



Entwicklung von nickelbasierten katalysatorbeschichteten Diaphragmen für die alkalische Wasserelektrolyse

Cinar Bayram Karacan

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 679

ISBN 978-3-95806-860-5

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Climate and Energy Systems (ICE)
Jülicher Systemanalyse (ICE-2)

Entwicklung von nickelbasierten katalysator- beschichteten Diaphragmen für die alkalische Wasserelektrolyse

Cinar Bayram Karacan

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 679

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-860-5

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2025

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 679

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2025)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-860-5

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Zusammenfassung

Eine bekannte Technologie für die Speicherung von Energie aus regenerativen Energiequellen ist die alkalische Wasserelektrolyse. Der Vorteil der alkalischen Wasserelektrolyse gegenüber der sauren PEM (PEM engl. *Proton Exchange Membrane*)-Elektrolyse ist die Verwendung von Katalysatormaterialien, die nicht zu den Platinmetallen gehören. Jedoch erweist sich die hohe Gasunreinheit im unteren Teillastbereich als ein großes Problem für den dynamischen Betrieb alkalischer Elektrolyseure. Um diesem Problem entgegenzuwirken, werden Abstandsgewebe zwischen den Elektroden eingebaut, was die Gasunreinheit reduziert. Dies führt jedoch zu erhöhten ohmschen Verlusten und damit zu einer geringeren Leistungsdichte. Dadurch sind klassische alkalische Elektrolyseure nicht konkurrenzfähig gegenüber den hohen Leistungsdichten von PEM-Elektrolyseuren, die eine zero-gap-Anordnung verwenden. Die niedrigere Leistungsdichte muss durch größere Zellflächen kompensiert werden, was den Vorteil durch den Verzicht auf Katalysatoren aus Platinmetallen reduziert.

Diese Arbeit beschäftigt sich, basierend auf diesem Hintergrund, mit der Entwicklung von neuen Elektrodensystemen für die klassisch-alkalische Elektrolyse. Dabei wird zuerst ein neues Messprotokoll für alkalische Einzelzelltests entwickelt, um eine zuverlässige Evaluierung dieser neuen Elektrodensysteme zu gewährleisten. Anschließend werden über die rotierende Scheibenelektrode nickelbasierte Katalysatorpulver hinsichtlich ihrer Eignung als Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren für das neue Elektrodensystem getestet. Der geeignetste Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator wird dann über den Rakelprozess auf das Zirfon®-Diaphragma in der zero-gap-Anordnung beschichtet und anschließend eingehend untersucht. Dabei wurden der Einfluss verschiedener Elektrodendicken und Bindemittelanteilen auf Leistungsdichte, Langzeitstabilität und Gasreinheit untersucht.

In dieser Arbeit wurde ein katalysatorbeschichtetes Diaphragma mit einem Raney-Nickel Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator für die klassisch-alkalische Elektrolyse entwickelt. Dabei konnte die beste Rezeptur die Überspannung im Vergleich zum Benchmark, der aus einem unbeschichteten Diaphragma bestand, um 270 mV bei 300 mA cm⁻² reduzieren. Diese Reduzierung ergibt sich hauptsächlich aus der höheren katalytischen Aktivität des Raney-Nickels. Jedoch zeigte das neue Elektrodensystem eine geringere Langzeitstabilität als der Benchmark, was sich durch eine sukzessive Abnahme der katalytischen Aktivität äußerte. Die Gasreinheitsuntersuchungen zeigten, dass das katalysatorbeschichtete Diaphragma in der zero-gap-Anordnung in atmosphärischen Elektrolyseuren, bei denen ein partiell separierter Elektrolytzyklus vorhanden ist, ihren Einsatz finden kann.

Abstract

Energy storage plays an important role for the weather dependence of energy production via renewable energy power plants. One way of energy storage is the electrochemical production of hydrogen via water electrolysis. A well-known technology is alkaline water electrolysis. The advantage of alkaline water electrolysis over the acidic PEM electrolysis is the use of non-platinum metal catalysts. However, the high gas impurity, which is caused by the porous diaphragms and the mixing of the electrolytes, shows a big problem for the dynamic operation of the electrolyzer, which is important for the direct connection to renewable power plants. To counter this problem, spacers are installed between the electrodes to reduce gas impurity. However, this leads to high ohmic losses and thus to a low power density. These power losses are not competitive with the high power densities of acid PEM electrolysis, which use a zero-gap constellation. These losses of power densities are compensated by larger cell areas, but results in high system costs, offsetting the advantage of non-platinum group catalysts.

Based on this background, this work deals with the development of new electrode systems for classical-alkaline electrolysis. First, a new measurement protocol for alkaline single cell tests is developed to ensure a reliable evaluation of these new electrode systems. Then, nickel-based catalyst powders are tested via the rotating disk electrode for suitability as HER catalysts for the new electrode system. The most suitable HER catalyst is then coated onto the Zirfon® diaphragm in the zero-gap constellation via the doctor blade process and tested with various parameters. The power density, long-term stability and gas purity were investigated with different electrode thicknesses and binder proportions.

It was possible to develop a catalyst coated diaphragm with a Raney nickel HER catalyst for classical alkaline electrolysis in this work. In this work, the best formulation was able to reduce the overvoltage by 270 mV at 300 mA cm⁻² compared to the benchmark, which consisted of an uncoated diaphragm. This reduction consisted mainly of the higher catalytic activity of the Raney nickel. However, the new electrode system showed lower long-term stability than the benchmark, which resulted from the successive reduction in catalytic activity. The gas purity tests showed that the catalyst-coated diaphragm can find its application in the zero-gap constellation in atmospheric electrolyzers, where a partially separated electrolyte cycle prevails.

Inhalt

1. Einleitung	1
1.1 Wasserstoff als Energieträger und die Wasserelektrolyse	1
1.2 Fokus dieser Arbeit	3
2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik.....	6
2.1 Grundlagen der Wasserelektrolyse	6
2.1.1 Thermodynamische Grundlagen der Wasserelektrolyse	6
2.1.2 Elektrochemische Grundlage der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse und PEM-Wasserelektrolyse	8
2.1.3 Funktion und Aufbau einer alkalischen Einzelzelle und eines alkalischen Stacks	11
2.2 Elektrochemische Charakterisierung von Elektroden für die Wasserelektrolyse	13
2.2.1 Bestimmung der Tafelsteigung.....	13
2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	15
2.3 Wasserstoffentwicklungsreaktion	17
2.3.1 Wasserstoffentwicklungsreaktion unter basischen Bedingungen.....	17
2.3.2 Stand der Technik der Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren in der alkalischen Elektrolyse	18
2.4 Gasreinheit von Elektrodensystemen in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse	27
2.5 Leistungs – und Haltbarkeitsbewertung von alkalischen Elektrolyseuren	29
2.5.1 Leistungsbewertung von alkalischen Elektrolyseuren.....	30
2.5.2 Haltbarkeitsbewertung von alkalischen Elektrolyseuren	32
3. Experimentelle Durchführung und Messmethodik.....	36
3.1 Konzeption des alkalischen Einzelzellprüfstands.....	36
3.2 Konzeption des Zellaufbaus	37
3.3 Fabrikation der katalysatorbeschichteten Diaphragmen	38
3.3.1 Elektrodenfabrikation der katalysatorbeschichteten Diaphragmen über die Rakelbeschichtung	38

3.3.2	Auslaugungsprozess der katalysatorbeschichteten Diaphragmen	39
3.4	Elektrochemische Charakterisierung beschichteter Elektroden im Einzelzellbetrieb	40
3.4.1	Messprotokoll für die elektrochemische Leistungscharakterisierung.....	41
3.4.2	Langzeittest.....	44
3.5	Katalysatorpulvercharakterisierung mit rotierender Scheibenelektrode.....	45
3.6	Physikalische Charakterisierung.....	46
3.6.1	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie ..	46
3.6.2	Rastertransmissionselektronenmikroskopie	47
3.6.3	Röntgenstrukturanalyse	47
3.6.4	Kontaktwiderstand einzelner Zellkomponenten	47
3.6.5	Zellkontaktdruckmessung mit Druckmessfilmen	49
3.6.6	Untersuchung der Gasreinheit.....	51
4.	Ergebnisse und Diskussion	52
4.1	Erstellung eines Benchmarks für alkalische Einzelzellmessungen	52
4.1.1	Einfluss der Konditionierung auf die Zelleigenschaften.....	52
4.1.2	Einfluss der Elektrolytflussrate	57
4.1.3	Einfluss der Substratspezifikationen auf die Zelleistung	58
4.1.4	Stabilität des Nickelsubstrats unter Betriebsbedingungen	61
4.1.5	Einfluss der Zellkomponenten auf den ohmschen Widerstand	64
4.1.6	Zusammenfassung der Benchmark-Ergebnisse	71
4.2	Evaluation nickelbasierter Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren für die alkalische Elektrolyse.....	73
4.2.1	Evaluation der Katalysatorpreise	73
4.2.2	Elektrochemische Charakterisierung der nickelbasierten Katalysatoren.....	75
4.2.3	Diskussion der Katalysatorevaluation	81
4.3	Katalysatorbeschichtete Diaphragmen für die alkalische Wasserelektrolyse	83
4.3.1	Vergleich von Nickelsubstrat und Nickelelektrode	84

4.3.2	Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Elektroden	86
4.3.3	Untersuchung der Gasreinheit bei beschichteten Diaphragmen	104
4.3.4	Charakterisierung der Langzeitstabilität von katalysatorbeschichteten Diaphragmen.....	107
5.	Anwendungsperspektive katalysatorbeschichteter Diaphragmen	117
6.	Zusammenfassung.....	122
7.	Literatur	125
8.	Abkürzungsverzeichnis.....	138
9.	Abbildungen	139
10.	Tabellen	146

1. Einleitung

Durch Fortschritte in der Technologie, der medizinischen Versorgung und der Landwirtschaft stieg die Weltbevölkerung von 2,54 Milliarden im Jahr 1950 auf 7,7 Milliarden im Jahr 2019 an und könnte im Jahr 2050 bis zu 9,7 Milliarden erreichen [1]. Auch aufgrund höherer Lebensstandards steigt der Weltenergiebedarf deshalb jährlich und lag im Jahr 2016 bereits bei 164.000 TWh [2]. Aufgrund endlicher Reserven von Primärenergieressourcen ist eine Verbesserung der Effizienz von Kraftwerken ein notwendiger Schritt zur Gewährleistung der Lebensstandards in der Zukunft. Ein weiteres Problem, das durch den hohen Energieverbrauch entsteht, ist die globale Erwärmung durch von Menschen verursachte Treibhausgasemissionen. In den letzten 49 Jahren stieg die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre von 325 auf 410 ppm [3]. Dies hat einen Einfluss auf die globale Temperatur. Es zeigte sich, dass seit der vorindustriellen Zeit die globale Mitteltemperatur um 1 °C gestiegen ist [4]. Daher müssen moderne Kraftwerke nicht nur energieeffizient sein, sondern auch möglichst geringe Emissionen von Treibhausgasen aufweisen. Eine Möglichkeit, Treibhausgase zu reduzieren, ist der Einsatz von Technologien zur Stromerzeugung, die auf regenerativen Energien wie Photovoltaik- oder Windkraftanlagen basieren. Ziel der Klima- und Energiepolitik der deutschen Bundesregierung ist deshalb die Reduzierung des CO₂-Ausstoßes um 80 % im Jahr 2050, bezogen auf das Referenzjahr 1990, der bei 1252 Millionen Tonnen Kohlendioxid-Äquivalenten lag [5]. Ein Problem, das viele regenerative Energiequellen teilen, ist die Wetterabhängigkeit der Energieproduktion, so dass die Energiespeicherung eine wichtige Rolle spielt. Pumpspeicherwerke sind der Stand der Technik der Energiespeicherung in Deutschland. Es ist eine hocheffiziente Art, überschüssige Energie zu speichern, jedoch sind die Kapazitäten, besonders in Deutschland, begrenzt. Dies führt zu einer Verschwendung von Energie bei energiereichen Wetterlagen und vollständig gefüllten Pumpspeicherwerken. Daher müssen neue Konzepte entwickelt werden.

1.1 Wasserstoff als Energieträger und die Wasserelektrolyse

Eine Möglichkeit überschüssige Energie in größerem Maßstab zu speichern, ist das Lagern von Wasserstoff, der durch Wasserelektrolyse hergestellt worden ist. Mittels Wasserelektrolyse kann mit Hilfe von elektrischer Energie und Wasser speicherbarer Wasserstoff produziert werden. Durch Brennstoffzellen kann der Wasserstoff wieder rückverstromt und in Zeiten von energieärmeren Wetterlagen als Energieträger eingesetzt werden. Die Wasserelektrolyse kann in drei Haupttechnologien eingeteilt werden: die alkalische Elektrolyse, die saure PEM-Elektrolyse und die Festoxidwasserelektrolyse. Letztere

befindet sich allerdings noch in der Entwicklungsphase und es sind noch keine kommerziellen Elektrolyseure dieser Technologie zum jetzigen Zeitpunkt vorhanden. Die klassisch-alkalische Wasserelektrolyse ist die ausgereifteste Technologie. Der erste alkalische Wasserelektrolyseur im Industrie Maßstab wurde schon 1902 von der Maschinenfabrik Oerlikon hergestellt und kommerzialisiert [6]. Es werden als Separatoren poröse Diaphragmen verwendet, die ionisch leitfähig sind, jedoch elektrisch isolierend. Bei der sauren PEM-Wasserelektrolyse werden Protonen-Austausch-Membrane verwendet, die durchlässig für Protonen sind. Der Vorteil einer Membran ist, dass sie eine viel geringere Gasdurchlässigkeit im Vergleich zu Diaphragmen aufweist, die es erlaubt, dünnere Membranen zu verwenden. Dies ist ein Aspekt für die bessere Performance der PEM-Wasserelektrolyse im Vergleich zur klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse. In der PEM-Elektrolyse werden, aufgrund des sauren Milieus, Edelmetalle wie Platin oder Iridium benötigt. Hierbei ist die größte Herausforderung das geringe Vorkommen von Iridium auf der Erde und die hohe jährliche Nachfrage, die in 2019 bei ungefähr 7 t pro Jahr bestand [7]. Die Bundesrepublik benötigt, gemäß eines Energieszenarios des IEK-3, eine Wasserelektrolyseleistung von 84 GW [8]. Wird berücksichtigt, dass PEM-Elektrolyseure aktuell ungefähr $0,5 \text{ g}_\text{I} \text{ kW}^{-1}$ benötigen [9], bräuchte allein die Bundesrepublik Deutschland 42 t Iridium. Würde eine Lebenszeit eines Wasserelektrolyseurs von 20 Jahren angenommen, würde Deutschland allein 30 % der gesamten jährlichen Nachfrage des Iridiums benötigen. Dies erschwert eine groß-industrielle Herstellung von Iridium basierten Elektroden, da Iridium auch Anwendung in anderen Bereichen, wie im Maschinenbau und der Medizintechnik findet. Daher ist die Reduzierung des Iridium-Anteils eines der wichtigsten Forschungsgebiete der PEM-Elektrolyse [10]. Der Vorteil der alkalischen Elektrolyse ist die Verwendung von Katalysatoren, die reichhaltig vorhanden sind. Für die Elektroden können Elemente wie Nickel, Cobalt oder Molybdän verwendet werden, die nicht zu den Platinmetallen gehören. Dies eröffnet die Möglichkeit, Elektrolyseure in großem Maßstab herzustellen. Jedoch steht auch die klassisch-alkalische Wasserelektrolyse vor vielen Herausforderungen. Die Porosität von Diaphragmen ergibt einen großen Nachteil: Produzierte Gase, die im Elektrolyten gelöst sind, können durch die Porenstrukturen solcher Diaphragmen diffundieren. So kann sich ein explosives Gemisch von H_2 und O_2 bilden. Dies ist für den dynamischen Betrieb nur unter eingeschränkten Bedingungen geeignet, da das H_2/O_2 Gemisch vor allem bei geringen Stromdichten in den explosiven Bereich befinden kann [11]. Um diese Gefahr zu umgehen, sind Diaphragmen mit bis zu $500 \text{ }\mu\text{m}$ sehr dick angelegt und besitzen damit einen höheren ionischen Widerstand im Vergleich zu dünneren Membranen. Eine weitere Herausforderung ist die geringe Leistungsdichte, die bei der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse zwischen $0,2$ und $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ bei 2 V Zellspannung liegt [10]. Diese geringe Leistungsdichte wird über die Dimensionierung des Elektrolyseurs kompensiert, welches wiederum die Materialkosten

erhöht. Die im Vergleich zu PEM-Elektrolyseuren geringere Leistungsdichte wird durch den hohen ionischen Widerstand des Diaphragmas, die geringere ionische Leitfähigkeit der Hydroxid-Ionen im Vergleich zu Hydronium-Ionen und der katalytisch weniger aktiven Nichtplatingruppenmetallen als Katalysatoren ausgelöst. Ein weiterer Faktor ist der größere Abstand der Elektroden, die einen Spalt zwischen dem Diaphragma und der Elektrode lässt. Werden die Elektroden nicht direkt auf die Separatoren aufgesetzt, verbessert der freie Raum die Gasreinheit. Dies geht jedoch auf die Kosten eines hohen ionischen Widerstandes und damit geringerer Zelleistung [12]. Eine alternative Elektrodenanordnung ist die zero-gap Konfiguration. Hierbei wird auf ein Abstandsgewebe verzichtet und die Elektroden direkt auf das Diaphragma angelegt. Diese Anordnung senkt den ionischen Widerstand, die jedoch auf Kosten der Gasreinheit eingeht. Eine schematische Darstellung beider Prinzipien ist in Abbildung 1 dargestellt.

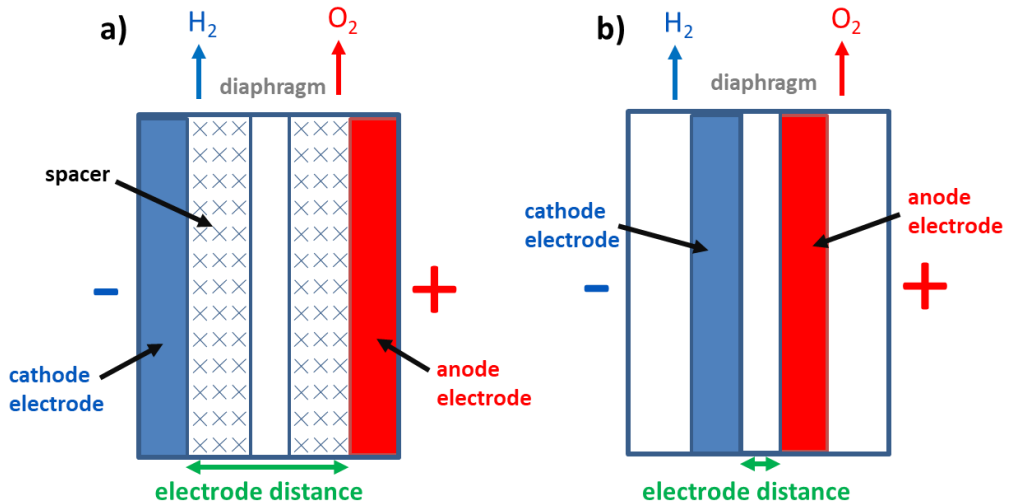


Abbildung 1: a) Schematische Darstellung einer Wasserelektrolyseur-Zelle mit Abstandsgewebe (spacer) zwischen Elektrode und Diaphragma. b) Schematische Darstellung einer Wasserelektrolyseur-Zelle mit zero-gap Konfiguration.

1.2 Fokus dieser Arbeit

Die IRENA Studie von 2020 zeigte, dass der Kostenanteil zur Herstellung der Elektroden-Diaphragma-Einheit bei einem alkalischen Elektrolysesystem mit einer Leistung von 1 MW durchschnittlich bei 26 % liegt. Hierbei liegen die Kosten für ein alkalisches Elektrolysesystem mit einer Leistung von mindestens 10 MW zwischen 500-1000 USD/kW. Der Beitrag der Elektroden-Diaphragma-Einheit wäre somit zwischen 130-260 USD/kW. Es wird

prognostiziert, dass die Systemkosten im Jahre 2050 unterhalb 200 USD/kW gesenkt werden [13]. Die Dringlichkeit langlebiger Elektrolyseure verdeutlicht eine Studie von E4Tech, die den Entwicklungsstand und die zukünftige Entwicklung von Wasserelektrolyseuren in der Europäischen Union diskutiert, die bis 2020 alkalische Elektrolyseurstacks mit einer Lebensdauer von bis zu 100.000 Stunden vorsehen wird [14]. Die ISO 22734 für Wasserstoffherzeuger auf Grundlage der Elektrolyse für Wasser legt die Vorkehrung, dass ein Wasserelektrolyseur nicht den Wert von 2 vol % Wasserstoff in Sauerstoff überschreiten darf, die 50 % der unteren Explosionsgrenze ist [15]. Unter diesem Hintergrund werden folgende Ziele in dieser Arbeit verfolgt:

1. Die Erhöhung der Leistungsdichte der Elektroden-Diaphragma-Einheit, um die Kosten pro kW Elektrolyseurleistung zu senken. Die Stromdichte soll auf $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einer Zellspannung von 2 V erhöht werden.
2. Die Lebensdauer der Elektroden-Diaphragma-Einheit von 100.000 Stunden zu erreichen.
3. Die Beibehaltung des Wasserstoffs in Sauerstoff Gemisches im Kathodenproduktgas unterhalb von 2 vol % in allen Lastebereichen.

Um diese Ziele zu erreichen, wird der Fokus der Arbeit auf die folgenden drei Schritte gelegt:

1. Um Elektrodensysteme mit Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren korrekt untersuchen zu können, muss ein Messprotokoll für einen alkalischen Einzelzellprüfstand unter industrienahen Bedingungen entwickelt werden. Im Unterkapitel 4.1 wird das Messprotokoll präsentiert und mit Hilfe eines Benchmarks auf seine Eignung für den alkalischen Einzelzellbetrieb getestet.
2. Wie in der Einleitung präsentiert, ist der Stand der Technik der klassisch-alkalische Wasserelektrolyse der Einsatz von Metallen als Katalysatoren, die nicht zur Platingruppe gehören. Im zweiten Unterkapitel 4.2 werden die Ergebnisse der Evaluation von potenziellen nickelbasierten Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren auf einer rotierenden Scheibenelektrode präsentiert und diskutiert. Dabei wird der geeignete Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator unter Berücksichtigung bestimmter Aspekte, wie der Wasserstoffelektroden-Aktivität und der Langzeitstabilität, für die weitere Beschichtung zu Elektrodensystemen ausgewählt.
3. Der beste Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator aus Kapitel 4.2 wird anschließend im dritten Unterkapitel 4.3 auf das Zirfon®-Diaphragma direkt mit der Rakeltechnik beschichtet

und unter den Gesichtspunkten elektrochemische Leistung, Langzeitstabilität und Gasreinheit für verschiedene Elektrodenschichtparameter untersucht und diskutiert. Dabei wird das aus Unterkapitel 4.1 entwickelte Messprotokoll auf die neuen Elektrodensystemen angewendet und mit der Benchmark-Zelle verglichen.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Grundlagen der Wasserelektrolyse

In diesem Unterkapitel werden die theoretischen Grundlagen, wie auch den Aufbau eines Wasserelektrolyseurs besprochen. Dabei werden die thermodynamischen- und elektrochemischen Grundlagen, die Vor- und Nachteile der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse gegenüber der PEM-Elektrolyse und den Aufbau eines alkalischen Stacks behandelt.

2.1.1 Thermodynamische Grundlagen der Wasserelektrolyse

Die Wasserelektrolyse ist eine elektrochemische Reaktion, in der Wasser (H_2O) durch die Zufuhr von elektrischer Energie in dessen Einzelkomponenten Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zerlegt wird. Unter Standardbedingungen liegt H_2O als Flüssigkeit, H_2 und O_2 jedoch als Gase vor. Die entsprechende Änderung der Gibbs Energie ergibt sich folgendermaßen:

$$\Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) = +163,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) = +285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) = \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) - T \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) = +237,22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dabei sind ΔH° die Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen, ΔG° die Änderung der freien Enthalpie und $T \cdot \Delta S^\circ$. Somit ist die Wasserspaltungsreaktion stark endergon und läuft nicht spontan ab. Geht H_2O in den Gaszustand über, so ändern sich aufgrund der Phasenüberführung von Flüssigkeit zu Gas die Enthalpie- und die Entropieänderungen:

$$\Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) = +44,10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) = +241,80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) = \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) - T \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) = +228,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

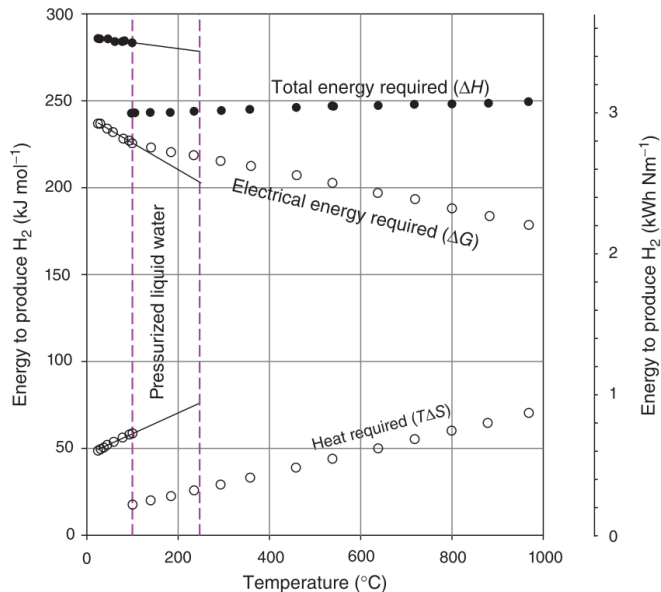


Abbildung 2: Wasserspaltung bei atmosphärischem Druck. Die vertikalen gestrichelten Linien beschreiben die Wasserspaltung für unter Druck stehendes flüssiges Wasser bis 250 °C für die entsprechenden thermodynamischen Funktionen. Die linke y-Achse beschreibt dabei die verwendete Energie um 1 Mol H_2 zu produzieren in $kJ\ mol^{-1}$ und die rechte y-Achse in $kWh\ Nm^{-1}$ (adaptiert nach [16]).

Abbildung 2 zeigt die verwendete Energie für die H_2 Produktion in Abhängigkeit der Temperatur für die thermodynamischen Größen ΔH , ΔG und $T\Delta S$. Nach dem Phasenwechsel des Wassers in die Gasform bleibt die verwendete Gesamtenergie (ΔH) konstant, jedoch sinkt die benötigte elektrische Energie (ΔG) mit der Temperatur, da diese durch die Wärmeenergie ($T\Delta S$) ersetzt werden kann.

Aus der Änderung der Gibbs Energie ΔG kann ebenfalls die elektrische Spannung bestimmt werden, die benötigt wird, um 1 Mol Wasser zu spalten. Formel 1 beschreibt die Beziehung zwischen ΔG und der Zellspannung einer elektrochemischen Halbzelle. Dabei ist $n = 2$ die Anzahl der Elektronen, die in der Redox-Reaktion ausgetauscht werden und $F \approx 96485\ C\ mol^{-1}$ die Faraday'sche Konstante. Aus Formel 1 wird ersichtlich, dass eine endergone Reaktion ($\Delta G > 0$) eine negative elektrische Zellspannung und eine exergone Reaktion ($\Delta G < 0$) eine positive elektrische Zellspannung hervorruft.

$$\Delta G = -nFE$$

1

Aus der Enthalpieänderung ΔH kann, wie in die in Formel 2 dargestellt, die thermo-neutrale Spannung V_{th} bestimmt werden.

$$\Delta H = -nFV_{th} \quad 2$$

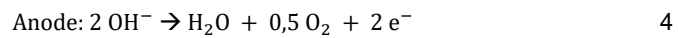
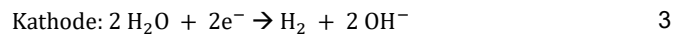
Werden Formeln 1 und 2 umgeformt und die thermodynamischen Werte für Standardbedingungen eingesetzt wird die freie Enthalpie Spannung $E^\circ \approx 1,23 \text{ V}$ und die thermo-neutrale Spannung $V_{th}^\circ \approx 1,48 \text{ V}$ erhalten. Ist die Zellspannung U_{cell} zwischen $E^\circ < U_{cell} < V_{th}^\circ$, so ist die Zellspannung groß genug Wasser zu spalten, jedoch wird dabei Wärmeenergie aus der Umgebung entnommen. Wird in diesem Fall nicht von außen Wärme hinzugefügt, so sinkt die Temperatur des Elektrolysesystems. Ist die Zellspannung $U_{cell} > V_{th}^\circ$, so wird für die Reaktion benötigte Wärme durch elektrochemische Verluste bzw. Überspannungen, die während der Wasserelektrolyse stattfinden, erbracht.

2.1.2 Elektrochemische Grundlage der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse und PEM-Wasserelektrolyse

Die alkalische Wasserelektrolyse ist eine Technologie, bei der die elektrochemische Wasserspaltung unter alkalischen Bedingungen stattfindet. Sie ist die älteste Technologie der Wasserelektrolyse, da der erste alkalische Elektrolyseur im industriellen Maßstab schon 1902 von der Maschinenfabrik Oerlikon hergestellt und kommerzialisiert wurde [6]. Heute wird die alkalische Elektrolyse in zwei Technologien aufgeteilt: die klassisch-alkalische Wasserelektrolyse, bei der ein Diaphragma als Separator genutzt wird und die Anionen-Austauscher-Membran- (AEM-) Wasserelektrolyse. Bei der AEM-Elektrolyse werden beide Elektroden von einer Membran getrennt, in der Kationen blockiert, Anionen jedoch durchgelassen werden. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse gesetzt, da bei den Experimenten ausschließlich Diaphragmen als Separatormaterialien verwendet wurden. Außerdem wird der Vergleich zur PEM-Elektrolyse gezogen, da deren Kommerzialisierung weiter fortgeschritten ist als die der AEM-Elektrolyse.

Abbildung 3 zeigt die Funktionsweisen der alkalischen und der PEM-Wasserelektrolyse. Eine Einzelzelle der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse besteht, wie alle anderen Wasserelektrolyseure, aus einer Anode, einer Kathode und einem Separator. Als Elektrolyt wird eine stark alkalische Lösung verwendet, die zumeist eine hochkonzentrierte Kalilauge ist. Die chemischen Gleichungen 3 und 4 beschreiben die Redox-Reaktionen der alkalischen Wasserelektrolyse. Auf der Kathodenseite wird durch die Spaltung von H_2O , H_2 und OH^-

produziert. Durch den Separator diffundiert das Hydroxidion OH^- und wird an der Anode wieder zu O_2 oxidiert. Da pro Mol Wasserstoff 2 mol H_2O auf der Kathode verbraucht und auf der Anode 1 mol H_2O gebildet werden, entsteht ein Konzentrationsgradient der Kalilauge von Kathode zur Anode. Dieser Konzentrationsgradient wird einerseits über Diffusion am Diaphragma und andererseits verfahrenstechnisch durch Zugabe von Wasser auf der Kathodenseite und durch das Mischen von Anolyt und Katholyt vor Zelleintritt ausgeglichen.



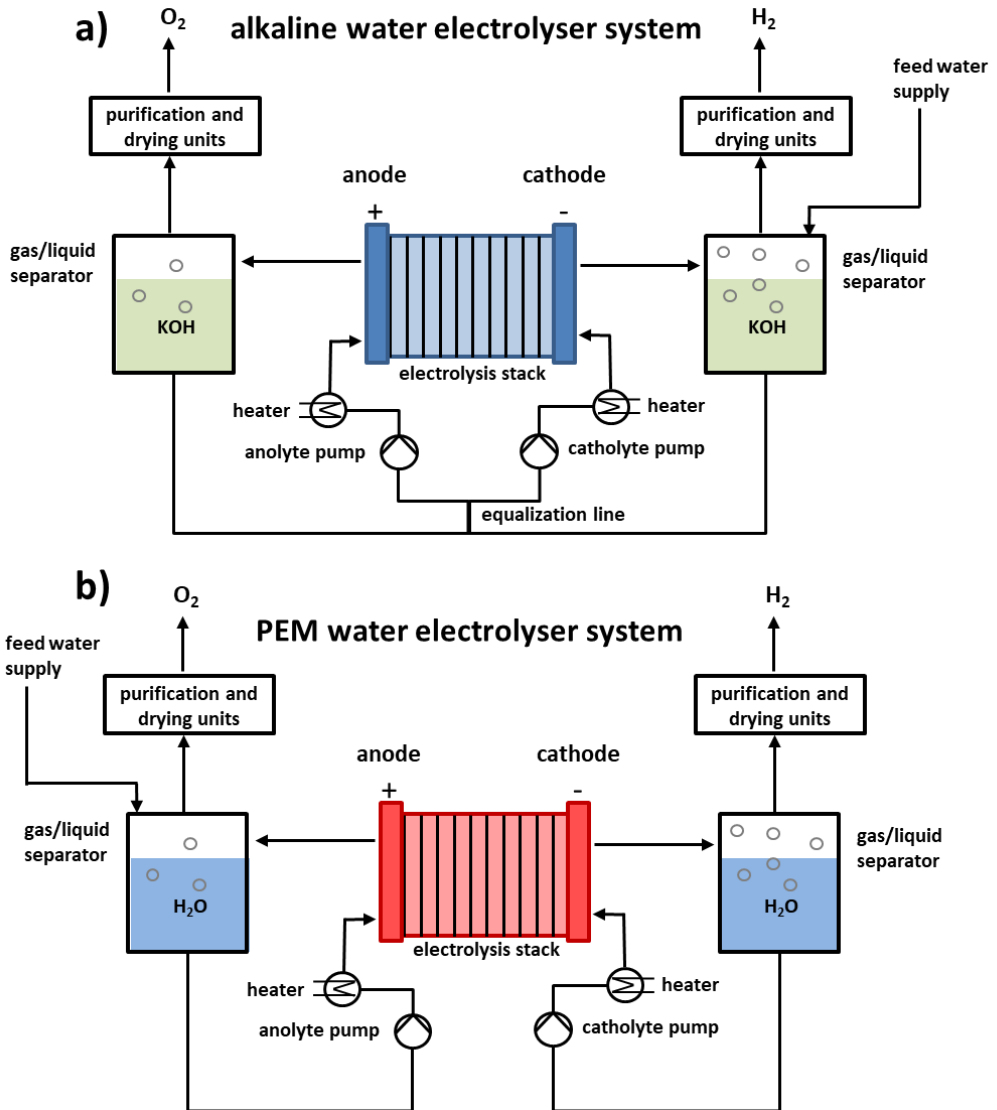
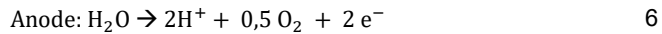
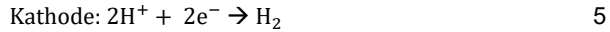


Abbildung 3: Vereinfachte Verfahrensskizze für a) ein alkalisches Wasserelektrolysesystem und b) ein PEM-Wasserelektrolysesystem.

In der PEM-Wasserelektrolyse werden statt Hydroxid-Ionen (OH^-) Protonen (H^+) bzw. Hydronium-Ionen (H_3O^+) über den Separator ausgetauscht. Außerdem ist der Separator eine Kationenaustauschermembran und kein Diaphragma. Die chemischen Gleichungen 5 und 6 beschreiben die Redox-Reaktionen der PEM-Wasserelektrolyse. Die Wasserzufuhr findet bei der PEM-Wasserelektrolyse auf der Anodenseite statt und aufgrund der

Kationenaustauschermembran wird hier keine Kalilauge benötigt, sondern mit destilliertem Wasser zirkuliert. Dies erlaubt auch den Anolyt und Katholyt getrennt zu zirkulieren.



2.1.3 Funktion und Aufbau einer alkalischen Einzelzelle und eines alkalischen Stacks

Abbildung 4a zeigt den Aufbau einer alkalischen Einzelzelle. Anode und Kathode bestehen jeweils aus einer Monopolarplatte und einem porösen Stromabnehmer, der zumeist auch gleichzeitig mit einem Katalysator beschichtet ist. Zwischen Anode und Kathode befindet sich im Fall der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse ein poröses Diaphragma, das mit dem alkalischen Elektrolyten durchtränkt ist. Damit der Elektrolyt und die produzierten Gase nicht aus der Zelle entweichen, werden Dichtungen zwischen den Komponenten eingelegt.

Die Hauptaufgabe der Monopolarplatte ist, die Anode mit der Kathode elektrisch leitend zu verbinden. Dabei werden die elektrischen Anschlüsse der externen Stromquelle an der Monopolarplatte angeschlossen. Anhand von eingefrästen Strömungsprofilen kann die Zelle über die Monopolarplatte mit flüssigem Elektrolyten versorgt werden. Aus den Strömungsprofilen können die produzierten Gase über den Elektrolytenfluss der Monopolarplatte aus der Zelle transportiert werden. Die wichtigsten Voraussetzungen für eine Monopolarplatte sind, dass sie chemisch stabil gegenüber dem korrosiven Elektrolyten, der oxidativen Umgebung an der Anode und der reduzierenden Umgebung der Kathode ist. Sie sollte außerdem ein sehr guter elektrischer Leiter sein. Nickel ist aufgrund seines geringen Preises als Titan von durchschnittlich 11 € kg_{Ni}⁻¹ [17] und seiner besseren chemischen Beständigkeit als Stahl in alkalischen Medien eines der meist genutzten Materialien für Monopolarplatte.

Der poröse Stromabnehmer wird dazu verwendet, die elektrische Kontaktierung zur Elektrode zu erhöhen. In der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse wird der Stromabnehmer meist selbst beschichtet und fungiert damit gleichzeitig als Elektrode. Die Voraussetzungen für eine Elektrode ist dabei eine gute elektrische und ionische Leitfähigkeit, eine hohe Gas- und Elektrolytpermeabilität, eine große aktive Oberfläche und eine gute Benetzbarkeit. Als

Materialien werden Nickelnetze, perforierte Nickelplatten, Nickelschäume oder poröse Nickelfolien verwendet.

Aufgrund der Problematik der Gasdurchlässigkeit im Diaphragma wird in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse oft zwischen Elektrode und Diaphragma eine elektrochemisch inaktive Zwischenschicht eingesetzt, die Abstandsgewebe genannt wird (siehe Abbildung 1). Die Aufgabe des Abstandsgewebes ist es, den Abstand zwischen Anode und Kathode zu erhöhen. Das Abstandsgewebe spielt bei Druckelektrolyseuren eine große Rolle, da Druckunterschiede zwischen Anode und Kathode zu einer erhöhten Produktgasdiffusion führen, die vor allem ein großes Problem für das Diaphragma sein kann [18]. Aufgrund der niedrigeren Performance solcher Zellen verlieren diese aktuell an Bedeutung, da die zero-gap-Anordnung höhere Leistungen durch einen geringeren ohmschen Widerstand aufweisen [12]. Bei der zero-gap-Anordnung wird kein Abstandsgewebe verwendet, sondern entweder ein mit katalysatorbeschichtetes Substrat direkt auf das Diaphragma gelegt oder - wie in der PEM-Wasserelektrolyse bekannt - werden die Membranen direkt beschichtet [10].

Die Leistung des Elektrolyseurs kann durch das Aufeinanderstapeln von Einzelzellen skaliert werden. Abbildung 4b zeigt den Aufbau eines alkalischen bipolar Stacks. Die gestapelten Einzelzellen werden durch Endplatten festgeschraubt, um sie mechanisch zusammenzuhalten. Jede einzelne Zelle wird mit dem Elektrolyten versorgt. Der Elektrolytfluss kann dabei entweder anhand von Pumpen oder mittels natürlicher Konvektion der Wärme und der produzierten Gase wieder in den Gasabscheider zurückgeführt werden. Im Gasabscheider werden die produzierten Gase vom flüssigen Elektrolyten getrennt und zur weiteren Verarbeitung abgeleitet. Die chemischen Gleichungen 3 und 4 zeigen, dass sich Kaliumhydroxid KOH an der Kathode anreichert und auf der Anode verbraucht wird. Dieser Konzentrationsgradient wird über das Diaphragma ausgeglichen. In der Praxis ist dieser Ausgleich über das Diaphragma jedoch zu gering, daher wird der Anolyt mit dem Katholyt in vielen alkalischen Elektrolyseuren vor dem Einlass in den Stack teilweise oder sogar komplett gemischt. Durch die direkte Einfuhr von im Elektrolyten gelösten Gasen wird jedoch der Anteil von Fremdgasen im entsprechenden Elektrodenraum erhöht [11].

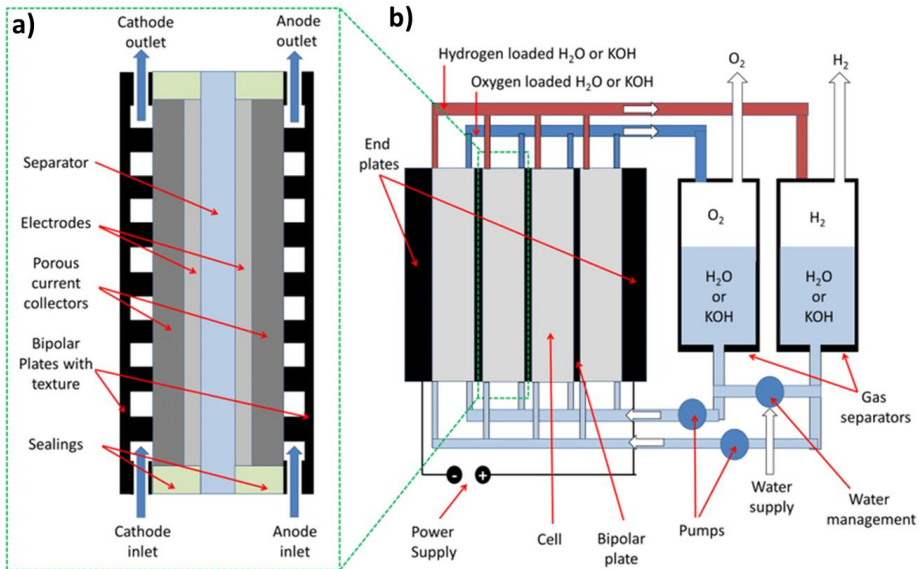


Abbildung 4: Skizze von a) einer alkalischen Einzelzelle und b) eines alkalischen Stacks aus vier bipolaren Einzelzellen (adaptiert nach [19]).

2.2 Elektrochemische Charakterisierung von Elektroden für die Wasserelektrolyse

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der elektrochemischen Charakterisierungen erklärt und der Stand der Literatur zur Charakterisierung von Elektroden in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse zusammengefasst. Aufgrund des großen Umfangs von elektrochemischen Charakterisierungsmethoden wird der Fokus dabei auf die in der Arbeit verwendeten Methoden gelegt.

2.2.1 Bestimmung der Tafelsteigung

Die Tafelgleichung beschreibt näherungsweise die Abhängigkeit des Stromes vom elektrischen Potential einer Elektrode. Sie kann aus der Butler-Volmer-Gleichung hergeleitet werden, die in Formel 7 dargestellt ist.

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right) \right] - \left[\exp \left(\frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right) \right] \quad 7$$

Dabei beschreiben j die Stromdichte, z die Anzahl der Elektronen, die in der Redox-Reaktion ausgetauscht werden, F die Faraday'sche Konstante, R die Gaskonstante und T die Temperatur, bei der die Reaktion abläuft. Der Parameter η ist die angelegte Überspannung. Der Parameter j_0 ist die Austauschstromdichte und beschreibt wie viel Strom pro Flächeneinheit beim Gleichgewichtspotential zwischen den Elektroden fließt. Somit beschreibt es die intrinsische Umsatzrate von Redox-Reaktionen einer Elektrode mit dem Elektrolyten. In der Praxis ist es gewünscht, diesen Wert so hoch wie möglich zu gestalten und er kann sich bei verschiedenen Elektrokatalysatoren um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Die Parameter α_a und α_c werden als Ladungsübertragungskoeffizienten bezeichnet und sind dimensionslose Parameter.

Wird eine kathodische Überspannung angelegt, so ist bei Formel 7 der erste Exponentialterm vernachlässigbar klein und es ergibt sich die Tafelgleichung für die Kathode, die in Formel 8 dargestellt ist. Bei anodischen Überspannungen wird die Tafelgleichung für die Anode erhalten, die in Formel 9 dargestellt ist. Es wird dabei vereinfachend angenommen, dass Massentransporteffekte vernachlässigt werden können und der elektrische Strom der Gegenelektrode vernachlässigbar klein ist.

$$\eta_c \approx \frac{RT}{\alpha_c z F} \ln \frac{j}{j_0} \quad 8$$

$$\eta_a \approx \frac{RT}{\alpha_a z F} \ln \frac{j}{j_0} \quad 9$$

Wird nun die entsprechende Überspannung η über der logarithmischen Stromdichte aufgetragen, so kann aus der Steigung der Polarisationskurve die Tafelsteigung bestimmt werden (Abbildung 5b). Die Tafelsteigung die in mV dec^{-1} dargestellt ist, zeigt dabei wie stark die Überspannung mit der Stromdichte steigt und ist damit ein Parameter, der die Qualität einer Elektrode beschreibt. Der Extremwert bei $\eta = 0$ gibt die Austauschstromdichte j_0 an.

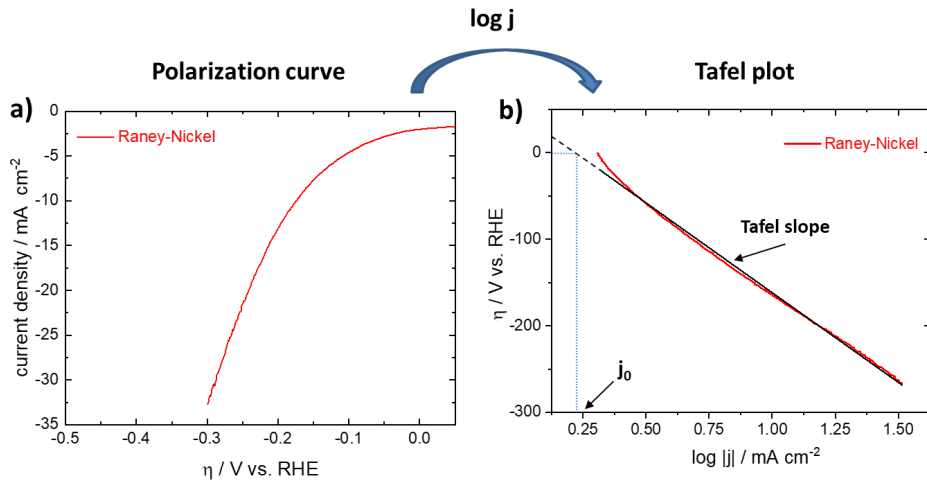


Abbildung 5: a) Polarisationskurve eines Raney-Nickel Katalysators in einer Halbzelle bei kathodischem Überpotential. b) Tafeldarstellung der Polarisationskurve a).

2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine Methode in der Elektrochemie, die oft zur Untersuchung der einzelnen physikalischen Vorgänge eines elektrochemischen Systems verwendet wird. Dabei wird ein Wechselstrom oder eine Wechselspannung an das System angelegt und der Wechselstromwiderstand (Impedanz) für verschiedene Frequenzen gemessen. Die Impedanzkurven können anschließend in einem Nyquist-Diagramm, welches den negativen imaginären Anteil gegen den realen Anteil der Impedanz aufträgt, dargestellt werden. Dabei steigt der reale Anteil mit sinkender angelegter Frequenz. Zur Interpretation solcher Nyquist-Diagramme werden elektrische Ersatzschaltbilder verwendet, die durch die Kombination von elektrischen Schaltelementen einzelne physikalische Prozesse des elektrochemischen Systems mathematisch beschreiben können. Abbildung 6 zeigt das Ersatzschaltbild einer Randles-Zelle mit dem dazugehörigen Nyquist-Diagramm, welches ein Halbkreis darstellt. Die Randles-Zelle ist in elektrochemischen Systemen ein oft verwendetes Ersatzschaltbild. Dieses besteht aus einem Vorwiderstand (R_{el}), der den elektrolytischen Widerstand einer Zelle beschreibt und in Reihe mit einer parallelen Kombination aus einem Widerstand und einer Kapazität geschaltet ist. Der Ladungsdurchtrittswiderstand (R_{ct}) beschreibt den elektrischen Widerstand, der sich aus dem Elektronenaustausch der elektrochemischen Reaktionen an der Elektrode ergibt. Die Kapazität der Randles-Zelle, die parallel zum Ladungsdurchtrittswiderstand steht, beschreibt die Doppelschichtkapazität zwischen Elektrode und Elektrolyt.

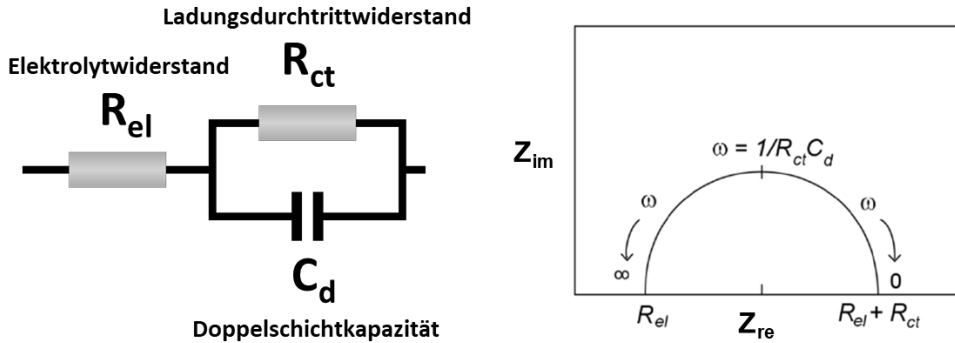


Abbildung 6: Elektrisches Schaltbild der Randles-Zelle und das entsprechende Nyquist-Diagramm [20].

Formel 10 und 11 beschreiben den realen Z_{re} und den imaginären Z_{im} Anteil der Impedanz. Daraus ergibt sich für hohe angelegte Frequenzen ω , dass der zweite Summand in Formel xyz und Z_{im} (Formel xyz) gegen null konvergieren und der reale Anteil der Impedanz, was der hochfrequente x-Achsenabschnitt ist, den elektrolytischen Widerstand beschreibt. Wenn ω gegen null konvergiert, dann konvergiert Z_{im} ebenfalls gegen null und der reale Anteil der Impedanz beschreibt die Summe des Ladungsdurchtrittswiderstands und des Elektrolytwiderstands (niederfrequente x-Achsenabschnitt). Formel 12 beschreibt die erste Ableitung von Z_{im} . Wird $\omega = 1/(R_{ct}C_d)$ gesetzt, dann erreicht Z_{im} den maximalen Wert. Damit kann aus R_{ct} und der Kreisfrequenz ω , bei der der maximale imaginäre Impedanzwert erreicht wird, die Doppelschichtkapazität bestimmt werden [20].

$$Z_{re} = R_{el} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad 10$$

$$Z_{im} = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad 11$$

$$\frac{dZ_{im}(\omega)}{d\omega} = R_{ct}^2 C_d \frac{1 - (\omega C_d R_{ct})^2}{[1 + (\omega C_d R_{ct})^2]^2} \quad 12$$

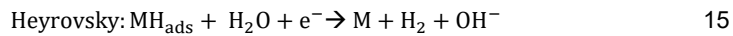
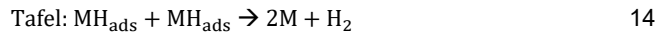
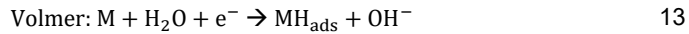
2.3 Wasserstoffentwicklungsreaktion

In diesem Abschnitt wird der elektrochemische Mechanismus der Wasserstoffentwicklungsreaktion erläutert und der aktuelle Stand der Katalysatorentwicklung diskutiert. Dabei wird der Fokus auf nickelbasierte Katalysatoren gesetzt, da diese am gängigsten sind und in dieser Arbeit verschiedene nickelbasierter Katalysatoren getestet und evaluiert wurden.

2.3.1 Wasserstoffentwicklungsreaktion unter basischen Bedingungen

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion ist eine Zwei-Elektronen-Reaktion, die auf dem Katalysator der Kathode stattfindet. Gleichung 13 beschreibt die Gesamtreaktion der Wasserstoffentwicklungsreaktion und gilt allgemein für saure und alkalische Medien. Die Mechanismen sind jedoch unterschiedlich. Für alkalische Medien ist die Balance von drei Faktoren wichtig: (1) Die Adsorption/Desorption des Wasserstoffs (H_{ad}) auf der Oberfläche des Katalysators, (2) der Energieaufwand der Wasserdissoziation und (3) das Adsorption/Desorption-Gleichgewicht des Hydroxid-Ions (OH_{ad}) am Katalysator. Daher ist die Entwicklung von elektrochemisch aktiven Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren in der alkalischen Elektrolyse ein wichtiger Forschungsbereich [21]. In einem ersten Schritt wird H_2 auf der Metalloberfläche adsorbiert. Dies findet statt, indem H_2O durch Elektronenaufnahme adsorbiert und anschließend OH^- desorbiert wird. Es verbleibt ein adsorbiertes Wasserstoffatom auf der Metalloberfläche (MH_{ads}). Dieser Schritt wird als Volmerschritt (2.13) bezeichnet. Über die Tafelanalyse kann bestimmt werden, ob dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. In der Literatur wird dieser mit einem Wert von 118 mV dec^{-1} verzeichnet. Es gibt zwei Mechanismen, die die anschließende H_2 -Bildung beschreiben. Beim Tafelschritt (14) wird zwischen zwei benachbarten adsorbierten H-Atomen H_2 gebildet. Es werden dabei durch die Freigabe von H_2 wieder 2 Plätze auf der Metalloberfläche frei. Ist dieser Schritt der geschwindikeitsbestimmende Schritt, ist die Tafelsteigung für diesen Mechanismus 30 mV dec^{-1} . Der Heyrovsky-Schritt (15) ist der elektrochemische Weg, bei der ein weiteres H_2O Molekül auf dem MH_{ads} reduziert wird. Hier findet eine Wechselwirkung zwischen dem H-Atom auf dem MH_{ads} und dem des H_2O statt. Durch die anschließende Desorption von H_2 und der Bildung von OH^- ist der Volmer-

Heyrovsky-Mechanismus abgeschlossen. Die Tafelsteigung, in dem der Heyrovsky-Schritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, ist die Tafelsteigung 39 mV dec^{-1} [21].



2.3.2 Stand der Technik der Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren in der alkalischen Elektrolyse

Findet die Wasserstoffentwicklungsreaktion unter sauren Bedingungen statt, so werden nur adsorbierte Protonen reduziert. Darauf aufbauend wird die katalytische Aktivität in sauren Medien in der Literatur anhand der Adsorptionsenergie des Wasserstoffatoms hergeleitet, die durch eine Vulkankurve beschrieben wird. Findet die Wasserstoffentwicklungsreaktion jedoch unter basischen Bedingungen statt, ist die Adsorptionsenergie des Wasserstoffatoms nur ein Faktor der katalytischen Aktivität. Diese kann anhand des Sabatier-Prinzips erklärt werden, welches ein Konzept ist, Katalysatoren qualitativ anhand der Wechselwirkung mit dem Substrat zu beurteilen. Bei der Wasserstoffentwicklungsreaktion gilt dabei, dass eine zu geringe Adsorptionsenergie die Reaktionskinetik der Desorption des atomaren Wasserstoffs für die Bildung von molekularem Wasserstoff hemmt. Jedoch gilt umgekehrt auch, dass eine zu hohe Adsorptionsenergie die Adsorption des atomaren Wasserstoffs am Metallatom kinetisch hemmt. Abbildung 7 stellt die Vulkankurve für verschiedene monometallische Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren in alkalischen Medien dar. Die Spitze der gestrichelten Kurve stellt dabei die ideale Adsorptionsenergie des Wasserstoffs in alkalischen Medien dar, die ungefähr $-0,4 \text{ eV}$ ($38,59 \text{ kJ mol}^{-1}$) beträgt. Sheng et al. erstellten eine Vulkankurve für verschiedene Metalle in Basen, indem sie die Wasserstoffentwicklungsreaktions-Austauschstromdichten dieser Metalle in Relation zur Wasserstoffadsorptionsenergie stellten [22]. Es ist aus der Kurve ersichtlich, dass Platin die

höchste katalytische Aktivität besitzt. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit und dementsprechend hohen Preis von Platin ist dieser Katalysator nur bedingt für industrielle Großmaßstäbe geeignet. Aufgrund der geringeren intrinsischen elektrokatalytischen Aktivität vom kostengünstigen Nickel im Vergleich zu Edelmetallen wie Pt [22] ist es jedoch oft notwendig, Legierungen mit anderen Metallen wie Mo, Fe, Al oder Sn [23]–[30] zu bilden.

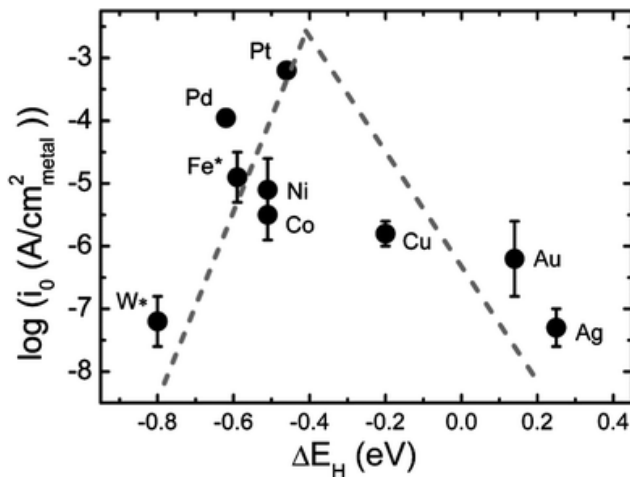


Abbildung 7: Wasserstoffentwicklungsreaktion-Austauschstromdichten der verschiedenen monometallischen Oberflächen, aufgetragen als Funktion der berechneten Wasserstoffadsorptionsenergie in alkalischen Medien. Adaptiert nach [22].

Ein weiterer Faktor für einen aktiveren Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator unter basischen Bedingungen ist die verbesserte Wasserdissoziation an der Katalysatoroberfläche. Markovic et al. zeigten diesen Effekt experimentell, indem sie Hybridkatalysatoren entwickelt haben, die eine zusätzlich aktive Komponente besitzt Wassermoleküle zu dissoziieren. Dabei wurden verschiedene Metalle, wie die Platinmetalle Pt, Ir und Ru, wie auch Nickel und die Metalle der 11. Gruppe Cu, Ag, Au mit Ni(OH)₂-Molekülen bestückt. Dabei wurden diese bifunktionellen Katalysatoren verwendet, um die Energiebarriere der Wasserdissoziation bei der Wasserstoffentwicklungsreaktion zu reduzieren. Die Aufgabe des Ni(OH)₂-Clusters war durch die Wechselwirkung des Sauerstoffatoms am Wasser mit dem Ni(OH)₂ die Bindung zwischen dem Wasserstoff- und Sauerstoffatom zu senken. Dies erleichtert die anschließende Wasserstoffadsorption am entsprechend beschichteten Metall. Es zeigte am Beispiel des Nickels eine bis zu einer 4-fachen Steigerung der Stromdichte in einer 0,1 M konzentrierten

Kalilauge im Vergleich zum reinen Nickel [31], [32]. Das Ergebnis zeigte somit, die Wichtigkeit der Reduktion der Energiebarriere der Wasserdissoziation.

Der dritte Faktor, der die Wasserstoffentwicklungsreaktion beeinflusst ist das Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht des Hydroxyls OH_{ad} am Katalysator. Wie bei der Adsorptionsenergie des Wasserstoffs H_{ad} besitzt das OH_{ad} ebenfalls eine optimale Adsorptionsenergie, die in einer Vulkankurve beschrieben werden kann. Abbildung 8a stellt so eine Vulkankurve für die Adsorptionsenergie des OH_{ad} dar. McCrum et al. untersuchten verschiedene Edelmetalle und zusätzlich Mo und Re auf ihre katalytische Aktivität in der Wasserstoffentwicklungsreaktion im alkalischen Medium in Abhängigkeit zur Adsorptionsenergie des Hydroxyls [33]. Die experimentell bestimmten Stromdichten wurden über die Dichtefunktionaltheorie berechneten Adsorptionsenergien gegenübergestellt und zeigten ein Optimum der katalytischen Aktivität bei einer freien Enthalpie Energie von -0,45 eV. Abbildung 8b stellt ein 3D-Diagramm dar, welches die Wasserstoffadsorptionsenergie in der x-Achse gegenüber der Hydroxyladsorptionsenergie in der y-Achse stellt. Dabei sind die Konturen die katalytische Aktivität in der Wasserstoffentwicklungsreaktion. Anhand dieses 3D-Diagramms werden die verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Wasserstoffentwicklungsreaktion über die verschiedenen Adsorptionsenergien erklärt. Ist die Adsorptionsenergie des Hydroxyls zu schwach, wird die Wasserdissoziation erschwert (oberer Bereich). Ist die Adsorptionsenergie des Hydroxyls zu stark, wird die anschließende Desorption erschwert und das OH_{ad} belegt aktive Zentren des Katalysators und deaktiviert diese Zentren damit (unterer Bereich) [34]. Dasselbe gilt auch für die Adsorptionsenergie des Wasserstoffs, deren Effekte im vorherigen Absatz erklärt wurden.

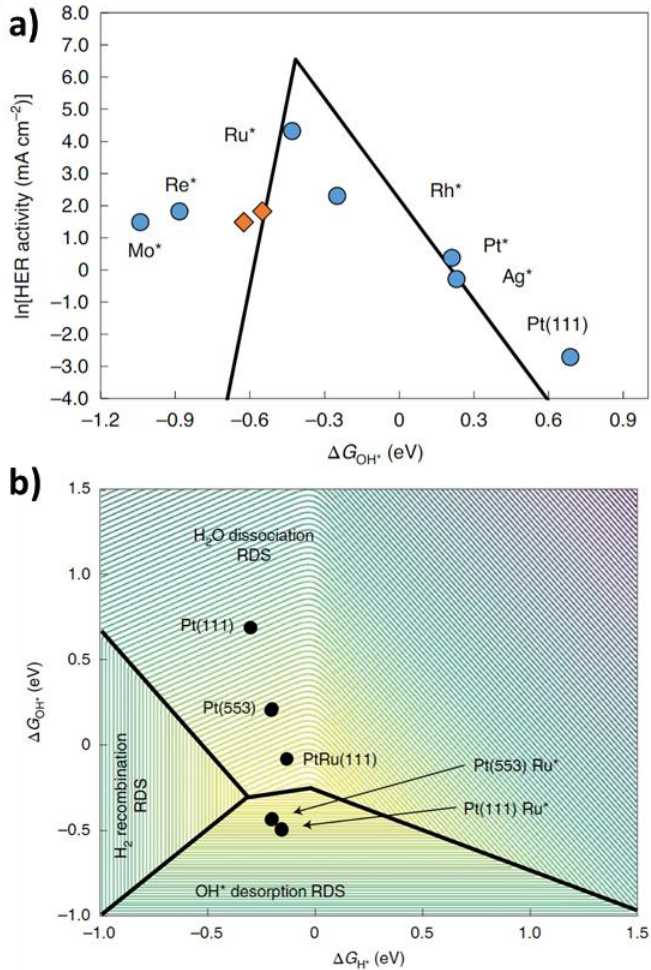


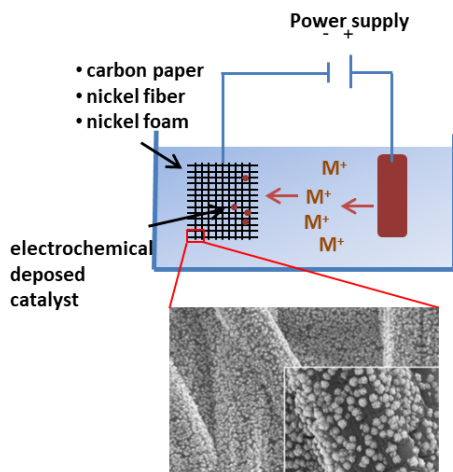
Abbildung 8: a) Experimentell bestimmte katalytische Aktivität der Wasserstoffentwicklungsreaktion gegenüber der berechneten Hydroxyladsorptionsenergie für verschiedene Edelmetalle und Mo und Re. b) 3D-Diagramm der Wasserstoffadsorptionsenergie und der Hydroxyladsorptionsenergie gegenüber der katalytischen Aktivität der Wasserstoffentwicklungsreaktion. Gelbe Konturen zeigen dabei hier eine hohe und lila eine geringe katalytische Aktivität. Adaptiert nach [33].

Neben der Verbesserung der intrinsischen Aktivität des Katalysatormaterials führt auch die Steigerung der spezifischen Oberfläche zur Verbesserung. Dies kann durch verschiedene Strategien erreicht werden, wie zum Beispiel das Trägern von Nanometer großen Partikeln des aktiven Katalysators auf einem Kohlenstoffträger [35], [36] oder anderen 3D-Substraten [37]–[40] wie Ni-Schaum. Dabei können Beschichtungstechniken, wie die elektrochemische Abscheidung des Katalysators benutzt werden, wobei das Substrat als Kathode in einen

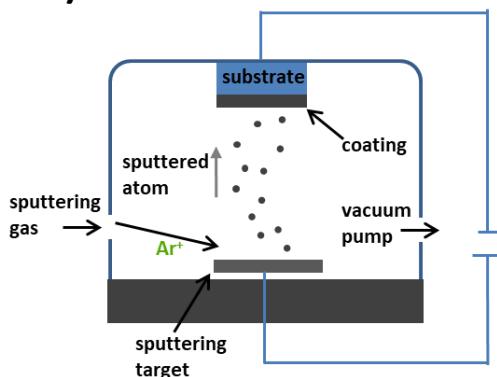
Elektrolyten eingetaucht wird und mit elektrischem Strom der Katalysator auf die Oberfläche elektrochemisch abgeschieden wird. Dabei kann die Anode als Quelle für den Katalysator verwendet oder der abzuschcheidende Katalysator direkt im Elektrolyten eingeführt werden. Der Vorteil dieser Methode ist die sehr gute Feineinstellung der Beschichtungsstärke, die über den angewendeten Strom kontrolliert werden kann. Ein Nachteil ist jedoch die benötigte elektrische Leitfähigkeit des Substrates, was die Beschichtung von Nichtleitern wie Separatoren nicht ermöglicht.

Als Alternativen werden verschiedene Sprühverfahren, wie die physikalische Gasphasenabscheidung, Plasmasprühen oder nasschemisch der Katalysator direkt auf das Substrat zu sprühen, verwendet. Aufgrund der hohen Varietät der verwendeten Sprühtemperaturen, der Atmosphäre in der das Substrat sich befindet und der unterschiedlichen Intensität der Vor- und Nachbehandlung der Elektrode sind entsprechend auch die spezifische Oberfläche der Elektrode, der Fabrikationsdurchsatz, die verwendbaren Substrate und die Herstellungskosten unterschiedlich [41]–[45].

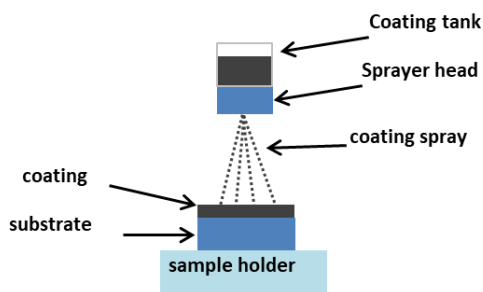
a) Electro deposition



b) Physical vapour deposition



c) Spray coating



d) Plasma spraying

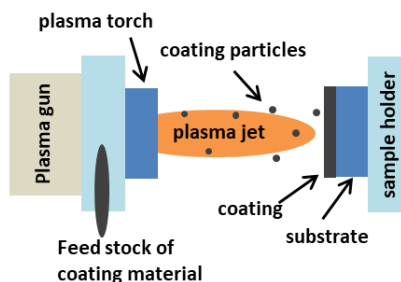


Abbildung 9: Methodische Darstellungen von bekannten Katalysator-Beschichtungsmethoden: a) elektrochemische Abscheidung (electrochemical deposition), REM-Aufnahme eines Kohlenstoffträgers beschichtet mit Nickel über die elektrochemische Abscheidung [35]. b) physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition), wobei Argon als Sputter-Gas verwendet wird. c) Nasschemisches Sprühen (spray coating), bei der der Katalysator als Suspension mit einem Bindemittel direkt auf das Substrat besprüht wird. d) Skizze des Plasmasprühens, wobei zur vereinfachten Darstellung der verschiedenen Drücke auf die Darstellung der Vakuumkammer verzichtet wurde.

Raney-Nickel auf Basis von Aluminium als Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator für die klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse

Ein bekannter Elektrokatalysator ist Raney-Nickel, dessen Herstellungsverfahren 1925 von Murray Raney patentiert wurde [46]. Dieser Katalysator wurde 1961 von Justi und Winsel als hochporöser Katalysator für die alkalische Brennstoffzelle entdeckt [47]. Raney-Nickel-Katalysatoren werden allgemein durch das Einschmelzen von Nickel und Aluminium und anschließender schneller Abkühlung erhalten. Die Al-Ni-Phase fällt in Abhängigkeit der Abkühlungsprozedur unterschiedlich aus. Aufgrund der Oxidation des Aluminiums in alkalischen Medien wird es vor der Verwendung als Katalysator durch einen Auslaugungsprozess aus der Al-Ni-Phase herausgelöst. Dadurch entstehen reaktive Gitterleerstellen, die das Raney-Nickel zu einem Katalysator mit hoher elektrochemisch aktiver Oberfläche machen [48]. Die Reaktionsgleichung 16 zeigt die Auslaugungsreaktion des Aluminiums für Al_3Ni [44]. Bei der Reaktion des Aluminiums mit dem Hydroxid aus der alkalischen Lösung entsteht das Aluminat $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

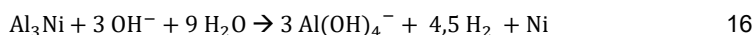


Abbildung 10a stellt das Phasendiagramm des Al-Ni dar. Abhängig von der thermischen Behandlung und dem Aluminium-Nickel-Verhältnis des Raney-Nickels können verschiedene Al-Ni-Phasen gebildet werden. Dabei gilt, dass bei niedrigem Aluminiumanteil das Raney-Nickel bevorzugt AlNi_3 und bei höherem Aluminiumanteil bevorzugt Al_3Ni formt [44]. Justi et al. [49] zeigten in ihren Arbeiten über die elektrochemische Aktivität von beschichteten Raney-Nickel-Elektroden, dass die Aktivität der Elektrode auch von der Dicke der Raney-Nickel-Schicht abhängig ist. Dabei wurde festgestellt, dass die elektrochemische Aktivität bis zu 100 μm Schichtdicke stark ansteigt, bis 150 μm ein weiterer leichter Anstieg erfolgt, jedoch bei mehr als 150 μm keine weiteren Aktivitätssteigerungen der Raney-Nickel-Elektroden-schicht beobachtet werden konnte. Diese Beobachtung wurde durch die maximale Eindringtiefe des Stromes in beschichtete Elektroden erklärt.

Raney-Nickel-Katalysatoren wurden in der Literatur für beide Reaktionen, für die Wasserstoffentwicklungs- und die Sauerstoffentwicklungsreaktion getestet. Es wurde dabei festgestellt, dass das Raney-Nickel für die Wasserstoffentwicklung eine viel stärkere Leistungssteigerung erzeugt als für die Sauerstoffentwicklung und damit ein favorisierter Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator für die klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse ist [44]. Abbildung 10b zeigt das Pourbaix-Diagramm für Al-Ni. Es ist ersichtlich, dass Nickel in stark alkalischen Medien und Potentialen, in denen die Sauerstoffentwicklungsreaktion

stattfindet, oxidiert oder bei geringeren elektrischen Potentialen korrodiert. Nickel, wie auch das geformte NiO, können zu $\text{Ni}(\text{OH})_3$ oxidieren. Die Gleichungen 17, 18 und 19 geben dabei die chemischen Reaktionsgleichungen wieder, die auf der Oberfläche des Raney-Nickels bei erhöhtem pH-Wert und elektrischem Potential stattfinden. Gründe für die schlechtere Sauerstoffentwicklungsreaktions-Leistungssteigerung sind, dass die Bildung von Oxiden in der fein porösen Elektrodenstruktur einige Nanoporen blockiert und auch die elektrochemisch aktive Oberfläche, die ursprünglich zur Leistungssteigerung führt, reduziert [44].

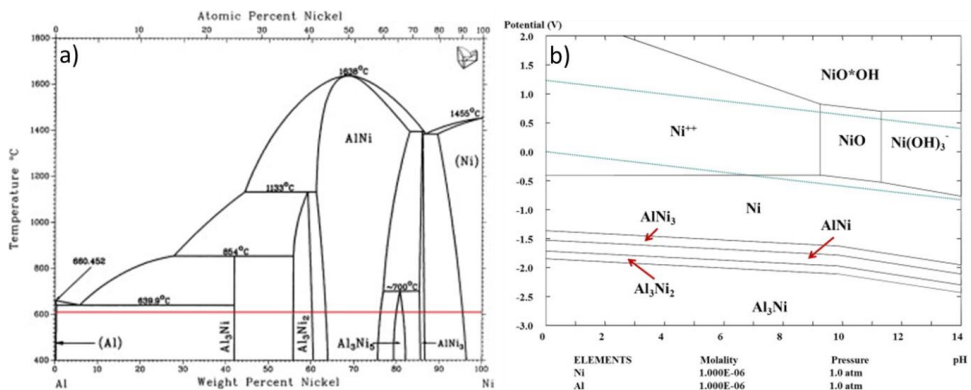
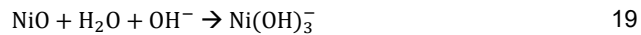
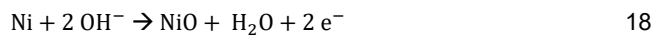
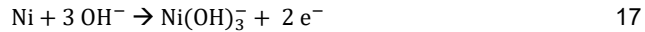


Abbildung 10: a) Phasendiagramm der verschiedenen Ni-Al Phasen in Abhängigkeit des Nickelgewichtanteils. b) Pourbaix-Diagramm für Ni-Al bei 25 °C. Adaptiert nach [44].

Tanaka et al. [50] zeigten durch elektrochemische Untersuchungen an Beschichtungen eines Nickeldrahts mit einer Al/PMMA-Paste mit verschiedenen Aluminiumanteilen, dass ein höherer Aluminiumanteil die Oberfläche des Raney-Nickels nach der Auslaugung vergrößert. Dabei ist die elektrochemisch aktive Oberfläche, im Vergleich zu einem nicht-beschichtetem

Nickeldraht, auf das 3600-fache erhöht worden. In einer anderen Studie von Tanaka *et al.* wurden Raney-Nickel-Pulver mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen über Sinterung hergestellt und in 6-molarer Natriumhydroxid-Lösung ausgelaugt. Dabei wurde festgestellt, dass NiAl_3 die höchste elektrochemisch aktive Oberfläche und auch das geringste kathodische Überpotential hat. Diese Beobachtungen wurden dadurch erklärt, dass bei NiAl_3 in NaOH eine sehr schnelle und vollständige Auslaugung stattfindet, die mit steigendem Nickelanteil sinkt. Dabei fand bei Ni_3Al keine Auslaugung statt. Über die Röntgenstrukturanalyse (XRD engl. *X-ray diffraction*) wurde nachgewiesen, dass nach der Auslaugung des NiAl_3 keine NiAl_3 -Reflexionen detektiert wurden, was auf eine vollständige Auslaugung des Aluminiums hindeutet. Diese vollständige Auslaugung wurde nicht bei den anderen chemischen Zusammensetzungen beobachtet. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass eine Reflexverbreiterung der Nickel-Reflexionen nach der Auslaugung stattfindet, die der Autor auf verschiedene Gründe einschränkt, jedoch nicht voneinander trennen kann:

- Entstehung einer amorphen Struktur
- Verkleinerung der Kristallgröße
- Gitterdefekte

Nickel/Molybdän (Ni-Mo) als Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator für die klassisch-alkalische Wasserelektrolyse

Wie in 2.3.2 beschrieben korreliert die katalytische Aktivität eines Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysators mit der Adsorptionsenergie von Wasserstoff an einem freien Metallatom. Während die Adsorption von Nickel zu hoch ist, besitzt Molybdän eine zu niedrige. Durch das Legieren dieser Elemente soll ein synergetischer Effekt erzielt und ein Katalysator mit optimaler Adsorptionsenergie erzeugt werden.

Raj untersuchte in seiner Arbeit die katalytische Aktivität von verschiedenen binären nickelbasierten Kompositkatalysatoren, die auf Stahlsubstraten galvanotechnisch beschichtet wurden. Es wurde gezeigt, dass Ni-Mo der aktivste Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator unter den binären Nickelkatalysatoren und im Vergleich zu reinem Nickel ist. Außerdem wurde auch gezeigt, dass Ni-Mo bei $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ für 1500 h keine Leistungsdegradationen vorzeigt [27].

Im Vergleich zu Nickel, das stabile Oxide bei hohen Potentialen und pH-Werten bildet, löst sich das Molybdän unter diesen Bedingungen im alkalischen Elektrolyten. Schalenbach et al. [51] untersuchten mittels einer Flusszelle, die an einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, engl. *Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry*)

angeschlossen war, die Löslichkeit des Molybdäns von Ni-Mo-Katalysatoren mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen. Dabei wurde über potentiozyklische Degradationstests herausgefunden, dass Molybdän im alkalischen Elektrolyten selektiv aus dem Ni-Mo-Katalysator herausgelöst wird und dadurch die elektrochemisch aktive Oberfläche erhöht. Die erhöhte katalytische Aktivität wurde nicht auf die intrinsische Aktivität durch das Hinzufügen des Molybdäns erklärt.

2.4 Gasreinheit von Elektrodensystemen in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse

Die Reduzierung der Permeation von Wasserstoffmolekülen in die anodische Halbzelle ist ein zentrales Thema zur Verbesserung der Wasserelektrolyse. Mit dem anodischen Sauerstoffgas kann sich ein explosives Gemisch bilden, wenn der Wasserstoffanteil im Sauerstoff 4 vol % überschreitet [52]. Aus sicherheitstechnischen Gründen werden Elektrolyseure schon bei Überschreitung von 2 vol % automatisch abgeschaltet. Eine möglichst geringe Wasserstoffpermeabilität ist eine wichtige Eigenschaft für die Entwicklung neuartiger Separatoren, da ein gewisser Anteil des gelösten Wasserstoffs durch die Struktur des Separators diffundiert. Durch die Verwendung von porösen Diaphragmen in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse kann die Wasserstoffpermeabilität derart hohe Werte erreichen ($0,15 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für Zirfon® PERL bei 80 °C und 30 wt % Kalilauge [18]), dass die Gasunreinheit - vor allem bei erhöhten Drücken - in den riskanten Bereich von 4 vol % gelangen kann. Verschiedene Parameter haben einen Einfluss auf die Wasserstoffpermeabilität. Sie werden in der folgenden Liste aufgezählt und anschließend einzeln diskutiert.

- (1) Stromdichte
- (2) Abstand zwischen Anode und Kathode
- (3) Elektrolytmanagement
- (4) Konzentration des Elektrolyten
- (5) Temperatur
- (6) Durchflussrate des Elektrolyten
- (7) Systemdruck
- (8) Kontaktdruck der porösen Schichten

(1) Wasserstoff und Sauerstoff lösen sich schlecht in 30 wt % Kalilauge auf. Die Kalilauge ist bei sehr geringen Stromdichten gesättigt (H_2 und $\text{O}_2 \sim 0,08 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ bei 30 wt % und 80 °C [53]). Somit ist der absolute Anteil an Fremdgasen, die über das Mischen von Anolyt und

Katholyt am Diaphragma und extern vor dem Eintritt in den Elektrolysestack, bei Teil- und Volllast an den entsprechenden Zellkammern unabhängig von der Stromdichte. Die Produktionsrate der Produktgase sind jedoch linear von der Stromdichte abhängig und damit erhöht sich das relative Verhältnis zwischen Produkt- und Fremdgas mit sinkender Stromdichte, welches bei geringer Stromdichte zu explosiven Gemischen führen kann [54]. Dieser Effekt ist vor allem beim dynamischen Betrieb des Elektrolyseurs, wie beispielsweise beim Anschließen an eine Photovoltaikanlage, ausschlaggebend.

(2) Je größer der Abstand der Elektroden, desto geringer ist die Wasserstoffpermeabilität. In der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse werden daher dicke Diaphragmen und Abstandsgewebe verwendet, um den Abstand der Elektroden zu erhöhen.

(3) Aufgrund der Halbzellenreaktionen in der alkalischen Elektrolyse (siehe Gleichungen 3 und 4) wird mit fortschreitender Zeit die Konzentration der Kalilauge zwischen Anode (Senkung der Konzentration) und Kathode (Erhöhung der Konzentration) verschoben. Diese Verschiebung reduziert die Zelleistung, da die elektrolytische Leitfähigkeit nicht mehr im Bereich des Optimums für beide Halbzellen liegt [55]. Daher ist für die Gasreinheit bei alkalischen Elektrolyseuren das Elektrolytmanagement entscheidend. Es gibt drei Wege, den Elektrolyten im Elektrolyseur zu befördern. Das bekannteste Verfahren ist die direkte Mischung des Anolyten und Katholyten. Dabei wird der Anolyt und Katholyt nach dem Austreten des jeweiligen Tanks zusammengeführt und gefördert. Anschließend wird die Kalilauge zur Anode und Kathode des Stacks getrennt geführt (siehe Abbildung 3 a). Das direkte Mischen verhindert die Verschiebung der Elektrolytkonzentration, erzeugt jedoch die größte Gasunreinheit. Die gelösten Gase, die nicht über das Diaphragma diffundieren, können sich durch das Mischen außerhalb der Elektrolysezelle mit dem Sauerstoff vermischen. Trinke et al. zeigten an einer alkalischen Elektrolysezelle mit Zirfon® PERL als Separator, dass ungefähr 93 % der gesamten Wasserstoffpermeation bei 1 bar, 60 °C, 32 wt % Kalilauge und 50 mA cm⁻² aus der Mischung der Elektrolyten stammt [54]. Durch partielle Trennung, anhand einer Ionenbrücke zwischen Anoden- und Kathodenbehälter oder der kompletten Trennung beider Elektrolytzyklen, kann die Gasunreinheit stark reduziert werden. Diese Vorgehensweisen senken allerdings durch die Konzentrationsverschiebung des Elektrolyten die Zelleistung.

(4) Die Erhöhung der Kalilaugen-Konzentration kann die Gasreinheit verbessern. Die Gaslöslichkeit von Wasserstoff ist in reinem Wasser am höchsten und sinkt mit steigender Kalilaugen-Konzentration. Schalenbach et al. zeigten in diesem Kontext, dass die Gaslöslichkeit von Wasserstoff von $5,8 \cdot 10^{-7}$ bei 1 wt % Kalilauge auf $1,6 \cdot 10^{-7}$ mol cm⁻³ bar⁻¹ (Reduzierung von 72 %) bei 30 wt % Kalilauge sank [18].

(5) Die Erhöhung der Temperatur reduziert ebenfalls die Gaslöslichkeit des Wasserstoffs, was dann zu einer Reduzierung der Gasunreinheit führt, wie von Haug et al. demonstriert wurde [53]. Schalenbach et al. untersuchten die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von Wasserstoff in der Kalilauge mit der Temperatur ebenfalls [18]. Im Gegensatz zu Haug et al. wurde beobachtet, dass sich die Wasserstofflöslichkeit bei geringer Kalilauge-Konzentration ($< 10 \text{ wt } \%$) mit der Temperatur sinkt, doch bei höheren Konzentrationen ($> 10 \text{ wt } \%$) jedoch wieder ansteigt. Dieses Verhalten wurde mit dem Wechsel vom negativen in den positiven Bereich der Löslichkeitseenthalpie erklärt.

(6) Durch eine erhöhte Durchflussrate wird gelöster Wasserstoff stärker mit Sauerstoff vermischt, was zu einer erhöhten Gasunreinheit führt [53].

(7) Der Systemdruck hat einen sehr starken Einfluss auf die Gasunreinheit. Wird dieser erhöht, so wird einerseits die Gaslöslichkeit des Wasserstoffs erhöht und andererseits werden bei erhöhtem Druck die Gasblasen verkleinert, was die Trennung der Gasblase vom Elektrolytfluss im Gasabscheider erschwert. Trinke et al. zeigten in einer alkalischen Einzelzelle mit zero-gap-Konstellation, dass beim gemischten Elektrolytbetrieb bei 10 bar der Wasserstoffanteil im Sauerstoff bei einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} bei über $2,75 \text{ vol } \%$ liegt. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass bei separierten Elektrolytzyklen der Elektrolyseur auch bei 20 bar Systemdruck sicher betrieben werden kann [54].

(8) Stähler et. al zeigten in einer PEM-Elektrolysezelle, dass die Erhöhung des Anpressdrucks einer porösen Transportschicht zwar die ohmschen Verluste reduziert, jedoch die Wasserstoffpermeabilität stark erhöht und sogar die Sicherheitsgrenze von $2 \text{ vol } \%$ überschreitet. Es wurde für dieses Verhalten keine abschließende Erklärung gefunden. Die Autoren vermuten jedoch, dass der erhöhte Anpressdruck auf die poröse Schicht den produzierten Wasserstoff länger im Elektrodenraum hält und dadurch die Wasserstoffpermeation über die Membran erhöht wird [56].

2.5 Leistungs – und Haltbarkeitsbewertung von alkalischen Elektrolyseuren

In diesem Kapitel wird ein Vergleich von Einzelzellen und Elektrolyseuren verschiedener Forschungseinrichtungen und kommerziellen Hersteller vollzogen. Dabei werden in zwei Abschnitten die Leistung und die Haltbarkeit evaluiert und diskutiert.

2.5.1 Leistungsbewertung von alkalischen Elektrolyseuren

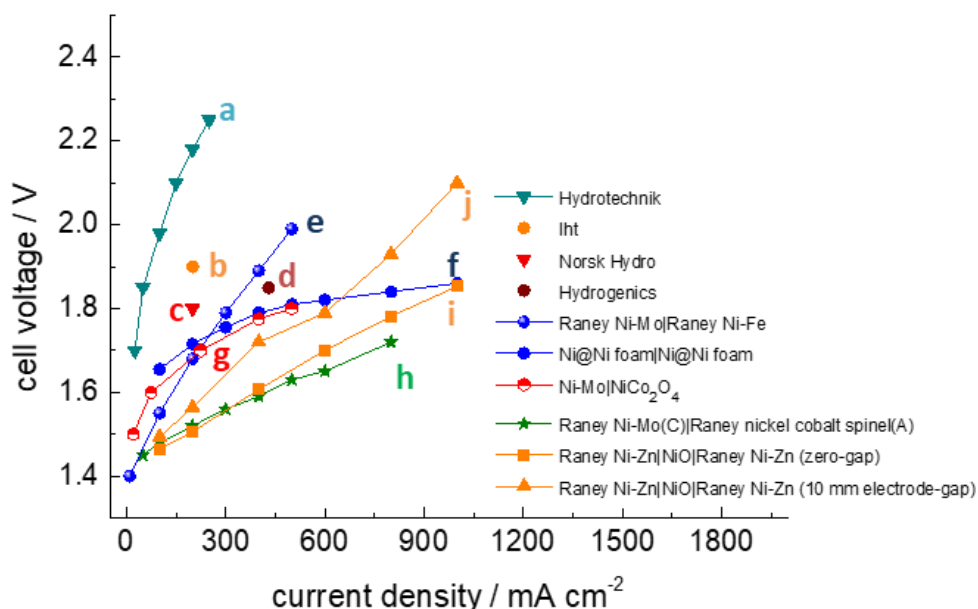


Abbildung 11: Kommerzielle alkalische Wasserelektrolyseure und alkalische Einzelzellen und Stacks aus Forschungseinrichtungen im Vergleich. Die Buchstabenkennzeichnung werden im Kapitel 2.5.1 erläutert.

In Abbildung 11 sind die Polarisationskurven von Einzelzellen und Elektrolyseuren verschiedener Forschungseinrichtungen und kommerziellen Herstellern dargestellt. Aufgrund des kommerziellen Interesses wurden teilweise bei den kommerziellen Elektrolyseuren einerseits die verwendeten Materialien nicht angegeben und andererseits die Kennlinien nur als einzelner Messpunkt angegeben, so dass keine Polarisationskurve gebildet werden konnte. Daher ist auch eine Extrapolation nicht möglich, die aufgrund des fehlenden ohmschen Widerstandes zu großen Abweichungen führen würde. Es ist wichtig zu erwähnen, dass bei den in Abbildung 11 gezeigten Polarisationskurven unterschiedliche Temperaturen, Elektroden, Membranen, Beschichtungsverfahren und so weiter verwendet wurden, welche die Zelleistung enorm beeinflussen und einen direkten Vergleich einschränken. Ziel dieses Abschnitts ist jedoch, den Stand der Technik in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse darzustellen, Faktoren zu veranschaulichen und zu diskutieren, die einen Einfluss auf die Leistung eines alkalischen Elektrolyseurs haben und im Anschluss mit den in dieser Arbeit hergestellten Elektrodeneinheiten zu vergleichen und zu evaluieren.

Kurven (a) bis (d) sind Kurven und Messdaten, die aus kommerziellen Elektrolyseuren stammen [57], [58]. Kurve (a) ist die Polarisationskurve eines kommerziellen Elektrolyseurs von Wasserelektrolyse Hydrotechnik GmbH mit vernickeltem Eisen auf der Anodenseite und einer unbehandelten Eisenelektrode für die Kathodenseite bei 80 °C und 1 bar [59]. Diese Kurve spiegelt den negativen Einfluss bei Verwendung von Elektroden, die eine langsame Reaktionskinetik und eine geringe aktive Oberfläche besitzen, auf die Leistung. Hydrogenics (d) zeigte, dass kommerzielle alkalische Elektrolyseure derzeit Leistungen erreichen können, die ebenfalls in Forschungseinrichtungen erreicht wurden. Aufgrund des kommerziellen Interesses wurden keine Angaben über die verwendeten Materialien gemacht [58].

Kurve (e) ist ein alkalischer Elektrolyseur mit einer Zellfläche von 10 cm² bei 80 °C, 1 bar und 38 wt % KOH, bei dem Nickel-Netze auf der Kathodenseite mit Raney-Nickel-Molybdän und auf der Anodenseite mit Raney-Nickel-Eisen beschichtet wurden [60]. Es wurde hierbei ein Separator von Celgard LLC verwendet, zu dem keine weiteren Angaben gemacht wurden. Dieser Separator wurde dabei mit Polytetrafluorethylen (PTFE) als Paste auf die Elektrode gewalzt und anschließend thermisch behandelt, um die Viskosität der Paste zu senken und den Katalysator auch in den Poren zu beschichten. Dies zeigte, dass Beschichtungssubstrate mit einer großen Oberfläche die gesamte Elektrodenaktivierungs-Überspannung deutlich reduzieren können, wenn diese komplett beschichtet wird. Jedoch zeigt auch dieses Elektrodensystem einen starken Anstieg der Zellspannung mit steigender Stromdichte, die auf einen hohen ohmschen Widerstand hindeutet. Da eine hohe KOH-Konzentration verwendet wurde, kann der hohe ohmsche Widerstand auf den hohen PTFE-Anteil von 60 wt % zurückgeführt werden. PTFE dient hier als gutes Bindemittel, jedoch senkt es die elektrolytische Leitfähigkeit durch seine elektrisch isolierenden Eigenschaften stark. Aufgrund fehlender Angaben kann auch ein hoher Widerstand des Separators nicht ausgeschlossen werden. Die Dicke der Separatoren spielt bei der alkalischen Elektrolyse eine wichtige Rolle, nicht nur wegen des starken Einflusses auf den ohmschen Widerstand, sondern auch wegen des Einflusses auf die Gasreinheit. Phillips et al. [12] zeigten, dass bei niedrigen Stromdichten (10 mA cm⁻²) Nickelschaum im Vergleich zu einem grobmaschigen Nickelnetz einen geringeren ohmschen Widerstand hat. Jedoch wurde auch gezeigt, dass der ohmsche Widerstand des Schaums bei höheren Stromdichten (125 mA cm⁻²) das Gewebe überstieg. Eine Erklärung dafür war, dass eingeschlossene Blasen zwischen den Nickelschaumfasern, die durch höhere Stromdichten vergrößert werden können, die Elektrode blockieren und so zu einem höheren ohmschen Widerstand führen. Der Einfluss des ohmschen Widerstandes auf verschiedenen Substraten hängt jedoch auch von Materialeigenschaften wie Porosität, Dicke, Materialdichte ab, was den direkten Vergleich erschwert.

Kurve (f) zeigt die Polarisationskurve eines alkalischen Stacks mit 26 Nickelelektroden, die bei 80 °C und mit einer 30 wt % KOH-Lösung aufgenommen wurde [58]. Für die Elektroden wurden Nickelschäume mit Nickelpulver gesintert und durch Polyethersulfon Polymerfilme mit Dicken von 100 µm getrennt. Kurve (f) zeigt, dass ein dünner Separator die Steigung im mittleren Stromdichtebereich (200-800 mA cm⁻²), in dem der ohmsche Bereich dominiert, stark senken kann. Durch die Verwendung von Nickelpulver als Katalysatoren ist dieses Elektrodensystem jedoch im geringen Stromdichtebereich (0-100 mA cm⁻²) deutlich schlechter als Kurve (e), bei der das katalytisch aktivere Raney-Nickel verwendet wurde. Diese Ergebnisse zeigten, dass gute Leistungen in der alkalischen Wasserelektrolyse nicht nur im Labormaßstab, sondern auch in alkalischen Stacks erreicht werden können.

Kurve (h) ist eine alkalische Einzelzelle mit einem plasmagespritzten Raney-Nickel-Kobalt-Spinell als Anode und einer Raney-Nickel-Molybdän-Kathode auf einem 350 µm dicken Nickel-Lochblech bei 80 °C und 1 bar [57]. Als Diaphragma wurde Polysulfon verwendet. Dies ist die leistungstärkste Polarisationskurve in Abbildung 11. Kurve (h) zeigt, dass ein energieintensives Beschichtungsverfahren, wie das Vakuum-Plasmaspritzen die Zelleistung auf ein vergleichbares Niveau wie dem einer PEM-Elektrolysezelle steigern kann [61]. Aufgrund der hohen Kosten ist das Vakuum-Plasmaspritzen jedoch für die industrielle Großserienfertigung nicht geeignet.

Kurven (i) und (j) gehören zu einem alkalischen Elektrolyseur, dessen Elektroden Raney-Nickel auf Basis von Zink einerseits auf ein Nickeloxid-Diaphragma (i) und andererseits auf ein Nickelgewebe galvanotechnisch beschichtet wurden (j) [62]. Dabei ist (i) als zero-gap-Konstellation und (j) mit einem Elektrodenabstand von 10 mm zum Nickeloxid-Diaphragma ausgestattet. Es ist aus beiden Kurven ersichtlich, dass die ohmsche Überspannung bei Elektrodenabstand zum Separator mit steigender Stromdichte eine größere Gewichtung übernimmt. Dabei ist der Spannungsunterschied zwischen (i) und (j) bei 1000 mA cm⁻² 250 mV. Phillips et. al zeigten, dass der ohmsche Widerstand mit größerem Elektrodenabstand stark steigt, was zu einer stark verringerten Zelleistung führte [12].

2.5.2 Haltbarkeitsbewertung von alkalischen Elektrolyseuren

In diesem Abschnitt wird die Haltbarkeit des Nickels in der alkalischen Elektrolyse evaluiert. Dabei werden die Deaktivierungs- und Degradationsmechanismen von alkalischen Elektrolyseuren diskutiert.

Die Dringlichkeit von beständigen Elektrolyseuren wurde in einer Studie von E4Tech, die über den Entwicklungsstand und die zukünftige Entwicklung von Wasserelektrolyseuren in der Europäischen Union diskutiert, aufgezeigt dabei wurde das Ziel formuliert, dass alkalische Elektrolyseestacks im Jahr 2020 eine Haltbarkeit von bis zu 100.000 h erreichen sollten [14]. Elektrolyseure degradieren kontinuierlich über ihre Betriebsdauer. Die Degradationsrate wird bei der Anlegung eines Stromes in $\mu\text{V h}^{-1}$ angegeben und beschreibt, welche zusätzliche Überspannung dem Elektrolyseur pro Stunde zugeführt werden muss, um dieselbe Wasserstoffproduktion beizubehalten. Bei einem kontinuierlichen Betrieb von 60.000 h und einer Degradationsrate von $1 \mu\text{V h}^{-1}$ müsste eine zusätzliche elektrische Energie von $2 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{H}_2}$ hinzugefügt werden, um die Wasserstoffproduktionsrate beizubehalten [14]. In einer Studie über den Stand der Technik von kommerziellen Elektrolyseuren zeigten Felgenhauer et al., dass jetzt schon einige kommerzielle alkalische Elektrolyseure eine Lebensdauer von bis zu 100.000 Betriebsstunden besitzen [63].

Deaktivierungsmechanismen der alkalischen Zelle

Als Deaktivierung der Zelle werden Mechanismen bezeichnet, die deren Leistung während des Betriebes reversibel reduzieren, jedoch bei der Abschaltung diesen Leistungsverlust ausgleichen und damit nicht als irreversible Zellalterung vorhanden bleiben.

Ein Deaktivierungsmechanismus ist die Entwicklung von Gasblasen und die Blasenbedeckung der aktiven Schicht [64]–[66]. Vogt et al. zeigten, dass eine Nickelplatte, die eine Stunde mit einem kathodischen Potential polarisiert und anschließend auf ein anodisches Potential umpolarisiert wurde, 45 min brauchte, um in einem stagnierenden Elektrolyten eine stationäre Blasenbedeckung zu erreichen [65]. Zhang et al. zeigten, dass auch bei höheren Stromdichten ein Blasenvorhang auf der Elektrode existiert, der selbst wenn der Elektrolyt fließt, aufgrund der ständigen Neubildung von Blasen aufrechterhalten wird [67]. Es wurden in diesen Studien jedoch nur Versuche an Elektroden mit einem Elektrodenzwischenraum durchgeführt. Diese Blasenbedeckung könnte für poröse Schichten wie Nickelschaum aufgrund der 3D-Strukturen, in denen Gasblasen eingeschlossen werden können und sich nicht leicht entfernen lassen, ein ernsthaftes Problem darstellen. Phillips et al. zeigten in einer Studie, dass Nickelschaum bei höheren Stromdichten einen höheren ohmschen Widerstand aufzeigt als andere Nickelsubstrate und als gestreckte Maschen oder gewebte Strukturen [12]. Die Autoren erklärten dabei, dass der Schaum durch eingeschlossene Gasblasen in den porösen 3D-Strukturen verstopft wird und die aktive Oberfläche mit zunehmender Gasentwicklung stärker abnimmt [12]. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, die Mechanismen der Blasenbedeckung von Elektroden mit Schaumstruktur in fließenden Elektrolytsystemen zu

untersuchen und zu verstehen, da Schaum regelmäßig als katalysatorbeschichtetes Substrat verwendet wird [68].

Ein weiterer Deaktivierungsmechanismus ist die Absorption von atomarem Wasserstoff im kathodischen Nickelgitter [69]. Die Bildung von β -Nickelhydrid ist als Diffusionsbarriere für das weitere Eindringen von Wasserstoff bekannt und kann den Kathodenkatalysator deaktivieren. Soares et al. beobachteten mittels Röntgenbeugung, dass der NiH -Peak, der auf einer Nickelplatte nach dem Anlegen eines kathodischen Potentials beobachtet wurde, 40 min nach der Elektrolyse signifikant abnahm [70]. Dies deutet auf einen Abbau des Metallhydrids mit der Zeit hin, wenn sich die Elektrode in einer atmosphärischen Umgebung befindet. Rommal et al. zeigten in einem galvanostatisch kontrollierten Aufbau, dass die Absorptionsrate von Wasserstoff in einer Nickelfolie mit der Zeit abnimmt. Dies wird durch die Bildung von β -Nickelhydrid erklärt, das als Diffusionsbarriere für die weiteren Wasserstoffdurchtritt bekannt ist [71]. Chade et al. zeigten in Degradationsexperimenten mit Raney-Nickel-Elektroden, dass die zyklisierende Umpolarisierung der Elektrode eine stetige Deaktivierung aufzeigt. Diese wurde anhand der stetigen Bildung des β -Nickelhydrids erklärt. Bei der zyklisierenden Umpolarisierung wurde die Elektrode bei einer kathodischen Spannung für 15 min in einem unpolarisierten Zustand gehalten, um das β -Nickelhydrid zu oxidieren. Jedoch reichten die 15 min nicht aus, das komplette β -Nickelhydrid zu reduzieren, welches im selben Zyklus produziert wurde. Das führte zu einer Akkumulation von β -Nickelhydrid mit jedem Zyklus [72].

Degradationsmechanismen der alkalischen Zelle

Die Degradation der Zelle bezeichnet Mechanismen, die während der Elektrolyse die Leistung irreversibel reduziert, so dass auch bei nach Abschaltung der Zelle diese Zellalterung vorhanden bleibt.

Die Anodenelektrode kann ihre Oberflächenstruktur verändern, indem sie bei unterschiedlichen Potentialen oxidiert. Hall et al. zeigten, dass mit zunehmendem anodischen Potential der Ni^{2+} -Oxidgehalt zunahm, während der Nickelgehalt abnahm [73]. In einer früheren Studie wurde gezeigt, dass die Dicke der Ni^{2+} -Oxidschicht ebenfalls mit der Polarisationszeit zunimmt [74]. Bei einem Potential von 1,5 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode bildet sich β -NiOOH an der Oberfläche durch die Oxidation von α - und β -Ni(OH)₂. Die Dicke der darunterliegenden NiO_x -Schicht nimmt mit zunehmendem Potential zu. Durch Umkehrung des Potentials reduzieren sich die Oxide Ni^{2+} und Ni^{3+} wieder zu Ni [73]. Alsabet et al. zeigten jedoch auch, dass das β -Ni(OH)₂ irreversibel gebildet wird und nicht wieder zu Ni(0) reduziert werden kann [74]–[76].

Ein weiterer Degradationsmechanismus ist der Verlust des aktiven Katalysators. Dabei spielt die Adhäsionskraft zwischen dem Katalysatorpartikel und dem Substrat eine Rolle. Die Partikel können mit Bindemitteln gehalten werden, wodurch verhindert wird, dass der Katalysator mechanisch entfernt wird, was ansonsten sukzessiv zur Senkung der aktiven Oberfläche führen würde [44]. Durch energieintensivere Methoden wie das Plasmasprühen können Katalysatoren ohne Bindemittel direkt auf das Substrat aufgebracht werden. Kjartansdóttir zeigte mit einem alkalischen Stack aus 17 Einzelzellen, dass Aluminium-Nickel-Elektroden, die über atmosphärisches Plasmasprühen ohne Bindemittel produziert wurden, in einem 9000 h Langzeittest keine signifikanten Degradationserscheinungen aufzeigten [44].

Bei bimetalischen Katalysatoren kann ein weiterer Degradationsmechanismus beobachtet werden, der in der Literatur sehr kontrovers betrachtet wird. Divisek et al. beobachteten bei einem 15700 h Test mit Zink basierten Raney-Nickel-Elektroden, dass während der Elektrolyse der Zinkanteil auf der Kathode sukzessive abnimmt [23]. Dieser Effekt ist ebenfalls bei einem diskontinuierlichen Betriebsszenario verstärkt aufgetreten, bei dem der Elektrolyseur täglich für 14 Stunden abgeschaltet wurde. Es zeigte sich eine Erhöhung des Wasserstoffentwicklungsreaktion-Überpotentials. Im kontinuierlichen Betrieb wurde keine signifikante Erhöhung des Überpotentials beobachtet. In einer anderen Studie zeigten Divisek et al., dass bei der Auslaugung von Aluminium basierten Raney-Nickel-Elektroden ab einem Anteil unterhalb von 0,4 wt % Aluminium einen starken Anstieg des Wasserstoffentwicklungsreaktion-Überpotentials aufzeigen. Bei höheren Aluminiumanteilen ist dieser Anstieg sehr gering. Diese wurde auf einer Zerstörung der Elektrode zurückgeführt [77]. Tanaka et al. zeigten, dass der Anteil des restlichen Aluminiums einen Einfluss auf die Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität hat. Unterschreitet es einen gewissen Anteil steigt das Wasserstoffentwicklungsreaktion-Überpotential wieder [50]. Dieses Ergebnis zeigte, dass das Raney-Nickel die hohe Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität nicht ausschließlich über eine hohe elektrochemisch-aktive Oberfläche erhält, sondern das Aluminium über andere Mechanismen die Struktur der Elektrode beeinflusst. Im Kontrast dazu haben Gannon et al. bei auf Zink basierenden Raney-Nickel-Elektroden ein Auslaugen des Zinks - jedoch mit einer Reduzierung des Wasserstoffentwicklungsreaktion-Überpotentials - beobachtet. Dies wurde über eine höhere elektrochemisch-aktive Oberfläche erklärt [78].

3. Experimentelle Durchführung und Messmethodik

In diesem Kapitel wird die experimentelle Vorgehensweise dieser Arbeit vorgestellt. Eine Methodik für die Aufstellung eines Messprotokolls und damit eines Benchmarks für alkalische Einzelzellversuche wird eingeführt. Außerdem werden die Fabrikation und die physikalischen und elektrochemischen Charakterisierungsmethoden der Katalysatorpulveranalyse über die rotierende Scheibenelektrode, wie auch der mit katalysatorbeschichteten Diaphragmen erklärt.

3.1 Konzeption des alkalischen Einzelzellprüfstands

Die elektrochemische Charakterisierung wurde an einem intern aufgebauten Prüfstand, der für alkalische Bedingungen geeignet ist, durchgeführt. Abbildung 12 stellt eine Skizze des Prüfstandaufbaus dar. Hierbei handelt es sich um einen Prüfstand, in dem zwei Einzelzellen simultan elektrochemisch charakterisiert werden können. Der alkalische Einzelzellprüfstand wurde mit zwei Edelstahlbehältern ausgestattet, die jeweils mit Kalilauge gefüllt wurden, und als Reservoir für Anolyt und Katholyt dienen. Damit die Behälter nicht korrodieren, wurde PE als Innenummantelung verwendet. Die beiden Behälter wurden mit einem PTFE-Schlauch verbunden, um der Konzentrationsänderung der Hydroxid-Ionen, die durch die Elektrolyse entsteht, entgegenzuwirken. Um das elektrochemisch verbrauchte Wasser zu kompensieren, wurde ein PTFE-Schlauch an der Elektrolytbrücke zwischen den Behältern angebracht. Dieser zeigt den Füllstand der Kalilauge in den Behältern an und wurde mit einem Füllstandsensor (TURCK GmbH & Co. KG) ausgestattet (a). Dieser Füllstandsensor wurde elektronisch mit einem Magnetventil verbunden und öffnet dieses, wenn durch Wasserverbrauch eine Senkung des Füllstandes stattfindet. Aus einem Wasserreservoir fließt in diesem Fall Wasser in den Katholytbehälter (b). Als Konzentration für den Elektrolyten wurde Kalilauge mit 32,5 Gew. % gewählt, da diese bei einer Betriebstemperatur von 80 °C die höchste elektrolytische Leitfähigkeit besitzt [55]. Für die Herstellung der Kalilauge wurden Kaliumhydroxid-Pellets (EMSURE Merck Millipore) verwendet. Die Konzentration wurde dabei mit einem Dichtemeter untersucht und mit Literaturwerten verglichen [31]. Alle Messungen wurden standardmäßig bei dieser Elektrolytkonzentration und Temperatur untersucht. Die Kalilauge wurde anhand von Membranpumpen (KNF Simdos 10) von den Behältern zu den Einzelzellen durch zusätzlich mit Schlauchisolierungen ummantelte PTFE-Schläuche befördert (c). Dabei wurde eine Förderungsrate von $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ für alle Experimente verwendet. Für die Generierung von Polarisationskurven wurden die Zellen an einen Multikanal-Potentiostaten (Biologic BCS-815) angeschlossen.

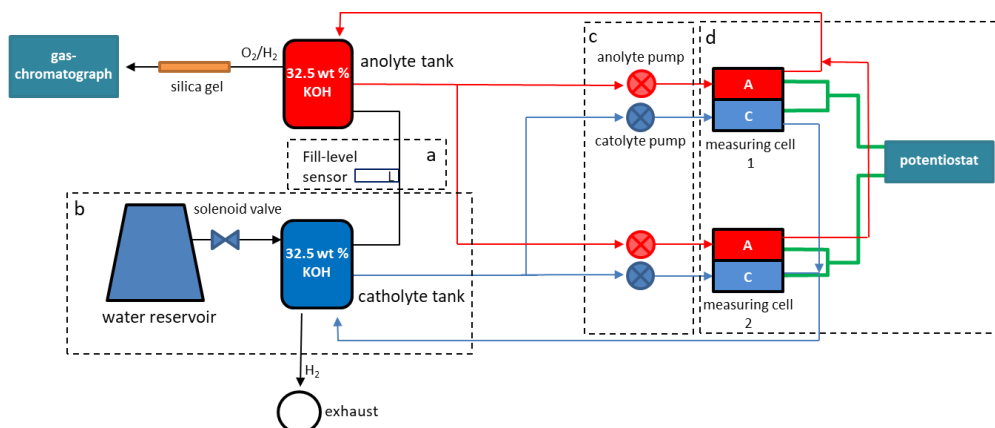


Abbildung 12: Flussdiagramm des alkalischen Einzelzellprüfstandes. a) Automatisierte Wasserzufuhr, b) Elektrolytbrücke zwischen Katholyt- und Anolytbehälter mit Füllhöhsensor, c) Elektrolytmembranpumpe und d) alkalische Einzelzellen angeschlossen an einem Multikanal-Potentiostaten.

3.2 Konzeption des Zellaufbaus

Die in dieser Arbeit untersuchten Elektroden wurden in einem am IEK-14 konzipierten Zelldesign eingebaut und im Einzelzellprüfstand, welcher im Unterkapitel 3.1 beschrieben wurde, elektrochemisch charakterisiert. Abbildung 13 zeigt dabei eine Skizze der Zelle. Um die hergestellten Elektroden zu vergleichen, wurde eine Benchmark-Zelle eingeführt, der als Kennlinie für alle weiteren Charakterisierungen verwendet wurde. Für die Benchmark-Zelle wurde das in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse häufig verwendete Zirfon® (Zirfon Perl UTP 500 AGFA) mit einer Dicke von 500 μm als Separator verwendet. Auf diesen wurde auf der Kathodenseite ein Nickelschaum der Firma Recemat BV (300 μm Dicke, 500 g cm^{-2} als Katalysator aufgebracht. Auf der Anodenseite wurde der Nickelschaum zuvor in einem Muffelofen für 24 h bei 600 $^{\circ}\text{C}$ unter Luftzufuhr gesintert und auf das Strömungsprofil der Anoden-Monopolarplatte punktgeschweißt. Dieser Nickelschaum wurde anschließend für alle Messungen verwendet und wird in der restlichen Arbeit als vorgeheizter Nickelschaum bezeichnet. Da ausschließlich Kathoden-Elektroden untersucht wurden, sollte der Anoden-Nickelschaum durch die Sinterung so weit oxidiert werden, dass große Veränderungen der Elektrodenoberfläche, wie das irreversible elektrochemische Oxidieren bei höheren Potentialen, minimiert werden. Um das Zirfon® wurde eine 450 μm und um den Nickelschaum für die Anoden- und Kathodenseite eine 250 μm dicke PTFE-Dichtung platziert, um das Heraustreten der Kalilauge zu verhindern. Durch die im Vergleich zur zu dichtenden Zellkomponente dünnere Dichtung wurde eine erhöhte Kontaktierung zwischen

Monopolarplatte und Nickelschaum garantiert. Es wurde eine Nickel- Monopolarplatte mit einem Mäander-Strömungsprofil und einer aktiven Fläche von 5cm² verwendet.

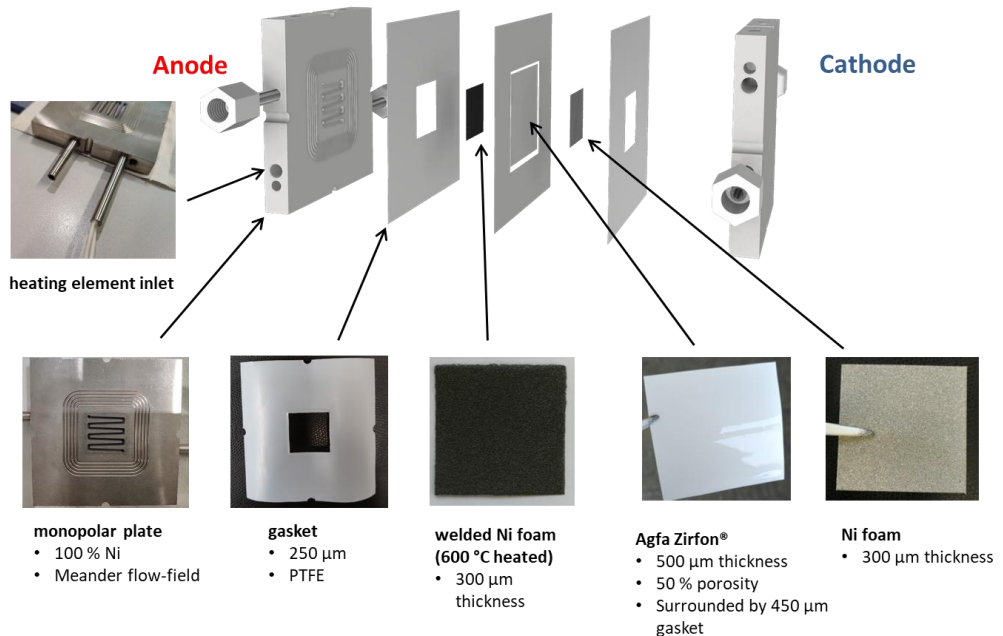


Abbildung 13: Skizze des intern konzipierten Zelldesigns.

3.3 Fabrikation der katalysatorbeschichteten Diaphragmen

In diesem Unterkapitel wird die Herstellung des neu konzipierten Elektrodensystem präsentiert. Im Abschnitt 3.3.1 wird dabei die Pastenzusammensetzung und die Fabrikation des Elektrodensystems erklärt. Der Abschnitt 3.3.2 beschreibt anschließend die Auslaugung des Aluminiums aus dem Elektrodensystem.

3.3.1 Elektrodenfabrikation der katalysatorbeschichteten Diaphragmen über die Rakelbeschichtung

Für die Herstellung kostengünstiger Elektroden für die klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse wurde das Zirfon® mithilfe der Rakelmethode direkt mit dem Katalysatormaterial beschichtet. Abbildung 14 zeigt eine Skizze der Elektrodenherstellung. Das mit dem katalysatorbeschichteten Diaphragma wurde durch das Mischen von Raney-Nickel (Alfa Aesar) als Katalysator und einer Nafion-Lösung als Bindemittel (Ion Power) mit

unterschiedlichen Verhältnissen von Katalysator zu Nafion hergestellt. Für diese Arbeit wurden Verhältnisse von 15:1 und 42:1 (Feststoffanteile) gewählt. Nach der Zusammenführung des Katalysators und der Nafion-Lösung wurde die Katalysatorpaste 5 Minuten lang mit einer Ultraschallsonotrode beschallt. Das Diaphragma wurde mit einer Polyvinylchlorid-Folie (PVC) maskiert, die auf das Beschichtungsmaß (5 cm^2) vorgeschnitten wurde. Die Foliendicke definiert dabei die Nassschichtdicke der Elektrode. Für diese Arbeit wurden Nassschichtdicken von 80, 168 und $268\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Das Diaphragma wurde auf einem Klingenbeschichtungsgerät (Erichsen) fixiert und die Katalysatorpaste mit einem Rakelmesser über das Diaphragma gefahren. In diesem Aufbau war es möglich, sieben katalysatorbeschichtete Diaphragmen in einer Charge herzustellen. Es wurde eine Messergeschwindigkeit von 5 mm s^{-1} gewählt. Bevor die PVC-Maske entfernt wurde, wurde die Katalysatorpaste bei Umgebungsbedingungen getrocknet. Nach dem Entfernen der Maske wurde das katalysatorbeschichtete Diaphragma erneut in einem Ofen bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Luftbedingungen 3 h lang getrocknet, um alle verbleibenden Lösungsmittelrückstände zu entfernen. Dieses Verfahren wurde nur auf einer Seite des Diaphragmas angewandt. Nach der Trocknungsprozedur wurden die Elektroden einzeln mit einer Kniehebestanze in der vordefinierten Elektrodengeometrie ausgestanzt. Dabei wurde die Maße des Diaphragmas ($4,2 \times 4,2\text{ cm}$) größer als das Beschichtungsmaß gehalten, um in der Einzelzellmessung zu verhindern, dass das Katalysatormaterial an den Rändern des Diaphragmas auf die Anodenseite diffundiert. Die Katalysatorbeladung wurde nach der Ausstanzung gravimetrisch bestimmt.

3.3.2 Auslaugungsprozess der katalysatorbeschichteten Diaphragmen

Um das Aluminium aus der Beschichtung zu lösen, wurden die katalysatorbeschichteten Diaphragmen in einer 32 Gew.-% Kalilauge bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h in einem Glasreaktor unter Rückflussskühlung eingetaucht. Zur Auslaugungslösung wurde ebenfalls eine 100 g L^{-1} Natriumtartrat-Dihydrat-Lösung hinzugegeben, um das ausgelaugte Aluminiumhydroxid zu komplexieren, wie in Reaktionsgleichung 20 beschrieben. Dabei wird eine Ausfällung des Aluminiumhydroxids auf dem zurückgebliebenen Nickelkatalysator verhindert, die mit dem Aluminat im Gleichgewicht steht (siehe 21). Es wurde in vorherigen Arbeiten mit Raney-Nickel beobachtet, dass durch die chemische Komplexierung der Aluminiumanteil im Raney-Nickel nach dem Auslaugungsprozess geringer ausfällt [44]. Dies würde nach den Arbeiten von Tanaka et al. zu einer Senkung des Wasserstoffentwicklungsreaktion-Überpotentials führen, da ein größerer Teil des Aluminiums ausgelaugt ist und zu einer höheren elektrochemisch aktiven Oberfläche führen würde [26].

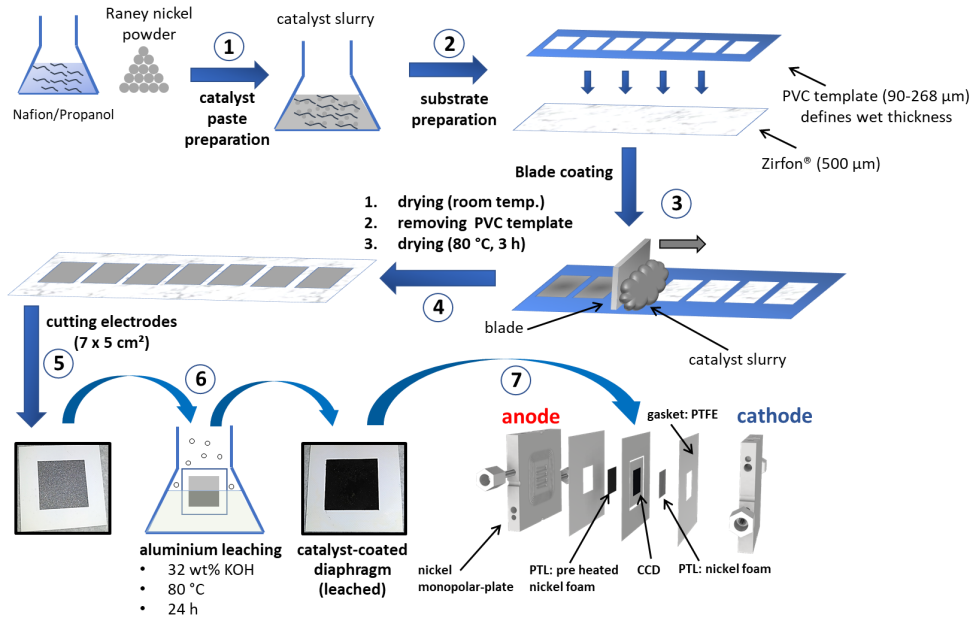
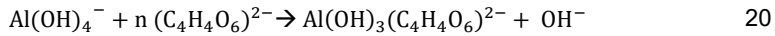


Abbildung 14: Skizze der katalysatorbeschichteten Diaphragma-Fabrikation. 1: Herstellung der Katalysatorpaste. 2: Rakelbeschichtung der Katalysatorpaste auf dem Diaphragma (Zirfon®). 3: Rakelbeschichtung des Zirfons®. 4: Trocknen des katalysatorbeschichteten Diaphragma unter Umgebungsbedingungen. Entfernung der PVC-Schablone. Anschließendes Trocknen des katalysatorbeschichteten Diaphragmas bei 80 °C in einem Ofen unter Luftbedingungen. 5: Ausstanzung der Elektrodenreihe in 7 Einzelelektroden. 6: Auslaugen des Aluminiums in 32 Gew.-% Kalilauge und Natriumtartrat bei 80 °C für 24 h. 7: Einbringen in eine alkalische Einzelzelle zur elektrochemischen Charakterisierung auf der Kathodenseite.

3.4 Elektrochemische Charakterisierung beschichteter Elektroden im Einzelzellbetrieb

In diesem Unterkapitel werden die einzelnen Schritte des Messprotokolls für die elektrochemische Charakterisierung des Benchmarks und der katalysatorbeschichteten Diaphragmen in jeweils einzelnen Paragraphen vorgestellt. Dabei wird das Messprotokoll der elektrochemischen Leistungscharakterisierung in Abschnitt 3.4.1 diskutiert und das Messprotokoll der Langzeittests in Abschnitt 3.4.2 erläutert.

3.4.1 Messprotokoll für die elektrochemische Leistungscharakterisierung

Die Untersuchung von Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren zielt darauf ab, die hohe Energiebarriere der einzelnen Reaktionsschritte zu senken und so eine höhere Wasserstoffproduktionsrate zu ermöglichen [79]. Eine oft verwendete und kostengünstige Methode, Elektrokatalysatoren zu testen, sind Halbzellen-Messungen auf Basis einer Konfiguration mit drei Elektroden mittels rotierender Scheibenelektroden. Viele Elektrokatalysatoren sind bereits mit einer solchen Methode bei relativ niedrigen Elektrolytkonzentrationen (1 mol L^{-1}) und bei Raumtemperatur untersucht worden, um einen ersten und schnellen Einblick in ihre Leistungsfähigkeit zu erhalten [27], [28], [30], [38], [80]–[83]. In realen Elektrolyse-Stacks können jedoch andere Parameter einen entscheidenden Einfluss auf die Leistung und der Verwendbarkeit des Katalysators ausüben. Ein Beispiel wäre ein höherer Gasübergang, der durch Partialdruckdifferenzen zwischen Anode und Kathode verursacht wird [54]. Kontaktdrücke auf Zellkomponenten können den Massentransport und den ohmschen Widerstand [84] beeinflussen und dadurch auch die Grenzflächenwechselwirkung zwischen den beschichteten Elektroden und anderen Zellkomponenten verändern [85]. In diesem Sinne ist es keineswegs garantiert, dass ein Elektrokatalysator, der in einem Halbzellentest eine überlegene Aktivität aufweist, diese auch in einer Einzelzelle aufzeigt. Für Brennstoffzellenanwendungen diskutierten Ehelebe et al. die vielfältigen Herausforderungen, die bei Vorhersagen der Leistung eines Einzelzellenkatalysators mittels rotierender Scheibenelektroden entstehen können [86]. Aus diesem Grund sollten Elektrokatalysatoren idealerweise in Einzelzellen getestet werden, die an realen Stack-Bedingungen operieren. In der PEM-Wasserelektrolyse zeigten Bender et al. [61], dass in verschiedenen Publikationen eine Spannungsdifferenz von bis zu 600 mV bei 1 A cm^{-2} besteht, trotz Verwendung der gleichen Membran und der gleichen Katalysatoren. Bei der alkalischen Wasserelektrolyse konnten sich solche Materialien bisher nicht als Stand der Technik etablieren, was die Wichtigkeit eines Standardmessprotokolls weiter unterstreicht. Um neu entwickelte Elektrokatalysatoren zuverlässig vergleichen zu können, ist es unerlässlich, solche Einzelzellen für die alkalische Elektrolyse zu standardisieren.

Um die entwickelten Elektroden unter denselben Bedingungen elektrochemisch zu charakterisieren, wurde ein Standardmessprotokoll entwickelt und anhand dessen wurden verschiedene Parameter untersucht. Abbildung 15 zeigt den zeitlichen Ablauf des Messprotokolls, das in dieser Arbeit für die Benchmark-Zelle angewendet wurde. In den folgenden Paragraphen werden die einzelnen Abschnitte des Messprotokolls genauer erläutert.

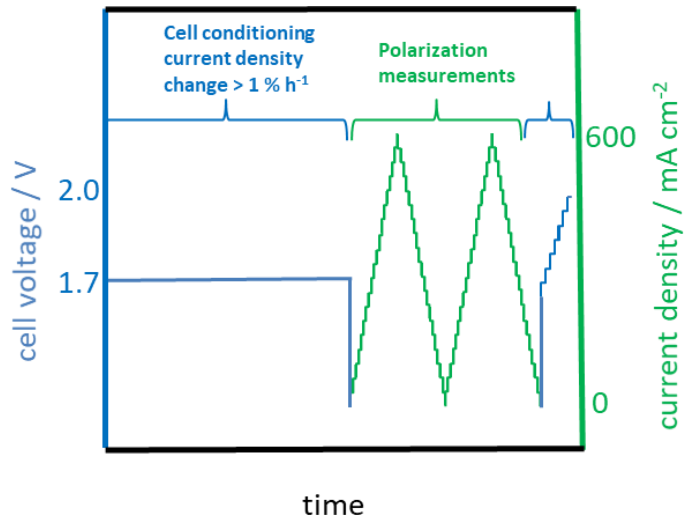


Abbildung 15: Vollständiges Messprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung der alkalischen Benchmark-Zelle. Blaue Kurven beschreiben potential- und grüne galvanostatisch kontrollierte Messungen.

Definition der Messbedingungen für eine Kennlinie

Es wurden mehrere Messungen an der Benchmark-Zelle unter denselben Bedingungen durchgeführt. Die daraus erhaltene Polarisationskurve mit der dazugehörigen Standardabweichung wurde als Kennlinie für alle anderen hergestellten Elektroden verwendet. Für die Kennlinie wurden 32 Zellemblierungen der Benchmark-Zelle durchgeführt. Diese wurden auf zwei Prüfständen, die denselben Aufbau haben, der im Unterkapitel 3.1 beschrieben wurde, aufgenommen. Dabei wurde der Nickelschaum auf der Kathodenseite für jede Zellemblierung ausgetauscht und der vorgeheizte Nickelschaum auf der Anodenseite beibehalten. Es wurde bei einer Temperatur von 80 °C, einer Kalilaugen-Konzentration von 32 Gew. % und einer Elektrolytflussrate von 20 ml cm⁻² min⁻¹ gemessen.

Elektrochemische Zellkonditionierung

In einem ersten Schritt wurde eine konstante Spannung von 1,7 V angelegt. Diese Spannung wurde so lange gehalten, bis die Änderungsrate der Stromdichte nicht größer als 1 % pro Stunde war. In einem zweiten Messprotokoll wurde die Kennlinie mit einer Konditionierungszeit von 5 h aufgenommen, um den Einfluss einer verkürzten Konditionierung auf die Leistung und die Reproduzierbarkeit der Benchmark-Zelle zu untersuchen. Die Reproduzierbarkeit der

Kennlinie ist ein wesentlicher Gesichtspunkt im Zusammenhang mit der Minimierung der möglichen Auswirkungen des gesamten Prüfstandssystems und der Zellanordnung auf die Leistungsabweichung von Zelle zu Zelle. Dadurch wird sichergestellt, dass die beobachtete Leistungsabweichung bei der Bewertung anderer Elektroden explizit auf Schwankungen des verwendeten Katalysatormaterials zurückgeführt werden kann. Andernfalls wären die Ergebnisse den Schwankungen zum Beispiel einer instabilen Temperaturregelung, Änderungen der Elektrolytkonzentration während der Messungen, Materialabweichungen der verwendeten Komponenten in der Zelle oder der Zelldichtigkeit ausgesetzt.

Polarisationskurve

Nach dem Konditionierungsschritt wurden Polarisationskurven galvanostatisch für aufsteigende und absteigende Stromdichten aufgenommen. Diese Vorgehensweise wurde zweimal durchgeführt und die Ergebnisse anschließend gemittelt. Dabei wurde für die Benchmark-Zelle im Stromdichtebereich zwischen 1 und 600 mA cm⁻² und für die katalysatorbeschichteten Diaphragmen im Stromdichtebereich zwischen 1 und 1000 mA cm⁻² gemessen. Es wurde bei jeder gemessenen Stromdichte der Strom für 5 min gehalten und anschließend die Zellspannung aufgezeichnet. Das Anhalten des Stromes dient dazu, der gemessenen Zelle eine kurze Konditionierungszeit für jeden Messschritt zu gewährleisten.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Nach den Aufnahmen der Polarisationskurven wurden potentiostatisch kontrollierte Impedanzspektren aufgenommen. Da das Biologics BCS 815 in diesem Messaufbau nicht zufriedenstellende Impedanzspektren lieferte, wurde nach der Aufnahme der Polarisationskurven das Biologics BCS 815 abgeklemmt und für die Impedanzmessungen ein Zahner PP 241 angeschlossen. Der Wechsel dauerte dabei weniger als eine Minute. Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich von 100 k - 50 Hz, in einem Potentialbereich von 1,4 - 2,0 V und einer Amplitude von 20 mV aufgenommen. Die Impedanzmessungen wurden für die Benchmark-Zelle und für jede untersuchte katalysatorbeschichtete Diaphragma-Rezeptur jeweils für drei verschiedene Zellassemblierungen durchgeführt. Die ohmschen Verluste wurden für jeden Potentialschritt durch Anpassung der Nyquist-Graphen anhand eines Modells mit einem Vorwiderstand und zwei konstanten Phasenelementen bestimmt, die in vorherigen Studien für Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren als Modell verwendet worden sind [87]. Dabei wird der Vorwiderstand als ohmscher Widerstand angenommen.

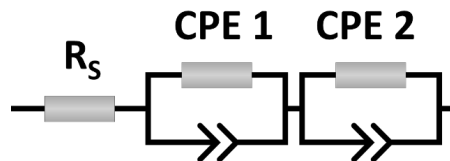


Abbildung 16: Ersatzschaltbild für die Bestimmung der ohmschen Widerstände. R_s beschreibt den Vorwiderstand und CPE 1 und 2 die konstanten Phasenelemente 1 und 2.

3.4.2 Langzeittest

Um die Langzeitstabilität der katalysatorbeschichteten Diaphragmen bei höheren Zellspannungen zu untersuchen, wurden Langzeitmessungen durchgeführt. Abbildung 17 zeigt den zeitlichen Ablauf des Messprotokolls der Langzeitmessungen. Vor dem Start jeder Langzeitmessung wurde das Standardprotokoll, das in Abbildung 15 präsentiert wurde, durchgeführt. So wurden die Leistung des Elektrodensystems und der ohmsche Widerstand vor dem Langzeittest bestimmt. Anschließend wurde die Zellspannung für 1000 h bei 2 V gehalten, um die Degradation des Elektrodensystems bei einer kontinuierlichen elektrischen Belastung zu untersuchen. Dieses Messprotokoll simuliert den Betrieb eines Elektrolyseurs, der unter kontrollierter und konstanter Energiezufuhr an einem konventionellen Kraftwerk angeschlossen ist. Nach dem Langzeittest wurden die Polarisationskurven und Impedanzspektren erneut aufgenommen, wie sie auch zu Beginn des Langzeittests durchgeführt wurden, um die Leistung und den ohmschen Widerstand am Ende des Tests zu bestimmen. Für den Vergleich der Degradationsrate wurde die Benchmark-Zelle ebenfalls für 1000 h bei 2 V getestet.

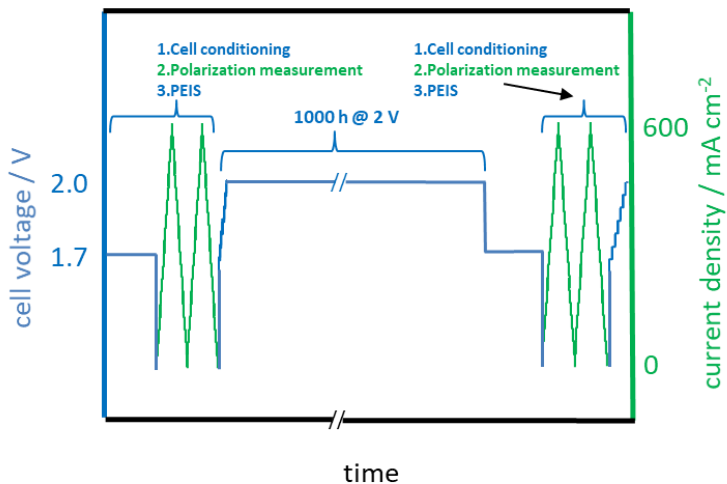


Abbildung 17: Messprotokoll für die Langzeitmessung. Blaue Kurven stellen potentiostatisch kontrollierte und grüne galvanostatisch kontrollierte Messungen dar.

3.5 Katalysatorpulvercharakterisierung mit rotierender Scheibenelektrode

Vor der Beschichtung des Diaphragmas wurden verschiedene Elektrokatalysatoren auf ihre elektrochemische Aktivität hin untersucht, um anschließend den besten Katalysator für die katalysatorbeschichteten Diaphragmen zu verwenden. Wie im Literaturteil schon beschrieben (Abschnitt 2.3.2), sind nickelbasierte Katalysatoren die gebräuchlichsten. Es wurden dabei drei verschiedene Katalysatorpulver mittels einer rotierenden Scheibenelektrode untersucht. In Tabelle 1 sind die verwendeten Katalysatorpulver mit Partikelgröße und Preis pro kg Pulver angegeben.

Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Katalysatorpulver.

Material	Hersteller	Partikelgröße [μm]	Preis pro kg Pulver [€ / kg]*
Ni:Al (Raney-Nickel)	Alfa Aesar	23	326 [88]
NiMo 84:16	Goodfellow	45	1702[89]
NiMo 80:20	Goodfellow	150	1024[89]

* Die Preise basieren auf Listenpreise der Hersteller. Für den besseren Vergleich wurden die Listenpreise der einzelnen Katalysatorpulver für 500 g verwendet und auf 1 kg umgerechnet.

Die -Messungen wurden am Fraunhofer IMWS durchgeführt. Zur elektrochemischen Charakterisierung wurde eine Dispersion des Katalysators auf die Graphitscheibe der Scheibenelektrode aufgebracht. Dabei wurden für die jeweiligen Katalysatoren 5 mg Katalysatorpulver, 400 µl destilliertes Wasser, 80 µl IPA und 20 µl 10 Gew. % Nafion-Lösung vermischt und auf der Graphitscheibe getrocknet. Anschließend wurde die Scheibenelektrode mit dem Katalysator als Arbeitselektrode in einen PTFE-Behälter, der mit 1 M Kalilauge gefüllt war, eingetaucht. Die Kalilauge wurde mit Stickstoff gespült. Dies verhindert die Gaslösung von Sauerstoff und Wasserstoff während der Elektrolyse, die zu einer explosiven Mischung führen könnte. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die elektrochemische Charakterisierung wurde eine lineare Sweep-Voltammetrie zwischen 0,1 und -0,5 V mit einer Scanrate von 5 mV s⁻¹, potentiostatisch kontrollierte Impedanzspektren für -0,1, -0,2 und -0,3 V und ein Langzeittest von 6 h bei 10 mA cm⁻² aufgenommen. Als Referenzelektrode wurde die Wasserstoffelektrode und als Gegenelektrode ein Platindraht verwendet. Alle Versuche wurden bei einer Rotationsrate von 900 rpm aufgenommen.

3.6 Physikalische Charakterisierung

In diesem Unterkapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten physikalischen Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Charakterisierung der Proben über Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden an einem Gemini Ultra Plus Scanning Electron Microscope der Firma Zeiss durchgeführt. Für die Querschnittsaufnahmen wurden die Proben zuvor in Epoxidharz (Epofix, Struers) eingebettet, poliert und mit Gold besputtert. Die Elektronen wurden mit einer Energie von 20 kV auf die Proben eingestrahlt und der Arbeitsabstand bei 8,5 mm gehalten. Die Elementanalysen mit der Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde mit einem Ultim Max 100 EDX-Detektor der Firma Oxford Instruments aufgenommen.

3.6.2 Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Die Charakterisierung der Proben mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy*) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurden mit einem FEI Titan 80-200 Elektronenmikroskop (Thermo Fisher Scientific) mit Sondenkorrektor (CEOS GmbH) und HAADF-Detektor [90] durchgeführt. Um "Z-Kontrast"-Bedingungen zu erreichen, wurde ein Sondenhalbwinkel von 27 mrad verwendet, wobei der Detektor einen inneren Sammelwinkel von 75 mrad hatte.

3.6.3 Röntgenstrukturanalyse

Röntgendiffraktogramme wurden für Katalysatorpulver und Beschichtungen mit einem D8 DISCOVER (Bruker Corporation) aufgenommen. Mittels einer monochromatischen Röntgenquelle wurde Cu-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm als Messstrahlung genutzt. Die Messungen wurden bei 45 kV und 45 mA mit einer Auflösung von 0,02° durchgeführt.

3.6.4 Kontaktwiderstand einzelner Zellkomponenten

Die Zellspannung in einer Polarisationskurve ist die Summe aus der Nernstspannung und aller Überspannungen, die durch verschiedene Prozesse während der Elektrolyse gebildet werden. Diese bestehen aus ohmschen Verlusten, der kinetischen Hemmungen der Wasserstoffentwicklungsreaktion- und Sauerstoffentwicklungsreaktion-Reaktionen und der Massenstromsperrhemmung. In diesem Abschnitt werden die einzelnen Beiträge, die zu den ohmschen Verlusten führen, erläutert. Abbildung 18a zeigt eine Übersicht der einzelnen Beiträge zur Überspannung in einer Polarisationskurve der Benchmark-Zelle. In dieser Kurve wurde der Massentransportwiderstand ausgeschlossen, da dieser im geringen Stromdichtebereich von 300 mA cm⁻² in der Benchmark-Zelle keinen signifikanten Beitrag zur Überspannung liefert. Der durch Impedanzmessungen bestimmte Hochfrequenzwiderstand stellt die Summe der ohmschen Widerstände aus elektrolytischem Widerstand der Kalilauge und des Separators, Kontaktwiderständen der Grenzflächen der einzelnen Zellkomponente und den ohmschen Widerständen der einzelnen Zellkomponenten dar. Kontaktwiderstände werden dort beobachtet, wo zwei Komponentenoberflächen in direktem Kontakt stehen. Abbildung 18b zeigt eine Querschnittsansicht der Benchmark-Zelle. Die Zahlen in rot beschreiben dabei die einzelnen Komponenten, die einen Kontaktwiderstand oder ohmschen Widerstand aufweisen.

1. Kontaktwiderstand zwischen kathodischer Monopolarplatte und Nickelschaum
2. Ohmscher Widerstand des Nickelschaums
3. Ohmscher Widerstand des vorgeheizten Nickelschaums
4. Kontaktwiderstand zwischen kathodischer Monopolarplatte und Nickelschaum

Die Kontaktwiderstände zwischen den Grenzflächen der einzelnen Zellkomponenten wurden an einer selbstkonzipierten Messapparatur gemessen. Abbildung 18c zeigt eine Skizze der Messapparatur, die für die Messung der Kontaktwiderstände verwendet wurde. Dabei wurden jeweils zwei Zellkomponenten zwischen zwei Goldplatten gelegt und verspannt. Mit Hilfe eines Netzteils wurde ein Strom von 10 A durch die Goldplatten geleitet und die auftretende elektrische Spannung an einem Multimeter abgelesen. Durch eine handbetriebene Hydraulikpumpe wurden anschließend definierte Anpressdrücke auf beide Zellkomponenten ausgeübt. Es wurden dabei die Druckmesspunkte 1, 2, 3, 4 und 4,5 MPa gemessen. Mit Hilfe des ohmschen Gesetzes wurde der jeweils vorliegende elektrische Kontaktwiderstand aus dem angelegten Strom und der gemessenen Spannung berechnet.

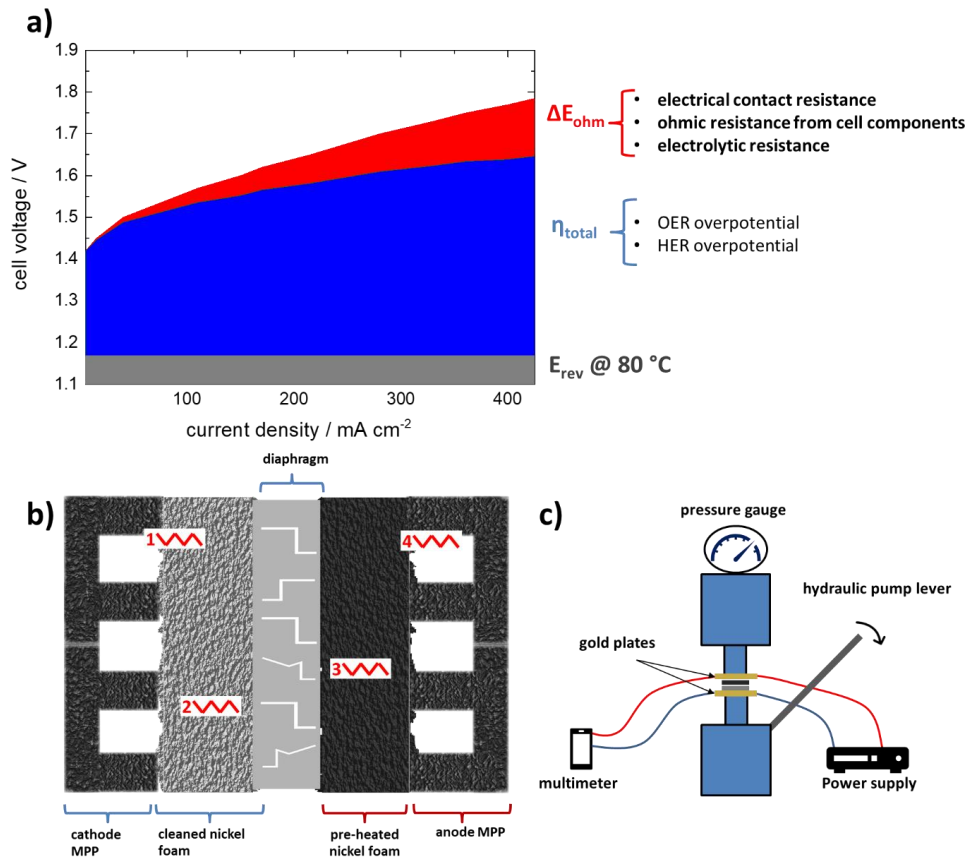


Abbildung 18: a) Polarisationskurve der Benchmark-Zelle mit farblicher Kennzeichnung der einzelnen Beiträge der Überspannung. Rot wird dabei als ohmsche Überspannung, blau als katalytische Überspannung und grau als die Nernstspannung bei 80 °C dargestellt. b) Eine Skizze des Benchmark-Zellen-Querschnitts mit Bezeichnungen unterschiedlicher Kontaktwiderstände und ohmscher Widerstände. Die nummerierten Bezeichnungen werden im Abschnitt 3.6.4 erläutert. c) Skizze der Messapparatur zur Messung von Kontaktwiderständen.

3.6.5 Zellkontaktdruckmessung mit Druckmessfilmen

Zur Bestimmung des Kontaktdrucks in der Zelle im assemblierten Zustand wurden Druckmessfolien der Firma Fujifilm des Typs Prescale verwendet. Die Druckmessfolien bestehen jeweils aus zwei Einzelfolien. Die erste Folie besteht aus einem PET-Substrat, das mit einem Farbreservoir beschichtet ist. Das Reservoir platzt bei einem definierten Anpressdruck und setzt den Farbstoff frei. Die zweite Folie besteht ebenfalls aus einem PET-Substrat, das jedoch einen farbentwickelnden Film enthält. Werden beide Folien aufeinandergelegt und Druck ausgeübt, verfärbt sich die farbentwickelnde Folie rot. Je nach Stärke des ausgeübten Druckes steigt die Farbintensität (siehe Abbildung 19).

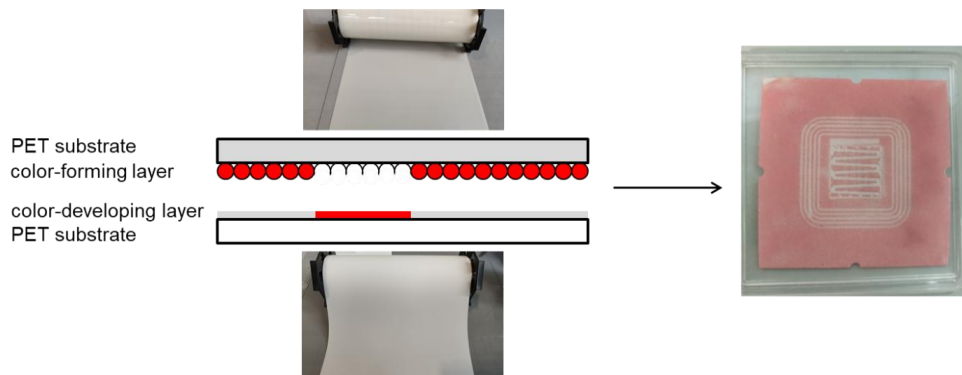


Abbildung 19: Links: Funktionsprinzip der Fujifilm Druckmessfolien (adaptiert nach [91]). Rechts: Foto der farbentwickelnden Folie nach einem Kontaktdrucktest in der Benchmark-Zelle.

Jeder Druckmessfolientyp kann nur ein bestimmtes Druckspektrum detektieren. Daher werden bei Messungen mehrere, verschiedene Folientypen, die jeweils einen anderen Druckbereich abdecken, aufeinander gestapelt. In Tabelle 2 ist eine Übersicht über die verschiedenen Folientypen mit den entsprechenden Druckbereichen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, gegeben. Die gefärbten Folien wurden anschließend mithilfe eines Bildbearbeitungsprogramms zusammengefügt und die Rotschattierungen mit der Software FDP-8010e ausgewertet und den entsprechenden Druckbereichen zugeordnet.

Tabelle 2: Bezeichnung der Fujifilm Prescale Druckmessfolien.

Folientyp	Bezeichnung	Druckbereich [MPa]
Niederdruck	LW	2,5 - 10
Superniederdruck	LLW	0,5 – 2,5
Ultrasuperniederdruck	LLLW	0,2 – 0,6

In dieser Arbeit wurde der Kontaktdruck zwischen dem Strömungsprofil und dem Nickelschaum der Benchmark-Zelle untersucht. Dabei wurden zwischen beiden Komponenten auf der Anoden- und Kathodenseite, LW-, LLW- und LLLW-Druckmessfolien aufeinander gestapelt und die Messzelle bei verschiedenen Anzugsmomenten der Schrauben assembliert (siehe Abbildung 20). Es wurden dabei die Anzugsmomente 2, 2 + 4, 3 + 6, 4 + 8

und 5 + 10 Nm untersucht. Dabei bezeichnen die Werte x + y als das Drehmoment für das Anziehen (x) und Festziehen (y) der Schrauben. Die Druckmessfolien wurden auf die Größe der ganzen Monopolarplatte gestanzt, so dass auch der Kontaktdruck der PTFE-Dichtung untersucht werden konnte.

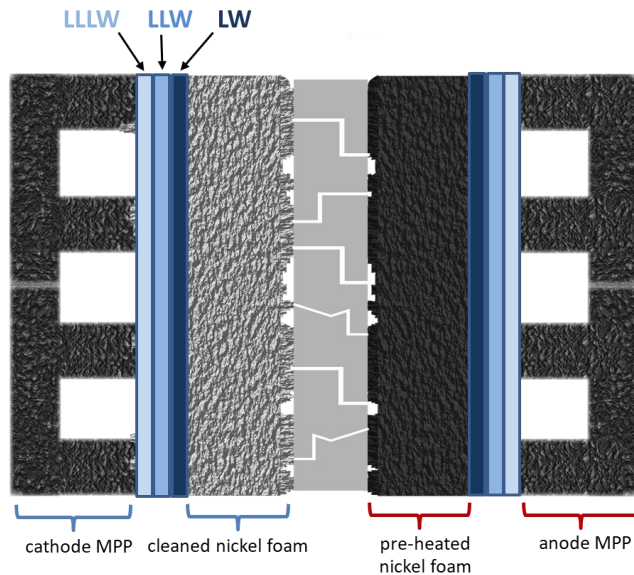


Abbildung 20: Explosionsskizze der Benchmark-Zelle mit Messdruckfolien zwischen der Monopolarplatte und dem Nickelschaum.

3.6.6 Untersuchung der Gasreinheit

Für die Untersuchung der Gasreinheit während des Elektrolysebetriebs wurde am Prüfstand, der in Abbildung 12 dargestellt ist, ein Gaschromatograph (Agilent Micro GC 490) an den analytischen Gasabscheider angebracht. Um das zu analysierende Gas zu trocknen, wurde zwischen dem Gaschromatographen und dem Behälter eine Silicagel-Säule eingebaut. Es wurden dabei die Anodenproduktgase für die Stromdichten 50, 100, 150, 200 und 250 mA cm⁻² untersucht. Um das Gas zu analysieren, wurde für eine gewisse Zeit der Strom konstant gehalten, bis das Totvolumen im Prüfstandsystem mit dem Gasgemisch bei der entsprechenden Stromdichte sicher geflutet wurde.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert. Dabei wird das Kapitel in drei Unterkapitel eingeteilt. Im Unterkapitel 4.1 wird ein Messprotokoll eingeführt, das mit Hilfe eines Benchmarks entwickelt und auf seine Eignung für den alkalischen Einzelzellbetrieb getestet wird. Im zweiten Unterkapitel 4.2 werden die Ergebnisse der Evaluation von potenziellen nickelbasierten Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren auf einer rotierenden Scheibenelektrode präsentiert und diskutiert. Dabei wird ein geeigneter Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator für die weitere Beschichtung von Elektrodensystemen ausgewählt. Der geeignetste Katalysator wird anschließend im dritten Unterkapitel 4.3 auf Zirfon® aufgebracht und unter den Gesichtspunkten elektrochemischer Leistung, Langzeitstabilität und Gasreinheit für verschiedene Elektrodenschichtparameter untersucht und diskutiert. Dabei wird das in Unterkapitel 4.1 entwickelte Messprotokoll auf die neuen Elektrodensysteme angewendet und mit der Benchmark-Zelle verglichen.

4.1 Erstellung eines Benchmarks für alkalische Einzelzellmessungen

In diesem Unterkapitel wird ein Leitfaden zum Standardisieren von Prüfständen für die klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse vorgestellt. Dabei werden verschiedene Zellkonditionierungsverfahren für einen alkalischen Einzelzellenaufbau mit Nickelschaum als Elektroden bewertet und diskutiert. Dabei werden auch das Passivierungsverhalten des Nickelschaums im Langzeitbetrieb und darüber hinaus der Grenzflächenwiderstand verschiedener Zellkomponenten untersucht. Darüber hinaus werden die Überspannungsbeiträge während der Elektrolyse und die Kontaktdruckverteilung von Zellkomponenten analysiert. Ein Vergleich zwischen dem Benchmark dieser Studie und einer Reihe von Einzelzellen, Stacks und Elektrolyseuren aus Literatur und Industrie wird ebenfalls vorgenommen und diskutiert.

4.1.1 Einfluss der Konditionierung auf die Zelleigenschaften

Abbildung 21a zeigt die Zellkonditionierungskurve bei einer Änderungsrate der Stromdichte von weniger als 1 % pro Stunde, Abbildung 21b die Zellkonditionierungskurve bei einer Konditionierungszeit von 5 h und Abbildung 21c eine Zellkonditionierungskurve bei einer Zellspannung von 1,7 V für die ersten zwei Minuten. Die Zellkonditionierung ist ein wichtiger Vorbereitungsschritt für eine angemessene Bewertung der Zelleistung, da in den ersten Stunden ein starker Leistungsabfall auftritt, wie in Abbildung 21 zu sehen ist. Es ist daher von

größter Wichtigkeit, dass vor der Durchführung von Leistungstests ein stabiler Zellzustand hergestellt wird.

In einem ersten Schritt wurde eine Änderungsrate der Stromdichte von weniger als 1 % pro Stunde als Zellkonditionierungsanforderung gewählt [61]. Dieses Verfahren wurde gewählt, weil es sich um eine zeitunabhängige Konditionierung handelt und dementsprechend Elektroden, die unterschiedlich auf die Konditionierung reagieren, elektrochemisch in gleicher Weise bewertet werden können. Um unter diese Änderungsrate zu gelangen, mussten die alkalischen Einzelzellen bis zu 28 h bei 1,7 V Zellspannung laufen, wie in Abbildung 21a dargestellt. Das eingefügte Diagramm in Abbildung 21a zeigt die Konditionierungskurve der Zelle mit einer Änderungsrate der Stromdichte von weniger als 1 % pro Stunde für die letzten vier Stunden. Die mittleren Deaktivierungsraten der einzelnen Stunden sind ebenfalls dargestellt. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Deaktivierungsrate nach 28 h auf $11 \mu\text{A cm}^{-2}$ abnahm. Es ist zudem auch zu beobachten, dass eine Oszillation der Stromdichte während der Konditionierung stattfindet. Diese hat eine Oszillationsgröße von $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, die alle 7 min stattfand. Dieses Verhalten wurde nicht bei allen Zellassemblierungen beobachtet und eine Erklärung konnte zum jetzigen Zeitpunkt nicht gefunden werden. Es wurde jedoch kein signifikanter Einfluss auf die Konditionierung der Zelle beobachtet.

Um den Einfluss einer kürzeren Zellkonditionierungszeit zu beobachten, wurde die Zelle für 5 h bei 1,7 V konditioniert, wie in Abbildung 21b dargestellt. Das eingefügte Diagramm in Abbildung 21b zeigt die letzten vier Stunden für die Zellkonditionierungskurve mit fünf Stunden Einfahrzeit. Beim Vergleich der Ergebnisse aus dem eingefügten Diagramm von Abbildung 4a wird deutlich, dass die Deaktivierungsrate mit $213 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ um ein 20-faches höher ist als die Deaktivierungsrate bei einer Änderungsrate der Stromdichte von weniger als 1 % pro Stunde. Diese Ergebnisse zeigen die Wichtigkeit einer ordnungsgemäßen Zellkonditionierung, weil kein stabiler Zustand für umfassende Charakterisierung nach einer Zellkonditionierungszeit von fünf Stunden erreicht wurde. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden für die restlichen Experimente die Konditionierungsmethode Stromdichteschwankung von weniger als 1 % pro Stunde verwendet.

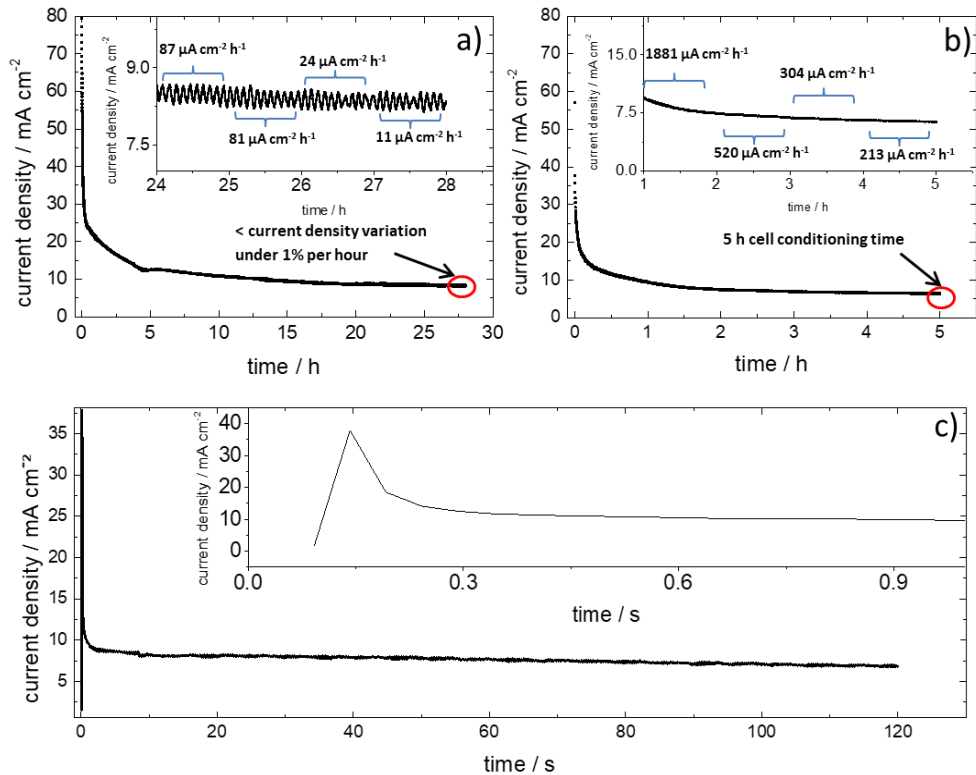


Abbildung 21: a) Beispiel einer Zellkonditionierungskurve mit einer Stromdichteschwankung unter 1 % pro Stunde bei einer Zellspannung von 1,7 V. Das eingefügte Diagramm stellt die letzten vier Konditionierungsstunden mit Deaktivierungsraten für jede Stunde dar. b) Beispiel einer Zellkonditionierungskurve mit 5 Stunden Konditionierungszeit bei einer Zellspannung von 1,7 V. Das eingefügte Diagramm stellt die letzten vier Konditionierungsstunden mit Deaktivierungsraten für jede Stunde dar. c) Beispiel einer Zellkonditionierungskurve bei einer Zellspannung von 1,7 V für die ersten 2 min. Das eingefügte Diagramm stellt einen Ausschnitt für die erste Sekunde der Zellkonditionierungskurve dar.

Wie in den ersten beiden Zellkonditionierungskurven zu beobachten, findet der größte Stromabfall zu Beginn der Zellkonditionierung statt. Es wird daher eine kürzere Zellkonditionierungsdauer untersucht, um Vergleiche mit vorherigen Studien zu ermöglichen. Abbildung 21c stellt die Zellkonditionierung der ersten 2 min dar. Das eingefügte Diagramm in Abbildung 21c zeigt, in welchem großem Ausmaß die Zelldeaktivierung in den ersten Sekunden erfolgt. Es gibt mehrere Mechanismen, die beeinflussend auf die Konditionierungskurve einwirken oder die Elektroden deaktivieren und degradieren. Diese Mechanismen sind unten aufgelistet und werden im Folgenden diskutiert.

(1) Blasenbedeckung durch Produktgase

- (2) Absorption von atomarem Wasserstoff im Nickelgitter
- (3) Veränderungen der Ni^{2+} -Oxidschicht auf der Anodenelektrode
- (4) Verlust von aktivem Katalysatormaterial

Nach dem Ausbilden der Doppelschicht ist ein starker Stromabfall zu beobachten, der mit der Zeit exponentiell abnimmt. (1) Ein Grund für den starken Stromabfall zu Beginn ist die Entwicklung von Gasblasen und die Blasenbedeckung der aktiven Schicht [65], [66], [92]. Vogt et al. zeigten, dass eine Nickelplatte, die 1 h lang als Kathode arbeitete und anschließend auf eine Anodenelektrode geschaltet wurde, 45 min brauchte, um in einem stagnierenden Elektrolyten eine stationäre Blasenbedeckung zu erreichen [66]. Zhang et al. zeigten, dass auch bei höheren Stromdichten ein Blasenvorhang auf der Elektrode existiert, selbst wenn der Elektrolyt fließt, was auf die ständigen Neubildung von Blasen zurückzuführen ist [67]. Leider wurden diese Studien nur an Elektroden mit Elektrodenzwischenraum durchgeführt. Die Produktgasblasen könnten bei hochporösen 3D-Strukturen, wie dem in dieser Arbeit verwendeten Nickelschaum, zwischen den Poren eingeschlossen werden. Eingeschlossene Gasblasen lassen sich nicht durch den Elektrolytfluss oder Gasauftrieb in flüssigen Medien entfernen und können ein ernsthafteres Problem darstellen, als es bei nicht porösen Schichten der Fall ist. Phillips et al. zeigten in einer Studie, dass Nickelschäume bei höheren Stromdichten einen höheren ohmschen Widerstand aufweisen als andere Nickelsubstrate wie Streckmetalle oder gewebte Strukturen. Die Autoren erklärten, dass der Schaum durch eingeschlossene Gasblasen verstopft wird und die aktive Oberfläche mit zunehmender Gasentwicklung abnimmt [12]. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, die Mechanismen der Blasenbedeckung von Elektroden mit Schaumstruktur in fließenden Elektrolytsystemen zu untersuchen und zu verstehen, da Nickelschaum regelmäßig als katalysatorbeschichtetes Substrat verwendet wird [68].

Im Langzeitbetrieb zeigten mehrere Studien eine Deaktivierung der Kathodenelektrode mit der Zeit. Im längeren Betrieb wird davon ausgegangen, dass die Blasenbedeckung einen unveränderten Zustand erreicht und eine untergeordnete Rolle für die Deaktivierungsrate spielt. Die Mechanismen (2), (3) und (4) agieren, sobald die Elektrolyse gestartet wird und deaktivieren beziehungsweise degradieren die Elektrode schrittweise.

(2) ist die Absorption von atomarem Wasserstoff im Nickelgitter [93]–[95]. Die Bildung von β -Nickelhydrid ist als Diffusionsbarriere für das weitere Eindringen von Wasserstoff bekannt und kann den Kathodenkatalysator deaktivieren. Rommal et al. zeigten in einem galvanostatisch kontrollierten Aufbau, dass die Absorptionsrate von Wasserstoff einer Nickelfolie mit der Zeit abnimmt. Dies wird durch die Bildung von β -Nickelhydrid erklärt, das als Diffusionsbarriere für die weitere Wasserstoffpermeation bekannt ist [71]. Damit wäre Mechanismus (2) zu Beginn

einer Zellkonditionierung stark vertreten, jedoch im Laufe der Zeit, wenn die Reaktionsrate der Bildung von β -Nickelhydrid reduziert ist, würde er einen geringen Anteil zur Degradation des Nickelschaums beitragen.

(3) Die Oberflächenstruktur der Anodenelektrode kann sich verändern, indem sie bei unterschiedlichen Potentialen oxidiert. Hall et al. zeigten, dass mit zunehmendem anodischem Potential NiO und $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ gebildet werden. Anschließend kann aus dem $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ chemisch $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ gebildet werden und mit steigendem elektrischem Potential NiOOH aus $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [73].

(4) Der Verlust von aktivem Katalysatormaterial durch die sukzessive Erosion von Nickelpartikeln ist vor allem bei beschichteten porösen Substraten ein großes Problem und ein großer Faktor für die Elektrodendegradation. Da der Nickelschaum für die Versuche dieser Arbeit nicht mit Katalysator beschichtet wurde, spielt dieser Degradationsmechanismus im Zeitraum der Zellkonditionierung eine untergeordnete Rolle.

Zusammenfassend sind die Degradations- und Deaktivierungsmechanismen (1), (2) und (3) verantwortlich für den starken Abfall des Stromes zu Beginn der Konditionierung.

Abbildung 5a zeigt die mittlere Polarisationskurve von 32 Zellanordnungen mit einer Änderungsrate der Stromdichte von weniger als 1 % pro Stunde und für das Zellkonditionierungsverfahren mit einer Dauer von 5 h. Die Zellspannung für eine Änderungsrate der Stromdichte von weniger als 1 % pro Stunde betrug $2,00 \pm 0,02$ V bei 300 mA cm^{-2} . Für eine 5-stündige Konditionierungszeit der Zelle wurde eine Änderungsrate der Stromdichte von 2 – 5 % pro Stunde festgestellt. Die Zellenspannung betrug $1,99 \pm 0,03$ V bei 300 mA cm^{-2} . Die Verkürzung der Zellkonditionierungszeit auf 5 Stunden verschlechterte die Reproduzierbarkeit signifikant. Es kann in diesem Versuchsaufbau nicht experimentell bewiesen werden, welcher Mechanismus einen entscheidenden Einfluss auf die Reproduzierbarkeit hat, aber aus zuvor aufgelisteten Degradationsmechanismen können einige Thesen aufgestellt werden.

Wie im Konditionierungsverfahren beschrieben, kann es 45 Minuten dauern, bis die Blasenbedeckung (2) in einem stagnierenden Elektrolyten einen stationären Zustand erreicht [65]. Basierend auf dieser Studie würde die Blasenbedeckung die Reproduzierbarkeit nur dann beeinträchtigen, wenn die Konditionierungszeit kurz ist. Es ist jedoch erwähnenswert, dass das Blasenbedeckungsverhalten bei Verwendung eines nicht stagnierenden Elektrolyten und einer zero-gap-Anordnung unterschiedlich sein kann.

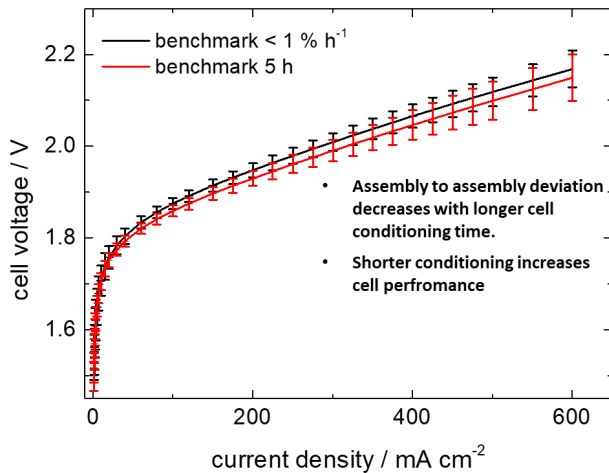


Abbildung 22: Polarisationskurve des Benchmarks mit Zellkonditionierung einer Stromschwankung unter 1 % pro Stunde und der Kennlinie für das Zellkonditionierungsverfahren von 5 h. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung von mindestens 32 Zellanordnungen dar.

4.1.2 Einfluss der Elektrolytflussrate

Das Messprotokoll wurde für eine Elektrolytflussrate von ursprünglich $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ auf 2,0 und $0,2 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ reduziert und an der Benchmark-Zelle getestet. Das Ziel ist es, den Einfluss einer reduzierten Durchflussrate des Elektrolyten auf die Leistung der alkalischen Einzelzelle zu ermitteln. Schwach kontaktierte Partikel können von einem hohen Elektrolytfluss mechanisch entfernt werden, die zu einer Katalysatordegradation führen. Ein zu geringer Elektrolytfluss beeinflusst jedoch den Abtransport von Produktgasblasen, die den ohmschen Widerstand der elektrochemischen Zelle erhöht [12]. Das Ziel bei einem Elektrolyseur ist es, die Elektrolytpumptrate möglichst gering und trotzdem den Abtransport von Produktgasblasen optimal zu halten.

An den Polarisationskurven in Abbildung 23 ist zu erkennen, dass bei geringeren Stromdichten ($50 - 200 \text{ mA cm}^{-2}$), die Elektrolytflussraten $0,2$ und $2,0 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ die Leistung der Benchmark-Zelle verbessern. Die Elektrolytflussrate von $2,0 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ zeigte dabei eine Reduzierung der Zellspannung von 30 mV bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} im Vergleich zur höchsten Elektrolytflussrate. Bei steigender Stromdichte sinkt die Reduzierung der Zellspannung. Dabei ist bei einer Stromdichte von 250 mA cm^{-2} die Leistung der Benchmark-Zelle mit einer Elektrolytflussrate von $0,2 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ genauso hoch wie bei einer Elektrolytflussrate von $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Bei höheren Stromdichten ist die Leistung für

eine Elektrolytflussrate von $0,2 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ schlechter ist als $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Bei einer Stromdichte von 600 mA cm^{-2} ist der Unterschied der Zellspannung bei einer Elektrolytflussrate von $2 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ unter Berücksichtigung der statistischen Abweichung nur noch geringfügig gegenüber einer Elektrolytflussrate von $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Phillips et al. [12] zeigten, dass eine geringe Flussrate den ohmschen Widerstand für eine Zellanordnung mit einem Elektrodenabstand von 2 mm stark erhöht. Die wurde damit erklärt, dass eine höhere Durchflussrate den Hohlraumanteil reduziert, was sich auf den ohmschen Widerstand auswirkt. Das würde darauf hinweisen, dass bei geringeren Elektrolytflussraten auch bei zero-gap-Anordnungen mit steigender Stromdichte der ohmsche Widerstand höher wird.

Aufgrund der hohen Zellspannungen, die bei der Benchmark-Zelle bei hohen Stromdichten erreicht wird, kann die Stromdichte nicht weiter erhöht werden, um Massentransporthemmungen bei geringen Elektrolytflussraten zu untersuchen. Da bei der Untersuchung von katalysatorbeschichteten Diaphragmen höhere Stromdichten erreicht werden können, werden die weiteren Untersuchungen der restlichen Arbeit mit einer Elektrolytflussrate von $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ durchgeführt.

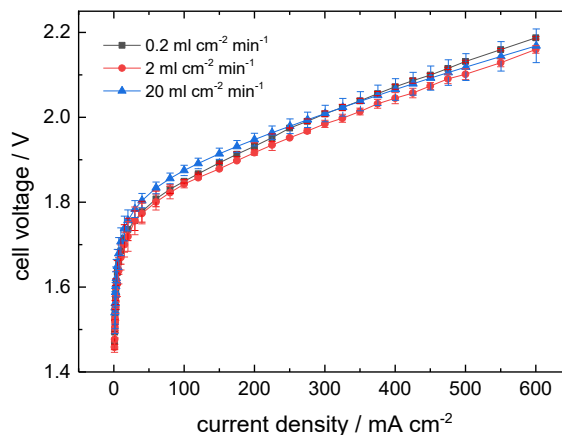


Abbildung 23: Polarisationskurven der Benchmark-Zelle für $0,2$, 2 und $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ für mindestens zwei verschiedene Zellanordnungen.

4.1.3 Einfluss der Substratspezifikationen auf die Zelleistung

Das Messprotokoll wird in der Folge auf verschiedene Elektroden und Zellanordnungen angewendet. Es soll festgestellt werden, ob die Spezifikationen der verwendeten Elektroden

einen signifikanten Einfluss auf die Leistung haben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Zellspannung bei 300 mA cm^{-2} und Steigung der Polarisationskurve im Bereich zwischen $200 - 600 \text{ mA cm}^{-2}$ für verschiedene Zellassemblierungen.

Zellassemblierung [Anode Kathode]	Zellspannung @ 300 mA cm^{-2} [V]	Steigung im Bereich $200-600 \text{ mA cm}^{-2}$ [$\text{m}\Omega \text{ cm}^2$]
perforierte Nickelplatte perforierte Nickelplatte	2.06 ± 0.01	0,74
600°C vorgeheizter Nickelschaum Nickelschaum (1000 g m^{-2})	2.05 ± 0.02	0,70
600°C vorgeheizter Nickelschaum kein Substrat	2.02 ± 0.02	0,52
kein Substrat kein Substrat	1.99 ± 0.01	0,46
600°C vorgeheizter Nickelschaum Nickelschaum (500 g m^{-2})	2.00 ± 0.02	0,56

Die Ergebnisse zeigen, dass die Art der verwendeten unbeschichteten Elektroden einen Einfluss auf die Leistung der Zelle hat. Als Elektrode für Anode und Kathode wurde eine perforierte Nickelplatte ($300 \mu\text{m}$ Dicke) verwendet. Nickelschaum mit einem Flächengewicht von 1000 g m^{-2} wurde verwendet, um den Einfluss der Porosität des Nickelschaums auf die Leistung der Einzelzelle zu untersuchen. Um zu untersuchen, ob ein Nickel-Substrat vorteilhaft für die Leistung der Einzelzelle ist, wurde die Kathodenseite ohne Nickel-Substrat assembliert und die Nickel- Monopolarplatte als Elektrode verwendet. In einer weiteren Zellassemblierung wurde auch auf den bei 600°C vorgeheizten Anoden-Nickelschaum verzichtet. Abbildung 24a zeigt die Polarisationskurven der Zellassemblierungen mit 1000 g m^{-2} , perforierter Nickelplatte und dem Benchmark. Abbildung 24b zeigt die Polarisationskurven der Zellassemblierungen ohne Kathoden-Nickelschaum und ohne Nickel-Substrat im Vergleich zur Benchmark-Zelle.

Die perforierten Nickelplatten erhöhten die Zellspannung um 60 mV bei einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} im Vergleich zur Benchmark-Zelle. Die Steigung ist mit $0,74 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ im Regressionsbereich zwischen $200 - 600 \text{ mA cm}^{-2}$ um 25% höher als die der Benchmark-Zelle. Dies wird auf die im Vergleich zu Schäumen viel geringeren Kontaktfläche zur inkompressiblen Monopolarplatte und damit einem höheren ohmschen Widerstand zurückgeführt.

Die Zellspannung des Nickelschaums mit 1000 g m^{-2} ist bei einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} um 50 mV höher als die Benchmark-Zelle, bei der ein Nickelschaum mit einem Flächengewicht von 500 g m^{-2} verwendet wurde. Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, dass die aktive Oberfläche bei einer zero-gap-Anordnung durch die Kompression des Nickelschaums im Vergleich zu einem höher porösen Nickelschaum stärker reduziert wird. Phillips et al. [12] zeigten, dass die Elektrodenmorphologie einen signifikanten Einfluss auf den ohmschen Widerstand der Zelle hat, insbesondere bei unterschiedlichen Stromdichteabschnitten. Mit einer Steigung von $0,70 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ist dieser um 20% höher als die der Benchmark-Zelle.

Das Auslassen des Nickelschaums auf der Kathode zeigte, dass die Überspannung der Einzelzelle bei einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} um 20 mV erhöht wurde. Dies ist jedoch unter der Berücksichtigung der statistischen Ungenauigkeit kein signifikanter Einfluss. Eine Erklärung könnte sein, dass die Blasenbedeckung auf dem Nickelschaum die aktive Oberfläche während der Elektrolyse so stark reduzieren kann, dass die vergrößerte Oberfläche keinen signifikanten Einfluss auf die Leistung hat. Es ist zu beachten, dass aufgrund der Nickel- Monopolarplatte auch das Strömungsprofil elektrochemisch aktiv ist. Wenn sich ein Nickelschaum auf dem Strömungsprofil befindet, bedeckt er einen bedeutenden Teil der aktiven Oberfläche des Strömungsprofils. Durch den zusätzlichen Effekt der Blasenbedeckung des Nickelschaums, kann die gesamte elektrochemisch aktive Oberfläche des Nickelschaums auf die geometrische Oberfläche des Monopolarplatte Strömungsprofils reduziert werden. Aufgrund der komplexen Prozesse, die innerhalb einer Zelle ablaufen können, ist eine genauere Untersuchung des Blasenverhaltens in der zero-gap-Anordnung mit unterschiedlichen Substratmorphologien erforderlich. Die Untersuchung der Gasblasenentwicklung in den Hohlräumen des Nickelschaums würde jedoch Auswirkungen auf zahlreiche Studien haben, in denen Nickelschaum als Substrat für Elektrokatalysatoren in alkalischen Elektrolysezellen verwendet wurde [68].

Wird auch der vorgeheizte Anoden-Nickelschaum entfernt, sinkt die Überspannung um 10 mV im Vergleich zur Benchmark-Zelle. Dies ist ebenfalls unter der Berücksichtigung der statistischen Ungenauigkeit nicht signifikant. Jedoch zeigt die Polarisationskurve, dass die Steigung mit $0,46 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ die geringste aller untersuchten Zellenassemblierungen besitzt. Die Steigung des ohmschen Bereichs ist signifikant niedriger, da dieser durch die oxidierte Schicht zu einem höheren ohmschen Widerstand in der gesamten Zelle beiträgt. Der erhöhte ohmsche Widerstand des vorgeheizten Nickelschaums wird in Abschnitt 4.1.5 genauer erläutert. Außerdem liegt das Anoden-Strömungsprofil näher an dem Diaphragma, was den ohmschen Widerstand zusätzlich senken würde.

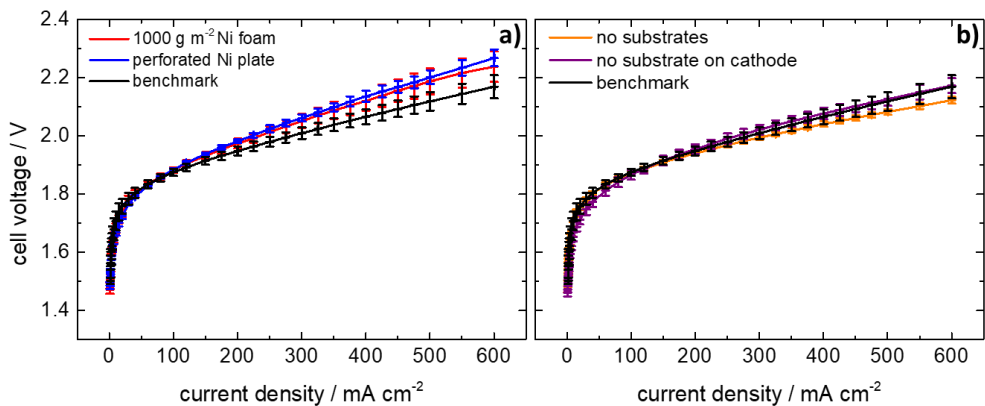


Abbildung 24 Polarisationskurven von verschiedenen Zellenassemblierungen (Anode | Kathode) mit a) 600 °C vorgeheiztem Nickelschaum | Nickelschaum (1000 g m⁻²) (rot), perforierter Nickelplatte | perforierter Nickelplatte (blau) und der Benchmark-Zelle (schwarz) und b) 600 °C vorgeheizter Nickelschaum | kein Substrat (violett), kein Substrat | kein Substrat (orange) und die Benchmark-Zelle (schwarz).

Für die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit wurde der Nickelschaum mit einem Flächengewicht von 500 g m⁻² verwendet, da er aufgrund der höheren Flexibilität des Materials einen besseren Kontakt auf eine Katalysatorbeschichtung ermöglicht und als Stromabnehmer besser als eine perforierte Platte oder ein Strömungsprofil geeignet ist.

4.1.4 Stabilität des Nickelsubstrats unter Betriebsbedingungen

In den Abbildung 25a-f sind REM-Querschnittsaufnahmen vom Nickelschaum, der im Benchmark verwendet wurde, unter verschiedenen Betriebsbedingungen dargestellt. Dabei sind die entsprechenden im EDX aufgenommenen Elementanalysen für die Elemente Sauerstoff und Nickel dargestellt. In Abbildung 25a ist ein Querschnittsbild des gereinigten Nickelschaums dargestellt. Die Dicke der Nickelschaumstreben beträgt etwa 20 bis 25 µm. Abbildung 25b und Abbildung 25c zeigen die EDX-Elementanalysen, bei denen nur Nickel nachgewiesen wurde. Abbildung 25d-f zeigt den Querschnitt des bei 600 °C vorgeheizten Nickelschaums. Abbildung 25e und f zeigen eine Oxidpassivierungsschicht auf der Oberfläche des Nickelschaums mit einer Dicke von 1-5 µm. Atkinson et al. heizten polykristalline Nickelbleche bei verschiedenen Temperaturen und Haltedauern unter einer Sauerstoffatmosphäre mit 1 atm und beobachteten eine lineare Zunahme der NiO-Passivierungsschichtdicke mit der Zeit und Temperatur. Es wurde von einer Schichtdicke von

3,3 μm bei einer Temperatur von 600 $^{\circ}\text{C}$ und einer Heizdauer von 29 h berichtet, was mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt [96]. Abbildung 25g-i zeigt den Querschnitt des bei 600 $^{\circ}\text{C}$ vorgeheizten Nickelschaums nach 1000 h bei 2 V Zellspannung. Es wird deutlich, dass sich die Oxidschicht (1-7 μm) nach der Behandlung nicht signifikant verändert hat. Abbildung 25k-l zeigen den Querschnitt eines nicht vorgeheizten Anoden-Nickelschaums nach 1000 h bei 2 V Zellspannung. Die Sauerstoff-EDX-Elementanalyse zeigt, dass die Oxidschichtdicke weniger als 1 μm beträgt und damit im Vergleich zum vorgeheizten (Abbildung 25h) Nickelschaum wesentlich dünner ist.

Abbildung 25m-p zeigen die entsprechenden XRD-Diffraktogramme der Nickelschäume. Das Diffraktogramm des bei 600 $^{\circ}\text{C}$ vorgeheizten Nickelschaums (Abbildung 25n) zeigt starke Nickel- und schwächere NiO-Reflexionen. Dies stimmt mit dem Ergebnis der EDX-Elementanalyse (Abbildung 25e,f) überein, bei der eine NiO-Passivierungsschicht gefunden wurde. Das Vorheizen des Nickelschaums führte zu einer Dicke, für die bei einer Zellspannung von 2 V keine weitere elektrochemische Passivierung stattfindet. Höhere Zellspannungen können jedoch zu einer Zunahme der NiO_x-Dicke führen. Diese Beobachtungen würden erklären, warum sich die Passivierungsschicht des vorgeheizten Nickelschaums nach 1000 h konstanter Zellspannung nicht verändert hat. Das Diffraktogramm des nicht vorgeheizten Anoden-Nickelschaums nach 1000 h bei 2 V zeigt keine NiO-Reflexionen. Wie zuvor für den Deaktivierungsmechanismus (3) (Abschnitt 4.1.1) auf der Anodenseite beschrieben worden ist, nimmt die NiO_x-Schicht in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Potentials zu. Die Abhängigkeit der Passivierungsdicke von der angelegten Zellspannung würde außerdem erklären, warum der nicht vorgeheizte Nickelschaum (Abbildung 25k) auf der Anodenseite eine dünnere Passivierungsschicht aufweist als der vorgeheizte Nickelschaum (Abbildung 25e und h). Diese dünne Passivierungsschicht wäre auch eine Erklärung dafür, dass das NiO im Diffraktogramm (Abbildung 25p) nicht sichtbar ist, da die XRD keine oberflächenempfindliche Charakterisierungsmethode ist.

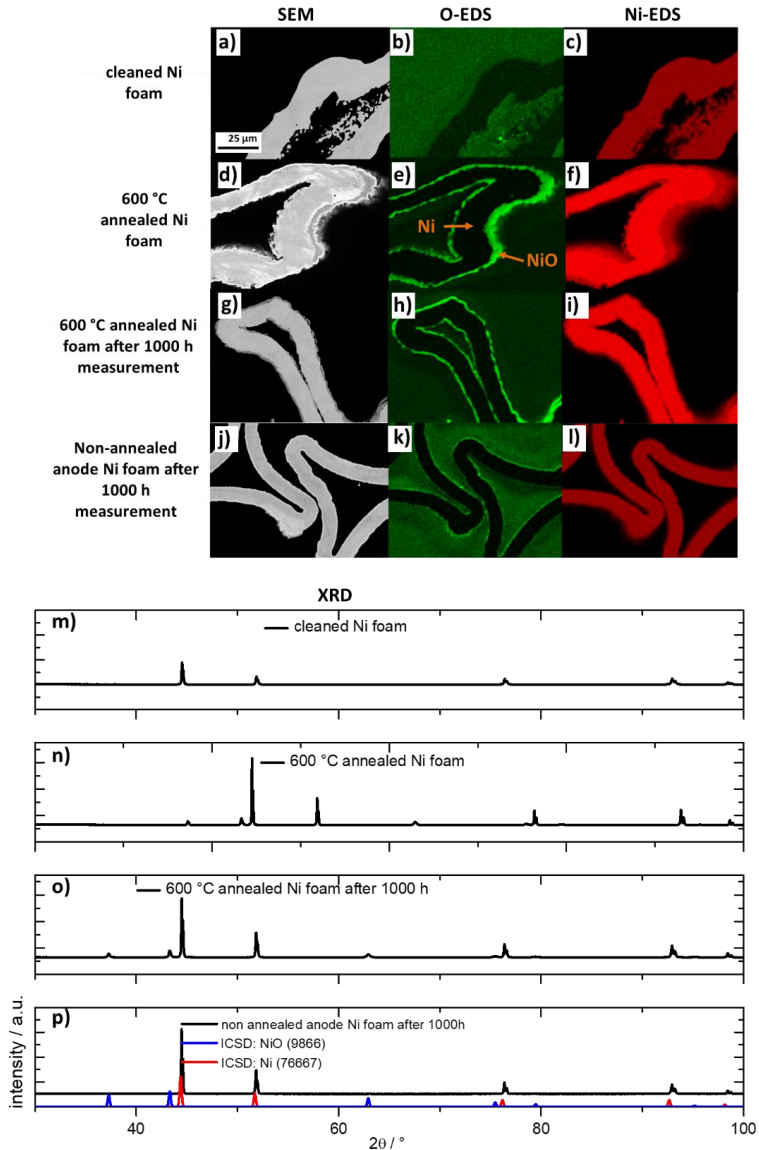


Abbildung 25: REM-Querschnitte von a) gereinigten Nickelschaum, b) Sauerstoff EDX-Elementanalyse des gereinigten Nickelschaums, c) Nickel EDX-Elementanalyse des gereinigten Nickelschaums, d) dem 600 °C vorgeheizten Nickelschaum, e) Sauerstoff EDX-Elementanalyse des 600 °C vorgeheizten Nickelschaums, f) Nickel EDX-Elementanalyse des 600 °C vorgeheizten Nickelschaums, g) der 600 °C vorgeheizten Nickelschaum nach 1000 h Langzeitmessungen, h) Sauerstoff EDX-Elementanalyse des 600 °C vorgeheizten Nickelschaums nach 1000 h Langzeitmessungen und i) Nickel EDX-Elementanalyse des 600 °C vorgeheizten Nickelschaums nach 1000 h Langzeitmessungen. Der Maßstabsbalken in Abbildung 25a gilt für alle Bilder. Röntgen-Diffraktogramme für m) gereinigter Nickelschaum, n) 600 °C vorgeheizter Nickelschaum, o) 600 °C vorgeheizten Nickelschaum nach 1000 h Langzeittest, p) nicht vorgeheizten Anoden-Nickelschaum nach 1000 h, Ni (rot) und NiO (blau) Referenzmuster.

4.1.5 Einfluss der Zellkomponenten auf den ohmschen Widerstand

Der Kontaktwiderstand der Nickelschäume, die unter verschiedenen Betriebsbedingungen behandelt worden sind, wurden mit verschiedenen Kontaktdrücken im Bereich von 1,0 bis 4,5 MPa untersucht. Dabei wird der ohmsche Widerstand der Schäume in dieser Messung mitberücksichtigt. Die Ergebnisse sind in den Abbildung 26a und b dargestellt. Der gereinigte Nickelschaum (rosa) zeigt einen elektrischen Kontaktwiderstand von $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, der bei 4,5 MPa auf $0,06 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ sank. Nickel ist ein guter elektrischer Leiter mit einem elektrischen Widerstand in der Größenordnung von Zn oder Li ($6,9 \text{ }\mu\Omega \text{ cm}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ für Nickel) [97]. Dies erklärt den sehr niedrigen elektrischen Kontaktwiderstand des gereinigten Nickelschaums. Aufgrund der Mikrofasern des Schaums vergrößert sich die Kontaktfläche zwischen der Goldplatte und dem Nickelschaum mit zunehmendem Kontaktdruck. Dies führt zu einer starken Abnahme des elektrischen Kontaktwiderstands. Nach einem elektrochemischen Leistungstest, bei dem das Messprotokoll aus Abbildung 15 durchgeführt worden ist, wurde auch der elektrische Kontaktwiderstand des auf der Kathodenseite verwendeten Nickelschaums (schwarz) untersucht. Es wurde keine signifikante Veränderung des Kontaktwiderstandes nach der Durchführung des Messprotokolls beobachtet. Außerdem wurde das Messprotokoll auch an der Benchmark-Zelle durchgeführt, um einen Einfluss einer dauerhaften Belastung des Nickelschaums in einer Wasserstoffatmosphäre auf den Kontaktwiderstand zu überprüfen. Bei einem Langzeittest können verschiedene Faktoren dazu führen, dass sich der Kontaktwiderstand des Nickelschaums ändert. Die Faktoren werden im Folgenden der Vollständigkeit halber diskutiert.

Soares et al. beobachteten mittels Röntgenbeugung, dass der NiH-Peak, der auf einer Nickelplatte nach dem Anlegen eines kathodischen Potentials beobachtet wurde, 40 min nach Abschalten des Elektrolyseurs signifikant abnahm [95]. Da bei der Disassemblierung der Zelle und die Messung der Kontaktwiderstände zu einer größeren Zeitverzögerung kommt, ist der größte Teil des NiH in diesem Zeitfenster oxidiert, sodass das NiH bei der Messung des Kontaktwiderstands keine signifikante Rolle spielt.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Abscheidung von organischen Spurenmaterialien, die aus der Degradation des Separators entstammen. In Studien über die Stabilität des Zirfons® in alkalischen Medien wurde gezeigt, dass das Zirfon® auch nach Wochen in 25 Gew. % Kalilauge keine signifikanten Spuren einer Degradation aufzeigte [98]. REM- und EDX-Aufnahmen des Querschnitts des Zirfons® in dieser Arbeit bestätigten diese Beobachtungen. Dies würde gegen eine Erhöhung des Übergangswiderstandes des Nickelschaums nach einem Langzeittest durch elektrisch isolierende organische Spurenmaterialien sprechen. Der

Nickelschaum der Kathodenseite zeigte auch nach Langzeittests keine signifikanten Änderungen des elektrischen Kontaktwiderstandes, was anhand der vorherigen Diskussion erklärt werden kann.

Die Kontaktwiderstände für verschieden Anpressdrücke des bei 600 °C vorgeheizten Nickelschaums für verschiedene Behandlungszustände sind in Abbildung 26b dargestellt. Für den bei 600 °C vorgeheizten Nickelschaum (türkis) wurde ein Kontaktwiderstand von $55 \pm 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 1 MPa und $7,7 \pm 2,0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 4,5 MPa gemessen. Es ist zu beobachten, dass der 600 °C vorgeheizte Nickelschaum im Vergleich zum gereinigten Nickelschaum einen deutlich höheren elektrischen Kontaktwiderstand aufweist, was auf die isolierende Oxidschicht zurückzuführen ist, die sich beim Erhitzen auf der Nickeloberfläche gebildet hat. Nach 1000 h bei 2 V wurde der elektrische Kontaktwiderstand des bei 600 °C vorgeheizten Nickelschaums gemessen. Der elektrische Kontaktwiderstand (grün) betrug $33 \pm 2,4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 1 MPa und $10 \pm 1,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 4,5 MPa. Verglichen mit dem unbenutzten, vorgeheizten Nickelschaum (türkis) ist der elektrische Kontaktwiderstand des für 1000 h bei 2 V behandelten vorgeheizten Nickelschaum bei 1 MPa geringer. Es ist jedoch zu beachten, dass in diesem Druckbereich die Fehlerabweichung relativ hoch ist. Mit zunehmendem Kontaktdruck verringert sich die Differenz. Dies zeigt, dass es keinen signifikanten Einfluss auf den elektrischen Kontaktwiderstand hat, wenn der vorgeheizte Nickelschaum in einer Einzelzelle bei 2 V für mehrere Stunden bei höherem Kontaktdruck verwendet wird. Ein Grund dafür ist, dass bei diesen elektrischen Potentialen keine weitere Oxidation auftrat, die zu einem höheren Kontaktwiderstand führen würde, wie in der EDX-Elementanalyse beobachtet wurde. Dies zeigt auch, dass sich eine stabile Passivierungsschicht auf dem Nickelschaum gebildet hat. Dadurch wurde das Risiko einer Beeinflussung durch Veränderungen auf der Anodenseite reduziert, so dass Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren auf der Kathodenseite untersucht werden können.

Die rote Kurve stellt den elektrischen Kontaktwiderstand für einen nicht vorgeheizten Nickelschaum nach 1000 h bei 2 V Zellspannung dar. Im Vergleich zum bei 600 °C vorgeheizten Schaum ist der Kontaktwiderstand nach der Langzeitmessung im mittleren Druckbereich (1-3 MPa) deutlich kleiner, während diese Differenz im höheren Druckbereich stark abnimmt. Dies stimmt mit den EDX-Ergebnissen überein, bei denen eine dünnere Oxidschicht beobachtet wurde. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein höherer Kontaktdruck den elektrischen Kontaktwiderstand des Anoden-Nickelschaums stark reduziert. Der Kathoden-Nickelschaum zeigt hingegen keine starke Reduktion, da keine Passivierungsschicht gebildet wird.

Um die Grenzflächenwiderstände in der Zelle zu messen, wurde der elektrische Kontaktwiderstand zwischen dem Anodenströmungsprofil und einem bei 600 °C vorgeheizten Nickelschaum und dem Kathodenflussfeld und einem gereinigten Nickelschaum gemessen, der in Abbildung 26c dargestellt ist. Der Grenzflächenwiderstand zwischen dem Anodenströmungsprofil und dem bei 600 °C vorgeheizten Nickelschaum betrug $8,3 \pm 5,6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 1 MPa (Abbildung 26c grün). Der Grenzflächenwiderstand zwischen dem Kathodenströmungsprofil und einem gereinigten Nickelschaum betrug $10,0 \pm 9,3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 1 MPa (Abbildung 26c blau).

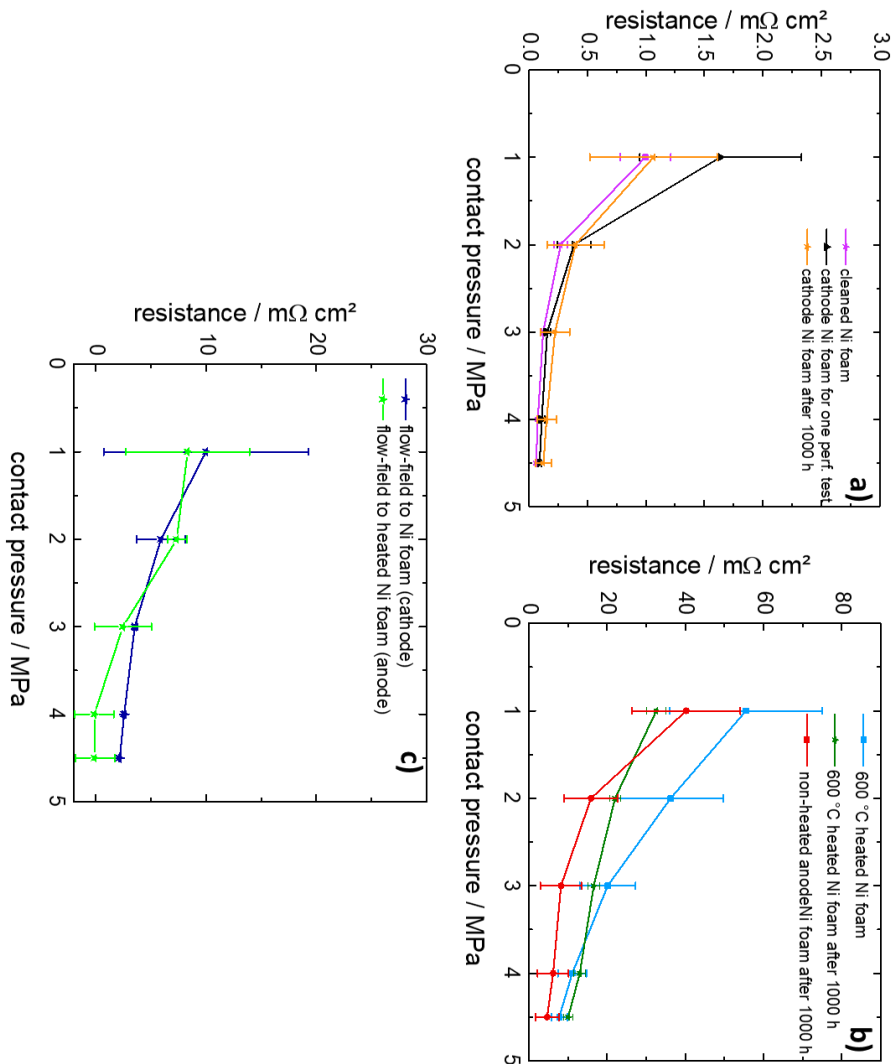


Abbildung 26: a) Elektrischer Kontaktwiderstand für Kathoden-Nickelschaum nach einem einzigen Leistungstest (schwarz), Kathoden-Nickelschaum nach einer 1000-Stunden-Langzeitmessung bei 2 V (orange) und einem gereinigten Nickelschaum (rosa) für verschiedene Kontaktdrücke. b) Elektrischer Widerstand für nicht vorgeheizten Anoden-Nickelschaum nach einem 1000 h Langzeittest bei 2 V (rot), 600 °C vorgeheizter Nickelschaum vor dem Aufschweißen auf das Strömungsprofil (türkis) und 600 °C vorgeheizter Nickelschaum nach 1000 Langzeittest bei 2 V (grün) für verschiedene Kontaktdrücke. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung von mindestens 2 Proben jedes untersuchten Nickelschaums dar. c) Elektrischer Grenzflächenwiderstand zwischen dem Anodenströmungsprofil zu einem 600 °C vorgeheizten Nickelschaum (grün) und dem Kathodenströmungsprofil zu einem gereinigten Nickelschaum (blau). Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung von 3 aufeinanderfolgenden Messungen derselben Zellenbaugruppe dar.

Ein hoher Kontaktdruck kann die Porosität des Nickelschaums reduzieren. Dies kann die Zelleistung durch Massentransportbeschränkungen reduzieren. Es ist daher wichtig, den Kontaktdruck der Zelle zu überprüfen, um einen Kompromiss zwischen der Verringerung des elektrischen Zellwiderstands und der Aufrechterhaltung eines leichten Massentransports innerhalb des Nickelschaums zu optimieren [35], [84].

Abbildung 25a zeigt den Gesamtdruck für verschiedene Schraubenanzugsmomente auf dem Strömungsprofil und auf der Dichtung für Anoden- und Kathodenseite. Die Ergebnisse zeigen, dass ab einem Schraubendrehmoment von 4 Nm der Anpressdruck auf die Anoden- und Kathoden-Strömungsprofil*e (blaue Kurve) etwa 1,8 MPa nicht übersteigt. Der größte Teil des Drucks wird von der PTFE-Dichtung aufgenommen (Abbildung 25a rote Kurven). Abbildung 25b zeigt die Zellspannung bei 600 mA cm⁻² für die entsprechenden Schraubenanzugsmomente. Die Ergebnisse zeigen, dass ein höheres Schraubenanzugsmoment die Zelleistung nicht verringert. Dies ist in Übereinstimmung mit der Entwicklung des Kontaktdrucks auf das Strömungsprofil bei unterschiedlichen Schraubenanzugsmomenten. Es ist jedoch wichtig zu erwähnen, dass PTFE-Dichtungen bei konstanter Anpressung ein Kriechverhalten aufweisen [99]. Dadurch sinkt mit der Zeit der Kontaktdruck der PTFE-Dichtung sukzessive, was den Kontaktdruck auf das Strömungsprofil jedoch nicht beeinflusst. Das Kriechverhalten der PTFE-Dichtung könnte im Extremfall zu Leckagen von Kalilauge aus der Zelle führen, was entweder ein weiteres Anziehen der Schrauben oder einen Austausch der PTFE-Dichtungen erforderlich macht. Das weitere Anziehen der Schrauben würde den Kontaktdruck auf die Dichtung wiederherstellen, jedoch gleichzeitig den Kontaktdruck auf das Strömungsprofil zusätzlich erhöhen.

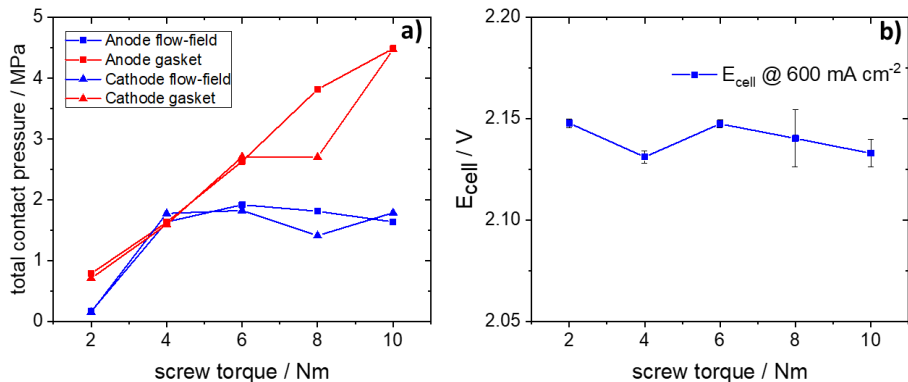


Abbildung 27: a) Gesamtanpressdruck in Abhängigkeit vom Schraubenanzugsmoment) Anoden- (blaue Quadrate) / Kathoden- (blaue Dreiecke) Strömungsprofil und Anoden- (rote Quadrate) / Kathoden- (rote Dreiecke) Dichtung. b) Zellspannung in Abhängigkeit vom Schraubendrehmoment bei 600 mA cm^{-2} .

Abbildung 28 zeigt ein Tortendiagramm des gesamten ohmschen Widerstandsbeitrags ohne Elektrolyt- und Diaphragmawiderstand für einen Kontaktdruck von 1,7 MPa auf dem Strömungsprofil. Mit einem Beitrag von 75 % wird aus diesem Diagramm deutlich, dass der größte Teil des elektrischen Kontaktwiderstands aus dem vorgeheizten Nickelschaum stammt. Dies ist auf die Passivierungsschicht zurückzuführen, während die Kathodenseite keinen starken Einfluss hat. Es ist erwähnenswert, dass der Beitrag des Anoden-Nickelschaums auf den ohmschen Widerstand geringer ausfallen würde, wenn dieser nicht vorgeheizt ist, wie aus den Kontaktwiderstandsmessungen ersichtlich wird (Abbildung 26b rote und grüne Kurve).

interlayer resistance contribution

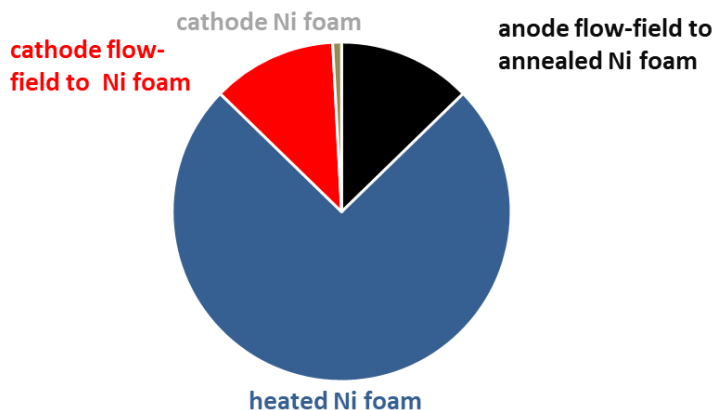


Abbildung 28: Tortendiagramm der ohmschen Übergangswiderstände zwischen den Zellkomponenten für einen Kontaktdruck auf das Strömungsprofil von 1,7 MPa.

Abbildung 29a zeigt, in welchem Ausmaß die verschiedenen Überspannungsquellen zur Polarisationskurve für die Kennlinie bei einer Änderungsrate der Stromdichte von weniger als 1 % pro Stunde beitragen. Die reversible Zellspannung (dunkelgrauer Bereich) von 1168 mV bei 80 °C und Umgebungsdruck wurde nach Harrison [100] berechnet, während der ohmsche Widerstand (roter Bereich) durch den mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Hochfrequenzwiderstand bestimmt wurde. Durch den ohmschen Widerstand wird bei 425 mA cm⁻² eine Überspannung von 113 mV erzeugt. Der dominierende Beitrag resultiert jedoch aus den elektrochemischen Reaktionen (blaue Kurve). Zur Annäherung an die Überspannung wurden Stromdichten von bis zu 250 mA cm⁻² nach dem Tafelansatz betrachtet, da der Massentransportwiderstand in diesem Bereich als vernachlässigbar angesehen werden kann. Der Wert der Tafel-Steigung wird mit 68 mV dec⁻¹ bestimmt, was die Überspannung bei 425 mA cm⁻² um 786 mV erhöht und damit den höchsten Beitrag zur Gesamtüberspannung der Benchmark-Zelle leistet. Es verbleibt eine Restüberspannung von 12 mV bei dieser Stromdichte, die auf Transportwiderstände zurückzuführen ist. Abbildung 29b zeigt das Tortendiagramm des gesamten ohmschen Widerstandsbeitrags einschließlich Elektrolyt- und Diaphragmawiderstand. Es wird deutlich, dass der größte Beitrag vom Diaphragma und dem Elektrolytwiderstand mit 77 % entsprechend dem ohmschen Gesamt-widerstand bei 425 mA cm⁻² herrührt. Der vorgeheizte Nickelschaum hat einen Anteil von 17 % am ohmschen Gesamt-widerstand.

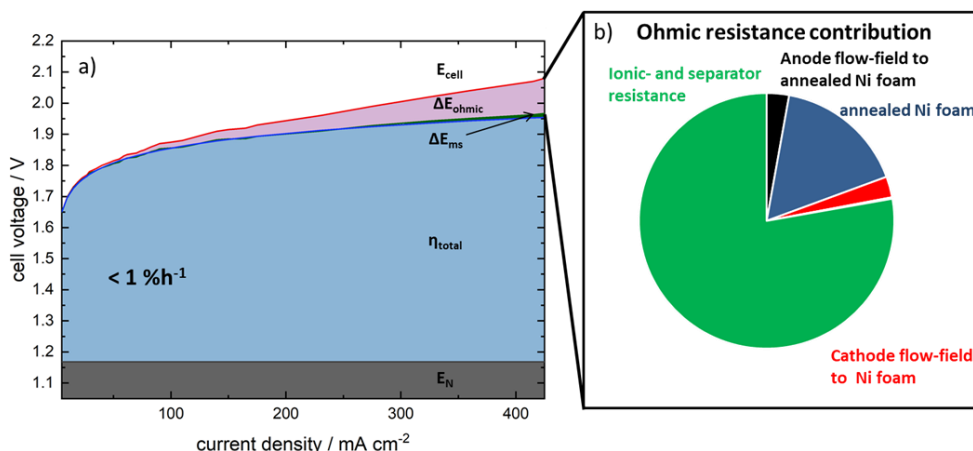


Abbildung 29: Beitrag verschiedener Überspannungen für a) die Kennlinie bei Änderungsrate der Stromdichte kleiner als 1 % pro Stunde. Die reversible Zellspannung ist durch die graue Fläche gegeben. Die gesamte katalytische Aktivierungsüberspannung ist durch den blauen Bereich gegeben, der rote Bereich beschreibt die ohmschen Verluste und der grüne Bereich die Massentransportverluste. c) Tortendiagramm des Beitrags des gesamten ohmschen Widerstands für einen Kontaktdruck auf dem Strömungsprofil von 1,7 MPa, basierend auf dem gesamten ohmschen Widerstand bei einer Stromdichte von 425 mA cm⁻².

4.1.6 Zusammenfassung der Benchmark-Ergebnisse

In diesem Unterkapitel wurde ein Benchmark für alkalische Einzelzellen entwickelt, um Wasserstoffentwicklungsreaktion-Elektrokatalysatormaterialien den folgenden Unterkapiteln untersuchen zu können.

Es wurde festgestellt, dass eine Verkürzung der Konditionierungszeit auf 5 h einen negativen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Kennlinie hat. Dies zeigt, dass eine ausreichende Konditionierungszeit für Einzelzellen entscheidend ist, um irreführende Leistungskurven zu vermeiden. Eine kürzere Konditionierungszeit würde zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit führen. Andernfalls wäre es unmöglich, fundiert zu beurteilen, ob eine geringe Reproduzierbarkeit auf die Elektrodenherstellung oder auf das Testprotokoll und den Aufbau zurückzuführen ist. Aus diesen Beobachtungen wurde sich in dieser Arbeit für die weiteren Untersuchungen der neuen Elektrodensysteme für die Konditionierungsmethode mit der Änderungsrate der Stromdichte von weniger als 1 % pro Stunde entschieden. Mittels dieser Konditionierungsmethode kann die Konditionierungszeit flexibler gestaltet werden als bei Verwendung einer festen Konditionierungszeit. Bei Elektroden mit einer höheren Degradationsrate ist dies besonders wichtig, da bei einer zu kurzen Zellkonditionierung eine

hohe Degradation der Elektrode noch vorhanden sein kann und die anschließende Aufnahme der Polarisationskurve zu falschen Schlussfolgerungen auf die Zelleistung führen würde.

Die Untersuchung von verschiedenen Elektrolytflussraten zeigten, dass eine Flussrate von $0,2 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ bei steigender Stromdichte die Leistung im Vergleich zu einer Elektrolytflussrate von $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ sukzessive reduziert. In anderen Studien zu diesem Thema wird dieser Effekt auf die Erhöhung des Hohlraumanteils durch in den Poren des Nickelschaums eingeschlossene Gasblasen erklärt. Dieser Einfluss nahm bei einer Flussrate von $2 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}$ ab. Es wurde daher für die nachfolgenden Messungen eine Elektrolytflussrate von $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}$ verwendet, um diesem Effekt entgegenzukommen.

Unterschiedliche Morphologien des Substratmaterials und verschiedene Zellassemblierungen zeigten einen Einfluss auf die Leistung der alkalischen Einzelzelle, der von der Erhöhung des ohmschen Widerstands herrührt. Die Verwendung eines kathodenseitigen Nickelschaums mit einem höheren Flächengewicht verglichen zum Benchmark zeigte eine Erhöhung der Zellspannung um 50 mV bei einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} , die auf die geringere Porosität zurückzuführen ist. Die Entfernung des Nickelschaums auf der Kathodenseite zeigte eine Erhöhung der Zellspannung von 20 mV bei einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} . Dies deutet darauf hin, dass der unbeschichtete Nickelschaum keinen großen Beitrag zur Aktivität der Zelle leistet, sondern bei einer zu geringen Porosität sogar dazu führt, dass Produktgase in den Zwischenräumen des Schaums gehalten werden, was die Zelleistung reduziert. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde für die weitere Arbeit der Nickelschaum mit einem Flächengewicht von 500 g m^{-2} verwendet, da er aufgrund der Flexibilität des Materials einen besseren Kontakt zu Katalysatorbeschichtungen ermöglicht. Die Katalysatorbeschichtungen werden in den nachfolgenden Unterkapiteln untersucht und diskutiert.

REM- und XRD-Messungen zeigten, dass durch das Vorheizen des Anoden-Nickelschaums eine stabile Passivierungsschicht aus NiO gebildet werden kann, die auch nach elektrochemischer Behandlung langfristig stabil ist. Dies garantiert eine reproduzierbare Anodenelektrode, die für die Untersuchung der Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren in einer Einzelzelle in den nachfolgenden Kapiteln essenziell ist.

Durch elektrische Kontaktwiderstandsmessungen konnten die einzelnen Beiträge der Zellkomponenten zum ohmschen Widerstand aufgetrennt werden. Es zeigte sich, dass der größte Teil aus den elektrolytischen Widerständen von Kalilauge und Zirfon® stammt. Darüber hinaus zeigte die Analyse verschiedener Überspannungen, dass der größte Teil der Gesamtüberspannung von einem Überpotential der Anoden- und Kathodenaktivierung stammt. Dieses Ergebnis zeigt die wichtige Rolle eines Elektrokatalysators mit niedriger Aktivierungsbarriere für alkalische Einzelzellen.

Nachdem der Einfluss verschiedener Parameter auf die Kennlinie der Benchmark-Zelle untersucht wurde, sollen im nachfolgenden Kapitel die Ergebnisse der Katalysatorpulver und der katalysatorbeschichteten Diaphragmen dargestellt und diskutiert werden.

4.2 Evaluation nickelbasierter Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren für die alkalische Elektrolyse

Wie in Abschnitt 2.3.2 diskutiert, gehören nickelbasierte Katalysatoren in der alkalischen Wasserelektrolyse zu den gängigsten Katalysatoren. Dabei wurde Raney-Nickel aufgrund seiner hohen katalytischen Aktivität und Nickel-Molybdän aufgrund seiner hohen chemischen Resistenz in alkalischen Medien in vielen Studien weitläufig untersucht. Es gibt verschiedene Voraussetzungen für einen Katalysator, die erfüllt werden müssen, damit er für die klassisch-alkalische Wasserelektrolyse verwendet werden kann:

- Katalytische Aktivität (Katalysator)
- Herstellungskosten zu Fabrikation der Elektrode (Elektrodensystem)
- Verfügbarkeit der Elemente (Katalysator)
- Langzeitstabilität (Elektrodensystem)

In diesem Unterkapitel wird auf die aufgezählten Punkte eingegangen. Es werden die Ergebnisse der elektrochemischen und physikalischen Untersuchungen für die in Abschnitt 3.5 vorgestellten Katalysatorpulver vorgestellt und diskutiert. Dabei werden die potenziellen Katalysatorpulver auf ihre Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität und Langzeitstabilität hin bewertet. Basierend auf diesen Ergebnissen wird entschieden, welches Katalysatorpulver im nachfolgenden Abschnitt für die Beschichtung des Diaphragmas verwendet werden soll. Diese Evaluation wird nicht auf die elektrochemisch-aktiven Oberfläche bezogen, sondern auf die Katalysatormenge pro geometrische Oberfläche. Diese ist, wie im Unterkapitel 3.5 beschrieben, bei allen drei Katalysatoren gleich. Damit können Ergebnisse, die für die geometrische Oberfläche erhalten werden, direkt mit den anderen Katalysatoren verglichen werden.

4.2.1 Evaluation der Katalysatorpreise

Um das wirtschaftlichste Katalysatorpulver für die Beschichtung von Diaphragmen zu ermitteln, wird der Preis pro Kilogramm Katalysator in diesem Abschnitt betrachtet.

Bei der Evaluation von günstigen Elektroden ist der Preis des Katalysatorpulvers pro verwendete geometrische Fläche auf der Elektrode ausschlaggebend. In einer Studie wurde gezeigt, dass 25 % der gesamten Stackkosten in einem alkalischen Stack aus der Herstellung der Anode und Kathode resultieren [14]. Die in Tabelle 4 aufgelisteten Katalysatorpulver haben aufgrund des verwendeten Materials unterschiedliche Preise. Dabei wurden Listenpreise der Hersteller verwendet. Der Preis des Raney-Nickel-Pulvers ist mit 326 € kg⁻¹ am geringsten. Ni₈₄Mo₁₆ mit einem Preis von 1024 € kg⁻¹ und Ni₈₄Mo₁₆ mit einem Preis von 1702 € kg⁻¹ sind um ein Vielfaches teurer als das Raney-Nickel-Pulver. Dieser große Preisunterschied beruht auf der Verfügbarkeit der einzelnen Elemente, die sich entsprechend in den Metallpreisen widerspiegelt. Die Verfügbarkeiten der Elemente Nickel, Molybdän und Aluminium in der Erdkruste sind in Tabelle 4 aufgelistet. Aluminium ist das am häufigsten vorkommende Metall der Erde und ist mit einem durchschnittlichen Preis von 1,6 € pro kg auch eines der günstigsten Metalle. Das Hinzufügen von Aluminium in Nickel, wie es im Raney-Nickel der Fall ist - und damit das Ersetzen des teureren Nickels - senkt den Preis des Katalysatorpulvers signifikant. STEM-Untersuchungen des verwendeten Raney-Nickels zeigten, dass 66 at % des Katalysatorpulvers aus Aluminium bestehen. Das Molybdän ist um mehr als drei Größenordnungen seltener in der Erdkruste vertreten als Aluminium. Das Ersetzen von Nickel durch das teurere Molybdän wirkt sich stark auf den Katalysatorpreis aus. Für die großindustrielle Herstellung von Elektroden müssen wirtschaftliche Faktoren unbedingt berücksichtigt werden. Die Verwendung des Nickel-Molybdäns als Katalysator kann gerechtfertigt werden, wenn das Nickel-Molybdän das günstigere Raney-Nickel entweder durch eine vielfach höhere Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität übertrifft oder die Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität bei einer deutlich geringeren Beladung unverändert bleibt.

Tabelle 4: Liste der Verfügbarkeit in der Erdkruste und durchschnittlicher Preis der letzten 5 Jahre für die Metalle Nickel, Molybdän und Aluminium.

Metall	Verfügbarkeit in der Erdkruste [101]	Preis pro kg Metall der letzten 5 Jahre [€ kg ⁻¹]
Nickel	8.4×10^{-5}	11 [17]
Molybdän	1.2×10^{-6}	24 [102]
Aluminium	8.23×10^{-2}	1,6 [103]

4.2.2 Elektrochemische Charakterisierung der nickelbasierten Katalysatoren

Abbildung 30 stellt die Ergebnisse der nicht-iR-korrigierten linearen Sweep-Voltammetrie-Messungen mittels rotierender Diskelektrode, die in Kapitel 3.5 beschrieben wurden, dar. Es wurden dabei die Katalysatorpulver die in Tabelle 1 aufgelistet sind auf ihre elektrochemische Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität hin untersucht. Abbildung 30a stellt die Ergebnisse der lineare Sweep-Voltammetrie-Analyse dar. Tabelle 5 listet die Stromdichten der untersuchten Katalysatoren bei einem kathodischen Überpotential von -300 mV auf. Es ist aus den Ergebnissen ersichtlich, dass das Raney-Nickel der aktivste Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator unter den nickelbasierten Katalysatoren ist. Es erreichte bei identischer Katalysatorbeladung bei -300 mV eine Stromdichte von -32 mA cm^{-2} , was eine 10-fach höhere Aktivität im Vergleich zu $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ und eine 20-fache Aktivität im Vergleich zu $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$ ist.

Um die Katalysatorkinetik der untersuchten Katalysatorpulver besser zu verstehen, wurde eine Tafelanalyse der lineare Sweep-Voltammetrie -Ergebnissen durchgeführt. Dabei wurden die iR-korrigierten Überpotentiale gegen den Betrag des dekadischen Logarithmus der kathodischen Stromdichte aufgetragen. Abbildung 30b stellt die Kurven mit den Bereichen der Regressionsgerade dar. Tabelle 7 listet die Tafelsteigungen und die Austauschstromdichten der Katalysatorpulver auf. Die Tafelsteigung des Raney-Nickel Pulvers ist mit 90 mV dec^{-1} am geringsten. Die NiMo-Pulver hatten mit einer Tafelsteigung von 150 bzw. 224 mV dec^{-1} eine viel höhere Tafelsteigung. Bei der Austauschstromdichte zeigte Raney-Nickel mit $1,66 \text{ mA cm}^{-2}$ eine mehr als 5-fach höhere Austauschstromdichte als beide NiMo-Katalysatoren.

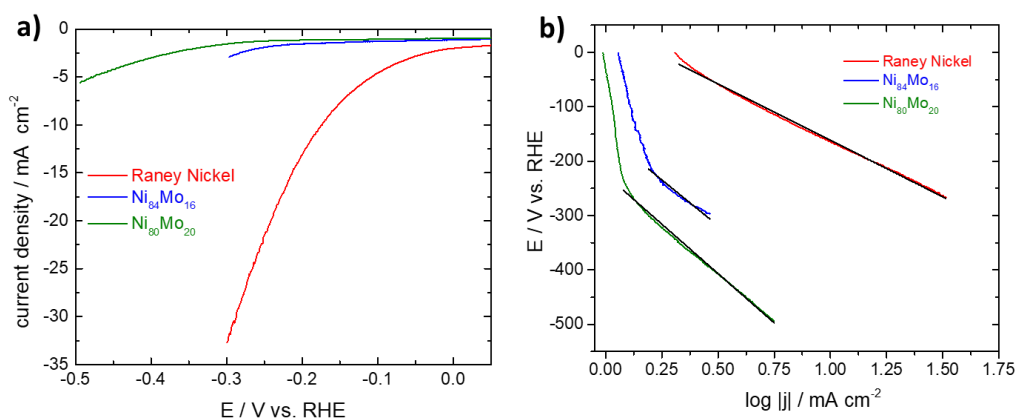


Abbildung 30: lineare Sweep-Voltammetrie -Messungen im kathodischen Potentialbereich für Raney-Nickel (schwarz), $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$ (rot) und $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ (blau). Tafelanalyse der nickelbasierten

Katalysatoren. Die schwarzen Kurven stellen den Datenbereich in der die Regressionsgeraden durchgeführt wurden dar. Die Konzentration für die rotierende Diskelektroden-Messung war eine 1 molare Kalilauge und es wurde eine Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm verwendet.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 30.

Katalysator	Stromdichte @ - 300 mV [mA cm ⁻²]	Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	Austauschstromdichte [mA cm ⁻²]
Raney-Nickel	-32	90	1.66
Ni ₈₀ Mo ₂₀	-1,5	224	0.24
Ni ₈₄ Mo ₁₆	-3	150	0.36

Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse des Langzeittests der Katalysatorpulver. Das verwendete Messverfahren und die Betriebsbedingungen wurden in Unterkapitel 3.5 beschrieben. Aus der Abbildung ist erkennbar, dass das kathodische Startpotential bei den nickelbasierten Katalysatorpulvern deutlich höher ist als während des restlichen Langzeittests. Dabei hat das Raney-Nickel ein Startpotential von - 510 mV und damit im Vergleich zu Ni₈₀Mo₂₀ und Ni₈₄Mo₁₆ mit - 600 bzw. - 650 mV das geringste Startpotential. Alle drei Katalysatoren zeigten eine starke Reduzierung des kathodischen Überpotentials in den ersten 3 min, die im eingefügten Diagramm dargestellt sind. Dabei zeigte Raney-Nickel die stärkste Reduzierung von 190 mV auf - 320 mV. Beide NiMo-Katalysatoren hatten für die restlichen 6 h eine geringere, jedoch konstante Reduzierungsrate des Überpotentials von 0,2 mV min⁻¹ und erreichten am Ende des Langzeittests dasselbe Überpotential von - 410 mV. Das Raney-Nickel-Pulver zeigte nach der starken Reduzierung zu Beginn des Tests eine Erhöhung des kathodischen Überpotentials.

Diese Erhöhung hielt bis zu 100 min an, bis das Überpotential mit einer Rate von $0,22 \text{ mV min}^{-1}$ für den Rest des Langzeittests auf ein kathodisches Überpotential von -280 mV sank.

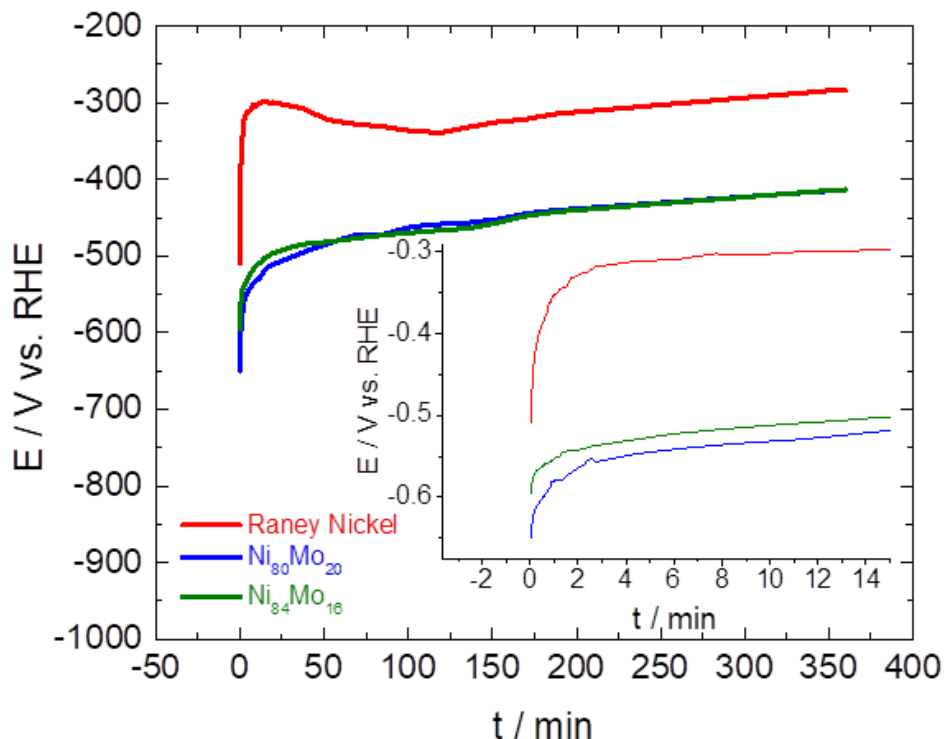


Abbildung 31: 6 h-Langzeittest bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} in einer rotierenden Elektroden-Scheibe. Die Konzentration für die rotierende Diskelektroden-Messung war eine 1 molare Kalilauge und es wurde eine Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm verwendet.

Physikalische Charakterisierung der nickelbasierten Katalysatoren

Abbildung 32 zeigt REM-Aufnahmen der ausgelaugten nickelbasierten Katalysatorpulver bei verschiedenen Vergrößerungen. Die 1000-fache Vergrößerung (a) des Raney-Nickel-Pulvers zeigt eine sehr inhomogene Partikelgrößenverteilung mit Partikelgrößen, die von einigen Mikrometern bis $100 \mu\text{m}$ variieren. Da für dieses Pulver keine Herstellerangaben vorhanden waren, wurde die Partikelgröße experimentell bestimmt. Aus Lichtstreuungsversuchen wurde eine durchschnittliche Partikelgröße von $23 \mu\text{m}$ ermittelt. Bei einer 2830-fachen Vergrößerung (b) ist erkennbar, dass sich auf der Oberfläche der größeren Partikel ($> 20 \mu\text{m}$) teilweise viele

kleinere Partikel ($< 1 \mu\text{m}$) angesammelt haben. Bei Partikeln, die kleiner als $10 \mu\text{m}$ sind, ist sogar eine Agglomeration von vielen kleineren Partikeln zu beobachten.

Bei den NiMo-Pulvern ist ebenfalls eine Inhomogenität der Partikelgrößen zu beobachten. Den Herstellerangaben nach lagen die mittleren Partikelgrößen bei $150 \mu\text{m}$ für $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$ und bei $45 \mu\text{m}$ für $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$.

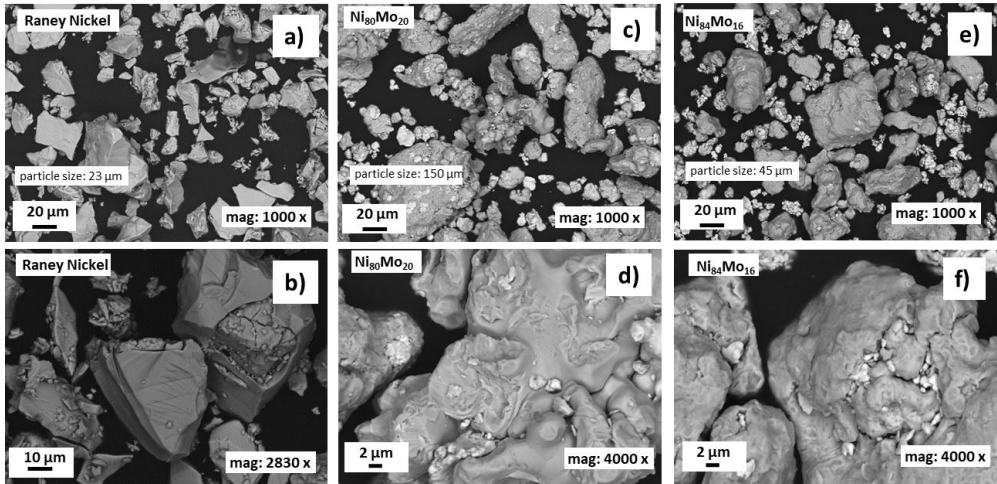


Abbildung 32: REM-Aufnahmen des Raney-Nickels, $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$, $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ Pulvers nach dem Auslaugungsprozesses.

Die nickelbasierten Katalysatorpulver wurden mittels EDX vor und nach dem Auslaugungsprozess charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 33 dargestellt. Dabei wurde das $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$ ausgelassen, weil die Beobachtungen dem des $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$ nahekommen. Die erste Spalte von Abbildung 33 zeigt die EDX-Elementanalyse des Raney-Nickel Pulvers vor dem Auslaugungsprozess für Nickel, Aluminium und Sauerstoff und die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Aus den Aufnahmen ist ersichtlich, dass Nickel und Aluminium auf allen Partikeln vorhanden, jedoch teilweise nicht homogen über den einzelnen Partikeln sind. Es werden vor allem bei großen Partikeln starke Agglomerationsbereiche von Nickel und Aluminium beobachtet. Die zweite Spalte stellt die entsprechende EDX-Elementanalyse des Raney-Nickel-Pulvers nach dem Auslaugungsprozess dar. Die Farbintensität der Nickel-Elementanalyse hat sich nach dem Auslaugungsprozess nicht stark verändert, was auf einen Erhalt des Nickels hindeutet. Jedoch wurde eine reduzierte

Farbintensität der Aluminium-Elementanalyse beobachtet. Dies deutet auf eine starke Abnahme des Aluminiumanteils hin. Eine komplette Auslaugung fand jedoch nicht statt.

Die dritte und vierte Spalte stellt die EDX-Elementanalysen des $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ Pulvers für die Elemente Nickel, Molybdän und Sauerstoff vor und nach dem Auslaugungsprozess dar. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass die Intensität des Molybdäns nicht schwächer wird, was darauf hindeutet, dass das Molybdän nicht so stark in der Kalilauge gelöst wird wie das Aluminium. Es wird außerdem beobachtet, dass das Molybdän beim $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ Pulver nicht wie das Aluminium über die gesamte Oberfläche der Partikel verteilt vorliegt, sondern vielmehr vereinzelt und konzentriert in der Legierung war.

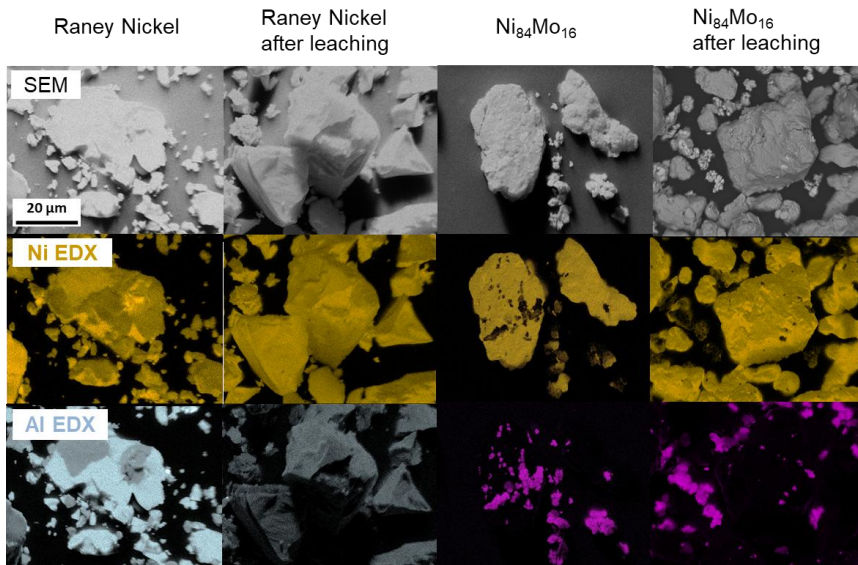


Abbildung 33: REM und EDX-Aufnahmen des Raney-Nickels und $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ Pulvers vor und nach dem Auslaugungsprozess. EDX-Aufnahmen wurden für Nickel, Aluminium und Molybdän durchgeführt.

Die Diffraktogramme der Raney-Nickel- und $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ -Pulver sind in Abbildung 34 dargestellt. Das $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$ wurde hier ausgelassen, weil es keinen signifikanten Unterschied zum $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ aufzeigt. Die erste und zweite Zeile zeigt das Diffraktogramm des Raney-Nickel-Pulvers vor und nach der Auslaugung. Das Diffraktogramm des nicht ausgelaugten Raney-Nicke- Pulvers zeigt sehr scharfe Reflexionen, die als Ni_2Al_3 und NiAl_3 detektiert werden. Die scharfen

Reflexionen weisen auf eine hohe Kristallinität hin. Das Diffraktogramm des ausgelaugten Raney-Nickel-Pulvers zeigt eine Verbreiterung der Reflexionen. Die Ni-Reflexionen dominieren das Diffraktogramm. Es wurde auch eine NiO-Reflexion gemessen, die mit dem hohen O-Gehalt in der EDX-Analyse (Tabelle 2) übereinstimmt. NiAl_3 wurde nicht mehr nachgewiesen, Ni_2Al_3 ist aber immer noch vorhanden. Tanaka et al. zeigten in einer Studie, dass Ni_2Al_3 nach der Auslaugung eines Nickel-Aluminium-Pulvers noch vorhanden ist [26]. Dies erklärt sich durch einen wesentlich langsameren Auslaugungsprozess von Ni_2Al_3 im Vergleich zu NiAl_3 . Die zweite Zeile in Abbildung 34 stellt die Diffraktogramme des $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ Pulver vor und nach dem Auslaugungsprozess dar. Es wurden dabei Nickel- und Molybdän-Reflexionen beobachtet. Aus den Diffraktogrammen ist ersichtlich, dass der Auslaugungsprozess keinen Einfluss auf die Kristallstruktur hat. Es wurden außerdem keine NiO-Reflexionen detektiert. Dies ist in Übereinstimmung mit den EDX-Ergebnissen, in denen ebenfalls keine Sauerstoffänderung durch den Auslaugungsprozess detektiert wurden.

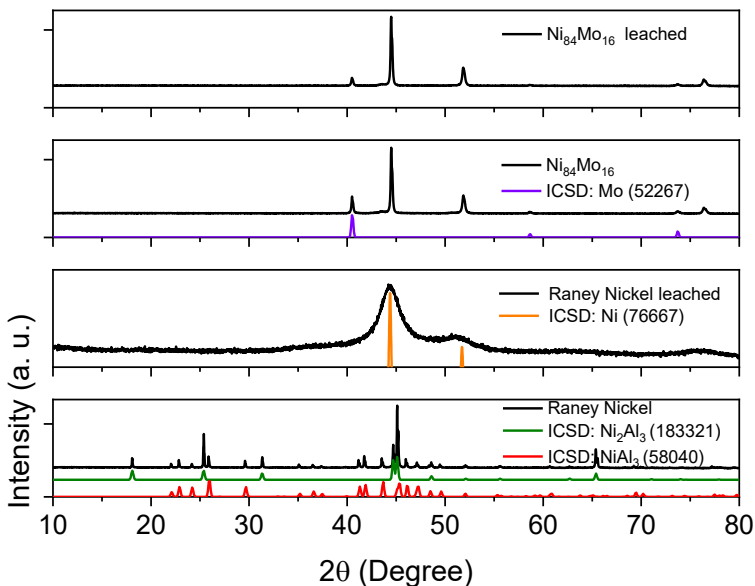


Abbildung 34: XRD des Raney-Nickels und $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ Pulvers vor und nach dem Auslaugungsprozess.

4.2.3 Diskussion der Katalysatorevaluation

Die Ergebnisse zu den nickelbasierten Katalysatoren aus Unterkapitel 4.2 werden in diesem Absatz diskutiert. Die Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität des Raney-Nickel-Pulvers war die höchste der untersuchten nickelbasierten Katalysatoren. Der Auslaugungsprozess verursachte eine sehr starke Auslaugung des Aluminiums, was in der EDX-Elementanalyse und im XRD-Diffraktogramm beobachtet wurde. Dies führt zu einer erhöhten elektrochemisch-aktiven Oberfläche, was bei Raney-Nickel-Katalysatoren bekannt ist. Eine Erhöhung der elektrochemisch-aktiven Oberfläche ist für eine gute katalytische Aktivität ausschlaggebend. Die NiMo-Katalysatoren zeigten jedoch keine signifikante Auslaugung des Molybdäns, was zu keiner Erhöhung der elektrochemisch-aktiven Oberfläche führt. Schalenbach et al. zeigten, dass Molybdän sich löst, der Auslaugungsprozess jedoch sehr langsam im Vergleich zu Aluminium ist. Die in dieser Arbeit verwendete Auslaugungsprozedur ist nicht lang genug, um eine signifikante Auslaugung des Molybdäns zu beobachten [51].

Die Reflexionen des Raney-Nickels im Diffraktogramm wurden nach der Auslaugung des Aluminiums breiter, was auch von Tanaka et al. beobachtet worden ist. Sie konnten nicht experimentell beweisen, ob die Verbreiterung der Reflexionen auf Gitterdefekte, innere Spannungen oder kleine Kristallitgrößen zurückzuführen ist [50]. Eine Verkleinerung der Kristallitgröße würde zu einer Erhöhung der elektrochemisch-aktiven Oberfläche und dies wiederum zu einer katalytischen Leistungssteigerung des Katalysators führen. In den Diffraktogrammen der NiMo-Katalysatoren wurde eine Verbreiterung der Reflexionen nicht beobachtet und somit auch keine Verkleinerung der Kristallitgröße. NiMo wurde in diversen Publikationen als katalytisch aktiverer Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator als Nickel eingestuft [27], [28], [104]. Durch die erhöhte elektrochemisch-aktiven Oberfläche, die das Raney-Nickel über die Auslaugung des Aluminiums erhält, zeigte die lineare Sweep-Voltammetrie -Untersuchung im Vergleich zum NiMo eine viel höhere Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität. Aufgrund der fehlenden elektrochemisch-aktiven Oberfläche-Analysen ist es leider nicht möglich, den direkten Vergleich der Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität bezogen auf die elektrochemisch aktive Oberfläche zu vollziehen. Dies würde vermutlich einen aktiveren NiMo-Katalysator im Vergleich zum Raney-Nickel zeigen. Jedoch spielt die Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität pro elektrochemisch aktive Oberfläche für die Entwicklung von kostengünstigen Elektrodensystemen eine geringe Rolle. Die verwendete Menge an Katalysator pro geometrische Oberfläche spielt eine größere Rolle, weil sie Preis für die Elektroden pro

Elektrolyseurkapazität bestimmt. Wie in Methodenteil in Unterkapitel 3.5 beschrieben, wurde dieselbe Menge jeden Katalysators für die rotierende Diskelektroden-Messungen.

Ein weiterer, jedoch nicht ausschlaggebender Aspekt für die erhöhte Leistung des Raney-Nickels im Vergleich zu den NiMo-Katalysatoren ist die kleinere Partikelgröße. Diese beträgt ungefähr die Hälfte im Vergleich zum $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ und ist sogar fast ein um ein 7-faches kleiner als $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$. Die kleinere Partikelgröße würde auch die bessere Leistung des $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ im Vergleich zu $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$ erklären [105], [106]. Ein anderer Aspekt der erhöhten Leistung des Raney-Nickel-Pulvers ist die bessere Verteilung des Aluminiums auf dem Katalysatorpulver im Vergleich zu der des Molybdäns im NiMo-Pulver. Auch wenn die Verteilung nicht völlig homogen ist, führt die Auslaugung zu einer erhöhten Porosität des Raney-Nickels. Das NiMo-Pulver zeigt im EDX eine Auftrennung des Molybdäns und des Nickels. Nur an sehr wenigen Grenzflächen kommt es zur Vermischung beider Elemente. Nickel ist ein Element, dass eine zu starke Adsorption des Wasserstoffs aufzeigt, wohingegen das Molybdän eine zu schwache Adsorption besitzt. Damit haben beide Elemente eine geringe katalytische Aktivität in der alkalischen Wasserelektrolyse. NiMo als Legierung soll beide Eigenschaften kombinieren und dadurch in Synergie eine verbesserte katalytische Aktivität aufzeigen. Wenn jedoch beide Elemente in der Legierung aufgetrennt vorliegen, würden die Bereiche, in denen Nickel vorliegt, die starke Adsorption und in den Bereichen, in denen Molybdän vorliegt die schwache Adsorption des Wasserstoffs die Reaktion hemmen. Dies würde dann zu keinem synergetischen Effekt der beiden Elemente führen.

Die NiMo-Pulver zeigten eine Tafelsteigung höher als 120 mV dec^{-1} . Dies deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Volmer-Reaktion ist. Die Volmer-Reaktion beschreibt im Wasserstoffentwicklungsreaktion-Mechanismus die Adsorption des Wasserstoffs auf das aktive Metallteilchen. Entsprechend der Tafelsteigung bedeutet dies, dass bei beiden NiMo-Katalysatoren die Adsorption des Wasserstoffs an das Metallteilchen die Wasserstoffentwicklungsreaktion-Reaktion hemmt. Da Molybdän eine schwache Bindungsenergie zum Wasserstoff aufweist, könnte es ein Indiz dafür sein, dass das Molybdän die Kinetik des Katalysators hemmt. Raney-Nickel zeigt eine Tafelsteigung von 90 mV dec^{-1} . Dieser Wert kann dem Volmer-Heyrovsky-Schritt zugeordnet werden. Die Austauschstromdichte des Raney-Nickels ist mit $1,69 \text{ mA cm}^{-2}$ um den Faktor 6 bzw. 7 größer als die der NiMo Katalysatoren, was die höhere Aktivität des Raney-Nickels zusätzlich bestätigt.

Die Langzeittests aller nickelbasierten Katalysatoren zeigten, dass das kathodische Überpotential nach einer starken Reduzierung des Überpotentials in den ersten Minuten, mit fortwährender Elektrolyse weiter abnimmt. Dabei zeigten das Raney-Nickel und beide NiMo-

Katalysatoren eine gleichermaßen starke Reduzierung des kathodischen Überpotentials mit der Zeit. Eine Reduzierung des Überpotentials mit der Zeit kann nicht über einen fortschreitenden Verlust des Katalysators erklärt werden. Eine detaillierte Analyse müsste durchgeführt werden, die in dieser Arbeit nicht vollzogen wurde, da dies nicht der Fokus dieser Arbeit ist.

Werden die Ergebnisse der Evaluation der nickelbasierten Katalysatoren zusammengefasst, so ist das Raney-Nickel das geeignetste Katalysatorpulver für die weitere Beschichtung des Diaphragmas. Raney-Nickel hat einen geringeren Preis pro kg Katalysatorpulver im Vergleich zu den NiMo Katalysatoren, was ein sehr wichtiger Aspekt für die Herstellung von Elektrodensystemen im industriellen Maße ist. Durch die deutlich höhere Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität des Raney-Nickels ist es bezogen auf die elektrochemische Leistung besser als die NiMo-Katalysatoren. In Langzeittests konnte gezeigt werden, dass NiMo als Katalysator nicht stabiler in alkalischen Medien ist als das Raney-Nickel.

Auf diesen Erkenntnissen aufbauend werden die Ergebnisse der Raney-Nickel beschichteten Diaphragmen im nachfolgenden Unterkapitel dargestellt und diskutiert.

4.3 Katalysatorbeschichtete Diaphragmen für die alkalische Wasserelektrolyse

Ein großer Nachteil von Nickelkatalysatoren ist die relativ geringe elektrokatalytische Aktivität in alkalischen Medien im Vergleich zu Edelmetallen wie Pt oder Pd [22]. Die elektrochemisch-aktive Oberfläche durch verschiedene Beschichtungstechniken zu vergrößern ist eine Möglichkeit, um leistungsfähigere Katalysatoren zu erhalten. Dies ist für das katalytisch inaktivere Nickel umso wichtiger.

Gängige Beschichtungstechniken wie elektrochemische Abscheidung, Wärmebehandlung oder Plasmaspritzverfahren auf Nickelsubstraten führen zu vielversprechenden Leistungsdichten. Diese Verfahren sind allerdings für eine Herstellung von Elektroden im industriellen Maßstab nicht geeignet oder unwirtschaftlich. Die Etablierung kosteneffizienter Herstellungsverfahren ist jedoch ein wichtiger Schritt, um den Produktionspreis für Elektroden - und damit die Gesamtkosten für alkalische Wasserelektrolyseure zu reduzieren - zu senken. Laut eines Berichts über die Entwicklung von Wasserelektrolyseuren der nächsten Generation in der Europäischen Union decken die Kosten für Anoden- und Kathodenelektrokatalysatoren 25 % der Gesamtkosten für alkalische Elektrolyseure ab [14]. In einer früheren Studie wurden Raney-Nickel-Elektroden durch thermische Behandlung, Plasmaspritzen, physikalisches Verdampfen (CVD) oder mittels galvanischer Abscheidung auf nickelbasierten Substraten

beschichtet. Dabei zeigten diese eine signifikante Reduzierung des Wasserstoffentwicklungsreaktion- und Sauerstoffentwicklungsreaktions-Überpotentials [24]–[26], [41], [43]–[45], [50], [60], [72], [107]–[110].

Ein bekanntes Verfahren zur Beschichtung im industriellen Maßstab ist die Klingenbeschichtungstechnik. Die Klingenbeschichtung im Labormaßstab ist eine Vorstufe der Rolle-zu-Rolle-Messerbeschichtung. Das heißt, eine im Labor erfolgreich hergestellte Elektrode mittels Klingenbeschichtung kann in der Regel auf eine Rolle-zu-Rolle-Klingenbeschichtung übertragen werden. Dies eröffnet die Möglichkeit zu einer Massenproduktion von Elektroden [111]. Studien zur Herstellung von Polymer-Solarzellen zeigten, dass Funktionsschichten auf Solarzellensubstraten über Rolle-zu-Rolle Beschichtung aufgebracht werden können [112]–[114]. Park et al. zeigten, dass auch die Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für PEM-Brennstoffzellen mittels Rakelbeschichtung effizient und mit hoher Reproduzierbarkeit möglich ist [115]. Rakousky et al. zeigten ebenfalls, dass mittels Rakelbeschichtung MEAs für die PEM-Elektrolyse herstellbar sind, die nicht nur eine hohe Leistung aufweisen, sondern auch bei hohen Stromdichten eine geringe Degradation aufweisen [116].

In Unterkapitel 4.1 wurde mit Hilfe des Benchmarks ein Messprotokoll entwickelt, das auf verschiedene Parameter hin optimiert und auf seine Eignung für Einzelzellversuche in der alkalischen Elektrolyse evaluiert wurde. Im Unterkapitel 4.2 wurden anschließend verschiedene Nickel-Katalysatoren mittels rotierender Scheibenelektrode auf ihre katalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität und Langzeitstabilität hin untersucht und evaluiert. Die Katalysatoruntersuchung zeigte, dass Raney-Nickel dem NiMo Katalysator hinsichtlich der Kriterien Preis und Wasserstoffentwicklungsreaktion-Aktivität überlegen ist. In diesem Kapitel wird das Raney-Nickel mit Hilfe der Klingenbeschichtungsmethode auf Zirfon®-Diaphragmen aufgebracht und verschiedene Rezepturen werden im Einzelzellenbetrieb mit dem im Unterkapitel 4.1 entwickelten Messprotokoll auf Leistung und Eignung für die klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse bewertet. Dazu werden die elektrochemische Leistung, Langzeitstabilität und die Gasreinheit des Anodengasstroms in einer alkalischen Einzelzelle ermittelt und diskutiert.

4.3.1 Vergleich von Nickelsubstrat und Nickelelektrode

Um das neukonzipierte Elektrodensystem zu optimieren, wurden besonders relevante Parameter des Rakelprozesses und elektrochemisch, wie auch physikalisch untersucht. Aufgrund zeitlicher Begrenzungen wurde der Fokus dabei auf zwei Parameter gelegt:

Einerseits wurde das Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis und andererseits die Katalysatorbeladung variiert. In Tabelle 6 ist eine Übersicht aller in dieser Arbeit untersuchten Elektroden gegeben.

Es wurden vier verschiedene Rezepturen getestet und mit dem Benchmark verglichen. Um den Einfluss des Bindemittels in der Katalysatorpaste auf die Polarisationskurve zu untersuchen, wurde das Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis von 15:1 auf 42:1 erhöht. Das Nafion dient hier im Gegensatz zur sauren PEM-Elektrolyse als Bindemittel und nicht als elektrolytisches Medium. Die Sulfongruppen des Nafions, die in der sauren PEM-Elektrolyse als Protonenleiter dienen, werden in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse durch die Kalium-Kationen der Kalilauge neutralisiert [117]. Die Einführung des Bindemittels bringt Vor- und Nachteile mit sich. Der Vorteil eines erhöhten Bindemittelanteils ist die höhere mechanische Stabilität der Beschichtung auf dem Substrat. Katalysatorschichten können in vielfältiger Hinsicht mechanisch degradieren [118]. Ein Grund ist das mechanische Abtragen der Elektrode durch eine erhöhte Durchflussrate des Elektrolyten [119]. Ein zu hoher Anteil des Bindemittels reduziert jedoch die freie Oberfläche und die Anzahl der Dreiphasengrenzen, außerdem erhöht es den ohmschen Widerstand [120].

Der zweite Parameter, der untersucht wurde, ist die Katalysatorbeladung. Die Katalysatorbeladung wurde anhand der Dicke der PVC-Maske bei der Herstellung der Elektroden beeinflusst. Diese werden in Tabelle 6 als nasse Schichtdicke bezeichnet. Es wurden zwischen Nassschichtdicken zwischen 90 und 268 μm untersucht. Da in dieser Arbeit ausschließlich dasselbe Raney-Nickel-Katalysatorpulver für die Beschichtung verwendet wurde, führt eine höhere Katalysatorbeladung unvermeidlich zu einer höheren Schichtdicke. Die Schichtdicke spielt in der zero-gap-Anordnung eine wichtige Rolle. Bei Variation der Elektrodendicke entstehen, wie beim Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis, Vor- und Nachteile. Der Vorteil besteht darin, dass eine erhöhte Katalysatorbeladung zu einer erhöhten Wasserstoffproduktionsrate führt. Mit größerer Schichtdicke erhöht sich jedoch der ohmsche Widerstand. Poröse Schichten zeigen bei hohen Schichtdicken einen verstärkten ohmschen Widerstand, da die Elektronen vom Stromkollektor zu den tieferen Schichten der Elektrode einen weiteren Weg zurücklegen müssen.

Tabelle 6: Übersicht der untersuchten Elektroden. Benchmark steht für das Elektrodensystem, dass im Unterkapitel 4.1 für die Entwicklung des Messprotokolls verwendet worden ist. CCD_{HBC} (high binder content) steht für die katalysatorbeschichteten Diaphragmen (CCD engl. catalyst coated diaphragm) mit dem höchsten Bindemittelanteil bzw. dem geringsten Katalysator:Nafion-Verhältnis. CCD_{OPT} (optimum) steht für die katalysatorbeschichteten Diaphragmen mit der besten elektrochemischen Leistung. CCD_{LML} (low mass loading) steht für die katalysatorbeschichteten Diaphragmen mit der geringsten Raney-Nickel Katalysatorbeladung. CCD_{HML} (high mass loading) steht für die katalysatorbeschichtete Diaphragma mit der höchsten Raney-Nickel Katalysatorbeladung.

Bezeichnung der Elektrode	Benchmark	CCD_{HBC}	CCD_{OPT}	CCD_{LML}	CCD_{HML}
Kathode	Nickelschaum	Raney-Nickel + Nickelschaum	Raney-Nickel + Nickelschaum	Raney-Nickel + Nickelschaum	Raney-Nickel + Nickelschaum
Anode	vorgeheizter Nickelschaum	vorgeheizter Nickelschaum	vorgeheizter Nickelschaum	vorgeheizter Nickelschaum	vorgeheizter Nickelschaum
Raney-Nickel Massenbeladung [$mg_{NiAl} cm^{-2}$]	0	36.5 ± 2.6	36.6 ± 4	21.3 ± 1.9	42.7 ± 0.7
Schichtdicke nass [μm]	n.v.	168	168	90	268
Schichtdicke trocken [μm]	n.v.	130	100	80	130
Kat /Nafion Verhältnis	n.v.	15:1	42:1	42:1	42:1

4.3.2 Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Elektroden

Die in Tabelle 6 aufgelisteten Elektrodensysteme wurden im Prüfstand, der in Unterkapitel 3.1 präsentiert wurde, elektrochemisch untersucht. Dabei wurde zunächst zur Evaluierung der Elektrodensystemleistung die elektrische Zellspannung bei verschiedenen Stromdichten gemessen (Messprotokoll 3.4.1) und anschließend wurden die ohmschen Widerstände mittels Impedanzspektroskopie untersucht.

Kommerzielle alkalische Elektrolysezellen werden mit einer Zellspannung zwischen 1,8 und 2,4 V [121] betrieben. Das Benchmark weist bei 2 V eine Stromdichte von $300 mA cm^{-2}$ auf. Die Stromdichte des Benchmarks bei 2 V wird in der Folge als Referenzwert benutzt und relativ dazu überprüft, wie sich die Überspannung mit der Einführung einer Raney-Nickel-Beschichtung und der Änderung der Katalysatorbeladung und dem Katalysator-zu-Nafion-

Verhältnis verändert. Ein weiterer wichtiger Messpunkt ist die iR-korrigierte Zellspannung bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} . Bei der Untersuchung von verschiedenen Katalysatoren wird dieser Messpunkt in der Literatur oft verwendet, um die Kinetik von Katalysatoren untereinander zu vergleichen [122][123].

Da die Beschichtung des Raney-Nickels auf das Diaphragma, unabhängig von der Pastenzusammensetzung, in jedem Fall zu einer Reduzierung der Zellspannung führte, wird zuerst der Vergleich des besten Elektrodensystems mit dem Benchmark durchgeführt. Anschließend werden die einzelnen Parameter der Elektrodensystemherstellung diskutiert und ein Vergleich zwischen den katalysatorbeschichteten Diaphragmen und dem Benchmark gezogen.

In Abbildung 35a werden die Polarisationskurven des Benchmarks mit dem optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma verglichen. Abbildung 35b stellt die iR-korrigierte Polarisationskurve dar. Das eingefügte Diagramm stellt den kinetischen Bereich der iR-korrigierten Polarisationskurve dar. Tabelle 7 fasst die wichtigsten Ergebnisse der Polarisationskurven aus Abbildung 35 zusammen. Aus den Kurven ist ersichtlich, dass die Einführung einer Raney-Nickel-Beschichtung auf der Kathodenseite eine signifikante Reduzierung der Überspannung erbrachte. Das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma, welche das höchste Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis hat, zeigte dabei eine Reduzierung der Überspannung von 270 mV bei 300 mA cm^{-2} im Vergleich zum Benchmark. Die Überspannung im geringen Stromdichtebereich der iR-korrigierten Polarisationskurve (10 mA cm^{-2}) ist ebenfalls um 270 mV gefallen. Dies deutet auf eine höhere katalytische Aktivität durch die Einführung des Raney-Nickels hin.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 35.

Bezeichnung der Elektrode	Zellspannung @ 300 mA cm^{-2} [V]	iR-korrigierte Zellspannung @ 10 mA cm^{-2} [V]
Benchmark	$2,009 \pm 0,019$	$1,698 \pm 0,033$
CCD _{OPT}	1.740 ± 0.013	1.427 ± 0.0001

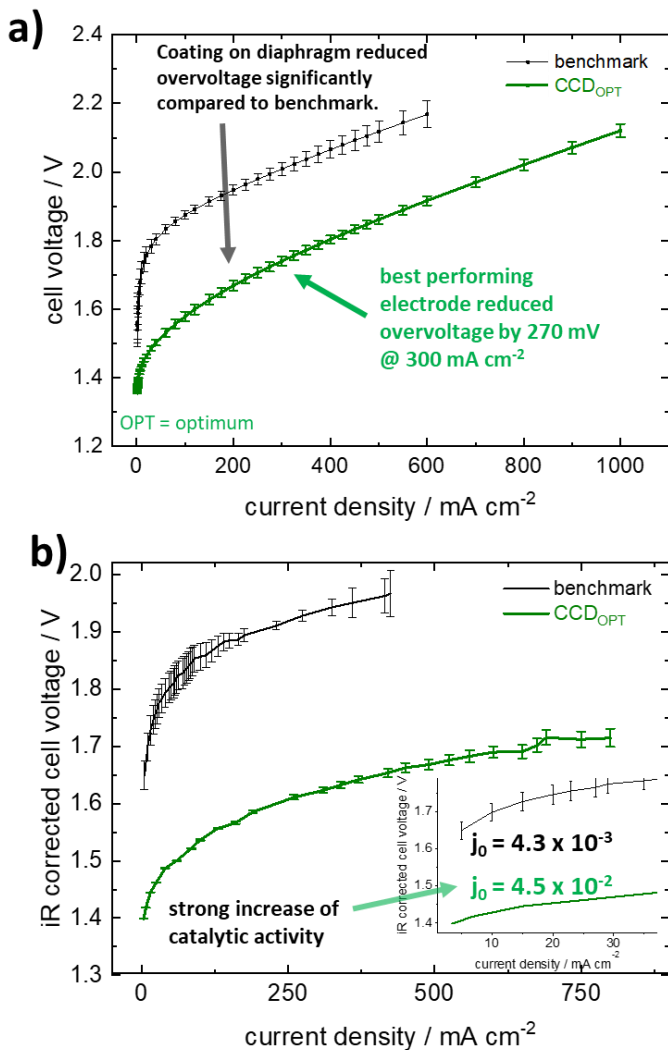


Abbildung 35: a) Polarisationskurven des Benchmarks (schwarz) und des Elektrodensystems CCD_{OPT} (grün). b) iR-korrigierte Polarisationskurve des Benchmarks (schwarz) und CCD_{OPT} (grün). Das eingefügte Diagramm beschreibt den kinetischen Bereich der iR-korrigierten Polarisationskurve. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Einzelzelltests von mindestens 3 verschiedenen Elektroden.

Abbildung 36a zeigt REM-Querschnittsaufnahmen des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas vor und nach der Auslaugung des Aluminiums. Bei der EDX-Elementanalyse wurde ein atomares Nickel-zu-Aluminium-Verhältnis von 1:2 gemessen. Nach der Auslaugung sind 11 at % Aluminium vorhanden, was eine unvollständige Entfernung des Aluminiums bedeutet. Wie bei der Katalysatorpulveranalyse in Kapitel 4.2 beobachtet, ist auch in der

Beschichtung zu erkennen, dass die Katalysatorpartikel unterschiedlich groß ausfallen. Dabei ist zu sehen, dass sich größere Partikel in der Größenordnung von bis zu 70 µm an der Oberfläche der Elektrode und die kleineren Partikel in der Größenordnung von wenigen Mikrometern an der Katalysator-Diaphragma-Grenzfläche angesammelt haben. Die Beschichtungen zeigen eine sehr inhomogene Oberfläche. Die Begründung für diese Inhomogenität liegt im Verhältnis zwischen Schichtdicke und der Partikelgröße. Da vor der Auslaugung des Aluminiums eine Schichtdicke von ungefähr 150 µm vorlag und Partikel teilweise über 70 µm groß sind, führt dieses kleine Verhältnis zu einer starken Rauigkeit der Elektrodenoberfläche.

Abbildung 36b zeigt STEM-Aufnahmen eines Raney-Nickel-Partikels vor und nach der Auslaugung des Aluminiums. Für die Analyse wurde dabei ein Partikel ausgesucht, der zum kleineren Bereich der Partikelgrößenverteilung des Katalysatorpulvers gehört, um die Elementverteilung zwischen Nickel und Aluminium im Pulver in einer höheren Vergrößerung zu betrachten. Wie in der EDX-Elementanalyse in Kapitel 4.2 beobachtet wurde, ist die Verteilung des Aluminiums im Nanometerbereich in der STEM-Aufnahme sehr homogen über einen einzelnen Katalysatorpartikel verteilt. Es wurde dabei - wie in der EDX-Elementanalyse - ein Nickel:Aluminium Verhältnis von 1:2 gemessen. Nach der Auslaugung sind nur noch 7 at % Aluminium im Raney-Nickel-Partikel enthalten und damit 4 at % weniger als in der Beschichtung. Dies kann einerseits an der höheren Fehlertoleranz der EDX-Analyse liegen und andererseits daran, dass die EDX-Elementanalyse einen Mittelwert über einen großen Bereich aufnimmt, in dem auch kleinere, nicht ausgelaugte Raney-Nickel-Partikel berücksichtigt werden, die den Mittelwert erhöhen. Choudhary et al. zeigten in Untersuchungen der Aluminiumpulverauslaugung von Raney-Nickel, dass die beste Bedingung für eine schnelle Auslaugung des Aluminiums in alkalischen Medien die Verwendung von 6,25 molarer Natronlauge, statt der in dieser Arbeit verwendeten 32,5 wt % (8,5 molar) Kalilauge ist. Unter diesen Bedingungen sind nach einer Stunde bei einer Auslaugungstemperatur von 70 °C mehr als 95 % des Aluminiums ausgelaugt. Es ist aber zu beachten, dass die Auslaugungsrate einen logarithmischen Verlauf zeigt und eine längere Auslaugungszeit nur sehr begrenzt weiteres Aluminium aus dem Raney-Nickel entfernt. Unter Berücksichtigung, dass in dieser Arbeit als Auslaugungszeit 24 h und als Temperatur 80 °C definiert wurden und das Raney-Nickel in einer beschichteten Form ausgelaugt wurde, stimmt dieser Überrest des Aluminiums gut mit der Literatur überein.

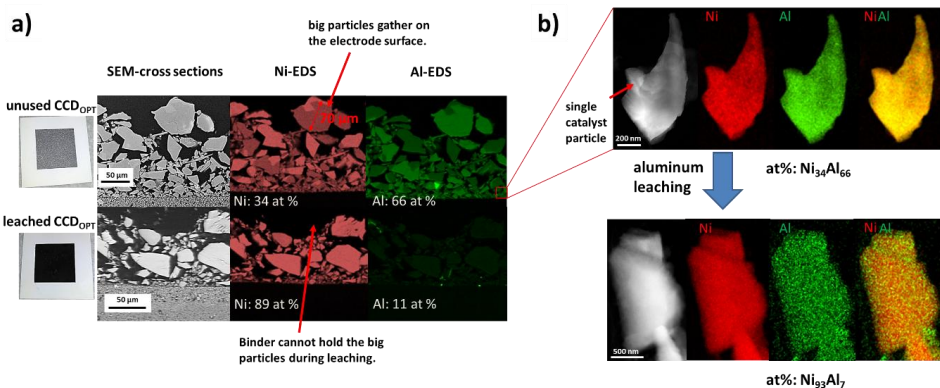


Abbildung 36: a) REM-Querschnittsaufnahmen des Elektrodensystems CCD_{OPT} und EDX-Elementanalysen für die Elemente Nickel (rot) und Aluminium (grün) vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) der Aluminiumauslaugung. Die Maßstabsbalken der REM-Querschnittsaufnahmen gelten auch für die entsprechenden EDX-Elementanalysen. b) STEM-Aufnahmen eines einzelnen Raney-Nickel Partikels für die Elemente Nickel (rot), Aluminium (grün) und einer Überlappung beider Elemente vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) der Auslaugung des Aluminiums.

Der Einfluss des Bindemittels auf die katalysatorbeschichteten Diaphragmen

Um den Einfluss des Nafionanteils auf die Polarisationskurve zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Katalysator-zu-Nafion-Verhältnisse elektrochemisch und physikalisch analysiert. Abbildung 37a und b zeigen REM-Querschnittsaufnahmen vor und nach dem Auslaugungsprozesses des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hohem Bindemittelanteil, mit einem Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis von 15:1 und dem optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma mit einem Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis von 42:1. Für beide Elektroden wurden vor der Auslaugung eine Katalysatorschichtdicke von $150 \mu\text{m}$ und eine Raney-Nickel-Beladung von $36,5 \text{ mg}_{\text{NiAl}} \text{ cm}^{-2}$ gemessen. Nach der Auslaugung des Aluminiums wurde eine Reduzierung der Katalysatorschichtdicke auf beiden Elektrodensystemen beobachtet. Es wurde dabei eine Schichtdickenreduzierung von bis zu $50 \mu\text{m}$ beobachtet. Dieser Effekt ist beim optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma stärker ausgeprägt als beim katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hohem Bindemittelanteil. Eine mögliche Erklärung ist der höhere Nafionanteil des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hohem Bindemittelanteil, der die Katalysatorpartikel stärker anbindet, wodurch diese weniger anfällig für Erosionen durch austretende Gasblasen sind. Bei der elektrochemischen Untersuchung des ohmschen Widerstandes mittels Impedanzspektroskopie zeigte sich, dass der Hochfrequenzwiderstand des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit $357 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 2 V Zellspannung um 10 % geringer ist als das katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hohem

Bindemittelanteil. Werden die Ergebnisse der EDX-Elementanalyse des Fluors von beiden Elektrodensystemen verglichen, ist zu erkennen, dass sich das Nafionbindemittel an der Katalysator-Diaphragma-Grenzfläche ansammelt. Während des Trocknungsprozesses können die Nafionpartikel, aufgrund der kleineren Größe im Vergleich zu den Katalysatorpartikeln, am Boden sedimentieren. Das Nafion ist hier im Gegensatz zur sauren PEM-Elektrolyse kein elektrolytisches Material, sondern ein reines Bindemittel, das auch gleichzeitig eine isolierende Eigenschaft besitzt. Es ist außerdem auffällig, dass das Nafion sehr inhomogen über der Elektrode verteilt ist. Dieser Effekt ist beim optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma sogar noch stärker ausgeprägt. Dies würde auch die stärkere Erosion während des Auslaugungsprozesses erklären, da einige Partikel der Elektrode mit sehr wenig Bindemittel verknüpft waren.

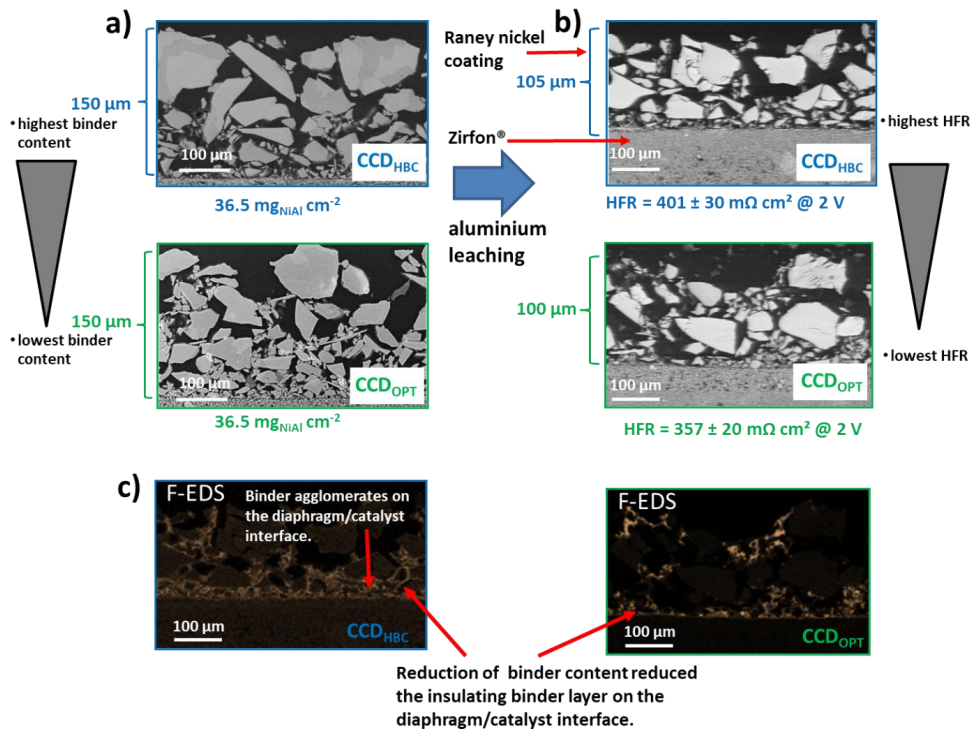


Abbildung 37: a) REM-Querschnittsaufnahmen mit einer 1000 x Vergrößerung vor dem Auslaugungsprozess des Elektrodensystems CCD_{HBC} (blau) der einen hohen Nafionanteil (15:1) und CCD_{OPT} der einen geringen Nafionanteil in der Katalysatorpaste (42:1) besitzen. Die Raney-Nickel Beladung ist jeweils unter der Aufnahme eingefügt. b) stellt die REM-Querschnittsaufnahmen nach der Auslaugung dar. Der Hochfrequenzwiderstand bei 2 V Zellspannung ist jeweils unter den Querschnittsaufnahmen hinzugefügt. Neben den Querschnittsaufnahmen ist jeweils die Katalysatorschichtdicke angegeben. c) stellt die EDX-Elementanalyse von Fluor nach der Auslaugung beider Elektrodensysteme dar.

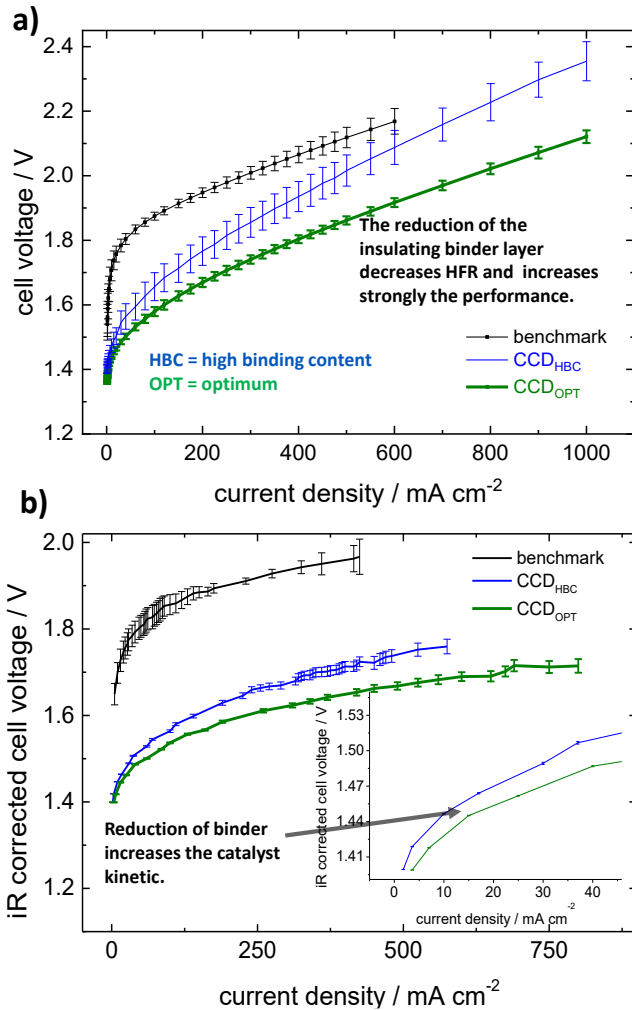


Abbildung 38a zeigt die Polarisationskurven der Elektroden mit unterschiedlichen Katalysator- zu-Nafion-Anteilen im Vergleich zum Benchmark. Die Polarisationskurve des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hohem Bindemittelanteil liegt zwischen dem Benchmark und des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma. Die Reduzierung des Bindemittelanteils zeigte eine deutlich verbesserte Leistung der Elektrode im hohen Stromdichtebereich. Der Unterschied beider Elektrodensysteme bezüglich der Zellspannung

bei

 300 mA cm^{-2}

lag

bei

116 mV.

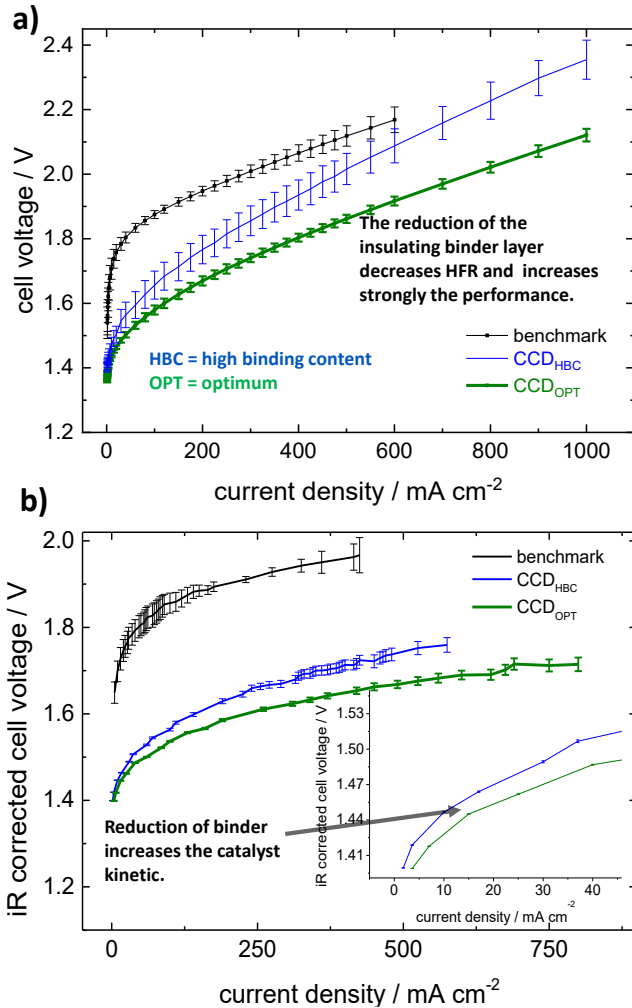


Abbildung 38b zeigt die entsprechenden iR-korrigierten Polarisationskurven. Im geringen Stromdichtebereich ist zu erkennen, dass sich die Reduzierung des Bindemittels auch positiv auf die Kinetik des Katalysators auswirkt. Der Unterschied der Zellspannung liegt bei 10 mA cm^{-2} bei 20 mV. Dass eine Reduzierung des Nafionanteils bei gleichbleibender Katalysatormenge eine Verbesserung der Kinetik hervorruft, kann dadurch erklärt werden, dass ein zu hoher Nafionanteil den Kontakt des Elektrolyten mit dem Katalysator erschwert und den Anteil der Dreiphasengrenzschicht reduziert [120]. Aus der Polarisationskurve ist erkennbar, dass die Erhöhung der Überspannung einerseits aus der erhöhten Hochfrequenzwiderstand durch die isolierende Eigenschaft des Nafions und andererseits

durch die Abnahme der Dreiphasengrenzschicht entsteht. Um die positiven Effekte der Reduzierung des Nafionanteils weiter auszubauen, wurde in einer weiteren Rezeptur das Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis auf 210:1 erhöht. Die mechanische Stabilität der Elektrodenschicht war jedoch so gering, dass diese während der Elektrodenfabrikation vom Diaphragma abfiel. Aus diesem Grund wurde das Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis von 42:1 für die weitere Entwicklung der katalysatorbeschichteten Diaphragmen beibehalten.

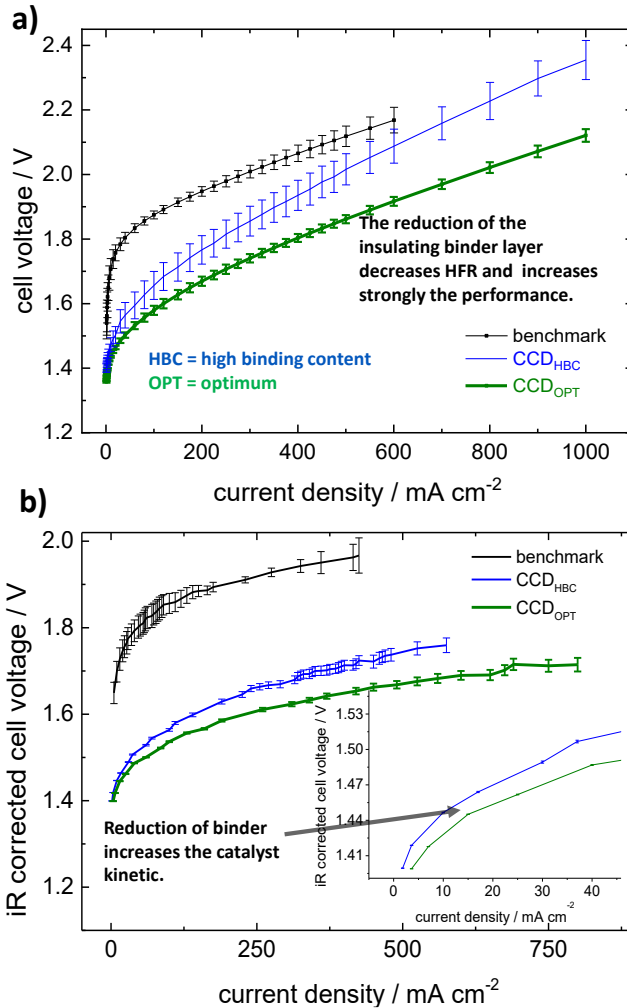


Abbildung 38: a) Polarisationskurven des Benchmarks (schwarz), CCD_{HBC} (blau) und CCD_{OPT} (grün). b) Entsprechende iR-korrigierte Polarisationskurve. Das eingefügte Diagramm beschreibt den kinetischen Bereich der iR-korrigierten Polarisationskurve. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Einzelzelltests von mindestens 3 verschiedenen Elektroden.

Der Einfluss der Katalysatorbeladung auf katalysatorbeschichtete Diaphragmen

In diesem Abschnitt werden verschiedene Katalysatorbeladungen der katalysatorbeschichteten Diaphragmen untersucht und analysiert. Dabei wurden in der Elektrodenfabrikation drei verschiedene Dicken der PVC-Schablone ausgewählt, um

unterschiedliche Katalysatorbeladungen zu erhalten. Es soll untersucht werden, ob die katalytische Aktivität - durch eine erhöhte Katalysatorbeladung - oder der erhöhte Hochfrequenzwiderstand - durch eine dickere Elektroden-schicht - den größeren Einfluss auf die Leistung des Elektroden-systems haben. Da bei der Verwendung desselben Katalysatorpulvers die Katalysatorbeladung mit der Schichtdicke korreliert, können beide Parameter nicht voneinander getrennt betrachtet werden.

Abbildung 40 fasst die Ergebnisse der REM-Querschnittsaufnahmen der drei verschiedenen Katalysatorbeladungen vor und nach der Aluminiumauslaugung zusammen. Das katalysatorbeschichtete Diaphragma mit hoher Katalysatorbeladung, das eine Beladung von $42.7 \pm 0.7 \text{ mg}_{\text{NiAl}} \text{ cm}^{-2}$ und damit eine 17 % höhere Katalysatorbeladung als das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma besitzt, hatte eine Katalysatorschichtdicke von 160 μm . Nach der Auslaugung konnte aus der REM-Querschnittsaufnahme entnommen werden, dass die Oberfläche der Elektrode stark erodiert ist. Diese Erosion der Elektrodenoberfläche wird auf die starke Wasserstoffblasenbildung während des Auslaugungsprozesses zurückgeführt. Bestimmte Areale der Elektrode zeigten Dickenunterschiede von bis zu 150 μm , die ebenfalls auf der Elektrodenoberfläche mit dem Auge sichtbar waren. Bei der elektrochemischen Untersuchung des ohmschen Widerstandes über die Impedanzspektroskopie zeigte sich, dass der Hochfrequenzwiderstand des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hoher Katalysatorbeladung mit $424 \pm 22 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 2 V Zellspannung um 16% höher liegt als beim optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma.

Das katalysatorbeschichtete Diaphragma mit geringer Katalysatorbeladung, das eine Katalysatorbeladung von $21.3 \pm 1.9 \text{ mg}_{\text{NiAl}} \text{ cm}^{-2}$ und damit eine 42 % geringere Katalysatorbeladung als das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma, zeigte vor der Auslaugung eine Elektrodendicke von 80 μm . Nach der Auslaugung des Aluminiums wurde hier ebenfalls eine starke Erosion der Oberfläche beobachtet. Die Schichtdicke schwankte zwischen 25 und 80 μm . Die starke Erosion kann aus der großen Partikelgröße und der dünnen Schichtdicke erklärt werden, da die Katalysatorpartikel in dieser Größenordnung der Schichtdicke genau so groß sind wie die Katalysatorschicht. Dies führt dazu, dass in den Regionen, in denen sich bei der Elektroden-schichtfabrikation ein großes Katalysatorpartikel befindet, ein sehr geringer Anteil des Bindemittels befindet und damit mechanisch instabil ist. Dies führt bei der Auslaugung zur Erosion mechanisch instabiler Partikel. Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass der Hochfrequenzwiderstand bei $229 \pm 29 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und damit 36 % niedriger als das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma ist. Der Einfluss der Katalysatorbeladung beziehungsweise der Katalysatorschichtdicke auf den Hochfrequenzwiderstand kann verschiedene Gründe haben, die im Folgenden einzeln abgehandelt werden:

- (1) Schlechte Kontaktierung zwischen poröser Transportschicht und Katalysatorschicht
- (2) Verstärkte Nafionagglomerationen an der Diaphragma/Katalysator-Grenzfläche
- (3) Geringe Eindringtiefe des Stromes in die Elektrodenschicht

- (1) eine schlechte Kontaktierung zwischen der porösen Transportschicht und der Katalysatorschicht kann durch eine inhomogene Elektrodenoberfläche und eine große Porengröße der porösen Transportschicht entstehen. Abbildung 39 erläutert den Mechanismus des Hochfrequenzwiderstand-Anstiegs. Bei einer inhomogenen Katalysatorschicht sind weniger Kontaktstellen vorhanden als bei einer homogenen Katalysatorschicht. Dies führt zu einem längeren Weg des Elektrons, was den elektrischen Widerstand erhöht. Wie zuvor schon diskutiert, sammeln sich durch die breite Partikelgrößenverteilung des Katalysatorpulvers große Partikel an der Oberfläche der Katalysatorschicht. Während des Trocknungsprozesses können die kleineren Partikel in Richtung Diaphragma absinken und sammeln sich an der Diaphragma/Katalysator-Grenzfläche an. Größere Partikel in der Größenordnung der Schichtdicke führen dazu, dass verstärkt eine raue Oberfläche entsteht.

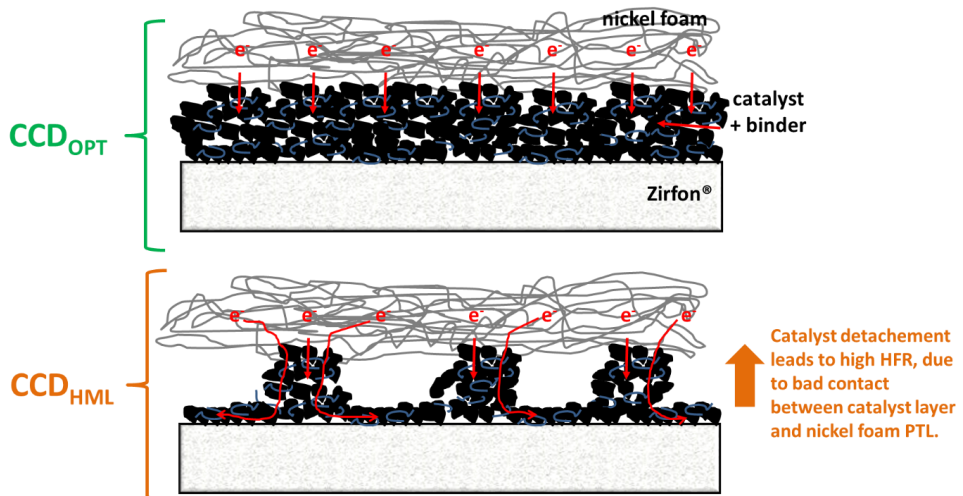


Abbildung 39: Skizze des Querschnitts der Elektrodensysteme CCD_{OPT} und CCD_{HML}. Die Kontaktfläche zwischen dem Nickelschaum und der Elektrodenbeschichtung sinkt mit steigender Rauigkeit der Elektrodenoberfläche. e^- stellt dabei ein Elektron dar und die Pfeile den Weg des Elektrons zum Katalysator, wo eine Drei-Phasen-Grenze vorhanden ist.

(2) In Abbildung 40c in der die EDX-Elementanalyse des Fluors für alle drei Elektrodensysteme dargestellt ist, wurde eine Agglomeration des Nafions an der Diaphragma/Katalysator-Grenzfläche beobachtet, was auf das Nafion zurückzuführen ist. Eine Ansammlung des isolierenden Nafions würde zu einer Erhöhung des Hochfrequenzwiderstandes führen. In der EDX-Elementanalyse des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit geringer Katalysatorbeladung ist die Fluordetektion im Vergleich zum katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hoher Katalysatorbeladung und dem optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma sehr gering. Außerdem ist keine Nafion-Agglomeration an der Diaphragma/Katalysator-Grenzschicht vorzufinden. Dies würde eine Reduzierung des Hochfrequenzwiderstandes im Vergleich zu den anderen beiden Elektrodensystemen erklären. In der EDX-Elementanalyse des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hoher Katalysatorbeladung ist kein großer Unterschied zum optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma zu erkennen.

Bei der Berücksichtigung des Hochfrequenzwiderstandes des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hohem Bindemittelanteil wird beobachtet, dass dieser Wert mit $401 \pm 30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ etwas niedriger als beim katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hoher Katalysatorbeladung liegt. Das katalysatorbeschichtete Diaphragma mit hohem Bindemittelanteil zeigte einen hohen Hochfrequenzwiderstand aufgrund des erhöhten Nafionanteils und der damit einhergehenden höheren Agglomeration des Nafions an der Diaphragma/Katalysator-Grenzschicht. Da beim katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hoher Katalysatorbeladung eine geringere Agglomeration des Nafions an der Diaphragma/Katalysator-Grenzschicht im Vergleich zum katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hohem Bindemittelanteil beobachtet wurde, ist der höhere Hochfrequenzwiderstand auf weitere Mechanismen zurückzuführen. Dabei könnten einerseits die schlechte Kontaktierung der Katalysatorschicht mit dem Nickelschaum durch die rauere Katalysatoroberfläche und andererseits die dickere Katalysatorschicht des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hoher Katalysatorbeladung im Vergleich zum katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hohem Bindemittelanteil eine Rolle spielen. Es kann jedoch nicht quantifiziert werden, wie groß die Einflüsse der jeweiligen Mechanismen auf den Hochfrequenzwiderstand des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hoher Katalysatorbeladung sind.

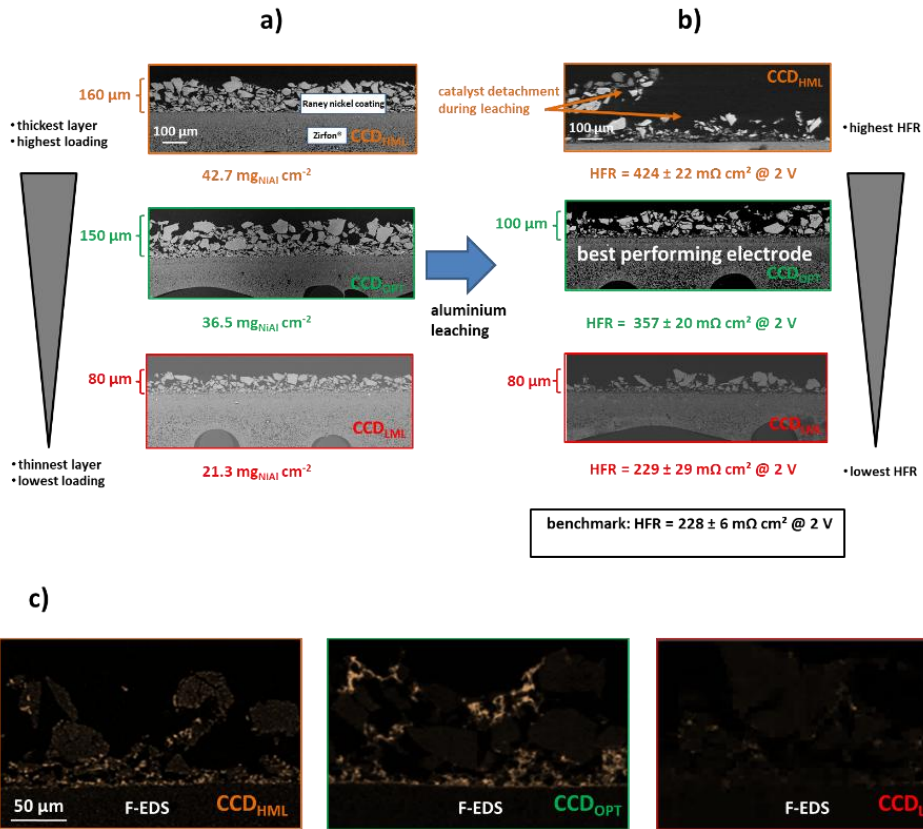


Abbildung 40: a) REM-Querschnittsaufnahmen mit einer 250 x Vergrößerung vor dem Auslaugungsprozess der Elektrodensysteme CCD_{HML} (orange) mit einer hohen Katalysatorbeladung ($42,7 \text{ mg}_{\text{NiAl}} \text{ cm}^{-2}$), CCD_{OPT} (grün) mit einer moderaten Katalysatorbeladung ($36,5 \text{ mg}_{\text{NiAl}} \text{ cm}^{-2}$) und CCD_{LML} (rot) mit einer geringen Katalysatorbeladung ($21,3 \text{ mg}_{\text{NiAl}} \text{ cm}^{-2}$). Die Raney-Nickel Beladung ist jeweils unter der Aufnahme eingefügt. b) stellt die REM-Querschnittsaufnahmen nach der Auslaugung dar. Der Hochfrequenzwiderstand bei 2 V Zellspannung ist jeweils unter den Querschnittsaufnahmen hinzugefügt. Neben den Querschnittsaufnahmen ist jeweils die Katalysatorschichtdicke angezeigt. Der Hochfrequenzwiderstand bei 2 V Zellspannung des Benchmarks ist im schwarzen Kasten dargestellt. c) stellt die EDX-Elementanalyse von Fluor nach der Auslaugung der Elektrodensysteme dar.

(3) Abbildung 41 zeigt eine Skizze, anhand der sich der Mechanismus eines erhöhten ohmschen Widerstandes durch eine dickere Katalysatorschicht erläutern lässt. In Studien über die Beschichtung von Substraten mit Raney-Nickel wurde beobachtet, dass die Aktivität des Katalysators bei einer Schichtdicke von bis zu 100 μm stark ansteigt und bis 150 μm weiter ansteigt, die auf die erhöhte aktive Oberfläche durch mehr Katalysatormasse zurückzuführen ist. Ein weiterer Anstieg der Schichtdicke zeigte keine Zunahme der Aktivität. Dieses Phänomen wurde durch einen erhöhten Spannungsabfall durch einen verlängerten Weg des Elektrons zur Diaphragma/Katalysator Grenzschicht und einem verlängerten Weg der

Hydroxidionen erklärt, die mit steigender Elektrodendicke zurückzuführen ist [49]. Eine Korrelation der Katalysatorbeladung beziehungsweise Schichtdicke mit dem ohmschen Widerstand wurde auch in dieser Arbeit beobachtet, da das katalysatorbeschichtete Diaphragma mit geringer Katalysatorbeladung mit einer Schichtdicke zwischen 25 und 80 μm den geringsten Hochfrequenzwiderstand aufweist und das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma, dessen Schichtdicke bei 100 μm liegt, einen deutlich höheren Hochfrequenzwiderstand hat.

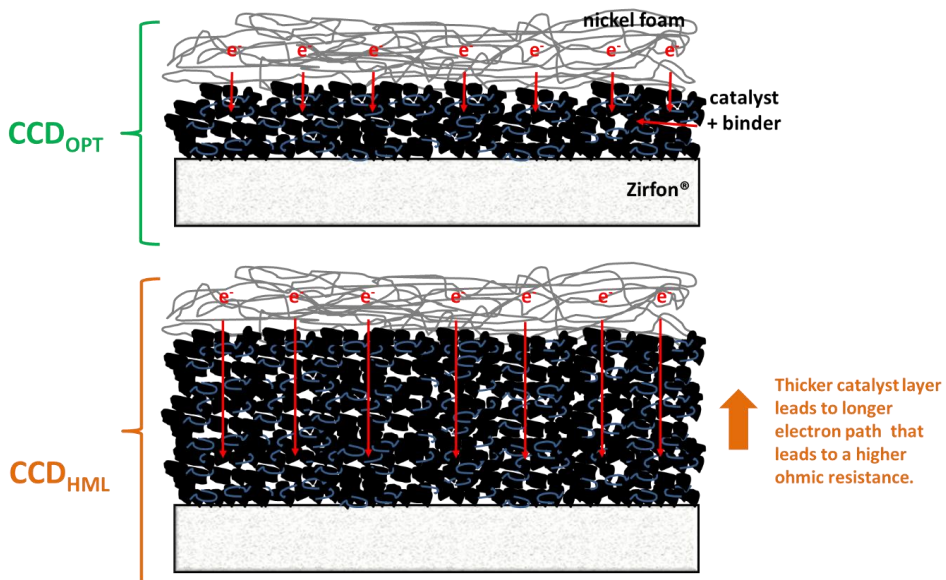


Abbildung 41: Skizze des Querschnitts der Elektrodensysteme CCD_{OPT} und CCD_{HML} . Die dickere Elektrodenschicht von CCD_{HML} verlängert den Weg des Elektrons zur Diaphragma/Katalysator Grenzschicht und damit zu einem höheren ohmschen Widerstand.

Abbildung 42a zeigt die iR -korrigierten Polarisationskurven der Elektroden mit unterschiedlichen Katalysatorbeladungen im Vergleich zum Benchmark. Die iR -korrigierte Polarisationskurve des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit geringer Katalysatorbeladung zeigt, dass eine geringe Katalysatorbeladung einen sehr starken Einfluss auf die katalytische Aktivität hat. Dabei ist die Überspannung von katalysatorbeschichtetem Diaphragma mit geringer Katalysatorbeladung bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} um 105 mV größer als beim optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma. Dies kann auf die reduzierte aktive Oberfläche pro geometrischer Fläche zurückgeführt werden, da das Katalysatormaterial nicht verändert worden ist.

Eine höhere Beladung als beim optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma führte ebenfalls zu einer Steigerung der iR-korrigierten Überspannung. Beim katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hoher Katalysatorbeladung stieg die Überspannung bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} um 24 mV im Vergleich zum optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma. Die geringere Reduzierung der katalytischen Aktivität im Vergleich zum katalysatorbeschichteten Diaphragma mit geringer Katalysatorbeladung kann durch den stärkeren Verlust des Katalysators als bei den anderen beiden Elektrodensystemen erklärt werden. Durch den Verlust an Katalysatormaterial näherte sich die Beladung des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hoher Katalysatorbeladung dem optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma an und wies dadurch eine ähnlich, geringere katalytische Aktivität auf.

Abbildung 42b zeigt die Polarisationskurven der Elektroden mit unterschiedlichen Katalysatorbeladungen im Vergleich zum Benchmark. Wird der ohmsche Widerstand mitberücksichtigt, ist zu erkennen, dass der hohe Hochfrequenzwiderstand des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hoher Katalysatorbeladung, trotz der besseren katalytischen Kinetik im Vergleich zum katalysatorbeschichteten Diaphragma mit geringer Katalysatorbeladung, hinsichtlich der Elektrodenleistung im höheren Stromdichtebereich der Polarisationskurve schlechter abschneidet. Im Vergleich zum optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma ist der Zellspannungsunterschied bei einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} mit 120 mV deutlich höher. Der Zellspannungsunterschied vom katalysatorbeschichteten Diaphragma mit geringer Katalysatorbeladung ist im Vergleich zum optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma bei einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} um 67 mV höher, jedoch sinkt dieser Abstand mit steigender Stromdichte, bis beide Polarisationskurven sich bei einer Stromdichte von 1000 mA cm^{-2} schneiden und das katalysatorbeschichtete Diaphragma mit geringer Katalysatorbeladung danach eine geringere Zellspannung als das optimierte katalysatorbeschichteten Diaphragma vorweist. Ab dieser Stromdichte ist eine geringere katalytische Aktivität von der Zelleistung vorteilhafter als ein höherer ohmscher Widerstand, da die ohmschen Verluste mit steigender Stromdichte wachsen, der Energieaufwand für die Aktivierungsbarrieren der Sauerstoffentwicklungsreaktion und Wasserstoffentwicklungsreaktion jedoch bei höheren Stromdichten eine geringe Rolle spielt.

Tabelle 8: Zusammenfassung der wichtigsten elektrochemischen Größen aus Abbildung 42.

Bezeichnung der Elektrode	Zellspannung @ 300 mA cm^{-2} [V]	iR-korrigierte Zellspannung @ 10 mA cm^{-2} [V]

Benchmark	$2,009 \pm 0,019$	$1,698 \pm 0,033$
CCD _{OPT}	1.740 ± 0.013	1.427 ± 0.0001
CCD _{LML}	1.817 ± 0.039	1.532 ± 0.0003
CCD _{HML}	1.860 ± 0.003	1.451 ± 0.0002

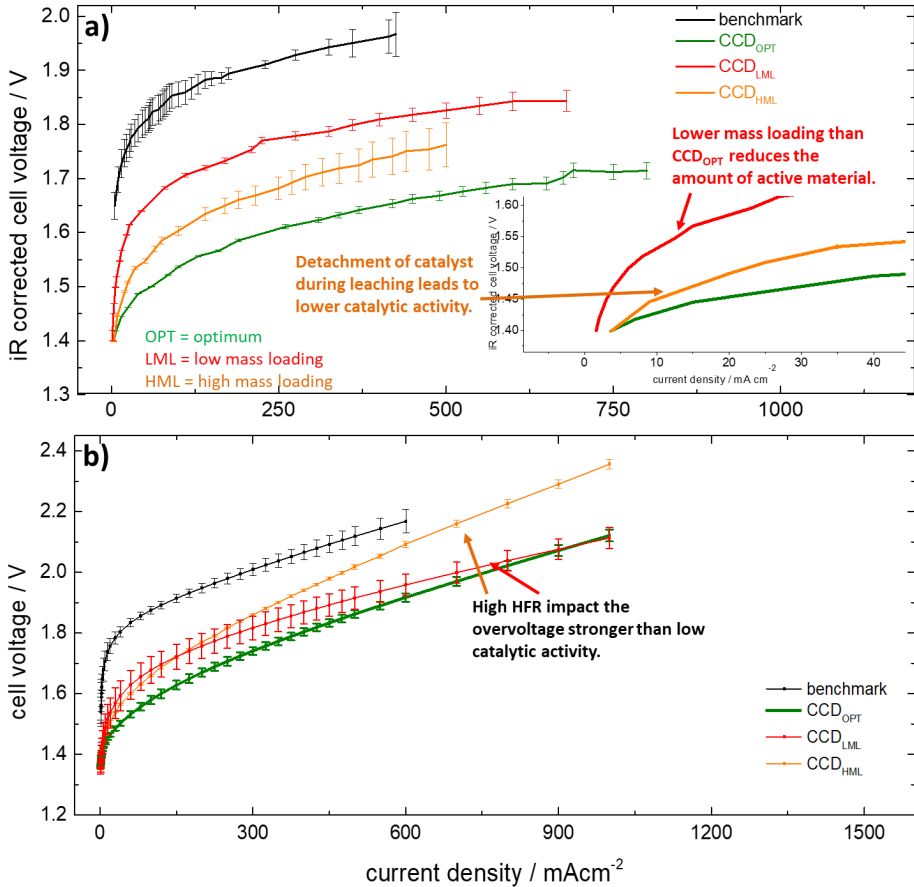


Abbildung 42: a) iR-korrigierte Polarisationskurven des Benchmarks (schwarz), CCD_{LML} (rot), CCD_{HML} (orange) und CCD_{OPT} (grün). Das eingefügte Diagramm beschreibt den kinetischen Bereich der iR-korrigierten Polarisationskurven. b) stellt die entsprechenden Polarisationskurven dar. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Einzelzelltests von mindestens 3 verschiedenen Elektroden.

Fazit der elektrochemischen Charakterisierung

In diesem Unterkapitel wurden verschiedene Elektrodensysteme elektrochemisch charakterisiert. Zuerst wurde der Nafionanteil und anschließend die Katalysatorbeladung

variiert. Es wurde beobachtet, dass eine Beschichtung des Raney-Nickels auf einem Diaphragma unabhängig davon, welche Parameter verwendet worden sind, in jedem Fall zu einer Erhöhung der Katalysatorkinetik geführt hat. Jedoch wiesen die katalysatorbeschichteten Diaphragmen einen erhöhten Hochfrequenzwiderstand auf, insbesondere bei Elektroden, die über 100 μm dick waren.

Es zeigte sich, dass Elektroden bei einem Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis von 15:1 mechanisch stabiler sind als bei einem Verhältnis von 42:1. Aufgrund hoher ohmscher Verluste ist dieses niedrigere Nafion-Verhältnis nicht für die Fertigung als leistungsstarker Elektroden geeignet. Die Katalysatorbeladung wurde anschließend bei einem Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis von 42:1 variiert. Dabei wurde festgestellt, dass Beladungen mit mehr als 36,5 $\text{mg}_{\text{NiAl}} \text{cm}^{-2}$ mechanisch nicht stabil sind und in REM-Aufnahmen Elektrodenverluste in größeren Arealen verzeichnet wurden. Das katalysatorbeschichtete Diaphragma mit hoher Katalysatorbeladung zeigte von allen Elektroden den höchsten ohmschen Verlust, was einerseits auf die schlechte Kontaktierung zwischen der inhomogenen Katalysatorschicht und andererseits auf den porösen Nickelschaum und die dickere Elektrodenschicht zurückzuführen ist. Die geringe Beladung von 22,4 $\text{mg}_{\text{NiAl}} \text{cm}^{-2}$ lieferte eine mechanisch instabile Schicht. Im Vergleich zur hohen Katalysatorbeladung erodierte die Elektrodenoberfläche aufgrund der großen Katalysatorpartikel, deren Größe die Schichtdicke überschritt und das Bindemittel damit in diesen Arealen zu wenig Verbundfläche zur Verfügung stellte. Dies führte zu einem geringen Hochfrequenzwiderstand, jedoch zeigte die zu geringe katalytische Aktivität durch die geringe elektrochemisch-aktiven Oberfläche eine höhere Zellspannung bei 300 mA cm^{-2} als das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma. Es ergab sich eine optimale Mischung von moderaten ohmschen Verlusten und sehr guter katalytischer Aktivität, die durch folgende Faktoren beeinflusst wird:

- Die Elektrodendicke, die zu einer geringen Erosion der Katalysatoroberflächen führte.
- Die Katalysatormenge, die die maximale katalytische Aktivität aufwies.
- Die Nafionmenge, die groß genug war, um den Katalysator auf dem Diaphragma zu halten, jedoch nicht zu groß, sodass die Leistung nicht durch erhöhte ohmsche Verluste litt.

Basierend auf den beobachteten Ergebnissen aus diesem Unterkapitel werden die nachfolgenden Experimente nur mit dem optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma durchgeführt.

4.3.3 Untersuchung der Gasreinheit bei beschichteten Diaphragmen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in-situ Gasreinheitsuntersuchungen mittels Gaschromatographie dargestellt und diskutiert. Dabei wurde nur das optimierte katalysatorbeschichteten Diaphragma hinsichtlich der resultierenden Gasreinheit untersucht und mit dem Benchmark verglichen. Das Messprotokoll für die Gasreinheitsuntersuchung ist in Kapitel 3.6.6 dargestellt. Es wird dabei der Wasserstoffanteil im Anodenproduktgas für die Stromdichte 50 mA cm^{-2} betrachtet, da dies im Messprotokoll die geringste Stromdichte ist und bei der damit die höchste Gasunreinheit zu erwarten ist.

Abbildung 43 zeigt den Volumenanteil des Wasserstoffs im Sauerstoff des Anodengasprodukts für das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma und den Benchmark. Der Benchmark, bei dem ein Nickelschaum in der zero-gap-Anordnung auf dem Diaphragma aufliegt, zeigte bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} einen Wasserstoffanteil von 0,14 vol %. Diese Konzentration ist weit von der unteren Explosionsgrenze entfernt. Als Vergleich wurde eine Literaturkurve von Haug et al. herangezogen, bei der ebenfalls mit einer zero-gap-Anordnung gearbeitet wurde [11]. Die einzelnen Parameter, die in dieser Arbeit und in der Arbeit von Haug et al. verwendet wurden, sind in der Tabelle 9 aufgelistet. Die Gasreinheit der Anodenproduktgase liegt trotz der unterschiedlichen Elektroden, die für die Kathode verwendet worden sind, im selben Bereich. Die leichte Abweichung kann aus der unterschiedlichen Elektrolytflussrate und der leicht höher konzentrierten Kalilauge erklärt werden, die wie im Theorieteil beschrieben, beide einen Einfluss auf die Gasreinheit haben. Dies deutet darauf hin, dass bei einer zero-gap-Anordnung eine unterschiedliche Morphologie des Substrates keinen signifikanten Einfluss auf die Permeation durch das Diaphragma hat.

Tabelle 9: Prüfstand Parameter, die in dieser Arbeit und in der Arbeit von Haug et al. verwendet worden sind.

Parameter	In der Arbeit verwendete Parameter für die Benchmarkzelle	Parameter von Haug et al. [11]
Anode	Vorgeheizter Nickelschaum 300 μm Dicke	Nickelnetz 470 μm Dicke
Kathode	Nickelschaum 300 μm Dicke	katalysatorbeschichtetes Nickelnetz 470 μm Dicke
Diaphragma	Zirfon® Perl UTP 500 AGFA	Zirfon® Perl UTP 500 AGFA
Elektrolytmanagement	Partielle Separation	Partieller Separation
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	80	80
Druck [bar]	1	1
Pumprate [$\text{ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$]	20	2,66

Konzentration der Kalilauge [wt %]	32,5	31,7
------------------------------------	------	------

Die grüne Kurve in Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse der Gasreinheitsuntersuchung des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas. Bei der Hinzufügung einer Raney-Nickel-Schicht auf dem Diaphragma stieg der Wasserstoffanteil im Anodenproduktgas bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} zwar auf 0,55 vol %, liegt damit aber weiterhin weit unterhalb Sicherheitsgrenze (gestrichelte rote Linie in Abbildung 43). Haug et al. zeigten in ihrer Studie über den Einfluss von verschiedenen Prozessbedingungen auf die Gasunreinheit der Produktgase eines alkalischen Elektrolyseurs, dass ein partiell gemischter Elektrolytzyklus dieselbe Gasunreinheit, wie bei einem komplett getrennten Elektrolytzyklus hat. In einem komplett getrennten Elektrolytzyklus kann der gelöste Wasserstoff im Elektrolyten nur über die Poren des Diaphragmas auf die Anodenseite gelangen. Da für das Elektrolytmanagement in dieser Arbeit eine partielle Mischung gewählt wurde, werden Veränderungen der Gasreinheit auf die Änderung der Permeation durch das Diaphragma zurückgeführt.

Untersuchung der Gasreinheit bei beschichteten Diaphragmen für verschiedene Kontaktdrücke

Für das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma wurde eine PTFE-Dichtung mit einer Dicke von 250 μm verwendet und damit im Vergleich zur Benchmarkzelle nicht verändert. Wie im REM-Querschnitt in Abbildung 37 beobachtet, ist die Katalysatorschichtdicke des katalysatorbeschichteten Diaphragmas nach dem Auslaugungsprozess 100 μm dick. Da das PTFE mit einem E-Modul von 0,42 GPa [126] steif ist, wird der Kontaktdruck der Monopolarplatte auf die Elektrodenbeschichtung erhöht, da im Vergleich zur Benchmarkzelle, bei dem katalysatorbeschichteten Diaphragma zusätzlich zum Nickelschaum die Elektrodenbeschichtung hinzukommt. Das Experiment wurde unter Verwendung des selben katalysatorbeschichteten Diaphragmas wiederholt. Die Dicke der PTFE-Dichtung wurde dabei auf 350 μm erhöht, um die Differenz von 100 μm aus der Elektrodenbeschichtung nach der Auslaugung des Aluminiums auszugleichen. Der Zellkontaktdruck wurde für das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma mit PTFE-Dichtung von jeweils 250 und 350 μm mit Druckmessfolien gemessen. Im Vergleich zur Benchmarkzelle erhöhte die Beschichtung mit Raney-Nickel beim optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma den Kontaktdruck auf die aktive Fläche mit einem Druck von 3,33 MPa um fast 50 %. Die Verwendung einer 350 μm dicken Dichtung reduzierte den Kontaktdruck auf die aktive Fläche um 50 % im Vergleich zum Benchmark.

Die blaue Kurve in Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse der Gasreinheitsuntersuchung des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit einer Dichtungsdicke von 350 μm . Bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} ist der Wasserstoffanteil im Anodenproduktgas bei 0,44 vol % und damit um 0,11 vol % geringer als beim optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma mit 250 μm dicker PTFE-Dichtung.

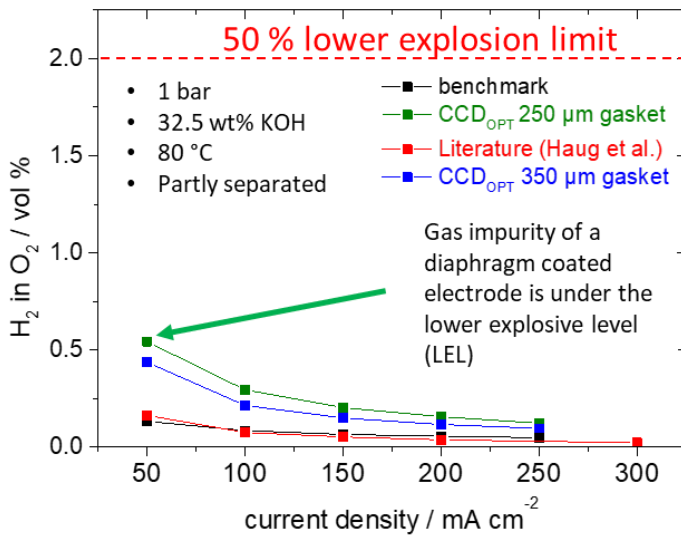


Abbildung 43: Gasreinheitsuntersuchung des Anodenproduktgases für die Benchmarkzelle (schwarz), CCD_{OPT} (grün), CCD_{OPT} mit einer 350 μm PTFE-Dichtung (blau) und einer Literaturkurve von Haug et al. für eine zero-gap-Anordnung mit einem katalysatorbeschichtetem Nickelnetz [11]. Die rote gestrichelte Linie repräsentiert 50 % der unteren Explosionsgrenze.

Zusammenfassend zeigt sich, dass verschiedene zero-gap-Anordnungen (direkte Beschichtung des Katalysators oder Anlegen einer porösen Transportschicht auf das Diaphragma) einen Einfluss auf die Wasserstoffpermeation in der alkalischen Elektrolyse haben. Die direkte Beschichtung des Raney-Nickels auf das Diaphragma erhöhte die Wasserstoffpermeation durch das Zirfon®, unabhängig davon, ob ein hoher oder geringer Kontaktdruck auf der Kathode vorhanden war. Die Gründe, weshalb ein katalysatorbeschichtetes Diaphragma zu einer höheren Wasserstoffpermeation führt, wurden in dieser Arbeit nicht untersucht.

Aus der Gasreinheitsuntersuchung mit einer dickeren Dichtung (350 μm PTFE-Dichtung) konnte beobachtet werden, dass ein geringerer Kontaktdruck auf den Nickelschaum die Gasunreinheit reduziert. Dies wurde bei der Untersuchung der Gasreinheit von MEAs bei

verschiedenen Kontaktdrücken in der sauren PEM-Elektrolyse ebenfalls beobachtet. Der Mechanismus hinter diesem Umstand konnte jedoch nicht von den Autoren erklärt werden [56].

4.3.4 Charakterisierung der Langzeitstabilität von katalysatorbeschichteten Diaphragmen

Im vorherigen Unterkapitel wurde durch die Optimierung der Katalysatorbeladung und des Nafiongehalts das beste katalysatorbeschichtete Diaphragma ermittelt. In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Langzeittests dargestellt und analysiert. Dabei wird ein Vergleich zwischen der Degradation des Benchmarks und dem optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragma vollzogen, um die Eignung des neu konzipierten Elektrodensystems für die klassisch-alkalische Wasserelektrolyse zu analysieren.

Abbildung 44 zeigt die REM-Querschnittsaufnahmen nach der Auslaugung des Aluminiums und nach dem Langzeittest von dem katalysatorbeschichteten Diaphragma und dem Nickelschaum. Nach der Disassemblierung der Zelle wurde der Nickelschaum von dem katalysatorbeschichteten Diaphragma entfernt. Ein Teil des Katalysators ist über die Zeit auf dem Nickelschaum transferiert worden.

Die Kameraaufnahmen des Nickelschaums und das katalysatorbeschichtete Diaphragma nach dem Langzeittest zeigten (linke Spalte in Abbildung 44), dass der Transfer des Katalysators größtenteils auf den Stegen des Strömungsprofils stattfand. Dies deutet auf einen hohen Kontaktdruck zwischen dem Nickelschaum und den Stegen des Strömungsprofils, die wiederum diesen Druck auf die Elektrodenoberfläche transferieren. Außerdem deutet dies darauf hin, dass eine zu geringe Haftung des Raney-Nickels auf der Katalysatorschicht vorhanden ist. Die EDX-Elementanalyse zeigte, dass der Aluminiumanteil nach dem Langzeittest von 11 at % auf 3 at % gesunken ist. Nach den Beobachtungen von Gannon et al. würde eine weitere Aluminiumauslaugung die elektrochemisch-aktive Oberfläche während des Langzeittests erhöhen und damit der Degradation entgegenwirken [78]. Nach den Beobachtungen von Divisek et al. würde die Reduzierung des Aluminiumanteils auf 3 at % zur einer geringen Erhöhung des Wasserstoffentwicklungsreaktion-Überpotentials führen [77].

Es wurde mittels EDX-Elementanalyse untersucht, ob sich während der Elektrolyse Eisenionen, die aus den Unreinheiten der KOH-Pellets stammen, auf der Kathodenelektrode ablagern. Die Auswirkungen einer elektrochemischen Abscheidung von Eisenionen auf der Kathodenelektrode sind in der Literatur umstritten. Es wird in verschiedenen Studien davon ausgegangen, dass die katalytische Aktivität der Elektrode einerseits durch die Erhöhung der

aktiven Oberfläche durch das abgeschiedene Eisen erhöht wird [127], [128], andererseits wurde auch beobachtet, dass die Abscheidung von Eisen auf Nickel die Nickelhydridbildung reduziert [129]. Das Ausscheiden von Eisenionen auf der Kathode würde ebenfalls der Degradation entgegenwirken, jedoch wurde in der Elementanalyse kein Eisen auf der Kathode detektiert, so dass dieser Mechanismus in der Betrachtung der Degradation nicht mehr berücksichtigt wird.

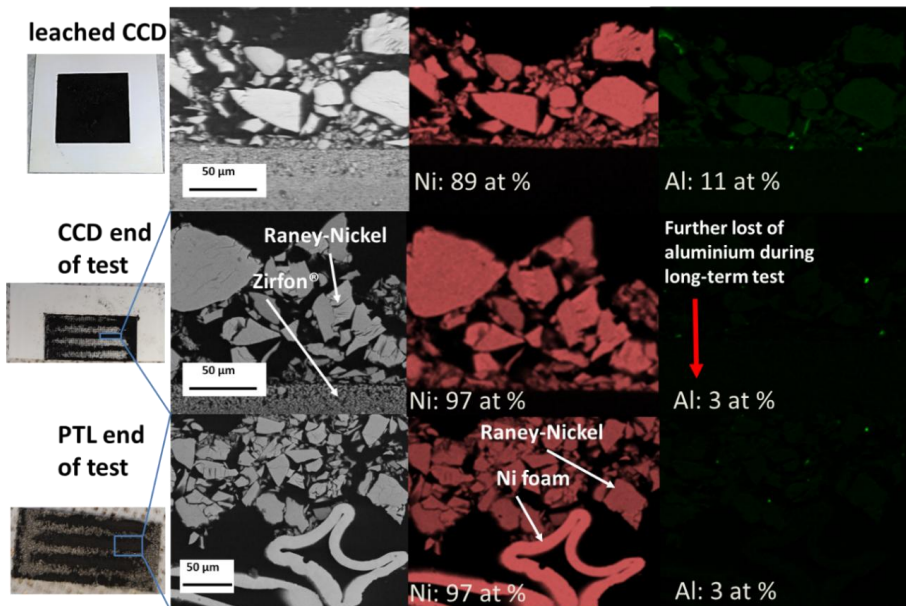


Abbildung 44. REM-Querschnittsaufnahmen des Elektrodensystems CCD_{OPT} und EDX-Elementanalysen für die Elemente Nickel (rot) und Aluminium (grün) vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) der Aluminiumauslaugung. Die Maßstabsbalken der REM-Querschnittsaufnahmen gelten auch für die entsprechenden EDX-Elementanalysen.

Abbildung 45 stellt die Diffraktogramme des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas vor und nach der Auslaugung des Aluminiums und nach dem Langzeittest dar. Wie die Pulveranalyse in Kapitel 4.2 zeigt auch das katalysatorbeschichtete Diaphragma eine Verbreiterung der Reflexionen nach der Auslaugung. Im Diffraktogramm erscheinen zusätzliche ZrO₂-Reflexionen, die aus dem Zirfon stammen. Aufgrund der starken Reflexionen des ZrO₂ und der Überlappung der Aluminiumreflexionen kann aus dem Diffraktogramm nicht gefolgert werden, welche Aluminiumverbindungen nach der Auslaugung zurückbleiben. Da mit der Pulveranalyse in Kapitel 4.2 Ni₂Al₃ detektiert wurde und bei der Elektrodenbeschichtung dasselbe Raney-Nickel-Pulver verwendet wurde, wird davon ausgegangen, dass auch bei der

Auslaugung des Aluminiums im katalysatorbeschichteten Diaphragma Elektrodensystem Ni_2Al_3 das restliche Aluminium ausmacht. Es wurden ebenfalls - wie in der Pulveranalyse - keine Oxide des Nickels im Diffraktogramm detektiert.

Im Diffraktogramm des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas nach dem Langzeittest sind die ZrO_2 -Reflexionen ausgeprägter. Es wurde jedoch bei den Ni-Reflexionen bei 2θ -Werten von 44° , $51,5^\circ$, 76° und $92,5^\circ$ keine Reflexverbreiterung beobachtet. Dies deutet hin, dass nach 1000 h es zu keiner Änderung der Partikelgröße des Katalysators gekommen ist.

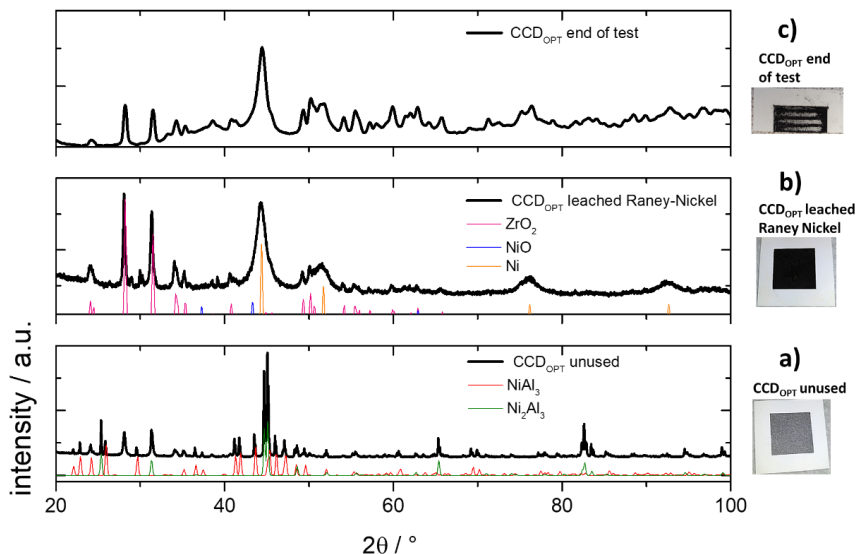


Abbildung 45: XRD-Diffraktogramm für a) ein unbenutztes CCD_{OPT} , NiAl_3 (ICSD: 58040) und Ni_2Al_3 (ICSD: 183321) Referenzmuster, b) ein ausgelaugtes CCD_{OPT} , Ni (ICSD 76667), NiO (ICSD 9866) und ZrO_2 (ICSD: 18190) Referenzmuster und c) CCD_{OPT} nach dem Langzeittest.

Abbildung 46a zeigt die Stromdichte bei einer Zellspannung von 2 V in Abhängigkeit der Zeit des Langzeittests für die Benchmarkzelle und das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma. Um die Degradationsrate beider Systeme zu bestimmen, wurde eine Regressionsgerade zwischen dem Zeitraum 100-1000 h angelegt. In den ersten 100 h zeigen beide Kurven einen hohen Leistungsabfall, was auf Blasenabdeckung, Nickelhydridbildung auf der Kathode und Erhöhung der reversiblen Nickeloxidformen auf der Anode zurückzuführen

ist, wie im Kapitel 4.1.1 diskutiert wurde. Die Regressionsgeraden zeigen eine Degradationsrate von $0,05 \mu\text{A cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ für die Benchmarkzelle und $22 \mu\text{A cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ für das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma. Werden beide Kurven mit der Bedingung extrapoliert, dass die Degradationsraten beider Kurven über diesen Zeitraum konstant bleiben, so ist die Stromdichte der Benchmarkzelle nach 20700 h kontinuierlicher Elektrolyse bei 2 V Zellspannung höher als die des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas. Zu diesem Zeitpunkt haben beide eine Stromdichte von 194 mA cm^{-2} . Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Degradationsrate des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit der Zeit sinkt und sich jener der Benchmarkzelle annähert.

Abbildung 46b stellt die Polarisationskurven des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas vor und nach dem Langzeittest dar. An beiden Kurven ist zu erkennen, dass die Zellspannung bei 300 mA cm^{-2} nach 1000 h um 60 mV gestiegen ist. Bei 2 V Zellspannung zeigte die Polarisationskurve vor dem Langzeittest eine Stromdichte von 870 mA cm^{-2} und nach dem Test 780 mA cm^{-2} . Verglichen zur Langzeitkurve startete die Stromdichte bei $t = 0 \text{ h}$ bei 820 mA cm^{-2} und lag am Ende des Langzeittests nach 1000 h bei 650 mA cm^{-2} , was ein Stromdichteunterschied von 50 mA cm^{-2} respektive 130 mA cm^{-2} im Vergleich zu den aufgenommenen Polarisationskurven ist. Diese Diskrepanz kann anhand von den verschiedenen Bedingungen, die das Elektrodensystem in einem kontinuierlichen Betrieb und bei Aufnahme einer Polarisationskurve ausgesetzt ist, erläutert werden. Wird der Langzeittest beendet und eine Polarisationskurve aufgenommen, beginnt die Messung bei sehr geringen Stromdichten und damit geringen Zellspannungen. Damit wird die starke Blasenabdeckung und der Anteil an Nickelhydriden, die sich über die Zeit aufgebaut haben, teilweise entfernt. Eine sukzessive Steigerung der Stromdichte und eine zusätzliche Wartezeit von 5 min pro gemessener Stromdichte wird für das Elektrodensystem zu identischen Bedingungen führen, wie es bei einer kontinuierlichen Zellspannung von 2 V bei $t = 1000 \text{ h}$ der Fall ist, sondern eine bessere Leistung aufzeigen. Die Hypothese, dass eine Polarisationskurve nicht zu einer vollständigen Konditionierung führt, wird zu Beginn des Langzeittests bestätigt. Der Langzeittest beginnt nach einer Konditionierung von mehr als 20 h und Aufnahme einer Polarisationskurve. Der Wechsel zu einer Zellspannung von 2 V zeigte weiterhin eine Reduzierung der Stromdichte von 140 mA cm^{-2} in den ersten 100 h und damit einen 4,6-fach größeren Stromverlust als für die Zeitspanne von 100 bis 1000 h. Das deutet darauf hin, dass bei der Degradation der Zelle im Langzeittest neben den irreversiblen Prozessen auch reversible Prozesse an der Degradation des Elektrodensystems teilnehmen.

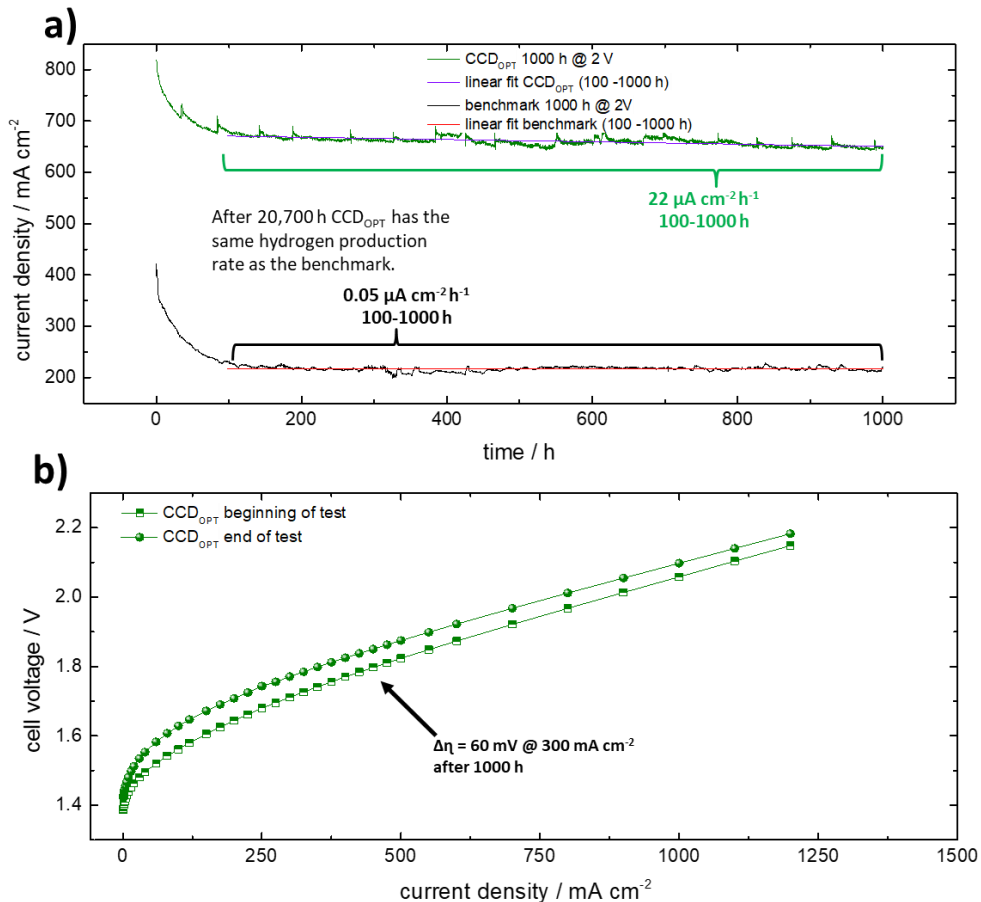


Abbildung 46: a) Änderung der Stromdichte mit der Zeit im Langzeittest für das Elektrodensystem CCD_{OPT} (grün) und der Benchmarkzelle (schwarz). Die lila Kurve stellt eine lineare Regressionsgerade zwischen dem Zeitraum 100-1000 h. Rot ist die entsprechende Regressionsgerade für die Benchmarkzelle. b) Polarisationskurve von CCD_{OPT} vor (schwarz) und nach (blau) dem Langzeittest.

Abbildung 47 a zeigt die zugehörigen iR-korrigierten Polarisationskurven. Die Differenz der iR-korrigierten Zellspannung bei 300 mA cm^{-2} beträgt nach dem Langzeittest 40 mV. Wird der Hochfrequenzwiderstand gegen die Zellspannung aufgetragen, wie in Abbildung 47 b gezeigt, wird beobachtet, dass der Hochfrequenzwiderstand nach dem Langzeittest um $35 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ gesunken ist.

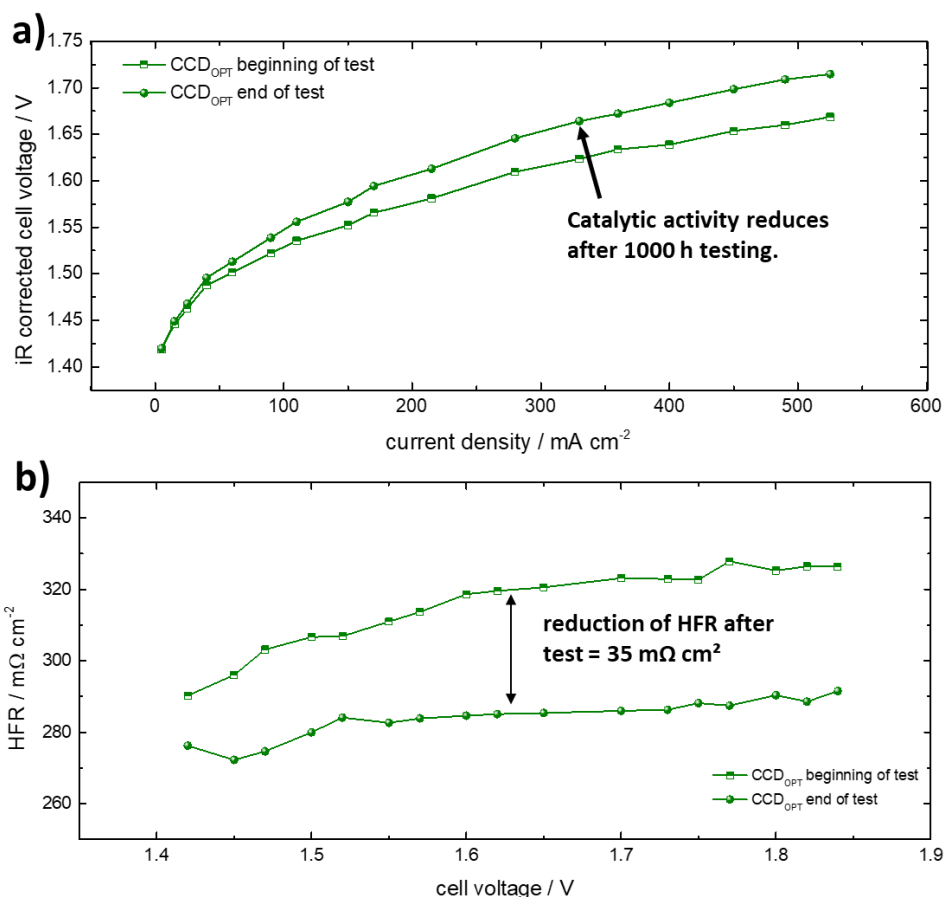


Abbildung 47 a) iR-korrigierte Polarisationskurve von CCD_{OPT} vor (schwarz) und nach (blau) dem Langzeittest. b) Entsprechender Verlauf der Hochfrequenzwiderstand in Abhängigkeit der Zellspannung.

Diese Ergebnisse führen zu folgenden Thesen:

- (1) Die iR-korrigierte Polarisationskurve zeigte eine Erhöhung der Zellspannung, was auf eine Reduzierung der katalytischen Aktivität durch Katalysatorverlust während des Langzeittests hindeutet.
- (2) Die Senkung des Hochfrequenzwiderstandes nach dem Langzeittest deutet auf eine Reduzierung der Schichtdicke hin.
- (3) Die Reduzierung der katalytischen Aktivität über Katalysatorverlust erhöht die Überspannung stärker als die Reduzierung der Überspannung durch einen geringeren

Hochfrequenzwiderstand über einer dünneren Katalysatorschicht. Dies führt insgesamt zu einem Leistungsverlust der Elektrode.

(1) Die Beobachtungen aus Abbildung 40 und Abbildung 42 zeigten, dass eine Elektrode mit geringerer Katalysatorbeladung als das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma eine höhere Überspannung in der iR-korrigierten Polarisationskurve besitzt. Dies würde die Degradation über einen Verlust des Katalysators über die Zeit bestätigen. An den REM-Querschnittsbildern in Abbildung 36a konnte gezeigt werden, dass der geringe Nafionanteil und die Ansammlung von großen Katalysatorpartikeln auf der Elektrodenoberfläche während des Auslaugungsprozesses ein Ausspülen von mechanisch instabilen Katalysatormaterial verursachte. Da der Auslaugungsprozess 24 h dauerte, kann nicht ausgeschlossen werden, dass während des Langzeittests weiterer Katalysator von der Elektrode ausgespült werden könnte. Während des Langzeittests wurde eine Elektrolytflussrate von $20 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ verwendet, die relativ hoch ist [53]. Damit wären die Bedingungen zwischen dem Auslaugungsprozess, bei der die Gasblasenentwicklung zur Erosion der Elektrodenschicht führt, und dem Betrieb in der alkalischen Zelle unterschiedlich. Eine hohe Flussrate könnte über einen langen Zeitraum weitere mechanisch instabile Partikel, die nicht schon im Auslaugungsprozess entfernt worden sind, ausspülen. Abbildung 48 zeigt eine Illustration des Degradationsmechanismus durch das Auswaschen der Katalysatorpartikel durch den Elektrolytfluss über die Zeit. Die Produktion des Wasserstoffs während der Elektrolyse kann über einen Zeitraum von 1000 h zu weiterer Erosion der Elektrodenschicht führen, was das Ausspülen von weiterem Raney-Nickel fördert. Die Porosität der Elektrode könnte ebenfalls zur Degradation beitragen, jedoch wurde in der Literatur für Raney-Nickel-Elektroden eine Reduzierung der Porosität durch Bildung von Nickeloxiden nur für die Sauerstoffentwicklungsreaktion beobachtet. Für die Wasserstoffentwicklungsreaktion wurde die Reduzierung der Porosität nicht beobachtet [44].

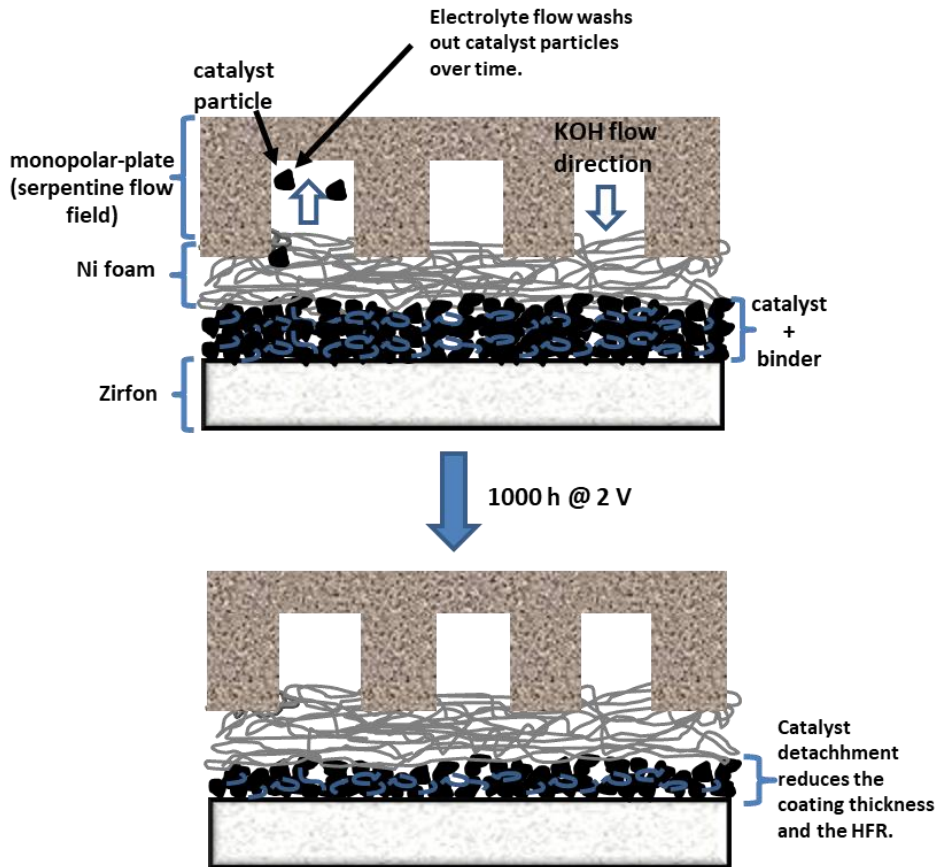


Abbildung 48: Skizze zur Darstellung der Degradation des katalysatorbeschichteten Diaphragmas bei einem Langzeittest. Links: Skizze des Querschnitts eines katalysatorbeschichteten Diaphragmas, eingebaut in einer alkalischen Einzelzelle, während des Langzeittests, rechts: nach dem Langzeittest.

(2) Abbildung 40 und Abbildung 42 zeigten, dass eine geringere Katalysatorbeladung beziehungsweise Elektrodenschichtdicke als das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma den Hochfrequenzwiderstand signifikant senkt. Dieser Zusammenhang würde mit dem Ausspülen des Katalysators über die Zeit und den Beobachtungen aus der Impedanzspektroskopie vor und nach dem Langzeittest übereinstimmen. Das Ausspülen des Katalysators über den Elektrolytfluss, was hauptsächlich an der Oberfläche der Katalysatorschicht stattfindet, würde zu einer Reduzierung der Schichtdicke führen und damit den Hochfrequenzwiderstand senken, was im Impedanzspektrum nach dem Langzeittest beobachtet wurde. Das Auswaschen des Nafions über den Elektrolytfluss würde den ohmschen Widerstand aufgrund des Verlusts von elektrisch isolierendem Material zusätzlich

reduzieren. Ein Auswaschen des Bindemittels würde außerdem dazu führen, dass auch Katalysatorpartikel ausgewaschen werden können.

(3) Abbildung 49 stellt die Polarisationskurven vor und nach dem Langzeittest dar. Die Beiträge zur Zellspannung wurden nach derselben Methode ermittelt, wie in Abbildung 29. Aufgrund der geringen Transporthemmung, die im betrachteten Stromdichtebereich zu beobachten ist, wurde diese in der Berechnung vernachlässigt. Vor dem Langzeittest ist der ohmsche Widerstand für eine Überspannung von 98 mV bei 300 mA cm⁻² verantwortlich und damit 12 mV höher als nach dem Langzeittest. Die katalytische Überspannung ist nach dem Langzeittest mit 516 mV um 69 mV gestiegen. Dies führt insgesamt zu einem Anstieg der Gesamtüberspannung um 57 mV nach dem Langzeittest. Diese Analyse zeigt, dass trotz der Reduzierung des ohmschen Widerstandes nach dem Langzeittest der Verlust des Katalysators insgesamt die Überspannung erhöht hat.

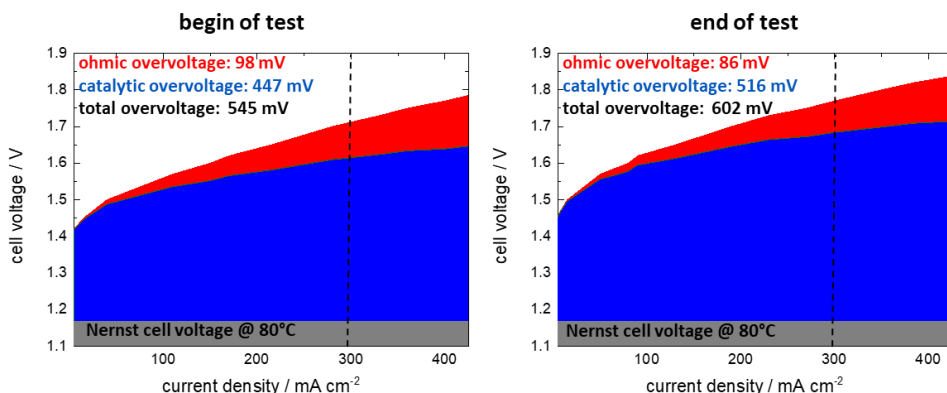


Abbildung 49: Polarisationskurven vor (links) und nach (rechts) dem Langzeittest. Die Polarisationskurven sind aufgeteilt auf ohmsche Überspannung (rote Fläche), katalytische Überspannung (grüne Fläche) und die Nernstspannung (graue Fläche, 1,168 V) bei 80 °C. Die Gesamtüberspannung ist die Summe der ohmschen und katalytischen Überspannung. Die Überspannungswerte wurden für eine Stromdichte von 300 mA cm⁻² ausgerechnet.

Zusammenfassung der Degradation katalysatorbeschichteter Diaphragmen

Aus den diskutierten Punkten der vorherigen Paragraphen kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die katalytische Aktivität über das Ausspülen von Katalysatormaterial durch den Elektrolytfluss und die Entstehung der Produktgasblasen während der Elektrolyse reduziert wird.

Es wurden auf der Katalysatorschicht keine Eisenablagerungen in der EDX-Elementanalyse detektiert, was die katalytische Aktivität erhöht hätte.

Eine sich fortsetzende Aluminium-Auslaugung nach der Einfahrprozedur wurde über die EDX-Elementanalyse detektiert. Ob das weitere Auslaugen des Aluminiums zu einer Steigerung oder Reduktion der katalytischen Aktivität führt, ist in der Literatur jedoch umstritten.

Bei der Impedanzspektroskopie wurde eine Reduzierung des Hochfrequenzwiderstandes nach dem Langzeittest gemessen. Der Vergleich mit den katalysatorbeschichteten Diaphragmen mit variierender Schichtdicke und Bindemittelanteil deutet darauf hin, dass dies auf eine Verringerung der Katalysatorschichtdicke und der Nafionmenge durch das Auswaschen von Partikeln bzw. Binder zurück zu führen ist.

Insgesamt dominierte die Senkung der katalytischen Aktivität die Reduzierung des Hochfrequenzwiderstandes, so dass es insgesamt zu einer schlechteren Zelleistung nach 1000 h bei 2 V gekommen ist.

5. Anwendungsperspektive katalysatorbeschichteter Diaphragmen

In diesem Kapitel wird anhand der Ergebnisse aus den Unterkapiteln 4.2 und 4.3 die Eignung des katalysatorbeschichteten Diaphragmas für die klassisch-alkalische Wasserelektrolyse diskutiert. Dabei wird auf die Frage eingegangen, ob die katalysatorbeschichteten Diaphragmen mit Raney-Nickel-Beschichtung als Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysator für zukünftige Anwendungen in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse Potential besitzt und wo es Verbesserungsmöglichkeiten in diesem Elektrodensystem gibt.

In der Gasreinheitsuntersuchung wurde herausgefunden, dass eine direkte Beschichtung des Diaphragmas eine Erhöhung der Wasserstoffpermeation durch das Diaphragma verursacht. Jedoch ist diese erhöhte Gasunreinheit weit unter der Explosionsgrenze und würde eine Anwendung in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse unter bestimmten Bedingungen ermöglichen. Wie in vorherigen Studien gezeigt wurde, steigt die Gasunreinheit der Produktgase schnell an, wenn als Elektrolytmanagement ein gemischter Elektrolytzyklus gewählt wird, da der größte Teil des Wasserstoffs als gelöstes Gas über den Elektrolytzyklus zur Anode gelangt [11]. Mit Erhöhung des Systemdruckes wird dieser Effekt noch weiter verstärkt, da der Anteil gelöster Gase im Elektrolyten steigt [54]. Um für die katalysatorbeschichteten Diaphragmen zu einem Einsatzfeld in der klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse zu finden, müsste auf einen Druckelektrolyseur mit gemischten Elektrolytzyklus verzichtet und atmosphärisch mit einem partiell gemischten Elektrolytzyklus gearbeitet werden, damit ein Überschreiten der Explosionsgrenze vermieden wird. In einer Studie von Roy et al. wurde der Energieverbrauch für die Produktion für einen Normkubikmeter Wasserstoff in einem atmosphärisch betriebenen alkalischen Elektrolyseur und für druckbetriebene Elektrolyseure zwischen 25 bar bis 700 bar verglichen. Es wurde beim atmosphärisch betriebenen Wasserelektrolyseur die zusätzlich benötigte Energie des Kompressors berücksichtigt, um mit dem entsprechenden Gasdruck des Druckelektrolyseurs zu vergleichen. Dabei wurde gezeigt, dass der Energieverbrauch eines atmosphärischen Elektrolyseurs in allen Fällen geringer ist als bei einem Druckelektrolyseur, unabhängig davon, bei welchem Druck das Elektrolyseursystem betrieben wurde. Dies wurde dadurch erklärt, dass der geringere Energieverbrauch eines Druckelektrolyseurs für die Kompression des Gases auf 700 bar durch parasitische Reaktionen, die steigende reversible Zellspannung der Wasserelektrolyse und den Verlust von Produktgasen egalisiert wird [130]. Unter atmosphärischen Bedingungen wäre ein Lastbereich zwischen 10 % bis 100 %, bei einer Nennleistung von 765 mA cm^{-2} bei einer Zellspannung von 2 V mit dem optimierten

katalysatorbeschichteten Diaphragma möglich und damit konkurrenzfähig mit der sauren PEM-Elektrolyse.

Unter diesem Gesichtspunkt wäre die Anwendung der katalysatorbeschichteten Diaphragmen in einem atmosphärischen Elektrolyseur besonders günstig, da neben den Ergebnissen von Roy et al. zusätzlich berücksichtigt werden muss, dass bei einem Druckelektrolyseur Leistungsverluste der Elektrode hinzugefügt werden müssen. In einem klassisch-alkalischen Druckelektrolyseur ist die zero-gap-Anordnung nicht möglich, da dies zu unzulässig hohen Gasunreinheiten führen und Überschreitung der unteren Explosionsgrenze von 4 vol % führen würde [54]. Ein vergrößerter Abstand zwischen Anode und Kathode führt zu einer starken Erhöhung des ohmschen Widerstandes und damit zu sehr hohen Leistungsverlusten des Elektrolyseurs [12].

Wird die Degradationsrate des optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas betrachtet (Abbildung 46) zeigt dieses Elektrodensystem eine relativ hohe Degradation im Vergleich zum Benchmark. Nach 20.700 h würde das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma dieselbe Stromdichte bei 2 V Zellspannung wie die Benchmark aufweisen. Dies wäre nach den Zielen von E4Tech, die für 2020 eine Betriebsdauer von 100.000 h angestrebt hatte, nicht für alkalische Elektrolyseure im Langzeitbetrieb geeignet [14]. Eine Vermutung zur Ursache für die Degradation der Kathodenseite war das Auswaschen des Katalysators über mechanisch instabile Katalysatorpartikel. Ein höherer Nafionanteil, wie es im katalysatorbeschichteten Diaphragma mit hohem Bindemittelanteil der Fall ist, könnte die Degradationsrate durch eine bessere mechanische Stabilität reduzieren. Eine weitere Erhöhung des Nafionanteils führte jedoch zu einem starken Anstieg des Hochfrequenzwiderstandes mit einer daraus resultierenden Erhöhung der Zellüberspannung (Abschnitt 4.3.2). Es ist jedoch erwähnenswert, dass bei einem erhöhten Nafionanteil das zusätzliche Nafion nach einer gewissen Zeit ebenfalls über Gasblasenentwicklung aus der Elektrode ausgetragen wird. Es muss daher bei der Wahl des Nafionanteils ein Kompromiss eingegangen werden, bei dem die geringere Degradationsrate den Leistungsverlust der Elektrode relativiert.

Aufgrund der limitierten Zeit während dieser Dissertation konnten einige Parameter der Elektrodenfabrikation nicht untersucht werden. Das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma hat jedoch an verschiedenen Punkten Optimierungspotential, die im Folgenden diskutiert werden.

Die REM-Querschnitts- und Pulveraufnahmen zeigten, dass die Partikel des Raney-Nickel-Katalysatorpulvers mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 23 μm sehr groß sind und die Partikelgrößen außerdem inhomogen verteilt sind. Kohlenstoff geträgerte Platinkatalysatoren als Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren in der PEM-

Elektrolyse besitzen Partikelgrößen im Nanometerbereich [131]. Es gibt durch die Verkleinerung der Katalysatorpartikelgröße verschiedene Aspekte, die zu einer Leistungsoptimierung des katalysatorbeschichteten Diaphragmas führen würden.

1. Es ist allgemein bekannt, dass eine Reduzierung der Partikelgröße die elektrochemisch-aktive Oberfläche und damit die Leistung der Elektrode erhöht.

2. Es wurde in den REM-Querschnittsaufnahmen beobachtet, dass aufgrund der inhomogenen Partikelgröße eine Ansammlung größerer Katalysatorpartikel an der Oberfläche der Elektrodenschicht vorliegt. Große Katalysatorpartikel an der Oberfläche führen zu einer geringen mechanischen Stabilität, die eine hohe Degradationsrate verursacht. Die Fluorelementanalyse zeigte zusätzlich, dass sich das Nafion an der Diaphragma/Katalysator-Grenzfläche ansammelt, da diese im Vergleich zu den Katalysatorpartikeln viel kleiner sind. Dies fördert das Auswaschen der Elektrodenoberfläche, da im oberen Segment der Katalysatorschicht weniger Bindemittel vorhanden ist als im unteren Segment. Eine Verkleinerung der Katalysatorpartikelgröße bei einer homogenen Größenverteilung, würde einerseits das Auswaschen von großen Katalysatorpartikeln an der Oberfläche reduzieren und andererseits zu einer homogenen Verteilung des Nafions über die gesamte Katalysatorschicht führen, was ebenfalls die mechanische Stabilität der Katalysatorschicht erhöhen würde.

3. Aufgrund derselben Größenordnung von Katalysatorpartikeln und der Schichtdicke zeigten die REM-Querschnittsaufnahmen eine sehr raue Elektrodenoberfläche. Dies führte zur schlechten Kontaktierung zwischen dem Nickelschaum und der Elektrodenoberfläche und damit einem Anstieg des Hochfrequenzwiderstandes. Eine Partikelgröße im Nanometerbereich würde zu einer homogenen Oberfläche der Katalysatorschicht und damit einem geringeren Grenzflächenwiderstand führen. Die Einführung einer porösen Transportschicht mit kleinerem Porenradius würde den Effekt der größeren Kontaktfläche zusätzlich verstärken. Jedoch muss auch beachtet werden, dass ein zu kleiner Porenradius den Abtransport der Produktgase erschwert und den ohmschen Widerstand wiederum erhöht [12].

4. Abbildung 40 zeigte, dass eine höhere Beladung die katalytische Aktivität über eine größere elektrochemisch-aktive Oberfläche erhöht, die dickere Elektrodenschicht den Hochfrequenzwiderstand durch eine mechanisch instabilere Elektrodenoberfläche und den Grenzflächenwiderstand zwischen Nickelschaum und Elektrodenoberfläche aber ebenfalls erhöht. Aufgrund von Katalysatorpartikeln die teilweise größer als 70 µm waren, konnte mit dem unbehandelten Raney-Nickel-Pulver keine dünnen Katalysatorschichten fabriziert werden. In der PEM-Elektrolyse werden über den Rakelprozess Katalysatorschichten auf der

Membran mit einer Dicke von bis zu 20 μm hergestellt [125]. Eine Verkleinerung der Raney-Nickel-Partikel könnte zu dünneren Elektroden führen, die den Hochfrequenzwiderstand senken würde. Kleinere Katalysatorpartikel würden außerdem die Katalysatordichte in der Elektrode erhöhen, sodass es weniger Leerräume zwischen den Partikeln gibt. Eine dünnere Elektrodenschicht würde damit zu einer Reduzierung an aktivem Katalysatormaterial führen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, Wasserstoffentwicklungsreaktion-Elektrodensysteme kostengünstig herzustellen. Es muss daher berücksichtigt werden, dass eine Verkleinerung der Partikel zu einem weiteren Prozessschritt bei der Katalysatorherstellung führt. Dies müsste auf den Preis des Katalysators aufgerechnet werden. Es muss dementsprechend ein Kompromiss zwischen der Partikelgröße des Katalysators und dem zur Zerkleinerung der Partikel verwendeten Verfahren gefunden werden.

Um die Änderung der Elektrodenleistung durch eine Beschichtung des Diaphragmas auf der Kathodenseite zu untersuchen, wurde der vorgeheizte Nickelschaum auf der Anode belassen. Die Sauerstoffentwicklungsreaktion ist eine Reaktion, die in der alkalischen Wasserelektrolyse aufgrund von vier Elektronenschritten, über eine höhere Aktivierungsenergie als die Wasserstoffentwicklungsreaktion verfügt. Die Elektrodenfabrikation, die in dieser Arbeit verwendet worden ist, besitzt die Möglichkeit die Anodenseite zu beschichten. Für eine weitere Leistungssteigerung besteht die Möglichkeit den katalytisch inaktiveren vorgeheizten Nickelschaum durch einen unbenutzten Nickelschaum zu ersetzen und den in der Literatur oft zitierten NiFe-Katalysator als einen der aktivsten Sauerstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren zu nutzen [132].

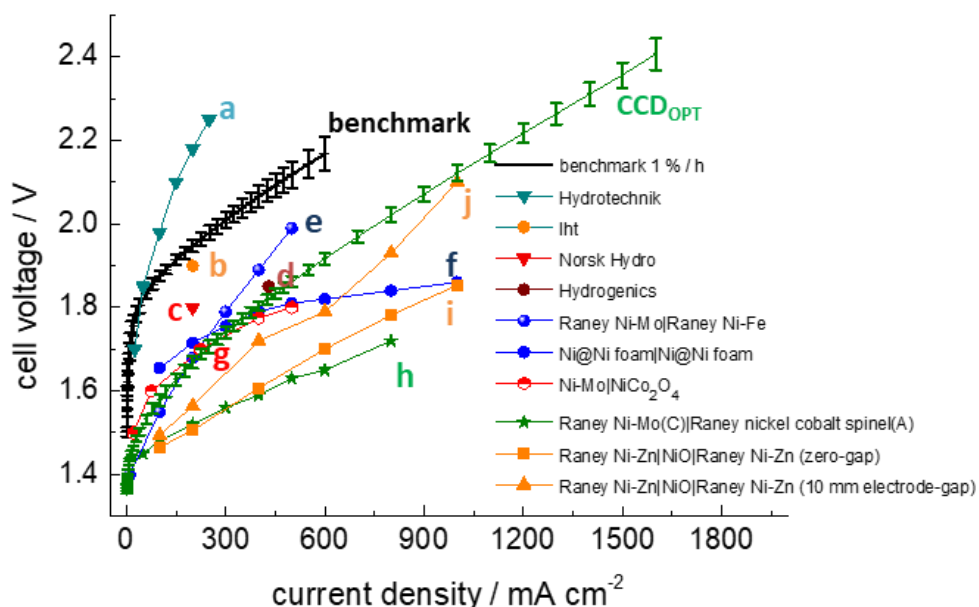


Abbildung 50: Polarisationskurve der Kennlinie (benchmark) und des Elektrodensystems CCD_{OPT} im Vergleich zu Einzelzellen oder Elektrolyseuren aus Forschungseinrichtungen und kommerziellen Herstellern, vorgestellt im Abschnitt 2.5.2. Genauere Beschreibungen der einzelnen Elektrolyseure sind in der Beschriftung von Abbildung 11.

Abbildung 50 zeigt die Polarisationskurven von Einzelzellen und Elektrolyseuren aus Forschungseinrichtungen und von kommerziellen Herstellern, die schon in Abschnitt 2.5.2 in Abbildung 11 präsentiert worden sind, im Vergleich zur Benchmark-Kennlinie und dem optimierten katalysatorbeschichteten Diaphragmas. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass in den dargestellten Einzelzellen und Elektrolyseuren nicht Zirfon® als Separator verwendet worden ist, was den direkten Vergleich erschwert entsprechend. Außerdem wurden verschiedene Beschichtungsverfahren verwendet, die entweder energetisch aufwändiger und teilweise für die groß-industrielle Herstellung nicht geeignet sind. Das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma kann von der Leistung her zwischen den kommerziellen Elektrolyseuren und den Zellen der Forschungseinrichtungen zugeordnet werden. Dabei ist das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma von der Leistung besser als alle kommerziellen Elektrolyseure dieser Abbildung. Mit den Verbesserungen, die in diesem Kapitel diskutiert worden sind, hat die direkte Beschichtung auf das Diaphragma das Potential die Zellüberspannung weiter zu senken.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde ein neues Elektrodensystem für die klassisch-alkalische Wasserelektrolyse über die Klingenbeschichtung konzipiert und seine Eignung für alkalische Elektrolyseure in einem standardisierten Messprotokoll evaluiert.

Es wurde ein Messprotokoll für die elektrochemische Evaluierung von Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren in alkalischen Einzelzellprüfständen, die unter industrienahen Bedingungen operiert entwickelt. Dabei wurden die Bedingungen für eine gute Reproduzierbarkeit der Kennlinien herausgefunden. Basierend auf diesen Beobachtungen wurde sich für die weitere Untersuchung des neuen Elektrodensystems in dieser Arbeit eine Konditionierungsmethode mit einer Stromdichteänderungsrate von weniger als 1 % pro Stunde entschieden. Diese Konditionierungsmethode ermöglichte eine größere Flexibilität bei der Gestaltung der Konditionierungszeit im Vergleich zur Verwendung einer festen Konditionierungszeit. Dies ist besonders wichtig für Elektroden, die eine erhöhte Degradationsrate aufzeigen. Bei einer zu kurzen Zellkonditionierung kommt es während der Aufzeichnung der Polarisationskurve zur weiteren Degradation der Elektrode die zu falschen Rückschlüssen auf die Leistungsfähigkeit der Zelle führen kann. REM- und XRD-Messungen zeigten, dass durch das Vorheizen des Anoden-Nickelschaums eine stabile Passivierungsschicht aus NiO gebildet werden kann, die auch nach elektrochemischer Behandlung langfristig stabil ist. Dies garantiert eine reproduzierbare Anode, die für die Untersuchung der Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren in einer Einzelzelle in den nachfolgenden Kapiteln essenziell war. Durch elektrische Kontaktwiderstandsmessungen konnten die einzelnen Beiträge des ohmschen Widerstandes separiert werden. Dadurch wurde deutlich, dass 77 % des gesamten ohmschen Widerstandes aus dem elektrolytischen Widerstand der Kalilauge und dem Zirfon®-Separator stammen. Darüber hinaus zeigte die Analyse verschiedener Überspannungen, dass 86 % der Gesamtüberspannung von einem Überpotential der Anoden- und Kathodenaktivierung stammt.

In der Katalysatorpulveranalyse für die Evaluierung von verschiedenen nickelbasierten Katalysatoren erwies sich Raney-Nickel als geeignetster Katalysator für die direkte Beschichtung des Diaphragmas. Dabei zeigte das Raney-Nickel in der rotierenden Scheibenelektroden-Untersuchung eine Stromdichte von $\sim 32 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $\sim 300 \text{ mV}$ und damit eine 10-fach höhere Aktivität im Vergleich zum $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_{16}$ und eine 20-fache Aktivität im Vergleich zum $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}$. Diese erhöhte Leistung des Raney-Nickels war darauf zurückzuführen, dass die Verteilung des Aluminiums im Raney-Nickel deutlich homogener war als die des Molybdäns in den NiMo-Katalysatoren, wie in der EDX-Elementanalyse beobachtet wurde. Die zusätzliche Auslaugung des Aluminiums im Raney-Nickel förderte die

Leistungssteigerung durch eine höhere aktive Oberfläche. Außerdem zeigte das Raney-Nickel eine Degradation in derselben Größenordnung wie die der NiMo-Katalysatoren. Für die günstige Herstellung von Wasserstoffentwicklungsreaktion-Katalysatoren für die klassisch-alkalischen Wasserelektrolyse ist der Preis des Raney-Nickel-Pulvers um ein Vielfaches günstiger als dem für die NiMo-Katalysatoren und ist damit für eine groß-industrielle Herstellung von Elektrodensystemen günstiger.

Die direkte Beschichtung des Zirfon® mit dem Raney-Nickel zeigte, dass es unabhängig davon, welche Parameter verwendet worden sind, in jedem Fall zu einer Erhöhung der Reaktionskinetik kam.

Es zeigte sich, dass ein Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis von 15:1 die Elektrode mechanisch stabiler hält als das Verhältnis von 42:1, jedoch aufgrund hoher ohmscher Verluste die Verwendung für eine leistungsstarke Elektrode nicht möglich ist. Die Katalysatorbeladung wurde anschließend bei einem Katalysator-zu-Nafion-Verhältnis von 42:1 variiert.

Das katalysatorbeschichtete Diaphragma mit hoher Katalysatorbeladung, welches den höchsten Hochfrequenzwiderstand zeigte, war eine Zellspannungsreduktion von 210 mV bei 40 mA cm⁻² im Vergleich zur Benchmarkzelle zu beobachten, die anschließend bei 600 mA cm⁻² auf 67 mV gesunken ist. Es wurde festgestellt, dass die mechanische Stabilität bei Beladungen, die höher als 36,5 mg_{NiAl} cm⁻² sind, stark nachlässt und im REM in größeren Arealen Elektrodenverluste verzeichnet werden konnten. Dieser zeigte auch den höchsten ohmschen Verlust, was auf die schlechte Kontaktierung zwischen der inhomogenen Katalysatorschicht und dem porösen Nickelschaum, der Sedimentierung des Nafions an die Diaphragma/Katalysator Grenzfläche, wie auch auf die größere Katalysatorschichtdicke zurückzuführen war.

Das katalysatorbeschichtete Diaphragma mit geringer Katalysatorbeladung von 22,4 mg_{NiAl} cm⁻² verursachte eine mechanisch instabile Schicht. Im Vergleich zur hohen Katalysatorbeladung des katalysatorbeschichteten Diaphragmas mit hoher Katalysatorbeladung erodierte die Elektrodenoberfläche aufgrund der großen Katalysatorpartikel, deren Größe die Schichtdicke überschritt und dem Bindemittel damit zu wenig Verbundfläche an diesen Arealen zu Verfügung stellte. Dies führte zwar zu einem geringen Hochfrequenzwiderstand, dennoch zeigte die zu geringe Reaktionskinetik durch eine geringe elektrochemisch-aktiven Oberfläche eine höhere Zellspannung bei 300 mA cm⁻² als das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma.

Die Gasreinheitsuntersuchungen zeigten, dass die direkte Diaphragmabeschichtung zu einer Erhöhung der Wasserstoffpermeation über das Zirfon® führte, mit 1,45 vol % bei einer

Stromdichte von 50 mA cm^{-2} jedoch unterhalb der Sicherheitsgrenze lag und damit für die alkalische Elektrolyse unter atmosphärischen Bedingungen mit einem partiell gemischten Elektrolytzyklus geeignet ist.

Extrapolation des Degradationstests zeigten, dass das optimierte katalysatorbeschichtete Diaphragma nach 20.700 h bei 2 V Zellspannung dieselbe Stromdichte wie der Benchmark erreichen würde. Dies wäre nach den Zielen von E4Tech, die für 2020 eine Betriebsdauer von 100.000 h angestrebt hatten, nicht ausreichend. Die REM-Querschnittsaufnahmen zeigten, dass die Degradation Großteils auf das mechanische Auswaschen schwach gebundener Raney-Nickel-Partikel zurückzuführen ist.

Das katalysatorbeschichtete Diaphragma hat großes Potential die Zellüberspannung weiter zu reduzieren und eine Leistung $> 1 \text{ A cm}^{-2}$ zu erreichen. Die wichtigsten Hebel zur Verbesserung sind die Katalysatorpartikelverkleinerung und die Beschichtung der Anodenseite mit einem geeigneten und leistungsstarken Sauerstoffelektrode-Katalysator. Die direkte Beschichtung des Katalysators auf das Diaphragma ohne die Verwendung von Transferfolien macht dieses Fabrikationsverfahren für die großindustrielle Herstellung von Elektroden über die Rolle-zu-Rolle-Messerbeschichtung zu einem vielversprechenden Elektrodensystem für atmosphärisch betriebene alkalische Elektrolyseure.

Diese Arbeit zeigt, dass es möglich ist, über kostengünstige Beschichtungsmethoden wie Rakeln leistungsstarke Elektrodensysteme auf Diaphragmen herzustellen. Die katalysatorbeschichteten Diaphragmen zeigen sehr gute Leistung und bieten noch ein großes Potential zur Optimierung der Leistung und der Langzeitstabilität. Die katalysatorbeschichteten Diaphragmen könnten in der Zukunft eine Rolle in der Herstellung von alkalischen Elektrolyseuren für die Speicherung überschüssiger regenerativer Energien über Wasserstoff spielen.

7. Literatur

- [1] HYDE and United Nations Population Division, "Population by country, available from 1800 to 2019 based on Gapminder data," 2019.
- [2] V. Smil, "Energy Transitions: Global and National Perspectives. & BP Statistical Review of World Energy.," 2017.
- [3] R. Lindsey, "Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide." <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>
- [4] C. P. Morice, J. J. Kennedy, N. A. Rayner, and P. D. Jones, "Quantifying uncertainties in global and regional temperature change using an ensemble of observational estimates: The HadCRUT4 data set," *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 117, no. 8, pp. 1–22, 2012, doi: 10.1029/2011JD017187.
- [5] BMWi, *Deutsche Klimaschutzpolitik*. 2020.
- [6] N. Guillet and P. Millet, "Alkaline Water Electrolysis," in *Hydrogen Production: Electrolysis*, 2015, pp. 117–166.
- [7] M. Garside, "global Iridium demand 2010-2019," *statista.com*, 2020. <https://www.statista.com/statistics/585840/demand-for-iridium-worldwide/>
- [8] D. Stolten and V. Scherer, *Transition to Renewable Energy System*. Wiley-VCH, 2013.
- [9] U. Babic, M. Suermann, F. N. Büchi, L. Gubler, and T. J. Schmidt, "Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development," *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 4, pp. F387–F399, 2017, doi: 10.1149/2.1441704jes.
- [10] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [11] P. Haug, M. Koj, and T. Turek, "Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 9406–9418, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.111.
- [12] R. Phillips, A. Edwards, B. Rome, D. R. Jones, and C. W. Dunnill, "Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 38, pp. 23986–23994, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.184.

- [13] IRENA, *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5 C Climate Goal*. 2020.
- [14] L. Bertuccioli, A. Chan, D. Hart, F. Lehner, B. Madden, and E. Standen, "Study on development of water electrolysis in the EU," 2014.
- [15] "ISO22734_Rules for hydrogen generators using water electrolysis".
- [16] P. Millet, "Fundamentals of Water Electrolysis," *Hydrogen Production: By Electrolysis*, pp. 33–62, 2015, doi: 10.1002/9783527676507.ch2.
- [17] Finanzen.net, "Nickelpreischart der letzten 5 Jahre." <https://www.finanzen.net/rohstoffe/nickelpreis>
- [18] M. Schalenbach, W. Lueke, and D. Stolten, "Hydrogen Diffusivity and Electrolyte Permeability of the Zirfon PERL Separator for Alkaline Water Electrolysis," *J Electrochem Soc*, vol. 163, no. 14, pp. F1480–F1488, 2016, doi: 10.1149/2.1251613jes.
- [19] M. Schalenbach, A. R. Zeradjanin, O. Kasian, S. Cherevko, and K. J. J. Mayrhofer, "A perspective on low-temperature water electrolysis - Challenges in alkaline and acidic technology," *Int J Electrochem Sci*, vol. 13, no. 2, pp. 1173–1226, 2018, doi: 10.20964/2018.02.26.
- [20] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, "Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells," 2010.
- [21] N. Mahmood, Y. Yao, J. W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, and J. J. Zou, "Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions," *Advanced Science*, vol. 5, no. 2, 2018, doi: 10.1002/advs.201700464.
- [22] W. Sheng, M. Myint, J. G. Chen, and Y. Yan, "Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces," *Energy Environ Sci*, vol. 6, no. 5, p. 1509, 2013, doi: 10.1039/c3ee00045a.
- [23] J. Divisek, J. Mergel, and H. Schmitz, "Advanced Water Electrolysis and Catalyst Stability under Discontinuous Operation," vol. 15, no. 2, pp. 105–114, 1990.
- [24] S. ichi Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki, and Y. H. Ogata, "Effect of tin ingredients on electrocatalytic activity of Raney-Ni prepared by mechanical alloying," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 1, pp. 47–53, 2001, doi: 10.1016/S0360-3199(00)00052-5.

- [25] S. Tanaka, N. Hirose, and T. Tanaki, "Evaluation of Raney-nickel cathodes prepared with aluminum powder and tin powder," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 25, no. 5, pp. 481–485, 2000, doi: 10.1016/S0360-3199(99)00052-X.
- [26] S. I. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki, and Y. H. Ogata, "Effect of Ni-Al precursor alloy on the catalytic activity for a Raney-Ni cathode," *J Electrochem Soc*, vol. 147, no. 6, pp. 2242–2245, 2000, doi: 10.1149/1.1393514.
- [27] I. A. Raj, "Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells," *J Mater Sci*, vol. 28, no. 16, pp. 4375–4382, 1993, doi: 10.1007/BF01154945.
- [28] I. Arul Raj and V. K. Venkatesan, "Characterization of nickel-molybdenum and nickel-molybdenum-iron alloy coatings as cathodes for alkaline water electrolyzers," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 13, no. 4, pp. 215–223, 1988, doi: 10.1016/0360-3199(88)90088-2.
- [29] D. Friebe *et al.*, "Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting," *J Am Chem Soc*, vol. 137, no. 3, pp. 1305–13, 2015, doi: 10.1021/ja511559d.
- [30] J. R. McKone, B. F. Sadtler, C. A. Werlang, N. S. Lewis, and H. B. Gray, "Ni-Mo nanopowders for efficient electrochemical hydrogen evolution," *ACS Catal*, vol. 3, no. 2, pp. 166–169, 2013, doi: 10.1021/cs300691m.
- [31] R. Subbaraman *et al.*, "Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt interfaces," *Science (1979)*, vol. 334, no. 6060, pp. 1256–1260, Dec. 2011, doi: 10.1126/science.1211934.
- [32] N. Danilovic *et al.*, "Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)₂/metal catalysts," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 50, pp. 12495–12498, Dec. 2012, doi: 10.1002/anie.201204842.
- [33] I. T. McCrum and M. T. M. Koper, "The role of adsorbed hydroxide in hydrogen evolution reaction kinetics on modified platinum," *Nat Energy*, vol. 5, no. 11, pp. 891–899, Nov. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-00710-8.
- [34] T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, "Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes Part 2. The hydrogen evolution/oxidation reaction," 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/jelechem

- [35] S. H. Ahn *et al.*, "Development of a membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis by direct electrodeposition of nickel on carbon papers," *Appl Catal B*, vol. 154–155, pp. 197–205, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.02.021.
- [36] X. Wang, W. Li, D. Xiong, D. Y. Petrovykh, and L. Liu, "Bifunctional Nickel Phosphide Nanocatalysts Supported on Carbon Fiber Paper for Highly Efficient and Stable Overall Water Splitting," *Adv Funct Mater*, vol. 26, no. 23, pp. 4067–4077, 2016, doi: 10.1002/adfm.201505509.
- [37] X. Liu, X. Wang, X. Yuan, W. Dong, and F. Huang, "Rational composition and structural design of in situ grown nickel-based electrocatalysts for efficient water electrolysis," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 1, pp. 167–172, 2015, doi: 10.1039/c5ta07047c.
- [38] B.-J. Hwang *et al.*, "Blending Cr₂O₃ into a NiO-Ni Electrocatalyst for Sustained Water Splitting," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 41, pp. 11989–11993, 2015, doi: 10.1002/anie.201504815.
- [39] J. G. Zhang *et al.*, "Electrocatalytic properties of nickel foam-based Ni-Mo, Ni +Mo and Ni+Mo/Ni-Mo electrodes for hydrogen evolution reaction," *Materials Science Forum*, vol. 921 MSF, pp. 134–140, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.921.134.
- [40] B. You, N. Jiang, M. Sheng, M. W. Bhushan, and Y. Sun, "Hierarchically Porous Urchin-Like Ni₂P Superstructures Supported on Nickel Foam as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting," *ACS Catal*, vol. 6, no. 2, pp. 714–721, 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b02193.
- [41] C. I. Bernäcker, T. Rauscher, T. Büttner, B. Kieback, and L. Röntzsch, "A powder metallurgy route to produce raney-nickel electrodes for alkaline water electrolysis," *J Electrochem Soc*, vol. 166, no. 6, pp. F357–F363, 2019, doi: 10.1149/2.0851904jes.
- [42] K. I. Siwek, S. Eugénio, D. M. F. Santos, M. T. Silva, and M. F. Montemor, "3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1701–1709, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.070.
- [43] D. Chade, L. Berlouis, D. Infield, A. Cruden, P. T. Nielsen, and T. Mathiesen, "Evaluation of Raney nickel electrodes prepared by atmospheric plasma spraying for alkaline water electrolyzers," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 34, pp. 14380–14390, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.012.

- [44] C. K. Kjartansdóttir, L. P. Nielsen, and P. Møller, "Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 20, pp. 8221–8231, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.101.
- [45] G. Schiller, R. Henne, and V. Borck, "Vacuum plasma spraying of high-performance electrodes for alkaline water electrolysis," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 185–194, 1995, doi: 10.1007/BF02646111.
- [46] M. Raney, "Method of preparing catalytic material," 1925
- [47] G. Hoogers, "Justi and Winsel and the DSK Electrodes (1961)," in *Fuel Cell Technology Handbook*, 2002, pp. 2–19.
- [48] V. S. Bagotsky, *Fuel Cells: Problems and Solutions*. 2012.
- [49] K. Lohrberg and P. Kohl, "Preparation and use of Raney-Ni activated cathodes for large scale hydrogen production," *Electrochim Acta*, vol. 29, no. 11, pp. 1557–1561, 1984.
- [50] S. ichi Tanaka, N. Hirose, and T. Tanaki, "Influence of the Residual Aluminum in Raney —Nickel on the Catalytic Ability for Hydrogen Evolution Reaction," *Denki Kagaku*, pp. 1044–1048, 1997.
- [51] M. Schalenbach *et al.*, "Nickel-molybdenum alloy catalysts for the hydrogen evolution reaction: Activity and stability revised," *Electrochim Acta*, vol. 259, pp. 1154–1161, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.069.
- [52] V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, and H. P. Schulze, "Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar," *Chem Eng Technol*, vol. 27, no. 8, pp. 847–851, 2004, doi: 10.1002/ceat.200403174.
- [53] P. Haug, M. Koj, and T. Turek, "Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.111.
- [54] P. Trinke, P. Haug, J. Brauns, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, and T. Turek, "Hydrogen Crossover in PEM and Alkaline Water Electrolysis: Mechanisms, Direct Comparison and Mitigation Strategies," *J Electrochem Soc*, vol. 165, no. 7, pp. F502–F513, 2018, doi: 10.1149/2.0541807jes.
- [55] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk, and S. J. Thorpe, "A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 3, pp. 359–364, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.062.

- [56] M. Stähler, A. Stähler, F. Scheepers, M. Carmo, W. Lehnert, and D. Stolten, "Impact of porous transport layer compression on hydrogen permeation in PEM water electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 7, pp. 4008–4014, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.016.
- [57] T. Smolinka, "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 394–413, 2009, doi: 10.1016/B978-044452745-5.00315-4.
- [58] J. H. Kim, J. N. Lee, C. Y. Yoo, K. B. Lee, and W. M. Lee, "Low-cost and energy-efficient asymmetric nickel electrode for alkaline water electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 10720–10725, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.025.
- [59] "Hydrotechnik electrolyzers," 2019.
- [60] P. Salvi *et al.*, "Hydrogen evolution reaction in PTFE bonded Raney-Ni electrodes," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 7816–7821, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.173.
- [61] G. Bender *et al.*, "Initial approaches in benchmarking and round robin testing for proton exchange membrane water electrolyzers," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 18, pp. 9174–9187, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.074.
- [62] J. Divisek and H. Schmitz, "A bipolar cell for advanced alkaline water electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 9, pp. 703–710, 1982, doi: 10.1016/0360-3199(82)90018-0.
- [63] M. Felgenhauer and T. Hamacher, "State-of-the-art of commercial electrolyzers and on-site hydrogen generation for logistic vehicles in South Carolina," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 5, pp. 2084–2090, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.043.
- [64] R. M. De Jonge, E. Barendrecht, L. J. J. Janssen, and S. J. D. van Stralen, "Gas bubble behaviour and electrolyte resistance during water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 11, pp. 883–894, 1982.
- [65] H. Vogt and R. J. Balzer, "The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes," *Electrochim Acta*, vol. 50, no. 10, pp. 2073–2079, 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2004.09.025.

- [66] H. Vogt, "The actual current density of gas-evolving electrodes - Notes on the bubble coverage," *Electrochim Acta*, vol. 78, pp. 183–187, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.124.
- [67] D. Zhang and K. Zeng, "Evaluating the Behavior of Electrolytic Gas Bubbles and Their Effect on the Cell Voltage in Alkaline Water Electrolysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 13825–13832, 2012, doi: 10.1021/ie301029e.
- [68] N. K. Chaudhari, H. Jin, B. Kim, and K. Lee, "Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting," *Nanoscale*, vol. 9, no. 34, pp. 12231–12247, 2017, doi: 10.1039/c7nr04187j.
- [69] M. Bernardini, N. Comisso, G. Mengoli, and L. Sinico, "Formation of nickel hydrides by hydrogen evolution in alkaline media: Effect of temperature," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 457, no. 1–2, pp. 205–219, 1998, doi: 10.1016/S0022-0728(98)00307-6.
- [70] D. M. Soares, "Hydride Effect on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Nickel Cathodes in Alkaline Media," *J Electrochem Soc*, vol. 139, no. 1, p. 98, 1992, doi: 10.1149/1.2069207.
- [71] H. E. G. Rommal, "Time-Dependent Energy Efficiency Losses at Nickel Cathodes in Alkaline Water Electrolysis Systems," *J Electrochem Soc*, vol. 132, no. 2, p. 325, 1985, doi: 10.1149/1.2113831.
- [72] D. Chade, L. Berlouis, D. Infield, P. T. Nielsen, and T. Mathiesen, "Deactivation mechanisms of atmospheric plasma spraying raney nickel electrodes," *J Electrochem Soc*, vol. 163, no. 3, pp. F308–F317, 2016, doi: 10.1149/2.0091605jes.
- [73] D. S. Hall, C. Bock, and B. R. MacDougall, "The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution," *J Electrochem Soc*, vol. 160, no. 3, pp. F235–F243, 2013, doi: 10.1149/2.026303jes.
- [74] M. Alsabet, M. Grden, and G. Jerkiewicz, "Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of α -Ni(OH)₂ in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature," *Electrocatalysis*, vol. 2, no. 4, pp. 317–330, 2011, doi: 10.1007/s12678-011-0067-9.
- [75] M. Alsabet, M. Grden, and G. Jerkiewicz, "Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 2: Formation of β -Ni(OH)₂ and NiO in Relation to the Polarization

- Potential, Polarization Time, and Temperature," *Electrocatalysis*, vol. 5, no. 2, pp. 136–147, 2014, doi: 10.1007/s12678-013-0172-z.
- [76] M. Alsabet, M. Grdeń, and G. Jerkiewicz, "Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 3: Formation of β -NiOOH in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature," *Electrocatalysis*, vol. 6, no. 1, pp. 60–71, 2014, doi: 10.1007/s12678-014-0214-1.
- [77] J. Divisek, H. Schmitz, and B. Steffen, "Electrocatalyst Materials for Hydrogen Evolution," *Electrochim Acta*, vol. 39, no. 11, pp. 1723–1731, 1994.
- [78] W. J. F. Gannon and C. W. Dunnill, "Raney Nickel 2.0: Development of a high-performance bifunctional electrocatalyst," *Electrochim Acta*, vol. 322, p. 134687, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134687.
- [79] Y. Zheng, Y. Jiao, S. Qiao, and A. Vasileff, "Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts," *Angewandte Chemie International Edition*, pp. 7568–7579, 2017, doi: 10.1002/anie.201710556.
- [80] Y. Xie, X. Huang, J. Wang, L. Shao, M. Willinger, and Y. Yao, "Ni/NiO nanoparticles on a phosphorous oxide/graphene hybrid for efficient electrocatalytic water splitting," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 28, pp. 14758–14762, 2017, doi: 10.1039/c7ta03628k.
- [81] H. Wang *et al.*, "Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting," *Nat Commun*, vol. 6, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1038/ncomms8261.
- [82] Z. Lu *et al.*, "Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 49, pp. 6479–6482, 2014, doi: 10.1039/c4cc01625d.
- [83] C. Tang, N. Cheng, Z. Pu, W. Xing, and X. Sun, "NiSe Nanowire Film Supported on Nickel Foam: An Efficient and Stable 3D Bifunctional Electrode for Full Water Splitting," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 54, no. 32, pp. 9351–9355, 2015, doi: 10.1002/anie.201503407.
- [84] E. Borgardt *et al.*, "Impact of clamping pressure and stress relaxation on the performance of different polymer electrolyte membrane water electrolysis cell designs," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 42, pp. 23556–23567, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.075.

- [85] K. Ayers, N. Danilovic, M. Carmo, Ryan Ouimet, B. Pivovar, and M. Bornstein, "Perspectives on Low-Temperature Electrolysis and Potential for Renewable Hydrogen at Scale," *Annu Rev Chem Biomol Eng*, vol. 10, no. 1, pp. 219–239, 2019, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-060718-030241.
- [86] K. Ehelebe, D. Seeberger, M. T. Y. Paul, S. Thiele, K. J. J. Mayrhofer, and S. Cherevko, "Evaluating Electrocatalysts at Relevant Currents in a Half-Cell: The Impact of Pt Loading on Oxygen Reduction Reaction," vol. 166, no. 15, pp. 24–26, 2019, doi: 10.1149/2.0911915jes.
- [87] L. Birry and A. Lasia, "Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes," *J Appl Electrochem*, vol. 34, no. 7, pp. 735–749, 2004, doi: 10.1023/B:JACH.0000031161.26544.6a.
- [88] A. Aesar, "<https://www.alfa.com/de/catalog/087676/>".
- [89] Goodfellow, "Price list for standard items".
- [90] A. Kovács, R. Schierholz, and K. Tillmann, "FEI Titan G2 80-200 CREWLEY," *Journal of large-scale research facilities JLSRF*, vol. 2, 2016.
- [91] FujiFilm Holdings K. K, "Produktübersicht Druckmessfolie PRESCALE," 2010.
- [92] L. J. J. Janssen and S. J. D. van Stralen, "Bubble behaviour on and mass transfer to an oxygen-evolving transparent nickel electrode in alkaline solution," *Electrochim Acta*, vol. 26, no. 8, pp. 1011–1022, 1981, doi: 10.1016/0013-4686(81)85070-0.
- [93] H. E. G. Rommal, "The Role of Absorbed Hydrogen on the Voltage-Time Behavior of Nickel Cathodes in Hydrogen Evolution," *J Electrochem Soc*, vol. 135, no. 2, p. 343, 1988, doi: 10.1149/1.2095612.
- [94] S. A. S. Machado, J. Tiengo, P. de Lima Neto, and L. A. Avaca, "The influence of H-absorption on the cathodic response of high area nickel electrodes in alkaline solutions," *Electrochim Acta*, vol. 39, no. 11–12, pp. 1757–1761, 1994, doi: 10.1016/0013-4686(94)85161-1.
- [95] D. M. Soares, M. U. Kleinke, I. Torriani, and O. Teschke, "Deactivation mechanism of nickel cathodes in alkaline media," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 19, no. 7, pp. 573–578, 1994, doi: 10.1016/0360-3199(94)90214-3.

- [96] A. Atkinson, R. I. Taylor, and A. E. Hughes, "Oxidation By Grain Boundary Diffusion - a Quantitative Demonstration of the Mechanism.," *International Corrosion Conference Series*, no. August 2013, pp. 110–114, 1983.
- [97] W. F. Gale and T. C. Totemeir, "Smithells Metals Reference Book," *ASM International*, vol. 8, 2004.
- [98] P. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels, and R. Leysen, "Evaluation of the ZirfonS separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H₂ batteries," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 5, pp. 321–324, 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00069-4.
- [99] "PTFE-Fluorkunststoffe." [Online]. Available: www.PTFE-SPEZIALVERTRIEB.de
- [100] K. W. Harrison, E. Hernández-Pacheco, M. Mann, and H. Salehfar, "Semiempirical model for determining PEM electrolyzer stack characteristics," *J Fuel Cell Sci Technol*, vol. 3, no. 2, pp. 220–223, 2006, doi: 10.1115/1.2174072.
- [101] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. 2005.
- [102] trading economics, "Molybdenum price chart for the last 5 years." <https://tradingeconomics.com/commodity/molybden>
- [103] Finanzen.net, "Aluminiumpreischart der letzten 5 Jahre." <https://www.finanzen.net/rohstoffe/aluminiumpreis>
- [104] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, and V. Pérez-Herranz, "Study of the catalytic activity of 3D macroporous Ni and NiMo cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis," *J Appl Electrochem*, vol. 46, no. 7, pp. 791–803, 2016, doi: 10.1007/s10800-016-0970-0.
- [105] M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, and R. Chenitz, "Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction," *Chem Rev*, vol. 116, no. 6, pp. 3594–3657, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
- [106] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, and P. Strasser, "Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles," *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 19, pp. 6978–6986, 2014, doi: 10.1021/ja500328k.
- [107] A. N. Colli, H. H. Girault, and A. Battistel, "Non-precious electrodes for practical alkaline water electrolysis," *Materials*, vol. 12, no. 8, pp. 1–17, 2019, doi: 10.3390/ma12081336.

- [108] S. I. Tanaka, N. Hirose, and T. Tanaki, "Evaluation of raney-nickel cathodes prepared with aluminum powder," *Denki Kagaku*, vol. 65, no. 8, pp. 637–642, 1997, doi: 10.5796/kogyobutsurikagaku.65.637.
- [109] S. Rausch and H. Wendt, "Morphology and utilization of smooth hydrogen-evolving raney nickel cathode coatings and porous sintered-nickel cathodes," *J Electrochem Soc*, vol. 143, no. 9, pp. 2852–2862, 1996, doi: 10.1149/1.1837118.
- [110] G. Schiller, R. Henne, P. Mohr, and V. Peinecke, "High performance electrodes for an advanced intermittently 10-kW alkaline water electrolyzer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 9, pp. 761–765, 1998.
- [111] B. Roth, R. R. Søndergaard, and F. C. Krebs, *Roll-to-roll printing and coating techniques for manufacturing large-area flexible organic electronics*. Elsevier Ltd, 2015. doi: 10.1016/B978-1-78242-035-4.00007-5.
- [112] F. C. Krebs, "Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 465–475, 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.12.012.
- [113] L. Wengeler, B. Schmidt-Hansberg, K. Peters, P. Scharfer, and W. Schabel, "Investigations on knife and slot die coating and processing of polymer nanoparticle films for hybrid polymer solar cells," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, no. 5–6, pp. 478–482, 2011, doi: 10.1016/j.cep.2010.11.002.
- [114] H. J. Park, M. G. Kang, S. H. Ahn, and L. J. Guo, "A Facile route to polymer solar cells with optimum morphology readily applicable to a roll-to-roll process without sacrificing high device performance," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 247–253, 2010, doi: 10.1002/adma.201000250.
- [115] I. S. Park, W. Li, and A. Manthiram, "Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells," *J Power Sources*, vol. 195, no. 20, pp. 7078–7082, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.004.
- [116] C. Rakousky, G. P. Keeley, K. Wippermann, M. Carmo, and D. Stolten, "The stability challenge on the pathway to high-current-density polymer electrolyte membrane water electrolyzers," *Electrochim Acta*, vol. 278, pp. 324–331, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.154.

- [117] L. Liu, W. Chen, and Y. Li, "An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis," *J Memb Sci*, vol. 504, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2015.12.065.
- [118] K. H. Kim *et al.*, "The effects of Nafion® ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2119–2126, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.058.
- [119] Q. Feng *et al.*, "A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies," *J Power Sources*, vol. 366, pp. 33–55, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.006.
- [120] G. Sasikumar, J. W. Ihm, and H. Ryu, "Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading," *J Power Sources*, vol. 132, no. 1–2, pp. 11–17, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.060.
- [121] T. F. I. Smolinka, M. (Fraunhofer I. Günther, and J. (Fcbat) Garche, "Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien," *NOW-Studie*, vol. 2010, p. 53, 2011.
- [122] Z. Chen, X. Duan, W. Wei, S. Wang, and B. J. Ni, "Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 25, pp. 14971–15005, 2019, doi: 10.1039/c9ta03220g.
- [123] C. Wei and Z. J. Xu, "The Comprehensive Understanding of 10 mA cmgeo-2 as an Evaluation Parameter for Electrochemical Water Splitting," *Small Methods*, vol. 2, no. 11, p. 1800168, 2018, doi: 10.1002/smtd.201800168.
- [124] R. BV, "Data Sheet Nickel Foam," 2020. https://www.recemat.nl/wp-content/uploads/2020/08/Datasheet_Ni.pdf
- [125] M. Bernt, A. Siebel, and H. A. Gasteiger, "Analysis of voltage losses in PEM water electrolyzers with low platinum group metal loadings," *J Electrochem Soc*, vol. 165, no. 5, pp. F305–F314, 2018, doi: 10.1149/2.0641805jes.
- [126] James E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed. 2007.
- [127] L. Brossard and J. Y. Huot, "In situ activation of cathodes during alkaline water electrolysis by dissolved iron and molybdenum species," *J Appl Electrochem*, vol. 21, no. 6, pp. 508–515, 1991, doi: 10.1007/BF01018603.

- [128] L. Brossard, "Electrocatalytic performance for alkaline water electrolysis of Ni electrodes electrocoated with Fe or Fe/Mo," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 16, no. 1, pp. 13–21, 1991, doi: 10.1016/0360-3199(91)90056-O.
- [129] A. E. Mauer, D. W. Kirk, and S. J. Thorpe, "The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis," *Electrochim Acta*, vol. 52, no. 11, pp. 3505–3509, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.10.037.
- [130] A. Roy, S. Watson, and D. Infield, "Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 1964–1979, 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.01.018.
- [131] K. Shinozaki, Y. Morimoto, B. S. Pivovar, and S. S. Kocha, "Re-examination of the Pt Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction for Ultrathin Uniform Pt/C Catalyst Layers without Influence from Nafion," *Electrochim Acta*, vol. 213, pp. 783–790, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.001.
- [132] M. Gong and H. Dai, "A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts," *Nano Res*, vol. 8, no. 1, pp. 23–39, 2014, doi: 10.1007/s12274-014-0591-z.

8. Abkürzungsverzeichnis

PEM	Protonen-Austausch-Membran
AEM	Anionen-Austausch-Membran
CCD	Katalysatorbeschichtetes Diaphragma
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

9. Abbildungen

Abbildung 1: a) Schematische Darstellung einer Wasserelektrolysezelle mit Abstandsgewebe (spacer) zwischen Elektrode und Diaphragma. b) Schematische Darstellung einer Wasserelektrolysezelle mit zero-gap Konfiguration.	3
Abbildung 2: Wasserspaltung bei atmosphärischem Druck. Die linierten Kurven beschreiben die Wasserspaltung für unter Druck stehendes flüssiges Wasser bis 250 °C für die entsprechenden thermodynamischen Funktionen. Die linke y-Achse beschreibt dabei die verwendete Energie um 1 Mol H ₂ zu produzieren in kJ mol ⁻¹ und die rechte y-Achse in kWh Nm ⁻¹ (adaptiert nach [14]).	7
Abbildung 3: Vereinfachte Verfahrensskizze für a) ein alkalisches Wasserelektrolysesystem und b) ein PEM-Wasserelektrolysesystem.	10
Abbildung 4: Skizze von a) einer alkalischen Einzelzelle und b) eines alkalischen Stacks aus vier bipolaren Einzelzellen (adaptiert nach [18]).	13
Abbildung 5: a) Polarisationskurve eines Raney-Nickel Katalysators in einer Halbzelle bei kathodischem Überpotential. b) Tafeldarstellung der Polarisationskurve a).	15
Abbildung 6: Elektrisches Schaltbild der Randles-Zelle und das entsprechende Nyquist-Diagramm [19].	16
Abbildung 7: Wasserstoffentwicklungsreaktion-Austauschstromdichten der verschiedenen monometallischen Oberflächen, aufgetragen als Funktion der berechneten Wasserstoffadsorptionsenergie in alkalischen Medien. Adaptiert nach [24].	19
Abbildung 8: a) Phasendiagramm der verschiedenen Ni-Al Phasen in Abhängigkeit des Nickelgewichtanteils. b) Pourbaix-Diagramm für Ni-Al bei 25 °C. Adaptiert nach [5].	25
Abbildung 9: Kommerzielle alkalische Wasserelektrolyseure und alkalische Einzelzellen und Stacks aus Forschungseinrichtungen im Vergleich. Die Buchstabenkennzeichnung werden im Kapitel 2.5.1 erläutert.	30
Abbildung 10: Flussdiagramm des alkalischen Einzelzellprüfstandes. a) Automatisierte Wasserzufuhr, b) Elektrolytbrücke zwischen Katholyt- und Anolytbehälter mit Füllhöfensensor, c) Elektrolytmembranpumpe und d) alkalische Einzelzellen angeschlossen an einem Multikanal-Potentiostaten.	37
Abbildung 11: Skizze des intern konzipierten Zelldesigns.	38
Abbildung 12: Skizze der katalysatorbeschichteten Diaphragma-Fabrikation. 1: Herstellung der Katalysatorpaste. 2: Rakelbeschichtung der Katalysatorpaste auf dem Diaphragma	

(Zirfon®). 3: Rakelbeschichtung des Zirfons®. 4: Trocknen des katalysatorbeschichteten Diaphragma unter Umgebungsbedingungen. Entfernung der PVC-Schablone. Anschließendes Trocknen des katalysatorbeschichteten Diaphragma bei 80 °C in einem Ofen unter Luftbedingungen. 5: Ausstanzung der Elektrodenreihe in 7 Einzelelektroden. 6: Auslaugen des Aluminiums in 32 Gew.-% Kalilauge und Natriumtartrat bei 80 °C für 24 h. 7: Einbringen in eine alkalische Einzelzelle zur elektrochemischen Charakterisierung auf der Kathodenseite.	40
Abbildung 13: Vollständiges Messprotokoll für die elektrochemische Charakterisierung der alkalischen Benchmark-Zelle. Blaue Kurven beschreiben potential- und grüne galvanostatisch kontrollierte Messungen.	42
Abbildung 14: Ersatzschaltbild für die Bestimmung der ohmschen Widerstände. R_s beschreibt den Vorwiderstand und CPE 1 und 2 die konstanten Phasenelemente 1 und 2.....	44
Abbildung 15: Messprotokoll für die Langzeitmessung. Blaue Kurven stellen potentiostatisch kontrollierte und grüne galvanostatisch kontrollierte Messungen dar.	45
Abbildung 16: a) Polarisationskurve der Benchmark-Zelle mit farblicher Kennzeichnung der einzelnen Beiträge der Überspannung. Rot wird dabei als ohmsche Überspannung, blau als katalytische Überspannung und grau als die Nernstspannung bei 80 °C dargestellt. b) Eine Skizze des Benchmark-Zellen-Querschnitts mit Bezeichnungen unterschiedlicher Kontaktwiderstände und ohmscher Widerstände. Die nummerierten Bezeichnungen werden im Abschnitt 3.6.4 erläutert. c) Skizze der Messapparatur zur Messung von Kontaktwiderständen.	49
Abbildung 17:Links: Funktionsprinzip der Fujifilm Druckmessfolien (adaptiert nach [36]). Rechts: Foto der farbentwickelnden Folie nach einem Kontaktdrucktest in der Benchmark-Zelle.	50
Abbildung 18: Explosionsskizze der Benchmark-Zelle mit Messdruckfolien zwischen der Monopolarplatte und dem Nickelschaum.	51
Abbildung 19: a) Beispiel einer Zellkonditionierungskurve mit einer Stromdichteschwankung unter 1 % pro Stunde bei einer Zellspannung von 1,7 V. Das eingefügte Diagramm stellt die letzten vier Konditionierungsstunden mit Deaktivierungsraten für jede Stunde dar. b) Beispiel einer Zellkonditionierungskurve mit 5 Stunden Konditionierungszeit bei einer Zellspannung von 1,7 V. Das eingefügte Diagramm stellt die letzten vier Konditionierungsstunden mit Deaktivierungsraten für jede Stunde dar. c) Beispiel einer Zellkonditionierungskurve bei einer Zellspannung von 1,7 V für die ersten 2 min. Das eingefügte Diagramm stellt einen Ausschnitt für die erste Sekunde der Zellkonditionierungskurve dar.	54

Abbildung 20: Polarisationskurve des Benchmarks mit Zellkonditionierung einer Stromschwankung unter 1 % pro Stunde und der Kennlinie für das Zellkonditionierungsverfahren von 5 h. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung von mindestens 32 Zellanordnungen dar.	57
Abbildung 21: Polarisationskurven der Benchmark-Zelle für 0,2, 2 und 20 ml cm ⁻² min ⁻¹ für mindestens zwei verschiedene Zellanordnungen.	58
Abbildung 22 Polarisationskurven von verschiedenen Zellassemblierungen (Anode Kathode) mit a) 600 °C vorgeheiztem Nickelschaum Nickelschaum (1000 g m ⁻²) (rot), perforierter Nickelplatte perforierter Nickelplatte (blau) und der Benchmark-Zelle (schwarz) und b) 600 °C vorgeheizter Nickelschaum kein Substrat (violett), kein Substrat kein Substrat (orange) und die Benchmark-Zelle (schwarz).	61
Abbildung 23: REM-Querschnitte von a) gereinigten Nickelschaum, b) Sauerstoff EDX-Elementanalyse des gereinigten Nickelschaums, c) Nickel EDX-Elementanalyse des gereinigten Nickelschaums, d) dem 600 °C vorgeheizten Nickelschaum, e) Sauerstoff EDX-Elementanalyse des 600 °C vorgeheizten Nickelschaums, f) Nickel EDX-Elementanalyse des 600 °C vorgeheizten Nickelschaums, g) der 600 °C vorgeheizten Nickelschaum nach 1000 h Langzeitmessungen, h) Sauerstoff EDX-Elementanalyse des 600 °C vorgeheizten Nickelschaums nach 1000 h Langzeitmessungen und i) Nickel EDX-Elementanalyse des 600 °C vorgeheizten Nickelschaums nach 1000 h Langzeitmessungen. Der Maßstabsbalken in Abbildung 23a gilt für alle Bilder. Röntgen-Diffraktogramme für m) gereinigter Nickelschaum, n) 600 °C vorgeheizter Nickelschaum, o) 600 °C vorgeheizten Nickelschaum nach 1000 h Langzeittest, p) nicht vorgeheizten Anoden-Nickelschaum nach 1000 h, Ni (rot) und NiO (blau) Referenzmuster.....	63
Abbildung 24: a) Elektrischer Kontaktwiderstand für Kathoden-Nickelschaum nach einem einzigen Leistungstest (schwarz), Kathoden-Nickelschaum nach einer 1000-Stunden-Langzeitmessung bei 2 V (orange) und einem gereinigten Nickelschaum (rosa) für verschiedene Kontaktdrücke. b) Elektrischer Widerstand für nicht vorgeheizten Anoden-Nickelschaum nach einem 1000 h Langzeittest bei 2 V (rot), 600 °C vorgeheizter Nickelschaum vor dem Aufschweißen auf das Strömungsprofil (türkis) und 600 °C vorgeheizter Nickelschaum nach 1000 Langzeittest bei 2 V (grün) für verschiedene Kontaktdrücke. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung von mindestens 2 Proben jedes untersuchten Nickelschaums dar. c) Elektrischer Grenzflächenwiderstand zwischen dem Anodenströmungsprofil zu einem 600 °C vorgeheizten Nickelschaum (grün) und dem Kathodenströmungsprofil zu einem gereinigten Nickelschaum (blau). Die Fehlerbalken stellen	

die Standardabweichung von 3 aufeinanderfolgenden Messungen derselben Zellenbaugruppe dar.....	67
Abbildung 25: a) Gesamtanpressdruck in Abhängigkeit vom Schraubenanzugsmoment) Anoden- (blaue Quadrate) / Kathoden- (blaue Dreiecke) Strömungsprofil und Anoden- (rote Quadrate) / Kathoden- (rote Dreiecke) Dichtung. b) Zellspannung in Abhängigkeit vom Schraubendrehmoment bei 600 mA cm ⁻²	69
Abbildung 26: Tortendiagramm der ohmschen Übergangswiderstände zwischen den Zellkomponenten für einen Kontaktdruck auf das Strömungsprofil von 1,7 MPa.....	70
Abbildung 27: Beitrag verschiedener Überspannungen für a) die Kennlinie bei Änderungsrate der Stromdichte kleiner als 1 % pro Stunde. Die reversible Zellspannung ist durch die graue Fläche gegeben. Die gesamte katalytische Aktivierungsüberspannung ist durch den blauen Bereich gegeben, der rote Bereich beschreibt die ohmschen Verluste und der grüne Bereich die Massentransportverluste. c) Tortendiagramm des Beitrags des gesamten ohmschen Widerstands für einen Kontaktdruck auf dem Strömungsprofil von 1,7 MPa, basierend auf dem gesamten ohmschen Widerstand bei einer Stromdichte von 425 mA cm ⁻²	71
Abbildung 28: lineare Sweep-Voltammetrie -Messungen im kathodischen Potentialbereich für Raney-Nickel (schwarz), Ni ₈₀ Mo ₂₀ (rot) und Ni ₈₄ Mo ₁₆ (blau). Tafelanalyse der nickelbasierten Katalysatoren. Die schwarzen Kurven stellen den Datenbereich in der die Regressionsgeraden durchgeführt wurden dar. Die Konzentration für die rotierende Diskelektroden-Messung war eine 1 molare Kalilauge und es wurde eine Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm verwendet.	75
Abbildung 29: 6 h-Langzeittest bei einer Stromdichte von 10 mA cm ⁻² in einer rotierenden Elektroden Scheibe. Die Konzentration für die rotierende Diskelektroden-Messung war eine 1 molare Kalilauge und es wurde eine Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm verwendet. ..	77
Abbildung 30: REM Aufnahmen des Raney-Nickels, Ni ₈₀ Mo ₂₀ , Ni ₈₄ Mo ₁₆ Pulvers nach dem Auslaugungsprozesses.	78
Abbildung 31: REM und EDX Aufnahmen des Raney-Nickels und Ni ₈₄ Mo ₁₆ Pulvers vor und nach dem Auslaugungsprozess. EDX Aufnahmen wurden für Nickel, Aluminium und Molybdän durchgeführt.	79
Abbildung 32: XRD des Raney-Nickels und Ni ₈₄ Mo ₁₆ Pulvers vor und nach dem Auslaugungsprozess.	80
Abbildung 33: a) Polarisationskurven des Benchmarks (schwarz) und des Elektrodensystems CCD _{OPT} (grün). b) iR-korrigierte Polarisationskurve des Benchmarks (schwarz) und CCD _{OPT} (grün). Das eingefügte Diagramm beschreibt den kinetischen Bereich der iR-korrigierten	

Polarisationskurve. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Einzelzelltests von mindestens 3 verschiedenen Elektroden.88

Abbildung 34: a) REM-Querschnittsaufnahmen des Elektrodensystems CCD_{OPT} und EDX-Elementanalysen für die Elemente Nickel (rot) und Aluminium (grün) vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) der Aluminium Auslaugung. Die Maßstabsbalken der REM Querschnittsaufnahmen gelten auch für die entsprechenden EDX-Elementanalysen. b) STEM Aufnahmen eines einzelnen Raney-Nickel Partikels für die Elemente Nickel (rot), Aluminium (grün) und einer Überlappung beider Elemente vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) der Auslaugung des Aluminiums.90

Abbildung 35: a) REM Querschnittsaufnahmen mit einer 1000 x Vergrößerung vor dem Auslaugungsprozess des Elektrodensystems CCD_{HBC} (blau) der einen hohen Nafionanteil (15:1) und CCD_{OPT} der einen geringen Nafionanteil in der Katalysatorpaste (42:1) besitzen. Die Raney-Nickel Beladung ist jeweils unter der Aufnahme eingefügt. b) stellt die REM Querschnittsaufnahmen nach der Auslaugung dar. Der Hochfrequenzwiderstand bei 2 V Zellspannung ist jeweils unter den Querschnittsaufnahmen hinzugefügt. Neben den Querschnittsaufnahmen ist jeweils die Katalysatorschichtdicke angezeigt. c) stellt die EDX Elementanalyse von Fluor nach der Auslaugung beider Elektrodensysteme dar.91

Abbildung 36: a) Polarisationskurven des Benchmarks (schwarz), CCD_{HBC} (blau) und CCD_{OPT} (grün). b) Entsprechende iR-korrigierte Polarisationskurve. Das eingefügte Diagramm beschreibt den kinetischen Bereich der iR-korrigierten Polarisationskurve. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Einzelzelltests von mindestens 3 verschiedenen Elektroden.95

Abbildung 37: Skizze des Querschnitts der Elektrodensysteme CCD_{OPT} und CCD_{HML} . Die Kontaktfläche zwischen dem Nickelschaum und der Elektrodenbeschichtung sinkt mit steigender Rauigkeit der Elektrodenoberfläche. e^- stellt dabei ein Elektron dar und die Pfeile den Weg des Elektrons zum Katalysator, wo eine Drei-Phasen-Grenze vorhanden ist.....97

Abbildung 38: a) REM Querschnittsaufnahmen mit einer 250 x Vergrößerung vor dem Auslaugungsprozess der Elektrodensysteme CCD_{HML} (orange) mit einer hohen Katalysatorbeladung ($42,7 \text{ mg}_{NiAl} \text{ cm}^{-2}$), CCD_{OPT} (grün) mit einer moderaten Katalysatorbeladung ($36,5 \text{ mg}_{NiAl} \text{ cm}^{-2}$) und CCD_{LML} (rot) mit einer geringen Katalysatorbeladung ($21,3 \text{ mg}_{NiAl} \text{ cm}^{-2}$). Die Raney-Nickel Beladung ist jeweils unter der Aufnahme eingefügt. b) stellt die REM Querschnittsaufnahmen nach der Auslaugung dar. Der Hochfrequenzwiderstand bei 2 V Zellspannung ist jeweils unter den Querschnittsaufnahmen hinzugefügt. Neben den Querschnittsaufnahmen ist jeweils die Katalysatorschichtdicke angezeigt. Der Hochfrequenzwiderstand bei 2 V Zellspannung des Benchmarks ist im

schwarzen Kasten dargestellt. c) stellt die EDX Elementanalyse von Fluor nach der Auslaugung der Elektrodensysteme dar.	99
Abbildung 39: Skizze des Querschnitts der Elektrodensysteme CCD _{OPT} und CCD _{HML} . Die dickere Elektroden-schicht von CCD _{HML} verlängert den Weg des Elektrons zur Diaphragma/Katalysator Grenzschicht und damit zu einem höheren ohmschen Widerstand.	100
Abbildung 40: a) iR-korrigierte Polarisationskurven des Benchmarks (schwarz), CCD _{LML} (rot), CCD _{HML} (orange) und CCD _{OPT} (grün). Das eingefügte Diagramm beschreibt den kinetischen Bereich der iR-korrigierten Polarisationskurven. b) stellt die entsprechenden Polarisationskurven dar. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Einzelzelltests von mindestens 3 verschiedenen Elektroden.	102
Abbildung 41: Gasreinheitsuntersuchung des Anodenproduktgases für die Benchmarkzelle (schwarz), CCD _{OPT} (grün), CCD _{OPT} mit einer 350 µm PTFE Dichtung (blau) und einer Literaturkurve von Haug et al. für eine zero-gap-Anordnung mit einem katalysatorbeschichtetem Nickelnetz [11]. Die rote gestrichelte Linie repräsentiert 50 % der unteren Explosionsgrenze.	106
Abbildung 42. REM-Querschnittsaufnahmen des Elektrodensystems CCD _{OPT} und EDX-Elementanalysen für die Elemente Nickel (rot) und Aluminium (grün) vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) der Aluminium Auslaugung. Die Maßstabsbalken der REM Querschnittsaufnahmen gelten auch für die entsprechenden EDX-Elementanalysen.....	108
Abbildung 43:XRD-Diffraktogramm für a) ein unbenutztes CCD _{OPT} , NiAl ₃ (ICSD: 58040) und Ni ₂ Al ₃ (ICSD: 183321) Referenzmuster, b) ein ausgelaugtes CCD _{OPT} , Ni (ICSD 76667), NiO (ICSD 9866) und ZrO ₂ (ICSD: 18190) Referenzmuster und c) CCD _{OPT} nach dem Langzeittest.	109
Abbildung 44: a) Änderung der Stromdichte mit der Zeit im Langzeittest für das Elektrodensystem CCD _{OPT} (grün) und der Benchmarkzelle (schwarz). Die lila Kurve stellt eine lineare Regressionsgerade zwischen dem Zeitraum 100-1000 h. Rot ist die entsprechende Regressionsgerade für die Benchmarkzelle. b) Polarisationskurve von CCD _{OPT} vor (schwarz) und nach (blau) dem Langzeittest.....	111
Abbildung 45 a) iR-korrigierte Polarisationskurve von CCD _{OPT} vor (schwarz) und nach (blau) dem Langzeittest. b) Entsprechender Verlauf der Hochfrequenzwiderstand in Abhängigkeit der Zellspannung.....	112
Abbildung 46: Skizze zur Darstellung der Degradation des katalysatorbeschichteten Diaphragma bei einem Langzeittest. Links: Skizze des Querschnitts eines	

katalysatorbeschichteten Diaphragma, eingebaut in einer alkalischen Einzelzelle, während des Langzeittests, rechts: nach dem Langzeittest.114

Abbildung 47: Polarisationskurven vor (links) und nach (rechts) dem Langzeittest. Die Polarisationskurven sind aufgeteilt auf ohmsche Überspannung (rote Fläche), katalytische Überspannung (grüne Fläche) und die Nernstspannung (graue Fläche, 1,168 V) bei 80 °C. Die Gesamtüberspannung ist die Summe der ohmschen und katalytischen Überspannung. Die Überspannungswerte wurden für eine Stromdichte von 300 mA cm⁻² ausgerechnet.....115

Abbildung 48: Polarisationskurve der Kennlinie (benchmark) und des Elektrodensystems CCD_{OPT} im Vergleich zu Einzelzellen oder Elektrolyseuren aus Forschungseinrichtungen und kommerziellen Herstellern, vorgestellt im Abschnitt 2.5.2. Genauere Beschreibungen der einzelnen Elektrolyseure sind in der Beschriftung von Abbildung 9.121

10. Tabellen

Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Katalysatorpulver.....	45
Tabelle 2: Bezeichnung der Fujifilm Prescale Druckmessfolien.	50
Tabelle 3: Zellspannung bei 300 mA cm ⁻² und Steigung der Polarisationskurve im Bereich zwischen 200 – 600 mA cm ⁻² für verschiedene Zellemblierungen.	59
Tabelle 4: Liste der Verfügbarkeit in der Erdkruste und durchschnittlicher Preis der letzten 5 Jahre für die Metalle Nickel, Molybdän und Aluminium.	74
Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 27.	76
Tabelle 6: Übersicht der untersuchten Elektroden. Benchmark steht für das Elektrodensystem, dass im Unterkapitel 4.1 für die Entwicklung des Messprotokolls verwendet worden ist. CCD _{HBC} (high binder content) steht für die CCD mit dem höchsten Bindemittelanteil bzw. dem geringsten Katalysator:Nafion-Verhältnis. CCD _{OPT} (optimum) steht für die CCD mit der besten elektrochemischen Leistung. CCD _{LML} (low mass loading) steht für die CCD mit der geringsten Raney-Nickel Katalysatorbeladung. CCD _{HML} (high mass loading) steht für die CCD mit der höchsten Raney-Nickel Katalysatorbeladung.	86
Tabelle 7: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 32.	87
Tabelle 8: Zusammenfassung der wichtigsten elektrochemischen Größen aus Abbildung 39.	101
Tabelle 9: Prüfstand Parameter, die in dieser Arbeit und in der Arbeit von Haug et al. verwendet worden sind.	104

Band / Volume 665

Innovative Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings for Enhanced Flexibility in Gas Turbine Operation

J. Igel (2025), V, 153, XXXVI pp

ISBN: 978-3-95806-827-8

Band / Volume 666

Techno-ökonomisches Potenzial dezentraler und autarker Energiesysteme

S. K. A. Risch (2025), xxiii, 210 pp

ISBN: 978-3-95806-829-2

Band / Volume 667

Reactive Field Assisted Sintering of Novel Rare Earth Garnets for Plasma Etching Applications

C. Stern (2025), VII, 101, XXVIII pp

ISBN: 978-3-95806-833-9

Band / Volume 668

Effects of mucilage and extracellular polymeric substances on soil gas diffusion

A. Hauptenthal (2025), v, 99 pp

ISBN: 978-3-95806-834-6

Band / Volume 669

Quantifying Recombination Losses and Charge Extraction in Halide Perovskite Solar Cells

L. Krückemeier (2025), vi, 286 pp

ISBN: 978-3-95806-835-3

Band / Volume 670

Investigation of Dynamic Material Changes During the Preparation of ZnPd Nanoparticles Supported on ZnO and their Catalytic Application in Methanol Steam Reforming on the Atomic Level

A. Meise (2025), xviii, 175 pp

ISBN: 978-3-95806-838-4

Band / Volume 671

Improving Energy Efficiency of Public Buildings by Influencing Occupant Behaviour using Dashboards and Gamification

E. Ubachukwu (2025), xxi, 191 pp

ISBN: 978-3-95806-840-7

Band / Volume 672

Exploring Plant Responses to Changing Environments: Integrating Phenotyping and Modeling Across Scales

F. M. Bauer (2025), xxix, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-845-2

Band / Volume 673

A constitutive theory to represent non-idealities in contacting of SOC interconnect contacts

R. M. Pinto (2025), xii, 139 pp

ISBN: 978-3-95806-846-9

Band / Volume 674

Strontium titanate based materials for use as oxygen transport membranes in membrane reactors

Y. Tang (2025), XIV, 132 pp

ISBN: 978-3-95806-849-0

Band / Volume 675

Scaling Methods for the Production of Tungsten Fiber-Reinforced Composites via Chemical Vapor Deposition

A. Lau (2025), untersch. Pag.

ISBN: 978-3-95806-851-3

Band / Volume 676

Nanoscale analysis of high-temperature oxidation mechanisms of Cr₂AlC MAX phase and W-Cr-Y self-passivating tungsten alloy

A.J. S. Reuban (2025), ix, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-855-1

Band / Volume 677

First principles simulations of high-entropy materials for energy storage

Y. Ting (2025), xviii, 169 pp

ISBN: 978-3-95806-858-2

Band / Volume 678

Deployment of Fuel Cell Vehicles in Road Transport and the Expansion of the Hydrogen Refueling Station Network

T. Grube, M. Sander (2025), iv, 61 pp

ISBN: 978-3-95806-859-9

Band / Volume 679

Entwicklung von nickelbasierten katalysatorbeschichteten Diaphragmen für die alkalische Wasserelektrolyse

C. B. Karacan (2025), 146 pp

ISBN: 978-3-95806-860-5

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 679
ISBN 978-3-95806-860-5