

Entwicklungsarbeiten zur alkalischen Wasserelektrolyse beim DLR Stuttgart

Günter Schiller

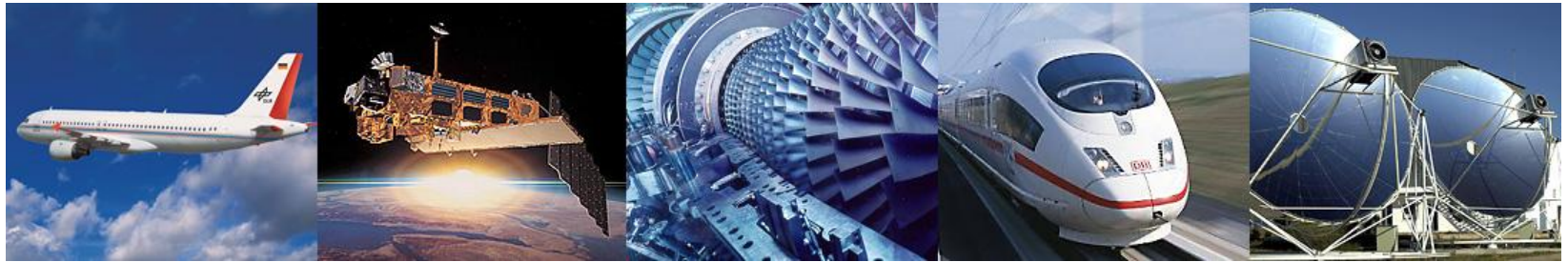
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Institut für Technische Thermodynamik
Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart



Wissen für Morgen



Das DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt



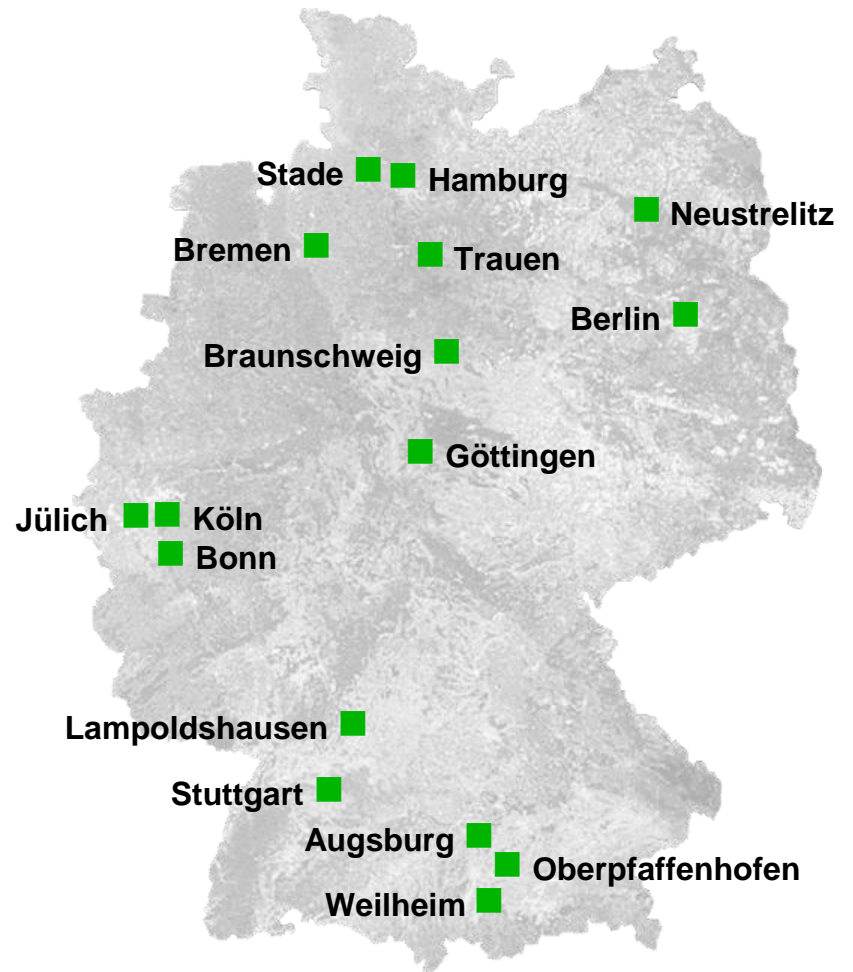
Forschungseinrichtung: Luftfahrt, Raumfahrt, Verkehr, Energie
Raumfahrt-Agentur
Projektträger



Standorte und Personal

Circa 7.000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter arbeiten in 32 Instituten und Einrichtungen in
■ 16 Standorten.

Büros in Brüssel,
Paris und Washington.



DLR Standort Stuttgart

Mitarbeiter: 690

Standortgröße: 25 860 m²

Institute:

- Institut für Bauweisen- und Konstruktion
- Institut für Fahrzeugkonzepte
- Institut für Technische Physik
- Institut für Verbrennungstechnik
- Institut für Technische Thermodynamik



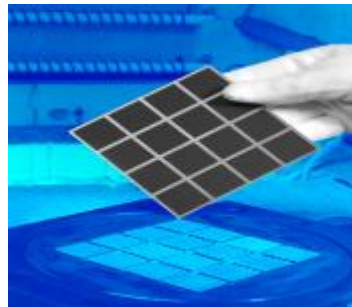
Institutsstruktur

Institut für Technische Thermodynamik
Kommissarischer Institutsleiter Prof. Dr. M. Aigner

**Systemanalyse und
Technikbewertung**
M. Nast/C. Hoyer-Klick



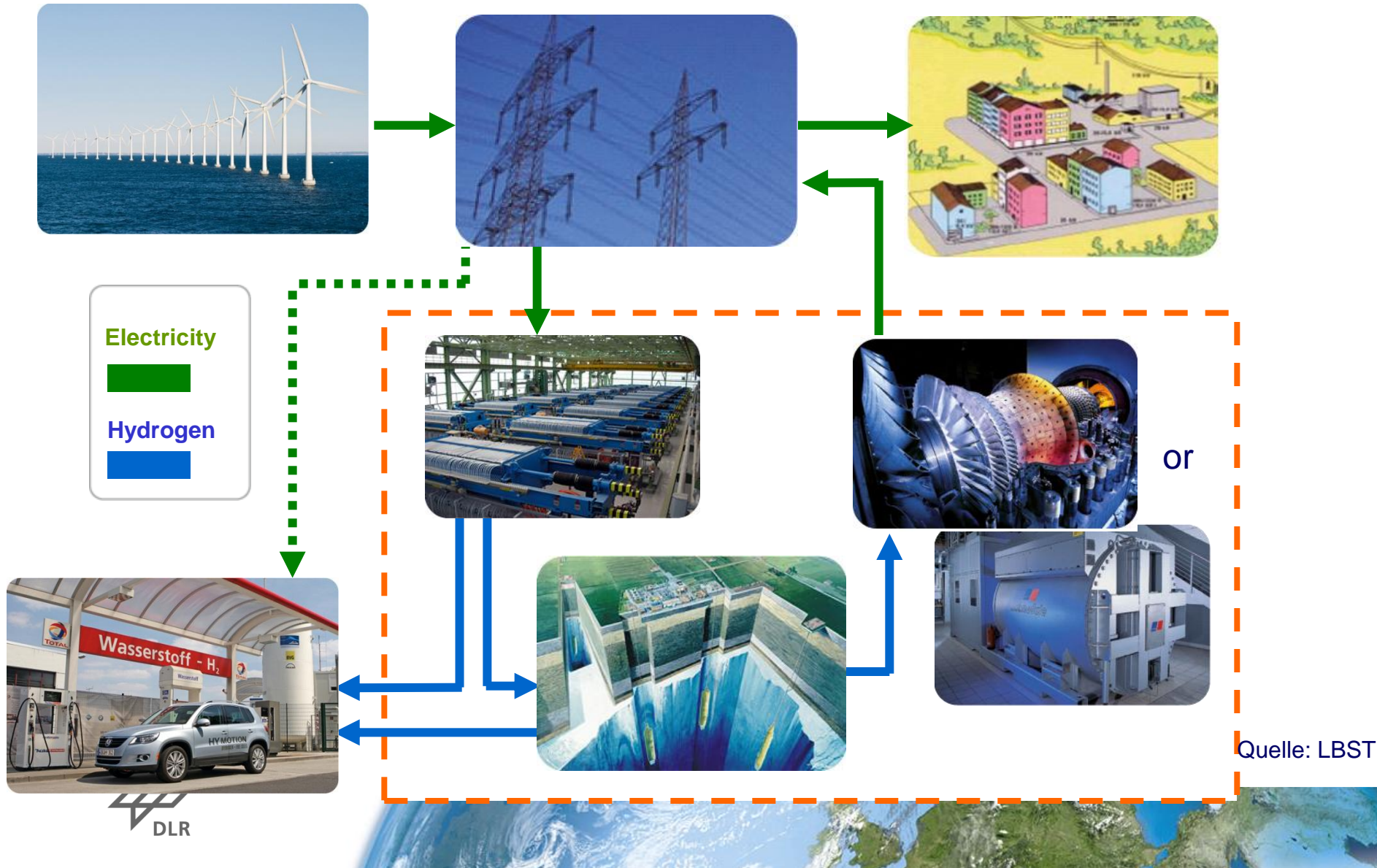
**Elektrochemische
Energietechnik**
Prof. A. Friedrich



**Thermische Prozess-
technik**
Dr. A. Wörner/D. Laing



Wasserstoff als Speicheroption



Herstellverfahren für Wasserstoff

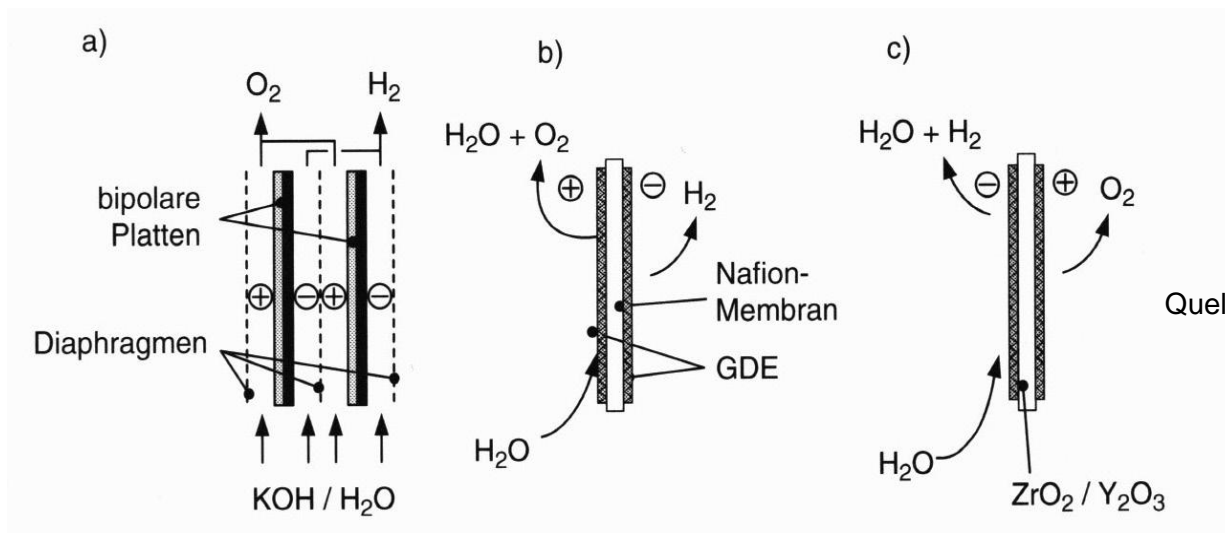
- **Alkalische Wasserelektrolyse**
 - konventionell
 - fortschrittlich
- **Membranelektrolyse**
- **Hochtemperatur-Elektrolyse**
- **Reformierung**
- **Kværner-Prozess**
- **Biomasse**

Herstellung mittels Wasserelektrolyse:

Für einen Normkubikmeter Wasserstoff muss eine Energie von theoretisch $3,54 \text{ kWh}_{\text{el}}$ aufgewendet werden; das entspricht dem Brennwert von Wasserstoff

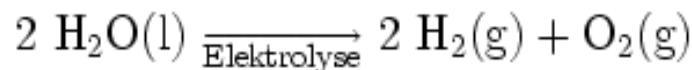


Verschiedene Verfahren zur Wasserelektrolyse



Quelle: V.M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik

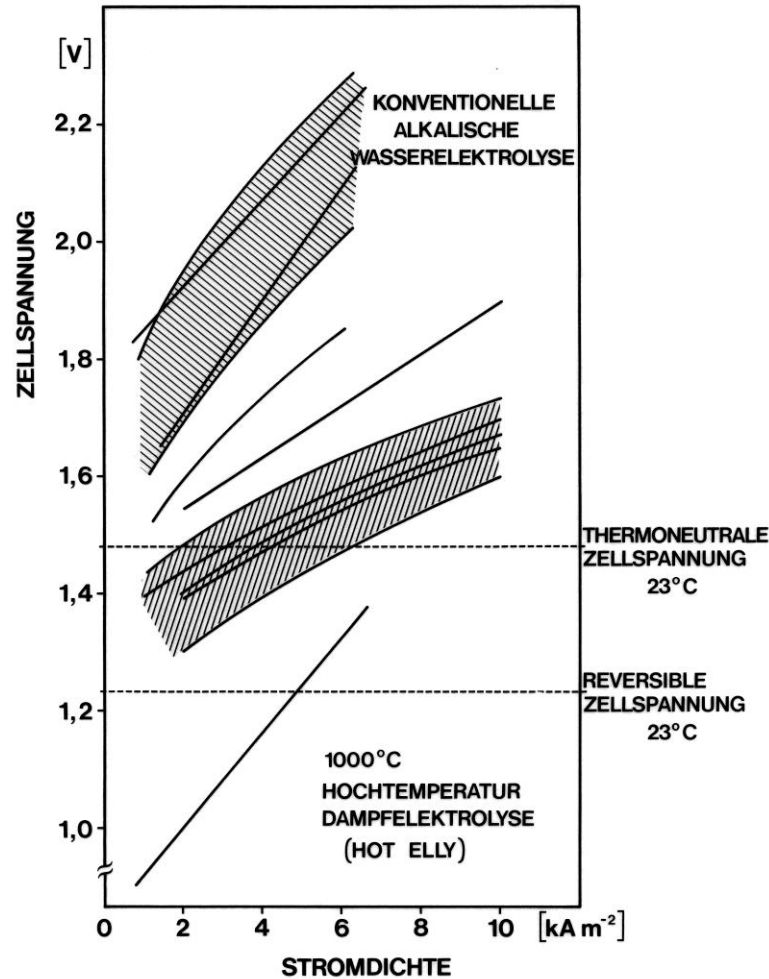
Leitungsmechanismen:



Alkalische Elektrolyse	OH ⁻ -ionenleitender flüssiger Elektrolyt typisch 80 °C
Membranelektrolyse	H ⁺ -ionenleitende Membran bei 100°C (Nafion beständig bis ca. 120°C)
HT-Dampfelektrolyse	O ²⁻ -leitender Festelektrolyt 800 – 900 °C



Vergleich unterschiedlicher Arten der Wasserelektrolyse



Projekt HYSOLAR – Hydrogen from solar energy

Deutsch – Saudi-Arabisches Projekt zur solaren Wasserstofferzeugung

Aufbau von Forschungs- und Demonstrationsanlagen zu:

- Wasserstoffherstellung (350 kW in Riad, 10 kW in Stuttgart)
- Wasserstoffnutzung (Wasserstoff-Verbrennungsmotoren, AFC, PAFC, katalytische Wasserstoffbrenner)
- Gesamtwirkungsgrad: 5,2 %,
Wirkungsgrad PV-Anlage: 8,1 %,
Wirkungsgrad Elektrolyseur: 80,0 %



PV-Elektrolyse-Anlagen des Projektes



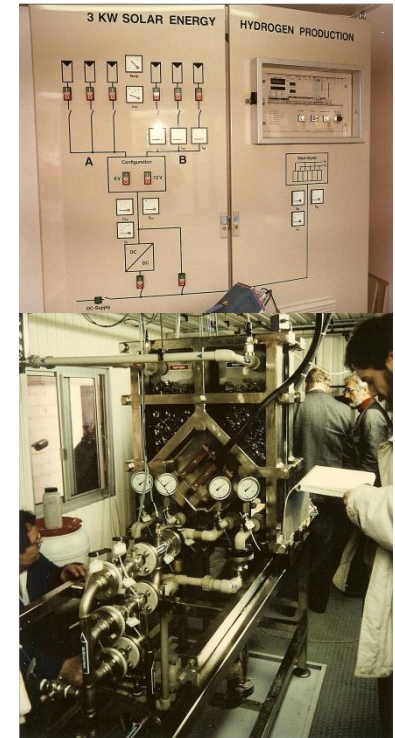
**350/500kW Solar-Wasserstoff
Herstellungs-Demonstrationsanlage**

***Versuchsbetrieb
1993 - 2000***



**10kW Solar-Wasserstoff
Forschungs- und Versuchsanlage**

***Versuchsbetrieb
1987 - 2004***



**3 kW Solar-Wasserstoff
Testanlage**

***Versuchsbetrieb
1989 - 1995***



Elektrolyseanlagen des Projektes

$P = 2 - 350/500\text{kW}$, $p = 1 - 10\text{bar}_{\text{abs}}$, $T = 40 - 95^\circ\text{C}$

(1) Versuchs-/Testsysteme

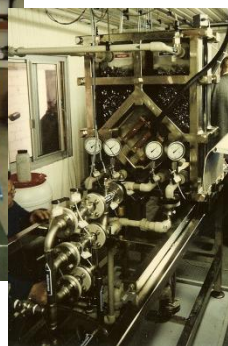


Original-Lieferant
HYDROTECHNIK
3 / 2kW



HT

HT/DLR



HT/
DLR



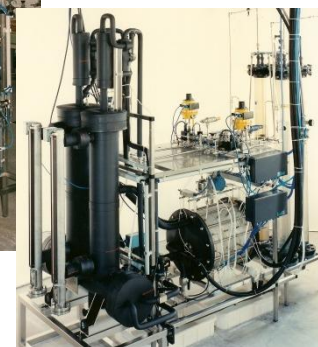
HS



HS/DLR

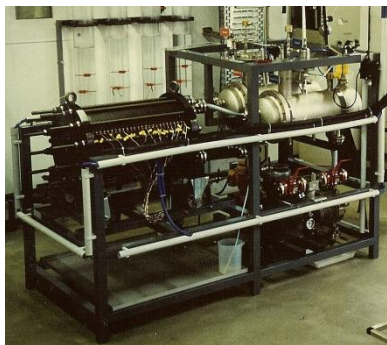


Original-Lieferant
HYDROGEN SYSTEMS /
METKON ALYZER 10kW



MA

MA/DLR



FZJ



FZJ/DLR



FZJ/DLR



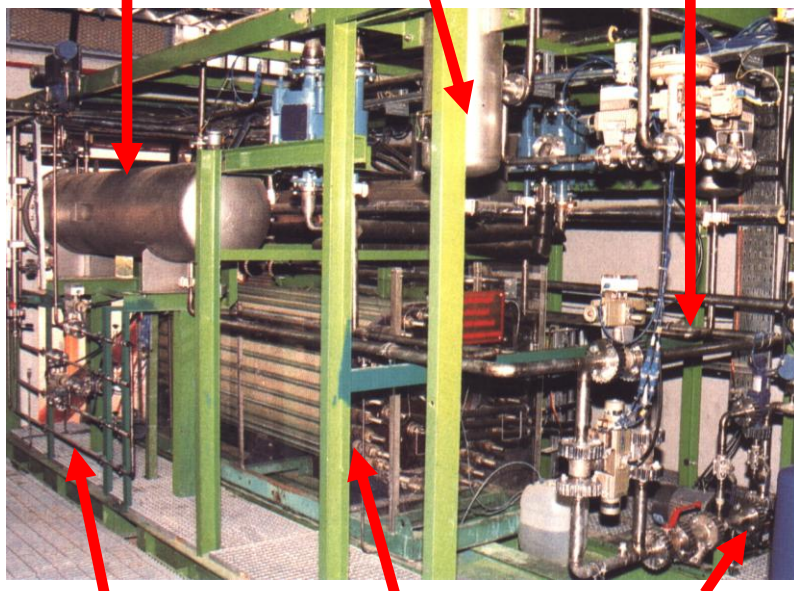
Elektrolyseanlagen des Projektes

P = 2 – 350/500kW, p = 1 -10bar_{abs}, T = 40 – 95°C
(2) Produktionsdemonstration

H₂-Wasser-
Trennung

Wasser-
abscheider

Laugen-
Kreislauf



N₂-Spül-
System

Elektrolyse-
block

Wasser-
Kreislauf

350/500 kW Druckelektrolyseanlage
TÜV-abgenommen, betriebsbereit



5000cm²- Block V.1
nicht abgenommen

5000cm²- Block V.2
nicht abgenommen



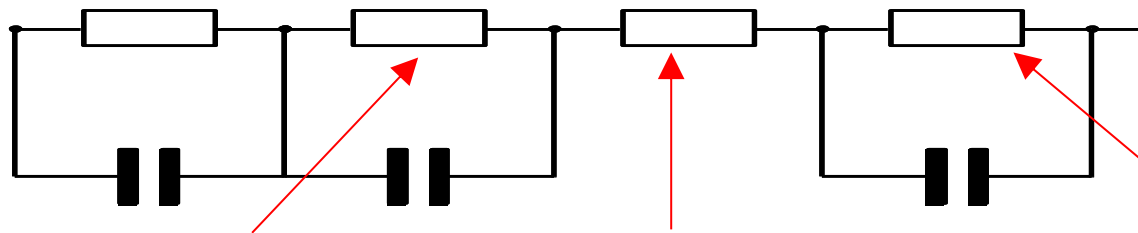
2500cm²- Block V.3
TÜV-abgenommen



Verbesserungspotenziale für Alkalische Elektrolyseure

- Nullabstand (zero gap)
- Elektrokatalysatoren für Anode und Kathode
- Membranen und Diaphragmen mit hoher Leitfähigkeit und geringer Dicke

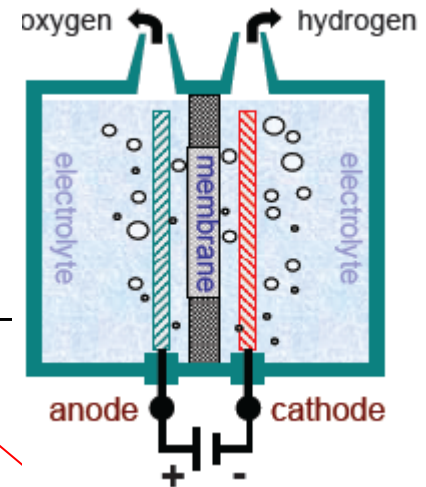
Massentransport Kathode Membran Anode



Verringerung des Charge Transfer-Widerstands für die Sauerstoffentwicklung

Verringerung des Elektrolytwiderstands, der zum IR-Potenzialabfall zwischen den Elektroden beiträgt

Verringerung des Charge Transfer-Widerstands für die Wasserstoffentwicklung



Alkalische Wasserelektrolyse

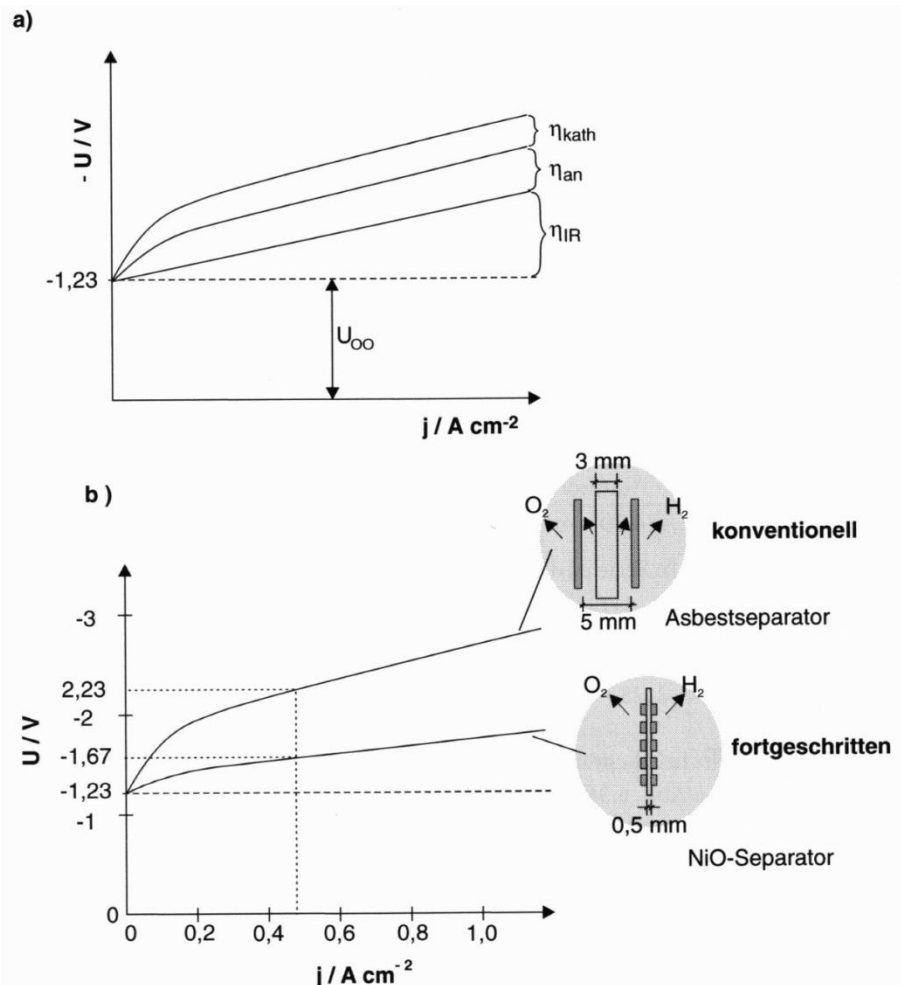
Verluste bei der Wasserelektrolyse

Anode
Kathode
ohmscher Widerstand

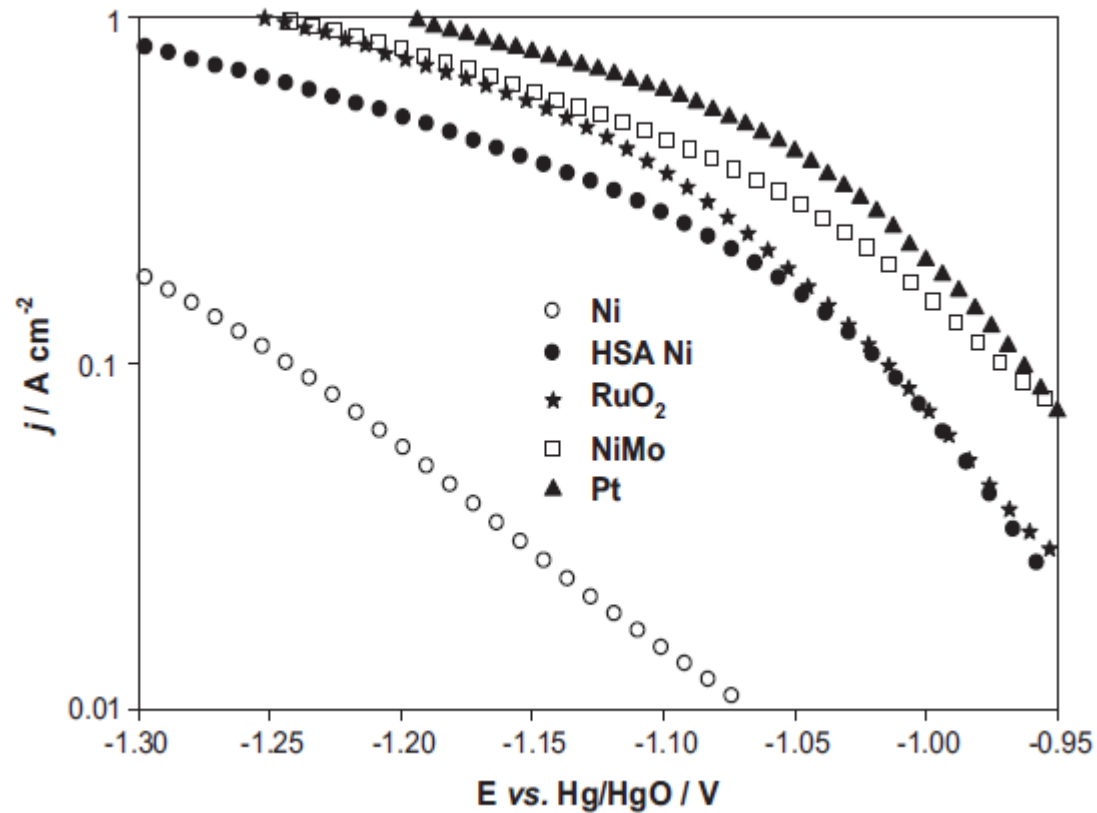
Zellspannungen bei verschied. Bauformen

Konventionell
Zero Gap

Quelle: V.M. Schmidt,
Elektrochemische Verfahrenstechnik



Vergleich verschiedener Katalysatoren für die H₂- Entwicklung



Quelle: Li X., Pletcher D., Int. J. Hydrogen Energy, **36** (2011) 15089

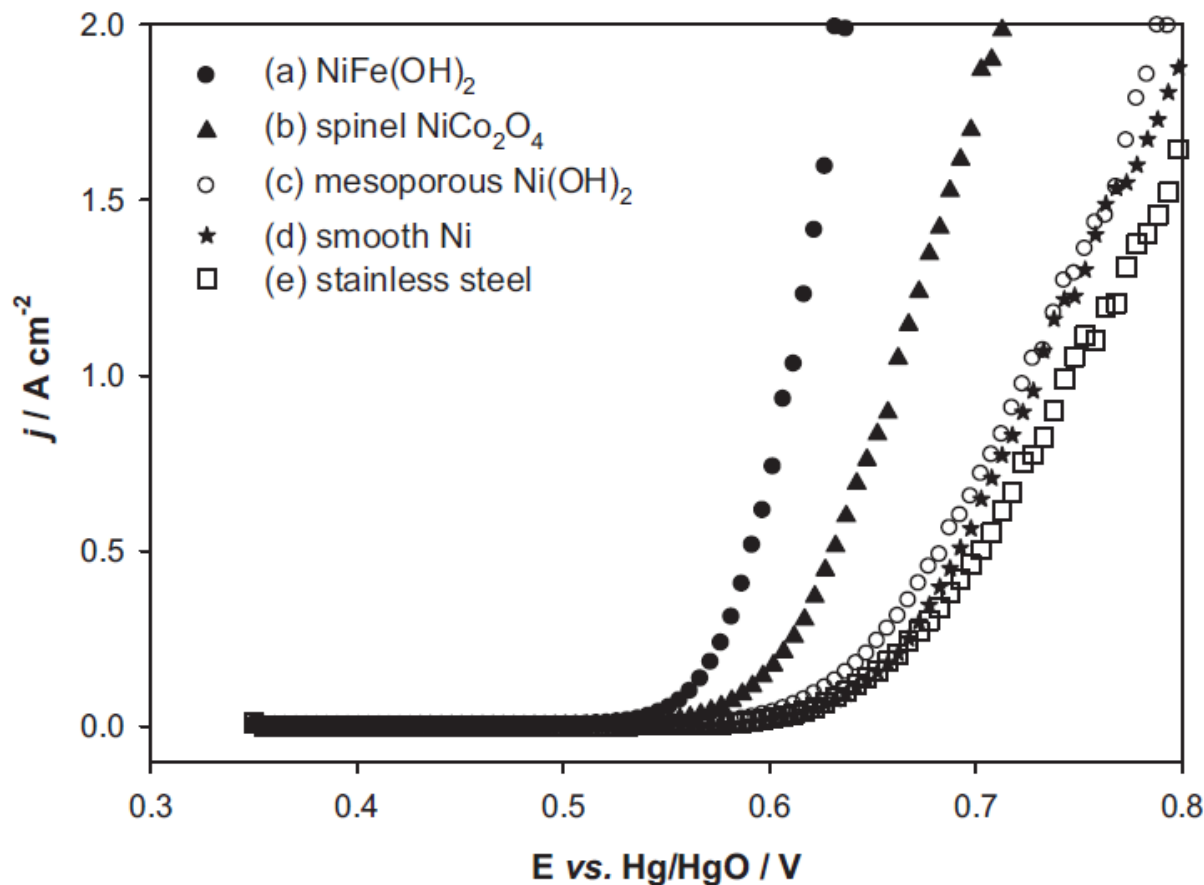


Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklung

Oxide sind stabiler als Edelmetalle

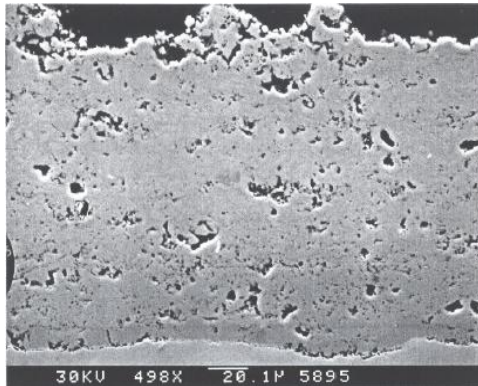
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$
sehr vielversprechend

Quelle: Li X., Pletcher D.,
Int. J. Hydrogen Energy,
36 (2011) 15089

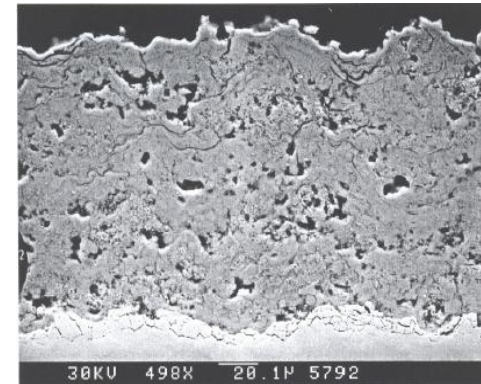


Elektroden mit hoher Oberfläche – Raney Nickel

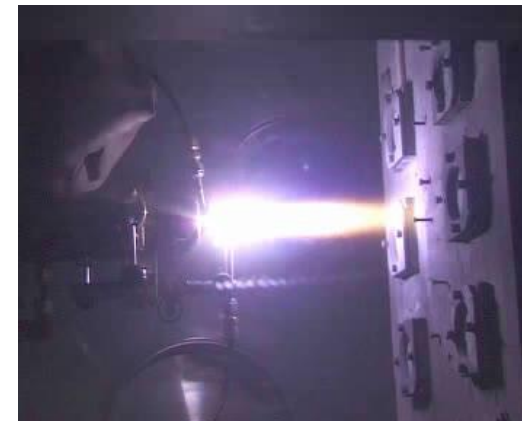
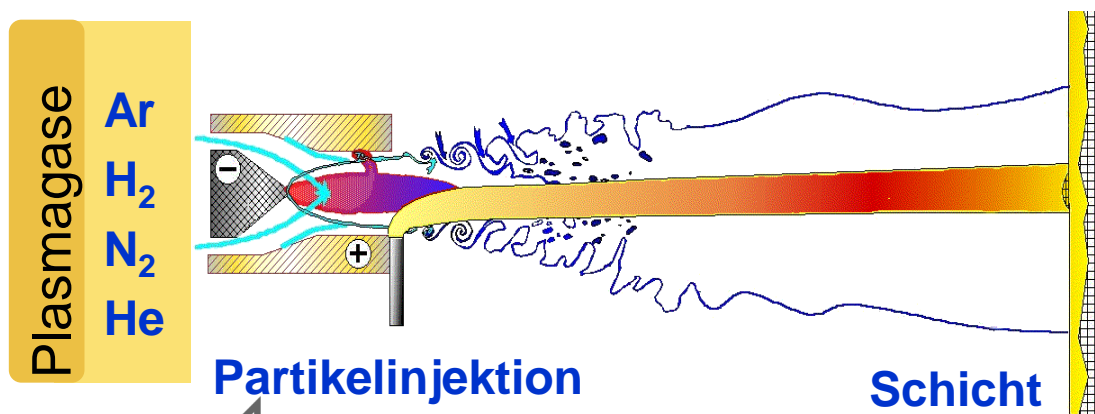
Plasmagespritzte Raney-Nickel-Kathode vor der Aktivierung



Plasmagespritzte Raney-Nickel-Kathode nach der Aktivierung



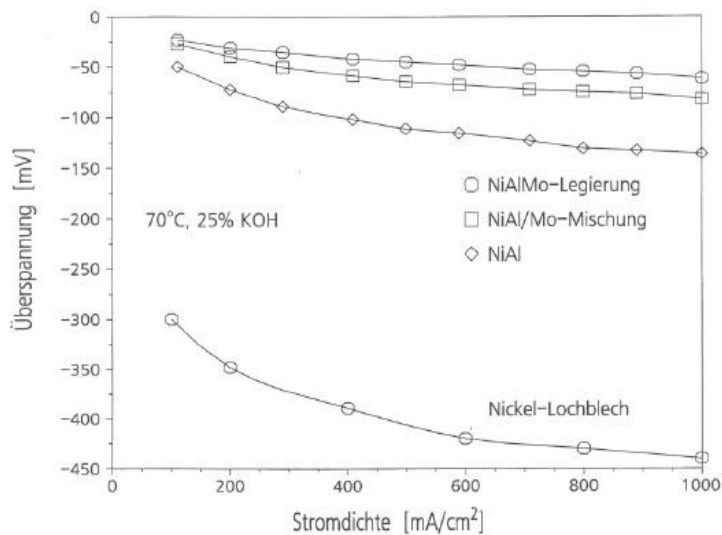
Prinzip des Vakuumplasmaspritzens



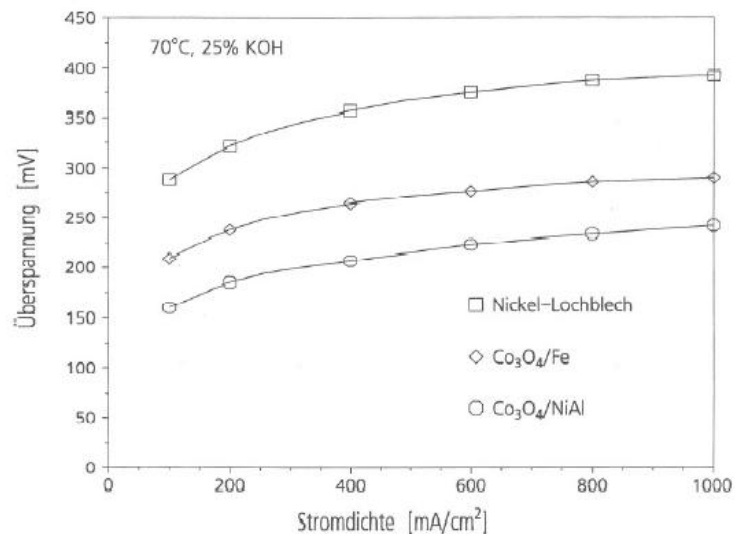
Verminderung der Verluste durch Aktivierung der Elektroden mittels Plasma-Beschichtung

IR-freie Stromdichte/Überspannung-Kennlinien verschiedener VPS-Raney-Nickel-Matrixverbünde im Vergleich zu einer unbeschichteten Ni-Elektrode

Kathode

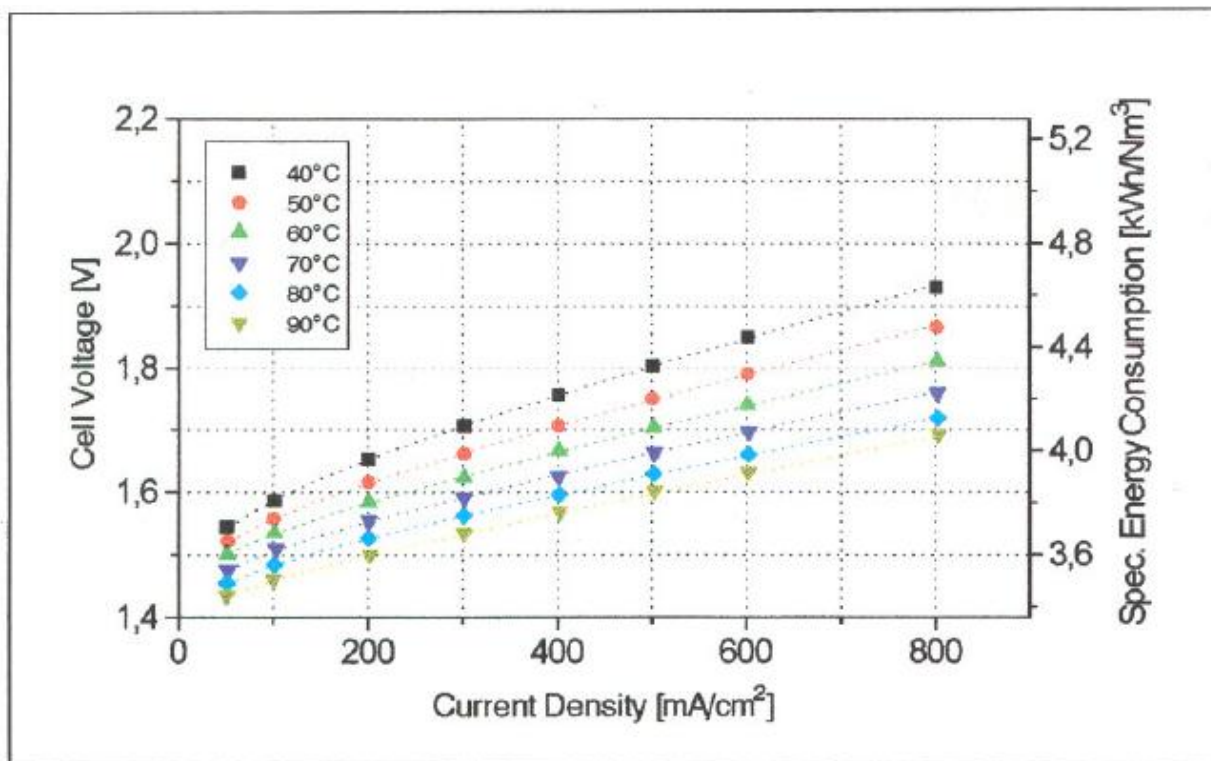


Anode

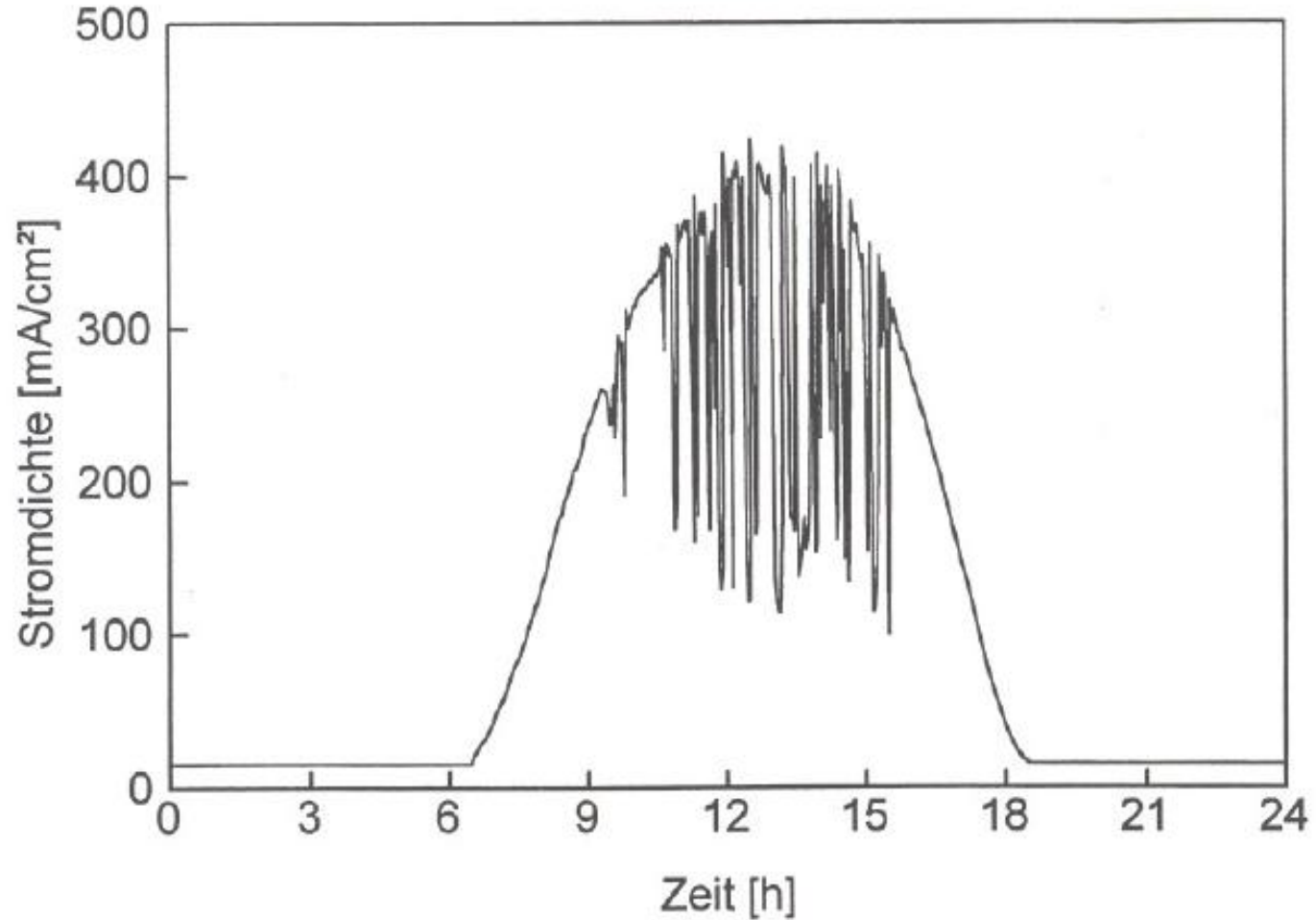


Elektrodenentwicklung (250 cm²)

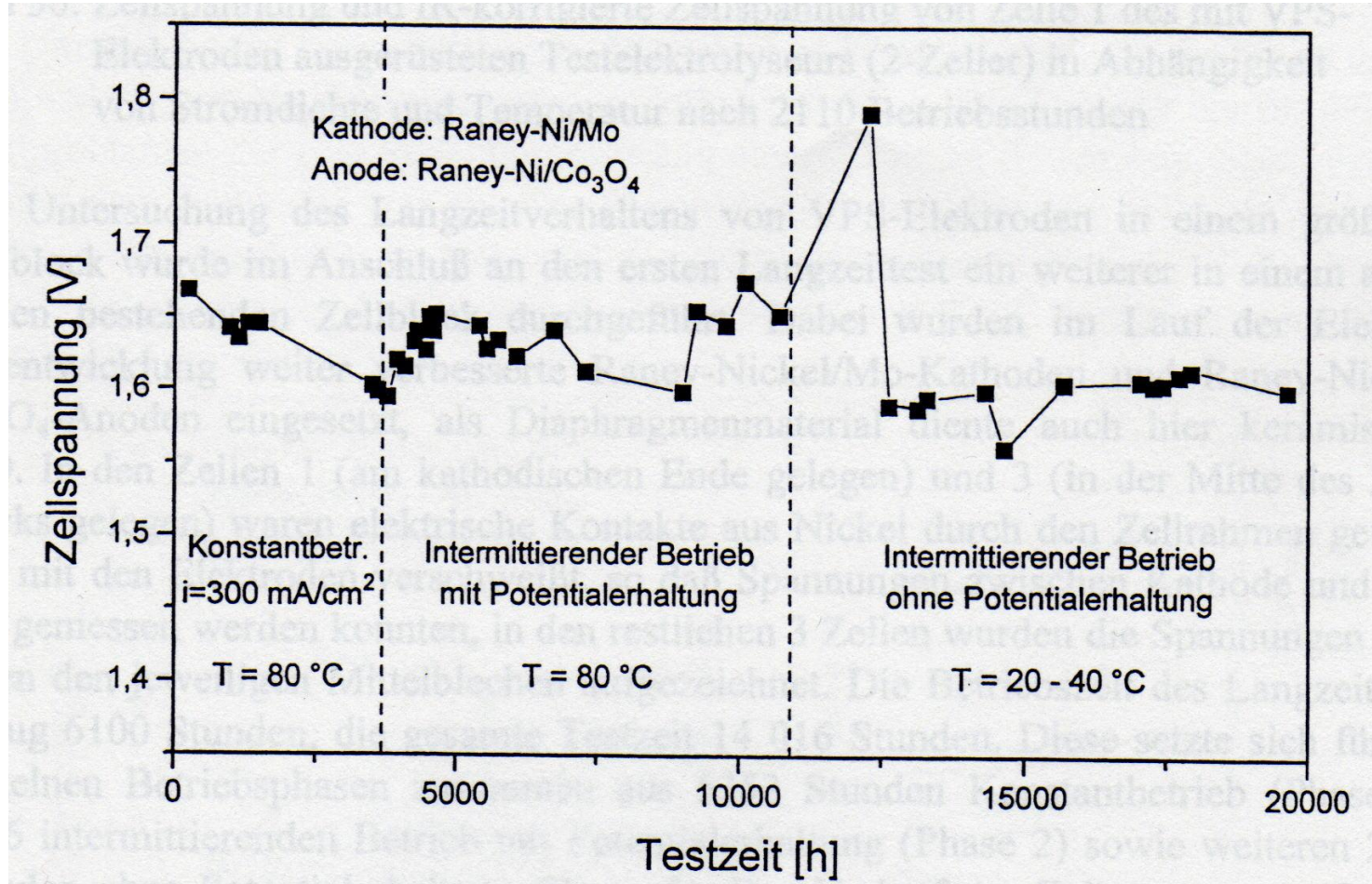
U-i-Kennlinien und spezifischer Energieverbrauch einer Zelle mit VPS-Elektroden und PSU-Diaphragma bei Betriebstemperaturen zwischen 40 und 90°C (aktive Elektrodenfläche: 250 cm², p = 1 bar)



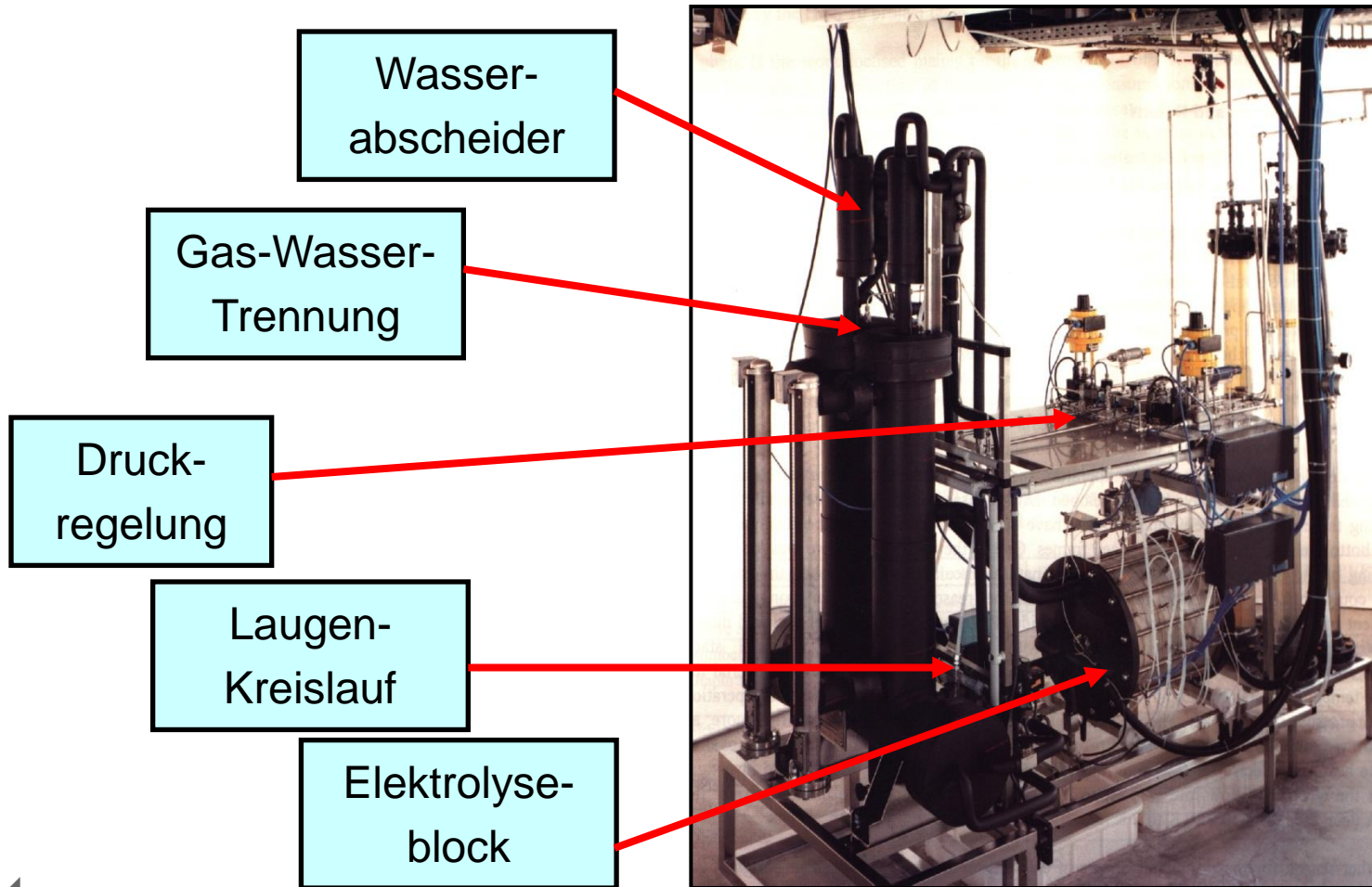
Verwendetes Stromprofil eines Solaren Tages



Langzeittest mit VPS-Elektroden (250 cm²)

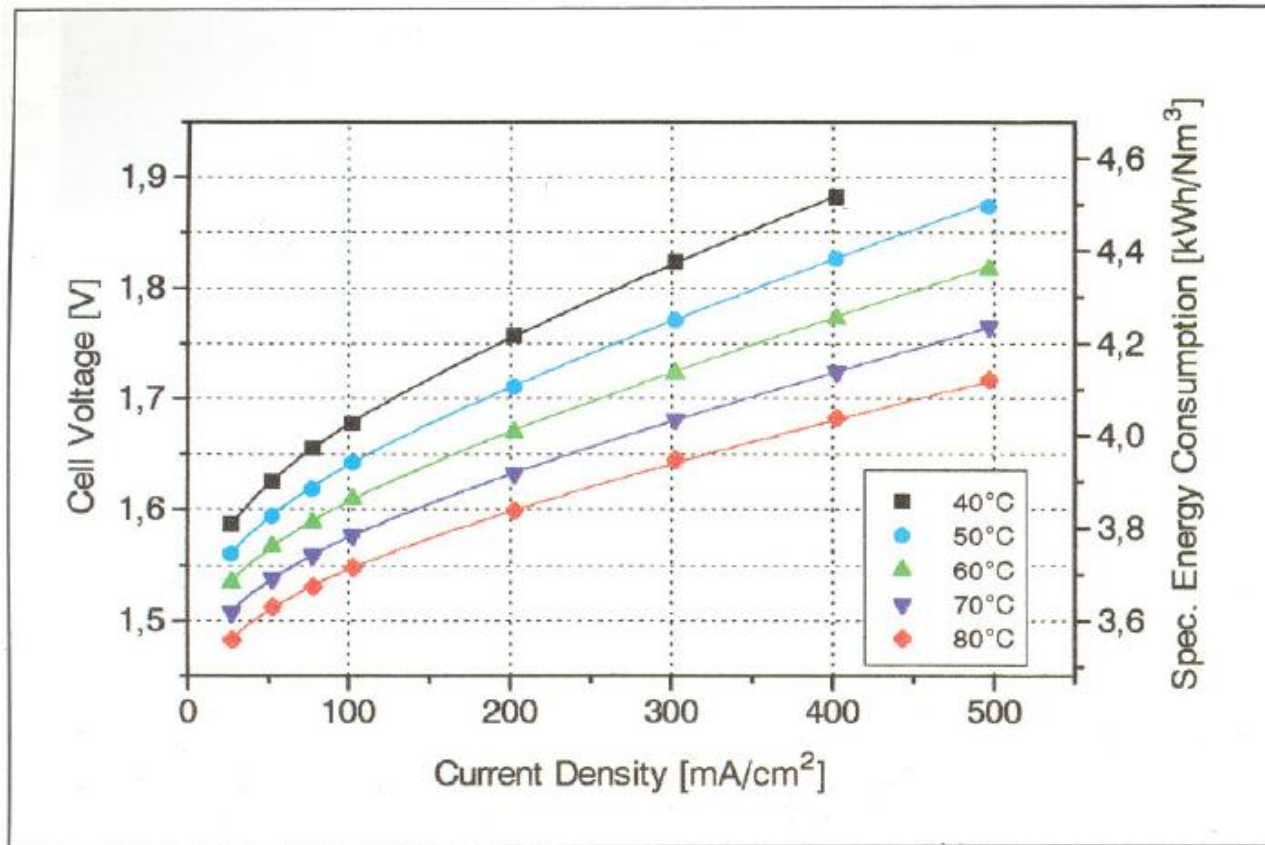


Fortschrittlicher alkalischer 10 kW_e Druck-Elektrolyseur

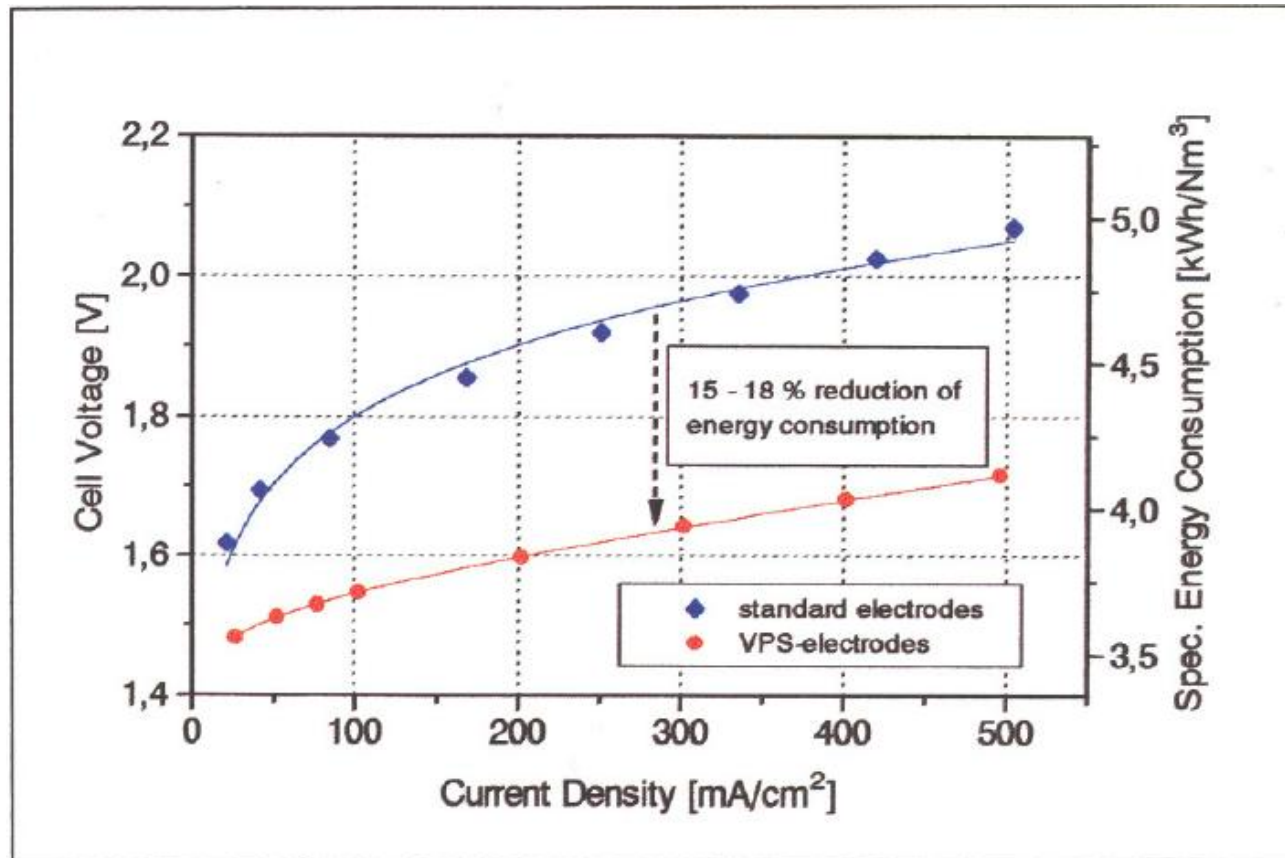


Elektrodenentwicklung (600 cm²)

U-i-Kennlinien und spezifischer Energieverbrauch einer Zelle mit VPS-Elektroden für Betriebstemperaturen zwischen 40 und 80°C (aktive Elektrodenfläche: 600 cm², p = 5 bar)

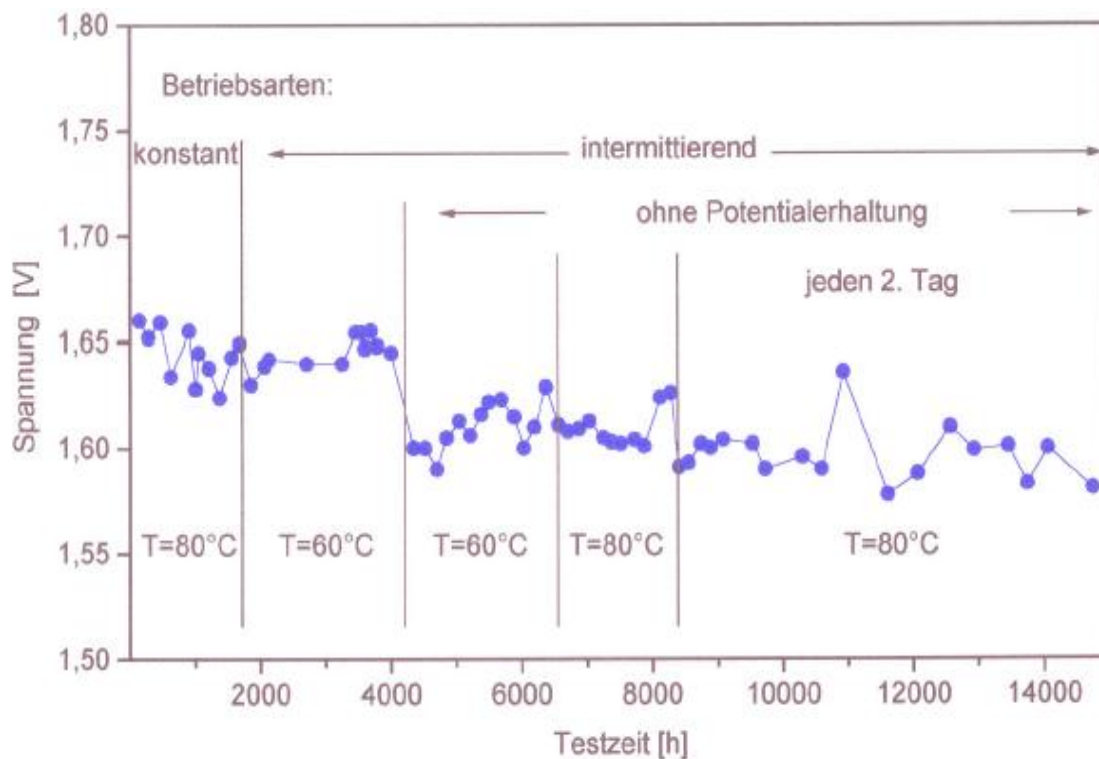


Vergleich Standardelektroden mit aktivierten VPS-Elektroden bei 80 °C Betriebstemperatur

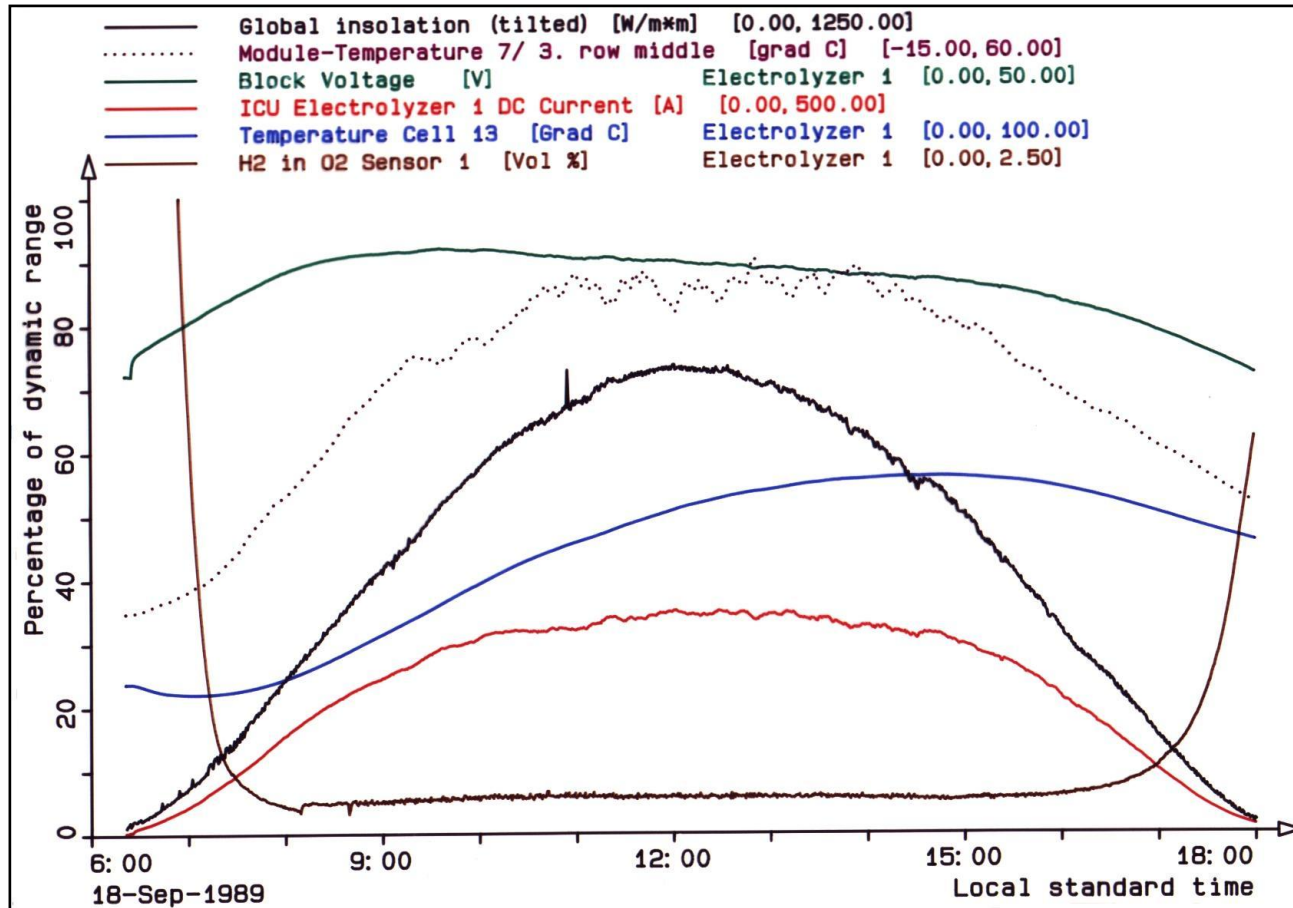


Langzeitmessung eines mit VPS-Elektroden ausgerüsteten 10 kW-Elektrolyseurs

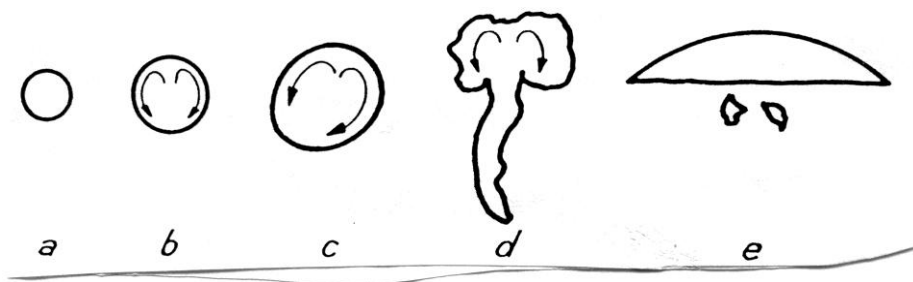
Referenzbedingungen: $i = 300 \text{ mA/cm}^2$, $T = 60/80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 5 \text{ bar}_{\text{abs}}$



Tagesverläufe charakteristischer Daten des 10 kW PV-Elektrolysebetriebs



Aufstiegsgeschwindigkeit von Blasen



- a Kugelblasen
- b Kugelblasen mit innerer Zirkulation
- c Deformierte Blasen
- d,e Pilzblasen

Blasenformen nach Grassmann

$v_{bl} = \text{_____}$ Stokessches Gesetz

$v_{bl} = \text{_____}$ Levich; für $Re < 1$
 $< 0,1 \text{ mm}$

- v_{bl} : Relativgeschwindigkeit der Gasblase
- : Blasenradius
- : Dichte der umgebenden Flüssigkeit
- : Fallbeschleunigung
- : dyn. Zähigkeit der Flüssigkeit

Quelle: V. Kienzlen, Potentialverteilung an gasentwickelnden Elektroden, Dissertation Universität Stuttgart, 1992



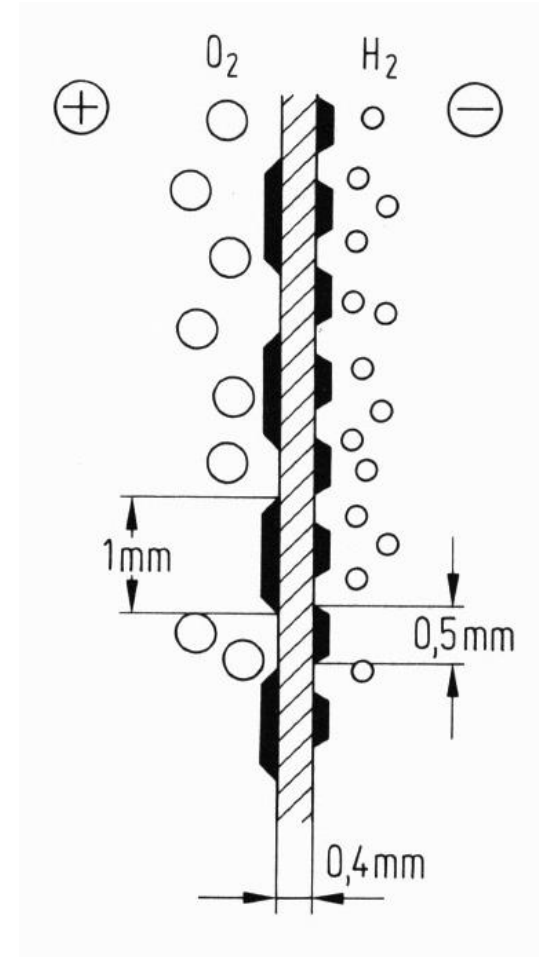
Fortschrittliche Elektrolyse

Geometrische Anordnung, die Verluste vermeidet:

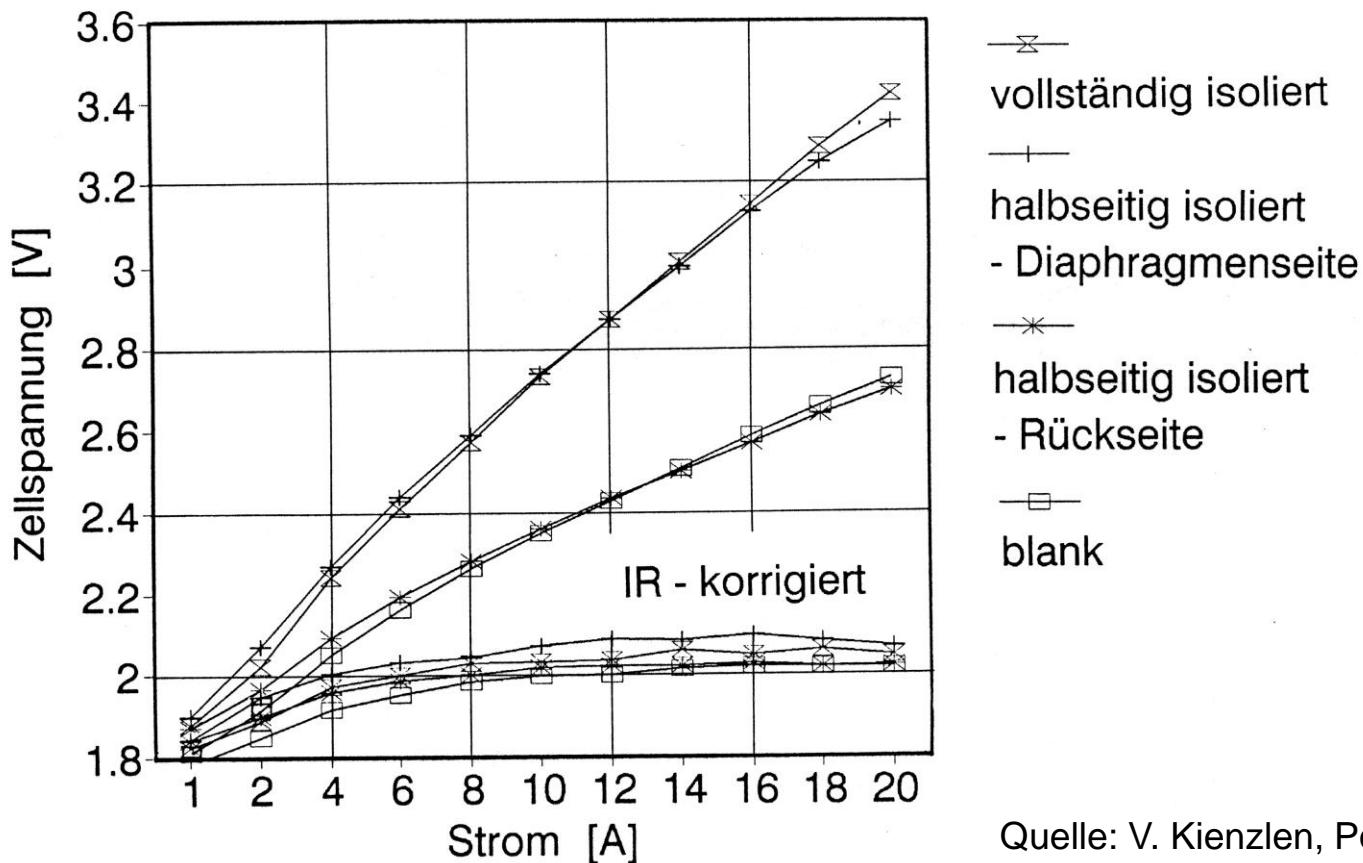
- z.B. direkter Kontakt der Elektroden auf einem Diaphragma („Zero-Gap“)

Für die Regenerativen Energien:

- Elektroden die so stabil sind, dass eine aufwendige Betriebsführung bei der Nutzung der Regenerativen Energien nicht notwendig ist



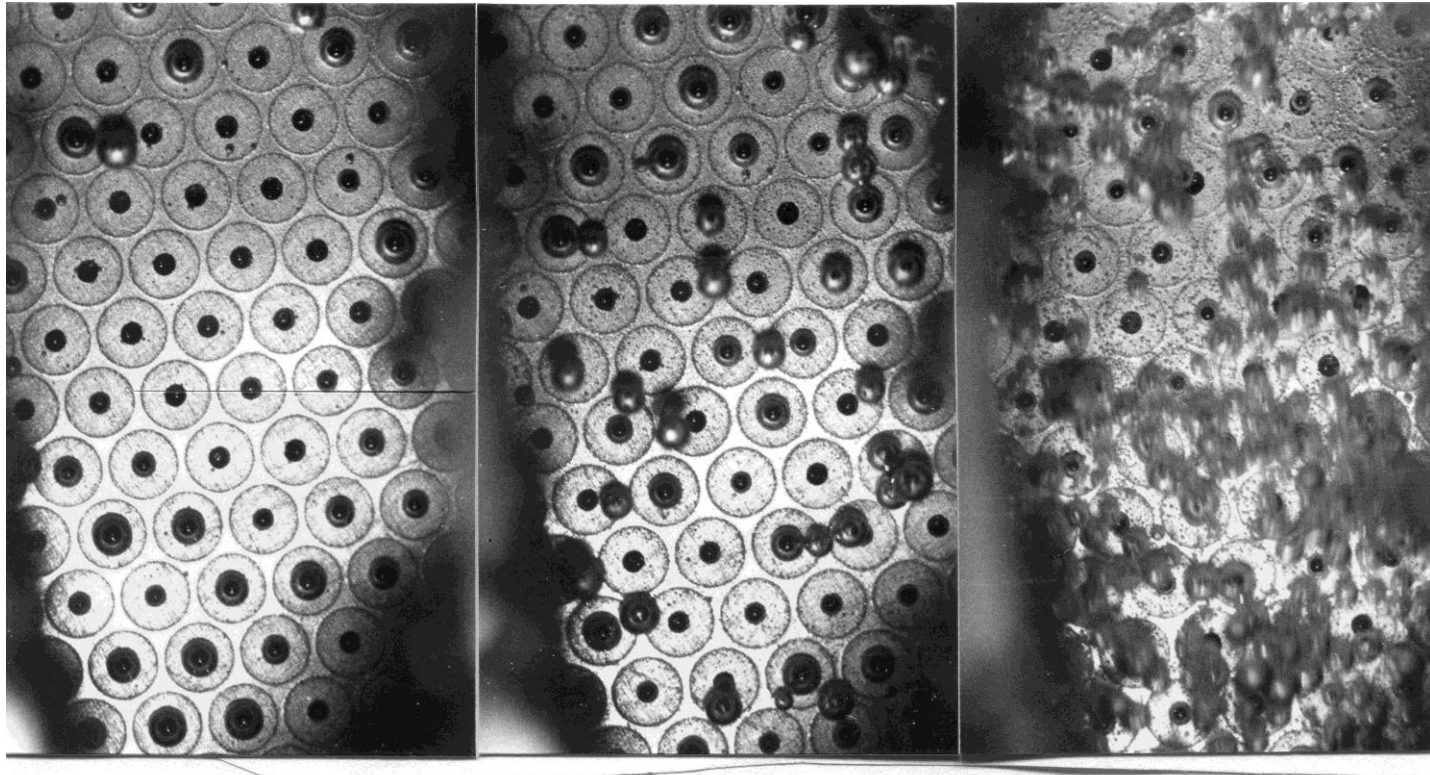
Vergleich von Kennlinien von blankem und teilisoliertem Lochblech



Quelle: V. Kienzlen, Potentialverteilung an gasentwickelnden Elektroden, Dissertation Universität Stuttgart, 1992



Gasentwicklung an Lochblechelektroden



$\Delta t = 0.2 \text{ s}$

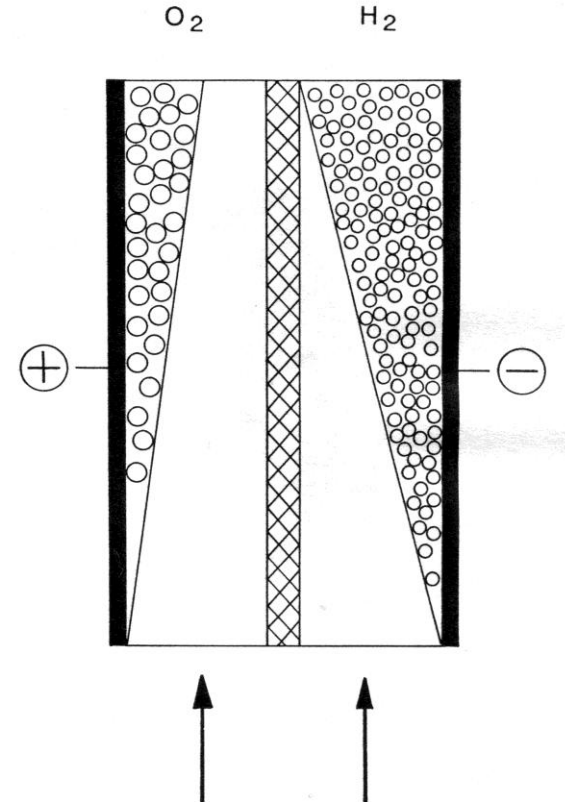
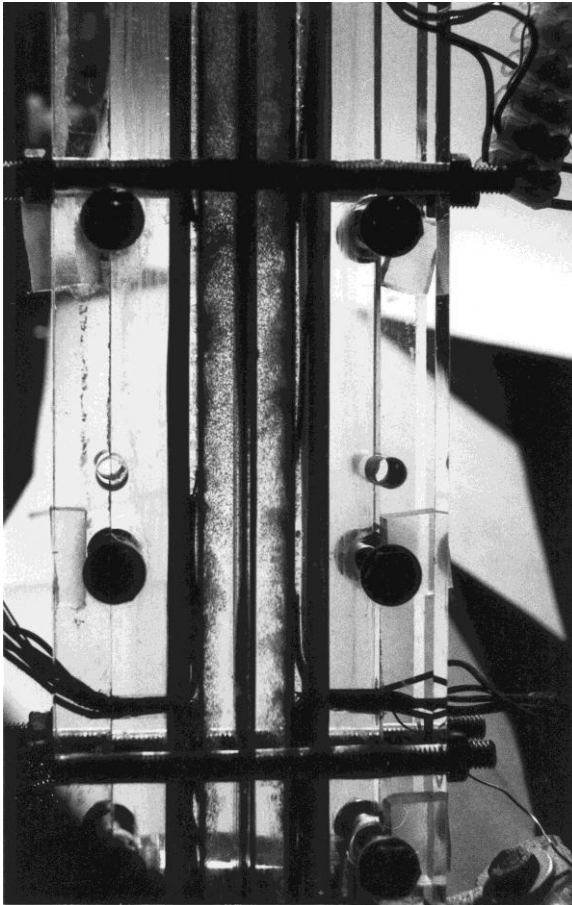
$\Delta t = 0.4 \text{ s}$

$\Delta t = 0.6 \text{ s}$

Blick auf Elektrodenrückseite : $i = 200 \text{ mA/cm}^2$, Lochdurchmesser: $300 \text{ }\mu\text{m}$



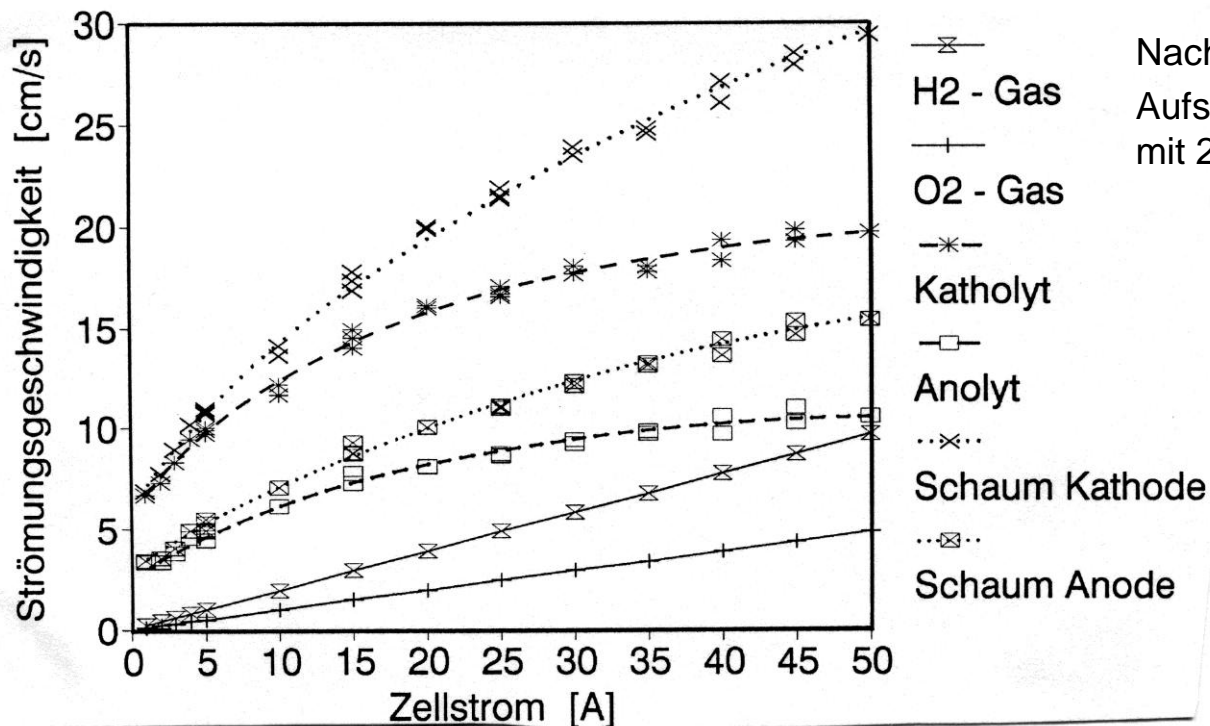
Blasenentwicklung an Streifenzelle



Quelle: V. Kienzlen, Potentialverteilung
an gasentwickelnden Elektroden,
Dissertation Universität Stuttgart, 1992



Strömungsgeschwindigkeit von Gas, Elektrolyt und Zweiphasengemisch in Abhängigkeit von Zellstrom



Quelle: V. Kienzlen, Potentialverteilung an gasentwickelnden Elektroden, Dissertation Universität Stuttgart, 1992



Zusammenfassung: Potenzialverteilung an gasentwickelnden Elektroden (Dissertation V. Kienzlen)

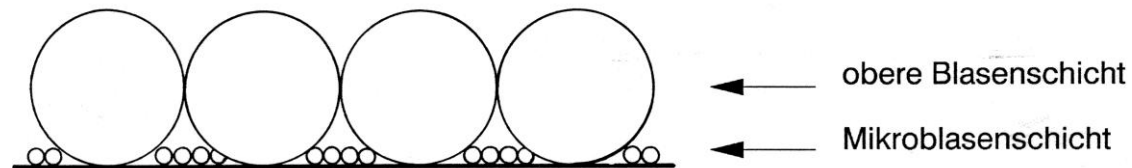
- Lochblechelektrode mit Nullabstandsanordnung:
Blasenbildung ausschließlich an der dem Diaphragma zugewandten Seite;
für Abtransport der Gasblasen: minimaler Lochblechdurchmesser muss mindestens die Größe des Abreißdurchmessers der produzierten Blasen haben ($\sim 300 \mu\text{m}$).
- Bei Versuchen an Streifenelektrolysezelle wurde festgestellt:
Bei Naturkonvektion treten bereits Strömungsgeschwindigkeiten von ca. $0,3 \text{ m/s}$ auf der H_2 -Seite auf, auf der O_2 -Seite sind diese nur halb so groß.
Eine Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit auf Werte, die in technischen Elektrolyseuren auch auftreten, hat eine starke Asymmetrie der Potenzialverteilung zur Folge.
- Betrachtet man eine Zelle mit einem Abstand von einigen mm zwischen Elektrode und Diaphragma, wirken die mit der Höhe akkumulierenden Blasen auf die Stromdichte zurück: ein Zweiphasengemisch mit einem hohen Blasenanteil hat einen hohen Widerstand und bewirkt damit eine Verlagerung des Stromflusses in den unteren Teil der Zelle.



Bildung einer Mikrobblasenschicht bei der Blasenbedeckung einer Elektrode

Zwei unterschiedliche Schichten (nach Modell von Dinkelacker):

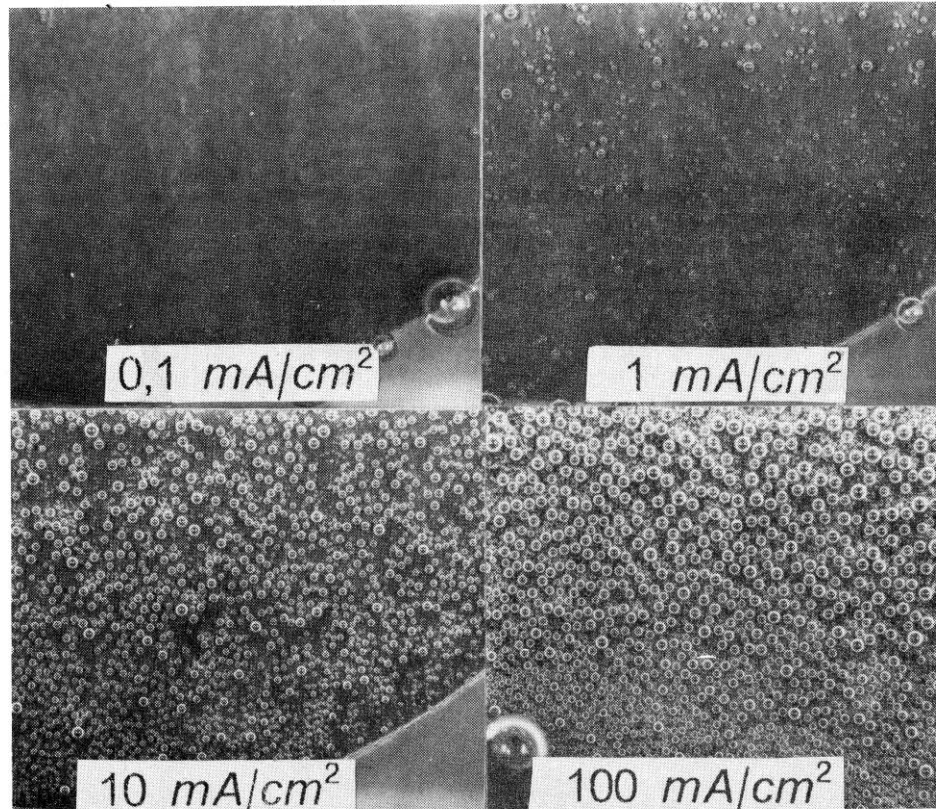
- Obere Blasenschicht mit Radius von etwa $r_{bl} = 100 \mu\text{m}$
- Mikrobblasenschicht an der Oberfläche mit Radius von etwa $r_{bl} = 5 \mu\text{m}$



Quelle: M. Dinkelacker, Zur Gasentwicklung und Blasenbildung an Elektroden, Dissertation Universität Stuttgart 1989



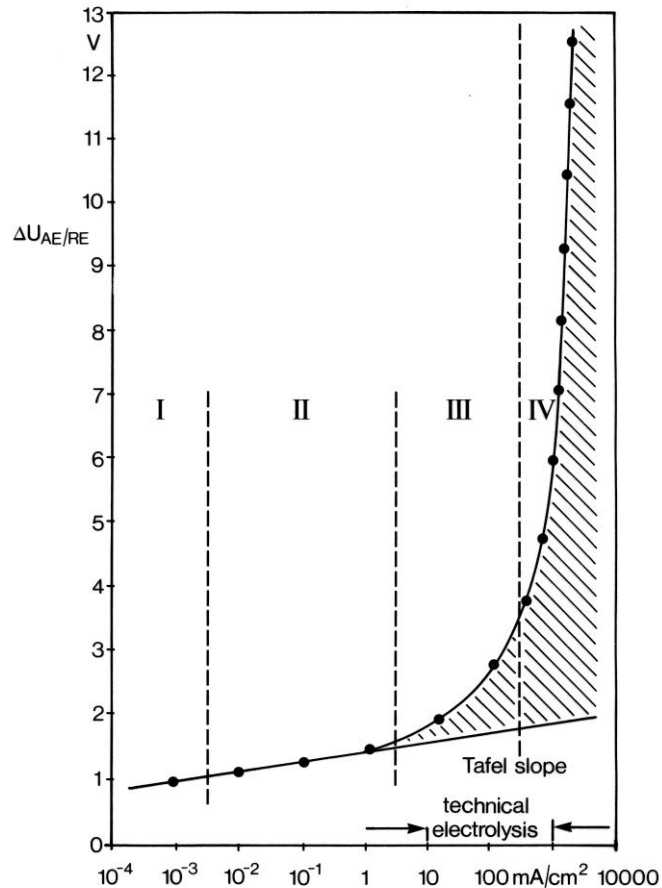
Blasenbelegung an einer Nickelelektrode bei verschiedenen Stromdichten



Quelle: M. Dinkelacker, Zur Gasentwicklung und Blasenbildung an Elektroden, Dissertation Universität Stuttgart 1989



Stromdichte-Potenzial-Kennlinie an Ni-Elektrode in weitem Stromdichtebereich



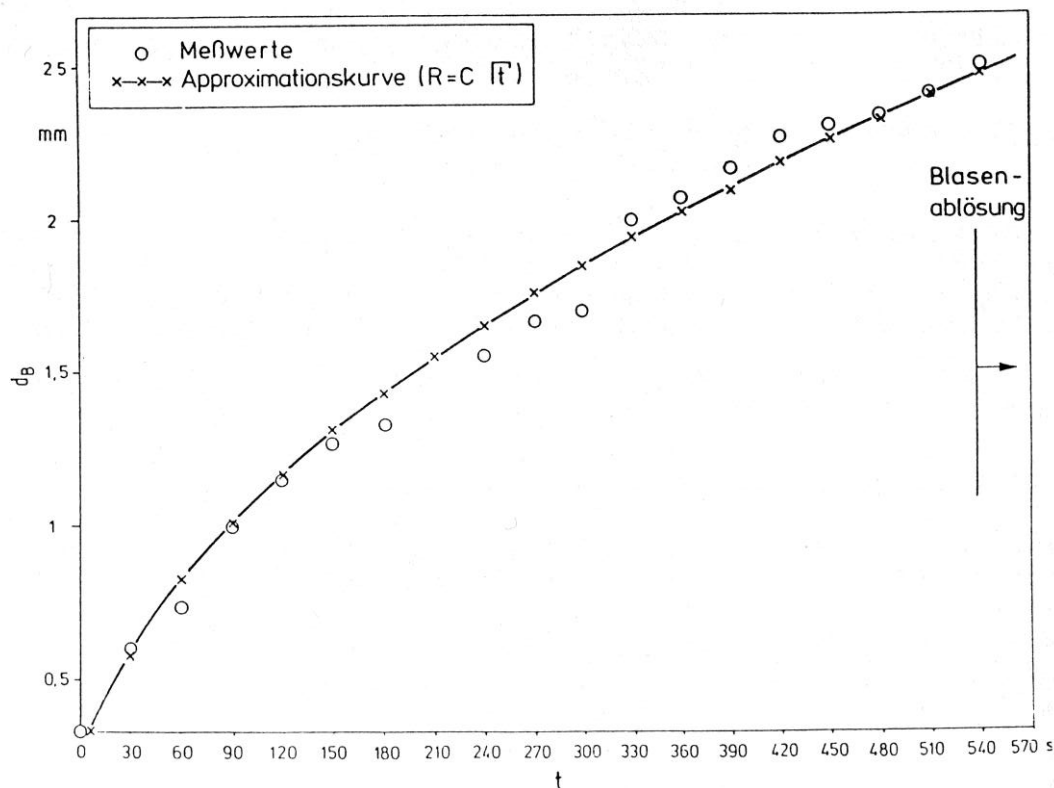
- I reine Diffusion, keine Blasenbildung
- II Einzelblasenbildung
- III große Blasendichte mit Koaleszenz
- IV sichtbar vollständige Blasenbedeckung der Elektrode

Ni-Elektrode, 5 M KOH, T=293 K, H₂-Entwicklung

Quelle: M. Dinkelacker, Zur Gasentwicklung und Blasenbildung an Elektroden, Dissertation Universität Stuttgart 1989



Zeitlicher Verlauf der H₂-Blasenentwicklung bei konstanter Stromdichte



Betriebsbedingungen:

Ni-Elektrode, $\phi = 0,5$ mm

$i = 1,5$ mA/cm²

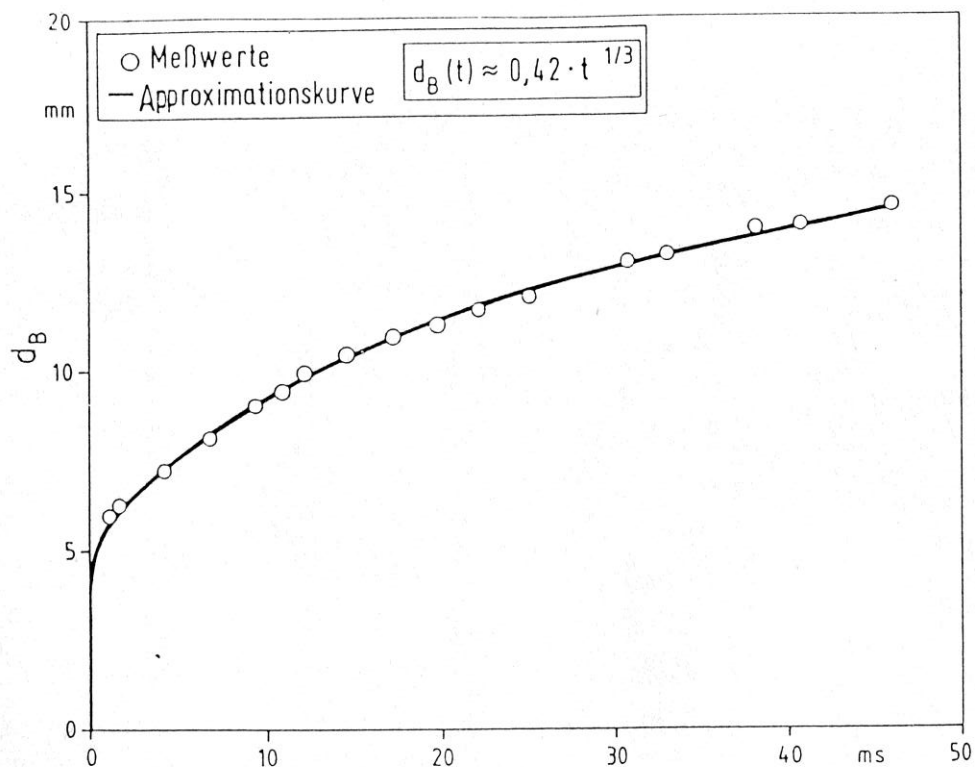
$P = 0,75$ bar

$T = 284$ K

Quelle: M. Dinkelacker, Zur Gasentwicklung und Blasenbildung an Elektroden, Dissertation Universität Stuttgart 1989



Zeitlicher Verlauf der H₂-Blasenentwicklung bei konstanter Stromdichte



Betriebsbedingungen:

Feine Ni-Nadelelektrode

$i = 10^5 \text{ mA/cm}^2$

$p = 1 \text{ bar}$

$T = 293 \text{ K}$

Quelle: M. Dinkelacker, Zur Gasentwicklung und Blasenbildung an Elektroden, Dissertation Universität Stuttgart 1989



Zusammenfassung: Gasentwicklung und Blasenbildung an Elektroden (Dissertation M. Dinkelacker)

Weiter Stromdichtebereich von 10^{-4} bis 10^5 mA/cm², Untersuchung mit optischem Messsystem:

- Kleine Stromdichten < 1 mA/cm²: Diffusion und Einzelblasenbildung; metastabil
Blasenwachstum: $r \sim t^{1/2}$, vergleichbar mit thermischem Sieden
- Sehr hohe Stromdichten: experimentell nur mit Mikroelektroden erreichbar;
 $> 10^4$ mA/cm²: gesamtes Produktgas wird in Blasen überführt;
Blasenwachstum: $r \sim t^{1/3}$; Blasenausbeute = 1;
Wärmestromdichten von 1 bis 2 MW/m²
- Technische Stromdichte: Blasenwachstum: $r \sim t^n$ mit $1/3 < n < 1/2$;
 1 mA/cm² $< i < 10^3$ mA/cm² hohe sichtbare Blasenbelegung; minimaler ohmscher Widerstand in Nullabstandszellen durch Blasenbelegung bei RT und 1 bar: 0.1-0.5 Ωcm²;
inhomogene Stromdichteverteilung bei dichter Blasenbelegung infolge elektr. Feldverzerrung

