

AEL3D

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren
alkalischen Wasserelektrolyse (AEL3D)

Abschlussbericht

Förderkennzeichen: 03ET6063B
Laufzeit: 01.09.2015 – 31.12.2020
Autoren: Michael Liebert, Ludwig Jörissen

Ulm, den 12.08.2021

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren

Abschlussbericht: Förderzeitraum 01.09.2015 bis 31.12.2020
ZSW (Förderkennzeichen: 03ET6063B)

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	2
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	3
TABELLENVERZEICHNIS	5
AUFGABENSTELLUNG	6
VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE	6
ANKNÜPFUNG AN DEN STAND DER TECHNIK	7
ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN	7
WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE	8
AP1: SYSTEMTECHNISCHE ANALYSEN	8
AP2: MATERIALENTWICKLUNG	8
Vergleich der unbeschichteten Ableiterstrukturen in 3-Elektrodenanordnung:	8
Substratvergleich Vollzelle	9
Methodenentwicklung Raketbeschichtung	11
Variation des Tensid-Gehalts bei der Elektrodenpräparation:	13
Variation der Sinterbedingungen	15
Vergleich der beschichteten Elektroden	20
Optimierungsvergleich	22
Skalierung des Beschichtungsprozesses auf „A4-Elektroden“	24
AP3: 2-Phasen-Strömung	25
Erstellung des Digitalen Abbilds der Elektroden (Real-Struktur)	25
Entwicklung der Simulationsmodelle	26
Simulationsmodell zum Vergleich mit Messdaten	29
Simulation der Zweiphasenströmung im A4-Format	32
AP4: Zellbau	32
Entwicklung einer mobilen Messeinrichtung	33
Entwicklung des Neutronenradiographie Zelldesigns	33
Untersuchung der Zweiphasenströmung mit Neutronenradiographie	34
AP6: Technisch-Ökonomische Bewertung	36

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: U-I-Kennlinie unterschiedlicher unbeschichteter Nickelsubstrate aus einer 3-Elektroden Messanordnung	9
Abbildung 2: U-I-Kennlinien aus Vollzellmessungen verschiedener Elektroden bei atmosphärischem Druck, einer Temperatur von 22°C und 37°C und einem Elektrolytfluss von 16ml/min.	10
Abbildung 3: Mikroskop Aufnahmen der beschichteten Streckmetallelektroden mit Variation der Rakelhöhe, a) 70 µm 750_EMQ_13, b) 100 µm 750_EMQ_14, c) 130 µm 750_EMQ_15	12
Abbildung 4: U-I-Kennlinie der Nickelsubstrate beschichtet mit unterschiedlicher Rakelhöhe im Vergleich zu dem blanken Streckmetall und einer Streckmetall-Elektrode mit Tauchbeschichtung aus einer 3-Elektroden Messanordnung	13
Abbildung 5: Aufnahmen der beschichteten Streckmetallelektroden bei variation des Tensid-Gehalt in der Tensid-Lösung, a) 750_EMQ_12_100 10% Tensid, b) 750_EMQ_14_100 0% Tensid, c) 750_EMQ_20_100 15% Tensid, d) 750_EMQ_17_100 5% Tensid	14
Abbildung 6: U-I-Kennlinie der Nickelsubstrate beschichtet mit unterschiedlichem Tensid Gehalt im Vergleich zu dem blanken Streckmetall und einer Streckmetall-Elektrode mit Tauchbeschichtung aus einer 3-Elektroden Messanordnung	15
Abbildung 7: Untersuchung der Aktivschicht basierend auf der Versinterung von vorreduziertem Ni(OH) ₂ bei 600°C maximaler Sintertemperatur, a) REM-Aufnahme der Aktivschicht bei 10k Vergrößerung, b) FIB-Schnitt durch einen Partikel, c) EDX-Spektrum der Schnittfläche	16
Abbildung 8: Untersuchung der Aktivschicht basierend auf der Versinterung von vorreduziertem Ni(OH) ₂ bei 800°C maximaler Sintertemperatur, a) REM-Aufnahme der Aktivschicht bei 10k Vergrößerung, b) FIB-Schnitt durch einen Partikel, c) EDX-Spektrum der Schnittfläche	17
Abbildung 9: REM Aufnahmen verschiedener Elektroden, hergestellt mit variierendem Sinterprogramm, oben links: EMQ_46 entspricht EMQ_50, oben rechts: EMQ_45 entspricht EMQ_52, unten links: EMQ_62 entspricht EMQ_57, unten rechts: EMQ_48 entspricht EMQ_53	18
Abbildung 10: Auftragung der Beladung über den RF für die unter verschiedenen Sinterbedingungen hergestellten Elektroden, die Legende gibt die maximale Sintertemperatur und die Dauer deren Anlegung wieder	19
Abbildung 11: E – j Charakteristik beschichteter Streckmetalle gesintert bei unterschiedlichen Bedingungen, 21 °C, 1 atm, Probengröße 2 x 2 cm	20
Abbildung 12: U-I-Kennlinie unterschiedlicher mit hochoberflächigen Nickelpartikeln beschichteter Nickelsubstrate aus einer 3-Elektroden Messanordnung	22
Abbildung 13: E – j Charakteristik beschichteter Streckmetalle bei der Optimierung der beschichteten Elektroden bezüglich deren Spannungsabfall OER	23
Abbildung 14: E – j Charakteristik beschichteter Streckmetalle bei der Optimierung der beschichteten Elektroden bezüglich deren Spannungsabfall HER	24
Abbildung 15: Beschichtungsprozess der „A4-Elektroden“; a) Elektrode ätzen; b) Elektrode in Binderlösung eintauchen; c) Elektrode vor dem Beschichten; d) Elektrode am Doctor Blade beschichten; e) Elektrode nach dem Sintern	25
Abbildung 16: Rekonstruierte Realstruktur unterschiedlicher Nickelelektroden, oben links beschichtetes Nickel-Netz, oben rechts beschichtetes Nickel-Streckmetall, Mitte links Nickelschaum mit der beschichteten Seite im Vordergrund, Mitte rechts Nickelschaum mit der unbeschichteten Seite im Vordergrund, unten unbeschichteter Nickelschaum des Projektpartners IFAM	26
Abbildung 17: Für die Simulationen aufbereitetes Nickelschaum-oberflächennetz eines 2,2 x 2,5 mm ² großen Ausschnittes aus einer µ-CT Aufnahme	27
Abbildung 18: Simulationsergebnis Euler-Euler mit Katalysator (grünes Netz) als Gasquelle, violettes Netz als Gasaustritt, und einer Elektrolytströmung von unten	27
Abbildung 19: Strömung Gasblasen in der Zelle mit 1 µm (links) und 10 µm Gasblasen-Durchmesser (rechts)	28
Abbildung 20: Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase (blau) beim Start a), nach 8 ms-1 b) und am Ende c) der VOF-Simulation	28
Abbildung 21: Zelldesign herangezogen zur Simulation der Betriebsbedingungen	29

Abbildung 22:	Simulierte Elektrodenstruktur mit Gasentwicklungszonen [1] und verschiedenen Schnittebenen: [2] Steg senkrecht zur Elektrode, [3] Kanal senkrecht zur Elektrode, [4] Nickel-Netz parallel zur Elektrode, [5] Kanal parallel zur Elektrode	30
Abbildung 23:	Euler-Euler Simulationsergebnisse des Sauerstoff Volumenanteils im Elektrolyt bei einer Gasentstehung von $6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ einem Elektrolytvolumenstrom von 5ml/min. [1] Kanal senkrecht zur Elektrode, [2] Steg senkrecht zur Elektrode, [3] Nickel-Netz parallel	31
Abbildung 24:	Euler-Euler Simulationsergebnisse des Sauerstoff Volumenanteils im Elektrolyt bei einer Gasentstehung von $6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ einem Elektrolytvolumenstrom von 10ml/min [1] Kanal senkrecht zur Elektrode, [2] Steg senkrecht zur Elektrode, [3] Nickel-Netz parallel	31
Abbildung 25:	Euler-Euler Simulationsergebnisse des Wasserstoff Volumenanteils im Elektrolyt bei einer Gasentstehung von $1,5 \text{ gs}^{-1}$ einem Elektrolytvolumenstrom von $0,78 \text{ ms}^{-1}$ links 20°C 1000hPa, rechts 80°C 1000hPa	32
Abbildung 26:	mobiles Messsetup für Messungen im Neutronenstrahl, links Verfahrensfließbild des Elektrolysesystems, rechts oben 3D-Konstruktionszeichnung des Aufbaus für den Transport, rechts unten 3D-Konstruktionszeichnung des Aufbaus im Messbetrieb	33
Abbildung 27:	3D-Konstruktionszeichnung der Messzelle für Neutronenradiographie links in isometrischer Ansicht [1] in Gelb Strahlengang in-plane Radiographie parallel zur Elektrodenfläche, [2] in Blau Strahlengang through-plane Radiographie senkrecht zur Elektrodenfläche, [3] Dichtung, [4] Stromabnehmer je zwei pro Elektrode oben und unten, [5] Poröse Elektroden, [6] Membran, [7] Elektrolyt Anschlüsse Zufuhr unten Abfuhr oben, [8] Strömungskanäle mit $1,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ getrennt durch einen Steg mit einer Breite von 0,8 mm	34
Abbildung 28:	Bildauswertung der through-plane Neutronenradiographie (TUB) bei unterschiedlichen Stromdichten, ohne erzwungene Elektrolytströmung, bei 20°C, Umgebungsdruck und nach 15 min Betrieb im jeweiligen Betriebspunkt	35
Abbildung 29:	Bildauswertung der in-plane Neutronenradiographie (TUB) bei unterschiedlichen Stromdichten, ohne erzwungene Elektrolytströmung, bei 20°C, Umgebungsdruck und nach 15 min Betrieb im jeweiligen Betriebspunkt. Jeweils links Kathode Wasserstoffentwicklung und rechts Anode Sauerstoffentwicklung	35
Abbildung 30:	Des Weiteren ist zu beachten, dass die Simulation lediglich die Sauerstoffkonzentration in der gewählten Ebene abbildet während die Radiographie eine Aufsummierung der Effekte entlang des Strahlengangs beinhaltet.	36

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Elektrodencharakteristika (Beladung, ECSA) bei Variation der Rakelhöhe	12
Tabelle 2:	Slurry Zusammensetzungen mit verschiedenen Tensid-Gehalten für die Beschichtung der Streckmetalle	13
Tabelle 3:	Beladungen der mit variierenden Tensid-Gehalten beschichteten Streckmetalle	14
Tabelle 4:	Übersicht über unter Variation der Sinterbedingungen hergestellte Elektroden	19
Tabelle 5:	Elektrodenvergleich unterschiedlicher Ableitermaterialien hinsichtlich Beladung und ECSA	21
Tabelle 6:	Beladungen der mit variierender Strukturvorbehandlung beschichteten Nickel-Substrate	25

Zuwendungsempfänger: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Förderkennzeichen: 03ET6063B

Vorhabenbezeichnung: Neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren alkalischen Wasserelektrolyse (AEL3D)

Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2015 – 31.12.2020

Berichtszeitraum: 01.09.2015 – 31.12.2020

Aufgabenstellung

Im hier durchgeführten F/E-Verbundvorhaben wurden im Konsortium neuartige poröse dreidimensionale Elektrodenmaterialien entwickelt, anwendungsbezogen charakterisiert und auf ihre Eignung als hocheffiziente und hochleistungsfähige Elektrodenwerkstoffe und Elektrodenstrukturen für die alkalische Elektrolyse praxisnah untersucht. Dabei wurden neben der Erforschung der elektrokatalytischen und strömungstechnischen Eigenschaften dieser Werkstoffklasse auch die Entwicklung innovativer, durchströmbarer Elektrodenformen und Zellarchitekturen mit dem Ziel einbezogen, 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.

Folgende Forschungsziele wurden am ZSW im Vorhaben AEL3D verfolgt:

- die Einbringung elektrochemisch aktiver Katalysatormaterialien in ein poröses dreidimensionales metallisches Gerüst (Schaummatte oder Vlies) auf Eisen oder Nickelbasis und deren elektrochemische und strukturelle 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,

Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Um die erhöhte Leistungsfähigkeit dreidimensionaler Elektrodenstrukturen zu untersuchen standen im Zuge des Projekts unterschiedliche kommerzielle und vom Projektpartner IFAM hergestellte nickelbasierte Substrate zur Auswahl. Darunter waren Nickelschäume unterschiedlicher Porosität des Projektpartners IFAM ein kommerziell verfügbarer Nickelschaum, ein Nickelstreckmetall sowie zwei unterschiedliche Nickelnetze. Aus der Erfahrung des ZSW mit Batteriematerialien wurden hochoberflächige Nickel Mikropartikel (Durchmesser 1- 20 μm) welche durch Reduktion kommerziell verfügbarer sphärischer Nickelhydroxid Partikel hergestellt werden als Aktivmaterial für die Sauerstoffentwicklung gewählt. Diese bieten neben einer hohen Oberfläche auch während der Sauerstoffentwicklung eine ausgezeichnete chemische Stabilität in alkalischer Umgebung. Zudem lässt sich die Elektrodenherstellung hinsichtlich Materialverfügbarkeit und Beschichtungsmethodik potentiell leicht skalieren.

Die in dem Fördervorhaben angestrebte Untersuchung der Zweiphasenströmung wurde basierend auf den bereits am ZSW vorhandenen Erfahrungen aus dem Bereich der Brennstoffzellenentwicklung abgeleitet. Die dort etablierten Methoden zur Analyse Flüssigwasser mittels Neutronenradiographie können durch die Entwicklung eines auf die Betriebsbedingungen abgestimmten Zelldesigns unter

Abschlussbericht: Förderzeitraum 01.09.2015 bis 31.12.2020
ZSW (Förderkennzeichen: 03ET6063B)

Berücksichtigung der Limitierungen der Messmethode übertragen werden. Für diesen Schritt ist die enge Zusammenarbeit mit dem Projektpartner TUB von entscheidender Bedeutung da die Messungen in Kooperation durchgeführt werden.

Die Abbildung des Gashaushalts einer Gasentwickelnden Elektrode wird auf Basis der Erfahrungen in der Modellierung des Wasserhaushalts in Brennstoffzellen aufgebaut. Zur Verfügung stehen hierfür verschiedene CFD-basierte Ansätze, zum einen eine Näherungsmethode mit dispergierter Gasphase im Elektrolyt welche für die Simulation eines Gleichgewichtszustandes unter gegebenen Betriebsbedingungen eingesetzt wird und eine volume of fluid (VOF) Methode welche zur Simulation von Phasengrenzen und deren Ausbildung im zeitlichen Verlauf dient. Aufgrund der verfügbaren Rechenleistung muss im Zuge des Projektes abgewogen werden an welcher Stelle der Skalierung die Methoden eingesetzt werden können.

Anknüpfung an den Stand der Technik

Der Stand der Technik hinsichtlich der Elektroden in alkalischer Wasserelektrolyse besteht weitestgehend in der Beschichtung von Stahlblechen, vernickelten Stahlblechen oder Nickelblechen¹ mit oder ohne Durchdringungen welche direkt oder nach Applikation von katalytisch aktiven Materialien als Elektroden verwendet werden. Zu den Aktivmaterialien auf der Sauerstoffentwickelnden Elektrode zählen neben Edelmetallen Nickel [62] mit unterschiedlichen additiven wie Eisen², Cobalt², Zink³, Aluminium⁴, etc. welche zum Teil die Überspannung durch deren Aktivität reduzieren oder aber durch das partielle Herauslösen dieser additive und die damit verbundene Vergrößerung der Oberfläche. Das Aufbringen umfasst dabei unter anderem galvanische⁵, Plasma-spritz⁶ sowie thermische-Verfahren⁷. Der in diesem Vorhaben verfolgte Ansatz basiert auf der Versinterung von bereits hochoberflächigen Nickel-Partikeln was einen Vorteil hinsichtlich der chemischen Stabilität gegenüber den durch herauslösen entstandenen Strukturen bietet. Die Ableitstruktur der Elektroden soll gegenüber dem Stand der Technik mittels poröser Materialien einen effizienteren Gastransport gewährleisten.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde in Kooperation mit den Forschungspartnern

- Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM)
- TU-Berlin
- Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg

¹ Kinoshita K. Electrochemical oxygen technology. 1st ed. New York: John Wiley & Sons; 1992.

² Miles MH, Huang YH, Srinivasan S. Oxygen-electrode reaction in alkalinesolutions on oxide electrodes prepared by thermal-decomposition method. J Electrochem Soc 1978;125:1931–4.

³ Crnkovic FC, Machado SAS, Avaca LA. Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni–Fe–Mo–Zn alloys tailored for water electrolysis. Int J Hydrogen Energy 2004;29:249–54.

⁴ Los P, Rami A, Lasia A. Hydrogen evolution reaction on Ni–Al electrodes. J Appl Electrochem 1993;23:135–40.

⁵ El-Deab MS, Awad MI, Mohammad AM, Ohsaka T. Enhanced water electrolysis: electrocatalytic generation of oxygen gas at manganese oxide nanorods modified electrodes. Electrochem Commun 2007;9:2082–7

⁶ Wendt H, Hofmann H, Plzak V. Materials research and development of electrocatalysts for alkaline water electrolysis. Mater Chem Phys 1989;22: 27–49.

⁷ Singh RN, Mishra D, Anindita, Sinha ASK, Singh A. Novel electrocatalysts for generating oxygen from alkaline water electrolysis. Electrochem Commun 2007;9:1369–73.

durchgeführt.

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Im Folgenden sind die erzielten Forschungsergebnisse dargestellt.

AP1: SYSTEMTECHNISCHE ANALYSEN

Ziel des Arbeitspakts war die Analyse realer alkalischer Elektrolyseanlagen und daraus hervorgehend einen Eigenschaftskatalog / ein Lastenheft für die zu entwickelnden dreidimensionalen Elektroden sowie der Auslegung von Messverfahren und Modellierungen zu erarbeiten.

In AP1 wurde daher eine Literatur- und Patente-Recherche durchgeführt. Anhand derer wurden für die optimale poröse 3D-Elektrodenstruktur folgende Anforderungen identifiziert:

- Große (aktive) Oberfläche
- Permeabel für Gase
- Effiziente Ablösung von Gasblasen
- Beginn der Gasentwicklung bei kleinen Spannungen ($\sim 1,5$ V)
- Geringe Überspannung für die Sauerstoffentwicklung (OER)
- Optimale Fe-Dotierung 10-50% (for $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$)
- Optimale Co-Dotierung between 20-70% (for NiCo_2O_4)
- Optimale Dotierung für MOFs bei 50% Ni and 50% Co

Für die Untersuchung der 2-Phasen-Strömung mittels Neutronenradiographie wurden die folgenden Faktoren recherchiert:

- Passende Geometrie, Zellmaterialien für Neutronen-Untersuchungen mit niedrigem Neutroneneinfangquerschnitt
- Geeignete Kanal-Struktur für den optimalen Gas-Blasen-Transport
- Optimale Materialien für die Einzelzell-Bau, Einsatztemperatur- (bis 80°C) und druckresistent (bis 30 bar)

Für die Simulation der 2-Phasenströmung wurden folgende Modelle identifiziert:

- VOF Modell zur Beschreibung der Gasblasen und deren Bewegung
- Euler-Euler Modell zu skalierbaren Simulation mit reduziertem Rechenaufwand

Die im AP1 erarbeiteten Kriterien wurden in den nachfolgenden Arbeitspaketen umgesetzt.

AP2: MATERIALENTWICKLUNG

In AP2 wurden unterschiedliche Ableiterstrukturen mit reduziertem Ni-Hydroxidpulver beschichtet. Im Verlauf des Projekts wurden die erzeugten Elektroden auf die zuvor definierten Aktivitätskriterien hin geprüft. Auf dessen Grundlage wurde der Beschichtungsprozess optimiert um die Effizienz der Elektroden zu steigern und die Beschichtung von Elektroden in technisch relevanten Größen zu ermöglichen. Dabei wurde die Auswahl des Substrats/ Ableiterstruktur, die Beschichtungsmethode, die Zusammensetzung der Pasten hinsichtlich deren Tensid-Gehalt, die Sinterbedingungen sowie die Vorbehandlung der Substrate hinsichtlich der Binderapplikation variiert.

Vergleich der unbeschichteten Ableiterstrukturen in 3-Elektrodenanordnung:

Zu Beginn des Vorhabens wurden unterschiedliche Ableiterstrukturen hinsichtlich ihrer Überspannung während der Sauerstoffentwicklung untersucht. Dabei wurden sowohl die Nickel

Schäume der Projektpartners IFAM (450_NFQ_01, 580_NFQ_01, 800_NFQ_01, 1200_NFQ_01) als auch kommerziell verfügbaren Materialien (1600_NFQ_10, 1600_NFQ_11, 750_EMQ_09, 500_NMQ_21) verglichen. Die untersuchten Proben von 20 mm x 20 mm wurden dabei unbeschichtet bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck in einer 3-Elektrodenanordnung galvanostatisch betrieben und der Spannungsabfall gegen eine Hg/HgO Referenzelektrode aufgezeichnet. Wie in Abbildung 1 zu sehen liegen die Überspannungen der Nickelschäume bei einer Stromdichte von 100 mA cm⁻² zwischen 815 mV (580_NFQ_01) und 794 mV (1600_NFQ_11) obwohl sich die nominalen Porengrößen mitunter deutlich unterscheiden. So liegen diese bei der Probe 450_NFQ_01 bei ca. 450µm wohingegen die Probe 1200_NFQ_01 1,2 mm aufweist. Den niedrigsten Spannungsabfall im Vergleich der Schäume weist der Schaum 450_NFQ_01 auf mit 794 mV. Im Gesamtvergleich schneidet das Nickelnetz 500_NMQ_21 mit einer Maschenweite von 500 µm mit einem Spannungsabfall von 0,76 mV und das Nickelstreckmetall mit einer rautenförmigen Öffnung der Fläche ca. 2,3 mm² mit einer Polarisation von 0,76 mV am besten ab. Ein Indiz für den behinderten Gastransport in den Schaumstrukturen liefert die Steigung der U-I-Kennlinie. Im Bereich zwischen 50 und 100 mA/cm² steigt die Spannung des 450_NFQ_01 um 15 mV/(10mA/cm²) die des Schaumes 1200_NFQ_01 um 14,6 mV/(10mA/cm²) und die des Streckmetalls um 10,6 mV/(10mA/cm²).

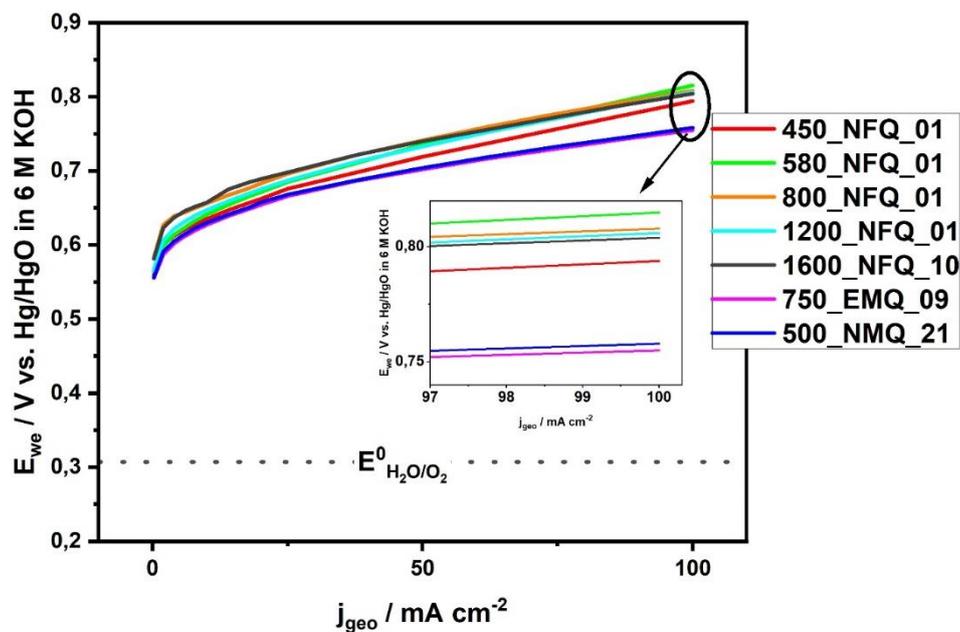


Abbildung 1: U-I-Kennlinie unterschiedlicher unbeschichteter Nickelsubstrate aus einer 3-Elektroden Messanordnung

Die Anforderungen an die Aktivschicht die auf die dreidimensionalen Strukturen appliziert werden soll bestehen neben deren Aktivität und chemischer Stabilität in ihrer Gaspermeabilität und der mechanischen Belastbarkeit während der Gaserzeugung.

Substratvergleich Vollzelle

Da der Messaufbau einer 3-Elektrodenkonfiguration zwar den Vorteil der Messmöglichkeit der Überspannung der Sauerstoff entwickelnden Anode bietet jedoch nicht die Strömungsverhältnisse einer Vollzelle abbildet wurden im nächsten Schritt die Proben in einer Vollzelle untersucht. Dabei wurde die Gegenelektrode zur Vergleichbarkeit der Messungen immer als unbeschichtetes Nickel

Netz ausgeführt. Bei der Zelle handelt es sich um eine Rundzelle für eine Elektrodenfläche von 78cm². Als Separator wurde eine ZirfonPerl UTP 500 Membran der Firma agfa eingesetzt. Die Messungen erfolgten unter einem Elektrolytzufuss von 16 mL/min 6M KOH. Untersucht wurden dabei Schäume der dicke 1,6 mm wie 1600_NFQ_11 aus der 3-Elektrodenmessung und Netze wie 500_NMQ_21. Die Substrate wurden in einem Tauchverfahren beschichtet welches am ZSW für Batterieelektroden entwickelt wurde. So wurden Nickelschäume unterschiedlicher Beladung mit unbeschichteten Schäumen sowie einem beschichteten Nickelnetz verglichen.

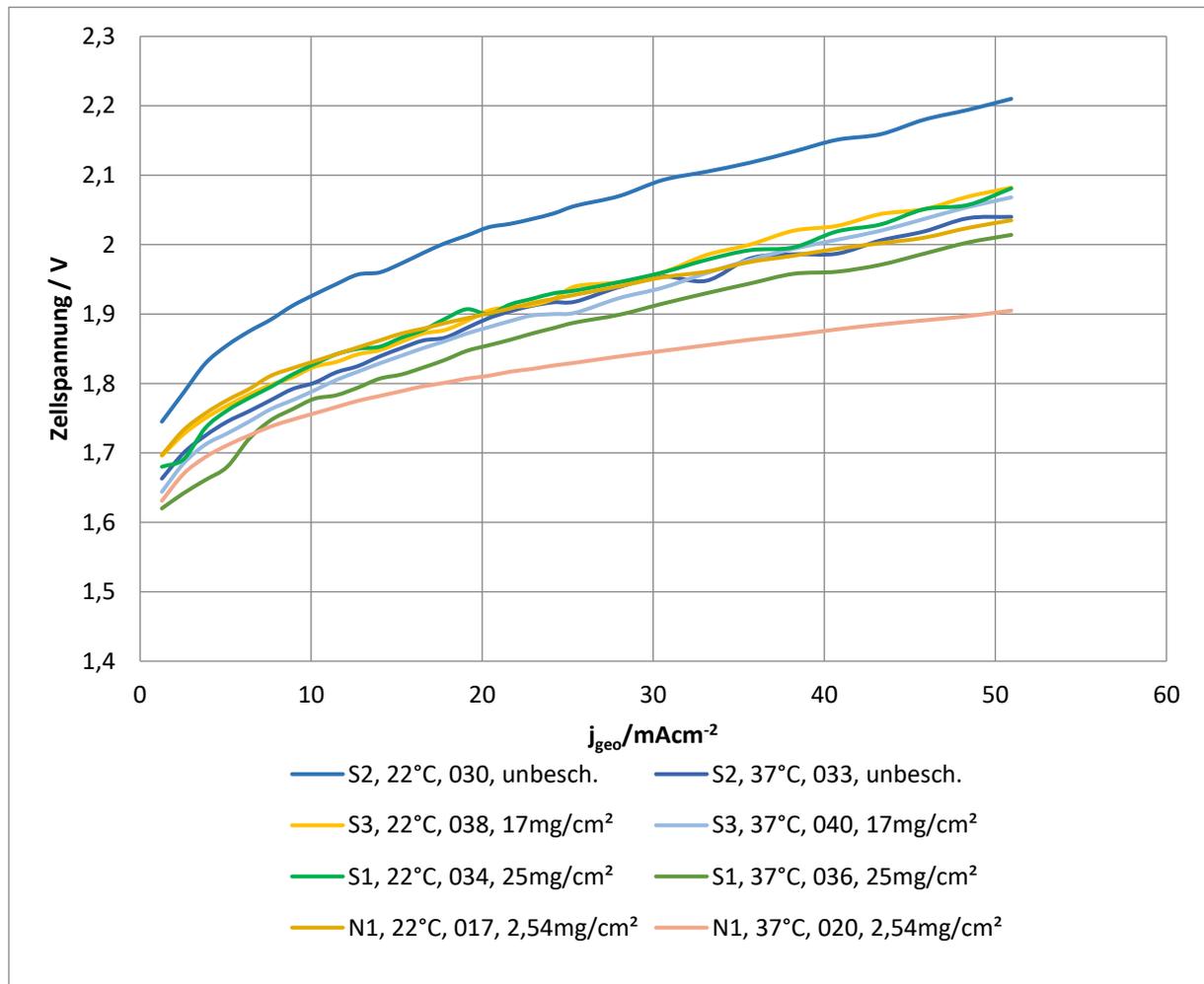


Abbildung 2: U-I-Kennlinien aus Vollzellmessungen verschiedener Elektroden bei atmosphärischem Druck, einer Temperatur von 22°C und 37°C und einem Elektrolytfluss von 16ml/min.

Die Beschichtung wurde dabei wie folgt durchgeführt: Zu Beginn wurden die Ableiterstrukturen im Ultraschallbad in Reinstwasser für 5 min. von organischen Verunreinigungen befreit und anschließend mit einer Ätzlösung gebeizt (Mischung aus Salpetersäure/Phosphorsäure/Essigsäure/Reinstwasser im Verhältnis 3:3:1:1) um Nickeloxide an der Oberfläche zu entfernen und die Anhaftung des Aktivmaterials zu verbessern. Anschließend wurden die Vorbehandelten Substrate in die Paste bestehend aus 33 wt% sphärischen vorreduzierten Ni(OH)₂ Partikeln, 53 wt% Binderlösung, 7 wt% Reinstwasser und 7 wt% Tensidlösung getaucht. Nach einem Trocknungsschritt bei Raumtemperatur wurden diese unter reduzierender Atmosphäre (70%N₂, 3%H₂) bei max. 600 °C versintert. Anschließend wurden diese auf einen Stahlrahmen geschweißt und in die Vollzelle eingebaut. Neben den Einflüssen der zero gap Anordnung einer Vollzelle wurde zudem der Temperatureinfluss auf den Spannungsabfall der jeweiligen Elektroden untersucht. So

wurden die Messungen jeweils bei Raumtemperatur von 22°C sowie mit einer erhöhten Temperatur von 37°C durchgeführt. Die resultierende U-I-Kennlinie ist Abbildung 2 zu entnehmen.

Wie aus den Messungen in Abbildung 2 hervorgeht lassen sich die Ergebnisse aus der 3-Elektrodenmessung nur begrenzt auf die Anwendung in einer Vollzelle übertragen. Die Messungen der Nickelschäume zeigen eine mit der Stromdichte zunehmende Instabilität der Zellspannung was auf einen während der Messung beobachtbaren eruptiven Gasabtransport zurückzuführen ist. Dieser nimmt mit steigender Beladung im Vergleich zwischen S3, 22°C (17mg/cm²) und S1, 22°C (25mg/cm²) wie man an der welligen Messkurve erkennt bei Raumtemperatur zu. Die Erhöhung der Temperatur scheint dieses Verhalten etwas zu reduzieren was der Vergleich mit den Kurven "S3, 37°C, 040, 17mg/cm²" und "S1, 37°C, 036, 25mg/cm²" zeigt. Der Vergleich mit einem beschichteten Nickelnetz "N1, 22°C, 017, 2,54mg/cm zeigt, dass dieses neben dem geringeren Spannungsabfall bei 50 mA/cm² bei gleichen Temperaturbedingungen auch eine deutlich flachere Kennlinie von ca. 40 mV/(10mA/cm²) N1 gegenüber 60 mV/(10mA/cm²) S1. Dies prägt sich bei steigender Temperatur weiter aus wie man am Vergleich von N1 ca. 27 mV/(10mA/cm²) N1 und S1 ca. 52 mV/(10mA/cm²) bei 37°C erkennt. Dieses Phänomen kann auf den steigenden Elektrolytwiderstand bedingt durch einen größeren Anteil an Gasblasen im Ionentransportbereich des selbigen zurückgeführt werden.

In Anbetracht dieses Vergleichs wurde im weiteren Verlauf die Beschichtungsmethode geändert und optimiert um einen Gradienten in der Porosität zu erzielen, welcher sowohl hohe Aktivfläche an der Membran als auch gute Gastransporteigenschaften in den Elektrodenrückraum gewährleistet. Da Tauchverfahren hier an Ihre Grenzen stoßen wurde im Folgenden ein Rakelverfahren angewendet wodurch sich sowohl die Beladung als auch die geometrische Verteilung des Aktivmaterials leichter kontrollieren lässt.

Methodenentwicklung Rakelbeschichtung

In den nächsten Schritten sollte für eine reproduzierbarere Elektrodenherstellung eine andere Beschichtungsmethode entwickelt werden. Hierfür wurde ein Rakelverfahren („Doctor Blade coating“) ausgewählt. Durch die Variation der Rakelhöhe im Beschichtungsverfahren sowie unterschiedliche Tensidgehalte in der eingesetzten Paste wurde die Beladung und somit die Aktivität der entstehenden Elektroden eingestellt. Als Stromableiter für diese Untersuchungen wurde Nickel-Streckmetall gewählt da dieses den geringsten Spannungsabfall im Vergleich der unbeschichteten Substrate aufweist was auf einen besseren Gasaustrag im Substratvergleich hindeutet und somit der Effekt der Präparationsaspekte eindeutiger analysiert werden kann. Die Streckmetall Ableiter wurden mit einer Paste aus 36 wt% sphärischen vorreduzierten Ni(OH)₂ Partikeln, 57 wt% Binderlösung, 7 wt% Reinstwasser beschichtet. Hierbei wurde die Probe zunächst mithilfe von Klebestreifen auf einer Cu-Folie als Unterlage fixiert und bei einer Geschwindigkeit von $v = 5 \text{ mm s}^{-1}$ beschichtet. Nach 25 min Trocknen bei 29°C wurde die Cu-Folie von der Probe entfernt. Nachdem die Elektroden an Luft vollständig getrocknet waren, wurden sie gewogen und anschließend bei 600 °C für 2 Stunden (Standard Sinterprozess) unter einer reduzierenden Wasserstoff-Atmosphäre (70 % N₂ & 30 % H₂) gesintert.

Die Rakelhöhe wurde dabei zwischen 70 µm, 100 µm und 130 µm über der Oberfläche des Streckmetalls variiert. Anschließend wurden die Proben wie in den vorangegangenen Untersuchungen getrocknet und gesintert. Nach der Versinterung der Elektroden wurden diese optisch mit einem Mikroskop untersucht wie in Abbildung 3 dargestellt.

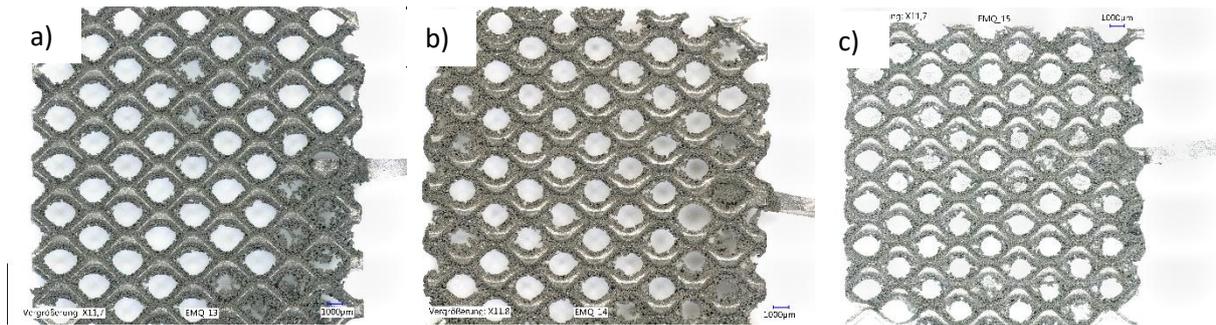


Abbildung 3: Mikroskop Aufnahmen der beschichteten Streckmetallelektroden mit Variation der Rakelhöhe, a) 70 µm 750_EMQ_13, b) 100 µm 750_EMQ_14, c) 130 µm 750_EMQ_15

Die hergestellten Elektroden weisen eine poröse Struktur auf welche sich um die Streckmetall Geometrie ausprägt. Somit werden die Öffnungsweiten des Substrats nur leicht verringert und nur im Ausnahmefall geschlossen. Die erzielten Beladungen sowie die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) gehen aus Tabelle 1 hervor. Die ECSA wurde dabei über die Variation der Scan Rate in der zyklischen Voltametrie nach einem vorgelagerten elektrochemischen Säuberungsschritt gemessen.

Tabelle 1: Elektrodencharakteristika (Beladung, ECSA) bei Variation der Rakelhöhe

Probe	Rakelhöhe [µm]	Beladung [mg cm ⁻²]	ECSA [cm ²]
70_EMQ_13	820	9,7	1854
100_EMQ_14	850	11,5	2090
130_EMQ_15	880	11,7	2134

Wie zu erwarten war steigt die Beladung mit der Rakelhöhe, da mehr Paste auf den Elektroden appliziert werden. Ebenfalls nachvollziehbar steigt mit der Beladung die elektrochemisch aktive Oberfläche. Anschließend wurden die beschichteten Elektroden in der 3-Elektrodenanordnung auf Ihren Spannungsabfall hin untersucht. Die resultierende U-I-Kennlinie ist in Abbildung 4 dargestellt.

Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, bietet die Beschichtung mittels Rakelverfahren in allen untersuchten Rakeleinstellungen eine Verbesserung zu dem blanken Substrat sowie der Tauchbeschichtung. Die Elektrode welche mit einer Rakelhöhe von 850 µm beschichtet wurde d.h. 100 µm oberhalb der Streckmetall Oberfläche zeigt trotz vergleichbarer Beladung und ECSA eine signifikant geringere Überspannung ab einer Stromdichte von 30 mA/cm². Bei einer Stromdichte von 100 mA/cm² liegt diese mit 693 mV knapp 40 mV unter EMQ_15 und ca. 50 mV unter EMQ_13. Eine Erklärung hierfür könnte in der besseren Gasabfuhr durch ein vergleichsweise homogenes Beschichtungsbild liegen. Ferner ist die Beschichtung vorzugsweise am Rand der Öffnungen im Streckmetall lokalisiert, wodurch genügend freie Fläche zur Gasabfuhr bleibt.

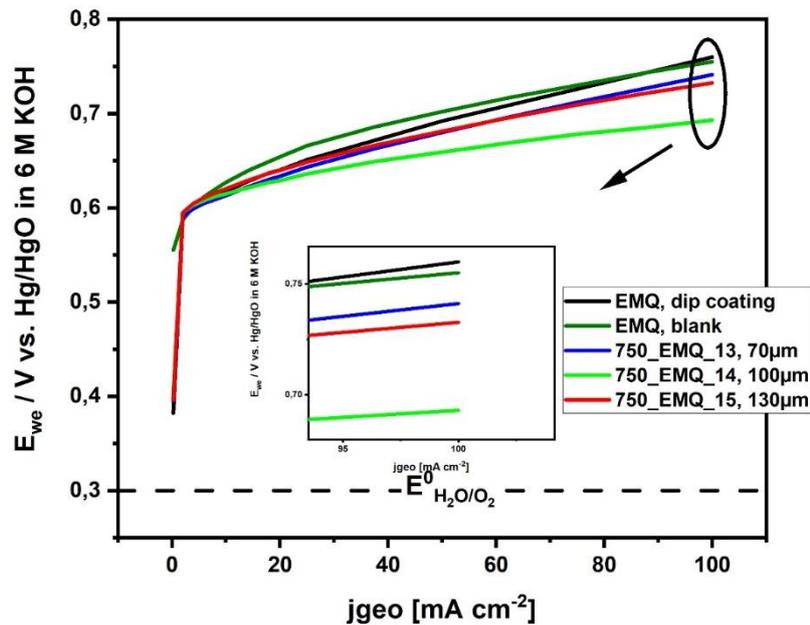


Abbildung 4: U-I-Kennlinie der Nickelsubstrate beschichtet mit unterschiedlicher Rakelhöhe im Vergleich zu dem blanken Streckmetall und einer Streckmetall-Elektrode mit Tauchbeschichtung aus einer 3-Elektroden Messanordnung

Variation des Tensid-Gehalts bei der Elektrodenpräparation:

Um den Einfluss des während der Elektrodenpräparation verwendeten Tensid-Gehalts auf die Elektrodeneigenschaften zu untersuchen, wurden mehrere Streckmetallproben mit variierendem Tensid-Anteil (0 – 15 wt%) in der Tensidlösung welche der Paste zugefügt wird beschichtet (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Slurry Zusammensetzungen mit verschiedenen Tensid-Gehalten für die Beschichtung der Streckmetalle

Paste	Ohne Tensid		Tensid 5 wt%		Tensid 10 wt%		Tensid 15 wt%	
	m [g]	wt%	m [g]	wt%	m [g]	wt%	m [g]	wt%
NiO/Ni	3	36	3	33	3	33	3	33
Binder	4,8	57	4,8	53	4,8	53	4,8	53
Millipore	0,6	7	0,6	7	0,6	7	0,6	7
Tensid	0	0	0,6	7	0,6	7	0,6	7

Die Elektroden wurden wie zuvor mit dem Rakelverfahren hergestellt. Die Rakelhöhe wurde dabei auf die 850 µm eingestellt. im Anschluss an den Sinterprozess wurden die Elektroden zunächst am optischen Mikroskop (OM) charakterisiert (siehe Abbildung 5), gewogen und anschließend hinsichtlich ihrer Beladung und ECSA verglichen.

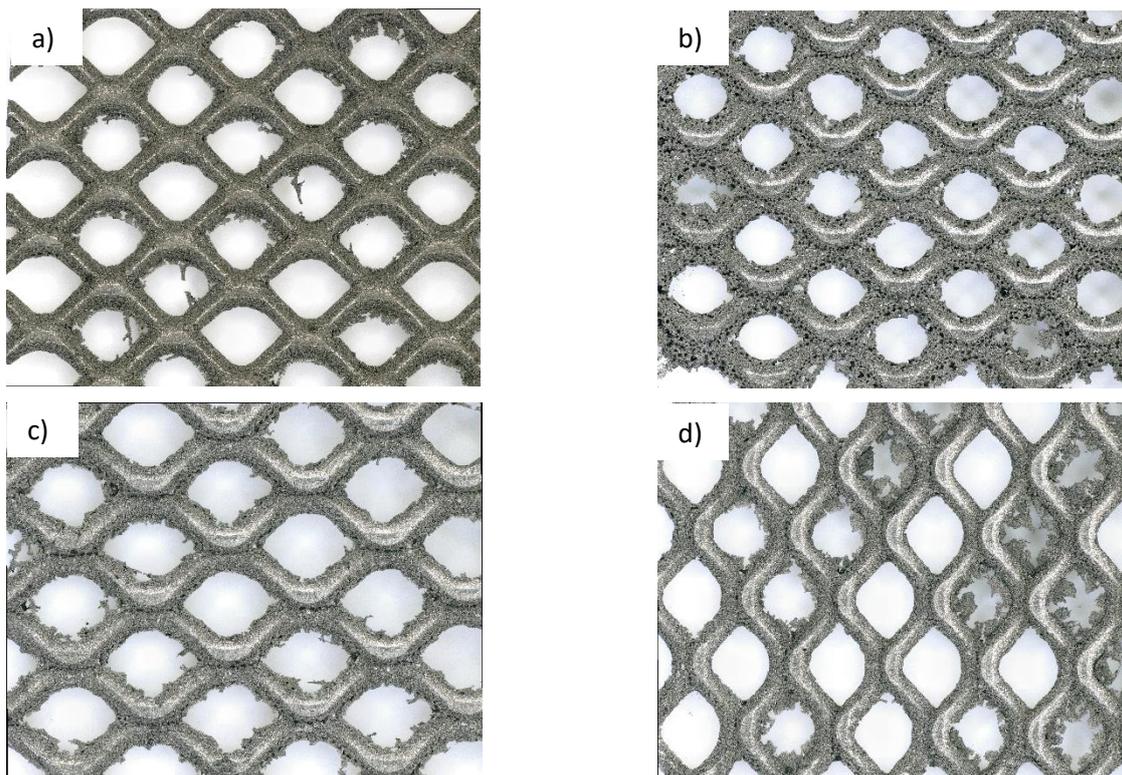


Abbildung 5: Aufnahmen der beschichteten Streckmetallelektroden bei variation des Tensid-Gehalt in der Tensid-Lösung, a) 750_EMQ_12_100 10% Tensid, b) 750_EMQ_14_100 0% Tensid, c) 750_EMQ_20_100 15% Tensid, d) 750_EMQ_17_100 5% Tensid

Wie an den Mikroskop Aufnahmen zu erkennen bilden sich bei geringem Tensid Gehalt in der Paste Poröse Strukturen auf der Streckmetalloberfläche (a), b)) aus. Diese weichen mit zunehmendem Tensid Gehalt fragilen Strukturen die tendenziell die Öffnungen der Ableiterstruktur füllen und so ggf. die Gasabfuhr behindern. In Tabelle 2 und Tabelle 3 sind die so hergestellten Elektroden hinsichtlich ihrer Beladung und ECSA gegenübergestellt.

Tabelle 3: Beladungen der mit variierenden Tensid-Gehalten beschichteten Streckmetalle

Probe	Tensidgehalt	Beladung [mg cm^{-2}]	ECSA [cm^2]
100_EMQ_12	10 wt%	6,2	1216
100_EMQ_14	0% wt%	11,5	2090
100_EMQ_17	5 wt%	9,1	1038
100_EMQ_20	15 wt%	7,8	542

Wie aus Tabelle 3 abzulesen findet sich eine maximale Beladung dieser Untersuchung bei einem Verzicht auf Tensid-additive in der Paste. Dies resultiert wiederum in der höchsten aktiven Oberfläche dieses Vergleichs. Auch in diesem Optimierungsschritt wurde der Spannungsabfall während der Sauerstoffentwicklungsreaktion untersucht um Rückschlüsse auf einen eventuell blockierten Gastransport zu ziehen. Die Kennlinien der einzelnen Elektroden sind in Abbildung 6 dargestellt.

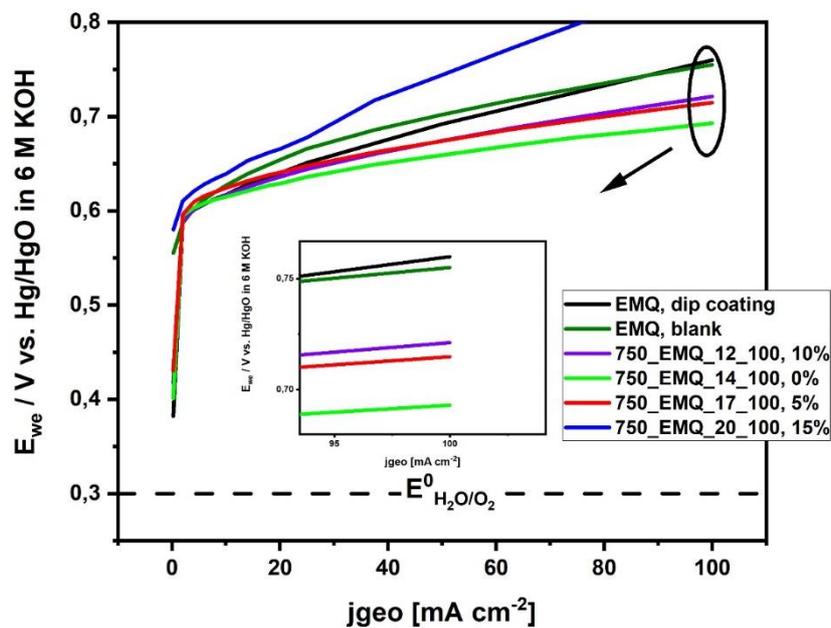


Abbildung 6: U-I-Kennlinie der Nickelsubstrate beschichtet mit unterschiedlichem Tensid Gehalt im Vergleich zu dem blanken Streckmetall und einer Streckmetall-Elektrode mit Tauchbeschichtung aus einer 3-Elektroden Messanordnung

Wie an den dem Spannungsabfall der Elektroden zu erkennen zeigt die Elektrode mit der höchsten ECSA EMQ_14 auch die geringste Überspannung. Interessant ist an dieser Stelle, dass obwohl die ECSA dieser Probe im Vergleich zu EMQ_17 doppelt so hoch ist die Überspannung bei 100 mA/cm² lediglich um 22 mV niedriger liegt.

Variation der Sinterbedingungen

Neben der Aktivität der Elektroden und deren Gastransporteigenschaften spielt aufgrund der mechanischen Belastung während der Gasentstehung die Haftfestigkeit der Beschichtung eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung von Elektrolyseelektroden. Da in dem hier Untersuchten Sinterprozess die Oberfläche der Partikel und die Versinterung auf dem Substrat konkurrierende Ziele darstellen wird im Folgenden dieser Zusammenhang näher untersucht. Dazu wurden im weiteren Verlauf die Elektroden unter verschiedenen Sinterbedingungen hergestellt, Elektronenmikroskopisch untersucht sowie elektrochemisch charakterisiert.

Die REM Analyse der unter verschiedenen Sinterbedingungen aufgebracht Katalysatorschichten sowie der FIB-Schnitt durch einzelne Partikel zeigt wie die Zahl der Mikroporen mit steigender Sintertemperatur abnimmt. Während bei Sintertemperaturen von 600°C die Poren der Partikel nahezu homogen verteilt über deren Oberfläche vorliegen und diese bis ins Innere führen (siehe Abbildung 7), sind diese bei Sintertemperaturen von 800°C nicht mehr vorhanden. Neben dem Einfluss auf die Porengröße ist jedoch auch eine bessere Anhaftung der Partikel untereinander sowie auf dem Substrat zu berücksichtigen welche durch die sich ausbildenden Sinterhälse (siehe Abbildung 8) die Langlebigkeit der entstandenen Elektrode positiv beeinflusst. Des Weiteren ist an der EDX-Analyse der Beschichtung zu erkennen, dass bei niedrigeren Sintertemperaturen noch Rückstände der Pasten-additive in Form von Kohlenstoffverbindungen vorliegen.

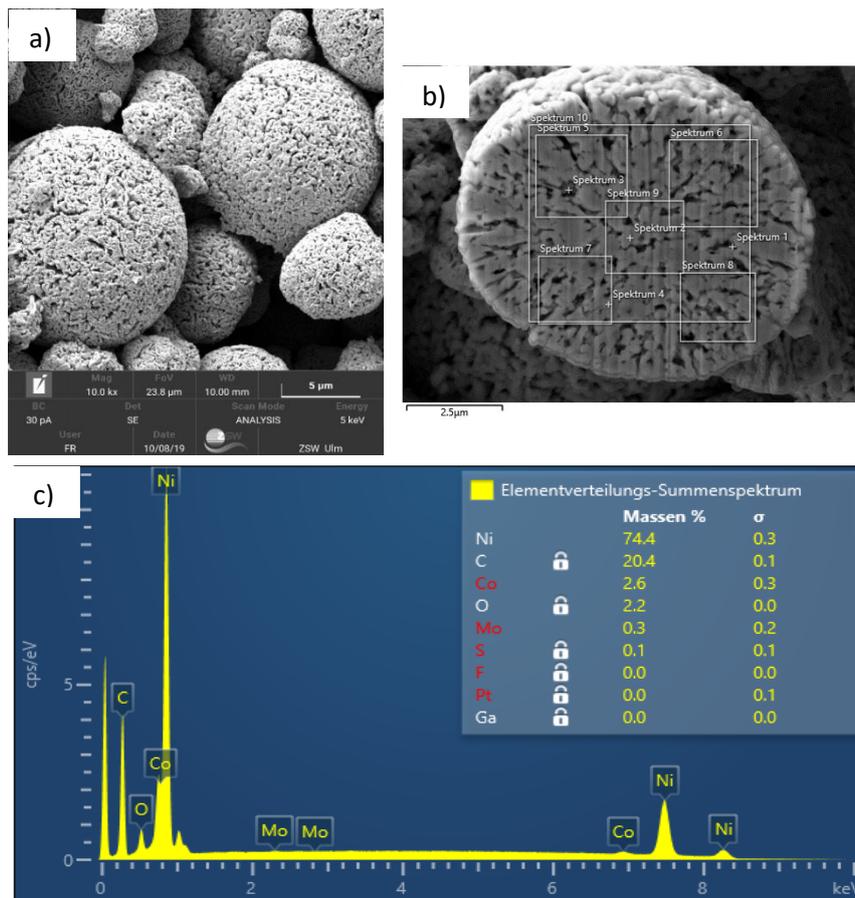


Abbildung 7: Untersuchung der Aktivschicht basierend auf der Versinterung von vorreduziertem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bei 600°C maximaler Sintertemperatur, a) REM-Aufnahme der Aktivschicht bei 10k Vergrößerung, b) FIB-Schnitt durch einen Partikel, c) EDX-Spektrum der Schnittfläche

Da wie in Abbildung 8 zu erkennen 800°C Sintertemperatur die Oberflächenporosität der Partikel vollständig aufhebt werden für die Optimierung der Sinterbedingungen ein Temperaturbereich von 550°C bis 700°C gewählt. Auch dieser Optimierungsschritt wird aus Gründen der Vergleichbarkeit mit einem Nickel Streckmetall als Substrat durchgeführt. Die Paste für die Beschichtung besteht wie bereits zu Beginn aus 33 wt% sphärischen vorreduzierten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Partikeln, 53 wt% Binderlösung, 7 wt% Reinstwasser und 7 wt% Tensid-Lösung. Als Beschichtungsmethode wird das bereits adaptierte Rakelverfahren mit einer Rakelhöhe von $100\ \mu\text{m}$ gewählt. Nach einem Trocknungsschritt bei Raumtemperatur werden jeweils zwei Proben unter reduzierender Atmosphäre ($70\%\text{N}_2$, $3\%\text{H}_2$) bei maximalen Sintertemperaturen von 550°C , 600°C , 650°C und 700°C versintert. Der Sintervorgang besteht dabei ursprünglich aus einem Zwischenschritt bei 460°C zum Wasseraustrag einem 520°C Schritt zur Entbinderung und dem eigentlichen Sintervorgang bei der maximalen Temperatur. Anknüpfend an den Sintervorgang wird jeweils eine Probe am REM untersucht und die andere dient der elektrochemischen Charakterisierung. In Abbildung 9 sind die REM-Bilder bei 10000facher Vergrößerung der unterschiedlichen Sintertemperaturen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen wie die Oberflächenporosität mit steigender Sintertemperatur an kleineren Partikeln ($d < 1\ \mu\text{m}$) abnimmt während sich an größeren Partikeln zunehmend Risse mit ca. 500nm breite Bilden.

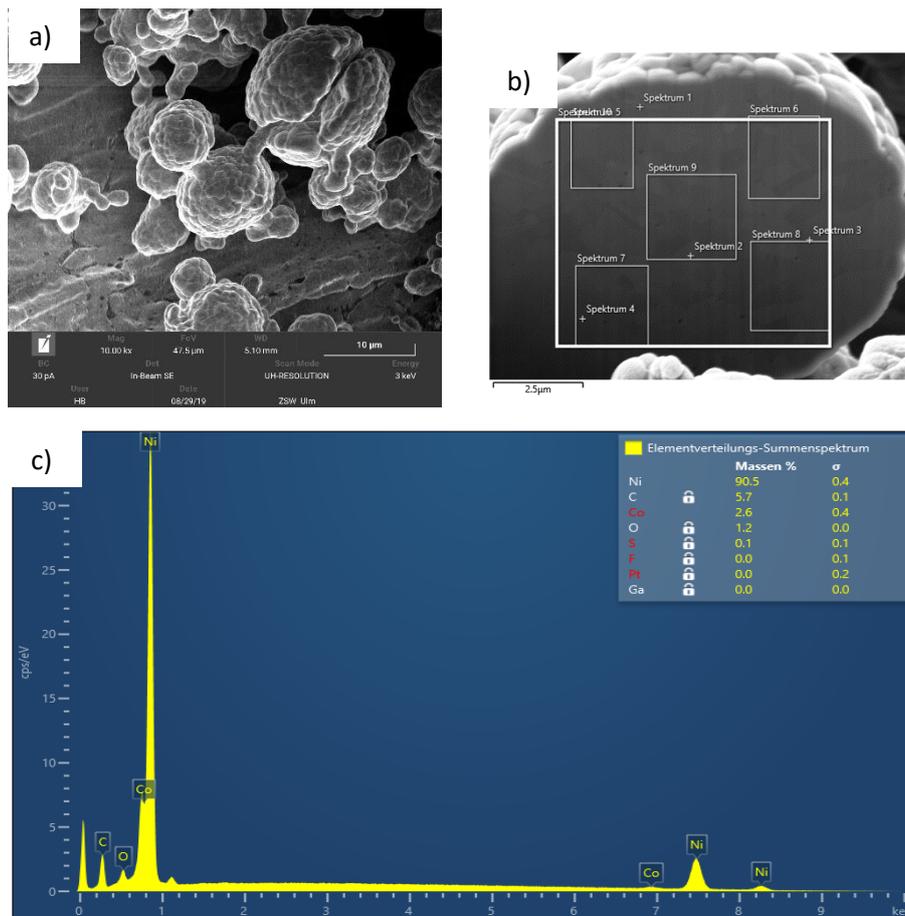


Abbildung 8: Untersuchung der Aktivschicht basierend auf der Versinterung von vorreduziertem Ni(OH)₂ bei 800°C maximaler Sintertemperatur, a) REM-Aufnahme der Aktivschicht bei 10k Vergrößerung, b) FIB-Schnitt durch einen Partikel, c) EDX-Spektrum der Schnittfläche

Die folgende Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektroden sowie über die jeweiligen Sinterbedingungen.

Tabelle 4 zeigt deutlich, dass die ECSA der Elektroden erwartungsgemäß mit zunehmender Sintertemperatur abnimmt. Die bei 550 °C gesinterten Elektroden weisen eine ECSA von über 4 m² g⁻¹ auf, wohingegen die bei 700 °C gesinterte Elektrode nur noch eine elektrochemisch aktive Oberfläche von weniger als 1 m² g⁻¹ in Bezug auf den Katalysator aufweist. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erwartungen überein, da mit höherer Sintertemperatur die Porosität abnimmt. Des Weiteren wurde für jede Elektrode der Roughness Factor (RF) bestimmt. Dieser ist definiert als der Quotient aus elektrochemischer und geometrischer Oberfläche (GA):

$$\text{Roughness Factor} = \frac{\text{ECSA}}{\text{GA}}$$

Eine Auftragung der Beladung über den Rauigkeitsfaktor ermöglicht eine übersichtliche graphische Darstellung der verschiedenen Elektroden in Gruppen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (siehe Abbildung 10). Bei ähnlichen Beladungen stehen die Elektroden mit niedrigerer maximaler Sintertemperatur tendenziell rechts im Diagramm wohingegen die mit höheren Temperaturen versinterten Elektroden links im Diagramm stehen. Darin zeigt sich der Einfluss der Oberflächenporosität auf die elektrochemisch aktive Oberfläche.

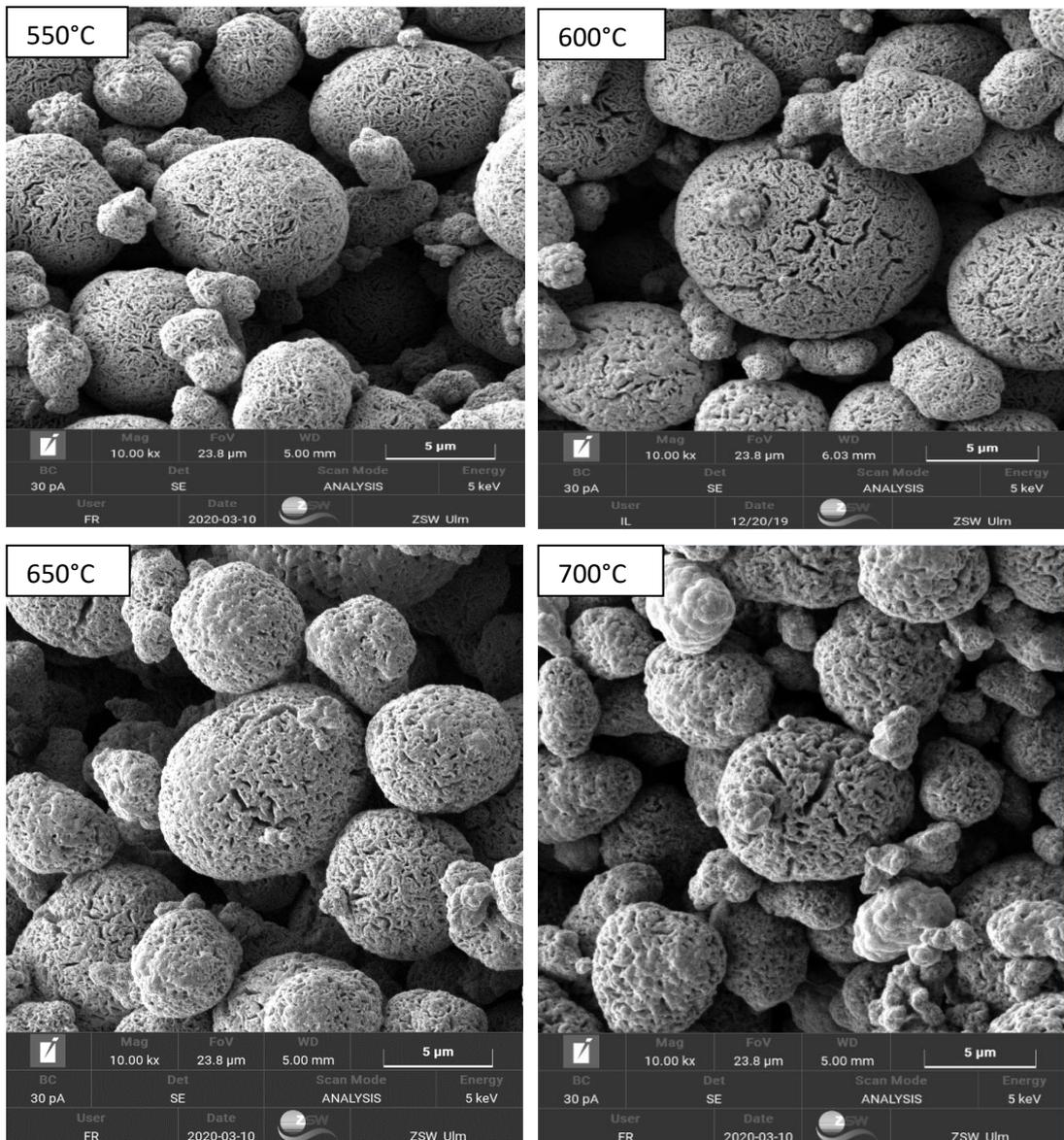


Abbildung 9: REM Aufnahmen verschiedener Elektroden, hergestellt mit variierendem Sinterprogramm, oben links: EMQ_46 entspricht EMQ_50, oben rechts: EMQ_45 entspricht EMQ_52, unten links: EMQ_62 entspricht EMQ_57, unten rechts: EMQ_48 entspricht EMQ_53

Tabelle 4: Übersicht über unter Variation der Sinterbedingungen hergestellte Elektroden

Probe	Beladung [mg cm ⁻²]	Sinterbedingungen		ECSA	
		T _{max} [°C]	Zwischenschritte (jeweils 1 h) [°C]	[cm ²]	[m ² g ⁻¹]
EMQ_50	13,68	550 für 3 h	460 & 520	2265	4,1
EMQ_51	12,68	600 für 3 h	460 & 520	1543	3,0
EMQ_52	6,88	600 für 1 h	460 & 520	969	3,4
EMQ_53	6,30	700 für 1 h	520	232	0,8
EMQ_56	13,10	650 für 1 h	460 & 520	831	1,5
EMQ_57	13,20	650 für 2 h	460 & 520	889	1,6
EMQ_58	11,60	600 für 3 h	-	1105	2,3

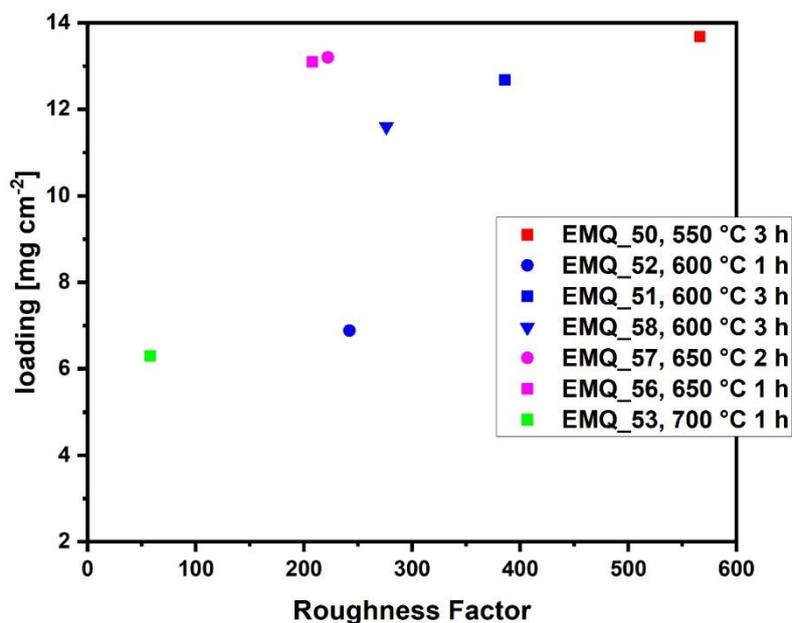


Abbildung 10: Auftragung der Beladung über den RF für die unter verschiedenen Sinterbedingungen hergestellten Elektroden, die Legende gibt die maximale Sinter Temperatur und die Dauer deren Anlegung wieder

Zudem wurden die Elektroden wie gewohnt hinsichtlich ihrer Aktivität bezüglich der Sauerstoffentwicklung verglichen (siehe Abbildung 11). Die Probe EMQ_54 ist während der Messung verrutscht und kam in Kontakt mit dem Boden der Messzelle, dies könnte die deutlich erhöhte Überspannung erklären. Die niedrigste Überspannung (392 mV) bei einer Stromdichte von 100 mA cm⁻² findet sich für die Probe EMQ_57. Diese Probe wurde bei 650 °C für 2 h gesintert und hat eine ECSA von 1,6 m² g⁻¹ in Bezug auf den Katalysator. Dementsprechend weist nicht die Probe mit der höchsten ECSA die niedrigste Überspannung bei 100 mA cm⁻² auf.

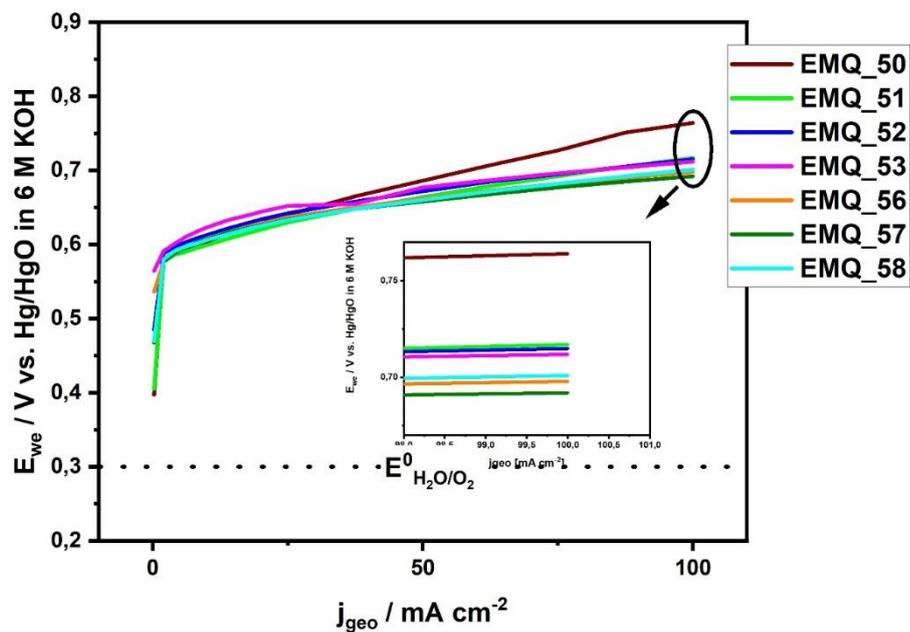


Abbildung 11: E – j Charakteristik beschichteter Streckmetalle gesintert bei unterschiedlichen Bedingungen, 21 °C, 1 atm, Probengröße 2 x 2 cm

Vergleich der beschichteten Elektroden

Anhand der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen zu den Einflussfaktoren in der Elektrodenpräparation wurden die verschiedenen Ableiterstrukturen Bedarf spezifisch hergestellt. So wurden die Schäume 2 stufig mit 20 wt% Binderlösung vorbeschichtet um eine vollständige Füllung mit Aktivmaterial zu verhindern und so einen Porositätsgradienten zwischen Aktivschicht und Ableiterstruktur zu gewährleisten. Die Paste welche für die Beschichtung verwendet wurde setzt sich wie folgt zusammen: 33 wt% vorreduziertes Ni(OH)₂ Pulver, 53 wt% Binderlösung mit einem Binderanteil von 12 wt%, 7 wt% Reinstwasser, 7 wt% Tensidlösung mit einem Tensidanteil von 10 wt%. Als Beschichtungsmethode wurde das Rakelverfahren mittels doctor blade verwendet da dies eine reproduzierbare Beladungen gewährleistet. Die Rakelhöhe wurde dabei auf 100 µm von der Substratoberfläche gewählt. Nach einem ersten Trocknungsschritt für 25 min. bei 29°C wird die beschichtete Struktur gesintert. Dies wird unter reduzierender Atmosphäre bei 600 °C (Nickelschäume) und 650 °C (Nickelstreckmetall) für 2 h mit vorgelagerten Zwischenschritten zur weiteren Trocknung und Entbinderung durchgeführt. In Tabelle 1 sind die so hergestellten gegenübergestellt.

Tabelle 5: Elektrodenvergleich unterschiedlicher Ableitermaterialien hinsichtlich Beladung und ECSA

Elektrode	Beladung	elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA)	
		nach Konditionierung	nach Messung
	[mg]	[cm ²]	[cm ²]
450_NFQ_02	16	3971	1923
580_NFQ_03	31,7	3309	1665
800_NFQ_03	34,3	4342	2522
1200_NFQ_03	35,6	4843	2546
1600_NFQ_16	30,1	2352	710
500_NMQ_16	31,7	1908	1958
750_EMQ_57	13,2	889	867

Wie in Tabelle 5 dargestellt sind die Beladungen nach dem Sinterprozess bis auf die der Elektrode 450_NFQ_02 und 750_EMQ_57 zwischen 30 mg und 37 mg. Die aus Beladung und Substrat resultierende ECSA unterscheidet sich jedoch deutlich wie am Vergleich zwischen 1200_NFQ_03 mit 4,8 m² und 1,9m² von 500_NMQ_16 deutlich wird. Deutlich zu sehen ist auch die Abnahme der ECSA bei den beschichteten Nickelschäumen während der Messungen von bis zu 70 % bei 1600_NFQ_16. Dies ist unter anderem auf den Verlust an Aktivmaterial während der Gaserzeugung zurückzuführen. Dieser beträgt bezogen auf diese Elektrode ca. 60 %. Im Vergleich dazu zeigen die Elektroden basierend auf Streckmetall und Netz mit einer Varianz in der ECSA von unter 10% eine höhere Stabilität. Gründe dafür können zum einen die für die Beschichtung notwendige Bindervorbereitung und die mechanische Beanspruchung des Aktivmaterials aufgrund des Strömungswiderstandes des Substrats sein. Die Strom-Spannungskennlinien der durchgeführten Messungen sind in Abbildung 12 dargestellt. Im direkten Vergleich variieren trotz der Unterschiede in der ECSA die gemessenen Spannungen der Schäume bei 100 mAcm⁻² nur zwischen 0,714 V 1600_NFQ_16 und 450_NFQ_02 0,737 V. Dies zeigt, dass bei der Beschichtung der Schäume eine Verringerung des Spannungsabfalls von 50 mV erzielt werden konnte. Das beschichtete Streckmetall liegt dabei trotz der vergleichsweise geringen Beladung mit 692 mV Spannungsabfall deutlich unter dem der Schäume. Dies spricht für einen signifikanten Einfluss der Gasabfuhr welcher den Vorteil einer hohen Beladung bzw. aktiven Oberfläche ohne Gasentwicklung aufwiegen kann. Die Verbesserung die durch die Methodenentwicklung hinsichtlich des Streckmetalls erzielt werden konnten belaufen sich sogar auf über 60 mV.

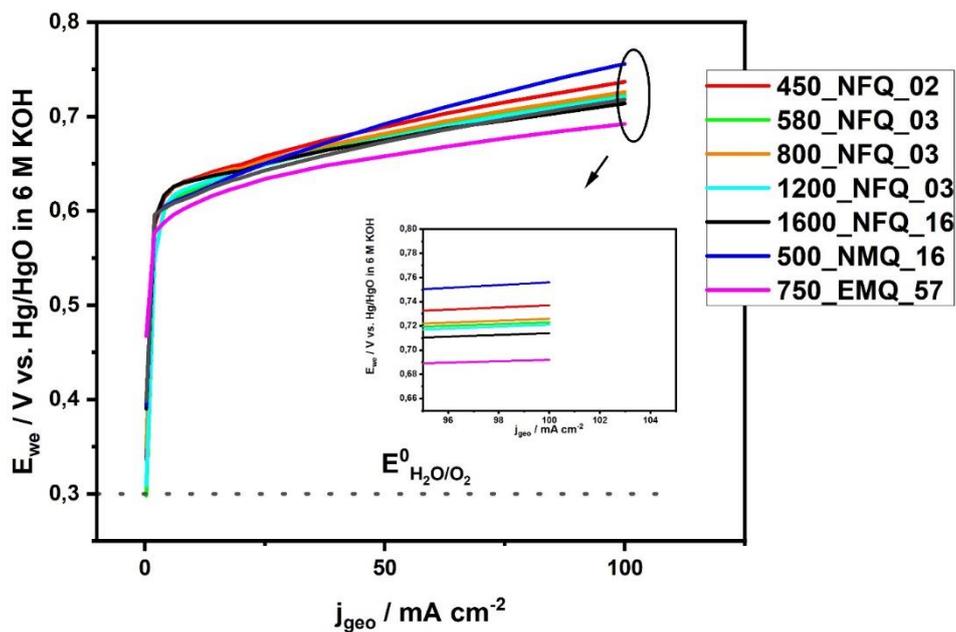


Abbildung 12: U-I-Kennlinie unterschiedlicher mit hochoberflächigen Nickelpartikeln beschichteter Nickelsubstrate aus einer 3-Elektroden Messanordnung

Optimierungsvergleich

Im Rahmen des Projektzeitraum wurden mit dem Ziel der Verringerung der Überspannung bei der Sauerstoffentwicklung mehrere Variationen der Vorgehensweise bei der Elektrodenherstellung durchgeführt. Diese sind im Einzelnen:

- Variation der Ableiterstruktur durch Beschichtung auf verschiedene Substraten (Nickel-Netz, - Streckmetall und -Schaum)
- Variation der Pastenzusammensetzung durch
 - o Variation des Bindergehalts von (6wt%, 12wt% und 20wt-%)
 - o Variation des Tensidgehalts (0-15 wt%)
- Variation der Beschichtungsart (Rakel vs. Tauchbeschichtung)
- Variation der Nassschichtdicke der Rakelbeschichtung (70 μm , 100 μm , 130 μm)
- Variation der Zahl der Beschichtungsvorgänge (1-3)
- Variation der Temper- / Sinterbedingungen (550°C – 700°C) und Halterzeit (1-3 Stunden) sowie der Einführung von Stufen während der Aufheizzeit.

Die Methode der Tauchbeschichtung zeichnet sich durch einfache Prozessführung aus. Beladungen können durch Wiederholung der Tauchvorgänge eingestellt werden. Nachteilig ist die allgemein große Schwankungsbreite der Katalysatorbeladung.

Bei einer Beschichtung mittels Rakel ist eine bessere Beladungskontrolle möglich, weshalb dies Methode bevorzugt wird.

Nickel-Streckmetall zeigte im Vergleich zu Nickelnetzen und Nickelschaum die besten Haftungseigenschaften die Katalysatorpartikel. Ferner wurden bei Elektroden auf Basis von Nickel Streckmetall die niedrigsten Überspannungen für die Sauerstoffentwicklung beobachtet.

Die Erprobung eines Tensidzusatzes zur Katalysatorpaste ließ keine nennenswerte Verbesserung der Elektroden Eigenschaften erkennen. Elektroden ohne Tensidzusatz wiesen die geringsten Überspannungen bei einer Stromdichte von $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf.

Die Variation der Sinterbedingungen ergab ein Optimum der Sauerstoffüberspannung bei einer Temperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Sinterdauer von 2 h.

Für die Darstellung in Abbildung 13 wurde die Strom-Spannungs-Charakteristik der Proben zusammengestellt, die bei den einzelnen Variationen der Präparationsbedingungen zu niedrigsten Spannung bei einer Stromdichte von $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ geführt haben. Als Vergleich sind zusätzlich die Kurven für nicht beschichtete Netze und Streckmetalle angegeben.

Die niedrigsten Überspannungen bei einer Stromdichte von $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ wurden bei Streckmetallproben beobachtet, die per Rakelauftrag ohne Tensidzugabe (392 mV) hergestellt wurden bzw. bei einer Sintertemperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ mit vorgelagerter Haltestufe (393 mV) präpariert wurden.

Die Tauchbeschichtung von Netzen und Streckmetallen führte in Abhängigkeit des Bindergehalts und der Anzahl an Tauchvorgängen zu Aktivitäten, die zwischen den nicht beschichteten Substraten und den Rakelbeschichteten Substraten lagen.

Generell erscheint es zielführend die Katalysatorbeschichtung auf die Ränder der Öffnungen im Streckmetall bzw. der Netzmaschen zu beschränken, um einen ausreichend schnelle Ablösung der Gasblasen von der Elektrode zu befördern.

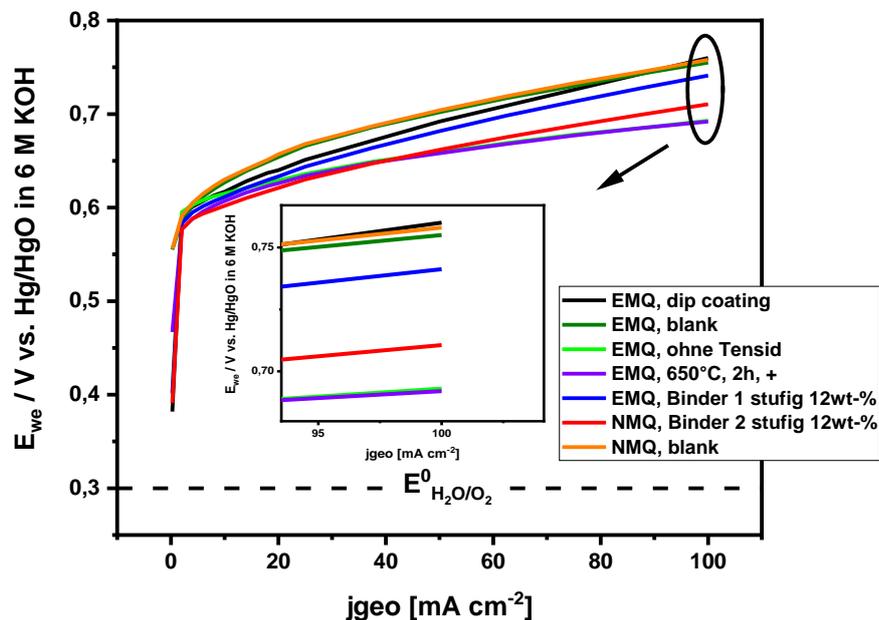


Abbildung 13: E – j Charakteristik beschichteter Streckmetalle bei der Optimierung der beschichteten Elektroden bezüglich deren Spannungsabfall OER

Abbildung 14 zeigt einen Vergleich der Strom-Spannungskurven der Wasserstoffentwicklung an den untersuchten Elektroden, der ebenfalls deutlich sichtbare Aktivitätsunterschiede aufzeigt. Überraschenderweise zeigen die ohne Tensid mit Rakel beschichtete bzw. die mit einer

Tauchbeschichtung versehene Streckmetallelektrode, die höchsten Aktivitäten bezüglich der Wasserstoffentwicklung.

Aus den Versuchsergebnissen wurde abgeleitet, die für die Hochskalierung zum Sauerstoffentwicklungstest an der btu vorgesehene Elektrode auf Streckmetall mittels Rakeln herzustellen.

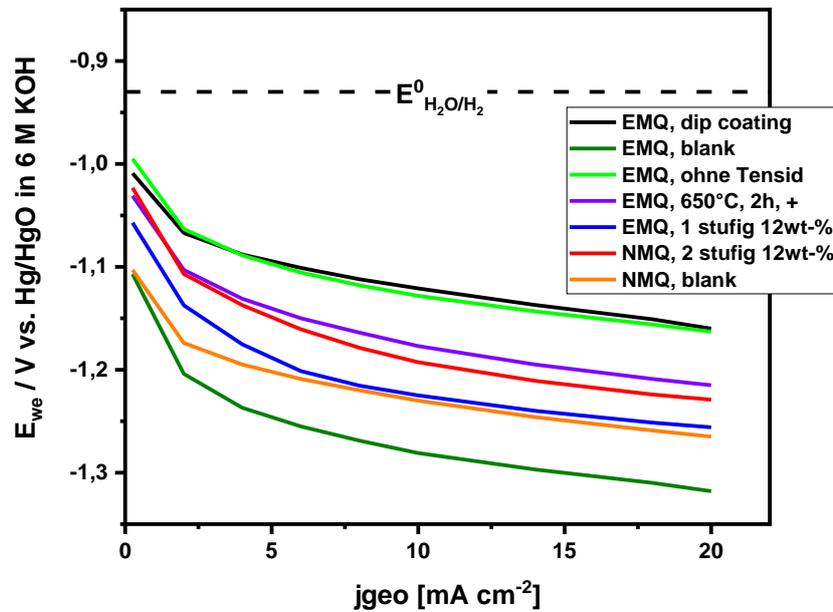


Abbildung 14: E – j Charakteristik beschichteter Streckmetalle bei der Optimierung der beschichteten Elektroden bezüglich deren Spannungsabfall HER

Skalierung des Beschichtungsprozesses auf „A4-Elektroden“

Nach Abschluss der Untersuchung der Elektrodenpräparation im Format von 2cm x 2cm wurde der am geeignetsten empfundene Prozess zur Herstellung von beschichteten „A4-Elektroden“ mit einer Aktivfläche 15cm x 24cm eingesetzt (siehe Abbildung 15).

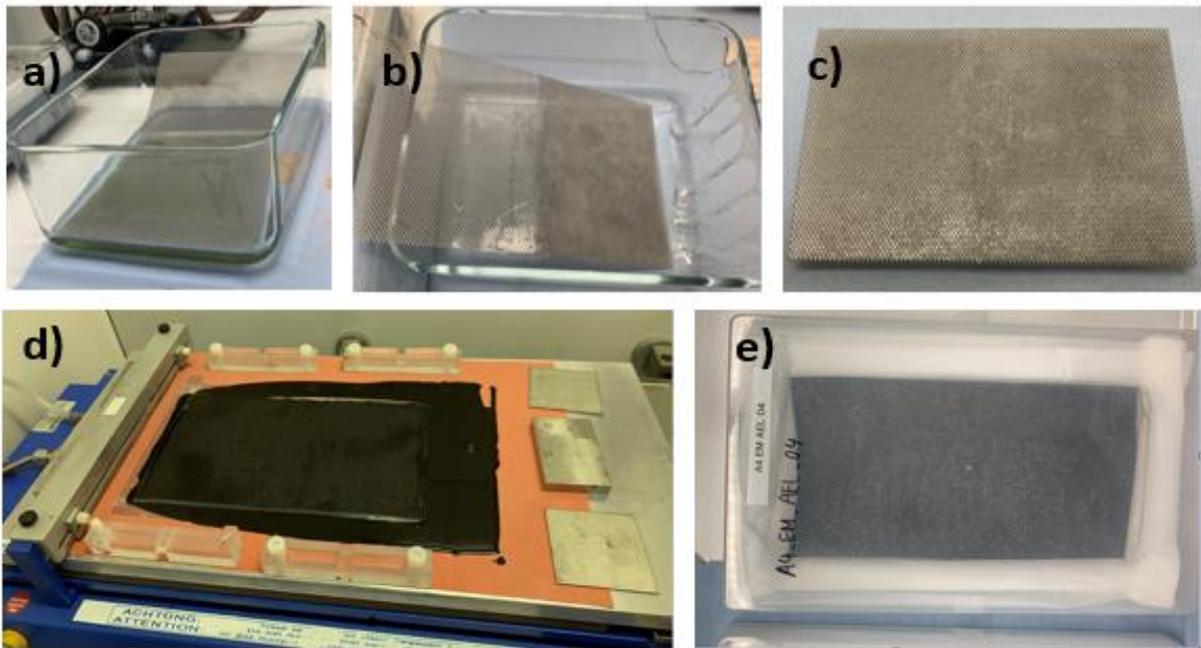


Abbildung 15: Beschichtungsprozess der „A4-Elektroden“; a) Elektrode ätzen; b) Elektrode in Binderlösung eintauchen; c) Elektrode vor dem Beschichten; d) Elektrode am Doctor Blade beschichten; e) Elektrode nach dem Sintern

Insgesamt wurde fünf Elektroden hergestellt (siehe Tabelle 6). Die Streckmetallssubstrate wurden über 15 min mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und nach Spülen mit Reinstwasser 10 Minuten in einer sauren Beize behandelt. Nach erneutem Spülen mit Reinstwasser wurde durch Tauchen eine dünne Binderschicht auf das Streckmetallssubstrat aufgebracht. Die Aktivschicht wurde mittels Rakeln einer Paste bestehend auf vorreduziertem $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Binder, Reinstwasser und Tensid im Massenverhältnis 33,3 : 53,3 : 6,7 : 6,7 aufgebracht. Nach der Trocknen wurde die Elektrode 2 Stunden bei 600 °C gesintert. Die Abfolge der Prozessschritte ist in Abbildung 15 dargestellt.

Tabelle 6: Beladungen der mit variierender Strukturvorbehandlung beschichteten Nickel-Substrate

Elektroden	Beladung [mg/cm^2]
A4_EM_AEL_01	6,9
A4_EM_AEL_02	7,3
A4_EM_AEL_03	6,2
A4_EM_AEL_04	7,5
A4_EM_AEL_05	6,1

AP3: 2-Phasen-Strömung

Erstellung des Digitalen Abbilds der Elektroden (Real-Struktur)

Zur Beschreibung der Zweiphasenströmung wurden in diesem Projekt Modelle gesucht bzw. entwickelt die auf verschiedenen Größenskalen d.h. vom Labor-Zell-Maßstab bis hin zu Elektrolyseuren zur Wasserstoffproduktion eingesetzt werden können. Um die beiden ausgewählten Modelle gegenüberstellen zu können wurden im ersten Schritt Real-Strukturen im $\mu\text{-CT}$ Aufgenommen. In Abbildung 16 sind die aufgenommenen Elektrodenstrukturen dargestellt.

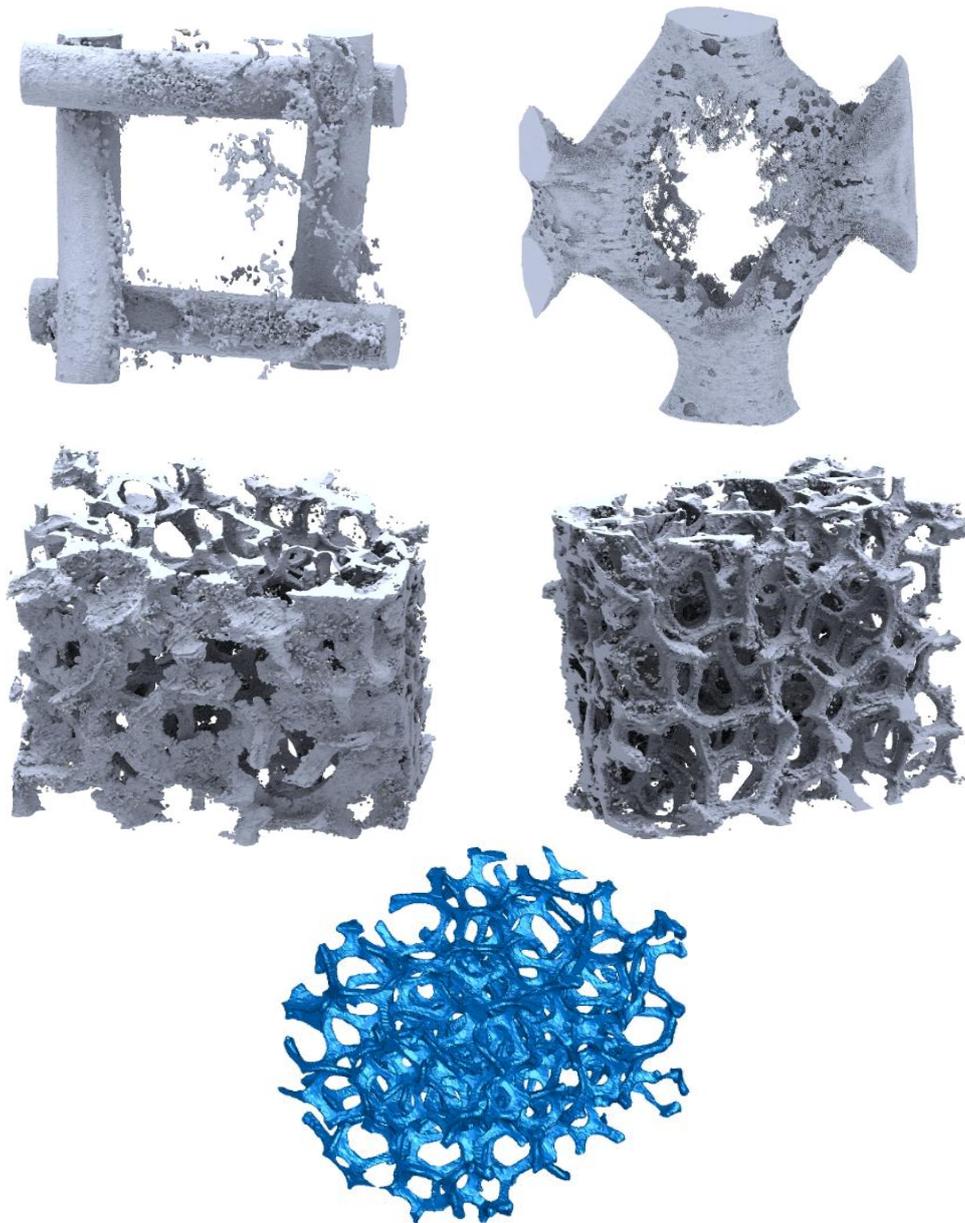


Abbildung 16: Rekonstruierte Realstruktur unterschiedlicher Nickelelektroden, oben links beschichtetes Nickel-Netz, oben rechts beschichtetes Nickel-Streckmetall, Mitte links Nickelschaum mit der beschichteten Seite im Vordergrund, Mitte rechts Nickelschaum mit der unbeschichteten Seite im Vordergrund, unten unbeschichteter Nickelschaum des Projektpartners IFAM

Entwicklung der Simulationsmodelle

Die Integration in die Simulationen, durchgeführt mit AVL FIRE™ Programm Packet, erfolgte durch die Vernetzung der komplexen Strukturen mit passenden Berechnungselementen. In Abbildung 17 ist die Rekonstruktion des betrachteten Nickelschaums dargestellt.

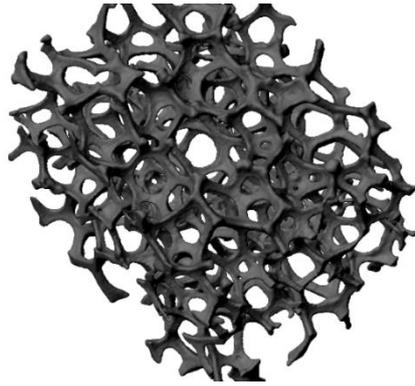


Abbildung 17: Für die Simulationen aufbereitetes Nickelschaum-oberflächennetz eines 2,2 x 2,5 mm² großen Ausschnittes aus einer μ -CT Aufnahme

Aus der 3D-Struktur und dem zugehörigen Netz wurde das Flüssigkeitsnetz abgeleitet welches zu Beginn der Simulation die Hohlräume des Schaums füllt. Das kleinste Netzelement im resultierenden Volumennetz hat einen Durchmesser von ca. 3 μ m. Im ersten Schritt wurde die Euler-Euler-Methode Angewendet um den Gastransport zu simulieren. Dazu wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die gesamte Katalysatorschicht (siehe grünes Netz in der Abbildung 18 im Vordergrund) ist die Quelle der Blasen.
- Der Ausgang der Zweiphasenströmung befindet sich rechts im Bildhintergrund (in Y-Richtung gesehen) oberhalb von dem entfernten Teil des Volumennetzes (violettes Netz).
- Unterhalb der gelb gepunkteten Umrandung befindet sich der Einlaufbereich der Strömung
- Die Schwerkraft zeigt in X-Richtung (im Bild nach unten).

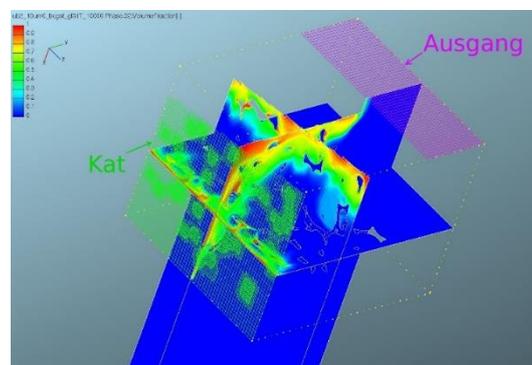


Abbildung 18: Simulationsergebnis Euler-Euler mit Katalysator (grünes Netz) als Gasquelle, violettes Netz als Gasaustritt, und einer Elektrolytströmung von unten

In diesem Fall strömten die Blasen hauptsächlich am Schaum vorbei, was wegen der geringen Strömungsgeschwindigkeit fraglich war.

In dem nächsten Fall, der in Abbildung 19 beschrieben wird, wird die gesamte Katalysatorschicht und die ersten 200 μ m des Schaumes in Membrannähe als Quelle der Blasen definiert. Zudem wurden zwei Blasengrößen 1 μ m und 10 μ m simuliert.

Obwohl beide Bilder mit den gleichen Methoden gerechnet wurden, ist die Blasenverteilung bei einem Durchmesser von 1 μ m und 10 μ m nahezu identisch. (siehe Abbildung 19). Im zweiten Fall bildeten sich „Fäden“ aus Blasen, die durch den Schaum strömten.

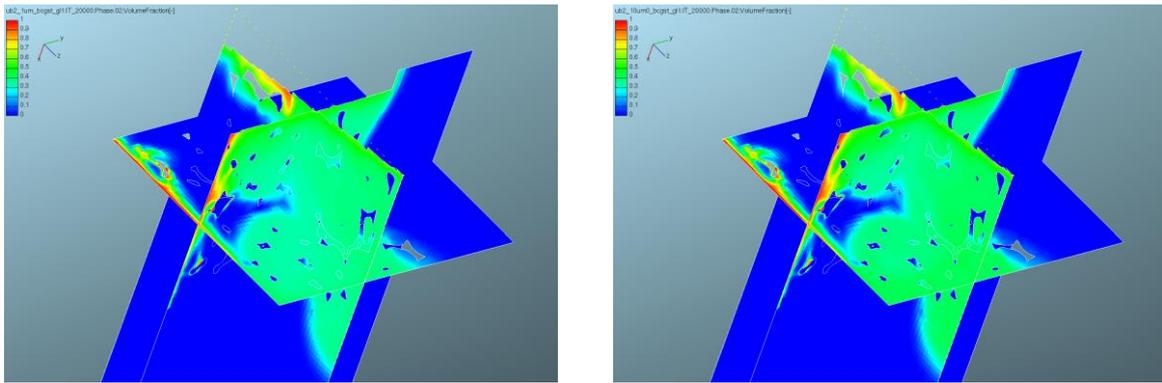


Abbildung 19: Strömung Gasblasen in der Zelle mit 1 µm (links) und 10 µm Gasblasen-Durchmesser (rechts)

Als Alternative zu der vorgestellten Euler-Euler-Methode wurde das erstellte Netz für die Simulation mit der Volume of Fluid Methode verwendet. Diese bietet den Vorteil den Gasblasentransport zeitlich aufzulösen und die Phasengrenzen zwischen Flüssigkeit und Gas aufzulösen. Die Herausforderungen bestehen hierbei in der vergleichsweise hohen Rechenleistung die benötigt wird und der weitaus komplexeren Integration der Gasphase. In Abbildung 20 ist das Resultat drei unterschiedlicher Modellrechnungen dargestellt.

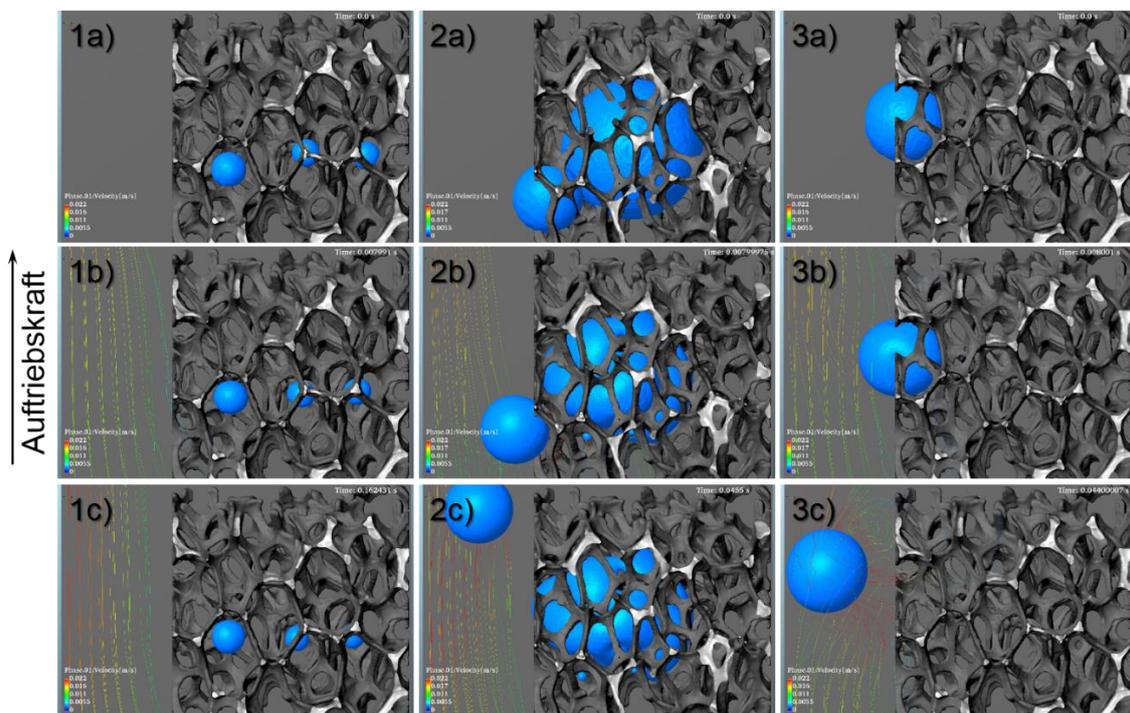


Abbildung 20: Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase (blau) beim Start a), nach 8 ms-1 b) und am Ende c) der VOF-Simulation

Die Oberflächenenergien sind mit einer Oberflächenspannung von $0,072 \text{ N m}^{-1}$ und einem Kontaktwinkel von 30° am Nickelschaum berechnet. Die Auftriebskraft ist berücksichtigt. Die sehr geringe Flüssigphasenströmung über dem Nickelschaum entspricht der Größenordnung wie nach den experimentellen Untersuchungen. Als Startbedingung sind drei verschiedene Kombinationen an kugelförmigen Gasblasen in die aufbereitete Nickelschaumrealstruktur gesetzt. Mit Durchmessern von 1) $2 \times 200 \text{ µm}$ und $1 \times 250 \text{ µm}$, 2) $1 \times 500 \text{ µm}$ und $1 \times 1000 \text{ µm}$ und 3) $1 \times 600 \text{ µm}$ (siehe Abbildung 20). Es ist kein Quellesterm für die Gasbildung berücksichtigt. Die Masse der Gasphase bleibt somit über den gesamten Simulationszeitraum konstant.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Auftriebskraft bei Blasendurchmessern größer als die Porendurchlässe nicht ausreichend ist, um die Gasphase durch den Schaum zu transportieren. Auch kleinere Gasblasen, die sich abspalten, können im Schaum hängen bleiben (s. 2b) und 2c) in Abbildung 20). Dadurch wird die Bildung von großen Blasenclustern begünstigt. Nur Blasen nahe des Übergangs von Nickelschaum zum freien Strömungsvolumen werden ausgetragen. Die Simulation ist damit in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Der Vergleich der beiden Simulationsmethoden zeigt, dass die Simulation von Elektrodenvorgängen auf einer Skala $> 10 \text{ mm}^3$ unter Berücksichtigung von Quelltermen für die Gasblasenentstehung aufgrund der besseren Integrationsmöglichkeiten und des geringeren Rechenaufwands bevorzugt mit der Euler-Euler-Methode durchzuführen ist. Die volume of fluid Methode ist an den Stellen unverzichtbar, wo Blasen Agglomerate bilden, welche berücksichtigt werden sollen. Ferner ist sie bei Berücksichtigung von Phasengrenzen für ein Poresizeengineering unverzichtbar oder in Situationen, in denen sich keine Gleichgewichtszustände einstellen können.

Aus den benannten Gründen wurde der direkte Vergleich zwischen Neutronen-Untersuchung und Simulation sowie die Simulation auf einem A4-Format wie sie vom Projektpartner BTU betrieben wurde mit der Euler-Euler-Methode durchgeführt.

Simulationsmodell zum Vergleich mit Messdaten

An dieser Stelle wird ein Simulationsmodell beschrieben, welches dem Abgleich mit den Daten aus der Neutronenradiographie, die mit dem Projektpartner TUB durchgeführt wurden, ermöglicht. Dabei wurde die Zweiphasenströmung innerhalb der für die Neutronenradiographie entwickelten Einzelzelle simuliert, die in Abbildung 27 in Kapitel Zellbau näher dargestellt wird. Als Modell wurde dabei die Euler-Euler Näherung verwendet. So konnte die Gasverteilung sowohl in der porösen Elektrodenstruktur als auch im Flow Field in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen dargestellt werden. Als Elektrodenstruktur siehe Abbildung 21 wurde für diese Methode ein Nickel-Netz mit einer Maschenweite von $500 \mu\text{m}$ gewählt.

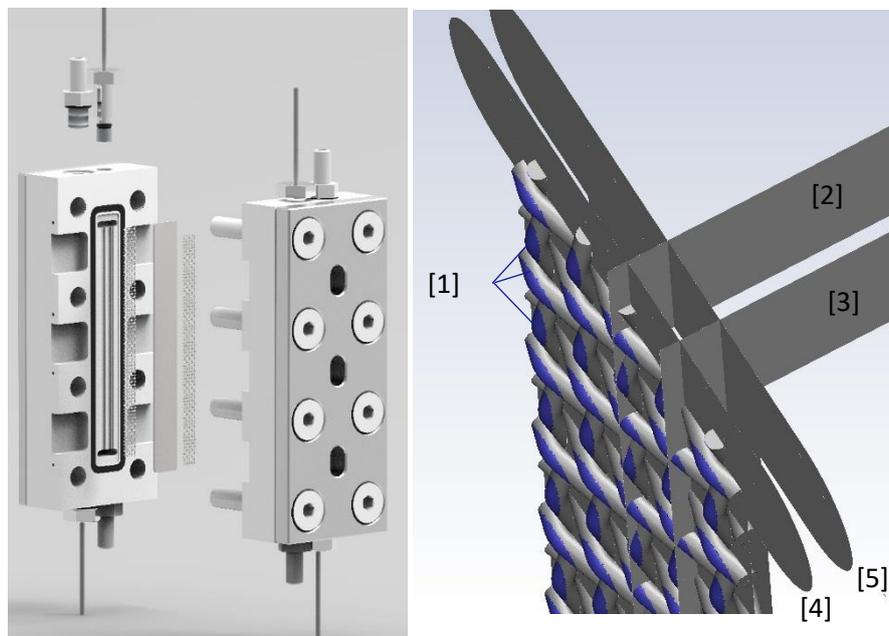


Abbildung 21: Zelldesign herangezogen zur Simulation der Betriebsbedingungen

Für die Simulation wurde die Gasphase als sphärische Blasen mit einem Blasendurchmesser von $10 \mu\text{m}$ angenommen. Die Auftriebskraft wurde berücksichtigt, ebenso wie konvektive

Strömungsbedingungen von 5 und 10 ml/min. Die Gasentstehung wurde an der zur Membran gerichteten Elektrodenfläche bis zu einem Abstand von 100 μm von der Membran, siehe blau gekennzeichnete Flächen in Abbildung 22, definiert. Als Quellterm wurde eine Gasentstehung von $6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ was einer den Strom betreffend verlustfreien Stromdichte von 300 mAcm^{-2} entspricht.

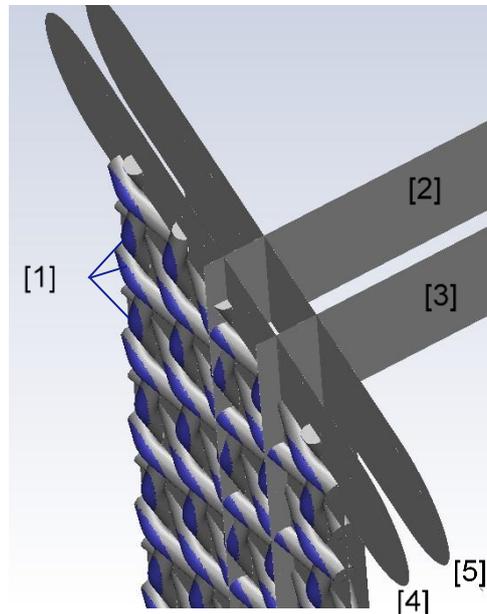


Abbildung 22: Simulierte Elektrodenstruktur mit Gasentwicklungszonen [1] und verschiedenen Schnittebenen: [2] Steg senkrecht zur Elektrode, [3] Kanal senkrecht zur Elektrode, [4] Nickel-Netz parallel zur Elektrode, [5] Kanal parallel zur Elektrode

Wie in Abbildung 23 und Abbildung 22 zu erkennen wurden die Ebenen vergleichbar mit den Aufnahmen der Radiogramme gewählt. Wie der Vergleich der Ebenen [1] und [2] zeigt ist eine offene Struktur wie hier der Kanal [1] essentiell für den Abtransport des Produktgases. Stützstrukturen in mit einer Breite in der Größenordnung der Porosität der Elektroden zeigen im Modell einen Anstieg auf 80% der Gaskonzentration an der aktiven Oberfläche der Elektrode. Um eine zero-gap Anordnung zu gewährleisten kann bei Nickelnetzen mit einer Dicke von $500 \mu\text{m}$ nicht vollständig auf derartige Strukturen verzichtet werden. Die Ergebnisse der in den Abbildung 23 dargestellten Ebenen [3] und [4] zeigen dieses Phänomen über die gesamte aktive Elektrodenfläche. Des Weiteren zeigt das Modell die Differenzen der Gaskonzentration über die gesamte Länge der Elektrode. Die Verteilung des Gases senkrecht zu Elektrodenfläche zeigt im Modell einen hohen Optimierungsbedarf. Während die Poren an der aktiven Oberfläche bis zu 80% Volumenanteil Gas enthalten liegt der Gasanteil im Kanal mit maximal 40 % bei der Hälfte.

Der Vergleich der Ergebnisse mit doppelter Strömungsgeschwindigkeit (siehe Abbildung 24) zeigen die Abnahme der Maximalen Gaskonzentration an der aktiven Elektrodenoberfläche. Da die Ansicht [1] vergleichbar mit den In-Plane Neutronenradiogrammen gewählt wurde und analog dazu die Ansicht [2] mit den Through-Plane Aufnahmen korreliert werden kann erwarten wir in den folgenden Monaten die Resultate anhand der Imaging- Daten validieren zu können.

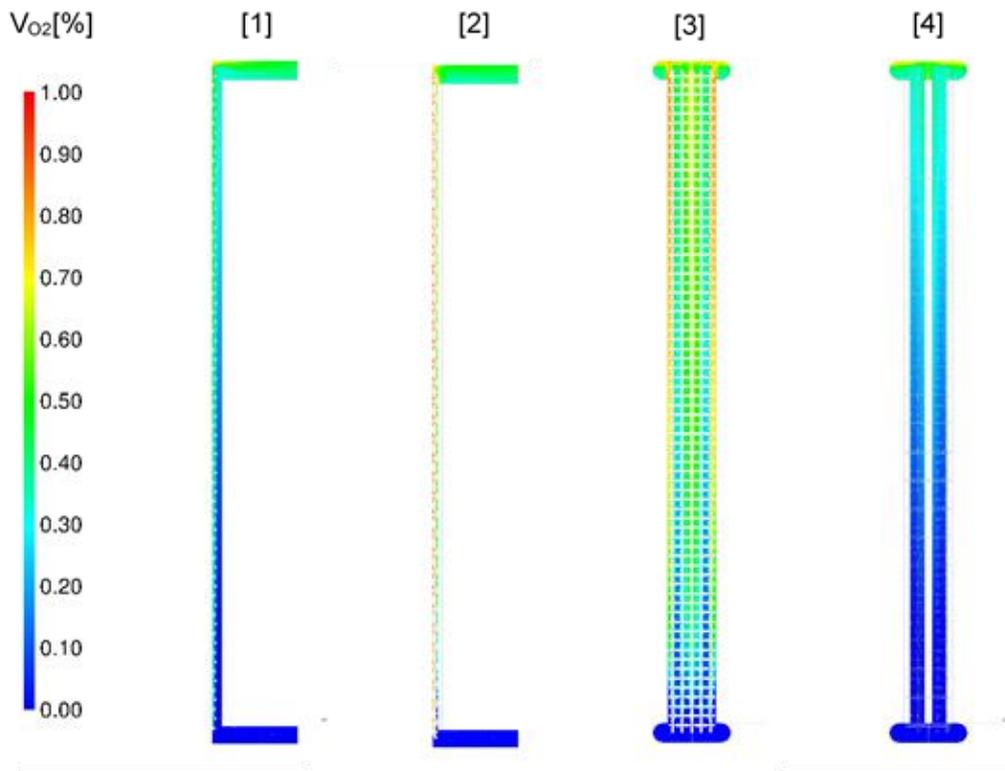


Abbildung 23: Euler-Euler Simulationsergebnisse des Sauerstoff Volumenanteils im Elektrolyt bei einer Gasstehung von $6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ einem Elektrolytvolumenstrom von 5ml/min. [1] Kanal senkrecht zur Elektrode, [2] Steg senkrecht zur Elektrode, [3] Nickel-Netz parallel

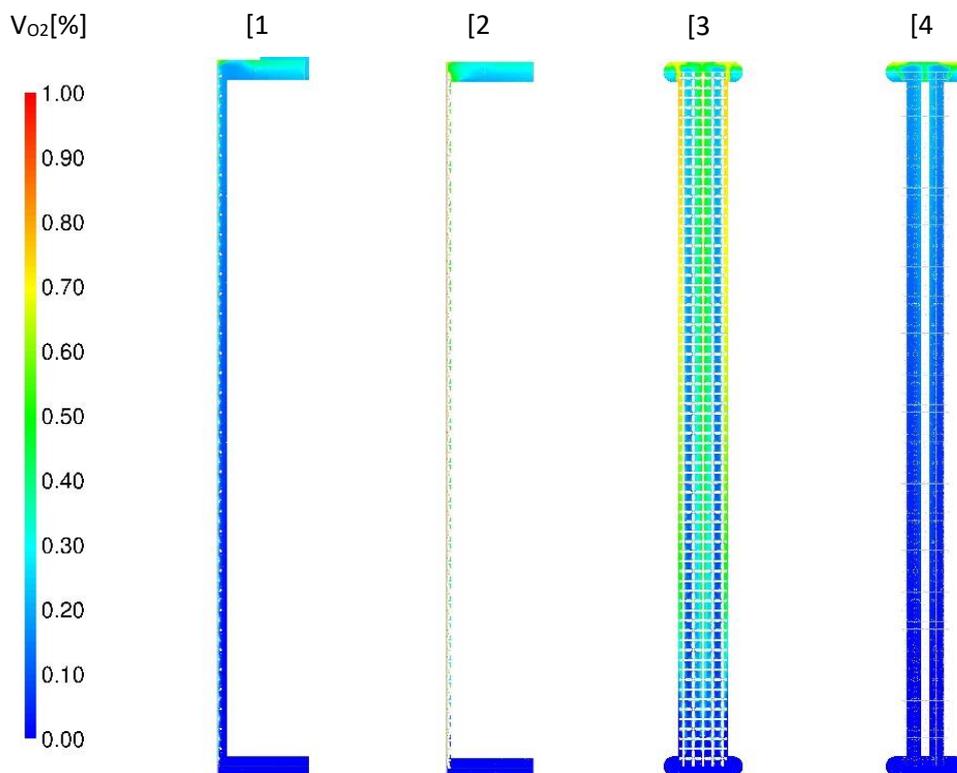


Abbildung 24: Euler-Euler Simulationsergebnisse des Sauerstoff Volumenanteils im Elektrolyt bei einer Gasstehung von $6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ einem Elektrolytvolumenstrom von 10ml/min. [1] Kanal senkrecht zur Elektrode, [2] Steg senkrecht zur Elektrode, [3] Nickel-Netz parallel

Simulation der Zweiphasenströmung im A4-Format

Die Zelle im Format A4 des Projektpartners BTU wurde mit AVL Fire simuliert. Entsprechend der zuvor simulierten Zelle wurde nun die Strömungsgeschwindigkeit für die größere Elektrolysezelle von der BTU Cottbus auf 0,78 m/s angehoben. Die Kalilauge strömt mit dieser Geschwindigkeit von unten über vier Öffnungen und analog dazu oben wieder aus. Dazwischen befinden sich 15 Stege, die eine Querströmung außer im Portbereich verhindert. Dadurch kommt es zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten zwischen Steg 1 und 2, 5 und 6, 10 und 11, sowie 14 und 15. Es wurde eine Umgebungstemperatur von 20 °C, ein Umgebungsdruck von 1000hPa und gemäß einer Veröffentlichung ein Blasendurchmesser von 200 µm angenommen. Eindeutig zu erkennen ist, dass die Wasserstoffblasen sich auf bis zu 30 % am Ausgang ansammeln. Aufgrund der höheren Ausströmgeschwindigkeit an den vier Portausgängen fällt hier der Volumenanteil auf rund 20 %. In der Abbildung würde die Elektrode, aus der 1,5 g/s H₂ in die Kalilauge eintreten, vorne sein, der Schnitt durch die Anodenseite ist mittig und vom Betrachter aus wäre die End-/ Bipolar Platte hinten. Beim Porteingang unten in Abbildung 25 wird angenommen, dass reine Kalilauge ohne Gasblasen einströmt und aufgrund des großen Anodenvolumens und der geringen Gaserzeugung wird der Blasenanteil in der unteren Hälfte unter 10 % erwartet.

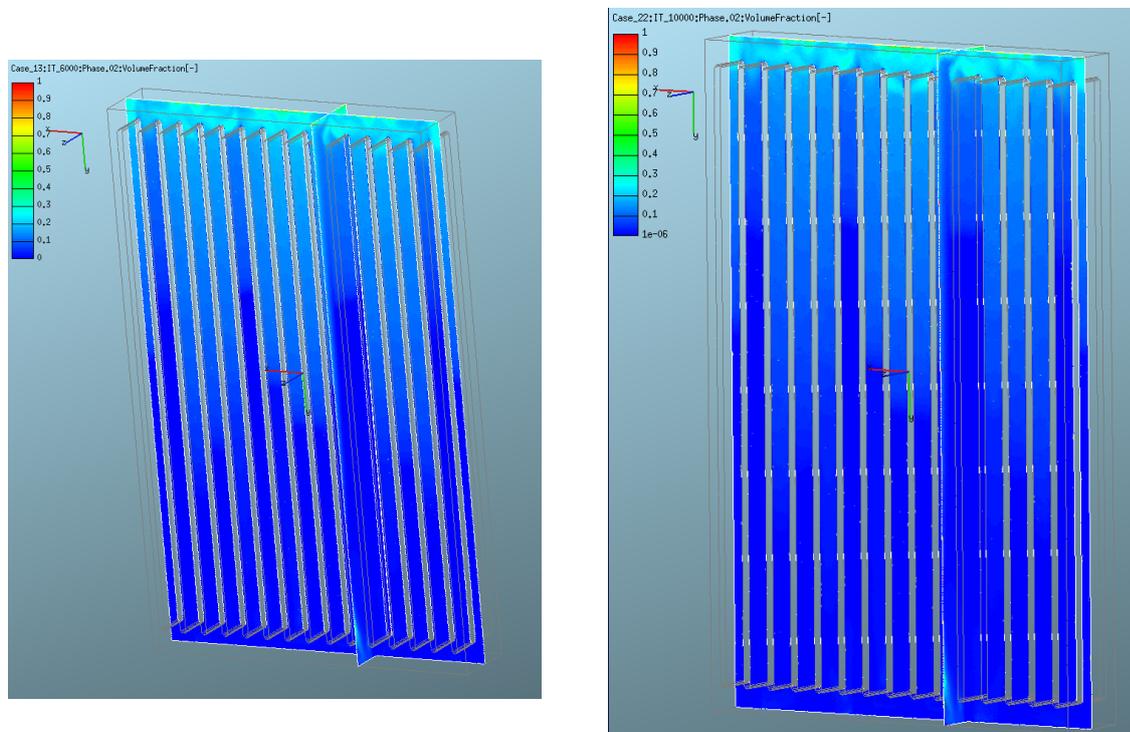


Abbildung 25: Euler-Euler Simulationsergebnisse des Wasserstoff Volumenanteils im Elektrolyt bei einer Gasentstehung von 1,5 gs⁻¹ einem Elektrolytvolumenstrom von 0,78 ms⁻¹ links 20°C 1000hPa, rechts 80°C 1000hPa

Die Simulation bei 80°C Betriebstemperatur zeigt keine wesentlichen Änderungen.

AP4: Zellbau

Im Zuge der Methodenentwicklung zur Messtechnischen Untersuchung des Gastransports in porösen Strukturen wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner TUB ein Zelldesign entwickelt. Dieser ermöglicht die Neutronenradiographie aus zwei Blickrichtungen auf die im weiteren Verlauf weiter eingegangen wird.

Entwicklung einer mobilen Messeinrichtung

Für den Betrieb der Elektrolyse im Neutronenstrahlengang wurde zudem ein mobiles Messsetup erstellt, siehe Abbildung 26, das die Bedienung von außerhalb der Messkammer zulässt und die gewählten Betriebsbedingungen der Elektrolyse (Umgebungsdruck, 20- 80 °C, 0- 20 ml/min Elektrolytfluss, 1-500 mA/cm²) gewährleistet.

Entwicklung des Neutronenradiographie Zelledesigns

Abbildung 26 zeigt den mobilen Messaufbau, der für in operando Messungen am HZB eingesetzt wurde. In Abbildung 27 ist das Zelldesign dargestellt sowie die beiden möglichen Durchstrahlungsrichtungen. Das Zelldesign wurde gemäß den zuvor ermittelten Anforderungen entwickelt sodass eine Medienbeständigkeit gegen den korrosiven Elektrolyten bei Temperaturen bis 80 °C gegeben ist sowie die Neutronenabsorption durch die verwendeten Materialien so gering wie möglich ist. Die Messung in-plane (IP) also parallel zur Elektrodenfläche ermöglicht dabei eine Aussage über den Gastransport von der Entstehung an der Elektrodenfläche die zur Membran gerichtet ist, durch die poröse Elektrodenstruktur bis hinein in das freie oder durchströmte Elektrolytvolumen auf der Rückseite der Elektrode. Eine Messung through-plane (TP) dementsprechend senkrecht zur Elektrodenfläche hingegen ermöglicht die Untersuchung des Gastransports in Abhängigkeit der Porenstruktur der Elektrode und Kanalstruktur der Zelle.

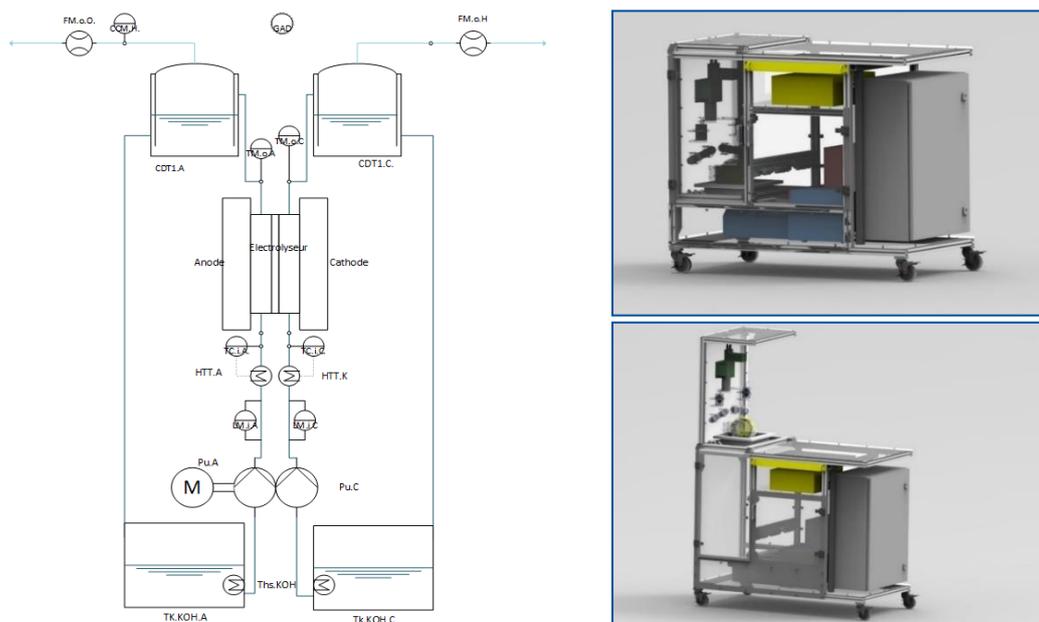


Abbildung 26: mobiles Messsetup für Messungen im Neutronenstrahl, links Verfahrensfliessbild des Elektrolysesystems, rechts oben 3D-Konstruktionszeichnung des Aufbaus für den Transport, rechts unten 3D-Konstruktionszeichnung des Aufbaus im Messbetrieb

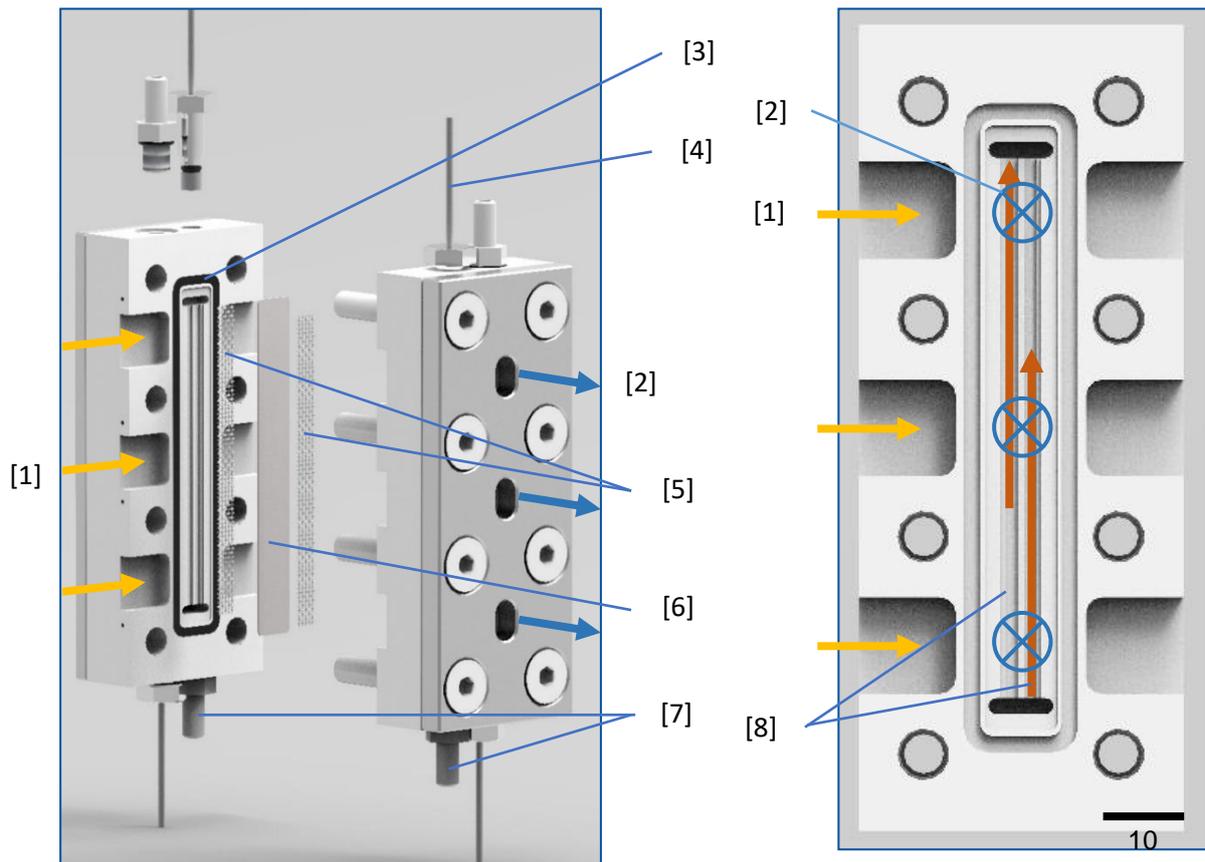


Abbildung 27: 3D-Konstruktionszeichnung der Messzelle für Neutronenradiographie links in isometrischer Ansicht [1] in Gelb Strahlengang in-plane Radiographie parallel zur Elektrodenfläche, [2] in Blau Strahlengang through-plane Radiographie senkrecht zur Elektrodenfläche, [3] Dichtung, [4] Stromabnehmer je zwei pro Elektrode oben und unten, [5] Poröse Elektroden, [6] Membran, [7] Elektrolyt Anschlüsse Zufuhr unten Abfuhr oben, [8] Strömungskanäle mit $1,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ getrennt durch einen Steg mit einer Breite von $0,8 \text{ mm}$

Untersuchung der Zweiphasenströmung mit Neutronenradiographie

In enger Kooperation mit dem Projektpartner wurden die Neutronenexperimente am HZB durchgeführt. An der Neutronen-Imaging-Beamline CONRAD wurden die entwickelten Elektrolysezellen durchstrahlt und über die Strahlschwächung konnten Rückschlüsse auf die Gasvolumenanteile innerhalb der Zelle gezogen werden. In Abbildung 28 sind die Ausgewerteten Bilder einer through-plane Radiographie bei unterschiedlichen Stromdichten dargestellt. In Abbildung 29 sind die gleichen Stromdichte Verhältnisse aus der In-plane Messung dargestellt.

Des Weiteren ist zu beachten, dass die Simulation lediglich die Sauerstoffkonzentration in der gewählten Ebene abbildet während die Radiographie eine Aufsummierung der Effekte entlang des Strahlengangs beinhaltet.

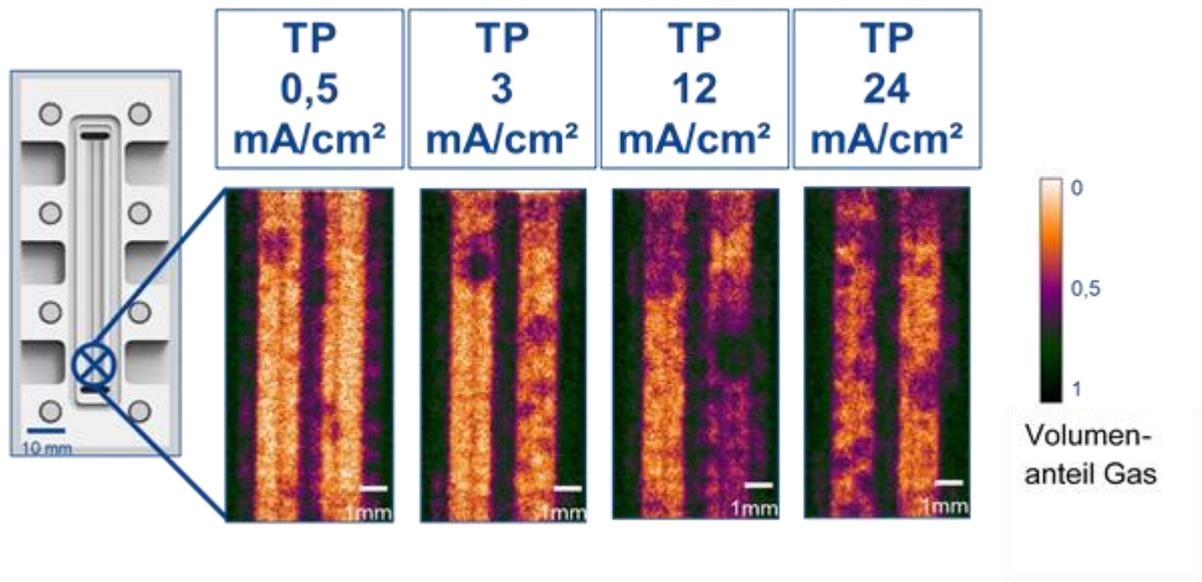


Abbildung 28: Bildauswertung der through-plane Neutronenradiographie (TUB) bei unterschiedlichen Stromdichten, ohne erzwungene Elektrolytströmung, bei 20°C, Umgebungsdruck und nach 15 min Betrieb im jeweiligen Betriebspunkt

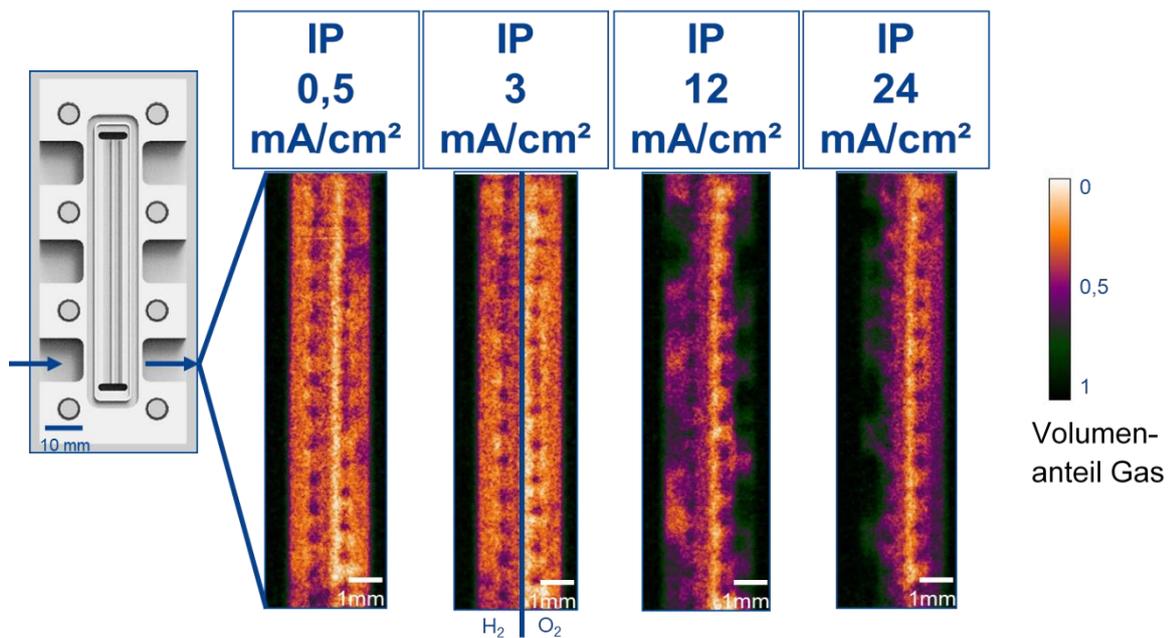


Abbildung 29: Bildauswertung der in-plane Neutronenradiographie (TUB) bei unterschiedlichen Stromdichten, ohne erzwungene Elektrolytströmung, bei 20°C, Umgebungsdruck und nach 15 min Betrieb im jeweiligen Betriebspunkt. Jeweils links Kathode Wasserstoffentwicklung und rechts Anode Sauerstoffentwicklung

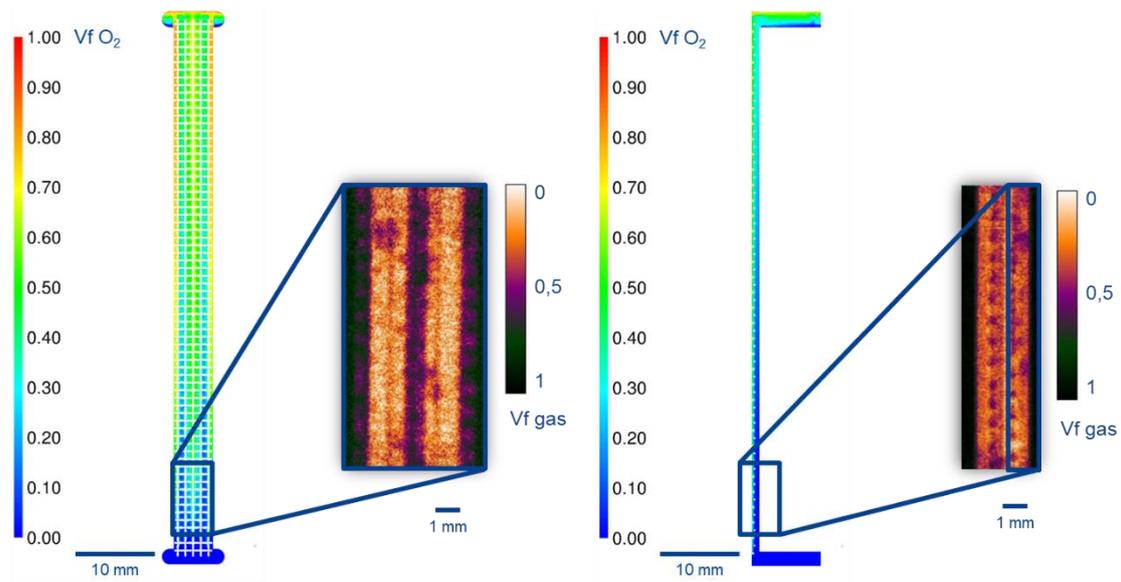


Abbildung 30: Des Weiteren ist zu beachten, dass die Simulation lediglich die Sauerstoffkonzentration in der gewählten Ebene abbildet während die Radiographie eine Aufsummierung der Effekte entlang des Strahlengangs beinhaltet.

AP6: Technisch-Ökonomische Bewertung

Im Zuge einer technisch-ökonomischen Bewertung wurde eine Kostenabschätzung der Herstellung von Elektroden vorgenommen. Dabei wurde das bereits vorgestellte Beschichtungsverfahren und die dafür notwendigen Ausgangsmaterialien ebenso berücksichtigt wie ein Nickel Streckmetall als Substrat. Daraus ergaben sich für eine Elektrode von 24 x 14 cm² also dem gefertigten A4-Format Materialkosten in Höhe von 55,50 €. Für die Berechnung der Maschinenkosten wurde ein durchgehender Betrieb des Sinterofens vorausgesetzt. Auf dieser Grundlage lassen sich die Maschinenkosten für die Reduktion der Partikel und die anschließende Versinterung auf der Elektrode auf ca.33 € beziffern.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren alkalischen Wasserelektrolyse AEL3D	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Liebert, Michael; Jörisen, Ludwig	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2020
	6. Veröffentlichungsdatum 12.08.2021
	7. Form der Publikation Abschlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg Helmholtzstraße 8 89081 Ulm	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03ET6063B
	11. Seitenzahl 36
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie 10115 Berlin	13. Literaturangaben 7
	14. Tabellen 6
	15. Abbildungen 30
16. Zusätzliche Angaben -	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) -	
18. Kurzfassung Das Vorhaben AEL3D hatte die Entwicklung neuartiger poröser 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren alkalischen Wasserelektrolyse (AEL3D) zum Ziel. Ein Anteil des ZSW an diesem Vorhaben bestand in der Elektrodenentwicklung durch einbringen elektrochemisch aktiver Katalysatormaterialien in ein metallisches Gerüst. Dieser Prozess wurde im Rahmen des Projekts für unterschiedliche Nickel-Strukturen adaptiert und im weiteren Verlauf optimiert. Die Untersuchungen zeigten die Überlegenheit von flacheren Strukturen wie Netzen und Streckmetall hinsichtlich der Sauerstoff-Entwicklung während für die Wasserstoffentwicklungsreaktion keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden konnten. Aus diesem Grund wurde für die Skalierung der optimierten Elektroden auf A4-Format ein Nickelstreckmetall als Träger gewählt. Die erstmalige Untersuchung der Zweiphasenströmung durch eine poröse Elektrode konnte erfolgreich Anhand zweier Methoden umgesetzt werden. So konnte Anhand einer volume of fluid (VOF) Simulation Gasrückhalt von Schaumstrukturen bei der Sauerstoffentwicklung abgebildet werden. Die Experimentelle Untersuchung der Zweiphasenströmung mittels Neutronenradiographie konnte durch die Entwicklung einer Testzelle ebenso umgesetzt werden. Die Möglichkeit den operando Gashaushalt der Elektrolyse innerhalb poröser Elektrodenstrukturen in Alkalischer Elektrolyse untersuchen erlaubte im weiteren Verlauf die Ergebnisse mit den Angefertigten Simulationen zu vergleichen. Im direkten Vergleich der in-plane (IP) (parallel zur Elektrodenfläche) Neutronenradiographie mit der Angefertigten Euler-Euler-Simulation zeigt bereits in diesem sehr frühen Entwicklungsstadium ähnliche Tendenzen. Dies lässt bereits jetzt die zukünftigen Einsatzmöglichkeiten in der Elektrodenentwicklung erahnen.	
19. Schlagwörter Alkalische Wasserelektrolyse, Nickel, 3D-Elektroden, Elektrodendesign, in operando Bildgebung, 2-Phasen Strömungssimulation	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication)
3. title Novel porous 3D-Electrode Structures for more efficient alkaline Water Electrolyzers (AEL3D)	
4. author(s) (family name, first name(s)) Liebert, Michael; Jörissen, Ludwig	5. end of project 31.12.2020
	6. publication date 15.07.2021
	7. form of publication Final Report
8. performing organization(s) (name, address) Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg	9. originator's report no. -
	10. reference no. 03ET6063B
	11. no. of pages 36
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie 10115 berlin	13. no. of references 7
	14. no. of tables 6
	15. no. of figures 30
16. supplementary notes -	
17. presented at (title, place, date) -	
18. abstract The AEL3D project aimed to develop innovative porous 3D electrode materials for more efficient alkaline water electrolysis (AEL3D). One of ZSW's parts in this project was the electrode development by incorporating electrochemically active catalyst materials into a metallic framework. This process was adapted for different nickel structures within the project and optimized in the further course. The investigations showed the superiority of flatter structures such as meshes and expanded metal with respect to oxygen evolution, while no significant differences were observed for the hydrogen evolution reaction. For this reason, nickel expanded metal was chosen as the support for scaling the optimized electrodes to A4 size. The first investigation of the two-phase flow through a porous electrode was successfully implemented using two methods. Using a volume of fluid (VOF) simulation the gas retention of foam structures during oxygen evolution could be mapped. The experimental investigation of the two-phase flow by means of neutron radiography could also be implemented by the development of a test cell. The possibility to investigate the operando gas balance of the electrolysis within porous electrode structures in alkaline electrolysis allowed in the further course to compare the results with the prepared simulations. The direct comparison of the in-plane (IP) (parallel to the electrode surface) neutron radiography with the prepared Euler-Euler simulation shows similar tendencies already at this very early stage of development. This already gives an idea of the future application possibilities in electrode development.	
19. keywords Alkaline water electrolysis, Nickel, 3D-electrodes, electrode design, in operando imaging, 2-phase flow simulation	
20. publisher -	21. price -