

iNEW2.0

Inkubator Nachhaltige Elektrochemische Wertschöpfungsketten

Sachbericht zum Verwendungsnachweis - Teil I: Kurzbericht

Stand:	30.06.2025
Partnerin/Partner:	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Fördertitel:	iNEW2.0 - In iNEW (Inkubator Nachhaltige Elektrochemische Wertschöpfungsketten) werden neuartige und leistungsfähige Elektrolyseverfahren zur Anwendung in nachhaltigen Power-to-X Wertschöpfungsketten erforscht und entwickelt.
Laufzeit:	01.07.2021 – 31.12.2024
Förderkennzeichen:	03SF0627B
Disclaimer:	Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Im Rahmen des Projekts „iNEW 2.0 – Inkubator Nachhaltige Elektrochemische Wertschöpfungsketten“ liegt die Aufgabenstellung für die RWTH Aachen University in der Entwicklung neuartiger, leistungsfähiger Elektrolyseverfahren zur Anwendung in nachhaltigen Power-to-X (P2X) Wertschöpfungsketten. Ziel war es, emissionsarme Technologien für energieintensive Industrien im Rheinischen Revier zu etablieren, um den Strukturwandel im Zuge des Braunkohleausstiegs aktiv zu gestalten.

AP3 – Power to CO

Im Rahmen von AP3 wurde ein Reaktordesign, Betriebsstrategien, alternative Anodenreaktionen und die Strömung sowie der Stofftransport in elektrochemischen Reaktoren untersucht. Es wurde eine neuartige kompressiblen Spacergeometrie entwickelt und verschiedene Zellarchitekturen untersucht. Die CO₂-Reduktion zu CO wurde in verschiedenen Zellarchitekturen untersucht, in einem Setup mit bipolarer Membran konnte ein stabiler Betrieb über 100h gezeigt werden (M4). Weiterhin wurden zwei Betriebsstrategien evaluiert: der Feed&Bleed-Modus für elektrochemische Flusszellen sowie umschaltbare Anodenreaktionen zur Prozessflexibilisierung. Der Feed&Bleed-Modus ermöglichte in Versuchen gleichzeitig hohe Produktkonzentrationen und einen stationären Betrieb. Umschaltbare Anodenreaktionen erlauben eine Anpassung des Energiebedarfs an schwankende Preise erneuerbarer Energie, der entwickelte Ansatz wurde bei 100 mA/cm² getestet und untersucht. Mehrere alternative Anodenreaktionen wie die Methanol-Oxidation zu Formaldehyd oder Formiat oder die Glycerin-Oxidation wurden erfolgreich implementiert und zeigten einen reduzierten Energiebedarf im Vergleich zur Sauerstoffentwicklung (M5). Die Methanol-Oxidation zu Formaldehyd wurde mit der CO₂-Reduktion gekoppelt, der gepaarte Prozess lieferte mehr Produkte bei gleichem Energieeinsatz als der Referenzprozess mit anodischer Sauerstoffentwicklung. Die Methanol-Oxidation zu Formiat erzielte hohe Faraday-Effizienzen (bis zu 100%) und Ausbeuten (bis zu 70%) bei optimierten Bedingungen, zentrale Einflussgrößen wurden identifiziert und untersucht. CFD-Simulationen und ein GDE-Modell bieten Einblicke in Strömungsmuster, Stromdichteverteilung und die Bedingungen an und innerhalb einer GDE (M6). Über die simulativen Arbeiten hinaus, wurde in Zusammenarbeit mit dem GFE ein visuelles Messverfahren zur Analyse des lokalen Stofftransports an Elektrodenoberflächen entwickelt.

AP 6 – Power to C₂/C₃-Chemicals

Zunächst wurde die automatisierte und reproduzierbare Herstellung von Cu-GDEs mittels Ultraschall-Sprühbeschichtung durch die Anpassung der Rezeptur der Katalysatortinte und der Betriebsparameter des Geräts etabliert. Anschließend wurden GDEs mit unterschiedlichen Katalysatorschichten hergestellt und in einer elektrochemischen Flusszelle charakterisiert (M9). Die Untersuchungen zeigten signifikante Unterschiede bezüglich der beobachteten Produktspektren in Abhängigkeit von Cu-Beladung, IC-Ratio und Ionomer-Typ. Dünnere Katalysatorschichten unterdrückten die Wasserstoffbildung bei 100 mA/cm² effizient. Der stabile Betrieb solcher GDEs war jedoch nur in einer Zero-Gap-Zelle möglich. Bezüglich des IC-Ratios der GDEs wurden abhängig von der verwendeten Zellarchitektur unterschiedliche Beobachtungen gemacht: Während mittlere IC-Ratios in der konventionellen Zelle die Ethylen-Produktion begünstigten (bis >40 % FE), waren einer Zero-Gap-Zelle niedrigere IC-Ratios vorteilhaft. Bei der Verwendung von Kationenaustauscher-Materialien wie Nafion wurde im Vergleich zu Anionenaustauscher-Materialien wie Sustainion deutlich höhere C₂₊-FEs erzielt. (M31) Die Einbringung von Katalysatorschichten in einen mikrofluidischen Chip konnte zudem Einblicke in das Benetzungsverhalten sowohl im stromlosen als auch im Elektrolyse-Betrieb geben. (M9, M31). Zudem ermöglichte die Implementierung der GDEs in ein Half-MEA-Setup den Betrieb auch bei höheren Stromdichten. Bei 400 mA/cm² konnte so eine Faraday-Effizienz für Ethylen von >50 % erreicht werden. Weiterhin wurde mithilfe von FIB-SEM Aufnahmen des Projektpartners GFE ein realitätsnahes Modell der GDE erstellt. Dies erlaubte die Simulation des Benetzungsverhaltens der GDE in Abhängigkeit des IC-Ratios und die Berechnung der resultierenden Gas-Flüssig-Grenzfläche. Aufgrund von Defekten an sicherheitsrelevanter Infrastruktur konnte die elektrochemische Reduktion von Kohlenmonoxid nicht gewährleistet werden (M32, M50).

AP7 – Power to Ammonia

Im Rahmen des Arbeitspakets "Power to Ammonia" wurde ein Versuchsstand eingerichtet, um eine Zelle mit einer Elektrodenfläche von 25 cm² zu betreiben (M11). Das Zelldesign wurde für verschiedene Anwendungen optimiert, darunter Gasdiffusionselektroden sowie reine Flüssigelektroden und poröse Elektroden. Zudem wurde die Prozessanalytik zur Untersuchung der Produkte in Gas- und Flüssigphase erweitert. Bei der Herstellung von Gasdiffusionselektroden stellte sich in Zusammenarbeit mit AP 7.5 heraus, dass die geringe Dichte des Elektrokatalysatormaterials zu hohen Katalysatorbeladungen führt. Durch die Verlagerung der Forschungsinteresses weg von der Stickstoffreduktion konnte gezeigt werden, dass Ammoniak in der wässrigen Elektrolyse aus Nitrat unter Verwendung von Kupferschäumen hergestellt werden kann. Dabei wird eine Faradaysche Effizienz von bis zu 97 % erreicht. Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Stickstoffreduktion in nicht-wässrigen Elektrolyten durchgeführt (M1). Die Ergebnisse zeigen jedoch sehr geringe Produktionsraten, die im Bereich der Messfehler oder Verunreinigungen liegen (M34). Schließlich wurde eine techno-ökonomische Analyse der Stickstoffelektrolyse mit anschließender Downstream-Prozessierung durchgeführt. Die Untersuchung ergab, dass bei den aktuellen Marktpreisen, Stromkosten und Technologie Leveln eine wirtschaftliche Rentabilität der Elektrolyse derzeit noch nicht gegeben ist. Sollte es gelingen, die angestrebten Leistungsindikatoren zu erreichen, könnten sowohl Hochtemperatur- als auch Niedertemperaturansätze in Betracht gezogen werden. Aufgrund potenziell geringerer Produktseparationskosten könnte die Hochtemperatorelektrolyse hierbei vorteilhafter sein (M55).

Im Bereich der Katalysatorentwicklung konnten verschiedene Bibliotheken an Katalysatoren sowohl für die Niedertemperatur, als auch für die Hochtemperaturelektrolyse erstellt werden (M2). Neben der nicht-Reproduzierbarkeit der Bi-Katalysatoren aus der Literatur, konnten zusätzlich zu den M-N-C Katalysatoren Stickstoff-freie Katalysatoren synthetisiert, charakterisiert und hinsichtlich ihrer Aktivität getestet werden. Trotz der Verschiebung des Projektfokus auf die Nitratreduktion wurden die M-N-C Katalysatoren weiterverfolgt und der Einfluss der Syntheseparameter untersucht. Die Katalysatoren wurden mit elektronenmikroskopischen Methoden wie TEM und EDX charakterisiert und ebenfalls elektrochemischen Tests unterzogen und stehen als Bibliothek zur Verfügung. Die Katalysatoren wurden mittels TEM und EDX und in den elektrochemischen Versuchsständen untersucht (M21). Zeolith-CNT-Verbundelektroden konnten durch die Beimischung von CNT zu dem Zeolithmaterial und anschließendem Dropcasting auf Kohlenstofffliese hergestellt werden. Eine Verbesserung des Katalysatormaterials konnte durch eine signifikante Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeiten erreicht werden (M12).

AP 9.3 System- und Lebenszyklus-Analyse (LTT)

Der Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der RWTH (LTT) übernahm im Projekt die Bearbeitung des Arbeitspaketes AP 9.3 zur ökologischen Bewertung der neuartigen Power-to-Methanol (P2M) und Power-to-Ethylen (P2E) Routen. Die ökologische Bewertung erfolgte dabei mittels Ökobilanzierung (eng.: Life Cycle Assessment - LCA), einer in ISO-Norm 14040 standardisierten und ganzheitlichen Methodik zur Erfassung einer Vielzahl von Umweltwirkungen entlang des gesamten Lebenszyklus von Produkten und Produktionssystemen.

Im Rahmen der LCA erfolgt der ökologische Vergleich der neuartigen P2M bzw. P2E-Routen mit den jeweiligen fossilen und Wasserstoff-basierten Referenzsystemen. Durch die LCA wurde deutlich, dass die neuartigen P2M- bzw. P2E-Routen, nur durch die Nutzung von Strom mit einem geringen CO₂-Fußabdruck die Klimawirkung der Methanol- bzw. Ethylen-Herstellung gegenüber der fossilen Referenzroute verringern können. Die Nutzung von Strom mit einem hohen CO₂-Fußabdruck, wie beispielsweise Strom aus dem heutigen deutschen Strom-Mix, führt zu einer deutlich höheren Klimawirkung der Methanol- bzw. Ethylen-Herstellung gegenüber der fossilen Referenzroute. Die neuartigen P2M- bzw. P2E-Routen weisen zudem eine geringere Klimawirkung auf als die Wasserstoff-basierte Route. Allerdings führt die Nutzung der neuartigen P2M- bzw. P2E-Routen neben der Verringerung der Klimawirkung auch zu einer Erhöhung der Umweltwirkung in anderen Umweltwirkungskategorien. Diese Verschiebung der Umweltwirkung könnte dazu führen, dass Nachhaltigkeitsgrenzwerte nicht eingehalten werden können und sollte damit Gegenstand künftiger Untersuchungen sein.

iNEW2.0

Inkubator Nachhaltige Elektrochemische Wertschöpfungsketten

Sachbericht zum Verwendungsnachweis - Teil II: Eingehende Darstellung

Stand:	30.06.2025
Partnerin/Partner:	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Fördertitel:	iNEW2.0 - In iNEW (Inkubator Nachhaltige Elektrochemische Wertschöpfungsketten) werden neuartige und leistungsfähige Elektrolyseverfahren zur Anwendung in nachhaltigen Power-to-X Wertschöpfungsketten erforscht und entwickelt.
Laufzeit:	01.07.2021 – 31.12.2024
Förderkennzeichen:	03SF0627B
Disclaimer:	Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

AP 3.2.1 Reaktordesign und Betriebsstrategien

Es wurde eine Spacergeometrie entwickelt die kompressibel ist, durch Punktkontakte nur wenig Elektrodenfläche verdeckt und als statischer Mischer den Stofftransport zu Elektrode erhöht. Der Spacer wurde mittels 3D-Druck aus einem chemisch beständigen hydrophilen Material gefertigt, sodass sich Gasblasen im Elektrolytstrom leichter austragen lassen. Weiterhin wurden optimierte Flowfields entwickelt und hinsichtlich der Druckverteilung und Strömungsverteilung untersucht. Die CO₂-Reduktion zu CO wurde in verschiedenen Zellarchitekturen untersucht. In einem Aufbau mit einer bipolaren Membran konnte ein stabiler Betrieb über 100 Stunden demonstriert werden.

Neben dem Reaktordesign, wurden zwei Betriebsstrategien entwickelt und untersucht: Der Feed&Bleed-Betriebsmodus für elektrochemische Flusszellen und in Überschneidung mit AP 3.2.2 umschaltbare Anodenreaktionen zur Prozessflexibilisierung.

Der Feed&Bleed-Betriebsmodus für elektrochemische Flusszellen wurde mit der Methanol-Oxidation zu Formiat aus AP 3.2.2 untersucht und mit anderen Betriebsmodi verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass nur der Feed&Bleed-Betriebsmodus einen Betrieb im stationären Zustand bei gleichzeitig hoher Produktkonzentration ermöglicht.

Eine Zelle mit umschaltbarer Anodenreaktion wurde entwickelt und erfolgreich getestet. Diese ermöglicht ein schnelles Umschalten zwischen zwei verschiedenen Anoden-Reaktionen bei konstanter Stromdichte, wodurch das Anodenpotential variiert werden kann. Der Ansatz ermöglicht es, den Energiebedarf des Prozesses an den schwankenden Preis bzw. die Verfügbarkeit erneuerbarer elektrischer Energie anpassen. Eine Patentanmeldung zu dem entwickelten Ansatz wurde eingereicht, eine wissenschaftliche Publikation ist in Arbeit.

AP 3.2.2 Alternative Anodenreaktion und Prozessflexibilisierung

Die CO₂-Reduktion wird üblicherweise mit der anodischen Sauerstoffentwicklung gekoppelt. Der erzeugte Sauerstoff hat jedoch nur einen geringen Wert und der hohe Energiebedarf der Sauerstoffentwicklungsreaktion stellt ein wesentliches wirtschaftliches Hindernis dar. Im Rahmen von AP 3.2.2 wurden drei alternative Anodenreaktionen untersucht:

Methanol-Oxidation zu Formaldehyd: Die Methanol-Oxidation zu Formaldehyd wurde erfolgreich in einer Flusszelle implementiert und mit der CO₂-Reduktion zu Ameisensäure gekoppelt (Abbildung 1a). Bei der Methanol-Oxidation werden Formaldehyd (CH₂O) und Ameisensäure (HCOOH) als wertschöpfende Produkte gebildet. Es wurden Untersuchungen mit Platin-Anoden durchgeführt, sowohl im metallischen als auch im oxidierten Zustand. Metallisches Platin (Pt) ermöglichte deutliche niedrigere Spannungen, während Platinoxid (Pt_{ox}) eine ähnliche Spannung wie die Sauerstoffentwicklung (oxygen evolution reaction, OER) benötigte (Abbildung 1b). Die Faraday-Effizienz der CO₂-Reduktion nahm über die Zeit ab, da Methanol in den Katholyt übertrat und einen negativen Einfluss auf das Gas-Flüssig-Gleichgewicht in der Gasdiffusionselektrode hatte (4_c). Die Faraday-Effizienz der Methanol-Oxidation blieb durch die Kopplung jedoch unbeeinträchtigt. Die kombinierte anodische Faraday-Effizienz für Formaldehyd und Ameisensäure betrug für Pt bis zu 54% für Pt_{ox} bis zu 89% (Abbildung 1d-e). Insgesamt konnte gezeigt werden, dass der gekoppelte Prozess aus CO₂ Reduktion und Methanol-Oxidation an metallischem Platin und an Platinoxid jeweils mehr Produkt pro eingesetzter elektrischer Energie liefert (Ameisensäure + Formaldehyd), als der Referenzprozess mit Sauerstoffentwicklung als Gegenreaktion (Abbildung 1f). Die Ergebnisse unterstreichen den reduzierten Energiebedarf von CO₂-Reduktion mit Methanol-Oxidation als alternativer Anodenreaktion.

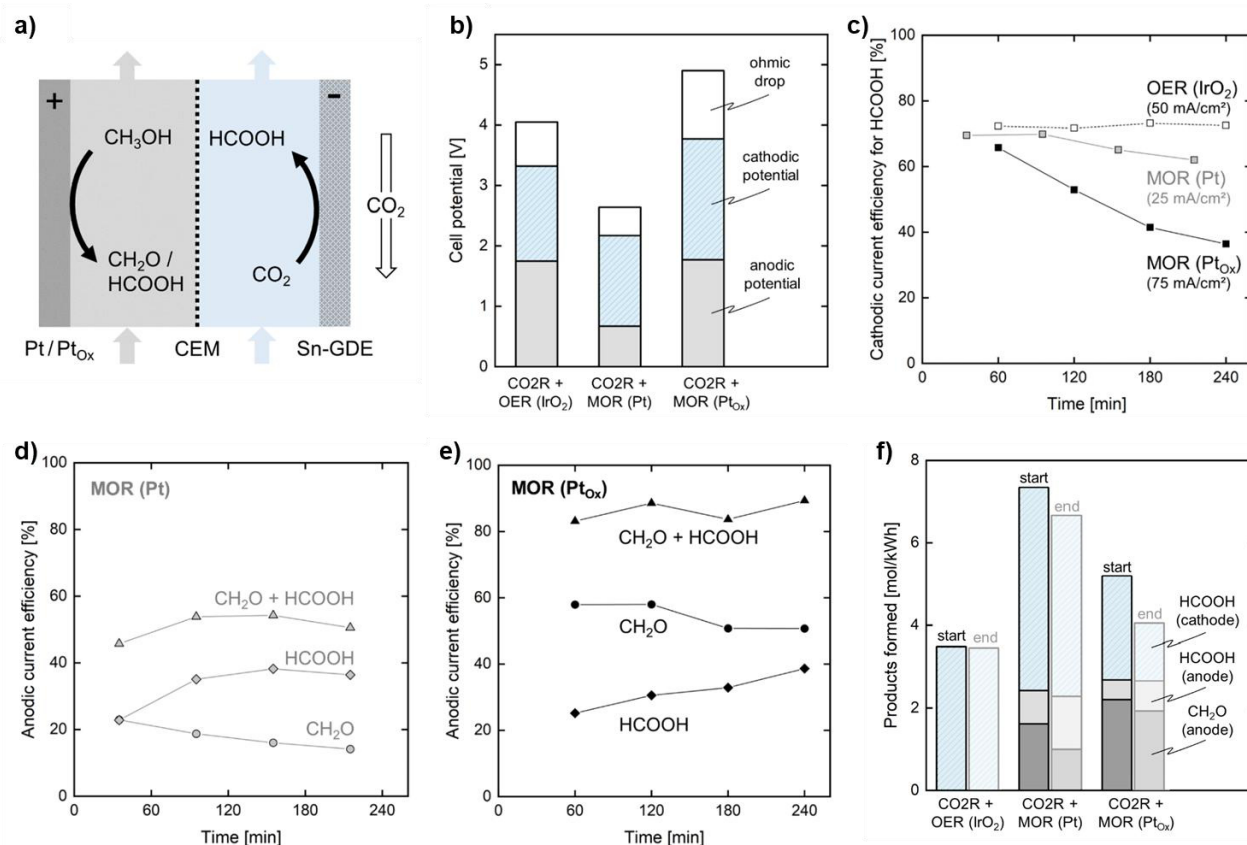


Abbildung 1: (a) Zellaufbau für die gepaarte Synthese mit Platin (Pt) oder oxidiertem Platin (PtOx) als Anode für die Methanol-Oxidation und einer Zinn-Gasdiffusionselektrode (Sn-GDE) als Kathode für die CO₂-Reduktion. (a) Zellpotenzial für CO₂R gepaart mit verschiedenen anodischen Reaktionen, gemittelt über die Dauer der Experimente. Das Zellpotenzial ist unterteilt in die Potenziale der Anode, Kathode und den ohmschen Abfall über der Zelle (Elektrolyte und Membran). Die Diagramme (b-d) zeigen die Stromeffizienz über die Zeit für beide Seiten der gepaarten Prozesse: (b) Kathodische Stromeffizienz Wirkungsgrad für die CO₂-Reduktion zu Ameisensäure in 1 mol L⁻¹ KHCO₃ gepaart mit verschiedenen Anodenreaktionen. (c) Anodischer Stromwirkungsgrad für die Methanoloxidation an Pt bei einer Stromdichte von 25 mA cm⁻² und (d) auf PtOx bei 75 mA cm⁻². Dargestellt sind die anodischen Stromeffizienzen für Formaldehyd (Kreis), Ameisensäure (Raute) und für die Summe der beiden Wertschöpfungsprodukte (Dreieck). Die Methanoloxidation wurde mit 8 M CH₃OH in 0,5 M H₂SO₄ durchgeführt. (f) Vergleich der gebildeten Produkte pro eingesetzter elektrischer Energie für die drei gepaarten Prozesse, die in Abbildung 2 beschrieben sind. Für jeden Prozess sind zwei Balken dargestellt, die Energieausbeute zu Beginn (bis zur ersten Probenahme) und am Ende des Versuchs (bis zur letzten Probenahme).

Glycerin-Oxidation zu Ameisensäure/Formiat: Die Glycerin-Oxidation zu Formiat (und weiteren Produkten) wurde in einer Flusszelle implementiert und erfolgreich mit der CO₂-Reduktion zu Formiat gekoppelt. Bei der Verwendung einer porösen Anode war das Zellpotential niedriger als bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion, was einen geringeren Energiebedarf demonstrierte. Das Zellpotential war jedoch bei einer Plattenelektrode höher als bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion. Bei einer Stromdichte von 50 mA/cm² erzielte der gekoppelte Prozess aus CO₂-Reduktion und Glycerin-Oxidation eine Faraday-Effizienz von bis zu 74% an der Kathode und bis zu 30% an der Anode (bis zu 76%, wenn alle Wertprodukte berücksichtigt werden).

Methanol-Oxidation zu Ameisensäure/Formiat: Eine hierarchisch 3D-strukturierte durchströmte Kupferoxid-Elektrode (CuO) mit hoher aktiver Fläche (Abbildung 2a-d) zeigte hohe Aktivität für die Methanol-Oxidation zu Formiat. Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Methanol-Oxidation weniger elektrische Energie benötigt als die üblicherweise verwendete Sauerstoffentwicklungsreaktion. Der Einfluss von hohem Methanol-Umsatz sowie verschiedener Reaktionsbedingungen wurde untersucht (Stromdichte, Temperatur, Elektrolytzusammensetzung, verschiedene Ionenaustauschermembranen, Volumenstrom). Die Konzentrationen von Methanol und Formiat wurden mittels online FTIR-Analytik gemessen, wodurch die Konzentrationen und die Faraday-Effizienz mit hoher zeitlicher Auflösung untersucht werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass der Methanol-Umsatz einen entscheidenden Einfluss auf die Faraday-Effizienz hat. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Faraday-Effizienz mit sinkender Stromdichte oder steigender Temperatur zunimmt. Die Art der Ionenaustauschermembran bestimmt die Ionenbilanz und hat dadurch ebenfalls

starken Einfluss auf die Faraday-Effizienz. Es wurden zwei verschiedene Zellkonfigurationen untersucht, ein Setup mit einer bipolaren Membran (BPM) und ein Setup mit einer Anionenaustauschermembran (AEM). Bei optimierten Reaktionsbedingungen wurden für Formiat hohe Faraday-Effizienzen (bis zu 100%) und hohe Ausbeuten (bis zu 70%) erzielt, bei einem Methanolumsatz von ca. 90% (Abbildung 2e). Die Konfigurationen unterscheiden sich in ihrer Einsatzbarkeit für die gepaarte Elektrolyse, das Setup mit BPM kann weitgehend universell mit Kathodenreaktionen wie z.B. der CO_2 -Reduktion kombiniert werden braucht aber ein höheres Zellpotential (Abbildung 2f). Das Setup mit AEM weist ein niedrigeres Zellpotential auf, benötigt aber für einen stabilen Betrieb Kathodenreaktionen bei stark alkalischen Bedingungen (Ladungstransport hauptsächlich durch OH^-) wie zum Beispiel bei der alkalischer Wasserelektrolyse.

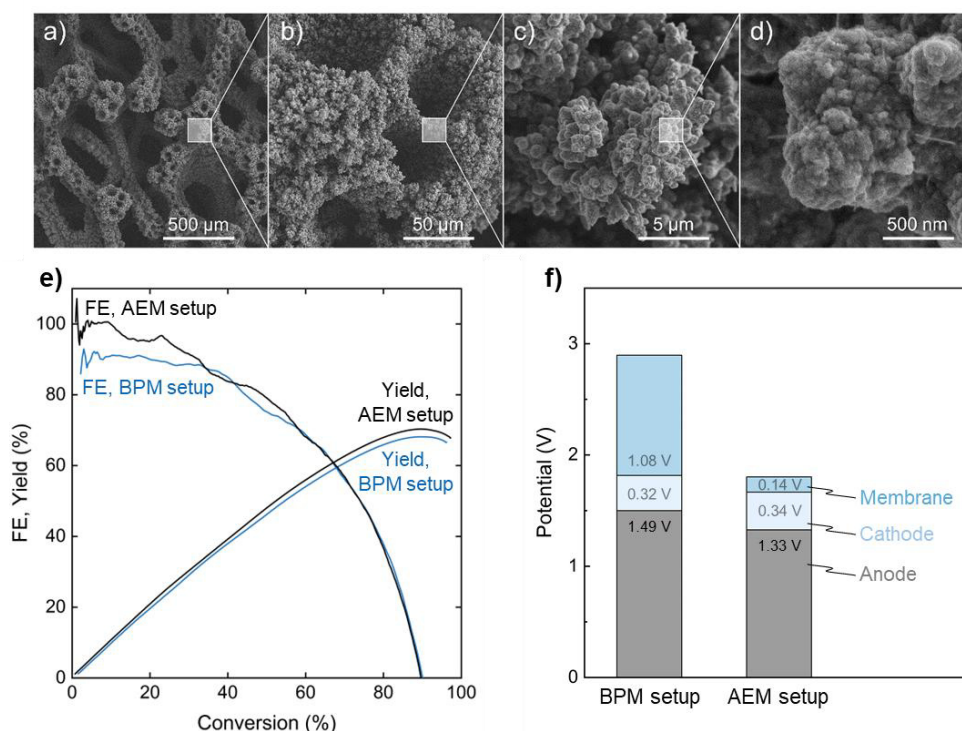


Abbildung 2: (a-d) REM-Bilder der hergestellten hierarchischen CuO-Anode. Die vier verschiedenen Vergrößerungsstufen von $\times 50$, $\times 500$, $\times 50\text{k}$ und $\times 500\text{k}$ zeigen die große Oberfläche mit Porosität über mehreren Größenskalen. (e) FE und Ausbeute von Formiat, aufgetragen über den Methanol-Umsatz für beide Aufbauten. (Reaktionsbedingungen: 100 mA/cm^2 , 55°C, 50 mL/min , 2 mol/L KOH und 1 mol/L Methanol) (f) Zellpotential beider Setups, aufgeteilt in die Beiträge von Membran, Kathode- und Anode.

AP 3.2.3 CFD Modellierung

Der entwickelte modulare und skalierbare elektrochemische Reaktor wurde für Strömungssimulationen in COMSOL implementiert. Die CFD Simulationen ermöglichen detaillierte Einblicke in die Strömungsmuster innerhalb der Zelle, Abbildung 3a zeigt exemplarisch Strömungslinien und Strömungsgeschwindigkeiten in einer Zelle mit der in AP 3.2.1 entwickelten Spacer-Geometrie. Eine Kopplung von Strömung und Reaktion wurde als Multiphysik-Simulation implementiert. Abbildung 3b zeigt die Stromdichte-Verteilung bei vollständiger Stofftransportlimitation.

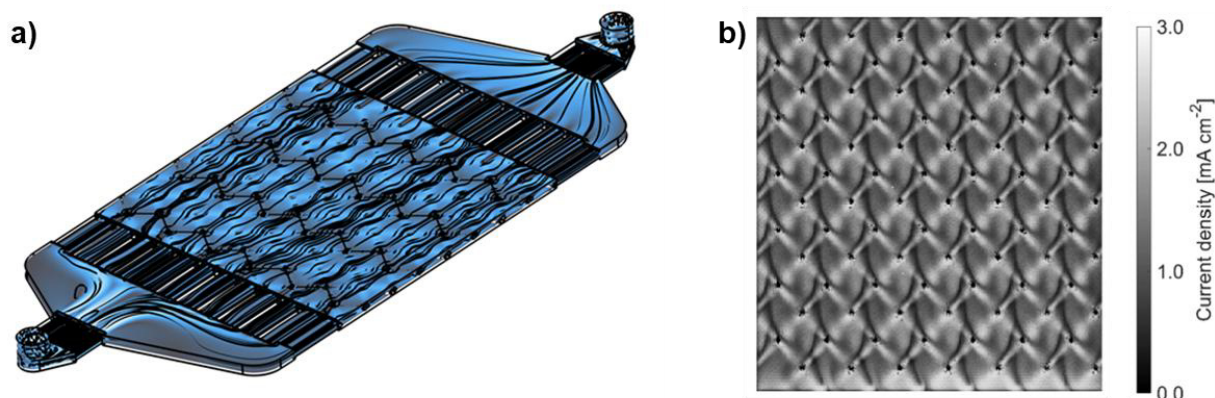


Abbildung 3: (a) CFD Simulation eines Elektrolytkanals, die Strömungslinien zeigen den Strömungsverlauf, Bereiche mit hoher Geschwindigkeit sind hellblau gefärbt. Der Fluidstrom tritt unten links ein, wird über einen Strömungsverteiler geleitet, fließt über die quadratische aktive Elektrodenfläche (5x5cm) und tritt nach einem weiteren Strömungsverteiler oben rechts wieder aus. (b) Multi-Physik-Simulation zur lokalen Stromdichteverteilung über die Elektrodenoberfläche (5x5cm) bei einer Eduktkonzentration von 0.05 mol/L.

Weiterhin wurde ein eindimensionales stationäres Modell für die elektrochemische Reduktion von CO_2 zu CO in einem kontinuierlichen Durchflussreaktor entwickelt. Das Modell beschreibt die Kathode als poröse Gas-Diffusions-Elektrode (GDE), die kontinuierlich mit CO_2 aus einem Gaskanal auf der einen Seite und einer gepufferten KHCO_3 -Elektrolytlösung auf der anderen Seite versorgt wird. Es berücksichtigt unterschiedliche Eigenschaften der Katalysatorschicht und des Diffusionsmediums sowie die Benetzung der Katalysatorschicht. Das Modell umfasst Strömungsbedingungen der Gasphase, Elektronentransport in der Feststoffphase der GDE sowie Mehrkomponenten-Massentransport von und zum Elektrolyt- und Gaskanal. Darüber hinaus werden die elektrochemische Reduktion von CO_2 zu CO und die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER), Phasentransfer von Flüssig- und Gasphasen-Spezies sowie homogene Gleichgewichtsreaktionen innerhalb des Elektrolyts berücksichtigt. Es wurde festgestellt, dass hohe Elektrolyt-Volumenströme bzw. hoher Stofftransport den Abtransport von Carbonat-Ionen verbessern und somit das Risiko, dass Carbonat-Salze in der Katalysatorschicht ausfallen verringern.

Über die simulativen Arbeiten hinaus, wurde in Zusammenarbeit mit dem GFE ein visuelles Messverfahren entwickelt, das es erlaubt den lokalen Stofftransport an einer Elektrodenoberfläche sichtbar und messbar zu machen. Für das Messverfahren wird eine dünne Kupferschicht elektrochemisch auf einer Elektrode bei vollständiger Stofftransportlimitation abgeschieden. Anschließend wird die Kupferschicht oxidiert und dadurch hinreichend transparent, dass durch Dünnschichtinterferenz eine Farbpalette sichtbar wird. Die Farbe hängt von der abgeschiedenen Kupfermenge ab und ist damit direkt vom lokalen Stofftransport an der Elektrode abhängig. Es wurde ein Bildanalyse-Algorithmus entwickelt, der es erlaubt die Farben anhand eines Fotos wieder in lokale Stofftransportkoeffizienten umzurechnen (Abbildung 4a-b). Eine Veröffentlichung zu der entwickelten Methode ist aktuell in Arbeit.

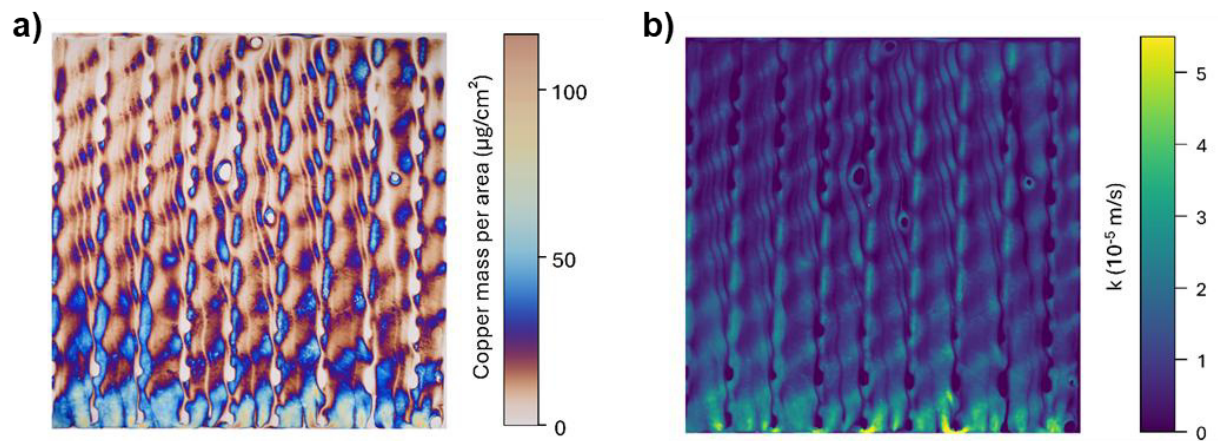


Abbildung 4: (a) Foto der beschichteten Elektrode (5x5cm), das sichtbare Muster stammt von einem verwendeten Gelege-Spacer und (b) die mittels Bildanalyse daraus berechnete Karte lokaler Stofftransportkoeffizienten.

AP 6 – Power to C₂/C₃-Chemicals

AP 6.2.1 Untersuchung und Optimierung des Elektrodenaufbaus

Variation von Ionomergehalt und -typ (konventionelle Flusszelle)

Zunächst wurde in Vorversuchen gezeigt, dass ein signifikanter Einfluss des Ionomergehalts der Katalysatorschicht auf die in einer Flusszelle erreichbaren Faraday Effizienzen messbar ist (Abbildung 5). Dazu wurden mittels Airbrush-Verfahren GDEs mit identischer Cu-Beladung (2 mg cm^{-2}) und variiertem Massenverhältnis von Nafion zu Cu (IC-Ratio) hergestellt. Alle im Rahmen von AP 6.2.1 untersuchten GDEs hatten eine geometrische Fläche von 25 cm^2 . Bei einer CO₂-Zufuhr von 25 sccm nimmt die FE für Ethylen zunächst mit steigendem Nafiongehalt zu und erreicht bei einem Nafion/Cu-Verhältnis von 0,4 ein Optimum. Eine weitere Steigerung des IC-Ratios führt zu sinkender Ethylenproduktion. Zudem ist ein steigender Verlauf der FE für Ethylen über die Zeit (und somit über die Stromdichte) ersichtlich.

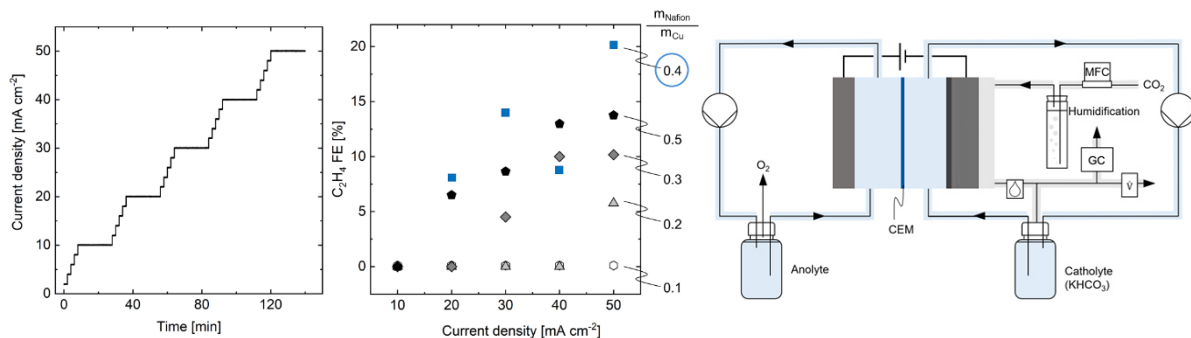


Abbildung 5: Stromdichteprofil (links) der Elektrolyseversuche zur Untersuchung der GDEs mit unterschiedlichem Nafion/Cu-Massengehalt und daraus resultierende FE für Ethylen (Mitte) in der konventionellen Flusszelle (rechts).

Daraufhin wurden weitere Versuche bei höherer und konstanter Stromdichte durchgeführt, um die bisherigen Ergebnisse zu verifizieren (Abbildung 6). Nach Abschluss der Vorversuche wurden alle GDEs mittels eines automatisierten Ultraschall-Spraycoaters hergestellt. Durch Anpassungen der Rezeptur ($1 \text{ mg}_{\text{Cu}}/1 \text{ mL}_{\text{Isopropanol}}$) der Katalysatorfarbe und der Betriebsparameter des Geräts konnte eine gleichmäßige Beschichtung erzielt werden. Auch bei 100 mA cm^{-2} und 25 sccm CO₂-Zufuhr wurde eine erhöhte Ethylenproduktion bei höherem IC-Ratio festgestellt. Bei Wiederverwendung der GDE nach vorheriger Trocknung fiel die FE für Ethylen jedoch deutlich ab. Grund hierfür ist vermutlich die Hydrophilisierung der Katalysatorschicht infolge von Kristallbildung während der Trocknung.

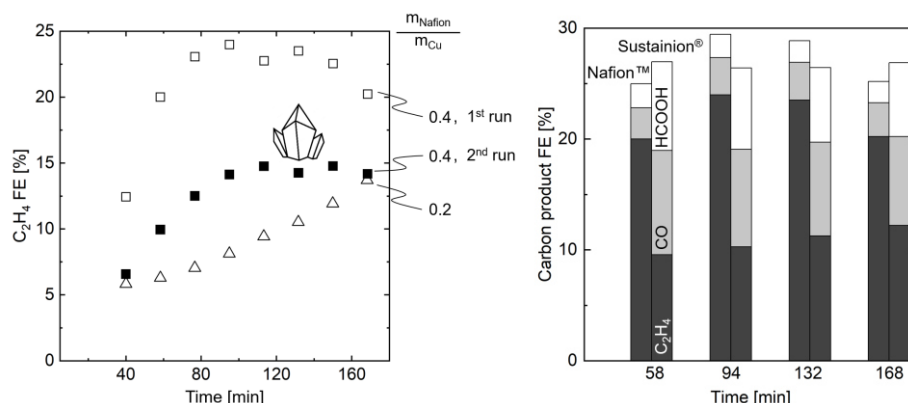


Abbildung 6: FE für Ethylen bei variertem IC-Ratio der GDE (links) und FE für verschiedene CO₂R-Produkte bei Verwendung von GDEs mit unterschiedlichen Ionomeren (rechts). Versuchsbedingungen: Zelle mit zwei Elektrolytspalten, Katholyt: 0,5 mol/L KHCO₃; Anolyt: 0,05 mol/L H₂SO₄; Membran: Fumatech F14100; Stromdichte 100 mA/cm²; CO₂-Zufuhr: 25 sccm

Neben Nafion (Kationenaustauscher) wurde auch Sustainion (Anionenaustauscher) als Binder untersucht. Bei einem Sustainion/Cu-Massenverhältnis von 0,4 blieb die kumulierte FE für

CO₂R-Produkte unverändert. Hierbei wurde jedoch deutlich weniger Ethylen produziert, während die FE für C₁-Produkte wie CO und Ameisensäure gleichzeitig stieg.

Variation der Katalysatorbeladung (konventionelle Flusszelle)

Trotz Verwendung desselben Katalysators, sind bei Variation der Cu-Beladung signifikante Unterschiede in der Selektivität erkennbar (Abbildung 7). Durch Verringerung der Cu-Beladung kann die Wasserstoffbildung zugunsten der elektrochemischen CO₂-Reduktion (CO₂R) unterdrückt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist ein lokal höherer pH-Wert in dünneren Katalysatorschichten, der die Kinetik der Wasserstoffbildungsreaktion (HER) verlangsamt. OH⁻-Ionen, die infolge der kathodischen Reaktionen gebildet werden, liegen im Falle dünnerer Katalysatorschichten räumlich höher konzentriert vor. Bei lokal hohem pH-Wert liegen in der Katalysatorschicht weniger der für die Protonierung des Kohlenstoffs benötigten H⁺-Ionen vor. Dadurch verschiebt sich das CO₂R-Produktspektrum mit abnehmender Cu-Beladung von Ethylen zu CO. Eine weitere Möglichkeit ist, dass CO₂R nur in einem dünnen nicht gefluteten Bereich der Katalysatorschicht abläuft, der in unmittelbarer Nähe der Gasdiffusionsschicht liegt. Dickere Katalysatorschichten wären somit zu einem größeren Anteil geflutet, sodass HER dominiert.

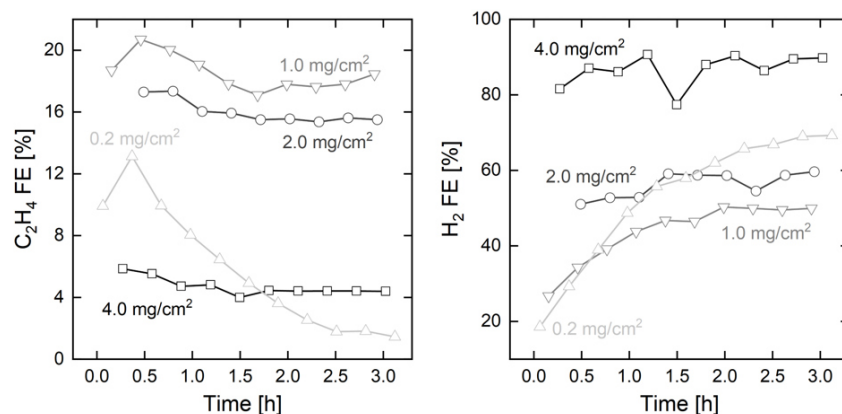


Abbildung 7: FEs für die gasförmigen Produkte Ethylen und Wasserstoff. Die Produktverteilung hängt stark von der Cu-Beladung der verwendeten GDE ab. Versuchsbedingungen: Zelle mit zwei Elektrolytspalten, Katholyt: 0,5 mol/L KHCO₃, Anolyt: 0,05 mol/L H₂SO₄; Membran: Fumatech F14100; Stromdichte: 100 mA/cm²; CO₂-Zufuhr: 100 sccm.

Beim Einsatz der GDEs mit der niedrigsten Cu-Beladung (0,2 mg/cm²) nimmt die anfänglich gute Selektivität für CO₂R-Produkte über die Zeit ab. Dies lässt sich möglicherweise auf die Beschädigung/Abtragung dünner Katalysatorschichten durch die Elektrolytströmung zurückführen.

Messung des Stofftransports in mikrofluidischen Chips

Ein am Lehrstuhl entwickelter mikrofluidischer Chip ermöglicht die Beobachtung der Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit innerhalb der katalytischen Schicht. Hierfür wird Katalysatorfarbe in ein mikrofluidisches Feld zwischen einem Gas- und einem Flüssigkeitskanal eingebracht. Die Zugabe von wasserlöslichen Natriumsalzen des Fluoreszins erlaubt optische Untersuchungen mittels eines Fluoreszenzmikroskops.

Erste Untersuchungen im stromlosen Betrieb zeigten mit zunehmendem Nafion-Anteil einen leichter Abfall des Drucks, der zum ersten Benetzungs-Event führt. Ergänzende Kontaktwinkelmessungen an einem Ersatzsystem mit Silber-Nanopartikeln zeigten zudem eine Abnahme des Kontaktwinkels mit dem IC-Ratio. Im Silber-Ersatzsystem wurde zudem das Benetzungsverhalten unter Strom untersucht. Hierbei wurde beobachtet, dass infolge der Elektrobenetzung bereits nach weniger als einer Minute 80 % der Katalysatorschicht mit dem Elektrolyten geflutet sind.

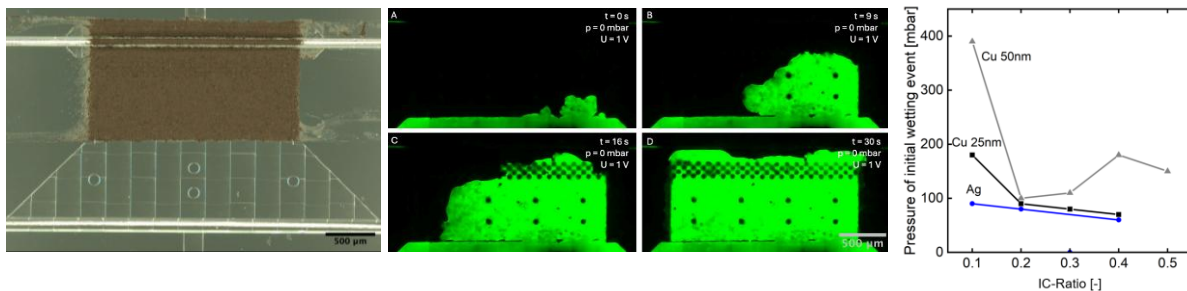


Abbildung 8: Mikroskopie-Aufnahme eines mikrofluidischen Chips (links), Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen der fortschreitenden Benetzung bei stromlosem Betrieb (Mitte), Benetzungsdruck in Abhängigkeit des IC-Ratios (rechts).

Variation von Katalysatorbeladung und Ionomergehalt (Zero-Gap Flusszelle)

Im Hinblick auf die Senkung des Energiebedarfs des Elektrolyseprozesses ist eine Minimierung der Elektrolytspalte wünschenswert. Daher wurde zusätzlich zur konventionellen Flusszelle ein „Zero-Gap“-Aufbau betrachtet, bei dem die Elektroden direkt auf der Membran liegen, um die Ohm'schen Widerstände so gering wie möglich zu halten. Da hier keine flüssigseitige Überströmung der Kathodenoberfläche stattfindet, ist der Zero-Gap-Aufbau zudem ein vielversprechender Ansatz, um die Abnutzung der Katalysatorschicht durch den zu verhindern. Bei der Verwendung von metallkationenhaltigem Anolyten (z.B. KHCO_3) in Zero-Gap Flusszellen muss der übermäßigen Präzipitation von Bicarbonat-Salzen an der Kathode entgegengewirkt werden. Dies kann durch den Einsatz einer AEM geschehen, welche die Migration von K^+ -Ionen zur Kathode begrenzt. Hier wurde eine Sustainion-AEM verwendet, die jedoch aufgrund der fragilen Struktur schwierig zu handhaben ist.

Die Versuche zeigten, dass in der Zero-Gap Flusszelle eine deutliche Steigerung der Ethylenproduktion möglich ist (Abbildung 9). Der zuvor in der konventionellen Flusszelle beobachtete Trend bezüglich der Schichtdicke zeigte sich auch bei Versuchen in der Zero-Gap Flusszelle. Zudem ist auch bei Verwendung dünnerer Katalysatorschichten ein stabiler Betrieb über die Dauer von zwei Stunden möglich. Weiterhin wurde der Einfluss des IC-Ratios wurde bei gleichbleibender Cu-Beladung von $0,2 \text{ mg/cm}^2$ variiert. Die beobachteten FE sind stark abhängig vom Nafiongehalt: Mit sinkendem Nafiongehalt der Katalysatorschicht wird die Wasserstoffbildung zunehmend unterdrückt. Es ist anzunehmen, dass in Katalysatorschichten mit hohem Ionomergehalt die Wasserstoffbildung durch den sauren Charakter des Nafions begünstigt wird. Eine andere Erklärung ist, dass das negativ geladene Ionomer die Migration von Kalium-Ionen durch die Katalysatorschicht begünstigt, so dass es zu vermehrter Salzbildung und Flutung kommt. Diese Hypothese wird auch durch die Menge des hinter der GDE gesammelten Permeats gestützt, die mit dem IC-Ratio zunimmt. Bei hohem Ionomergehalt wird außerdem die Katalysatoroberfläche zunehmend blockiert, sodass CO_2R infolge der längeren Diffusionswege stark Massentransport-limitiert ist.

Aufgrund der schlechten mechanischen Eigenschaften der Sustainion-AEM, die regelmäßig zu Kurzschlüssen führte, wurden darüber hinaus Versuche mit einer PiperION-AEM in einem verbesserten Setup durchgeführt (siehe Erfolgskontrollbericht).

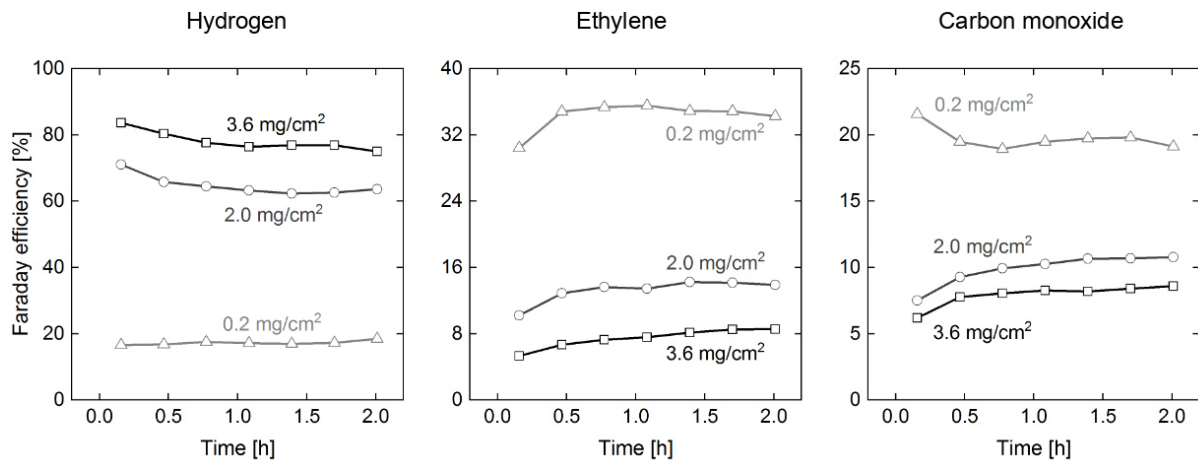


Abbildung 9: FEs für die gasförmigen Produkte Wasserstoff, Ethylen und Kohlenmonoxid verschiedener GDEs mit einem konstanten IC-Ratio (0,2 g_{Nafion}:1 g_{Cu}) und variiert Cu-Beladung. Versuchsbedingungen: Zero-Gap-Zelle; Anolyt: 0,05 mol/L KHCO₃, Sustainion-AEM; Stromdichte 100 mA/cm²; aktive Fläche 25 cm²; CO₂-Zufuhr: 100 sccm.

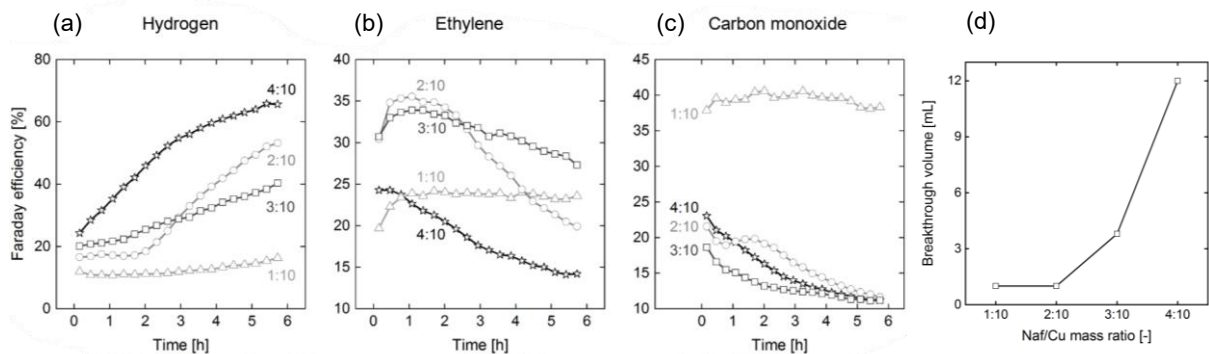


Abbildung 10: FEs für die gasförmigen Produkte Wasserstoff (a), Ethylen (b) und Kohlenmonoxid (c) verschiedener GDEs mit konstanter Cu-Beladung (0,2 mg/cm²) und variiertem IC-Ratio (g_{Nafion}:g_{Cu}). Versuchsbedingungen: Zero-Gap-Zelle; Anolyt: 0,05 mol/L KHCO₃; Sustainion-AEM; Stromdichte 100 mA/cm²; aktive Fläche 25 cm²; CO₂-Zufuhr: 100 sccm. Gasseitig hinter der GDE anfallendes Permeat-Volumen (d).

Variation des Katalysators

Neben Cu-Nanopartikeln wurden auch Mikropartikel mit einer deutlich kleineren spezifischen Oberfläche untersucht. Aufgrund der schlechteren Verarbeitbarkeit konzentrierten sich die Untersuchungen auf Katalysatorschichten mit Nanopartikeln. Bezüglich des Katalysatortyps wurde neben Cu auch CuO betrachtet (siehe Ergebnisse Half-MEA-Setup).

Aufgrund der Probleme, die sich bei der Handhabung von Katalysator-tinten, infolge von Agglomeration und Sedimentation der Katalysatorpartikel ergeben, wurde ein Verfahren zur Dispersions-freien Herstellung von Cu-Katalysatorschichten getestet. Dabei werden die Partikel infolge einer Kalzinierungsreaktion *in-Situ* aus einer homogenen metallorganischen Zersetzungstinte gebildet. Mittels Schlitzdüsenbeschichtung und anschließender Kalzinierung konnten so Cu-Katalysatorschichten mit Partikeln im Sub-Mikrometer-Bereich gefertigt werden. Allerdings drang die Zersetzungstinte während des Beschichtungsvorgangs auch in die mikroporöse Schicht der Gasdiffusionslage ein, was die Hydrophilisierung und Flutung der GDE im Elektrolysebetrieb zur Folge hatte.

Langzeitversuche und erhöhte Last (Zero-Gap-Zelle)

Die GDEs (Katalysatorbeladung: $0,5 \text{ mg/cm}^2$, IC-Ratio: 0,1) wurden in Langzeitversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Bei einer Elektrolyttemperatur von ca. 32°C nahm nach ca. 12 Stunden nach anfänglich stabilem Betrieb die Wasserstoffentwicklung auf Kosten der CO-FE stark zu (Abbildung 11). Im weiteren Verlauf sank auch die Ethylen FE. Als Ursache kommt Salzausfällung in Frage, da beim Öffnen der Zelle, Bicarbonat-Kristalle hinter der GDE sichtbar waren.

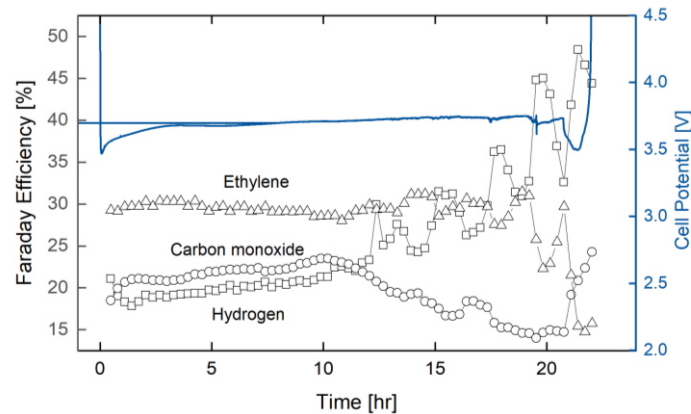


Abbildung 11: Versuch mit verlängerter Betriebsdauer bei einer Elektrolyttemperatur von 60°C . Versuchsbedingungen: Zero-Gap-Zelle; Anolyt: $0,05 \text{ mol/L KHCO}_3$; PiperION-AEM; Stromdichte 100 mA/cm^2 ; aktive Fläche 25 cm^2 ; CO_2 -Zufuhr: 100 sccm .

Um dem Problem der Salzbildung entgegenzuwirken wurde ein Versuch bei 60°C durchgeführt. Hier wurde aufgrund des schnelleren Desorptionsverhaltens der CO-Intermediate bevorzugt CO gebildet, während die FE für Ethylen auf niedrigerem Niveau blieb. Zudem stellte sich bei erneutem Anfahren nach ca. 6 Stunden eine höhere Wasserstoff-FE ein. Nach ca. 27 Stunden wurde die Stromdichte auf 150 mA/cm^2 erhöht, was eine geringe Steigerung der Ethylen-FE unter gleichzeitiger Abnahme der CO-FE bewirkte. (Abbildung 12)

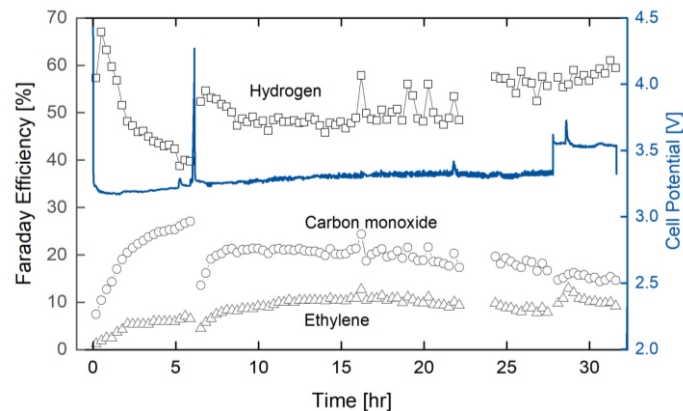


Abbildung 12: Versuch mit verlängerter Betriebsdauer bei einer Elektrolyttemperatur von 60°C

Eine Erhöhung der Stromdichte (300 mA/cm^2) im Zero-Gap Setup führte zu einem deutlichen Anstieg der Wasserstoffbildung, was sich auf die starke Salzausfällung infolge nichtselektiver K^+ -Migration über die AEM und die damit einhergehende Flutung der GDE zurückführen lässt.

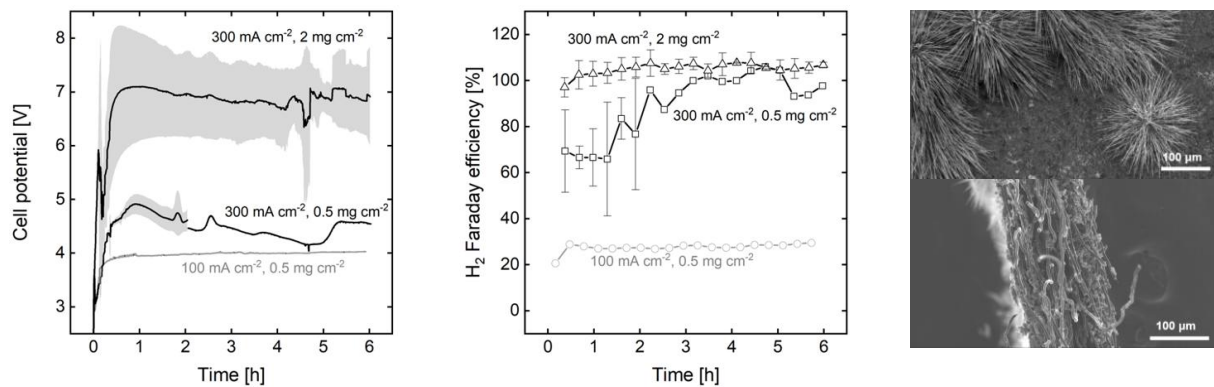


Abbildung 13: Zellspannung und FE für Wasserstoff bei unterschiedlichen Stromdichten. Versuchsbedingungen: Zero-Gap, Anolyt: 0,05 mol/L KHCO_3 ; Membran: 60 μm PiperION-AEM; CO_2 -Zufuhr: 100 sccm (bei 100 mA/cm^2) oder 300 sccm (bei 300 mA/cm^2); IC-Ratio: 0,1; Elektrolyttemperatur: 25 °C. REM-Aufnahmen einer GDE mit Kaliumbikarbonatkristallen nach dem Betrieb bei 300 mA/cm^2 .

Daher wurden weitere GDE-Modifikationen betrachtet, die einen Betrieb bei höheren Stromdichten im ZG ermöglichen sollen. Dies soll durch die Einbringung spezieller Additiven in der Katalysatorschicht soll CO_2R auch in Metallkationen-freier Elektrolyte ermöglicht werden.

Ionomer-modifizierte Gasdiffusionselektroden für CO_2R in Metallkationen-freien Elektrolyte

Die Einbringung kationischer Gruppen (z.B. in Form von immobilisierten Polyelektrolyten) in die GDE ist ein vielversprechender Ansatz, um auch in Abwesenheit von Metallkationen die parasitäre HER zu unterdrücken. Es wurden neuartige Ansätze untersucht, um Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (PDADMAC) in die Katalysatorschicht einzubringen. Bei wasserbasierten Katalysatortinten kam es zu signifikanter Rissbildung während des Aufsprühens der Katalysatorschicht, während die Verwendung von Ethanol eine gleichmäßige Auftragung ermöglichte.

Elektrochemische CO_2 -Reduktion bei hohen Stromdichten im Half-MEA Setup

Abschließend wurden GDEs in einem sogenannten Half-MEA Setup getestet, bei dem nur kathodenseitig ein Elektrolytspalt vorgesehen ist. Der Nachteil höherer Ohm'scher Verluste steht hierbei dem Vorteil der verringerten Salzausfällung (verglichen mit Zero-Gap) gegenüber. Im Half-MEA Setup war der Betrieb bei einer konstanten Stromdichte von bis zu 400 mA/cm^2 möglich. Die höheren Stromdichten begünstigten aufgrund der dichteren Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit CO-Intermediaten die Bildung von C_{2+} -Produkten. Unter Verwendung eines CuO-Katalysators erreichte die **FE für Ethylen** Werte von **> 50%** bei **400 mA/cm^2** . (Abbildung 14)

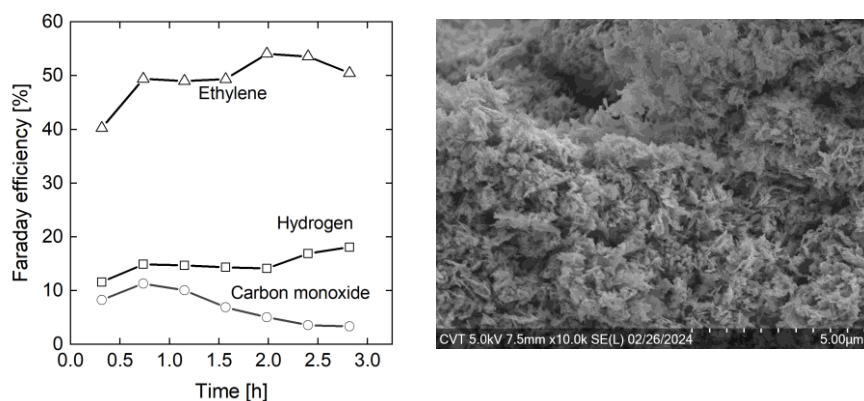


Abbildung 14: FE für gasförmige Produkte bei 400 mA/cm^2 im Half-MEA-Setup (links). Versuchsbedingungen: Anolyt: 0,05 M H_2SO_4 , Katholyt 0,5 M KHCO_3 ; Temperatur 20°C; CO_2 -Überschussfaktor: 2; 1,67 $\text{mg}_{\text{CuO}}/\text{cm}^2$; IC-Ratio 0,2. REM-Aufnahme der verwendeten CuO-Katalysatorschicht (rechts).

AP 6.2.2 Modellgestützte Reaktoroptimierung

In Hinblick auf den Stand der Technik und den im Rahmen von AP 6.2.1 durchgeführten Experimenten erweist sich die Zero-Gap-Flusszelle als deutlich energieeffizientere Prozessalternative zur konventionellen Flusszelle (zwei Elektrolytspalte). Da das kathodenseitige Elektrolytflussfeld bei der Zero-Gap-Flusszelle entfällt, konzentrieren sich die simulativen Arbeiten auf die genauere Betrachtung von Elektrodenstruktur und Benetzungsphänomenen. CFD-Simulationen zu unterschiedlichen Spacer-Geometrien wurden im Rahmen von AP 3.2.3 durchgeführt.

Anhand von FIB-SEM-Aufnahmen des Projektpartners GFE gelang es, eine 3D-Darstellung der Katalysatorschicht einer GDE (Bildrekonstruktion) zu erstellen.

Basierend auf der Porengrößenverteilung der Bildrekonstruktion wurde eine stochastische Rekonstruktionsmethode entwickelt, um eine realistische Katalysatorschichtstruktur mit hoher Auflösung zu erzeugen, so dass die Verteilung des Nafion-Films aufgelöst werden kann. Für die stochastische Rekonstruktion werden in einem kleinen Volumenelement zunächst Agglomerate aus Katalysatorpartikeln und Nafion-Film erzeugt. Die Agglomerate werden anschließend in einem größeren Volumenelement verteilt. Die Porengrößenverteilungen der stochastischen Rekonstruktion und der Bildrekonstruktion stimmen mit guter Genauigkeit überein.

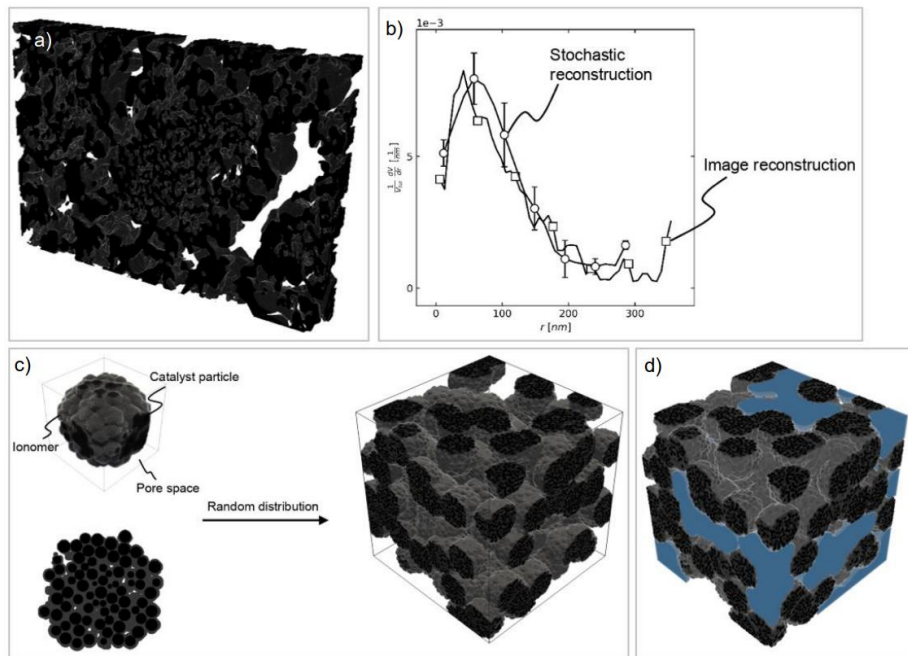


Abbildung 15: (a): Anhand von FIB-SEM-Aufnahmen erstellte Bildrekonstruktion (b): stochastische Rekonstruktion (c): Vergleich der Porengrößenverteilungen von Bildrekonstruktion und stochastischer Rekonstruktion. (d): Simulation des Benetzungsverhaltens anhand der stochastischen Rekonstruktion.

Auf der Grundlage der stochastischen Rekonstruktion wurde das stromlose Benetzungsverhalten in Abhängigkeit des IC-Ratios simuliert. Dabei wurden Nafion und Cu unterschiedliche Kontaktwinkel zugewiesen und der Kapillardruck gemäß der Young-Laplace-Gleichung bestimmt.

Eine Bewertung der Grenzflächenbereiche wurde durchgeführt, um die Auswirkungen des Nafion-Gehalts auf die Verteilung des flüssigen Elektrolyten in der Katalysatorschicht zu verstehen.

Bei mittlerem IC-Ratio bildet sich infolge der Benetzung eine hohe elektrochemisch aktive Oberfläche aufgrund einer hohen Oberflächenbedeckung mit Ionomer. Gleichzeitig steht eine große Gas/Elektrolyt-Grenzfläche zur Verfügung, die den CO_2 -Transport verbessert.

Ein Überschuss an Nafion führt zu einer Verringerung der Porengröße und des Porenvolumens, was den CO_2 -Transport behindert.

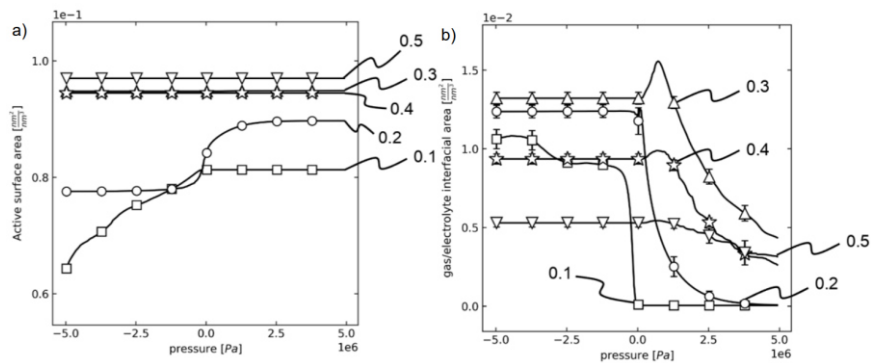


Abbildung 16: (a): Elektrochemisch aktive Grenzfläche in Abhängigkeit des Drucks für Katalysatorschichten mit variiertem Ionomer-Gehalt (gNafion/gCu). Die aktive Grenzfläche ist hier als die Summe der Grenzflächen Katalysator/Elektrolyt sowie Katalysator/Ionomer definiert. (b): Summe der Grenzflächen Gas/Elektrolyt und Gas/Ionomer in Abhängigkeit des Drucks für Katalysatorschichten mit variiertem Ionomer-Gehalt (gNafion/gCu).

AP 6.2.3 Erforschung von mehrschrittigen Prozessstrategien

Infolge der Sanierungs- und Umbaumaßnahmen im Technikum, war kein Gasflaschenschrank mit Zuleitung zu Abzug 7 verfügbar, so dass ein permanenter Anschluss der CO-Flasche nicht möglich war. Infolgedessen musste ein neues Sicherheitskonzept erarbeitet werden, das den täglichen Auf- und Abbau der CO-Gasflasche im begehbaren Abzug beinhaltet. Die Vorbereitung des Versuchsstand wurde Ende des vorherigen Berichtszeitraums abgeschlossen. Im weiteren Verlauf ergaben sich jedoch diverse Probleme mit der Infrastruktur: Aufgrund eines Defekts des Magnetventils, welches in der CO-Zuleitung zur Zelle verbaut war, konnte die Unterbrechung des Gasflusses im Falle einer Leckage nicht gewährleistet werden. Um das Problem zu beheben, wurden diverse vorhandene Ersatzgeräte getestet, die alle aufgrund von bauteilinternen Verschleißerscheinungen keine zuverlässige Schließfunktion besaßen. Des Weiteren wurde eine Undichtigkeit an der CO-Flasche zum festgestellt, so dass der Austritt von CO im Hochdruckbereich vor dem Magnetventil nicht ausgeschlossen werden konnte.

Somit war die elektrochemischen CO-Reduktion unter Ausschluss der Gefährdung von Personen nicht möglich. Die Zeit wurde aber genutzt, um diverse GDE-Modifikationen und Membranen für den Einsatz im sauren Milieu zu testen und Elektrolyse-Experimente in einem Half-MEA-Setup durchzuführen (siehe AP 6.2.1).

AP7 – Power to Ammonia

Wie in den Zwischenberichten beschrieben, gab es in diesem Arbeitspaket neue Erkenntnisse auch von Dritten, die zeigten, dass eine Distickstoff-Reduktion nur in sehr geringem Ausmaß funktioniert. Daher wurden Ressourcen für die Nitratreduktion genutzt, dessen Ergebnisse im Folgenden ebenfalls diskutiert werden.

AP 7.3.1 Zelldesign und Scale-up

Aufgabe des Arbeitspaketes ist es ein Zelldesign für Elektroden mit 25 cm^2 zu entwerfen. Dies konnte erfolgreich erreicht werden, allerdings konnte nur eine sehr geringe Menge an Ammoniak nachgewiesen werden, die voraussichtlich nicht auf die Stickstoffreduktion zurückzuführen sind. Daher wurde die Zelle inklusive Versuchsstand anschließend erfolgreich für die Nitratreduktion zu Ammoniak genutzt (Abbildung 17).

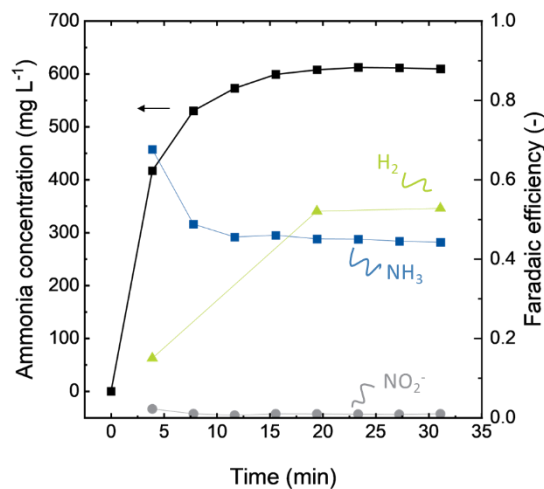


Abbildung 17: Prozessverlauf der Nitratreduktion in einer Elektrolysezelle mit 25 cm^2 Elektrodenfläche. Nitrat, Nitrit, Ammoniak und Wasserstoff werden detektiert und deren faradaysche Effizienz ausgewertet.

AP 7.3.2 Herstellung von Gasdiffusionselektroden

Ein automatisiertes Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden wurde entwickelt. Dazu wurde der in iNEW beschaffte Ultraschall-Spraycoater verwendet, wodurch eine reproduzierbare Sprühprozedur auf alle Gasdiffusionselektroden angewendet werden kann. Die Übertragung der Sprühmethode von der händischen Methode mittels Airbrush auf den automatisierten Prozess mit Ultraschall-Spraycoater mit gleichzeitiger Erhöhung der Elektrodenfläche stellte dabei eine Herausforderung dar. Die Katalysatorfarbe musste angepasst werden, indem statt Wasser als Lösungsmittel Isopropanol verwendet wurde, um ein schnelleres Trocknen der Katalysatorschicht zu gewährleisten. Die Katalysatorfarbe wurde somit nicht als einzelne Schicht auf die Gasdiffusionsschicht, die während der Experimente abplatzt, aufgetragen. Stattdessen konnte die Katalysatorschicht als stabile Beschichtung auf der Gasdiffusionslage erreicht werden. Durch die Verwendung der in iNEW 1 genutzten Katalysatoren aus Ruthenium auf Kohlenstoff, mussten insbesondere Effekte an den Rändern der Elektrode besonders beachtet werden. Aufgrund der geringen Dichte der als Träger verwendeten Kohlenstoffpartikel, muss besonders viel Katalysatorfarbe versprüht werden, um vergleichbare Katalysatorbeladungen erzielen zu können. Dadurch war insbesondere am Übergang zum mit Katalysator beschichteten Bereich die Katalysatorschicht instabil, wodurch diese abplatze. Am Sprührezept wurden der Einfluss der Sprühmuster, Sprühhöhe, Sprütrate, Druckluftzufuhr, Fahrgeschwindigkeit des Sprühkopfes und das Programm zu möglichst hoher Reproduzierbarkeit optimiert. Dabei wurde auf Erkenntnisse aus anderen Arbeitspaketen des Projekts genutzt. Die Gasdiffusionselektroden können somit reproduzierbar hergestellt werden.

AP 7.3.3 Weiterentwicklung von Materialien und Prozessparametern

Im letzten Bericht wurde der Einfluss der Prozessparameter auf die Stickstoffreduktion untersucht. Durch das Ändern der Stickstoffquelle ergeben sich neue Ergebnisse, die im Folgenden beschrieben werden. Für die Nitratreduktion wurde zunächst das Zelldesign hinsichtlich des Membrantyps untersucht. (Abbildung 18) Werden Protonenaustauschmembranen verwendet, wird nur eine geringe Effizienz erzielt, da das Produkt Ammoniak durch die Membran in den Anolyt-Kanal aufgrund des osmotischen Drucks übergehen kann und somit nicht in der Produktlösung auftaucht. Es sollten Membranen gefunden werden, die Ammoniak selektiv zurückhalten und nicht für Ammoniak permeabel sind. Bei der Verwendung von Anionenaustauschermembranen wird das Edukt Nitrat aufgrund des E-Feldes neben den Hydroxidionen durch die Membran zum Ladungsaustausch transportiert und ist somit nicht für die Reaktion verfügbar. Daraus resultiert eine geringere Selektivität, da das Nitrat durch die Migration nicht mehr im Katholyt für die Reaktion zur Verfügung steht. Mit einer bipolaren Membran kann aktuell der effizienteste Prozess gefahren werden, da beide zuvor geschilderten Prozesse der Migration mit AEM und PEM von der jeweils anderen Membran verhindert werden. Allerdings resultiert daraus eine für BPM übliche leichte Erhöhung der Zellspannung im Vergleich zu den anderen Membrantypen. Verschiedene Metallschäume wurden auf ihre Verwendbarkeit in der Nitratreduktion getestet. Kupfer und Cobalt sind vielversprechende Kandidaten, während Nickel vor allem die Wasserstoffbildung katalysiert.

Außerdem wurde das System in einen kontinuierlichen Betrieb überführt, wobei der Umsatzgrad unabhängig von der Volumenflussrate untersucht werden konnte. Es konnten hohe Stromdichten bis 450 mA cm^{-2} erreicht werden und ebenfalls faradaysche Effizienzen bis zu 97 % (Abbildung 19). Somit konnten Transportlimitierungen untersucht werden, deren Publikation noch aussteht.

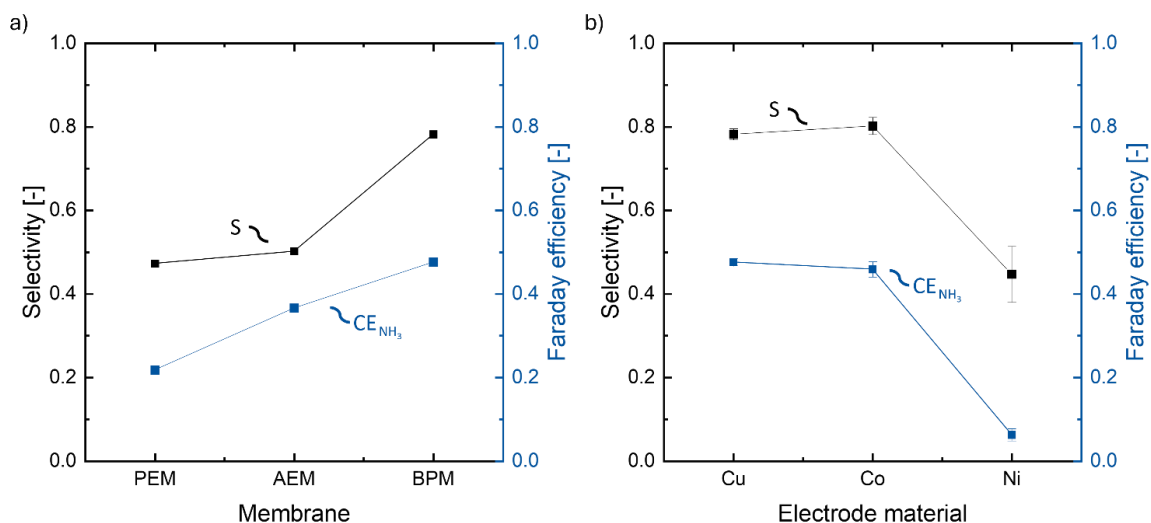


Abbildung 18: Selektivität und Faraday Effizienz bei der Verwendung verschiedener Membrantypen (a) und mit verschiedenen Elektrodenmaterialien (b) in der elektrochemischen Nitratreduktion zu Ammoniak. Versuchsbedingungen: 100 mA/cm^2 Kathode: Cu-Schaum, 1 M KOH , 32 mM KNO_3 , 100 mL/min ; Anode: Ni-Schaum, 1 M KOH , BPM. Membranen: PEM: Fumatech F14100, AEM: Fumatech FAAS-20, BPM, Fumatech FBM-PK-130.

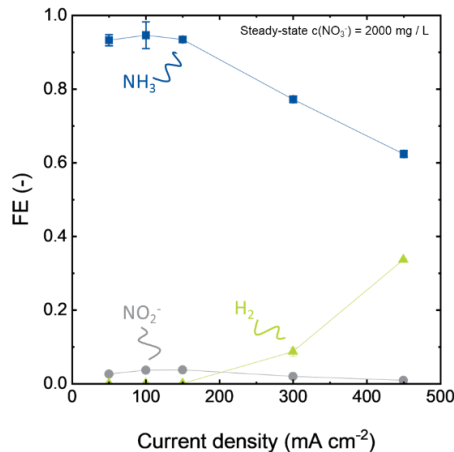


Abbildung 19: Einfluss der Stromdichte auf die Faradayschen Effizienz zu Ammoniak, Nitrit oder Nebenprodukt Wasserstoff.

AP 7.3.4 Nicht-wässrige Elektrolyte

Eine Methode zur Detektion von Ammoniak in Deep Eutectic Solvents (DES) wurde entwickelt und anschließend elektrochemische Messreihen in einer H-Zelle durchgeführt. Trotz der Anpassung verschiedener Einflussfaktoren wie Wassergehalt und Potentialeinstellungen ergaben sich sehr geringe Produktionsraten und Faraday-Effizienzen mit großen Messfehlern, was keine eindeutigen Rückschlüsse auf eine erfolgreiche Ammoniaksynthese zuließ. Aufgrund der niedrigen Ausbeuten und hohen Messunsicherheiten war der Nachweis der Stickstoffreduktion in DES nicht eindeutig. Daher wurden weitere Experimente mit verlängerten Versuchsdauern und Kontrollversuchen geplant, um die Ergebnisse zu validieren und die Methode gegebenenfalls weiter zu optimieren. Dabei wurden niedrigere Produktionsraten und Faraday-Effizienzen im Vergleich zu Messungen bei der ursprünglichen Versuchsdauer von 2 Stunden gemessen (Abbildung 20). In Anbetracht des hohen Messfehlers und der gemessenen Produktionsrate von weniger als 1×10^{-12} mol/cm²/s kann hier bei den durchgeführten Versuchen nicht davon ausgegangen werden, dass eine Stickstoffreduktion durchgeführt werden konnte. Es ist davon auszugehen, dass die gemessenen Produktionsraten (bzw. Ammoniakkonzentrationen) bei den Versuchsergebnissen der im vorherigen Projektbericht gezeigten Ergebnisse entweder durch Messungenauigkeiten entstanden sind, durch eine Umsetzung von NO_x Komponenten (Verunreinigungen im System) zu Ammoniak, durch die Desorption von Ammoniak (Systemverunreinigungen) von Oberflächen oder durch einen gasförmigen Ammoniakeintrag in den Elektrolyten entstanden sind. Zur Verifikation der Ergebnisse wurden mehrere Kontrollversuche durchgeführt (Abbildung 20). Es wurde eine Gaswäsche zur Abscheidung von NO_x und Ammoniak vor der Zelle implementiert, um Verunreinigungen im Edukt-Gas zu entfernen. Außerdem wurden Kontrollexperimente ohne angelegte Spannung durchgeführt. Die Versuchsergebnisse der Kontrollversuche zeigen, dass bei den Versuchen mit Gaswäsche und ohne angelegte Spannung kein Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Die leichte Abweichung in den negativen Bereich der Produktionsrate liegt im Rahmen der Messungenauigkeit der Analytik. Die Messfehler bei allen Versuchen sind hoch, sodass auch hier ein Vergleich verschiedener Versuche aufgrund der Datenlage schwierig ist. Dass ohne angelegte Spannung kein Ammoniak detektiert wurde, ist positiv zu bewerten, da ohne Spannung keine Ammoniak-Bildung erfolgen sollte. Dass bei Verwendung einer Gaswäsche kein Ammoniak detektiert wurde, deutet jedoch auf eine mögliche Reduktion von NO_x aus Verunreinigungen im Gasstrom in den Versuchen ohne Gaswäsche hin. Dies ist auch aus der wässrigen Ammoniaksynthese als mögliche Quelle von falsch positiven Ergebnissen bekannt [1]. Aufgrund der gezeigten Ergebnisse konnte der Meilenstein M34 nicht erfüllt werden. Es konnten zwar erfolgreich eine Nachweismethode für Ammoniak in DES implementiert werden, jedoch konnte für keins der untersuchten nicht-wässrigen Systeme eine erfolgreiche Stickstoffreduktion nachgewiesen werden.

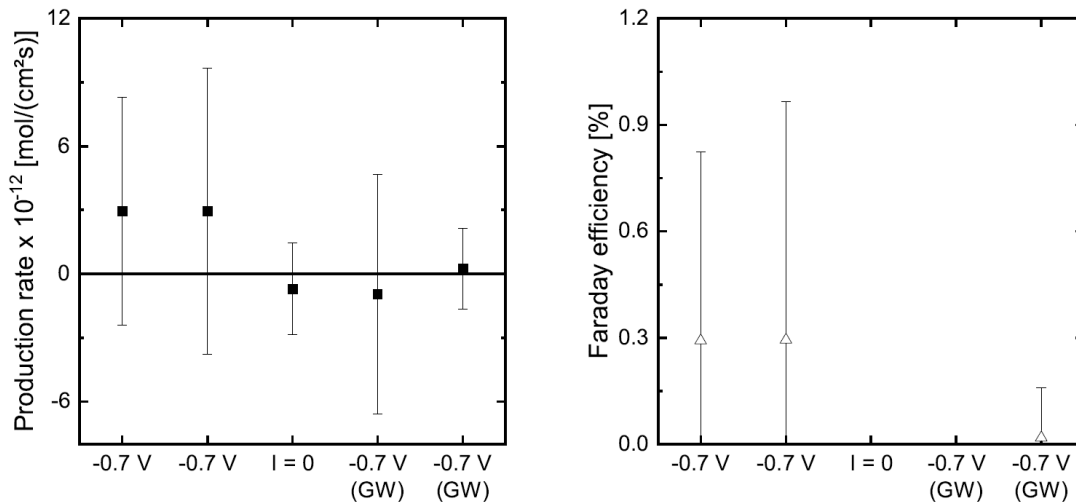


Abbildung 20: Kontrollexperimente zur Verifizierung der elektrochemischen N_2 Reduktion. Es wurden Kontrollexperimente ohne angelegte Spannung ($I=0$) und Experimente mit einer Gaswäsche (GW) durchgeführt. Alle Experimente wurden in DES (Cholinchlorid and Milchsäure äquimolar + 10 wt% Wasser) für 2 h durchgeführt.

AP 7.3.5 Techno-ökonomische Analyse

Für die Techno-ökonomische Analyse (TEA) wurden zwei Reaktormodellen für Nieder- und Hochtemperaturprozesse zur späteren Integration in eine Prozesssimulation für die Ammoniaksynthese mittels Aspen-Plus entwickelt. Es wurden die wesentlichen Modellparameter wie Stromdichte, Faraday-Effizienz, Prozesstemperatur und Produktstrom für Ammoniak definiert um Schlüsselgrößen wie Zellspannung, Energiebedarf und Reaktorgröße für die TEA berechnen zu können. (s. Abbildung 21)

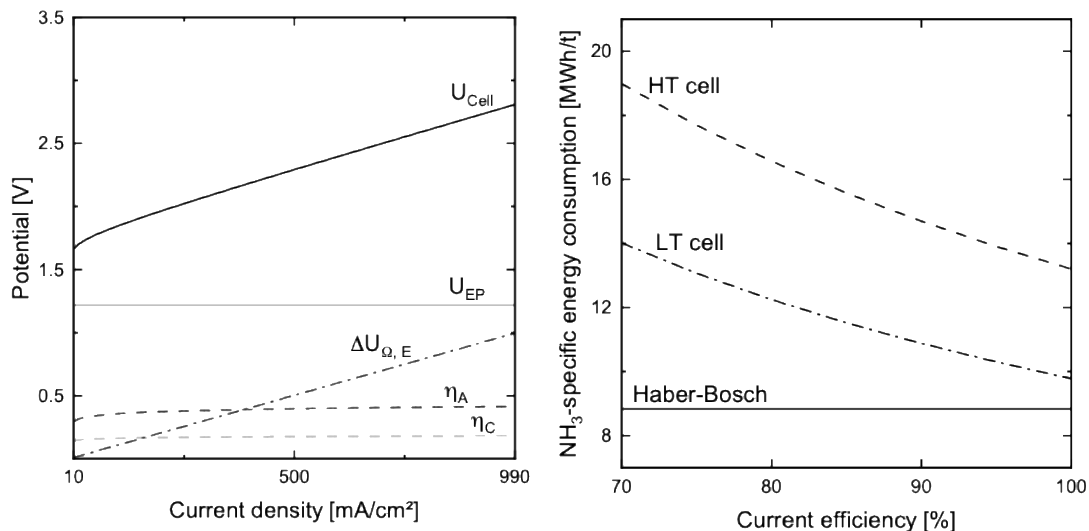


Abbildung 21: Spannungsentwicklung über die Stromdichte in der Niedertemperaturelektrolyse (links) und NH_3 -spezifischer Energieverbrauch (rechts).

Anschließend wurden die Reaktormodelle in AspenPlus integriert und ein Konzept für ein Gesamtverfahren für die elektrochemische Ammoniaksynthese im Hoch- (HT) und Niedertemperatur (LT) inklusive Up- und Downstream Prozessen entwickelt. Dazu wurden zunächst verschiedene Verfahrensalternativen zur Produktaufreinigung verglichen und geeignete Methoden für die resultierenden Ausgangsströme der HT und LT- Zelle ausgewählt. Für die so entwickelten Gesamtverfahren werden Kostenmodelle implementiert, um die Prozesse auf einer ökonomischen Basis vergleichen zu können. Hierbei werden die aus der Simulation erhaltenen Volumen- und Energieströme und benötigten Apparategrößen als Input für die Ermittlung der Betriebskosten und Kapitalkosten berechnet. Das ökonomische Potential der Technologien wurden anhand des net present value (NPV) mit den aktuell erzielbaren

Profiten, die den Vergleich mit dem Haber-Bosch Prozess darstellen, verglichen und die größten Einflussfaktoren auf die Profitabilität in einer Sensitivitätsanalyse verglichen (Abbildung 22). Dabei sind deutlich negative NPVs zu sehen, was auf ein Verlustgeschäft spricht. Allerdings zeigt die Analyse eine hohe Sensitivität für den Strompreis, sodass wenn die sonstigen Zielgrößen wie Zellpotential und Elektrolyseurkosten erreicht werden ein Ammoniakpreis von 216 $\$/t_{NH_3}$ im Falle des Hochtemperatur bzw. 240 $\$/t_{NH_3}$ im Falle des Niedertemperaturprozesses erreicht werden könnten. Die Kosten der Haber-Bosch-Prozesses belaufen sich auf ca. 230 $\$/t_{NH_3}$, wobei der Marktpreis des Ammoniaks aus dem Haber-Bosch Prozesses aktuell bei 490 $\$/t_{NH_3}$ in Europa und für grünen Ammoniak bei 860 $\$/t_{NH_3}$ liegt, was das Potential der Elektrolyse-Prozesse unterstreicht.

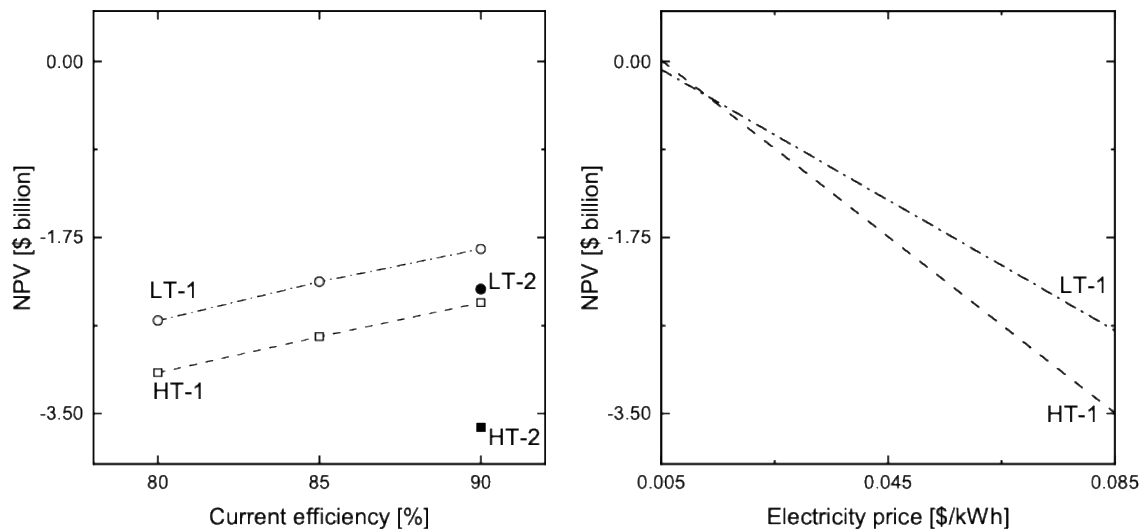


Abbildung 22: NPV für die verschiedenen betrachteten Prozesse bei verschiedenen Stromdichten (links) und Sensitivitätsanalyse des NPV bei Änderung des Strompreises (rechts).

AP 7.4. (IAC)

AP 7.4.1 – Bi-Basierte Elektrokatalysatoren

Es sollten Bi-basierte Elektrokatalysatoren hergestellt werden, die auf die Arbeit von Yin et al. (Nat. Catal. 2019, 2, 448-456) über NRR zurückgehen. Trotz mehrerer Versuche erwiesen sich die o.g. als nicht reproduzierbar. Das Arbeitspaket 7.4.1 wurde daher Ende 2022 abgeschlossen und Ressourcen in die Arbeiten an Ru- und Fe-Katalysatoren transferiert.

AP 7.4.2 – Metall auf N-Dotiertem Kohlenstoff als Elektrokatalysatoren

Gemeinsam mit dem AVT wurden im zweiten Arbeitspaket metallbeladene, stickstoffdotierte Kohlenstoff-Elektrokatalysatoren (M-N-C) hergestellt. Als Ausgangsverbindungen dienten molekular definierte Ru/Phenanthrolin(Phen)-Komplexe sowie verschiedene Kohlenstoffträgermaterialien, die über einen hard-template-Ansatz umgesetzt wurden.

Damit konnten Materialien mit großer Oberfläche und Mikroporosität hergestellt werden und Variation dieses Phen-Ru-Verhältnisses mikrostrukturell optimiert werden (Tabelle 1). Die Partikeldurchmesser lagen im Mittel bei 2 nm mit geringer Größenverteilung bis max. 5 nm.

Darüber hinaus wurde die Stabilität der Mischung zur Präparation von Rotating-Disc-Elektroden (RDE) durch Erhöhung des Nafion-Gehalts (Binder:Katalysator-Verhältnis = 50) verbessert. Das führte auf Kosten einer geringeren spezifischen Oberfläche zu stabilen Schichten mit hoher Messzuverlässigkeit. Ein möglicher Beitrag des Nafions zur elektrochemischen Aktivität konnte dabei experimentell ausgeschlossen werden. Da Nitrite als Nebenprodukte bei der Umwandlung von Nitraten zu Ammoniak entstehen können und diese bei der Quantifizierung von Nitrat wegen überlagernder Signale stören, wurde eine literaturbekannte Analytik-Methode dahingehend optimiert, dass durch die Verwendung eines Überschusses an Sulfaminsäure die Interferenz durch Nitrite vermieden wurde.

Tabelle 1: Morphologische Eigenschaften von Katalysatoren mit unterschiedlichen Ruthenium:Phenanthrolin-Verhältnissen.

	Ru:phen ratio	Surface area /m ² g ⁻¹			pore volume /mLg ⁻¹		AVG particle size (nm)
		BET	μ pore	external	total	μ pore	
CN-Ru	3:2	371.4	311.7	59.7	0.32	0.123	3.2
CN-Ru	1:1	416.9	362.9	53.9	0.23	0.145	2.5
CN-Ru	1:3	810.7	709.5	101.1	0.74	0.28	2.2

Die Rolle von Kupfer als Co-Katalysator bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen zu Ruthenium wurden untersucht. Mehr Kupfer vergrößerte den Anteil an Mikroporosität und der gesamten spezifischen Oberfläche (Abbildung 23a). Darüber hinaus verringerte sich der Parameter C, was auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Spezies und dem Katalysator hinweist (Abbildung 23b).

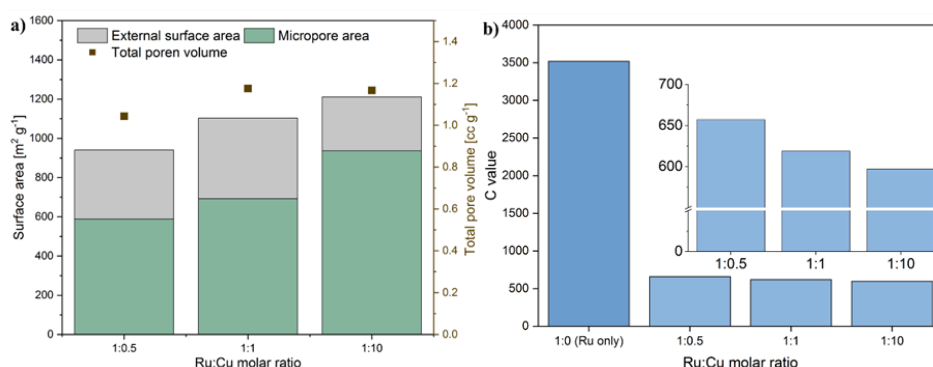


Abbildung 23: (a) Vergleich der mikroporösen Fläche, der externen Oberfläche und des gesamten Porenvolumens für RuCu@N-PC mit unterschiedlichen Ru:Cu-Molverhältnissen; (b) Vergleich des C-Wertes für RuCu@N-PC mit unterschiedlichen Ru:Cu-Molverhältnissen.

Um mögliche falsch Positivergebnisse zu vermeiden, wurden zusätzlich stickstofffreie Metallkatalysatoren auf der Basis von MIL-100 (Fe) (Markenname Basolite® F300) untersucht. Um den Effekt auf die Partikelgrößen und die elektrochemische Aktivität zu analysieren, wurden verschiedene Herstellungswege untersucht. Dabei wurde vor allem in der Pyrolyse auf die Pyrolysetemperatur und Zeit eingegangen. Da im Gegensatz zur Literatur eine starke Agglomeration beobachtet wurde, wurde um die Partikelagglomeration zu verringern eine zusätzliche Kohlenstoffquellen (z.B. Furfurylalkohol) hinzugefügt. Die erhaltenen Katalysatormaterialien zeigten uneinheitlichen Partikelgrößen mit Neigung zur Oxidation.

Die Katalysatoren wurden elektrochemisch charakterisiert, indem die hergestellten Elektrokatalysatoren in Tinten verarbeitet und auf RDE-Elektroden beschichtet wurden. In einem 3-Elektroden-Setup wurden die Elektroden untersucht und die elektrochemische Doppelschicht-Kapazität als Kriterium ausgewählt, um die Fe-MOF Katalysatoren zu charakterisieren. Die Kapazität ist im Vergleich zu anderen elektrochemischen Katalysatoren aus der Katalysatorbibliothek sehr gering und der Fehlerbereich sehr groß, was auf eine sehr geringe Leitfähigkeit des Materials zurückzuführen ist. In chronoamperometrischen Experimenten konnte bei daraus resultierenden sehr geringen Stromstärken keine signifikante Menge an Ammoniak synthetisiert werden.

Eine Reihe M-N-C-Katalysatoren wurden erstellt und charakterisiert, **M21** wurde somit erfüllt.

AP 7.4.3 – Synthese und Charakterisierung des Zeolith/CNT-Kompositmaterials

In diesem Arbeitspaket haben wir Fe/Ru-beladene CNTs unter Variation des Fe/Ru-Verhältnisses nach einem Flüssigphasensyntheseverfahren hergestellt und sie in zwei Richtungen charakterisiert (Hochtemperatur-NRR-Test und elektrochemische Nitratreduktion zur Ammoniaksynthese bei Raumtemperatur, NO_3RR). Für Hochtemperatur-NRR-Tests wurden Materialien auf die interdigitalen Elektrodenchips beschichtet, um die Protonenleitfähigkeit der einzelnen Komponenten (Fe/Ru-CNTs, Zeolith) und der Verbundstoffe (Fe/Ru-CNTs + Zeolith) zu bewerten. Die Katalysatorproben wurden an den Projektpartner für Hochtemperatur-NRR-Tests übergeben. Dort wurden jedoch innerhalb des Berichtszeitraums keine verwertbaren Ergebnisse erzielt, so dass eine weitere Optimierung ausbleiben musste. Die dadurch frei gewordenen Kapazitäten wurden genutzt, um eine alternative Ammoniaksynthese durch elektrochemische Nitratreduktion zu verfolgen.

Gemäß Arbeitsplanänderung wurden zur Charakterisierung der **elektrochemischen Nitratreduktion** bei Raumtemperatur zunächst Katalysatorsuspensionen mit variierenden Ru/Fe-Verhältnissen (im Bereich von 100%:0% bis 0%:100%) hergestellt und auf das Elektrodensubstrat aufgetropft. Die so vorbereiteten Elektroden wurden spezifischen Bedingungen in An- und Abwesenheit von Nitrationen unterzogen, um die Leistung der Ru-Fe-CNT-Katalysatoren zu bewerten. Da diese Ergebnisse Bestandteil ein zeitnah einzureichen Publikation sein werden, wird hier nur kurz auf die wesentlichen Ergebnisse eingegangen.

Die katalytische Aktivität wurde elektrochemisch in einer H-Zell untersucht, die mit einer bipolaren Membran ausgestattet war. Die Elektrolyse wurde bei einem konstanten Potential von -0,36 V vs. RHE für eine Stunde durchgeführt und zeigt nach kurzer Anlaufphase einen konstanten Stromverlauf, wobei die Stromdichte mit dem Ru-Anteil im Katalysator steigt und die unerwünschte Bildung von NO_2^- als Nebenprodukt vermindert. Die höchste Ammoniakausbeute lag bei $12,5 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$ erreichte, die Faradaysche Effizienz reichte hinauf bis 98,5 % und ist damit sehr hoch. Allerdings müssen sowohl die Selektivität als auch die Nitratumsetzung noch weiter optimiert werden, um die Gesamtleistung zu verbessern.

AP 7.4.4. - Herstellung und Charakterisierung von Verbundelektroden

Zeolith-CNT-Verbundelektroden (ZCE) wurden durch Dropcasting-Methoden auf Kohlenstofffolie hergestellt und mittels elektronenmikroskopischer Methoden untersucht. REM-Aufnahmen zeigen hauptsächlich das Zeolith-Material. Die CNT konnten zwar in den Aufnahmen nicht direkt identifiziert werden, deren Beimengung aber durch eine signifikante Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (siehe AP 7.4.5) nachvollzogen werden. Aus den synthetisierten Katalysator-Materialien wurde eine Bibliothek an Katalysatoren mit verschiedenen Metall-Mischungsverhältnissen erstellt und an den Projektpartner übergeben. Der Meilenstein **M12** konnte somit abgeschlossen werden.

AP 7.4.5. – In-situ Charakterisierung des HT-NRR Prozesses

In diesem Arbeitspaket haben wir die katalytische Aktivität von Fe/Ru-CNTs in zwei Anwendungen (HT-NRR-Prozess und NO_3RR) durch In-situ-Impedanz- und In-situ-IR-Testmethoden untersucht. Für die Charakterisierung des HT-NRR Prozess wurden Elektroden-Chips mit dem Verbundmaterialien beschichtet und mittels in-situ Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen (150°C, 250°C, 350°C, und 450°C) untersucht. Die Leitfähigkeit des Materials wurde durch das Hinzufügen eines kleinen Anteils an CNT-Materialien so weit erhöht, so dass in Anwesenheit der CNTs keine Mobilität der Protonen beobachtet werden konnte.

Für die Charakterisierung des NO_3RR Prozess wurden **im geänderten Arbeitspaket** dieselben auf CNT beladenen Ru- und Fe-basierten Katalysatoren mittels in-situ-FTIR-Spektroskopie in einem NO_3^- -haltigen 0,1 M KOH-Elektrolyten untersucht. Abbildung 24a zeigt den Aufbau des FTIR-Systems sowie die in-situ-Elektrolysezelle für die Messung. Das in-situ-FTIR-Konturbild von FeCNT bei verschiedenen angelegten Potenzialen (Abbildung 24b) in einer Lösung mit 1000 ppm NO_3^- und 0,1 M KOH zeigt ab einem Potential von -0,2 V vs. RHE und niedriger eine Zunahme der Signalintensitäten bei Wellenzahlen um 1750 cm^{-1} . Die

dazugehörige LSV-Kurve (Abbildung 24c) zeigt einen deutlichen Anstieg der Stromdichte bei Potenzialen unter -0,24 V vs. RHE, was gut mit dem FTIR-Konturbild und den FTIR-Spektren (Abbildung 24d) übereinstimmt. Bei Potenzialen negativer als -0,3 V vs. RHE treten charakteristische FTIR-Signale auf, die intermediären Spezies wie $\ast\text{NH}_2\text{OH}$, $\ast\text{NO}_2$, --NH_2 , $\ast\text{NO}_3$, $\ast\text{NO}$, $\ast\text{NH}_2$ und $\ast\text{H}$ zugeordnet werden können. Diese Ergebnisse deuten auf einen möglichen Reduktionspfad von NO_3^- zu $\ast\text{NH}_3$ hin:

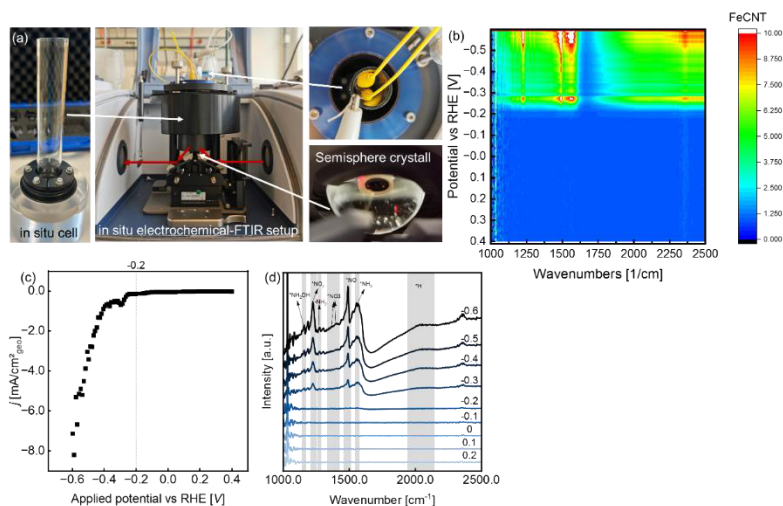
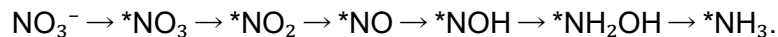


Abbildung 24: (a) Aufbau des in-situ-elektrochemischen FTIR-Messsystems. (b) In-situ-FTIR-Konturbild von FeCNT bei verschiedenen angelegten Potenzialen in 1000 ppm NO_3^- mit 0,1 M KOH. (c) Zugehörige LSV-Messung. (d) FTIR-Spektren bei ausgewählten Potenzialen.

AP 7.5. (GFE)

AP 7.5.1 Charakterisierung der Bi-basierte Elektrokatalysatoren

Wie im Zwischenbericht vom 01.07.21 bis 31.12.21 ausführlich erläutert worden ist, wurde die Herstellung und Analyse von Bi-basierten Elektrokatalysatoren eingestellt, da sowohl die in der Literatur beschriebene Syntheseroute trotz mehrerer Versuche nicht reproduzierbar gewesen ist, als auch die elektrolytische Aktivität (Stickstoffreduktion) nicht nachgewiesen werden konnte. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen auf den Trägermaterial bis zu 100 µm große und inaktive Bi-Aggregate. Trotz mehrerer Versuche ließ sich keine reproduzierbare Syntheseroute darstellen.

Stattdessen lag der Forschungsfokus des GFEs auf der Charakterisierung verschiedener anderer Katalysatormaterialien und damit der Unterstützung verschiedener iNEW Teilprojekte. So wurden unter anderem Ag-NPs und CuSe-Verbindungen für "Power-to-CO" analysiert, Cu-Nafion-NPs sowie deren Verteilung und Zusammensetzung auf besprühten GDEs für "**Power-to-C₂/C₃ Chemicals**" (Abbildung 25) und Schichtdickenbestimmungen von auf Nickelblechen aufgetragenen Cu-Beschichtungen für den experimentellen Abgleich mit CFD-Simulationen.



Abbildung 25: Micro-CT Messung einer GDE mit Kupfer-Nafion-Beschichtung. Zu sehen ist nur die (dreidimensionale) Beschichtung, wobei Kupfer rot, Nafion grün und die Porenstruktur blau eingefärbt sind.

AP 7.5.2 Charakterisierung der M-N-C Elektrokatalysatoren

Mittels elektrochemischer Abscheidung wurden Gasdiffusionselektroden (GDEs) mit einer Kupferselenid-Verbindung beschichtet, welche die **Umwandlung von CO₂ in Ethanol bzw. Ethen** katalysieren soll. Durch eine Anpassung der Syntheseparameter können die Beladung der Elektroden sowie die Stöchiometrie der entstehenden Verbindung eingestellt werden. Panorama-SEM-Aufnahmen des GFEs zeigen eine homogene Beladung der der Elektrode, welche die GDE homogen beschichtet, zugleich aber genügend Poren für eine Gasdurchlässigkeit aufweist (Abbildung 26).

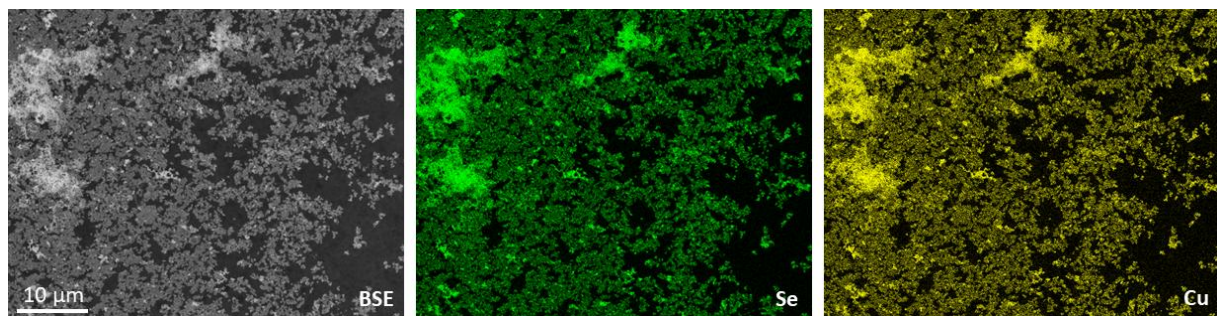


Abbildung 26: rasterelektronenmikroskopische Abbildung der Gasdiffusionselektroden (GDEs) welche mit einer Kupferselenid-Verbindung beschichtet wurden.

Ein Metallschaum aus Kupfer bzw. Kupfer und einer dendritischen CuO-Beschichtung wird für die Herstellung von **Methanol und Formiat (Ameisensäure)** auf der Anodenseite verwendet, wobei die Cu-CuO-Schäume besser funktionieren, da diese eine höhere Oberfläche besitzen und CuO eine bessere Aktivität aufweist (Abbildung 27). Die Kathodenseite wurde nicht getestet, an der Anodenseite konnte eine Ausbeute von 70 % bei Methanol gemessen werden.

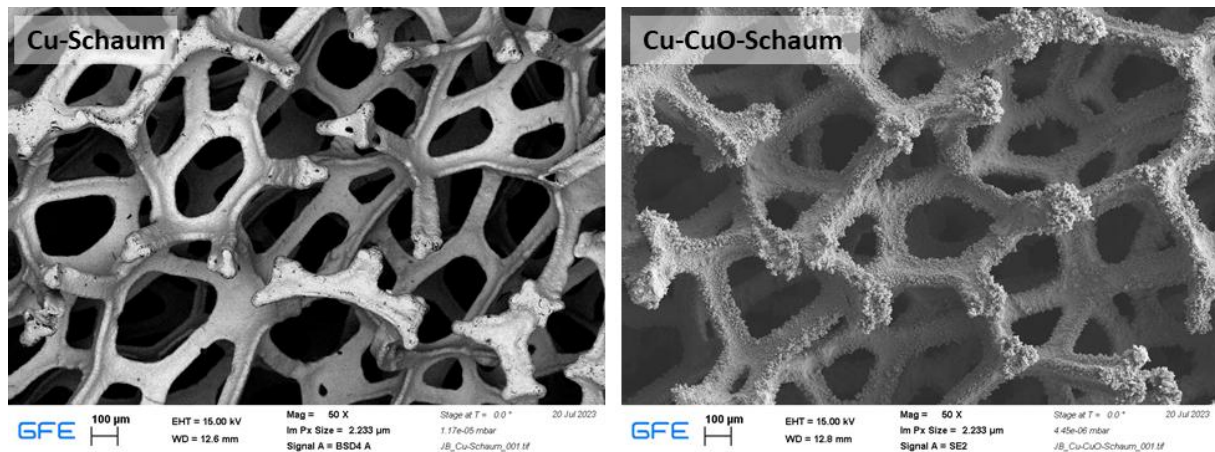


Abbildung 27: rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines Metallschaums aus reinem Kupfer bzw. aus Kupfer und einer dendritischen CuO-Beschichtung.

Bei der Charakterisierung der M-N-C Elektrokatalysatoren wurden verschiedene Ru-NP bzw. Fe-NP mit unterschiedlichen Trägermaterialien (CNT, carbon black, Teflon, Nafion), sowohl im TEM als auch aufgesprüht auf GDEs im REM untersucht. Die TEM-Analysen dienen der Partikelgrößenbestimmung sowie der Verifizierung des erzeugten Materials (mittels EDX und Beugungsanalysen) sowie der Feststellung, ob die Partikel hauptsächlich auf dem Trägermaterial kleben oder in diesem auch eingebettet sind. Werden CNTs als Supportmaterial verwendet, so werden die Ru-NP bei gleichem Ru/Phen-Verhältnis kleiner und die Größenverteilung homogener. Außerdem sind die Ru-NP homogener verteilt und haften definitiv an der Oberfläche der CNTs (Abbildung 28), wohingegen ein Vergleich von SE und HAADF Aufnahmen nahelegt, dass sich die Ru-NP bei einem VC-Supportmaterial innerhalb des Kohlenstoffs befinden, was die Aktivität der Ru-NP bei der Elektrolyse beeinflussen kann.

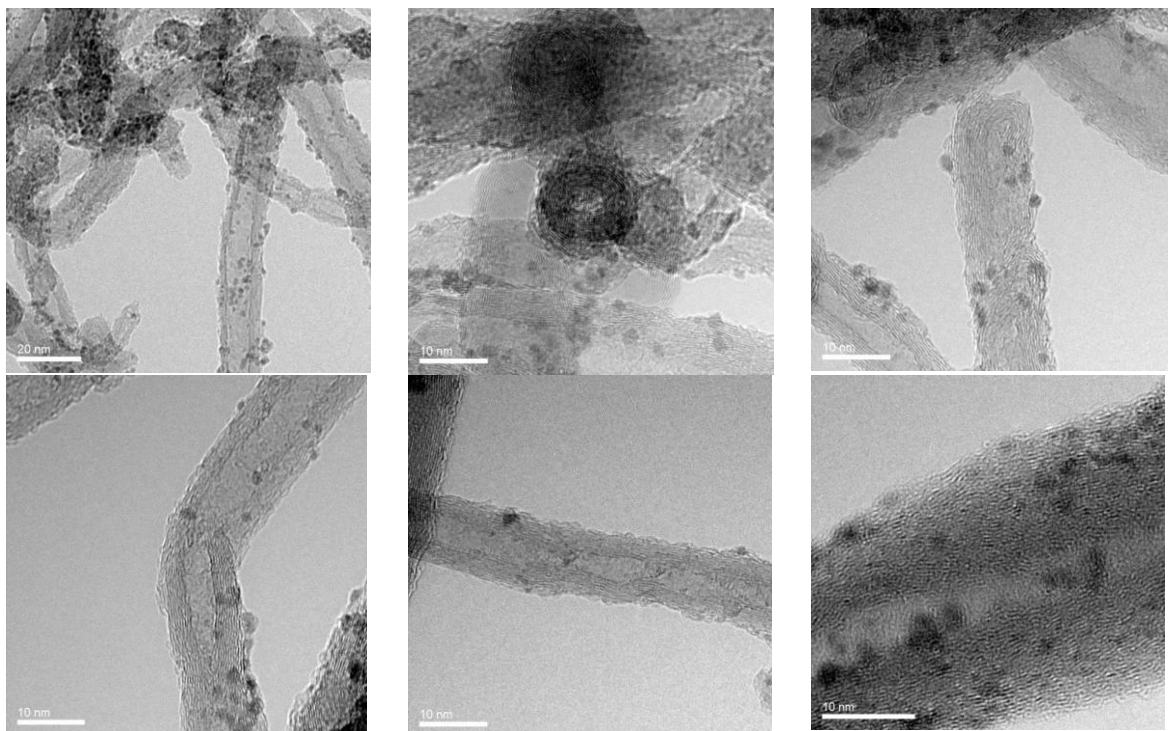


Abbildung 28: Hochauflösende TEM-Abbildungen der RuFe-Nanopartikel auf mehrschaligen CNTs. Die Nanopartikel haben eine sehr homogene Größenverteilung und liegen mehrheitlich auf der Oberfläche der CNTs, wobei im Bild durch Projektionseffekte eine scheinbar homogene Verteilung zustande kommt.

AP 7.5.3 Charakterisierung von Protonenleitenden Keramiken

Die Projektpartner arbeiten im Arbeitspaket 7 unter anderem an der Entwicklung von keramischen Membranen im System BZCY für Protonenleiteranwendungen. Die Membranen mit der Zusammensetzung $\text{BaZrCeYO}_{3.5}$ (BZCY) wurden neben SEM und XRD auch mittels hochauflösender TEM untersucht. Die FIB-Lamellen wurden zunächst mittels konventioneller und hochauflösender TEM und weiterführend mittels STEM-Techniken gekoppelt mit Spektroskopie untersucht. Bei den STEM/EDX-Untersuchungen zeigte sich, dass die Korngrenzen in den keramischen Werkstoffen eine ausgeprägte Dotierstoff-Segregation zeigen, welche als Diffusionsbarriere wirken kann. Deshalb wurde ein besonderes Augenmerk auf die genaue Untersuchung der Struktur und der Zusammensetzungen der Korngrenzen und ihrer atomaren Umgebung gelegt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen eine asymmetrische Korngrenzenstruktur mit einer Dicke der Korngrenzenfilme von mehreren Monolagen und einer ausgeprägten Y-Segregation, welche auch in begleitenden Atomsonden-Experimenten nachgewiesen werden konnte (Abbildung 29).

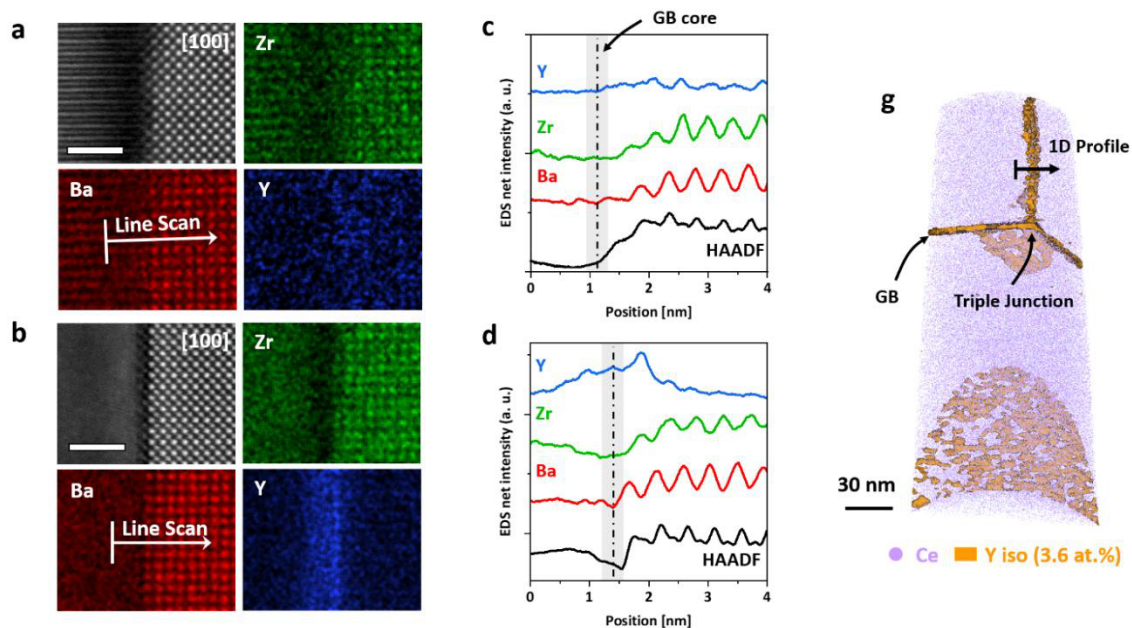


Abbildung 29: Hochauflösende STEM-Abbildungen der Korngrenzstruktur in BZCY-Membranen. Je nach Korngrenztyp konnte eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Y-Segregation festgestellt werden, welche auch in Atomsondenuntersuchungen (rechtes Teilbild) nachgewiesen werden konnte.

AP 7.5.4 Charakterisierung der Ag NPs für CO₂ Reduktion

Der Projektpartner am IEK-9 beschäftigte sich im Rahmen des Arbeitspaketes CO₂-Reduktion mit der Entwicklung von Ag-Nanoplättchen. Die ersten TEM-Untersuchungen wurden bereits gemeinsam im Rahmen der ersten Förderphase durchgeführt. In der zweiten Förderphase sollen die Materialien auf der atomaren Ebene mit Cu beschichtet werden. Die Proben sollten am GFE in ähnlicher Weise untersucht werden wie die unbedeckten Ag-Nanoplättchen, konnten aber während der Projektlaufzeit nicht in geeigneter Form zur Verfügung gestellt werden.

AP 9.3 LCA für Power-to-Methanol und Power-to-Ethylen

Die ökologische Bewertung der neuartigen Power-to-Methanol (P2M) und Power-to-Ethylen (P2E) Routen erfolgte mittels Ökobilanzierung (eng.: Life Cycle Assessment - LCA). Die LCA umfasst vier Schritte, die im Rahmen des Projektes für beide Power-to-X (P2X) Routen bearbeitet worden sind.

Ziel und Untersuchungsrahmen

Ziel der LCA-Studie ist der Vergleich der Umweltwirkung der neuartigen P2X-Routen mit der Umweltwirkung der konventionellen fossilen Routen und der H₂-basierten Routen zur Methanol- bzw. Ethylen-Herstellung. Ziel des Vergleichs ist das Ableiten von Handlungsempfehlungen für die technische Entwicklung der neuartigen P2X-Routen. Hierzu wurden LCA-Ergebnisse kontinuierlich an die anderen Projektpartner zurückgespiegelt.

Die funktionelle Einheit für diese LCA ist die Produktion von 1 kg Methanol bzw. von 1 kg Ethylen. Die Systemgrenze umfasst alle Prozesse, von der Rohstoffgewinnung bis hin zur Entsorgung, unter Ausschluss der Nutzungsphase. Da es sich um eine vergleichende LCA handelt, sind die Umweltwirkungen in der Nutzungsphase für alle betrachteten Routen identisch. Somit kann die Nutzungsphase aus der LCA ausgeschlossen werden. Der geographische Rahmen der Studie ist Deutschland und der zeitliche Betrachtungsrahmen das Jahr 2025.

Die fossile Referenzroute von Methanol umfasst die Herstellung von Synthesegas aus fossilem Erdgas und Wasser mittels Dampfreformierung und die anschließende Herstellung von Methanol aus Synthesegas. Die Energie für die fossile Herstellungsrouten von Methanol stammt dabei vollständig aus fossilen Quellen. Die H₂-basierte Route umfasst die Herstellung von Methanol durch Hydrierung von CO₂ mit H₂. Das CO₂ stammt aus einer Direct Air Capture (DAC) Anlage und wird direkt aus der Umgebungsluft abgeschieden. Der H₂ stammt aus einer PEM-Wasserelektrolyse. Für die neuartigen elektrochemischen P2M-Routen werden zwei mögliche Routen berücksichtigt. Zum einen die Co-Elektrolyse von CO₂ und Wasser zu Synthesegas mit anschließender Methanol-Synthese. Zum anderen die elektrochemische Herstellung von CO aus CO₂ (Single-Pass-Conversion) mit Zugabe von H₂ aus einer PEM-Wasserelektrolyse zur Herstellung von Synthesegas, mit anschließender Methanol-Synthese.

Die fossile Referenzroute von Ethylen umfasst die Herstellung von Ethylen durch steam-cracking von fossilem Erdöl. Die Energie für die fossile Herstellungsrouten von Ethylen stammt dabei vollständig aus fossilen Quellen. Die Methanol-basierte Route zur Herstellung von Ethylen umfasst die Herstellung von Methanol mittels einer der neuartigen P2M-Routen aus der vorherigen LCA, mit anschließender Umwandlung von Methanol zu Ethylen. Als neuartige elektrochemische P2E-Route wird die direkte, elektrochemische CO₂ Reduktion (eCO₂R) zu Ethylen betrachtet.

Die Auftrennung des Produktgemisches der fossilen Routen ist im Datensatz der entsprechenden Route modelliert. Die Trennung von CO₂ aus dem Produktgemisch der H₂-basierten Route und der neuartigen P2X-Routen wird über eine Aminwäsche modelliert. Für alle P2X-Routen wird eine vollständige Rückführung des CO₂ Überschusses angenommen. Die restlichen Nebenprodukte des Produktgemisches werden entweder durch Phasentrennung ohne Energiebedarf abgetrennt oder durch eine ideale Trennung voneinander separiert. Die benötigte Wärme für die Temperaturänderung der Eduktströme, sowie die potentiell nutzbare Wärme aus den Produktströmen, wurde vernachlässigt. Die Modellierung der Umweltwirkungen des Baus der Zelle, des Katalysators, der Elektroden und weiterer Bauteile wurde aufgrund mangelnder Daten vernachlässigt. Zur Bereitstellung des Stroms wird zunächst die Bereitstellung des Stroms aus dem deutschen Strommix angenommen. Um die Entsorgung (eng.: End-of-Life – EoL) von Methanol bzw. Ethylen zu berücksichtigen, wird eine vollständige Verbrennung des Methanols bzw. Ethylens zu CO₂ und Wasser angenommen.

Life Cycle Inventory

Zur Modellierung des Life Cycle Inventories wurden die Datensätze aus der Datenbank der Software „LCA for Experts“ verwendet¹. Für die Modellierung der DAC-Anlage², der PEM-Wasserelektrolyse³, der CO₂-Hydrierung⁴, der Herstellung von Methanol aus Synthesegas⁵, für die Amin-Wäsche⁶ und den Methanol-to-Olefins-Prozess⁷ wurden separate LCI-Daten herangezogen. Die LCI-Daten für die Co-Elektrolyse und Single-Pass-Conversion wurden entweder von den Projektpartnern (AP 3.1.4 und 6.2) bereitgestellt oder durch Prozessdaten der Projektpartner mittels des Models von Wyndorps et al.⁸ berechnet.

Life Cycle Impact Assessment

Die neuartigen Routen steigern den CO₂-Fußabdruck der Methanol-Herstellung im Vergleich zur fossilen Route um 171% bei Single-Pass-Conversion von CO₂ zu CO und um 194% bei Co-Elektrolyse. Beide Routen weisen einen geringeren CO₂-Fußabdruck als die H₂-basierte Referenzroute (Hydrierung) auf (vgl. Abbildung 30). Eine Analyse der Beiträge der einzelnen Prozesse einer Route zum CO₂-Fußabdruck zeigt, dass sich der CO₂-Fußabdruck der neuartigen Routen primär aus dem CO₂-Fußabdruck der Strombereitstellung zusammensetzt. Grund hierfür ist der hohe CO₂-Fußabdruck des aktuellen deutschen Strom-Mix. Durch Anpassung der Strombereitstellung auf Windstrom, kann der CO₂-Fußabdruck der neuartigen Routen zur Methanol-Herstellung um -92%, bei Single-Pass-Conversion, und -93%, bei Co-Elektrolyse, gegenüber der fossilen Referenz gesenkt werden. Damit weisen beide Routen einen niedrigeren CO₂-Fußabdruck als die H₂-basierte Referenz auf.

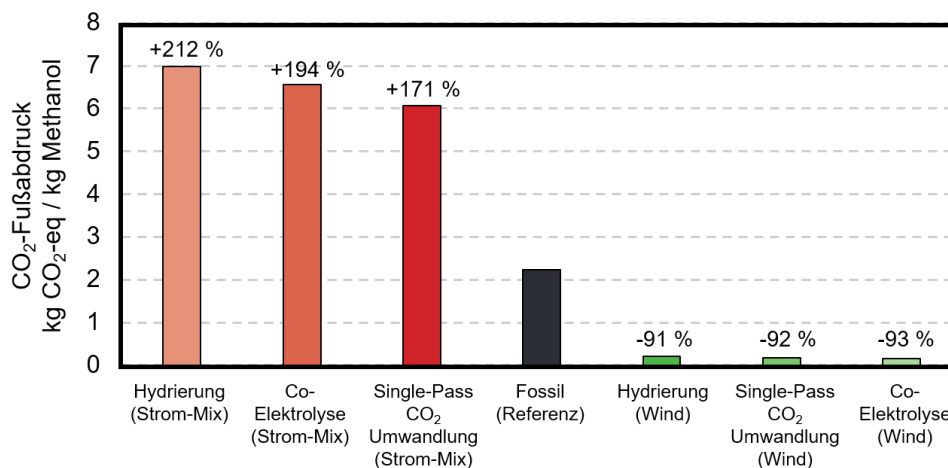


Abbildung 30: CO₂-Fußabdruck der Methanol-Herstellungsrouten.

Bei der Ethylen-Herstellung erhöht die neuartige Route der direkten Reduktion von CO₂, den CO₂-Fußabdruck der Ethylen-Herstellung um 1228% im Vergleich zur fossilen Referenz bei einer Bereitstellung des Stroms entsprechend des aktuellen deutschen Strom-Mix. Eine Bereitstellung des Stroms durch erneuerbaren Windstrom senkt den CO₂-Fußabdruck der Ethylen-Herstellung um -60% im Vergleich zur fossilen Referenz. Die direkte Reduktion von CO₂ zu Ethylen hat damit auch einen geringeren Fußabdruck, als die Methanol-basierte Route

¹ Sphera, LCA for experts: Software-system and database for life cycle engineering, version 10.0.1, **2021**

² Deutz & Bardow, *Nature Energy*, 6, **2021**

³ Bareiß et al., *Applied Energy*, 237, **2019**

⁴ Rihko-Struckmann et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, **2010**

⁵ Chen et al., *Journal of Cleaner Production*, 220, **2019**

⁶ D'Angelo et al., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9, **2021**

⁷ Dimian et al., *Chemical Engineering Research and Design*, 131, **2018**

⁸ J. Wyndorps et al., *Sustainable Energy and Fuels*, 5, **2021**

(Hydrierung + MtO) und die neuartigen Methanol-Herstellungsrouten mit nachgeschaltetem MtO-Prozess (vgl. Abbildung 31).

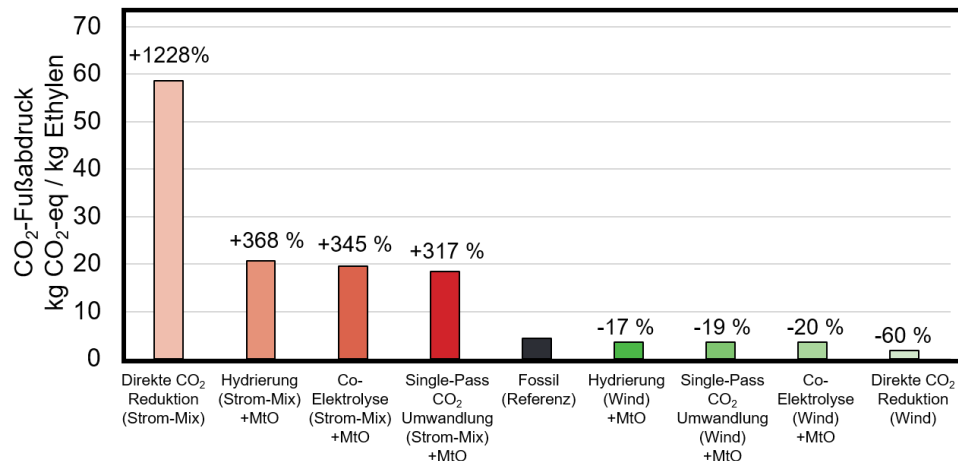


Abbildung 31: CO₂-Fußabdruck der Ethylen-Herstellungsrouten.

Die Umweltwirkung in den anderen Umweltwirkungskategorien ist höher als die Umweltwirkung der fossilen Vergleichsrouten bei Nutzung von Strom aus dem deutschen Strom-Mix für alle neuartigen Routen zur Methanol- und Ethylen-Herstellung. Bei Nutzung von Windstrom weisen die neuartigen Routen eine Verbesserung der Umweltwirkung in den Kategorien Ökotoxizität und Humantoxizität gegenüber der fossilen Route auf.

Interpretation

Eine Beitragsanalyse der einzelnen Prozesse der P2X-Routen zum CO₂-Fußabdruck zeigt, dass das durch die DAC-Anlage aus der Luft abgeschiedene CO₂ während des EoL von Methanol bzw. Ethylen wieder frei wird. Der CO₂-Fußabdruck verfällt somit auf die restlichen Prozesse der P2X-Routen, wobei je nach Route 14-60% des CO₂-Fußabdrucks auf die elektrochemische Zelle, 25-82% auf die Trennung und 4-15% auf die DAC-Anlage verfallen, im Fall der Nutzung von Windstrom.

Aus der LCA lässt sich ableiten, dass die Nutzung der neuartigen P2X-Routen die Klimawirkung der Methanol- bzw. Ethylen-Herstellung im Vergleich zur konventionellen Herstellung verringern kann, wenn der CO₂-Fußabdruck des Stroms gering ist. Allerdings führt die Nutzung der neuartigen P2X-Routen zu einer Veränderung der Umweltwirkung hin zu anderen Umweltwirkungskategorien und weist somit eine höhere Wirkung in den meisten dieser Umweltkategorien auf, als die fossilen Routen. Dieses Verhalten muss in weiteren Projekten näher beleuchtet werden.

Verwertung der Forschungsergebnisse und Veröffentlichungen

Folgenden Publikationen zu den Forschungsergebnissen im Projekt wurden veröffentlicht oder sind in Arbeit:

AVT.CVT:

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- "Paired electrochemical synthesis of formate via oxidation of glycerol and reduction of CO₂ in a flow cell reactor"

Veröffentlicht in *Electrochemistry Communications*, 2023

DOI: [10.1016/j.elecom.2023.107497](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107497)

- "Paired Electrosynthesis of Formic Acid from CO₂ and Formaldehyde from Methanol"
Veröffentlicht in *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023

DOI: [10.1021/acssuschemeng.2c07523](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c07523)

- "Reaction engineering for high yield electrosynthesis: Unraveling the impact of reaction conditions and conversion on methanol oxidation to formate"

Veröffentlicht in *Chemical Engineering Journal*, 2024

DOI: [10.1016/j.cej.2024.153000](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153000)

- "Feed and Bleed Operating Mode for Electrochemical Flow Cells: Challenges, Solutions and Practical Insights"

Veröffentlicht in *ChemElectroChem*, 2025

DOI: [10.1002/celec.202500034](https://doi.org/10.1002/celec.202500034)

- „Electrochemical urea synthesis“

Veröffentlicht in *Joule*, 2024

DOI: [10.1016/j.joule.2024.04.004](https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.04.004)

- "Limitations in electrochemical nitrate reduction reaction towards ammonia", in preparation

Zu den umschaltbaren Anodenreaktionen wurde eine Patentanmeldung eingereicht ("Schaltbare Elektrodenanordnung" PCT/EP2025/062208 - aktuell in Prüfung).

Ausgewählte Konferenzbeiträge:

- "Methanol oxidation to formaldehyde: An alternative anode reaction for electrochemical CO₂ reduction", 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 12. – 16. September 2022,
- "flex-E-cell: a modular and scalable electrochemical flow cell", III. Electrochemical Cell Concepts Colloquium - E3C, 2022, Oberhausen
- Improving Gas Diffusion Electrodes for Electrochemical CO₂ Reduction: Influence of the Ionomer, 244th ECS Meeting, 8 – 12 November 2023, Göteborg, Sweden
- "Electrochemical Oxidation of Methanol to Formate with High Yield and Conversion for Paired Electrosynthesis Processes", ECS PRiME 2024, 6. – 11. Oktober 2024, Honolulu
- What are limitations for the electrochemical nitrate reduction?, Annual Meeting on Reaction Engineering 2025, 26. – 28. Mai 2025, Würzburg

IAC:

Die Ergebnisse wurden wissenschaftlich aufbereitet und sind Gegenstand von 1 wissenschaftlichen Publikationen in Peer-Review-Zeitschriften und 4 Beiträgen auf Tagungen bzw. internationalen Konferenzen. Wesentliche Arbeiten und Ergebnisse aus 7.4.2 und 7.4.3 sind Bestandteil einer laufenden Dissertation. Die durchgeführten Präparationen und Messungen haben dazu beigetragen, insbesondere das Verständnis von metallbeladenen, stickstoffdotierten Kohlenstoff-Elektrokatalysatoren zu erweitern. Die elektrochemischen Erkenntnisse sind in die Beantragung eines ERS Projekts (Sustainable Materials for Enabling Anion Exchange Membrane Water Electrolysis: From Laboratory to Industrially Relevant Conditions) eingeflossen und werden dort fortgeführt (Projekt Nummer: SFCEP008). Die Ergebnisse stellen somit einen wichtigen Baustein in der weiteren Forschung im Bereich der Elektrokatalyse dar.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- Sputter-Deposited Ruthenium Nitrides for Electrochemical Nitrogen Fixation to Ammonia under Ambient Conditions, ACS Catalysis, manuscript in preparation

Konferenzbeiträge

- Catalytic Materials for the Electrochemical Conversion of Nitrates to Ammonia, PhD Winter School on Inorganic Materials – Synthesis, Characterisation and Sustainability, Brixen, Italy, 15th – 18th January 2024
- Sputter-Deposited Ruthenium Nitrides for Electrochemical Nitrogen Fixation to Ammonia under Ambient Conditions, 58. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Germany, 12. March -14. March, 2025
- Nanostructured Ruthenium Nitride Catalysts for the Electrochemical Activation of Nitrogen, ACS Fall 2025, Washington, USA, 17. August – 21. August 2025 Accepted *oral presentation*

LTT:

Keine Veröffentlichung geplant. Verwertung der Daten für weitere Forschungsvorhaben.

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

AVT.CVT:

Durch die Arbeiten an den Arbeitspaketen wurde ein Bedarf an wissenschaftlichem Personal für die Durchführung und Beaufsichtigung der Arbeiten. Zusätzlich wurden Arbeiten an den Anlagen Arbeiten und Wartungen, sowie für Analytik von Chemielaboranten durchgeführt, um einen reibungslosen Prozess durchzuführen. Für den Aufbau und den Betrieb der Versuchsstände, sowie die Herstellung der Elektroden wurden Investitionen getätigt:

- Reinstwasseranlage (stakpure, 4.182,85 €)
- Sputtercoater (Quantum Design, 74.019,78 €)
- Pumpen (Hirschmann, 5.710,33 €)
- Dosierpumpe (Masterflex, 13.940,93 €)
- Potentiostat (Biologic, 29.280,51 €)
- Gaschromatograph (Agilent, 109.681,00 €)

Außerdem wurden COMSOL® Lizenzen für die Strömungssimulationen aus AP 3 beschafft und verwendet.

IAC:

Von der verausgabten Gesamtsumme in Höhe von 383.680,50 € wurden 78 % für die Finanzierung des wissenschaftlichen Personals eingesetzt. Wissenschaftliches Personal war notwendig für die praktische Durchführung der Experimente sowie für die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse, die Präsentation auf Fachtagungen und die Erstellung wissenschaftlicher Publikationen.

Des Weiteren wurden 14 % von der verausgabten Gesamtsumme für Investmittel, 7 % für Chemikalien und Laborbedarf (Chemikalien, hochreine Gase, Membranen, spezifisches Zubehör für Physisorptionsanlage, Verschraubungen, Leitungen, etc.), sowie insgesamt 0,7 für die Finanzierung von Reisen verwendet.

Die Investitionsmittel wurden gemäß Änderungsbescheid vom 5.10.2022 für die Beschaffung folgender Positionen eingesetzt:

- 1 Potentiostat/Galvanostat (EKTechnologies, 4.879,00 €)
- 2 Autoklaven (MegaPascal Technologies SAS, 4.075,75 €)
- 1 Rohrofen (Carbolite Gero GmbH Hochtemperatur-Ofen (10.004,21 €)
- 1 Upgrade für die bestehende Physisorptionsanlage zur Ermöglichung der Charakterisierung von mikroporösem Material (Autosorb iQ Gas Model 7 Gas Sorption System, Anton Paar) (34.645,90 €)

LTT:

Nur Personalkosten, die im Gesamtpersonalkosten der RWTH enthalten sind.

Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

AVT.CVT:

Außer den in den anderen Teilen und in den Zwischenberichten geschilderten Fortschritten sind unserer Kenntnis nach keinen weiteren Fortschritten an anderen Stellen während des Projekts erzielt worden.

IAC:

Unserer Kenntnis nach sind während der Projektlaufzeit an anderen Stellen keine Fortschritte erzielt worden.

GFE:

Im Verlauf des Projekts wurde kein Fortschritt an anderen Stellen festgestellt.

LTT:

An anderen Stellen wurde im Verlauf des Projekts kein Fortschritt festgestellt.