

Dr. Karsten Lange | KS Gleitlager GmbH
Regine Reißner | Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

Schlussbericht 2026

Zuwendungsempfänger:

DLR Stuttgart
Institut für Technische Thermodynamik
Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart

Förderkennzeichen:

03EI3068B

Vorhabensbezeichnung:

E²ngel

Edelmetallfreie Elektroden für die nächste Generation der Alkalischen Elektrolyse

Teilprojekt DLR Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt

Elektrodenbeschichtung mit Plasmaspritzen und elektrochemische Charakterisierung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Laufzeit des Vorhabens:

01.01.2023 – 31.12.2025

Datum: 17.07.2026

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

1 Aufgabenstellung, Planung und Ablauf

Ziel des BMW-geförderten Verbundprojekts E²ngel war die Entwicklung und Skalierung edelmetallfreier Elektroden (Anode und Kathode) für die alkalische Wasserelektrolyse der nächsten Generation. Diese Elektroden sollten trotz Verzicht auf teure Edelmetall-Katalysatoren eine vergleichbare Leistungsfähigkeit erzielen wie heutige Systeme und in einem 60 kW-Demonstrations-Elektrolyseur (25 Zellen à ~1055 cm²) unter realistischen Bedingungen getestet werden. Hierbei standen insbesondere folgende technische Oberziele im Mittelpunkt:

- Hohe Leistungsdichte: =1,80 V Zellspannung @ 1,2 A/cm²; =1,62 V @ 0,5 A/cm² (jeweils 70 °C, 30% KOH). Entspr. Überspannungen: HER (Kathode) = -75 mV @ 0,5 A/cm², OER (Anode) = 220 mV @ 0,5 A/cm².
- Lange Lebensdauer: Mindestens 3000 Betriebsstunden stabiler Dauerbetrieb im Labortest (Ziel: <10% Anstieg der Überspannung).
- Skalierung & Praxistauglichkeit: Übertragbarkeit der Elektroden-Herstellung auf großformatige Substrate (~5600 cm²) und Aufbau eines 25-Zellen-Stacks (60 kW Klasse) mit diesen Elektroden zum Nachweis der industriellen Anwendbarkeit.

Das Vorhaben adressierte damit einen wichtigen Schritt zur Kostensenkung der Wasserstoffherzeugung: Der Verzicht auf Platin- oder Iridium-Katalysatoren soll die Stackkosten und Importabhängigkeiten reduzieren, ohne die Effizienz oder Lebensdauer zu verschlechtern.

Voraussetzungen

Der Fokus des **DLR** im Projekt lag auf der Fertigungstechnologie Plasmaspritzen und auf den Charakterisierungsmethoden zur elektrochemischen Charakterisierung von Elektroden bis hin zur praxisnahen Einzelzelle. Das DLR hat langjährige Erfahrung in der Plasmabeschichtung, der Herstellung von plasmabeschichteten Elektroden für die alkalische Wasserelektrolyse sowie der elektrochemischen und physikalischen Charakterisierung von Elektroden.

Der Schwerpunkt von **KSG** lag bei der Herstellung von Katalysatoren, der Elektrodenbeschichtung, der Entwicklung von integrierbaren Elektrodenpaketen und der Skalierung der Elektrodenherstellung auf industrielle Maßstäbe. KSG hat in der Vergangenheit Elektroden für alkalische Elektrolyse mit Sintertechnologie beschichtet und besitzt Kompetenzen in der Pulverherstellung, Sinterbeschichtung und Plasmabeschichtung im industriellen Maßstab.

McPhy fokussierte sich auf die Integration der neu entwickelten Elektroden in industriellen Druckelektrolyseuren. Konkret umfasste dies die Optimierung von Kontaktierung und Zellaufbau sowie den Bau und Betrieb eines 60 kW-Stacks unter feldnahen Bedingungen.

Das Projekt startete am 12.01.2023 mit einem gemeinsamen Kickoff bei KSG. Als Konsortium wirkten zusammen: KSG (Konsortialführer, Expertise in Pulvermetallurgie & Beschichtung), DLR (F&E-Partner für elektrochemische Tests und Plasmaspritztechnik) und McPhy Energy Deutschland (Anlagenbauer, Endanwender-Perspektive). Eine Kooperationsvereinbarung wurde bis 31.01.2023 von allen Partnern unterzeichnet. Effiziente Zusammenarbeit wurde durch vierwöchentliche Leitungstelefonate, offene Team-Meetings und eine gemeinsame SharePoint-Datenablage sichergestellt.

Die äußeren Rahmenbedingungen waren zunächst günstig: Alle Partner verfügten über einschlägiges Know-how und Infrastruktur (Labor- und Technikumsanlagen, Teststände etc.). Eine

unvorhergesehene Störung trat im April 2023 durch einen Cyberangriff auf Rheinmetall/KSG ein, welcher zeitweise die Kommunikations- und Dateninfrastruktur von KSG beeinträchtigte. DLR und McPhy übernahmen interimistisch zusätzliche Aufgaben, bis KSGs volle Handlungsfähigkeit wiederhergestellt war. Dank der engen Kooperation konnte dieser Engpass jedoch überbrückt werden, ohne den Projektzeitplan zu gefährden. Dieses Beispiel zeigt, dass die Zusammenarbeit im Projekt E²ngel von großem Vertrauen und Flexibilität geprägt war – ein wesentlicher Erfolgsfaktor für das Projekt. Die Projektlaufzeit war auf 36 Monate (bis 31.12.2025) ausgelegt, Zwischenberichte wurden halbjährlich erstellt. Eine einschneidende Veränderung ergab sich Ende Q2/2025: McPhy meldete im Juni 2025 Insolvenz an. Folglich endeten McPhy's Projektaktivitäten mit Erstellung des 5. Zwischenberichts (Berichtszeitraum bis 30.06.2025) vorzeitig.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es gab keine Zusammenarbeiten außerhalb des Projektkonsortiums.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt gliederte sich in 6 Arbeitspakete (AP) und 6 Meilensteine (M1–M6), verteilt über drei Phasen: Material- & Elektrodenentwicklung (AP2–4), Zellintegration (AP5) und Stack-Demonstration (AP6); flankiert vom Projektmanagement (AP1). Die Arbeitspakete wurden im Konsortium folgendermaßen zugeordnet:

- AP1: Projektmanagement (Federführung KSG) – Steuerung, Berichte, Projekttreffen, Dokumentation etc.
- AP2: Spezifikation und Auswahl Materialien (KSG und DLR, mit McPhy-Input) – Anforderungen definieren, Substrate & Membranen auswählen.
- AP3: Entwicklung Katalysator-Materialien (Federführung KSG, DLR zur Analytik) – neue edelmetallfreie Pulverlegierungen für Anode/Kathode entwickeln.
- AP4: Funktionale Elektrodenherstellung (KSG und DLR) – geeignete Beschichtungsverfahren erproben (Pulversintern vs. Plasmaspritzen) und Prototyp-Elektroden charakterisieren.
- AP5: Elektrodenpaket und Simulation (Federführung DLR, McPhy hat die Simulation geführt) – Elektroden in Zellaufbau integrieren, Kontaktsystem entwickeln, elektrochemische Simulation und 100 cm²-Tests durchführen.
- AP6: Stackbau und Test (Federführung McPhy) – Maßstäbliche Fertigung der Elektroden (L-Format) und Aufbau eines 25-Zellen-Stacks mit anschließender Langzeitprüfung (Zielwert ~4000 h).

Der Projektablauf war durch regelmäßige Konsortialtreffen geprägt (halbjährlich reihum bei den Partnern, teils mit PTJ-Beteiligung). Wichtige Stationen und ggf. Planänderungen:

- Kickoff (12.01.2023 bei KSG, St. Leon-Rot) – Definierte Arbeitsstruktur, Kommunikationsregeln und erste Entscheidungen (Material-Workshop für AP2).
- Halbjahrestreffen (12./13.07.2023 bei McPhy, Wildau) – M1 erreicht: Drei Nickel-Substrattypen selektiert, Standard-Separator Zirfon bestätigt. Erste Katalysator-Chargen (NiAlMo „B-Pulver“) erfolgreich hergestellt; DLR berichtet von ~77 mV Überspannung (HER) in ersten Kurztests. KSG stellt Ergebnisse der Elektrodenherstellung über Pulvermetallurgie vor und entschied sich den Forschungsschwerpunkt auf die APS-Skalierung, Elektrodenpaketentwicklung und die Industrialisierung zu verlagern (Schreiben PTJ vom 25.08.2023).

- Halbjahrestreffen (11./12.12.2023 beim DLR, Stuttgart) – PTJ regt eine Planverdichtung an; Konsortium stimmt verkürztem Zeitplan (Abschluss 06/2025) zu. M2 in Sichtweite: NiAlMo (Kathode) und NiFe-basierte (Anode) Legierungen kristallisieren sich als Favoriten heraus. AP5 gestartet (Kickoff 23.11.2023) – KSG stellt Kontaktierungskonzepte („Sonnen“) vor.
- Halbjahrestreffen (31.07./01.08.2024 bei KSG, Papenburg) – M2 erreicht: Katalysator-Entwicklung abgeschlossen (Definition „Basis-Pulver“ NiAlMo für HER und „Y2.O-Pulver“ für OER). AP4 (Beschichtung) nahezu fertig; M3 wird bis Jahresende erwartet. AP6 hat begonnen: erste 1000 cm²-Elektroden erfolgreich gefertigt und getestet. Konsens: abschließender Stack-Aufbau beim nächsten Treffen im Frühjahr 2025.
- Halbjahrestreffen (19./20.03.2025 bei McPhy, San Miniato, IT) - M3 erreicht: reproduzierbare, leistungsfähige APS-beschichtete Elektroden (8 cm²/100 cm²-Validierung verfügbar. 25-Zellen-Stack gemeinsam aufgebaut und in Betrieb genommen. Start des Stacktests im April 2025.
- Zwischenbericht (07.08.2025) – M4 erreicht: 100 cm²-Einzelzellen mit neuem Elektrodenpaket erfolgreich erprobt. Der 60 kW-Stack bis zum Stichtag ohne berichtete auffällige Abweichungen in den Messdaten betrieben. Projektziele weitgehend erfüllt. Aufgrund der Insolvenz von McPhy (Juni 2025) markiert dieser Bericht zugleich die Enddokumentation des McPhy-Teilvorhabens.
- Abschlusstreffen (06.11.2025 bei KSG, St. Leon-Rot) – die Projektpartner sowie der Projektträger hatten die Möglichkeit den 5600 cm² Elektrodenpaket-Demonstrator sowie die KSG Pilotlinie zur skalierten Elektrodenfertigung zu inspizieren. Die vielversprechenden Ergebnisse haben KSG dazu veranlasst die Skalierungsaktivitäten des Elektrodenpakets noch ambitionierter zu gestalten. So hat KSG im Rahmen einer 3-monatigen kostenneutralen Verlängerung (31.03.2026) ein XL-Elektrodenpaketdemonstrator mit 13000 cm² aktiver Fläche gefertigt.

2 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Bei der Wasserelektrolyse sind die wesentlichen Techniken die PEM-Elektrolyse mit sauren Membranen und die alkalische Elektrolyse (AEL). PEMEL überzeugt durch hohe Stromdichten und schnelle Dynamik, erfordert jedoch teure Edelmetallkomponenten und leidet unter höheren Degradationsraten. Die AEL ist die älteste und industriell erprobteste Elektrolysetechnologie. Konventionelle AEL-Zellen nutzen Nickel-Elektroden, welche jedoch zur Leistungssteigerung oft mit Edelmetallen (bspw. Platin) beschichtet werden müssen. Solche Maßnahmen erhöhen die Kosten bzw. erfordern betrieblichen Aufwand. Für HER gelten NiMo-Legierungen unter den Nichtedelmetallen als aktivste Katalysatoren, für die OER zeichnen sich Ni-Fe-Verbindungen (NiFe, NiFe-Hydroxid) durch hohe Effizienz aus. Neben der katalytischen Aktivität bestimmen Porosität und Struktur die Zelleistung. Entscheidend ist die mechanische, chemische und elektrochemische Stabilität unter rauen Betriebsbedingungen. Die Optimierung erfordert daher auch das Abwägen zwischen katalytischer Aktivität und materieller Robustheit. Nachteile der AEL sind niedrigere Stromdichten/Drücke sowie Gasdurchtritt durch poröse Diaphragmen. Langfristige Verluste durch Katalysatordeaktivierung bleiben eine technische Hürde. Mit Hilfe des Plasmaspritzens hatte das DLR in der Vergangenheit Raney-Ni-Elektroden entwickelt (TRL3), die eine gute Kombination von Mikro- und Submikrometerporen darstellen und nach Aktivierung eine whiskerartige Struktur mit großer

Oberfläche erzeugen, die die Reaktionskinetik fördert ¹. Infolgedessen konnte eine verbesserte Leistung von AEL nachgewiesen werden. Das DLR hat mit seinen Elektroden gezeigt, dass 0,6 bis 1,2 A/cm² bei 1,8 V ohne jedes Edelmetall und durch die richtige Kombination von Elektrode, Membran und Betriebstemperatur erreicht werden können ². KSG hat in den 90er Jahren für die Firma Lurgi Raney-Nickel-Elektroden (ca. 700 m²) mittels eines pulvermetallurgischen Sinterverfahrens hergestellt (TRL 4).

Konventionelle AELs verwenden Diaphragmen als Separatormaterial, die aus einem stabilen, inerten Polymer bestehen, das sich allein auf die flüssige Phase des Elektrolyten verlässt, um Perkulationspfade durch die poröse Struktur aufzubauen. Das derzeit modernste kommerzielle Diaphragma besteht aus Polysulfon-gebundenem ZrO₂ und trägt den Markennamen Zirfon (von der Firma Agfa). Anionenaustausch-Membranen (AEM) hingegen basieren auf Polymeren mit festen kationischen Seitengruppen, die mit Anionen gepaart sind, die bei Dissoziation in Gegenwart von Wasser mobil werden. Diese Membranen sind typischerweise in hochkonzentrierten KOH-Lösungen nicht stabil und müssen in niedriger KOH-Konzentration oder reinem Wasser betrieben werden. Im Gegensatz zu Diaphragmen sind sie jedoch dicht und nicht porös und können daher genauso dünn hergestellt werden wie andere Polymermembranen. Im Bereich der AEM sind in den letzten Jahren wesentliche Verbesserungen bei der Leitfähigkeit und Stabilität erzielt worden, so dass ein Einsatz anstelle von Zirfon in diesem Projekt untersucht werden soll.

Nach Kenntnisstand des Konsortiums war vor Projektbeginn kein AEL-Stack mit voll edelmetallfreien, spezialbeschichteten Elektroden bekannt. Konkurrierende Ansätze zur Effizienzsteigerung (z. B. AEM-Elektrolyseure mit polymeren Membranen) befanden sich ebenfalls noch in der Pilotphase und litten unter der mangelnden Langzeitstabilität. Ferner war aus früherer AEL-Forschung bekannt, dass Nickel-Elektroden durch Feinbestandteile wie Fe zwar temporär aktiviert werden können, aber auf Dauer keine vergleichbare Performance wie Edelmetall-Elektroden erreichen. E²ngel setzte hier an, indem es Fe, Mo und weitere Elemente fest in die Nickel-Katalysatoren einbaute (Legierungen NiFe, NiMo etc.) und so eine intrinsisch hohe Aktivität erzielte.

Eine Elektrolysezelle besteht aus drei Elementen: Einer Kathode, einem mikroporösen Diaphragma oder einer Membran und einer Anode, die in einer alkalischen Lösung eingebettet sind und mithilfe elektrischer Energie Wasserstoff und Sauerstoff erzeugen. Zwei benachbarten Elektrolysezellen werden durch eine Bipolarplatte getrennt und manchmal mit zusätzlichen Strömungsfeldern für eine bessere Flüssigkeitsverteilung und zwei Stromverteilern versehen, die als starre oder als elastische Elemente die beiden Elektroden mit den jeweiligen Bipolarplatten verbinden. Ein Stack bzw.

¹ G. Schiller, R. Henne, V. Borck, „Vacuum Plasma Spraying of High-Performance Electrodes for Alkaline Water Electrolysis“, J. Thermal Spray Technol. 4 (2) (1995) 185

G. Schiller, V. Borck, P. Mohr, V. Peinecke, „Hochleistungselektroden für die Fortschrittliche Alkalische Wasserelektrolyse“, GDCh-Monographie, Band 9, Elektrochemische Verfahrenstechnik, 335, 1996

A. Kayser, V. Borck, M. v. Bradke, R. Henne, W. A. Kaysser, G. Schiller, „Raney-Nickel cathodes from Al-Mo-Ni Precursor Alloys for alkaline water electrolysis“, Zeitschrift für Metallkunde 83 (1992) 7

² Razmjooei, Fatemeh und Farooqui, Azharuddin und Reissner, Regine und Gago, Aldo und Ansar, Syed Asif und Friedrich, Kaspar Andreas (2020) *Elucidating the Performance Limitations of Alkaline Electrolyte Membrane Electrolysis: Dominance of Anion Concentration in Membrane Electrode Assembly*. ChemElectroChem. Wiley. doi: [10.1002/celc.202000605](https://doi.org/10.1002/celc.202000605)

Razmjooei, F. und Reißner, R. und Gago, A. S. und Ansar, A. (2019) *Highly active binder free plasma sprayed non-noble metal electrodes for anion exchange membrane electrolysis at different reduced KOH concentrations*. ECS Transactions. Electrochemical Society, Inc.. ISSN 1938-5862

Muhammad Luthfi Akbar Trisno, Asridin Dayan, Su Ji Lee, Franz Egert, Martina Gerle, Mikkel Rykær Kraglund, Jens Oluf Jensen, David Aili, Aleksandra Roznowska, Artur Michalak, Hyun S. Park, Fatemeh Razmjooei, Syed-Asif Ansar, Dirk Henkensmeier; *Reinforced gel-state polybenzimidazole hydrogen separators for alkaline water electrolysis*. Energy Environ. Sci. 2022; 15 (10): 4362–4375. <https://doi.org/10.1039/d2ee01922a>

Zellenblock ist eine gestapelte Anordnung von mehr als einer Elektrolysezelle meist elektrisch in Reihe und hydraulisch parallelgeschaltet. Die McPhy Energy Deutschland GmbH hat in der Vergangenheit alkalische Druckelektrolyseure entwickelt und installiert, welche bis zu 200 Nm³/h Wasserstoff pro Stack (1 MW) produzieren können. Die hierbei verwendete Elektrodentechnologie setzt auf Edelmetallbeschichtung. Das im Projekt entwickelte Zell- und Stackdesign basiert auf McPhys kommerziellen Druckelektrolyseuren – das sicherte die Praxisnähe der Ergebnisse von Anfang an ab.

Zusammenfassend knüpfte das Projekt an den Stand der Technik insofern an, als es bekannte vielversprechende Ansätze (z. B. Raney-Ni-Katalysatoren, Plasmaspritz-Schichten, Ni-Fe-Aktivierung) im industriellen Maßstab weiterentwickelte. Gleichzeitig beschritt E²ngel Neuland, indem es diese Elemente erstmals zusammenführte und auf große Elektrodenflächen sowie einen kompletten 60 kW-Stack anwendete. Diese Größenordnung und Zielsetzung waren neu und ambitioniert in der AEL-Forschung und erforderten die enge Verknüpfung von Materialwissenschaft und Anlagenengineering.

3 Eingehende Darstellung der Projektergebnisse

Die Arbeiten der Projektpartner waren eng verzahnt und sind deswegen nicht nach Projektpartner getrennt dargestellt. McPhy hat das Projekt früher als geplant verlassen, weswegen nur Teile der Arbeiten von McPhy, die zum Verständnis des Gesamtprojekts notwendig sind, in diesem Endbericht enthalten sind.

3.1 Zusammenfassung:

Die Beschichtungstechnologie für Elektroden für die alkalische Elektrolyse mit Atmosphärischem Plasmaspritzen (APS) wurde bis in großtechnisch relevante Größen entwickelt und umgesetzt. Die Elektroden wurden in Halbzellen und Vollzellen getestet und schließlich in einem technischen 60 kW Stack eingesetzt und einem Langzeittest unterzogen. Edelmetalle wurden nicht eingesetzt. Die erreichten Effizienzen sind wesentlich höher als State-of-the-Art und übertreffen die Projektziele. Des Weiteren wurden Katalysatorpulver entwickelt und hergestellt, Elektrodenpakete aus Elektrode, Transportschicht und Bipolarplatte aufgebaut und das Stackdesign weiterentwickelt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die technologischen Projektziele und die Projekt-Ergebnisse kurz zusammengefasst.

	Ziele	Ergebnisse
Leistungs-fähigkeit	1,2 A/cm ² @ 1,80 V 0,5 A/cm ² @ 1,62 V Überpotential HER: 75 mV @ 0,5 A/cm ² Überpotential OER: 220 mV @ 0,5 A/cm ²	1,2 A/cm ² @ 1,711 V 0,5 A/cm ² @ 1,601 V 67 mV @ 0,5 A/cm ² 238 mV @ 0,5 A/cm ²
Dauerhaftigkeit	3000 h Test mit - Konstanter Arbeitspunkt @ 1,2 A/cm² < 5 µV/h (getestet für 1000 Stunden) - Konstanter Arbeitspunkt @ 0,5 A/cm² < 3 µV/h (getestet für 1000 Stunden) - Zykliert (OCV bis 1,2 A/cm²) – 1 Zyklus pro Tag (ca. 40 Zyklen - 1000 Stunden)	8 cm ² Zelltest 1000 h 1,2 A/cm ² : 22 µV/h 100 cm ² Zelltest 640 h 0,45 A/cm ² : 316 µV/h (Ablagerung auf der Kathode) 1050 cm ² Stacktest 2200 h 1 A/cm ² : 1,9 µV/h
Hochskalierung	5600 cm ² Elektrode herstellen	Substrat im L-size Format (5600 cm ²) beschichtet und Funktionsnachweis von Probe nachgewiesen
Stack- und Feldtest	Aufbau und Betrieb eines 60 kW Stacks	Aufgebaut und rund 2350h Betriebszeit

3.2 AP2 Spezifikationen und Auswahl von Materialien und Komponenten

3.2.1 AP2.1 Auswahl der Substratmaterialien

In einem Workshop wurden durch die Partner die Eigenschaften, die die Substrate haben sollten, um für die Beschichtungsverfahren, für den Betrieb in der Elektrolysezelle und kommerziell einsetzbar zu sein, definiert und gewichtet. Es wurde aus Gründen der Recyclingfähigkeit nur reines Nickelmaterial betrachtet. Es wurde eine Übersicht über kommerziell verfügbare Materialien, Netze, Streckmetalle, Lochbleche, Gestricke, Schäume, Vliese sowie Papiere aus Nickel erstellt und die Eigenschaften dieser ermittelt. Daraus ergaben sich die in Abbildung 1 dargestellten Substrate als möglich für das Projekt und die Kriterien erfüllend. Inno1 wurde seitens KSG als Substratkandidat, speziell für das Sinterverfahren, ins Projekt eingeführt.

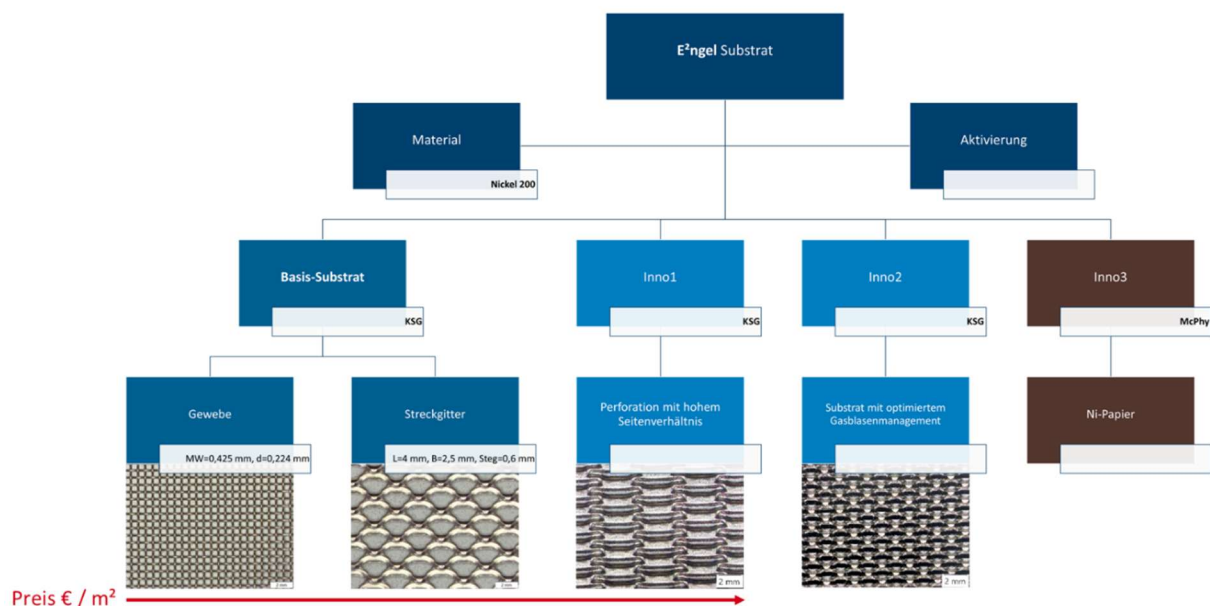


Abbildung 1: Übersicht über im Projekt verwendeter Substrate

Im Rahmen der Evaluierung der verschiedenen Substrattypen wurden mechanische Eigenschaften, wie z. B. Zugfestigkeit und Bruchdehnung mittels Zug-Dehnungsversuchen von KSG ermittelt. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung für die Substrattypen Gewebe, Streckgitter und Inno1 sowie zu Vergleichszwecken Nickel-Bandmaterial. Im direkten Vergleich zwischen Bandmaterial und allen untersuchten Substrattypen kann festgestellt werden, dass es zum Teil zu deutlichen Verringerungen der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung kommt. Für den Einsatz in den Sinterlinien bei KSG ist ein Bandzug auf dem Substrat zwingend erforderlich. Die um mehr als eine Größenordnung geringeren Zugfestigkeiten der offenen Substrate werden seitens KSG als prozesskritisch angesehen. Innerhalb des Sinterprozesses wird das Bandmaterial üblicherweise unter Zug durch eine Kaskade von Durchlauföfen geführt. Der damit verbundene Temperaturanstieg im Substrat führt zu einem weiteren absinken der Zugfestigkeit.

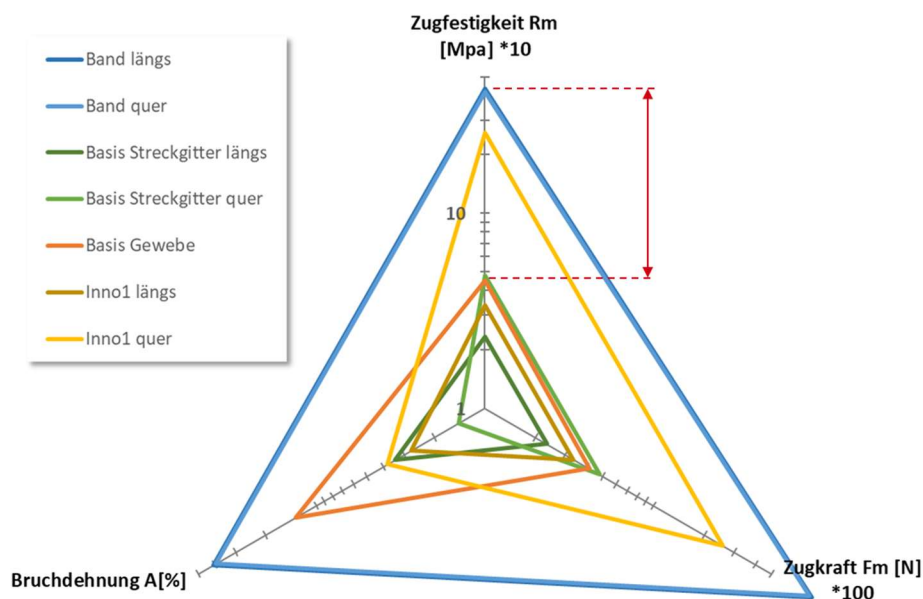


Abbildung 2: Ergebnisdarstellung der Zug-Dehnungsversuche – Achsen sind logarithmisch. Die Zugfestigkeitsdifferenz zwischen Bandmaterial und den Basis-Substrattypen (Gewebe und Streckgitter) ist mit einem roten Doppelpfeil gekennzeichnet und beträgt ca. 300 MPa.

Ein weiterer untersuchter Parameter ist die Flächenpressung auf die Elektrode in einem üblichen Zellaufbau. Der elektrische Kontaktwiderstand hängt von der angelegten Flächenpressung zwischen Stromüberträger und Elektrode ab. Es wird angenommen, dass dieser proportional mit der Flächenpressung sinkt. Für eine gute Beständigkeit der Elektrode, sollte sowohl die katalytische Beschichtung des Substrats als auch das Substrat selber diesem Andruck standhalten können. Andererseits darf die erforderliche Flächenpressung nicht zu groß sein, um das Diaphragma nicht zu beschädigen. Die erforderliche Flächenpressung hängt von der Anzahl und Fläche der Kontaktpunkte sowie der elektrischen Leitfähigkeit des Materials an den Kontakten ab. Die Dichte und der Abstand zwischen den Punkten hängt von der Konstruktion des Kontaktelements ab. Die erforderliche Flächenpressung hängt von der Anzahl und Fläche der Kontaktpunkte sowie der elektrischen Leitfähigkeit des Materials an den Kontakten ab. Die Dichte und der Abstand zwischen den Punkten hängt von der Konstruktion des Kontaktelements ab. Da McPhy von einem gewissen Verbesserungspotenzial bei der Kontaktierung ausgeht, wurde vorgeschlagen, die Kontaktierung mit durchschnittlich höheren Kräften zur Verringerung des Kontaktwiderstands zu berücksichtigen.

Meilenstein M1 Beschaffung und Auswahl Substrate für die Elektroden abgeschossen, Monat 6

Die drei Substrate Basis-Nickelnetz, Basis-Streckmetall und Inno1 erfüllen die Kriterien für Projekt-Substrate und werden parallel genutzt so lange bis der Projektfortschritt eines von ihnen ausschließen wird.

3.2.2 AP2.2 Bewertung der Leistung und Degradation von Membranen

Eine weitere Aufgabe im Arbeitspaket, AP2.2, ist die Untersuchung und Auswahl von Membranen für die alkalische Elektrolyse. In den Projektbesprechungen wurden die Erfahrungen der Projektpartner zu verschiedenen kommerziell verfügbaren Materialien ausgetauscht. McPhy berichtete über Erfahrungen mit dem kommerziellen Standardmaterial in der alkalischen Elektrolyse - Zirfon UTP500+ und UTP220, welches dünner ist und damit einen geringeren Widerstand in der Zelle verursacht. Als ein wesentliches Kriterium für Membranen/Separatoren in der alkalischen Elektrolyse wurde von

McPhy die mechanische Langzeitstabilität der Membran in der Zelle definiert, da ein Bruch der Membran ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt. DLR arbeitet in verschiedenen Projekten mit Herstellern von verschiedenen Anionenaustausch-Membranen (AEM) zusammen und hat kommerzielle (wie z. B. Fumatech und Dioxide Materials) sowie experimentelle Materialien getestet. Aus diesen Erfahrungen sowie aus einer Literaturrecherche³ ergab sich in der frühen Phase des Projekts die Bewertung, dass alle momentan verfügbaren Materialien mechanisch sehr empfindlich sind und dazu noch, vor allem in höher konzentrierter Lauge, schnell an Leitfähigkeit verlieren. Es wurde, entsprechend der verfügbaren Informationen, begonnen eine vergleichende Eigenschaftstabelle für Zirfon und Anionenaustauschmembranen zu erstellen. Exakt vergleichbare Parameter sind jedoch nicht in der Literatur verfügbar, so dass die Tabelle Lücken aufweist.

Im Projekt wurde sich auf kommerziell verfügbare Membranen fokussiert. Aufgrund der Erfahrungen des DLR in anderen Projekten für AEM-Elektrolyse wurden die Membranen Piperion 80 (Dicke 80 µm) und Piperion 60 (Dicke 60 µm) untersucht, die sich in der AEM-Elektrolyse als verhältnismäßig mechanisch robust, langzeitstabil und für hohe Stromdichten geeignet herausgestellt hatten. Messungen in der AEM-Elektrolyse erfolgen üblicherweise bei maximal 60°C, maximal 1 M KOH-Lösung und mit Elektroden, die eine möglichst ebene Oberfläche haben, um Druckspitzen auf der Membran zu vermeiden und AEM-Ionomer enthalten für eine OH-Ionen Leitfähigkeit in der Elektrode. Höhere Temperaturen und höhere KOH-Konzentrationen führen zu einer beschleunigten Degradation.

Für die Membranlagerung wird vom Hersteller nur angegeben, dass diese in Wasser gelagert und auch nass eingebaut werden müssen. Die Piperion80 Membran wurde ein Jahr in Wasser gelagert, wobei ein Teil der Membranfläche dem Licht ausgesetzt war. Dieser Bereich der Membran wurde extrem brüchig und war nicht zu verwenden. Auch die Teile, die nicht direkt dem Licht ausgesetzt waren, waren etwas brüchig. Die Membran Piperion60 dagegen, die ohne Lichtexposition gelagert wurde, ließ sich ohne Risse benutzen und einbauen. Dies zeigt, dass die Lagerfähigkeit, ein wichtiges Kriterium für industrielle Anwendung, bei den aktuell verfügbaren Membranen noch problematisch ist.

Es wurden 8 cm²-Zellen mit Anoden und Kathoden des Projekts sowie im Vergleich der Membranen Piperion60 und dem Separator Zirfon220 zusammengebaut und getestet, siehe Abbildung 3. Testbedingungen waren einmal die für AEM typischen Bedingungen (60°C und 1M KOH-Lösung) und zum anderen die für dieses Projekt typischen Bedingungen (70°C und 30 w% KOH Lösung, ca. 6M).

Unter AEM-Bedingungen zeigt die Zelle mit Piperion60 eine deutlich höhere Zellspannung als diejenige mit Zirfon 220. Dies ist erstaunlich, denn Zirfon ist wesentlich dicker und sollte gefüllt mit KOH niedriger Konzentration eine schlechtere Leitfähigkeit haben. Möglicherweise war die Piperion60 Membran zu dem Zeitpunkt noch nicht richtig eingefahren und hatte damit noch nicht ihre endgültige Leitfähigkeit erreicht. Bei 30% KOH und 70 °C unterscheiden sich die Kennlinien beider Zellen kaum, obwohl Zirfon220 mehr als dreimal so dick ist wie Piperion60 und damit einen größeren Beitrag zum ohmschen Widerstand in der Zelle ergeben sollte. Die Zellen mit beiden Membranen haben eine geringere Zellspannung als die Zielwerte des Projekts. Nach weiteren 15 Stunden Betrieb der Zelle mit Piperion60 zeigte sich in der Kennlinie ein Hinweis auf eine leichte Perforation der Membran und eine niedrige Leerlaufspannung.

³ Henkensmeier, D., Najibah, M., Harms, C., Žitka, J., Hnát, J., and Bouzek, K. (2020). *Overview: State-of-the Art Commercial Membranes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis*. J. Electrochem. En. Conv. Stor. May 2021; 18(2): 024001. <https://doi.org/10.1115/1.4047963>

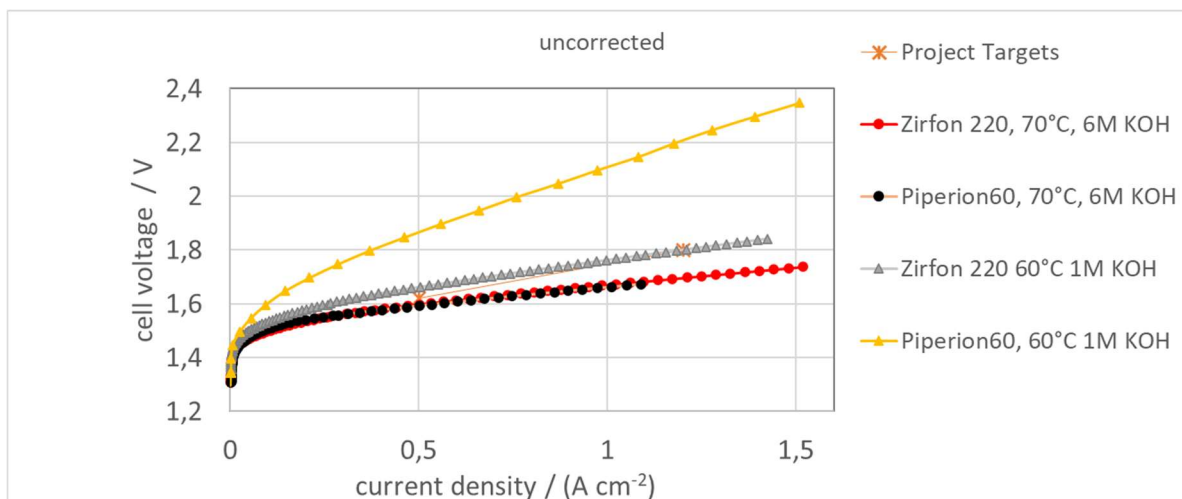


Abbildung 3: Kennlinien 8 cm² Vollzelle mit den gleichen Projektelektroden aber variierender Membran/Separator und verschiedenen Bedingungen.

Vergleicht man diese Kennlinien mit verschiedenen Veröffentlichungen ⁴ und DLR Messungen mit AEM-Membranen, teilweise auch mit edelmetallhaltigen Elektroden, zeigt sich, dass der Zellspannungs-Wert von 1,67 V bei 1 A/cm² nirgends unterschritten wurde, dass also die E2NGEL Elektroden sowohl mit Zirfon als auch mit AEM-Membran hervorragende Ergebnisse geben.

Fazit: ohne große Designänderung ist beim aktuellen Stand der Entwicklung von AEM-Membranen ein kommerzieller Einsatz in der alkalischen Elektrolyse nicht möglich. Die eingeschränkte mechanische Stabilität, die problematische Lagerfähigkeit und eine hier nicht getestete aber aufgrund der Datenlage vermutete eingeschränkte chemische Langzeitstabilität unter klassischen alkalischen Elektrolysebedingungen machen den Einsatz noch nicht möglich. Bei angepassten Betriebsbedingungen wird bei Verwendung der E2NGEL Elektroden außerdem kaum eine verringerte Zellspannung verglichen mit Zirfon220 erreicht.

⁴ Nanjun Chen et al., Energy&Environmental Science DOI: 10.1039/d1ee02642a; Bin Chen et al, Adv. Funct. Mater., DOI 10.1002/adfm.202516185

3.3 AP3 Entwicklung von Katalysator-Legierungen

In Form von zwei strategischen Workshops (15.03.2023 und 04.04.2023) wurde die Entwicklungsroadmap vom Projektteam erarbeitet. Dabei wurde die in der Literatur dargestellte Potential von Metalllegierungen⁵, die Materialkosten und die Verfügbarkeit von Ausgangsmaterialien oder kommerziellen fertigen Pulvern berücksichtigt. In einer gemeinschaftlichen Diskussion wurde im ersten Workshop ebenfalls festgelegt, dass sämtliche Katalysatormaterialien elektrochemisch als Elektrode charakterisiert werden, indem das Material in Form von Pulver in einem nicht angepassten (Standard) Plasmaspritzprozess auf eines der beiden Basis-Substrate (im Idealfall auf beide Substrate) aufgebracht wird. Prinzipiell wird zwischen Anoden- und Kathodenkatalysatoren unterschieden, wobei die Grundüberlegungen für beide Unterarbeitspakete dieselben sind.

Die Entwicklung der Katalysatorschichten im Projekt E²ngel besteht aus drei Bausteinen, der Referenz, der Basis und der Innovation. Die Referenz dient dazu, die erzeugten Arbeitsergebnisse in einen Kontext zu setzen und ist im Idealfall kommerziell verfügbar. Die Basis stellt eine solide Katalysatorlösung dar, welche sich mit geringem Risiko auf die im Projekt angestrebte Elektrodenfläche von 5600 cm², skalieren lässt. Der Innovationsbaustein ist der Kern des AP3, in welchem die Basis Katalysatorschichten und neue Legierungen weiterentwickelt bzw. entwickelt werden.

Konkret kommen als Referenz kathodenseitig eine NiAlMo-Legierung der Firma Höganäs und anodenseitig unbeschichtetes Nickel Basis-Substrat zum Einsatz. Davon abgeleitet hat KSG eine NiAlMo Legierung entwickelt, welche als HER-Katalysator Basis (B-Pulver) im Projekt dient. Anodenseitig wurde als Basis-Katalysator ein kommerziell verfügbares Nickel-Pulver (N-Pulver) verwendet.

Im kathodenseitigen Innovationsbaustein wurden zwei vom B-Pulver abgeleitete Legierungsvarianten, eine mit höherem Mo-Gehalt (H-Pulver) und die andere mit niedrigerem Mo-Gehalt (A-Pulver) hergestellt und untersucht. Zudem wurde Mangan als Legierungselement in das bestehende NiAlMo-Katalysatorsystem (D-Pulver) eingeführt, was nach aktuellem Stand noch nicht in der Literatur beschrieben ist.

⁵ Relevanteste Veröffentlichungen: C.C.L. Mc Crory, S. Jung, I.M. Ferrer, S.M. Chatman, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 13, 4347–4357, <https://doi.org/10.1021/ja510442p>; Martin Durovic, Jaromír Hnat, Karel Bouzek, *Journal of Power Sources* 493 (2021) 229708, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>; A. Kayser, V. Borck, M. v. Bradke, R. Henne, W.A. Kaysser, G. Schiller, *Z. Metallkd.* 83 (1992) 7; L. BIRRY and A. LASIA, *Journal of Applied Electrochemistry* 34: 735–749, 2004; Alexandr Oshchepkov. Investigation of the hydrogen electrode reactions on Ni electrocatalysts in alkaline medium. Theoretical and/or physical chemistry. Université de Strasbourg, PhD thesis 2017, <https://theses.hal.science/tel-02003369v1>; NiCo-Based Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction: A Review, September 2021, *ACS Catalysis* 11(20):12485-12509, DOI: [10.1021/acscatal.1c03260](https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03260); Li Wang, Viktoriia A. Saveleva, Mohammad J. Eslamibidgoli, Denis Antipin, Corinne Bouillet, Indro Biswas, Aldo S. Gago, Seyed S. Hosseiny, Pawel Gazdzicki, Michael H. Eikerling, Elena R. Savinova, and K. Andreas Friedrich, *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5, 2221-2230; Jiang, Tao und Jiang, Xinge und Hnat, Jaromír und Michalcova, Alena und Biswas, Indro und Reissner, Regine und Kyriakou, Vasileios und Razmjooei, Fatemeh Sanaz und Liao, Hanlin und Bouzek, Karel und Ansar, Syed Asif (2022), *Journal of Materials Chemistry A* (44), Seiten 23863-23873. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/D2TA06813C>; https://www.researchgate.net/figure/Liquidus-projection-of-the-Al-Fe-Ni-ternary-alloy-phase-diagram-in-the-vicinity-of-pure_fig5_270704135; Li X., Liu P.F., Zhang Le, Zu M.Y., Yang Y.X., Yang H.G. Enhancing alkaline hydrogen evolution reaction activity through Ni–Mn₃O₄ nanocomposites // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – I. 69. – P. 10566–10569; und weitere in diesen Arbeiten zitierte Veröffentlichungen

Anodenseitig wurde der Entwicklungsschwerpunkt auf NiFe Systeme gelegt, welches zum einen als reines NiFe Pulver und zum anderen als Raney NiFe (NiAlFe) Pulver ausgeführt wurde. Zusätzlich wird ein eisenfreies Katalysatorsystem auf NiP Basis auf Tauglichkeit untersucht und mit reinem Nickel (Basis) verglichen.

3.3.1 AP3.1 HER-Katalysator-Synthese

Der Basis-Katalysator (B-Pulver) wurde über eine Inertgas-Pulververdüsung hergestellt. Im Zuge der Prozessentwicklung wurden zwei verschiedene Düsengeometrien verwendet sowie unterschiedliche Prozessvariationen getestet. Weitere Chargen des B-Pulvers wurden reproduzierbar hergestellt.

Für beide Pulver (B-Pulver und Referenz) wurden mit Standardparametern APS-beschichtete Elektroden hergestellt und elektrochemisch vermessen. Die Elektroden mit beiden Katalysatorbeschichtungen zeigen, innerhalb der Messgenauigkeit, im Wesentlichen identische Kennlinien, siehe Abbildung 4. Dabei muss beachtet werden, dass durch die Grenzen der Regelbarkeit von Temperatur, Laugenkonzentration und Zusammenbau eine Variation der Kennlinien auch bei Proben aus der gleichen Herstellcharge auftreten. Innerhalb dieser Variationsbreite können die Kennlinien für alle drei Elektroden und damit für alle drei Katalysatorpulver als im Wesentlichen identisch gesehen werden. Die Pulvereigenschaften von Pulvern verschiedener Chargen sind also im Wesentlichen gleich. Da die Legierungszusammensetzung der betrachteten Katalysatoren sich ähnelt, zeigt dies, dass der durch KSG hergestellte Katalysator die Eigenschaften des kommerziellen Referenzkatalysators gut reproduzieren konnte.

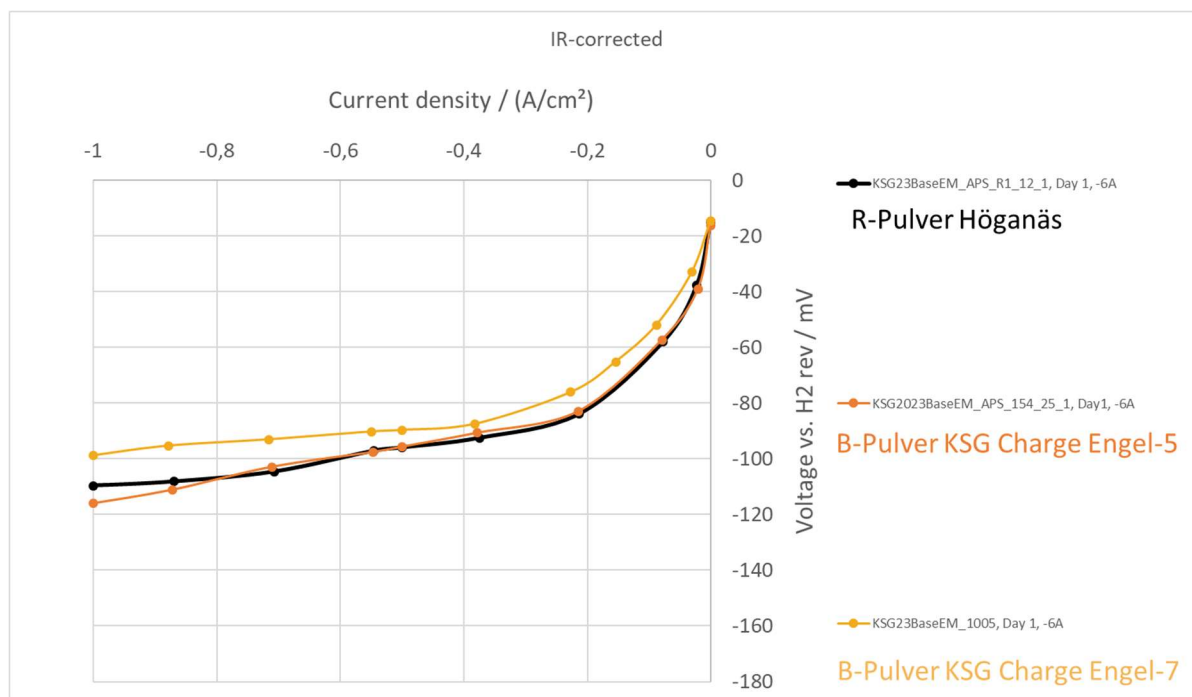


Abbildung 4: Vergleich der Elektrodenpotentiale (IR-korrigiert) für mit dem kommerziellen Referenzkatalysatorpulver von Höganäs und mit dem von KSG hergestellten NiAlMo Katalysator „B“ hergestellter Elektroden.

Des Weiteren konnten wie geplant die Varianten mit höherem bzw. niedrigerem Mo-Gehalt (H-Pulver und A-Pulver) erfolgreich hergestellt werden. Auch die mit Mn angereicherte Raney-Nickel Legierung (D-Pulver) konnte nach kleiner Prozessanpassungen von KSG erzeugt werden.

Aus der Überlegung heraus die Kristallstruktur des Katalysatorpulvers weiter zu stören, um feinkristalline bis hin zu amorphe Bereiche im Material zu erzeugen, wurde der Versuch unternommen

die Basis-Legierung mit Bor zu modifizieren. Dabei traten bei der Verdüsung Probleme auf. Die Stopfenstange, welche die Düse während der Aufheizphase verschließt, war fest mit dem Tiegelmaterial verbunden, so dass die Schmelze nicht aus der Düse austreten und zu einem Pulver verdüst werden konnte. In Abbildung 5 ist die eingefrorene Schmelze zu sehen, wie sie nach dem Abkühlen aus der Anlage geborgen wurde.



Abbildung 5: Einfrorene Schmelze.

10 kg des B-Pulvers und 5 kg des Mo-reichen H-Pulvers wurden an das DLR für Beschichtungsversuche übergeben.

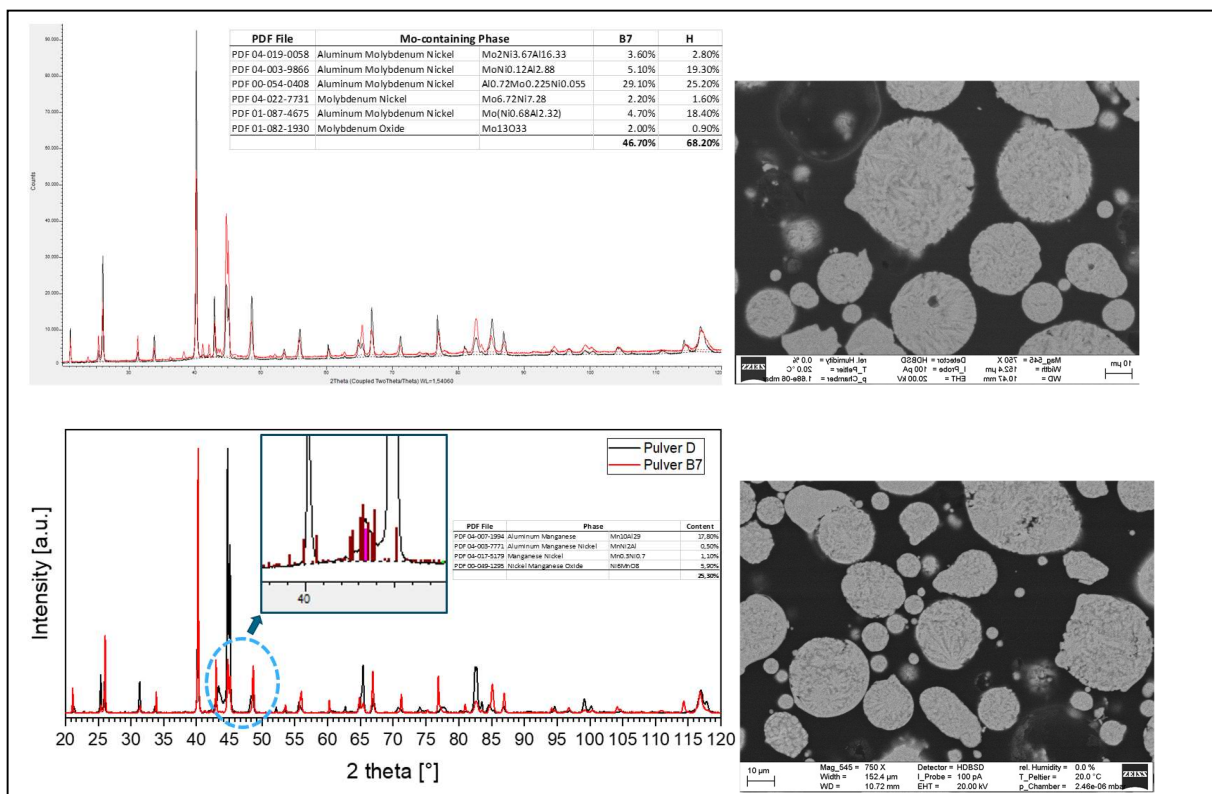


Abbildung 6: Röntgendiffraktogramme, Phasenzusammensetzung und REM-Untersuchungen an Schläfen der Pulver von (oben) „H“- Pulver und (unten) „D“-Pulver. In rot ist zum Vergleich das Spektrum von „B-7“- Pulver dargestellt.

An den Pulvern der Katalysatoren „H“ (mehr Mo) und „D“ (Mn-Zusatz) wurden beim DLR XRD-Untersuchungen und REM-Untersuchungen durchgeführt, um die Verteilung der verschiedenen Legierungsphasen sowie die innere Struktur zu analysieren. Abbildung 6 zeigt, dass bei „H“-Pulver der Anteil der Mo-haltigen Phasen gegenüber „B-7“ deutlich erhöht ist. Im „D“-Pulver haben ca. 25% der Phasen Mn-Anteile, aber davon nur eine Phase Mn- und Mo-Anteile. Beide Pulver zeigen eine ausgeprägte innere Struktur der Körner mit verschiedenen Phasen, so dass erwartet werden kann, dass nach Auslaugen einzelner Phasen hohe Oberflächen entstehen. Kennlinien der mit diesen Pulvern beschichteten Elektroden werden in Abbildung 7 gezeigt. Wie man sieht, erfüllt das „D“-Pulver mit Mn nicht die Erwartung, es weist eine deutlich höhere Überspannung auf. Möglicherweise könnte man durch weitere Anpassung der Beschichtungsparameter noch eine Verbesserung erzielen, was aber nicht unternommen wurde. Die Beschichtungen mit „D“ waren mechanisch stabil in der Aktivierung und im HER Test. Die Elektroden beschichtet mit „H“-Pulver mit erhöhtem Mo-Gehalt zeigen identische Kennlinien wie diejenigen mit „B“-Pulver. Die erhoffte Reduktion der Überspannung durch mehr Mo und eventuell auch amorphe Phasen wird nicht erzielt. Dagegen ist die mechanische Stabilität dieser Schicht geringer, am Ende der Testroutine war die Beschichtung abgelöst. Da Molybdän ähnlich wie Aluminium nicht beständig in Kalilauge ist und teilweise ausgelöst wird, ergibt sich mit höherem Mo-Gehalt möglicherweise eine höhere Feinporosität der Beschichtung und damit eine reduzierte Stabilität. Möglicherweise könnte man dem durch Anpassung der Beschichtungsparameter entgegenwirken.

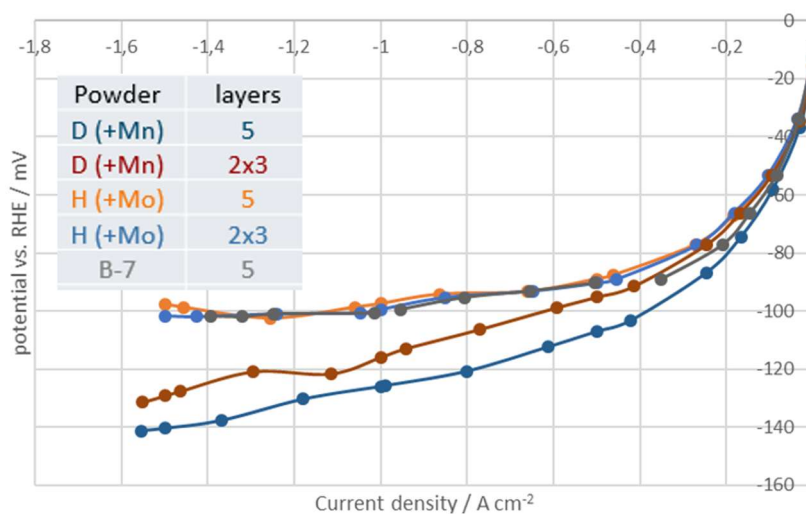


Abbildung 7: Strom-Spannungs-Kennlinien (HER-Reaktion, IR-korrigiert) der mit verschiedenen Katalysatorpulvern beschichteten Elektroden für HER. Alle gezeigten Elektroden beschichtet auf Streckgitter.

Meilenstein M2 Entwicklung von Katalysatorlegierungen abgeschlossen

HER: Das Pulver mit der Bezeichnung B-Pulver kann in ausreichender Menge hergestellt werden und damit beschichtete Kathoden erreichen die Ziel-Performance.

3.3.2 AP3.2 OER-Katalysator-Synthese

Als Basis OER-Katalysator (N-Pulver) wurde ein kommerzielles Nickelpulver von Inopowders (Ni99,2 | residual = 0,8 %) verwendet. Analog zum Vorgehen bei der HER-Katalysatorentwicklung wurden auch hier Basis-Substrate mittels APS mit dem N-Pulver beschichtet. Des Weiteren wurden in der Katalysator-Roadmap die Verwendung von NiFe (F-Pulver) sowie NiP (P-Pulver) beschlossen. Hierzu sind ebenfalls kommerzielle Lieferanten gesucht und schlussendlich auch gefunden worden. Im Innovationsbaustein der OER-Katalysatorentwicklung wurde ein Raney-NiFe (NiAlFe) Ansatz verfolgt,

welcher eine gute Balance zwischen Porosität bzw. Aktivität und Schichtstabilität ermöglichen soll. So wurde in einem ersten Versuch NiFeAl-Pulver von KSG hergestellt, welches im Folgenden als Y-Pulver bezeichnet wird.

Mit den verschiedenen Katalysatorpulvern wurden bei KSG Elektroden beschichtet und diese anschließend am DLR als Anoden elektrochemisch vermessen. Bei der Beschichtung wurden keine Beschichtungsparameter variiert, das heißt, es erfolgte keine Optimierung für das jeweilige Spritzpulver. In Abbildung 8 sind die Kennlinien für die verschiedenen Katalysatoren im Vergleich zu sandgestrahltem Nickel-Drahtgewebe (WM sandblasted, rostbraune Kurve) dargestellt.

Die Beschichtung mit reinem Nickel-Pulver (N-Pulver) ist nur wenig verbessert verglichen mit dem sandgestrahlten Drahtgewebe. Die Analyse der Schicht hat gezeigt, dass eine dichte raue Beschichtung entstanden ist. Damit wird die Oberfläche der Elektrode maßgeblich durch die Rauheit bestimmt. Eine exakte Messung der Rauheit auf den Drähten des Gewebes war nicht möglich. Die Oberflächenbestimmung mittels verschiedene elektrochemischer Methoden (Redoxströme; elektrochemische Doppelschichtkapazität durch Zyklovoltamogramme mit variierender Geschwindigkeit; Impedanzspektroskopie) zeigt, dass die sandgestrahlte Ni-Elektrode ähnliche Ausprägungen der Oberfläche hat, wie die mit Nickel beschichtete Elektrode.

Die Elektroden, welche mit „P“-Pulver, „F“-Pulver und „Y“-Pulver beschichtet wurden zeigten dagegen eine deutliche Reduzierung der Überspannung gegenüber den unbeschichteten Proben und wurden für weitere Variationen im Beschichtungsprozess eingesetzt. Aufbauend auf die Ergebnisse des Y-Pulvers wurde eine weitere Katalysatorlegierung mit etwas höherem Al-Gehalt erstellt, die mehr auslaugbare Phasen ausweisen sollte und damit nach Aktivierung eine größere Oberfläche bekommen sollte. Dieses Pulver wird in der Folge als Y-Pulver 2.0 bezeichnet. Für eine Elektrode mit Y2.0 Beschichtung wurde eine Überspannung nachgewiesen, die nur geringfügig über der im Projekt angestrebten liegt. Details im Abschnitt 3.5.6 „Langzeittest OER-Elektrode“.

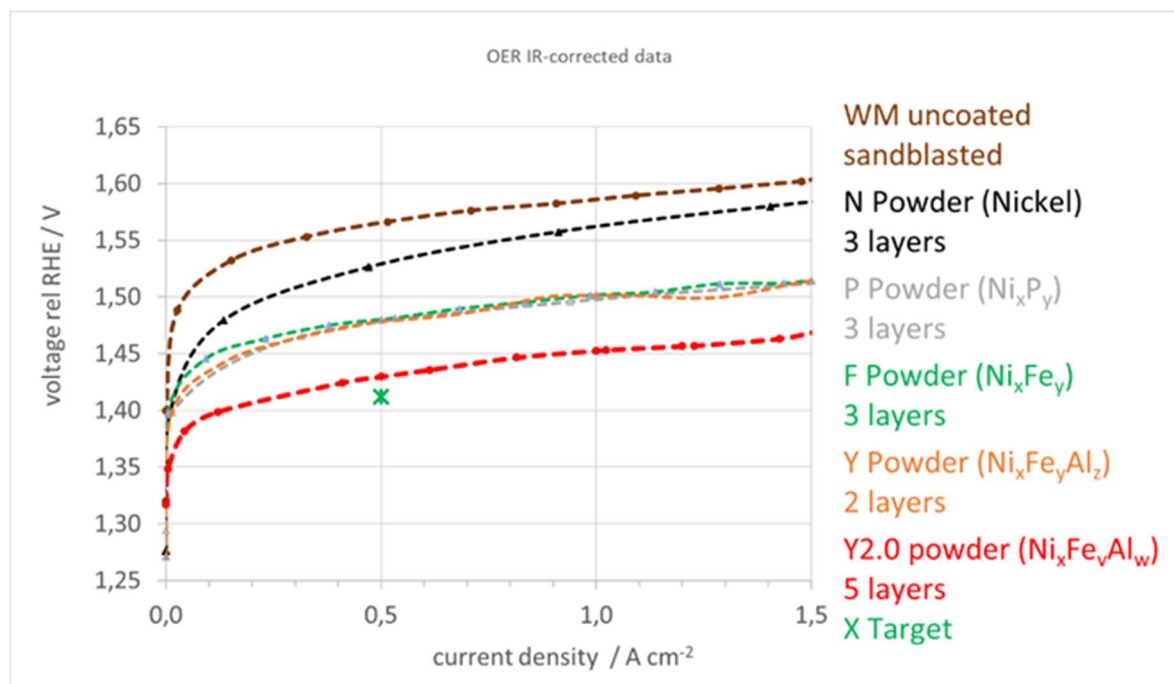


Abbildung 8: Strom-Spannungs-Kennlinien (OER-Reaktion, IR-korrigiert) der mit verschiedenen Katalysatorpulvern beschichteten Elektroden für OER. Grünes Kreuz: Projekt-Zielwert der Überspannung

Meilenstein M2 Entwicklung von Katalysatorlegierungen abgeschlossen

OER: Das Pulver mit der Bezeichnung Y2.0 kann in ausreichender Menge hergestellt werden und damit beschichtete Elektroden erreichen die Ziel-Performance mit minimaler Abweichung.

3.3.3 AP3.3 Prozesstechnische Rahmenbedingungen der Pulverherstellung

Betrachtet man die Prozesskette von der Pulverherstellung bis zur fertig beschichteten Elektrode wird deutlich, dass nur ein Bruchteil des bei der Pulverherstellung aufgeschmolzenen Materials auf der Elektrode appliziert wird. Es besteht daher der dringende Bedarf, für das nicht genutzte Material Recycling-Prozesse zu entwickeln. Im Projekt sind folgende Materialrecyclingpotentiale identifiziert und erprobt wurden:

Eingefrorene Schmelze

Die eingefrorene Schmelze konnte problemlos wieder aufgeschmolzen und zu Pulver verdüst werden. Mit diesem Pulver wurden Elektroden beschichtet und die Performance im Vergleich zu Elektroden mit einer Beschichtung aus Recyclat-freiem Pulver verglichen.

Überkorn-Pulver

Erste Einschmelzversuche von Überkorn-Pulver waren nicht erfolgreich. Das Überkorn schmolz nur zu einem geringen Anteil auf, der überwiegende Anteil des Pulvers verschlackte, siehe Abbildung 9.



Abbildung 9: Einschmelzversuch von Überkorn-Pulver im KSG Technikumsgießofen bei 1100°C an Luft

Der nächstliegende Weg, das Pulver vor dem Einschmelzen zu kompaktieren (zu Briketts zu verpressen) um die Oberfläche zu verkleinern, scheiterte an der Sprödigkeit der Legierung, da diese hauptsächlich aus intermetallischen Phasen besteht.

Abweichend vom bisherigen Schmelzeansatz wurde eine Schmelze aus Überkornpulver, Reinmetalle und Vorlegierung hergestellt. Aus dieser konnte unter den identischen Verdünnungsparametern B-Pulver mit Recyclatanteilen zwischen 10-40% hergestellt werden. Mit den 30% bzw. 40% Recyclatanteil-Pulver wurden Elektroden hergestellt und die Performance im Vergleich zu Elektroden mit einer Beschichtung aus Recyclat-freiem Pulver verglichen.

Overspray

Um eine gleichmäßige Beschichtung der Elektrode zu gewährleisten, muss über die eigentliche Elektrodenkontur hinaus beschichtet werden. Dieses als „Overspray“ bezeichnete Material liegt als

schichtförmiger Belag auf der Substrataufnahme bzw. extra installierten Schutzblechen vor. Das Overspray-Material wurde von den Schutzblechen geborgen und konnte ohne weitere Aufarbeitung wieder eingeschmolzen und zu einem Pulver verdüst werden. Auch hiermit wurden Elektroden hergestellt und die Performance mit einer Beschichtung aus Recyclat-freiem Pulver verglichen.

Die Pulver, die aus verschiedenen Abfallprodukten des Herstellprozesses hergestellten Recycling-Pulver wurden mit XRD untersucht. Die relative Phasenzusammensetzung unterscheidet sich in geringem Umfang vom Original-Pulver (Abbildung 10). Die Kennlinien der mit Recyclingpulvern hergestellten Elektroden unterscheiden sich bei kleinen und mittleren Stromdichten nicht signifikant von denen mit Original-„B-7“- Pulver. Bei größeren Stromdichten ist die Überspannung aber etwas erhöht, siehe Abbildung 10. Dabei muss einschränkend gesagt werden, dass auch mit dem gleichen Pulver hergestellte Elektroden von Beschichtungscharge zu Beschichtungscharge oder von Messung zu Messung gewisse Variationen aufweisen, so dass sich die Elektroden mit Recyclingpulver nur wenig unterscheiden.

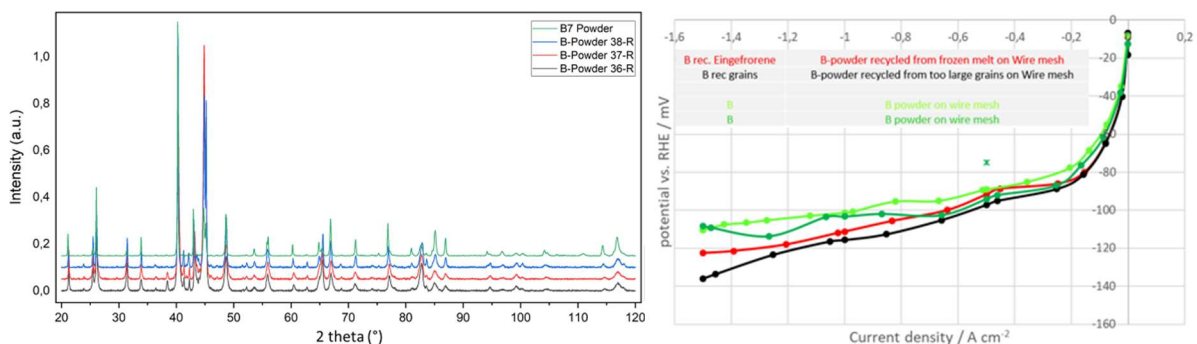


Abbildung 10: Röntgendiffraktogramme der Pulver und Strom-Potential-Kennlinien der damit beschichteten Elektroden für Recycling-Pulver verglichen mit originalem „B-7“ Pulver

3.4 AP4 Funktionale Elektrodenherstellung

Nach der Auswahl von Katalysatormaterialien in AP3, die mit Elektroden aber meist mit Standardbeschichtungsparametern untersucht wurden, war der nächste Schritt die Optimierung der Elektroden bei gegebenem Katalysator. Durch die gezielte Variation der Beschichtungsparameter können die Schichteigenschaften und daraus abgeleitet auch Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit und das Gastransportvermögen eingestellt werden.

Um beschichtete, funktionale Elektroden mit optimierten Eigenschaften herzustellen, waren ursprünglich im Projekt zwei Methoden geplant: Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) und Sintern. APS -Elektroden sollten durch DLR und KSG hergestellt werden, gesinterte Elektroden durch KSG. Entsprechend ist das Arbeitspaket 4 in vier Unter-Arbeitspakete gegliedert. Die Aufgaben sind:

- Anpassung der Prozesse und Parameter
- Korrelation von Prozessparametern mit elektrochemischen und physikalischen Analyseergebnissen
- Optimierung
- Untersuchung von Kosten, rechtlichen Aspekten und Hochskalieren
- AP 4.4 „Physikalische und elektrochemische Charakterisierung“ liefert die Messergebnisse zu den hergestellten Elektroden und ermöglicht in enger Zusammenarbeit und Iteration eine Anpassung der Prozessparameter zur Optimierung der Schichteigenschaften.

Grundsätzliche Überlegungen von McPhy zur Optimierung der Elektroden und damit dem Ziel, welche Eigenschaften die Beschichtung haben sollte, geben eine Entwicklungsrichtung vor:

KSG stellt Ergebnisse der Elektrodenherstellung über Pulvermetallurgie vor und entschied sich den Forschungsschwerpunkt auf die APS-Skalierung, Elektrodenpaketentwicklung und die Industrialisierung zu verlagern

Welchen Einfluss hat die Elektrodenoberfläche auf die Blasengrößenverteilung?

Der angelegte elektrische Strom löst an der Oberfläche der Kathode eine elektrochemische Reaktion aus, in deren Folge Wasserstoffgas entsteht. Diese Reaktion setzt sich aus mehreren Teilschritten zusammen: Der Wasserstoff liegt zunächst in dem flüssigen Elektrolyten in gelöster Form vor. Sobald die Konzentration des gelösten Wasserstoffs eine Übersättigung erreicht, bilden sich Blasen an Keimbildungsstellen (lokale Oberflächenunebenheiten). Diese Blasen wachsen dann aufgrund des Stofftransfers und lösen sich von der Festkörperoberfläche ab, um vom Elektrolytstrom mitgerissen zu werden. Man kann davon ausgehen, dass die Scherwirkung der Strömung der wichtigste Ablösungsmechanismus für Gasblasen in einer modernen Elektrolysezelle ist.

Die Größe der Blasen in der Zelle hängt stark von den Betriebsparametern ab. Aus der Literatur⁶ ist abzuleiten, dass ein Großteil der Blasen ca. 5 – 25 µm im Durchmesser aufweisen.

Im Bereich hoher Stromdichten (über 0,5 A/cm²) hat die Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Gasblasen als auch der Anteil des Gases in unmittelbarer Nähe zur Elektrode einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Elektrode selbst. Insbesondere durch die Überspannung der Elektrode und die ohmschen Verluste innerhalb des Zellvolumens, da Gasblasen isolierende Eigenschaften besitzen und gleichzeitig die Zufuhr von frischem Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche behindern. Daher sollte die nachteilige Wirkung der Blasen auf die Zelle und damit auf den Wirkungsgrad durch Beeinflussung der Blasengröße, der räumlichen Verteilung und der Verweilzeit minimiert werden. Dies kann zum Beispiel durch folgende Maßnahmen erreicht werden:

- auf der Makroskala durch die Wahl eines geeigneten porösen Substrats mit einer ausreichend hohen Porosität, das den Abtransport des Gases und Versorgung mit frischem Elektrolyten gewährleistet und
- auf der Mikroskala durch die Wahl einer Beschichtung, welche die Gasblasenablösung und den Gastransport von der Elektrode weg gewährleistet, bspw. durch Mikrokanäle oder Porengradienten.

⁶ L. JANSSEN, C. SILLEN, E. BARENDRECHT and S. van STRALEN, "Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution," *Electrochimica Acta*, vol. 29, p. 633, 1984.

S. Dahariya and A. Betz, "High pressure pool boiling: Mechanisms for heat transfer enhancement and comparison to existing models," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 141, pp. 696-706, 2019.

3.4.1 AP4.1 Elektroden über Pulvermetallurgie

Die Verwendung von hochaluminiumhaltigen Pulvern stellt besondere Anforderungen an das Sinterverfahren. Die sich zwangsläufig gebildete Aluminiumoxidschicht lässt sich durch Wasserstoff nicht reduzieren, sodass keine mechanisch stabile Versinterung der Pulverkörner erfolgt, wie sie für andere Werkstoff, wie z. B. Bronze, erwartet werden kann. Daher wurde von KSG vor über 30 Jahren ein „modifiziertes Sinterverfahren“ entwickelt, siehe Abbildung 11. Bei diesem Verfahren wird das lose aufgestreute Pulver, vor dem eigentlichen Sinterprozess, durch Walzen mechanisch so stark verdichtet und verformt, dass die Oxidhäute der Pulverkörner aufreißen und sich metallisch blanke Flächen ausbilden und damit ein nachträgliches stabiles Versintern der Pulverkörner untereinander und mit dem Bandmaterial ermöglicht wird.

Sinterverfahren - Bandbeschichtung

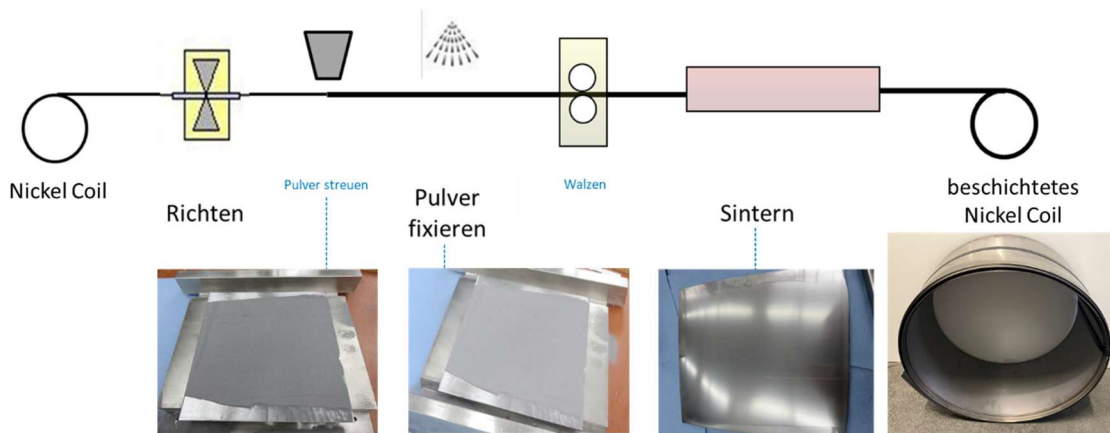


Abbildung 11: Schematische Darstellung des von KSG modifizierten Sinterverfahrens mit integriertem Walzschritt.

Sinterverfahren - Beschichtung offener bzw. poröser Substrate

Bei „offenen Substraten“ ergeben sich in Abhängigkeit des verwendeten Substrates unterschiedliche Aufgabenstellungen:

- 1) **Gewebe:** Bei einem Gewebe werden runde Drähte miteinander verwoben. Hier entsteht das Beschichtungsproblem, runde Körner auf einem runden Draht aufzustreuen und diese dort zu fixieren.
- 2) **Streckgitter:** Bei einem Streckgitter wird ein Band geschlitzt und anschließend definiert gelängt, wodurch die Maschen und Stege gebildet werden. Auf das Streckgitter kann dann das Pulver in einer definierten Höhe auf den Stegen aufgestreut werden, die Maschen werden hierbei ebenfalls gefüllt. Beim anschließenden Walzen wird das auf den Stegen aufgebrachte Pulver entsprechend stark verdichtet und verformt, sodass metallisch blanke Flächen entstehen. Jedoch sind die Maschen nur mit Pulver gefüllt, wodurch die Umformung dort nur zu einer Verdichtung des Pulvers führt, es entstehen dort keine, für eine stabile Versinterung ausreichenden, metallisch blanke Stellen. Eine Beschichtung des Bandes und ein anschließendes Strecken führt aufgrund der sehr spröden Katalysatorschicht zum großflächigen Abplatzen der Beschichtung vom duktilen Nickelsubstrat.

In mehreren Beschichtungsversuchen wurde Basis Gewebe und Basis Streckgitter mit B-Pulver auf dem KSG Versuchswalzwerk im Werk Rot bestreut, gewalzt und gesintert. Alle Versuche eine Schicht

aufzubauen scheiterten. Auch nach einer Anpassung der Streu- und Walzparameter waren die Substrate nach dem Walzen blank. Das aufgestreute Pulver bleibt nicht auf dem Substrat haften und fällt durch die Substratöffnungen hindurch. Mit Hilfe eines eigens gelochten Nickelbands gelang es schlussendlich eine Raney-Nickelschicht zu erzeugen. Jedoch war das gelochte Nickelband nach dem Walzschrift stark verwunden – nicht mehr plan – wodurch es als Elektrode ungeeignet ist.

Mit Hilfe der erlangten Erkenntnisse wurde eine Substratneuentwicklung von KSG mit einem externen Zulieferer angestoßen. Ziel war es, ein für den Sinterprozess geeignetes offenporiges Nickelsubstrat herzustellen. Das Ergebnis dieser Entwicklung ist der Substrattyp Inno1, welcher schlitzförmige Öffnungen mit einem hohen Aspektverhältnis aufweist, siehe Abbildung 12.



Abbildung 12: Mittels Sinterverfahren beschichtetes gelochtes Nickelband, Basis Streckgitter und speziell auf das Sinterverfahren angepasstes Nickelsubstrat (Inno1).

Es gelang nach nochmaliger Anpassung der Walzparameter Inno1 mit B-Pulver zu beschichten, siehe Abbildung 13. Die Beschichtung ist ungleichmäßig und partiell instabil. Wie zuvor das gelochte Nickelband ist auch Inno1 nach dem Walzprozess verwunden. Es gelang jedoch zwei Testelektroden aus dem beschichteten Streifen auszutrennen und dem DLR zur elektrochemischen Charakterisierung zur Verfügung zu stellen.

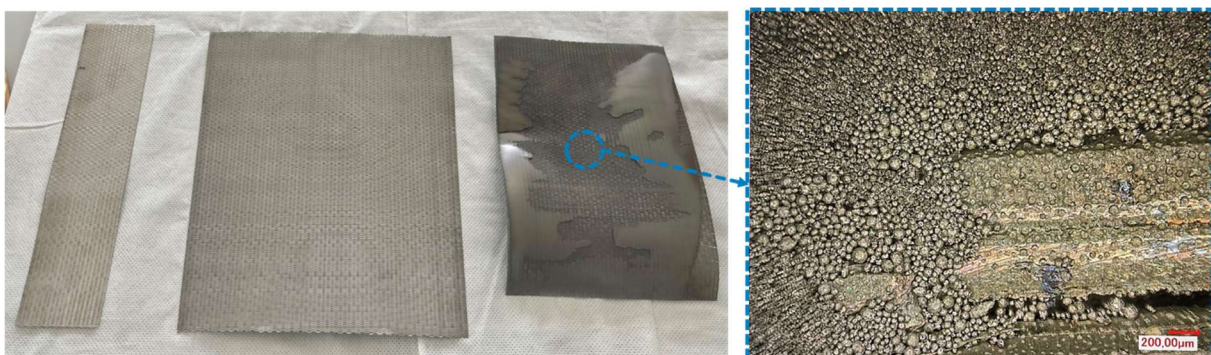


Abbildung 13: Inno1 unbeschichtet (links), Inno1 gesandstrahlt (mitte), Inno1 beschichtet mit B-Pulver mittels Sintern

Bei der Aktivierung der Proben, d.h. dem Auslösen der aluminiumreichen Phasen, lösten sich große Mengen des Beschichtungspulvers. Dies wäre im Elektrolyseur von großem Nachteil, da das Aktivieren im zusammengebauten Stack durchgeführt wird und Pulverpartikel im Elektrolyseurkreislauf zu Ablagerungen, Verstopfen von Strömungsbereichen und gegebenenfalls elektrischen Kurzschlüssen führen könnten. Die dann gemessenen Kennlinien dieser Proben sind in Abbildung 14 dargestellt. Während der Messung verlor insbesondere die Probe 1 weitere Beschichtung, so dass sie am Ende nur noch teilweise beschichtet war. Entsprechend zeigt auch die Kennlinie der Probe 1 eine höhere Überspannung. Die Probe 2 weist eine geringe Überspannung auf. Dies könnte auch dadurch bedingt

sein, dass durch Abfallen von Pulver von der Oberfläche eine sehr raue, hohe Oberfläche entstanden ist oder dass durch weiteres Abfallen von Pulvern während der Messung die aktive Oberfläche immer erneuert wird. Die im Prinzip erwünschte hohe Oberfläche und geringe Überspannung ist wegen der geringen mechanischen Stabilität keine Option für den Betrieb in einem technischen Elektrolyseur.

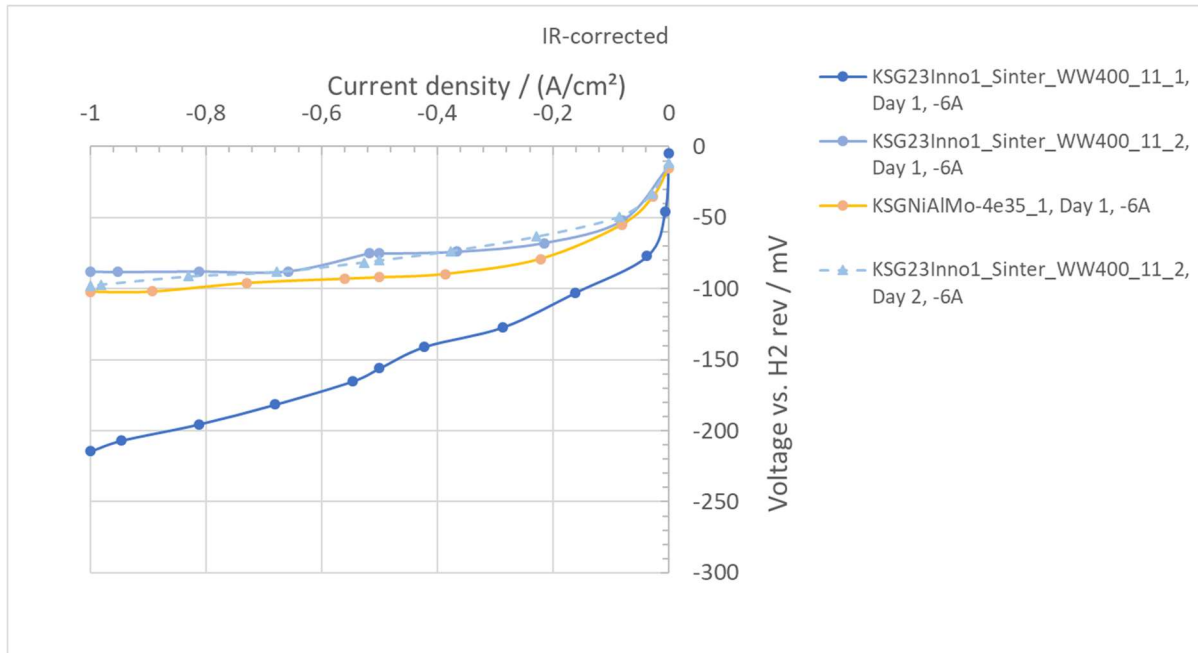


Abbildung 14: IR-korrigierte Potential-Kennlinien von Sinter-beschichteten Proben (Kathoden), blau, im Vergleich zu APS-beschichteter Probe, orange. Bedingungen: 70°C, 30 Gew.% KOH, Umgebungsdruck

Die in diesem Bericht gezeigten Ergebnisse und daraus abgeleiteten Einschränkungen bei der Herstellung von zero-gap Elektroden mit dem Sinter-Verfahren, führen zu einer Verlagerung der Entwicklungsschwerpunkte von KSG im Arbeitspaket 4 auf die Elektrodenherstellung mittels Plasmaspritzen. Jedoch in Abgrenzung zum DLR wird KSG einen besonderen Fokus auf die Prozessskalierung sowie –beschleunigung (Produktivitätssteigerung) legen, was sich auch in den sich anschließenden Arbeitspaketen 5 und 6 widerspiegeln wird.

3.4.2 AP4.2 Elektroden mittels Plasmaspritzen

Die APS Beschichtungsanlage des DLR stand wegen Umzugsarbeiten dem Projekt erst mit Verzögerung zur Verfügung. Die geplanten Arbeiten konnten jedoch durchgeführt werden, ohne den Ablauf des Projekts wesentlich zu beeinflussen. Abbildung 15 zeigt die APS-Anlage des DLR.



Abbildung 15: APS-Anlage bei DLR. oben: Einhausung der Anlage; Mitte: Plasmabrenner mit Roboterarm und Befestigungswand für Substrate; unten: Schwenkwand für einfachen Wechsel der Substrate

Kathoden

Durch einige Anpassungen im Aufbau der DLR APS-Anlage konnte nicht unmittelbar an die Arbeiten vor dem Projekt angeknüpft und die gleichen Beschichtungsparameter verwendet werden. Es mussten also in einem ersten Optimierungsprozess Beschichtungsparameter variiert werden. Dazu wurde aufgrund der Vergleichbarkeit mit früheren Messungen das kommerzielle Höganäs NiAlMo Pulver (R-Pulver) verwendet und als Substrat sandgestrahltes Nickel-Lochblech. Die vom DLR APS-beschichteten Elektroden wurden mittels Querschliffen mit REM (Rasterelektronenmikroskopie, Abbildung 16) und elektrochemischen Halbzellentests (Abbildung 17) charakterisiert.

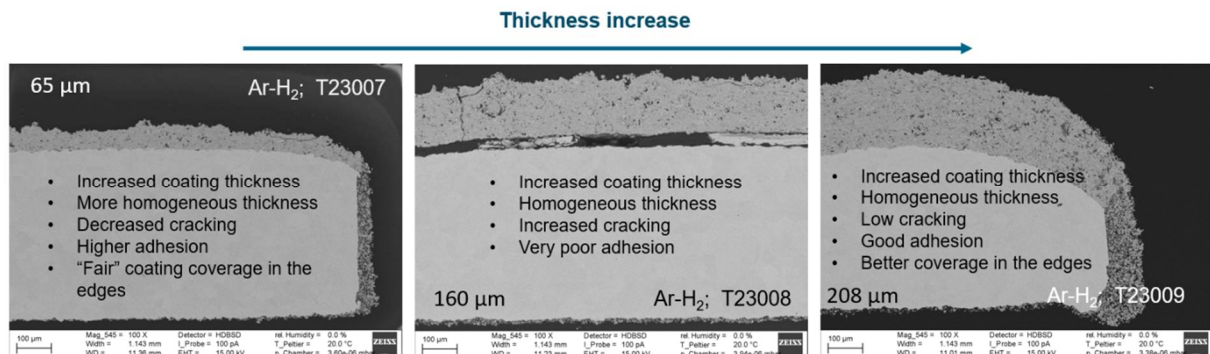


Abbildung 16: REM-Bilder von Querschliffen von Anoden, die mit verschiedenen Beschichtungsparametern hergestellt wurden. Die ganz rechts dargestellte Probe entspricht von Struktur, Beschichtungsdicke und Anhaftung an das Substrat den Erwartungen bzw. vor diesem Projekt beschichteten Elektroden und zeigte auch im elektrochemischen Test eine mit anderen R-Pulver beschichteten Proben vergleichbare Performance. Die anderen Beschichtungsparameter ergaben dagegen zu dünne bzw. schlecht haftende Schichten.

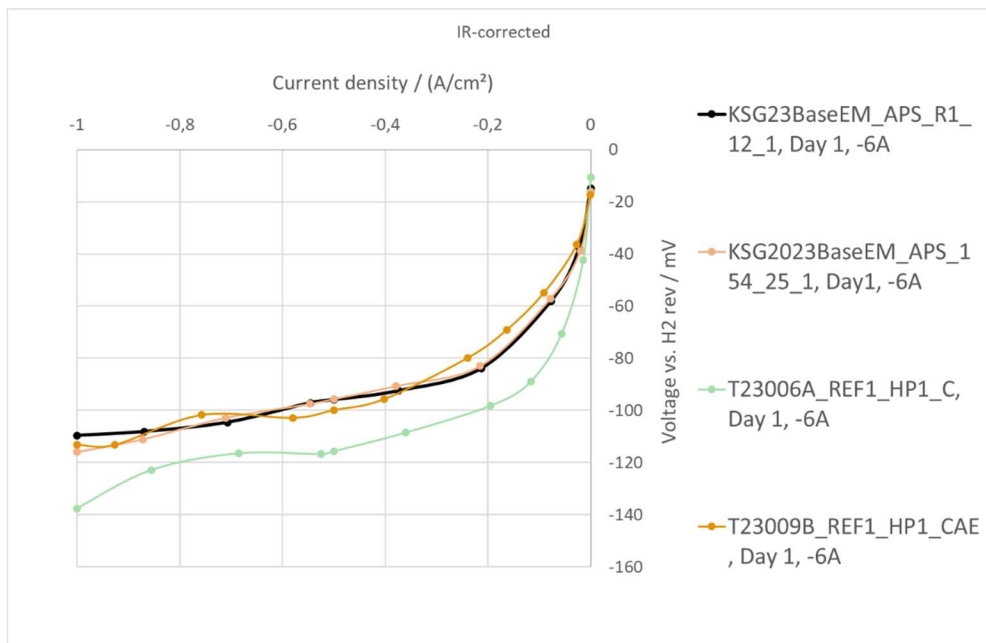


Abbildung 17: Kennlinien von ausgewählten mit R-Pulver beschichteten Elektroden. Die beiden von KSG beschichteten Proben sowie die optimierte Beschichtung von DLR haben fast den gleichen Kennlinienverlauf, die noch nicht optimierte Schichtung durch DLR (grüne Kurve) zeigt deutlich größere Überspannungen. Die Proben sind die gleichen, deren REM-Charakterisierung in Abbildung 16 gezeigt werden.

Es kann insgesamt gesagt werden, dass die Elektroden eine große Reduktion der Überspannung gegenüber der unbeschichteten Probe aufweisen. Die meisten Schichten waren im Auslaugprozess und

während der Testdauer von 24 Stunden mechanisch stabil. Zwischen den anfänglichen Tests und den Tests nach 24 Stunden sind die Werte meist kaum unterschiedlich.

Es wurde eine Methode zur Bewertung der Qualität der Beschichtungsparameter entwickelt. Dabei wurden die sogenannten „splats“ optisch untersucht, die Form von einzelnen im Plasmaspritzen aufgetragenen aufgeschmolzenen Partikeln. Bei optimaler Beschichtung sollten diese möglichst eine flache und runde Form aufweisen. Bei zu starkem Aufschmelzen zeigen sich Spritzer um das Korn. Abbildung 18 zeigt „splats“ für „R“-Pulver (kommerzielles, Höganäs) und „B“-Pulver (Basispulver des Projekts), bei denen für das „B“-Pulver die Form näher an der gewünschten Form ist, die Beschichtung mit B-Pulver also besser, mit optimaler Schmelze der Pulverkörner, gehen sollte.

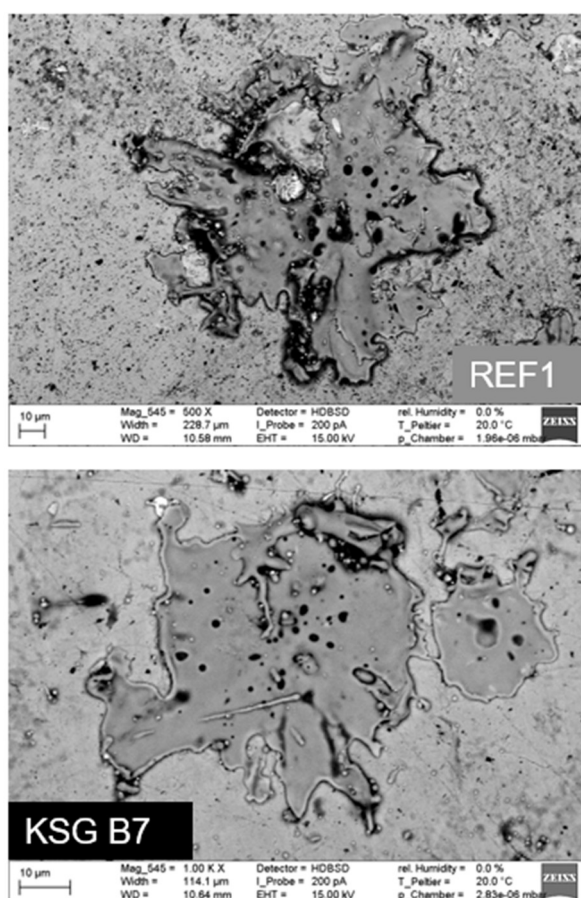


Abbildung 18: Durch Plasmaspritzen erzeugte „splats“ von einzelnen Körnern von (oben) „R“-Pulver und (unten) „B“-Pulver

Mit dem DLR-APS-Verfahren und zuvor optimierten Beschichtungsparametern wurden vergleichende Beschichtungen mit dem kommerziellen R-Pulver und dem von KSG hergestellten B-Pulver auf den beiden Basis-Substraten des Projekts durchgeführt. Wie die Kennlinien in Abbildung 19 zeigen, haben bei dieser Beschichtung die Elektroden mit B-Pulver deutlich geringere Überspannungen und erreichen den Zielwert des Projekts, wobei die Elektrode mit Substrat Drahtgewebe (WM) noch besser ist als die auf Streckmetall (EM).

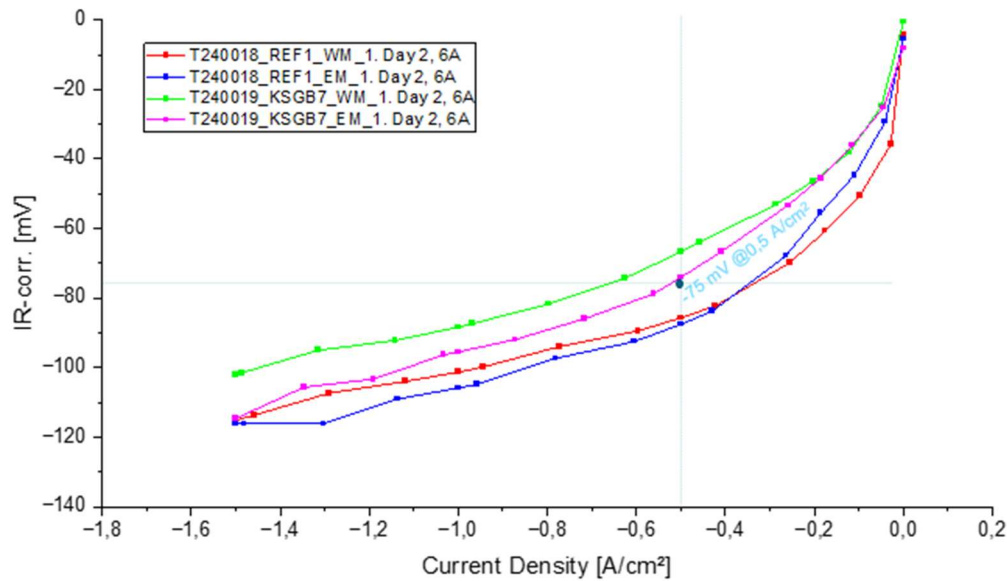
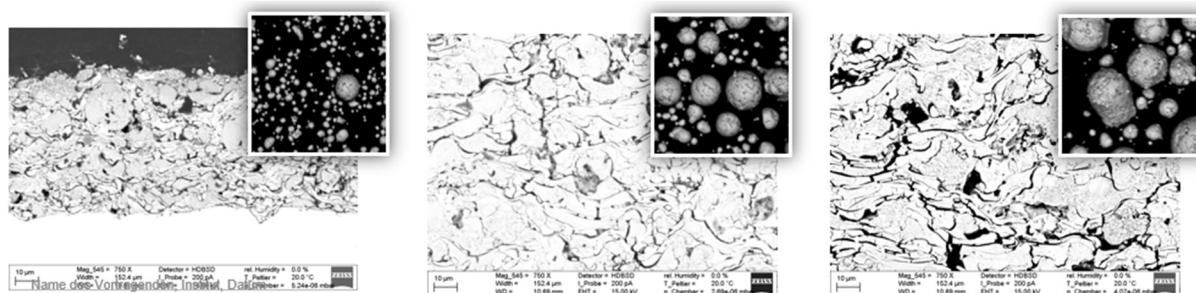


Abbildung 19: Vergleich von beim DLR APS-beschichteten Elektroden mit „R“- (REF1) und „B“-Pulver (KSGB7). Gezeigt sind die IR-korrigierten Überspannungen am 2. Charakterisierungstag, da diese Elektroden vom 1. auf den 2. Tag eine weitere Aktivierung zeigten. Blauer Punkt: Zielwert Überspannung der Kathoden im Projekt

Weiterhin wurde untersucht, wie die Beschichtung mit APS durch die Pulvergrößen des verwendeten Pulvers beeinflusst wird. Dazu wurden durch Sieben Pulverfraktionen mit einer engen Korngrößenverteilung aus dem R-Pulver gewonnen. Diese wurden mit den jeweils gleichen Plasmaspritzparametern zu Elektroden verarbeitet. Abbildung 20 zeigt die Untersuchungsergebnisse dieser Versuche. Mit den kleinsten Pulverkörnern wird eine nur geringe Schichtdicke erzielt, mit steigender Pulverkorngröße steigt auch die Schichtdicke. Die Porosität der Schichten unterscheidet sich zwar im Originalzustand nach der Beschichtung, ist jedoch nach dem Auslaugen der Aluminiumfraktionen im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit für alle Schichten gleich. Die Überspannungen werden mit zunehmender Korngröße geringer, möglicherweise wegen der zunehmenden Schichtdicke. Im Vergleich zu einer Elektrode, die mit dem originalen, nicht gesiebten Pulver mit gemischter Korngröße beschichtet wurde, ist die Überspannung bei der Elektrode mit der größten Korngröße geringer. Alle Elektroden zeigen eine Verringerung der Überspannung vom ersten zum zweiten Betriebstag, somit eine weitere Aktivierung. Mit der mit der größten Pulvergrößenfraktion beschichteten Elektrode wird der Projekt-Zielwert für die Überspannung, -75 mV @ 0,5 A/cm², erreicht.



	Coating	Thickness (μm)	Porosity (%)
<20 μm	T240031_REF1-A_HP1_C	60	11
	T240031_REF1-A_HP1_CAE	62	20
20 < X < 32 μm	T240085_REF1-B_HP1_C	228	8
	T240085_REF1-B_HP1_CAE	232	20
32 < X < 45 μm	T240087_REF1-C_HP1_C	360	4
	T240087_REF1-C_HP1_CAE	357	20

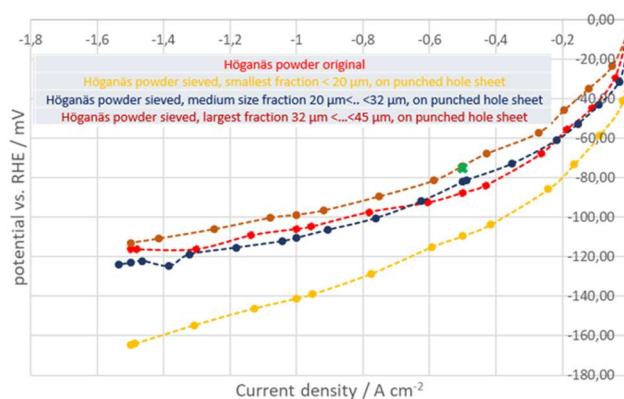


Abbildung 20: Plasmabeschichtung mit verschiedenen Korngrößen. Oben: REM-Bilder der Schichten und Pulver für (links) kleine, (Mitte) mittlere und (rechts) große Pulverkornfraktionen; unten links Tabelle der erzielten Schichtdicken und Porosität; unten rechts Strom-Potential-Kennlinien der Elektroden mit gemischter Pulvergrößenverteilung (rot) und getrennten Pulverfraktionen.

Variation der Porosität

Da durch Sieben gewonnene Pulverfraktionen verschiedener Partikelgrößen nach der APS-Beschichtung unterschiedliche Porenstrukturen in der Beschichtung erzeugen und unterschiedliche Überspannungen zeigen, wurde dies genutzt, um gezielt die Schicht-Porenstruktur zu beeinflussen. Gradierte Porosität wurden erzeugt und zwar einmal mit der höchsten Porosität am Substrat und der niedrigsten Porosität an der Oberfläche, ein anderes Mal mit den höchsten Porosität am Substrat und der niedrigsten Porosität an der Oberfläche (Abbildung 22 zeigt das REM-Bild). Da damit die Zugänglichkeit zu den tiefer in der Elektrode liegenden katalytisch aktiven Oberflächen und der Gasabtransport beeinflusst werden, wird ein Einfluss auf die Kennlinie erwartet.

Neben der prozessseitigen Porenstruktur wurden gezielt Porenbildner im Spritzprozess zugegeben, welche beim anschließenden normalen Auslaugen entfernt werden. Die so hergestellten Elektroden zeigten vielversprechend niedrige Überspannungen. Die durch die Porenbildner erzeugten Poren sind deutlich größer als die prozessseitig ausgebildeten Poren und erlauben dem Elektrolyten tiefer in die Schicht einzudringen. Ein Nachteil ist, dass bei Elektroden mit Porenbildnern mehr Elektrodenpulver bei Auslaugen abfällt, denn es gibt Teile der Schicht, die nach Entfernen des Porenbildners nur schwach mit dem Rest der Beschichtung verbunden ist.

Abbildung 23 zeigt die Potentialverläufe dieser Elektroden. Die Elektrode mit der höchsten Porosität am Substrat und damit der geringsten Porosität an der Elektrodenoberfläche zeigt die höchsten Überspannungen, vor allem auch bei hohen Stromdichten. Durch die weniger offene Oberfläche sind die tiefer liegenden Katalysatoroberflächen schlechter zugänglich und der Gasabtransport schwieriger.

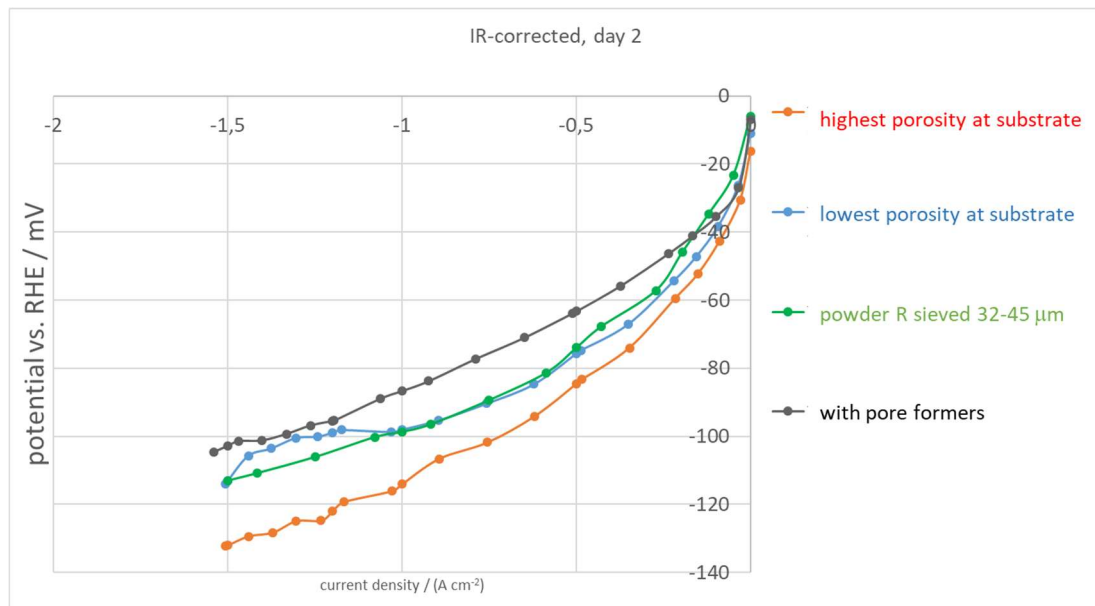


Abbildung 21: Vergleich von beim DLR APS-beschichteten Elektroden mit verschiedenen Porenstrukturen. Gezeigt sind die IR-korrigierten Überspannungen am 2. Charakterisierungstag, da diese Elektroden vom 1. auf den 2. Tag eine weitere Aktivierung zeigten.

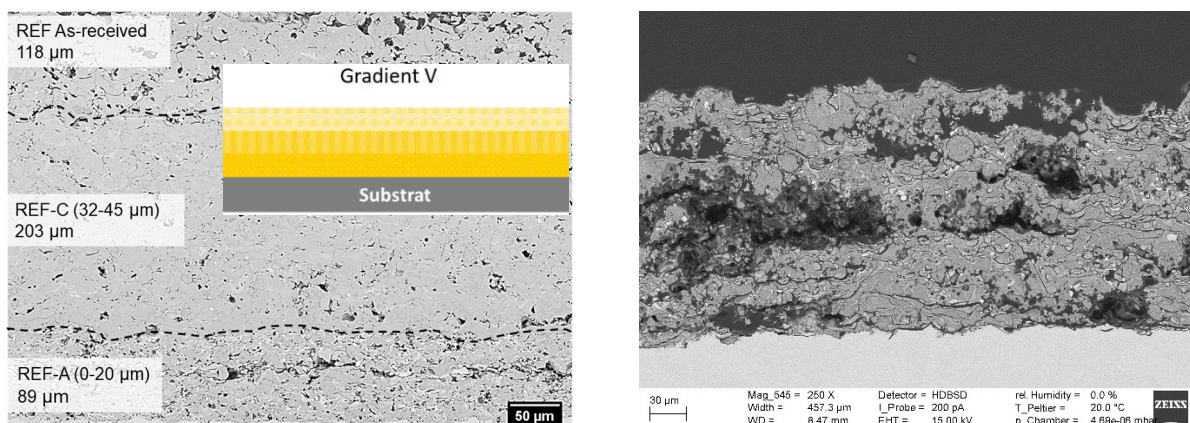


Abbildung 22: Links: REM-Bild der Elektrode mit gradierter Porosität mit geringster Porosität am Substrat (unten) und höchster Porosität zur Oberfläche hin (oben). Elektrode vor dem Aktivieren. Rechts: REM-Bild der Elektrode mit Porenbildner nach Aktivierung und elektrochemischem Test.

Beschichtung mit VPS

Als weitere Beschichtungsmethode neben dem atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) steht beim DLR das Vakuumplasmaspritzen (VPS) zur Verfügung. Wegen der höheren Kosten dieser Methode kommt dieses zwar eher nicht für kommerzielle Beschichtungen in Frage, aber da durch die kontrollierte Atmosphäre Oxidation während des Beschichtungsvorgangs vermieden werden kann, können damit möglicherweise bessere Elektroden hergestellt werden. Um die Grenzen der Leistungsfähigkeit von NiAlMo beschichteten Elektroden auszuloten, sollten in geringem Umfang auch VPS-beschichtete Elektroden hergestellt werden. Beschichtungen mit VPS mit drei verschiedenen Parametern wurden hergestellt und die Elektroden in der Halbzelle getestet. Diese Elektroden lieferten jedoch keine besseren Ergebnisse als mit APS beschichtete. Da also VPS-optimierte Elektroden einen größeren Aufwand an Parameteroptimierung und Tests bedeutet hätte, wurde diese Methode nicht weiterverfolgt.

Variation der Parameter um kürzere Beschichtungszeiten mit weniger Überfahrten zu erzielen

Bisher wurden üblicherweise 18 Überfahrten der DLR-Plasmaquelle über das Substrat bei der Beschichtung benutzt. Dadurch ergibt sich eine lange Beschichtungszeit. Durch Parametervariation konnte die Zahl der Überfahrten und damit auch die gesamte Beschichtungszeit deutlich reduziert werden. Untersucht wurden 9, 6, 4 und 3 Überfahrten mit angepassten Parametern. Die Elektroden wurden elektrochemisch untersucht. Abbildung 23 zeigt die Kennlinien im Vergleich zur Referenzelektrode von KSG, die auch für den Stack ausgewählt wurde. Interessant scheint hier insbesondere die Elektrode mit 4 Überfahrten, die sowohl bei kleineren als auch bei größeren Stromdichten gute Werte aufweist. Wie die SEM-Bilder von einem Teil dieser Elektroden in Abbildung 23 zeigen, wurde dabei die Beschichtungsdicke nicht wesentlich verändert.

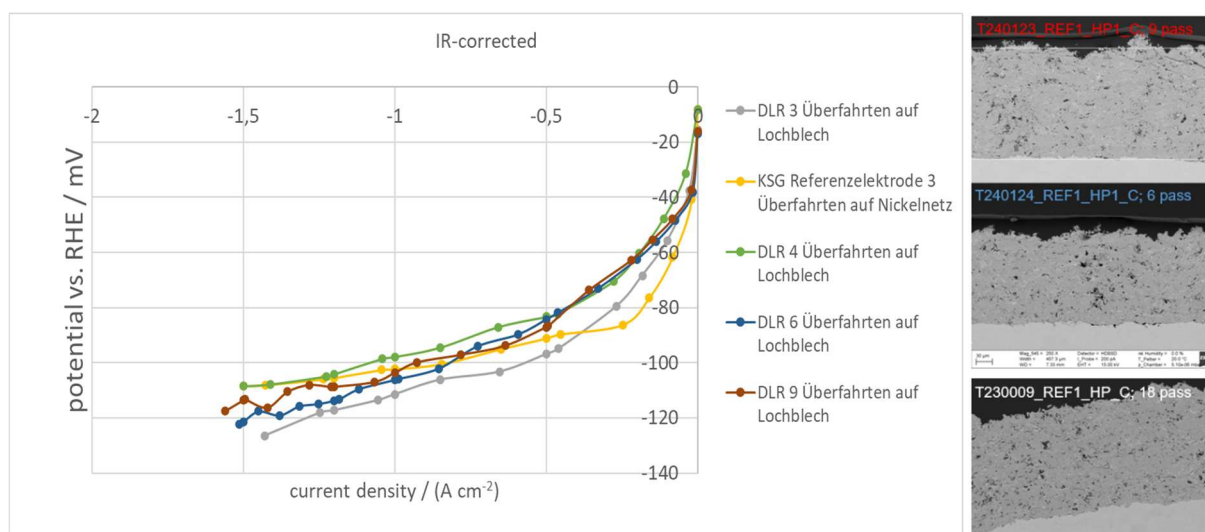


Abbildung 23: Vergleich von beim DLR APS-beschichteten Elektroden mit Variation der Zahl der Überfahrten. Gezeigt sind die IR-korrigierten Überspannungen am 2. Charakterisierungstag. Rechts werden die REM-Bilder von Schliffrillen der Elektroden mit 9 Überfahrten und 6 Überfahrten im Vergleich zu 18 Überfahrten ohne Beschleunigung gezeigt.

Des Weiteren wurde auch die Anzahl der Überfahrten bei Standard-Beschichtungsparametern des DLR variiert und die Elektroden wurden charakterisiert. Es wurden Elektroden mit bis zu 28 Überfahrten hergestellt. Die sehr dicke Elektrode verlor mehr Beschichtung als üblich während des Auslaugens, zeigte eine etwas geringere Überspannung als die Elektrode mit Standard-Beschichtung, wobei die Überspannung mit der Zeit noch abnahm, was möglicherweise mit einem weiteren Auslaugen der Schicht und Aktivierung von tieferen Elektrodenschichten zu tun hat. Die dickere Schicht ist nicht vielversprechend für kommerzielle Lösungen.

Beschichtung Variation intensiveres Sandstrahlen – Einfluss auf Haftfestigkeit der Schicht

Da die mechanische Stabilität der bei DLR beschichteten Elektroden nicht immer zufriedenstellend war, wurde ein Sandstrahlpulver mit größeren Pulverpartikeln beschafft, welches eine stärkere Aufräuhung des Substrats erlaubt. Die Kennlinien der Elektroden mit stärkerem Sandstrahlen waren nicht wesentlich unterschiedlich. Auch in der Haftfestigkeit bei einem mehrere Tage dauernden Betrieb wurde kein Unterschied festgestellt. Allerdings war insbesondere das Nickelnetz als Substrat nach Behandlung mit diesem intensiveren Sandstrahlen so stark verbogen, dass es sich als Elektrode in einer Zelle nicht eignen würde. Es ist fraglich, ob die Stabilitätsprobleme der Elektroden durch ein zu schwaches Anhaften an das Substrat verursacht werden, welches durch stärkeres Sandstrahlen verbessert werden kann, oder durch Haftprobleme innerhalb der Schicht. Für empfindliche Substrate wie Nickelnetze ist stärkeres Sandstrahlen jedenfalls nicht geeignet.

Anoden

Der Fokus der DLR-Beschichtungen lag auf den Kathoden. In geringem Umfang wurden auch Anoden beschichtet. KSG stellte dem DLR F-Pulver für die Beschichtungen an der Anode zur Verfügung. Wie schon bei den Kathoden beschrieben kamen auch hier Porenbildner zum Einsatz, um nach Entfernen des Porenbildners eine erhöhte Oberfläche zu erzielen. Der Vergleich der Kennlinie der F-Pulver DLR Elektroden mit Porenbildner und der KSG-beschichteten Elektroden sowie einer Y2.0-beschichtete Elektrode ist in Abbildung 24 dargestellt. Man erkennt, dass die DLR-Elektrode eine gering erhöhte Oberfläche und eine verglichen mit unbeschichtetem Netz verbesserte Kennlinie hat. Allerdings ist die Oberflächenerhöhung bei der KSG-Elektrode mit Porenbildner deutlich größer und die Kennlinie besser als bei der DLR-Elektrode mit Porenbildner. Die Kennlinie der KSG-Elektrode mit Porenbildner ist trotz kleinerer Oberfläche fast so gut wie die mit Y2.0 Beschichtung. Die Beschichtungsparameter bei der DLR-Elektrode wurden nicht optimiert, so dass eine Verbesserung mit angepassten Parametern möglich sein sollte.

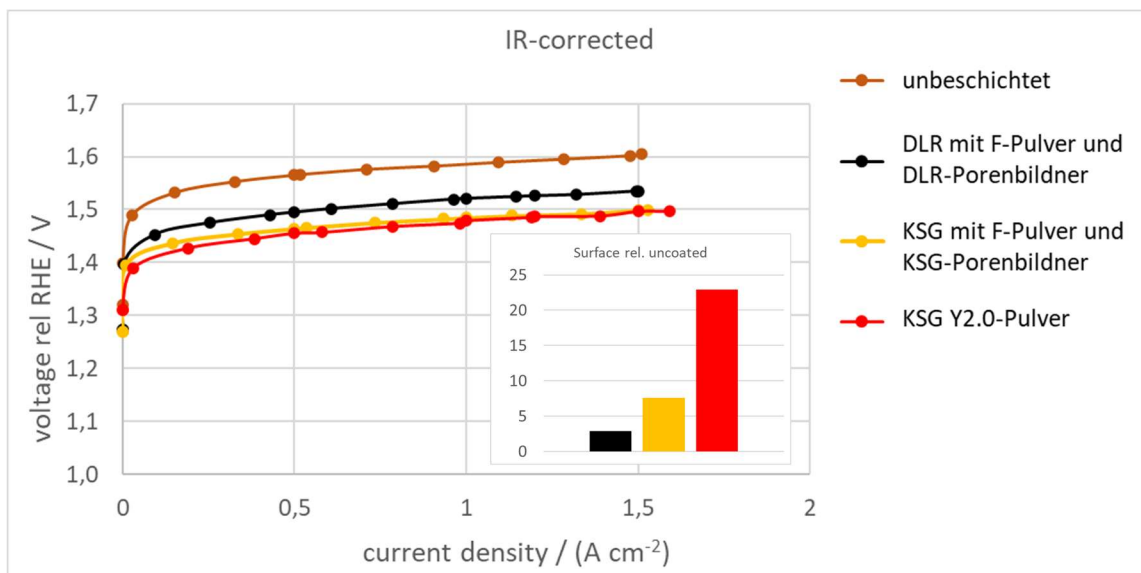


Abbildung 24: Anode Elektrodenbeschichtung mit Porenbildner, Elektroden von DLR und KSG hergestellt. Großes Bild: IR-korrigierte Kennlinien. Kleines Bild: Oberfläche bestimmt aus Red-Ox-Zyklovoltamogrammen relativ zur unbeschichteten Elektrode.

3.4.3 AP4.3 Kombination aus Pulversintern und Plasmaspritzen

Im Zuge der Schwerpunktverlagerung von KSG wurde dieses Arbeitspaket nicht gestartet.

3.4.4 AP4.4 Physikalische und Elektrochemische Charakterisierung

Halbzellentest

Elektrochemische Tests mit APS-beschichteten Elektroden wurden durchgeführt. Diese wurden zunächst zum Auslaugen der aluminiumreichen Phasen für 24 Stunden in Kalilauge mit Komplexbildner K-Na-tartrat-Tetrahydrat bei 80°C behandelt und anschließend in einem Probenhalter verbaut und bei 70°C in 30 Gew.% KOH getestet. Insgesamt wurden 115 Kathoden in Halbzellentests getestet, davon 39 vom DLR beschichtete und 76 von KSG beschichtete oder vorbereitete Kathoden. Es konnte zwischen kommerziellem und bei KSG hergestelltem Pulver verglichen werden, zwischen verschiedenen Chargen des bei KSG hergestellten Pulvers und zwischen verschiedenen Beschichtungsparametern, zwischen Variationen der Schichtdicke. Für alle Elektroden wurde eine

gegenüber unbeschichteten Streckmetallen oder Gittern wesentlich reduzierte Überspannung gezeigt. Im Wesentlichen lagen die Kennlinien alle recht nahe beieinander. Die Variationen verglichen mit den Ungenauigkeiten der Messung müssen beachtet werden, doch es konnten optimierte Beschichtungsparameter mit besonders hoher Reduktion der Überspannung erzielt werden.

Da in Halbzellenanordnung das Elektrodenpotential relativ zur Wasserstoff-Referenzelektrode bestimmt wird, die Referenzelektrode jedoch einen gewissen Abstand zur Elektrodenoberfläche aufweist, wird üblicherweise eine IR-Korrektur durchgeführt. Dabei wird der Ohmsche Widerstand zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode mit Impedanzspektroskopie bestimmt und mit der Annahme, dass der hauptsächliche Beitrag zu diesem ohmschen Widerstand in der gasblasendurchsetzten Lauge auftritt, wird von der gemessenen Spannung der Wert $I \cdot R$ abgezogen. Es wird angenommen, dass damit das eigentliche Potential der Elektrode errechnet wird, allerdings ist eine gewisse Überkorrektur durch andere Widerstände nicht auszuschließen. IR-korrigierte Strom-Spannungs-Kennlinien einer großen Auswahl von im Projekt gemessenen Kathoden sind in Abbildung 25 dargestellt.

Bei manchen Proben wurde drüber hinaus eine starke zeitliche Fluktuation der Spannung und des gemessenen ohmschen Widerstands festgestellt, die meist am zweiten Messtag geringer war, die sich aber bei der Methode der IR-Korrektur mit stark fluktuierenden Werten der Kennlinie bemerkbar machte. Es wird vermutet, dass diese Fluktuationen mit einer zeitlich wechselnden Gasbelegung der Elektrode zusammenhängen und dass Proben, die eine hydrophilere Oberfläche aufweisen bzw. von ihrer Oberflächenstruktur das Ablösen von kleinen Blasen nicht unterstützen, diese Fluktuation stärker zeigen. Im Detail konnte dies aber noch nicht verifiziert werden.

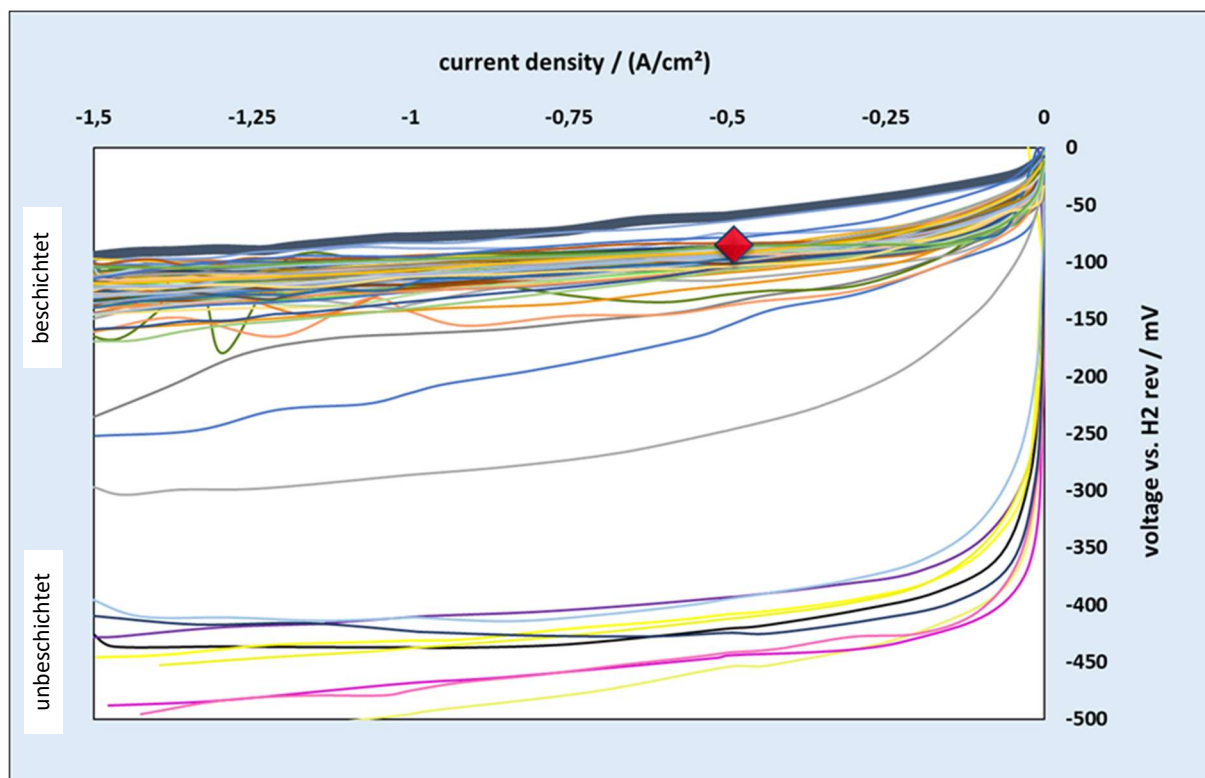


Abbildung 25 IR-korrigierte Potential-Kennlinien von APS beschichteten und unbeschichteten Proben (Kathoden).

Außer Kennlinien wurden Zyklovoltamogramme in verschiedenen Potentialbereichen gemessen, die einen Hinweis auf die Elektrodenoberfläche geben. Im Bereich 150 bis -300 mV finden dabei Oxidations- und Reduktionsprozesse der Oberfläche statt, aus deren Strom ein Hinweis auf die Oberfläche berechnet werden kann. Im Potentialbereich 300-500 mV wird nur die Doppelschichtkapazität aufgeladen, die auch proportional zur Oberfläche sein sollte. Abbildung 26 zeigt die Oberflächen und die Kennwerte der Strom-Spannungs-Kennlinie, die bei verschiedenen dicken Elektrodenbeschichtungen gemessen wurden. Um verschiedene dicke Beschichtungen zu erreichen, wurden verschiedene Anzahlen von Beschichtungslagen bei der APS Beschichtung aufgetragen.

Die Fragestellung war dabei, ob im Sinne einer Kostenreduktion eine geringe Beschichtungsdicke eine vielleicht etwas, aber nicht wesentlich schlechtere Performance erreicht werden könnte.

Durch verschiedene Substrate und auch durch die Limitierung der Messgenauigkeit verursachte Schwankungen streuen die Ergebnisse. Man sieht trotzdem eine Tendenz. Sehr dünne Beschichtungen (3 Lagen) zeigen eine höhere Überspannung, also geringere Effizienz als Elektroden mit mehr Lagen. Ab 5 Lagen ist die Verbesserung der Effizienz jedoch nur noch gering. Die über die Doppelschichtkapazität gemessene Oberfläche steigt mit der Anzahl der Beschichtungslagen. Die mit Reduktions-Oxidationszyklus gemessene Oberfläche steigt jedoch ab 5 Beschichtungslagen nicht weiter, was mit einer Gasfüllung der tieferen Schichten zusammenhängen könnte, die die tieferen Schichten daran hindert, zur Reaktion beizutragen. Die Messungen legen nahe, dass eine Beschichtung mit 5 Lagen ausreicht; nimmt man zugunsten einer kostengünstigeren Beschichtung eine kleine Verschlechterung der Effizienz im Elektrolysebetrieb in Kauf, würde auch eine Beschichtung mit 3 Lagen reichen.

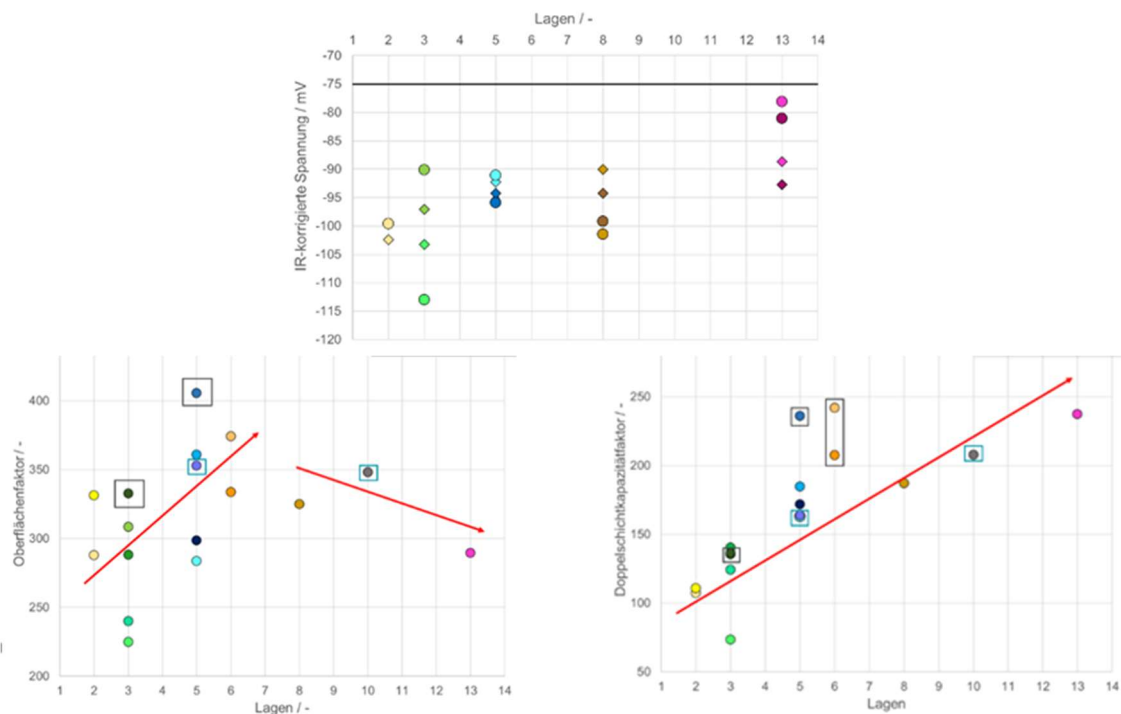


Abbildung 26: Abhängigkeiten von der Schichtdicke/Anzahl der Beschichtungslagen: Oben Potential vs. H₂-Referenzelektrode; Unten: Oberflächenvergrößerungsfaktor relativ zu unbeschichtetem Streckmetall gemessen mit Reduktions-Oxidationszyklus und über die Doppelschichtkapazität.

Beschichtungen der Kathoden durch KSG zeigten in der ersten Phase des Projekts teilweise nach längerem Betrieb eine mechanische Instabilität der Beschichtung und verloren Teile der Beschichtung als Pulver. Deswegen wurden durch KSG die Beschichtungsparameter noch einmal angepasst und damit wurden Elektroden erzielt, die während des Betriebs keine Beschichtung verloren. Da es sich zur Kostenoptimierung um eher dünne Beschichtungen handelt, wird der Zielwert der Überspannung mit diesen Elektroden nicht ganz erreicht, jedoch eine sehr gute Performance erzielt.

Von KSG wurden Elektroden für Kathoden- sowie Anoden- Halbzellentests zur Verfügung gestellt zum Zweck der Qualitätssicherung beim Hochskalieren, Test der Elektroden für den Stack sowie Test der Reproduzierbarkeit bei einem neuen Lieferant für Pulver. Alle Elektroden zeigten vergleichbare Performance zu früheren Elektroden.

Unter der Vielzahl der gemessenen Kathoden gab es einige, die den Projekt-Zielwert, eine Überspannung von weniger als 75 mV bei 0,5 A/cm² fast oder ganz erreichten (Abbildung 27: links). Dabei waren Elektroden mit allen untersuchten Substraten (Nickelnetz, Nickel-Streckmetall, Nickel-Lochblech), sowohl bei KSG als auch beim DLR beschichtete Elektroden und mit allen Ni-Al-Mo-Pulvern („R“, „B“ und „H“). Meist zeigten diese Elektroden eine weitere Aktivierung vom ersten zum zweiten Messtag, weshalb hier die Kennlinien für den zweiten Messtag gezeigt werden. Von den hergestellten und gemessenen Anoden erreichten zwei fast den Projekt-Zielwert für die Überspannung von 220 mV @ 0,5 A/cm², also Elektrodenpotential relativ zur reversiblen Wasserstoffelektrode von 1,412 V @ 0,5 A/cm² bei 70°C⁷. Für die mit „Y2.0“ beschichtete Elektrode KSG24_baseWM_1069_1 wurde eine Überspannung von 238 mV gemessen, was den Zielwert um nur 18 mV verfehlt (Abbildung 27: rechts).

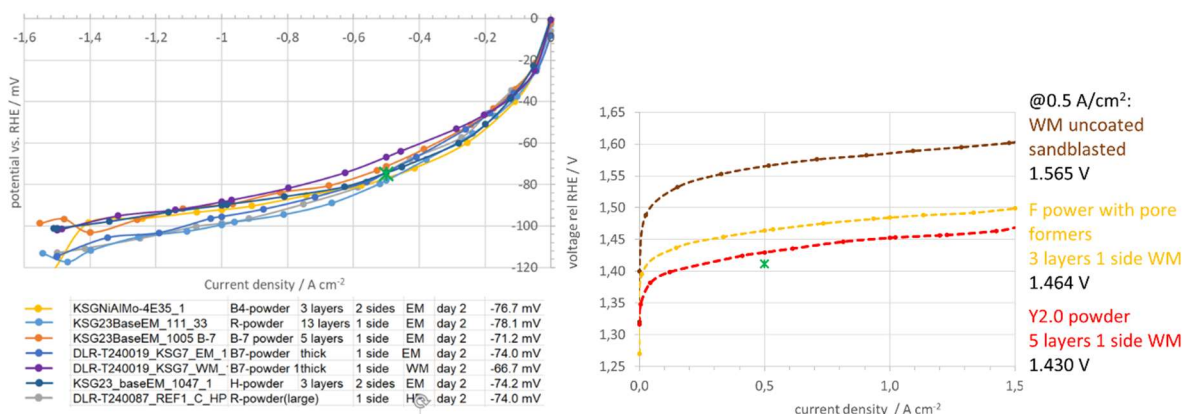


Abbildung 27: IR-korrigierte Stromdichte-Potential-Kennlinien für verschiedene mit APS beschichtete Elektroden, links Kathoden, rechts Anoden. Die Projekt-Zielwerte für die Potentiale bzw. Überspannungen bei 0,5 A/cm² sind als grüne Kreuze markiert. Für HER: Potential relativ reversible Wasserstoff-Referenzelektrode = Überspannung. Für OER: Zielwert 220 mV Überspannung @ 0,5 A/cm² sind relativ zu reversibler Wasserstoff-Referenzelektrode 1,412 V @ 0,5 A/cm².

Langzeit-Test Halbzelle

Elektroden mit Beschichtung aus Y2.0 Pulver wurden auf ihre Langzeitstabilität hin untersucht. Eine mit 5 Lagen Y2.0 Pulver beschichtete Elektrode zeigte eine Überspannung, die nur minimal über dem Zielwert des Projekts liegt. Diese Elektrode wurde einem Langzeittest bei 70°C mit Dauerbetrieb bei 1,2 A/cm² unterzogen. Unterbrochen wurde der Dauerbetrieb jeweils um Strom-Spannungskennlinien aufzunehmen. Abbildung 28 zeigt den aus den Kennlinien entnommenen Verlauf des Potentials. Nach dem Einfahren der Elektrode mit Reduzierung der Überspannung in den ersten 30 Stunden steigt die

⁷ Reversibles OER-Potential gemessen relativ zu reversibler HER-Referenzelektrode bei 25°C: $E_0=1,23$ V, bei 70°C $E_0(70^\circ\text{C})=1,192$ V. Überspannung=Elektrodenpotential(70°C)- $E_0(70^\circ\text{C})$

Überspannung sehr langsam an. Wenn man einen nicht erklärlichen Ausreißer bei 550 Stunden nicht beachtet, lässt sich die Degradationsrate bei 1,2 A/cm² mit ca. 15,2 µV/h abschätzen. Nach 1000 Stunden Dauerbetrieb wurde die Elektrode weitere 1000 Stunden bei Raumtemperatur im Leerlauf gelagert (entsprechend einem abgeschalteten Elektrolyseur) und dann wieder in Betrieb genommen. Die Überspannung hatte sich wieder verringert. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse wurde diese Elektrodenbeschichtung auch in der Vollzelle im Langzeittest untersucht.

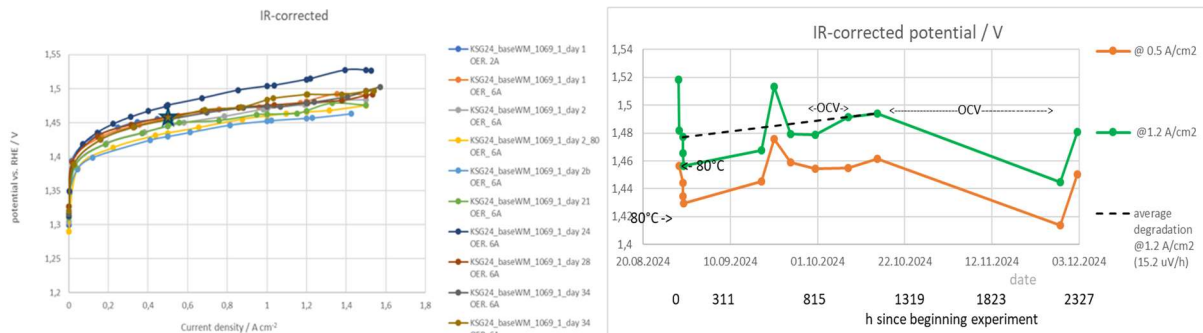


Abbildung 28: Rechts: Potentialverlauf während Langzeittest einer mit Y2.0 Pulver durch KSG beschichteten Anode. Zwischen den Kennlinien (links), aus denen diese Werte entnommen wurden, Betrieb bei 1,2 A/cm² bei 70°C konstant. Schwarzer Stern: Potentialzielwert für Anoden im Projekt.

Mit drei im Projekt APS-beschichteten Kathoden wurden ebenfalls Langzeitmessungen in der Halbzellenanordnung durchgeführt. Es handelte sich dabei noch um Elektroden, die nicht die endgültigen Beschichtungsparameter hatten und keine optimierte mechanische Stabilität. Es wurden in regelmäßigen Abständen Strom-Potential-Kennlinien, EIS-Messungen und CV-Messungen durchgeführt. Dazwischen wurden die Elektroden mit konstant 1,2 A/cm² belastet bei 70°C Betriebstemperatur. Ziel war jeweils eine Dauerbelastung über 1000 Stunden, wobei durch Fehlbedienung für die Elektrode KSG23_BaseEM_1005_2 nur 695 Stunden erreicht wurden. Abbildung 29 zeigt den zeitlichen Verlauf von charakteristischen Parametern aus den UI-Kennlinien während dieses 1000-Stunden Tests. Man erkennt eine sehr gute Stabilität der Elektrodenpotentiale über die Messzeit. Allerdings weisen die Messwerte Schwankungen auf, einzelne Werte fallen außerhalb des groß erkennbaren Trends der Potentiale vs. Zeit. Worauf dies zurückzuführen ist, kann nicht sicher gesagt werden, aber es könnte damit zusammenhängen, dass nicht alle Parameter (Temperatur, Laugenkonzentration, möglicher Carbonatgehalt der Lauge durch gelöstes Luft-CO₂ usw.) genau geregelt werden können. Im Dauerbetrieb getestet wurden von KSG mit APS hergestellte Elektroden und zwar auf den Substraten Streckmetall und Gitternetz und beschichtet mit R- und mit B-Pulver. Durch die kleine Zahl der Proben kann noch nicht abschließend bewertet werden, ob es Unterschiede in der Dauerstabilität der verschiedenen Elektroden gibt.

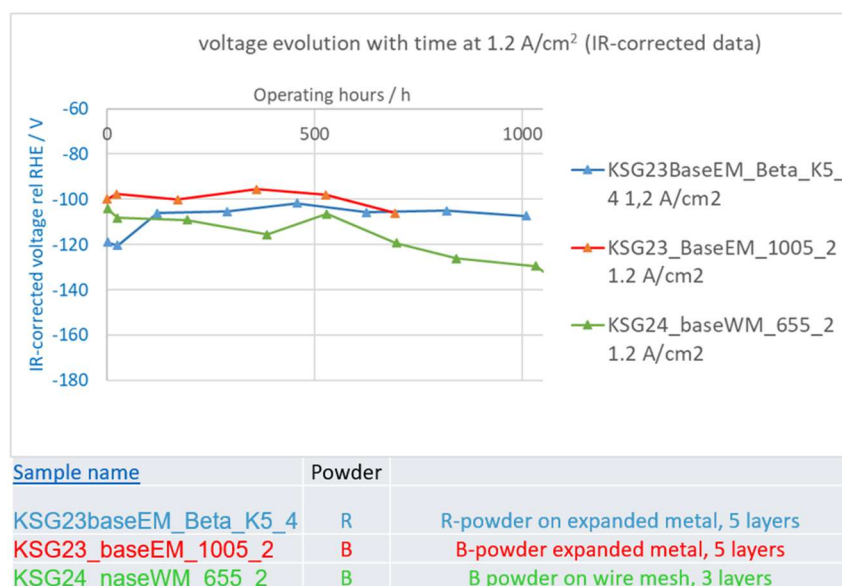


Abbildung 29: Potentialverlauf während Langzeittest von drei verschiedenen durch KSG beschichteten Kathoden. Zwischen den Kennlinien, aus denen diese Werte entnommen wurden, Betrieb bei 1,2 A/cm² bei 70°C konstant.

Vollzellmessungen

Eine vereinfachte Elektrolyse-Vollzelle mit einer Elektrodenfläche von 8,042 cm² wurde erarbeitet, siehe Kapitel 3.5.6. Zur Bewertung der Elektroden im Vollzellbetrieb wurden verschiedene kürzere Vollzellenmessungen bei Umgebungsdruck bei Temperaturen von 70-80°C durchgeführt. Zudem konnte ein Langzeittest in der Vollzelle mit 744 Betriebsstunden durchgeführt werden.

Anhand dieser Messungen konnte gezeigt werden, dass durch beschichtete Elektroden sowohl an der Anode als auch an der Kathode sich wesentlich niedrigere Zellspannungen einstellen. Eine Fragestellung war, ob beide Basis-Elektrodensubstrate, Streckmetall und Gewebe, die geeigneten Transporteigenschaften für Gase und Flüssigkeiten aufweisen, um einen optimalen Betrieb in der Vollzelle auch bei hohen Stromdichten zu ermöglichen. Beim Vergleich von Zellen mit verschiedenen Elektroden (Abbildung 30 links) kann kein wesentlicher Unterschied, der durch die verschiedenen Substrate verursacht wäre, erkannt werden, so dass wohl beide Substrate in gleicher Weise geeignet scheinen.

Am üblichen Betriebspunkt bei 70°C konnte eine Zellspannung von 1.82 V @ 1.2 A/cm² gemessen werden, was nah am Projektzielwert von 1,8 V@1,2 A/cm² liegt, diesen aber noch nicht erreicht. Weitere Verbesserungen der Zellspannungen wurden mit den noch besseren Anoden mit Porenbildner bzw. Y2.O-Pulver und durch einen dünneren Separator erreicht. Um eine repräsentative Zellspannung für die in der Industriellen Elektrolyse übliche Temperatur von 80°C zu erzeugen, wurde der vereinfachte Vollzellaufbau für einige Stunden bei dieser Temperatur betrieben und eine Kennlinie aufgenommen. So konnte die Zellspannung nochmal abgesenkt werden und lag am Ende bei nur 1.66 V @ 1.2 A/cm², und damit deutlich besser als der Zielwert des Projekts. Einschränken muss erwähnt werden, dass die Verbesserung der Kennlinie mit Erhöhung der Temperatur unerwartet hoch ausgefallen ist.

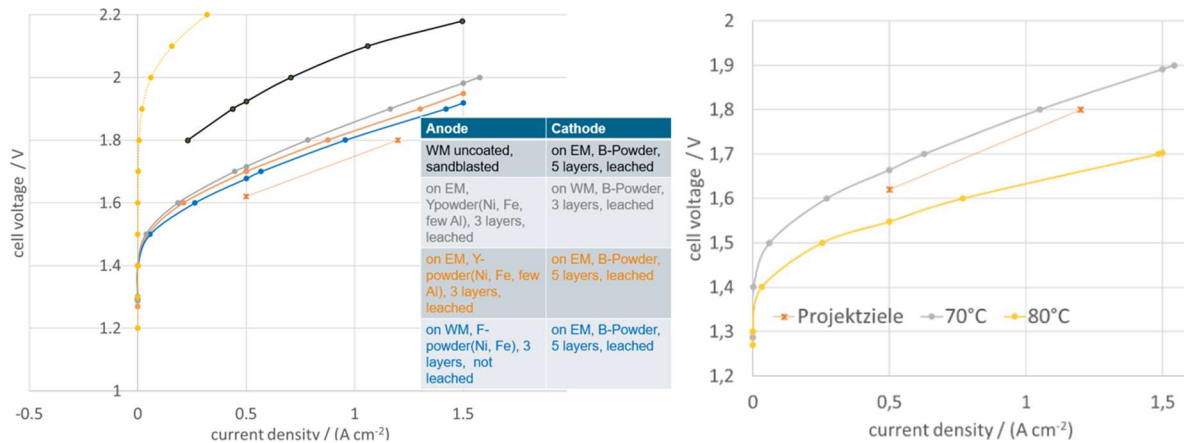


Abbildung 30: Links: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie von verschiedenen zusammengesetzten Vollzellen (siehe Legende) von ca. 8 cm² Elektrodenfläche. Alle Zellen mit Separator Zirfon 500+. Die gelbe Kurve zeigt im Vergleich eine Zelle mit nur unbeschichteten Elektroden. Die orangen Kreuze markieren die Zielwerte des Projekts. Rechts: Kennlinien einer Zelle mit beschichteten Elektroden bei 70°C und 80°C Zelltemperatur.

Die vielversprechendsten Elektroden aus den Halbzelltests wurden ausgesucht, um sie für den Einsatz im 60kW Stack vor zu qualifizieren. Es handelt sich bei der Anode um eine mit 5 Lagen Y2.0-Pulver beschichtetes Nickelgewebe und bei der Kathode um eine mit 3 Lagen B-Pulver beschichtetes Nickelgewebe, welche zusammen mit Zirfon UTP220 zu einer Vollzelle zusammengebaut wurden.

Mit diesem Zellaufbau wurde ein 1000 Stunden Langzeittest bei 70°C durchgeführt. Abbildung 31 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien. Abbildung 32 zeigt den Verlauf der Spannung bei 1,2 A/cm² (außer in den gelben Feldern). Die Werte weisen eine gewisse Schwankung auf, insgesamt ist die Zellspannung aber sehr stabil. Auch eine ausgedehnte Zeit, in der die Zelle im Leerlauf bei Raumtemperatur gehalten wurde, entsprechend einem abgeschalteten Elektrolyseur, führte nicht zu einer Erhöhung der Zellspannung. Anhand der Zellspannung der Vollzelle ist keine quantifizierbare Degradation zu ermitteln. Während des gesamten 1000-Stunden-Dauertests blieb die Zellspannung unter dem Zielwert von 1,8 V bei 1,2 A/cm².

Nach Ende des Langzeittests wurden die beide Elektroden ausgebaut und in der Halbzellenanordnung weiter charakterisiert. Die Anode zeigte in der Halbzellenmessung nahezu die gleiche Kennlinie wie zu Beginn. Die Kathode zeigte eine vor allem bei größeren Stromdichten etwas höhere Zellspannung als die Elektrode im Neuzustand.

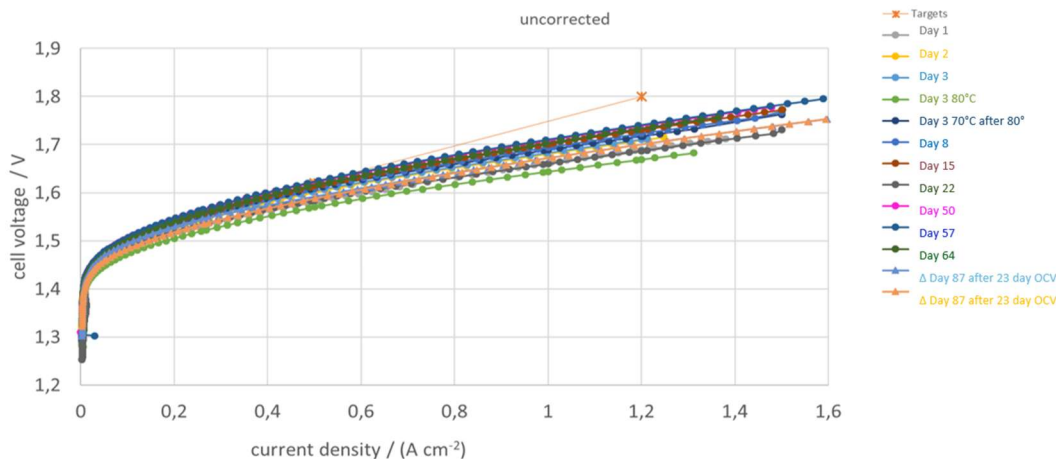


Abbildung 31: Kennlinien der Vollzelle mit von KSG beschichteter Anode und Kathode und Zirfon 220 Separator. Zwischen den Kennlinien Betrieb bei 1,2 A/cm² bei 70°C konstant bzw. 35°C, 0,25 A/cm² entsprechend der nachfolgenden Abbildung. Orange Sterne und Linie: Zielwerte des Projekts für die Vollzelle.

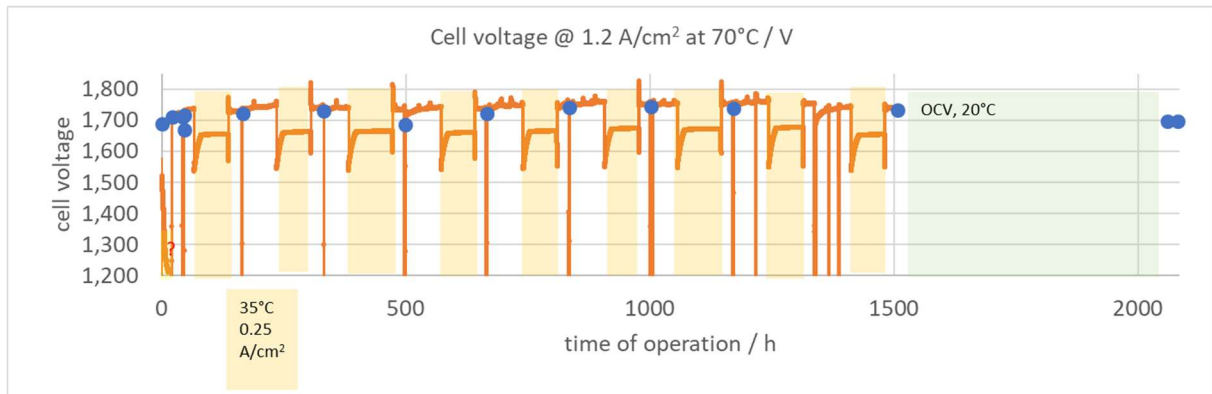


Abbildung 32: Potentialverlauf während Langzeittest der Vollzelle mit durch KSG beschichteten Elektroden. Die Kennlinien, aus denen diese Werte (dunkelblaue Punkte) entnommen wurden, sind in Abb. 9 dargestellt. Betrieb bei 1,2 A/cm² bei 70°C konstant, jeweils in den gelb markierten Zeiten über das Wochenende wegen fehlender Wasserdosierung Betrieb bei niedrigerer Temperatur und niedrigerer Stromdichte.

Meilenstein M3 Funktionale Elektroden erfolgreich hergestellt

Anoden und Kathoden mit APS-Beschichtung wurden hergestellt und die Performance in Halbzellen- und Vollzellentests zeigt die Zielwerte.

3.5 AP5 Elektrodenpaket-Entwicklung

Außer den eigentlichen Elektroden tragen auch die sonstigen in der Elektrolysezelle verbauten Komponenten zur Effizienz sowie zu den Kosten bei. Deswegen lohnt auch hier eine Optimierung. Üblicherweise ist zwischen der Elektrode und der Bipolarplatte eine hochporöse Transportschicht, die zum einen zur Strömung der Lauge und der effizienten Entfernung der Gasblasen, zum anderen zu einer elektrischen Kontaktierung mit geringen Kontaktwiderständen beitragen soll. Heute werden hierzu meist Nickelgestricke oder feste z. B. verschraubte Kontakte verwendet. Im AP5 werden verschiedene Aspekte der Optimierung betrachtet: Eine verbesserte Abführung der Gase und verbesserte Heranführung der Lauge zur Reaktionsschicht verringert die Überspannung. Zu diesem Zweck werden poröse Transportschichten betrachtet, die sich in der PEM-Elektrolyse bewährt haben. Neue Ansätze um die Transportschicht mit der Elektrode in einem Elektrodenpaket zu kombinieren und damit die Zahl der zu verbauenden Bauteile zu reduzieren und möglichst das Elektrodenpaket einfach fertigen zu können, werden außerdem betrachtet. Begleitet werden diese Aktivitäten durch Messungen in der Elektrolysezelle und Simulationsrechnungen.

Im Zusammenspiel der Partner entstand ein anwendungsreifes Elektrodenpaket. Das Kontaktierungskonzept mit integrierten Kontaktbereichen in Sonnenform wurde von KSG entwickelt. McPhy führte ergänzend elektrische Simulationen durch, um den elektrischen Widerstand innerhalb des Elektrodenpakets zu analysieren und zu optimieren. Nach Simulation verschiedener Geometrien (AP5.5) wurden je Elektrode drei „Sonnen“ vorgesehen, die mittels Punktschweißung die elektrische Anbindung sicherstellen. Das DLR untersuchte außerdem mikroporöse Zwischenlagen (Ni-Filze) hinter den Elektroden, fand jedoch keinen Performance-Vorteil, sodass auf diese Zusatzschichten verzichtet werden konnte. Sämtliche Komponenten des Zellstapels – Elektroden mit Kontaktpunkten, Separatoren, Dichtungen – erwiesen sich als miteinander kompatibel. Meilenstein M4 („integriertes Elektrodenpaket erfolgreich in Einzelzelle getestet“) wurde im 1. Halbjahr 2025 erreicht: In 100 cm²-Vollzellen zeigten die beschichteten Anoden und Kathoden im Verbund die erwartete Funktion, ohne dass besondere Modifikationen an der Zellperipherie nötig waren. Ein Beispielergebnis aus den 100 cm²-Tests: Die Zellspannung mit einer Y2.0-Anode & B-Pulver-Kathode betrug anfangs 1,68 V @0,5 A/cm²; in der Größenordnung von rund 100 mV niedriger als mit einer traditionellen Nickel-Anode im identischen System (ca. 1,80 V).

3.5.1 AP5.1 Entwicklung der Transportschicht

Aufgrund der guten Erfahrung mit plasmagespritzten porösen Transportschichten in PEM- und AEM-Elektrolyse arbeitet das DLR an plasmagespritzten porösen Transportschichten aus Nickel für den alkalischen Elektrolyseur. Abbildung 33 stellt dazu die Überlegung dar: die rot dargestellte Katalysatorschicht ist bisher auf die Elektrode, z. B. eine Nickelnetz, aufgetragen, dadurch ist der Weg, den die OH-Ionen zwischen Anode und Kathode zurücklegen müssen, länger als nur die Dicke des (gelb dargestellten) Separators. Da außerdem Gasblasen (weiß) den Laugenraum blockieren entsteht dadurch eine nicht unerhebliche zusätzliche Überspannung. Durch eine poröse Beschichtung auf das Nickelnetz (mikroporöse Schicht, MPL), welche eine für Gas- und Flüssigkeitstransport optimierte Porenstruktur hat, und den Auftrag des Katalysators auf diese poröse Beschichtung könnte diese Überspannung wesentlich reduziert werden.

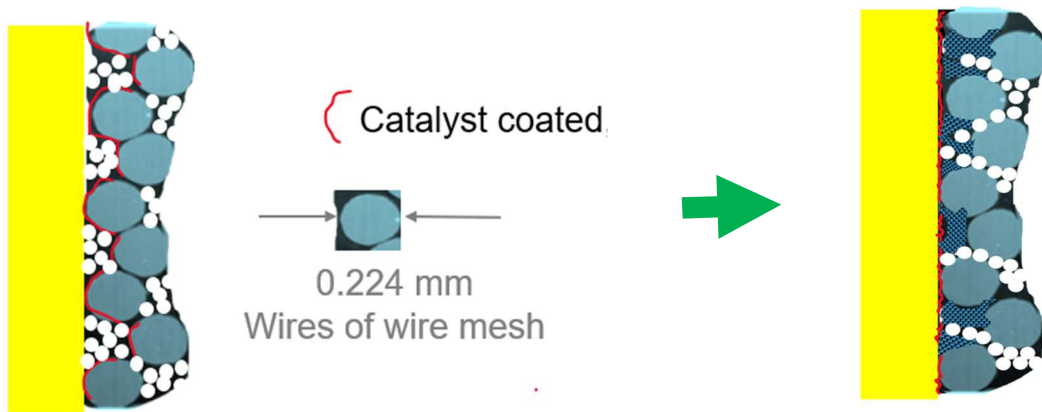


Abbildung 33: Überlegungen, warum eine poröse Transportschicht zur Reduzierung der Zellspannungsverluste beitragen sollte. Gelb: Separator Zirfon; grüngrau: Drähte des Nickelgewebes, rot: Katalysatorbeschichtung, weiß Gasblasen, schwarz Lauge. Links: Ausgangszustand Katalysator auf Nickeldraht. Abschätzung: wenn ein OH^- Ion eine zusätzliche Distanz von 0,112 mm in Lauge mit 80% Gasanteil (spez. Widerstand 4,135 $\Omega \text{ cm}$) zurücklegen muss, erhöht das die Zellspannung um 45 mV. Rechts: Zielzustand mit mikroporöser Schicht auf Nickelnetz und Katalysator auf mikroporöser Schicht.

Eine erste Parametervariation zur APS-Herstellung von Nickel-MPL auf Nickel-Netz erzeugte geschlossene Schichten auf Netzsubstrat, allerdings mit wesentlich zu geringer Porosität. Durch Anwendung der Routine-Halbzellenmessung für Anoden wurde die Oberfläche dieser Beschichtung bewertet. Das Verhalten war im Wesentlichen wie eine unbeschichtete Elektrode, das heißt die Porosität wesentlich zu gering. Mit weiteren Beschichtungsparametern und Behandlungsschritten wurde an einer verbesserten porösen Schicht gearbeitet.

Als weiteren derartigen Ansatz wurde beim DLR eine NiAlMo Katalysatorschicht auf dünnen Nickelfilz aufgesprüht. Das Beschichtungsergebnis war nicht ganz wie gewünscht, da die Elektrode uneben, brüchig und sehr dicht war. Trotzdem wurde die Elektrode in der Vollzelle gemessen. Die Kennlinie zeigte wenig Unterschied zu einer normalen beschichteten Elektrode (Abbildung 34).

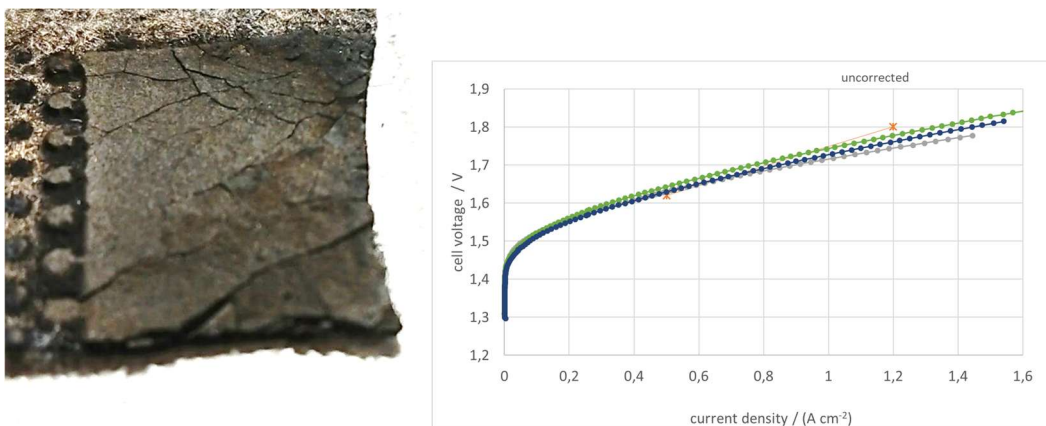


Abbildung 34: Links Elektrode beschichtet auf Nickel-Filz. Rechts: Kennlinien Tag 1 (grün) und Tag 2 (blau) für eine Vollzelle mit Anode 1074 F Pulver Glaskugel-Porenbildner auf WM, Membrane Zirfon 220, Kathode R-Pulver auf Nickel Filz + baseEM sandgestrahlt. Zum Vergleich dazu (grau) die Kennlinie einer Zelle mit normaler APS-beschichteter Elektrode auf Gitternetz: Anode 1075 F Pulver Glaskugel-Porenbildner auf WM, Membran Zirfon 220, Kathode B-Pulver (2011–90)

Anschließend ist es gelungen eine flache, selbsttragende, poröse Nickeltransportschicht durch APS Beschichtung auf ein Substrat aufzubringen. Diese Schicht hat eine Dicke von ca. 0,5 mm. Auf diese Schicht wurde mit APS eine Elektrodenbeschichtung aus R-Pulver aufgebracht, die durch Zugabe von

Porenbildner verstärkt größere Poren besitzt. Nach dem üblichen Auslaugprozess für die Elektrode entstand daraus eine poröse Raney-Ni-Mo-Elektrode auf einer freitragenden porösen Nickelschicht. Abbildung 35 zeigt die Elektrode vor und nach dem Auslaugen. Diese Elektrode mit MPL wurde als Kathode in der 8 cm² Vollzelle getestet und verglichen mit einer Elektrode, die ohne MPL auf Nickel Lochblech beschichtet wurde.

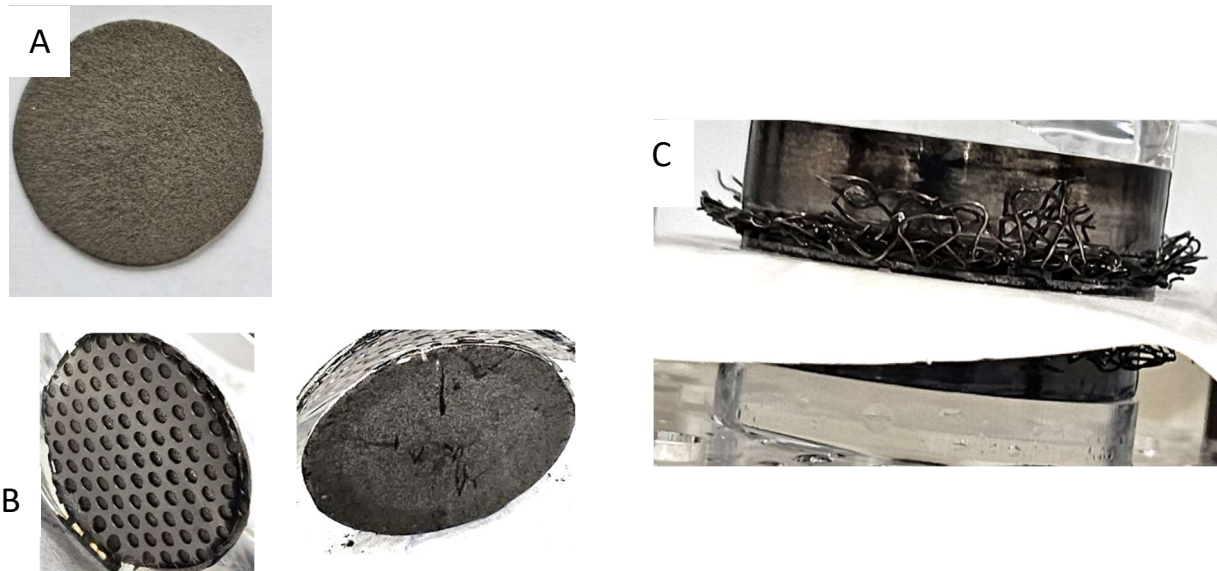


Abbildung 35: A) Vorderansicht der Elektrode auf Nickel-MPL vor dem Auslaugen. B) links Rückansicht, rechts Vorderansicht der Elektrode auf MPL mit zur Verstärkung dahinter gelegtem Nickel Lochblech nach Auslaugen und Zellbetrieb. C) Elektrode mit MPL eingebaut in 8 cm² Zelle.

In der Vollzelle wurde die mit R-Pulver-Elektrode beschichtete MPL als Kathode hinterlegt mit einem unbeschichteten Nickel-Lochblech, da die Elektrode aufgrund ihrer schwachen Brüchigkeit unterstützt werden sollte. Als Separator wurde Zirfon 220 gewählt, als Anode ein unbeschichtetes Nickel Lochblech. Um dieses in der Zelle zu aktivieren, wurde Fe(III)Sulfat-Heptahydrat der Kalilauge zugegeben. Nach den Messungen mit MPL wurde die Zelle zerlegt und die Anode mit MPL und dahinter gelegtem Nickel Lochblech ersetzt durch eine Anode, die mit der gleichen Beschichtung direkt auf Nickel Lochblech ohne MPL hergestellt wurde. Diese Elektrode war zuvor bereits in der Halbzelle getestet und eingefahren worden. Der gesamte übrige Aufbau der Zelle, Anode, Zirfon und Lauge mit Eisenionen wurde wiederverwendet. Interessanterweise unterscheidet sich die Kennlinie der Zelle mit MPL an der Kathode nicht von derjenigen der Zelle ohne MPL an der Kathode (Abbildung 36). Anders als erwartet hat also die mikroporöse Nickelschicht keinen Einfluss auf die Funktion der Zelle im getesteten Bereich. Durch die Einbringung der mikroporösen Schicht wird also weder der Medientransport entscheidend beeinträchtigt noch der ohmsche Widerstand. Möglicherweise fungiert die APS-beschichtete poröse Raney-Nickel-Elektrodenschicht schon als MPL, so dass eine zusätzliche MPL keine verbesserte Funktion erbringt. Möglich ist auch, dass im stark alkalischen Medium bei dieser Stromdichte der Gas- und Flüssigkeitstransport kein wesentliches Hemmnis in der Reaktion darstellt, so dass die Poren der Elektrode/MPL keinen Einfluss auf den Transport haben.

Da die Einführung einer plasmagespritzten MPL einen zusätzlichen Schritt notwendig macht und damit zusätzliche Kosten verursacht, jedoch nach den hier gezeigten Messungen keine Verbesserung bringt, wurde dieser Ansatz im Projekt nicht weiterverfolgt.

Zelle mit MPL:	Zelle ohne MPL:
Nickelblech BPP	Nickelblech BPP
Nickelgestrick	Nickelgestrick
Nickel-Lochblech	Nickel-Lochblech
Nickel-MPL	
R-Pulver-Beschichtung Elektrode	R-Pulver-Beschichtung Elektrode
Zirfon 220	Zirfon 220
Nickel-Lochblech	Nickel-Lochblech
Nickelgestrick	Nickelgestrick
Nickelblech BPP	Nickelblech BPP

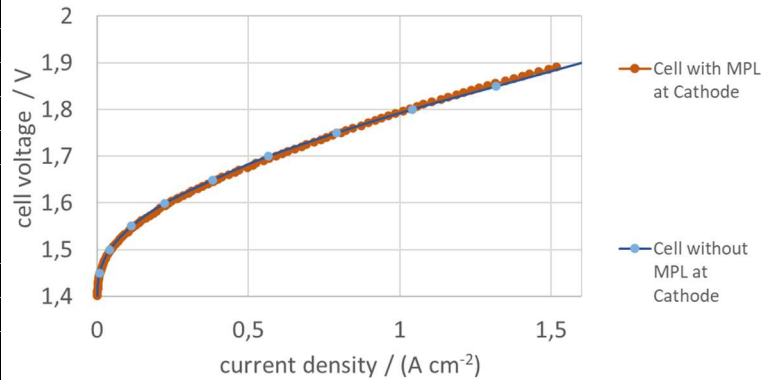


Abbildung 36: Links: Stapelreihenfolge der Schichten in den beiden Zellen. Rechts: Kennlinie der beiden Zellen mit und ohne MPL an der Kathode

3.5.2 AP5.2 Herstellung der Katalysatorbeschichtung mit 3-D-Substratdesign

Diese Arbeiten setzen auf den Aktivitäten in AP5.1 auf und werden gemeinsam mit den Aktivitäten in AP5.1 bearbeitet und im vorherigen Kapitel beschrieben.

3.5.3 AP5.3 Kontaktierungsprozesse im Elektrodenpaket

Im Kickoff zu AP5 hat KSG das Elektrodenpaket-Konzept „Selbsttragende Elektrode mit Federwirkung und optionaler stoffschlüssiger Verbindung zur Bipolarplatte“ vorgestellt. Diese wurden im Konsortium diskutiert. Hierbei wurde auf das Projekt „P2G-Elektrolyse“ verwiesen. Es konnten 100 cm² Prototypen realisiert werden. Diese Prototypen wurden noch verfeinert und auf das Vollzelldesign vom DLR angepasst.

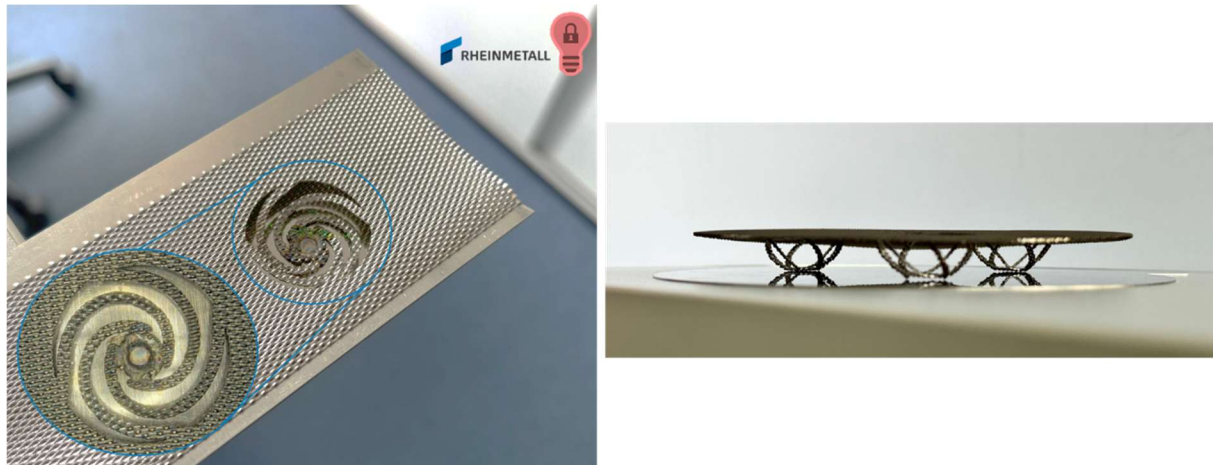


Abbildung 37: KSG-Elektrodenpaket-Konzept „Selbsttragende Elektrode mit Federwirkung und optionaler stoffschlüssiger Verbindung zur Bipolarplatte“

Das Konzept einer selbsttragenden Elektrode, welche über integrierte Kontaktierungsbereiche sogenannte „Sonnen“ später mit der Bipolarplatte verbunden wird, wurde weiterentwickelt. Das Design der „Sonnen“ wurde dahingehend überarbeitet, so dass es nun möglich ist den Abstand zwischen Elektrode und Bipolarplatte zwischen 8 mm und 5 mm über die „Sonnen“ einzustellen. Darüber hinaus wurde ein Stichversuch zur Beschichtung der mit „Sonnen“ modifizierten Elektrode erfolgreich durchgeführt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Bereiche, welche später die Bipolarplatte kontaktieren, nicht mitbeschichtet werden.

In einer ersten Studie wurden insgesamt 25 Design-Muster unterschiedlicher „Sonnen“ Designs in Basis-Streckgitter gefertigt. Anpasst wurden die Werkzeuggeometrie sowie die erreichbaren Bauhöhen. Besonders herausfordern ist der Umstand, dass das Streckgitter in den Strahlen der „Sonne“ beim formgebenden Bearbeitungsschritt reißt. Um auch hohe Bauhöhen von größer 5 mm fertigbar zu machen, mussten die bis dato verwendeten eigens hierfür gefertigten Werkzeuge sowie die mittels Laserstrahlschneiden eingebrachte Kontur angepasst werden. Weiterhin wurde an einem Konzept gearbeitet mehrere dieser „Sonne“ in eine 100 cm² bzw. 1000 cm² Elektrode einzubringen.

Aufgrund der baulichen Gegebenheiten der DLR – Vollzelle sowie des McPhy – 1000 cm²-Stacks wurde das „Sonnen“ Design V22 ausgewählt. Es stellt einen Kompromiss zwischen Stabilität und Fertigbarkeit dar. Das Design V22 floss als Input in das Arbeitspaket 5.5 (Kapitel 3.5.5) mit ein und wurde dort in ein 3D-CAD-Modell überführt und noch weiter optimiert.

Für die Optimierung der Sonnen auf Basis des V22 Designs wurden die Randbedingungen wie folgt angepasst. Der Durchmesser der Sonne wurde leicht erhöht. Weiterhin sind nun auch 5 Strahlen zulässig und die Strahlenform ist anhand der Simulationsergebnisse so modifiziert wurden, dass möglichst viele Stege des Streckgitters erhalten bleiben. Hierfür wurden noch einmal 3 weitere Werkzeuge gefertigt. Mit Hilfe dieser Werkzeuge sind jeweils 3 Varianten angefertigt wurden. Jedes Bauteil wurde zweimal hergestellt sodass insgesamt 18 Bauteile zur Begutachtung vorlagen. Davon sind 6 Bauteil (3 Varianten) als vielversprechend eingestuft wurden. Im nächsten Schritt wurden 100 cm² Prototypen mit jeweils drei „Sonnen“ in einer dreieckigen Anordnung hergestellt, siehe Abbildung 38.

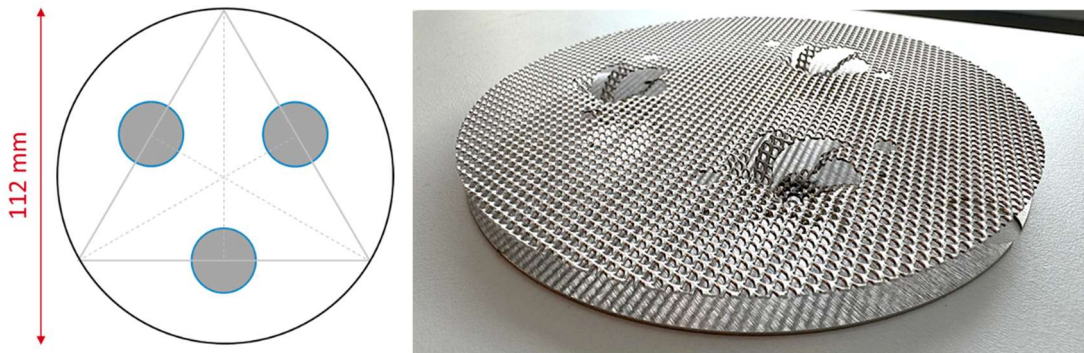


Abbildung 38: Skizze und auf die DLR Vollzelle angepasster 100 cm² Elektrodenprototypen mit 3 Kontaktierungselementen.

3.5.4 AP5.4 Strukturelle Charakterisierung von Elektroden

Zur Untersuchung der Struktur plasmagespritzter Elektrodenschichten kamen beim DLR zwei Methoden zum Einsatz, die sich in ihrem Auflösungsbereich ergänzen. Die Strukturuntersuchungen dienen einem besseren Verständnis, und als Basis für die im nächsten Kapitel gezeigten Simulationsrechnungen insbesondere zum Stofftransport in diesen Schichten. Untersucht wurde eine von KSG mit „B“-Pulver beschichtete Elektrode auf Gitternetzsubstrat, die vor der Untersuchung aktiviert und getrocknet wurde.

Mit μ CT (Computertomographie) ist die Auflösung 2 μ m. Eine Elektrode der Größe 12x12 mm kann komplett abgebildet und die Strukturen digitalisiert werden (Abbildung 39 links). Es wird durch eine Segmentierung anhand der Graustufenwerte zwischen Bereichen verschiedener Dichte unterschieden, so dass das Gitternetzsubstrat von der porösen Beschichtung getrennt dargestellt werden kann (Abbildung 39 rechts). Anhand der μ CT-Aufnahmen kann die Dicke und Homogenität der Beschichtung am 3D Modell überprüft werden und liefert so eine aussagekräftige Analyse hinsichtlich der

Beschichtungsqualität. Die Daten können außerdem für Simulationen (Elektrolytfluss, elektrische Leitfähigkeit, thermische Leitfähigkeit und Kapillardruckkurven) im Mikrometermaßstab verwendet werden. Für die Beschichtung selbst wird eine höhere Auflösung benötigt, da die Auflösung von μCT zu gering ist, um die Nanostrukturen der Beschichtung zu untersuchen.

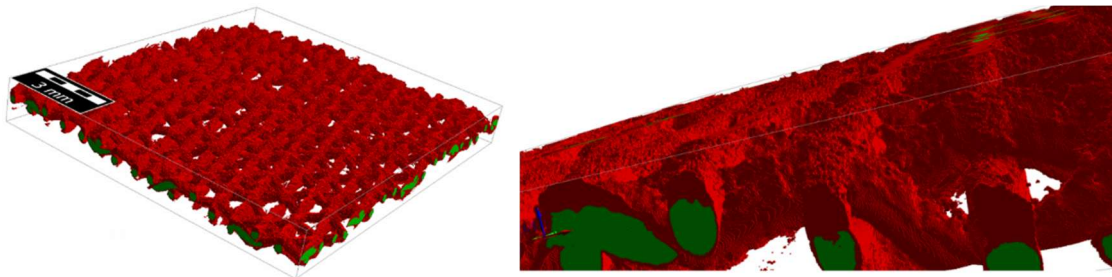


Abbildung 39: Aus μCT erzeugte Struktur der Elektrode mit Unterscheidung Substrat (grün) – Beschichtung (rot) - offener Raum (transparent).

Als hochauflösende Analyseverfahren wurde FIB-SEM (engl. Focused Ion Beam, FIB) mit lateralen Auflösungen bis ca. 1 nm eingesetzt, mit dieser die durch das Auslaugen erzeugte Nanostruktur in der Schicht sichtbar gemacht werden konnten. So wurde mit einem fokussierten Ionenstrahl das Material schichtweise abgetragen und nach jeder Schicht ein SEM-Bild aufgenommen. In einem so erzeugten Ausschnitt von $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ konnte dann mit Hilfe von Bildbearbeitung und Digitalisierung die dreidimensionale Porenstruktur rekonstruiert werden (Abbildung 40). Es fällt auf, dass die Porosität nahe der Oberfläche gering ist. Die Tortuosität ist in Richtung senkrecht zur Oberfläche höher als parallel zur Oberfläche, was sich durch die Struktur der aus aufgeschmolzenen Pulverkörnern erzeugten Beschichtung ergibt.

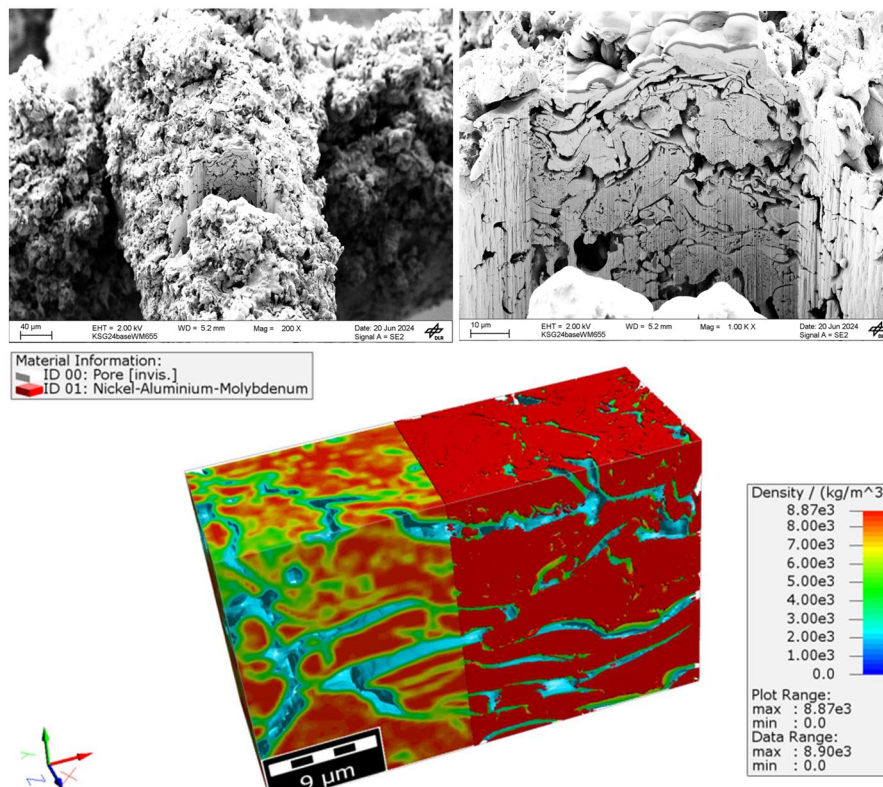


Abbildung 40: Links oben: beschichtetes Gitternetz mit durch FIB ausgeschnittenem Bereich; rechts oben: durch FIB ausgeschnittener Bereich in größerer Auflösung; unten Rekonstruktion des ausgeschnittenen Bereichs aus der SEM-Bildern, in der linken Hälfte mit Quantifizierung der lokalen Porosität, rechts Unterscheidung Material-Pore.

Ein den elektrischen Widerstand und den Gastransport bestimmendes Element in der Zelle ist das elastische Element, welche die zero-gap Konfiguration sicherstellen soll. Dessen komplizierte Struktur vor und insbesondere zusammengepressten Zustand lässt sich nicht einfach vorhersagen. Um Vergleiche mit den im Projekt entwickelten Elektrodenpaketen zu ermöglichen, wurde ein auf Zelldicke zusammengepresste Stapelung von Nickelgestrick und Nickelnetzelektrode mittels μ CT (Computertomographie) untersucht. Die schichtweise gemessenen Daten werden durch eine Software zu einer 3D Darstellung zusammengesetzt, siehe Abbildung 41. Durch Anlegen einer modellierten Spannung kann simuliert werden, welche Bereiche stärker, welche weniger stark von Strom durchflossen werden, so dass damit auch der Spannungsabfall an diesem Stapel von Elektrode und Gestrick modelliert werden kann.

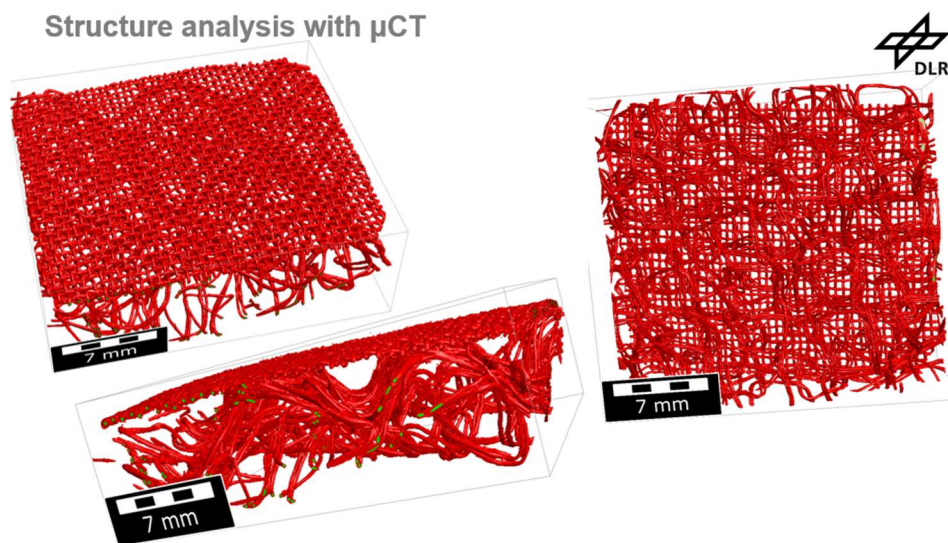


Abbildung 41: Ergebnis der μ CT Charakterisierung eines Pakets aus Nickelgestrick und Elektrode komprimiert auf Zelldicke. Ansicht aus verschiedenen Richtungen.

3.5.5 AP5.5 Computergestützte Optimierung der Transportschicht

Die im vorherigen Kapitel erzeugten Strukturdaten fließen in die Simulation der porösen Struktur direkt ein. Für die Simulation der porösen Schichten setzte das DLR die Software GeoDict[®] ein. Dabei wird ein 3D Modell der porösen Strukturen genutzt, um damit die Gas-Elektrolyt-Flüsse, die Kapillardruckkurven, den Bubble-Point (Druck, bei dem Gas durch poröse Strukturen dringen kann) sowie die Tortuosität zu simulieren. Mit Hilfe dieses Simulationstools wurde in der Vergangenheit die Reduzierung der Zellspannung bei Einsatz einer porösen Nickelschicht auf einem Netzsubstrat in der AEM-Elektrolyse durch das DLR simuliert und erklärt.⁸

Ausgehend von den Messungen der Porenstrukturen realer poröser Katalysatorschichten und eventuell poröser Transportschichten auf Streckmetall oder Nickelgewebe wurden die Porenstrukturen digitalisiert. Bei Simulation der Strömung durch die Katalysatorschicht (Abbildung 42) wird der Hauptpfad der Elektrolytströmung sichtbar gemacht. Ausgehend von diesen Daten können softwareseitig Änderungen der Porenstrukturen vorgenommen und die Einflüsse auf die oben genannten Eigenschaften simuliert werden. Damit können verbesserte Strukturen vorgeschlagen werden. Die Simulation wurde mit einer flüssigkeitsgefüllten porösen Struktur begonnen. Durch

⁸ Increasing the performance of an anion-exchange membrane electrolyzer operating in pure water with a nickel-based microporous layer, Fatemeh Razmjooei, Tobias Morawietz, Ehsan Taghizadeh, Efi Hadjixenophontos, Lukas Mues, Martina Gerle, Brian D. Wood, Corinna Harms, Aldo Saul Gago, Syed Asif Ansar, and Kaspar Andreas Friedrich, *Joule* 5, 1–24, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.05.006>

Elektrolyse wird Gas produziert, welches sich durch eine Kapillardruckkurve beschreiben lässt. Dabei wird ermittelt wieviel Druck das Gas aufbauen muss um das Wasser aus der jeweiligen Pore zu verdrängen. Daraus lassen sich Rückschlüsse einer Porenstruktur, welche über die Porengrößenverteilung beschrieben wird, auf deren Fähigkeit zum Gastransport ziehen.

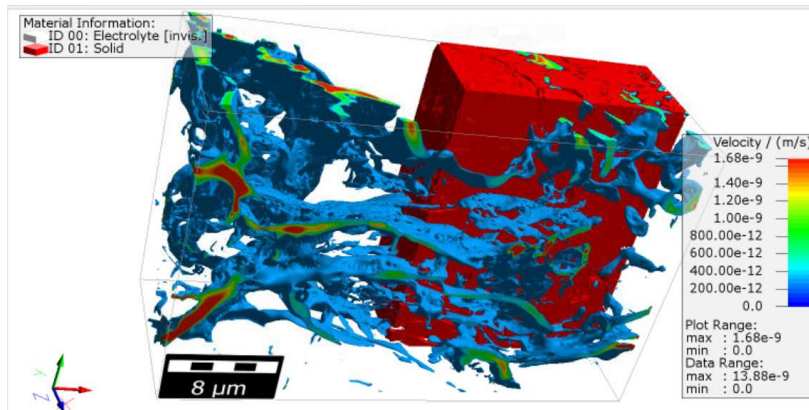


Abbildung 42: Simulation der Strömung durch die Katalysatorschicht

Abbildung 43 zeigt die Kapillardruckkurve einer beschichteten Kathode aus dem Projekt, deren Struktur mit FIB-SEM analysiert wurde und deren Oberfläche als benetzend mit einem Kontaktwinkel (CA) von 10° angenommen wurde. Man sieht, dass ein hoher Gasdruck notwendig ist um Gasevakuierung aus einem hohen Anteil der Poren zu ermöglichen. Zum Beispiel sind etwa 40% des Porenvolumens noch flüssigkeitsgefüllt bei einem Druck von 10^6 Pa. Im Folgenden wurden die Oberflächeneigenschaften dieser Struktur im Model dahingehend angepasst, dass diese sich schlecht mit Elektrolyt benetzen lässt (hydrophobe Eigenschaft). Im Ergebnis ist ein wesentlich kleinerer Druck notwendig um das Wasser aus den Poren zu verdrängen (z. B. 40% des Porenvolumens flüssigkeitsgefüllt bei $2 \cdot 10^4$ Pa). Als weitere simulierte Variante wurde das Material der Probe in der Simulation erodiert, so dass softwareseitig höhere Porosität erzeugt wird (Abbildung 43c). Die abgeleitete Kapillardruckkurve zeigt, dass geringere Drücke benötigt werden um das Gas aus der Elektrode zu entfernen.

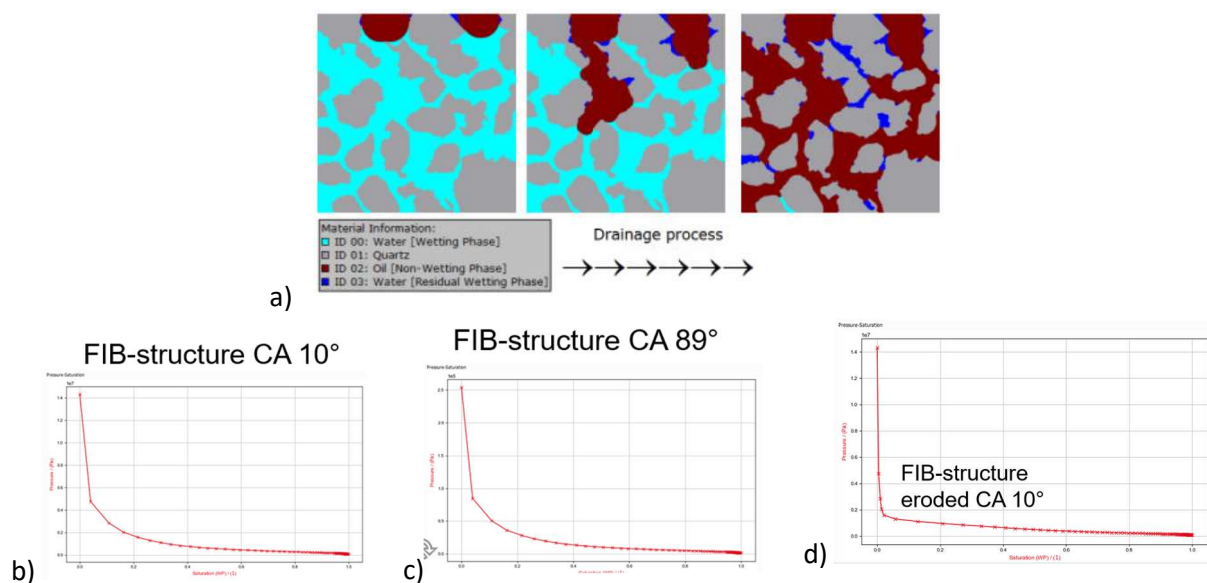


Abbildung 43: a) Schematische Darstellung des Eindringens von Gas in eine flüssigkeitsgefüllte Struktur; und Kapillardruckkurven für verschiedene Strukturen: b) gemessene reale Struktur mit benetzendem Kontaktwinkel 10° ; c) fiktiv Kontaktwinkel 89° hydrophob; d) fiktiv Struktur erodiert mit höherer Porosität.

In Abbildung 44 werden die Kapillardruckkurve anderer am DLR hergestellter Elektroden⁹ (nicht Projekt E²ngel) mit der zuvor diskutierten E²ngel-Kathode verglichen. Die E²ngel-Kathode zeigt einen geringeren Kapillardruck als die beiden Elektroden aus der Veröffentlichung und sollte damit nach optimaler für den Gastransport insbesondere bei hohen Stromdichten geeignet sein.

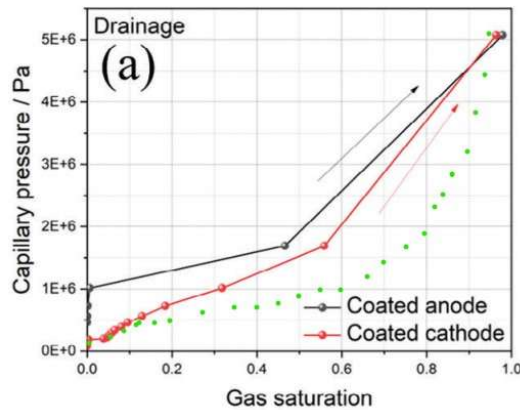


Abbildung 44: Vergleich der Kapillardruckkurve einer mit B-Pulver beschichteten Kathode aus E2NGEL (grün) mit den Elektroden der im Text beschriebenen DLR-Veröffentlichung von Razmjooei et al.

Computergestützte Optimierung der Kontaktstruktur

Für die computergestützte Optimierung der Kontaktstruktur schlug McPhy vor, dass die elektrische Leitfähigkeit bzw. der elektrische Widerstand der kontaktierenden Elemente zwischen Elektrode und Bipolarplatte numerisch berechnet werden. Alternativ hätte auch das zweiphasige Gemisch entlang der Elektrode simuliert werden könnten. Die Simulation der elektrischen Eigenschaften erlaubt jedoch eine direkte Verknüpfung zwischen Simulation und dem zum erwartenden Spannungsverlust bei unterschiedlichen Stromdichten. Darüber hinaus können unterschiedlichen Geometrien miteinander verglichen werden und so Simulationsergebnisse direkt in den Entwicklungsprozess integriert werden. Für die computergestützte Optimierung der Kontaktierungslösung „Sonne“ wurde seitens KSG ein vollparametrisches CAD Modell des Sonnendesigns erstellt und dem Projektpartner McPhy zur Verfügung gestellt.

Die für die Simulation benutzten Modelle weisen eine hohe Element-/Knotenanzahl auf und bestehen aus quadratischen Tetraeder Elementen. Aufgrund der hohen geometrischen Komplexität des Sonnendesigns, waren sehr kleine Elemente an engen Radien und Kanten erforderlich, um die Geometrie möglichst exakt abzubilden. Eine Elementanzahl von ca. 1.2 Millionen erwies sich als hinreichend genau (siehe Abbildung 45).

⁹ F. Razmjooei, A. Ansar, F. Egert, D. Ullmer, S. Marx, E. Taghizadeh, T. Morawietz, M. Gerle, Thi Anh Le, I. Biswas, R. Wirz, P. Spieth, L. Campo Schneider, T. Marquard-Möllenstedt, A. Brinner, R. Faccio, L. Fernández-Werner, Esteves, (2025) *Intensification of Alkaline Electrolyzer with Improved Two-Phase Flow*, Advanced Energy Materials, 15 (20). Wiley. doi: 10.1002/aenm.202405285

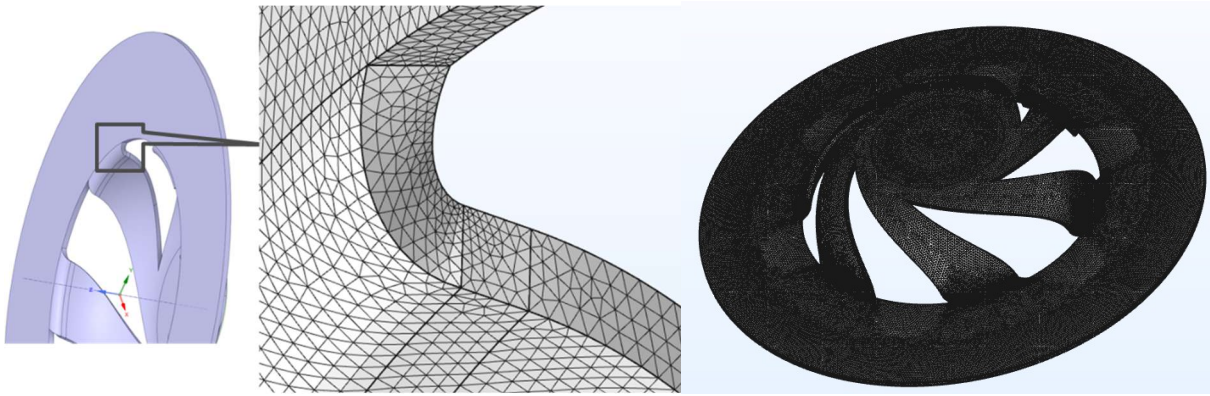


Abbildung 45 Darstellung des von McPhy eingesetzten numerischen Gitters für die Simulation der elektrischen Eigenschaften des KSG-Sonnendesigns.

Als Randbedingung wird ein Potential an der Ringfläche der Sonne (Halo) von 1 mV vorgegeben. Die Stromverteilung und die Stromdichte stellen sich entsprechend in der Struktur ein. Die wesentlichen Ergebnisgrößen, Potential und Stromdichtevektor J können innerhalb des Postprocessings nachvollzogen werden und geben Hinweise auf die Homogenität derselben.

Das primäre Ergebnis der Berechnung ist der Widerstand von der Bipolarplatte zur Elektrode. Die Verteilung des elektrischen Potentials zeigt den größten Spannungsabfall in der "Strahlen"-Struktur (siehe Abbildung 46). Dies wird dadurch erklärt, dass die Stromdichteverteilung als auch die Stromlinien-Verteilung die höchsten Ströme entlang der scharfen Kanten der Geometrie zeigen. Die scharfen Kanten stellen eine geometrische Nichtlinearität dar und generieren den höchsten Spannungsabfall an den benannten Stellen. Zur Verringerung der elektrischen Verluste wurden daher folgende Überlegungen getroffen:

- den Strompfad durch gerade Strahlen zu verkürzen,
- die Reduzierung oder Entfernung scharfer Kanten durch Hinzufügen von Fasen oder Abschrägungen,
- die Optimierung der Strahlgeometrie zur Erhöhung der Strahlenanzahl
- und die Verwendung von Strahlen mit gleichmäßigem Querschnitt anstelle der aktuellen konvergenten-divergenten Form.

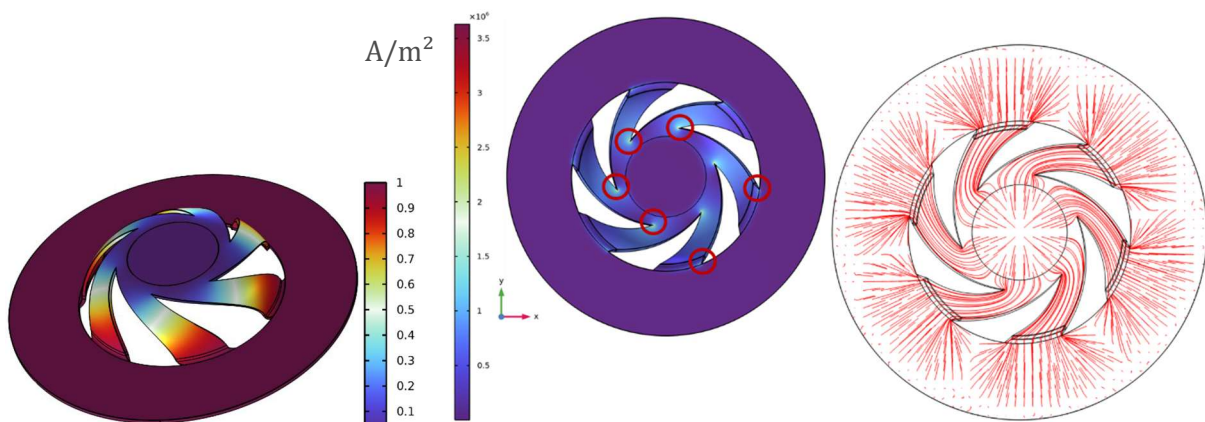


Abbildung 46 Von links nach rechts: Simulierte Potentialverteilung, Stromdichteverteilung und Stromlinien des KSG-Sonnendesigns

Widerstandsmessung des Sonnendesigns

Um Vergleichswerte zu den numerischen Betrachtungen zu bekommen, sind von McPhy Widerstandsmessungen an zwei von KSG hergestellten Sonnendesigns durchgeführt worden. Dazu wurde der Widerstand zwischen dem Mittelpunkt der Sonne und verschiedenen Punkten auf der nahen Oberfläche gemessen. Abbildung 47 links zeigt wie das Multimeter über die Stiftanschlüsse mit der Sonne verbunden wurde. Die betrachteten Sonnen sind in der Abbildung 47 rechts zu sehen.

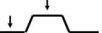


Abbildung 47 Messpunkte der Widerstandsmessung der Sonne (links); Betrachtete Sonnendesigns

Bei der Betrachtung der Ergebnisse (Abbildung 48) fällt auf, dass die Variante V22 einige relevante Unterschiede in den Widerstandswerten in Abhängigkeit vom Muster zeigte. Bei V17 wurde kein eindeutiger richtungsabhängiger Einfluss festgestellt. Im Allgemeinen lagen die Werte bei 1 mΩ oder darunter und waren damit deutlich höher als in den Simulationen von McPhy und KSG vorhergesagt. In der Simulation wurde zwar eine Substrat-Porosität von 30% berücksichtigt. Jedoch könnten die schmalen Stege der Sonnen zusätzlich mit den schmalen Stegen des Streckmetalls den Widerstand zusätzlich erhöhen.

Sonnensolution V17

1.



	M1, mΩ	M2, mΩ	M3, mΩ	Average
1	0,94	0,89	0,97	0,93
2	0,91	1,03	0,88	0,94
3	0,96	0,82	0,78	0,85
4	0,82	1,01	0,99	0,94

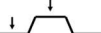
2.



	M1, mΩ	M2, mΩ	M3, mΩ	Average
1	1,06	1,04	0,98	1,03
2	0,95	1,13	0,98	1,02

Sonnensolution V22

1.



		M1, mΩ	M2, mΩ	M3, mΩ	Average
b	1	1,05	0,96	0,98	1,00
a	2	0,77	0,78	0,81	0,79
b	3	1,03	0,96	1,09	1,03
a	4	0,72	0,73	0,76	0,74

2.



		M1, mΩ	M2, mΩ	M3, mΩ	Average
a	1	0,71	0,66	0,70	0,69
b	2	1,07	1,04	1,02	1,04

Abbildung 48 Ergebnisse der Widerstandsmessung der Sonnendesigns V17 und V22

Um den Einfluss der Porosität, welche im Modell über einen entsprechenden Korrekturfaktor in den Materialdaten eingepflegt wird, zu untersuchen, wurde seitens KSG ein CAD-Streckgittermodell des V22 Sonnendesigns umgesetzt, siehe Abbildung 49. Die Korrektur in den Materialdaten ist damit obsolet.

Modellaufbau:

Grundmaterial ohne künstliche Porosität, da diese direkt im Modell durch entsprechende Aussparungen eingebracht wird.

Ergebnisse:

Stromstärke $I = 2.875 \text{ A}$

Widerstand $R = 0.348 \text{ m}\Omega$

Messwert real siehe Tabelle

→ Ergebnisse korrelieren nicht zu den Messwerten

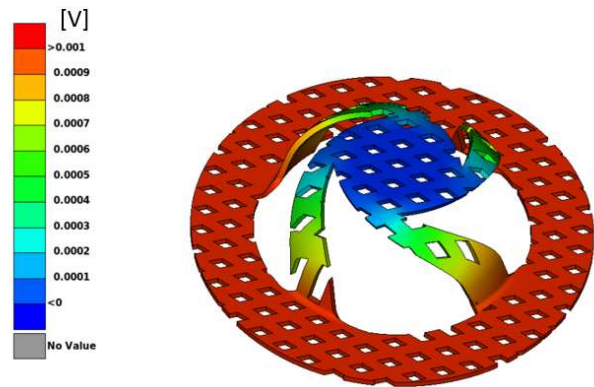


Abbildung 49: Streckgittermodell der V22 Sonne.

Das Einbringen der Porosität über die Abbildung der im Streckgitter befindlichen Öffnungen bewirkt in der Berechnung die erwartete Erhöhung des Widerstands der Sonne. Dies ist vermutlich auf die Häufung des zuvor beschriebenen Effektes der scharfkantigen Übergänge zurückzuführen. Auch die lokalen sehr dünnen Stege, welche durch die zufällig gefallenen Schnittbegrenzungen und den Öffnungen des Streckgitters entstehen können, bewirken eine Verringerung der Stromdurchflossenen Fläche und erhöhen gleichermaßen die Stromdichte.

Die Simulationsergebnisse zeigen einen nur geringen Potentialverlust in die Strukturtiefe hinein, vorrangig um die Anbindung der Sonnenstege am Sonnenfuß. Der Einfluss bildet sich nur lokal aus und korreliert mit der Anzahl der Stege einer Sonne. Widerstand und Stromstärke weichen vom kleinen Sonnenmodell ab. Der Einfluss des lokalen Potentialabfalls konnte im kleineren Modell nicht vorgefunden werden, weshalb hier vom einem Einfluss der sonnenumgebenden Struktur auszugehen ist. Die lokale Kontaktierung der Platte in definierten Abständen (siehe Abbildung 50) führt zu asymmetrischen Ausbildungen der Potentialverteilung in der Sonnenhochachse und zu annähernd symmetrischen Verteilungen in der Schnittachse von Kontaktierungspunkt und Sonnenzentrum.

Modellaufbau:

Simulation analog Vollmodell V22

Jedoch mit einem Messpunkt

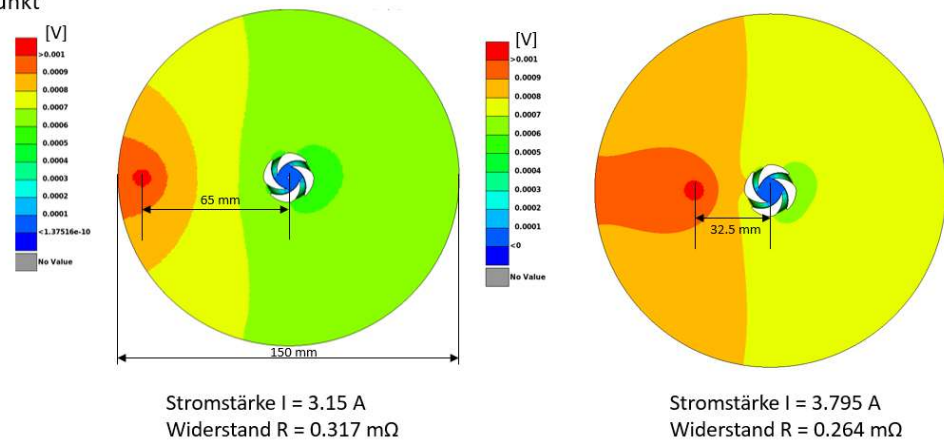


Abbildung 50: "Unendlich ausgedehnte Platte" mit Kontaktierungspunkten.

3.5.6 AP5.6 Auswahl von Elektrodenpaketen durch elektrochemische Einzelzellentests

Das Zusammenspiel der Komponenten und auch die Transporteigenschaften können nur in einer Vollzelle untersucht werden. Diese sollte für erste Tests aber nicht zu groß sein, damit nicht zu viel Material bei einer Vielzahl von Versuchen verbraucht wird, und der Betrieb der Zelle sollte so einfach sein, dass mehrere Versuchszellen parallel betrieben werden können. Die Projektpartner einigten sich auf eine Zelle in vereinfachter Konstruktion mit runden Elektroden von $8,025 \text{ cm}^2$ geometrischer Fläche. Der Betrieb ist bei Umgebungsdruck, üblicherweise bei 70°C , wobei auch kurzer Betrieb bei 80°C möglich ist. Durch die Konstruktion als eine sogenannte Tauchzelle kann auf Dichtungen und Konstruktionen für die Laugenzufuhr verzichtet werden. Die Komponenten der Zelle werden offen aufeinander gelegt und eingetaucht in ein Laugenbad betrieben (Abbildung 51). Die bereits in Kapitel 3.4.4 diskutierten Ergebnisse wurden mit diesem Zellaufbau erzeugt.



Abbildung 51: Vollzellenanordnung für Tests bei Umgebungsdruck in einer Tauchzelle. Oben; Zelle zusammengebaut im Laugenbad. Unten: Komponenten der Zelle.

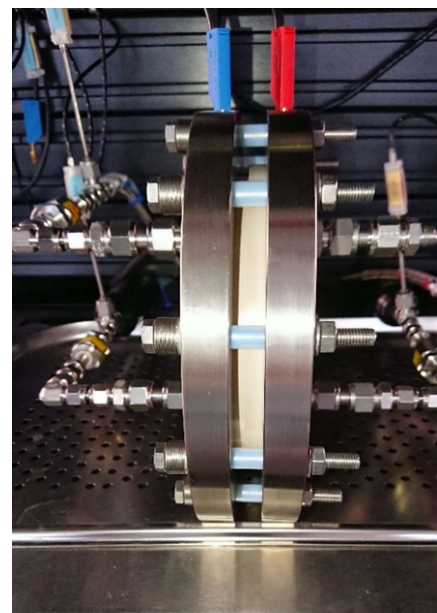


Abbildung 52: 100 cm² Zelle mit PEEK-Zellrahmen und Nickel-Endplatten.

Um die Hochskalierung der Elektrodenbeschichtung abzusichern wurde bei DLR eine Zelle von ca. 100 cm^2 Elektrodenfläche entworfen und gebaut, siehe Abbildung 52. Die Elektroden dafür wurden durch KSG und die Separatoren durch McPhy zur Verfügung gestellt. Messungen mit dieser Testzelle wurden mit verschiedenen Elektrodenkonfigurationen durchgeführt. Die Fragestellung war dabei zum einen, ob sich die Messergebnisse der 8 cm^2 Zelle auf eine 100 cm^2 Zelle mit Durchströmung übertragen lassen und zum anderen, welchen Einfluss auf die Kennlinie die verschiedenen Komponenten haben. Für die Durchführung der Messung wurde außerdem ein Vorbereitungsteststand aufgebaut (Abbildung 53), an dem in der Zelle das Auslaugen der Elektroden durchgeführt werden konnte. Dieser Aufbau hat zwei getrennte Kreisläufe für Lauge mit Komplexbildner, regelbare Pumpen, beheizte Zuleitungen und eine elektrische Beheizung der Zelle, um das Auslaugen bei 80°C in der Zelle durchführen zu können und damit die Auslaugprozedur zu den bisherigen Elektrodentest vergleichbar zu halten.

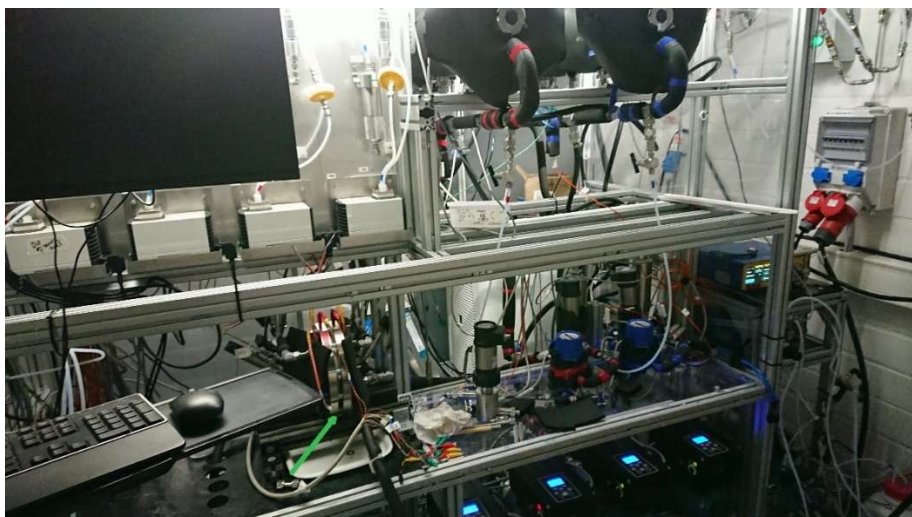


Abbildung 53: Teststand mit 100 cm² Zelle integriert (Zelle mit grünem Pfeil markiert)

Folgende Zellkonfigurationen wurden bei 70°C und Umgebungsdruck getestet:

Zellbezeichnung	Anode	Separator	Kathode	Kommentar
100_Zelle_1	Ni Netz sandgestrahlt unbeschichtet	Zirfon 500	Ni Netz sandgestrahlt unbeschichtet	
100_Zelle_2	Ni Netz beschichtet mit Y2.0	Zirfon 500	Ni Netz beschichtet mit B-Pulver	Auslaugen der Elektroden vor Zellzusammenbau
100_Zelle_3	Ni Netz beschichtet mit Y2.0	Zirfon 500	Ni Netz beschichtet mit B-Pulver	Auslaugen in der Zelle
100_Zelle_4	Ni Netz sandgestrahlt unbeschichtet	Zirfon 500	Ni Netz sandgestrahlt unbeschichtet	Auslaugen in der Zelle
100_Zelle_5	Ni Netz beschichtet mit Y2.0	Zirfon 220	Ni Netz beschichtet mit B-Pulver	Auslaugen in der Zelle
100_Zelle_6	Ni Netz beschichtet mit Y2.0	Zirfon 500	Ni Netz beschichtet mit B-Pulver	Auslaugen in der Zelle; Langzeittest

Es wurde in einer ersten Messkampagne das Auslaugen der Elektroden vor dem Zelleinbau verglichen mit Auslaugen in der Zelle untersucht, siehe Abbildung 54. Beim Auslaugen der Elektroden sowohl vor dem Zusammenbau der Zelle als auch in der Zelle verlieren die Elektroden, Anode und Kathode, Teile der Beschichtung als feines Pulver. Es ist anzunehmen, dass dies insbesondere schlecht angebundene Partikel an ungünstigen Flächen, z.B. auf der Rückseite der Elektrode sind. Die Messungen zeigen, dass noch genug Beschichtung verbleibt. Teststandsbedingt konnten die Kennlinien nur bis 0,45 A cm⁻² aufgenommen werden. Alle Kurven zeigen Schwankungen, die möglicherweise auf die Temperaturregelung oder eine unregelmäßige Abfuhr der gebildeten Gasblasen zurückzuführen sind. Die Kennlinien sind im Wesentlichen, das heißt, es gibt keinen Unterschied, ob die Elektroden vor dem Zellzusammenbau ausgelaugt werden oder innerhalb des Zellverbundes.

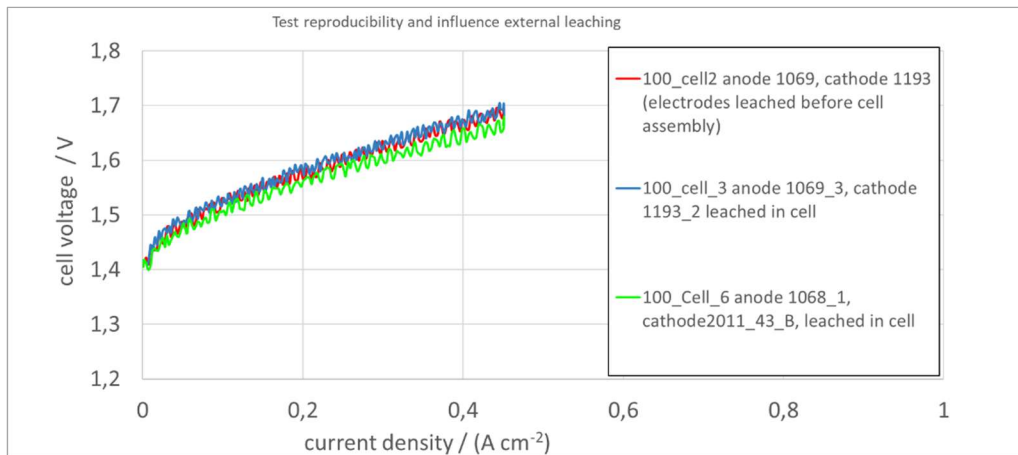


Abbildung 54: Kennlinien Zelle 2, 3, 6. Die Elektroden und Separator sind im Wesentlichen die gleichen, bei Zelle 2 und 3 aus einer Charge, bei Zelle 6 aus anderer Charge. Elektroden Zelle 2 wurden vor dem Zellzusammenbau ausgelaugt, die von Zelle 3 und 6 nach dem Zusammenbau.

Des Weiteren wurde die Skalierbarkeit der Vollzellergebnisse von 8 cm² auf 100 cm² Zellfläche überprüft. Abbildung 55 zeigt die entsprechenden Kennlinien, welche mit gleichen Elektroden und Separatoren aufgenommen wurden. Die Betriebsbedingungen wurden mit 70°C und Umgebungsdruck konstant gehalten. Die Durchströmung, der Zell-Anpressdruck und die Transportschicht unterscheiden sich jedoch. Bei der 8 cm² Zelle wird ohne Pumpen durchströmt, aber der Zustrom von Lauge und die Entfernung der gebildeten Gase ist über die gesamte Länge der Elektrodenfläche möglich. Außerdem wird bei der 8 cm² Zelle ein anderes Nickelgestrick als Transportschicht verwendet, das dickere Drähte hat und stark vorkomprimiert ist. Dadurch ist anzunehmen, dass der Anpressdruck zwischen Bipolarplatte und Nickelgestrick und zwischen Elektrode und Nickelgestrick höher ist und damit ein geringerer elektrischer Widerstand entsteht. Diese Unterschiede im Zellaufbau könnten die Unterschiede der beiden Kennlinien bei zunehmender Stromdichte erklären. Bei kleinen Stromdichten sind die Kennlinien beider Zellen vergleichbar, was für eine vergleichbare Leistungsfähigkeit der 8 cm² und 100 cm² Elektroden spricht. Mit zunehmender Stromdichte zeigen sich Unterschiede zwischen den Zellen. So nimmt die Zellspannung der 100 cm² Zelle mit steigender Stromdichte stärker zu als die der 8 cm² Zelle, welche auf höhere ohmschen Widerstände im skalierten Zellaufbau hindeutet. Beim Übergang zur im Projekt angestrebten Zellfläche von 1000 cm² muss also auf eine optimierte Durchströmung der Zelle und ausreichende Kompression der Nickelgestricke geachtet werden, um die ohmschen Widerstände gering zu halten.

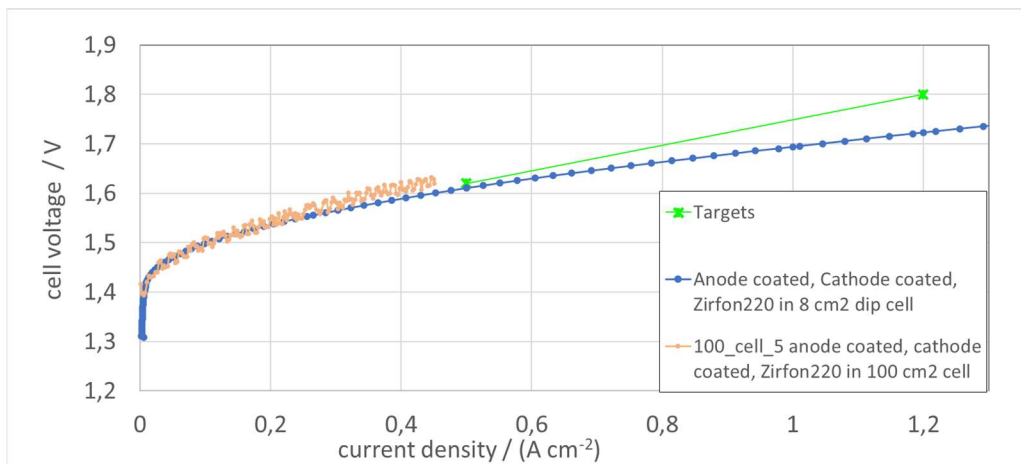


Abbildung 55: Vergleich der Kennlinien von 100 cm² und 8 cm² Zelle, Anode und Kathode beschichtet, Zirfon 220

Zelltest der 100 cm² Elektrodenpakete mit 3 Kontaktierungselementen („Sonnen“)

Die in Abschnitt 3.5.3 beschriebene 100 cm² Elektrode mit 3 Kontaktierungselementen wurden von KSG als Anoden-Elektrodenpaket gefertigt und an DLR zum Test übergeben. Als Kathode kam eine von KSG beschichtetes Nickelgewebe zum Einsatz, welches mit einem Nickelgestrick kontaktiert wurde. Zum Vergleich wurde statt der Sonnenstruktur ein unbeschichtetes Nickelnetz als Anode eingesetzt, welches analog zur Kathode durch ein Nickelgestrick kontaktiert wurde. Abbildung 56 zeigt einige der Kennlinien aus denen ersichtlich wird, dass die Zellen mit einem verschweißten Paket aus Sonnenstruktur und BPP eine bessere Kennlinie und einen niedrigeren Zellwiderstand aufweisen als die nicht verschweißte Kombination aus Sonnenstruktur und BPP. Wie zu erwarten reduziert also das Schweißen den Kontaktwiderstand und verbessert die Kennlinie und da im langen Zellbetrieb sich korrodierende Kontakte noch stärker negativ bemerkbar machen, sollte das Verschweißen langfristig noch größere Vorteile haben. Auch verglichen mit der Kombination aus Elektrode, Nickelgestrick und BPP ist die Kennlinie etwas verbessert beim verschweißten Sonnenstruktur-Paket und der Zellwiderstand ist niedriger. Allerdings muss noch geklärt werden, ob in der Zelle nicht ein schwacher Kurzschluss zwischen Anode und Kathode bestand wegen zu hohem Anpressdruck und damit leichter Perforation des Separators. Ein Hinweis darauf ist die niedrige Leerlaufspannung und die sonst nicht beobachteten Strukturen in der Kennlinie bei kleinen Stromdichten. Damit wären die Schlussfolgerungen zum positiven Einfluss des Sonnenstruktur-Pakets auf die Kennlinie und den Zellwiderstand infrage zu stellen. In den durchgeführten Messungen konnte dies nicht abschließend geklärt werden.

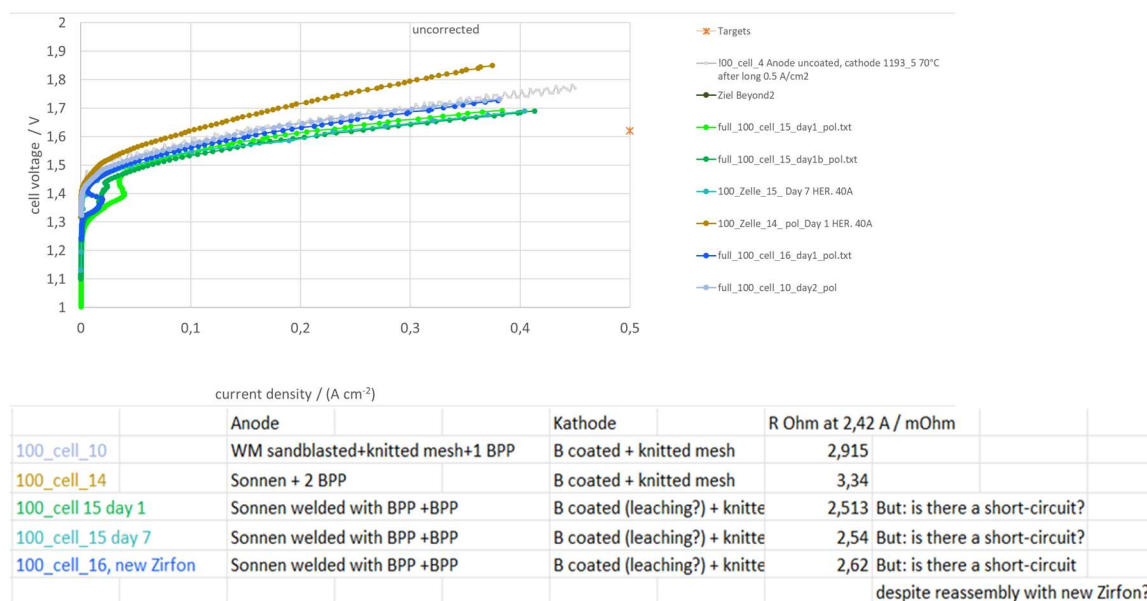


Abbildung 56: Kennlinien in 100 cm² Zelle der Zelle mit Sonnen-Elektrodenpaket an der Anode verglichen mit der Zelle mit Elektrode und Nickelgestrick an der Anode (grau) und nicht verschweißter Sonnenstruktur mit loser Bipolarplatte (braun)

Meilenstein M4 Integrierte Anode und Kathode mit zielführenden Eigenschaften entwickelt und Einzelzelltest erfolgreich abgeschlossen

Verschiedene Elektrodenpakete, die Elektrode mit Transportschicht und teilweise auch Bipolarplatte zu einem Element integrieren, wurden entwickelt und demonstriert. In den Messungen wurde keine deutliche Verbesserung gegenüber der Basiskonfiguration mit separater Elektrode, Knitted Mesh Transportschicht und separater Bipolarplatte nachgewiesen, weshalb für den Aufbau des 60 kW Stacks auf die Basiskonfiguration gesetzt wird.

3.6 AP6 Stack-Montage und -Test

In diesem Arbeitspaket werden die entwickelten neuen Elektroden sowie die dafür benötigten Herstellungsprozess auf eine industriell relevante Größe von 1055 cm² hochskaliert. Zudem wird die Herstellbarkeit von großskaligen Elektroden demonstriert.

3.6.1 AP6.1 Up-Scaling von Elektrodenpaketen

Im Rahmen einer strategischen Überlegung hat KSG sich dafür entschieden die Skalierung schrittweise durchzuführen. Um die Kommunikation im Konsortium zu erleichtern, wurde sich dafür entschieden, dass die einzelnen Skalierungsstufen analog zu etablierten Kleidergrößen in S-size (DIN A4 Größe), M-size (400 mm Durchmesser) und L-size (1000 mm Durchmesser) benannt werden. Grundsätzlich sind für die spätere Prozessskalierung definierte Bedingungen erfolgsentscheidend. Ein Großteil der bisher hergestellten beschichteten Substrate wurden im S-size Format oder kleiner gefertigt. Das hierbei genutzte einfache Halterkonzept beruht auf dem Klemmen des Substrats. Da besonders das Basisgewebe unter Beschichtungsbedingungen nicht formstabil ist, musste für eine Skalierung der Elektrodenfläche zuerst das Halterkonzept angepasst werden.

In einem ersten Skalierungsschritt haben die Konstruktionsingenieur von KSG ein Rahmenkonzept entwickelt, welches ein definiertes Spannen des Substrats und gleichzeitig das Absaugen von nicht aufgetragenem Katalysatorpulver erlaubt. Dieses Halterkonzept wurde im M-size Format konstruiert, gefertigt und in zwei Testkampagnen qualifiziert. So konnten M-size Kathoden (B-Pulver) und Anoden (Y2.0-Pulver) mit einer Elektrodenfläche von 1050 cm² im McPhy Zelldesign erfolgreich gefertigt werden, siehe Abbildung 57.

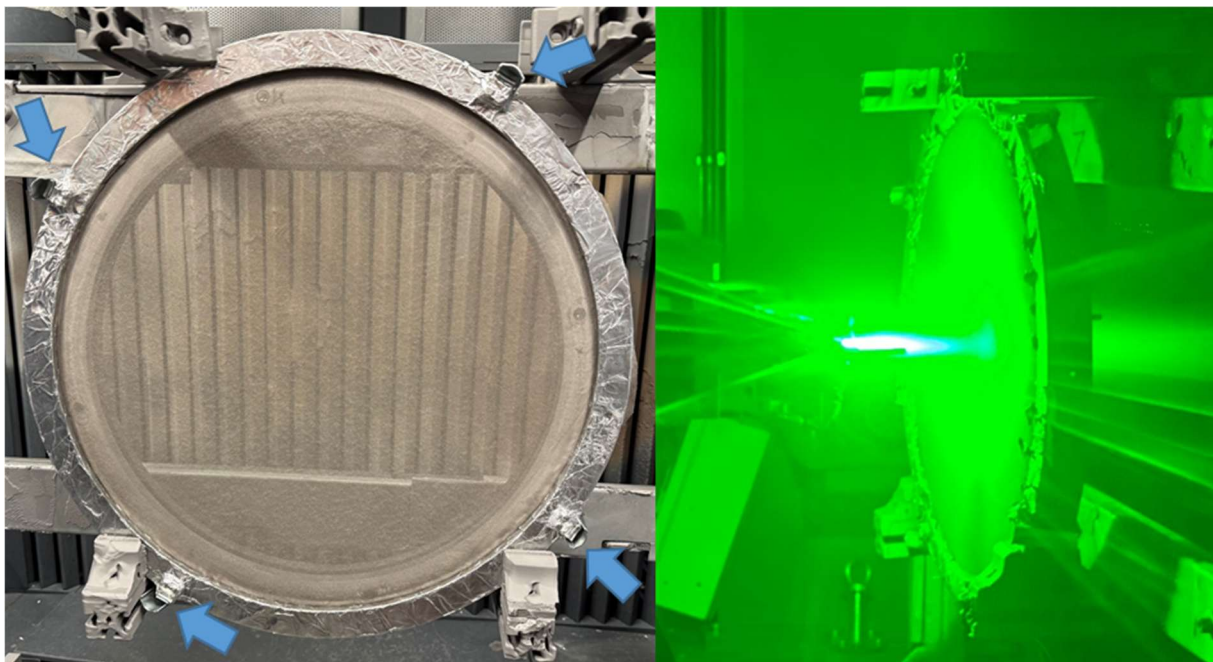


Abbildung 57: Links: M-size Halter mit gestrahltem Basisgewebe gespannt und mit neuen Federspannelement modifiziert (blaue Pfeile). Rechts: Beschichtung des gestrahlten Basisgewebes mit Y-2.0 Pulver mittels APS.

Im nun folgenden finalen Skalierungsschritt auf das L-size Format ergeben sich einige Herausforderungen an die Konstruktion sowie die Fertigung des Halters. Durch Überarbeitung bzw. Weiterentwicklung des M-size Halters konnten wichtige Design Merkmale für das L-size Format zugänglich gemacht werden. Auch wurden prozessseitige Optimierung durchgeführt. So wurden unterschiedliche Beschichtungsstrategien verfolgt, um zum einen die Temperaturverteilung im Bauteil

zu optimieren und zum anderen eine homogene Beschichtung zu erreichen. Nach mehreren kleineren Anpassung des L-size Halters konnte dieser für den Rüstprozess sowie für den Beschichtungsprozess qualifiziert werden. Anschließend erfolgte die Skalierung des Beschichtungsprozesses, siehe Abbildung 58. Neben den Anpassungen am Substrathalter wurde die Verfahrenswege des Robotersystems - mit dem der Brenner über das Bauteil geführt wird - angepasst und optimiert. Besonders Augenmerk wurde dabei auf das Thermomanagement, also auf den Wärmeeintrag in das Bauteil über die Prozesslaufzeit sowie auf die absolute Prozesszeit gelegt. Besondere Herausforderung stellen hier die Umlenkpunkte dar. An dieser Stelle ist die Oberflächengeschwindigkeit nahe null, was zu einem erhöhten Wärmeeintrag und zu einer minderen Schichtqualität führt.

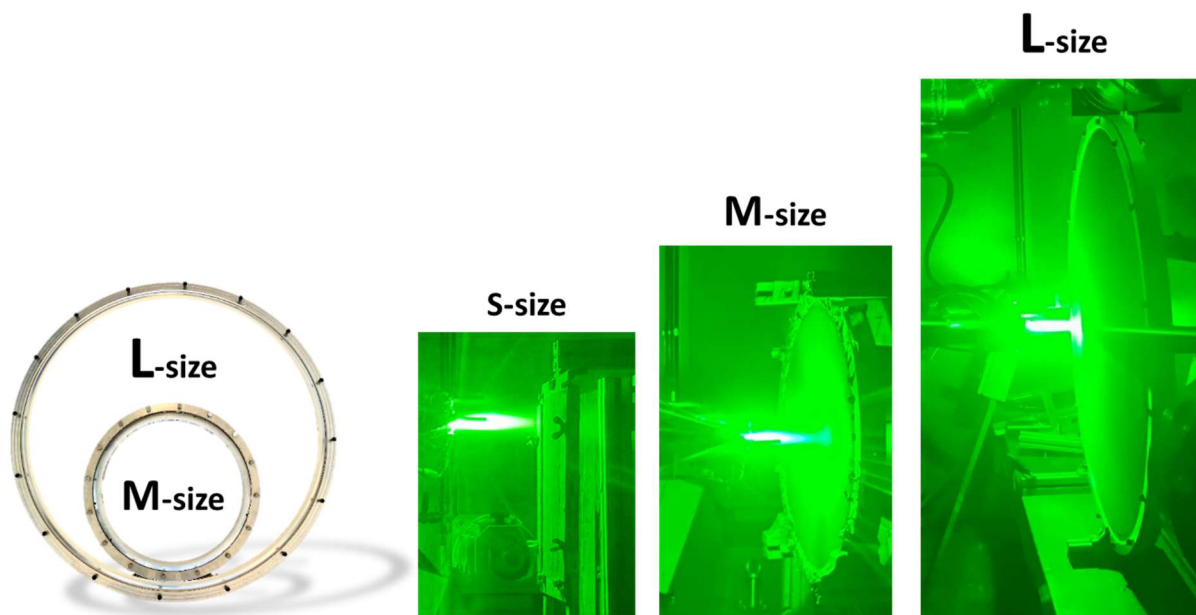


Abbildung 58: Skalierung der Beschichtungsgröße von S-size über M-size bis hin zu L-Size.

3.6.2 AP6.2 Test in praxisnaher Einzelzelle

Ein beim DLR vorhandener Teststand wurde angepasst und genutzt, um mit der neu designten und gebauten 100 cm² Einzel-Testzelle verschiedene Zellaufbauten vergleichend zu untersuchen und Dauertests durchzuführen, siehe ausführlicher Bericht in Kapitel 3.5.6, AP 5.6.

3.6.3 AP6.3 Industrieller Prüfstand, Stackmontage und Test unter feldnahen Bedingungen

Im Rahmen des Arbeitspakets 6.3 wurde der industrielle Stacktest im Technikum von McPhy San Miniato vorbereitet, aufgebaut und gestartet. Ziel ist die Validierung beschichteter Elektroden im 25-Zellen-Stack unter praxisnahen Bedingungen. Der Test ermöglicht durch das Erfassen von Einzelzellspannungen einen direkten Vergleich von beschichteten und unbeschichteten Anoden innerhalb desselben Stacks.

Zellkonfiguration

Der Stack bestand aus 25 Zellen mit je ca. 1050 cm² aktiver Fläche. Zum Einsatz kamen:

- Anoden: 12 beschichtet mit Y2.0 (APS) und 12 unbeschichtet (Ni-WM, sandgestrahlt)
- Kathoden: 3-lagig beschichtet mit B-Pulver
- Separator: AGFA UTP220
- Kontaktierung: Elastisches Nickelgewebe (ungeschweißt)

Stackmontage in San Miniato

Die Stackmontage erfolgte im Rahmen eines Workshops in San Miniato am 19. und 20.03.2025 mit Beteiligung von DLR und KSG (Abbildung 59). Neben der mechanischen Assemblierung wurde ein Leakage-Test am Stack durchgeführt, um die Dichtigkeit zu bestätigen und anschließend chemisch aktiviert. In der darauffolgenden Woche wurden Medienführung, Messsysteme und Sicherheitskreise durch McPhy geprüft sowie die Einzelzellspannungsüberwachung aktiviert und mit dem Datenlogger-System synchronisiert.

Der Aufbau einer Einzelzelle erfolgt in einem wiederholbaren Schichtverfahren innerhalb des kreisrunden Rahmens. Zunächst wird ein elastisches Element in die vorgesehene Aussparung im Rahmen sowie auf die untere Bipolarplatte eingelegt (Schritt 1→2). Darauf folgt die Platzierung der Anode (2→3), anschließend wird das Diaphragma eingelegt, mit Andruckleisten fixiert und durch einen Flüssigkeitsverteiler ergänzt (3→4). Im nächsten Schritt wird die Kathode aufgelegt (4→5), bevor ein weiteres elastisches Element oberhalb der Elektrode positioniert wird (5→6). Auf die fertig aufgebaute Zelle wird ein bereits vormontierter Rahmen aufgesetzt, womit die nächste Zellschicht vorbereitet ist. Dieses Verfahren wird iterativ bis zur Zielanzahl von 25 Zellen wiederholt.



Abbildung 59 Workshop in San Miniato 19./20.3.2025; Links: Stapelung des Stacks zusammen mit dem Team aus Italien; Rechts oben: Fertiger Stack nach der Stapelung; Rechts unten: Gruppenfoto von DLR, KSG und McPhy, im Hintergrund der 1MW-Prüfstand.

Testbetrieb

Der Testbetrieb wurde am 31.03.2025 gestartet. Bis zum 20.07.2025 wurden rund 2350h Betriebszeit erreicht und innerhalb dieses Zeitraums sind 13 Polarisationskurven aufgezeichnet worden. Ein Überblick über die Kampagne ist in Abbildung 60 gegeben.

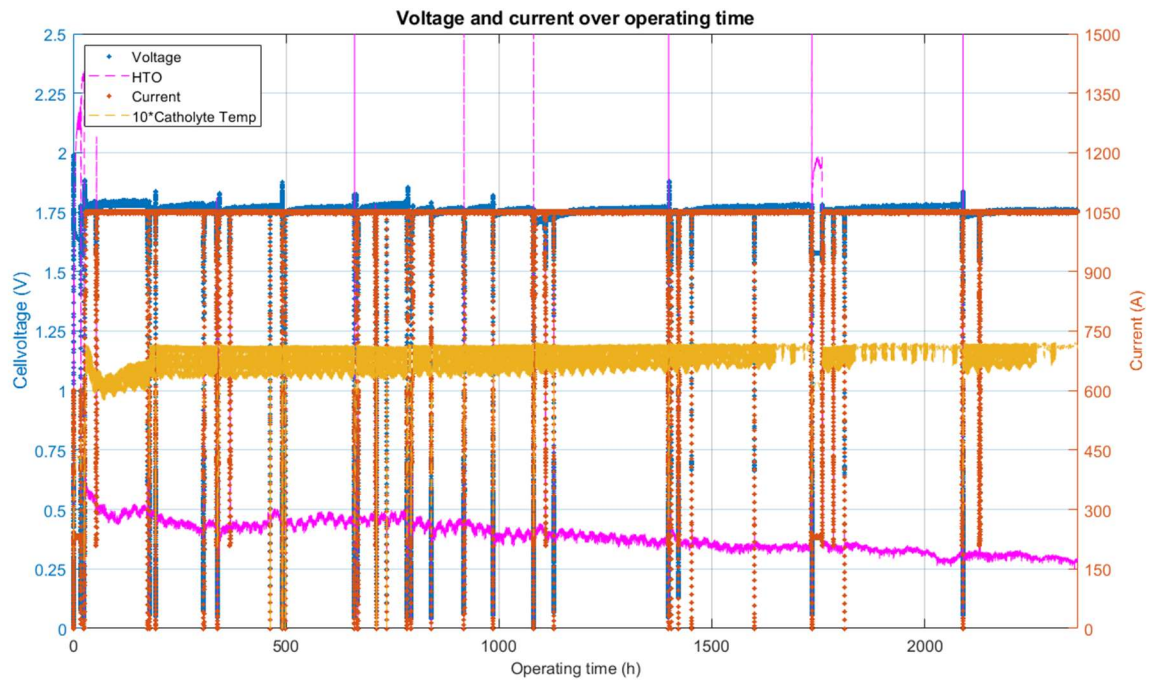


Abbildung 60 Verlauf zentraler Messgrößen im Zeitraum vom 31.03. bis 20.07.2025: Roter Verlauf = Strom (A), blaue Linie = mittlere Zellspannung (V), magenta = Sauerstoffverunreinigung im Wasserstoff (HTO, %), gelb = zehnfache Eintrittstemperatur des Katholyts in den Stack (°C). Alle Größen dargestellt über den zeitlichen Verlauf der Betriebsstunden.

Jeder der Strom-Spannungs-Kennlinien (Polarisationskurven) wurden gemäß einer an EU-harmonisierten Methoden orientierten Prozedur aufgenommen. Die Aufzeichnung erfolgte mit einer Frequenz von 1 Hz, wobei jeder Lastpunkt für mindestens 60 s stabil gehalten wurde. Hierbei wird die Stromdichte schrittweise von 10 kA/m² auf 2 kA/m² und zurück erhöht. In Abbildung 61 sind die Polarisationskurven von Zellen mit gleicher Konfiguration gemittelt dargestellt. Anhand dieser Daten lässt sich konstatieren, dass bei 5 kA/m² die Y2.0 Anoden-Konfiguration dem Projektziel entspricht, während die unbeschichteten Ni-WM Anoden etwas 60 mV darüber liegen. Werden die Kurven auf 12 kA/m² extrapoliert so zeigt sich, dass die Y2.0 Anode auch hier dem Projektziel entspricht, während die unbeschichteten Ni-WM Anoden nur noch ~20 mV darüber liegt.

Fazit:

Y2.0 zeigt niedrigste kinetische Überspannung: 1,66 V @ 10 kA/m², 1,56 V @ 5 kA/m².

Ni-WM weist höhere kinetische Überspannung auf dafür aber einen niedrigeren Ohmschen Widerstand: 1,82 V @ 10 kA/m², 1,68 V @ 5 kA/m².

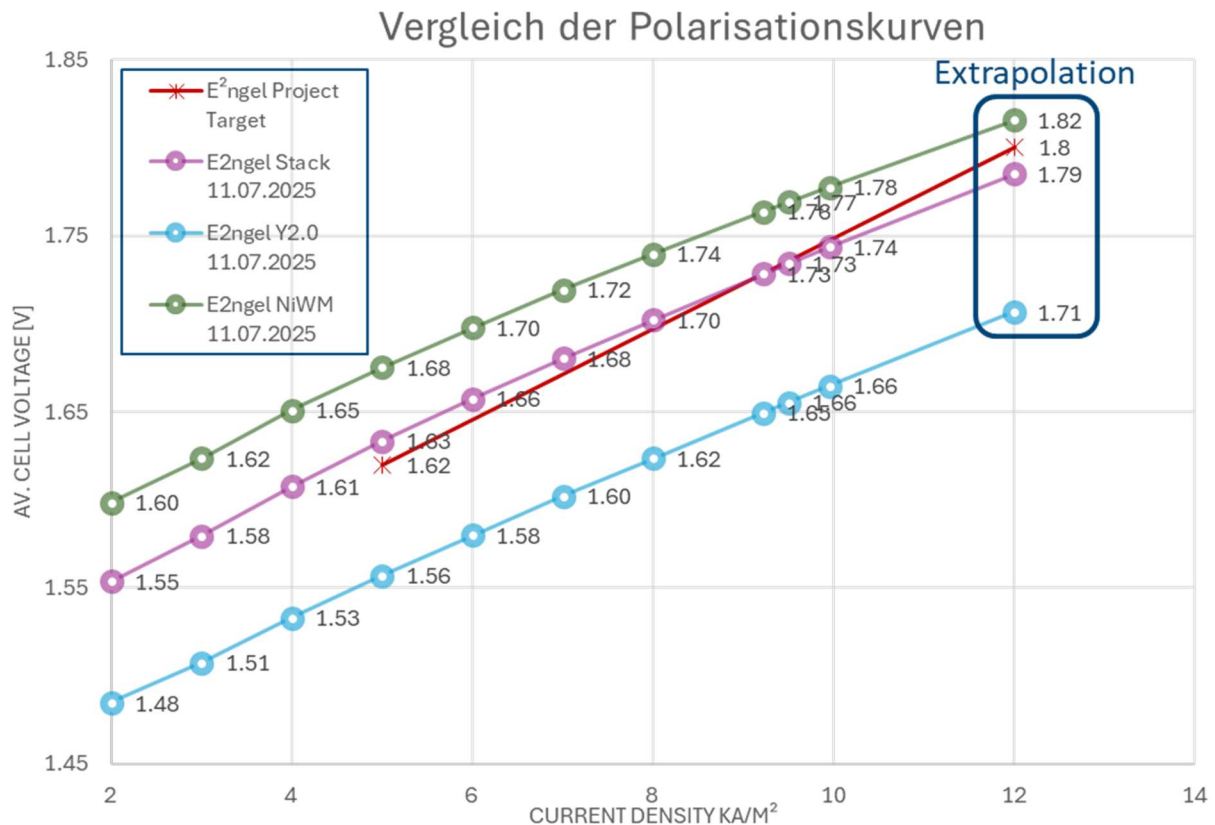


Abbildung 61 Polarisationskurven vom 11.07.2025 – Vergleich Y2.0 vs. Ni-WM

Spannungstrends und Degradation

Die Ermittlung der Degradation ist mit Herausforderungen verbunden, da neben der irreversiblen Degradation - also der tatsächlichen, dauerhaften Verschlechterung der Zelleistung - auch reversible Spannungsänderungen auftreten, die sich nach Betriebspausen zurückbilden und die Auswertung verfälschen können. Die Zellspannungen über dem kompletten Stack zeigen nach rund 300 h einen stabilisierten Verlauf. Die unbeschichteten Referenzanoden zeigen bereits nach ca. 50 Betriebsstunden ein stabiles Spannungsniveau. Die beschichteten Y2.0-Anoden hingegen weisen im Dauerbetrieb einen kontinuierlichen Spannungsanstieg von ca. 100 $\mu\text{V/h}$ auf (Abbildung 62). Auffällig ist dabei, dass nach Unterbrechungen des Betriebs (> 1 h) die Zellspannungen beider Anodentypen wieder auf das ursprüngliche Ausgangsniveau zurückkehren – ein klares Indiz für einen reversiblen Degradationseffekt, der nicht auf Materialverschlechterung, sondern auf transiente Effekte (z. B. Temperatur, Elektrolytverteilung, Gasansammlung) zurückzuführen ist.

Das Projektziel sieht eine maximale Degradationsrate von $< 5 \mu\text{V/h}$ bei 12 kA/m^2 vor. Da dieser Wert eine Größenordnung unterhalb der beobachteten reversiblen Drift liegt, ist eine eindeutige Trennung beider Effekte schwierig. Zur objektiven Bewertung werden daher zwei komplementäre Methoden verwendet:

- Zeitlicher Verlauf der Zellspannung ab Testbeginn: Degradationsrate wurde durch lineare Regression über einen gewählten Zeitraum sowie durch die Differenzmethode: (Spannung nach t – Spannung bei $t = 0$) / Betriebszeit ermittelt.
- Polarisationskurvenanalyse im 300h-Intervall: Degradationsrate wurde durch die Analyse der Zellspannungen bei definierter Stromdichte (5 & 10 kA/m^2) ermittelt.

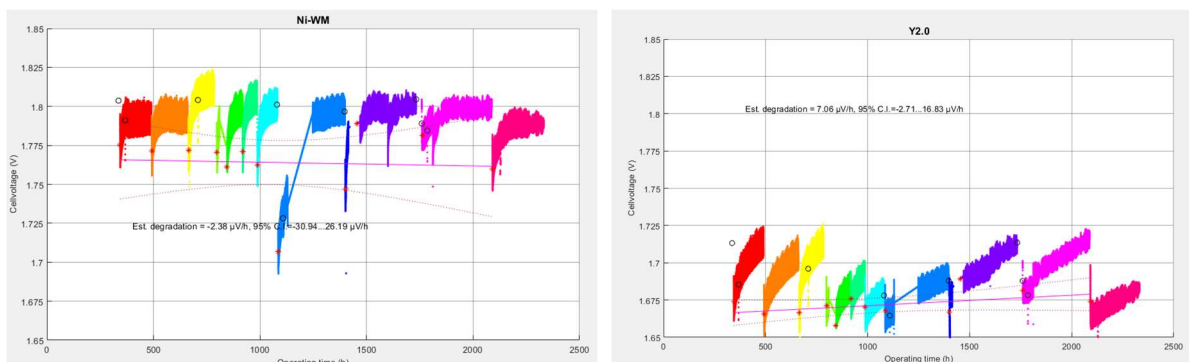


Abbildung 62 Verlauf der Zellspannungen über die Betriebsdauer. Farblich markiert sind Zeiträume mit Betrieb unter Nennbedingungen (1050 A, > 60 °C, ≥ 10 h). Links dargestellt sind die Spannungsverläufe der unbeschichteten Anoden und rechts die der beschichteten Anoden. *Stern: 1h-Mittelwert ab Testbeginn; O Kreise: Spannung bei 10 kA/m² aus der jeweiligen Polarisationskurve

Die folgende Tabelle zeigt die ermittelten Degradationsraten für jede Variante und Bewertungsmethode. Bis auf einem Fall wurden die im Projekt definierten Grenzwerte – 5 µV/h bei 12 kA/m² bzw. 3 µV/h bei 5 kA/m² – nicht überschritten.

	2200 h Betriebsstunden (31.03.2025 – 11.07.2025)	Lineare Regression	Differenzenmethode (Spannung nach t – Spannung bei t = 0) / Betriebszeit
1-Stunden- Mittelwert der Zellspannung ab Testbeginn	Stack	1.9 µV/h (-13...17µV/h)	$\frac{1.7393 - 1.744}{2092 - 344} = -2.7\mu V/h$
	unbeschichtete Ni-WM- Anode	-2.4 µV/h (-3...17µV/h)	$\frac{1.7598 - 1.7752}{2092 - 344} = -8.8\mu V/h$
	beschichtete Y2.0-Anode	7.1 µV/h (-3...17µV/h)	$\frac{1.6741 - 1.6739}{2092 - 344} = 0.11\mu V/h$
Polarisations- kurven (5 & 10 kA/m ²)	Stack @5kA/m ²	-4.9 µV/h	-15.3 µV/h
	@10kA/m ²	-5.6 µV/h	-17.6 µV/h
	unbeschichtete Ni-WM- Anode @5kA/m ²	-3.2 µV/h	-10.2 µV/h
	@10kA/m ²	-5.1 µV/h	-13 µV/h
	beschichtete Y2.0-Anode @5kA/m ²	-7.7 µV/h	-23 µV/h
	@10kA/m ²	-9.2 µV/h	-29 µV/h

Meilenstein M5 Nachweis der Einsetzbarkeit unter feldnahen Bedingungen

Die Elektroden des Projekts wurden in einem industriellen Teststand im 60 kW Elektrolyseur erfolgreich einem Langzeittest unterzogen. Die ermittelten Zellspannungen waren niedriger (also besser) als die Projektziele. Es konnte außerdem keine Degradation nachgewiesen werden.

3.6.4 AP6.4 Nachweis einer prinzipiellen Skalierbarkeit und Herstellbarkeit von 5600 cm²-Elektrodenpaketen für den industriellen Einsatz

Wie bereits in Abschnitt 3.6.1 gezeigt konnte KSG die Beschichtung von Elektroden im L-size Format (>5600 cm²) demonstrieren. Zum Ende des Projekts gelang es sogar eine Elektrode im XL-Format herzustellen. Die Analyse von kleinen Proben aus der skalierten Elektrode zeigte in der DLR-Halbzelle eine vergleichbare Performance zu den vorherigen Elektroden. Entscheidend für diesen wichtigen Meilenstein war die erfolgreiche Installation der Pilotlinie zur Elektrodenfertigung am KSG Standort St. Leon-Rot.



Abbildung 63: APS beschichtete Elektrode im XL-Format

Aufgrund der Situation bei McPhy hat KSG die Kostenanalyse allein durchführen müssen. Es wurden somit nur die Kosten für das Elektrodenpaket in verschiedenen Stacks (Szenarien) betrachtet. Die Ausgangssituation wurde für die jährliche Produktion von Elektrodenpaketen, welche eine Wasserstofferzeugung 64000 Nm³/h ermöglichen, definiert. Als Datengrundlage dienen die Leistungskennwerte des E²ngel-Stacks. Das Ergebnis dieser Kostenanalyse sowie die daraus abgeleiteten Kernaussagen sind in Abbildung 64 dargestellt.

Kernaussage I

- Substitution von Edelmetall-Kathode durch E²ngel-Kathode wirtschaftlich darstellbar

	McPhy 200 Nm ³ /h Stack Edelmetall-Kathode	McPhy 800 Nm ³ /h Stack E ² ngel-Kathode	
Elektrodenpaket	625 €/Nm ³ h ⁻¹	621 €/Nm ³ h ⁻¹	-1%
	133 €/kW	144 €/kW	+8%
	2403 €/m ²	1558 €/m ²	-35%

Kernaussage II

- E²ngel-Anode (Y2.0) ermöglicht den Betrieb bei doppelter Stromdichte (12 kA/m²) bei gleicher Effizienz (82% Wirkungsgrad / 1,80 V Zellspannung)
 - Dadurch lassen sich die Kosten des Elektrodenpakets pro Nm³/h H₂ um 37% senken.
 - Die Kosten pro m² steigen logischerweise an, da die Anode veredelt wird.

	McPhy 200 Nm ³ /h Stack Edelmetall-Kathode	McPhy 800 Nm ³ /h Stack E ² ngel-Kathode		E ² ngel 1600 Nm ³ /h Stack E ² ngel-Kathode + -Anode	
Elektrodenpaket	625 €/Nm ³ h ⁻¹	621 €/Nm ³ h ⁻¹	-1%	396 €/Nm ³ h ⁻¹	-37%
	133 €/kW	144 €/kW	+8%	92 €/kW	-31%
	2403 €/m ²	1558 €/m ²	-35%	1985 €/m ²	-17%

Abbildung 64: Ergebnis der Kostenanalyse für die jährliche Produktion von Elektrodenpaketen mit einem Wasserstoffzeugungspotential von 64000 Nm³/h

Meilenstein M6 Kostenziele, idealweise in Kombination mit den Leistungszielen, nachgewiesen und Skalierbarkeit demonstriert

Eine wesentliche Reduzierung der Kosten durch Einsatz der Projektelektroden konnte nachgewiesen werden. Die Skalierbarkeit der Elektroden auf die technisch relevante XL-Größe ist demonstriert.

3.7 Abweichungen und Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Trotz des Erfolgs waren im Projekt einige unerwartete Lernkurven zu bewältigen:

- Der Plan, Elektroden auch via Pulversintern (AP4.1) herzustellen, musste aufgegeben werden. KSG stellte fest, dass offenporige Nickel-Substrate (Netze, Gitter) mit alleiniger Sintertechnik keine ausreichend haftenden Schichten ergeben – das Pulver fiel beim Aktivieren ab. Daher verlagerte man vollständig auf APS-Beschichtungen (AP4.2). Dieser Strategiewechsel führte jedoch nicht zu Zielgefährdungen, da APS hervorragende Ergebnisse lieferte.
- Anfangs zeigten sich Streuungen in den OER-Messergebnissen (Anoden) – identische Proben ergaben variierende Überspannungen. Die Ursache wurde auf Spurenelemente (Fe) im Elektrolyten zurückgeführt. Nach Umstellung auf reinere Chemikalien und einheitliche „Fe-freie“ Testprotokolle verbesserten sich Reproduzierbarkeit und Werte deutlich. Später integrierte man kontrollierte Fe-Zugaben als Experiment – dabei zeigte sich, dass traditionelles Nickelelektroden-„Boosting“ durch Fe zwar existiert, aber nur temporär wirkt. Die neuen E²ngel-Anoden hingegen benötigen den Fe-Effekt nicht und bleiben langfristig aktiv.
- Die mechanische Stabilität der APS-Schichten wurde kritisch geprüft. Einige frühe Kathodenbeschichtungen verloren nach langem Test geringe Pulvermengen. Daher optimierte KSG die APS-Parameter gezielt für Haftfestigkeit – mittels Wasserstrahltest wurde sichergestellt, dass verbesserte Schichten (insb. Y2.0-Anoden) keinen Abrieb mehr zeigen. Der Trade-off: Etwas dünnere, festere Schichten brachten ca. 5–10 mV höhere Überspannung. Dies akzeptierte man zugunsten der Haltbarkeit und ist für die industrielle Anwendung die richtige Wahl.
- In einem 100 cm²-Einzelzelltest des DLR wurde über ~500h ein etwas stärkerer Spannungsanstieg beobachtet als im großen 25-Zellen-Stack. Die Diskrepanz konnte mittels post-mortem Untersuchungen auf eine Fe-haltige Ablagerung auf der Kathode erklärt werden.
- Durch McPhys Ausscheiden musste auf weitere geplante Arbeiten (z. B. abschließende Auswertung 60 kW-Test) verzichtet werden. Die bis Ende Juni vorliegenden Resultate decken jedoch alle wesentlichen Ziele ab.

3.8 Fazit der Ergebnisse

Das Projekt E²ngel hat gezeigt, dass edelmetallfreie Elektroden in industriellen Elektrolyseuren einsetzbar sind und das ohne Performance-Einbußen. Zell- und Stacktests ergaben hervorragende Betriebswerte. So konnte unter anderem gezeigt werden, dass der Einsatz von APS-beschichteten Anoden im Vergleich zu heute üblichen konventionellen Ni-Anoden ca. 160 mV Zellspannungsvorteil im Stack bewirkt. Gleichzeitig wurden die Lebensdauer der E²ngel-Elektroden (Kathode und Anode) für 2350 Stunden im Stackbetrieb nachgewiesen und die Herstellbarkeit großer Elektrodenflächen demonstriert – ein wichtiger Schritt Richtung Kommerzialisierung.

3.9 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Teilprojekt DLR:

- Personalkosten
- Kosten innerbetriebliche Leistungen für Nutzung der DLR-Großanlagen, insbesondere Plasmabeschichtungsanlage, Rasterelektronenmikroskop und XRD
- Verschiedene Materialkosten

3.10 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten im Projekt haben zu den vorgesehenen Zielen geführt und wurden mit dem geplanten Aufwand erreicht. In vorgestellten Bericht werden die Arbeiten im Detail dargestellt, so dass der Aufwand nachvollziehbar ist.

4 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Insbesondere im Bereich der Membranen aber auch der Elektroden wurde die Weiterentwicklung, soweit über Veröffentlichungen, Firmeninformationen und Tagungen zugänglich, während der Projektlaufzeit verfolgt.

Die Entwicklung im Bereich der Membranen (AEM) wurde in diesem Bericht dargestellt.

Es sind keine großskaligen edelmetallfreien Elektroden mit geringeren Überspannungen, als die im Projekt erarbeiteten, im Projektzeitraum vorgestellt worden. Allerdings scheinen die Firmen Adele Hydrogen (Frankreich) und Linde AMT (USA) ähnliche Entwicklungen voranzutreiben, welche in zukünftig ggf. relevant werden könnten.

Auch im Bereich Elektrolyseure im Allgemeinen und alkalische Elektrolyseure im Speziellen gab es während der Projektlaufzeit keine neuen unerwarteten Entwicklungen.

5 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.11.

Die Ergebnisse des Projekts wurden bei den folgenden Gelegenheiten öffentlich präsentiert:

- International Thermal Spray Conference and Exposition, ITSC 2024, Mailand, Italien, 29. April – 1. Mai 2024, M.A. Rivera-Gil, R. Reißner, A.S. Gago, K. A. Friedrich; The Potential Role of Plasma Spraying in the Future of Hydrogen Production: Experiences and Challenges; Vortrag und Abstract im Tagungsband
- International Thermal Spray Conference and Exhibition 2025, Vancouver, Canada 7. Mai 2025; M.A. Rivera-Gil, R. Reißner, A.S. Gago, K. A. Friedrich; Effect of particle size on the performance of plasma-sprayed electrodes for Alkaline Water Electrolysis; Vortrag
- 247th ECS Meeting, Quebec, Kanada, 19. Mai 2025; K. A. Friedrich, R. Reißner, M. Ribeira, A. Gago, W. Wilke; Novel developments for alkaline electrolysis; Vortrag

- ICE 5th International Conference on Electrolysis, 25.-29. August, 2025, Freiburg, Germany; Regine Reissner, Karsten Lange, Werner Schubert, Marko Rivera Gil, Tobias Morawietz; Plasma-sprayed non-PGM anodes and cathodes for alkaline water electrolysis; Poster und Abstract im Tagungsband
- Forschungsnetzwerk Energie, 15. August 2025, Karsten Lange, Verbundprojekt E2ngel, Online-Vortrag, online-Veröffentlichung. <https://www.youtube.com/watch?v=Zrt4ajb5kkw>
- HYPOTHESIS Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium XX, Queretaro, Mexico. 2025, M.A. Rivera-Gil, R. Reißner, A.S. Gago, K. A. Friedrich; Development of Raney-type electrodes for Alkaline Water Electrolysis via Atmospheric Plasma Spraying; Vortrag
- 5th Industry Workshop Advanced Alkaline Electrolysis, IFAM Dresden 25.-26. September 2025; Karsten Lange; Beyond 2 m² PGM-free Electrodes for Alkaline Electrolysis; Vortrag

Veröffentlichungen der wissenschaftlichen Erkenntnisse des Projekts in Fachzeitschriften sind in Vorbereitung.

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: ÜBERSICHT ÜBER IM PROJEKT VERWENDETER SUBSTRATE	8
ABBILDUNG 2: ERGEBNISDARSTELLUNG DER ZUG-DEHNUNGSVERSUCHE – ACHSEN SIND LOGARITHMISCH. DIE ZUGFESTIGKEITSDIFFERENZ ZWISCHEN BANDMATERIAL UND DEN BASIS-SUBSTRATTYPEN (GEWEBE UND STRECKGITTER) IST MIT EINEM ROTEN DOPPELPFEIL GEKENNZEICHNET UND BETRÄGT CA. 300 MPA.	9
ABBILDUNG 3: KENNLINIEN 8 CM ² VOLLZELLE MIT DEN GLEICHEN PROJEKTELEKTRODEN ABER VARIIERENDER MEMBRAN/SEPARATOR UND VERSCHIEDENEN BEDINGUNGEN.	11
ABBILDUNG 4: VERGLEICH DER ELEKTRODENPOTENTIALE (IR-KORRIGIERT) FÜR MIT DEM KOMMERZIELLEN REFERENZKATALYSATORPULVER VON HÖGANÄS UND MIT DEM VON KSG HERGESTELLTEN NIALMO KATALYSATOR „B“ HERGESTELLTER ELEKTRODEN.....	13
ABBILDUNG 5: EINGEFRORENE SCHMELZE.....	14
ABBILDUNG 6: RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME, PHASENZUSAMMENSETZUNG UND REM-UNTERSUCHUNGEN AN SCHLIFFEN DER PULVER VON (OBEN) „H“- PULVER UND (UNTEN) „D“-PULVER. IN ROT IST ZUM VERGLEICH DAS SPEKTRUM VON „B-7“- PULVER DARGESTELLT.....	14
ABBILDUNG 7: STROM-SPANNUNGS-KENNLINIEN (HER-REAKTION, IR-KORRIGIERT) DER MIT VERSCHIEDENEN KATALYSATORPULVERN BESCHICHTETEN ELEKTRODEN FÜR HER. ALLE GEZEIGTEN ELEKTRODEN BESCHICHTET AUF STRECKGITTER.	15
ABBILDUNG 8: STROM-SPANNUNGS-KENNLINIEN (OER-REAKTION, IR-KORRIGIERT) DER MIT VERSCHIEDENEN KATALYSATORPULVERN BESCHICHTETEN ELEKTRODEN FÜR OER. GRÜNES KREUZ: PROJEKT-ZIELWERT DER ÜBERSPANNUNG	16
ABBILDUNG 9: EINSCHMELZVERSUCH VON ÜBERKORN-PULVER IM KSG TECHNIKUMSGIEßOFEN BEI 1100°C AN LUFT	17
ABBILDUNG 10: RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME DER PULVER UND STROM-POTENTIAL-KENNLINIEN DER DAMIT BESCHICHTETEN ELEKTRODEN FÜR RECYCLING-PULVER VERGLEICHEN MIT ORIGINALEM „B-7“ PULVER.....	18
ABBILDUNG 11: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VON KSG MODIFIZIERTEN SINTERVERFAHRENS MIT INTEGRIERTEM WALZSCHRITT.	20
ABBILDUNG 12: MITTELS SINTERVERFAHREN BESCHICHTETES GELOCHTES NICKELBAND, BASIS STRECKGITTER UND SPEZIELL AUF DAS SINTERVERFAHREN ANGEPAßTES NICKELSUBSTRAT (INNO1).	21
ABBILDUNG 13: INNO1 UNBESCHICHTET (LINKS), INNO1 GESANDSTRAHLT (MITTE), INNO1 BESCHICHTET MIT B-PULVER MITTELS SINTERN	21
ABBILDUNG 14: IR-KORRIGIERTE POTENTIAL-KENNLINIEN VON SINTER-BESCHICHTETEN PROBEN (KATHODEN), BLAU, IM VERGLEICH ZU APS-BESCHICHTETER PROBE, ORANGE. BEDINGUNGEN: 70°C, 30 GEW.% KOH, UMGEBUNGSDRUCK.....	22
ABBILDUNG 15: APS-ANLAGE BEI DLR. OBEN: EINHAUSUNG DER ANLAGE; MITTE: PLASMA BRENNER MIT ROBOTHER ARM UND BEFESTIGUNGSWAND FÜR SUBSTRATE; UNTEN: SCHWENKWAND FÜR EINFACHEN WECHSEL DER SUBSTRATE.....	23
ABBILDUNG 16: REM-BILDER VON QUERSCHLIFFEN VON ANODEN, DIE MIT VERSCHIEDENEN BESCHICHTUNGSPARAMETERN HERGESTELLT WURDEN. DIE GANZ RECHTS DARGESTELLTE PROBE ENTSPRICHT VON STRUKTUR, BESCHICHTUNGSDICKE UND ANHAFTUNG AN DAS SUBSTRAT DEN ERWARTUNGEN BZW. VOR DIESEM PROJEKT BESCHICHTETEN ELEKTRODEN UND ZEIGTE AUCH IM ELEKTROCHEMISCHEN TEST EINE MIT ANDEREN R-PULVER BESCHICHTETEN PROBEN VERGLEICHBARE PERFORMANCE. DIE ANDEREN BESCHICHTUNGSPARAMETER ERGABEN DAGEGEN ZU DÜNNEN BZW. SCHLECHT HAFTENDE SCHICHTEN.	24
ABBILDUNG 17: KENNLINIEN VON AUSGEWÄHLTEN MIT R-PULVER BESCHICHTETEN ELEKTRODEN. DIE BEIDEN VON KSG BESCHICHTETEN PROBEN SOWIE DIE OPTIMIERTE BESCHICHTUNG VON DLR HABEN FAST DEN GLEICHEN KENNLINIENVERLAUF, DIE NOCH NICHT OPTIMIERTE SCHICHTUNG DURCH DLR (GRÜNE KURVE) ZEIGT DEUTLICH GRÖßERE ÜBERSPANNUNGEN. DIE PROBEN SIND DIE GLEICHEN, DEREN REM-CHARAKTERISIERUNG IN ABBILDUNG 16 GEZEIGT WERDEN.	24
ABBILDUNG 18: DURCH PLASMASPRITZEN ERZEUGTE „SPLATS“ VON EINZELNEN KÖRNERN VON (OBEN) „R“-PULVER UND (UNTEN) „B“-PULVER	25
ABBILDUNG 19: VERGLEICH VON BEIM DLR APS-BESCHICHTETEN ELEKTRODEN MIT „R“-(REF1) UND „B“-PULVER (KSGB7). GEZEIGT SIND DIE IR-KORRIGIERTEN ÜBERSPANNUNGEN AM 2. CHARAKTERISIERUNGSTAG, DA DIESE ELEKTRODEN VOM 1. AUF DEN 2. TAG EINE WEITERE AKTIVIERUNG ZEIGTEN. BLAUER PUNKT: ZIELWERT ÜBERSPANNUNG DER KATHODEN IM PROJEKT.....	26
ABBILDUNG 20: PLASMA BESCHICHTUNG MIT VERSCHIEDENEN KORNGRÖßEN. OBEN: REM-BILDER DER SCHICHTEN UND PULVER FÜR (LINKS) KLEINE, (MITTE) MITTLERE UND (RECHTS) GROßE PULVERKORNFRAKTIONEN; UNTEN LINKS TABELLE DER ERZIELTEN SCHICHTDICKEN UND POROSITÄT; UNTEN RECHTS STROM-POTENTIAL-KENNLINIEN DER ELEKTRODEN MIT GEMISCHTER PULVERGRÖßENVERTEILUNG (ROT) UND GETRENNTEN PULVERFRAKTIONEN.	27

ABBILDUNG 21: VERGLEICH VON BEIM DLR APS-BESCHICHTETEN ELEKTRODEN MIT VERSCHIEDENEN PORENSTRUKTUREN. GEZEIGT SIND DIE IR-KORRIGIERTEN ÜBERSPANNUNGEN AM 2. CHARAKTERISIERUNGSTAG, DA DIESE ELEKTRODEN VOM 1. AUF DEN 2. TAG EINE WEITERE AKTIVIERUNG ZEIGTEN.	28
ABBILDUNG 22: LINKS: REM-BILD DER ELEKTRODE MIT GRADIERTER POROSITÄT MIT GERINGSTER POROSITÄT AM SUBSTRAT (UNTEN) UND HÖCHSTER POROSITÄT ZUR OBERFLÄCHE HIN (OBEN). ELEKTRODE VOR DEM AKTIVIEREN. RECHTS: REM-BILD DER ELEKTRODE MIT PORENBILDNER NACH AKTIVIERUNG UND ELEKTROCHEMISCHEM TEST.	28
ABBILDUNG 23: VERGLEICH VON BEIM DLR APS-BESCHICHTETEN ELEKTRODEN MIT VARIATION DER ZAHL DER ÜBERFAHRTEN. GEZEIGT SIND DIE IR-KORRIGIERTEN ÜBERSPANNUNGEN AM 2. CHARAKTERISIERUNGSTAG. RECHTS WERDEN DIE REM-BILDER VON SCHLIFFEN DER ELEKTRODEN MIT 9 ÜBERFAHREN UND 6 ÜBERFAHRTEN IM VERGLEICH ZU 18 ÜBERFAHRTEN OHNE BESCHLEUNIGUNG GEZEIGT.	29
ABBILDUNG 24: ANODE ELEKTRODENBESICHTUNG MIT PORENBILDNER, ELEKTRODEN VON DLR UND KSG HERGESTELLT. GROßES BILD: IR-KORRIGIERTE KENNLINIEN. KLEINES BILD: OBERFLÄCHE BESTIMMT AUS RED-OX-ZYKLOVOLTAMOGRAMMEN RELATIV ZUR UNBESCHICHTETEN ELEKTRODE.	30
ABBILDUNG 25 IR-KORRIGIERTE POTENTIAL-KENNLINIEN VON APS BESCHICHTETEN UND UNBESCHICHTETEN PROBEN (KATHODEN).	31
ABBILDUNG 26: ABHÄNGIGKEITEN VON DER SCHICHTDICKE/ANZAHL DER BESCHICHTUNGS-LAGEN: OBEN POTENTIAL VS. H ₂ -REFERENZELEKTRODE; UNTEN: OBERFLÄCHENVERGRÖßERUNGSFAKTOR RELATIV ZU UNBESCHICHTETEM STRECKMETALL GEMESSEN MIT REDUKTIONS-OXIDATIONSZYKLUS UND ÜBER DIE DOPPELSCHICHTKAPAZITÄT.	32
ABBILDUNG 28: IR-KORRIGIERTE STROMDICHTE-POTENTIAL-KENNLINIEN FÜR VERSCHIEDENE MIT APS BESCHICHTETE ELEKTRODEN, LINKS KATHODEN, RECHTS ANODEN. DIE PROJEKT-ZIELWERTE FÜR DIE POTENTIALE BZW. ÜBERSPANNUNGEN BEI 0,5 A/cm ² SIND ALS GRÜNE KREUZE MARKIERT. FÜR HER: POTENTIAL RELATIV REVERSIBLE WASSERSTOFF-REFERENZELEKTRODE = ÜBERSPANNUNG. FÜR OER: ZIELWERT 220 mV ÜBERSPANNUNG @ 0,5 A/cm ² SIND RELATIV ZU REVERSIBLER WASSERSTOFF-REFERENZELEKTRODE 1,412 V @ 0,5 A/cm ²	33
ABBILDUNG 29: RECHTS: POTENTIALVERLAUF WÄHREND LANGZEITTEST EINER MIT Y2.0 PULVER DURCH KSG BESCHICHTETEN ANODE. ZWISCHEN DEN KENNLINIEN (LINKS), AUS DENEN DIESE WERTE ENTNOMMEN WURDEN, BETRIEB BEI 1,2 A/cm ² BEI 70°C KONSTANT. SCHWARZER STERN: POTENTIALZIELWERT FÜR ANODEN IM PROJEKT.	34
ABBILDUNG 30: POTENTIALVERLAUF WÄHREND LANGZEITTEST VON DREI VERSCHIEDENEN DURCH KSG BESCHICHTETEN KATHODEN. ZWISCHEN DEN KENNLINIEN, AUS DENEN DIESE WERTE ENTNOMMEN WURDEN, BETRIEB BEI 1,2 A/cm ² BEI 70°C KONSTANT.	35
ABBILDUNG 31: LINKS: STROMDICHTE-SPANNUNGS-KENNLINIE VON VERSCHIEDEN ZUSAMMENGESETZTEN VOLLZELLEN (SIEHE LEGENDE) VON CA. 8 cm ² ELEKTRODENFLÄCHE. ALLE ZELLEN MIT SEPARATOR ZIRFON 500+ DIE GELBE KURVE ZEIGT IM VERGLEICH EINE ZELLE MIT NUR UNBESCHICHTETEN ELEKTRODEN. DIE ORANGEN KREUZE MARKIEREN DIE ZIELWERTE DES PROJEKTS. RECHTS: KENNLINIEN EINER ZELLE MIT BESCHICHTETEN ELEKTRODEN BEI 70°C UND 80°C ZELLTEMPERATUR.	36
ABBILDUNG 32: KENNLINIEN DER VOLLZELLE MIT VON KSG BESCHICHTETER ANODE UND KATHODE UND ZIRFON 220 SEPARATOR. ZWISCHEN DEN KENNLINIEN BETRIEB BEI 1,2 A/cm ² BEI 70°C KONSTANT BZW. 35°C, 0,25 A/cm ² ENTSPRECHEND DER NACHFOLGENDEN ABBILDUNG. ORANGE STERNE UND LINIE: ZIELWERTE DES PROJEKTS FÜR DIE VOLLZELLE.	36
ABBILDUNG 33: POTENTIALVERLAUF WÄHREND LANGZEITTEST DER VOLLZELLE MIT DURCH KSG BESCHICHTETEN ELEKTRODEN. DIE KENNLINIEN, AUS DENEN DIESE WERTE (DUNKELBLAUE PUNKTE) ENTNOMMEN WURDEN, SIND IN ABB. 9 DARGESTELLT. BETRIEB BEI 1,2 A/cm ² BEI 70°C KONSTANT, JEWEILS IN DEN GELB MARKIERTEN ZEITEN ÜBER DAS WOCHENENDE WEGEN FEHLENDER WASSERDOSIERUNG BETRIEB BEI NIEDRIGERER TEMPERATUR UND NIEDRIGERER STROMDICHTEN.	37
ABBILDUNG 34: ÜBERLEGUNGEN, WARUM EINE PORÖSE TRANSPORTSCHICHT ZUR REDUZIERUNG DER ZELLSPANNUNGSVERLUSTE BEITRAGEN SOLLTE. GELB: SEPARATOR ZIRFON; GRÜNGRAU: DRÄHTE DES NICKELGEWEBES, ROT: KATALYSATORBESCHICHTUNG, WEIß GASBLASEN, SCHWARZ LAUGE. LINKS: AUSGANGSZUSTAND KATALYSATOR AUF NICKELDRAHT. ABSCHÄTZUNG: WENN EIN OH ⁻ ION EINE ZUSÄTZLICHE DISTANZ VON 0,112 mm IN LAUGE MIT 80% GASANTEIL (SPEZ. WIDERSTAND 4,135 Ω cm) ZURÜCKLEGEN MUSS, ERHÖHT DAS DIE ZELLSPANNUNG UM 45 mV. RECHTS: ZIELZUSTAND MIT MIKROPORÖSER SCHICHT AUF NICKELNETZ UND KATALYSATOR AUF MIKROPORÖSER SCHICHT.	39
ABBILDUNG 35: LINKS ELEKTRODE BESCHICHTET AUF NICKEL-FILZ. RECHTS: KENNLINIEN TAG 1 (GRÜN) UND TAG 2 (BLAU) FÜR EINE VOLLZELLE MIT ANODE 1074 F PULVER GLASKUGEL-PORENBILDNER AUF WM, MEMBRANE ZIRFON 220, KATHODE R-PULVER AUF NICKEL FILZ + BASEEM SANDGESTRAHLT. ZUM VERGLEICH DAZU (GRAU) DIE KENNLINIE EINER ZELLE MIT NORMALER APS-BESCHICHTETER ELEKTRODE AUF GITTERNETZ: ANODE 1075 F PULVER GLASKUGEL-PORENBILDNER AUF WM, MEMBRAN ZIRFON 220, KATHODE B-PULVER (2011--90).	39

ABBILDUNG 36: A) VORDERANSICHT DER ELEKTRODE AUF NICKEL-MPL VOR DEM AUSLAUGEN. B) LINKS RÜCKANSICHT, RECHTS VORDERANSICHT DER ELEKTRODE AUF MPL MIT ZUR VERSTÄRKUNG DAHINTER GELEGTEM NICKEL LOCHBLECH NACH AUSLAUGEN UND ZELLBETRIEB. C) ELEKTRODE MIT MPL EINGEBAUT IN 8 CM ² ZELLE.	40
ABBILDUNG 37: LINKS: STAPELREIHENFOLGE DER SCHICHTEN IN DEN BEIDEN ZELLEN. RECHTS: KENNLINIE DER BEIDEN ZELLEN MIT UND OHNE MPL AN DER KATHODE.	41
ABBILDUNG 38: KSG-ELEKTRODENPAKET-KONZEPT „SELBSTTRAGENDE ELEKTRODE MIT FEDERWIRKUNG UND OPTIONALER STOFFSCHLÜSSIGER VERBINDUNG ZUR BIPOLARPLATTE“	41
ABBILDUNG 39: SKIZZE UND AUF DIE DLR VOLLZELLE ANGEPAßTER 100 CM ² ELEKTRODENPROTOTYPEN MIT 3 KONTAKTIERUNGSELEMENTEN.	42
ABBILDUNG 40: AUS μ CT ERZEUGTE STRUKTUR DER ELEKTRODE MIT UNTERSCHIEDUNG SUBSTRAT (GRÜN) – BESCHICHTUNG (ROT) – OFFENER RAUM (TRANSPARENT).	43
ABBILDUNG 41: LINKS OBEN: BESCHICHTETES GITTERNETZ MIT DURCH FIB AUSGESCHNITTENEM BEREICH; RECHTS OBEN: DURCH FIB AUSGESCHNITTENER BEREICH IN GRÖßERER AUFLÖSUNG; UNTEN REKONSTRUKTION DES AUSGESCHNITTENEN BEREICHS AUS DER SEM-BILDERN, IN DER LINKEN HÄLFTE MIT QUANTIFIZIERUNG DER LOKALEN POROSITÄT, RECHTS UNTERSCHIEDUNG MATERIAL-PORE.	43
ABBILDUNG 42: ERGEBNIS DER μ CT CHARAKTERISIERUNG EINES PAKETS AUS NICKELGESTRICK UND ELEKTRODE KOMPRIMIERT AUF ZELLDICKE. ANSICHT AUS VERSCHIEDENEN RICHTUNGEN.	44
ABBILDUNG 43: SIMULATION DER STRÖMUNG DURCH DIE KATALYSATORSCHICHT	45
ABBILDUNG 44: A) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES EINDRINGENS VON GAS IN EINE FLÜSSIGKEITSGEFÜLLTE STRUKTUR; UND KAPILLARDRUCKKURVEN FÜR VERSCHIEDENE STRUKTUREN: B) GEMESSENE REALE STRUKTUR MIT BENETZENDEM KONTAKTWINKEL 10°; C) FIKTIV KONTAKTWINKEL 89° HYDROPHOB; D) FIKTIV STRUKTUR ERODIERT MIT HÖHERER POROSITÄT.	45
ABBILDUNG 45: VERGLEICH DER KAPILLARDRUCKKURVE EINER MIT B-PULVER BESCHICHTETEN KATHODE AUS E2NGEL (GRÜN) MIT DEN ELEKTRODEN DER IM TEXT BESCHRIEBENEN DLR-VERÖFFENTLICHUNG VON RAZMJOOEI ET AL.	46
ABBILDUNG 46 DARSTELLUNG DES VON McPHY EINGESETZTEN NUMERISCHEN GITTERS FÜR DIE SIMULATION DER ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DES KSG- SONNENDESIGN.	47
ABBILDUNG 47 VON LINKS NACH RECHTS: SIMULIERTE POTENTIALVERTEILUNG, STROMDICHTEVERTEILUNG UND STROMLINIEN DES KSG- SONNENDESIGNS.	47
ABBILDUNG 48 MESSPUNKTE DER WIDERSTANDSMESSUNG DER SONNE (LINKS); BETRACHTETE SONNENDESIGNS	48
ABBILDUNG 49 ERGEBNISSE DER WIDERSTANDSMESSUNG DER SONNENDESIGNS V17 UND V22.	48
ABBILDUNG 50: STRECKGITTERMODELL DER V22 SONNE.	49
ABBILDUNG 51: "UNENDLICH AUSGEDEHNTE PLATTE" MIT KONTAKTIERUNGSPUNKTEN.	49
ABBILDUNG 52: VOLLZELLENANORDNUNG FÜR TESTS BEI UMGEBUNGSDRUCK IN EINER TAUCHZELLE. OBEN; ZELLE ZUSAMMENGEBAUT IM LAUGENBAD. UNTEN: KOMPONENTEN DER ZELLE.	50
ABBILDUNG 53: 100 CM ² ZELLE MIT PEEK-ZELLRAHMEN UND NICKEL-ENDPLATTEN.	50
ABBILDUNG 54: TESTSTAND MIT 100 CM ² ZELLE INTEGRIERT (ZELLE MIT GRÜNEM PFEIL MARKIERT)	51
ABBILDUNG 55: KENNLINIEN ZELLE 2, 3, 6. DIE ELEKTRODEN UND SEPARATOR SIND IM WESENTLICHEN DIE GLEICHEN, BEI ZELLE 2 UND 3 AUS EINER CHARGE, BEI ZELLE 6 AUS ANDERER CHARGE. ELEKTRODEN ZELLE 2 WURDEN VOR DEM ZELLZUSAMMENBAU AUSGELAUGT, DIE VON ZELLE 3 UND 6 NACH DEM ZUSAMMENBAU.	52
ABBILDUNG 56: VERGLEICH DER KENNLINIEN VON 100 CM ² UND 8 CM ² ZELLE, ANODE UND KATHODE BESCHICHTET, ZIRFON 220.	52
ABBILDUNG 57: KENNLINIEN IN 100 CM ² ZELLE DER ZELLE MIT SONNEN-ELEKTRODENPAKET AN DER ANODE VERGlichen MIT DER ZELLE MIT ELEKTRODE UND NICKELGESTRICK AN DER ANODE (GRAU) UND NICHT VERSCHWEIßTER SONNENSTRUKTUR MIT LOSER BIPOLARPLATTE (BRAUN)	53
ABBILDUNG 58: LINKS: M-SIZE HALTER MIT GESTRAHLTEM BASISGEWEBE BESPANNT UND MIT NEUEN FEDERSPANNELEMENT MODIFIZIERT (BLAUE PFEILE). RECHTS: BESCHICHTUNG DES GESTRAHLTEN BASISGEWEBES MIT Y-2.0 PULVER MITTELS APS.	54
ABBILDUNG 59: SKALIERUNG DER BESCHICHTUNGSGRÖßE VON S-SIZE ÜBER M-SIZE BIS HIN ZU L-SIZE.	55
ABBILDUNG 60 WORKSHOP IN SAN MINIATO 19./20.3.2025; LINKS: STAPELUNG DES STACKS ZUSAMMEN MIT DEM TEAM AUS ITALIEN; RECHTS OBEN: FERTIGER STACK NACH DER STAPELUNG; RECHTS UNTEN: GRUPPENFOTO VON DLR, KSG UND McPHY, IM HINTERGRUND DER 1MW-PRÜFSTAND.	56
ABBILDUNG 61 VERLAUF ZENTRALER MESSGRÖßEN IM ZEITRAUM VOM 31.03. BIS 20.07.2025: ROTES VERLAUF = STROM (A), BLAUE LINIE = MITTLERE ZELLSPANNUNG (V), MAGENTA = SAUERSTOFFVERUNREINIGUNG IM WASSERSTOFF (HTO, %), GELB =	

ZEHNFACHE EINTRITTSTEMPERATUR DES KATHOLYTS IN DEN STACK (°C). ALLE GRÖßEN DARGESTELLT ÜBER DEN ZEITLICHEN VERLAUF DER BETRIEBSSTUNDEN.....	57
ABBILDUNG 64 POLARISATIONSKURVEN VOM 11.07.2025 – VERGLEICH Y2.0 VS. NI-WM	58
ABBILDUNG 63 VERLAUF DER ZELLSPANNUNGEN ÜBER DIE BETRIEBSDAUER. FARBlich MARKIERT SIND ZEITRÄUME MIT BETRIEB UNTER NENNBEDINGUNGEN (1050 A, > 60 °C, ≥ 10 h). LINKS DARGESTELLT SIND DIE SPANNUNGSVERLÄUFE DER UNBESCHICHTETEN ANODEN UND RECHTS DIE DER BESCHICHTETEN ANODEN. *STERN: 1h-MITTELWERT AB TESTBEGINN; o KREISE: SPANNUNG BEI 10 kA/m ² AUS DER JEWEILIGEN POLARISATIONSKURVE	59
ABBILDUNG 64: APS BESCHICHTETE ELEKTRODE IM XL-FORMAT	60
ABBILDUNG 65: ERGEBNIS DER KOSTENANALYSE FÜR DIE JÄHRLICHE PRODUKTION VON ELEKTRODENPAKETEN MIT EINEM WASSERSTOFFERZEUGUNGSPOTENTIAL VON 64000 Nm ³ /h.....	61