

Abschlussbericht

Vorhabensbezeichnung: Verbundprojekt: Langlebige und effiziente Komposit-Elektroden für Wasserstoffentwicklung in PEM-Elektrolysen; Teilvorhaben: Leistungsbewertung und Degradationsanalyse	
Zuwendungsempfänger: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik	Förderkennzeichen 01DR22006A
Projektleiter Daniel Schröder Projektbearbeiter Felix Kerner	Berichtszeitraum 01.08.2022 - 31.07.2025
	Bewilligungszeitraum 01.08.2022 - 31.07.2025

I. Eingehende Darstellung

I.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen (Ergebnisdarstellung) mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Im Rahmen des Projektes wurden an der TU Braunschweig die Materialien der Projektpartner in elektrochemischen Testzellen und durch mathematische Modellierung auf ihre Leistungsfähigkeit und Stabilität hin untersucht. Die hieraus ermittelten Richtlinien zur Optimierung der Materialien wurden den Projektpartnern zur Verfügung gestellt, wodurch eine Feedbackschleife geschaffen wurde.

WP 4.1 Aufbau und Charakterisierung der Elektrolysezelle mit kommerziellen Materialien; Referenz-Benchmarking

Ziel dieses Arbeitspakets war es, einen PEM-Elektrolyse-Test aufzubauen, mithilfe dessen kommerziell verfügbare Materialien (Katalysatoren, PTLs, Bipolarplatten) detailliert untersucht und anschließend als Bewertungsmaßstab herangezogen werden sollten.

Hierzu wurden nach intensiver Literaturrecherche eine Peristaltikpumpe, Titaneinsätze für eine Elektrolysezelle sowie ein doppelwandiges Glasgefäß zur Temperierung des Wasserreservoirs beschafft. Zusammen mit einem bestehenden Potentiostaten inkl. Booster, einem Thermostaten, sowie diversen Kleinteilen wurde der in Abbildung 1 gezeigte Teststand aufgebaut. Die Elektrolysezelle (balticFuelCells qCf FC25/100) wird hierbei mit Wasser aus dem Reservoir gespeist, welches vorher mithilfe des Thermostaten (Julabo) und des Magnetheizrührers auf die Arbeitstemperatur (60 °C oder 80 °C) gebracht wurde und mithilfe einer Peristaltik-Pumpe (Cole-Parmer Masterflex L/S) durch die Zelle gepumpt wird. Mithilfe einer LabView-Anwendung und Thermoelementen, wird die Temperatur im Wasserreservoir, sowie vor und nach der Zelle gemessen. Die Zelle wird zusätzlich durch eine Temperaturkontrolleinheit (balticFuelCells TCU) extern beheizt. Die elektrochemischen Messungen (CV, Ui-Kennlinien, EIS, THD) werden über den Potentiostaten mit Booster (Gamry Reference 3000 + 30k Booster) gesteuert. Aus der aktiven Fläche der Zelle (25 cm²) und den Stromlimits des Potentiostaten (30 A) ergibt sich mit diesem Aufbau eine maximale Stromdichte von 1,2 A/cm².

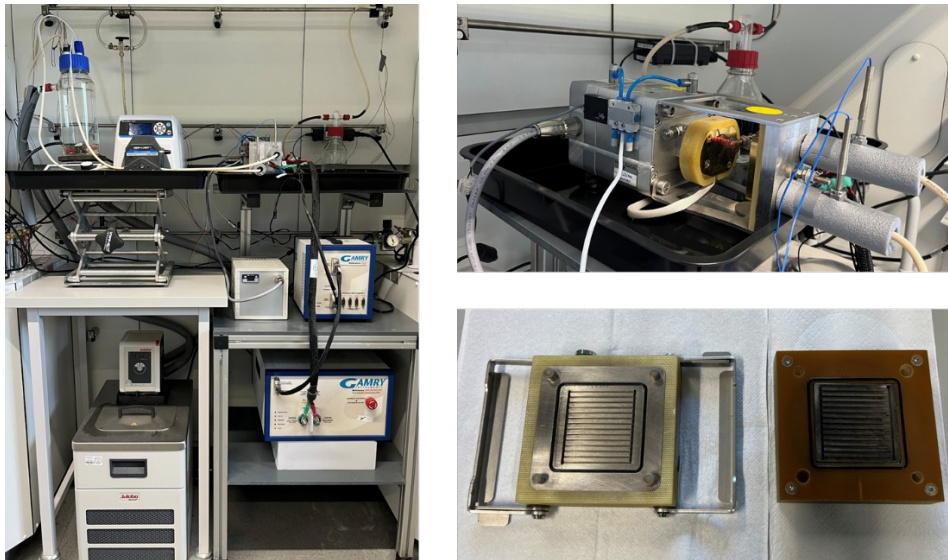


Abbildung 1: Teststand und Testzelle für die elektrochemischen Untersuchungen.

Mit diesem Aufbau wurden zunächst mit kommerziellen Materialien Messungen durchgeführt. Die entsprechenden Materialien und Messparameter sind in Tabelle 1 angegeben, das Messskript ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Parameter zur Vermessung kommerzieller Materialien mit selbstgebaute Teststand.

Parameter	Wert
MEA / CCM	Quintech CCM-E25-N117
PTL Anode	Bekaert 2GDL6-0.3
GDL Kathode	Toray Carbon Paper TP-090-T5
Temperatur	$60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (beim Einlass)
Flussrate	50 mL/min ($2 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)
Anpressdruck	4 bar $\approx 1,25 \text{ N/mm}^2$

Tabelle 2: Messskript zur Vermessung kommerzieller Materialien mit selbstgebaute Teststand.

Vorkonditionierung

- 10 Zyklen Zyklovoltammetrie: 1,2 – 2,0 V
- 0,2 A/cm² für 30 min
- 1,0 A/cm² für 30 min
- 1,7 V für 2 h

Ui-Kennlinie und Impedanz

- 1,0 mA/cm² für 120 s
- GEIS 1,0 mA/cm² \pm 0,1 mA/cm² Amplitude
- 2,0 ; 4,0 ; 6,0 ; 8,0 mA/cm² für je 120 s
- 10 mA/cm² für 120 s
- GEIS 10 mA/cm² \pm 1,0 mA/cm² Amplitude
- 20 ; 40 ; 60 ; 80 mA/cm² für je 120 s
- 100 mA/cm² für 120 s
- GEIS 100 mA/cm² \pm 10 mA/cm² Amplitude
- 200 ; 400 ; 600 ; 800 mA/cm² für je 120 s
- 1000 mA/cm² für 120 s
- GEIS 1000 mA/cm² \pm 100 mA/cm² Amplitude
- 1200 mA/cm² für 120 s

Die letzten zehn Messwerte der galvanostatischen Halteschritte wurden jeweils gemittelt, um die U_i -Kennlinie darzustellen. Die U_i -Kennlinie wurde anschließend in die verschiedenen Überpotentiale zerlegt. Hierzu wurde das temperaturabhängige reversible Zellpotential nach Gleichung (1) berechnet.

$$E_{rev} = 1,5184 - 15421 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9.523 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 9.84 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1)$$

Das Ohm'sche Überpotential berechnet sich aus dem Hochfrequenzwiderstand aus den GEIS-Messungen gemäß Gleichung (2).

$$\eta_{\Omega} = HFR \cdot j \quad (2)$$

Mithilfe einer Tafel-Auftragung wurde das kinetische Überpotential gemäß Gleichung (3) ermittelt.

$$\eta_{kin} = b \cdot \log\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (3)$$

Das letztlich noch resultierende Überpotential würde anschließend Massentransferlimitationen zugeordnet (Gleichung (4)).

$$\eta_{mt} = E_{cell} - E_{th}^0 - \eta_{\Omega} - \eta_{kin} \quad (4)$$

Die Ergebnisse der ersten Benchmarking-Messung sind in Abbildung 2 links dargestellt. Im Anschluss wurden die Messungen mit zwei verschiedenen PTL-Materialien der TOHO Titanium wiederholt. Die jeweiligen Überpotentiale sind in Abbildung 2 rechts denen der Benchmarking-Messung gegenübergestellt.

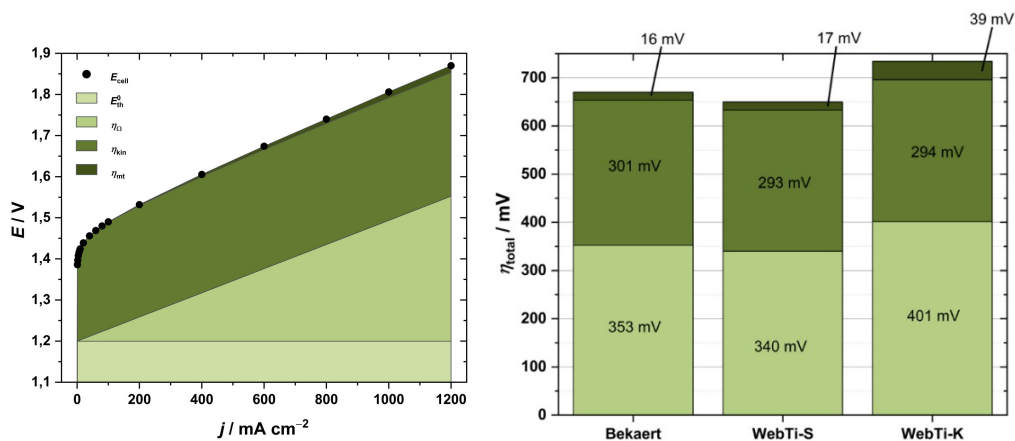


Abbildung 2: a) Ergebnisse der ersten Benchmarking-Messung mit kommerziellen Materialien und selbstgebaurem Teststand; b) Analyse der Überpotentiale der Benchmarking-Messung (Bekaert), sowie zwei verschiedenen PTL-Materialien der Projektpartner TOHO Titanium (WebTi-S und WebTi-K): Ohm'sche Überpotentiale (hellgrün), kinetische Überpotentiale (grün), Überpotentiale durch Massentransferlimitationen (dunkelgrün).

Die beiden faserbasierten PTL-Materialien (Bekaert 2GDL06 und TOHO Titanium WebTi-S) wurden anschließend unter einem Lichtmikroskop untersucht, um mögliche Erklärungen für die Erkenntnisse aus der elektrochemischen Untersuchung zu erlangen. Hierbei wurden jeweils die Durchmesser von 200 Fasern pro Probe vermessen und anschließend eine Faserdickenverteilung berechnet. Dabei zeigte sich, dass der mittlere Faserndurchmesser der Bekaert-Referenzmaterialien mit $17,4 \pm 6,9 \mu\text{m}$ deutlich dünner ist als der der TOHO Titanium WebTi-S, welche mittlere Dicken von $47,0 \pm 19,4 \mu\text{m}$ aufweisen.

Die o.g. ersten Messungen waren durch das große Zellformat (25 cm^2) und den recht niedrigen Maximalstrom des Potentiostaten (30 A) limitiert, sodass gängige Stromdichten ($2 - 4 \text{ A/cm}^2$) nicht erreicht werden können. Daher wurden die folgenden Messungen vermehrt auf einem kommerziellen Teststand (Scribner ETS 600) durchgeführt.

Zunächst wurden hierfür verschiedene Voraktivierungsroutinen für die CCM untersucht. Unterschieden wurde zwischen keiner Vorbehandlung, dem Einlegen in 1 M Schwefelsäure (H_2SO_4), Einlegen in 1 M Perchlorsäure (HClO_4) und Einlegen in VE-Wasser. Als vielversprechende Routine stellte sich hierbei das 24-stündige Einlegen der CCM in 1 M Schwefelsäure heraus welches zu einer deutlichen Reduktion der Ohm'schen Überspannung um etwa 82 mV führte. Die kinetische Überspannung erhöhte sich allerdings um 16 mV, während sich die Massentransferüberspannung um 6 mV reduzierte. Im Rahmen dieser Messreihen stellte sich allerdings zusätzlich heraus, dass die Reproduzierbarkeit der Messungen eingeschränkt ist.

Im weiteren Verlauf der Studie hat sich gezeigt, dass weitere Vorkonditionierungsschritte dieses Verhalten zumindest abmildern können, weshalb für zukünftige Messungen die Vorkonditionierung wie folgt angepasst wurde: $0,2 \text{ A/cm}^2$ für 30 min, $1,0 \text{ A/cm}^2$ für 30 min, 1,7 V für 6-12 h, 2,2 V für 3-6 h, ggf. zusätzlich $4,0 \text{ A/cm}^2$ für 3 h.

WP 4.2 Mathematisches Grundmodell von PEMEL

Ziel dieses Arbeitspakets war es, die mikroskopischen Abläufe in einer PEM-Elektrolysezelle mithilfe eines mathematischen Grundmodells zu beschreiben. Hierzu sollte ein physikalisch-chemisches Modell der maßgeblichen Reaktions- und Transportprozesse erstellt werden. Materialparameter sollten dazu aus der Literatur bzw. von den Projektpartnern bezogen werden.

Hierzu wurde zunächst ein Modell entwickelt, welches den Einfluss verschiedener Strukturparameter auf die Sauerstofftransporteigenschaften der faserbasierten Ti-PTL untersucht. Mithilfe der stochastischen numerischen Rekonstruktion wurden hierbei PTLs mit unterschiedlichen Struktureigenschaften erstellt. Konkret wurden fünf verschiedene Porositäten, vier verschiedene Faserradien sowie erstmalig sechs verschiedene Anisotropieparameter untersucht. Letztere beschreiben, wie geordnet oder zufällig die Fasern im dreidimensionalen Raum zueinander angeordnet sind. Der Vorgang während der Rekonstruktion, sowie eine Visualisierung des Anisotropieparameters und der verschiedenen rekonstruierten PTLs ist in Abbildung 3 dargestellt.

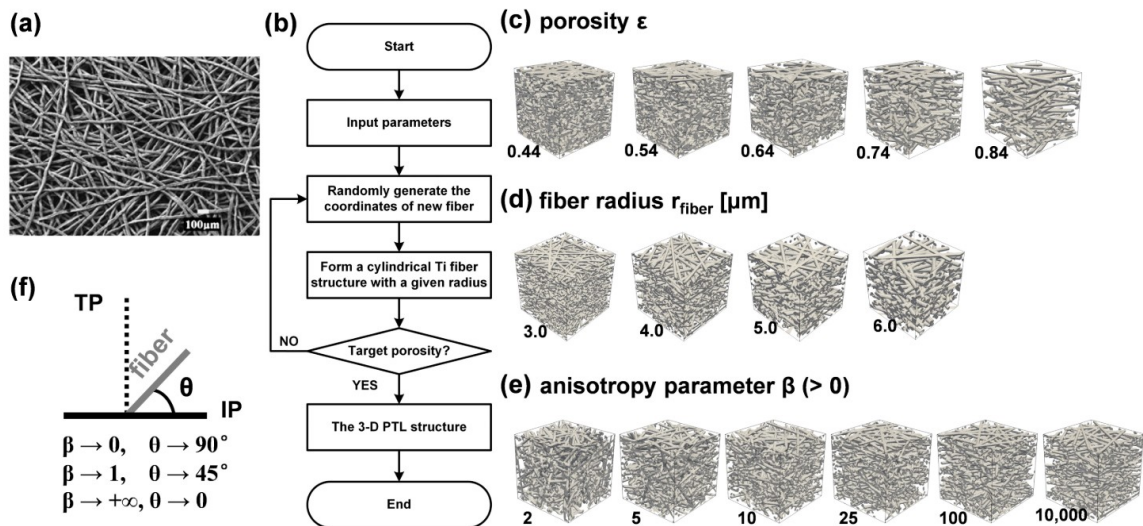


Abbildung 3: a) REM-Bild einer faserbasierten PTL, b) Schritte der 3D Rekonstruktion, c) - e) 3D-Renderings der verschiedenen rekonstruierten PTLs, f) Visualisierung des Anisotropieparameters. Wiederverwendet aus [1], lizenziert unter CC BY-NC 4.0.

Die stochastische Rekonstruktion wurde anhand von experimentell ermittelter Porosität und mittlerem Porendurchmesser aus der Literatur validiert. Anschließend wurde mithilfe der Lattice Boltzmann Methode (LBM) der Sauerstofftransport im Dreiphasensystem aus festen Fasern, flüssigem Wasser und gasförmigem Sauerstoff modelliert, um zu sehen, wie schnell und wie weit sich der Sauerstoff von der sauerstoffentwickelnden Elektrode durch die Flüssigkeit und die Poren der PTL in Richtung Bipolarplatte/Flowfield bewegt. Hierbei zeigte sich, dass höhere Porositäten, dickere Fasern und kleinere Werte für den Anisotropieparameter die Bildung von Propagationspfaden für den Sauerstoff begünstigen und dadurch das Entweichen des Gases erleichtern. In Abbildung 4 ist beispielhaft die Sauerstoffausbreitung nach 20.000 Simulationsschritten für verschiedene Porositäten gezeigt, während Abbildung 5 die Sauerstoffsättigung für alle drei variierten Parameter in Abhängigkeit der Simulationsschritte zeigt. Eine möglichst schnelle Sauerstoffsättigung, also nach möglichst wenigen Simulationsschritten, deutet dabei auf einen günstigen Gastransport hin, da der entstehende Sauerstoff schnell die PTL durchqueren kann.

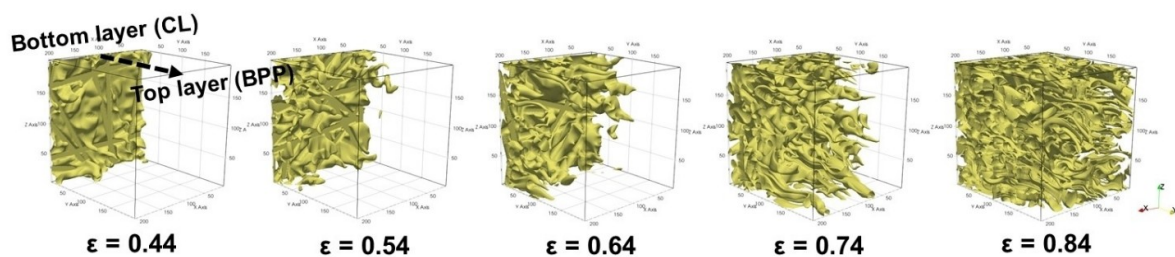


Abbildung 4: Sauerstoffausbreitung in PTLs mit verschiedenen Porositäten nach 20.000 Simulationsschritten. Wiederverwendet aus [1], lizenziert unter CC BY-NC 4.0.

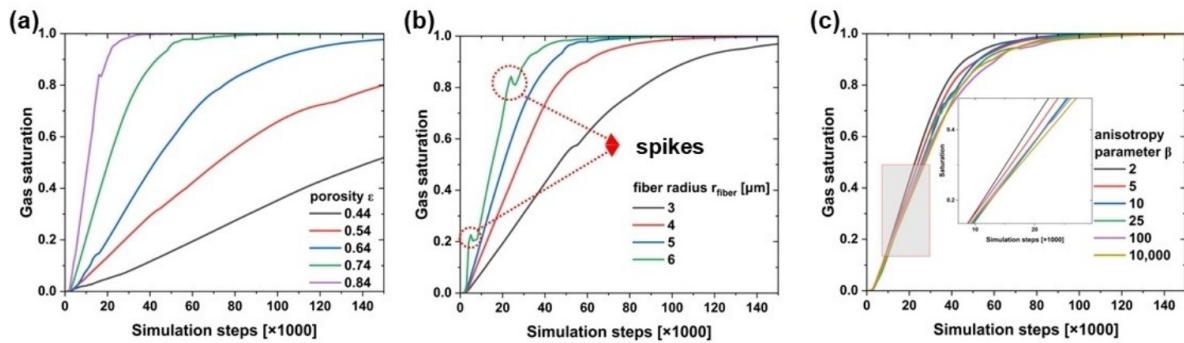


Abbildung 5: Sauerstoffsättigung in Abhängigkeit der Simulationsschritte: a) bei Variation der Porosität, b) bei Variation des Faserdurchmessers, c) bei Variation des Anisotropieparameters. Wiederverwendet aus [1], lizenziert unter CC BY-NC 4.0.

Zuletzt wurde mithilfe des Grundmodells noch die Auswirkung von Porositätsgradienten auf die Sauerstoffdurchlässigkeit der PTLs untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass generell eine PTL mit niedriger Porosität in der Nähe der Katalysatorschicht und hoher Porosität in der Nähe der Bipolarplatte/Flowfield eine deutlich bessere Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist, als eine PTL mit entgegengesetztem Gradienten. Zusätzlich wurde eine optimierte Struktur berechnet, welche zusätzlich zum positiven Porositätgradienten auch andere Faserradien und -ausrichtungen aufweist. Diese optimierte Struktur zeigte die beste Sauerstoffdurchlässigkeit aller Materialien und legt daher nahe, dass es Optimierungspotentiale in der Herstellung der PTLs gibt. Die Strukturen und ihre Sauerstoffausbreitung über die Anzahl der Simulationsschritte sind in Abbildung 6 und Abbildung 7 veranschaulicht.

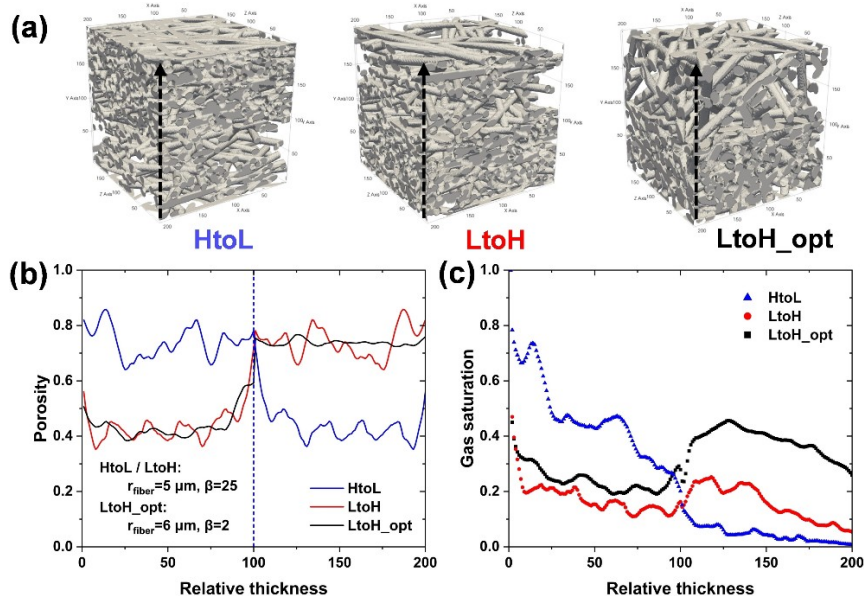


Abbildung 6: 3D-Renderings der drei rekonstruierten PTLs mit Porositätsgradienten: hohe zu niedriger Porosität (HtoL), niedrige zu hoher Porosität (LtoH) und optimierte Version niedrige zu hoher Porosität (LtoH_opt), jeweils von Katalysatorschicht (unten) zu Flowfield (oben). Wiederverwendet aus [1], lizenziert unter CC BY-NC 4.0.

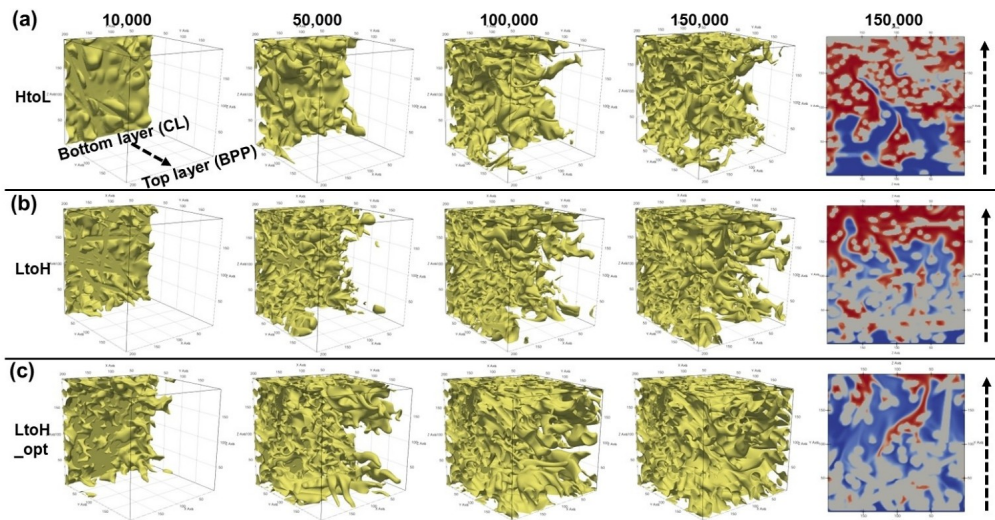


Abbildung 7: Sauerstoffausbreitung in den drei PTLs mit Porositätsgradienten. Wiederverwendet aus [1], lizenziert unter CC BY-NC 4.0.

Anschließend wurde das Modell um die Bestimmung spezifischer topologischer und morphologischer Eigenschaften sowie um die Bestimmung von Materialkennwerten erweitert, da diese einen direkten Einfluss auf Ohm'sche Widerstände sowie Kontaktwiderstände aufweisen. Konkret wurden Werte für die Oberflächenrauigkeit, die spezifische Oberfläche, die effektiven Gasdiffusionskoeffizienten, die Tortuosität, sowie die elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit jeweils in der Ebene (in plane, IP) und durch die Ebene (through plane, TP) bestimmt. Wie zuvor wurden stochastische 3D-Rekonstruktionen von PTLs mit Variation in Porosität, Faserradius, Anisotropieparameter und Gradient erstellt. Diese sind in Abbildung 8 dargestellt.

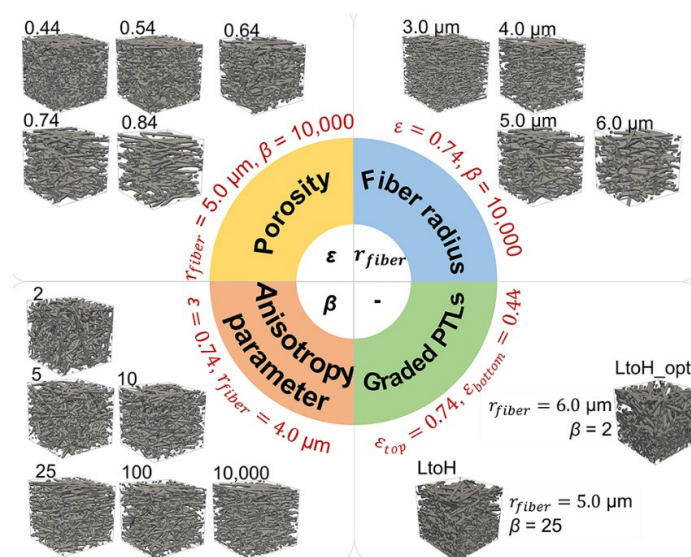


Abbildung 8: 3D-Rendering der stochastischen Rekonstruktionen der PTLs bei Variation der verschiedenen Parameter. Wiederverwendet aus [2], lizenziert unter CC BY 4.0.

Anhand dieser Rekonstruktionen wurden zunächst die Oberflächenparameter ermittelt. Die mittlere Oberflächenrauigkeit berechnet sich als der mittlere Abstand zwischen Katalysatorschicht und der nächsten PTL-Faser. Dementsprechend steht eine geringe Oberflächenrauigkeit für eine eher ebene Fläche. Die potentiell maximale spezifische Oberfläche wurde definiert als die in einer bestimmten PTL-Tiefe kontaktierte Katalysatorfläche bezogen auf die geometrische Fläche der Katalysatorschicht. Sie ist also ein Maß für den Grenzflächenkontakt zwischen PTL und Katalysatorschicht und dadurch

für die Katalysatorauslastung. Je höher die spezifische Oberfläche, desto höher der Anteil an aktiver Katalysatorschicht, wenn die gleiche CCM verwendet wird.

Anhand der Tiefenprofile der PTLs wird deutlich, dass niedrige Porositäten, kleine Faserradien und hohe Anisotropieparameter zu niedrigen Oberflächenrauigkeiten und hohen spezifischen Oberflächen führen.

Mithilfe von Pore Scale Modelling (PSM) wurden anschließend die Transporteigenschaften der trockenen, rekonstruierten PTLs berechnet. Hierbei zeigte sich der deutlichste Einfluss bei Variation der Porosität: mit zunehmender Porosität steigt der effektive Diffusionskoeffizient an, die Tortuosität nimmt dadurch ab. Gleichzeitig gehen aber durch den verringerten Kontakt der Fasern untereinander auch die elektrische Leitfähigkeit sowie die Wärmeleitfähigkeit zurück (jeweils sowohl IP also auch TP). Bei Variation des Faserradius bleiben die Transporteigenschaften nahezu unverändert. Auch im Fall der unterschiedlichen Anisotropieparameter ist der Einfluss deutlich geringer als bei Variation der Porosität. Hier zeigt sich jedoch, dass sich die Parameter in IP und TP zunehmen angleichen, wenn man von hohen zu niedrigen Anisotropieparametern geht, da auch der strukturelle Unterschied zwischen IP und TP hier zunehmend verschwindet.

WP 4.3 Fortgeschrittenes mathematisches Modell von PEMEL

Ziel dieses Arbeitspakets war es, das in WP 4.2 entwickelte Basismodell weiterzuentwickeln und um Parameter/Eigenschaften der Projektmaterialien zu aktualisieren, um Einblicke in die Eigenschaften der einzelnen untersuchten Komponenten zu erhalten. Aus den Erkenntnissen sollte eine anwendungsspezifische Materialauswahl und -dimensionierung abgeleitet werden. Zudem sollte ein 3D-Modell der Bipolarplatten entworfen werden, um geeignete Geometrien für deren Design vorzuschlagen.

In enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern von TOHO Titanium wurden drei verschiedene, kommerziell verfügbare PTL-Typen (pulverbasiert, faserbasiert, streckmetallgitterbasiert) im Detail charakterisiert, um vielversprechende Geometrien zu identifizieren und für die weitere Produktion Vorschläge abzuleiten. Dazu wurden die realen 3D Mikrostrukturen der PTLs mithilfe von Röntgencomputertomografie (XCT) gescannt. Diese von TOHO Titanium gemessenen und bereitgestellten XCT-Scans wurden anschließend für die Rekonstruktion verwendet. Hierzu wurden die erhaltenen 2D Schnitte der Strukturen in Graustufen mithilfe einer Schwellenwertmethode in Festkörper- und Hohlraumbereiche unterschieden. Dadurch wurde für jeden 2D Schnitt eine Matrix erhalten, welche für die weitere 3D Rekonstruktion der Strukturen verwendet werden konnte. Der Prozess zur Rekonstruktion der PTL-Materialien ist in Abbildung 9 veranschaulicht, während 3D Renderings der Strukturen in Abbildung 10 zu sehen sind. Die so erhaltenen 3D Rekonstruktionen der drei realen PTL-Strukturen konnten dann wie zuvor auf ihre Morphologie, sowie mithilfe von PSM und der LBM auf ihre Transporteigenschaften und Gassättigungseigenschaften hin untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11, Abbildung 12 und Abbildung 13 dargestellt.

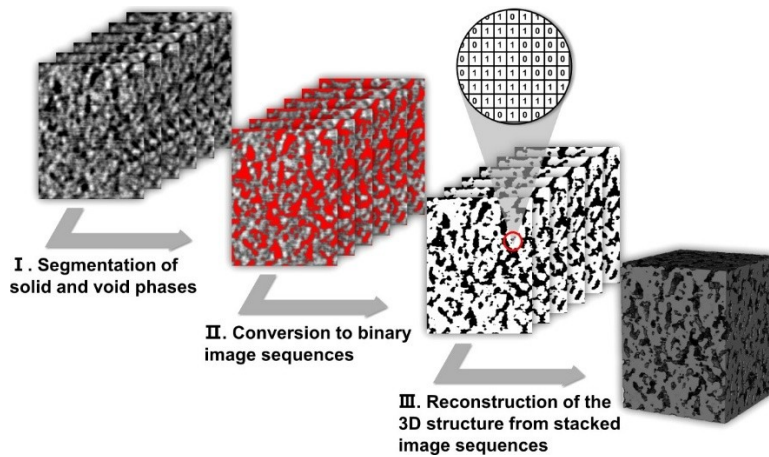


Abbildung 9: Rekonstruktionsprozess von 2D XCT-Schnitten zu 3d Rekonstruktion der PTLs. Wiederverwendet aus [3], lizenziert unter CC BY 4.0.

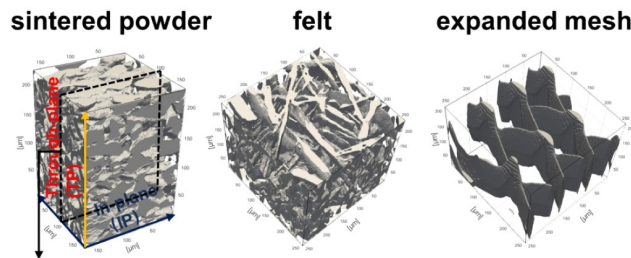


Abbildung 10: 3D Renderings der rekonstruierten PTL-Strukturen. Wiederverwendet aus [3], lizenziert unter CC BY 4.0.

Die Betrachtung der morphologischen Eigenschaften in Form der spezifischen Oberfläche der PTL-Strukturen in Abhängigkeit der PTL-Tiefe zeigt, dass die PTL aus gesintertem Titanpulver die größte spezifische Oberfläche und somit die beste Katalysatorausnutzung aufweist. Während die faserbasierte PTL ähnlich hohe Werte erreicht, zeigt die Streckmetallgitter-PTL deutlich geringere spezifische Oberflächen. Dies lässt eine geringe Katalysatorausnutzung mit diesem Material vermuten.

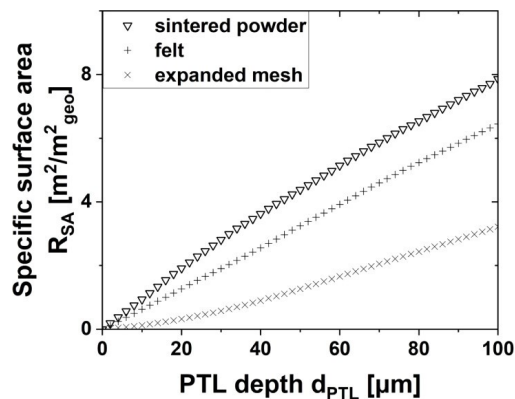


Abbildung 11: Spezifische Oberfläche mit verschiedenen PTL-Strukturen in Abhängigkeit der PTL-Tiefe. Wiederverwendet aus [3], lizenziert unter CC BY 4.0.

Bezüglich der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit zeigen alle drei PTL-Strukturen nahezu identische Werte durch die Ebene. In der Ebene zeigt die pulverbasierte PTL eine hohe Anisotropie,

was auf eine inhomogene Verteilung der Partikel zurückzuführen sein könnte. Die Tortuosität durch die Ebene nimmt wie zu erwarten mit zunehmender Porosität der PTL-Strukturen ab.

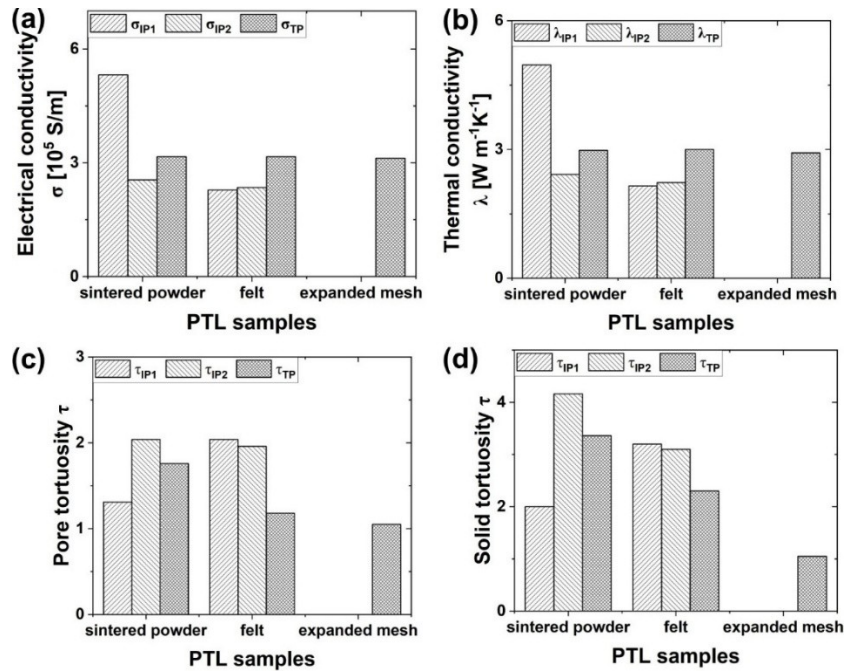


Abbildung 12: Berechnete Transporteigenschaften der verschiedenen PTL-Strukturen, jeweils in der Ebene (IP) und durch die Ebene (TP). Wiederverwendet aus [3], lizenziert unter CC BY 4.0.

Die Streckmetallgitterbasierte PTL zeigt die schnellste Sauerstoffsättigung und daher den günstigsten Sauerstofftransport. Den ungünstigsten Sauerstofftransport zeigt die pulverbasierte PTL, wo die Sauerstoffsättigung erst deutlich später erreicht wird. In einer realen Anwendung könnte die Streckmetallgitter-PTL jedoch einige Nachteile aufweisen: geringe Katalysatorausnutzung aufgrund limitiertem Wassertransport und geringerem Anteil an Dreiphasengrenzen für die Reaktion.

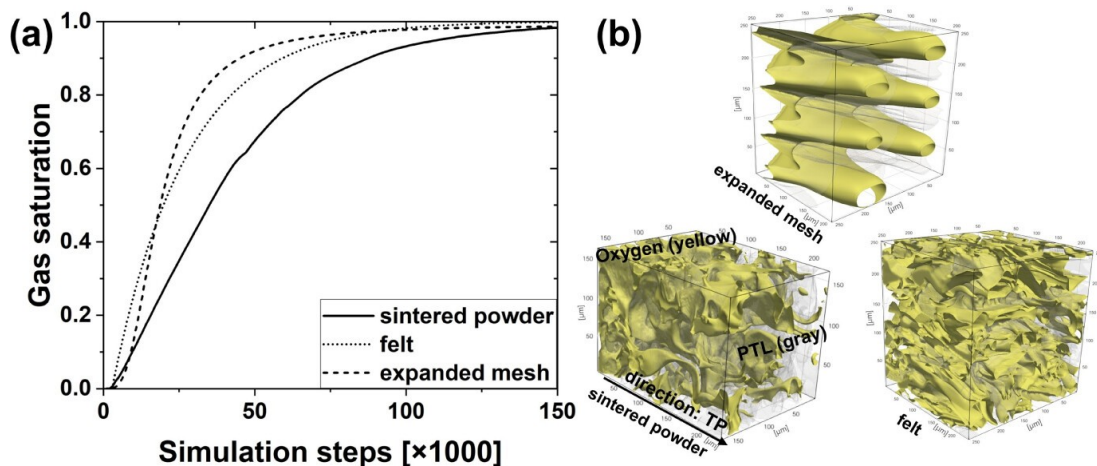


Abbildung 13: Sauerstoffsättigung in den verschiedenen PTL-Strukturen in Abhängigkeit der Simulationsschritte. Wiederverwendet aus [3], lizenziert unter CC BY 4.0.

Außerdem wurde das Modell aus WP 4.2 auf faser- und pulverbasierte PTL-Strukturen erweitert, um den Projektpartnern von TOHO Titanium geeignete Kombinationen zur Produktion und späteren Testung vorschlagen zu können. Hierbei wurden für beide PTL-Strukturen die Porositäten (0,35 und 0,55) und die mittleren Porendurchmesser ($\sim 11 \mu\text{m}$ und $\sim 22 \mu\text{m}$) variiert. 2D Abbildungen dieser PTLs sind in Abbildung 14 dargestellt. Hierbei wird zunächst die Art der PTL genannt (Fib = Faser, Pow = Pulver). Anschließend wird die Porosität und schließlich der mittlere Porendurchmesser genannt (L = niedrig, H = hoch).

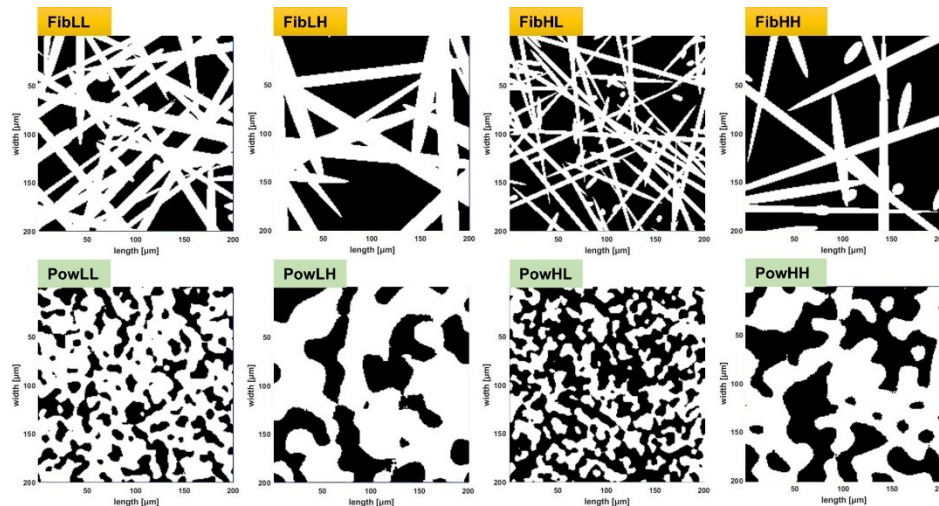


Abbildung 14: 2D Schnitte der PTLs: Festkörper in weiß, Hohlraum in schwarz. Wiederverwendet aus [4], lizenziert unter CC BY 4.0.

Auch hier wurden mit den erhaltenen Rekonstruktionen wieder Morphologieeigenschaften, Transporteigenschaften (durch PSM) und Sauerstoffsättigung (durch LBM) ermittelt. Im Anschluss wurden verschiedene PTL-Varianten miteinander kombiniert, um selbige Berechnungen für doppelagige PTLs durchzuführen und ggf. optimale Kombinationen zu identifizieren. Hierbei wurde die Struktur PowLL (in Richtung der Katalysatorschicht) jeweils mit anderen Strukturen (in Richtung der Flowfields) kombiniert. Erstere sollte durch geringe Porosität und Porendurchmesser eine hohe Katalysatorausnutzung gewährleisten während letztere durch höhere mittlere Porendurchmesser eine effizientere Entfernung des Sauerstoffs ermöglichen sollte. Variiert wurden hierbei zusätzlich die Schichtdickenverhältnisse der beiden Schichten zwischen 1:3, 2:2 und 3:1.

Zuletzt wurde die Auswirkung unterschiedlicher Kompressionen (0-30%) auf die PTL-Strukturen untersucht. Hier zeigte sich unter anderem eine Verringerung der Porosität und der mittleren Porendurchmesser bei zunehmender Kompression. Gleichzeitig führte die Kompression zu einer glatteren Oberfläche der PTL-Materialien was zu einer höheren spezifischen Oberfläche und verbesserter Katalysatorausnutzung führt. Auch thermische und elektrische Leitfähigkeit erhöhen sich durch die Kompression der PTL-Struktur. Im Rahmen dieser Studie wurde auch erstmals die konkrete Auswirkung auf die Zellspannung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

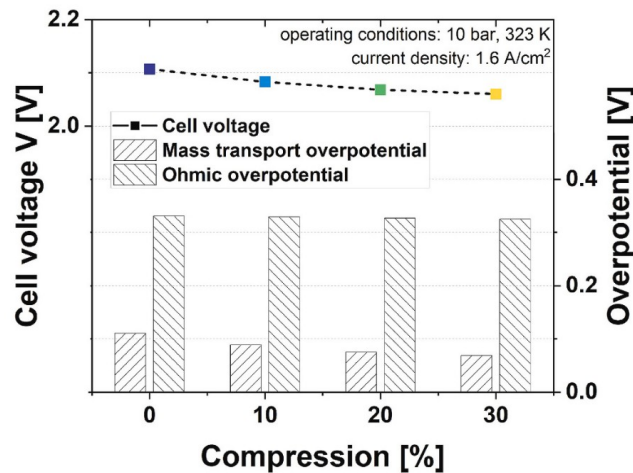


Abbildung 15: Veränderung der Zellspannung und der Überspannungen mit zunehmender Kompression der PTL. Wiederverwendet aus [5] mit Genehmigung von Elsevier.

Hieraus geht hervor, dass zunehmende Kompression der PTL-Materialien zu einer Verringerung der Zellspannung, also zu einer Steigerung der Effizienz des Elektrolyseurs führt. Während die Ohm'sche Überspannung nahezu unverändert bleibt, äußert sich der Effekt der Kompression vor allem im Rückgang der Überspannung durch Massentransport.

Zur Beurteilung geeigneter Flowfield-Geometrien wurden 3D-Simulationen in COMSOL durchgeführt. Hierbei wurde die Auswirkung unterschiedlicher Kanalbreiten auf die Druckverteilung sowie die Gassättigung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt. Hierbei zeigten sich lokal lediglich geringfügige Unterschiede, während die globale Verteilung nahezu konstant blieb. Daraufhin wurden mit der Standardstruktur die Auswirkung unterschiedlicher Wasserflussraten auf die zuvor genannten Parameter untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 17 dargestellt. Hierbei zeigte sich, dass eine Erhöhung der Flussrate zu einer gleichmäßigeren Druckverteilung und verringerter Gassättigung in den Flusskanälen führt. Es scheint also essentiell zu sein, die Flussrate ausreichend hoch einzustellen, um eine Übersättigung der Kanäle mit Gas zu unterbinden und dadurch Massentransferüberspannungen gering zu halten. Daher wurde in den experimentellen Untersuchungen die Flussrate auf einen in der Literatur etablierten Wert $2 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ eingestellt.

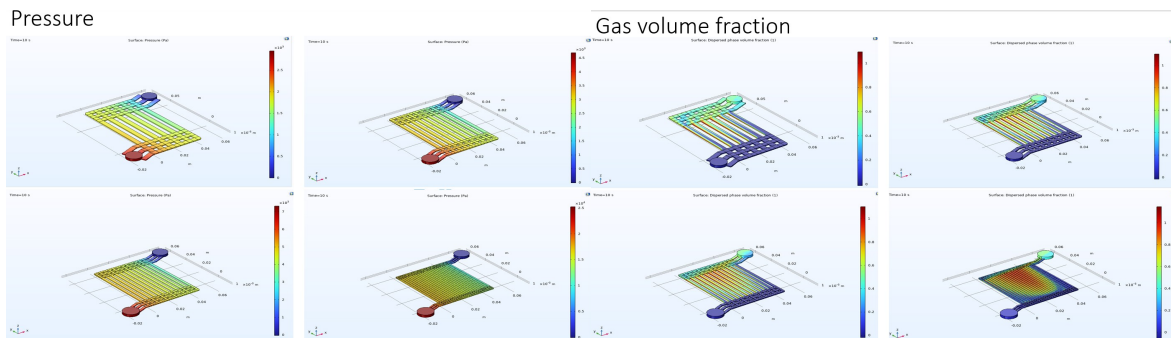


Abbildung 16: Ergebnisse der 3D-Simulation der Flowfields in COMSOL bei Variation der Kanalbreite. Der Farbverlauf erfolgt von hohem Druck bzw. hoher Gassättigung (rot) zu niedrigem Druck bzw. niedriger Gassättigung (blau).

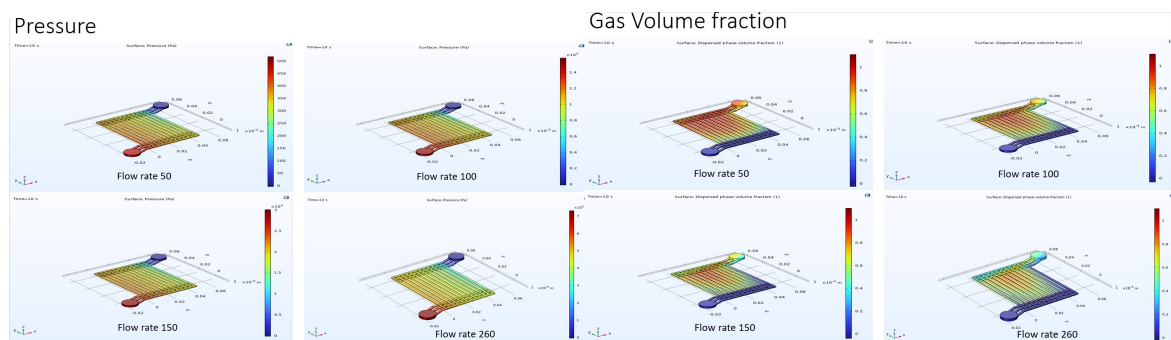


Abbildung 17: Ergebnisse der 3D-Simulation der Flowfields in COMSOL bei Variation der Flussrate. Der Farbverlauf erfolgt von hohem Druck bzw. hoher Gassättigung (rot) zu niedrigem Druck bzw. niedriger Gassättigung (blau).

Die Ergebnisse dieses Arbeitspakets sind in den Veröffentlichungen 3) – 5) nochmals detaillierter aufgeführt.

WP 4.4 Degradationsmodell von PEMEL

Ziel dieses Arbeitspakets war es, die Degradation einzelner Komponenten der Elektrolysezelle modellbasiert zu beschreiben. Dazu sollte das Basismodell entsprechend angepasst werden, sodass die Degradation des Anodenkatalysators sowie Veränderungen im Ohm'schen Widerstand und der Porosität berücksichtigt werden.

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden ausgehend vom State-of-the-Art verschiedene Ansätze verfolgt. Erreicht wurde im Rahmen der Projektlaufzeit ein Modell auf Datenbasis, welches für beliebige, in experimentellen Untersuchungen beobachtete funktionale Zusammenhänge des Ohm'schen Widerstands sowie der kinetischen Parameter (Tafel-Steigung und Austauschstromdichte) über die Zeit extrapoliert und dadurch Vorhersagen zur weiteren Entwicklung der Zellspannung treffen kann. In Abbildung 18 gezeigt sind die Verläufe der Zellspannungen bei einer Stromdichte von 2 A/cm^2 für verschiedene, in Tabelle 3 gegenübergestellte, Szenarien. Hierbei wurde auch ein „Best Case“-Szenario angenommen, bei welchem es zu keiner Degradation kommt und der Katalysator eine hohe Austauschstromdichte zeigt, sowie ein „Worst Case“-Szenario, bei welchem es zu starker Degradation (sowohl im Bezug auf den HFR als auch auf die Tafel-Steigung) kommt und der Katalysator generell eine geringe Austauschstromdichte aufweist. Grundlage für die angenommenen Startwerte für HFR, Tafel-Steigung und Austauschstromdichte waren real aus Messungen ermittelte Werte.

Tabelle 3: Auswahl an möglichen Degradationsszenarien.

Szenario	HFR / Ωcm^2	Tafel-Steigung / V	j_0 / A/cm^2	Degradationsrate / $\mu\text{V}/\text{h}$
Best case	0,175	0,040	10^{-6}	0,00
Worst case	$0,175 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot t$	$0,040 + 1 \cdot 10^{-6} \cdot t$	10^{-10}	110,3
1	0,175	0,040	10^{-8}	0,00
2	0,175	$0,040 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot t$	10^{-8}	0,83
3	0,175	$0,040 + 1 \cdot 10^{-6} \cdot t$	10^{-8}	8,30
4	$0,175 + 5 \cdot 10^{-6} \cdot t$	0,040	10^{-8}	10,00
5	$0,175 + 5 \cdot 10^{-6} \cdot t$	$0,040 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot t$	10^{-8}	10,83
6	$0,175 + 5 \cdot 10^{-6} \cdot t$	$0,040 + 1 \cdot 10^{-6} \cdot t$	10^{-8}	18,30
7	$0,175 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot t$	0,040	10^{-8}	100,0
8	$0,175 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot t$	$0,040 + 1 \cdot 10^{-7} \cdot t$	10^{-8}	100,83
9	$0,175 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot t$	$0,040 + 1 \cdot 10^{-6} \cdot t$	10^{-8}	108,30

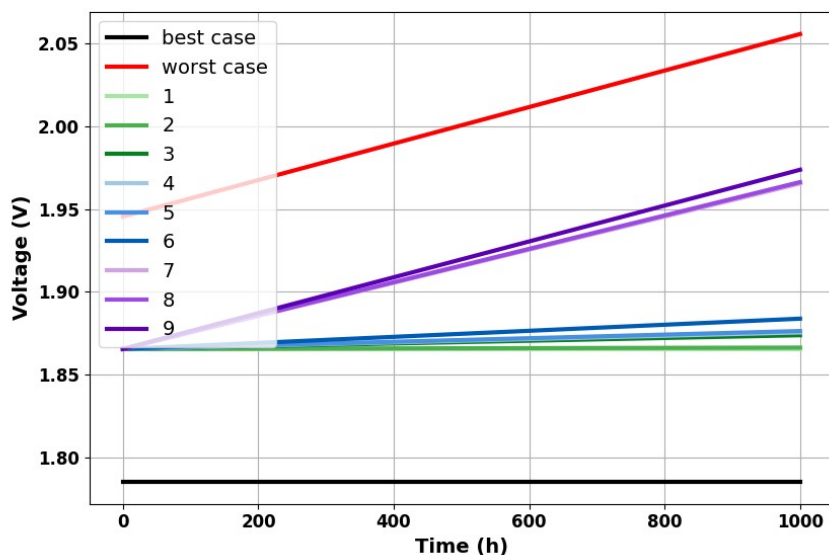


Abbildung 18: Zeitliche Verläufe der Zellspannung bei $2 \text{ A}/\text{cm}^2$ für verschiedene Degradationsszenarien.

Im Rahmen der gewählten Szenarien zeigt die starke Erhöhung des HFR mit der Zeit den größten Einfluss auf den Anstieg in der beobachteten Zellspannung. Es scheint also essentiell für den langfristigen Betrieb des Elektrolyseurs zu sein, möglichst korrosionsbeständige PTL-Materialien einzusetzen, um einen starken Oxidschichtausbildung und damit einen starken Anstieg im HFR zu unterbinden. Für die PTL ließe sich das ggf. durch eine Platinbeschichtung in Richtung der Katalysatorschicht, wo besonders korrosive Bedingungen herrschen, realisieren. Experimentell

ermittelte Degradationsraten liegen in der Literatur bei wenigen $\mu\text{V/h}$ bis einigen hundert $\mu\text{V/h}$. Die Szenarien führen also zu realistischen Ergebnissen und können zukünftig als Richtwert für die Bewertung der Degradation einzelner Parameter angesehen werden.

WP 4.5 Endgültiger Aufbau, Charakterisierung und Optimierung der Elektrolysezelle mit Projektmaterialien

Ziel dieses Arbeitspakets war es abschließend, unterschiedliche, optimierte Materialien der Projektpartner in der Elektrolysezelle auf ihre Leistungsfähigkeit und Haltbarkeit zu untersuchen. Anschließend sollte eine Ex-situ-Analyse der Elektrodenoberflächen nach dem Betrieb in der Elektrolysezelle erfolgen. Letztlich sollte das Gesamtsystem mit innovativen Projektmaterialien optimiert werden (ggf. mit größerer aktiver Fläche). Abschließend wurden Langzeitmessungen zur Bewertung der Leistungsfähigkeit eines der im Projekt entwickelten OER-Katalysatormaterials über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt, wobei alle 24 h eine U_i -Kennlinie aufgenommen und in der Zwischenzeit eine Stromdichte von 2 A/cm^2 gehalten wurde. In Abbildung 19 sind die Ergebnisse einer Benchmark-CCM und einer mit dem entsprechenden Projektmaterial $\text{Pr}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ir}_2\text{O}_7$ (von den Projektpartnern der Kyoto University synthetisiert) hergestellten CCM gezeigt. Die Katalysatorbeladungen lagen für beide Messungen in einer vergleichbaren Größenordnung. In Abbildung 20 dargestellt sind Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen der beiden CCMs jeweils nach Abschluss der Langzeitmessung. Die selbst mittels einer Sprühbeschichtungsroutine hergestellte CCM ähnelt optisch sehr der kommerziellen. Es fällt jedoch auf, dass die Katalysatorschichten etwas dünner sind, als bei der kommerziellen CCM. Außerdem zeichnen sich die Fasern der Titan-PTL bei beiden CCMs deutlich in der anodischen Katalysatorschicht (unten) ab. Im Verlauf der Messung, dass die Elektrolysezelle mit den Projektmaterialien nach etwa vier Tagen leistungsfähiger wird, d.h. eine niedrigere Spannung zeigt, als die Zelle mit der kommerziell verfügbaren CCM. Bei beiden Zellen steigt die Spannung gegen Ende der Messung an. Bei Betrachtung der HFR-korrigierten Verläufe wird deutlich, dass dieser Anstieg hauptsächlich durch eine Erhöhung des HFR begründet werden kann. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die Ausbildung einer Oxidschicht auf der titanbasierten PTL, welche zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit dieser führt. Während der iR -korrigierte Verlauf der Zelle mit den Projektmaterialien relativ stabil bei etwa 1,55 V bleibt, steigt die Spannung der Vergleichszelle auch im korrigierten Verlauf gegen Ende der Messung an und erreicht nach etwa 13 Tagen eine Spannung von etwa 1,60 V. Der Anstieg in der Zellspannung lässt sich also für die Referenzzelle nicht ausschließlich durch Degradation der titanbasierten PTL erklären, sondern zusätzlich durch die einsetzende Degradation der CCM. Die CCM, welche aus Projektmaterialien gefertigt wurde, scheint deutlich widerstandsfähiger gegen Degradation zu sein, was sich in dem Plateau im HFR-korrigierten Spannungsverlauf äußert.

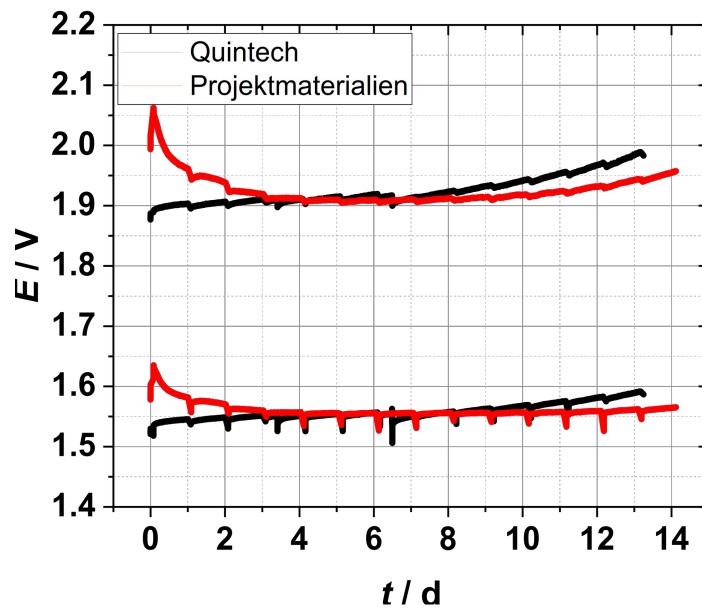


Abbildung 19: Langzeitmessung kommerzielle CCM und mit Katalysatoren aus dem Projekt hergestellte CCM: Spannung bei 2 A/cm² (oben), HFR-korrigierte Spannung bei 2 A/cm² (unten).

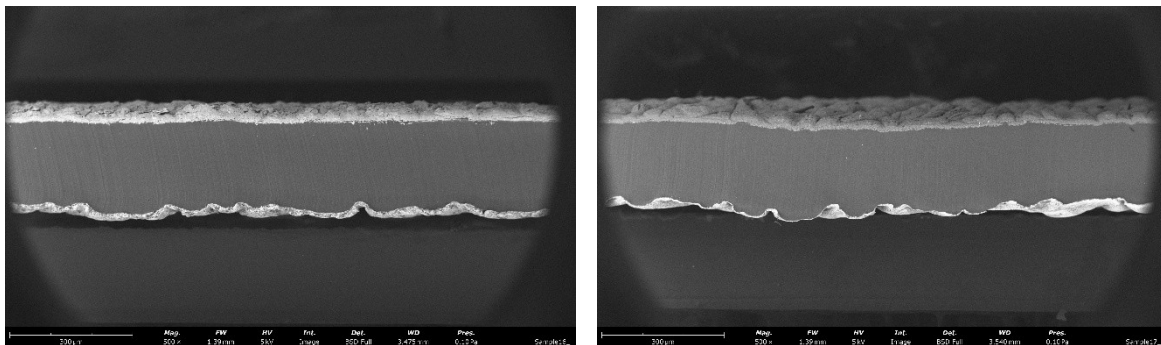


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen der CCMs nach 14-tägiger Langzeitmessungen: a) Quintech, b) Projektmaterialien. Schichten von oben nach unten: Kathode, Membran, Anode.

I.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der größte Anteil der im Projektvorhaben entstandenen Kosten sind Beschäftigungsentgelte (213.621,50 € für MitarbeiterInnen). Zudem wurden eine Mehrkanal-Peristaltikpumpe, ein Homogenisator, eine PEM-Elektrolysemesszelle, eine doppelwandige Glasflasche zur Verwendung als Wasserreservoir, sowie Titaneinsätze für eine Messzelle, zur Durchführung der Experimente investiert (insgesamt 24.716,30 €).

I.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Rahmen des Projektes von Seiten der TOHO Titanium entwickelten PTLs, die von Seiten der Kyoto University entwickelten OER-Katalysatoren, sowie die von Seiten Eisenhuth entwickelten Komposit-Bipolarplatten müssen zur Bewertung ihrer Leistungsfähigkeit in elektrochemischen Testzellen vermessen und charakterisiert werden. Weiterhin können durch computergestützte Analyse und Optimierung der PTLs Anforderungen an deren Beschaffenheit sowie Handlungsvorschläge für die Herstellung der Materialien abgeleitet und an die Projektpartner weitergegeben werden.

I.4 Voraussichtliche Nutzung, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplan

Die Nutzung der im Rahmen des Projektes DECoH erarbeiteten Ergebnisse wird nach den Gesichtspunkten der wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Verwertbarkeit dargestellt.

Wirtschaftliche Verwertbarkeit

Die im Rahmen des Projektes entwickelten und getesteten PTLs werden in Zukunft kommerziell von der TOHO Titanium hergestellt und vertrieben. Außerdem hat TOHO Titanium fest eingeplant ein Patent zur Auswertemethodik der Struktureigenschaft für die PTLs anzumelden, welche allerdings vollständig unabhängig von den hier berichteten Inhalten ist und nicht mit den Arbeiten des Zuwendungsempfängers zusammenhängt; der Zuwendungsempfänger wird auch nicht patentbeteiligt sein.

Während der Projektlaufzeit konnte ein Doktorand direkt von der Ausbildung im Bereich „Grüner Wasserstoff“ profitieren und durch die Betreuung studentischer Arbeiten konnten fünf Studierende für das Thema begeistert werden. Weiterhin wurden einige der o.g. elektrochemischen Ergebnisse direkt in Lehrveranstaltungen zum Thema Energietechnik einbezogen.

Wissenschaftliche und technische Verwertbarkeit

Die Modellierungsarbeiten konnten kritische Parameter für die Leistungsfähigkeit von PTLs in PEM-Elektrolyseuren aufzeigen und tragen daher essentiell zur Weiterentwicklung dieser Materialien bei. Konkret zeigen die Arbeiten Wege auf, wie sich die Leistungsfähigkeit der PTL-Materialien in Zukunft durch Veränderung der Herstellungsprozesse steigern lässt.

Die experimentellen Untersuchungen der OER-Katalysatoren hat positive Einflüsse von Erdalkalimetall-Dotierungen auf die Leistungsfähigkeit und Stabilität der Materialien gezeigt. Diese Strategie stellt somit eine vielversprechende Option für weitere Forschungsarbeiten dar.

Durch den Aufbau und die Inbetriebnahme des Elektrolyseurs im Labor wurden fundamentale Erkenntnisse gewonnen, welche essentiell dazu beitragen, aktuelle sowie zukünftige Forschungsarbeiten erfolgreich durchzuführen.

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

Soweit dem ZE bekannt, wurden während der Durchführung des Vorhabens keine vergleichbaren Veröffentlichungen oder Fortschritte anderer Stellen identifiziert, die den im Vorhaben verfolgten Ansatz in dieser Art adressieren.

I.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

Wissenschaftliche Publikationen

Veröffentlicht:

- [1] J. Liu, M. Li, Y. Yang, N. Schlüter, D. Mimic, D.Schröder, Tailored Porous Transport Layers for Optimal Oxygen Transport in Water Electrolyzers: Combined Stochastic Reconstruction and Lattice Boltzmann Method, *ChemPhysChem*, **2023**, 24, e202300197.
- [2] J. Liu, F.Kerner, N.Schlüter, D.Schröder, Predicting the Topological and Transport Properties in Porous Transport Layers for Water Electrolyzers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15, 54129-54142.
- [3] J. Liu, M. Takada, F. Kerner, Y. Inoue, D.Schröder, Reconstruction and Modeling of Porous Transport Layers Based on X-ray Computed Tomography Imaging, *ACS Appl. Energy Matter.*, **2024**, 7, 10092-10101.
- [4] J. Liu, Y.Yang, F.Kerner, D.Schröder, Comparative Analysis of Fiber-Based and Powder-Based Porous Transport Layers in Water Electrolysis for Green Hydrogen, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12, 18077-19089.
- [5] J. Liu, Y. Yang, F. Kerner, D.Schröder, Unraveling the impact of compression on the performance of porous transport layers in water Electrolyzers, *Applied Energy*, **2025**, 381, 124982.

Präsentationen

F.Kerner, K. Miyazaki, D. Schröder, Calcium-Doped Pyrochlore-Type Pr₂Ir₂O₇: Synthesis, Structural Analysis, and Catalytic Characterization for Oxygen Evolution, 247th ECS Meeting, Montréal, Mai 2025

Poster

keine