
VERBUNDVORHABEN AEL3D

—

Neuartige poröse 3D-Elektroden- materialien zur effizienteren alkalischen Wasserelektrolyse

Teilprojekt: Zellbau und Systemtests

Fachlicher Abschlussbericht

Förderkennzeichen	03ET6063C
Projektlaufzeit	01.09.2016 – 31.12.2021
Teilprojektbearbeitung	Brandenburgische Technische Universität Cottbus - Senftenberg (BTU C-S), Lehrstuhl Kraftwerkstechnik (KWT), Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Krautz (bis 03/2019) Prof. Dr.-Ing. Georg Möhlenkamp (komm. seit 04/2019)
Projektpartner	Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Material- forschung, Institutsteil Dresden (IFAM) Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Ulm (ZSW) Technische Universität Berlin (TUB)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des *Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz* unter dem Förderkennzeichen **03ET6063C** gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zuwendungsempfänger: Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg (BTU CS), Lehrstuhl Kraftwerkstechnik (KWT)
Förderkennzeichen: 03ET6063C
Bezeichnung des Teilprojekts: Zellbau und Systemtests
Ansprechpartner des Teilprojekts: M. Sc. Nikolaos Panagiotis Sakkas BTU C-S, Lehrstuhl KWT Tel.: +49 355 69-4500 Tel: +49 355 69-4011 E-Mail: NikolaosPanagiotis.Sakkas@b-tu.de
Laufzeit des Vorhabens (Bewilligungszeitraum): 01.09.2016 – 31.12.2021
Berichtszeitraum: 01.09.2016 – 31.12.2021
Autoren: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Krautz, Prof. Dr.-Ing. G. Möhlenkamp, M. Sc. N. P. Sakkas, M. Sc. F. Gillung, V. Lenivova

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IV
TABELLENVERZEICHNIS	IX
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	X
I. Projektkurzdarstellung	1
I.1 Aufgabenstellung.....	1
I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	3
I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	6
I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	9
II. Eingehende Darstellung	10
II.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.....	10
II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen	10
II.1.1.1 AP 1.1 Erstellung eines Anforderungskatalogs für die porösen 3D-Elektroden	10
II.1.1.1.1 Nutzer und Nutzung.....	10
II.1.1.1.2 Definition von Kategorien und deren Anforderungen.....	10
II.1.1.2 AP 1.2 Eingängige Literatur- und Patentrecherche.....	14
II.1.1.2.1 Konzepte Elektrodendesign	14
II.1.1.2.2 Konzepte Stackdesign	21
II.1.1.2.3 Konzepte zur Elektrolytführung.....	23
II.1.1.2.4 Konzepte zur Elektrodenkontaktierung.....	26
II.1.1.2.5 Elektrochemische Eigenschaften unterschiedlicher Elektrolytarten.....	26
II.1.1.2.6 Material- und Elektrolyseverhalten bei erhöhten Temperaturen.....	27
II.1.2 AP 3: 2-Phasen-Strömung	30
II.1.3 AP 4: Zellbau	31
II.1.3.1 AP 4.1: Analyse und Bewertung potenzieller Designvorschläge des Einzel-Zell-Versuchsstandes.....	31
II.1.3.2 AP 4.2: Implementierung der neuartigen 3D-Elektroden in den Einzel-Zell-Versuchsstand	34

II.1.3.3	AP 4.3: Systemtechnische Umrüstungsarbeiten am Versuchsstand an der Einzel-Zelle	36
II.1.3.4	AP 4.4: Optimierung des Zellaufbaus hinsichtlich des Abstandes Membran-Elektrode-Flowfield.....	39
II.1.3.4.1	Abstand zwischen Elektrode und Membran.....	45
II.1.3.4.2	Einfluss der Membran	46
II.1.3.4.3	Einfluss der Flowfieldtiefe	47
II.1.3.4.4	Einfluss des Kathodensubstrats und des Anodenkatalysators	48
II.1.3.4.5	Einfluss der Katalysatorbeladung in der Anode	49
II.1.4	AP 5: Systemtests Technikum	52
II.1.4.1	AP 5.1: Tests verschiedener vorselektierter 3D-Elektroden im Einzel-Zell-Versuchsstand	53
II.1.4.1.1	Vergleich unbeschichtete Kathode mit katalysatorbeschichteter Kathode und 2D- gegenüber mit 3D-Elektrodenstruktur	53
II.1.4.1.2	Vergleich verschiedener Katalysatorbeladungen in der Anode	56
II.1.4.1.3	Variation der Betriebsparameter	57
II.1.4.1.4	Überlastverhalten	60
II.1.4.1.5	Vergleich von Membranen.....	61
II.1.4.1.6	Belastungsverhalten bei maximaler Temperatur	62
II.1.4.1.7	Belastungsverhalten bei maximalem Druck	63
II.1.4.2	AP 5.2: Messung der Stromdichte- und Temperaturverteilung über der Elektrodenfläche	64
II.1.4.3	AP 5.3: <i>In-operando</i> -Messung der Gasblasenbildung durch optische Endoskopkamera.....	71
II.1.4.3.1	Zellkonfiguration und Endoskopkamera	71
II.1.4.3.2	<i>In-operando</i> -Messungen und Beobachtungen des Gasblasenverhaltens	73
II.1.4.4	AP 5.4: Messung des Spannungsabfalls über der Blasenschicht	78
II.1.4.5	AP 5.5: Messung des Wirkungsgrads der Einzelzelle	83
II.1.4.6	AP 5.6: Messdatenauswertung und Korrelation der Messergebnisse zu den Ergebnissen in AP 3	85
II.1.4.7	AP 5.7: Upscaling auf die Zellfläche und Anpassung des Zelldesigns an den Testelektrolyseur nach dem Test und der Evaluierung	86
II.1.4.8	AP 5.8: Dauertest dieser Elektroden mit simulierten Windprofilen; Bestimmung der Degradation	89
II.1.4.8.1	100 Stunden Dauertest im stationären Betrieb bei 110 °C und 10 bar	89

II.1.4.8.2	Dynamischer Betrieb mit simulierten Windlastprofilen	93
II.1.4.8.3	Dynamischer Betrieb anhand von Szenarien zur fiktiven Teilnahme am Regelleistungsmarkt.....	97
II.1.5	AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung	100
II.1.5.1	AP 6.1: Analyse von Material- und Fertigungsaufwand auf Stackebene.....	100
II.1.5.1.1	Verbindungs-, Isolierungs- und Dichtungselemente	100
II.1.5.1.2	Zellrahmen	101
II.1.5.1.3	Bipolarplatten und Stromverteiler	102
II.1.5.1.4	Separator.....	102
II.1.5.2	AP 6.2: Kostenanalyse auf Stack- und Systemebene	106
II.1.5.3	AP 6.3: Definition von Kostenzielen unter Berücksichtigung von Degradation und Haltbarkeit der Komponenten.....	112
II.1.6	AP 7: Projektmanagement	116
II.1.6.1	AP 7.1: Projekttreffen, Telefonkonferenzen und Projektberichte	116
II.1.6.2	AP 7.2: Verwertung der Projektergebnisse und Öffentlichkeitsarbeit	116
II.1.6.3	AP 7.3: Verwaltung des Projekts	116
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	117
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	117
II.4	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	118
II.5	Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	118
II.6	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	122

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung II.1.1-1: Lamellenförmige und perforierte Plattenelektroden [25]	18
Abbildung II.1.1-2: Strukturen von Netzelektroden: A) Streckmetall, B) grobmaschiges Drahtnetz und C) feinmaschiges Drahtnetz [28].....	18
Abbildung II.1.1-3: Schaumelektroden in diversen Porengrößen [33]	21
Abbildung II.1.1-4: Filze aus Mikrofasermaterial [39]	21
Abbildung II.1.1-5: Zellarchitekturen für die AWE [14].....	22
Abbildung II.1.1-6: Schematische Darstellung eines „filter press type“ Stackdesigns [44]	23
Abbildung II.1.1-7: Schematische Darstellung der Elektrolytumwälzung ohne Pumpe in Marini et al. (2012) [14].....	24
Abbildung II.1.1-8: Schematische Darstellung der Elektrolytumwälzung mit Einzelkreislaufkonzept ohne mechanische Hilfe durch eine Pumpe [35]	25
Abbildung II.1.1-9: Schematische Darstellung eines umschaltbaren Elektrolyseursystems (eigene Darstellung)	25
Abbildung II.1.3-1: Elektrolytkreislauf der AWE.....	32
Abbildung II.1.3-2: Außenansicht der Teststandräume des H2FZ	33
Abbildung II.1.3-3: Sicherheitskonzept der zwei Teststände am H2FZ.....	34
Abbildung II.1.3-4: Abmessungen (oben) und Lochmuster (unten) der der anzufertigenden Elektroden auf Basis der Flowfield-Zeichnungen	35
Abbildung II.1.3-5: R&I-Diagramm des AEL3D-Versuchsstands	37
Abbildung II.1.3-6: AEL3D-Versuchsstand Seiten- (rechts) und Vorderansicht (links) nach Abschluss der Umrüstungsarbeiten und der IBN	38
Abbildung II.1.3-7: schematischer „Stammbaum“ der austenitischen rostfreien Stähle [72]	39
Abbildung II.1.3-8: Rohdaten- und Trendlinienkurve inkl. Trendlinienpolynom des Setups 06	45
Abbildung II.1.3-9: Einfluss des Abstands zwischen Elektroden (E) und Membran (M) auf die Zellperformance; verwendete Betriebsparameter: 90 °C, 3,5 bar, 2,7 l/min	46
Abbildung II.1.3-10: Performannewerte verschiedener Zirfon™-Membranen in den Setups 04 bis 06	47
Abbildung II.1.3-11: Risse in der Zirfon™ UTP 500+ nach dem Test im Setup 04	47
Abbildung II.1.3-12: Risse in der Zirfon™ UTP 220 nach dem Test im Setup 05	47
Abbildung II.1.3-13: Einfluss der Flowfieldtiefe auf die Zellperformance; verwendete Betriebsparameter: 90 °C, 3,5 bar, 1,8 l/min (Setup 10) und 2,7 l/min (Setup 06 und 09)	48

Abbildung II.1.3-14: Einfluss verschiedener Kathodensubstrate und Anodenkatalysatoren auf die Zellperformance	49
Abbildung II.1.3-15: Einfluss unterschiedlicher Katalysatorbeladung in den Ni/NiO-Streckmetallanoden in Kombination mit unbeschichteter Kathode	50
Abbildung II.1.4-1: Performancevergleich von unbeschichteter Kathode mit 2D- oder 3D-Anode gegenüber RaNi-Kathode mit 2D- oder 3D-Anode	54
Abbildung II.1.4-2: Performancevergleich von RaNi-Kathode mit Ni/NiO-Streckmetallanode (2D-Elektrode) gegenüber RaNi-Kathode mit NiMn-Schaum (3D-Elektrode)	55
Abbildung II.1.4-3: Einfluss unterschiedlicher Katalysatorbeladung in den mit Ni/NiO beschichteten Ni-Streckmetallanoden	56
Abbildung II.1.4-4: Performancewerte bei unterschiedlichen Temperaturen im Setup 17	57
Abbildung II.1.4-5: Einfluss verschiedener Elektrolytumwälzgeschwindigkeiten auf die Zellperformance	58
Abbildung II.1.4-6: Performancewerte von unterschiedlichen Betriebsdrücken bei 90 °C im Setup 15	59
Abbildung II.1.4-7: Performancewerte von unterschiedlichen Betriebsdrücken bei 110 °C im Setup 15	60
Abbildung II.1.4-8: Überlastverhalten von verschiedenen Zellkonfigurationen.....	61
Abbildung II.1.4-9: Performance verschiedener kommerzieller Membranen.....	62
Abbildung II.1.4-10: Performance bei Belastung mit maximalen Temperaturen.....	63
Abbildung II.1.4-11: Performance bei Belastung mit maximalem Druck.....	64
Abbildung II.1.4-12: Current Scan Shunt Sensorplatte mit 360 Strommesszellen (links) und aktiver Fläche von 240 x 150 mm ² (rechts)	65
Abbildung II.1.4-13: Aufbau der Sensorplatte mit niederohmigen Shunt-Widerständen.....	65
Abbildung II.1.4-14: stromleitende Grafitfolie (links); Zellkonfiguration mit Sensorplatten (rechts).....	66
Abbildung II.1.4-15: auf der Anodenseite im Setup 15 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 2,7 l/min Pumpengeschwindigkeit	67
Abbildung II.1.4-16: im Setup 19 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 2,7 l/min Pumpengeschwindigkeit	68
Abbildung II.1.4-17: im Setup 20 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 2,7 l/min Pumpengeschwindigkeit	70
Abbildung II.1.4-18: im Setup 20 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 1,8 l/min Pumpengeschwindigkeit	70

Abbildung II.1.4-19: im Setup 23 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 1,8 l/min Pumpengeschwindigkeit	71
Abbildung II.1.4-20: Halbzelle mit Beobachtungsrahmen und Kamera-bzw. Endoskophülle	72
Abbildung II.1.4-21: Komponenten der Endoskopsonde-Kamera-Einheit.....	72
Abbildung II.1.4-22: Einbauposition der Elektrode und der Endoskopkamera	73
Abbildung II.1.4-23: unbeschichtete Ni-Schaumkathode vor Einbau in die Endoskopkamera (oben); Aufnahme innerhalb der Zelle während der Elektrolyse (unten links: Betriebspunkt 1, unten rechts: Betriebspunkt 2).....	74
Abbildung II.1.4-24: geschnittene unbeschichtete Ni-Schaumkathode mit eingebauter Endoskopkamera (oben);	75
Abbildung II.1.4-25: Aufnahme 1 - Gasblasenentwicklung an der Kathodenoberfläche	75
Abbildung II.1.4-26: Aufnahme 2 - Gasblasenentwicklung in der Elektrodenstruktur der Kathode	76
Abbildung II.1.4-27: unbeschichtete Ni-Schaumkathode (links) und geschnittene Anode mit eingebauter Endoskopkamera (rechts)	77
Abbildung II.1.4-28: beschichtete Anode mit poröser Elektrodenstruktur innerhalb der Zelle vor der Elektrolyse.....	77
Abbildung II.1.4-29: Aufnahmen der beschichteten Anode mit poröser Elektrodenstruktur innerhalb der Zelle während der Elektrolyse (links: ohne Rauschfilter, rechts: mit Rauschfilter).....	78
Abbildung II.1.4-30: Aufnahme 3 - Gasblasenentwicklung in der Elektrodenstruktur der beschichteten Anode	78
Abbildung II.1.4-31: Verteilung des Spannungsabfalls innerhalb einer Wasserelektrolysezelle [74]	79
Abbildung II.1.4-32: innerer Aufbau des konzipierten Potentialsensors.....	80
Abbildung II.1.4-33: Einbau des Potentialsensors in die Endplatte und in die Elektrode (links: äußere Sicht, rechts: innere Sicht).....	80
Abbildung II.1.4-34: Setup 24 mit in der kathodischen (rechts) bzw. in der anodischen Druckendplatte (links) eingebauten Potentialsensoren	81
Abbildung II.1.4-35: Extern gemessene Zellspannung (oben), Messsignale aus den Potentialsensoren (unten)	82
Abbildung II.1.4-36: orts aufgelöste gemittelte Spannungsmesswerte aller 40 Sensor-Pinöpfe der zwei Potentialsensoren innerhalb des 15-minütigen Betrachtungszeitraums	83
Abbildung II.1.4-37: Faraday'scher und Spannungswirkungsgrad zusammen mit der Polarisationskurve des Setups 25 bei erweiterten Betriebsbedingungen.....	84

Abbildung II.1.4-38: Wachstumsmodell für O ₂ -Gasblasen auf (A) hydrophilen und (B) hydrophoben Elektrodenoberflächen [79].....	85
Abbildung II.1.4-39: Blasenentwicklung und -verhalten aufgrund der VoF-Simulation des ZSW (©ZSW)	86
Abbildung II.1.4-40: 145 kW-Druckelektrolyseur im H ₂ FZ des Lehrstuhls KWT an der BTU C-S	87
Abbildung II.1.4-41: hergestellte 6 Segmente einer hochskalierten Schaumelektrode	87
Abbildung II.1.4-42: Segmente einer mit RaNi beschichteten (links) und einer mit NiMn beschichteten Ni-Schaumelektrode (rechts)	88
Abbildung II.1.4-43: Elektrode aus 6 Segmenten mit dargestelltem Lochmuster und entsprechenden Toleranzen	88
Abbildung II.1.4-44: Während des Dauertests aufgezeichnete Polarisationskurven	90
Abbildung II.1.4-45: Trendlinien ausgewählter Polarisationskurven des Dauertests.....	90
Abbildung II.1.4-46: Vergrößerung ausgewählter Abschnitte aus der Abbildung II.1.4-45	91
Abbildung II.1.4-47: Zeitreihe der während des Dauertests gemessenen Stromdichte, Zellspannung und H ₂ -Gasreinheit	92
Abbildung II.1.4-48: Zeitreihe der während des Dauertests gemessenen Drucks auf der H ₂ -Seite und der Temperatur in der Elektrolysezelle	92
Abbildung II.1.4-49: Entwicklung der Zellspannung während des Dauertests	93
Abbildung II.1.4-50: Spannungs- und Stromdichtezeitreihe eines dynamischen Betriebs anhand simulierter Windprofilen.....	94
Abbildung II.1.4-51: Stromdichte- und Spannungszeitreihe beim Schwachwindbetrieb von Setup 16 (Ni/NiO)	95
Abbildung II.1.4-52: Stromdichte- und Spannungszeitreihe beim Schwachwindbetrieb von Setup 17 (NiMn)	95
Abbildung II.1.4-53: Stromdichte- und Spannungszeitreihe beim Starkwindbetrieb von Setup 16 (Ni/NiO)	96
Abbildung II.1.4-54: Stromdichte- und Spannungszeitreihe beim Starkwindbetrieb von Setup 17 (NiMn)	96
Abbildung II.1.4-55: vor und nach dem dynamischen Betrieb mit simuliertem Windprofil im Setup 17 aufgezeichnete Polarisationskurven.....	97
Abbildung II.1.4-56: Zeitliche Verfügbarkeit der Regelreservestufen [80]	98
Abbildung II.1.4-57: Stromdichte- und Spannungszeitreihe bei der Erbringung negativer Sekundärregelenergie im Setup 17 (NiMn)	99
Abbildung II.1.4-58: vor und nach dem dynamischen Betrieb mit simulierter Erbringung negativer Sekundärregelenergie im Setup 17 aufgezeichnete Polarisationskurven.....	99
Abbildung II.1.5-1: Komponentendiagramm für die Stackebene des alkalischen Druckelektrolyseurs (in Anlehnung an Smolinka et al. (2018) [81])	107

Abbildung II.1.5-2: Komponentendiagramm für die Systemebene des alkalischen Druckelektrolyseurs (in Anlehnung an Smolinka et al. (2018) [81])	110
Abbildung II.1.5-3: Lieferzustand mit Kontaktierungsöffnungen des ersten mit RaNi beschichteten Ni-Schaum	112
Abbildung II.1.5-4: Zustand des ersten mit RaNi beschichteten Ni-Schaum nach dem letzten Test im Setup 16	112
Abbildung II.1.5-5: Lieferzustand mit Kontaktierungsöffnungen des zweiten mit RaNi beschichteten Ni-Schaum	112
Abbildung II.1.5-6: Zustand des zweiten mit RaNi beschichteten Ni-Schaum nach dem letzten Test im Setup 17	112
Abbildung II.1.5-7: Lieferzustand mit Kontaktierungsöffnungen des ersten mit NiMn beschichteten Ni-Schaum	113
Abbildung II.1.5-8: Zustand des ersten mit NiMn beschichteten Ni-Schaum nach dem letzten Test im Setup 18	113
Abbildung II.1.5-9: Lieferzustand mit Kontaktierungsöffnungen des zweiten mit NiMn beschichteten Ni-Schaum	113
Abbildung II.1.5-10: Zustand des zweiten mit NiMn beschichteten Ni-Schaum nach dem letzten Test im Setup 10	113
Abbildung II.1.5-11: für den Dauertest im Setup 21 aus einem Elektrodensegment zugeschnittener mit RaNi beschichteter Ni-Schaum	114
Abbildung II.1.5-12: Zustand des mit RaNi beschichteter Ni-Schaum nach dem Dauertest im Setup 21	114
Abbildung II.1.5-13: für den Dauertest im Setup 21 aus einem Elektrodensegment zugeschnittener mit NiMn beschichteten Ni-Schaum	114
Abbildung II.1.5-14: Zustand des mit NiMn beschichteten Ni-Schaum nach dem Dauertest im Setup 21	114

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle I.2-1: Gantt-Chart mit ursprünglich geplanten Projektablauf	5
Tabelle I.2-2: Gantt-Chart mit dem in der der letzten Projektverlängerung geplanten Projektablauf	6
Tabelle I.3-1: Vergleich von Wasserelektrolyseurtechnologien [8, 9]	8
Tabelle II.1-1: Anforderungskatalog Elektroden und ausgewählte Zellkomponenten	10
Tabelle II.1-2: Anforderungskatalog des einzusetzenden Elektrolyten (elektrochemische Eigenschaften)	11
Tabelle II.1-3: Anforderungskatalog Systemtemperaturen	11
Tabelle II.1-4: Anforderungskatalog Betriebsdrücke und relevanter Sicherheitstechnik.....	12
Tabelle II.1-5: Festlegung Messgrößen und Messbereiche für die Systemtests (Entwurf der Versuchsmatrix)	13
Tabelle II.1-6: Festlegung des Messregimes für die Systemtests	13
Tabelle II.1-7: Katalysatoren für die Anode und ihre Herstellungsverfahren [10]	15
Tabelle II.1-8: Katalysatoren für die Kathode und ihre Herstellungsverfahren [10]	16
Tabelle II.1-9: Katalysatoren für die Kathode (mit/ ohne Ni) [17]	16
Tabelle II.1-10: Vergleich der in den potentiostatischen Impedanzmessungen ermittelten Hochfrequenzwiderstände der untersuchten Zellkonfigurationen	41
Tabelle II.1-11: Untersuchte Zellkonfigurationen und Betriebsparameter zur Optimierung des Zellaufbaus.....	43
Tabelle II.1-12: Für die Systemtests im Teststand untersuchte Zellkonfigurationen und verwendete Betriebsparameter.....	52
Tabelle II.1-13: Zellspannung und Spannungsanstieg bei einer Stromdichte von 0,32 A/cm ² (Schwachwind)	95
Tabelle II.1-14: Zellspannung und Spannungsanstieg bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm ² (Starkwind)	96
Tabelle II.1-15: Materialzusammensetzungen der Verbindungs-, Isolierungs- und Dichtungselemente, der im AEL3D-Projekt genutzten Elektrolysezellen	101
Tabelle II.1-16: Überblick über für die erweiterte AWE geeignete und getestete Separatormaterialien.	103
Tabelle II.1-17: Kostenstruktur für einen 5-Zellenstack.....	108
Tabelle II.1-18: Kostenstruktur der Systemebene mit kalkulierten 5-Zellenstack.....	111

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

3D	dreidimensional
AEM	Anionenaustauschmembranen
AEMWE	Anionenaustauschmembranwasserelektrolyse
Agfa	Agfa-Gevaert N. V.
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Aluminium
Ar	Argon
ATEX Richtlinie	Richtlinie 2014/34/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 26. Februar 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen
atm	physikalische Atmosphäre
Au	Gold
AWE	alkalische Wasserelektrolyse
barü	Überdruck
BaSO ₄	Bariumsulfat
BaTiO ₃	Bariumtitanat
BetrSichV	Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Verwendung von Arbeitsmitteln (Betriebssicherheitsverordnung)
BG RCI T021	Merkblatt T 021 „Gaswarneinrichtungen und -geräte für toxische Gase/Dämpfe und Sauerstoff“ der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
BG RCI T023	Merkblatt T 023 „Gaswarneinrichtungen und -geräte für den Explosionsschutz – Einsatz und Betrieb“ der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
BTU C-S	Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg
C	Kohlenstoff
Ce	Cer
Cl ⁻	Chlorid
CNC	rechnergestützte numerische Steuerung (Computerized Numerical Control)
Co	Cobalt
Co ₃ O ₄	Cobalt(II,III)-oxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
DC	Gleichstrom (direct current)
DI	deionisiertes/demineralisiertes/vollentsalztes Wasser
DMAC	Dimethylacetamid
DGUV V3	Deutsche gesetzliche Unfallversicherung Vorschrift 3 - Unfallverhütungsvorschrift für elektrische Anlagen und Betriebsmittel
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
Fe	Eisen
fps	Bilder pro Sekunde (frames per second)
FUMATECH	FUMATECH BWT GmbH
G	Gibbs-Energie, freie Enthalpie
GDL	Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde(n)
H ₂	Wasserstoff
H2FZ	Wasserstoff- und Speicherforschungszentrum
HCl	Chlorwasserstoff
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion
IBN	Inbetriebnahme

IFAM	Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Institutsteil Dresden
INCO	International Nickel Company, Ltd.
Ir	Iridium
J	Stromdichte
kA	keine Angabe
KOH	Kalilauge
KWT	Kraftwerkstechnik
l	Liter
La	Lanthan
M	Mol/Liter
MEA	Membranelektrodeneinheit (membrane electrode assembly),
MEK	Methylethylketon
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
MPa	Megapascal
MSR-Technik	Mess-, Steuer- und Regelungstechnik
N	Äquivalentkonzentration, Normalität
NaOH	Natronlauge
NH ₃	Ammoniak
Ni	Nickel
NiO	Nickel(II)-oxid
NiMn	Nickel-Mangan
NiS _x	Nickelsulfide
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
O ₂	Sauerstoff
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion
P	Phosphor
PAM	Polyantimonsäure
Pd	Palladium
PEEK	Polyetheretherketon
PEMWE	Protonenaustauschmembranwasserelektrolyse
PPO	Polyphenylenoxid
PPS	Polyphenylensulfid
PSU	Polysulfon
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RaNi	Raney-Nickel
RT	Raumtemperatur
Ru	Ruthenium
RuO ₂	Ruthenium(IV)-oxid
s	Sekunde(n)
S	Schwefel
Se	Selen
Sn	Zinn
Sr	Strontium
SrTiO ₃	Strontiumtitanat
Ti	Titan
TiO ₂	Titan(IV)-oxid
TUB	Technische Universität Berlin
U	Zellspannung
U/min	Umdrehungen pro Minute

VoF	Volume of Fluid
W	Wolfram
YSZ	mit Yttriumoxid (Y_2O_3) stabilisiertes Zirconium(IV)-oxid (ZrO_2)
Zn	Zink
ZrO_2	Zirconium(IV)-oxid
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Ulm
ZÜS	zugelassene Überwachungsstelle

I. Projektkurzdarstellung

I.1 Aufgabenstellung

Das Projekt umfasst die folgenden 6 Arbeitspakete:

- AP 1: Systemtechnische Analysen
- AP 3: 2-Phasen-Strömung
- AP 4: Zellbau
- AP 5: Systemtests Technikum
- AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung
- AP 7: Projektmanagement

Die Arbeitspakete sind nachfolgend genauer dargestellt.

AP 1: Systemtechnische Analysen

Wesentliche Ziele des Arbeitspaketes:

Erstellung eines Anforderungskatalogs für die porösen 3D-Elektroden

- Definition von Anforderungen zu den jeweiligen Betriebsdrücken und Systemtemperaturen der beiden alkalischen Druckelektrolyseprototypen
- Auswahl des zu verwendenden Elektrolyten
- Dimensionierung der Elektrodenflächen beider Prototypen
- Anforderungen an die Porengrößenverteilung und Porosität der 3D-Elektrodenstruktur in Bezug auf die Elektrolytdurchströmung
- technische Analyse zur Stromzuführung und Kontaktierung der Elektroden
- Festlegung des Messregimes für die Systemtests in der Technikumsanlage

Systemtechnische Analysen von existierenden alkalischen Elektrolyseanlagen mittels Literatur- und Patentrecherche

- Elektroden- und Stackdesign einschließlich Elektrolytführung und Elektrodenkontaktierung
- elektrochemische Eigenschaften unterschiedlicher Elektrolytarten
- Material- und Elektrolyseverhalten bei erhöhten Einsatztemperaturen

AP 3: 2-Phasen-Strömung

Wesentliche Ziele des Arbeitspaketes:

Vergleich zwischen Simulations- und experimentellen Ergebnissen

- Aufnahme der Blasenentstehung, des Ablöseverhaltens sowie des Blasenanstiegs bei unterschiedlichen Betriebsdrücken und Systemtemperaturen mittels einer Videosonde

Quantifizierung der Mengen und der Verteilung der Gase in Abhängigkeit von Material- und Betriebsparametern

- Aufnahme des lateralen Strömungsbildes zur Beurteilung des Blasenrückstaus im oberen Bereich der Einzelzelle

AP 4: Zellbau

Wesentliche Ziele des Arbeitspaketes:

Analyse und Bewertung potenzieller Designvorschläge des Einzel-Zell-Versuchsstandes

I.1 Aufgabenstellung

- Vorschläge zum konzeptionellen Anlagenaufbau des Einzelzellversuchsstandes unter Berücksichtigung der neuartigen Betriebsparameter
- Analyse und Bewertung der technischen Machbarkeit aller Designvorschläge der Konsortialpartner
- Erarbeitung von Vorschlägen zum konstruktiven Aufbau der Einzelzelle und Analyse sowie Bewertung potenzieller Designvorschläge hinsichtlich ihrer technischen Nutzbarkeit in Standard-Industriezellen

Implementierung der neuartigen 3D-Elektroden in den Einzel-Zell-Versuchsstand

- Technische Realisierung des ausgewählten Einzelzell-Designs inklusive 3D-Elektrode
- Verfahrenstechnische Implementierung und Adaption der Einzelzelle an die peripheren Anlagenkomponenten

Systemtechnische Umrüstungsarbeiten am Versuchsstand an der Einzel-Zelle

- Umfangreiche Umrüstung des Einzelzellversuchsstandes sowie dessen peripherer Anlagenbestandteile (Rohrleitungssystem, Abdichtungen, Elektrolytpumpe, Heiz- und Rückkühlaggregate) und der sensorischen Ausstattung bis 150 °C

Optimierung des Zellaufbaus hinsichtlich des Abstandes Membran-Elektrode-Flowfield

- Konstruktive Anpassungen zur Optimierung des Zelldesigns in Rückkopplung zu den durchgeführten Messreihen

AP 5: Systemtests Technikum

Wesentliche Ziele des Arbeitspaketes:

Tests verschiedener vorselektierter 3D-Elektroden im Einzel-Zell-Versuchsstand

- Test unter realen Systembedingungen (15 x 24 cm²) im Einzelzellversuchsstand unter Variation der Parameter Druck (max. 30 bar). Temperatur (max. 150 °C) sowie Elektrolytkonzentration (max. 50 %) und des Elektrolyten

Messung der Stromdichte- und Temperaturverteilung über der Elektrodenfläche

- Messung mithilfe der segmentierten Sensorplatte

In-operando-Messung der Gasblasenbildung durch optische Endoskopkamera

- frontale und laterale Untersuchungen

Messung des Spannungsabfalls über der Blasenschicht

- Entwicklung eines Potenziensors zur orts aufgelösten Bestimmung der Spannungsabfälle

Messung des Wirkungsgrads der Einzelzelle

- Bestimmung des Spannungswirkungsgrades und des Faraday'schen Wirkungsgrades

Messdatenauswertung und Korrelation der Messergebnisse zu den Ergebnissen in AP 3

Upscaling auf die Zellfläche und Anpassung des Zelldesigns an den Testelektrolyseur nach dem Test und der Evaluierung

- Upscaling auf eine Zellfläche von 0,56 m²
- Anpassung des Zelldesigns auf Grundlage der optimierten Elektrodengeometrien an den 145 kW-Druckelektrolyseur

Dauertest dieser Elektroden mit simulierten Windprofilen; Bestimmung der Degradation

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

- simulierte Windlastprofile im stationären und dynamischen Betrieb unter Variation der Parameter Druck und Temperatur

AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

Wesentliche Ziele des Arbeitspaketes:

Vergleich verschiedener Fertigungsverfahren sowie Analyse von Material- und Fertigungsaufwand

- Analyse des Materialaufwands auf der Stackebene

Kostenanalyse auf Stack- und Systemebene

- Analyse zu den Kosten des Stackaufbaus

Definition von Kostenzielen unter Berücksichtigung von Degradation und Haltbarkeit der Komponenten

- Abschätzung von Kostenzielen auf Basis der Degradationsuntersuchungen am Einzelzellversuchsstand

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

An der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg (BTU C-S) wurde 2011 mit der Errichtung des Wasserstoff- und Speicherforschungszentrum (H2FZ) am Lehrstuhls Kraftwerkstechnik (KWT) die Basis für die systematische Erforschung der alkalischen Elektrolysetechnologie geschaffen [1]. Damit besitzt die BTU C-S die erforderliche Expertise und ist ausgestattet mit innovativen Prototyp-Versuchsständen zur wissenschaftlichen Untersuchung der elektrischen, elektrochemischen und strömungstechnischen Vorgänge des alkalischen Elektrolyseprozesses. Die Anlagenkonzepte erlauben statischen und dynamischen Betrieb. In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Arbeiten zur Forschung am 60 bar-Druckelektrolyseprototyp realisiert [2, 3]. Insbesondere die Weiterentwicklung der alkalischen Druckelektrolysetechnik im Hinblick auf die direkte Einspeisung stark volatiler Energie aus Wind- und Photovoltaikanlagen standen im Mittelpunkt der Forschungsarbeiten [4, 5]. Am speziell aufgebauten Einzel-Zell-Versuchsstand sind zudem umfangreiche Untersuchungen bezüglich der Elektroden- und Abstandsordnung (Zero-Gap-, Kapillarspaltanordnung oder Minimalabstandskonfiguration) realisierbar [6]. Zusätzlich ist der Versuchsstand mit Messsystemen für die Stromdichte- und Temperaturverteilung der Elektroden, für die Blasenbildung und für verschiedene weitere elektrische Parameter ausgestattet. Weitere Projekterfahrung besteht ebenso auf dem Gebiet der Simulation von Elektrolyseprozessen.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Gegenüber der Planung kam es aus den folgenden Gründen zu mehreren Verzögerungen im Projektablauf:

- Eine längere Erkrankung eines Mitarbeiters sowie mehrere Personalwechsel im Projektverlauf führten zu einer zwischenzeitlichen Unterbesetzung im Projekt.
- Der Beschaffungsprozess gestaltete sich als sehr zeitaufwendig und dauerte deutlich länger als geplant (siehe hierzu die näheren Erläuterungen im Abschnitt II.1.6.3).

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

- In der ersten Coronawelle (ab März 2020) wechselte die BTU in einen Onlinebetrieb und ordnete verpflichtend Homeoffice an. Dadurch verzögerten sich die vorgesehenen systemtechnischen Umrüstungsarbeiten am Versuchstand im AP 4.3.

Als Folge dieser Verzögerungen war die Beantragung mehrerer Projektverlängerungen erforderlich, welche mit dem Projektkoordinator abgesprochen wurden durch den Projektträger genehmigt wurden. Der bei der Projektbeantragung geplante Projektablauf wird in der Tabelle I.3-1 und der nach der letzten Projektverlängerung angepasste Projektablauf in der Tabelle I.3-2 aufgezeigt.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Tabelle I.3-1: Gantt-Chart mit ursprünglich geplanten Projektablauf

	BTU CS 106	Zeitraum																																															
		1. Jahr												2. Jahr												3. Jahr												4. Jahr											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46		
Personenmonate	106																																																
Arbeitspaket 1: Systemtechnische Analyse	4																																																
Aufgabe 1.1 Erstellung eines Anforderungskatalogs für die porösen 3D-Elektroden	2																																																
Aufgabe 1.2 Eingänge Literatur- und Patentrecherche	2																																																
Arbeitspaket 3: 2-Phasen-Strömung	7																																																
Aufgabe 3.1 Anpassung der ZSW <i>in-operando</i> - Testzellen																																																	
Aufgabe 3.2 <i>Ex-situ</i> Charakterisierung der 3D-Elektrodenstrukturen mittels Röntgen-Mikrotomographie und Synchrotron-Holotomographie																																																	
Aufgabe 3.3 <i>In-situ-/In-operando</i> Charakterisierung der Gasentwicklung an den 3D-Elektroden mittels Synchrotron-Radiographie und Videosonden																																																	
Aufgabe 3.4 Beschreibung des Gas- transports mittels Multiskalen Modell; Beschreibung der Zweiphasenströmung																																																	
Aufgabe 3.5 Vergleich zwischen Simulations- und experimentellen Ergebnissen	4																																																
Aufgabe 3.6 Quantifizierung der Mengen und der Verteilung der Gase in Abhängigkeit von Material- und Betriebsparametern	3																																																
Arbeitspaket 4: Zellbau	49																																																
Aufgabe 4.1 Analyse und Bewertung potenzieller Designvorschläge des Einzel-Zell-Versuchsstandes	10																																																
Aufgabe 4.2 Implementierung der neuartigen 3D-Elektroden in den Einzel-Zell-Versuchsstand	12																																																
Aufgabe 4.3 Systemtechnische Uhrüstungsarbeiten am Versuchsstand sowie an der Einzel-Zelle	18																																																
Aufgabe 4.4 Optimierung des Zellaufbaus hinsichtlich des Abstandes Membran-Elektrode-Flow field	9																																																
Arbeitspaket 5: Systemtests Technikum	39																																																
Aufgabe 5.1 Tests verschiedener präqualifizierter 3D-Elektroden im Einzel-Zell-Versuchsstand	5																																																
Aufgabe 5.2 Messung der Stromdichte- und Temperaturverteilung über der Elektrodenfläche	4																																																
Aufgabe 5.3 <i>In-operando</i> -Messung der Gasblasenbildung durch optische Endoskopkamera	4																																																
Aufgabe 5.4 Messung des Spannungsabfalls über der Blasen-schicht	3																																																
Aufgabe 5.5 Messung des Wirkungsgrades der Einzelzelle	2																																																
Aufgabe 5.6 Messdatenauswertung und Korrelation der Messergebnisse zu den Ergebnissen in AP-3	5																																																
Aufgabe 5.7 Nach Test und Evaluierung erfolgt ein Upscaling und Anpassung des Zeldesigns	6																																																
Aufgabe 5.8 Dauertest dieser Elektroden mit simulierten Windprofilen; Bestimmung der Degradation	10																																																
Arbeitspaket 6: Wissensch., technische, ökonom. Bewertung	3																																																
Aufgabe 6.1 Analyse von Material- und Fertigungsaufwand Vergleich verschiedener Fertigungsverfahren	1																																																
Aufgabe 6.2 Kostenanalyse auf Stack- und Systemebene	1																																																
Aufgabe 6.3 Definition von Kostenzielen unter Berücksichtigung von Degradation und Haltbarkeit der Komponenten	1																																																
Arbeitspaket 7: Projektmanagement	4																																																
Aufgabe 7.1 Durchführung von Projekt-treffen, Telefonkonferenzen, Verfassen Projektberichte	1																																																
Aufgabe 7.2 Verwertung der Projekt-ergebnisse und Öffentlichkeitsarbeit	2																																																
Aufgabe 7.3 Verwaltung des Projekts	1																																																
Projektberichte																																																	
Meilenstein 1: Optimale 3D-Elektrodenstruktur																																																	
Meilenstein 2: Optimierter Zellaufbau																																																	
Workshop																																																	

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

werden mehrere Zellen in Reihe geschaltet, um einen Elektrolysezellenstapel zu bilden. Die Verschaltung der einzelnen Elektrolysezellen zu einem Zellstapel kann entweder parallel (unipolarer Elektrolyseur) oder als Reihenschaltung benachbarter Einzelzellen (bipolarer Elektrolyseur) erfolgen. Die Betriebsbedingungen der erweiterten AWE liegen oberhalb derer in der klassischen AWE und sich wie folgt zusammenfassen [7–9]:

- Ein alkalischer Elektrolyseur wird
 - mit einem Elektrolyten aus 25 bis 40 Gewichtsprozent (Gew.-%) Kalilauge (KOH)
 - bei bescheidenen Arbeitstemperaturen zwischen 40 °C und 90 °C und
 - einem Systemdruck von bis zu 30 bar betrieben, wobei vor 2000 nur wenige Elektrolyseure unter Druck arbeiteten (Der Lurgi-Elektrolyseur, der mit 3 MPa arbeitet, war und ist der fortschrittlichste in dieser Kategorie).
- Die Spannungen der Einzelzellen liegen zwischen 1,85 V und 2,20 V.
- Es werden dabei relativ geringer Stromdichte von 0,1 bis 0,3 A/cm² erreicht.

Verschiedene Studien wurden durchgeführt, um den Prozess der AWE zu verbessern [7–10]. Die Studien konzentrierten sich auf die Verbesserungen, die an den Komponenten der Elektrolysezelle erzielt werden können sowie auf die allgemeine Änderung der Zellkonstruktion. Die Anode, die Kathode und das Diaphragma waren die untersuchten Komponenten, aber auch die verwendeten Materialien, die Art des Elektrolyten und die Betriebsbedingungen wurden behandelt. Nach Wendt und Imarisio (1988) [9] wurden im Laufe dieser Untersuchungen drei Hauptlinien für die Entwicklung fortschrittlicher alkalischer Elektrolyseure ermittelt:

1. niedrige Temperatur (70° bis 90 °C), niedrige Stromdichte (0,1 bis 0,3 A/cm²)
2. moderate Temperatur (< 120 °C), hohe Stromdichte (bis zu 1 A/cm²), mittlerer Druck (5-10 bar)
3. mittlere Temperatur (120-160 °C), hohe Stromdichte (1 bis 2 A/cm²), mäßig hoher Druck (30 bar)

In den experimentellen Studien von Appleby et al. (1978) [10], Fischer et al. (1980) [7] und Bailleux et al. (1981) [8] werden unterschiedliche Testbedingungen und Zellperformance berichtet. In der Arbeit von Appleby et al. (1978) [10] wurden Stromdichten von 400 mA/cm² bei 1,56 V mit 25 Gew.-% KOH, 30 bar und 100 °C erreicht. Höhere Stromdichten von 1.000 bis 1.500 mA/cm² wurden von Fischer et al. (1980) [7] durch den Einsatz eines hochkonzentrierteren Elektrolyten von 40 bis 50 Gew.-% KOH, bei erhöhten Temperaturen von 120 bis 200 °C und einem Systemdruck von 20 bis 60 bar erzielt. Bailleux et al. (1981) [8] gaben eine höhere Zellspannung von 2,0 bis 2,3 V bei 1000 mA/cm² an. Alle Autoren stellten fest, dass sich die Leistung mit erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck verbesserte. Die Vorteile des Betriebs einer elektrolytischen Zelle bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck lagen in einem Anstieg der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und einer Erhöhung der Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen an den Elektrodenoberflächen. Außerdem nimmt das reversible Zellpotenzial für die Abtrennung von Wasserstoff aus dem Wassermolekül thermodynamisch mit steigender Temperatur ab [11].

2000 bis 2016

Die vielversprechende Forschung wurde einige Jahrzehnte lang pausiert, weil der wirtschaftliche Nutzen nicht nachgewiesen werden konnte. Dennoch hat sie sich als potenziell attraktive Technologie in kleinem Maßstab (Anlagen bis zu 100 kW) erwiesen. Damit die AWE zu einem wettbewerbsfähigeren und effizienteren Verfahren werden kann, müssen nach Ansicht der Autoren alle Ursachen für Energieverluste vermieden und gleichzeitig die Gesamtkosten der Anlagen gesenkt werden. Im Einzelnen lauteten die Hauptziele [9]:

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

- Die Zellenspannung sollte, so weit wie möglich, gesenkt werden, um die Kosten für die elektrische Leistung zu minimieren, da diese im Allgemeinen den Hauptbestandteil der Wasserstoffproduktionskosten darstellt.
- Die Stromdichte sollte gegenüber konventionellen Elektrolyseuren erhöht werden, um die Investitionskosten proportional zu senken (ungefähr proportional zur Gesamtfläche der Elektroden).

Ende des ersten Jahrzehnts des Jahres 2000 gewann die erweiterte AWE zur H₂-Erzeugung erneut wissenschaftliche Aufmerksamkeit. Bemerkenswerte neuere Studien, die sich mit der Verbesserung von AWE-Prozessen befassen, haben sich auf die Verwendung fortschrittlicher Anodenmaterialien in Elektrolyseuren konzentriert, um die Elektrodenpolarisation zu verringern und dadurch den elektrischen Gesamtwirkungsgrad zu erhöhen. Die meisten großtechnischen Elektrolyseure sind alkalisch und verwenden Elektroden auf Basis von Nickel (Ni) [11]. In der Arbeit von Ganley (2009) [11] wurde ein fortschrittlicher alkalischer Elektrolyseur bei verschiedenen Temperaturen (35 bis 400 °C), bei Umgebungsdruck und erhöhtem Druck (87 bar) sowie bei einer festen Stromdichte von 200 mA/cm² betrieben. Die größte Verringerung des Aktivierungspotentials wurde bei 350°C erreicht und entsprach 400 mV. Bei Pletcher et al. (2012) fiel die Überspannung bei einer Temperatur von 60 °C und einer Stromdichte von 100 mA/cm² um ca. 50 mV. Bei 100 mA/cm² lag die Zellspannung bei 60 °C bei 1,55 V und bei 84 °C bei 1,45 V. Allebrod et al. (2013, 2014) [12, 13] berichteten von Elektrolysezellen, die bei Temperaturen von bis zu 250 °C und 42 bar arbeiteten und damit Stromdichten von 1,0 A/cm² bei 1,5 V und 2,0 A/cm² bei 1,75 V erreichten.

Die wichtigsten Kenndaten von kommerziellen Wasserelektrolyseuren werden in der Tabelle I.4-1 für die zwei Hauptwasserelektrolysetechnologien gegenübergestellt, indem die AWE mit der sauren Protonenaustauschmembranwasserelektrolyse (PEMWE) verglichen werden. Die "konventionellen" alkalischen Elektrolyseure arbeiten in der Regel mit Zellpotenzialen nahe 2,0 V bei Stromdichten von bis zu 300 mA/cm² mit einem Systemwirkungsgrad von nahezu 60 % und nachgewiesenen Lebensdauern von über 10 Jahren und in einigen Fällen von mehr als 20 Jahren. Die letzte Spalte in der Tabelle I.4-1 enthält konservative Schätzungen für die Spezifikationen einer fortschrittlichen alkalischen Elektrolysezelle. Diese Zahlen können erheblich verbessert werden, insbesondere durch eine optimale Kombination modifizierter Katalysatoren mit den Gasdiffusionselektroden, wodurch der Leistungsunterschied zwischen PEM- und alkalischen Elektrolyseuren verringert oder ganz beseitigt werden könnte [14].

Tabelle I.4-1: Vergleich von Wasserelektrolyseurtechnologien [14, 15]

	klassische AWE	PEMWE	erweiterte AWE
Zellspannung [V]	~2V	1,8V	<1,8V
Systemenergieverbrauch [kWh _{system} /Nm ³ _{H₂}]	~5,0	4,3	<4,4
Stromdichte [mA/cm ²]	>100	>1000	>500
Lebensdauer [Jahre]	>10	~5	>10
Investitionskosten [\$/kW]	>700	400	?

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Projektpartner im Verbundvorhaben waren das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM), das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Ulm (ZSW) und die Technische Universität Berlin (TUB). Die 3D-Elektroden, die im AP 3.5 und 3.6 sowie im AP 5.1 bis 5.5 im errichteten Versuchsstand zu untersuchen waren sowie die im AP 5.7 für den 145 kW-Druckelektrolyseur aufzuskalierenden 3D-Elektroden, welche dann im AP 5.8 zu testen waren, wurden vom IFAM hergestellt und geliefert. Darüber hinaus fertigte das ZSW verschiedene 2D-Anoden, welche im Rahmen der AP 5.1 bis 5.5 im errichteten Versuchsstand evaluiert wurden. Mit dem IFAM und ZSW wurde sich umfangreich zu Fragen der Elektrodenfertigung ausgetauscht und der Ablauf der geplanten Experimente besprochen.

II. Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

II.1.1.1 AP 1.1 Erstellung eines Anforderungskatalogs für die porösen 3D-Elektroden

II.1.1.1.1 Nutzer und Nutzung

Im Rahmen des vorliegenden Anforderungskataloges werden nur die Lasten, also die Anforderungen und ihre Grenzen definiert. Strikte Umsetzungsvorgaben und Problemlösungen im Sinne des Projektablaufes sind nicht Bestandteil dieses Katalogs. Ersteller des Kataloges sind die zuständigen Projektbearbeiter. Der Nutzer definiert sich in diesem Zusammenhang als die Projektbearbeiter und die zuständigen Kontrollgremien (Mitarbeiter bzw. beauftragte Personen des Fördermittelgebers).

Der Anforderungskatalog ordnet für den Nutzer die Anforderungen an das zu erstellende und zu untersuchende System im Hinblick auf die Projektziele ein. Damit wird die Abgrenzung zwischen den Anforderungen und den Zielen vorgenommen. Weiterhin wird für den Nutzer klarer, ob alle Anforderungen im Rahmen des Projektes vollständig realisierbar sind. Weiterhin lassen sich auf diese Art leichter einzelne Kompetenzbereiche erkennen und entsprechend in der Aufgabenverteilung der Projektbearbeiter berücksichtigen bzw. müssen in externen Aufträgen bearbeitet werden.

II.1.1.1.2 Definition von Kategorien und deren Anforderungen

In den folgenden Tabellen (Tabelle II.1-1, Tabelle II.1-2, Tabelle II.1-3, Tabelle II.1-4, Tabelle II.1-5 und Tabelle II.1-6) wurden die Anforderungen aufgelistet, durch die das angestrebte Projektziel erreicht werden soll. Diese wurden Kategorien zugeordnet und die Priorität der jeweiligen Anforderung wurde entsprechend der nachfolgenden drei Gruppen festgelegt:

- HP = Hohe Priorität
- MP = Mittlere Priorität
- NP = Niedrige Priorität

Tabelle II.1-1: Anforderungskatalog Elektroden und ausgewählte Zellkomponenten

Kategorie	Anforderung	Priorität
Elektroden	aktive Fläche von 240 mm x 150 mm	MP
	Dicke >1,5 mm	MP
	Befestigung an Flowfieldplatte mittels Mikroschrauben M1,6 (DIN 965), evtl. mit Unterlegscheiben A1,7 (DIN 125)	MP
	benötigter Bohrungs-Ø: 1,7 mm/Loch	MP
	Unterlegscheiben Außen-Ø: 4mm	MP
	inaktive Fläche/Loch: 12,6 mm ² (entspricht 4 mm Ø/Loch)	MP
	Anzahl möglicher Löcher bzw. Befestigungsstellen: 38	MP
	Mindestzahl benötigter Befestigungsstellen: 20	MP
	Kontaktierung mittels Mikroschrauben auf Stegen der Flowfieldplatte	HP

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

Kategorie	Anforderung	Priorität
	hohe Porosität zur Ableitung der Gase	MP
	Porengröße von 580 - 1200 µm	MP
	chemisch und physikalische Beständigkeit im Einsatzbereich (deionisiertes Wasser (DI Wasser), Lauge, Temperaturbereich)	HP
	mechanische Stabilität	HP
	niedrige Kosten	NP
Flowfieldplatten	Transport der Edukte zur Reaktionsstelle und Abtransport der Produkte	HP
	möglichst gleichmäßige Verteilung des Druckabfalls über der Membran	HP
	Abfuhr von Überschusswärme	HP
	genügend große Kontaktfläche mit der Elektrode	MP
	gleichmäßige Durchströmung aller Zellkanäle	MP
	Löcher für Bolzen	HP
	niedrige Kosten	NP
Endplatten	Abfuhr von Überschusswärme	HP
	rostfrei/korrosionsbeständig	HP
	Druckfestigkeit	HP
	Stromzuführung mittels abnehmbarer Kupferschienen	HP
	Befestigungsmöglichkeit an der Zelle mittels elektrisch nichtleitender Stangen	MP
	Löcher für Bolzen	HP
	niedrige Kosten	NP

Einige der Anforderungen sind dem experimentellen und akademischen Charakter des Forschungsprojektes geschuldet. Eine komponentenübergreifende hohe Priorität liegt in der zielgerichteten Verwendung von verfügbaren Normteilen, um eine erleichterte Beschaffung sowie eine spätere Kommerzialisierung zu ermöglichen.

Tabelle II.1-2: Anforderungskatalog des einzusetzenden Elektrolyten (elektrochemische Eigenschaften)

Kategorie	Anforderung	Priorität
Zelle und Peripherie Komponenten	Beständigkeit gegenüber Laugen bis 30 Gew.-%	HP
	rostfrei/korrosionsbeständig	HP
Vorratsbehälter KOH	Beständigkeit gegenüber KOH	HP
	Behälter zum Auffangen der KOH bei Entleerung der Anlage vorsehen	MP
Umwälzpumpe	Eignung der Fördertechnik für den Transport von flüssigen Medien mit temperaturbedingter Schwankung in der Viskosität und den gelösten Gasen	HP
	externe Ansteuerung über Leittechnik	MP
	Anpassungsmöglichkeit zur Vor-Ort- bzw. externen Ansteuerung	HP
	stufenlose Anpassung der Umwälzleistung	HP

Tabelle II.1-3: Anforderungskatalog Systemtemperaturen

Kategorie	Anforderung	Priorität
Thermostat	Herstellen optimaler Temperaturbedingungen	MP
	regelbar in einem weiten Temperaturbereich	MP
	ausreichende Kühl- bzw. Heizleistung	HP
	Auswahl des geeigneten Arbeitsmittels	HP

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

Kategorie	Anforderung	Priorität
Außenkühleinheit	Versorgung des Gaskühlers mit Kälteleistung	MP
	Versorgung des Elektrolytkühlers mit Kälteleistung	MP
Wärmetauscher	Rückkühlen von Prozesswärme	HP
	Beständigkeit gegenüber DI Wasser sowie KOH bis zu 30 Gew.-%	HP
	Eingänge für Elektrolyt und Kühlmittel	HP
Gaskühler Wasserstoff	Abkühlung der Gase zum Auskondensieren von Flüssigkeitsanteilen in der Gasphase	HP
	Beständigkeit gegenüber DI Wasser sowie KOH bis zu 30 Gew.-%	HP
	Eingänge für Produktgas und Kühlmittel	HP
Gaskühler Sauerstoff	Abkühlung der Gase zum Auskondensieren von Flüssigkeitsanteilen in der Gasphase	HP
	Beständigkeit gegenüber DI Wasser sowie KOH bis zu 30 Gew.-%	HP
	geeignetes Material für Kontakt mit Drucksauerstoff	HP
	Eingänge für Produktgas und Kühlmittel	HP
Messstellen	Temperatur Elektrolyt vor Zelle	HP
Prozessparameter	Temperatur Elektrolyt nach Zelle	HP
	Temperatur Prozessgas	HP
	Temperatur Kühlkreislauf	MP

Tabelle II.1-4: Anforderungskatalog Betriebsdrücke und relevanter Sicherheitstechnik

Kategorie	Anforderung	Priorität
Ventile	Regelventil Wasserstoff (Druckabbau)	HP
	Regelventil Sauerstoff (Druckabbau)	HP
	Nadelventil Wasserstoff (Druckabbau)	HP
	Nadelventil Sauerstoff (Druckabbau)	HP
	Sicherheitsventile	HP
	automatische Entlüftungsventile	HP
	Kugelhähne	HP
Wärmetauscher/ Gasseparatoren	Druckfestigkeit	HP
	geeignetes Material für Kontakt mit Drucksauerstoff	HP
Messstellen	Druck Produktgase	HP
Prozessparameter	Druck Stickstoffleitung	MP
Innere Sicherheit	Detektion von Druckabfällen durch Drucksensoren	HP
	Sicherheitsventile (Überdruck)	HP
	Klassifikation der Ausrüstung nach der ATEX-Richtlinie (nur in einigen Bereichen!)	HP
	Beständigkeit der eingesetzten Materialien gegenüber chemischen, thermischen Einflüssen und Druckeinflüssen	HP
Äußere Sicherheit	Detektion von Gasaustritten	HP
Organisatorische Sicherheit	Explosionsschutzdokumente	HP
	Gefährdungsbeurteilungen	HP
	regelmäßige Prüfungen (Druckgeräte, Explosionsschutz, elektrische Geräte, Funktionsprüfungen, ...)	HP
	geprüftes Sicherheitskonzept	HP

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

Da der Betriebsparameter Druck eine sicherheitsrelevante Größe ist, wurden in der Tabelle II.1-4 weitere Anforderungen aufgelistet, die für die Entwicklung des Sicherheitskonzeptes erforderlich waren.

Um das Messregime für die Systemtests festzulegen, mussten zuerst die Messgrößen und die Messbereiche definiert werden, die von Interesse sind (siehe Tabelle II.1-5). Die Messgrößen lassen sich dabei in zwei Kategorien unterteilen: in situ und ex situ änderbar. Auf Basis des Entwurfs der Versuchsmatrix konnten die dafür erforderlichen Messstellen identifiziert werden, welche in der Tabelle II.1-6 mit den zugehörigen Anforderungen aufgelistet sind.

Tabelle II.1-5: Festlegung Messgrößen und Messbereiche für die Systemtests (Entwurf der Versuchsmatrix)

Variable	Messbereich	Kategorie
Temperatur	60; 75; 90; 110; 130; 150 °C	in-situ
Abstand zwischen Elektrode-Membran	Polyetheretherketon (PEEK)-Rahmen von 1; 3; 8 mm	ex-situ
Abstand zwischen Elektrode-Flowfield	PEEK-Rahmen von 1; 3; 8 mm kombinieren	ex-situ
Druck	3,5; 5; 10; 15; 20; 25 bar	in-situ
Membran	diverse Dicke und Zusammensetzung	ex-situ
Elektrodenlagerung	DI Wasser; Exsikkator (Silicagel); "frisch" geliefert	ex-situ
Porengröße der Elektroden	Porengröße: 580 - 1200 µm, ansteigende Porengröße	ex-situ
Flowfieldtiefe	diverse Kanaltiefen zwischen 2,25 mm und 31,5 mm	ex-situ
Strömungsgeschwindigkeit	0 - 4 l/min	in-situ

Tabelle II.1-6: Festlegung des Messregimes für die Systemtests

Kategorie	Anforderung	Priorität
Temperatur	Messbereich 5 - 150 °C	HP
	Betriebsdruck 0 - 30 barü	HP
	Beständigkeit gegenüber DI Wasser sowie KOH bis zu 30 Gew.-%	HP
	Anbindung in Rohrleitung mittels T-Stück	MP
	Zertifizierung nach ATEX Zone 1	MP
Druck	Messbereich 0 - 30 barü	HP
	Betriebstemperatur 5 - 150 °C	HP
	Beständigkeit gegenüber DI Wasser sowie KOH bis zu 30 Gew.-%	HP
	Anbindung mittels Kühlelement	MP
	Zertifizierung nach ATEX Zone 1	MP
Gasqualität	Messung der Konzentration von H ₂ in O ₂	HP
	Messung der Konzentration von O ₂ in H ₂	HP
	Betriebstemperatur 5 - 40 °C	MP
	Zertifizierung nach ATEX Zone 1	MP
Spannung	integrierte Messstelle am Netzteil (Soll-Messbereich 0 ... 10 V)	HP
	Messstelle an der Zelle (ohne Einfluss des Kabelwiderstands mit Soll-Messbereich 0 ... 10 V)	HP
Stromstärke	integrierte Messstelle am Netzteil (Soll-Messbereich 0 ... 1.000 A)	HP
Stromdichte-/ Temperaturverteilung	Messbereich Stromdichte 0 - 20 kA/m ²	HP
	Messbereich Temperatur 5 - 150 °C	HP
	hochauflösende Sensorplatte mit kalibrierten Elektroniken	MP
Zweiphasenströmung	Kamera montierbar auf Endoskopsonde	HP
	Betriebstemperatur 5 - 150 °C	HP

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

Kategorie	Anforderung	Priorität
	Betriebsdruck 0 - 30 barü	HP
	Auflösung mindestens 1.600 x 1.200	MP
	Bildfrequenz mindestens 30 fps	MP

II.1.1.2 AP 1.2 Eingängige Literatur- und Patentrecherche

II.1.1.2.1 Konzepte Elektrodendesign

In der Literatur sind unterschiedliche Elektrodendesignkonzepte zu finden. Die nachfolgenden Ausführungen konzentrieren sich daher einerseits auf Substrat- und Katalysatorwerkstoffe und andererseits auf die Struktur der Elektroden.

II.1.1.2.1.1 Substrat und Katalysatorwerkstoffe

Die Verwendung von Materialien wie Platin (Pt) und seinen Legierungen wie Ir_xRu_y ermöglicht die Herstellung von sehr aktiven Elektroden, insbesondere für die elektrokatalytische Erleichterung der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) an der Kathode [16]. Allerdings begrenzen der hohe Preis und die Seltenheit dieser Materialien ihre weitere Kommerzialisierung stark, weswegen viele Forschungsanstrengungen in Richtung alternativer Pt-freier Elektrodensysteme unternommen wurden [17]. Der größte Vorteil der AWE gegenüber der säurebasierten PEMWE besteht darin, dass man auf korrosionsbeständige, aber teure Edelmetalle wie Pt und Iridium (Ir) als Elektrodenmaterialien verzichten kann und stattdessen vergleichsweise billigere Werkstoffe, wie Ni- oder Eisen (Fe)-Basislegierungen, einsetzen kann. Kohlenstoffreicher Stahl (high carbon steel (HCS) - 0,82 Gew.-% C), Edelstahl 304 (stainless steel (SS) - 0,76 Gew.-% C), kohlenstoffarmer Stahl 316L (low carbon steel - 0,59 Gew.-% C) sowie Graphit sind weitere Werkstoffe, die sich aufgrund ihrer geringeren Kosten und ihrer allgemeinen, industriellen Anwendung als sehr attraktive Elektrodensubstratvarianten erweisen. Stahlelektroden stellen die billigste Wahl für Kathoden und Anoden dar. Sie sind jedoch hauptsächlich für die Anwendung in schwach alkalischen Lösungen geeignet [18]. Allebrod et al. (2014) [13] haben auch Elektroden für die Kathodenseite untersucht, die aus Inconel-Schaum bestanden.

Das Elektrodenmaterial dient selbst bis zu einem gewissen Grad als Katalysator und kann die Aktivierungsenergie der elektrochemischen Reaktion beeinflussen. Man könnte daher eine weitere Oberflächenbearbeitung vermeiden. Allerdings wird beim Elektrodendesign immer zusätzlich eine stabilere und aktivere Dotierung oder Beschichtung vorgenommen. Elektrokatalysatoren (und Elektrodenmaterial) können die elektrokatalytische Wirkung der Elektrode auf zwei verschiedene Arten beeinflussen, wobei beide eine Verringerung des Aktivierungsüberpotentials bei hohen Stromdichten ermöglichen [19]:

- Alle Reaktionsmechanismen an der Elektrode bleiben unverändert, die Gesamtreaktion läuft aber schneller ab oder
- die Gesamtreaktion an der Elektrode wird durch die Schaffung neuer Reaktionspfade beschleunigt.

Die Art der Elektrode (Kathode oder Anode) spielt bei der Auswahl des geeigneten Beschichtungsmaterials eine entscheidende Rolle, obwohl es Alternativen gibt, die für beide Seiten geeignet sind. Fe-, Ni-, Cobalt (Co)-Basislegierungen sind einige Optionen, die in großem Umfang untersucht bzw. umgesetzt wurden. Gleichzeitig werden verschiedene Methoden benutzt, um den gewünschten Beschichtungseffekt zu realisieren.

Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

RuO₂ weist die höchste katalytische Aktivität bzw. die niedrigste anodische Überspannung auf, ist aber in Laugenlösungen nicht stabil und löst sich auf. Co- und Fe-oxidhaltige Beschichtungen sind ebenfalls in der Lage, die anodische Sauerstoffentwicklung sehr effektiv zu katalysieren [20]. Mit Kobaltoxid beschichtete Elektroden stehen allerdings vor dem gleichen Problem wie RuO₂ und müssen vor der Auflösung geschützt werden. Durch die Verwendung einer Fe-Co-Oxid-Mischbeschichtung lassen sich vergleichsweise wesentlich stabilere Elektroden herstellen, die gegenüber FeO₂ auch eine bessere katalytische Aktivität aufweisen [19]. Abdel et al. (2002) [21] konnten sogar durch die Bildung von Nickeltrioxid, mittels Zugabe von Fe zu Mn-Mo-Oxiden, die Effizienz und Stabilität der Anodenelektroden verbessern. Spinell-Kobaltit-Oxide sind hauptsächlich als Elektrokatalysatoren für die OER untersucht worden [22]. Co₃O₄ und Spinelloxide auf Co-Basis sind als einer der besten Elektrokatalysatoren für die OER in alkalischen Medien dokumentiert und werden erfolgreich in Kombination mit Elektroden aus Ni-Substrat eingesetzt [13].

In der Tabelle II.1-7 sind verschiedene Elektrokatalysatoren aufgelistet, die sich für die Reduzierung der anodischen Überspannung in der industriellen AWE als geeignet erwiesen haben [16, 17].

Tabelle II.1-7: Katalysatoren für die Anode und ihre Herstellungsverfahren [16]

Zusammensetzung	Herstellungsverfahren
Ni + Spinellart Co ₃ O ₄	Thermolyse (thermo-decomposition)
Ni + La dotiertes Co ₃ O ₄	Thermolyse (thermo-decomposition)
MnO _x modifizierter Au	galvanische Abscheidung (electro-deposition)
Li 10% dotiertes Co ₃ O ₄	Sprühpyrolyse (spray pyrolysis)
Ni	
La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	Sprühsinter (spray sinter)
Ni _{0.2} Co _{0.8} LaO ₃	Plasmastrahlspritzen (plasma jet projection)

Katalysatoren für die HER

Für die Wasserstoffentwicklungselektrode sind folgende Katalysatorbeschichtungen am besten geeignet:

- Nickelsulfide (NiS_x)
- Raney-Nickel (RaNi)
- Ni-Legierungen mit Mo-Anteil
- oxidische Beschichtungen mit Pt-Metalloxiden
- dotiertes Nickeloxid

Am häufigsten werden für die Anwendung in alkalischen Medien NiS_x und RaNi aufgrund ihrer relativ niedrigen Kosten verwendet. Die katalytische Aktivität der verschiedenen NiS_x-Phasen steigt mit ihrem Schwefelgehalt. Allerdings können NiS_x-beschichtete Elektroden in drucklosen Elektrolyseuren nur bei relativ moderaten Temperaturen (bis 80 °C) verwendet werden, da es zur Spannungsrisskorrosion der Stahlkomponenten des Elektrolyseurs kommen kann [19].

Zhang et al. (2017) [17] differenzieren zwischen zwei Methoden zur Verbesserung der HER-Aktivität:

- Auf der einen Seite kann durch das Legierungsverfahren eine Verbesserung der intrinsischen, elektrokatalytischen Aktivität erreicht werden. Viele Ni-Legierungen wurden in

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

diesem Zusammenhang untersucht, unter anderem Ni-Cu, Ni-Se, Ni-P, Fe-P, Ni-Mo, Ni-Sn, Ni-S usw. Elektroden aus binärer Ni-S-Legierung, insbesondere aus der Ni₃S₂-Phase mit starker Adsorption von Wasserstoff in der Ni-Matrix, weisen dabei eine sehr gute intrinsische Aktivität auf.

- Die Verbesserung der elektrochemisch aktiven Oberfläche stellt auf der anderen Seite die andere Strategie zur Verbesserung der HER-Aktivität dar. Dieses kann üblicherweise durch die Template-Synthesemethode erreicht werden (z.B. Zeolith-Template, anodisches Aluminiumoxid und organisches Partikel-Template).

Eine ähnliche Differenzierung zwischen Verbesserungsstrategien bzw. Katalysatoren für die Anode haben auch Bodner et al. (2015) [23] gemacht. Die Unterteilung lautet in diesem Fall wie folgt, wobei sich die Gruppen nicht klar voneinander trennen lassen:

1. Metalle mit verbesserter Mikrostruktur und Oberfläche (Ni-Substrat und Beschichtung mit Co, Al oder Fe und Einbindung von zusätzlichen Elementen wie S)
2. Metalllegierungen (Auswahl nach H₂-Bindungsstärke gemäß Vulkandiagramm, z.B. Ni-Mo, Co-Mo, Ni-Cr, oder Ni-W)
3. Wasserstoffspeicherlegierungen (H₂ wird absorbiert und bei Bedarf freigesetzt)

In der Tabelle II.1-8 sind verschiedene Elektrokatalysatoren aufgelistet, die sich für die Reduzierung der kathodischen Überspannung in der industriellen AWE als geeignet erwiesen haben [16]. Eine ausführliche Übersicht von erforschten, kathodischen Katalysatoren wurde auch von Bodner et al. (2015) [23] erstellt, welche in der Tabelle II.1-9 dargestellt ist.

Tabelle II.1-8: Katalysatoren für die Kathode und ihre Herstellungsverfahren [16]

Zusammensetzung	Herstellungsverfahren
Ni-Fe-Mo-Zn	Co-Abscheidung (Co-deposition)
Ni-S-Co	galvanische Abscheidung (electro-deposition)
Ni _{50%} -Zn	galvanische Abscheidung (electro-deposition)
MnNi _{3,6} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,27}	Lichtbogenschmelzen
Ti ₂ Ni	Lichtbogenschmelzen
Ni _{50%} Al	Schmelzen
Ni _{75%} Mo _{25%}	Co-Abscheidung (Co-deposition)
Ni _{80%} Fe _{18%}	Co-Abscheidung (Co-deposition)
Ni _{73%} W _{25%}	Co-Abscheidung (Co-deposition)
Ni _{60%} Zn _{40%}	Co-Abscheidung (Co-deposition)
Ni _{90%} Cr _{10%}	Co-Abscheidung (Co-deposition)
Ni-Fe-Mo-Zn	Co-Abscheidung (Co-deposition)

Tabelle II.1-9: Katalysatoren für die Kathode (mit/ ohne Ni) [23]

Ni enthaltene Katalysatoren
Ni ₁ Co ₉ /C
Poliertes Ni
RaNi
Ni-Cr Raney
Ni ₆₄ W ₃₆
Mischmetall Ni _{3,3} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,27} auf Ni-Schaum-Substrat mit Ni-Mo Beschichtung
LaNi _{4,9} Si _{0,1} auf Ni-Schaumsubstrat mit Ni-Mo Beschichtung

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

Ni enthaltene Katalysatoren
Ti ₂ Ni auf Ni-Schaumsubstrat mit Ni-Mo Beschichtung
Ni ₆₀ Mo ₄₀ mechanisch legiert
Ni-S galvanisch abgeschieden
Ni-(Ebonex-Ru)
Ni-Sn als Legierungsbeschichtung auf Ni-Netz
Ni-S-Co galvanisch abgeschieden
Ni ₃ Al
Ni ₃ Al-Mo
Ni-S-Mn als amorphe Legierung
Ni ₈₁ P ₁₆ C ₃
Ni ₆₂ Fe ₃₅ C ₃
Ni-Co galvanisch abgeschieden
Katalysatoren ohne Ni
Pt/C als Dünnschicht
Co/C
Fe ₉₄ P ₄ Ce ₂
Fe-Mo
Pd/Au

II.1.1.2.1.2 Elektrodenstrukturen

Die gebräuchlichste Art von Elektroden, die in industriellen Elektrolyseuren verwendet werden, sind die plattenförmigen Elektroden. Die Platten sind lediglich eine rechteckige oder kreisförmige Platte aus dem gewählten Material (in der Regel Ni oder Edelstahl). Die Dicke der Bleche kann zwischen 0,34 mm und 3 mm variieren. Um eine Oberfläche mit erhöhten Wirkzentren zu schaffen, können diese Bleche mit Schleifmitteln aufgeraut werden [24]. Die Platten können auch halb gefaltet oder wellenförmig gestaltet werden, um die Interphasenoberfläche zu vergrößern. Es gibt auch lamellenartige bzw. schlitzförmige Konstruktionen, wie links in der Abbildung II.1.1-1 dargestellt. Diese haben den Vorteil, dass die erzeugten Blasen auf der Rückseite der Elektrode austreten können, wodurch der Widerstand verringert wird, den die Blasen dem Ionenfluss entgegensetzen [25].

Eine Variante, die das Blasenmanagement erleichtert, ist die Verwendung von perforierten Elektroden mit konusförmigen Löchern, welche rechts in der Abbildung II.1.1-1 illustriert sind. Dabei liegt der kleine Teil des Konus auf der dem Separator zugewandten Seite (Vorderseite) der Elektrode und der große Teil auf der Rückseite. Diese Löcher sollen dazu beitragen, die Blasen schnell zu entfernen, insbesondere bei Zellen, bei denen die Elektroden sehr nahe beieinanderliegen oder sogar in Kontakt mit dem Diaphragma sind, wie bei den Zero-Gap-Designs. Der Durchmesser solcher Bohrungen ist jedoch nicht zufällig. Er muss das Ausströmen der Blasen ermöglichen. Wenn die Löcher zu klein sind, könnten die Blasen verstopfen. Die durchschnittliche Größe der Blasen beträgt für Wasserstoff 0,1 mm und für Sauerstoff 0,7 mm bei 90 °C und 1 atm [25]. Die Löcher müssen also größer sein als die genannten Durchschnittsdurchmesser. Schalenbach et al. (2016) [26] berichteten zum Beispiel über einen Durchmesser von 1,6 mm, wobei die resultierende, offene Fläche der Platte etwa 66 % und die Dicke der Platte 0,340 mm betrug.

Zahlreiche Forschungsarbeiten berichteten über die Verwendung von Netzelektroden, wobei die Eigenschaften des verwendeten Metallnetzes in vielen Fällen nicht näher beschrieben

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

wurden. In einigen Referenzen wurden sie auch als "Metallgewebe" bezeichnet [27]. Man unterscheidet zwischen zwei Haupttypen:

- das Streckmetall und
- das Netz

Sie sind in der Abbildung II.1.1-2 dargestellt [28].

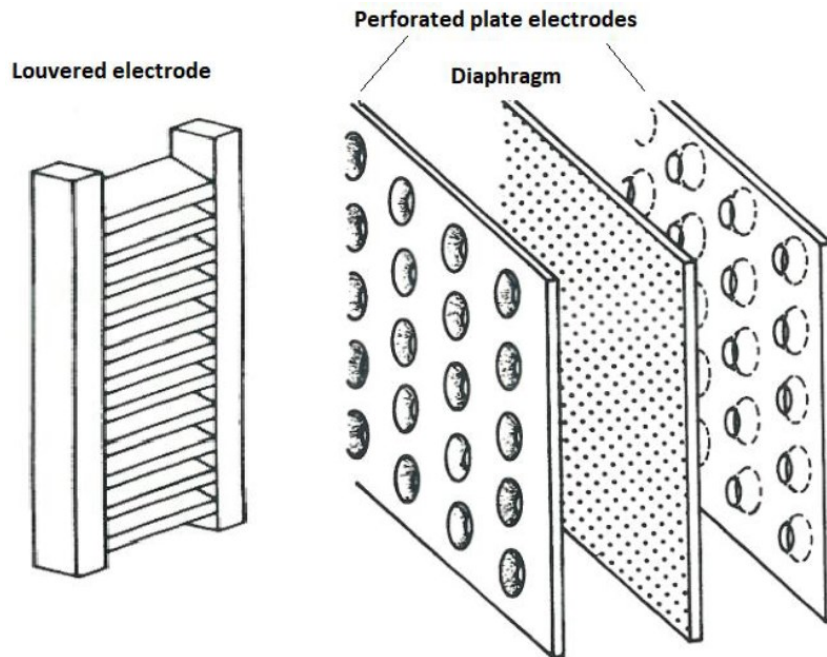


Abbildung II.1.1-1: Lamellenförmige und perforierte Plattenelektroden [25]

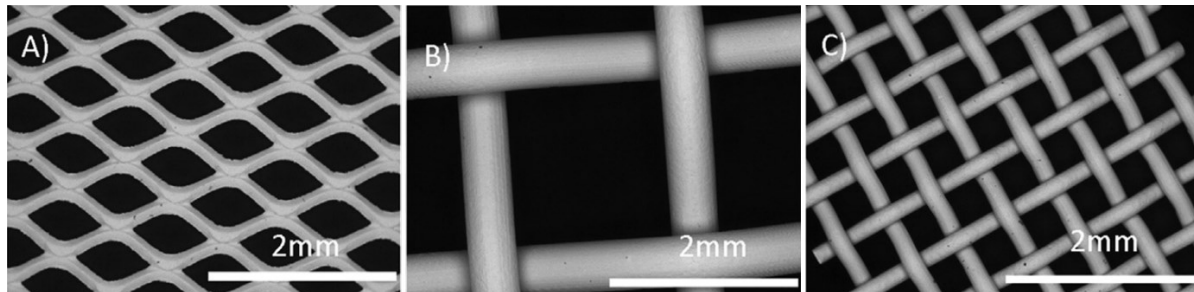


Abbildung II.1.1-2: Strukturen von Netzelektroden:

A) Streckmetall, B) grobmaschiges Drahtnetz und C) feinmaschiges Drahtnetz [28]

Das Streckmetall wird aus einem massiven Metallblech hergestellt, das gleichzeitig in entgegengesetzte Richtungen geschlitzt und gestreckt wird, wodurch ein rautenförmiges Maschenbild entsteht. Bei dieser Methode geht kein Material verloren. Der zweite Typ ist das Netz aus gewebten Drähten, die über- und untereinander verlegt werden, wodurch sie sich selbst ohne weitere Bearbeitung zu einer Masche verriegeln (ohne Berücksichtigung der Beschichtung, die nachträglich aufgebracht werden kann). Der Abstand zwischen den Drähten ist in der Regel quadratisch und seine Abmessungen unterscheiden sich je nach dem Durchmesser der verwendeten Drähte. Für die Herstellung beider Gitterarten können verschiedene Materialien wie Edelstahl, Ni oder Titan (Ti) verwendet werden, die dann mit Beschichtungen zur Effizienzsteigerung optimiert werden [29]. Bei der Auswahl des als Elektrode zu verwendenden Netzes kann man sich nach dem Material, der Größe der Öffnungen, der Breite der Faser und der

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

Dicke des Netzes richten. Die Abmessungen des ausgewählten Netzes sollten eine gute Aufwärtsströmung der entstehenden Blasen ermöglichen und gleichzeitig eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen [28, 30, 31].

Die sogenannten 3D-Elektroden mit einzigartigen strukturellen Morphologien stellen eine weitere Alternative für Elektrodenstrukturen dar. Dabei handelt es sich um innovative Konstruktionen, die hauptsächlich in einer Zero-Gap-Konfiguration von Elektroden und Membran verwendet werden. Im Wesentlichen kommen zwei Arten von 3D-Elektroden zum Einsatz:

- Schäume und
- Filze.

Metallschäume sind hochporöse Strukturen mit zellenartigen, miteinander verbundenen Poren und durchgehenden Trägern. Eine ihrer wesentlichen Eigenschaften ist die sehr hohe Porosität. In der Regel bestehen nur 5 bis 25 % des Volumens aus festem Metall und sie verfügen über eine sehr hohe spezifische Fläche pro Volumen. Schaumstoffe gibt es in verschiedenen Materialien und Porengrößen. Je kleiner die Porengrößen sind, desto größer ist die spezifische Fläche pro Volumen. Cuevas et al. (2009) [32] haben sich in ihrer Arbeit mit dem Thema der elektrischen Leitfähigkeit schaumartiger Materialien beschäftigt. Ihr Fokus lag hauptsächlich auf den so genannten „open-cell“ Metallschäumen, die mehr geeignet für Fälle sind, bei denen die elektrischen Eigenschaften im Fokus stehen. Folgende Variablen werden von den Autoren als Einflussfaktoren der Materialeigenschaften gekennzeichnet:

- Porosität,
- Ausrichtung und Form der Poren,
- Kantendicke und -länge sowie
- Zellmorphologie (open oder closed-cell)

Höhere Porosität kann eine bessere Homogenität der Leitfähigkeit gewährleisten, während die Porengröße an sich die Höhe der Leitfähigkeit direkt beeinflussen kann. Einerseits führen größere Poren zu einer besser gebundenen Struktur und demzufolge zur besseren elektrischen Leitfähigkeit. Andererseits bedeuten sehr große Poren sehr schmale Zellwände, was einen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat.

Radiguès et al. (2019) [33] haben im Rahmen ihrer Arbeit Elektroden diverser Strukturen getestet und schlussfolgerten, dass 3-dimensionale Strukturen eine bessere Performance aufweisen. Unter anderem wurden unbeschichtete Elektroden aus Ni-Schaum unterschiedlicher Porengröße als Kathode bzw. Anode sowie Ni-Netze untersucht (siehe Abbildung II.1.1-3). Die Ergebnisse ihrer Experimente haben zwar einerseits die Superiorität der 3D-Strukturen offengelegt, aber andererseits die Notwendigkeit eines erzwungenen Durchflusses aufgezeigt, um die ohmschen Verluste aufgrund der Blasenbildung in den 3D-Elektroden zu verringern.

Der Zusammenhang zwischen Blasenbildung und ohmschem Widerstand wurde auch von Phillips et al. (2017) [28] erforscht. Sie haben verschiedene Varianten von unbeschichteten Elektroden getestet, unter anderem 2D-Strukturen wie Edelstahlplatten, Edelstahlstreckmetalle, Edelmetalle und Ni-Streckmetall sowie 3D-Strukturen wie Ni-Schaumelektroden. Dabei stellte sich heraus, dass mit kleinen Porengrößen die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sich die Blasen in den Hohlräumen verfangen, was zu einem Anstieg des ohmschen Widerstands der Zelle führt. In diesem Fall könnte man die Durchflussrate des Elektrolyten durch die Elektroden erhöhen, um die Entfernung der Blasen zu erleichtern. Eine erzwungene Durchströmung des Elektrolyten ist für die Schaumelektroden zwingend erforderlich, damit sie eine bessere Leistung als die 2D-Platten aufweisen.

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

Kim et al. (2015) verwendeten Ni, um Kathodenschaumelektroden mit asymmetrischer Porengröße herzustellen, wobei die der Membran zugewandte Seite kleinere und die andere Seite größere Poren aufwies. Zu diesem Zweck wurde die eine Seite mit Ni-Pulver in einer Körnung von 2 - 5 μm beschichtet, anschließend zusammengepresst und schließlich gesintert. Durch diese Modifizierung konnte die Effizienz verbessert werden, da dadurch die Seite mit den kleineren Poren eine vergrößerte Oberfläche aufwies, was für die HER von Vorteil war, wohingegen auf der Seite mit den größeren Poren die Blasen leichter austreten konnten.

In der Arbeit von Kraglund (2017) [34] wurden 3D-Schaumelektroden untersucht, die einerseits durch hydrothermale/ galvanische Abscheidung von aktiven Katalysatoren und die andererseits durch eine Beschichtung von Ni-Pulver auf Ni-Schaumträger hergestellt wurden.

Marini et al. (2012) [14] haben mit 2D-Elektroden aus Ni-Netzen gearbeitet, die über bis zu drei funktionale Schichten verfügen:

1. aktive Schicht aus Polytetrafluorethylen (PTFE), RaNi und Katalysator bzw. anderes leitfähiges Material,
2. Gasdiffusionsschicht (GDL) aus Carbon Black oder mit PTFE gebundenes Ni-Pulver und
3. Separatorschicht aus keramischem ZrO_2 -Pulver und PTFE-Substrat

Kuleshov et al. (2019) [35] haben ebenfalls Ni-Netze untersucht, auf die poröse Ni-Beschichtungen aus Ni-Mo für die Kathode und aus NiCo_2O_4 für die Anode aufgetragen wurden.

In der Studie von Haug et al. (2017) [31] wurde ein katalysatorbeschichtetes Ni-Gitter als Kathode und ein reines Ni-Gitter als Anode mit einer Gewebedicke von 150 μm , einer Maschenöffnung von 470 μm und einer geometrischen Fläche von 150 cm^2 verwendet.

Überdies ist es erwähnenswert, dass viele aktuelle Studien sich mit der Technologie der Anionenaustauschmembranwasserelektrolyse (AEMWE) befassen. In dieser Variation der AWE werden Elektroden mit Membranen zu Membranelektrodeneinheiten (MEA) kombiniert, indem 2D- oder 3D-Elektrodenstrukturen auf mit Katalysator beschichteten Anionenaustauschmembranen (AEM) gepresst werden [12, 36–38].

Filze stellen eine weitere wichtige Bauart von 3D-Elektroden dar. Sie werden zur Verbesserung der Blasenentfernung eingesetzt und vergrößern gleichzeitig erheblich die Oberfläche für die elektrochemischen Reaktionen. Filze sind Strukturen aus sehr dünnen Fasern, die aus verschiedenen Materialien hergestellt werden können (siehe Abbildung II.1.1-4).

Yang et al. (2020) [39] haben Filz- und Schaumelektroden unter den gleichen Bedingungen in einem alkalischen Elektrolyseur miteinander verglichen. Die Filze (Ni und Ni-beschichtetes Cu) erreichten bessere Ergebnisse als der Ni-Schaum, was auf die größere, verfügbare Oberfläche zurückgeführt wurde. Die Studie deutet darauf hin, dass der Mikrofaserfilz den optimalen Kompromiss zwischen der Geometrie der Poren, die für ein gutes Austreten der Blasen erforderlich ist, und einer hohen spezifischen Oberfläche bietet. Eine Behandlung der Ni-Oberfläche mit einer zusätzlichen Ni-Beschichtung wurde vorgeschlagen und durchgeführt, um die Fe-Verunreinigungen im ursprünglichen Material zu verringern. Hierfür können Mikrofaserfilze verschiedener Materialien eingesetzt werden. In dieser Untersuchung lieferte der Ni-Mikrofaserfilz die besten Ergebnisse im Vergleich zu dem Mikrofaserfilz, der aus Ni-beschichtetem Cu hergestellt war. Dieses Ergebnis wurde auf die unterschiedlichen physikalischen Abmessungen und die Fähigkeit des Mikrofaserfilzes, die Blasen besser freizusetzen, zurückgeführt.

In diesem Zusammenhang gibt es auch andere Studien, bei denen Mikrofaserfilze aus mit Ni beschichtetem Kohlenstoff (C) [40] oder mit Ni beschichteter Edelstahl [41] getestet wurden.

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

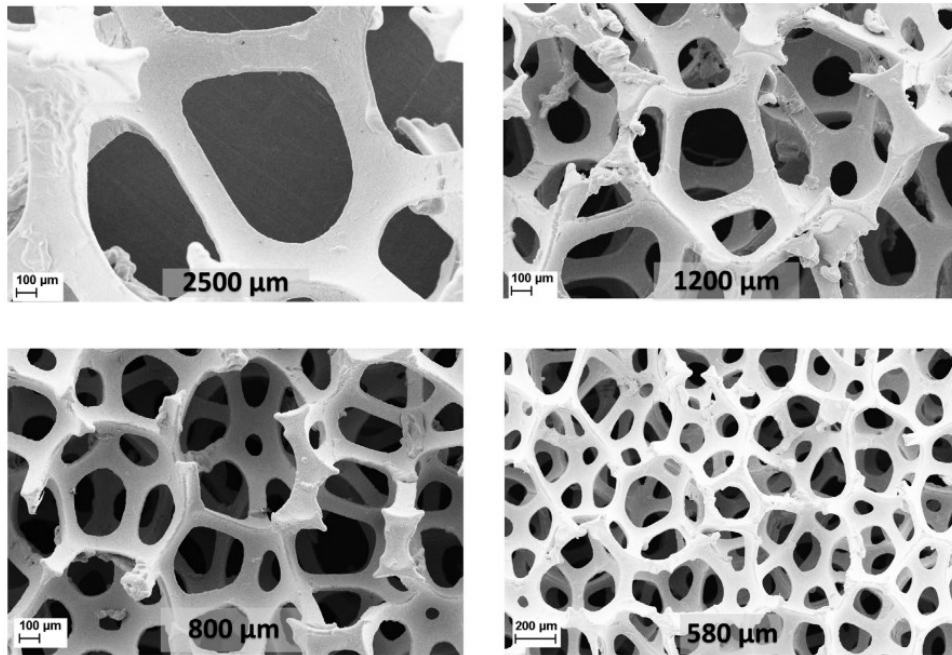


Abbildung II.1.1-3: Schaumelektroden in diversen Porengrößen [33]

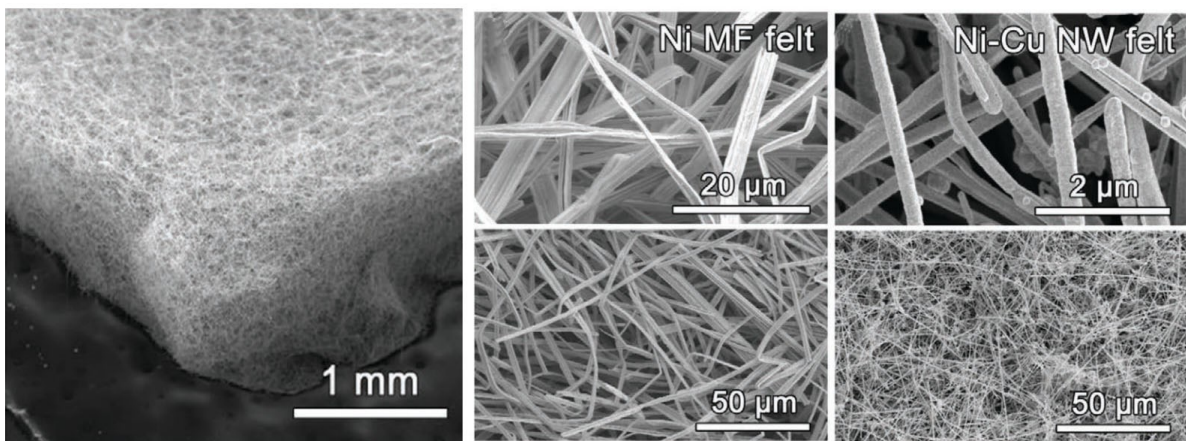


Abbildung II.1.1-4: Filze aus Mikrofasermaterial [39]

II.1.1.2.2 Konzept Stackdesign

Mit Stackdesign ist hier die Konfiguration einer Zelle gemeint, die dann als Stack erweitert werden kann. In diesem Zusammenhang wurde eine Literaturrecherche nach verschiedenen Zellkonzepten durchgeführt.

Marini et al. (2012) [14] haben die in der Abbildung II.1.1-5 dargestellten unterschiedlichen Zellarchitekturen der AWE in drei Kategorien unterteilt:

1. „konventionelles“ Konzept mit Plattenelektroden eingetaucht in eine Elektrolytlösung
2. Zero-Gap-Konfiguration mit porösen Elektroden
3. Elektroden mit GDL'en und Einspeisung des Elektrolyten durch einen zentralen Kanal

Die Zero-Gap-Konfiguration wurde im Rahmen ihrer Arbeit benutzt, um unterschiedliche Elektroden mit Abmessungen in der Größenordnung von 1 cm^2 zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurde ein zylindrischer Einzelzellelektrolyseur aus Plexiglas bzw. PTFE verwendet.

Ein weiteres Zellkonzept wird als „Membranless“ AWE bezeichnet [42, 43]. Es wird ohne eine Membran betrieben, wodurch der Membranwiderstand sowie die negativen Effekte einer Materialdegradation der Membran entfallen. Die Elektrolytumwälzung stellt in diesem Fall den

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

entscheidenden Teil des Systems dar. Eine Mindestdurchflussgeschwindigkeit ist erforderlich, damit die Blasen die Zelle durch die getrennten Zellbereiche verlassen und sich nicht mit dem Elektrolyten im zentralen Kanal vermischen können.

Kraglund (2017) [34] sowie Haug et al. (2017) [31] haben mit einer AWE-Zelle in einer Zero-Gap-Konfiguration experimentiert, wobei Kraglund (2017) [34] die Versuche um einen Vergleich zwischen einem parallelen (linearen) und einem stiftförmigen Flowfelddesign erweitert hat.

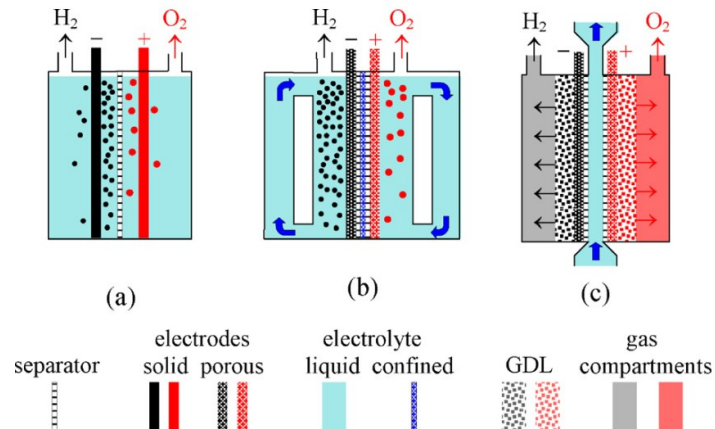


Abbildung II.1.1-5: Zellarchitekturen für die AWE [14]

- (a) Tauchelektroden
- (b) poröse Elektroden in "Zero-Gap"-Konfiguration
- (c) Elektroden mit GDL'en

Bei Phillips et al. (2017) [28] wurde ebenfalls ein Einzelzellversuchsstand verwendet, der aus Endplatten, Flowfeldplatten mit serpentin förmigen Kanälen und Abstandsrahmen unterschiedlicher Größe (2 - 20 mm) bestand, sodass Zero-Gap- und konventionelle Konfigurationen getestet werden konnten.

Sandeep et al. (2017) [44] haben in ihrer Arbeit einen „filter press type“ Elektrolyseur (tightly fixed and bolted together) mit 25 in Reihe geschalteten Zellen verwendet, der über kreisförmige aus Edelstahl bestehende Bipolarplatten verfügte, auf die vor den Elektroden montierte Ni-Netze die Funktion des Flowfields übernahmen (siehe Abbildung II.1.1-6).

Kuleshov et al. (2019) [35] haben einen alkalischen Elektrolysestack mit 5 kreisförmigen Zellen in Zero-Gap-Konfiguration und in der Größenordnung von 68 mm (Durchmesser der aktiven Fläche) aufgebaut. Dazu wurden Edelstahlplatten 316L und EPDM Dichtungen verwendet.

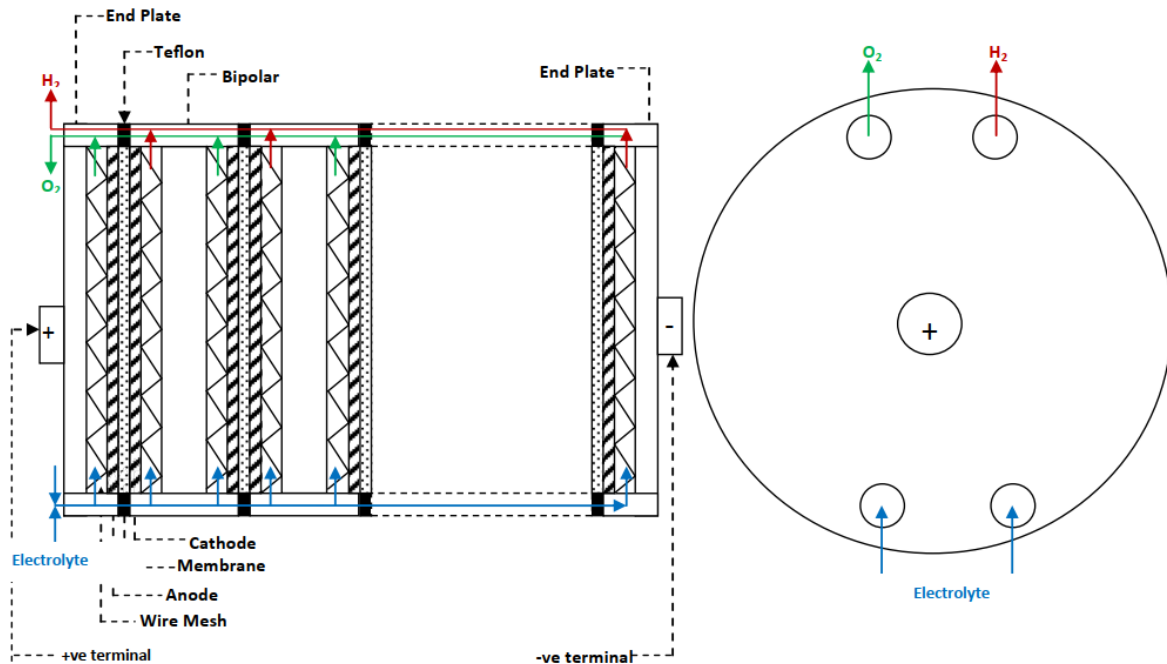


Abbildung II.1.1-6: Schematische Darstellung eines „filter press type“ Stackdesigns [44]

II.1.1.2.3 Konzepte zur Elektrolytführung

Bei den Konzepten zur Elektrolytführung kann man zwischen drei Alternativen unterscheiden:

1. einzelner,
2. getrennter und
3. teilweise getrennter Kreislauf

Radiguès et al. (2019) [33] haben einen experimentellen Versuchsstand mit zwei separaten Kreisläufen aufgebaut, in dem der Elektrolyt mit Hilfe von zwei Umwälzpumpen anoden- und kathodenseitig getrennt eingespeist werden konnte. Der Durchfluss konnte zwischen 6 und 14 ml/s variiert werden.

Marini et al. (2012) [14] verwendeten eine Zellkonfiguration mit einem Umwälzungskonzept ohne Pumpe. Das Arbeitsprinzip basierte auf einer Druckkontrolle mit zwei separaten Elektrolytbehältern, welches in der Abbildung II.1.1-7 schematisch dargestellt ist. Unter normalen Betriebsbedingungen bleibt das Ventil V1 geschlossen und das Ventil V2 geöffnet, wodurch der Elektrolyt vom Behälter P_{E_in} zum Behälter P_{E_out} mit einer Geschwindigkeit fließt, die sich aus der Druckdifferenz ergibt. Sobald P_{E_out} halbvoll ist, schließt sich V2, während V1 geöffnet wird, wodurch KOH zurückgewonnen werden kann (short KOH recovery cycle).

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

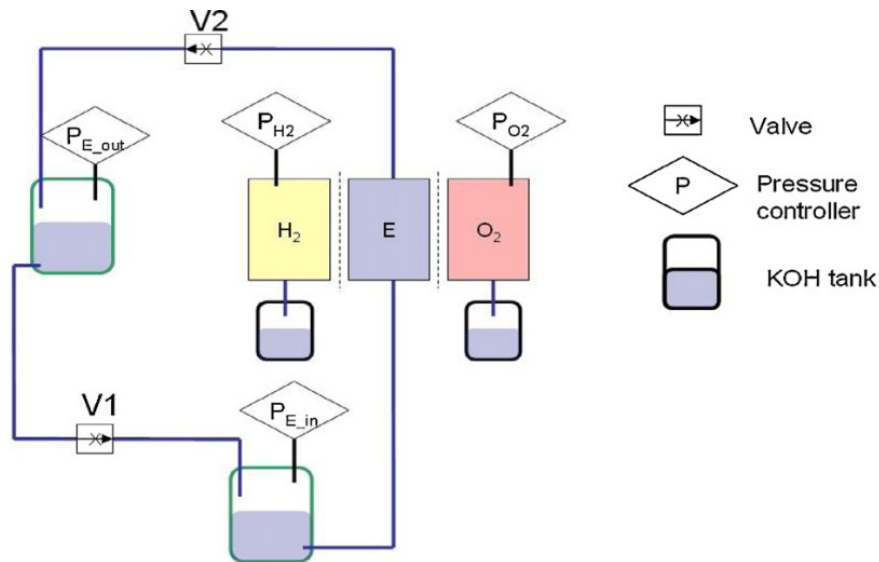


Abbildung II.1.1-7: Schematische Darstellung der Elektrolytumwälzung ohne Pumpe in Marini et al. (2012) [14]

In der Studie von Sandeep et al. (2017) [44] fließt der Elektrolyt in den Zellen des Stacks mittels zylindrischer Anschlüsse auf der unteren Seite der Bipolarplatten, während das Zweiphasengemisch durch die Anschlüsse auf der oberen Seite die Zelle verlässt (siehe Abbildung II.1.1-6). Auf der Systemebene handelt es sich um ein Einzelkreislaufsystem mit einer zentralen Umwälzpumpe.

Ein ähnliches Einzelkreislaufkonzept haben auch Kuleshov et al. (2019) [35] adoptiert, das in der Abbildung II.1.1-8 illustriert ist. Der große Unterschied besteht allerdings darin, dass hier die Umwälzung des Elektrolyten nach dem Prinzip der natürlichen Konvektion, also ohne die mechanische Hilfe einer Pumpe, erfolgte.

Phillips et al. (2017) [28] haben Versuche in einem Einzelzellversuchsstand durchgeführt, der über zwei separate Kreisläufe zur Umwälzung des Elektrolyten in der Anoden- und Kathodenseite verfügte, während Haug et al. (2017) [31] ein umstellbares System entwickelt haben: Neben dem klassischen Elektrolyseurbetrieb mit gemischten Elektrolytkreisläufen (Einzelkreislauf) ist es hier möglich, Anolyt und Katholyt vollständig durch die passende Ventilstellung von 3/2-Wege-Ventilen zu trennen. Die verschiedenen Betriebsweise können mit Hilfe der vereinfachten Abbildung II.1.1-9 und abhängig von der Schaltungskombination der abgebildeten 3-Wege-Ventile dargestellt werden (V2-V5). Beim einzelnen Kreislauf handelt es sich um die in der Praxis gängigste Ausführung. Der Elektrolyt fließt mit Hilfe einer Pumpe (P3) in der Kathoden- und Anodenseite der Zelle, während alle 3-Wege-Ventile auf b gestellt sind. Jede Zellseite ist mit einem separaten Gasabscheider verbunden, indem die produzierten Gase von der Elektrolytlösung abgetrennt werden. Die separaten Elektrolytlösungen mischen sich schließlich miteinander (idealerweise ohne Gasblasen) und werden wieder in der Zelle eingepumpt, sodass die Elektrolyse weitergeführt werden kann. Um den Elektrolytpegel in den Gasabscheidern gleichmäßig zu halten, werden oft die zwei Behälter durch ein Ausgleichsrohr miteinander verbunden (V1 auf). Der große Vorteil dieses Aufbaus liegt daran, dass nur eine Pumpe erforderlich ist und dass die gleichen Elektrolysebedingungen in Bezug auf den Druck, die Temperatur und die Konzentration der Elektrolytlösung vergleichsweise leichter kontrolliert und gewährleistet werden können.

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

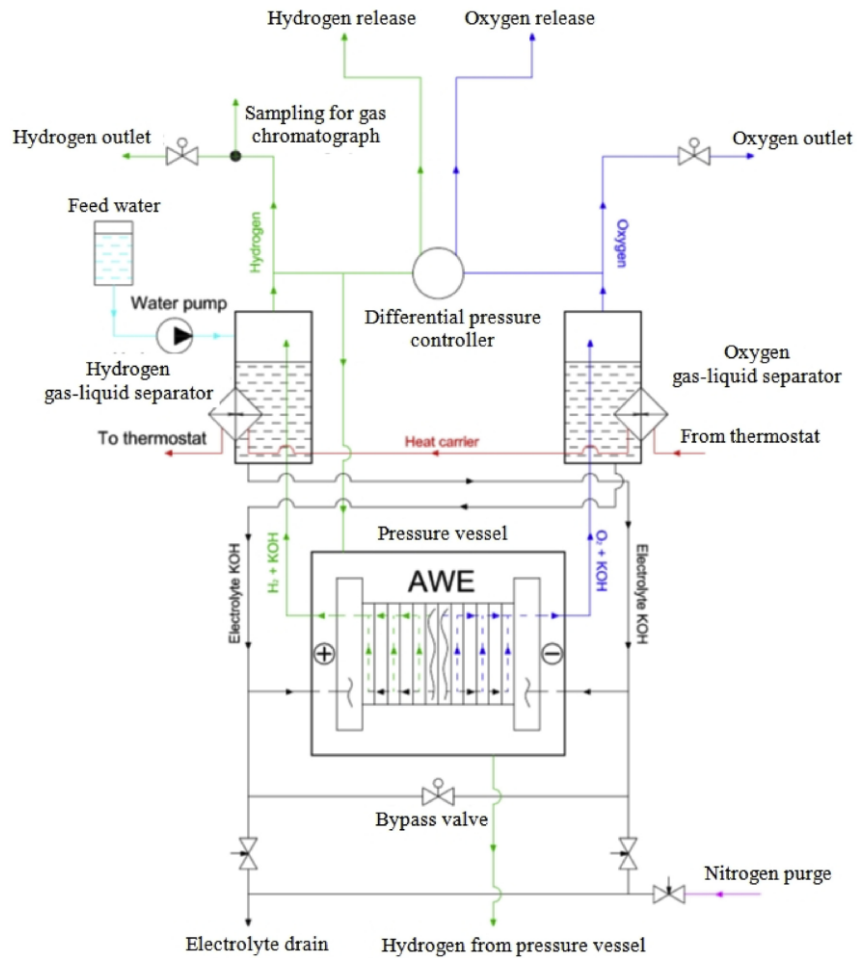


Abbildung II.1.1-8: Schematische Darstellung der Elektrolytumwälzung mit Einzelkreislaufkonzept ohne mechanische Hilfe durch eine Pumpe [35]

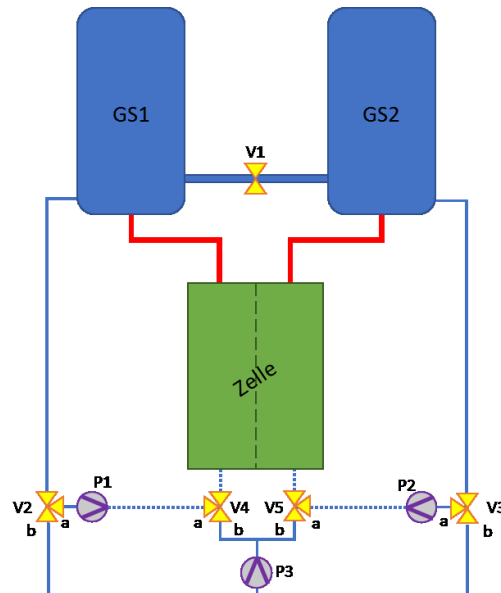


Abbildung II.1.1-9: Schematische Darstellung eines umschaltbaren Elektrolyseursystems (eigene Darstellung)

Bei der getrennten Betriebsweise werden zwei Umwälzpumpen benötigt (P1 und P2, wobei P3 entfällt) und das Gesamtsystem wird in zwei komplett separate Kreisläufe aufgeteilt, indem

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

sich alle 3-Wege-Ventile in der Position a befinden und das Ventil V1 geschlossen ist. Die Überwachung des Drucks bzw. der Strömungsgeschwindigkeit in beiden Kreisläufen ist in diesem Fall von großer Bedeutung, denn Gradienten könnten zum Abreißen des Zellseparators führen. Der Unterschied zwischen dem getrennten und dem teilweise getrennten Kreislauf besteht lediglich in der Position des Ventils V1 (geöffnet im teilweise getrennten Kreislauf, sodass der Druck in den Gasseparatoren durch das Verbindungsrohr ausgeglichen werden kann). Der große Vorteil beider Ausführungen gegenüber dem einzelnen Kreislauf liegt darin, dass Wasserstoff und Sauerstoff höherer Reinheit produziert werden kann. Wie Haug et al. (2017) [31] bewiesen haben, verschlechtert sich die Gasreinheit vorwiegend durch die Vermischung der gasgesättigten Elektrolytkreisläufe. Ein vergleichsweise kleiner Unreinheitsgrad konnte jedoch aufgrund des Gasüberganges durch den Zellseparator immer noch festgestellt werden (Fall von Diaphragma als Zellseparator).

Im Rahmen des laufenden Projektes liegt allerdings der Fokus nicht in der Optimierung der „Qualität“ der produzierten Gase. Aus diesem Grund wurde der Teststand auf dem Prinzip des einzelnen Kreislaufes aufgebaut. Außerdem war das Ziel die Aufbaukosten so gering wie möglich zu halten (eine Pumpe anstatt zwei sowie eine weniger komplexe Steuerung bzw. Überwachung des Elektrolytkreislaufs).

II.1.1.2.4 Konzepte zur Elektrodenkontaktierung

Trotz einer erweiterten Literaturrecherche erscheinen Informationen zur Elektrodenkontaktierung nur selten in der Literatur. Nur bei der Studie von Sandeep et al. (2017) [44] wurde beschrieben, dass ein metallisches Netz zwischen Elektrode und Bipolarplatte eingebaut wurde, welches für eine gleichmäßige Stromverteilung sorgte.

II.1.1.2.5 Elektrochemische Eigenschaften unterschiedlicher Elektrolytarten

Da reines DI Wasser eine sehr niedrige ionische Leitfähigkeit aufweist, sollten Ionen zugeführt werden, um einen Elektrolyten mit niedrigem Widerstand zu bilden. Ein Elektrolyt mit niedriger Leitfähigkeit würde zu gravierenden Energieverlusten in Elektrolyseuren führen, besonders in Betriebsbereichen mit höheren Stromstärken [45]. Aus diesen Gründen werden Lösungen aus KOH und Natronlauge (NaOH) in der AWE eingesetzt, wobei KOH aufgrund seiner vergleichsweise höheren Leitfähigkeit am meisten in kommerziellen Systemen und Forschungseinrichtungen verwendet wird [46, 47].

Die Eigenschaften der KOH-Lösung als Elektrolyt in alkalischen Elektrolyseuren wurden mehrmals erforscht:

See et al. (1997) [48] haben KOH-Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentrationen im Bereich 15 - 45 Gew. % bei diversen Temperaturen im Bereich 0 - 100 °C untersucht und gezeigt, dass KOH-Konzentrationen im Bereich von 25 - 30 Gew. % die beste Leitfähigkeit aufweisen und dass die Temperatur der Lösung einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat (z. B. Erhöhung von + 135 % für 25 Gew. % KOH bei einer Temperatursteigerung von 30 °C auf 100 °C).

Allebrod et. al (2012) [49] haben sich mit der Leitfähigkeit von KOH-Lösungen bei Temperaturen über 100 °C befasst. Zu diesem Zweck wurde die van der Pauw Methode verwendet, die die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von beliebig geformten Exemplaren ermöglicht.

Andere Arbeiten fokussierten sich auf die Modellentwicklung und Simulation von Elektrolytkonzentration, um Zusammenhänge hauptsächlich zwischen der Elektrolytleitfähigkeit und den Betriebs- und Systemparametern, wie Temperatur, Konzentration, Druck, Abstand zwischen Membran und Elektroden, Höhe der Elektroden, Durchflussgeschwindigkeit des Elektrolyten, zu beschreiben und zu quantifizieren [45, 50].

Es ist erwähnenswert, dass Studien in den letzten Jahren die Alternative des Festelektrolyten erforschten, bei denen KOH in Form einer anionenleitfähigen Membran eingesetzt [51] oder zwischen porösen Elektroden festgesetzt wurde [12].

II.1.1.2.6 Material- und Elektrolyseverhalten bei erhöhten Temperaturen

Die Systemtemperatur stellt den Betriebsparameter mit dem größten Einfluss auf den Elektrolyseprozess dar. Der Verbrauch an elektrischer Energie weist eine fallende Tendenz mit steigender Temperatur auf. Eine Temperaturerhöhung von 25 °C auf 1.000 °C führt beispielsweise zu einer Reduzierung von ΔG um 25 % [52].

Außerdem verringern sich mit zunehmender Temperatur einerseits die Aktivierungsüberspannungen und andererseits die ohmschen Verluste, denn die Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt fast linear an [53].

Miles et al. (1976) [54] stellten fest, dass die Temperaturerhöhung eine stärkere Auswirkung auf die OER und HER hat. Ein Anstieg der Temperatur verschob die OER deutlich hin zu niedrigeren Potenzialen, was sich durch die langsame Kinetik der Reaktion an der Sauerstoffelektrode erklären ließ. Bei der HER waren lediglich geringe Potenzialverschiebungen bei Temperaturen über 150 °C und niedrigen Stromdichten zu beobachten.

In der Praxis wird die Betriebstemperatur jedoch durch die Komponenten des Elektrolyseurs begrenzt. Höhere Temperaturen gefährden die strukturelle Integrität der Zelle, wie z. B. die Verringerung der Lebensdauer des Separators [55, 56].

Ziel dieses Forschungsprojektes ist es die AWE bei höheren Temperaturen durchzuführen.

II.1.1.2.6.1 Elektroden

Während für die alkalische Niedertemperatur-Wasserelektrolyse entwickelte Elektrodenwerkstoffe in verschiedenen Reviews betrachtet wurden, beispielsweise in Zeng und Zhang (2009) [16] oder in Pletcher und Li (2011) [57], wurde die Performance in der alkalischen Hochtemperatur-Wasserelektrolyse bisher nur in begrenztem Umfang untersucht [7, 11, 54].

Ebbesen et al. (2014) [53] geben einen kurzen Überblick zu älteren Literaturquellen, in denen verschiedene Elektroden bei Temperaturen von bis zu 160 °C getestet wurden, wobei eine leicht erhöhte thermische Degradation bei hohen Temperaturen festgestellt wurde. Einem dort zitierten NASA-Bericht zufolge konnten herkömmliche Ni-Elektroden Temperaturen von mindestens 200 °C standhalten, nachdem sie für das Apollo-Brennstoffzellensystem verwendet wurden, welches bei 204 °C betrieben und erfolgreich bei Temperaturen von 260 °C getestet wurde.

In den Arbeiten von Allebrod et al. (2013) [12] und Chatzichristodoulou et al. (2016) [37] wurden nickelbasierte Materialien wie reiner Ni-Schaum, mit Inconel 625 bzw. mit einer NiFeCrAl-Legierung beschichteter Ni-Schaum bei erhöhten Temperaturen und Drücken getestet. So wurde eine sehr vielversprechende Langzeitstabilität von über 400 Stunden kontinuierlicher Elektrolyse bei 500 mA/cm², 200 °C und 20 bar erzielt, die durch den Austausch des unbeschichteten Ni-Schaums gegen einen mit einer NiFeCrAl-Legierung beschichteten Ni-Schaum für die Sauerstoffelektrode erreicht wurde.

Ganley et al. (2009) [11] hat Elektrolyseversuche mit hochkonzentrierten KOH-Lösungen bei hohen Temperaturen (bis zu 400 °C) und unter verschiedenen Drücken durchgeführt. Hierzu wurde eine gegenüber der hochkorrosiven Elektrolytlösung beständige und für den Hochdruckbetrieb geeignete Zelle entwickelt. Für das Gehäuse und die Kathode wurde Monel als Werkstoff verwendet, während verschiedene Anodenmaterialien wie Ni, Monel-Legierung, lithiiertes Ni und mit Co beschichtetes Ni untersucht wurden. Die beste Zelleistung wurde mit

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

der mit Co beschichteten Ni-Anode bei einer Temperatur von 400 °C und einem Dampfpartialdruck von 8,7 MPa erzielt. Der Autor hat allerdings die Notwendigkeit von Langzeitversuchen betont, um konkrete Aussagen zur Korrosionsbeständigkeit treffen zu können.

Boll et al. (2003) [58] haben Experimente mit überkritischen NaOH-Lösungen bei Temperaturen von mehr als 500 °C und Drücken bis zu 400 MPa mit Goldelektroden in einem modifizierten Autoklaven durchgeführt. Obwohl die Elektroden als stabil bewertet wurden, musste aufgrund der Korrosion der Versuchsanlage (Aluminiumoxid und Edelstahl) die Konzentration des Elektrolyten (0,01 - 1 M) und die Stromdichten (nur bis zu ca. 45 mA/cm²) auf niedrigen Niveaus gehalten werden. Erwähnenswert bei der Arbeit von Boll et al. (2003) [58] ist, dass die Anoden- und Kathodenseite nicht getrennt wurden, da kein geeignetes korrosionsbeständiges und nichtleitendes Material für die Konstruktion eines Diaphragmas identifiziert und implementiert werden konnte.

II.1.1.2.6.2 Separatoren/ Membranen

Es gibt eine Vielzahl von Materialien, die als Zellseparatoren eingesetzt werden können. In der Regel können diese entweder einfache mikroporöse Separatoren sein oder spezifische Ionentransporteigenschaften aufweisen.

Jahrzehntelang wurde das Silikatmineral Chrysotilasbest als Separatormaterial in der industriellen AWE verwendet [59, 60]. Es ist sehr porös und besitzt eine hohe Benetzbarkeit [59]. In hochkonzentrierten KOH-Lösungen ist es jedoch bei Temperaturen über 100 °C chemisch und thermisch instabil und beginnt sich aufzulösen [59, 61]. Aufgrund einer Dicke von mehreren Millimetern erhöht Asbest den Zellwiderstand deutlich und ist daher schlecht leitfähig [61, 62]. Schließlich wurde die Nutzung von Asbest wegen seiner nachgewiesenen, krebserregenden Eigenschaften 1999 in der Europäischen Union verboten [63].

Als Ersatz für Asbest wurden diverse alternative Separatormaterialien entwickelt und erprobt. Einerseits können im Temperaturbereich > 120°C mikro- und mesoporöse keramische Materialien, z.B. aus ZrO₂ und TiO₂, von Interesse sein [13, 46].

Bei Keramiken kann allerdings der resultierende Separator sehr spröde sein. Bei der AWE wird eine gewisse Flexibilität in der Struktur erreicht, indem die poröse Keramik auf ein Metalltragnetz gesintert wird. Andererseits beschränken sich die organischen Materialien aufgrund der Betriebsbedingungen während der Elektrolyse (extreme pH-Werte und/oder organische Lösungsmittel) auf Polymere aus Ethylen, Propylen, Vinylchlorid und Tetrafluorethylen. Die poröse Struktur kann entweder direkt bei der Herstellung der Folie oder durch den Einbau eines löslichen Füllstoffs erzeugt werden. Mehrere Polymermaterialien wurden in alkalischen Wasserelektrolysezellen getestet. In diesen Anwendungen müssen die verwendeten Materialien hydrophil sein, so dass sie vollständig durchfeuchtet sind und somit nicht durch Gasblasen verstopft werden. Bei Fluorpolymeren kann dies durch Zugabe geeigneter Benetzungsmittel, wie beispielsweise ZrO₂, in die Membranstruktur realisiert werden. Die zulässigen Betriebstemperaturen von organischen Materialien liegen im Allgemeinen bis 120 °C, obwohl Materialien wie Ryton und PTFE auch bei Temperaturen bis 160 °C stabil sind [60].

Im Abschnitt II.1.5.1.4 wird detaillierter auf die in der Literatur für die erweiterte AWE untersuchte Separatormaterialien mit deren Herstellungsverfahren und ermittelten Eigenschaften eingegangen.

II.1.1.2.6.3 Einfluss des Drucks

Damit ein Elektrolysebetrieb bei höheren Temperaturen ohne Verdampfung des Elektrolyten möglich ist, muss der Systemdruck erhöht werden. Viele Studien haben sich mit der Diskussion

II.1.1 AP 1: Systemtechnische Analysen

der Vor- und Nachteile der Druckelektrolyse beschäftigt. Da die Verdichtung von flüssigem Wasser in der Regel weniger Leistung als die Verdichtung von gasförmigem Wasserstoff erfordert, ist die (Hoch-)Druckelektrolyse auf der Systemebene (Wasserstofferzeugung und -speicherung) energetisch effizienter als die atmosphärische Elektrolyse mit anschließender Gasverdichtung [64, 65]. Hierzu gibt es jedoch auch die gegenteilige Ansicht, dass es effizienter sei, Wasserstoff direkt unter atmosphärische Bedingungen mit nachträglicher Gasverdichtung zu erzeugen [66]. Thermodynamisch betrachtet, steigt die für die Wasserspaltung erforderliche elektrische Energie (ΔG) bei einer Erhöhung des Druckes [52]. Die Herausforderungen bei der Entwicklung der Druckelektrolyse sind schon seit Anfang der 1980er Jahre bekannt und bestanden darin die damit verbundenen Gefahren und höheren Investitionskosten zu überwinden [67]. Der sichere Betrieb eines Druckelektrolyseurs hängt beispielsweise von komplexen Ausgleichssteuerungen und -instrumenten ab, die sich außerhalb der Zelle und der Gasbehälter befinden und einen untrennbaren Teil des Gesamtsystems darstellen.

Nach Roy et al. (2006) [66] können sowohl atmosphärische als auch Druckelektrolyseure erfolgreich eingesetzt werden. Atmosphärische Elektrolyseure eignen sich besser für die H_2 -Produktion in großem Maßstab, für Anwendungen wie den Ausgleich des Stromnetzes, Peak-Shaving und die langfristige Energiespeicherung mit Hilfe von Kompressoren. Wenn die Lebensdauer und Betriebszuverlässigkeit von Druckelektrolyseuren durch die Entwicklung der Technologie verbessert wird, sind diese eher für die Speicherung kleiner Mengen und für Situationen geeignet, in denen die Effizienz weniger wichtig sein könnte.

Die Vor- und Nachteile der Druckelektrolyse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Vorteile:

- Reduzierung der Blasengröße der generierten Gase, wodurch ihr Volumenanteil im Elektrolyten und dementsprechend der ohmsche Widerstand der Zelle verringert wird [68].
- Betrieb bei höheren Temperaturen ohne Verdampfung des Elektrolyten
- Vereinfachung des Trocknungsschrittes, denn die Menge des im produzierten Gas gelösten Wassers nimmt mit steigendem Druck ab.
- Mit steigendem Druck nimmt die Wasserelektrolysespannung zu, jedoch ist dieser Anstieg bei Drücken über 20 MPa tendenziell geringer [64]

Nachteile:

- Risiko einer Verschlechterung der Gasreinheit: Mehr Gase werden im Elektrolyten gelöst, und damit erhöht sich das Risiko einer Kreuzdiffusion durch das Diaphragma, insbesondere, wenn zwischen den beiden Seiten des Diaphragmas ein Differenzdruck herrscht [26, 69]
- erhöhte Sicherheits- und Überwachungsanforderungen

II.1.2 AP 3: 2-Phasen-Strömung

In-operando-Untersuchungen der Strömungsverhältnisse des Zweiphasengemisches (Gasblasen und Elektrolyt) mit Hilfe einer Videosonde zusammen mit den Simulationen der Projektpartner stellten den Kern der Arbeitspakete 3.5, 3.6, 5.3 und 5.6 dar. Die Aufnahmen sollten Optimierungsanhaltspunkte für die Elektroden, die Zellkonfigurationen und das System liefern. Der experimentelle Aufbau, der Ablauf der Versuche sowie die Ergebnisse und die Auswertung werden in den Abschnitten II.1.4.3 und II.1.4.6 erörtert.

II.1.3 AP 4: Zellbau

II.1.3.1 AP 4.1: Analyse und Bewertung potenzieller Designvorschläge des Einzel-Zell-Versuchsstandes

Zum technischen und konzeptionellen Aufbau des Einzelzellversuchsstandes wurde auf drei Ebenen gearbeitet:

- Konzept des Elektrolysesystems,
- Integration der Versuchsanlage in die bestehende Gebäudeinfrastruktur und
- Erstellung des Sicherheitskonzeptes

Zunächst wurde der Versuchsstand als Elektrolysesystem inklusive Peripherieanlagen und -komponenten konzipiert (siehe Abbildung II.1.3-1).

Das Elektrolysemodul stellte dabei die Hauptkomponente des Teststandes dar, in dem Wasser elektrochemisch in seine Grundelemente zerlegt wird. Das Modul besteht aus einer Elektrolysezelle, die aus zwei Elektroden und einer Ionenaustauschmembran (bzw. Diaphragma) zusammengesetzt ist. Die Energie zur Wasserspaltung wird durch die Zuführung von elektrischer Energie bereitgestellt. Das aufsteigende Gas-/Elektrolytgemisch gelangt in die Gasseparatoren. Da sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff eine geringere Dichte als der Elektrolyt haben, können beide Gase in den Separatoren aufsteigen und werden dadurch vom flüssigen Elektrolyten getrennt (Phasentrennung). Die Gasseparatoren wurden so konzipiert, dass sie die produzierten Gase getrennt behandeln. Sie sind aufgrund der elektrochemischen Reaktion und für einen konstanten Durchfluss über die Hälfte mit Elektrolyten gefüllt. Ein gleicher Elektrolytfüllstand in beiden Separatoren ist für eine gute Arbeitsweise von großer Bedeutung. Die Synchronisation der Füllstände wird dadurch erreicht, dass der Druck in beiden Separatoren auf gleichem Niveau gehalten wird. Die Separatoren wurden im unteren Bereich mit einem Verbindungsrohr vorgesehen. Dadurch soll ein Gasdruckunterschied in den Separatoren sofort eine Füllstanddifferenz bewirken. Die Prozesssteuerung sichert, dass die Füllstanddifferenz auf einem Minimum gehalten wird. Es ist notwendig, die Füllstände kontinuierlich zu überwachen, weil der Betrag des produzierten Wasserstoffvolumens doppelt so groß wie der des Sauerstoffvolumens ist.

Durch interne Spannungsumwandlungsverluste im Zellenbereich erwärmt sich der Elektrolyt. Zur Einhaltung der gewünschten Betriebstemperatur im Elektrolyten durchfließt dieser einen Wärmetauscher. Die Temperierung ist notwendig, um definierte Temperaturverhältnisse als Bestandteil der Versuchsgrundlagen bei der Elektrolyse in der Elektrolysezelle herzustellen. Dabei überwachen Temperatursensoren die Temperatur im Elektrolytkreislauf sowie in den anhängigen Kreisläufen. Für den Elektrolytkreislauf wurde ein Temperieraggregat eingesetzt, mit dem sowohl eine Kühlung als auch eine Aufheizung des Elektrolyten erreicht werden konnte. Zur Abkühlung der Produktgase, wurde ein Wärmetauscher pro Seite (Wasserstoff, Sauerstoff) vorgesehen. Die hierbei kondensierende Flüssigkeit fließt zurück in die vorgeschalteten Gasseparatoren. Beide Wärmetauscher wurden an ein Kühlaggregat in Serie angeschlossen, welches seinerseits mit einer externen Außenkühleinheit verbunden wurde, sodass die Wärme auf effizientem Wege an die Umgebung abgeführt werden konnte. Eine spezielle Reinigung der Gase wurde nicht vorgesehen. Der Sauerstoff und der Wasserstoff werden aus dem Elektrolyseprozess über Leitungen direkt an die Umgebung abgeführt. Mittels einer mengenverstellbaren Dosierpumpe kann demineralisiertes Prozesswasser aus einem Vorratsbehälter ständig nachgeführt werden. Die Elektrolysezelle benötigt Speisewasser von hoher Qualität zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff. Schließlich wurde ein Inertisierungskonzept

bzw. -subsystem zur Stickstoffversorgung entworfen, dass für die „Spülung“ der Anlage vor und nach den Testfahrten, bei Reparatur- und Wartungsarbeiten sowie bei einer Stillsetzung sorgt.

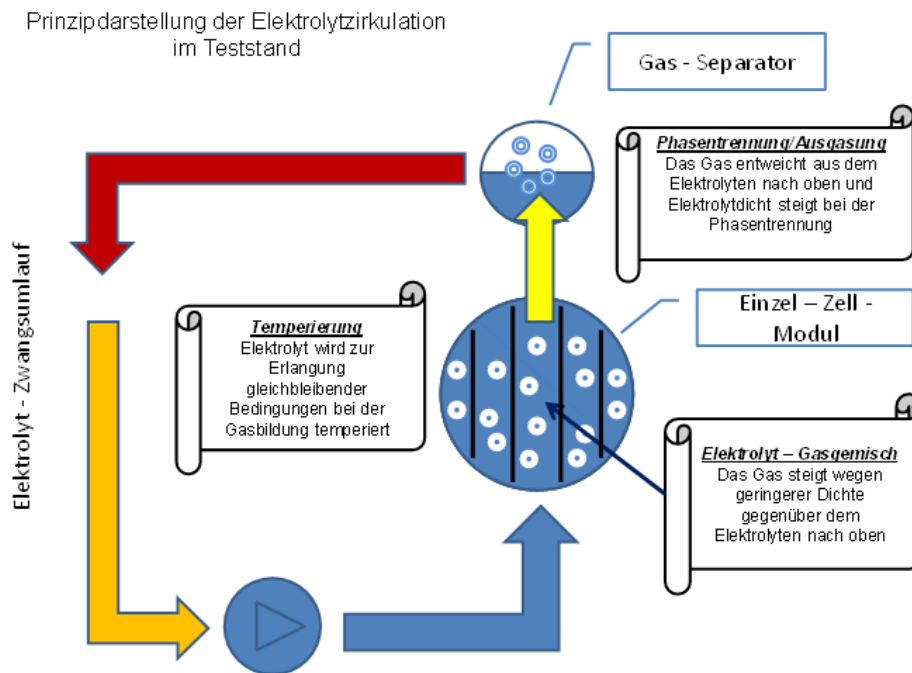


Abbildung II.1.3-1: Elektrolytkreislauf der AWE

Anschließend wurden die Randbedingungen zur technischen Integration des Versuchstandes im verfügbaren Testraum des H2FZ am Lehrstuhl KWT analysiert bzw. bewertet. Folgende Randbedingungen wurden für den Betrieb der Anlage im H2FZ definiert:

- Integration in die bestehende Lüftungsinfrastruktur des Gebäudes
- Verlegung gesonderter Abblaseleitungen für den produzierten Wasserstoff und Sauerstoff
- Integration in das bestehende Sicherheitskonzept des Gebäudes in Hinsicht auf die Kommunikation zwischen Leitwarte und Teststand
- Stickstoffversorgung im Teststandraum
- Integration in das bestehende Blitzschutzkonzept des Gebäudes und des H₂-Speichertanks
- Berücksichtigung des Betriebs eines zweiten Versuchstandes (MALFE-Teststand) im benachbarten Raum des H2FZ

In der Abbildung II.1.3-2 ist der Anbau auf der Südseite des H2FZ zu sehen. Links befindet sich der Raum 0.03 mit dem AEL3D-Teststand und den von ihm ausgehenden Abblaseleitungen für Wasserstoff (blau) und Sauerstoff (rot) auf dem Dach. Rechts befindet sich der Raum 0.02 mit dem MALFE-Teststand. Die Abblaseleitungen des MALFE-Teststandes sind mit denen des AEL3D-Teststandes verbunden. Farblich grau dargestellt, ist der Ventilator der Entlüftungsanlage. Vor dem Anbau links ist die Außenkühleinheit zu sehen.

II.1.3 AP 4: Zellbau

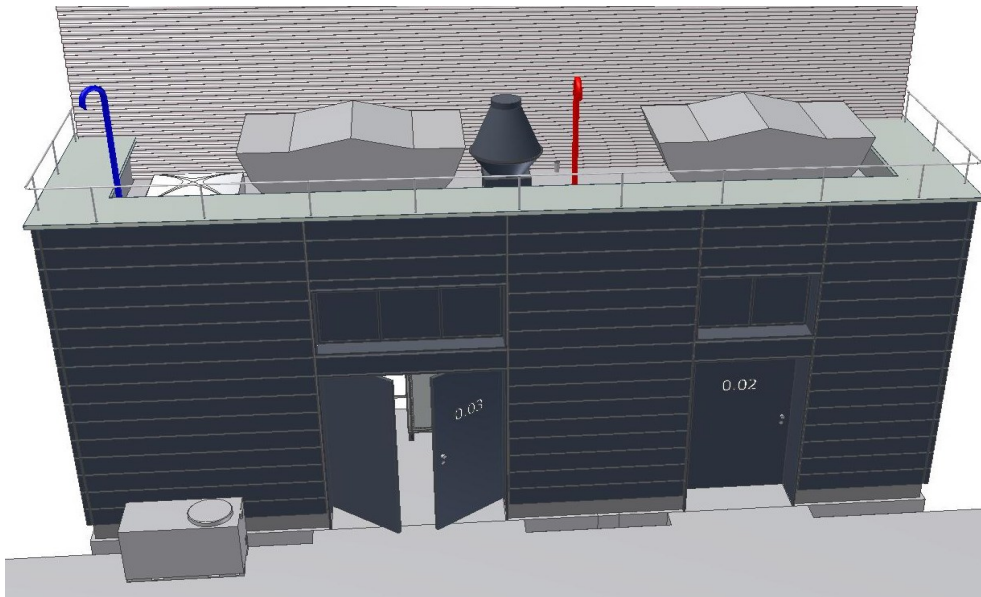


Abbildung II.1.3-2: Außenansicht der Teststandräume des H2FZ

Schließlich wurden die Gefährdungsbeurteilung und das Sicherheitskonzept für den Betrieb der Versuchsanlage entworfen. Hierbei musste der Betrieb des zweiten Versuchstandes (MALFE Teststand) im benachbarten Raum berücksichtigt werden. Der Teststandraum wurde nicht als EX-Zone definiert. Die Anlage wurde als dauerhaft technisch dicht bewertet und mit einer permanenten Lüftung vorgesehen. Die Ausführung der übergeordneten Freigabe des Teststandes, die für den Betrieb des Teststandes zwingend notwendig ist, wurde als potentielfreier Kontakt konzipiert (siehe Abbildung II.1.3-3). Die notwendigen Kriterien für dieses Sammelsignal sind:

- aktive Raumlüftung mittels Schaltung durch die Gebäudeleittechnik
- kein Not-Aus von der Gebäudetechnik
- Freigabe durch die Brandmeldeanlage vorhanden

Die Teststände in den Räumen 0.02 und 0.03 des H2FZ verfügen über gemeinsame Abblaseleitungen der produzierten Gase. Zur Vermeidung des wechselseitigen Einflusses der Teststände wurden die Abblaseleitungen der Teststände mit Absperrarmaturen mit Endlagenschalter konzipiert, d. h. der Betrieb des Teststandes ist freigegeben, wenn seine Absperrarmaturen der Abblaseleitungen (H_2 UND O_2) geöffnet UND die Abblaseleitungen des anderen Teststandes (H_2 UND O_2) geschlossen sind. Die Positionen der zu der Gaswarnanlage (Raumüberwachung) dazugehörigen Sensoren zur Detektion von H_2 - und O_2 -Leckagen wurden in Zellnähe, über dem Teststand und an der Decke vorgesehen. Hierbei erfolgt die Signalisierung mittels eines Vor- und eines Hauptalarms. Der Not-Aus wurde als sicherheitsgerichtetes Signal ausgeführt, welches zu einer Abschaltung des Teststandes (Netzteil, Elektrolysezelle, Pumpen, Temperiergeräte) führt.

II.1.3 AP 4: Zellbau

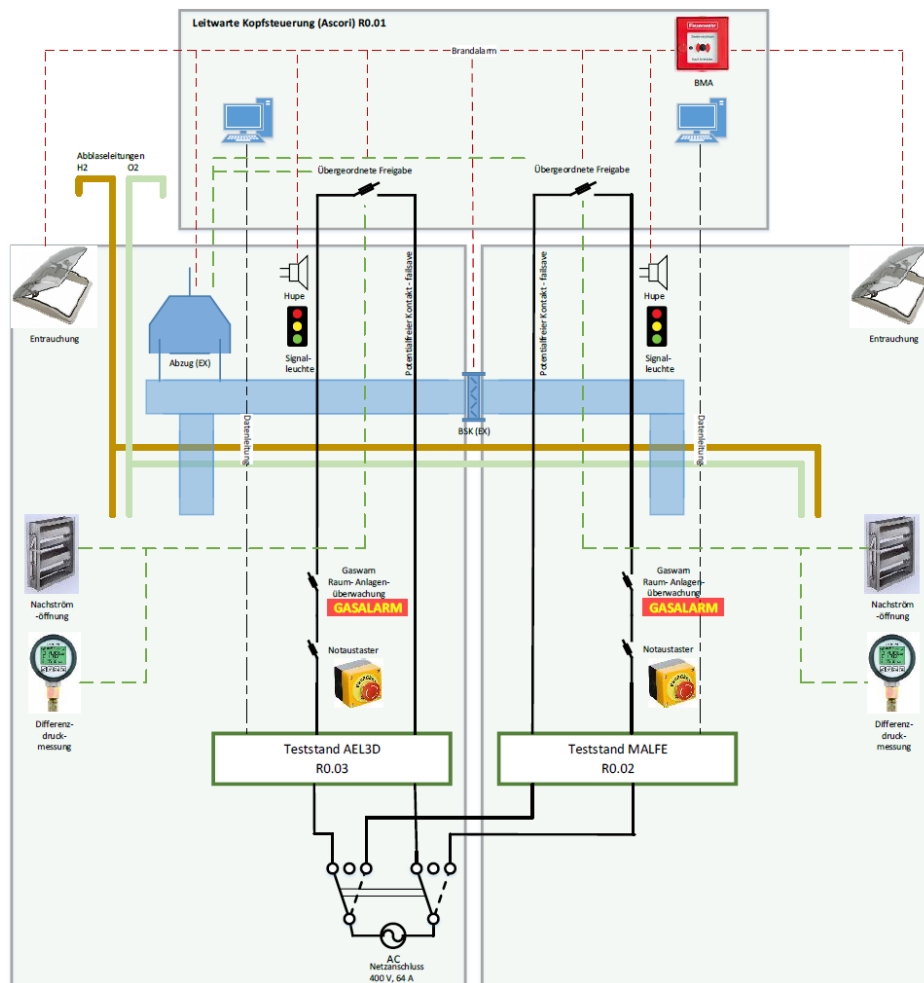


Abbildung II.1.3-3: Sicherheitskonzept der zwei Teststände am H2FZ

Hinsichtlich der Betrachtung der technischen Nutzbarkeit in Standard-Industriezellen wurden folgende Punkte zum Aufbau der Einzelzelle berücksichtigt:

- asbestfreier Aufbau der Zelle
- modulare bipolare kompakte Bauweise
- sehr geringer Platzbedarf
- einfache Installation und Bedienung
- variabler Arbeitsdruckbereich bis 23 bar ohne Kompressor
- variable Wasserstoffproduktion
- geringer Wartungsaufwand

II.1.3.2 AP 4.2: Implementierung der neuartigen 3D-Elektroden in den Einzel-Zell-Versuchsstand

Zur Implementierung der 3D-Elektroden in die Elektrolysezelle waren folgende Eigenschaften äußerst wichtig:

Abmessung der Elektroden

Die Abmessungen der Elektroden waren durch die Größe der Flowfieldplatten der Elektrolysezelle vordefiniert:

- (Länge x Breite): 240 mm x 150 mm
- Tiefe: mindestens 1,5 mm

II.1.3 AP 4: Zellbau

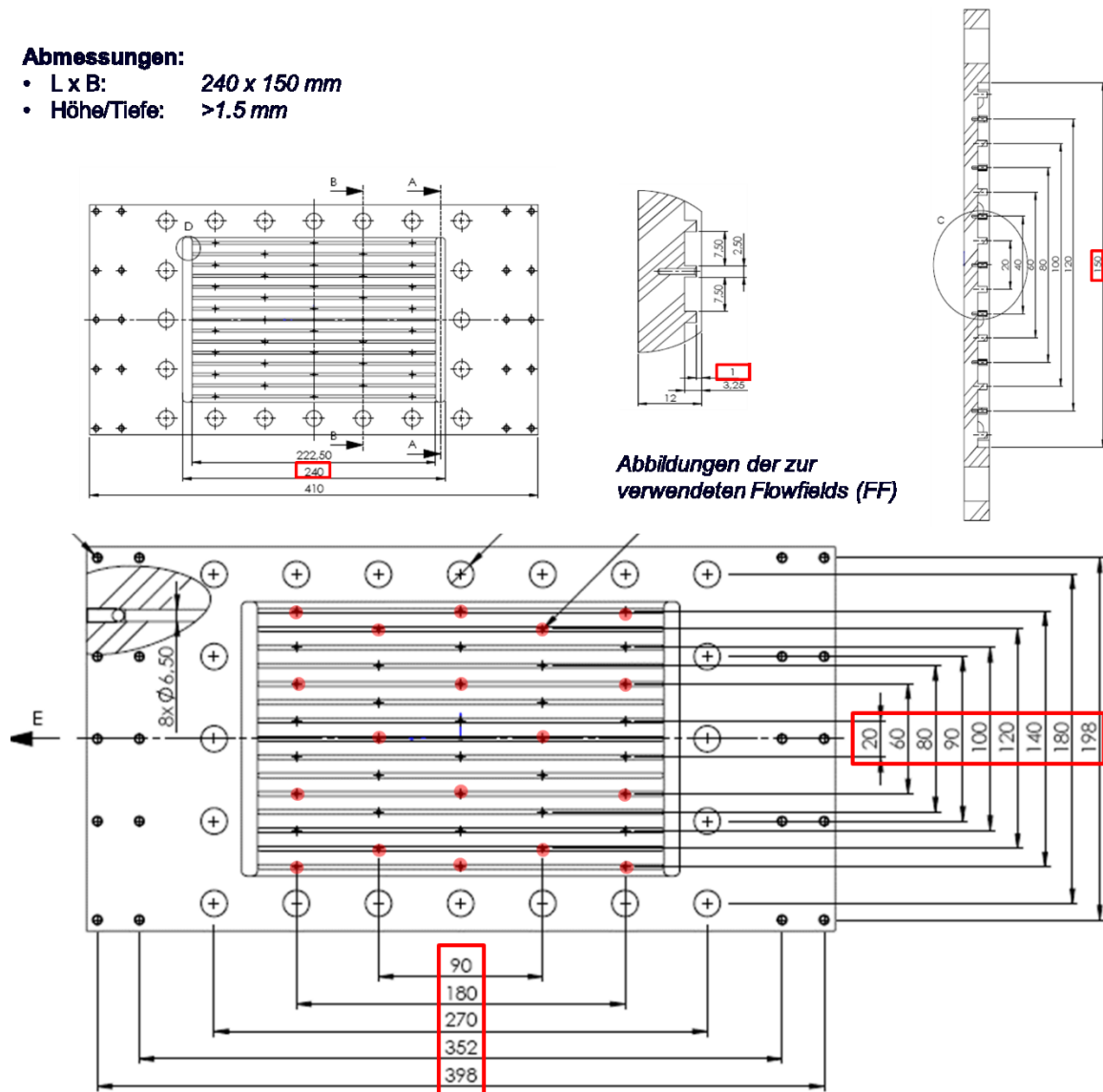
Abweichungen von den erforderlichen Abmessungen konnten mit Ausschneiden des überschüssigen Materials eliminiert werden.

mechanische Befestigung

Die mechanische Befestigung der Elektroden erfolgte mit Hilfe von Feinschrauben. Hierfür war eine bestimmte Anzahl von Befestigungspunkten nach einem bestimmten Lochmuster erforderlich (siehe unten in der Abbildung II.1.3-4), sodass eventuelle Biegungen der Elektrodenflächen, soweit möglich, ausgeglichen werden konnten. Die Positionen der Löcher bzw. die Stellen der kraftschlüssigen Kontaktierungen spielten eine entscheidende Rolle für das Verfahren der Katalysatorbeschichtung. Nach Absprache mit den Projektpartnern wurden die Kontaktierungsstellen bei der Anfertigung der Elektrodenkatalysatoren freigelassen. Die Löcher wurden gestanzt und nicht gebohrt, um Verformungen des Schaummaterials im Bereich des Lochs zu vermeiden.

Abmessungen:

- L x B: **240 x 150 mm**
- Höhe/Tiefe: **>1.5 mm**



Abbildungen der zur verwendeten Flowfields (FF)

Abbildung II.1.3-4: Abmessungen (oben) und Lochmuster (unten) der der anzufertigenden Elektroden auf Basis der Flowfield-Zeichnungen

elektrische Kontaktierung

Da die Elektroden zur Erzielung einer (quasi) Zero-Gap-Konfiguration direkt auf die Flowfieldplatten geschraubt werden mussten, erfolgte der Stromfluss bei dieser Zellkonfiguration sowohl durch die Stege der Flowfieldkanäle als auch durch die Mikroschrauben. Für die Zellkonfiguration, bei der die Endoskopkamera eingesetzt wurde, erfolgte die elektrische Kontaktierung ausschließlich durch das Einschrauben von längeren Mikroschrauben in die Flowfieldstegbohrungen, welche dann den elektrischen Strom aus den Flowfieldstegen in Richtung der Elektrodenoberfläche übertrugen.

Porengröße

Als Anfangspunkt für die Porengröße wurde der Wert von 450 μm ausgewählt. Nebenbei wurde das Ziel eines Vergleichs zwischen fester (unbeschichteter Schaum) und ansteigender Porengröße (einseitige Katalysatorbeschichtung) gesetzt.

Implementierung der Zelle in den Versuchsstand

Die Anbindung der Zelle an die Peripheriekomponenten des Versuchsstands erfolgte mechanisch bzw. hydraulisch und elektrisch. Für den vorgesehenen Betriebsbereich ausgelegte, glasfaserverstärkte PTFE-Schläuche (bis max. 44,7 bar und 232 °C) wurden für die Einspeisung der Elektrolytlösung an der unteren Seite der Zelle und für das Abtransportieren des Zweiphasengemisches von der oberen Seite der Zelle vorgesehen. Die Stromversorgung erfolgte über zwei DC-Kabel (Sondergummiaderleitung), die mit einem M12-Kabelschuh und für eine Belastbarkeit bis 900 A ausgelegt wurden. Die DC-Kabel wurden an auf die Endplatten der Elektrolysezelle montierten Kupferschienen mechanisch angeschlossen.

II.1.3.3 AP 4.3: Systemtechnische Umrüstungsarbeiten am Versuchsstand an der Einzel-Zelle

Die systemtechnischen Umrüstungsarbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bestandsaufnahme von Komponenten in Bezug auf die angestrebten Betriebsbedingungen (Temperatur bis 150 °C, Druck bis 23 bar)
- Planung von Messstellen und Erstellung des R&I-Diagramms (siehe Abbildung II.1.3-5)
- Auslegung und Beschaffung der zu ersetzenden neuen Komponenten, u. a. Gasabscheider und Wärmetauscher
- Raumplanung
- steuerungsseitige Einbindung neuer MSR-Technik
- Erweiterung des Sicherheitskonzeptes des Gebäudes und Anpassung der entsprechenden Gefährdungsbeurteilung und des Explosionsschutzdokumentes
- sicherheitstechnische Prüfungen und Abnahmen

II.1.3 AP 4: Zellbau

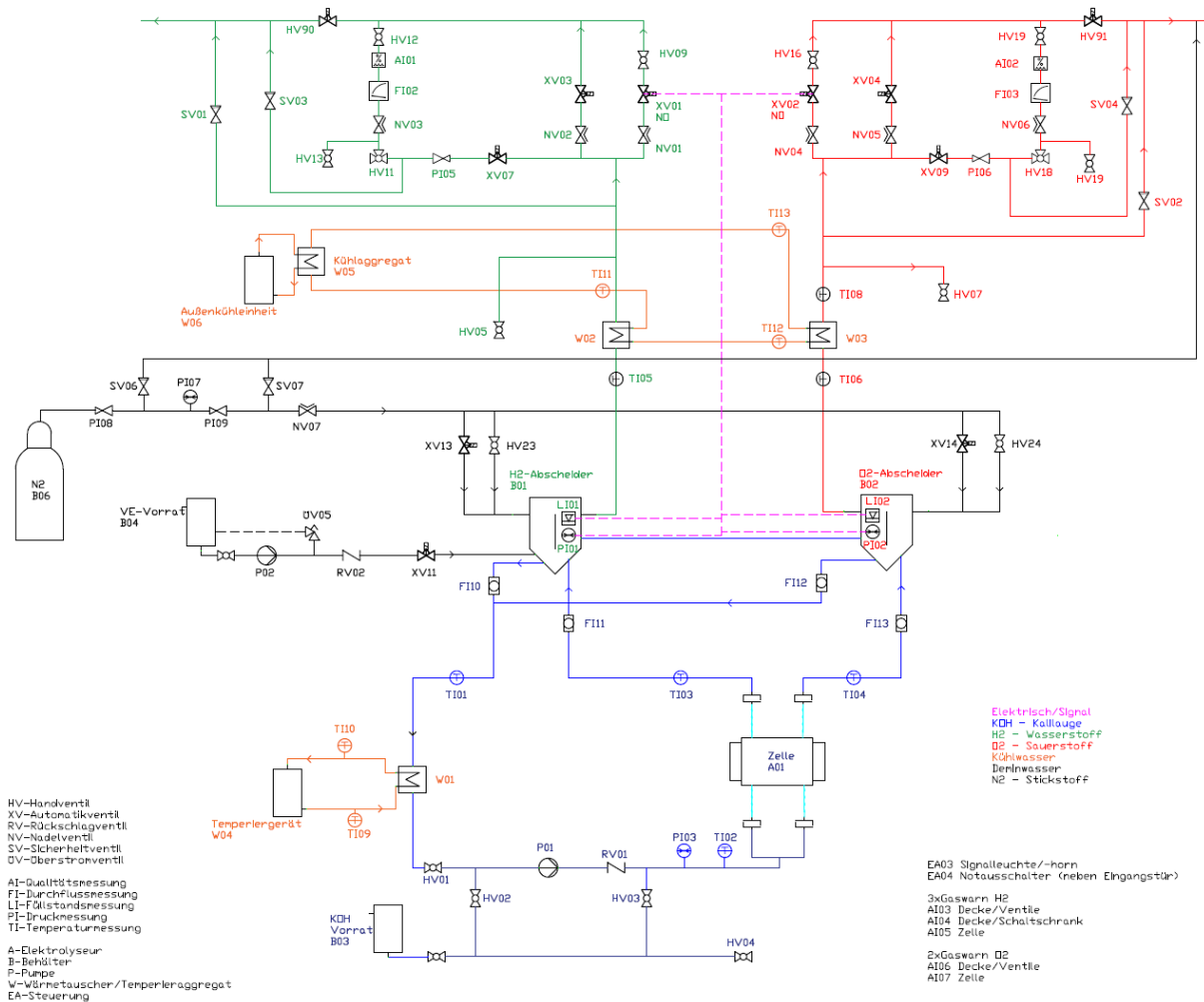


Abbildung II.1.3-5: R&I-Diagramm des AEL3D-Versuchsstands

Die Abbildung II.1.3-6 veranschaulicht den Versuchsstand nach dem Abschluss der Umrüstungsarbeiten. Da das aufgebaute Elektrolysesystem als „Druckanlage in einem explosionsgefährdeten Bereich“ gemäß BetrSichV eingestuft wurde, war eine Prüfung durch eine ZÜS/befähigte Person vor der Inbetriebnahme (IBN) erforderlich. Diese bestand aus zwei Teilen:

1. Prüfung der Druckanlage und Sicherheitseinrichtungen und
2. Kontrolle der sämtlichen Anlagendokumentation

Im Rahmen der IBN mussten daher folgende zusätzliche Prüfungen abgeschlossen werden:

- Inbetriebnahme der Gaswarnanlagen (H₂- und O₂-Gassensoren für die Raumüberwachung) gemäß BG RCI T021/T023
- Prüfung nach DGUV V3 zur Erprobung der Funktion der Schutz- und Überwachungseinrichtungen des Systems sowie der Funktion sämtlicher elektrischer Anlage
- Dichtheitsprüfung des Versuchsstandes mit/ohne Versuchsobjekt "Elektrolysezelle" bis zum maximalen Betriebsdruck von 23 bar
- Festigkeitsprüfung des Versuchsobjektes "Elektrolysezelle", die gemäß BetrSichV als Druckbehälter eingestuft wurden.

II.1.3 AP 4: Zellbau

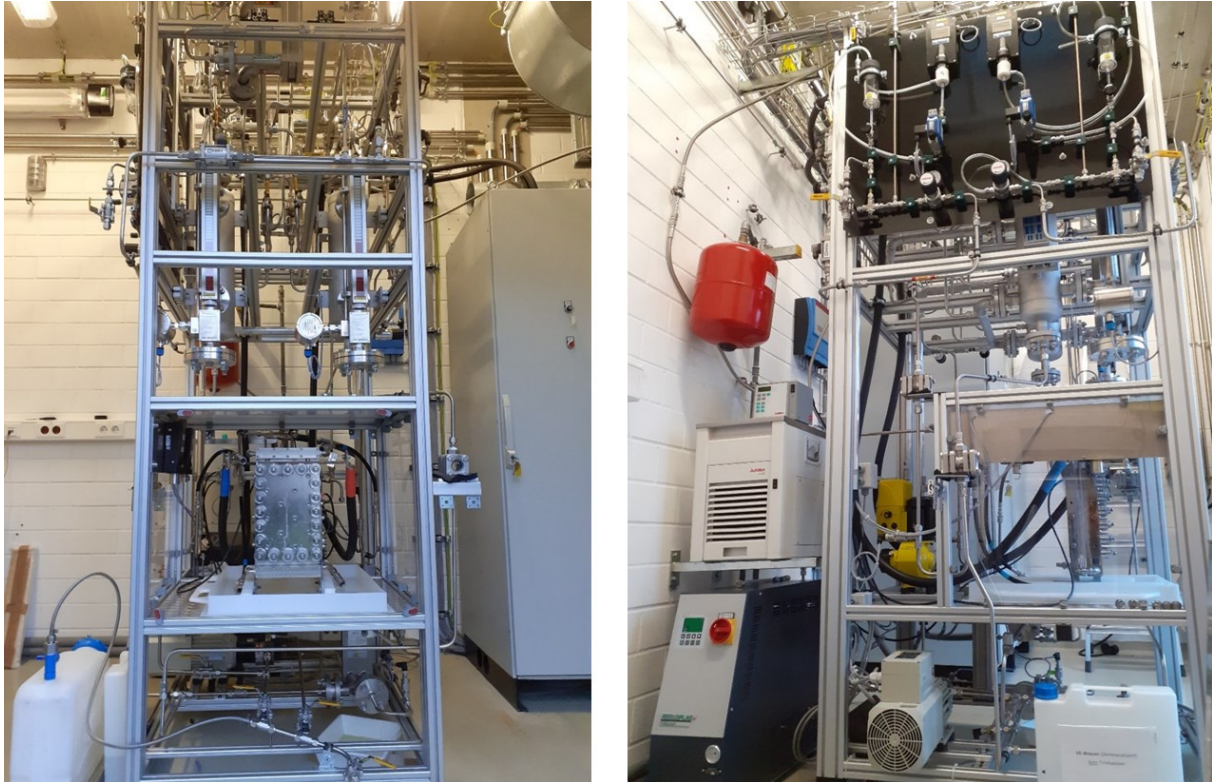


Abbildung II.1.3-6: AEL3D-Versuchsstand Seiten- (rechts) und Vorderansicht (links) nach Abschluss der Umrüstungsarbeiten und der IBN

Zusätzlich ist es erwähnenswert, dass im Rahmen der Vorbereitung der systemtechnischen Umrüstungsarbeiten am Versuchsstand die Thematik „Materialbeständigkeit von Edelstahl“ bearbeitet werden musste. Die Zelle sowie die Peripherie (Rohrleitungen, Wärmetauscher, Sensoren, Armaturen) befinden sich ständig in Kontakt mit dem Elektrolyten bzw. den produzierten Gasen. Normalerweise werden A4 rostfreie Edelstähle mit erhöhten Ni- und Mo-Anteilen zur Anfertigung dieser Komponenten verwendet:

- 1.4401 (AISI 316), X5CrNiMo17-12-2 (0,07 % C, 16,5 - 19,5 % Cr, 10 - 13 % Ni, 2 - 2,5 % Mo)
- 1.4404 (AISI 316L), X2CrNiMo17-12-2 (0,03 % C, 16,5 - 19,5 % Cr, 10 - 13 % Ni, 2 - 2,5 % Mo)
- 1.4571 (AISI 316Ti), X6CrNiMo17-12-2 (0,08 % C, 16,5 - 19,5 % Cr, 10,5 - 13,5 % Ni, 2 - 2,5 % Mo)

Erfahrungen zur chemischen Beständigkeit gegenüber KOH im Bereich von 100 °C unter atmosphärischem Druck zeigen, dass eine Flächenkorrosion zu erwarten ist. Diese konnte mit Experimenten und Praxiserfahrung aus der Industrie als Abtragsrate quantifiziert werden und liegt im Bereich von 0,1 bis 1 mm Dicke pro Jahr [70, 71]. Die Korrosionserscheinungen erfolgen aufgrund von Störungen bei der Passivschichtbildung oder aufgrund der Beschädigung der vorhandenen Passivschicht lokal oder ganzflächig. Ein zusätzliches Risiko stellen diverse lokale Korrosionsformen, wie z. B. der Lochfraßkorrosion, der Spaltkorrosion bzw. der Spannungsrisskorrosion, dar. Allerdings fehlen Erfahrungen über das Verhalten der o. g. Edelstähle für den Temperaturbereich um 150°C und bei höheren Drücken.

Allgemeine Maßnahmen gegen Korrosion wären:

- Einsatz von höherwertigen Edelstahlwerkstoffe der Kategorie A5, wie hoch legiertes 1.4539 bzw. 1.4529 (siehe Abbildung II.1.3-7 [72])

II.1.3 AP 4: Zellbau

- Einsatz von Ni-basierten Legierungen wie Hastelloy, welcher jedoch gegenüber der 316-Kategorie bis zu 10-fach höhere Kosten aufweist.
- Spezialanfertigungen, sodass Bauteile (eigen)spannungsfrei sind, was sich hauptsächlich positiv gegenüber der Spannungsrissskorrosion auswirkt.
- Vernickelung

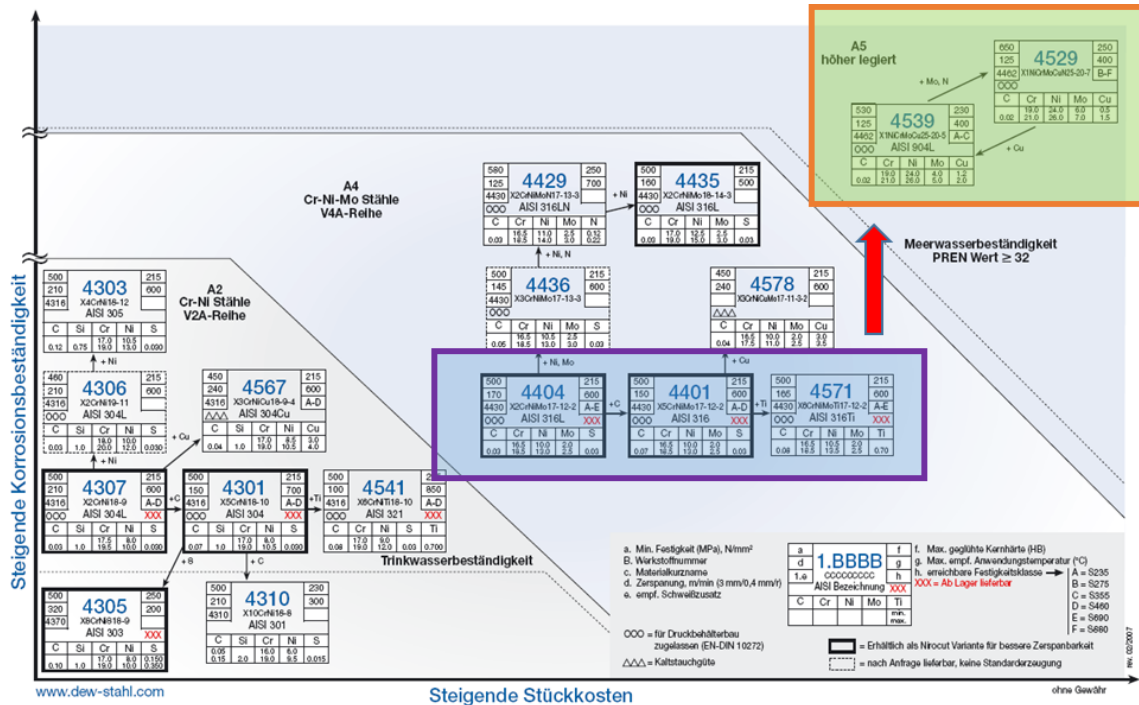


Abbildung II.1.3-7: schematischer „Stammbaum“ der austenitischen rostfreien Stähle [72]

Auf Basis dieser Daten wurden die Leistungsbeschreibungen diverser benötigten Komponenten im Rahmen des Ausschreibungsverfahrens angepasst. Dies führte dazu, dass das Spektrum der potenziellen Lieferanten stark eingegrenzt wurde.

II.1.3.4 AP 4.4: Optimierung des Zellaufbaus hinsichtlich des Abstandes Membran-Elektrode-Flowfield

Nach Abschluss der systemtechnischen Umrüstungsarbeiten und der IBN im AP 4.3 wurde in diesem Arbeitspaket der Erprobungsbetrieb des Einzelversuchsstandes durchgeführt. Ziel war es für die im AP 5.1 durchzuführenden Systemtests einen optimalen Zellaufbau durch eine Reihe von Versuchsfahrten experimentell zu bestimmen.

Hierfür ließen sich ex-situ durch Änderung der Zellkonfiguration folgende Einflussgrößen untersuchen:

- Abstand zwischen Elektrode und Membran durch Einbau von PEEK-Abstandsrahmen in den Dicken:
 - 1 mm
 - 2 mm
 - 3 mm
 - 4 mm
 - 8 mm
- Bipolarplatten mit unterschiedlichen Flowfieldtiefen:
 - 2,25 mm

II.1.3 AP 4: Zellbau

- 4,5 mm
- 9 mm
- 13,5 mm
- 18 mm
- 22,5 mm
- 27 mm
- 31,5 mm
- kommerzielle Membranen verschiedener Hersteller
 - Zirfon™ UTP 220 (Agfa)
 - Zirfon™ UTP 500 (Agfa)
 - Zirfon™ UTP 500+ (Agfa)
 - fumasep® FAAM-40 (FUMATECH)
 - fumasep® FAAM-PK-75 (FUMATECH)
- unbeschichtete Kathodensubstrate
 - Ni-Schaum
 - Ni-Netz
- katalysatorbeschichtete Anoden
 - mit NiMn beschichteter Ni-Schaum (vom Projektpartner IFAM hergestellt)
 - mit Ni/NiO beschichtetes Ni-Streckmetall (vom Projektpartner ZSW hergestellt)
- unterschiedliche Katalysatorbeladungen in der Anode

Mit jeder aufgebauten Zellkonfiguration ließen sich dann im Versuchsstand die Betriebsparameter Umwälzgeschwindigkeit des Elektrolyten, Betriebstemperatur und Betriebsdruck während der Elektrolyseversuche in-situ ändern.

Im Abschnitt II.1.1.2.5 wurden die wesentlichen Ergebnisse der Forschung zur Leitfähigkeit von KOH-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur vorgestellt, wobei sich gezeigt hatte, dass diese im Bereich von 25 bis 30 Gew.-% KOH am höchsten ist [48]. Aus diesem Grund wurde der Parameter der KOH-Elektrolytkonzentration nicht variiert und lag bei allen Setups in einem Bereich von 26 ± 1 Gew.-% KOH. Eine höhere KOH-Elektrolytkonzentration wurde zudem nicht erprobt, um die Materialbeständigkeit der Teststandkomponenten bei den zu testenden erweiterten Betriebsbedingungen mit Temperaturen über 100 °C und höheren Drücken zu erhalten.

Die genannten Einflussgrößen wurden in insgesamt 15 Zellkonfigurationen im Versuchsstand unter Variation der erläuterten Betriebsparameter untersucht. Der Aufbau dieser 15 Zellkonfigurationen und die getesteten Betriebsparameter sind in der Tabelle II.1-11 aufgelistet und werden dort als Setups 01 bis 15 bezeichnet.

Von jeder Zellkonfiguration wurde nach dem Einbau in den Teststand eine potentiostatische Impedanzmessung bei Raumtemperatur (RT) und einer Umwälzgeschwindigkeit von 2,7 l/min aufgenommen, um hieraus den Hochfrequenzwiderstand der Zellkonfiguration zu bestimmen. Der Hochfrequenzwiderstand spiegelt den ohmschen Widerstand der Elektrolysezelle und des umgewälzten Elektrolyten wider. Diese unmittelbar nach dem Zusammenbau der jeweiligen Zellkonfiguration durchgeführte Impedanzmessung hatte das Ziel festzustellen, ob die eingebaute Membran keinen Schaden aufwies. Die Tabelle II.1-10 stellt die Ergebnisse der Impedanzmessungen von allen Setups dar. Hierbei fällt auf, dass das Setup 03 im Vergleich mit allen anderen Setups einen deutlich erhöhten Hochfrequenzwiderstand aufwies. Mit dieser Zellkonfiguration ließen sich keine Elektrolysetests durchführen, da unmittelbar nachdem in diese Zelle Strom eingespeist wurde, die gemessene Zellspannung sehr schnell stark anstieg

II.1.3 AP 4: Zellbau

und dadurch kaum ein Stromfluss durch die Zelle möglich war. Das Setup 03 unterschied sich vom Setup 01 lediglich durch die verwendete Membran, eine fumasep® FAAM-PK-75 im Setup 03 und eine Zirfon™ UTP 220 im Setup 01. Die Ursache für den gemessenen sehr hohen Hochfrequenzwiderstand im Setup 03 war somit die fumasep® FAAM-PK-75, die offenbar einen sehr großen Membranwiderstand aufwies und dadurch einen Stromfluss durch die Zelle verhinderte. Der Grund für diesen Membrandefekt ist unbekannt, da die fumasep® FAAM-PK-75 neu und ohne äußerlich erkennbare Schäden in die Zelle eingebaut wurde.

Tabelle II.1-10: Vergleich der in den potentiostatischen Impedanzmessungen ermittelten Hochfrequenzwiderstände der untersuchten Zellkonfigurationen

Setup	ermittelter Hochfrequenzwiderstand [mΩ]
01	6,952
02	6,795
03	122,3
04	4,778
05	4,527
06	5,300
07	4,515
08	4,595
09	5,882
10	4,769
11	6,021
12	5,265
13	6,500
14	6,300
15	10,770

Bei den untersuchten Setups wurde für jeden der in der Tabelle II.1-11 jeweils aufgelisteten getesteten Betriebspunkte aus Umwälzgeschwindigkeit des Elektrolyten, Betriebstemperatur und Betriebsdruck eine Polarisationskurven wie folgt aufgezeichnet:

1. Sobald die gewünschten Betriebsparameter erreicht wurden und diese stabil blieben, wurde der Strom zur Elektrolysezelle eingeschaltet.
2. Der Strom wurde dann mit einer Rampengeschwindigkeit von 0,5 A/cm² erhöht.
3. Als Zellspannungslimit wurde ein Wert von 2,07 V vorgegeben und das für das Netzteil gesetzte Stromstärkelimit wurde so gewählt, dass die Polarisationskurve bis zu diesem Zellspannungslimit anstieg.
4. Nachdem das Zellspannungslimit erreicht wurde, stoppte die programmierte SPS eine weitere Erhöhung der Stromstärke im Netzteil. Die in die Zelle eingespeiste Stromstärke wurde dadurch konstant gehalten.
5. Das Schwanken der Zellspannung um das gesetzte Limit wurde dann für 10 Minuten gemessen.

II.1.3 AP 4: Zellbau

6. Für den Fall, dass die gemessene Zellspannung während dieser Zeit kurzzeitig unterhalb des 2,07 V Limit fiel, erteilte die SPS wieder eine Freigabe an das Netzteil die Stromstärke zu erhöhen.
7. Das Ansteigen der Stromstärke wurde von der SPS wieder unterbunden, sobald die gemessene Zellspannung danach wieder über das 2,07 V Limit lag.

II.1.3 AP 4: Zellbau

Tabelle II.1-11: Untersuchte Zellkonfigurationen und Betriebsparameter zur Optimierung des Zellaufbaus

Setup	Substrat Kathode	Katalysator Kathode	Substrat Anode	Katalysator Anode	Membran/ Separator	Abstand Elektrode Membran [mm]	Flow-field-tiefe [mm]	Umwälz-geschwin-dig-keit [l/min]	getestete Temperaturen [°C]	getestete Drücke [bar]
01	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 220	1	13,5	2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5
02	Ni-Netz	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500+	3	31,5	2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5
03	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	fumasep® FAAM-PK-75	1	13,5	2,7	keine Versuche aufgrund eines Membrandefekts	
04	Ni-Netz	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500+	1	31,5	2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5
05	Ni-Netz	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 220	1	31,5	2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5
06	Ni-Netz	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500	1	31,5	2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5
07	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500	1	31,5	2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5
08	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500	1	31,5	2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5
09	Ni-Netz	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500	1	13,5	2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5
10	Ni-Netz	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8	60, 75, 90, 110	3,5, 5
11	Ni-Netz	unbeschichtet	Ni-Streckmetall	Ni/NiO	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8	60, 75, 90, 110	3,5, 5
12	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Streckmetall	Ni/NiO	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8	60, 75, 90, 110	3,5, 5
13	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Streckmetall	Ni/NiO	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8	110	5, 10, 15
14	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Streckmetall	Ni/NiO	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8, 2,25, 2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5, 10
15	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Streckmetall	Ni/NiO	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8, 2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5, 10, 15

II.1.3 AP 4: Zellbau

Nach Abschluss der Versuchsfahrten wurden die in den verschiedenen Setups untersuchten Einflussgrößen hinsichtlich der dabei erreichten Zellperformance ausgewertet, um daraus Schlüsse für einen optimierten Zellaufbau ziehen zu können. Die Messdatenauswertung umfasste dabei die folgende Schritte:

1. Die während der Polarisationskurvenaufnahme gemessenen Zellspannungs- und Stromstärkewerte wurden aus den Rohdaten extrahiert, wobei das Aufzeichnungsintervall 1 s betrug.
2. Die Stromstärkemesswerte wurden danach in die entsprechende Stromdichte umgerechnet, die sich aus der vorhandenen katalysatoraktiven Elektrodenfläche von 360 cm^2 ergibt.
3. Im Anschluss wurden die Zellspannungs-Stromdichte-Messwerte in Matlab eingelesen und zu einer Polarisationskurve geplottet. Von dem Bereich der Zellspannungs-Stromdichte-Messwerte, die nach dem Erreichen des gesetzten Zellspannungslimits von 2,07 V für 10 Minuten aufgezeichnet wurden, wurde nur der daraus berechnete Durchschnittswert in der Form eines Diamanten geplottet.
4. Beispielfür das Setup 06 in der Abbildung II.1.3-8 eine so aus den Rohdaten erhaltene Polarisationskurve durch die roten Kreise und den ermittelten Durchschnittswert der Zellspannung als blauer Diamant (in der Legende als \ominus -Endwert bezeichnet) dargestellt. Dort ist an dem Verlauf der roten Kreise erkennbar, dass im Bereich höherer Stromdichten die Zellspannungswerte zunehmend schwanken.
5. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wenn mehrere Polarisationskurven in einem Diagramm gegenübergestellt werden sollten, wurde in Matlab eine Trendlinie für die aus den Rohmessdaten erhaltene Polarisationskurve berechnet. Die so ermittelte Trendlinie wurde dann in der Messdatenauswertung aller Setups als die Darstellungsform für die Polarisationskurve in den Diagrammen gewählt. Diese Trendlinie ist in der Abbildung II.1.3-8 als blaue Linie dargestellt. Zusätzlich ist dort die zugehörige in Matlab berechnete Trendlinienfunktion als Polynom höheren Grades angegeben.

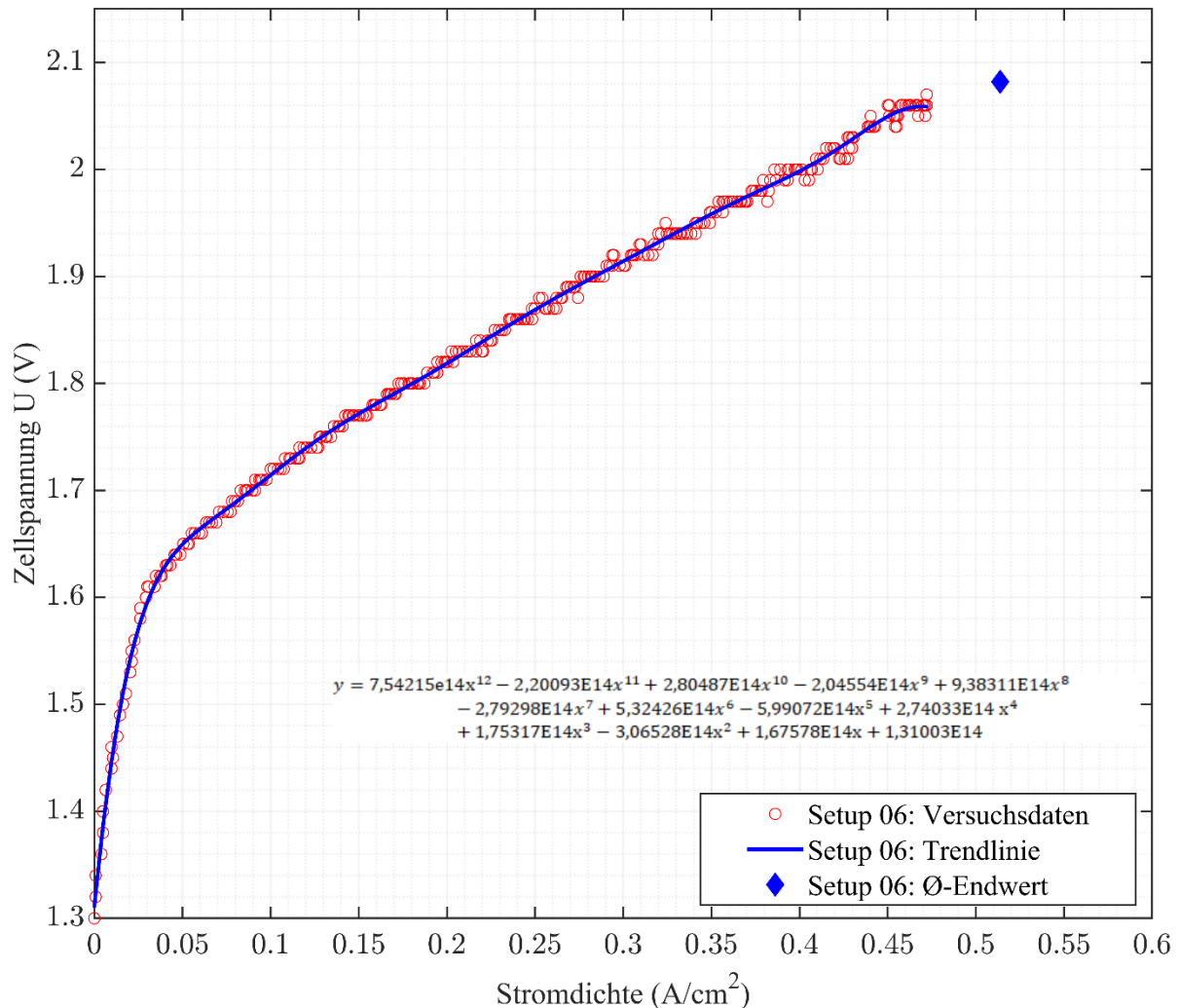


Abbildung II.1.3-8: Rohdaten- und Trendlinienkurve inkl. Trendlinienpolynom des Setups 06

Nachfolgend werden die Ergebnisse der o. g. untersuchten Einflussgrößen dargestellt und analysiert.

II.1.3.4.1 Abstand zwischen Elektrode und Membran

Der Einfluss des Abstands zwischen Elektrode und Membran auf die Zellperformance wurde in den Setups 02 und 04 untersucht. Im Setup 02 war der Abstand 3 mm und im Setup 04 lag er bei 1 mm, was einer nahezu Zero-Gap-Konfiguration entsprach. In der Abbildung II.1.3-9 ist das Ergebnis bei der getesteten Elektrolyttemperatur von 90 °C und einem Betriebsdruck von 3,5 bar illustriert. Im Setup 02 wurde bei einem Durchschnittswert der Zellspannung von 2,06 V eine Stromdichteendwert von ca. 270 mA/cm², wohingegen beim Setup 04 bei einem Durchschnittswert der Zellspannung von 2,04 V eine Stromdichteendwert von ca. 355 mA/cm² erreicht wurde. Dies zeigte einen deutlichen Anstieg der Zellperformance bei Verwendung der nahezu Zero-Gap-Konfiguration im Setup 04 gegenüber dem größeren Abstand im Setup 02. Der nahezu Zero-Gap-Konfiguration zwischen Elektrode und Membran wurde daher in allen nachfolgenden Setups beibehalten.

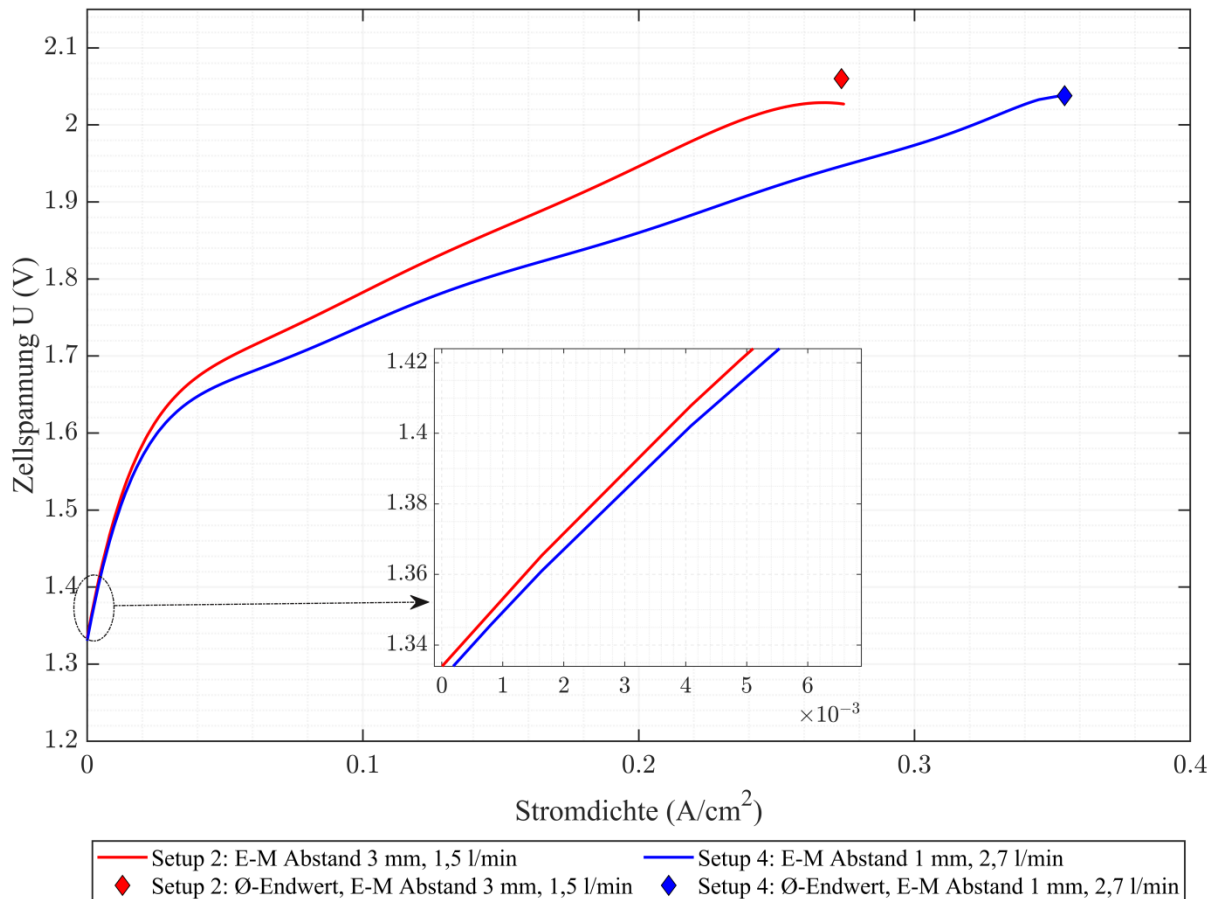


Abbildung II.1.3-9: Einfluss des Abstands zwischen Elektroden (E) und Membran (M) auf die Zellperformance; verwendete Betriebsparameter: 90 °C, 3,5 bar, 2,7 l/min

II.1.3.4.2 Einfluss der Membran

Ursprünglich sollte die Performance der Zirfon™- mit den fumasep™-Membranen verglichen werden. Doch aufgrund der bereits oben erläuterten Probleme mit der fumasep® FAAM-PK-75 Membran im Setup 03 war nur ein Vergleich der Zirfon™-Membranen untereinander möglich. Das Ergebnis ist in der Abbildung II.1.3-10 für die Temperaturstufe 90 °C bei einem Betriebsdruck von 5 bar illustriert. Im Setup 04 wurde dabei die Zirfon™ UTP 500+, im Setup 05 die Zirfon™ UTP 220 und im Setup 06 Zirfon™ UTP 500 untersucht. Im Vergleich schnitt die Zirfon™ UTP 500+ am schlechtesten ab (blaue Kurve und blauer Diamant). Die Zirfon™ UTP 220 (grüne Kurve und grüner Diamant) war etwas besser als die Zirfon™ UTP 500 (rote Kurve und roter Diamant), was in einem geringeren Membranwiderstand aufgrund der etwa halb so großen Membrandicke gegenüber der Zirfon™ UTP 500 begründet liegen könnte. Nach den Versuchen mit der Zirfon™ UTP 220 in den Setups 01 und 05 sowie mit der Zirfon™ UTP 500+ in den Setups 02 und 04 wurde bei beiden Membranen Risse in den Bereichen festgestellt, in denen die Flachdichtungen gegen die Membranen beim Zusammenbau der Zelle gepresst wurde. Diese Risse sind in der Abbildung II.1.3-11 und in der Abbildung II.1.3-12 dargestellt. Bei der Zirfon™ UTP 500 wurden hingegen diese Risse im Kontaktbereich zur Dichtung nicht beobachtet, sodass diese Membran ab dem Setup 06 für alle weiteren Zellkonfigurationen bis zum Setup 15 verwendet wurde.

II.1.3 AP 4: Zellbau

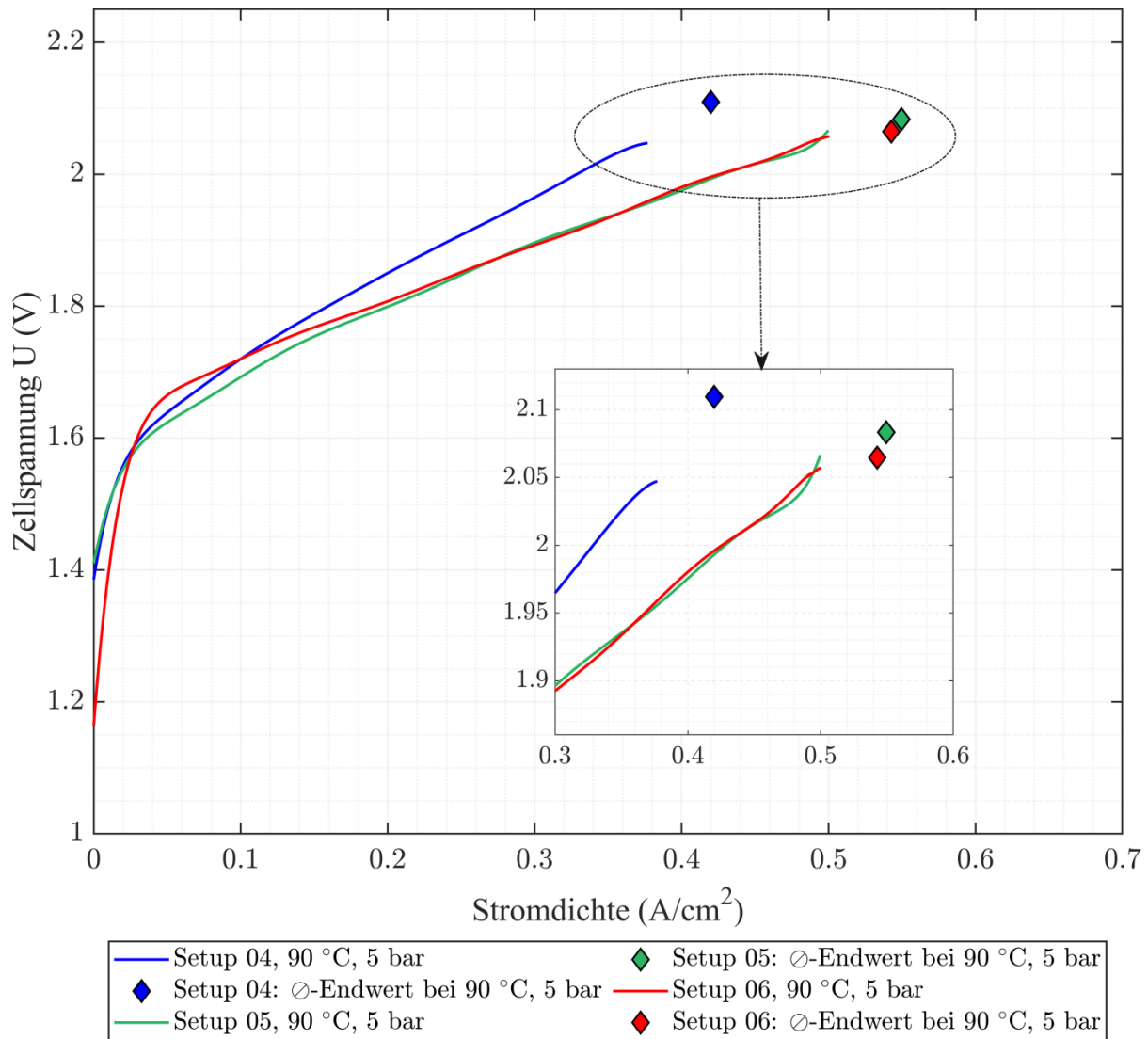


Abbildung II.1.3-10: Performancewerte verschiedener Zirfon™-Membranen in den Setups 04 bis 06



Abbildung II.1.3-11: Risse in der Zirfon™ UTP 500+ nach dem Test im Setup 04

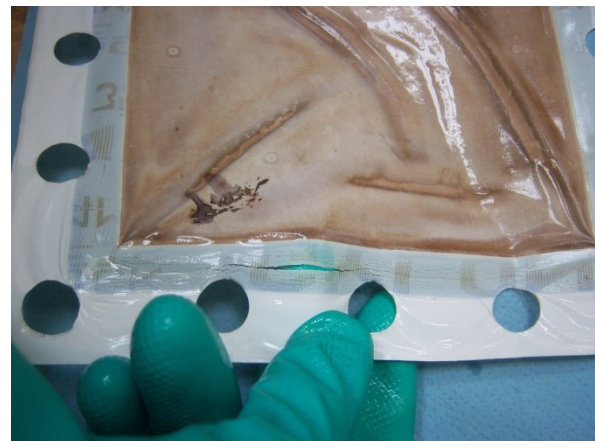


Abbildung II.1.3-12: Risse in der Zirfon™ UTP 220 nach dem Test im Setup 05

II.1.3.4.3 Einfluss der Flowfieldtiefe

Der Einfluss der Flowfieldtiefe auf die Zellperformance wurde untersucht, indem im Setup 06 die maximale Flowfieldtiefe von 31,5 mm, im Setup 09 die mittlere Flowfieldtiefe von 13,5 mm sowie im Setup 10 die minimale Flowfieldtiefe von 2,25 mm getestet wurde. Die Ergebnisse

II.1.3 AP 4: Zellbau

zeigt die Abbildung II.1.3-13 für die Temperaturstufen 90 °C bei einem Betriebsdruck von 3,5 bar. Die mittlere Flowfeldtiefe von 13,5 mm erzielte die schlechteste Performance (blaue Kurve und blauer Diamant). Im Vergleich dazu war die maximale Flowfeldtiefe von 31,5 mm deutlich besser (rote Kurve und roter Diamant). Der Parameter „Flowfeldtiefe“ muss jedoch in Zusammenhang mit dem Betriebsparameter „Durchflussgeschwindigkeit des Elektrolyten“ betrachtet werden, denn beide beeinflussen die Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolyten in der Zelle. Die schlechtere Performance des Setups 09 im Vergleich zum Setup 06 deutet vermutlich daraufhin, dass die resultierende Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Zelle im Setup 09 so hoch war, dass nicht ausreichend Zeit für den Ablauf der chemischen Reaktionen an der Elektrodenfläche zur Verfügung stand. Eine Reduzierung der Umwälzgeschwindigkeit auf 1,8 l/min im Fall der kleinsten Flowfeldtiefe von 2,25 mm (grüne Kurve und grüner Diamant) hatte zu einer noch etwas kleineren Zellspannung geführt, sodass diese Flowfeldtiefe ab dem Setup 10 konstant gehalten wurde.

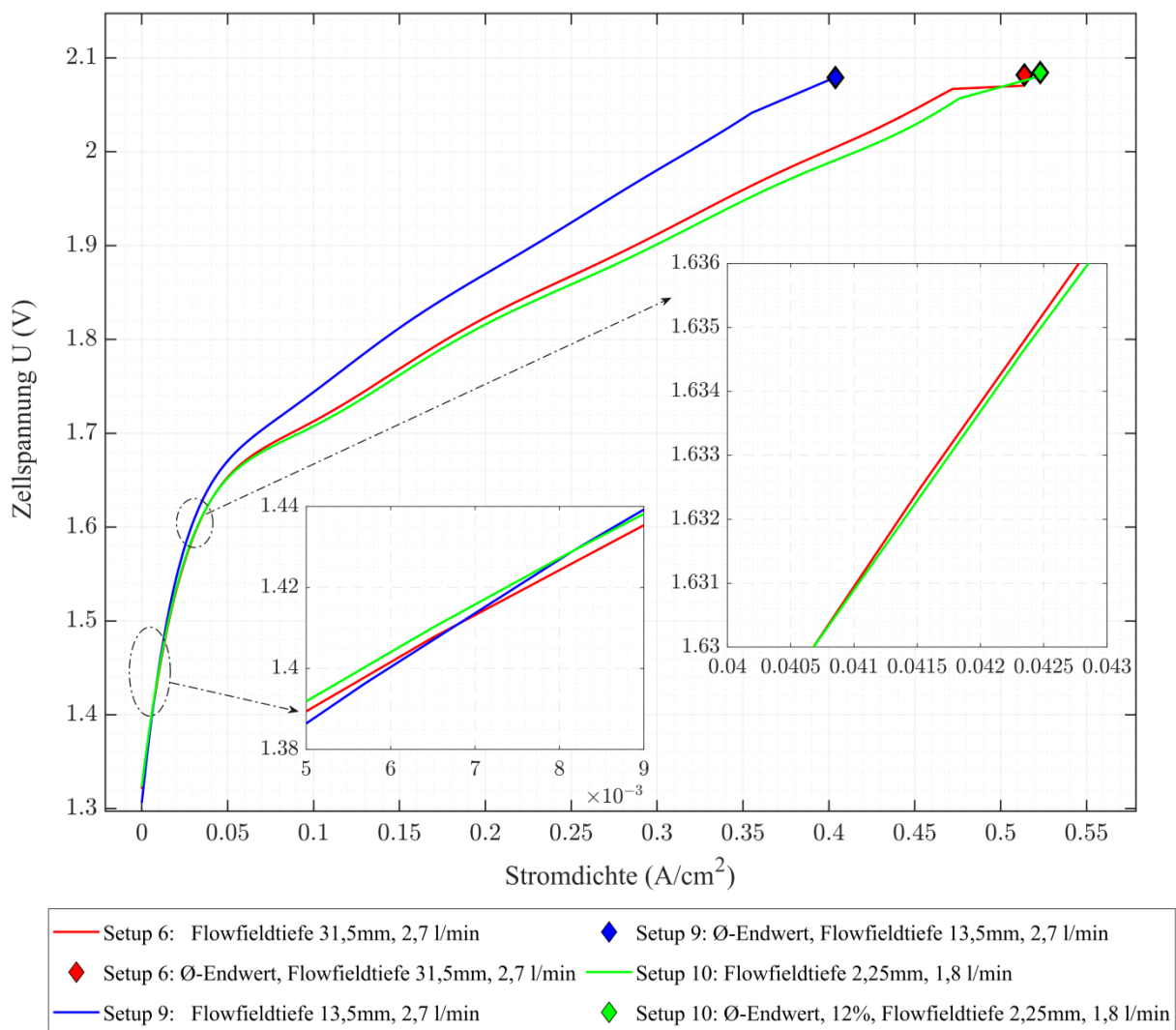


Abbildung II.1.3-13: Einfluss der Flowfeldtiefe auf die Zellperformance; verwendete Betriebsparameter: 90 °C, 3,5 bar, 1,8 l/min (Setup 10) und 2,7 l/min (Setup 06 und 09)

II.1.3.4.4 Einfluss des Kathodensubstrats und des Anodenkatalysators

In der Abbildung II.1.3-14 wird der Einfluss des Kathodensubstrats und des Anodenkatalysators bei Verwendung der Anodenkatalysatoren NiMn auf Ni-Schaum oder Ni/NiO auf Ni-Streckmetall bei einer Temperatur von 90 °C und einem Betriebsdruck von 3,5 bar dargestellt.

II.1.3 AP 4: Zellbau

Im Setup 06 wurde ein unbeschichtetes Ni-Netz und im Setup 07 ein unbeschichteter Ni-Schaum jeweils zusammen mit dem Anodenkatalysator NiMn auf Ni-Schaum untersucht. Hierbei schnitt das unbeschichtete Ni-Netz im Setup 06 (blaue gestrichelte Kurve und blauer Diamant) deutlich besser als Kathodensubstrat ab als der unbeschichtete Ni-Schaum im Setup 07 (grün gestrichelte Kurve und grüner Diamant). Dieser Befund wiederholte sich jedoch nicht bei der Verwendung des Anodenkatalysators Ni/NiO auf Ni-Streckmetall in Kombination mit dem unbeschichteten Ni-Netz im Setup 11 bzw. mit dem unbeschichteten Ni-Schaum im Setup 12. Hier erzielte der unbeschichtete Ni-Schaum (orange Kurve und oranger Diamant) eine deutlich bessere Performance als das unbeschichtete Ni-Netz (rote Kurve und roter Diamant).

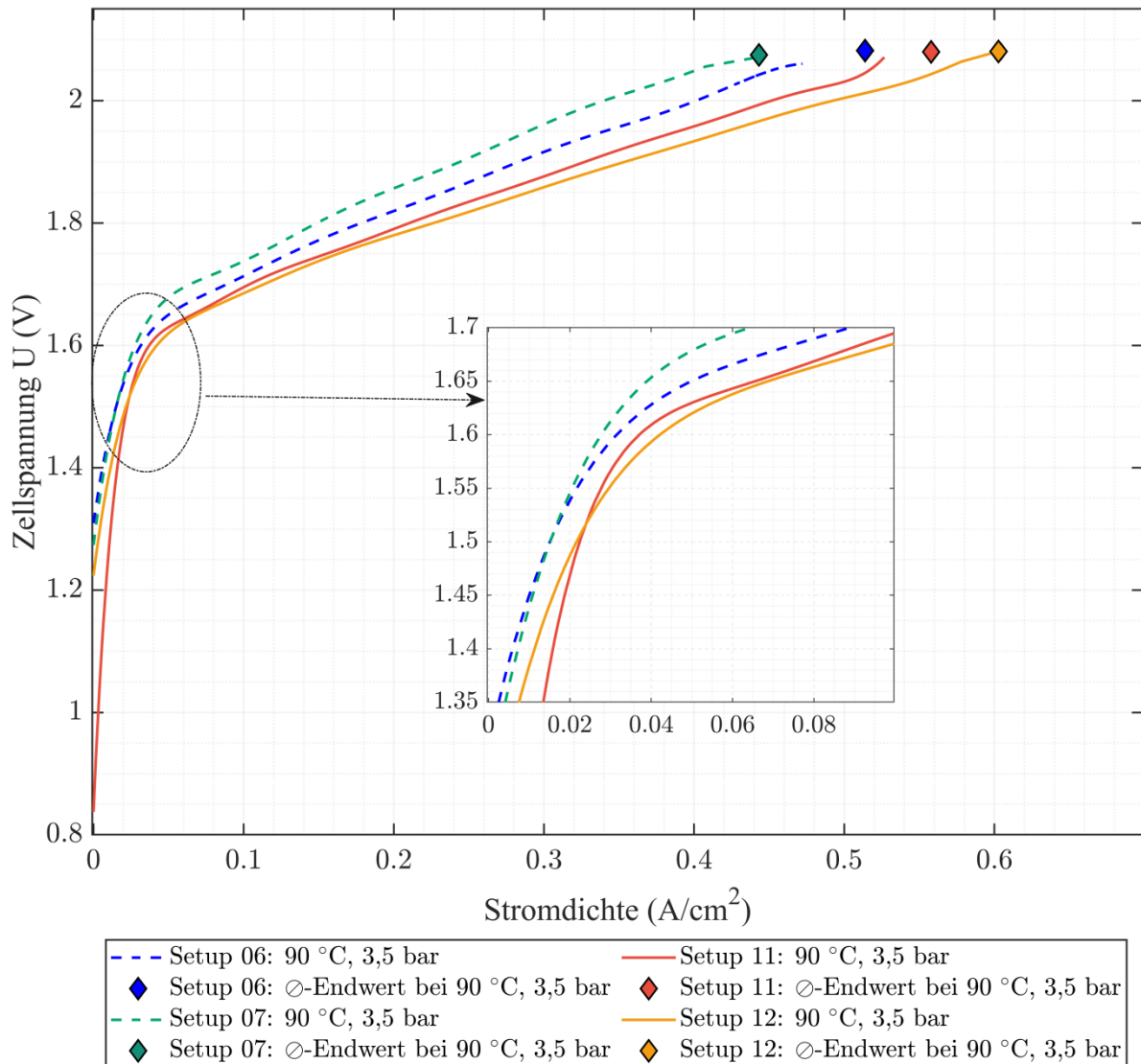


Abbildung II.1.3-14: Einfluss verschiedener Kathodensubstrate und Anodenkatalysatoren auf die Zellperformance

II.1.3.4.5 Einfluss der Katalysatorbeladung in der Anode

In der Abbildung II.1.3-15 wird der Einfluss der Katalysatorbeladungen in verschiedenen Proben von mit Ni/NiO beschichteten Ni-Streckmetallanoden auf die Zellperformance bei einer Temperatur von 110 °C und einem Betriebsdruck von 5 bar gegenübergestellt. Als Kathode wurde in allen drei untersuchten Setups unbeschichteter Ni-Schaum. Die Katalysatorbeladung betrug im Setup 12 8,15 mg_{Ni/NiO}/cm² (blaue Kurve und blauer Diamant), im Setup 14

II.1.3 AP 4: Zellbau

6,90 mg_{Ni/NiO}/cm² (grüne Kurve und grüner Diamant) und im Setup 15 6,10 mg_{Ni/NiO}/cm² (rote Kurve und roter Diamant). Aus der Abbildung II.1.3-15 ist zu erkennen, dass die niedrigste Katalysatorbeladung von 6,10 mg_{Ni/NiO}/cm² im Setup 15 (rote Kurve und roter Diamant) die beste und die mittlere Katalysatorbeladung von 6,90 mg_{Ni/NiO}/cm² im Setup 14 (grüne Kurve und grüner Diamant) die schlechteste Zellperformance zeigten.

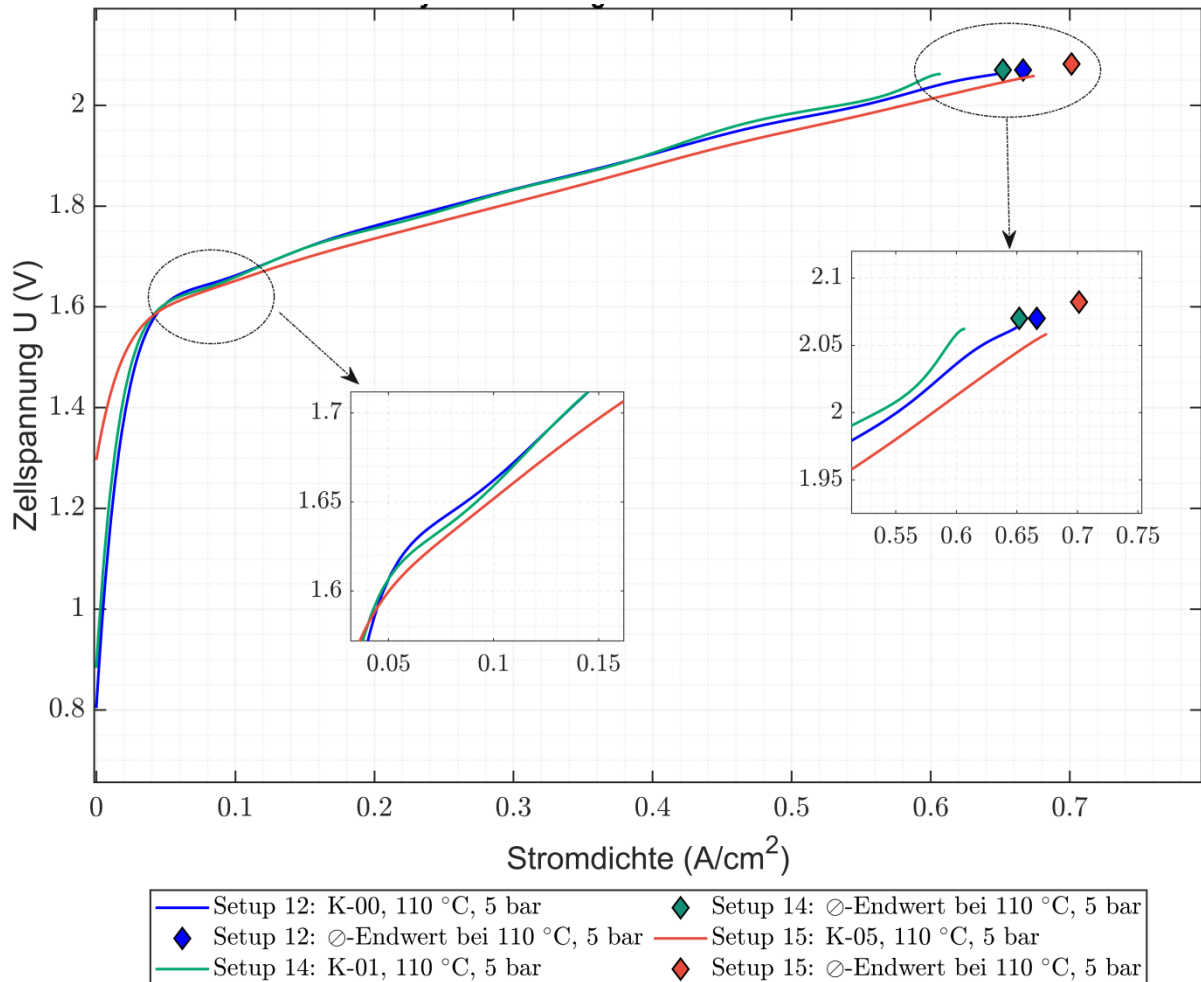


Abbildung II.1.3-15: Einfluss unterschiedlicher Katalysatorbeladung in den Ni/NiO-Streckmetallanoden in Kombination mit unbeschichteter Kathode

untersuchte Anodenkatalysatorbeladungen:

- Setup 12: 8,15 mg_{Ni/NiO}/cm²
- Setup 14: 6,90 mg_{Ni/NiO}/cm²
- Setup 15: 6,10 mg_{Ni/NiO}/cm²

Im Ergebnis der untersuchten Einflussparameter hatte der folgende Zellaufbau als beste Zellperformance gezeigt:

- Abstand zwischen Elektrode und Membran:
1 mm
- Flowfeldtiefe:
2,25 mm
- Membran:
Zirfon™ UTP 500

II.1.3 AP 4: Zellbau

- Elektrodenkombination:
unbeschichteten Ni-Schaum (Kathode) + Ni/NiO auf Ni-Streckmetall mit einer Katalysatorbeladung von $6,10 \text{ mg}_{\text{Ni/NiO}}/\text{cm}^2$ (Anode)

Dieser Zellaufbau wurde als optimierte Startzellkonfiguration für die im AP 5 durchzuführenden Systemtests übernommen.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

In diesem Arbeitspaket wurde 2D- und 3D-Elektroden in insgesamt 10 verschiedenen Zellkonfigurationen diversen Systemtests im Einzelzellversuchsstand unterzogen. Der Aufbau dieser Zellkonfigurationen und die getesteten Betriebsparameter sind in der Tabelle II.1-12 aufgelistet und werden dort als Setups 16 bis 25 bezeichnet. In der letzten Spalte dieser Tabelle ist angegeben, welche Arbeitspakete in den jeweiligen Setups untersucht wurden.

Tabelle II.1-12: Für die Systemtests im Teststand untersuchte Zellkonfigurationen und verwendete Betriebsparameter

Setup	Substrat Kathode	Katalysator Kathode	Substrat Anode	Katalysator Anode	Membran/ Separator	Abstand Elektrode Membran [mm]	Flow-field-tiefe [mm]	Umwälzgeschwindigkeit [l/min]	getestete Temperaturen [°C]	getestete Drücke [bar]	untersuchte Arbeitspakete
16	Ni-Schaum	RaNi	Ni-Streckmetall	Ni/NiO Probe 05	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8, 2,7	60, 75, 90, 110	3,5, 5, 10, 15	AP 5.1 AP 5.8
17	Ni-Schaum	RaNi	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8, 2,7, 3,6	60, 75, 90, 110	3,5, 5, 10, 15	AP 5.1 AP 5.5 AP 5.8
18	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500	1	13,5	2,7	70	3,5, 5	AP 3.5 AP 3.6 AP 5.4
19	Ni-Schaum	RaNi-Segment Druckelektrolyseur	Ni-Streckmetall	Ni/NiO Probe 03	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8, 2,7	60, 110	3,5, 15	AP 5.1 AP 5.2
20	Ni-Schaum	RaNi-Segment Druckelektrolyseur	Ni-Schaum	NiMn-Segment Druckelektrolyseur	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8, 2,7	60, 110	3,5, 15	AP 5.1 AP 5.2
21	Ni-Schaum	RaNi-Segment Druckelektrolyseur	Ni-Schaum	NiMn-Segment Druckelektrolyseur	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8	110	10	AP 5.8
22	Ni-Schaum	RaNi-Segment Druckelektrolyseur	Ni-Schaum	NiMn-Segment Druckelektrolyseur	Membran C	1	2,25	1,8	60, 110, 130, 140	3,5, 5	AP 5.1
23	Ni-Schaum	RaNi-Segment Druckelektrolyseur	obere Hälfte: Ni-Streckmetall, untere Hälfte: Ni-Schaum	obere Hälfte: Ni/NiO untere Hälfte: NiMn-Segment Druckelektrolyseur	Zirfon™ UTP 500	1	2,25	1,8, 2,7	60, 110	3,5, 15	AP 5.1 AP 5.2
24	Ni-Schaum	unbeschichtet	Ni-Schaum	NiMn	Zirfon™ UTP 500	1	ohne Flow-field	1,8	70	3,5	AP 5.4
25	Ni-Schaum	RaNi-Segment Druckelektrolyseur	obere Hälfte: Ni-Streckmetall, untere Hälfte: Ni-Schaum	obere Hälfte: Ni/NiO untere Hälfte: NiMn-Segment Druckelektrolyseur	Zirfon™ UTP 220	1	2,25	1,8	60, 110, 120, 130	3,5, 5, 15, 20, 22,5	AP 5.1 AP 5.5

II.1.4.1 AP 5.1: Tests verschiedener vorselektierter 3D-Elektroden im Einzel-Zell-Versuchsstand

Die folgenden Elektrodenmaterialien wurden für die Systemtests in diesem Arbeitspaket von den Projektpartnern hergestellt und geliefert:

- katalysatorbeschichtete Kathoden
 - mit RaNi beschichteter Ni-Schaum (vom Projektpartner IFAM hergestellt)
- katalysatorbeschichtete Anoden
 - mit NiMn beschichteter Ni-Schaum (vom Projektpartner IFAM hergestellt)
 - mit Ni/NiO beschichtetes Ni-Streckmetall (vom Projektpartner ZSW hergestellt)

Die Performance dieser Elektroden wurde im Einzelzellversuchsstand anhand der folgenden Einflussgrößen evaluiert:

- Vergleich unbeschichtete Kathode mit katalysatorbeschichteter Kathode
- Vergleich verschiedener Katalysatorbeladungen in der Anode
- Vergleich 2D- gegenüber mit 3D-Elektrodenstruktur
- Variation der Betriebsparameter
 - Einfluss der Temperatur
 - Einfluss der Umwälzgeschwindigkeit des Elektrolyten
 - Einfluss des Drucks bei verschiedenen Temperaturen
- Überlastverhalten
- Vergleich von Membranen
- Belastungsverhalten bei maximaler Temperatur
- Belastungsverhalten bei maximalem Druck

Nachfolgend werden die Ergebnisse der untersuchten Einflussgrößen exemplarisch dargestellt und analysiert.

II.1.4.1.1 Vergleich unbeschichtete Kathode mit katalysatorbeschichteter Kathode und 2D- gegenüber mit 3D-Elektrodenstruktur

Ab dem Setup 16 wurde der mit RaNi beschichtete Ni-Schaum erstmals als Kathode in die Zelle eingebaut. Zunächst sollte der Performanceunterschied, der sich aus der Verwendung eines Katalysators auf der Kathodenseite gegenüber den in den Setups 01 bis 15 stets verwendeten unbeschichteten Kathoden, bewertet werden. Dazu wurde im Setup 16 die Zellkonfigurationen des Setups 15 und im Setup 17 die des Setups 10 zu Grunde gelegt und bei beiden die unbeschichtete Kathode gegen die katalysatorbeschichtete Kathode des mit RaNi beschichtete Ni-Schaum ersetzt. Das Ergebnis dieses Vergleichs von unbeschichteter Kathode mit katalysatorbeschichteter Kathode wird in der Abbildung II.1.4-1 für die Temperaturstufe 90 °C und einen Betriebsdruck von 3,5 bar gezeigt. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die katalysatorbeschichtete Kathode gegenüber der unbeschichtete Kathode zu einem Performancegewinn geführt hat. So erhöhte sich im Vergleich zwischen dem Setup 15 mit der unbeschichteten Kathode (blaue Kurve und blauer Diamant) und dem Setup 16 mit der katalysatorbeschichteten Kathode (grüne Kurve und grüner Diamant) der Stromdichteendwert bei einem Durchschnittswert der Zellspannung von 2,08 V deutlich um ca. 170 mA/cm² von ca. 630 mA/cm² im Setup 15 auf ca. 800 mA/cm² im Setup 16.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

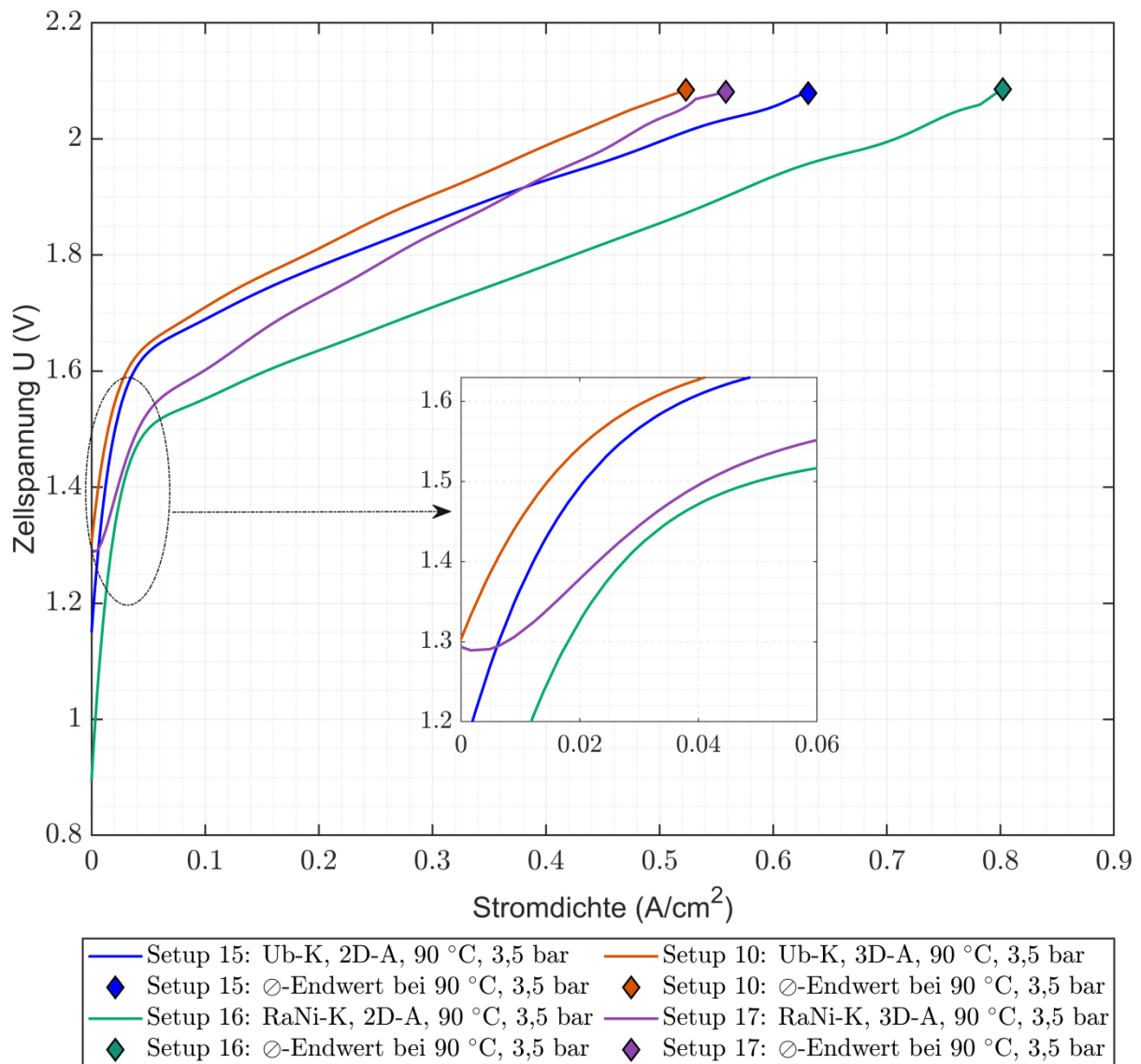


Abbildung II.1.4-1: Performancevergleich von unbeschichteter Kathode mit 2D- oder 3D-Anode gegenüber RaNi-Kathode mit 2D- oder 3D-Anode

Auch der Vergleich zwischen dem dem Setup 10 mit unbeschichteter Kathode (rote Kurve und roter Diamant) mit dem Setup 17 mit der katalysatorbeschichteten Kathode (lila Kurve und lila Diamant) zeigte einen Performancegewinn im Setup 17, der jedoch doch deutlich weniger stark ausfiel. So stieg der Stromdichteendwert bei einem Durchschnittswert der Zellspannung von 2,08 V nur um ca. 40 mA/cm² von ca. 520 mA/cm² im Setup 10 auf ca. 560 mA/cm² im Setup 17 an. Der Verlauf der Polarisationkurven in der Abbildung II.1.4-1 offenbarte aber auch ein unerwartetes Resultat für die Bedeutung der Verwendung einer 2D- oder einer 3D-Elektrodenstruktur als Anode. In den Setups 15 und 16 wurde das mit Ni/NiO beschichtete Ni-Streckmetall als 2D-Anode und in den Setups 10 und 17 der mit NiMn beschichteter Ni-Schaum als 3D-Anode eingesetzt. Aus der der Abbildung II.1.4-1 geht hervor, dass die Performance der 2D-Anodenstruktur deutlich besser war als die der 3D-Anoden unabhängig davon, ob eine unbeschichtete oder eine katalysatorbeschichtete Kathode in der Zelle eingebaut war. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis könnte sein, dass die auf der Anodenseite gebildeten Sauerstoffgasblasen sich schneller durch die 2D-Struktur des

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Streckmetalls als durch die 3D-Struktur des Schaums bewegen und ablösen konnten. Sehr erstaunlich war jedoch der ebenfalls in der Abbildung II.1.4-1 erkennbare Verlauf der lilalen Polarisationskurve aus dem Setup 17 (katalysatorbeschichtete Kathode aus mit RaNi beschichteten Ni-Schaum, 3D-Anode aus mit NiMn beschichteter Ni-Schaum) im Vergleich zur blauen Polarisationskurve aus dem Setup 15 (unbeschichtete, 2D-Anode aus mit Ni/NiO beschichtetes Ni-Streckmetall). Bei niedrigen Stromdichten hatte das Setup 17 eine bessere Performance als das Setup 15. Bei höheren Stromdichten ab etwa 350 mA/cm^2 änderte sich dies jedoch. Die Performance des Setup 15 überholte hier die des Setups 17. Dieses überraschende Resultat könnte damit erklärt werden, dass bei höheren Stromdichten die Menge und Größe der gebildeten Gasblasen zunimmt und dass diese sich dann mehr in den 3D-Elektrodenstrukturen des Setups 17 verfangen und immer langsamer abgelöst haben. Dadurch blockierten die Gasblasen zunehmend Katalysatoroberfläche, was zu einem Anstieg der Überspannungen und damit zu einem Performanceverlust führte. Die 2D-Anodenstruktur im Setup 15 war offenbar auch bei höheren Stromdichten in der Lage die Menge und Größe der gebildeten Gasblasen schnell und effizient abzuleiten.

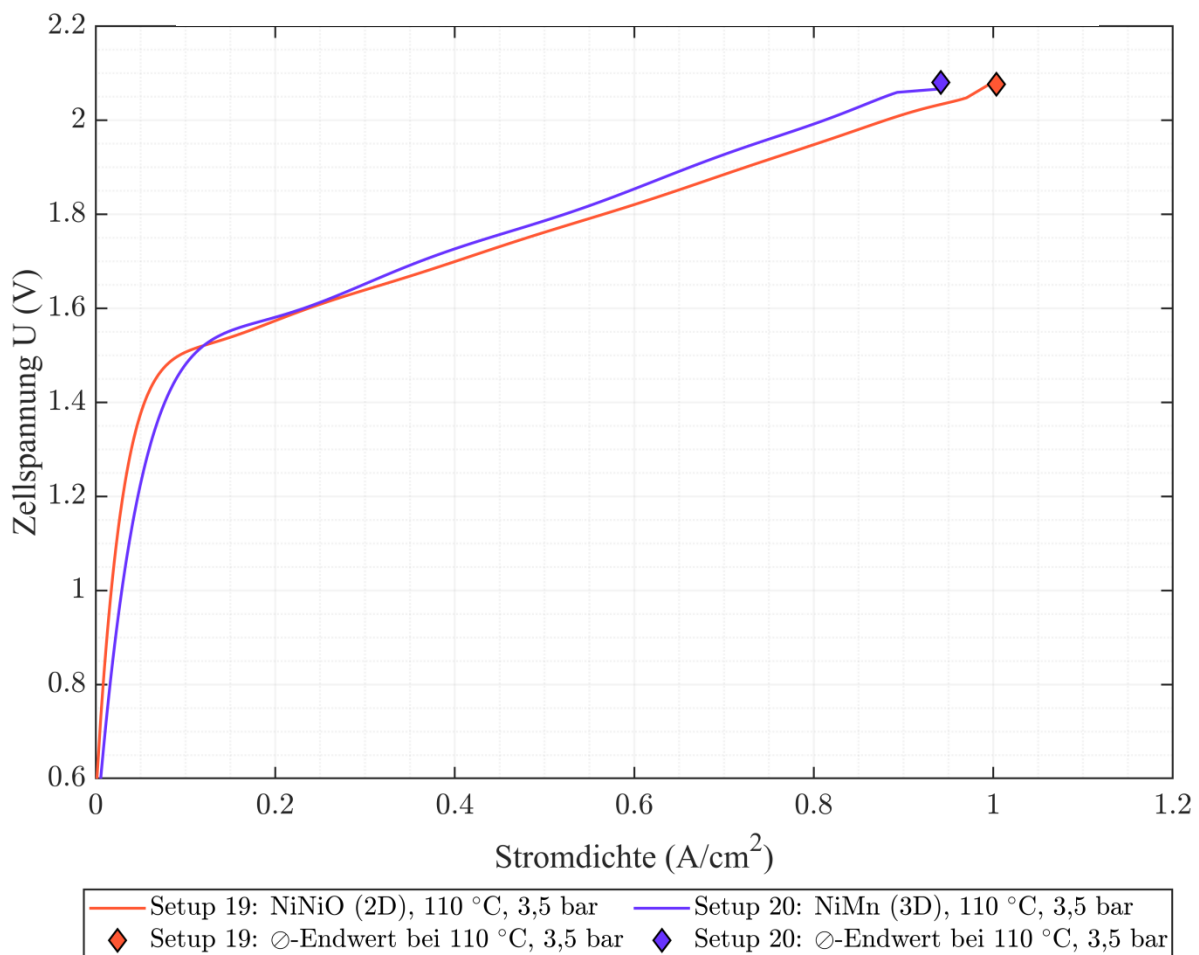


Abbildung II.1.4-2: Performancevergleich von RaNi-Kathode mit Ni/NiO-Streckmetallanode (2D-Elektrode) gegenüber RaNi-Kathode mit NiMn-Schaum (3D-Elektrode)

In der Abbildung II.1.4-2 ist ein weiterer Vergleich der 2D-Anodenstruktur aus dem Setup 19 (rote Kurve und roter Diamant) mit der 3D-Anodenstruktur aus dem Setup 20 (blaue Kurve und blauer Diamant) bei einer höheren Temperaturstufe von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Betriebsdruck

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

von 3,5 bar illustriert. Bei diesem Vergleich zeigte sich erneut eine bessere Zellperformance der 2D-Anodenstruktur gegenüber der 3D-Anodenstruktur. Somit wurde in diesen Versuchen das Ergebnis aus dem Kurvenvergleich der Abbildung II.1.4-1 bestätigt.

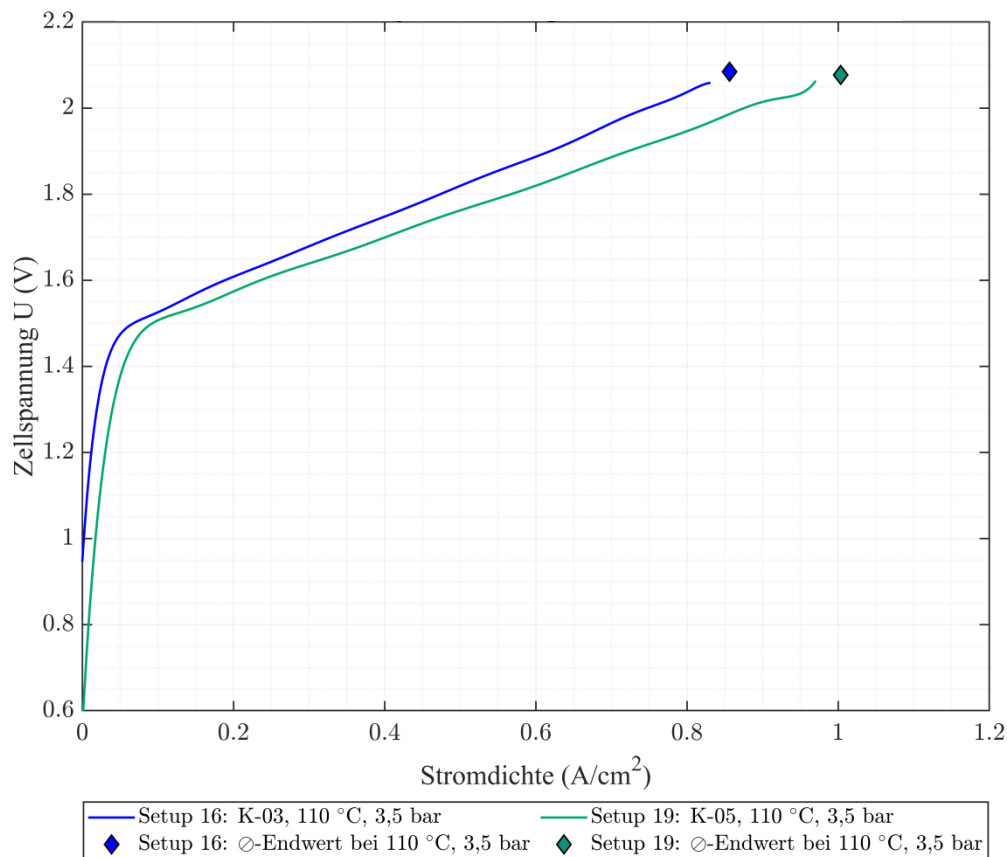


Abbildung II.1.4-3: Einfluss unterschiedlicher Katalysatorbeladung in den mit Ni/NiO beschichteten Ni-Streckmetallanoden

untersuchte Anodenkatalysatorbeladungen:

- Setup 16: 6,10 mg/cm²
- Setup 19: 5,60 mg/cm²

II.1.4.1.2 Vergleich verschiedener Katalysatorbeladungen in der Anode

Im Abschnitt II.1.3.4.5 wurde bereits der Einfluss der Katalysatorbeladung in verschiedenen Proben von mit Ni/NiO beschichteten Ni-Streckmetallanoden erörtert. Hier zeigte sich, dass die im Setup 15 getestete Katalysatorbeladung von 6,10 mg_{Ni/NiO}/cm² die beste Zellperformance hatte. Im Rahmen der Systemtests wurde eine weitere mit Ni/NiO beschichtete Ni-Streckmetallanode mit einer noch geringeren Katalysatorbeladung als im Setup 15 untersucht. Die im Setup 15 getestete Anode mit der Katalysatorbeladung von 6,10 mg_{Ni/NiO}/cm² wurde zum Vergleich in einem neuen Setup eingebaut und erneut getestet. In der Abbildung II.1.4-3 ist das Ergebnis bei einer Temperatur von 110 °C und einem Betriebsdruck von 3,5 bar dargestellt. Die Anode mit der Katalysatorbeladung von 6,10 mg_{Ni/NiO}/cm² wurde im Setup 16 erneut getestet, wobei in diesem Setup, wie bereits oben erwähnt, der mit RaNi beschichtete Ni-Schaum erstmals als Kathode verwendet wurde. Im Setup 19 wurde eine mit Ni/NiO beschichtete Ni-Streckmetallanode mit einer Katalysatorbeladung von 5,60 mg_{Ni/NiO}/cm² zusammen mit einer mit RaNi beschichteten Ni-Schaumkathode eingebaut und getestet. Aus der Abbildung II.1.4-3 ist zu erkennen, dass

die niedrigere Katalysatorbeladung von $5,60 \text{ mg}_{\text{Ni/NiO}}/\text{cm}^2$ im Setup 19 (grüne Kurve und grüner Diamant) eine deutlich bessere Performance hatte als die Anode mit der etwas höheren Katalysatorbeladung von $6,10 \text{ mg}_{\text{Ni/NiO}}/\text{cm}^2$ im Setup 16 (blaue Kurve und blauer Diamant).

II.1.4.1.3 Variation der Betriebsparameter

II.1.4.1.3.1 Einfluss der Temperatur

An der Auflistung der untersuchten Betriebsparameter in der Tabelle II.1-11 und in der Tabelle II.1-12 ist zu erkennen, dass der Einfluss der Temperatur in den Setups 01 bis 17 mit Ausnahme von Setup 13 jeweils für die Temperaturstufen $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ und $110 \text{ }^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen Betriebsdrücken evaluiert wurde. Exemplarisch wird dies in der Abbildung II.1.4-4 für das Setup 17 für die Temperaturstufen $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ und $110 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Betriebsdruck von jeweils $3,5 \text{ bar}$ illustriert. In den Abschnitten II.1.1.2.5 und II.1.1.2.6 wurde bereits verdeutlicht, dass sich mit einer zunehmenden Elektrolyttemperatur die Leitfähigkeit der KOH und der Membran sowie die Aktivität des Katalysators erhöhen, wodurch die Zellspannungsverluste abnehmen und dadurch der Verbrauch an der für den Elektrolyseprozess benötigten elektrischen Energie sinkt. Dieser große Temperatureinfluss auf die Verbesserung der Zellperformance ist deutlich in der Abbildung II.1.4-4 zu sehen. So stieg der Stromdichteendwert bei einem Durchschnittswert der Zellspannung von $2,07 \text{ V}$ deutlich um ca. $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ von ca. $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (blaue Kurve und blauer Diamant) auf ca. $700 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (rote Kurve und roter Diamant).

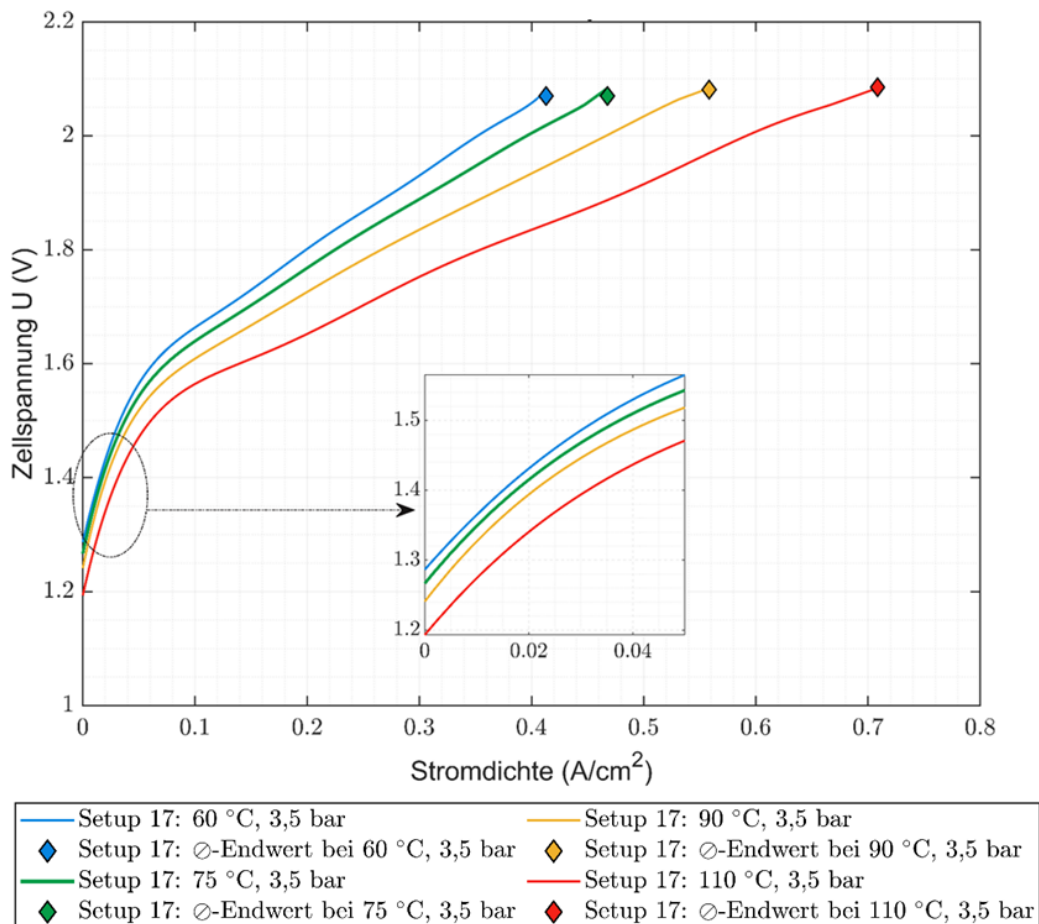


Abbildung II.1.4-4: Performancewerte bei unterschiedlichen Temperaturen im Setup 17

II.1.4.1.3.2 Einfluss der Umwälzgeschwindigkeit des Elektrolyten

Im Setup 17 wurde ebenfalls der Einfluss unterschiedlicher Elektrolytumwälzgeschwindigkeiten auf die Zellperformance untersucht. In der Abbildung II.1.4-5 ist das Ergebnis bei einer Temperatur von 110 °C und einem Betriebsdruck von 5 bar dargestellt. Bei diesem Betriebspunkt wurde Umwälzgeschwindigkeiten von 1,8 l/min (rote Kurve und roter Diamant), 2,7 l/min (lila Kurve und lila Diamant) und 3,6 l/min (türkise Kurve und türkiser Diamant) getestet. An den Kurvenverläufen ist zu erkennen, dass die unterschiedlichen Elektrolytumwälzgeschwindigkeiten nur einen geringen Einfluss auf die Zellperformance hatten, da alle drei Kurven nahe beieinanderliegen. Lediglich bei sehr geringen Stromdichten kleiner 150 mA/cm² war die Performance der niedrigsten Umwälzgeschwindigkeit von 1,8 l/min (rote Kurve) deutlich schlechter als bei den zwei höheren Umwälzgeschwindigkeiten (lila und türkise Kurve). Die Performance der niedrigsten Umwälzgeschwindigkeit überholte jedoch ab einer Stromdichte von ca. 400 mA/cm² die beiden anderen getesteten Geschwindigkeiten und war auch bis zur Endstromdichte am besten.

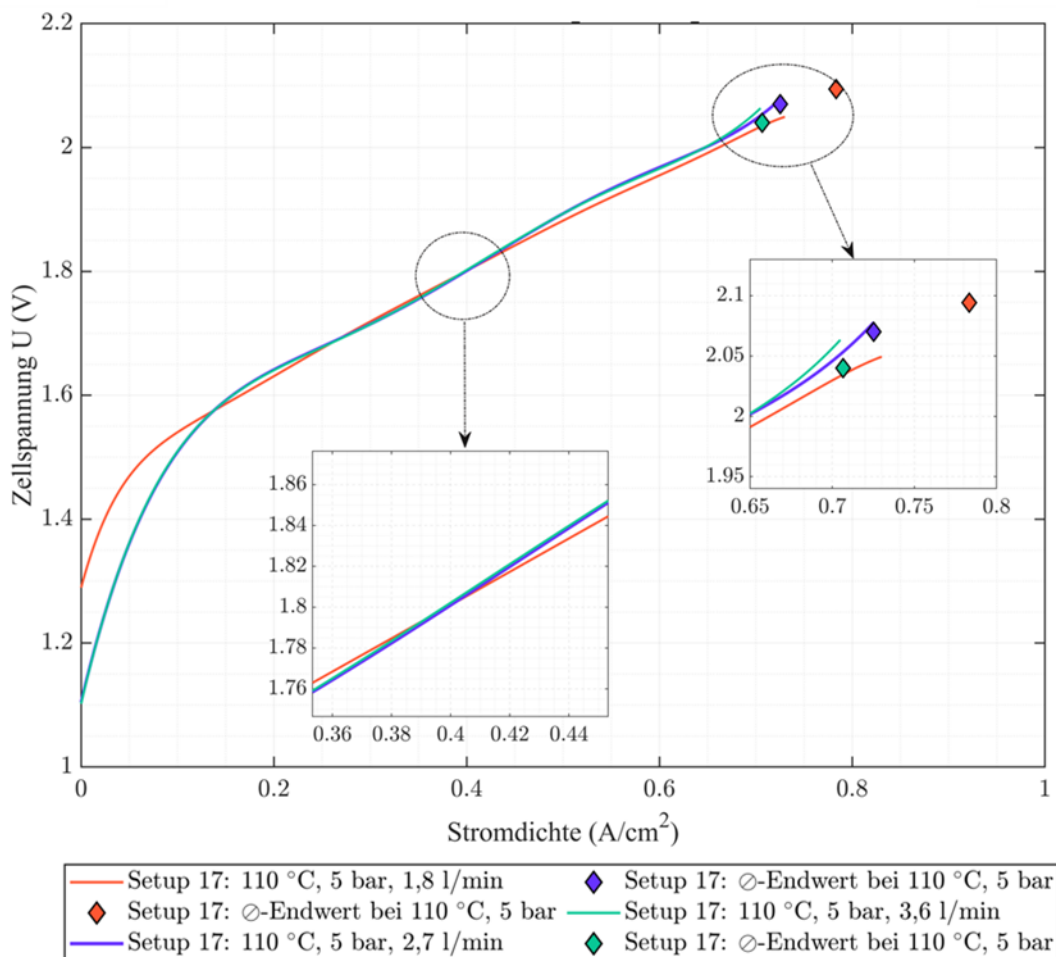


Abbildung II.1.4-5: Einfluss verschiedener Elektrolytumwälzgeschwindigkeiten auf die Zellperformance

II.1.4.1.3.3 Einfluss des Drucks bei verschiedenen Temperaturen

Die Bedeutung und der Einfluss des Drucks auf den Elektrolysebetrieb wurden bereits im Abschnitt II.1.1.2.6.3 theoretisch beleuchtet. Im Setup 15 wurde der Performanceeinfluss von drei verschiedenen Betriebsdrücken (5 bar, 10 bar und 15 bar) einmal bei der Temperaturstufe 90 °C und einmal bei der Temperaturstufe 110 °C experimentell evaluiert. Die Abbildung II.1.4-6 zeigt die Resultate für die Temperaturstufe 90 °C und die Abbildung II.1.4-7 für die

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Temperaturstufe 110 °C. Die Erhöhung des Betriebsdrucks sollte eine verbesserte Zellperformance zur Folge haben, da mit zunehmendem Druck die Größe der entstehenden Gasblasen abnimmt, wodurch von den kleineren Gasblasen weniger Katalysatorfläche während der Ablösung von den Elektroden temporär blockiert wird, was zu einer Verringerung der Zellspannungsverluste führt. Die Ergebnisse bei beiden Temperaturstufen bestätigten diese Annahme nur zum Teil. Die Erhöhung des Betriebsdrucks von 5 bar (blaue Kurve und blauer Diamant in der Abbildung II.1.4-6 und in der Abbildung II.1.4-7) auf 10 bar (türkise Kurve und türkiser Diamant in der Abbildung II.1.4-6 und in der Abbildung II.1.4-7) führte in beiden Fällen zu einer merklichen Performancesteigerung. Eine weitere Steigerung auf 15 bar (rote Kurve und roter Diamant in der Abbildung II.1.4-6 und in der Abbildung II.1.4-7) machte jedoch nahezu keinen Unterschied. Wie aus der Abbildung II.1.4-7 ersichtlich wird, war bei der Temperaturstufe 110 °C die Zellperformance bei 10 bar sogar etwas besser als bei 15 bar.

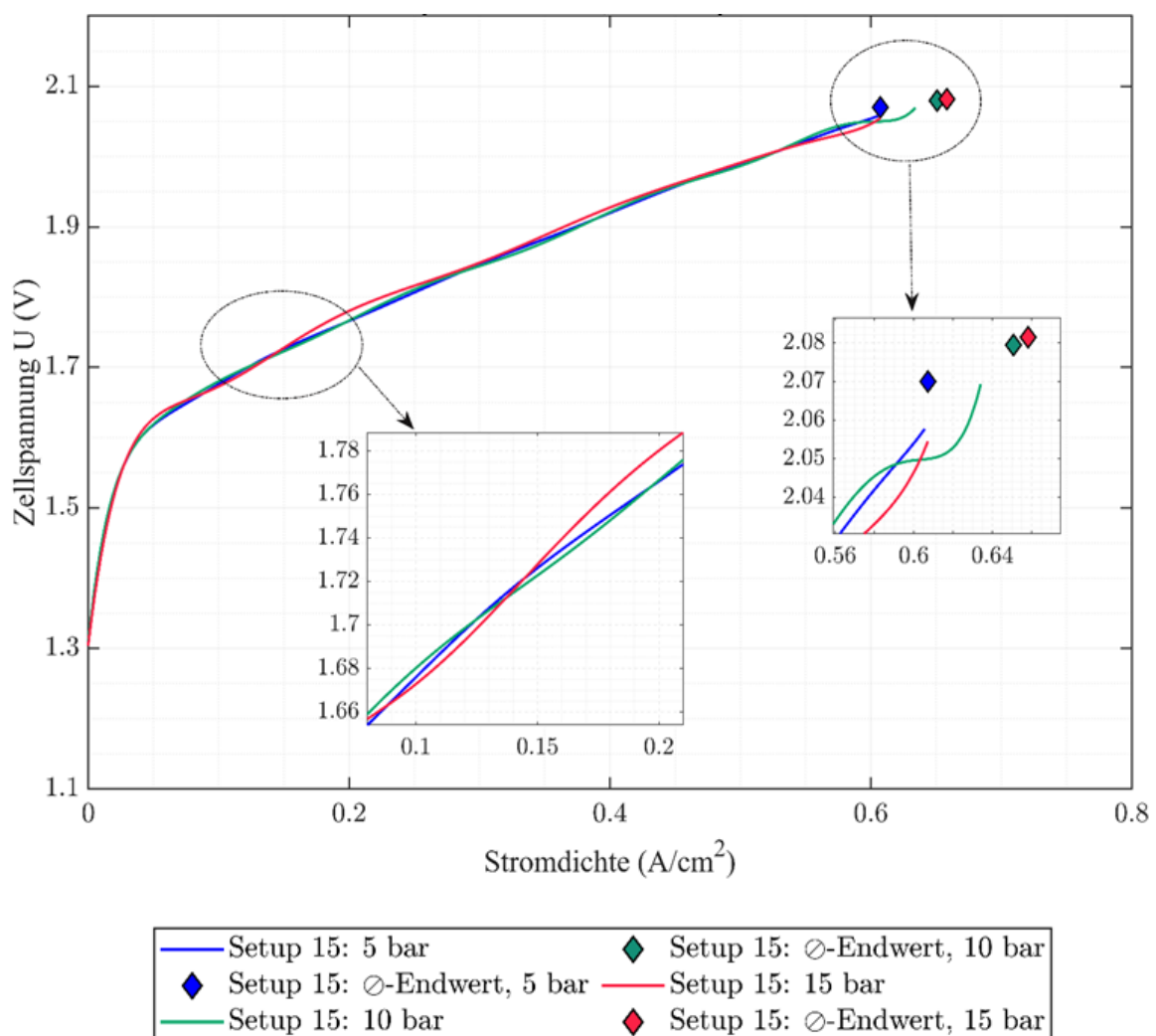


Abbildung II.1.4-6: Performancewerte von unterschiedlichen Betriebsdrücken bei 90 °C im Setup 15

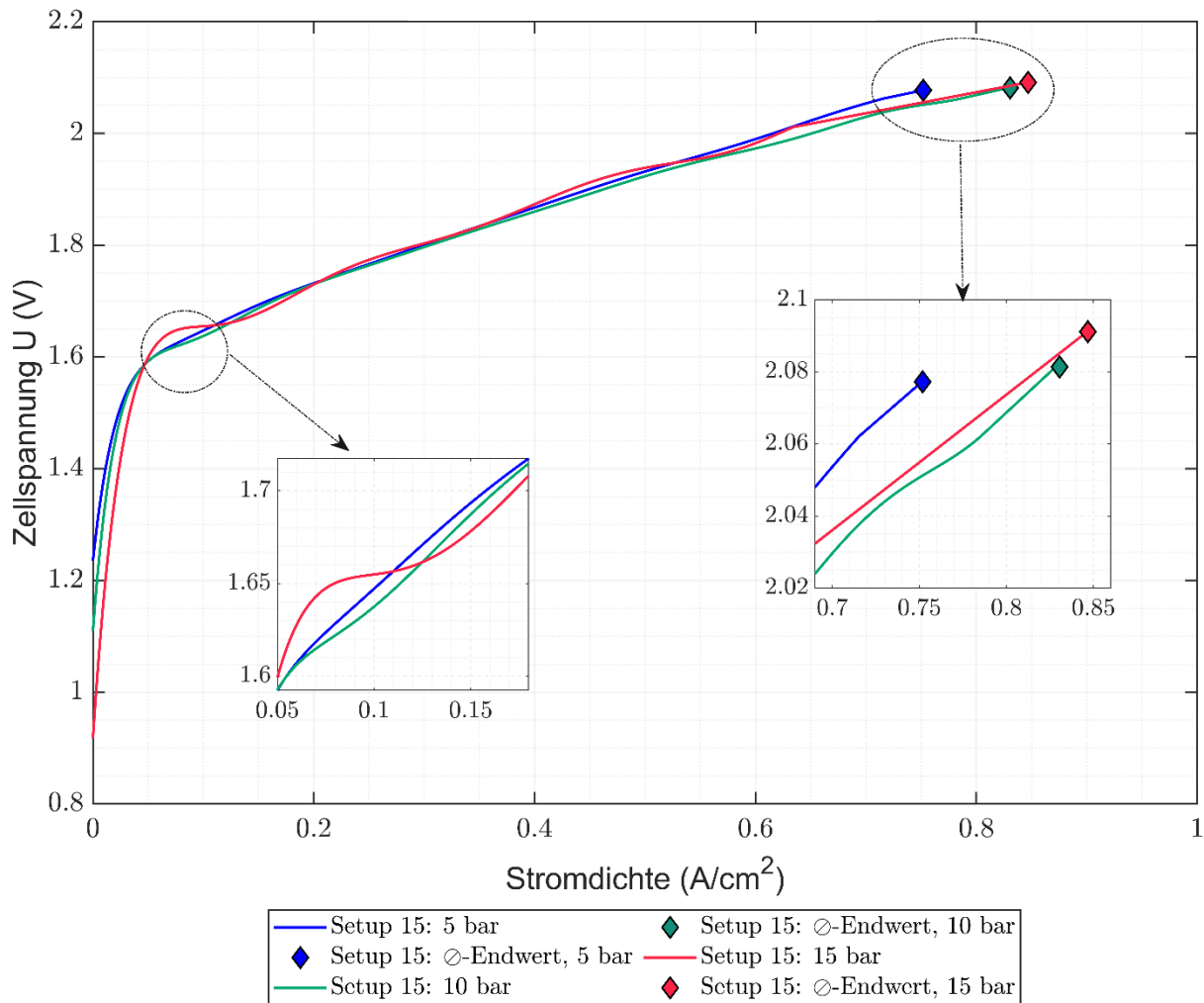


Abbildung II.1.4-7: Performancewerte von unterschiedlichen Betriebsdrücken bei 110 °C im Setup 15

II.1.4.1.4 Überlastverhalten

Um das Überlastverhalten der Elektroden und des Teststandes zu untersuchen, wurden Polarisationskurvenversuche weit über die übliche Stromdichte der klassischen AWE von 600 mA/cm² hinaus bis zu der nach dem Sicherheitskonzept implementierten maximal möglichen Stromstärke von 600 A (entspricht einer Überlast von 277 %, bezogen auf die o. g. übliche Stromstärke der klassischen AWE, und einer Stromdichte von 1.667 mA/cm²) durchgeführt. Dieses Überlastverhalten wurde in den Setups 19, 20, 23 und 25 für drei unterschiedliche Anodenstrukturen und einer im Setup 25 von den Setups 19, 20 und 23 abweichenden Membran (siehe entsprechende Zellkonfigurationsangaben in der Tabelle II.1-12) bei der Temperaturstufe 110 °C und einem Betriebsdruck von 15 bar untersucht. Die Ergebnisse sind in der Abbildung II.1.4-8 gegenübergestellt. Daraus ist zu erkennen, dass die Performance des Setups 19 (blaue Kurve und blauer Diamant) mit deutlichem Abstand die beste war, gefolgt von den Setup 23 (grüne Kurve und grüner Diamant) und dem Setup 20 (orange Kurve und oranger Diamant) mit einer nahezu gleichen Performance. Vergleicht man nur diese drei Setups hinsichtlich der Art der verwendeten Elektrodenstruktur in der Anode, so ergab sich das folgende absteigende Performanceranking:

100 % 2D-Anode (Setup 19) > 50 % 2D-Anode + 50 % 3D-Anode (Setup 23) > 100 % 3D-Anode (Setup 20)

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Dieses Ergebnis bestätigte die bereits im Abschnitt II.1.4.1.1 gewonnenen und erörterten Resultate zum Vergleich der Performance bei Verwendung einer 2D- oder einer 3D-Elektrodenstruktur als Anode. Überraschend war jedoch, dass das Setup 25 (rote Kurve und roter Diamant in der Abbildung II.1.4-8) die schlechteste Performance zeigte. Es unterschied sich vom Setup 23 lediglich dadurch, dass hier eine um mehr als die Hälfte dünnere Zirfon™ UTP 220-Membran eingebaut wurde. Hier wurde ein ähnliches Ergebnis wie bei dem im Abschnitt II.1.3.4.2 durchgeführten Membranvergleich erwartet. Die Performance der Zirfon™ UTP 220-Membran war dort geringfügig besser als die der Zirfon™ UTP 500-Membran, welche hier in den Setups 19, 20 und 23 verwendet wurde. Diese Annahme wurde jedoch hier nicht bestätigt.

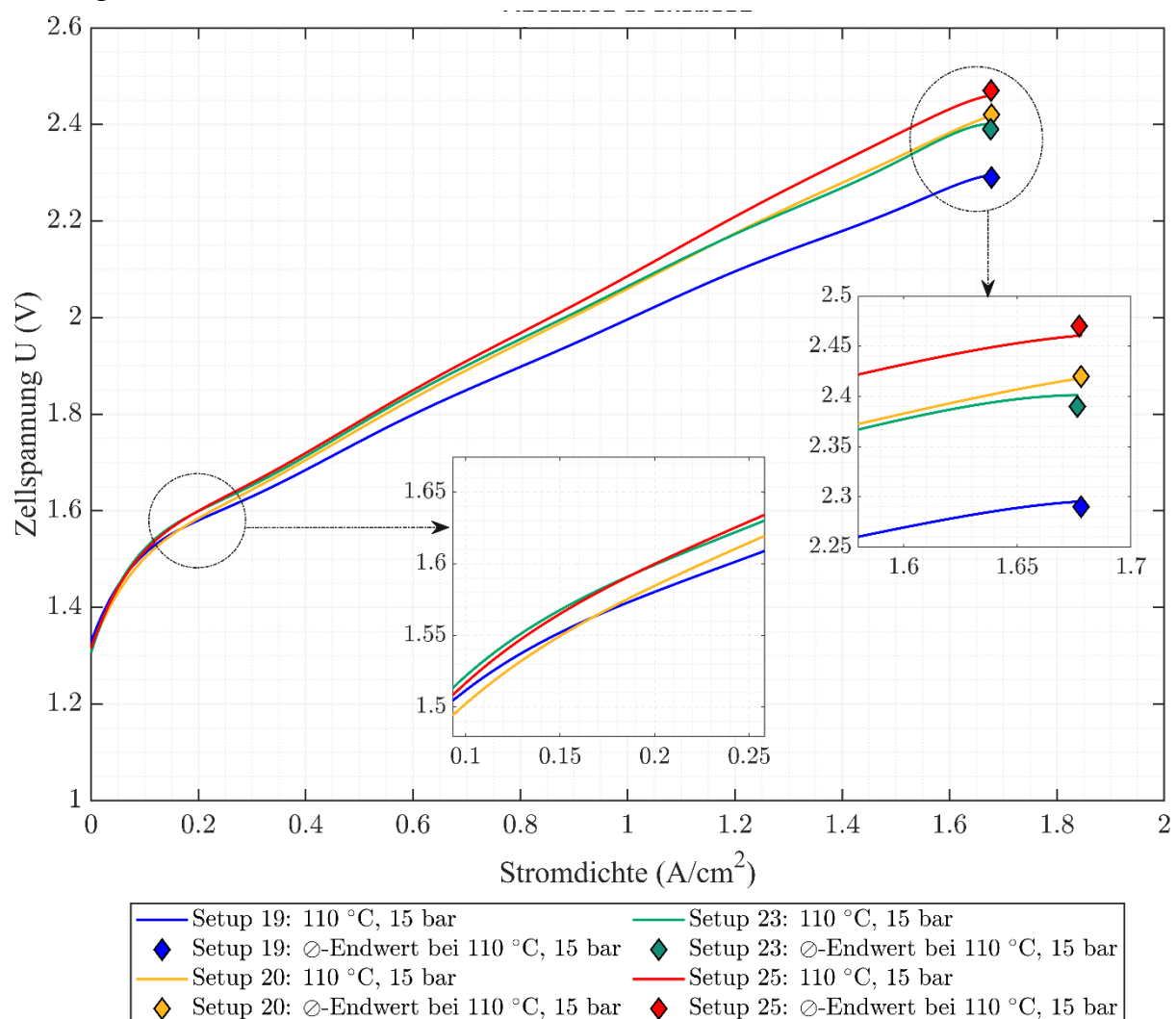


Abbildung II.1.4-8: Überlastverhalten von verschiedenen Zellkonfigurationen

II.1.4.1.5 Vergleich von Membranen

Im Rahmen der Systemtests innerhalb dieses Arbeitspaketes wurden die folgenden kommerziellen Membranen untersucht:

- Membran A (Zirfon™ UTP 500 von Agfa-Gevaert N. V.)
- Membran B (Zirfon™ UTP 220 von Agfa-Gevaert N. V.)
- Membran C (Membran eines anderen Herstellers)

Die Performance dieser Membranen ist in der Abbildung II.1.4-9 für die Temperaturstufe 110 °C und bei einem Betriebsdruck von 3,5 bar veranschaulicht, wobei im Setup 20 (blaue

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Kurve und blauer Diamant) die Membran A, im Setup 22 (türkise Kurve und türkiser Diamant) die Membran C und im Setup 25 (rote Kurve und roter Diamant) die Membran B getestet wurde. Die dünnste Membran war hierbei die Membran B, gefolgt von der Membran A und schließlich der Membran C. Ein direkter Performancevergleich dieser Membranen ist hier jedoch nicht möglich, da im Setup 20 eine andere Anode als in den Setups 22 und 25 (siehe entsprechende Zellkonfigurationsangaben in der Tabelle II.1-12) verwendet wurde.

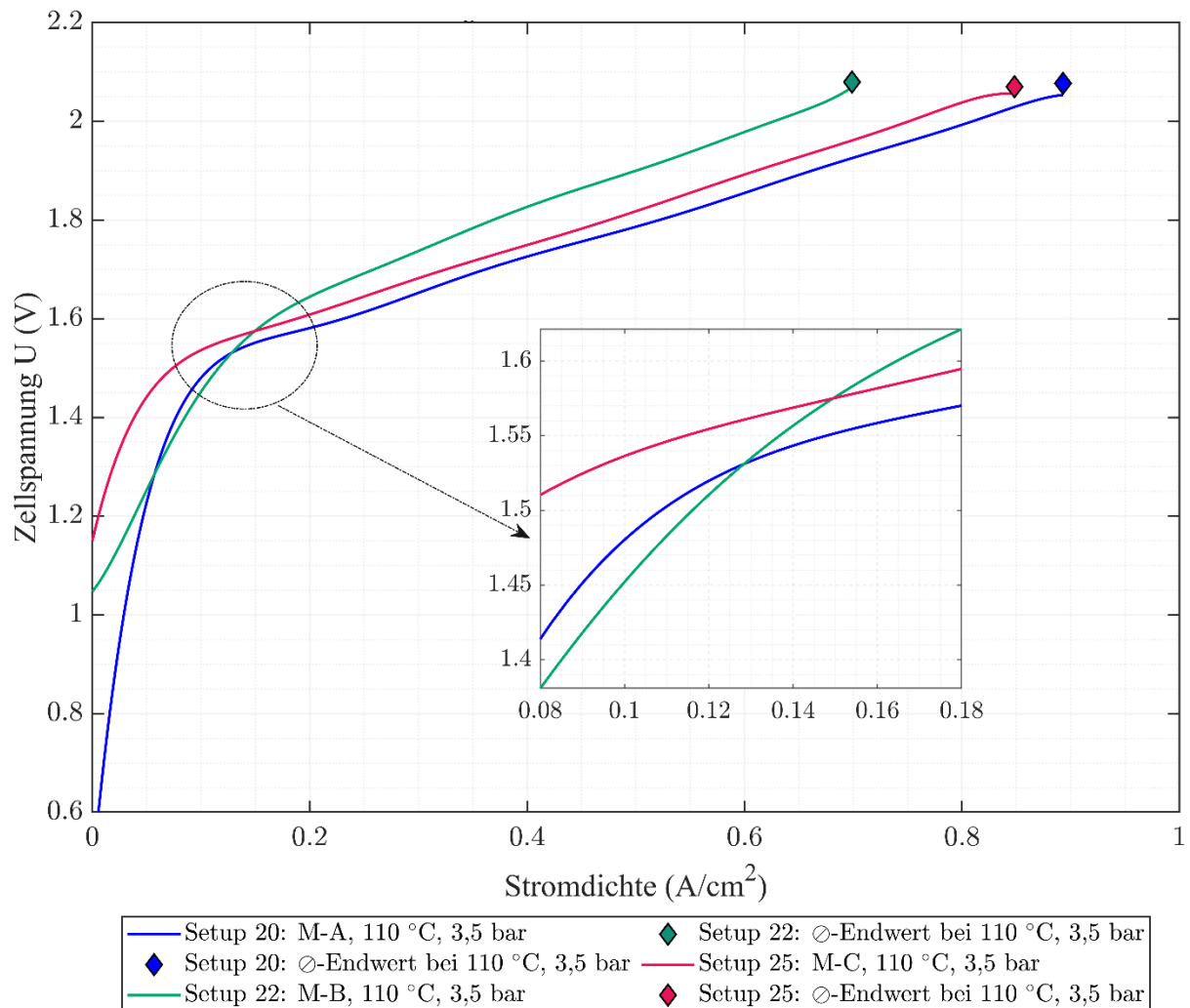


Abbildung II.1.4-9: Performance verschiedener kommerzieller Membranen

II.1.4.1.6 Belastungsverhalten bei maximaler Temperatur

Das Belastungsverhalten des Versuchsstandes bis zur ausgelegten maximalen Temperatur von 150 °C wurde im Setup 22 erprobt. Da die maximale Betriebstemperatur der Zirfon™ UTP 500-Membran bei 110 °C liegt [73], musste hierfür die Membran C genutzt werden, die laut Angabe des Herstellers Temperaturen im Bereich von 150 °C überstehen kann. Nichtsdestotrotz wurde im Setup 25 ein kurzzeitiger Performancetest mit der Zirfon™ UTP 220-Membran bis 130 °C unternommen, welcher ohne Probleme ablief. Die Ergebnisse aus beiden Belastungstests sind in der Abbildung II.1.4-10 jeweils bei einem Betriebsdruck von 5 bar illustriert. Der geplante Performancetest im Setup 22 bei 150 °C wurde jedoch nicht durchgeführt, da aus der Elektrolysezelle unterhalb der eingebauten Membran C mit der Zeit immer mehr KOH-Elektrolyt austrat. Bei der Zirfon™ UTP 220-Membran im Setup 25 traten derartige Undichtigkeitsprobleme nicht auf. Der Vergleich beider Membranen in der Abbildung II.1.4-10 zeigt, dass die

Zirfon™ UTP 220-Membran bereits bei 110 °C (hellblaue Kurve und hellblauer Diamant) besser war als die beste Performance der Membran C bei 140 °C (rote Kurve und roter Diamant).

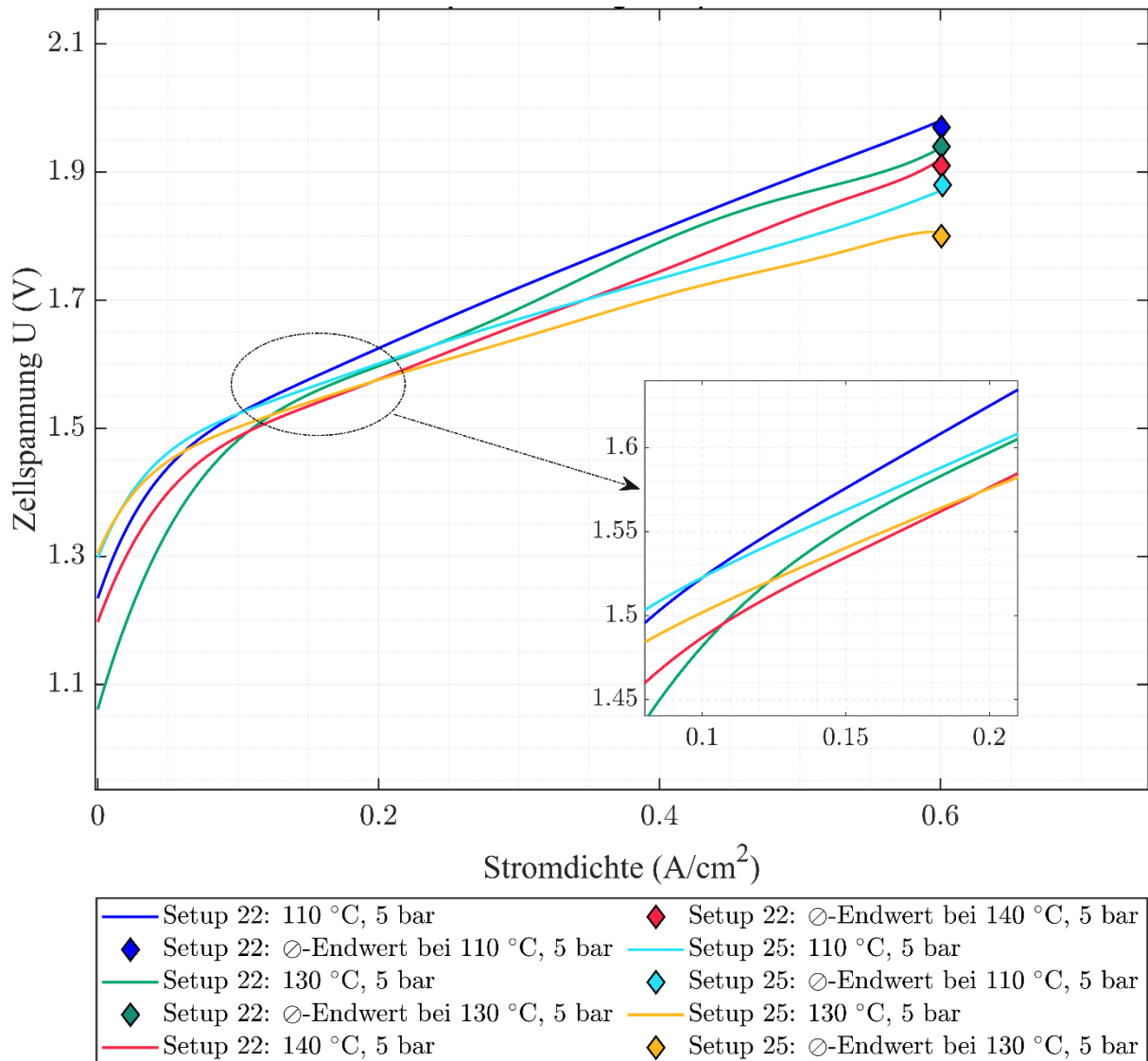


Abbildung II.1.4-10: Performance bei Belastung mit maximalen Temperaturen

II.1.4.1.7 Belastungsverhalten bei maximalem Druck

Schließlich wurde im letzten untersuchten Setup 25 auch das Belastungsverhalten des Versuchsstandes bis zum ausgelegten Maximaldruck bei einer Temperatur von 110 °C getestet. Das Ergebnis ist in der Abbildung II.1.4-11 für die untersuchten Druckstufen von 3,5 bar, 5 bar, 15 bar, 20 bar und 22,5 bar dargestellt. Der hier getestete maximale Druck von 22,5 bar wurde etwas unterhalb dem ausgelegten Maximaldruck des Teststandes angesetzt, um noch eine sichere Druckregelung durch die SPS zu ermöglichen und eine Zwangsabschaltung des Teststandes bei Erreichen des Maximaldruckes zu vermeiden. An den Kurvenverläufen in der Abbildung II.1.4-11 ist die grundsätzliche Tendenz zu erkennen, dass die Performance mit steigendem Druck zunahm, wobei die optimale Performance jedoch nicht beim Maximaldruck von 22,5 bar (lila Kurve und lila Diamant), sondern beim mittleren Druck von 15 bar (rote Kurve und roter Diamant) lag.

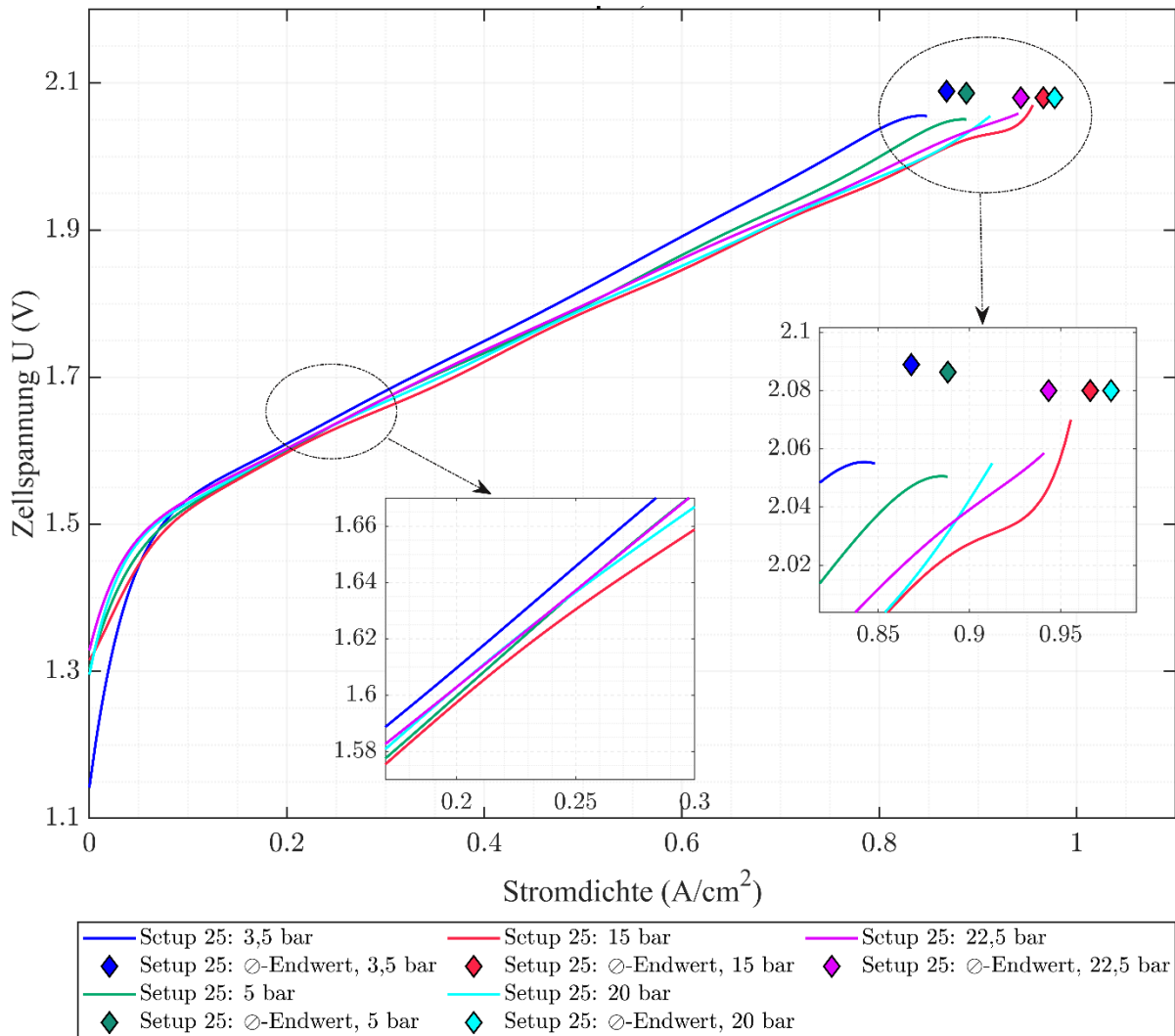


Abbildung II.1.4-11: Performance bei Belastung mit maximalem Druck

II.1.4.2 AP 5.2: Messung der Stromdichte- und Temperaturverteilung über der Elektrodenfläche

Für die Untersuchung der Stromdichte- und Temperaturverteilung an der Elektrode, wurden speziell hierfür entwickelte Sensorplatten vom Typ Current Scan Shunt eingesetzt. Diese haben eine Auflösung von 24 x 15 Strommesszellen mit einer Kantenlänge von ca. 10 mm (siehe links in der Abbildung II.1.4-12) sowie eine Auflösung von 12 x 5 Temperaturmesszellen, wobei 3 x 2 Strommesszellen einer Temperaturmesszelle entsprechen, bei einer aktiven Oberfläche von insgesamt 240 x 150 mm². Diese Fläche entspricht der geometrischen Fläche der zu untersuchenden Elektroden (siehe rechts in der Abbildung II.1.4-12). Außerdem ist die Sensorplatte für einen Betrieb bei Temperaturen bis 100 °C (kurzfristig bis 120 °C) ausgelegt und weist eine Dicke von ca. 2 mm auf. Aufgrund dessen war es möglich die Sensorplatte zusammen mit unterschiedlich strukturierten Flowfields im Versuchsbetrieb einzusetzen.

Die Sensorplatte verwendet einen niederohmigen Shunt-Widerstand zur Strommessung. Hierbei werden die Signale der Shunt-Widerstände mit einem Multiplexer verbunden, welcher die Signale automatisch auf einen Verstärker und die Auswerteelektronik mit Analog-Digital-Wandler umleitet (siehe Abbildung II.1.4-13). Ziel der Versuchsanordnung mit der Sensor-

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

platte war es, Rückschlüsse über die wechselseitige Beeinflussung der Wasserstoff- sowie Sauerstoffentstehung an den Elektrodenoberflächen der Einzelzelle zu ziehen und entsprechende Aussagen auf die disperse Fluidströmung ableiten zu können.

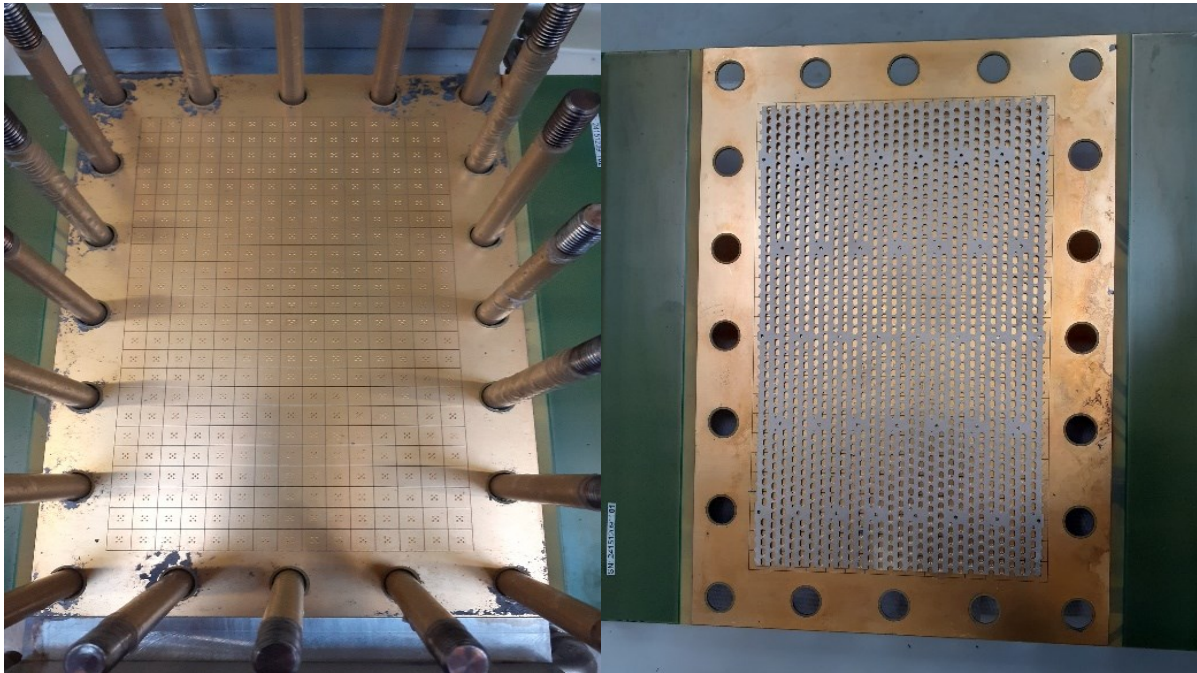


Abbildung II.1.4-12: Current Scan Shunt Sensorplatte mit 360 Strommesszellen (links) und aktiver Fläche von 240 x 150 mm² (rechts)

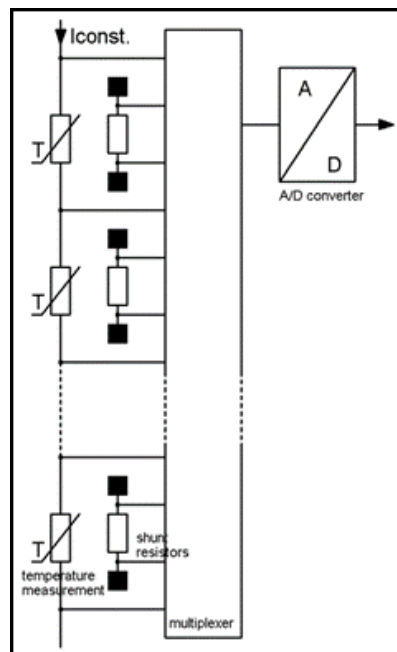


Abbildung II.1.4-13: Aufbau der Sensorplatte mit niederohmigen Shunt-Widerständen

Da eventuelle Verunreinigungen zwischen den Sensorplatten und den End- bzw. Flowfieldplatten der Zelle sowie minimale Verformungen der metallischen Platten der Zelle zu gestörten Messwerten führen könnten, wurden (elektrisch) leitfähige Folien aus Graphit mit einer Verstärkung aus Edelstahl verwendet, mit dem Ziel eine gleichmäßige Stromverteilung zu gewährleisten (siehe links in der Abbildung II.1.4-14). Diese wurden zwischen Endplatte und Sensorplatte sowie zwischen Sensorplatte und Flowfield eingebaut. Rechts in der Abbildung

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

II.1.4-14 ist die Zellkonfiguration mit montierten Sensorplatten an der Anode- und Kathodenseite illustriert. Strom- und Temperaturmesswerte wurden alle 500 ms aufgenommen und anschließend als .csv-Dateien exportiert. Schließlich konnten die Temperatur- und Stromverteilung grafisch mit Matlab anhand von 2D-Diagrammen nachgebildet und ausgewertet werden. Da jedes Diagramm nur eine Momentaufnahme veranschaulichte, wurden diese in Videodateien zusammengefügt, um den zeitlichen Verlauf der Messgrößen darstellen zu können.

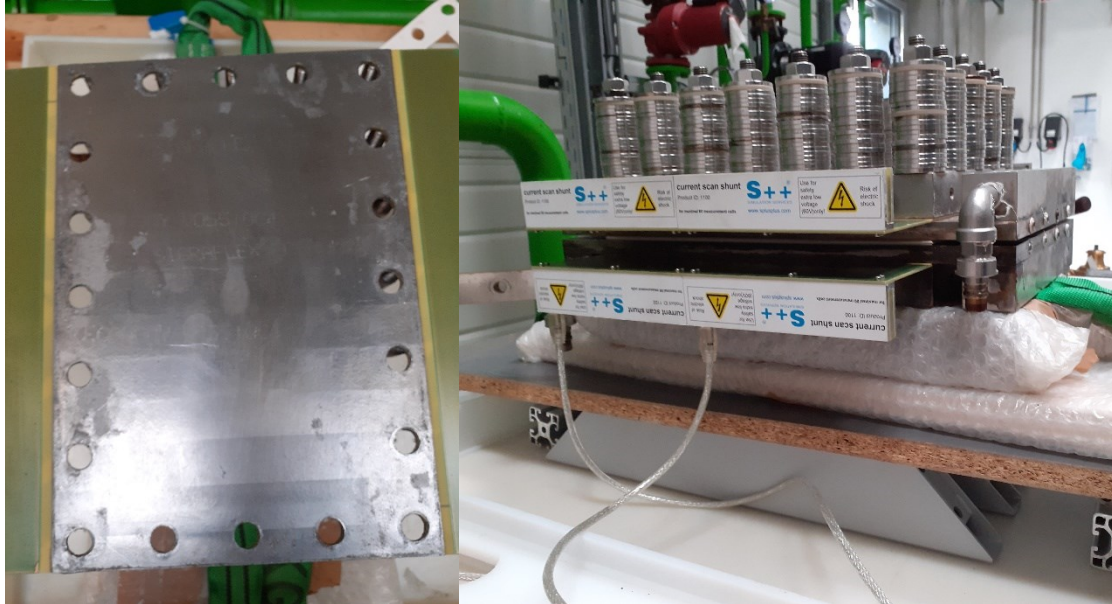


Abbildung II.1.4-14: stromleitende Grafitfolie (links); Zellkonfiguration mit Sensorplatten (rechts)

Um die Ergebnisse der Messkampagnen zu präsentieren, wurden Aufnahmen aus vier unterschiedlichen Zellkonfigurationen ausgewählt, wobei die Messungen bei gleichen Betriebsbedingungen durchgeführt wurden: 110 °C, 15 bar und Variation der KOH-Umwälzpumpengeschwindigkeit zwischen 1,8 l/min und 2,7 l/min.

Die nachfolgenden Abbildungen (Abbildung II.1.4-15, Abbildung II.1.4-16, Abbildung II.1.4-17, Abbildung II.1.4-18 sowie Abbildung II.1.4-19) sind gleich aufgebaut, wobei die oberen Diagramme die Temperatur- und die unteren Diagramme die Stromdichteverteilung darstellen.

Sie entsprechen den folgenden Setups:

- Setup 15
 - Kathode: unbeschichteter Ni-Schaum
 - Anode: mit Ni/NiO beschichtetes Ni-Streckmetall
 - Sensorplatte: nur auf der Anodenseite eingebaut
 - Graphitfolien: auf beiden Seiten der Sensorplatte eingebaut
- Setup 19
 - Kathode: mit RaNi beschichteter Ni-Schaum
 - Anode: mit Ni/NiO beschichtetes Ni-Streckmetall
 - Sensorplatte: auf der Anoden- und Kathodenseite eingebaut
 - ohne Graphitfolien
- Setup 20
 - Kathode: mit RaNi beschichteter Ni-Schaum
 - Anode: mit NiMn beschichteter Ni-Schaum
 - Sensorplatte: auf der Anoden- und Kathodenseite eingebaut

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

- ohne Graphitfolien
- Setup 23
 - Kathode: mit RaNi beschichteter Ni-Schaum
 - Anode
 - obere Hälfte: mit Ni/NiO beschichtetes Ni-Streckmetall
 - untere Hälfte: mit NiMn beschichteter Ni-Schaum
 - Sensorplatte: auf der Anoden- und Kathodenseite eingebaut
 - Graphitfolien: nur zwischen Endplatte und Sensorplatte eingebaut

Jedes Diagramm enthält an der rechten Seite einen Farbskalenbalken, der bei den Temperaturmessungen einem Bereich von 90 °C bis 120 °C und bei den Stromdichtemessungen einem Bereich von 0 A/cm² bis 1,6 A/cm² entspricht. Zwei Stromdichten wurden ausgewählt (0,56 A/cm² und 1,05 A/cm²) und die entsprechenden Spannungswerte - gemessen direkt an den Flowfieldplatten, ohne den Einfluss der Sensorplatte und der Graphitfolien - wurden aus den registrierten Daten ausgelesen. Zum Vergleich wurde auch die gesamte Zellspannung aufgenommen.

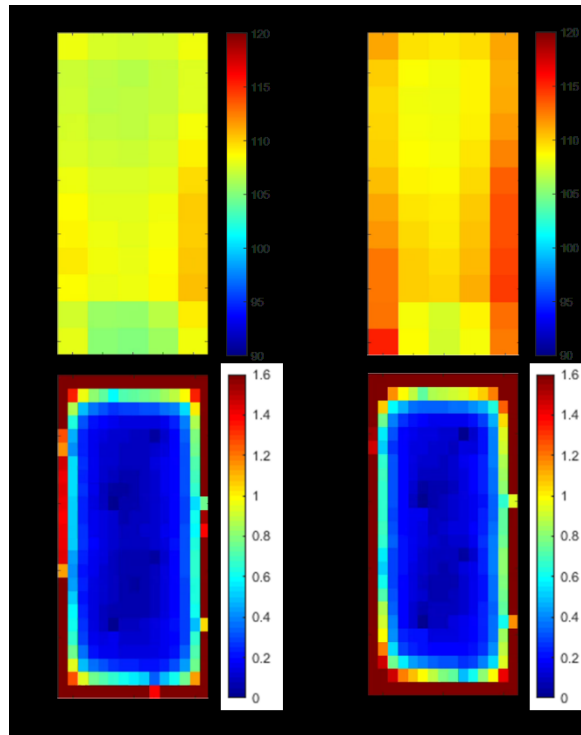


Abbildung II.1.4-15: auf der Anodenseite im Setup 15 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 2,7 l/min Pumpengeschwindigkeit

Aus den in der Abbildung II.1.4-15 dargestellten Messungen von der Anodenseite des Setups 15 ist zu entnehmen, dass der Strom durch den Umkreis der Endplatte in die Zelle eingespeist wurde. Der Grund hierfür ist der entlang des Umkreises vergleichsweise kleinere Widerstand der Graphitfolien, denn dort wird der Graphit aufgrund des Zellaufbaus zusammengepresst und somit seine Dicke reduziert. Die Temperaturverteilung wies ein ähnliches Muster auf, wie die obere Reihe der Abbildung II.1.4-15 zeigt. Außerhalb der direkt an den Flowfieldplatten registrierten Spannungen (1,93 V und 2,08 V), wurde eine Gesamtzellspannung in Höhe von 4,39 V und 5,27 V gemessen (Anstieg um 127 % bzw. 153 %). Die erhöhte Spannung ergab sich aufgrund des zusätzlichen externen Widerstands der Graphitfolien, der zu höheren

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Wärmeverlusten und zu einem höheren Energieverbrauch auf Systemebene führte. Bei weiteren Testfahrten wurden u. a. Zellkonfigurationen ohne Graphitfolien ausprobiert, um den diesen Effekt zu minimieren.

Die Abbildung II.1.4-16 veranschaulicht die Aufnahmen aus dem Setup 19. Aus der Verteilung der Stromdichten für die Anode und die Kathode ist zu erkennen, dass diese stark von bestimmten Mustern geprägt waren. Die Bereiche mit höheren Stromdichtemessewerten entsprechen den tatsächlichen Kontaktstellen zwischen Endplatte und Sensorplatte sowie zwischen Sensorplatte und Flowfieldplatte, sodass die Mehrheit des eingespeisten Stromes von dort in die Flowfieldplatten geleitet wurde. Diese sind im Vergleich zur Abbildung II.1.4-15 nicht gleichmäßig verteilt und lassen Verformungen der Zellplatten bzw. die Anwesenheit von Unreinigkeiten erkennen. Die Konzentration des Stromflusses an bestimmten Stellen führte zur lokalen Erhöhung der Temperatur, wie die Temperaturverteilung andeutet. Die Gesamtzellspannung lag hier bei 2,10 V bzw. 2,65 V und war somit nur um 19 % bzw. 30 % höher als die direkt an den Flowfieldplatten gemessenen Spannungen in Höhe von 1,76 V bzw. 2,04 V. Aus der Darstellung der Temperaturverteilung geht schließlich hervor, dass die Kathode eine höhere Gesamttemperatur aufwies, was sich mit der vergleichsweise größeren aktiven Fläche der porösen 3D-Kathode im Vergleich zum 2D-Streckmetall der Anode und/oder den besseren Elektrolytströmungsverhältnissen innerhalb der Anodenstruktur erklären lässt.

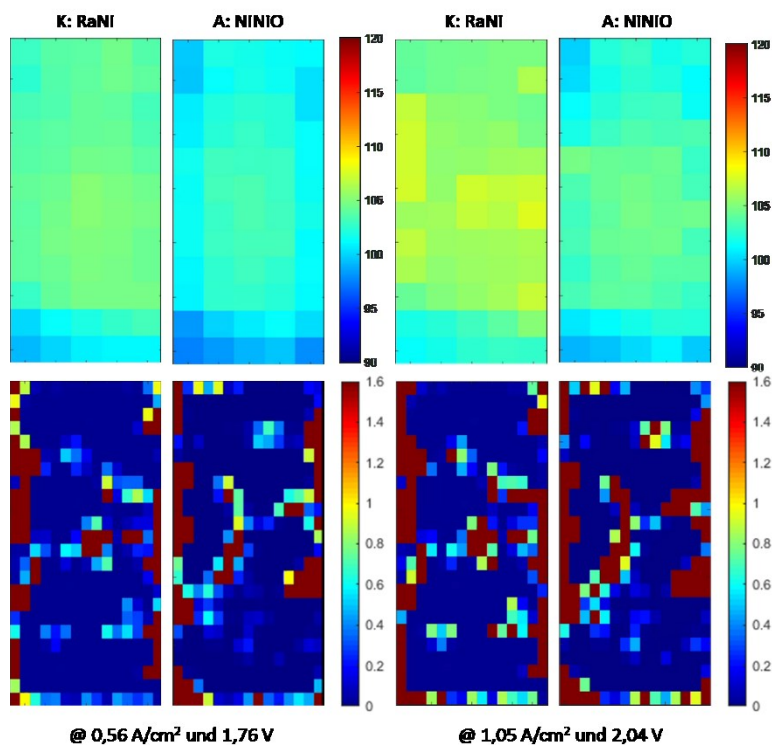


Abbildung II.1.4-16: im Setup 19 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 2,7 l/min Pumpengeschwindigkeit

In den folgenden zwei Abbildungen (Abbildung II.1.4-17 und Abbildung II.1.4-18) sind Messungen aus dem Setup 20 bei den gleichen Betriebsbedingungen und der gleichen Zellkonfiguration dargestellt: ohne Graphitfolien, mit der gleichen Kathode, aber mit anderer Anode. Die Pumpengeschwindigkeit wurde für den Versuch der Abbildung II.1.4-18 von 2,7 l/min auf 1,8 l/min herabgesetzt. Die Abwesenheit der Graphitfolien führte zu fast identischen Mustern bei der Stromdichte- und Temperaturverteilungen wie beim Setup 19, was den Schluss

zulässt, dass die gemessene Stromdichteverteilung die Verhältnisse an den Flowfieldplatten und nicht, wie erwartet, an der Elektrodenoberfläche widerspiegelte. Der Grund für dieses „gestörte“ Signal war vermutlich die Dicke der Edelstahl-Flowfieldplatten, die jedoch entsprechend für den Druckbetrieb so ausgelegt werden mussten. Die Reduzierung der Pumpengeschwindigkeit verursachte keine Änderung bei der Stromverteilung des Setups 20, führte aber zu einer leichten Erhöhung der Temperaturen. Die Gesamtzellspannung lag hier mit 2,18 V bzw. 2,80 V in der Größenordnung der Spannung vom Setup 19 und war somit nur um 21 % bzw. 35 % höher als die direkt an den Flowfieldplatten gemessenen Spannungen in Höhe von 1,80 V bzw. 2,07 V.

Beim Setup 23 wurde weiter die gleiche Kathode verwendet, wohingegen die Anode in der oberen Hälfte aus mit Ni/NiO beschichtetem Ni-Streckmetall und in der unteren Hälfte aus mit NiMn beschichtetem Ni-Schaum bestand. In der Abbildung II.1.4-19 ist der Einfluss der eingebauten Graphitfolien deutlich zu erkennen. Die Stromdichte- und Temperaturverteilungen waren weiter von bestimmten Mustern geprägt, die jedoch wieder den Kontaktierungsverhältnissen zwischen Sensorplatte und Flowfieldplatte entsprachen und nicht die gewünschte Entwicklung der Blasenentstehung an den Elektrodenoberflächen der Zelle aufzeigten. Im Vergleich zu den Setups 19 und 20 wiesen die Verteilungen ein deutlich homogeneres Verhältnis auf. Die Gesamtzellspannung lag hier mit 3,67 V bzw. 4,95 V in der Größenordnung der Spannung vom Setup 15 und war somit um 101 % bzw. 139 % höher als die direkt an den Flowfieldplatten gemessenen Spannungen. Dies stellt eine Erhöhung dar, die im Hinblick auf den energetischen Wirkungsgrad auf Systemebene den großen negativen Einfluss der Graphitfolie offenbart. Der große Unterschied in der Temperaturverteilung zwischen Anode und Kathode lag an externen Faktoren. Die externe Wärmeisolierung der Zelle auf der Endplatte der Kathodenseite wurde versetzt montiert, was teilweise zu einer schnelleren Abkühlung der Kathode führte. Nichtsdestotrotz ist bei der Temperaturverteilung immer noch ein Muster zu erkennen, das der Verteilung der Stromdichte entsprechen würde. Die im Vergleich zu den Setups 19 und 20 insgesamt höhere Temperatur auf der Anodenseite lag darin begründet, dass die Graphitfolie einen zusätzlichen thermischen Widerstand an den Zellwänden hinzufügte, der die Ableitung der Wärme an der Umgebung verschlechterte.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass die Sensorplatten ein sehr wertvolles Werkzeug darstellen, um die Stromdichte- und Temperaturverteilung während des Betriebs aufzunehmen. Die Messwerte beschrieben allerdings im Fall der untersuchten Zelle die Verteilung an der hinteren (äußeren) Seite der Flowfieldplatten, die aufgrund ihrer Dicke nicht unbedingt den Verteilungen an der Elektrodenoberfläche entsprechen mussten. Daher konnten keine konkreten und gesicherten Schlussfolgerungen zu den Gegebenheiten auf der Anoden- und Kathodenseite gezogen werden. Bei einer Zelle mit dünneren Bipolar- bzw. Flowfieldplatten wären die Messdaten im Gegensatz dazu mehr repräsentativ. Hinsichtlich des Nutzens der Graphitfolien offenbarte sich, dass sie einerseits die Möglichkeit boten, die Stromdichte- und Temperaturverteilung besser auf der ganzen Sensorplatte zu vergleichmäßigen, andererseits fügten sie aber einen an der Zelle angeschlossenen zusätzlichen elektrischen Widerstand hinzu, welcher den Systemwirkungsgrad verschlechterte.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

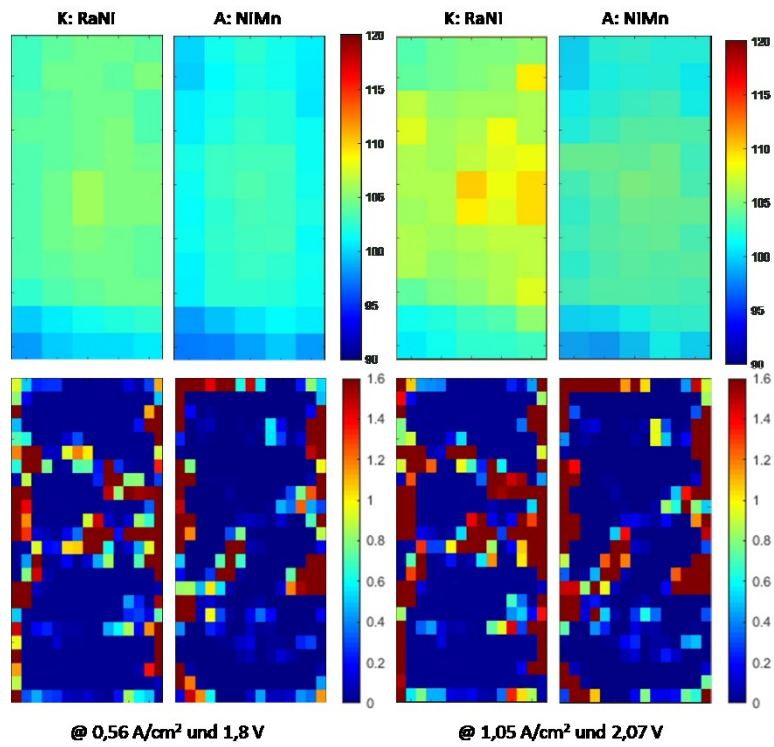


Abbildung II.1.4-17: im Setup 20 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 2,7 l/min Pumpengeschwindigkeit

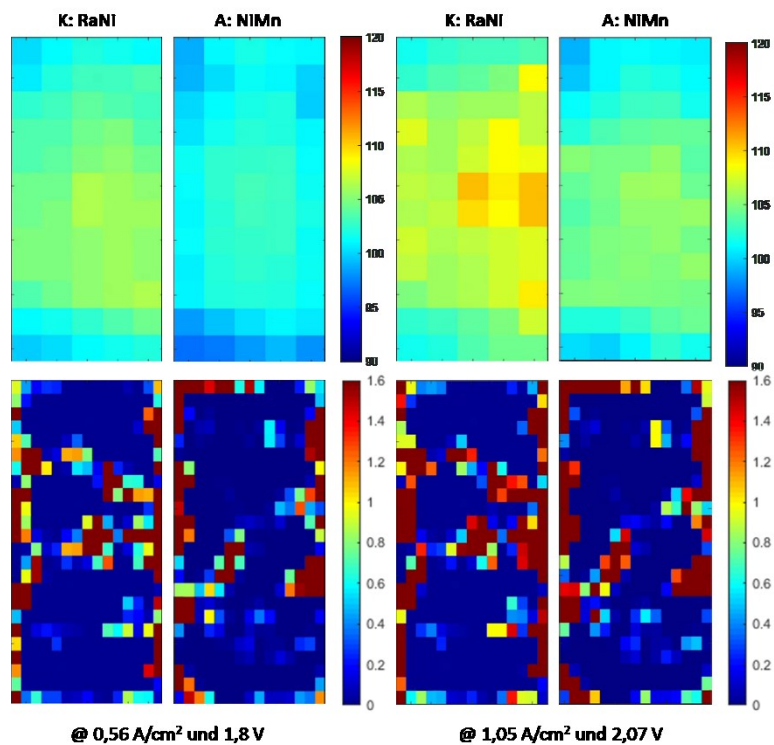


Abbildung II.1.4-18: im Setup 20 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 1,8 l/min Pumpengeschwindigkeit

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

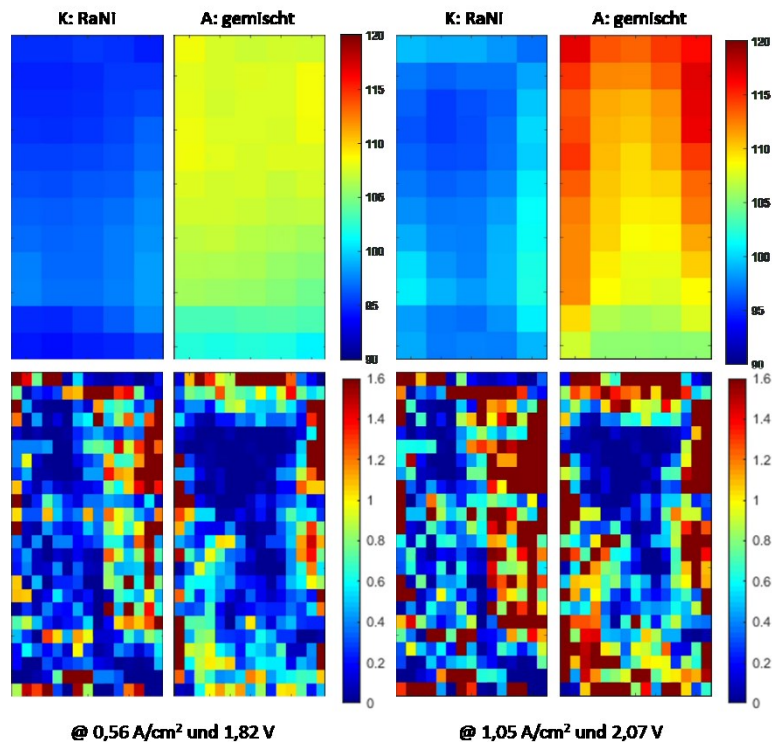


Abbildung II.1.4-19: im Setup 23 mit der Sensorplatte gemessene Temperatur- (oben) und Stromdichteverteilung (unten); Betriebsbedingungen: 110 °C, 15 bar, 1,8 l/min Pumpengeschwindigkeit

II.1.4.3 AP 5.3: *In-operando*-Messung der Gasblasenbildung durch optische Endoskopkamera

II.1.4.3.1 Zellkonfiguration und Endoskopkamera

Für die Aufnahme der *in-operando*-Strömungsverhältnisse in der Zelle wurde eine Endoskopkamera verwendet. Die Zellkonfiguration musste entsprechend angepasst werden, sodass ein Beobachtungsrahmen integriert werden konnte. Dadurch wurde auf das Zero-Gap-Layout verzichtet und eine Zelle aufgebaut, die nur eine mittlere bis niedrige Performance aufweisen würde. Die Montageposition und der sich daraus ergebende Blickpunkt der Kamera wurde von der Lage des am Beobachtungsrahmen angeschweißten Schutzgehäuses, in dem die Endoskopsonde der Kamera eingeführt wurde, vordefiniert. Aus diesem Grund konnten Bilder ausschließlich von dem mittleren Bereich der Elektrode aufgenommen werden, wie es in der Abbildung II.1.4-20 gezeigt ist. Da nur ein Schutzgehäuse und eine Endoskopkamera zur Verfügung standen, war die Aufnahmestelle nur *ex-situ* änderbar, d. h. wenn die Anode/Kathode beobachtet werden sollte, musste die Zelle vom Versuchsstand entkoppelt, entleert, auseinandergenommen und umgebaut werden. Der Aufbau der Endoskopsonde-Kamera-Einheit ist in der Abbildung II.1.4-21 dargestellt.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

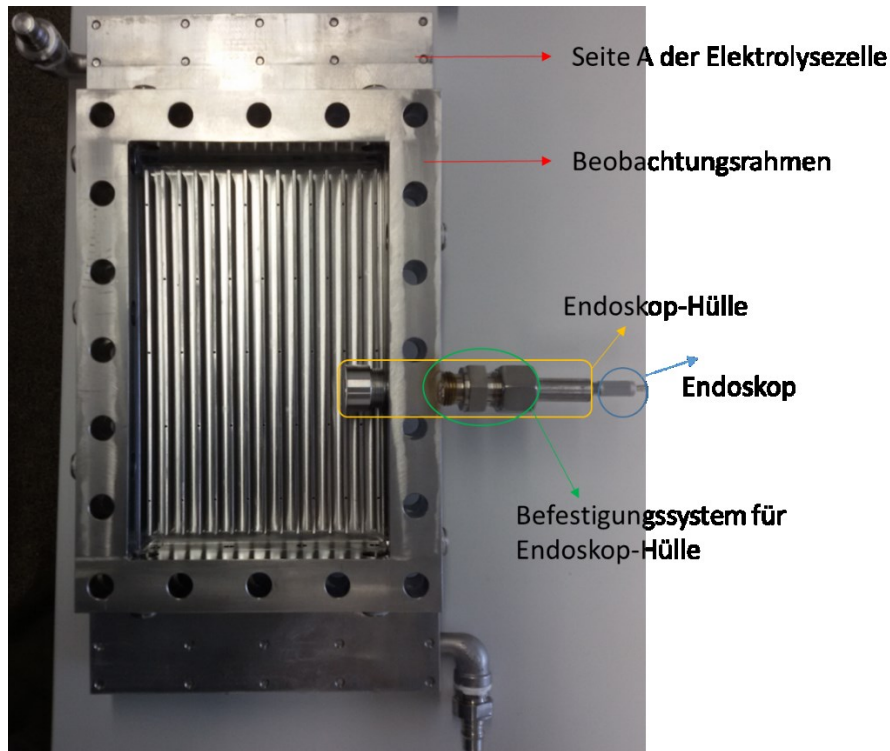


Abbildung II.1.4-20: Halbzelle mit Beobachtungsrahmen und Kamera- bzw. Endoskophülle

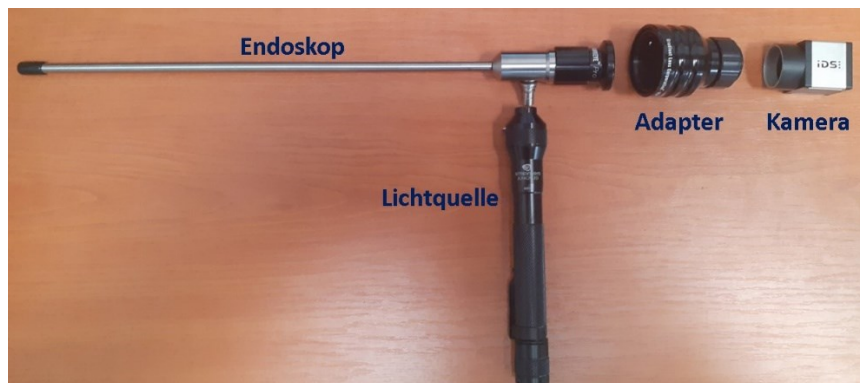


Abbildung II.1.4-21: Komponenten der Endoskopsonde-Kamera-Einheit

Da der Kopf des Endoskopschutzgehäuses einen Durchmesser von 25 mm aufwies (dementsprechend wurde die Tiefe des Beobachtungsrahmens dimensioniert), musste die zu beobachtende Elektrode mit dem entsprechenden Abstand von der Flowfieldplatte eingebaut werden. Dazu wurden Mikroschrauben verwendet, die gleichzeitig für die elektrische Kontaktierung der Elektrode sorgten (siehe oben in der Abbildung II.1.4-22). Diese Einbauposition der Elektrode erlaubte einen lateralen Kamerablick in die Elektrodenstruktur sowie im freien Strömungsvolumen hinter (Flowfieldseite) bzw. vor der Elektrode (Separatorseite), wie es in der Abbildung II.1.4-22 rechts zu erkennen ist. Dank des kleineren Durchmessers der Endoskopsonde im Vergleich zum inneren Durchmesser des Kameraschutzgehäuses gab es horizontal und senkrecht eine kleine Bewegungsfreiheit, die eine leichte Erweiterung des Blickfeldes des Kameraauges erlaubte. Die Strömungsverhältnisse in den Kanälen des Flowfields waren allerdings nicht wahrnehmbar von der Kamera, denn dieser Bereich lag außerhalb ihres Blickfeldes.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Ein Teil der zu betrachtenden Elektrode musste zudem abgeschnitten werden, um einen Einbau des Endoskopschutzgehäuses überhaupt erst zu ermöglichen (siehe die blaue Markierung links in der Abbildung II.1.4-22). Dabei wurde der Abstand zwischen geschnittener Elektrode und Gehäuse so gering wie möglich gehalten, sodass dazwischen strömende Gasblasen die Bildqualität der Aufnahmen nicht stören würden.

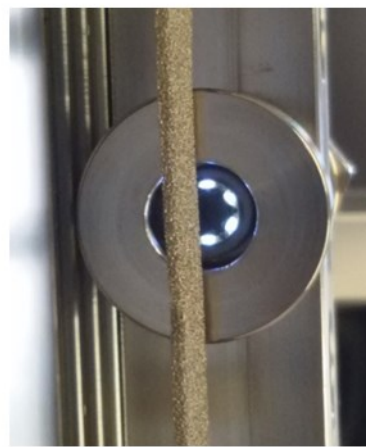
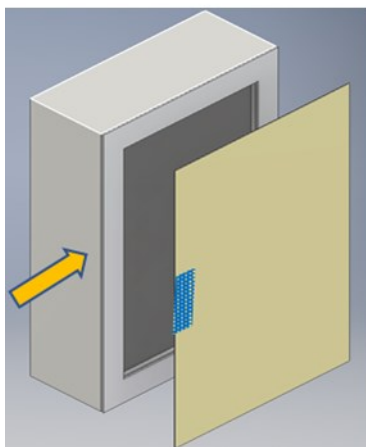
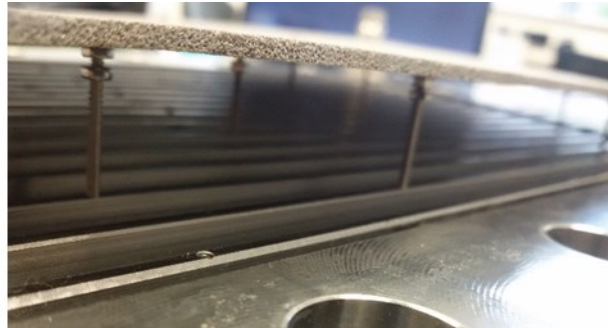


Abbildung II.1.4-22: Einbauposition der Elektrode und der Endoskopkamera

II.1.4.3.2 In-operando-Messungen und Beobachtungen des Gasblasenverhaltens

Die Zellkonfiguration, die für die Durchführung der in-operando-Messungen mit der Endoskopkamera vorbereitet wurde, war das Setup 18. Auf der Kathodenseite wurde ein unbeschichteter Ni-Schaum (siehe oben in der Abbildung II.1.4-23) und auf der Anodenseite ein mit NiMn beschichteter Ni-Schaum eingebaut. Strom wurde mit einer steigenden Stromrampe von 0,5 A/s eingespeist und Aufnahmen wurden bei diversen Betriebspunkten zwischen 20 °C und 70 °C sowie zwischen 1,5 bar und 3,5 bar gemacht. Da eine obere Spannungsgrenze von 2,0 V definiert wurde, erreichte die Stromdichte nur einen maximalen Wert von 50 mA/cm². Die Pumpendrehzahl wurde als zusätzliche Variable während der Elektrolyse untersucht, um den Einfluss der Umwälzgeschwindigkeit auf das Blasenverhalten zu beobachten.

Zunächst wurde die Pumpe ausgeschaltet und die Elektrolyse wurde bei 26 °C und 1,51 bar durchgeführt (Betriebspunkt 1 in der Abbildung II.1.4-23). Die entstehenden Blasen wurden mit Hilfe der natürlichen Konvektion abtransportiert, die aufgrund der Dichtedifferenz der Komponenten der Zweiphasenströmung herrschte. Obwohl bei sehr niedrigen Stromstärken die Aufnahmen klar waren (siehe unten links in der Abbildung II.1.4-23), kam es bei höheren Stromwerten zu einer enormen Verschlechterung der Bildqualität. Grund dafür war die große Anzahl von H₂-Gasblasen, die zwischen der Elektrodenkante und dem Kameraauge vorbeiflossen und einen „Vorhang“ bildeten, sodass die Elektrodenstruktur nicht mehr sichtbar war. Mit einer Erhöhung der Umwälzgeschwindigkeit konnte das Problem teilweise behoben werden. Eine Umwälzgeschwindigkeit von 4 l/min wurde nach einer Reihe von Versuchen als optimal

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

in Bezug auf die Bildqualität der Kamera identifiziert. Systemtechnisch betrachtet, war diese allerdings zu hoch, da sich dadurch die Effizienz der Gasseparatoren am Ausgang der Zelle verschlechterte, was durch das Auftreten von Gasblasen in den Schaugläsern vor der Zelle zu sehen war. Die Bildqualität weiterer Aufnahmen bei 47 °C und 1,57 bar (Betriebspunkt 2) konnte durch die Verwendung digitaler Rauschfilter verbessert werden, wodurch das Verhalten der entstehenden Blasen erkennbar wurde (siehe unten rechts in der Abbildung II.1.4-23).

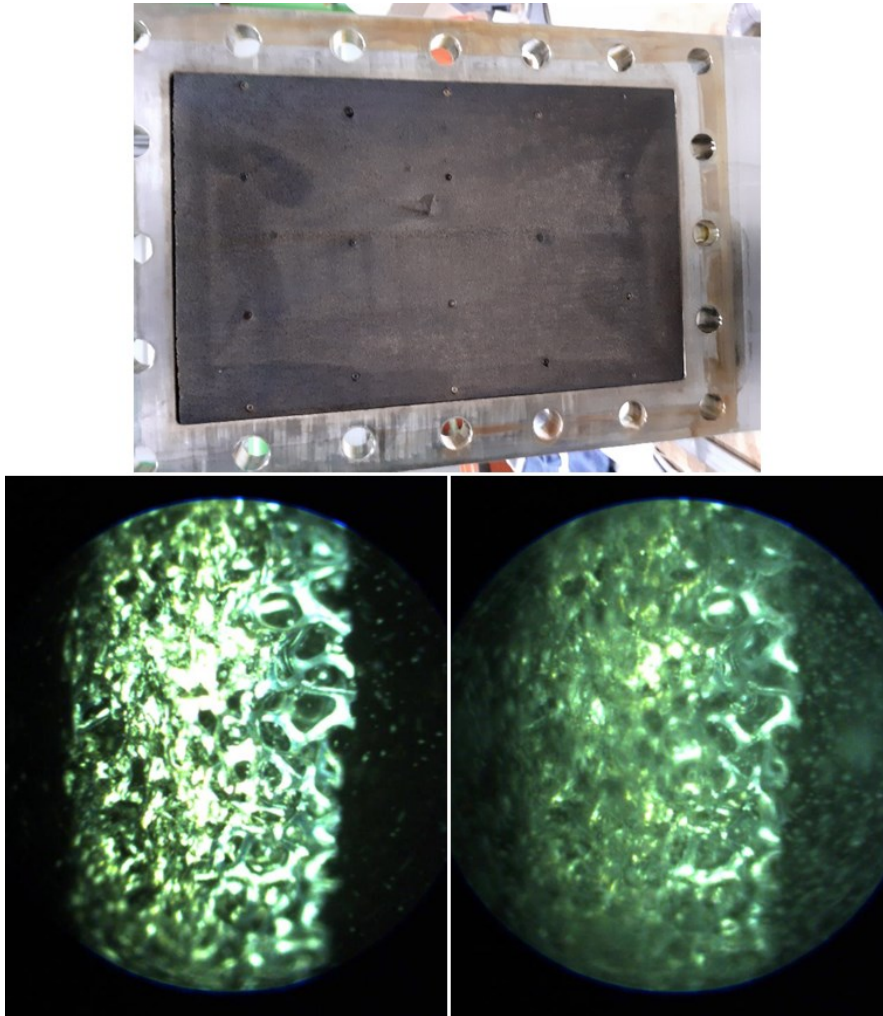


Abbildung II.1.4-23: unbeschichtete Ni-Schaumkathode vor Einbau in die Endoskopkamera (oben); Aufnahme innerhalb der Zelle während der Elektrolyse (unten links: Betriebspunkt 1, unten rechts: Betriebspunkt 2)

Um den Einfluss des Blasenvorhangs vor der Kamera weiter zu beschränken, wurden zwei weitere Ansätze ausprobiert:

- Die untere Hälfte der Kathode wurde abgeschnitten, sodass auf der unteren Hälfte der Zelle keine Blasen entstehen und
- der Abstand zwischen Kameraauge und Elektrode wurde zum absolut möglichen Minimum hin reduziert (siehe oben in der Abbildung II.1.4-24).

Im unteren Teil der Abbildung II.1.4-24 ist die in der Zelle eingebaute Kathode vor der Elektrolyse abgebildet. Als Anode wurde der gleiche mit NiMn beschichtete Ni-Schaum wie in den vorherigen Tests verwendet. Die Pumpengeschwindigkeit wurde auf 4 l/min gestellt und der Betriebsbereich auf 60 °C bis 100 °C und 1,5 bar bis 7 bar erweitert.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum



Abbildung II.1.4-24: geschnittene unbeschichtete Ni-Schaumkathode mit eingebauter Endoskopkamera (oben); Aufnahmen der porösen Elektrodenstruktur innerhalb der Zelle vor der Elektrolyse (unten)

Während einer Reihe von Testfahrten konnte ein unterschiedliches Verhalten der H_2 -Gasblasen beobachtet werden. Im Rahmen dieses Berichtes wurden diverse Fälle exemplarisch ausgesucht und aus den Videoaufnahmen Bilder generiert, die möglichst deutlich den Zeitablauf des Blasenverhalten illustrieren können. Die nachfolgenden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ und 6 bar generierten Aufnahmen spiegeln das am häufigsten, beobachtete Gasblasenverhalten wider.

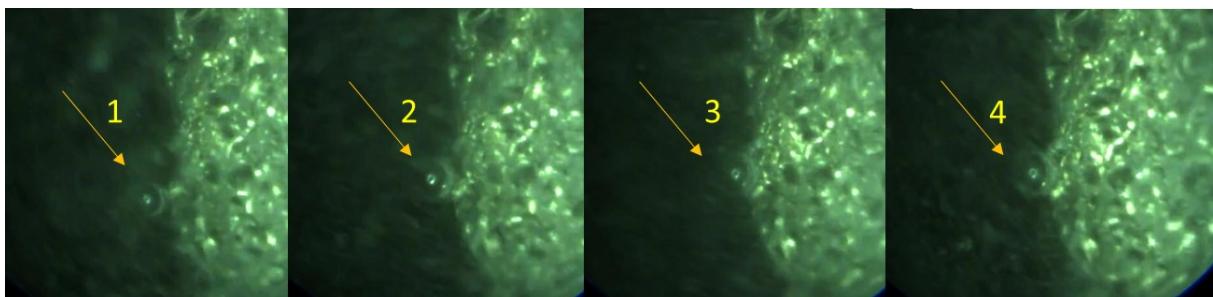


Abbildung II.1.4-25: Aufnahme 1 - Gasblasenentwicklung an der Kathodenoberfläche

Aufnahme 1 (siehe Abbildung II.1.4-25: rechts Separator, links Flowfield)

Gasblasenentstehung und Verfangen an der Elektrodenoberfläche unter Einfluss der Oberflächenmikrogeometrie

Bild 1

Blasenentwicklung auf der Elektrodenoberfläche (\varnothing ca. 250 μm)

Bild 2

Vergrößerung des Blasendurchmessers und Verfangen an benachbartem Mikrokontakt

Bilder 3 bis 4

weitere Vergrößerung bis zur Ablösung der Blase (\varnothing ca. 350 μm)

Aufnahme 2 (siehe Abbildung II.1.4-25: rechts Separator, links Flowfield)

Gasblasenentstehung und Verfangen in der Elektrodenstruktur unter Einfluss der inneren Elektrodenstruktur

Bild 1

leerer Hohlraum in der Elektrodenstruktur

Bild 2

Blasenentwicklung und Verfangen (\varnothing ca. 15 μm)

Bilder 3 bis 5

- Vergrößerung des Blasendurchmessers,
- bei Erreichen des maximalen Durchmessers (\varnothing ca. 300 μm) Ablösung der Blase auf der Separatorseite

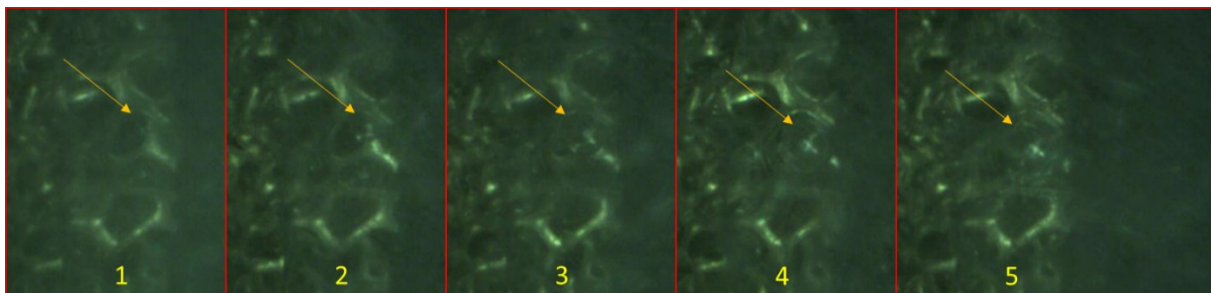


Abbildung II.1.4-26: Aufnahme 2 - Gasblasenentwicklung in der Elektrodenstruktur der Kathode

Nach dem Umbau der Zellkonfiguration wurden weitere Testfahrten durchgeführt, um Aufnahmen von der Anodenseite realisieren zu können. Der abgeschnittene Teil der unbeschichteten Ni-Schaumkathode wurde wieder eingebaut, sodass diese Elektrode wieder ihre ursprüngliche Größe hatte. Bei der Anode (mit NiMn beschichteter Ni-Schaum) wurde andererseits nur die obere Hälfte verwendet, wie es in der Abbildung II.1.4-27 dargestellt ist. Die Abbildung II.1.4-28 veranschaulicht die Seitenansicht der Anode, wobei im rechten Teilbild die Änderung der porösen Struktur aufgrund der Katalysatorbeschichtung sichtbar wird.

In den anschließenden Versuchen wurde die Umwälzgeschwindigkeit wieder auf 4 l/min gesetzt und die Elektrolyse in diversen Betriebsbereichen durchgeführt (60 °C bis 80 °C, bis 14 bar und bis 0,4 A/cm²). Die Bildqualität konnte nachträglich mit Hilfe von Rauschfiltern verbessert werden, was in der Abbildung II.1.4-29 verdeutlicht wird.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

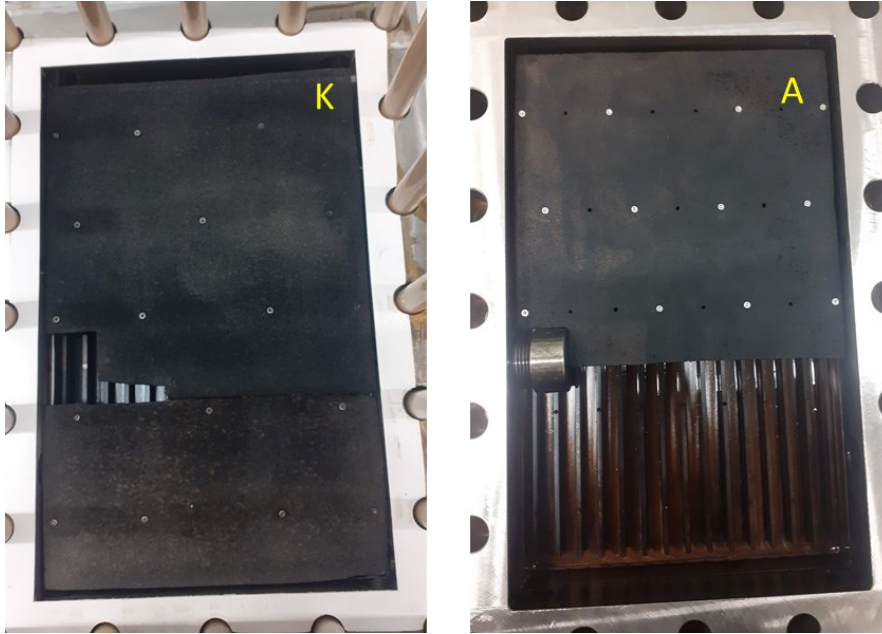


Abbildung II.1.4-27: unbeschichtete Ni-Schaumkathode (links) und geschnittene Anode mit eingebauter Endoskopkamera (rechts)

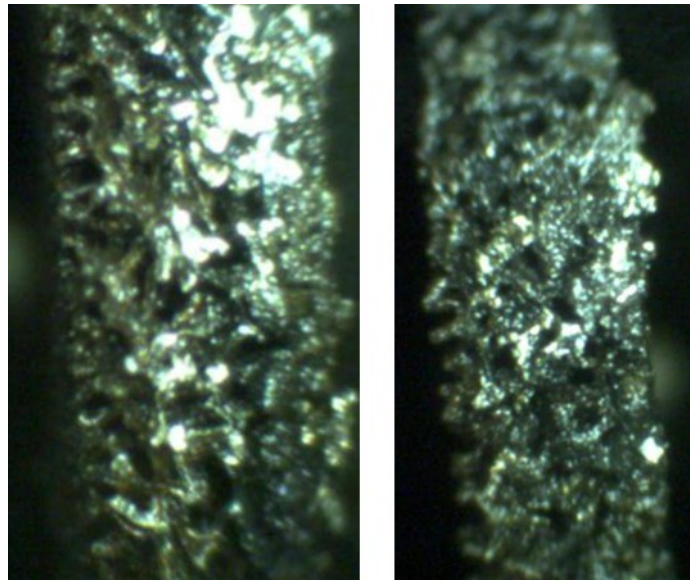


Abbildung II.1.4-28: beschichtete Anode mit poröser Elektrodenstruktur innerhalb der Zelle vor der Elektrolyse

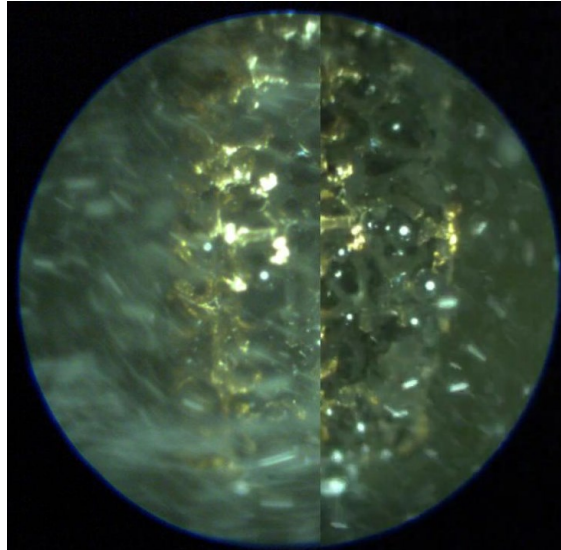


Abbildung II.1.4-29: Aufnahmen der beschichteten Anode mit poröser Elektrodenstruktur innerhalb der Zelle während der Elektrolyse (links: ohne Rauschfilter, rechts: mit Rauschfilter)

Während der Testfahrten zeigte sich wieder das bereits oben bei den Aufnahmen mit der unbeschichteten Ni-Schaumkathode beschriebene Gasblasenverhalten. Da sich hier durch die Katalysatorbeschichtung die Größe und Struktur des inneren Bereiches der Elektrode geändert hat, konnte zusätzlich auch der folgende Fall beobachtet werden:

Aufnahme 3 (siehe Abbildung II.1.4-30: rechts Separator, links Flowfield)

Gasblasenentstehung und Vereinigung in der Elektrodenstruktur

Bild 1

Entstehung von zwei O₂-Gasblasen innerhalb der Elektrodenstruktur in benachbarten Poren

Bild 2

Vereinigung der zwei Blasen zu einer größeren, die beide Poren besetzt.

Bilder 3 bis 5

- Vergrößerung der Gasblase,
- allmähliche Verlegung nach rechts (freies Strömungsvolumen) bis zur Ablösung

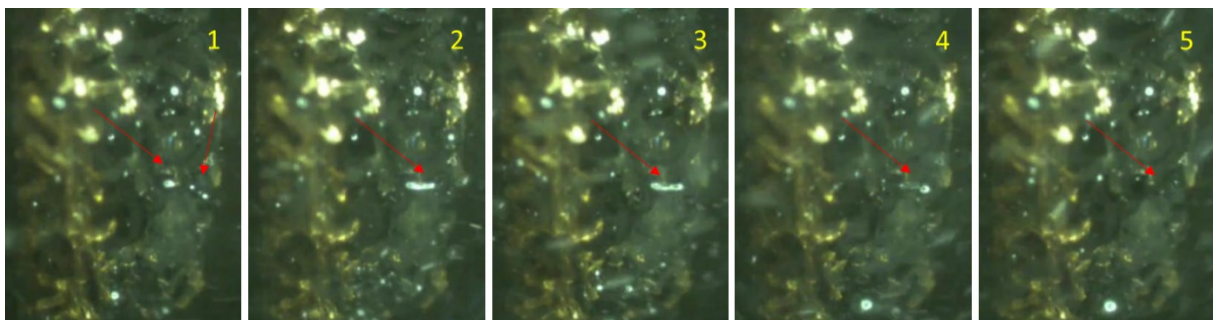


Abbildung II.1.4-30: Aufnahme 3 - Gasblasenentwicklung in der Elektrodenstruktur der beschichteten Anode

II.1.4.4 AP 5.4: Messung des Spannungsabfalls über der Blasenschicht

Im Setup 24 wurde der Einfluss der Gasblasenentwicklung auf den ortsaufgelösten Spannungsabfall über die Zelltiefe zwischen der Anode und der Kathode untersucht.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Die Abbildung II.1.4-31 zeigt den Abfall des elektrischen Potentials während der Elektrolyse im Zellbereich zwischen der Anode, dem mit dem Elektrolyten gefüllten Zwischenraum inklusive Diaphragma und der Kathode, wobei die externe Verdrahtung nicht dargestellt ist [74].

Dabei entstehen Spannungsabfälle in den Bereichen

- **1, 1'**: innerhalb des Elektrodenvolumens, aufgrund des Innenwiderstands.
- **2, 2'**: quer durch die elektroaktiven Schichten der Elektroden.
- **3, 3'**: an den Grenzflächen, an denen der Ladungstransfer stattfindet.
- **4, 4'**: innerhalb der Diffusionsschicht nahe der Elektrodenoberfläche und der angrenzenden Elektrolytlösung, in welcher die Stofftransportphänomene ablaufen und wo die Gasblasen gebildet werden.
- **5, 5'**: des Elektrolytraums, durch den die Ionen transportiert werden.
- **6**: innerhalb des Gasseparators.

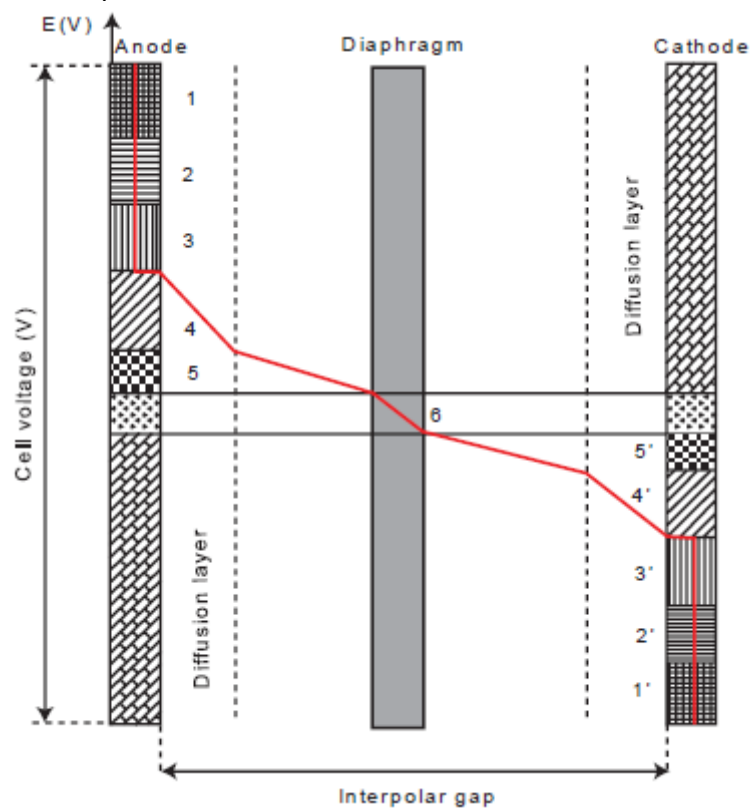


Abbildung II.1.4-31: Verteilung des Spannungsabfalls innerhalb einer Wasserelektrolysezelle [74]

Zur orts aufgelösten Bestimmung des Spannungsabfalls wurde der in der Abbildung II.1.4-32 dargestellte Potentialsensor genutzt, welcher durch Öffnungen, die in den Endplatten vorhanden sind, senkrecht in die Zelle und in die darin zu untersuchende Elektrode eingebaut werden konnte. Ziel war es mit dem Potentialsensor den in der Abbildung II.1.4-32 dargestellten Bereich 4 bzw. 4' zu visualisieren, um das Verhältnis des Spannungsabfalls über der Blasenschicht

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

zu messen. Der Sensor besteht aus 20 Pins, welche von einem gegenüber KOH beständigem Kunstharz umgeben sind, und der über eine parallele Schnittstelle an einen externen Datenlogger angeschlossen werden kann. Die zur Signalübertragung aus Ni hergestellten Feindrähte wurden durch ein Rohrstück aus Edelstahl geführt und verfügen über eine Isolierbeschichtung, um einen internen Kurzschluss zu verhindern. Ein auf dem Rohrstück montierter Verschraubungsadapter mit Schneidring sorgte für den leckdichten, mechanischen Anschluss der Potentialsensoren an die Öffnungen innerhalb der Endplatten der Zelle. In die kathodische und anodische Druckendplatte wurde dabei jeweils ein Sensor eingebaut. Um den Durchgang des Sensors bei der Montage zu gewährleisten, musste, wie in der Abbildung II.1.4-33 illustriert, ein Loch in jede Elektrode geschnitten und somit ein kleiner Anteil der aktiven Elektrodenfläche geopfert werden.



Abbildung II.1.4-32: innerer Aufbau des konzipierten Potentialsensors

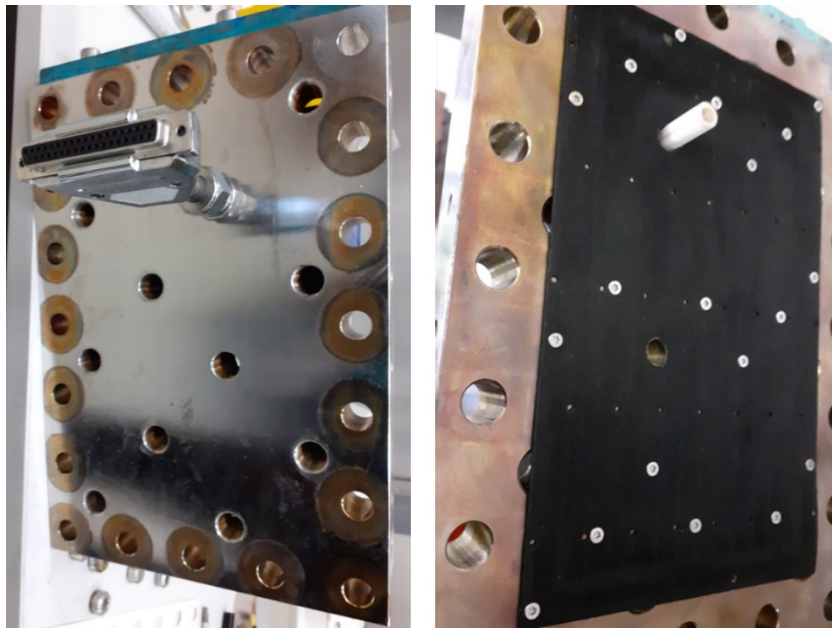


Abbildung II.1.4-33: Einbau des Potentialsensors in die Endplatte und in die Elektrode (links: äußere Sicht, rechts: innere Sicht)

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Zur Erprobung der entwickelten Potentialsensoren wurde im Setup 24 die in der Abbildung II.1.4-34 gezeigte besondere Zellkonfiguration ohne Flowfieldplatten aufgebaut, in welcher die beiden Potentialsensoren in die kathodische bzw. in die anodische Druckendplatte jeweils in der gleichen Höhe montiert wurden.

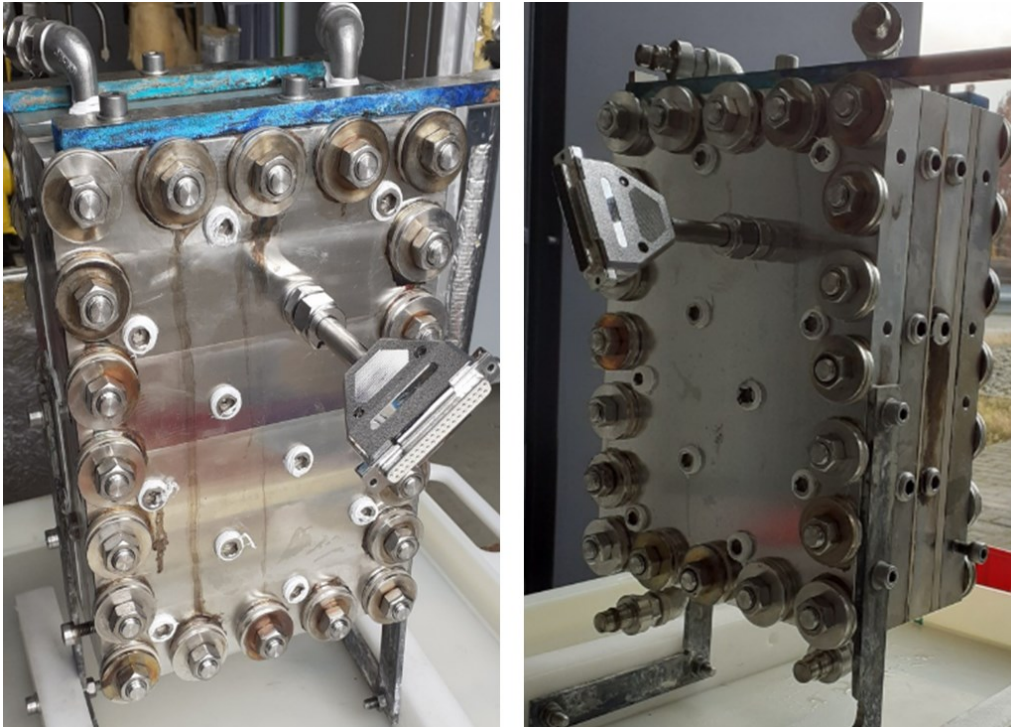


Abbildung II.1.4-34: Setup 24 mit in der kathodischen (rechts) bzw. in der anodischen Druckendplatte (links) eingebauten Potentialsensoren

Zuerst wurde mit den montierten Sensoren eine Druckprobe der Zelle außerhalb des Teststandes mit Hilfe einer Druckpumpe und Wasser als Arbeitsmedium durchgeführt. Da hierbei mit zunehmenden Druck Undichtigkeiten im Bereich der Sensoren auftraten, wurden nach dem Einbau von Setup 24 in den Teststand die Elektrolyseversuche nur mit leicht erhöhtem Druck durchgeführt (bis ca. 3 bar bei 60 °C). Als Anode wurde im Setup 24 mit NiMn beschichteter Ni-Schaum und als Kathode unbeschichteter Ni-Schaum genutzt. Da der Schwerpunkt dieser Untersuchungen hauptsächlich in der Erprobung der Montage und Funktionalität des Sensors lag, wurden bereits getestete und zwischengelagerte Elektroden verwendet.

Zur Erprobung der Sensoren wurden die Messwerte mit Hilfe zweier Datenlogger (Graphtec midi Logger GLS820-E20 mit Messkanalerweiterung B-538) aufgenommen und extrahiert. Das Zeitfenster der Messung entsprach einem 15-minütigen Intervall mit einer durchschnittlichen Spannung von 2,73 V und einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,17 A/cm². Während dieses Zeitraums wurde die Zellspannung, wie bei allen anderen Setups, mit Hilfe einer extern an die Endplatten angeschlossenen Zellspannungsmessung und gleichzeitig das Potenzial innerhalb der Zelle mit Hilfe der Potentialsensoren erfasst. Die Zeitreihen der Messwerte sind in der Abbildung II.1.4-35 illustriert. Der obere Teil stellt die extern gemessene Zellspannung und der untere das Potential pro Pinkopf des Potentialsensors dar. Obwohl die Rohdaten der zeitlichen Auflösung der Spannungssignale aus dem Potentialsensor auf den ersten Blick unübersichtlich aussahen, konnte durch Bildung des Mittelwertes aus der Potentialmessung eines jeden Pinkopfs innerhalb des Betrachtungszeitraum eine orts aufgelöste Spannungskurve er-

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

mittelt werden. Der Verlauf einer solchen Spannungskurve ist in der Abbildung II.1.4-36 dargestellt und stimmt gut mit dem in der Abbildung II.1.4-31 zwischen den Bereichen 4 und 4' gezeigten theoretischen Profilkurvenverlauf überein. Der linke Bereich der Kurve in der Abbildung II.1.4-36 spiegelt die anodische Seite des Elektrolytvolumens und der rechte die kathodische Seite wider, wobei die Pins 1 bis 20 dem Weg von der Anode zum Gasseparator und die Pins 21 bis 40 dem Weg vom Gasseparator zur Kathode repräsentieren.

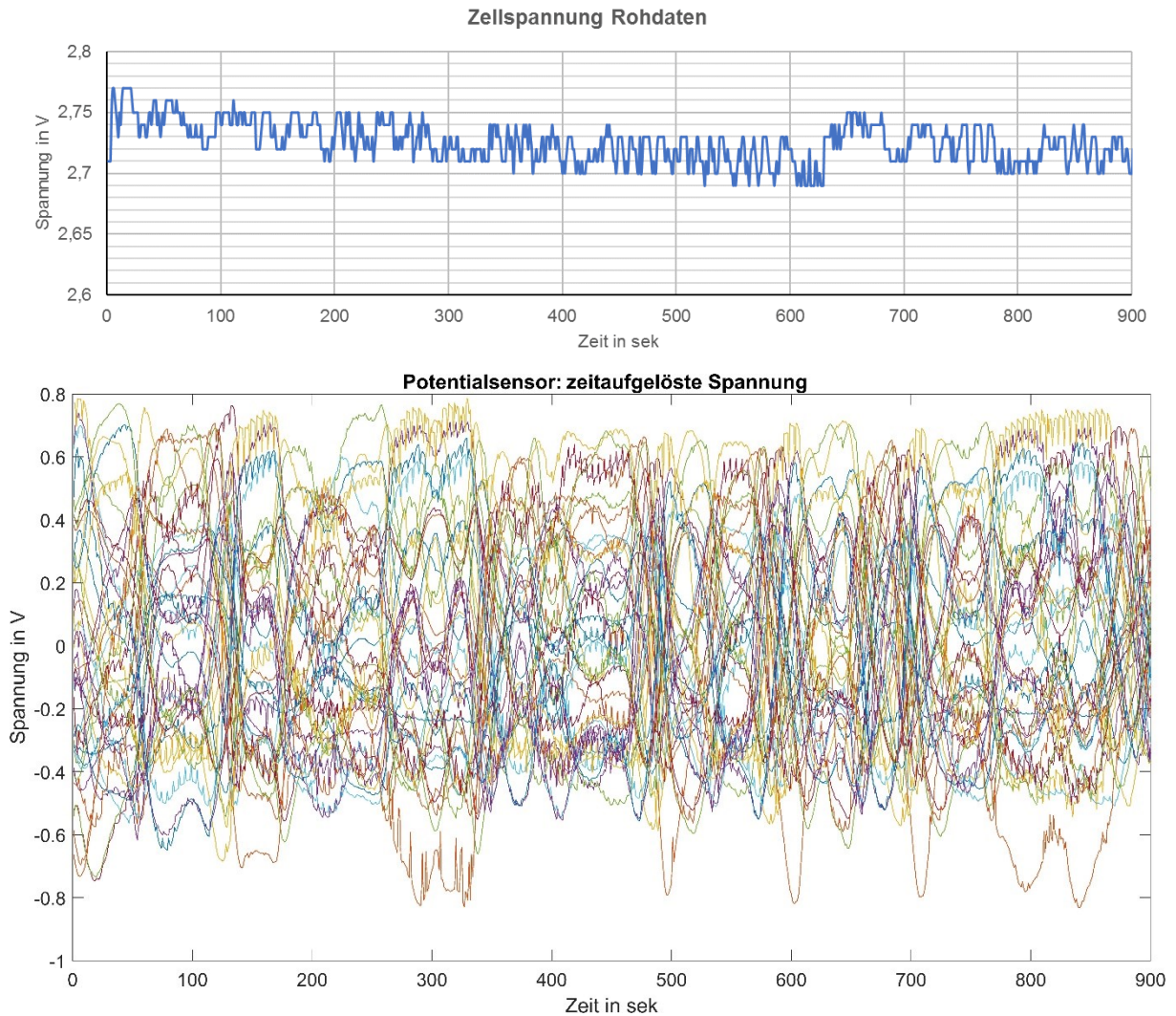


Abbildung II.1.4-35: Extern gemessene Zellspannung (oben), Messsignale aus den Potentialensoren (unten)

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

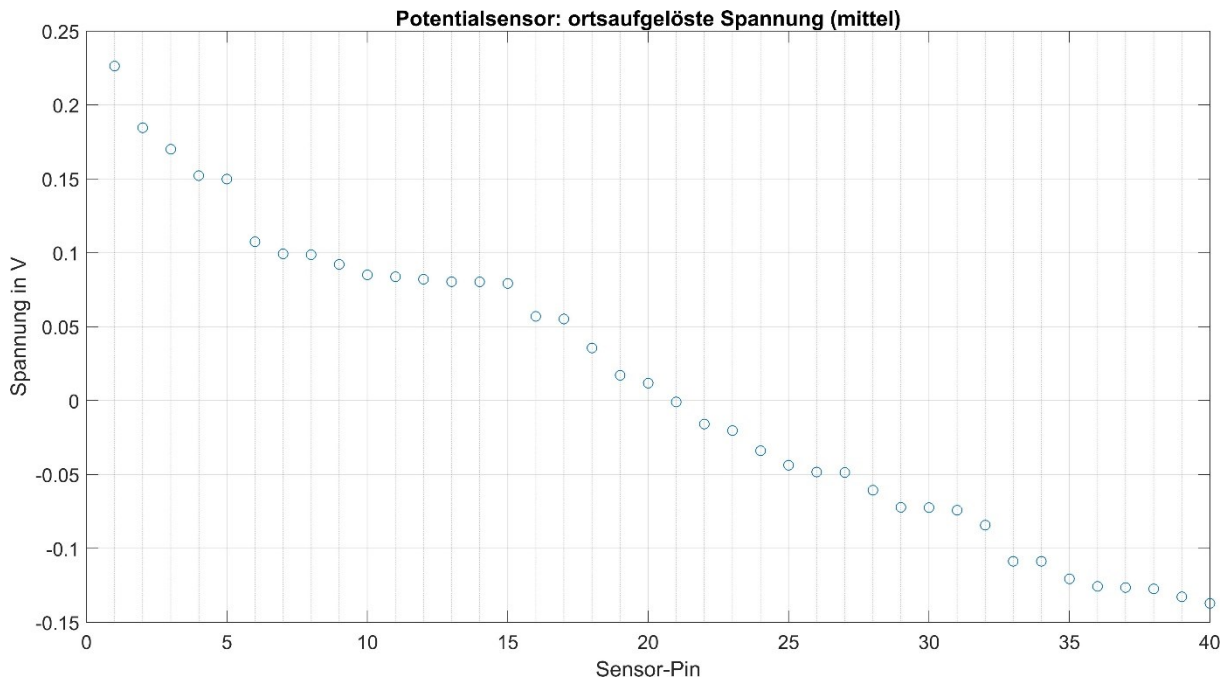


Abbildung II.1.4-36: orts aufgelöste gemittelte Spannungsmesswerte aller 40 Sensor-Pinköpfe der zwei Potentialsensoren innerhalb des 15-minütigen Betrachtungszeitraums

II.1.4.5 AP 5.5: Messung des Wirkungsgrads der Einzelzelle

Der Strom-/Faraday'sche Wirkungsgrad kann als das Verhältnis zwischen der für die Erzeugung einer bestimmten Menge Wasserstoff erforderlichen idealen elektrischen Ladung und der vom Elektrolysemodul tatsächlich verbrauchten elektrischen Ladung definiert werden. Ein Faraday'scher Wirkungsgrad kleiner als 1 wird durch „parasitäre“ Ströme verursacht, die, obwohl sie im realen Elektrolyseprozess auftreten, nicht zur Erzeugung von Nutzwasserstoff beitragen. Ein Teil fließt zwischen der Zelle, ohne an den Oxidations- und Reduktions-Halbreaktionen teilzunehmen und der Rest trägt zur Erzeugung der Produktgasen bei. Diese werden allerdings im Elektrolyten aufgelöst und können durch die Membran zur gegenüberliegende Zelleseite diffundieren [52].

Der Wert des Faraday'schen Wirkungsgrads ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen den tatsächlich und theoretisch erzeugten Gasmengen [75, 76]:

$$\eta_F = \frac{n_{H_2} + n_{O_2}}{n_{H_2+O_2,th}} \cdot 100$$

Da der Durchfluss der Produktgase nicht direkt gemessen wurde, mussten die für die Berechnung des Faraday'schen Wirkungsgrads benötigte Werte indirekt berechnet werden. Aus den Messungen des Füllstandsensors und den Abmessungen der Gasseparatoren wurden die zwei Gasvolumen bei den o. g. Betriebsbedingungen berechnet. Anschließend wurden die Werte in Normwerte bei Standardbedingungen nach der DIN 1343 umgerechnet (Standarddruck $p_n = 101,325 \text{ kPa} = 1,01325 \text{ bar}$, Standardtemperatur $T_n = 273,15 \text{ K} = 0 \text{ °C}$). Die theoretische Gasproduktionsmenge $n_{H_2+O_2,th}$ kann mithilfe des 1. Faradayschen Gesetzes berechnet werden (in mol) [76]:

$$n_{H_2+O_2,th} = \frac{I \cdot t}{F} \left(\frac{1}{z_{H_2}} + \frac{1}{z_{O_2}} \right)$$

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Der Spannungswirkungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen der reversiblen zur Wasserspaltung erforderlichen Spannung und der tatsächlichen Zellspannung, wobei die reversible Spannung auf die Betriebsbedingungen umgerechnet werden muss [76]. Aufgrund der Temperaturerhöhung von 25 °C auf 110 °C kommt es zu einer Reduzierung der Spannung von 1,23 V auf ca. 1,18 V [16]. Der Einfluss der Druckerhöhung wurde vernachlässigt.

Der Spannungswirkungsgrad wurde wie folgt berechnet [16]:

$$\eta_U(T) = \frac{U_{rev}(T)}{U_{zelle}(T)} \cdot 100$$

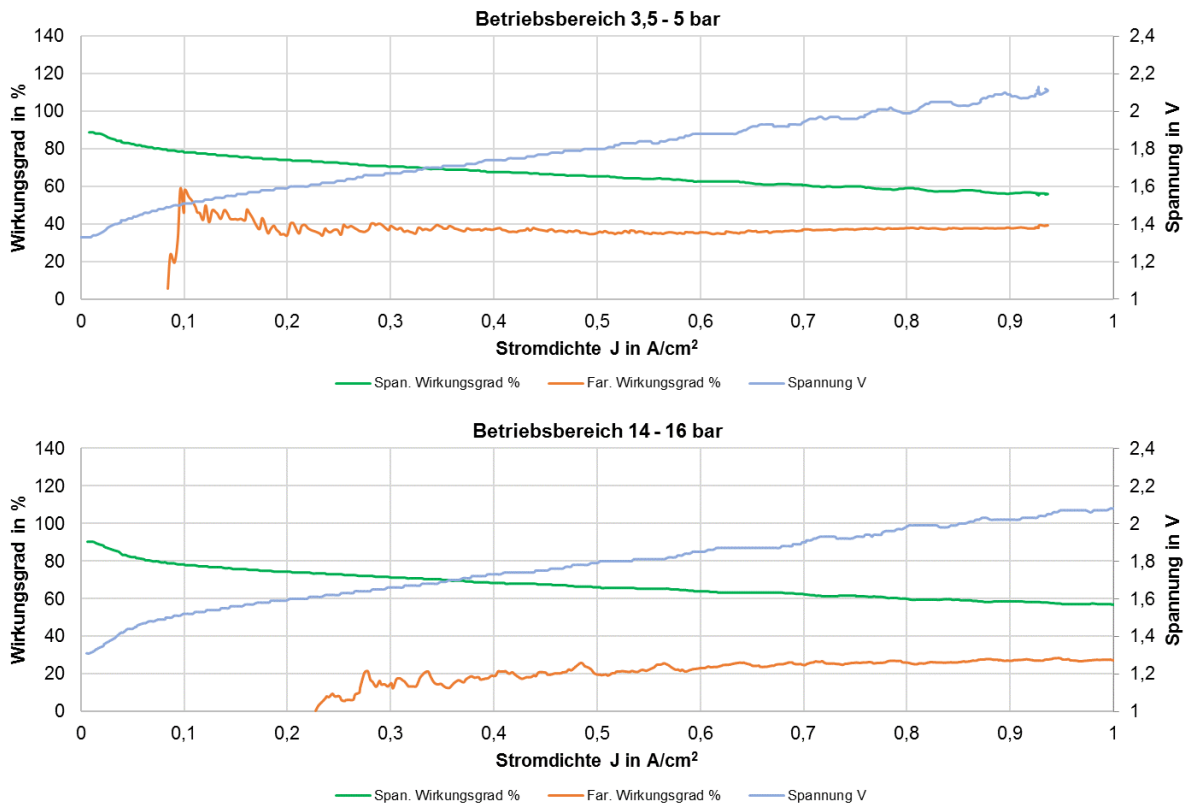


Abbildung II.1.4-37: Faraday'scher und Spannungswirkungsgrad zusammen mit der Polarisationskurve des Setups 25 bei erweiterten Betriebsbedingungen

Beide Performanceindikatoren wurden für das Setup 25 berechnet, das zu den besten Zellkonfigurationen gehörte, welche im Rahmen des Projektes getestet wurden. Die Bestimmung der Wirkungsgrade erfolgte bei erweiterten Betriebsbedingungen bei einer erhöhten Temperatur von 110 °C für die Druckbereiche 3,5 - 5 bar und 14 - 16 bar. In der Abbildung II.1.4-37 sind die beiden Wirkungsgrade zusammen mit der Polarisationskurve für beide Betriebsbereiche dargestellt. Aus den Diagrammen geht hervor, dass der Druck einerseits einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Spannungswirkungsgrad hatte, aber andererseits stark den Faraday'schen Wirkungsgrad beeinflusste. Mit einem Spannungswirkungsgrad von 65 - 70 % im für den in der AWE üblichen Stromdichtebereich von 0,3 - 0,5 A/cm² liegt die Performance der Zellkonfiguration innerhalb der in der Literatur registrierten Werten [29]. Anschließend fällt der Spannungswirkungsgrad mit steigender Stromstärke und unterschreitet bei einer Stromdichte von 0,9 A/cm² den Wert von 60 %. Der Stromwirkungsgrad weist hingegen einen Wert von 40 % im unteren Druckbereich und sinkt bei höheren Drücken unter 30 %. Diese Reduzierung lässt sich durch die Erhöhung der im Elektrolyten aufgelösten Gase erklären, die durch

die Poren des Separators diffundieren und die das in der gegenüberliegenden Halbzelle entstehende Gas kontaminieren können. Der im Allgemeinen niedrige Faraday'sche Wirkungsgrad liegt vermutlich an der Zero-Gap-Konfiguration der Zelle, denn die Diffusionsrate eines Gases zur anderen Seite des Separators nimmt mit einer Verringerung des Abstands zwischen Elektrode und Separator zu [31, 77, 78].

II.1.4.6 AP 5.6: Messdatenauswertung und Korrelation der Messergebnisse zu den Ergebnissen in AP 3

Im Allgemeinen entsprachen die Form und das Wachstum der beobachteten Gasblasen auf der Elektrodenoberfläche dem Fall einer Elektrode mit hydrophiler Oberfläche. Sakuma et al. (2014) [79] haben einen dreistufigen Mechanismus identifiziert, der das beobachtete Wachstum der Gasblasen beschreiben könnte:

1. Bildung einer Übersättigungsschicht aus aufgelösten Gasen im Elektrolyten,
2. schnelles Wachstum aufgrund von Gasdiffusion,
3. stabiles Wachstum, dessen Geschwindigkeit durch die Blasenkonfiguration bestimmt wird.

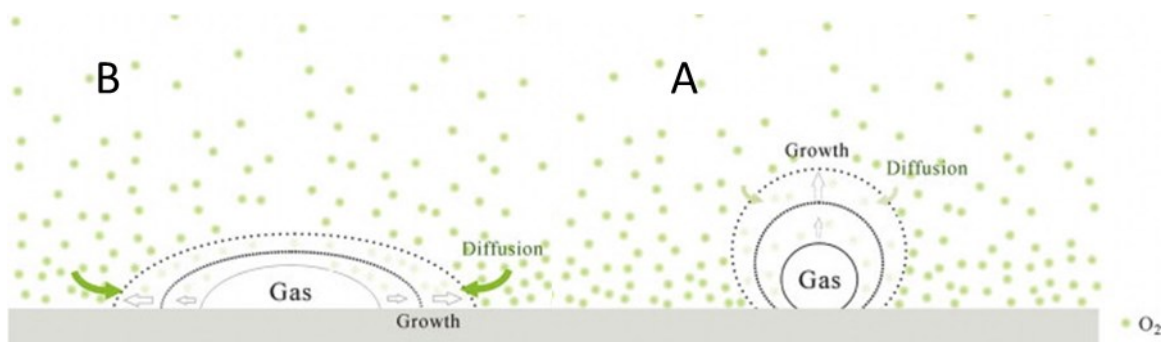


Abbildung II.1.4-38: Wachstumsmodell für O₂-Gasblasen auf (A) hydrophilen und (B) hydrophoben Elektrodenoberflächen [79]

Durch die Untersuchungen im Versuchsstand mit Hilfe der Endoskopkamera konnten die o. g. Schritte bestätigt werden. Besonders für den Schritt 3 konnten weitere Faktoren identifiziert werden, die die Geschwindigkeit des Wachstums beeinflussten. Hierzu gehörte die Durchflussgeschwindigkeit des Elektrolyten sowie die Entstehungsposition der Blase innerhalb oder an der Oberfläche der Elektrodenstruktur.

Aus den Simulationsergebnissen des ZSW geht hervor, dass die Auftriebskraft bei Blasendurchmessern, die größer als die Porendurchlässe sind, nicht ausreichend ist, um die Gasphase durch die poröse Struktur des Schaums zu transportieren (siehe 1a) bis 1c) in der Abbildung II.1.4-39). Außerdem können sich kleinere Gasblasen abspalten, wobei davon im Schaum ein großer Teil hängen bleibt (siehe 2a) bis 2c) in der Abbildung II.1.4-39). Dadurch wird die Bildung von großen Blasenclustern begünstigt. Nur Blasen nahe dem Übergang von Ni-Schaum zum freien Strömungsvolumen werden ausgetragen siehe (siehe 3a) bis 3c) in der Abbildung II.1.4-39). Der Projektpartner ZWS verwendete für die Simulationen die Volume of Fluid (VoF)-Methode und errechnete damit Szenarien mit diversen Gasblasendurchmessern (von 200 µm bis 1000 µm). In den Videoaufnahmen konnten unter anderem diese Phänomene auch in operando beobachtet werden, sodass die Simulationen des ZSW eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigten.

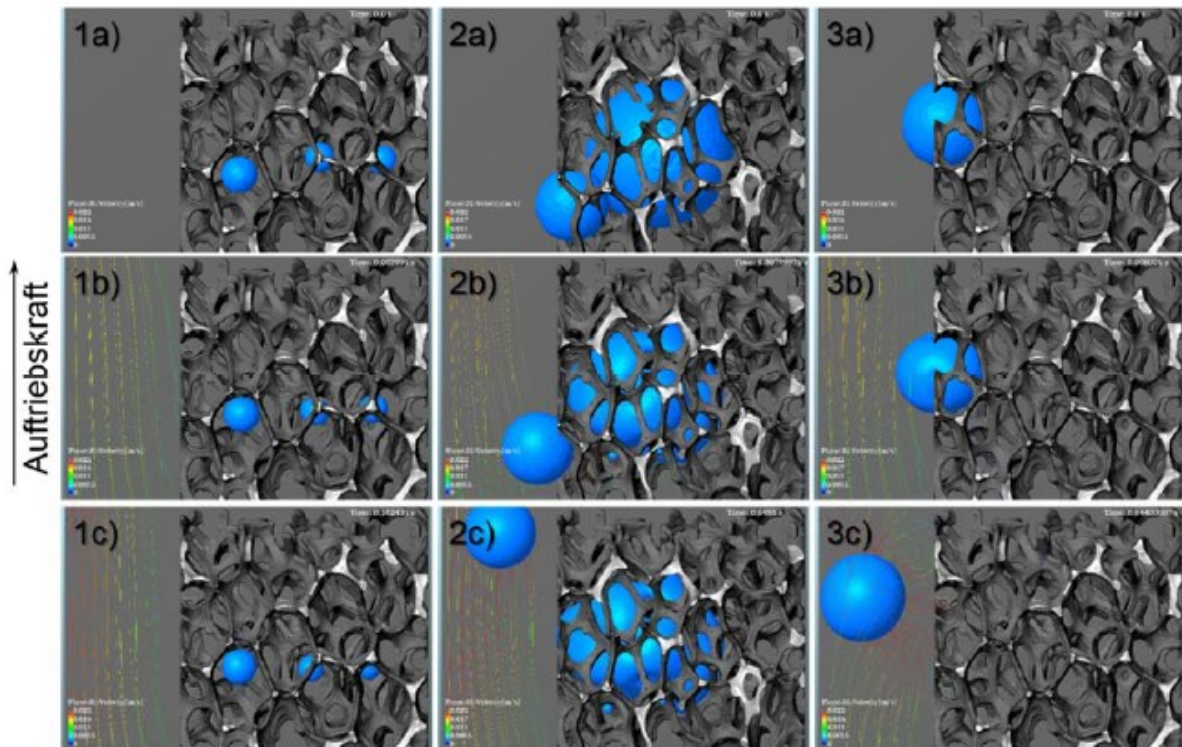


Abbildung II.1.4-39: Blasenentwicklung und -verhalten aufgrund der VoF-Simulation des ZSW (©ZSW)

Zusammenfassend konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Eine 3D-Struktur vervielfachte die aktive Elektrodenoberfläche, in welcher Gasblasen zunächst entstehen konnten.
- Eine Erhöhung der Umwälzgeschwindigkeit konnte das Ablösen von Gasblasen, die sich an der Elektrodenoberfläche entwickelt hatten, erleichtern. Sie hatte aber keinen Einfluss auf die Blasen, die sich in den tieferen Poren innerhalb der Elektrode gebildet hatten. Diese blieben während des gesamten Elektrolyseprozess in der Elektrodenstruktur gefangen.
- Der Einfluss des Drucks auf die Größe der Blasen konnte am Anfang der Elektrolyse beobachtet werden. Die ersten Gasblasen, die sich bei 14 bar ablösten, wiesen kleinere Durchmesser auf, als die bei 1,5 bar.
- Die Katalysatorbeschichtung konnte das Gasblasenverhalten und -management beeinflussen, da die Poren der Elektrodenstruktur und dementsprechend die Ausgänge zum freien Strömungsvolumen kleiner wurden.
- Frontale optische Untersuchungen auch mit 2D-Strukturen, die im Rahmen der Versuche nicht realisiert werden konnten, würden einen holistischen Überblick über das Gasblasenverhalten ermöglichen.
- Eine Optimierung des Endoskopkamera-Konzeptes wäre erforderlich, um einerseits das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erhöhen und andererseits die Kameraposition veränderbar zu machen.

II.1.4.7 AP 5.7: Upscaling auf die Zellfläche und Anpassung des Zelldesigns an den Testelektrolyseur nach dem Test und der Evaluierung

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden in Kooperation mit dem Projektpartner IFAM Ni-Schaumelektroden auf eine Zellfläche von 0,56 m² hochskaliert. Diese Fläche entspricht der

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

kreisförmigen Fläche jeder Elektrode im 24 Zellenstack des 145 kW-Druckelektrolyseurs, der sich im H2FZ des Lehrstuhl KWT an der KWT befindet und der in der Abbildung II.1.4-40 gezeigt ist.



Abbildung II.1.4-40: 145 kW-Druckelektrolyseur im H2FZ des Lehrstuhl KWT an der BTU C-S

Das Upscaling erfolgte unter Berücksichtigung diverser Parameter und wurde, wie nachfolgend beschrieben, durchgeführt:

Aufgrund ihrer porösen Struktur weisen die Schaumelektroden eine relativ niedrige mechanische Stabilität auf, die mit steigender Oberfläche weiter abnimmt. Um Verformungen der Elektrodenfläche zu vermeiden und ihren Transport sowie die Zwischenlagerung zu vereinfachen, wurden die kreisförmigen Schaumelektroden in kleineren Segmenten hergestellt, so dass jede Elektrode aus den in der Abbildung II.1.4-41 dargestellten 6 Segmenten bestand.



Abbildung II.1.4-41: hergestellte 6 Segmente einer hochskalierten Schaumelektrode

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

Für die Kathode wurde RaNi und für die Anode NiMn auf die Ni-Schaumelektroden beschichtet, wovon zwei Segmente in der Abbildung II.1.4-42 dargestellt sind. Die Bearbeitung der Oberfläche erfolgte nach dem Schneiden der Elektroden in Segmente. Zur Befestigung der Elektroden an beiden Seiten der Bipolarplatten sowie zur elektrischen Kontaktierung für den Fall einer non-Zero-Gap-Zellkonfiguration, wurden Schrauben mit Unterlegscheiben vorgesehen.

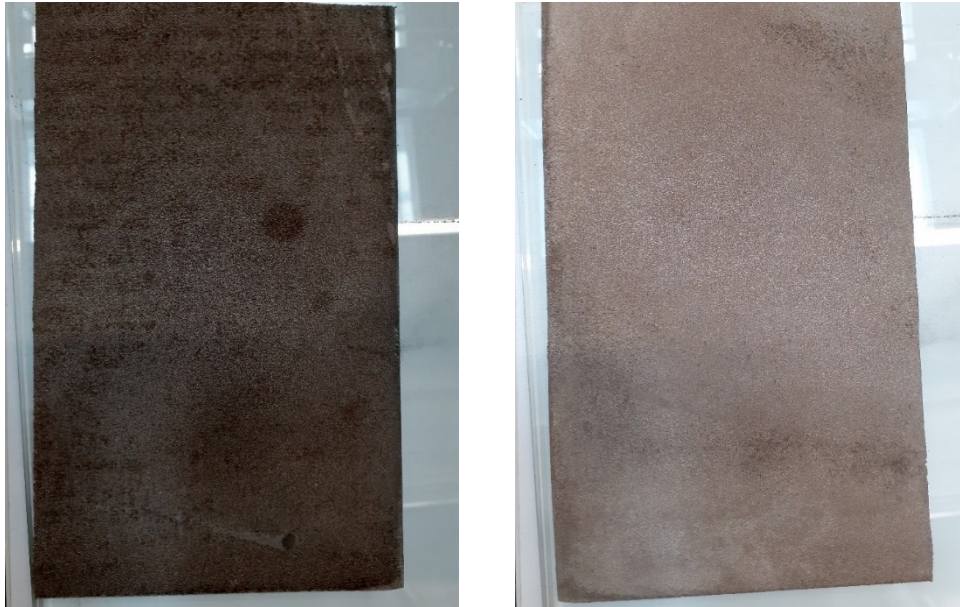


Abbildung II.1.4-42: Segmente einer mit RaNi beschichteten (links) und einer mit NiMn beschichteten Ni-Schaumelektrode (rechts)

Die Elektrodensegmente mussten daher mit Löchern ausgestattet sein, die mit dem in der Abbildung II.1.4-43 gezeigten auf den Bipolarplatten einprägen Lochmuster übereinstimmen, welches sich über zwei konzentrische Kreise verteilt. Schließlich wurde mit dem Projektpartner IFAM die für die Herstellung der Elektroden erforderlichen Toleranzen der Löcherpositionen sowie die Segmentabmessungen abgestimmt.

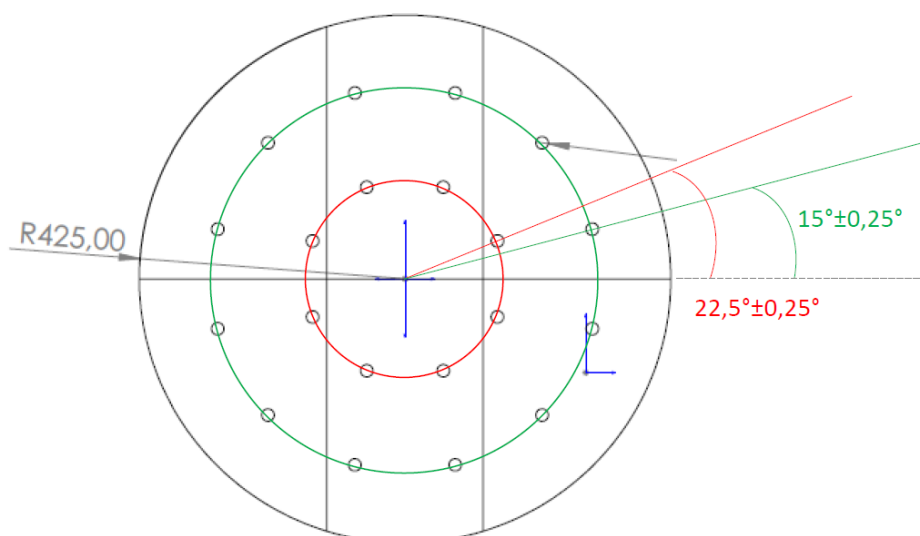


Abbildung II.1.4-43: Elektrode aus 6 Segmenten mit dargestelltem Lochmuster und entsprechenden Toleranzen zu den Löcherpositionen

Nach dem Upscaling der Elektroden auf das Zelldesign sollte in diesem Arbeitspaket deren Einbau in den 145 kW-Druckelektrolyseur erfolgen, um diese im AP 5.8 im stationären und dynamischen Betrieb mit simulierten Windprofilen unter Variation von Druck und Temperatur zu testen sowie sie einem Dauertest für eine Degradationsbestimmung zu unterziehen. Aufgrund fehlender Umbau- und Wartungskapazitäten beim Anlagenlieferanten des 145 kW-Druckelektrolyseurs konnte der Einbau der Elektroden jedoch nicht innerhalb der Projektlaufzeit realisiert werden. Um die im AP 5.8 vorgesehene Versuche dennoch durchführen zu können, wurden die Aufgaben in diesen beiden Arbeitspaketen so angepasst, dass die vorgesehenen Degradationstests im Einzelzellversuchsstand durchgeführt werden konnten. Hierfür wurde aus einigen der gelieferten, hochskalierten Elektrodensegmente die für die Elektrolysezelle des Einzelzellversuchsstands erforderliche kleinere, rechteckige Fläche von 360 cm² für einen Einbau und die Tests ausgeschnitten.

II.1.4.8 AP 5.8: Dauertest dieser Elektroden mit simulierten Windprofilen; Bestimmung der Degradation

Zur Bestimmung der Elektrodendegradation wurden mehrere Versuche ausgeführt. Die Test-szenarien wurden in zwei Kategorien aufgeteilt, sodass stationäre und dynamische Betriebs-szenarien simuliert werden konnten. Der stationäre Betrieb wurde in der Form eines 100-Stunden Dauertests mit konstantem Druck und konstanter Temperatur realisiert. Der dynamische Betrieb wurde durch zwei Fahrweisen erprobt:

Zum einen wurden Windprofilen unter Variation der Parameter Druck und Temperatur und zum anderen wurde die Teilnahme des Elektrolyseurs in einem fiktiven Regelleistungsszenario simuliert.

II.1.4.8.1 100 Stunden Dauertest im stationären Betrieb bei 110 °C und 10 bar

Das System wurde auf die gewünschten Betriebsbedingungen gefahren und für 100 Stunden ununterbrochen überwacht. Mithilfe des externen Temperiergerätes wurde die Temperatur mit kleinen Abweichungen +/-1K auf 110 °C eingehalten. Die Regelung des Systemdrucks auf einen konstanten Wert von 10 bar (+/- 0,3 bar) erfolgte durch eine automatisierte Betätigung der Ablassventile. Parallel wurde die Regelung der Füllstanddifferenzen zwischen den beiden Gasseparatoren überwacht. Zur Gewährleistung einer konstanten Elektrolytkonzentration wurde demineralisiertes Wasser ins System eingespeist, sobald der Füllstand der Gasseparatoren eine bestimmte Grenze unterschritten hatte.

Die Stromdichte wurde während des Dauertests bei 1,03 A/cm² konstant gehalten. Zur Bestimmung der zeitlichen Degradation der Elektroden bzw. der Zelle wurde die Zellspannung und die Qualität des produzierten Wasserstoffgases überwacht. Zudem wurde eine Polarisationskurve alle 12 Stunden in einem festen Intervall aufgenommen. Am Anfang der Testfahrt wurde eine zusätzliche Polarisationskurve aufgenommen, die als Referenz verwendet wurde (als 0h gekennzeichnet). In der folgenden Abbildung II.1.4-44 sind alle aufgezeichneten Polarisationskurven chronologisch dargestellt. Jedes Diagramm enthält dabei die Rohdatenpolarisationskurve aus den registrierten Stromdichte- und Spannungsmesswerte sowie eine sich daraus ergebende Trendlinie, die mit Hilfe eines Polynoms 10. Grades erstellt wurde.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

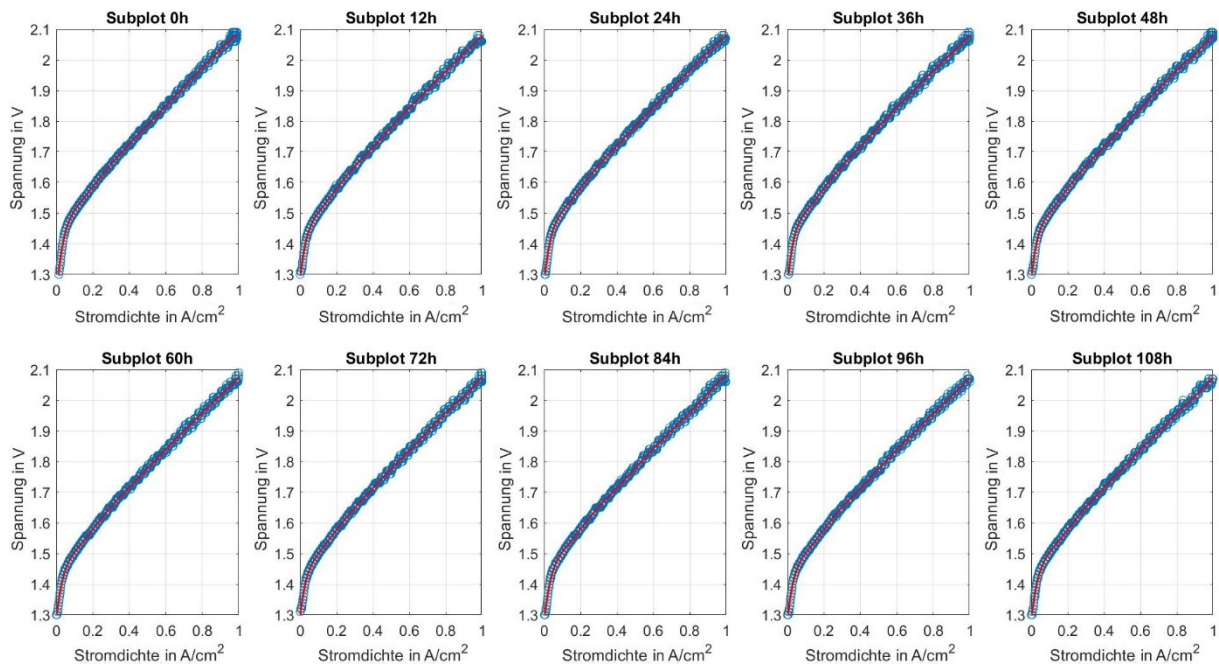


Abbildung II.1.4-44: Während des Dauertests aufgezeichnete Polarisationskurven

In der nachfolgenden Abbildung II.1.4-45 wurden 6 der oberen 12 Trendlinien zusammen in einem Diagramm dargestellt, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Die Abbildung II.1.4-46 zeigt schließlich vier vergrößerte Bereiche aus der Abbildung II.1.4-45. Bei der Betrachtung der ersten vier Kurven (0., 24., 48., 72. Stunde) kann man eine fallende Tendenz bei der Zellspannung mit steigender Stromdichte beobachten, was eine Verbesserung der Elektrodenperformance andeuten und aus diesem Grund als „Anlaufzeit“ für die Elektroden beschrieben werden könnte. Die Tatsache, dass die, zeitlich betrachtet, letzte Kurve aus der 108. Stunde oberhalb der Kurve aus der 72. Stunde liegt, könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Anlaufzeit abgeschlossen ist und die erste Phase der Zelldegradation begonnen hat.

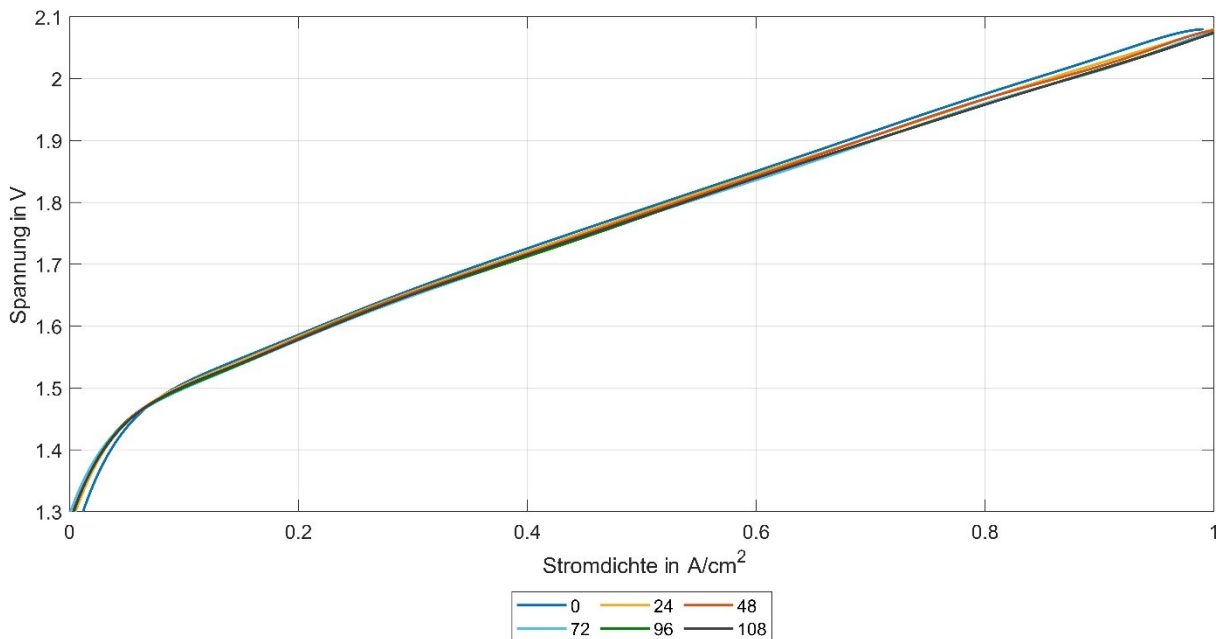


Abbildung II.1.4-45: Trendlinien ausgewählter Polarisationskurven des Dauertests

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

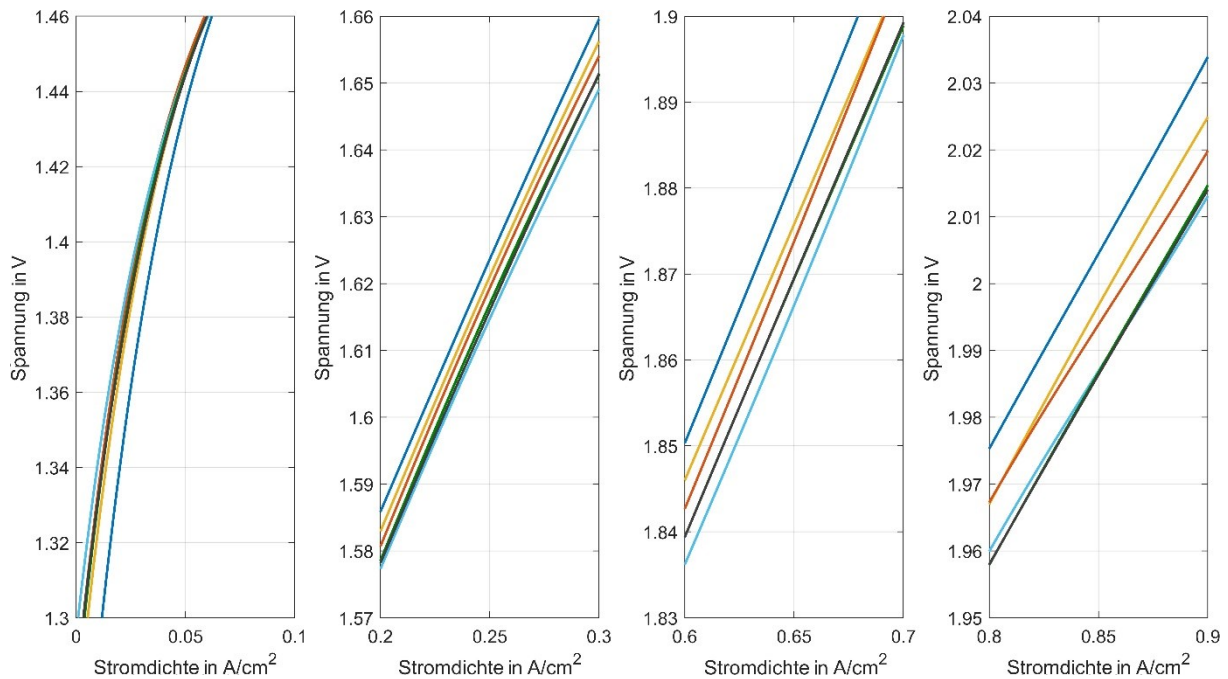


Abbildung II.1.4-46: Vergrößerung ausgewählter Abschnitte aus der Abbildung II.1.4-45

Der Vergleich zwischen zeitlich versetzten Polarisationskurven ist allerdings nur ein Indikator zur Identifizierung einer Performancedegradation der Zelle. Der Nachteil ist, dass eine Polarisationskurve nur den aktuellen Zustand einer Zelle/eines Systems registrieren kann, der allerdings stark von den zu diesem Zeitpunkt herrschenden Betriebsbedingungen abhängt. Abweichungen der Betriebsparameter von den Sollwerten könnten zur Aufnahme einer größeren/kleineren Zellspannung als der zu erwartenden führen. Eine Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der elektrischen Messgrößen wäre in dieser Hinsicht hilfreich, um die o. g. Annahmen zu validieren bzw. einen besseren Überblick zu gewinnen. Daher wurden einerseits die Zeitreihen der Stromdichte und der Zellspannung und andererseits, als zusätzlicher Performanceindikator, die Entwicklung der Gasqualität des produzierten Wasserstoffs mit der Zeit in der Abbildung II.1.4-47 gegenübergestellt.

Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, dass die Gasqualität leicht mit der Zeit fällt (um 0,1 % nach ca. 100 Stunden). Dies kann als Indikation einer beginnenden Zell- und insbesondere Membrandegradation gewertet werden. Ein interessantes Ergebnis ergibt sich aus der Auswertung der Zeitreihe der Zellspannung. Obwohl die Stromdichte konstant gehalten wurde, zeigte die Spannung eine leicht fallende Tendenz von ca. 38 $\mu\text{V}/\text{h}$ auf. Die Minderung der Spannung mit der Zeit würde die Hypothese bestätigen, dass die untersuchten Elektroden eine Anlaufzeit hatten, welche sich aus der Analyse der Polarisationskurven ergeben hatte.

Die Betrachtung der Temperatur in der Elektrolysezelle als weiteren aufgezeichneten Betriebsparameter, welche in der Abbildung II.1.4-48 zusammen mit dem Druck auf der H_2 -Seite dargestellt ist, könnte jedoch diese Annahme widerlegen. In der Temperaturzeitreihe ist ab der 70. Stunde ein geringfügiger Anstieg erkennbar. Dieser Temperaturerhöhung führte zu einer Minderung der Spannung bei konstanter Stromdichte. Obwohl dieses Spannungsgefälle nur geringfügig ist, kann es langfristig nicht nur die Größe, sondern auch das Zeichen des Gradienten der entsprechenden Trendlinie beeinflussen. Durch die Trennung der Spannungszeit-

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

reihe in zwei Segmenten (0. bis 70. Stunde sowie 70. bis 100. Stunde) ergeben sich zwei steigende Trendlinie, die in der Abbildung II.1.4-49 illustriert sind, welche schließlich auf eine kontinuierliche Verschlechterung der Zellperformance hindeuten.

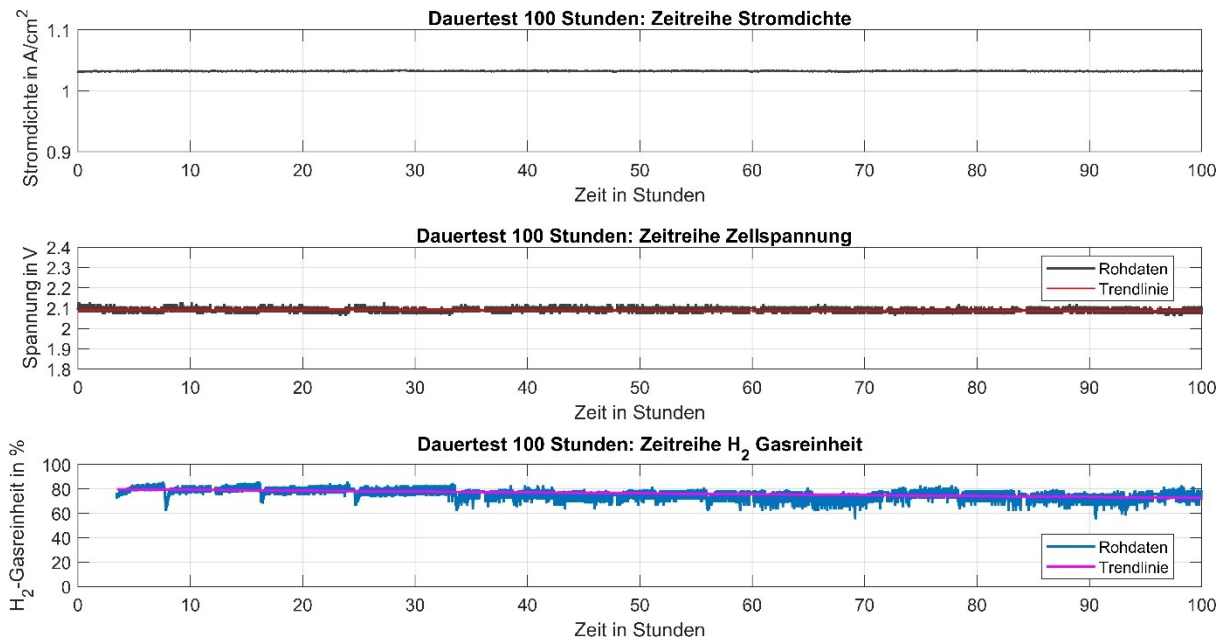


Abbildung II.1.4-47: Zeitreihe der während des Dauertests gemessenen Stromdichte, Zellspannung und H₂-Gasreinheit

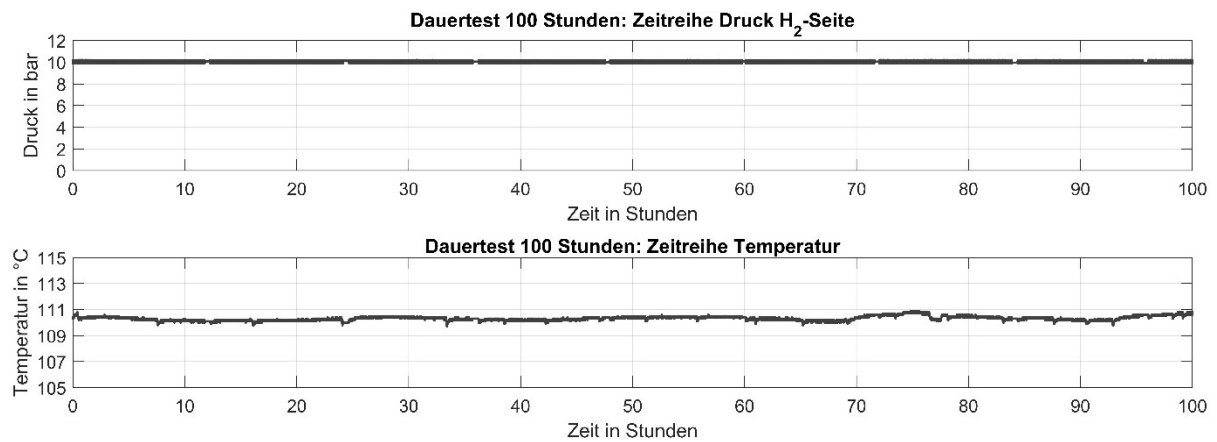


Abbildung II.1.4-48: Zeitreihe der während des Dauertests gemessenen Drucks auf der H₂-Seite und der Temperatur in der Elektrolysezelle

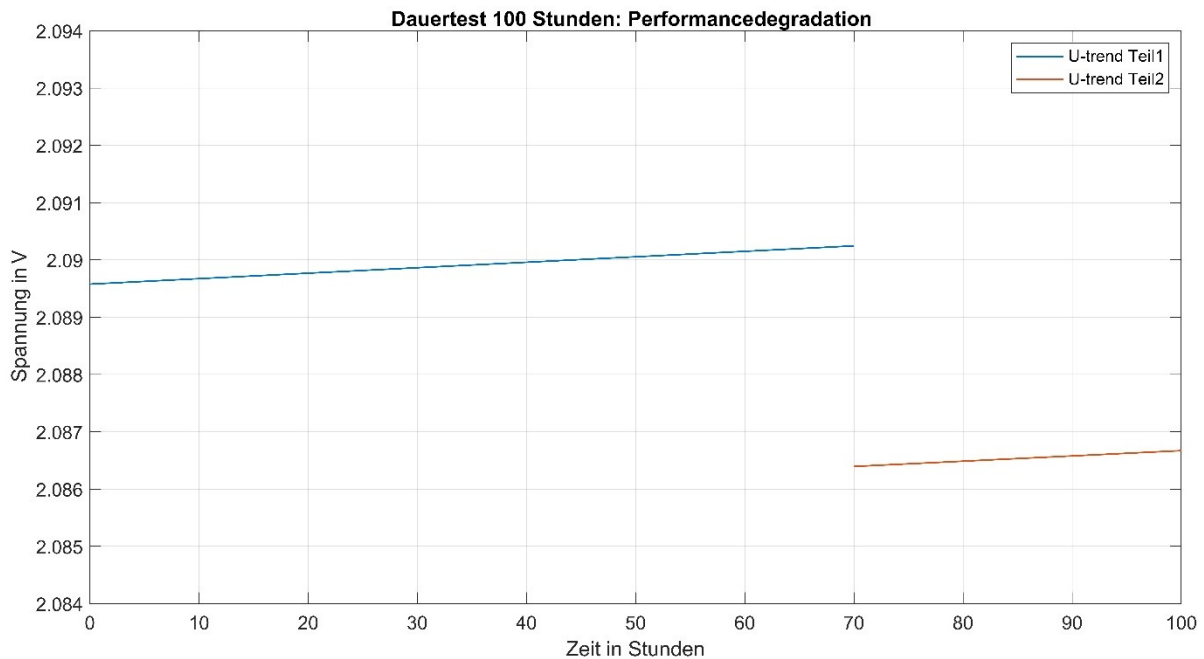


Abbildung II.1.4-49: Entwicklung der Zellspannung während des Dauertests

II.1.4.8.2 Dynamischer Betrieb mit simulierten Windlastprofilen

Um eventuelle Auswirkungen einer dynamischen Fahrweise des Elektrolyseurs auf die Degradationsrate der Zell- bzw. Systemperformance zu untersuchen, wurde der Einzelzellversuchsstand mit Zeitreihen schwankender Stromstärke gefahren. Diese wurden mit Hilfe eines Matlab-Modells generiert, das als Input reale Windgeschwindigkeitsmessungen aus der Wetterstation des Lehrstuhls KWT verwendete. Daraus wurde der zu erwartende Leistungsertrag einer Windkraftanlage sowie der bei einer konstanten Spannung erzeugte Strom berechnet, den die Windkraftanlage theoretisch bei einer Direktkopplung in den Elektrolyseur einspeisen würde.

Insgesamt wurden auf diese Weise zwei Stromprofile generiert, die einerseits zwei Zeiträume mit Windverhältnissen unterschiedlicher Stärke und andererseits zwei Betriebsbereiche des Elektrolyseurs repräsentieren:

- Schwachwindintervall mit Stromstärken hauptsächlich im Bereich $< 0,4 \text{ A/cm}^2$ (unterer Teillastbereich) und
- Starkwindintervall mit Stromstärken hauptsächlich im Bereich $> 0,6 \text{ A/cm}^2$ (oberer Teil- und Volllastbereich).

Außerdem wurden unterschiedliche Betriebsparameter verwendet:

- 3,5 bar und 90° C für den Schwachwindbetrieb und
- 15 bar und 110° C für den Starkwindbetrieb (siehe Abbildung II.1.4-50).

Die Versuchsfahrten wurden mit zwei Zellkonfigurationen durchgeführt, die sich nur durch die verwendete Anode voneinander unterschieden. Im Setup 16 bestand die Anode aus einem mit Ni/NiO beschichteten Ni-Streckmetall und im Setup 17 aus einem mit NiMn beschichteten Ni-Schaum. Das angestrebte Ziel dieser Untersuchung war es den Einfluss der Elektrodenstruktur (2D vs. 3D) auf die Zell- bzw. Elektrodenperformance bei einem Stromprofil schwankender Höhe und Gradienten zu erfassen.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

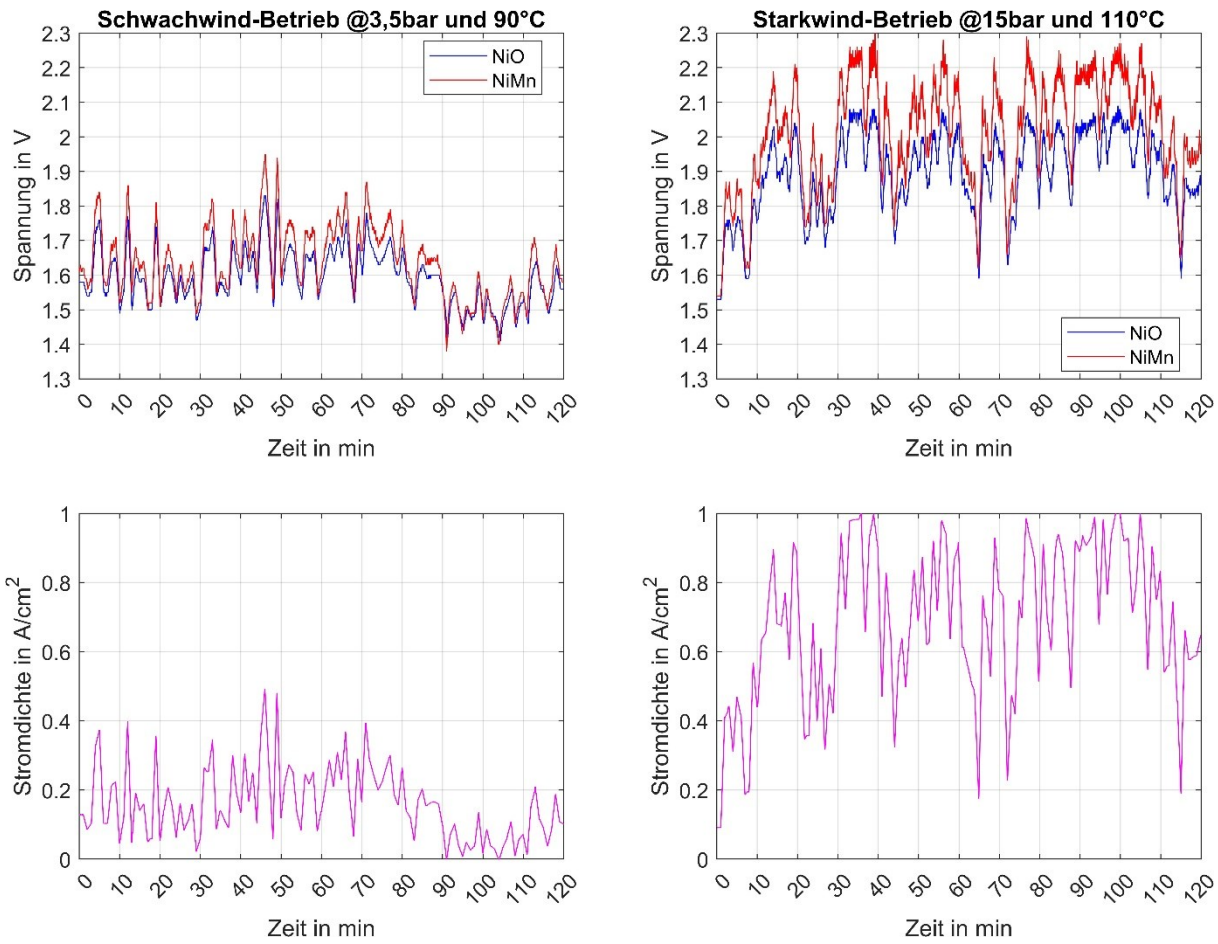


Abbildung II.1.4-50: Spannungs- und Stromdichtezeitreihe eines dynamischen Betriebs anhand simulierter Windprofilen

In der Abbildung II.1.4-50 ist zu erkennen, dass beim dynamischen Betrieb mit der NiMn-Anode im Vergleich zum Betrieb mit der Ni/NiO-Anode höhere Spannungen auftraten. Dieser Unterschied wurde größer mit steigender Stromstärke, was insbesondere beim Starkwindbetrieb zu sehen ist. Eine mögliche Erklärung dafür wäre der vergleichsweise größere Leerraum in der 3D-Struktur der NiMn-Anode, in dem sich mehr Gasblasen verfangen können.

Zur Ermittlung der Degradation wurden zunächst die aufgenommenen Messwerte der Stromdichte und Zellspannung als Zeitreihen für den Schwachwind- und Starkwindbetrieb von beiden Setups dargestellt (siehe Abbildung II.1.4-51, Abbildung II.1.4-52, Abbildung II.1.4-53 und Abbildung II.1.4-54). Diese Abbildungen beinhalten Grafiken der Stromdichte über den gesamten Messzeitraum, der Stromdichte in einem herangezoomten Betrachtungszeitraum, falls erforderlich, und der Spannungszeitreihe. Aus den Teilgrafiken mit den Stromdichten wurden dann Stromdichtemesswerte ausgesucht (rote waagerechte Linien in der Abbildung II.1.4-51 und Abbildung II.1.4-52 bzw. in der Abbildung II.1.4-53 und Abbildung II.1.4-54). Die dazugehörigen, registrierten Spannungsmesswerte wurden ausgefiltert und verglichen (siehe hierzu die begleitende Tabelle II.1-13 bzw. Tabelle II.1-14). Es zeigte sich, dass im Bereich jeder Spitze die Zellspannung mit der Zeit zu nahm ($U_{\text{rechts}} > U_{\text{links}}$), was allerdings eher an der Hysterese der Polarisation als an Degradationsphänomenen liegen würde. Der Spannungsunterschied scheint von zwei Faktoren abhängig zu sein: der Stromrampe und der zeitliche Abstand zwischen den zwei aufgenommenen Werten. Schließlich hatte offenbar, zumindest kurzfristig, die Abwechslung zwischen steigenden und fallenden Stromstärken einen positiven Einfluss

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

auf die Performance der Zelle, da eine „Regenerierung“ der gemessenen Spannung erkennbar ist (die Spannung lag vor jeder Spitze ungefähr beim gleichen Wert).

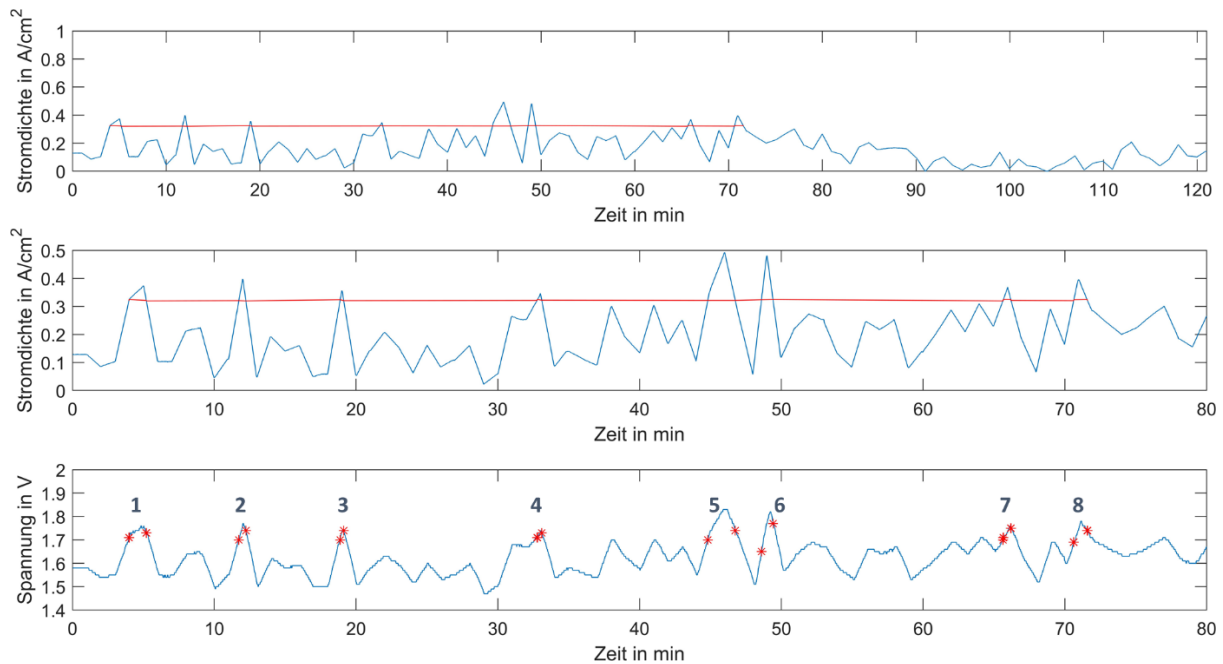


Abbildung II.1.4-51: Stromdichte- und Spannungszeitreihe beim Schwachwindbetrieb von Setup 16 (Ni/NiO)

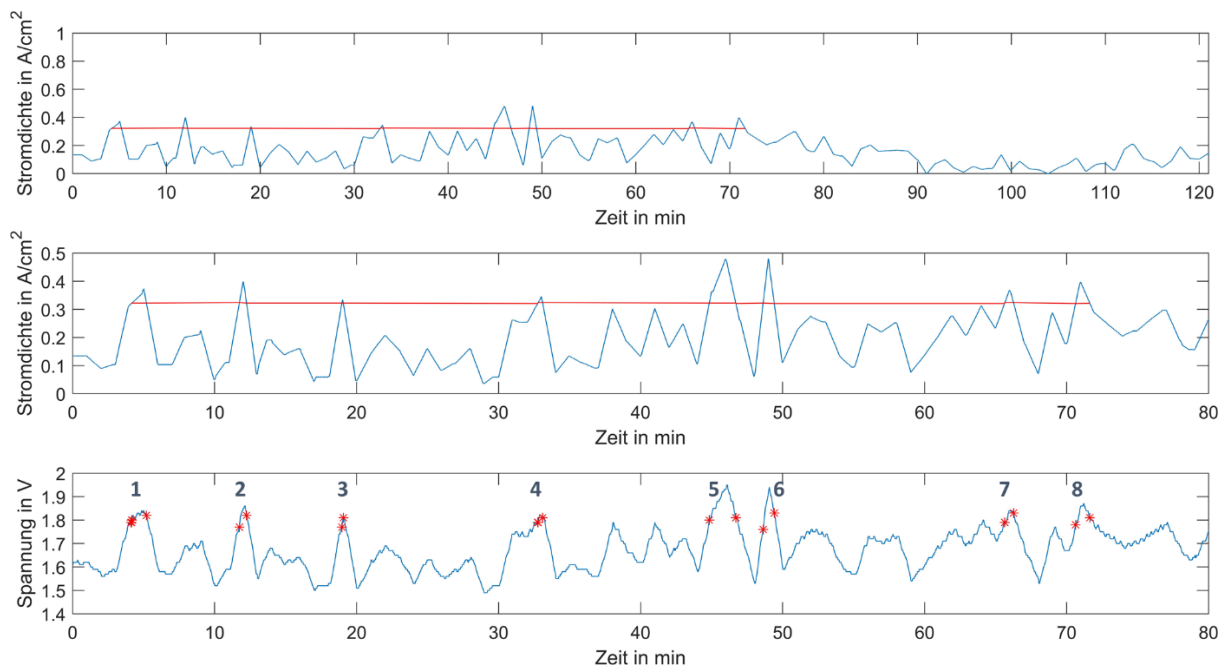


Abbildung II.1.4-52: Stromdichte- und Spannungszeitreihe beim Schwachwindbetrieb von Setup 17 (NiMn)

Tabelle II.1-13: Zellspannung und Spannungsanstieg bei einer Stromdichte von 0,32 A/cm² (Schwachwind)

	Index	1	2	3	4	5	6	7	8
Setup 16 @0,32A/cm	U	1,71, 1,73	1,7, 1,74	1,7, 1,74	1,71, 1,73	1,7, 1,74	1,65, 1,77	1,7, 1,75	1,69, 1,74
	dU	0,02	0,04	0,04	0,02	0,04	0,12	0,05	0,05
Setup 17 @0,32A/cm	U	1,79, 1,82	1,77, 1,82	1,77, 1,81	1,79, 1,81	1,8, 1,81	1,76, 1,83	1,79, 1,83	1,78, 1,81
	dU	0,03	0,05	0,04	0,02	0,01	0,07	0,04	0,03

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

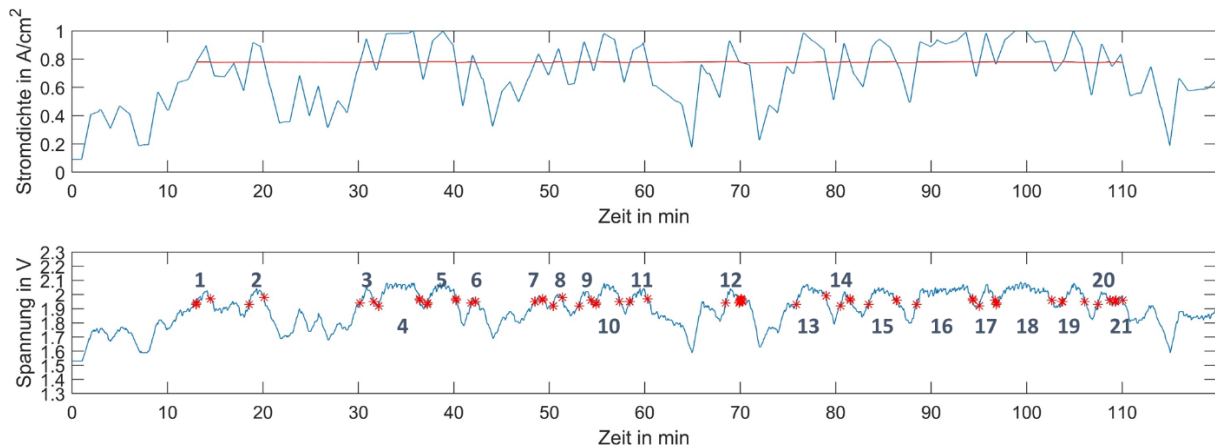


Abbildung II.1.4-53: Stromdichte- und Spannungszeitreihe beim Starkwindbetrieb von Setup 16 (Ni/NiO)

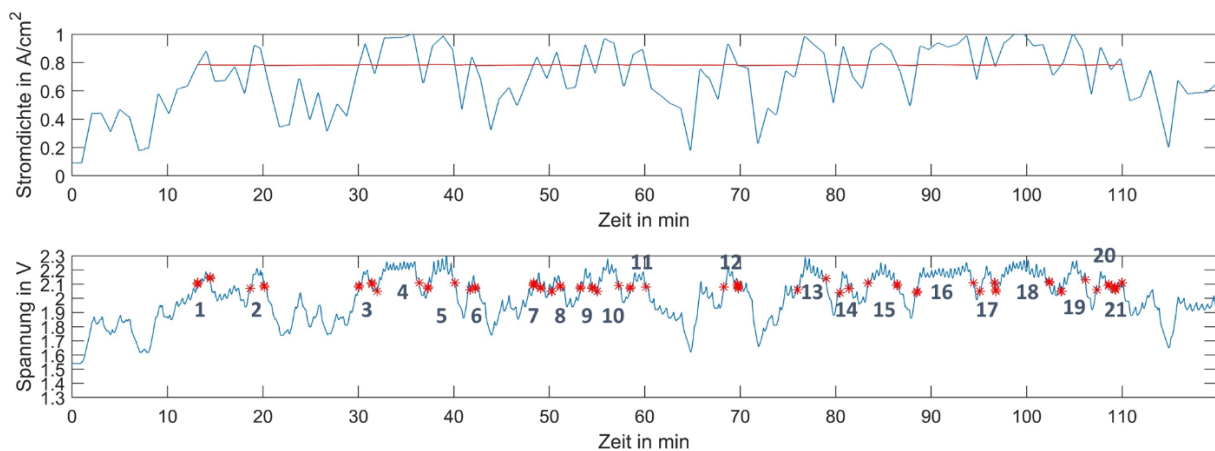


Abbildung II.1.4-54: Stromdichte- und Spannungszeitreihe beim Starkwindbetrieb von Setup 17 (NiMn)

Tabelle II.1-14: Zellspannung und Spannungsanstieg bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm² (Starkwind)

	Index	1	2	3	4	5	6	7	8								
Setup 16 @0,8A/cm²	U	1,93	1,97	1,93	1,98	1,94	1,95	1,92	1,97	1,9	1,97	1,94	1,95	1,95	1,96	1,92	1,98
	dU	0,04		0,05		0,01		0,05		0,03		0,01		0,01		0,06	
Setup 17 @0,8A/cm²	U	2,1	2,15	2,07	2,09	2,08	2,1	2,05	2,11	2,1	2,11	2,06	2,07	2,08	2,09	2,05	2,09
	dU	0,05		0,02		0,02		0,06		0,04		0,01		0,01		0,04	
	Index	9	10	11	12	13	14	15	16								
Setup 16 @0,8A/cm²	U	1,92	1,96	1,94	1,95	1,95	1,97	1,94	1,94	1,9	1,99	1,92	1,96	1,93	1,96	1,93	1,97
	dU	0,04		0,01		0,02		0		0,06		0,04		0,03		0,04	
Setup 17 @0,8A/cm²	U	2,07	2,08	2,05	2,09	2,07	2,08	2,08	2,1	2,1	2,14	2,04	2,07	2,1	2,11	2,04	2,11
	dU	0,01		0,04		0,01		0,02		0,08		0,03		0,01		0,07	
	Index	17	18	19	20	21											
Setup 16 @0,8A/cm²	U	1,92	1,96	1,94	1,96	1,95	1,95	1,93	1,96	2	1,96						
	dU	0,04		0,02		0		0,03		0,01							
Setup 17 @0,8A/cm²	U	2,05	2,11	2,05	2,12	2,05	2,13	2,06	2,1	2,1	2,11						
	dU	0,06		0,07		0,08		0,04		0,03							

Da aufgrund der scheinbaren Regenerierung der Spannung keine sichere Aussage in Bezug auf die Zelldegradation getroffen werden konnte, wurde die Polarisationskurve als weiterer Indikator verwendet. Hierzu wurde beim Setup 17, welches der Elektrodenkombination ent-

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

sprach, die für den Einbau in den Druckelektrolyseur im AP 5.7 vorgesehen war, eine charakteristische Polarisationskurve vor und nach dem Abschluss der Testfahrt aufgenommen. Diese sind in der Abbildung II.1.4-55 dargestellt. Es ist eine deutliche Spannungserhöhung erkennbar, die mit der Stromstärke zunahm:

- @ 0,8 A/cm² → dU ca. 51,5 mV
- @ 0,6 A/cm² → dU ca. 26 mV
- @ 0,4 A/cm² → dU ca. 16 mV
- @ 0,2 A/cm² → dU ca. 8,5 mV

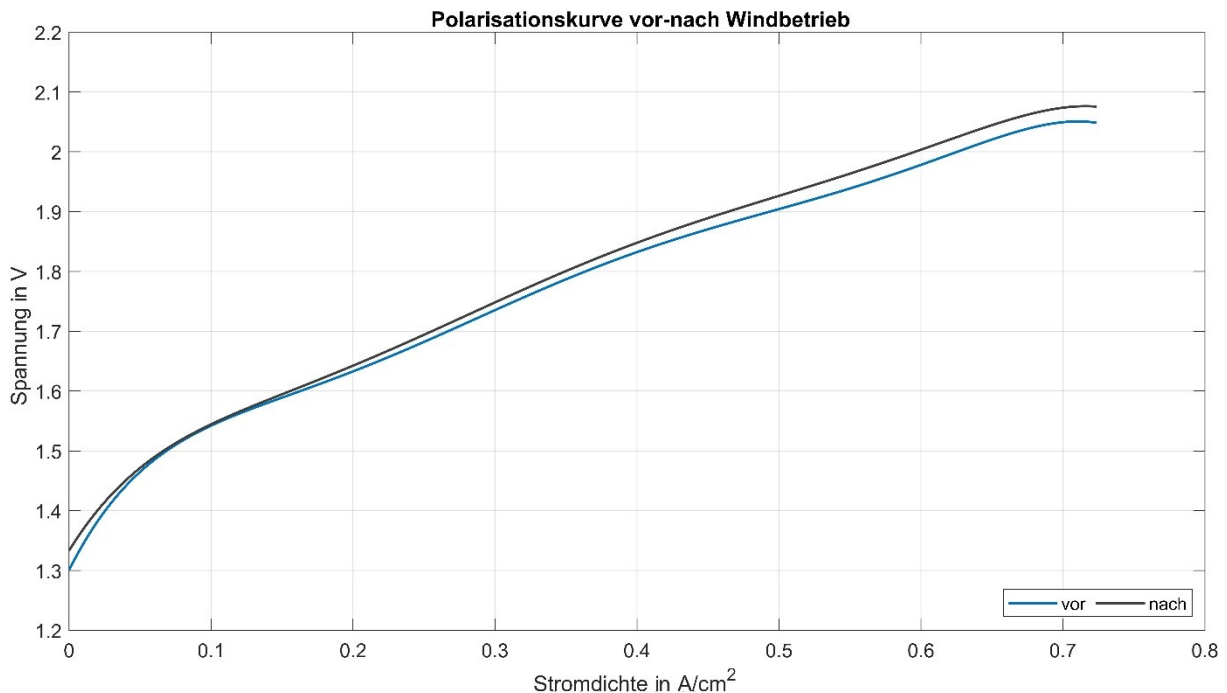


Abbildung II.1.4-55: vor und nach dem dynamischen Betrieb mit simuliertem Windprofil im Setup 17 aufgezeichnete Polarisationskurven

II.1.4.8.3 Dynamischer Betrieb anhand von Szenarien zur fiktiven Teilnahme am Regelleistungsmarkt

Da in einem elektrischen Energieversorgungssystem nur in sehr begrenztem Umfang Energie gespeichert werden kann, müssen Angebot und Verbrauch elektrischer Energie ständig im Gleichgewicht sein. Abweichungen in der Erzeugung und Nachfrage müssen durch den Einsatz von Regelenergie ausgeglichen werden, um die Systemstabilität zu gewährleisten. Um den Unterschied zwischen Angebot und Nachfrage auszugleichen, beschaffen die Übertragungsnetzbetreiber unterschiedliche Arten von Regelreserve (siehe Abbildung II.1.4-56):

- Primärregelreserve muss innerhalb von 30 Sekunden nach Anforderung vollständig zur Verfügung stehen,
- Sekundärregelreserve muss innerhalb von fünf Minuten in voller Höhe zur Verfügung stehen und
- Minutenreserve (Tertiärregelreserve) muss innerhalb einer Viertelstunde vollständig zur Verfügung stehen

Die Übertragungsnetzbetreiber unterscheiden außerdem zwischen positiver und negativer Regelreserve. Positive Regelreserven werden durch erhöhte Erzeugung oder geringeren Verbrauch bereitgestellt. Eine geringere Erzeugung oder ein höherer Verbrauch erfordern dagegen eine negative Regelreserve [80].

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

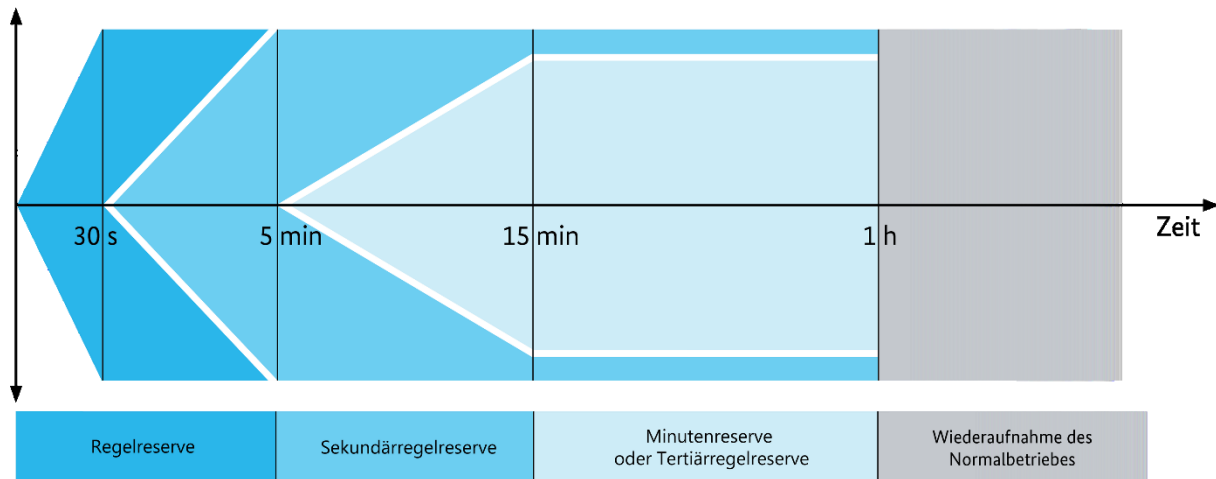


Abbildung II.1.4-56: Zeitliche Verfügbarkeit der Regelreservestufen [80]

Zur weiteren Ermittlung der Degradation der Elektrolysezelle wurde ein fiktives Szenario betrachtet, bei dem der Elektrolyseur zur Erbringung negativer Sekundärregelenergie aufgefordert wurde. Hierfür wurde die für den Druckelektrolyseur vorgesehene Elektrodenkombination vom Setup 17 bei erweiterten Betriebsbedingungen untersucht (110°C und 15 bar). Das Aktivierungssignal wurde als eine Stromstärke-Zeitreihe eingesetzt, welches aus neun Pulsen bestand. Die Stromrampe jedes Pulses wurde so ausgewählt, dass die Anforderung der Erbringung der Elektrolyseurnennleistung innerhalb von 5 Minuten gewährleistet werden konnte, wobei jeder Puls für 10 Minuten aktiv war, gefolgt von einer 10-minütigen Phase ohne Strom (siehe Abbildung II.1.4-57). Vor und nach Abschluss dieser Testfahrt wurde eine charakteristische Polarisationskurve aufgenommen, welche in der Abbildung II.1.4-58 gegenübergestellt sind. Aus dieser Grafik ist eine deutliche Spannungserhöhung im Bereich von 25 mV erkennbar. Da die Betriebsparameter des Systems konstant gehalten wurden (Temperatur, Druck, Durchflussgeschwindigkeit und Konzentration des Elektrolyten) und die Zellkonfiguration hinsichtlich des verwendeten Separators, des Abstand zwischen Elektroden und Separator und der Elektroden nicht geändert wurde, könnte der Anstieg der Spannung als ein Degradationszeichen interpretiert werden.

Letztlich ließen die Ergebnisse der Untersuchungen mit dynamischer Betriebsweise (Windprofil und negative Sekundärregelenergie) den Schluss zu, dass diese zu einer beschleunigten Performancedegradation der Zelle führten.

II.1.4 AP 5: Systemtests Technikum

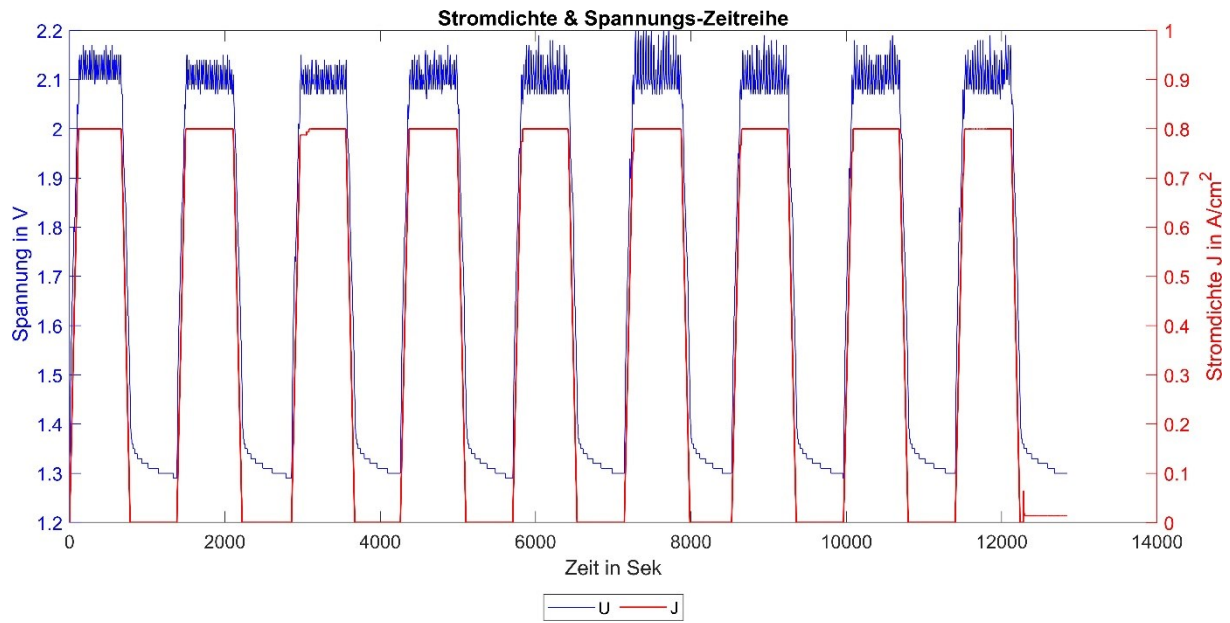


Abbildung II.1.4-57: Stromdichte- und Spannungszeitreihe bei der Erbringung negativer Sekundärregelenergie im Setup 17 (NiMn)

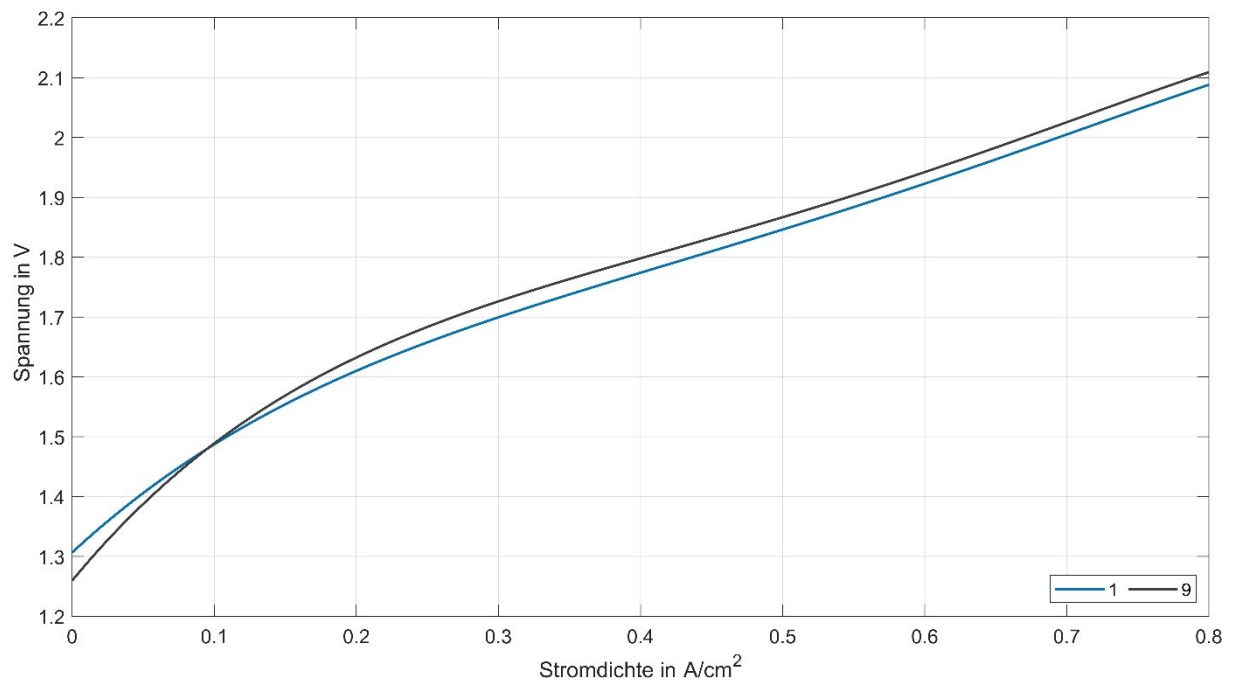


Abbildung II.1.4-58: vor und nach dem dynamischen Betrieb mit simulierter Erbringung negativer Sekundärregelenergie im Setup 17 aufgezeichnete Polarisationskurven

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

II.1.5.1 AP 6.1: Analyse von Material- und Fertigungsaufwand auf Stackebene

Es wurde eine Literaturanalyse zum Material- und Fertigungsaufwand von Stackkomponenten eines alkalischen Druckelektrolysesystems durchgeführt sowie der Materialaufwand für die im Projekt genutzten alkalischen Elektrolysezellen erfasst.

Auf Stackebene werden mehrere, einzelne Elektrolysezellen in Reihe durch Verbindungs-, Isolierungs- und Dichtungselemente miteinander verknüpft. Zu den Verbindungselementen gehören die kathodische und anodische Druckendplatten, die Verschraubung mit Zugbolzen, Flanschen, Schrauben, Unterlegscheiben, Muttern und Federn. Isolierungselemente können Isolierungsplatten, -scheiben oder -hülsen sein. Die Zellebene setzt sich aus den Komponenten Zellrahmen, Bipolarplatte, Stromverteiler, Elektroden (Kathode und Anode) sowie Diaphragma bzw. Separator zusammen [81–83].

Nachfolgend wird der Material- und Fertigungsaufwand für alle diese Komponenten mit Ausnahme der Komponente Elektroden dargestellt. Diese Komponente wurde bereits in dem Abschnitt II.1.1.2.1 ausführlich erörtert.

II.1.5.1.1 Verbindungs-, Isolierungs- und Dichtungselemente

Die Verbindungs- und Dichtungselemente dienen der mechanischen Verpressung und Abdichtung des Stacks. Ab einer Betriebstemperatur über 100 °C verstärkt sich in einem Elektrolyseur, der im Bereich der erweiterten AWE betrieben wird, die Flächen- und Spannungsrisskorrosion deutlich. Die Werkstoffe für Verbindungs- und Dichtungselemente müssen daher druckfest und chemisch stabil gegenüber dem heißen alkalischen Elektrolyten sein [7, 82–85].

Die Isolierungselemente sollen hingegen einen elektrischen Kurzschluss zwischen der kathodischen und anodischen Druckendplatte vermeiden. In der erweiterten AWE stehen sie ebenfalls ständig in Kontakt mit dem alkalischen Elektrolyten, sodass die Materialien für die Isolierungselemente so beständig gegenüber einer Laugenkorrosion sein müssen, dass sie bei praktisch unbegrenzter Exposition gegenüber heißer, hoch konzentrierter KOH keine chemische Zersetzung und keine nennenswerte Veränderung der physikalischen Eigenschaften zeigen [7, 83].

Die Verbindungselemente werden aus Edelstahl gefertigt [7, 83, 85].

Für die Isolierungselemente können die Hochleistungskunststoffe Polysulfon (PSU) mit einer Glasübergangstemperatur von 186 °C [55, 56], PTFE oder Polyphenylensulfid (PPS) mit einer in einem alkalischen Elektrolyseur untersuchten thermischen und chemischen Beständigkeit bis 220 °C bzw. 230 °C in konzentrierter KOH (30 bis 50 Gew.-%) [7] verwendet werden.

Die Dichtungselemente können aus Polymeren wie PTFE oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) bestehen [82, 83, 85].

Die nachfolgende Tabelle II.1-15 gibt an, aus welchen Materialien die Verbindungs-, Isolierungs- und Dichtungselemente der im AP 5 genutzten Elektrolysezellen bestanden.

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

Tabelle II.1-15: Materialzusammensetzungen der Verbindungs-, Isolierungs- und Dichtungselemente, der im AEL3D-Projekt genutzten Elektrolysezellen

Komponente	Materialzusammensetzung
Druckendplatten	Edelstahl 1.4404
Zugbolzen (beschichtet)	<ul style="list-style-type: none"> • Zugbolzen: Edelstahl 1.2709 • Beschichtung: PEEK
Unterlegscheiben	Edelstahl 1.4404
Muttern	Edelstahl A4
Senkkopfschrauben zur Elektrodenkontaktierung	Edelstahl A4
Abstandsrahmen	PEEK
Isolationsunterlegscheiben	PEEK
Dichtungen	PTFE mit Aluminiumsilikat-Mikrokugeln

II.1.5.1.2 Zellrahmen

Der Zellrahmen gewährleistet die Zufuhr des Elektrolyten sowie die Abfuhr der produzierten Gase zu bzw. von den einzelnen Zellen und dichtet diese ab [83–85].

Im „P2G-Elektrolyse“-Forschungsprojekt wurden von Rolf und Waldstein (2017) [82] die Materialanforderungen, verwendbaren Materialien und möglichen Herstellungsverfahren zur Fertigung von Zellrahmen für einen alkalischen Druckelektrolysestack untersucht. Die Ergebnisse werden nachfolgend kurz dargestellt:

Der Zellrahmen muss eine hohe Temperaturstabilität, chemische Stabilität gegenüber dem hochkonzentrierten KOH-Elektrolyten sowie den gebildeten H₂- und O₂-Gasen und mechanische Festigkeit gegenüber den im Elektrolysebetrieb auftretenden Drücken aufweisen. Außerdem darf er nicht elektrisch leitend sein. In der Werkstoffgruppe der Polymere wurden PSU, Polyphenylenoxid (PPO) oder Epoxidharz als Materialien identifiziert, welche diese Anforderungen erfüllen, wobei diese Kunststoffe mit Fasern verstärkt werden müssen, um die mechanischen Beanspruchungen im Druckbetrieb zu widerstehen. Um eine serielle Fertigung des Zellrahmens zu ermöglichen, sollten diese Materialien zudem gießbar oder in Plattenform verfügbar sein. Mögliche Herstellungsverfahren für diese Kunststoffe sind der Vakuumspritzguss, das Gießverfahren, die Druckinfiltration sowie das Fräsen aus dem Vollmaterial. Beim Vakuumspritzguss wird in einer Spritzgussmaschine das Kunststoffmaterial mit Glasfasern vermischt. Anschließend werden in der Maschine zwei Metallhälften in der Form des Zellrahmens eingespannt. Danach wird die Kunststoffmasse erhitzt und unter hohem Druck in die Metallformen gespritzt. Nach dem Abkühlen kann der Zellrahmen nach dem Öffnen entnommen werden. Beim Gießverfahren muss das verwendete Kunststoffmaterial bei RT flüssig sein. Dieses wird mit den Verstärkungsfasern gemischt und dann in eine Form gegossen. Nach dem Aushärten kann die Zellrahmenform entnommen werden. Bei der Druckinfiltration werden die Verstärkungsfasern in eine Form eingebracht, welche dann verschlossen und unter Vakuum gesetzt wird. Hiernach wird das Kunststoffmaterial in die Form gefüllt, wo es sich ohne die Erzeugung von Luftblasen mit den Verstärkungsfasern mischt. Der so erzeugte Zellrahmen kann wiederum nach dem Aushärten aus der Form genommen werden. Das Fräsverfahren aus Vollmaterial benötigt das Kunststoffmaterial in Plattenform. Dieses wird mittels einer CNC-Maschine durch Fräsen und Bohren in die Zellrahmenform überführt. Hinsichtlich der Implementierungsmöglichkeit von Verstärkungsfasern, der Werkzeugkosten, der Fertigungsgenauigkeit, –zeit und -kosten pro Zellrahmen erwies sich das Vakuumspritzguss als das geeignetste Verfahren für eine serielle Fertigung von Zellrahmen [82].

Häufig wird auch Edelstahl als Verstärkung des Zellrahmens im Druckbetrieb eingesetzt [85].

Die im AP 5 verwendeten Elektrolysezellen nutzen keine eigene Zellrahmenkomponente. Die Zellrahmenfunktion waren hier hingegen in den Bipolarplatten integriert.

II.1.5.1.3 Bipolarplatten und Stromverteiler

Die Komponenten Bipolarplatten sowie Stromverteiler werden in der Regel aus Ni gefertigt, da Ni günstig, als Rohstoff reichlich verfügbar und im alkalischen Milieu stabil ist sowie geringe Übergangswiderstände aufweist [62, 82, 85]. Daneben können die Bipolarplatten und Stromverteiler auch aus Edelstahl bestehen [82, 85]. Werden poröse Elektroden in alkalischen Elektrolyseuren eingesetzt, kann auf die Verwendung von Stromverteiler verzichtet werden, da die Metallgerüste der porösen Elektroden bereits eine hohe in-plane Leitfähigkeit besitzen. Die porösen Elektroden können dann direkt auf die Bipolarplatten gepresst oder geschweißt werden, wobei das Verschweißen Übergangswiderstände zwischen beiden Komponenten vermeidet [62].

Die Bipolarplatten der im AP 5 genutzten Elektrolysezellen bestanden aus dem Material Edelstahl 1.4404. Die untersuchten porösen Elektroden wurden direkt mit dem Flowfield der Bipolarplatten verschraubt und übernehmen daher die Funktion des Stromverteilers.

II.1.5.1.4 Separator

Der Separator trennt die Wasserstoff- von der Sauerstoffseite in der Elektrolysezelle. Dabei sollte er folgende Eigenschaften aufweisen:

- niedrige Durchlässigkeit für die produzierten Wasserstoff- und Sauerstoffgase zur Vermeidung von deren Rekombination [33, 86, 87],
- hohe Porosität, um eine geringe Gasdurchlässigkeit zu erreichen [62, 86, 88],
- kleiner Porendurchmesser, um das Eindringen von Gasblasen zu vermeiden und die Elektrolytdurchlässigkeit bei Differenzdrücken zu reduzieren [86, 89],
- hoher Porenvolumenanteil für eine hohe Ionenleitfähigkeit [62],
- hohe Benetzbarkeit, um die Befüllung der Poren mit dem Elektrolyten zu gewährleisten [62, 88],
- geringe Dicken, um geringe ohmsche Verluste bei der Ionenleitung zu erreichen [26],
- hohe mechanische Formstabilität [62, 87],
- thermische und chemische Stabilität bei typischen Betriebstemperaturen von 80 bis 90 °C in der konventionellen AWE und bei noch höheren Betriebstemperaturen in der erweiterten AWE [16],
- hohe chemische Langzeitalkalstabilität bei typischen Elektrolytkonzentrationen von 25 bis 30 Gew.-% KOH [16, 62, 87]

Die Tabelle II.1-16 zeigt das Ergebnis einer Literaturanalyse zu untersuchten Separatormaterialien, die in der erweiterten AWE einsetzbar sind, d. h. die eine Temperaturbeständigkeit von mehr als 100 °C und eine chemische Stabilität bei einer KOH-Konzentration von mindestens 25 Gew.-% KOH aufweisen. Die Tabelle II.1-16 gibt einen Überblick zu den geeigneten Separatormaterialien hinsichtlich:

- Werkstoffklasse und chemischer Aufbau,
- genutzte Herstellungsverfahren,
- Separatordicke,
- flächenspezifischer Separatorwiderstand,
- Porosität,
- Porendurchmesser,
- getestete thermische und chemische Stabilität,

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

- erprobte alkalische Langzeitstabilität sowie
- Betriebsparameter bei getesteten Elektrolysebetrieb

Tabelle II.1-16: Überblick über für die erweiterte AWE geeignete und getestete Separatormaterialien.

Werkstoff	chemischer Aufbau	Herstellungsverfahren	Separatordicke [µm]	flächenspezifischer Separatortwiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Porosität [%]	Porendurchmesser [µm]	thermische und chemische Stabilität	alkalische Langzeitstabilität	Elektrolysetest?
anorganisch	PAM [90]	<p><u>Hydrolyse von SbCl_5 (nach Abe et al. (1968) [91]):</u></p> <ol style="list-style-type: none"> Herstellung einer konzentrierten SbCl_5-Lösung durch Eintropfen von flüssigem SbCl_5 in das gleiche Volumen von kaltem H_2O Hydrolyse bei 25 °C in einer großen H_2O-Menge <p>Bildung von amorpher PAM</p> <ol style="list-style-type: none"> Aufbewahrung des hydrolysierten Niederschlags in der Mutterlauge bei 25 °C Waschen des Niederschlags in einer Zentrifuge (bei 10000 U/min) bis dieser frei von Cl^--Ionen ist <p>Bildung von kristalliner PAM</p> <ol style="list-style-type: none"> 20-tägige Reifung des hydrolysierten Niederschlags in der Mutterlauge <p>Bildung von glasartiger PAM</p> <ol style="list-style-type: none"> Hydrolyse von 30 ml SbCl_5 in 1 l H_2O bei 20 °C Stehenlassen für 4 h Waschen des Niederschlags und danach Auflösung in 300 ml heißem H_2O Gewinnung eines glasartigen Gels durch schnelles Abkühlen der Lösung und anschließendes Verdampfen der Feuchtigkeit 	250 [90]	<ul style="list-style-type: none"> 0,60 (23 °C, 30 Gew.-% KOH) [90] 0,38 (50 °C, 30 Gew.-% KOH) [90] 0,28 (77 °C, 30 Gew.-% KOH) [90] 	kA	kA	stabil bis 150 °C in 30 Gew.-% KOH [90]	getestet bei RT in 30 Gew.-% KOH: stabil für 300 h [90]	ja [90]: <u>Perfor-</u> <u>mancetest:</u> 30 Gew.-% KOH, bis 77 °C
		<p><u>Herstellung aus $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (nach Baetsle et al. (1968) [92]):</u></p> <ol style="list-style-type: none"> Auflösung von 0,2 M $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in kochendem H_2O Bildung einer klaren Lösung nach 24 h Vermischung dieser Lösung mit dem gleichen Volumen einer Lösung aus 1,5 M HCl und 8,5 M NH_4Cl Bildung eines weißen Gels nach kontinuierlichem Rühren Waschen des Gels nach 24 h mit 3 Volumina HCl Filtrierung des Produkts und Trocknung bei 50 °C erneutes Waschen mit 30 bis 50 Bettvolumina HCl Endtrocknung bei 50 °C Zerkleinerung und Siebung in Fraktionen <p><u>Herstellung aus $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (nach Baetsle et al. (1968) [92]):</u></p> <ol style="list-style-type: none"> Auflösung von 0,1 M $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in 1 l von 5 bis 7 M HCl Aufbewahrung der Lösung über Nacht bei konstanter Temperatur Neutralisierung in einem Konus mit konzentrierter NH_4OH bis eine Restsäurekonzentration von 0,75 M HCl erreicht ist Bildung eines weißen Gels weiter Schritte wie bei der Herstellung aus $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ <p><u>Herstellung aus KSb(OH)_6 (nach Lefebvre (1965) und Baetsle et al. (1968) [92, 93]):</u></p> <ol style="list-style-type: none"> Auflösung von KSb(OH)_6 in H_2O Durchleitung durch einen Kationenaustauscher in der H_2-Form Aufbewahrung der sauren Lösung für mindestens 24 h bei 70 bis 90 °C Filtrierung des entstandenen Gels 							

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

Werkstoff	chemischer Aufbau	Herstellungsverfahren	Separator-dicke [µm]	flächenspezifischer Separatorwiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Porosität [%]	Porendurchmesser [µm]	thermische und chemische Stabilität	alkalische Langzeitstabilität	Elektrolysetest?
	NiO [94, 95]	<u>Herstellung eines Metalloxiddiaphragmas (anfängliche Methode nach Divisek et al. (1982, 1983) [94, 96]):</u> 1. Aufbringung einer porösen Ni-Pulverschicht aus INCO Ni-Pulver (Typ 255) auf beiden Seiten eines Ni-Netzes unter Verwendung einer Kautschuk-Toluol-Lösung als Bindemittel 2. Sinterung des Ni-Netzes bei 700 °C bis 1.000 °C in einer H ₂ -Atmosphäre für 10 bis 20 Minuten 3. Oxidierung des gesinterten Netzes an der Luft bei 1.000 °C bis 1.200 °C für 10 bis 40 Minuten <u>Herstellung eines Metalloxiddiaphragmas (modifizierte Methode nach Divisek et al. (1986) [95]):</u> 1. Gleichmäßige Verteilung von Carbonyl-Ni-Pulver (INCO Typ 255, Partikelgröße 2 - 3 µm) auf einer Arbeitsplatte 2. Walzen der Carbonyl-Ni-Pulverschicht unter gleichzeitiger Verdichtung auf ein Ni-Trägersieb 3. Wiederholung von Schritt 2 zur Herstellung eines doppelseitigen Ni-Grünkörpers 4. Sinterung des Ni-Grünkörpers bei 1.000 °C für 15 Minuten in lufthaltiger Atmosphäre (gleichzeitige Oxidierung des Ni zu NiO)	• 500 [95] • 600 [94]	0,2 (25 °C, 10 M KOH) [95]	• 90 [96] • 50 [95]	• <10 [96] • 2-3 [95]	stabil bei 120 °C in 10 M KOH [95]	getestet bei 120 °C in 10 M KOH: stabil für 15.000 h [95]	• ja [94]: <u>Perfor-mancetest:</u> 10 N KOH, 140 °C, 8 bar <u>Dauertest:</u> 3.000 h bei: 110 °C, 1 bar • ja[95]: <u>Perfor-mancetest:</u> 10 N KOH, 100 °C <u>Dauertest:</u> 15.000 h bei: 120 °C, 10 M KOH
	Kaliumtitanat/Chryso-tilas [59, 60]	<u>Mattenherstellung (nach Vogt et al. (1968) [59]):</u> 1. Nutzung von spröden, zur Verklumpung neigenden Kaliumtitanatfasern als Grundmaterial 2. Zugabe von 10 Gew.-% Chryso-tilasfasern zur Erhöhung der strukturellen Integrität der Matten 3. Langsames Verrühren beider Fasermaterialien in H ₂ O 4. Einfüllen der Fasersuspension in einen Buchner-Trichter mit Filterpapier zur Herstellung der Mattenform 5. Trocknung der Matten auf Papiertüchern 6. Verpressung der Matten in einer manuellen Hydraulikpresse 7. abschließende Trocknung im Ofen	508 - 1.524 [59]	0,21 (RT) [59]	87 [59]	<1 [59]	stabil bei 150 °C bis 50 Gew.-% KOH [59]	• getestet bei 100 °C in 50 Gew.-% KOH: stabil für 1.000 h [59] • getestet bei 150 °C in 30 Gew.-% KOH: stabil für 1.000 h [59]	nein
	Kaliumtitanat-PTFE [59]	<u>Mattenherstellung (nach Vogt et al. (1968) [59]):</u> 1. Vermischung von 95 Gew.-% Kaliumtitanat, 5 Gew.-% PTFE und Spiritus in einem Waring-Mischer zu einem beweglichen Schlamm 2. Filterung des Schlamms in einem Buchner-Trichter 3. Trocknung auf einer Heiplatte bei 120 °C bis zur Entwicklung einer faserigen Kohäsion 4. Walzen der Masse mit einer Holzrolle bis zur Faserbildung in der gewünschten Feuchtdicke 5. Trocknung der Matrixmasse in einem Vakuumofen bei 38 °C für 1 h 6. Platzierung der getrockneten Matrix auf flachem Plexiglas und Walzung zur bis zur finalen Dicke	508 -1.524 [59]	<=0,165 (RT, 30 Gew.-% KOH) [59]	85 [59]	<1 [59]	stabil bei 150 °C bis 60 Gew.-% KOH [59]	getestet bei 150 °C bis 30 Gew.-% KOH: stabil für 1.000 h [59]	nein
Komposit (Angabe in der Form Matrix/Füllstoff)	PAM/PSU [97, 98]	<u>Membranherstellung (nach Leysen et al. (1980) [97]):</u> 1. Auflösung von 67 Gew.-% PAM in NMP durch Erhitzen auf 80 bis 90 °C 2. Zugabe von in DMAC gelöstes 33 Gew.-% PSU und Verrühren der Suspension bei 80 bis 90 °C 3. Gießen des Gemisches auf eine Glasplatte 4. teilweise Entfernung des Lösemittels NMP durch Erwärmung in einem Ofen auf 90 °C und teilweise durch Extraktion 5. Ablösung der Membran von der Glasplatte durch Eintauchen in kaltes H ₂ O	100 - 300 [97]	• 0,66 (25 °C, 30 Gew.-% KOH) [97] • 0,35 (60 °C, 30 Gew.-% KOH) [97] • 0,23 (95 °C, 30 Gew.-% KOH) [97]	kA	kA	stabil bei 120 °C in 30 Gew.-% KOH [98]	-	ja [98]: <u>Perfor-mancetest:</u> 30 Gew.-% KOH, 120 °C <u>Dauertest:</u> 1.000 h in: 5 Gew.-% KOH, 70 °C
	Ni-Netz/ (50 Gew.-% K ₂ Ti ₆ O ₁₃ + 50 Gew.-% NiO) [7]	<u>Herstellung eines Cermet-Diaphragmas (nach Fischer et al. (1980) [7]):</u> 1. Herstellung eines aus feingemahlten Körnern bestehenden wässrigen Schlamms aus 50 Gew.-% K ₂ Ti ₆ O ₁₃ und 50 Gew.-% NiO 2. beidseitige Beschichtung eines gewebten Ni-Netzes (0,3 mm Drahtdurchmesser, 0,52 mm Maschenweite) mit dem Schlamm 3. sorgfältige Trocknung des Grünlings nach der Beschichtung 4. abschließende Sinterung des Grünlings	300 - 400 [7]	0,075 (30 °C, 30 Gew.-% KOH) [7]	kA	2 - 3 [7]	stabil bis 260 °C in 50 Gew.-% KOH [7]	getestet in 50 Gew.-% KOH: stabil für 6.000 h [7]	ja [7]: <u>Perfor-mancetest:</u> 50 Gew.-% KOH, (145 °C, 208 °C und 260 °C)

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

Werkstoff	chemischer Aufbau	Herstellungsverfahren	Separator-dicke [µm]	flächenspezifischer Separatorwiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Porosität [%]	Porendurchmesser [µm]	thermische und chemische Stabilität	alkalische Langzeitstabilität	Elektrolysetest?
	Ni-Netz/ (45 Gew.-% BaTiO ₃ + 45 Gew.-% ZrO ₂ + 5 Gew.-% K ₂ Ti ₆ O ₁₃ + 5 Gew.-% Na ₂ CO ₃)	<u>Herstellung eines Cermet-Diaphragmas (nach Fischer et al. (1980) [7]):</u> 1. Herstellung eines aus feingemahlten Körnern bestehenden wässrigen Schlamms aus 45 Gew.-% BaTiO ₃ , 45 Gew.-% ZrO ₂ , 5 Gew.-% K ₂ Ti ₆ O ₁₃ sowie 5 Gew.-% Na ₂ CO ₃ 2. beidseitige Beschichtung eines gewebten Ni-Netzes (0,3 mm Drahtdurchmesser, 0,52 mm Maschenweite) mit dem Schlamm 3. sorgfältige Trocknung des Grünlings nach der Beschichtung 4. abschließende Sinterung des Grünlings	300 - [7]	0,027 (30 °C, 30 Gew.-% KOH) [7]	kA - [7]	1 [7]	stabil 260 °C 50 Gew.-% KOH [7]	bis getestet in 50 Gew.-% KOH: stabil für 6.000 h [7]	ja [7]: <u>Perfor-</u> <u>mancetest:</u> 50 Gew.-% KOH, (145 °C, 208 °C und 260 °C)
	Ni-Netz/ BaTiO ₃ [99]	<u>Herstellung eines Cermet-Diaphragmas (nach Wendt et al. (1985, 1989) [61, 99]):</u> 1. Vorsinterung von BaTiO ₃ in einem dichten Körper 2. Zugabe von 5 bis 30 Gew.-% NiO-Partikeln zum vorgesinterten BaTiO ₃ 3. Mahlung und Siebung auf eine mittlere Partikelgröße von 3 µm 4. Zugabe von H ₂ O und PVA als Bindemittel zum BaTiO ₃ /NiO-Gemisch zur Herstellung eines Druckschlammes 5. Siebung des Druckschlammes auf beide Seiten eines Ni-Netzes (0,3 mm Drahtdurchmesser, 0,52 mm Maschenweite) in mehreren Schichten 6. Erhitzung bei 400 °C zur Entfernung des PVA-Bindemittels 7. abschließende Sinterung bei 1.200 °C in reduzierter Atmosphäre	400 [99]	0,15 - 0,2 (25 °C, 30 Gew.-% KOH) [99]	41 - [61, 99]	6 - [61, 99]	stabil bei 160 °C in 40 Gew.-% KOH [61, 99]	• getestet bei 100 °C, 20 bar in 40 Gew.-% KOH: stabil für 10.000 h [61, 99] • getestet bei 120 °C, 20 bar in 40 Gew.-% KOH: stabil für 5.000 h [61, 99] • getestet bei 160 °C, 20 bar in 40 Gew.-% KOH: stabil für 2.500 h [61, 99]	ja [99]: <u>Perfor-</u> <u>mancetest:</u> 40 Gew.-% KOH, 156 °C, 50 bar <u>Dauertest:</u> 1.200 h in: 40 Gew.-% KOH, 156 °C, 50 bar
	SrTiO ₃ / MEK [12, 13]	<u>Herstellung eines Sinterkörpers aus Gasdiffusionselektroden und keramischer poröser Schicht (nach Allebrod et al. (2013a, 2013b) [12, 100]):</u> 1. Ausstanzung kreisförmiger Schaumstücke aus Ni-Schaum (Alantum Europe GmbH: 1,0 mm Dicke) oder aus Inconel 625-Schaum (1,6 mm Dicke) und Reinigung der Schaumstücke mit Ethanol 2. Einlegen von ein bis zwei Schaumstücken in eine einachsige Presse 3. Vermischung von 100 mg SrTiO ₃ -Pulver mit einem Tropfen eines Bindemittels aus in 33 Gew.-% Ethanol gelöstem MEK 4. Zugabe von 0,25 bis 1,5 g SrTiO ₃ -Bindemittel-Pulvers auf die Schaumstücke 5. Auftragung von ein bis zwei weiteren Schaumstück-schichten auf das SrTiO ₃ -Bindemittel-Pulver 6. Verpressung der gesamten Struktur für 30 s mit einem Druck von 13 kN/cm ² 7. erste Sinterung für 2 h bei 450 °C in lufthaltiger Atmosphäre mit einer Aufheizrampe von 100 K/h 8. danach zweite Sinterung für 6 h bei 1.000 °C in 9 % H ₂ /Ar-Atmosphäre mit einer Aufheizrampe von 50 K/h 9. Eintauchen des Sinterkörpers für 2 h in 45 Gew.-% KOH, wodurch diese in die keramische poröse Schicht diffundiert und dort immobilisiert wird	1.000 1.600 [12]	kA	48 [12]	0,063 [12, 13]	kA	getestet bei 150 °C bzw. 250 °C, 40 bar in 45 Gew.-% KOH: teilweise Degradation innerhalb von 270 h [13]	ja [12]: <u>Perfor-</u> <u>mancetest:</u> 45 Gew.-% KOH bei: • 100 °C und 15 bar, • 202 °C und 27 bar • 237 bis 240 °C und 36 bis 42 bar) ja [13]: <u>Perfor-</u> <u>mancetest:</u> 45 Gew.-% KOH, 40 bar, (150 °C, 200 °C und 250 °C) ja [13]: <u>Dauertest:</u> 270 h in: 45 Gew.-% KOH, 40 bar, (150 °C und 250 °C)
	YSZ/ PVP [37]	<u>Herstellung eines Sinterkörpers aus Gasdiffusionselektroden und keramischer poröser Schicht (nach Chatzichristodoulou et al. (2016) [37]):</u> 1. Vermischung von 300 g YSZ-Pulver (TZ-3Y, Tosoh) mit 130 g Ethanol und 40,4 g PVP als Bindemittel 2. Mahlung der Suspension mit 1.000 g 3/8-Kugeln für 72 h in einem 2 l Behälter bei 50 U/min, danach Zugabe von zusätzlichen 145,6 g Bindemittel und Fortsetzung der Mahlung für weitere 24 h bei 25 U/min 3. anschließende Filtrierung der Suspension und Entlüftung im Vakuum	180 [37]	kA	45 [37]	0,07 [37]	kA	getestet bei 200 °C, 20 bar in 45 Gew.-% KOH: stabil für 400 h [37]	ja [37]: <u>Perfor-</u> <u>mancetest:</u> 45 Gew.-% KOH, 20 bar, 200 °C ja [37]: <u>Dauertest:</u> 400 h in: 45 Gew.-% KOH, 20 bar, 200 °C

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

Werkstoff	chemischer Aufbau	Herstellungsverfahren	Separator-dicke [µm]	flächenspezifischer Separatorwiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Porosität [%]	Porendurchmesser [µm]	thermische und chemische Stabilität	alkalische Langzeitstabilität	Elektrolysetest?
ZrO ₂ /PSU (Handelsname ZIRFON® PERL)	Folienherstellung (nach Vermeiren et al. (2008) [101], Doyen et al. (2008) [102] sowie Mues et al. (2014) [103]: 1. Herstellung einer Spinnlösung aus feinen die Matrix bildenden ZrO ₂ -Partikeln, dem Füllstoff PSU sowie dem 1. Lösungsmittel NMP 2. Fertigung einer langgestreckten Bahn aus einem porösen Verstärkungsmaterial wie PPS, PP, ETFE oder PEEK (nachfolgend Trägermaterialbahn genannt) 3. Transportieren der Trägermaterialbahn von oben nach unten zwischen zwei Imprägnierköpfen, die auf beiden Seiten der Bahn die gleiche Menge Spinnlösung aufbringen 4. Einbringen der benetzten Trägermaterialbahn in ein Tauchbad, welches H ₂ O oder Alkohol als 2. Lösungsmittel enthält 5. Separatorbildung durch Verdunstung des 1. Lösungsmittel NMP aus der Trägermaterialbahn und zeitgleiche Diffusion des 2. Lösungsmittels in die Trägermaterialbahn 6. Entfernung der Lösemittelrückstände	4. Einfüllen der Suspension in eine Bandgießmaschine zur Herstellung eines Bands mit einer Geschwindigkeit von 20 cm/min und einer Rakelhöhe von 80 µm und anschließende Trocknung für 24 h 5. Pressung von reinem Ni-Schaum bzw. von mit Inconel 625 oder mit einer NiFeCrAl-Legierung beschichtetem Ni-Schaum in einer Heißpresse bei 200 °C auf eine Dicke von 0,5 mm 6. Einlegen des YSZ-Bandes zwischen zwei Ni-Schaumschichten und Heißpressung für 30 s bei 200 °C auf eine Enddicke von kleiner 100 µm 7. erste Sinterung für 4 h bei 200 °C, 420 °C und 600 °C in lufthaltiger Atmosphäre mit einer Aufheizrampe von 15 K/h 8. danach zweite Sinterung für 6 h bei 1.000 °C in 9 % H ₂ /Ar-Atmosphäre mit einer Aufheizrampe von 40 K/h 9. Eintauchen des Sinterkörpers in 45 Gew.-% KOH, wodurch diese in die keramische poröse Schicht diffundiert und dort immobilisiert wird	260 [102]	0,08 (30 °C, 6 M KOH) [102]	50 [102]	0,07 [102]	langzeitstabil bis 120 °C in stark alkalischem Milieu [102]	KA	ja [102]: <u>Perfor-</u> <u>mancetest:</u> KA zu Betriebsparametern
			588 - 613 [102]	• 0,28 (25 °C, 31 Gew.-% KOH) [104] • 0,17 (60 °C, 31 Gew.-% KOH) [104] • 0,12 (80 °C, 31 Gew.-% KOH) [104]	50 - 51 [102]	0,08 [102]	langzeitstabil bis 120 °C in stark alkalischem Milieu [102]	KA	ja [102]: <u>Perfor-</u> <u>mancetest:</u> KA zu Betriebsparametern
			491 ± 11 [104]	• 0,23 -0,25 (30 °C, 6 M KOH) [102] • ca. 0,18 (60 °C, 30 Gew.-% KOH) [73] • 0,10 (90 °C, 30 Gew.-% KOH) [73]	55 ± 11 [73] • 56 [104]	0,15 ±0,05 [104]	langzeitstabil bis 110 °C in 30 Gew.-% KOH [73]	-	keine Performancetests über 100 °C bekannt unter 100 °C: siehe Review von de Groot & Vreman (2021) [105]

II.1.5.2 AP 6.2: Kostenanalyse auf Stack- und Systemebene

Zur Analyse der Kosten auf der Stack- und Systemebene wurde das in Smolinka et al. (2018) [81] vorgeschlagene Komponentendiagramm für die AWE als Grundlage genutzt. Beide Ebenen wurden jedoch modifiziert, da einige Komponenten nicht vorhanden sind und andere Komponenten hinzugefügt wurden. Das für die Stackebene erstellte Komponentendiagramm ist in der Abbildung II.1.5-1 dargestellt.

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

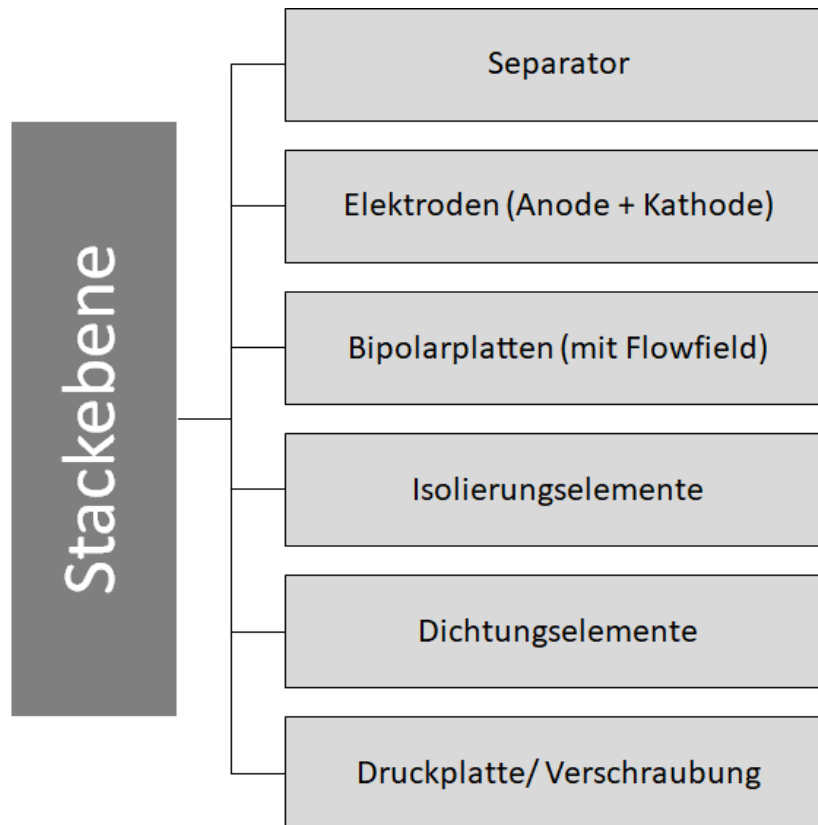


Abbildung II.1.5-1: Komponentendiagramm für die Stackebene des alkalischen Druckelektrolyseurs (in Anlehnung an Smolinka et al. (2018) [81])

Es wurde ein 5-Zellenstack kalkuliert, der aus den Komponenten der in den AP 3, 4 und 5 für die Versuche genutzten Einzelzelle besteht und der auf Systemebene in den im AP 4 errichteten Einzelzellversuchsstand integriert wird. Die Kostenkalkulation wurde wie durchgeführt:

- Die aktive Zellfläche dieses Stacks beträgt 360 cm^2 und die Nennleistung beträgt $3,6 \text{ kW}_{el}$ (angenommen wurde eine Nennstromstärke von 360 A und eine durchschnittliche Zellspannung von $2,0 \text{ V}$).
- Es wurden nur die Bruttoinvestitionskosten der Komponenten angesetzt. Kosten für die Auslegung, Planung und den Aufbau des 5-Zellenstacks sind daher nicht in der Kostenstruktur enthalten.
- Die Komponente „Elektroden (Anode + Kathode)“ in der Abbildung II.1.5-1 wurde in die Subkomponente „Substrat“, „Katalysator Kathode (Herstellung + Beschichtung)“ sowie „Katalysator Anode (Herstellung + Beschichtung)“ unterteilt. Diese Komponente wurde vom Projektpartner IFAM hergestellt. In dem Abschlussbericht des IFAM wurden nur die spezifischen Kosten für die Subkomponente „Substrat“, nicht jedoch für die anderen beiden Subkomponenten angegeben [106]. Für die Kalkulation wurden daher nur die Kosten für die Subkomponente „Substrat“ berechnet. Die anderen beiden Subkomponenten blieben unberücksichtigt.

Die Ergebnisse der Kostenanalyse sind in der Tabelle II.1-17 mit den für jede Komponente bzw. Subkomponente benötigten Stückzahlen dargestellt. Je Komponente/Subkomponente sind dort auch die prozentuellen Anteile der absoluten Bruttoinvestitionskosten sowie der spezifischen Investitionskosten bezogen auf die aktive Zellfläche und die Nennleistung angegeben.

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

Tabelle II.1-17: Kostenstruktur für einen 5-Zellenstack

Komponente	Subkomponente	Stück	Investitionskosten [€ _{brutto}]	absoluter Anteil [%]	spezifischer Anteil [€/cm ²]	spezifischer Anteil [€/kW _{el}]
Separator		5	107	0,23	0,30	30
Elektroden (Anode + Kathode)	Sustrat	10	144	0,31	0,40	40
	Katalysator Kathode (Herstellung + Beschichtung)	5	unbe- kannt	unbe- kannt	unbe- kannt	unbe- kannt
	Katalysator Anode (Herstellung + Beschichtung)	5	unbe- kannt	unbe- kannt	unbe- kannt	unbe- kannt
Bipolarplatten (mit Flowfield)		10	34.195	74,48	94,98	9.499
Isolierungs- elemente	Abstandsrahmen	10	6.948	15,13	19,30	1.930
	Isolations- unterlegscheiben	20	84	0,18	0,23	26
Dichtungselemente		10	228	0,50	0,63	63
Druckplatte/ Verschraubung	Druckendplatten	2	2.304	5,02	6,40	640
	Senkkopf- schrauben	380	331	0,72	0,92	92
	Zugbolzen	20	1.538	3,35	4,27	427
	Stahlunter- legscheiben	180	33	0,07	0,09	9
	Sechskantmuttern	20	3	0,01	0,01	1
			45.915	100,00	127,53	12.757

Die Ergebnisse der Kalkulation können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Komponente „Bipolarplatten (mit Flowfield)“ machte mit etwa 75 % den überwiegenden Anteil an den Bruttoinvestitionskosten für den 5-Zellenstack aus.
- Die in der Tabelle II.1-17 aus den Bruttoinvestitionskosten berechneten absoluten (in %) und spezifischen Anteile (in €/cm² bzw. in €/kW_{el}) der Komponenten bzw. Subsysteme sind alle zu hoch beziffert, da die Bruttoinvestitionskosten für die Subkomponenten „Katalysator Kathode (Herstellung + Beschichtung)“ sowie „Katalysator Anode (Herstellung + Beschichtung)“ der Komponente „Elektroden (Anode + Kathode)“ nicht bekannt waren. Sie konnten daher nicht in die Gesamtkalkulation des 5-Zellenstacks einfließen. Die Bruttoinvestitionskosten für diese Subkomponenten sind jedoch erfahrungsgemäß hoch, wodurch sich dann auch vergleichsweise hohe Werte für die absoluten (in %) und spezifischen Anteile (in €/cm² bzw. in €/kW_{el}) ergeben hätten.
- Somit stellen nur die bei den Komponenten/Subkomponenten aufgelisteten Bruttoinvestitionskosten realistische, belastbare Zahlen dar.

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

- Die daneben angegebenen absoluten (in %) und spezifischen Anteile (in €/cm² bzw. in €/kW_{el}) dieser Komponenten/Subkomponenten sind zu hohe und damit nicht realistische Werte.
- Die sich für den 5-Zellenstack ergebenden Gesamtbruttoinvestitionskosten von ca. 46.000 € fallen deutlich zu gering aus, da sie wie bereits erläutert, nicht die Bruttoinvestitionskosten der Subkomponenten „Katalysator Kathode (Herstellung + Beschichtung)“ sowie „Katalysator Anode (Herstellung + Beschichtung)“ der Komponente „Elektroden (Anode + Kathode)“ enthalten.
- Die für den 5-Zellenstack berechneten spezifischen Investitionskosten von ca. 128 €/cm² bzw. ca. 12.750 €/kW_{el} sind bereits in dieser Höhe als sehr hoch einzustufen. Für den Fall, dass die Bruttoinvestitionskosten der Subkomponenten „Katalysator Kathode (Herstellung + Beschichtung)“ sowie „Katalysator Anode (Herstellung + Beschichtung)“ der Komponente „Elektroden (Anode + Kathode)“ bekannt gewesen wären, hätten diese in die Kostenstruktur des 5-Zellenstacks integriert werden können. Dann wären die spezifischen Investitionskosten des gesamten 5-Zellenstacks noch deutlich größer geworden.

Das für die Systemebene erstellte Komponentendiagramm ist in der Abbildung II.1.5-2 illustriert.

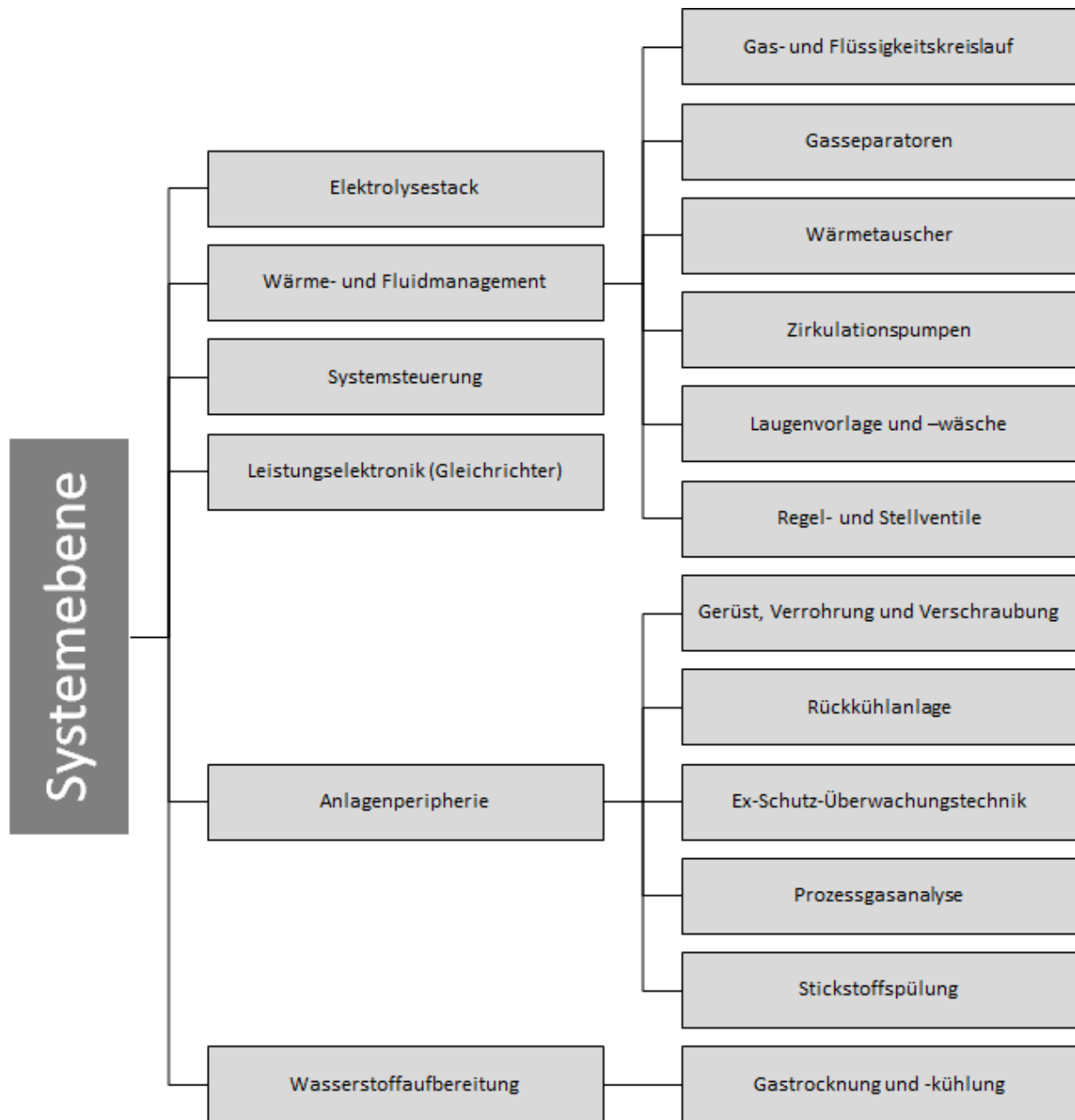


Abbildung II.1.5-2: Komponentendiagramm für die Systemebene des alkalischen Druckelektrolyseurs (in Anlehnung an Smolinka et al. (2018) [81])

Die Kostenanalyse auf Systemebene basierte ebenfalls auf den Investitionsbruttokosten aller Subsysteme mit Integration der Gesamtbruttoinvestitionskosten des kalkulierten 5-Zellenstacks. Kosten für die Auslegung, Planung und Errichtung der Komponenten des Einzelzellversuchsstandes sowie für dessen Inbetriebnahme sind nicht in der Kostenstruktur enthalten. Die Ergebnisse der Kostenanalyse sind in der Tabelle II.1-18 für alle Subsysteme und zugehörigen Komponenten aufgelistet.

Die Ergebnisse der Kalkulation auf Systemebene können wie folgt zusammengefasst werden:

- Da bei der Auswertung der Kostenkalkulation auf Stackebene bereits festgestellt wurde, dass sowohl die Bruttogesamtinvestitionskosten für das Subsystem „Elektrolysestack“ als

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

auch die sich daraus ergebenden spezifischen Kosten deutlich zu gering sind, beeinflusst dies auch das Ergebnis der Kostenkalkulation aller anderen Subsysteme der Systemebene sowie der gesamten Systemebene.

- Die bei diesen Subsystemen angegebenen spezifischen Investitionskosten sind zu hoch.
- Die für die gesamte Systemebene berechneten Bruttogesamtinvestitionskosten sowie spezifischen Investitionskosten sind hingegen zu niedrig ausgewiesen.
- Der größte prozentuale Anteil an den Bruttogesamtinvestitionskosten entfiel mit ca. 28 % auf das Subsystem „Wärme- und Fluidmanagement“ gefolgt vom Subsystem „Elektrolysestack“ mit ca. 20 %.
- Insgesamt sind die für die Systemebene ermittelten Bruttogesamtinvestitionskosten als sehr hoch zu bewerten. Sie lassen sich hauptsächlich damit begründen, dass es sich bei dem konzipierten und errichteten AEL3D-Teststand um eine Forschungsanlage handelt. Wie bereits im AP 4 und weiter oben in diesem Kapitel beschrieben, mussten an einen Teil der benötigten und zu beschaffenden Komponenten hohe Materialanforderungen gestellt werden. Die konzipierte Elektrolysezelle war zudem eine Spezialanfertigung. Somit enthalten die Bruttogesamtinvestitionskosten keine kostensenkenden Effekte einer Serienfertigung.

Tabelle II.1-18: Kostenstruktur der Systemebene mit kalkulierten 5-Zellenstack

Subsystem	Komponente	Investitionskosten [€ _{brutto}]	absoluter Anteil [%]	spezifischer Anteil [€/cm ²]	spezifischer Anteil [€/kW _{el}]
Elektrolysestack		45.915	19,45	127,53	12.757
Wärme- und Fluidmanagement	Gas- und Flüssigkeitskreislauf	8.062	3,42	22,39	2.239
	Gasseparatoren	20.225	8,57	56,18	5.618
	Wärmetauscher	10.352	4,39	28,76	2.876
	Zirkulationspumpen	11.344	4,87	31,51	3.151
	Laugenvorlage und -wäsche	851	0,36	2,36	236
	Regel- und Stellventile	15.537	6,58	43,16	4.316
		66.371	28,12	184,36	18.436
Systemsteuerung		39.983	16,94	111,06	11.106
Leistungselektronik (Gleichrichter)		15.000	6,35	41,67	4.167
Anlagenperipherie	Gerüst, Verrohrung und Verschraubung	2.342	0,99	6,51	650
	Rückkühlanlage	24.000	10,17	66,67	6.667
	Ex-Schutz-Überwachungstechnik	5.406	2,29	15,02	1.502
	Prozessgasanalyse	5.830	2,47	16,19	1.619
	Stickstoffspülung	5.532	2,34	15,37	1.537
		43.110	18,26	119,75	11.975
Wasserstoffaufbereitung	Gastrocknung und -kühlung	25.671	10,88	71,31	7.131
	gesamt	270.015	100,00	655,68	65.572

II.1.5.3 AP 6.3: Definition von Kostenzielen unter Berücksichtigung von Degradation und Haltbarkeit der Komponenten

Für die Systemtests im Einzelzellversuchsstand wurden vom Projektpartner IFAM jeweils zwei mit RaNi beschichtete Ni-Schäume sowie zwei mit NiMn beschichtete Ni-Schäume hergestellt und geliefert. In den nachfolgenden Abbildungen wird der Lieferzustand dieser 3D-Elektroden und das Erscheinungsbild nach dem jeweils letzten Versuch im Teststand gegenübergestellt, um aus dem Vorher-Nachher-Vergleich eventuell eingetretene Degradationserscheinungen aufzuzeigen.

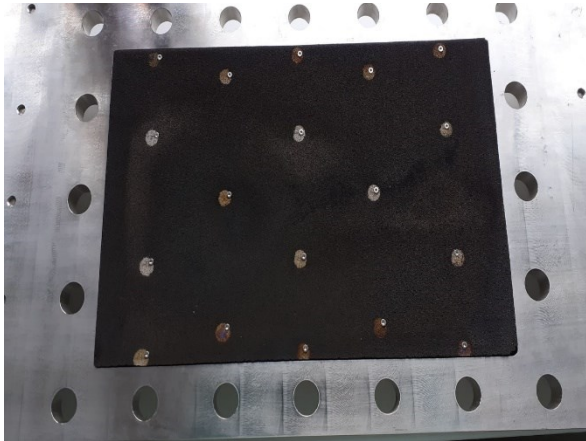


Abbildung II.1.5-3: Lieferzustand mit Kontaktierungs-löchern des erste mit RaNi beschichteten Ni-Schaum



Abbildung II.1.5-4: Zustand des ersten mit RaNi beschichteten Ni-Schaum nach dem letzten Test im Setup 16

Der Liefer- und Kontaktierungszustand des ersten mit RaNi beschichteten Ni-Schaums wird in der Abbildung II.1.5-3 gezeigt. Diese Elektrode wurde im Setup 16 an insgesamt 11 Testtagen erprobt. Nach Beendigung dieser Testfahrten wurde diese Elektrode unter DI Wasser ausgebaut, was in der Abbildung II.1.5-4 illustriert ist. Degradationserscheinungen wurden dabei nicht beobachtet.



Abbildung II.1.5-5: Lieferzustand mit Kontaktierungs-löchern des zweiten mit RaNi beschichteten Ni-Schaum

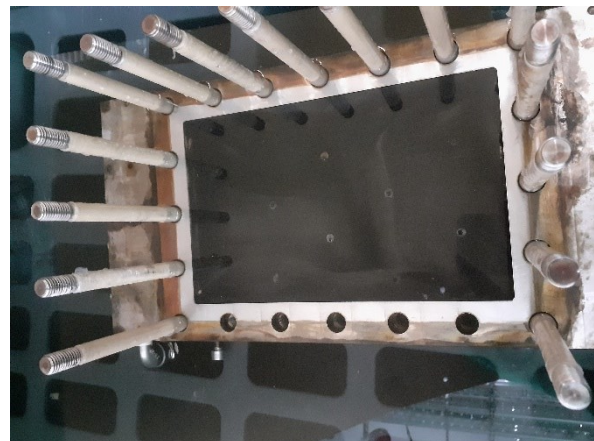


Abbildung II.1.5-6: Zustand des zweiten mit RaNi beschichteten Ni-Schaum nach dem letzten Test im Setup 17

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

Der Liefer- und Kontaktierungszustand des zweiten mit RaNi beschichteten Ni-Schaums ist in der Abbildung II.1.5-5 dargestellt. Diese Elektrode wurde im Setup 17 an insgesamt 4 Testtagen erprobt. Nach Beendigung dieser Testfahrten wurde diese Elektrode ebenfalls unter DI Wasser ausgebaut, was in der Abbildung II.1.5-6 zu sehen ist. Es konnten keine Degradationserscheinungen festgestellt werden.

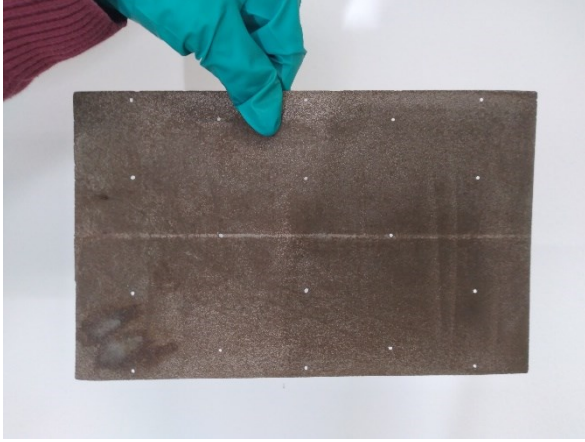


Abbildung II.1.5-7: Lieferzustand mit Kontaktierungs-
löchern des ersten mit NiMn be-
schichteten Ni-Schaum

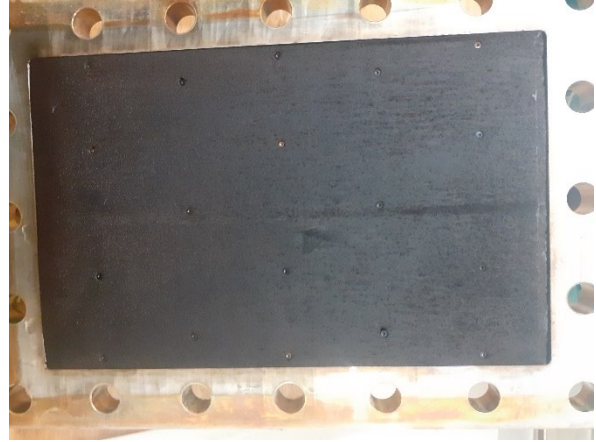


Abbildung II.1.5-8: Zustand des ersten mit NiMn be-
schichteten Ni-Schaum nach dem
letzten Test im Setup 18

Der Lieferzustand mit den gesetzten Kontaktierungslöchern des ersten mit NiMn beschichteten Ni-Schaums wird in der Abbildung II.1.5-7 gezeigt. Diese Elektrode wurde in 5 verschiedenen Setups an insgesamt 9 Testtagen erprobt. Der Ausbauzustand dieser Elektrode nach Beendigung dieser Testfahrten ist in der Abbildung II.1.5-8 illustriert. Degradationserscheinungen wurden dabei nicht beobachtet.



Abbildung II.1.5-9: Lieferzustand mit Kontaktierungs-
löchern des zweiten mit NiMn be-
schichteten Ni-Schaum



Abbildung II.1.5-10: Zustand des zweiten mit NiMn be-
schichteten Ni-Schaum nach
dem letzten Test im Setup 10

Der Lieferzustand mit den gesetzten Kontaktierungslöchern des zweiten mit NiMn beschichteten Ni-Schaums ist in der Abbildung II.1.5-9 dargestellt. Diese Elektrode wurde in 7 verschiedenen Setups an insgesamt 7 Testtagen erprobt. Der Ausbauzustand dieser Elektrode nach

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

Beendigung dieser Testfahrten ist in der Abbildung II.1.5-10 zu sehen. Es ist eine visuelle Veränderung in Form eines aufgeprägten Strömungsmusters des Elektrolyten zu erkennen. Andere Degradationserscheinungen wurden nicht festgestellt.



Abbildung II.1.5-11: für den Dauertest im Setup 21 aus einem Elektrodensegment zugeschnittener mit RaNi beschichteter Ni-Schaum



Abbildung II.1.5-12: Zustand des mit RaNi beschichteter Ni-Schaum nach dem Dauertest im Setup 21

Für den Dauertest im Setup 21 wurde aus einem für den Einbau im 145 kW-Druckelektrolyseur bestimmten Elektrodensegment, das aus mit RaNi beschichteten Ni-Schaum bestand, ein kleineres Stück ausgeschnitten und dabei auf die benötigte Größe für den Einbau in die Elektrolysezelle zugeschnitten. Der fertige Zuschnitt ist in der Abbildung II.1.5-11 dargestellt. Der Ausbauzustand dieser Elektrode nach Beendigung des 100 Stunden-Dauertest ist in der Abbildung II.1.5-12 zu sehen. Es konnten keine Degradationserscheinungen festgestellt werden.



Abbildung II.1.5-13: für den Dauertest im Setup 21 aus einem Elektrodensegment zugeschnittener mit NiMn beschichteter Ni-Schaum

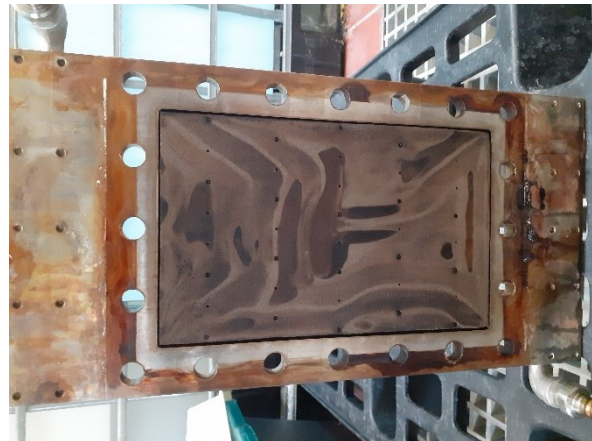


Abbildung II.1.5-14: Zustand des mit NiMn beschichteter Ni-Schaum nach dem Dauertest im Setup 21

Für den Dauertest im Setup 21 wurde auch aus einem Elektrodensegment, das aus einem mit NiMn beschichteten Ni-Schaum bestand, ein kleineres Stück ausgeschnitten und auf die benötigte Größe für den Einbau in die Elektrolysezelle zugeschnitten. Der fertige Zuschnitt ist in

II.1.5 AP 6: Technisch-ökonomische Bewertung

der Abbildung II.1.5-13 illustriert. Der Ausbauzustand dieser Elektrode nach Beendigung des 100 Stunden-Dauertest wird in der Abbildung II.1.5-14 gezeigt. Hier konnte wieder eine visuelle Verfärbung in Form eines aufgeprägten Strömungsmusters des Elektrolyten zu erkennen. Andere Degradationserscheinungen wurden nicht festgestellt.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass bei allen getesteten 3D-Elektroden keine visuelle Degradation beobachtet wurde. Eine genaue elektrochemische Nachcharakterisierung dieser getesteten Elektroden zur Identifizierung visuell nicht erkennbarer Degradationserscheinungen und des Zustands der Katalysatorbeschichtung konnte im Rahmen der Projektlaufzeit nicht mehr realisiert werden. Aus diesem Grunde ließen sich auch keine Kostenziele für die 3D-Elektroden mehr abschätzen.

II.1.6 AP 7: Projektmanagement

II.1.6.1 AP 7.1: Projekttreffen, Telefonkonferenzen und Projektberichte

Projekttreffen wurden halbjährlich jeweils am Standort eines Projektpartners veranstaltet. Zwischen diesen Projekttreffen wurden regelmäßig Telefonkonferenzen mit den Projektpartnern geführt. Nach Ablauf eines Halbjahres wurden Zwischenberichte erstellt. Diese wurden dem Projektträger übermittelt und den Projektpartnern zur Verfügung gestellt.

II.1.6.2 AP 7.2: Verwertung der Projektergebnisse und Öffentlichkeitsarbeit

Das Forschungsprojekt wurde auf der Webseite der BTU C-S (KWT) veröffentlicht. Der Versuchsstand und das Forschungsziel wurden im Rahmen von verschiedenen Veranstaltungen und Besichtigungen Schülern, Studenten sowie Interessierten aus Wirtschaft und Industrie vorgestellt.

II.1.6.3 AP 7.3: Verwaltung des Projekts

Die Beschaffung der Komponenten für den zu errichten Teststand gestaltete sich als sehr zeitaufwendig. Hierfür waren insgesamt vier Ausschreibungsrunden erforderlich, da in den ersten zwei Runden auf viele Lose der benötigten Komponenten gar keine oder nur unqualifizierte Angebote eingereicht wurden. Einige der abgegebenen Angebote waren als unqualifiziert einzustufen, da die angebotenen Komponenten nicht aus den in der Leistungsbeschreibung geforderten Werkstoffen bzw. qualitativ vergleichbaren Werkstoffen bestanden (siehe hierzu auch die Ausführungen zur erforderlichen Materialbeständigkeit einiger Teststandkomponenten im Abschnitt II.1.3.3). Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die geringe Bereitschaft der eingeladenen Unternehmen an den Ausschreibungen teilzunehmen, hauptsächlich daran lag, dass die verpflichtende Registrierung und Durchführung der Ausschreibung auf dem Onlinevergabemarktplatz Brandenburg abgelehnt wurde oder, dass keine Bereitschaft bestand die „Vereinbarung zur Einhaltung der Mindestanforderungen nach dem Brandenburgischen Vergabegesetz“ zu unterzeichnen. Die Lieferzeiten von einigen beauftragten Komponenten betragen zudem teilweise mehrere Monate. Vom Beginn der ersten Ausschreibung bis zur Lieferung der letzten benötigten Komponenten vergingen insgesamt etwa 1,5 Jahre. Erst hiernach konnte mit dem Großteil der im AP 4 erforderlichen Montagearbeiten für den Versuchstand begonnen werden.

Diese geschilderten Beschaffungsprobleme führten zu einem großen Zeitverzug im Projektablauf, wodurch der Teststand deutlich später als geplant errichtet werden konnte und im Anschluss die veranschlagte Zeit für den Versuchsbetrieb verkürzt werden musste.

Im Abschnitt II.1.4.7 wurde bereits geschildert, dass der vorgesehene Einbau der vom Projektpartner IFAM hergestellten 3D-Elektrodensegmente in den 145 kW Druckelektrolyseur am H2FZ des Lehrstuhls KWT nicht innerhalb der Projektlaufzeit erfolgt ist. Für den Einbau waren Umrüstungs- und Wartungsarbeiten am Druckelektrolyseur erforderlich, die aufgrund des hierfür erforderlichen technischen Know-hows nur vom Hersteller dieser Prototypenanlage durchgeführt werden konnte. Dieser gab jedoch bei der hierfür durchgeführten Ausschreibung aufgrund von personellen und zeitlichen Engpässen kein Angebot ab.

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die größten finanziellen Positionen im Projekt entfielen auf die Personalkosten, die Kosten für die systemtechnischen Umrüstungsarbeiten am Versuchstand sowie auf die Kosten für den geplanten Einbau der Elektroden in 145 kW-Druckelektrolyseur, welche jedoch nicht verausgabt wurden, da die hierfür durchgeführte Ausschreibung mangels Angebot ohne Erfolg blieb (siehe hierzu Erläuterungen im Abschnitt II.1.6.3).

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Für einen erfolgreichen Energie-"Green Deal" in Europa wird Wasserstoff eine wesentliche Rolle spielen. Als chemischer Energieträger ist er nicht nur zur Speicherung großer Energiemengen geeignet, sondern ermöglicht auch die Kopplung anderer Energiesektoren. Um den Wirkungsgrad, die Langzeitstabilität, die Zuverlässigkeit und vor allem die Senkung der Material- und Herstellungskosten zu erhöhen, sind weitere Entwicklungen im Bereich der AWE notwendig.

Im Allgemeinen kann durch die Erhöhung der angelegten Stromdichte mehr Wasserstoff auf einer kleineren Fläche erzeugt werden. Dies hat zur Folge, dass der Elektrolyseur kleiner und kompakter gebaut werden kann und somit die Investitionskosten geringer ausfallen können. Eine Erhöhung der Stromdichte bedeutet jedoch einerseits einen Anstieg der Überspannungsverluste und andererseits einen Anstieg der Kosten für die benötigte elektrische Energie. Dies führt zu einem weiteren Anstieg der Betriebskosten. Um dieser Herausforderung zu begegnen, gibt es verschiedene Ansätze, die verfolgt werden können:

- Eine Möglichkeit ist die Reduzierung der Überspannungen, was durch eine Optimierung der Konfiguration der Elektrolysezelle erreicht werden kann.
- Durch die Verwendung poröser Elektroden kann die Elektrolyse in drei Dimensionen durchgeführt werden, wodurch die Wasserstoffausbeute pro Fläche/Volumen noch weiter erhöht wird.
- Die Auswahl einer geeigneten Katalysatorbeschichtung zur Steigerung der Wasserstoffproduktionsrate und des Wirkungsgrads ist natürlich ein weiterer wichtiger Faktor.
- Darüber hinaus beeinflusst auch die Menge des Elektrolyten zwischen Elektrode und Separator die Überspannungen, so dass eine Zero-Gap-Konfiguration entscheidend sein kann.
- Eine andere Möglichkeit, die Betriebskosten zu senken, besteht darin, die Betriebstemperatur des alkalischen Elektrolyseurs zu erhöhen, was sich doppelt positiv auswirkt: Die Aktivierungsüberspannung sinkt und die Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt. Die erforderliche thermische Energie zur Erhöhung der Temperatur könnte durch Kopplung des Elektrolyseurs mit einem industriellen Prozess bereitgestellt werden, indem die Abwärme dieses Prozesses genutzt wird, um den Elektrolyten zu erwärmen.

Die Untersuchungen diverser Elektroden und Membranen am Versuchstand bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen haben den Vorteil einer verbesserten Elektrodenstruktur im Vergleich zu den konventionellen, perforierten Plattenelektroden bewiesen. Außerdem konnte durch die Erhöhung des Druckes Elektrolyse bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, ohne den Siedepunkt des Elektrolyten zu überschreiten. Dieser Betrieb unter erweiterten Betriebsbedingungen führte zu einer Reduzierung der Zellspannung. Die große Herausforderung in diesem Fall ist jedoch die Stabilität der Materialien aufgrund der korrosiven Natur des heißen alkalischen Elektrolyten. Gleichzeitig stellt die höhere Temperatur auch für den Separator

II.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

eine große Herausforderung dar, da die auf dem Markt erhältlichen Diaphragmen und Membranen bei etwa 100-120°C ihre Einsatzgrenze haben. Zu guter Letzt ist ein geeignetes Gasblasenmanagement im Fall von komplexen Elektrodenstrukturen von entscheidender Bedeutung, um den gegenteiligen Effekt einer Erhöhung der Überspannung aufgrund eingeschlossener Gasblasen innerhalb der 3D-Elektrode zu vermeiden.

Die geleisteten Arbeiten können im Allgemeinen als äußerst positiv und wertvoll bewertet und demzufolge als notwendig bzw. angemessen betrachtet werden. Die Untersuchungen der neuartigen, porösen 3D-Elektroden haben ihr vielversprechendes Potential hinsichtlich der Performanceoptimierung der AWE bewiesen. Langfristige Untersuchungen der Materialdegradation unter erweiterten Betriebsbedingungen wären jedoch aus unserer Sicht erforderlich, um einen besseren Überblick in Bezug auf die Materialbeständigkeit zu schaffen.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Durch die systemtechnischen Umrüstungsarbeiten wurde der Teststand auf höhere Betriebsbedingungen erweitert. Die Umrüstung erfolgte dabei so, dass eine Erweiterung mit weiteren Komponenten und Messstellen, aber auch der Austausch der Einzelzelle mit einem kleinen Zellstack in einem neuen Forschungsprojekt durchgeführt werden könnte. Der zum Projektende erreichte Ausbauzustand des Versuchstandes kann im Rahmen zukünftiger Forschungsprojekte oder eines industriellen Auftrages zur Testung neuartiger Elektroden- und Membranmaterialien genutzt werden. Die dabei gewonnenen Ergebnisse können eine Zwischenstufe zur Aufskalierung dieser Materialien auf das für die Praxis erforderliche industrielle Niveau sein.

Im Rahme der Systemtests wurde erste Erfahrungen zu in-operando Messungen der Stromdichte- und Temperaturverteilung mittels Sensorplatte, der Gasblasenentstehung innerhalb der Elektrodenstruktur mithilfe der Endoskopkamera und der Bestimmung der orts aufgelösten Spannung innerhalb der Blasenschicht mittels Potentialsensor gesammelt. Diese können als Grundlage in zukünftigen Projekten und zur Optimierung und Weiterentwicklung von Sensoren genutzt werden können

Zudem wurden erste Erfahrungen zur Durchführung der AWE und zum Materialverhalten bei erweiterten Betriebsbedingungen gesammelt und mit Komponentenherstellern und Sachverständigen ausgetauscht.

II.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Aus akademischer Sicht ist im Berichtszeitraum eine Vielzahl von Publikationen erschienen.

Eine Auswahl wird nachfolgend vorgestellt:

- Neben den Entwicklungen zu neuen Elektrodenstrukturen sind auch neue Konzepte für die Erhöhung der Stromdichte und Verringerung der Massentransporthemmung durch rotierende Elektroden (NEL Hydrogen, Rotolyzer®) bekannt geworden [107].
- In der Arbeit von Chatzichristodoulou et al. (2016) [37] wurde ein neuartiges Zellherstellungsverfahren auf der Grundlage von Bandgießen und Heißpressen entwickelt, das es

II.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

ermöglichte, die Zellgröße vom Labormaßstab (1 cm²) auf Flächen von 25 cm² oder mehr zu erhöhen. Die Dicke der Elektrolytmatrix konnte auf nur 200 µm eingestellt werden, wodurch ein Serienwiderstand und ein spezifischer Gesamtwiderstand von nur 60 mΩ cm² bzw. 150 mΩ cm² bei 200 °C und 20 bar erreicht wurden, was zu einer sehr hohen Stromdichte von 3,75 A/cm² bei einer Zellspannung von 1,75 V führte.

- Paidar et al. (2016) [108] fanden heraus, dass eine Nullspaltanordnung mit porösen Elektroden (Inconel-Schaumkathode und versilberte Nickelschaumanode), die direkt auf die Oberfläche des porösen Separators gepresst wurden, einen Betrieb mit einer Stromdichte von 1 A/cm² bei einer Zellspannung von 1,48 V ermöglichte.
- Im internationalen wissenschaftlichen Austausch auf Fachkongressen (ICE 2019 - International Conference on Electrolysis, Loen; Hydrogen Days 2019, Prag) wurde bestätigt, dass die Forschung im Bereich der AWE hin zu höheren Betriebstemperaturen > 100 °C sowie zu strukturierten Elektroden weiterhin ein wichtiger Schwerpunkt ist. So wurden die Konzepte bei mittleren Betriebstemperaturen bis 250 °C unter Verwendung keramischer Separatoren weiterverfolgt und eine Stromdichte von 3,57 A/cm² bei 1,75 V Zellspannung erreicht. Allerdings handelt es sich hier noch um einen Laboraufbau mit einer kleinen Elektrodenfläche und eine Skalierung auf größere Flächen steht noch aus [109].
- Zu der Verwendung von porösen 3D-Elektroden wurde von Thunis et al. (2019) [110] berichtet, dass bei einer Porengröße von 450 µm (im Vergleich zu 580 µm und 2.500 µm) die höchsten Stromdichten erreicht wurden, allerdings hierfür ein erzwungener Elektrolytumlauf erforderlich war.
- In Chatzichristodoulou et al. (2019) [111] wurde bei Nickelfilzen mit einer Porosität von 70 % und Ni-Metallschäumen mit einer Porosität von 92 % (Porengröße von 450 µm) eine deutliche Steigerung der Performance festgestellt.
- Zur Strukturierung von Ni-Elektroden wurde über eine Methode mit RF-Magnetron Sputtern berichtet, die Elektroden mit einem Wirkungsgrad von 90 % (HHV) bei sehr guter Haftung der PVD-Schichten lieferte [112]. Eine weitere Strukturierungsmethode von Elektroden kann über Ni-Nanowires erfolgen. Für die Verwendung als Anode wurde als Alternative zu Ni-Legierungen Anodenmaterial aus Edelstahl (316L) untersucht [113].
- Mit der Entwicklung neuer Separatoren mit Nutzung unterschiedlicher Materialien wurde fortgefahren. Unter anderem wurde eine neue Membran durch das Co-Gießen von PSU und Polyvinylpyrrolidon (PVP) hergestellt und in einer 12 cm²-Zelle getestet. Das Ersetzen konventioneller Separatoren (Zirfon bzw. m-PBI) durch das PSU-PVP-Membransystem (mit 75 Gew.-% PVP Inhalt) führte beim Betrieb mit mittleren Stromdichten von 500 - 1000 mA/cm² zu einer Reduzierung der Zellspannung von mehreren hundert mV. Die Leistung der Membran war stabil für den Zeitraum einer Woche bei 500 mA/cm² in 20 Gew.-% KOH bei 60 °C. Bei 80°C war die Leistung der Zelle für > 700 h stabil, aber die Wasserverluste aufgrund der Verdampfung des Wassers führten zu einer allmählich steigenden KOH-Konzentration des Elektrolyten und schließlich zu einer verstärkten Degradierung der Membran. NiMo-Kathode und NiFe-Anode wurden als Elektroden verwendet [51].
- In Kuleshov et al. (2019) [35] wurden des Weiteren effiziente Elektroden und polymere Kompositmembranen für die Anwendung in alkalischen Wasserdruckelektrolyseuren entwickelt. Die Komponenten wurden in einem 5-Zellen-Stackelektrolyseur von 0,5 kW eingebaut und Polarisationskurven bei Stromdichten von bis zu 1.000 mA/cm², bei Temperaturen von bis zu 80 °C und Drücken von bis zu 100 bar wurden erfasst. Der spezifische

II.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Energieverbrauch lag bei ca. 4.5 kWh/Nm³ im hohen Stromdichtebereich. Dazu wurden Haltbarkeitstests über 1.000 h durchgeführt, bei denen eine begrenzte Degradationsrate < 5 mV/h festgestellt wurde.

- Das Ziel der Studie von Jang et al. (2021) [114] war es, die Auswirkung des Betriebsdrucks auf die Leistung der AWE und auf den Stromverbrauch der Anlagenperipherie zu bewerten. Es wurde ein numerisches Modell des AWE-Systems mit Aspen Plus[®] entwickelt. Um den Druckeffekt auf die AWE-Stackleistung genau zu erfassen, wurde die Variation des Blasendurchmessers mit einer Druckerhöhung im Modell berücksichtigt. Das AWE-Stackmodell wurde durch den Vergleich der Strom-Spannungs-Polarisationskurve mit experimentellen Daten validiert. Die Simulationsergebnisse zeigten, dass eine Erhöhung des Betriebsdrucks die reversible Zellspannung erhöhte. Allerdings sanken sowohl die Aktivierungs- als auch die ohmschen Überspannungen aufgrund einer verbesserten Blasenkinetik.

Poröse 3D-Elektroden

- In einem hydrothermalen Prozess und anschließendem Glühen unter einer sauerstoffarmen H₂/Ar- bzw. einer NH₃/Ar-Atmosphäre wurden auf einen Ni-Schaumträger 3D-Nanoplatteanordnungen aus CoMoO₄ aufgetragen. Im Ergebnis entstanden bifunktionale N-CoMoO₄- und H-CoMoO₄-Ni-Schaumelektroden. Die beste Elektrolyseperformance zeigten die H-CoMoO₄-Ni-Schaumelektroden mit einer Zellspannung von 1,56 V bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² in 1 M KOH bei RT [115].
- Ni- und Ni-W-Legierungen wurden galvanisch auf einem 3D-Ni-Schaumsubstrat abgeschieden. Die erhaltenen 3D-Elektroden wurden als Kathode in einem alkalischen Zero-Gap-Elektrolyseur mit einer fumapem[®] FAA- 3-50-Membran in 10 Gew.-% KOH untersucht. Die beste Performance erreichte die Ni-W-3D-Kathode mit einer Zellspannung von ca. 1,95 V und einer Stromdichte von 100 mA/cm² bei RT [116].
- Dreidimensionale, mesoporöse KIT-6 Kieselsäure-Substrate wurden mittels Nanoguss-Synthese mit CoP/CoCr₂O₄-Heteroübergangskatalysatoren beschichtet. Die entstandenen bifunktionalen 3D-Elektroden zeigten in einem alkalischen Elektrolyseur in 1 M KOH und RT bei 10 mA/cm² eine Zellspannung von 1,68 V [117].
- In einer weiteren Studie wurde der Einfluss des für die Herstellung poröser Ni-Elektroden verwendeten Substrats (Schaum, Mikrofaserfilz oder Nanodrahtfilz) im Hinblick auf die Porengröße, die Katalysatoroberfläche und der Fähigkeit zum Abtransport der Gasblasen untersucht. Bei einem Stabilitätstest der drei Elektrodenvarianten in einem alkalischen Durchflusselektrolyseur in 30 Gew.-% KOH mit einer Polyethersulfon-Membran und einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,833 cm/s schnitten die porösen Ni-Mikrofaserfilzelektroden am besten ab. Sie erreichten bei einer konstanten Stromdichte von 25.000 mA/cm² eine stabile Zellspannung für 100 Stunden im Bereich von ca. 3,6 V [39].
- Die Studie von Kuleshov et al. (2020) [118] stellte eine Verbesserung der Eigenschaften von Elektroden mit einer porösen Ni-Beschichtung vor, in der ein Submikrometer-NiCo-Pulver verwendet wurde, welches durch thermische Zersetzung von gemischtem NiCo-Formiat synthetisiert wurde. Die poröse NiCo-Beschichtung zeigte im Vergleich zu einem Ni-Gittersubstrat bei einer Stromdichte von 300 mA/cm² eine Reduzierung der HER-Überspannung um 100 bis 110 mV und der OER-Überspannung ebenfalls um 100 bis 110 mV.
- In der Studie von Tsukada et al. (2020) [119] wurde eine neuartige druckgeklebte Elektrode vorgestellt und demonstriert, dass diese für die Messung der OER-Aktivitäten von

II.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

pulverförmigen Katalysatoren unter praktischen Bedingungen ($>400 \text{ mA/cm}^2$) geeignet war. Das Perowskitoxid LaNiO_3 wurde als Modellkatalysator verwendet. Die druckgeklebten Elektroden wurden durch uniaxiales Pressen bei 262 MPa, kalt isostatisches Pressen bei 300 MPa und Kalzinierung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. In einem Langzeitstabilitätstests wurde bei einer Stromdichte von 400 mA/cm^2 für mehr als 500 Stunden keine signifikante Zersetzung der druckgeklebten Elektroden beobachtet.

- In einer weiteren Studie wurde eine Aktivierungsstrategie für eine NiCo-Legierung zur Steigerung der HER-Leistung durch eine CeO_2 -Kopplung entwickelt und demonstriert. Das auf einer Graphitplatte integrierte NiCo- CeO_2 -Nanopartikel-Array wurde mit einer einfachen, durch Anioneneinlagerung verbesserten Elektroabscheidungsmethode hergestellt, woran sich eine selektive Hochtemperaturreduktion anschloss. Die NiCo- CeO_2 -Nanopartikel zeigten eine überlegene HER-Katalysatorleistung im Vergleich zum NiCo-Pendant. Sie wiesen bei 10 mA/cm^2 eine sehr niedrige Spannung von 1,45 V auf und hatten auch bei einer hohen Stromdichte von 500 mA/cm^2 eine ausgezeichnete Langzeitbeständigkeit [120].
- In der Studie von Brauns et al. (2021) [104] wurden zwei vorkommerzielle Zirfon™-Diaphragmen (Membrandicken ca. $250 \mu\text{m}$ und ca. $500 \mu\text{m}$), eine AEM (Membrandicke ca. $217 \mu\text{m}$) und eine ionenauflösende Membran (Membrandicke ca. $240 \mu\text{m}$), mit der kommerziellen Zirfon™ Perl UTP 500 (Membrandicke ca. $491 \mu\text{m}$) verglichen. Neben der physikalischen Charakterisierung wurden die Materialproben elektrochemisch bewertet, um den ohmschen Separatorwiderstand und die Produktgasverunreinigungen zu bestimmen. Alle Experimente mit einer Fläche von 100 cm^2 wurden bei einem Druck von 5 bar, bei Temperaturen bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit KOH als Elektrolyt in einer Konzentration von 21 Gew.-% oder 31 Gew.-% durchgeführt. Hierfür wurde mit einer Stromdichte von $0,7 \text{ A/cm}^2$ begonnen und diese dann in mehreren Schritten von $0,2 \text{ A/cm}^2$ auf eine Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ reduziert. Die experimentelle Auswertung zeigte, dass das dünnste Zirfon-Diaphragma den geringsten ohmschen Separatorwiderstand verursachte.

Zell- und Stackdesign

- Ein neues, monopoles Stackdesign für alkalische Elektrolyseure mit einer gewellten Elektroden- und Membrankonfiguration, bei der hohle, säulenförmige Anoden und Kathoden in einem Schachbrettmuster angeordnet sind, wurde mit der konventionellen Sandwich-Stackbauweise verglichen. Es sollte eine kompaktere Stackbauweise darstellen, da in diesem Stackdesign alle vier Seiten der Strömungskanäle Elektroden sind und dadurch ein 1,5- bis 2-mal geringeres Volumen benötigt wird. Durch die Sammlung der Produkte in separaten Strömungskanälen vermeidet dieses monopole Design Bypass-Ströme und macht separate Stromkollektoren oder Bipolarplatten überflüssig [121].
- Durch 3D-Modellierung in MATLAB/Simulink wurden alkalische Elektrolysezellen mit unterschiedlichen MEA-Konfigurationen entwickelt und hergestellt. Aus der optimalen Zellkonfiguration wurden alkalische 3-Zellen-Elektrolysestacks mit Mono- und Bipolar-Konfiguration modelliert, hergestellt und ihre Performance miteinander verglichen [122].
- Das Hauptziel der Forschungsarbeit von Lee et al. (2020) [123] war die Synthese eines Separators vom Typ Zirfon mit einem reduzierten, ohmschen Widerstand von $0,10 \Omega \text{ cm}^2$ und einer Wasserstoffpermeabilität von $0,2 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Reduzierungen wurden durch eine Verringerung der Separatordicke auf $300 \mu\text{m}$ und der Koagulationsbadtemperatur auf $5 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Die Zellkombination des Zirfon-PERL-Separators mit

II.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

RaNi und Ni-Fe-LDH auf Ni-Schaum erreichte in 30 Gew.-% KOH und 80 °C bei 2,3 V eine Stromdichte von 1.000 mA/cm². Wurde für diese Zellkombination hingegen der 300-µm-Z80-Separator verwendet, wurde unter den gleichen Testbedingungen die Stromdichte von 1.000 mA/cm² bereits bei einer Zellspannung von 2,0 V erreicht.

- Das Hauptziel der Forschungsarbeit von Solovey et al. (2021) [43] war es ein Modus und die strukturellen Eigenschaften von membranlosen Elektroden zu etablieren, um die Effizienz der Elektrolyse zu erhöhen, indem die Energieintensität der elektrochemischen Zersetzung von Wasser zur Erzeugung von Hochdruck-Wasserstoff und Sauerstoff reduziert wird.
- In der Studie von David et al. (2021) [124] wurden zwei Regelungsstrategien vorgeschlagen, die die Kreuzkontamination von H₂ und O₂ in einem alkalischen Hochdruckelektrolyseur abmildern und damit die Reinheit der zugeführten Gase erhöhen. Die erste Regelungsstrategie basierte auf einem PI-Regler, der klassischerweise in der Industrie verwendet wird, während die zweite ein modellbasierten H-Optimalregler nutzte. Um die Diffusion von Gasen durch die Membran zu reduzieren, legten die Regler die Öffnung von zwei Auslassventilen fest, die auf dem Druck des Systems und der Differenz des Flüssigkeitsstands zwischen beiden Trennkammern basierten.

II.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Während der Projektlaufzeit wurden die Projektziele in den nachfolgenden zwei Veröffentlichungen vorgestellt:

- Ziems, C., Fischer, U., Krautz, H. J., Lushtinetz, T., Lehmann, J. (2016): Project presentation - Novel 3D porous electrode materials for more efficient alkaline water electrolysis - AEL3D. Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik 2016. 23. Symposium Nutzung Regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik. Stralsund. 3. - 5. November 2016. S. 175 - 181.
- Ziems, C., Fischer, U., Krautz, H. J. (2018): Entwicklung und anwendungsbezogene Charakterisierung von effizienten, hochleistungsfähigen 3D-Elektrodenmaterialien für die alkalische Druckelektrolysetechnologie. VGB PowerTech. 98, S. 70 - 74.

Des Weiteren wurden die Projektziele in dem folgenden Fachvortrag präsentiert:

- Fischer, U., Sakkas, N. P., Gillung, F., Voigt, A. (2019): Alkaline electrolysis at elevated pressure and temperatures above 100 °C - advantages and challenges. ADVANCED ALKALINE ELECTROLYSIS. INDUSTRY WORKSHOP, Dresden, 16. Oktober 2019.

Es wurde an den folgenden Fachkonferenzen teilgenommen:

- 23. Symposium Nutzung Regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik 2016, Fachhochschule Stralsund
- Hydrogen Days 2019. Prag
- ICE - International Conference on Electrolysis 2019, Loen, Norwegen

Es wurde die folgende Masterarbeit im Projektrahmen betreut und abgeschlossen:

- Strauss, M. A. F. (2021): Comparison of cell and stack concepts for the alkaline water electrolysis and their influence on the voltage efficiency and current density. BTU C-S. KWT.

Aufgrund der geschilderten Verzögerungen im Projektablauf (siehe hierzu Erläuterungen im Abschnitt I.3) lagen veröffentlichungsfähige Projektergebnisse erst zum Projektende vor.

II.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Diese konnten daher während des Projektes noch nicht in Fachjournalen veröffentlicht werden.

Der umgerüstete Versuchsstand sowie ausgewählte erste Versuchsergebnisse wurden jedoch als Posterbeitrag bei dem folgenden Workshop präsentiert:

- Sakkas, N. P., Gillung, F., Lenivova, V. (2021): Experimental Setups in Hydrogen Research Center Chair Power Plant Technology: AEL3D & MALFE. Frontiers of Electrochemical Manufacturing in 2021 and Beyond. Universität Twente. Enschede

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ziems, C, Tannert, D, Tillmann, Krüger, P, Krause, S, Krautz, J H (2011): Untersuchungen zur fortschrittlichen alkalischen Druckelektrolyse am Wasserstoff-Forschungszentrum Cottbus. In: Luschtinetz T, Lehmann J, Hrsg. Energieland M-V. Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik 2011. 259–263: Fachhochschule Stralsund
- [2] Fischer U, Voigt A, Tannert D, Krautz HJ (2015): Pressure and Temperature Influence on Alkaline Electrolysis Performance. In: Barbir F, Radica G, Esposito A, Scholta J, Hissel D, Tolj I, Hrsg. Proceedings of 5th European PEFC and H2 Forum. Luzern-Adligenswil: European Fuel Cell Forum AG
- [3] Fischer U, Voigt A, Tannert D, Krautz HJ (2015): Influence of variable operating parameters on the process of the advanced alkaline pressurised electrolysis. In: EUROSOLAR, Hrsg. 9th International Renewable Energy Storage Conference and Exhibition (IRES). Bonn
- [4] Fischer U, Voigt A, Tannert D, Krautz HJ (2015): Druckelektrolyse zur Wasserstoffherstellung - ein Kurzüberblick zu energetischen Vor- und Nachteilen. In: Luschtinetz T, Lehmann J, Hrsg. Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik 2015. 30–36. Stralsund: Fachhochschule Stralsund
- [5] Fischer U, Voigt A, Tannert D, Matzekat D, Krautz H-J (2018): "Wissenschaftliche Forschung zu Windwasserstoff-Energiespeichern - WESpe". Schlussbericht: Brandenburgische Universität Cottbus-Senftenberg, Lehrstuhl Kraftwerkstechnik. Cottbus. Im Internet: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1032718846>
- [6] Ziems C, Tannert D, Krautz HJ (2012): Grundlagenforschung zur Optimierung des alkalischen Druckelektrolyseprozesses am 25 bar Einzel-Zell-Versuchsstand - Projektvorstellung. In: Luschtinetz T, Hrsg. Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik 2012: Fachhochschule Stralsund
- [7] Fischer J, Hofmann H, Luft G et al. (1980): Fundamental investigations and electrochemical engineering aspects concerning an advanced concept for alkaline water electrolysis. *AIChE J.*; 26. 794–802; DOI: 10.1002/aic.690260513
- [8] Bailleux C (1981): Advanced water alkaline electrolysis: a two-year running of a test plant. *International Journal of Hydrogen Energy*; 6. 461–471; DOI: 10.1016/0360-3199(81)90078-1
- [9] Wendt H, Imarisio G (1988): Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of the research programme of the Commission of the European Communities. *J Appl Electrochem*; 18. 1–14; DOI: 10.1007/BF01016198
- [10] Appleby A, Crepy G, Jacquelin J (1978): High efficiency water electrolysis in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*; 3. 21–37; DOI: 10.1016/0360-3199(78)90054-X
- [11] Ganley JC (2009): High temperature and pressure alkaline electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*; 34. 3604–3611; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.02.083
- [12] Allebrod F, Chatzichristodoulou C, Mogensen MB (2013): Alkaline electrolysis cell at high temperature and pressure of 250 °C and 42 bar. *Journal of Power Sources*; 229. 22–31; DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.105
- [13] Allebrod F, Chatzichristodoulou C, Mogensen MB (2014): Cobalt and molybdenum activated electrodes in foam based alkaline electrolysis cells at 150–250 °C and 40 bar. *Journal of Power Sources*; 255. 394–403; DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.024
- [14] Marini S, Salvi P, Nelli P et al. (2012): Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*; 82. 384–391; DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.011
- [15] United States Department of Energy, United States Department of Transportation

- (2006): Hydrogen Posture Plan: An Integrated Research, Development and Demonstration Plan. Im Internet: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hydrogen_posture_plan_dec06.pdf
- [16] Zeng K, Zhang D (2010): Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*; 36. 307–326; DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.002
- [17] Zhang K, Xiao W, Li J et al. (2017): Two-step Preparation of Porous Nickel-sulfur Electrode for Hydrogen Evolution in Alkaline Water Electrolysis. *Electrochimica Acta*; 228. 422–427; DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.105
- [18] Kaya MF, Demir N, Albawabiji MS et al. (2017): Investigation of alkaline water electrolysis performance for different cost effective electrodes under magnetic field. *International Journal of Hydrogen Energy*; 42. 17583–17592; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.039
- [19] Deutschmann O, Knözinger H, Kochloefl K, Turek T (2000): Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts. In: Ley C, Hrsg. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley
- [20] Ma H, Liu C, Liao J et al. (2006): Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; 247. 7–13; DOI: 10.1016/j.molcata.2005.11.013
- [21] Abdel Ghany N, Kumagai N, Meguro S et al. (2002): Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn–Mo–Fe oxides for seawater electrolysis. *Electrochimica Acta*; 48. 21–28; DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00539-X
- [22] M. Hamdani, R.N. Singh, P. Chartier (2010): Co₃O₄ and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes - Review. *International Journal of Electrochemical Science*. 556–577
- [23] Bodner M, Hofer A, Hacker V (2015): H₂ generation from alkaline electrolyzer. *WIREs Energy Environ*; 4. 365–381; DOI: 10.1002/wene.150
- [24] Hamann CH, Hamnett A, Vielstich W (2007): *Electrochemistry*. 2nd ed. Weinheim. Wiley-VCH
- [25] Wendt H, Kreysa G (1999): *Electrochemical Engineering*. Berlin, Heidelberg. Springer Berlin Heidelberg
- [26] Schalenbach M, Tjarks G, Carmo M et al. (2016): Acidic or Alkaline? Towards a New Perspective on the Efficiency of Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.*; 163. F3197–F3208; DOI: 10.1149/2.0271611jes
- [27] Divisek J, Schmitz H (1982): A bipolar cell for advanced alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*; 7. 703–710; DOI: 10.1016/0360-3199(82)90018-0
- [28] Phillips R, Edwards A, Rome B et al. (2017): Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design. *International Journal of Hydrogen Energy*; 42. 23986–23994; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.184
- [29] David M, Ocampo-Martínez C, Sánchez-Peña R (2019): Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *Journal of Energy Storage*; 23. 392–403; DOI: 10.1016/j.est.2019.03.001
- [30] Pletcher D, Li X, Wang S (2012): A comparison of cathodes for zero gap alkaline water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*; 37. 7429–7435; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.013
- [31] Haug P, Koj M, Turek T (2017): Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*; 42. 9406–9418; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.111

- [32] Cuevas FG, Montes JM, Cintas J et al. (2009): Electrical conductivity and porosity relationship in metal foams. *J Porous Mater*; 16. 675–681; DOI: 10.1007/s10934-008-9248-1
- [33] Rodríguez J, Palmas S, Sánchez-Molina M et al. (2019): Simple and Precise Approach for Determination of Ohmic Contribution of Diaphragms in Alkaline Water Electrolysis. *Membranes (Basel)*; 9; DOI: 10.3390/membranes9100129
- [34] Kraglund MR (2017): Alkaline membrane water electrolysis with non-noble catalysts [Dissertation]: Danmarks Tekniske Universitet. In Internet: https://orbit.dtu.dk/files/139258892/PhD_Afhandling_Mikkel_Ryk_r_Kraglund_revised_October_2017.pdf
- [35] Kuleshov NV, Kuleshov VN, Dovbysh SA et al. (2019): Development and performances of a 0.5 kW high-pressure alkaline water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy*; 44. 29441–29449; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.044
- [36] Borisov G, Penchev H, Maksimova-Dimitrova K et al. (2019): Alkaline water electrolysis facilitated via non-precious monometallic catalysts combined with highly KOH doped polybenzimidazole membrane. *Materials Letters*; 240. 144–146; DOI: 10.1016/j.matlet.2018.12.141
- [37] Chatzichristodoulou C, Allebrod F, Mogensen MB (2016): High Temperature Alkaline Electrolysis Cells with Metal Foam Based Gas Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*; 163. F3036-F3040; DOI: 10.1149/2.0051611jes
- [38] Su X, Gao L, Hu L et al. (2019): Novel piperidinium functionalized anionic membrane for alkaline polymer electrolysis with excellent electrochemical properties. *Journal of Membrane Science*; 581. 283–292; DOI: 10.1016/j.memsci.2019.03.072
- [39] Yang F, Kim MJ, Brown M et al. (2020): Alkaline Water Electrolysis at 25 A cm² with a Microfibrous Flow-through Electrode. *Adv. Energy Mater.*; 10. 2001174; DOI: 10.1002/aenm.202001174
- [40] Solmaz R, Gündoğdu A, Döner A et al. (2012): The Ni-deposited carbon felt as substrate for preparation of Pt-modified electrocatalysts: Application for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*; 37. 8917–8922; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.008
- [41] Zhu S, Chang C, Sun Y et al. (2020): Modification of stainless steel fiber felt via in situ self-growth by electrochemical induction as a robust catalysis electrode for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*; 45. 1810–1821; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.052
- [42] Gillespie MI, van der Merwe F, Kriek RJ (2015): Performance evaluation of a membraneless divergent electrode-flow-through (DEFT) alkaline electrolyser based on optimisation of electrolytic flow and electrode gap. *Journal of Power Sources*; 293. 228–235; DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.077
- [43] Solovey VV, Shevchenko AA, Zipunnikov MM et al. (2021): Development of high pressure membraneless alkaline electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*; 8. 248; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.209
- [44] Sandeep KC, Kamath S, Mistry K et al. (2017): Experimental studies and modeling of advanced alkaline water electrolyser with porous nickel electrodes for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*; 42. 12094–12103; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.154
- [45] Gilliam R, Graydon J, Kirk D et al. (2007): A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*; 32. 359–364; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.062
- [46] Yeo RS, McBreen J, Kissel G et al. (1980): Perfluorosulphonic acid (Nafion) membrane as a separator for an advanced alkaline water electrolyser. *J Appl Electrochem*; 10. 741–747; DOI: 10.1007/BF00611277

- [47] Wu QX, Pan ZF, An L (2018): Recent advances in alkali-doped polybenzimidazole membranes for fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 89. 168–183; DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.024
- [48] See DM, White RE (1997): Temperature and Concentration Dependence of the Specific Conductivity of Concentrated Solutions of Potassium Hydroxide. *J. Chem. Eng. Data*; 42. 1266–1268; DOI: 10.1021/je970140x
- [49] Allebrod F, Chatzichristodoulou C, Mollerup PL et al. (2012): Electrical conductivity measurements of aqueous and immobilized potassium hydroxide. *International Journal of Hydrogen Energy*; 37. 16505–16514; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.088
- [50] Caspersen M, Kirkegaard JB (2012): Modelling electrolyte conductivity in a water electrolyzer cell. *International Journal of Hydrogen Energy*; 37. 7436–7441; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.023
- [51] Aili D, Kraglund MR, Tavacoli J et al. (2020): Polysulfone-polyvinylpyrrolidone blend membranes as electrolytes in alkaline water electrolysis. *Journal of Membrane Science*; 598. 117674; DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117674
- [52] Ursua A, Gandia LM, Sanchis P (2012): Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc. IEEE*; 100. 410–426; DOI: 10.1109/JPROC.2011.2156750
- [53] Ebbesen SD, Jensen SH, Hauch A et al. (2014): High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells. *Chem Rev*; 114. 10697–10734; DOI: 10.1021/cr5000865
- [54] Miles MH, Kissel G, Lu PWT et al. (1976): Effect of Temperature on Electrode Kinetic Parameters for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions on Nickel Electrodes in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.*; 123. 332–336; DOI: 10.1149/1.2132820
- [55] Zoller P (1978): Specific volume of polysulfone as a function of temperature and pressure. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*; 16. 1261–1275; DOI: 10.1002/pol.1978.180160709
- [56] Zoller P (1982): A study of the pressure-volume-temperature relationships of four related amorphous polymers: Polycarbonate, polyarylate, phenoxy, and polysulfone. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*; 20. 1453–1464; DOI: 10.1002/pol.1982.180200811
- [57] Pletcher D, Li X (2011): Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*; 36. 15089–15104; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.08.080
- [58] Boll H, Franck E, Weingärtner H (2003): Electrolysis of supercritical aqueous solutions at temperatures up to 800 K and pressures up to 400 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*; 35. 625–637; DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00236-7
- [59] Vogt JW (1968): Materials for electrochemical cell separators. Chemical and electrochemical compatibility of fuel cell type asbestos, zirconia, and ceria for use in alkaline-electrolyte electrochemical cell separators. In Internet: <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19690006769/downloads/19690006769.pdf>
- [60] Renaud R, Leroy R (1982): Separator materials for use in alkaline water electrolyzers☆. *International Journal of Hydrogen Energy*; 7. 155–166; DOI: 10.1016/0360-3199(82)90142-2
- [61] Wendt H, Hofmann H (1989): Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis. *J Appl Electrochem*; 19. 605–610; DOI: 10.1007/BF01022121
- [62] Schalenbach M (2018): A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology. *Int. J. Electrochem. Sci.* 1173–1226; DOI: 10.20964/2018.02.26
- [63] EU Kommission (1999): Richtlinie 1999/77/EG der Kommission vom 26. Juli 1999 zur sechsten Anpassung von Anhang I der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Anglei-

- chung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Asbest). Richtlinie 1999/77/EG
- [64] Onda K, Kyakuno T, Hattori K et al. (2004): Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis. *Journal of Power Sources*; 132. 64–70; DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.01.046
- [65] Ziems C, Tannert D, Krautz HJ (2012): Project presentation: Design and installation of advanced high pressure alkaline electrolyzer-prototypes. *Energy Procedia*; 29. 744–753; DOI: 10.1016/j.egypro.2012.09.087
- [66] Roy A, Watson S, Infield D (2006): Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*; 31. 1964–1979; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.01.018
- [67] Leroy R (1983): Industrial water electrolysis: Present and future. *International Journal of Hydrogen Energy*; 8. 401–417; DOI: 10.1016/0360-3199(83)90162-3
- [68] Zouhri K, Lee S (2016): Evaluation and optimization of the alkaline water electrolysis ohmic polarization: Exergy study. *International Journal of Hydrogen Energy*; 41. 7253–7263; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.119
- [69] Schalenbach M, Kasian O, Mayrhofer KJ (2018): An alkaline water electrolyzer with nickel electrodes enables efficient high current density operation. *International Journal of Hydrogen Energy*; 43. 11932–11938; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.219
- [70] Riba Edelstahl Handelsgesellschaft mbH (2019): TECHNISCHE INFORMATIONEN. Chemische Beständigkeit der nichtrostenden Stähle. Im Internet: <http://www.riba-edelstahl.eu/services/produkte/techinfo/chemischebestaendigkeit.pdf>. Stand: 10.02.2019
- [71] ThyssenKrupp Nirosta GmbH (2003): Chemische Beständigkeit der NIROSTA® - Stähle. Ausgabe 2. Im Internet: https://www.edelstahl-rostoffrei.de/fileadmin/user_upload/ISER/downloads/chembest.pdf. Stand: 2019
- [72] Deutsche Edelstahlwerke (2007): Schematischer „Stammbaum“ der austenitischen rostfreien Stähle. Im Internet: https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdiagramme/05_austenitische_Staehle_de.pdf. Stand: 2019
- [73] Agfa-Gevaert N. V. (2020): Technical Data Sheet ZIRFON PERL UTP 500. Separator membrane for alkaline electrolysis. Im Internet: https://www.agfa.com/specialty-products/wp-content/uploads/sites/8/2020/06/TDS_ZIRFON_PERL_UTP_500_20200525.pdf
- [74] Liu R-S, ed. (2012): *Electrochemical technologies for energy storage and conversion*. Volume 1 & 2. Hoboken. John Wiley & Sons
- [75] Dobó Z, Palotás ÁB (2017): Impact of the current fluctuation on the efficiency of Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*; 42. 5649–5656; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.142
- [76] Tsotridis G, Pilenga A (2018): EU harmonised terminology for low temperature water electrolysis for energy storage applications. EUR 29300 EN. JRC112082. Luxemburg. Im Internet: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/83150f40-22ae-11e9-8d04-01aa75ed71a1>
- [77] Vogt H (1989): Mechanisms of mass transfer of dissolved gas from a gas-evolving electrode and their effect on mass transfer coefficient and concentration overpotential. *J Appl Electrochem*; 19. 713–719; DOI: 10.1007/BF01320646
- [78] Haug P, Kreitz B, Koj M et al. (2017): Process modelling of an alkaline water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*; 42. 15689–15707; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.031
- [79] Sakuma G, Fukunaka Y, Matsushima H (2014): Nucleation and growth of electrolytic gas bubbles under microgravity. *International Journal of Hydrogen Energy*; 39. 7638–

7645; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.059

- [80] Bundesnetzagentur (2022): So funktioniert der Strommarkt. Im Internet: <https://www.smard.de/page/home/wiki-article/446/384>. Stand: 26.01.2022
- [81] Smolinka T, Wiebe N, Sterchele P, Palzer A, Lehner F, Jansen M, Kiemel S, Miede R, Wahren S, Zimmermann F (2018): Studie IndWEde. Industrialisierung der Wasser-elektrolyse in -Deutschland: -Chancen und -Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und -Wärme: Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie – NOW GmbH. Berlin. Im Internet: https://www.now-gmbh.de/wp-content/uploads/2020/09/indwede-studie_v04.1.pdf
- [82] Rolf S, Waldstein G (2017): P2G-Elektrolyse - "Entwicklungsarbeiten zur alkalischen Druckelektrolyse zwecks Umwandlung erneuerbaren Stroms in Wasserstoff". Abschlussbericht ETOGAS: ETOGAS GmbH. Im Internet: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1019494387/>
- [83] Baumgart F, Brinner A, Feigl B, Kindl V, Lenz U, Sichler P, Steiert S (2017): Verbundprojekt "P2G-Elektrolyse" "Entwicklungsarbeiten zur alkalischen Druckelektrolyse zwecks Umwandlung erneuerbaren Stroms in Wasserstoff". Öffentlicher Schlussbericht ZSW-Teilvorhaben FKZ 0325524A: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg. Im Internet: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1019288078>
- [84] Kolb M (2017): Verbundprojekt "P2G-Elektrolyse" - "Entwicklungsarbeiten zur alkalischen Druckelektrolyse zwecks Umwandlung erneuerbaren Stroms in Wasserstoff". Holzapfel-Teilvorhaben FKZ 0325524D: Holzapfel Metallveredelung GmbH. Im Internet: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1011050285/>
- [85] Zhao G, Kraglund MR, Frandsen HL et al. (2020): Life cycle assessment of H₂O electrolysis technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*; 45. 23765–23781; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.282
- [86] Kerres J, Eigenberger G, Reichle S et al. (1996): Advanced alkaline electrolysis with porous polymeric diaphragms. *Desalination*; 104. 47–57; DOI: 10.1016/0011-9164(96)00025-2
- [87] Otero J, Sese J, Michaus I et al. (2014): Sulphonated polyether ether ketone diaphragms used in commercial scale alkaline water electrolysis. *Journal of Power Sources*; 247. 967–974; DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.062
- [88] Vermeiren P, Moreels JP, Leysen R (1996): Porosity in composite zircon membranes. *J Porous Mater*; 3. 33–40; DOI: 10.1007/BF01135359
- [89] Schalenbach M, Lueke W, Stolten D (2016): Hydrogen Diffusivity and Electrolyte Permeability of the Zirfon PERL Separator for Alkaline Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.*; 163. F1480-F1488; DOI: 10.1149/2.1251613jes
- [90] Vandendorpe H, Leysen R (1978): On inorganic-membrane-electrolyte water electrolysis. *Electrochimica Acta*; 23. 803–804; DOI: 10.1016/0013-4686(78)80043-7
- [91] Abe M, Ito T (1968): Synthetic Inorganic Ion-exchange Materials. XII. Some Observation on Surface Structure and Cation-exchange Behaviour of Three Different Antimonic Acids. *BCSJ*; 41. 2366–2371; DOI: 10.1246/bcsj.41.2366
- [92] Baetsle LH, Huys D (1968): Structure and ion-exchange characteristics of polyantimonic acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*; 30. 639–649; DOI: 10.1016/0022-1902(68)80489-0
- [93] Lefebvre J (1965): L'acide de antimonique échangeur d'ions. Mise en évidence et nature des échanges. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*; 260. 5575–5579
- [94] Divisek J, Mergel J, Schmitz H (1982): Improvements of water electrolysis in alkaline media at intermediate temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*; 7. 695–701; DOI: 10.1016/0360-3199(82)90017-9

- [95] Divisek J, Malinowski P (1986): Ceramic Diaphragms on NiO - Basis for Advanced Alkaline Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.*; 133. 915–920; DOI: 10.1149/1.2108762
- [96] Divisek J, Mergel J (1983): Diaphragms for alkaline water electrolysis and method for production of the same as well as utilization thereof. US4394244
- [97] Leysen R, Vandenborre H (1980): Synthesis and characterization of polyantimonic acid membranes. *Materials Research Bulletin*; 15. 437–450; DOI: 10.1016/0025-5408(80)90049-5
- [98] Vandenborre H, Leysen R, Nackaerts H (1983): Developments on IME-alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*; 8. 81–83; DOI: 10.1016/0360-3199(83)90089-7
- [99] Wendt H, Hofmann H (1985): Cermet diaphragms and integrated electrode-diaphragm units for advanced alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*; 10. 375–381; DOI: 10.1016/0360-3199(85)90063-1
- [100] Allebrod F, Chatzichristodoulou C, Mollerup PL, Mogensen MB (2013): High performance reversible electrochemical cell for H₂O electrolysis or conversion of CO₂ and H₂O to fuel. WO2013152775A1
- [101] Vermeiren P, Leysen R, Beckers H et al. (2008): The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon® separators. *J Porous Mater*; 15. 259–264; DOI: 10.1007/s10934-006-9084-0
- [102] Doyen W, Leysen RFR, Mues, Willem, Haest, Paul, Cobben B (2008): New Zirfon separator for alkaline water electrolysis. Im Internet: <https://nha.confex.com/nha/2008/techprogram/P3646.HTM>
- [103] Mues W, Cobben B, Doyen W (2014): Process for producing an ion-permeable web-reinforced separator. US8734893B2
- [104] Brauns J, Schönebeck J, Kraglund MR et al. (2021): Evaluation of Diaphragms and Membranes as Separators for Alkaline Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.*; 168. 14510; DOI: 10.1149/1945-7111/abda57
- [105] Groot MT de, Vreman AW (2021): Ohmic resistance in zero gap alkaline electrolysis with a Zirfon diaphragm. *Electrochimica Acta*; 369. 137684; DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137684
- [106] Rauscher T, Bernäcker CI, Röntzsch L (2020): AEL3D - neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren alkalischen Wasserelektrolyse. Entwicklung und Charakterisierung von Elektrodenmaterialien. Abschlussbericht FKZ 03ET6063A: Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM). Dresden. Im Internet: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1773309498>
- [107] Nel Hydrogen (2018): Water electrolyzers / hydrogen generators. Im Internet: <https://nel-hydrogen.com/water-electrolyzers-hydrogen-generators/>. Stand: 01.02.2018
- [108] Paidar M, Fateev V, Bouzek K (2016): Membrane electrolysis—History, current status and perspective. *Electrochimica Acta*; 209. 737–756; DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.209
- [109] Pitscheider S, Seselj N, Gellrich F, Gadea C, Khajavi P, Tavacoli J, Kiebach W-R, Mogensen M, Chatzichristodoulou C (2019): Microstructural optimization of gas diffusion electrodes for high temperature and pressure alkaline electrolysis. In: Thomassen M, Hrsg. Program & Abstracts. 29
- [110] Thunis G, Radiguès Q de, Proost J (2019): Intensification of alkaline water electrolysis using 3-D electrodes, forced electrolyte flow and pulsed voltage. In: Thomassen M, Hrsg. Program & Abstracts. 31
- [111] Chatzichristodoulou C, Mikkel Rykær Kraglund, Tavacolia J, Pitscheidera S, Nedjeljko, Seselja, Gellricha F, Gadeaa C, Khajavia P, Kiebacha R, Frandsena HL, Jens, Jensena O, Mogensen MB (2019): Advancing alkaline electrolysis cell performance by electrode microstructural optimization and high temperature operation. In: Thomassen M, Hrsg.

- [112] Won-Bi H, Cho H-S, Cho W-C, Kim S-K, Kim C-H (2019): An Investigation of the Sputtered Nickel Electrodes for Alkaline Water Electrolysis. In: Thomassen M, Hrsg. Program & Abstracts. 126
- [113] Guay D, Hao M, Garbarino S, Prabhudev S, Borsboom-Hanson T, Botton GA, Harrington DA (2019): Oxygen evolution at porous Ni electrodes. In: Thomassen M, Hrsg. Program & Abstracts. 51
- [114] Jang D, Cho H-S, Kang S (2021): Numerical modeling and analysis of the effect of pressure on the performance of an alkaline water electrolysis system. *Applied Energy*; 287. 116554; DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.116554
- [115] Chi K, Tian X, Wang Q et al. (2020): Oxygen vacancies engineered CoMoO₄ nanosheet arrays as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Journal of Catalysis*; 381. 44–52; DOI: 10.1016/j.jcat.2019.10.025
- [116] Záchenská J, Ábel M, Mičušík M et al. (2020): Nickel-based nanocoatings on 3D Ni foam for zero-gap alkaline water electrolysis. *J Appl Electrochem*; 50. 959–971; DOI: 10.1007/s10800-020-01448-7
- [117] Saad A, Shen H, Cheng Z et al. (2020): Three-Dimensional Mesoporous Phosphide–Spinel Oxide Heterojunctions with Dual Function as Catalysts for Overall Water Splitting. *ACS Appl. Energy Mater.*; 3. 1684–1693; DOI: 10.1021/acsaem.9b02155
- [118] Kuleshov VN, Kuleshov NV, Kurochkin SV (2020): High Efficiency Electrodes for Alkaline Electrolysis of Water. *Russ J Appl Chem*; 93. 1146–1151; DOI: 10.1134/S1070427220080066
- [119] Tsukada Y, Kuroda Y, Niino H et al. (2020): Measurement of powdery oxygen evolution reaction catalyst under practical current density using pressure-bonded electrodes. *Electrochimica Acta*; 353. 136544; DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136544
- [120] Sun H, Tian C, Li Y et al. (2020): Coupling NiCo Alloy and CeO₂ to Enhance Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Alkaline Solution. *Adv. Sustainable Syst.*; 4. 2000122; DOI: 10.1002/advsu.202000122
- [121] Rajaei H, Haverkort JW (2020): Compact monopolar electrochemical stack designs using electrode arrays or corrugated electrodes. *Electrochimica Acta*; 332. 135470; DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135470
- [122] de Silva YSK, Middleton PH, Kolhe ML (2020): Performance comparison of mono-polar and bi-polar configurations of alkaline electrolysis stack through 3-D modelling and experimental fabrication. *Renewable Energy*; 149. 760–772; DOI: 10.1016/j.renene.2019.12.087
- [123] Lee H in, Mehdi M, Kim SK et al. (2020): Advanced Zirfon-type porous separator for a high-rate alkaline electrolyser operating in a dynamic mode. *Journal of Membrane Science*; 616. 118541; DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118541
- [124] David M, Bianchi F, Ocampo-Martinez C et al. (2021): Model-based control design for H₂ purity regulation in high-pressure alkaline electrolyzers. *Journal of the Franklin Institute*; 358. 4373–4392; DOI: 10.1016/j.jfranklin.2021.04.005

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel VERBUNDVORHABEN AEL3D – Neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren alkalischen Wasserelektrolyse Teilprojekt: Zellbau und Systemtests	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Sakkas, Nikolaos Panagiotis; Gillung, Frank; Lenivova, Veronika	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2021
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg Lehrstuhl Kraftwerkstechnik Siemens-Halske-Ring 13 03046 Cottbus	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen ¹⁾ 03ET6063C
	11. Seitenzahl 145
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 124
	14. Tabellen 21
	15. Abbildungen 96
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Eine elektrolytische Zelle bei erweiterten Betriebsbedingungen (erhöhte Temperaturen > 90 °C, erhöhter Druck > 1 bar) hat die Vorteile, dass die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten ansteigt und die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen an den Elektrodenoberflächen beschleunigt wird. Außerdem nimmt das reversible Zellpotenzial für die Abtrennung von Wasserstoff aus dem Wassermolekül thermodynamisch mit steigender Temperatur ab. Aus diesem Grund gewann Ende des ersten Jahrzehnts des Jahres 2000 die erweiterte alkalische Wasserelektrolyse (AWE) zur H ₂ -Erzeugung erneut wissenschaftlicher Aufmerksamkeit. Bemerkenswerte neuere Studien, die sich mit der Verbesserung von AWE-Prozessen befassen, haben sich auf die Verwendung fortschrittlicher Elektrodenmaterialien und –strukturen in Elektrolyseuren konzentriert, um die Überspannungen zu verringern und dadurch den elektrischen Gesamtwirkungsgrad zu reduzieren. Die meisten großtechnischen Elektrolyseuren sind alkalisch und verwenden Elektroden auf Basis von Nickel. Im Projekt wurden neuartige 3D-Elektroden entwickelt und in einem Versuchsstand bei erweiterten Betriebsbedingungen getestet. Die Untersuchungen diverser Elektroden und Membranen am Versuchsstand bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen haben den Vorteil einer verbesserten Elektrodenstruktur im Vergleich zu den konventionellen, perforierten Plattenelektroden bewiesen. Außerdem konnte durch die Erhöhung des Druckes Elektrolyse bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, ohne den Siedepunkt des Elektrolyten zu überschreiten. Dieser Betrieb unter erweiterten Betriebsbedingungen führte zu einer Reduzierung der Zellspannung. Die große Herausforderung in diesem Fall ist jedoch die Stabilität der Materialien aufgrund der korrosiven Natur des heißen alkalischen Elektrolyten. Gleichzeitig stellt die höhere Temperatur auch für den Separator eine große Herausforderung dar, da die auf dem Markt erhältlichen Diaphragmen und Membranen bei etwa 100 - 120 °C ihre Einsatzgrenze haben. Zu guter Letzt ist ein geeignetes Gasblasenmanagement im Fall von komplexen Elektrodenstrukturen von entscheidender Bedeutung, um den gegenteiligen Effekt einer Erhöhung der Überspannung aufgrund eingeschlossener Gasblasen innerhalb der 3D-Elektrode zu vermeiden.	
19. Schlagwörter alkalische Wasserelektrolyse, erweiterte Betriebsbedingungen, 3D-Elektroden, Gasblasenmanagement, Degradation	
20. Verlag	21. Preis

¹⁾ Hinweis für Bearbeiter/in: Auf das Förderkennzeichen des BMWK soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) end report
3. title VERBUNDVORHABEN AEL3D – Neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren alkalischen Wasserelektrolyse Teilprojekt: Zellbau und Systemtests	
4. author(s) (family name, first name(s)) Sakkas, Nikolaos Panagiotis; Gillung, Frank; Lenivova, Veronika	5. end of project 31/12/2021
	6. publication date
	7. form of publication end report
8. performing organization(s) (name, address) Brandenburg University of Technology Cottbus-Senftenberg Chair of Power Plant Technology Siemens-Halske-Ring 13 03046 Cottbus GERMANY	9. originator's report no.
	10. reference no. 03ET6063C
	11. no. of pages 145
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. no. of references 118
	14. no. of tables 21
	15. no. of figures 96
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract An electrolytic cell at extended operating conditions (elevated temperatures > 90 °C, elevated pressure > 1 bar) has the advantages of increasing the ionic conductivity of the electrolyte and accelerating the rate of electrochemical reactions at the electrode surfaces. In addition, the reversible cell potential for the separation of hydrogen from the water molecule decreases thermodynamically with increasing temperature. For this reason, advanced alkaline water electrolysis (AWE) for H ₂ generation gained renewed scientific attention at the end of the first decade of 2000. Notable recent studies focused on improving AWE processes have focused on using advanced electrode materials and structures in electrolyzers to reduce overvoltages and thereby reduce overall electrical efficiency. Most large-scale electrolyzers are alkaline and use nickel-based electrodes. In the project, novel 3D electrodes were developed and tested in a test rig at extended operating conditions. The tests of various electrodes and membranes on the test rig at different operating conditions proved the advantage of an improved electrode structure compared to the conventional, perforated plate electrodes. In addition, by increasing the pressure, electrolysis could be performed at higher temperatures without exceeding the boiling point of the electrolyte. This operation under extended operating conditions resulted in a reduction of cell voltage. However, the major challenge in this case is the stability of the materials due to the corrosive nature of the hot alkaline electrolyte. At the same time, the higher temperature is also a major challenge for the separator, as the diaphragms and membranes available on the market have their operating limits at about 100 - 120 °C. Last but not least, a suitable gas bubble management is crucial in the case of complex electrode structures to avoid the opposite effect of an increase in overvoltage due to trapped gas bubbles within the 3D electrode.	
19. keywords alkaline electrolysis, extended operating conditions, 3D electrodes, gas bubble management, degradation	
20. publisher	21. price