

Eingehende Darstellung zum Teilprojekt

„Elektroden und Katalysatoren - Beschichtung, pH-abhängige Aktivität und Langlebigkeit“

„Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Forschung
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
Projektleiter: Dipl.-Ing. Justin Albers
Telefon +49 (0)351/ 2537-397
Fax: +49 (0)351/ 2537-399
E-Mail: justin.albers@ifam-dd.fraunhofer.de“

im Projekt

„H2Meer: Effiziente, selektive und flexible Erzeugung von Wasserstoff aus Meerwasser“

Förderkennzeichen: 03SF0611B

Laufzeit: 01.03.2021 – 31.12.2024

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichungen liegt bei den Autoren

Inhalt

1	Eingehende Darstellung	6
1.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	6
1.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	28
1.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	28
1.4	Voraussichtlicher Nutzen	29
1.5	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	29
1.6	Erfolge oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF	32
	Quellen	33

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Stereomikroskopbilder, Porengröße und Flächengewicht der Ni-, 316L-, Inconel- und Monel- Schäume	6
Abb. 2: REM und EDX-Untersuchungen der Ni, 316L, Monel, Inconel Schäume	7
Abb. 3: Proben aus Alloy24, B625 und 317L vor den elektrochemischen Messungen	7
Abb. 4: Lichtmikroskopie und REM-Bilder mit EDX-Analyse der FeNiCrMn- und FeNiCrMo-Schäume	8
Abb. 5: Röntgenpulverdiffraktogramme des CuCoO_x -Katalysators	9
Abb. 6: Bild und PXRD des bei 650 °C reduzierten NiMo-MoO ₂ Katalysators	9
Abb. 7: a) NiFe-LDH mit AP3 Ionomer auf Ni-Schaum, b) CoPIC mit AP3 Ionomer auf Ni-Schaum, c) NiFe-LDH mit LH132 Ionomer vom HI-ERN auf Ni-Schaum	10
Abb. 8: REM-Aufnahmen von mit Katalysator und Ionomer beschichteten Proben: a) CoPIC auf Ni-Schaum, b) NiFe-LDH auf Ni-Schaum, c) LH182-Membran mit NiFe-LDH und NiMo-MoO ₂	11
Abb. 9: Bilder von Ni-, Monel- und 316L-Schäumen vor und nach der Messung in 0,1 M KOH + 0,5 M NaCl bei 1,5 V, 60°C für 18 h mit der Probengeometrie (rechts unten) und dem Reaktionsweg für Chlorid-„katalysierte“ Korrosion von Metallen nach Kuang et al.	12
Abb. 10: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der verschiedenen Substratmaterialien bei 1,5 V vs. RHE und 60 °C in a) 1 M KOH, b) 1 M KOH + 0,5 M NaCl, c) 0,5 M KOH + 0,5 M NaCl und d) 0,25 M KOH + 0,5 M NaCl	13
Abb. 11: Geometrische Stromdichte bei 1,5 V in 0,1 M KOH + 0,5 M NaCl bei 60 °C von Ni- und 316L-Schaum mit und ohne Zugabe von Na ₂ SO ₄	14
Abb. 12: a) Foto von B625-Probe mit AZO beschichtet, b) REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe, AZO-Probe c) vor der Messung und d) mit Korrosionserscheinung nach wenigen Minuten bei 1.5 V in 0,5 M NaCl	15
Abb. 13: Vergleich der Zellmessungen von NiMo-MoO ₂ AF2 NiFe-LDH und NiMo-MoO ₂ AF2 CuCoO _x . a) Zellspannung bei einer Stromdichte von 500 mA/cm ² für 18h (mit Angabe des Durchschnitts der Zellspannung der letzten 10 min und Degradation über die letzten 2h), b) Polarisationskurven bis 500 mA/cm ² mit Polarisationswiderstand der letzten 4 Messpunkte	16
Abb. 14: Resultate der Zellmessungen zu Vergleich von AF2 und LH182 Polarisationskurven a) vor und b) nach dem c) galvanostatischen Schritt	17
Abb. 15: Ergebnisse der Zellmessungen mit unbeschichteten Substraten in 1 M KOH + 0,5 M NaCl. a) potentiostatischer Schritt bei 1,8 V, b) Zellwiderstände und Bilder der Anoden nach der Messung c) 316L, d) Ni	18
Abb. 16: a) Ergebnisse der Zellmessungen bei 1,8 Zellspannung mit CuCoO _x als Anodenkatalysator und 1 M KOH + 0,5 M NaCl als Elektrolyt, b) Bild einer CuCoO _x @FeNiCrMo Anode und c) einer unbeschichteten FeNiCrMo-Anode nach dem Test für 4 h	18
Abb. 17: a) Stromdichte bei 1,8 V von Zellmessungen mit Anoden die S-(Ni,Fe)-OHH haben und den dazugehörigen b) Polarisationskurven (nur BoT (Beginning of Test) keine EoT (End of Test) Kurven)	19
Abb. 18: a) Foto des Teststandes mit eingebauter Zelle, b) Fließbild der Elektrolyt- und Gasführung	21
Abb. 19: a) Stromdichte einer Zellmessung über 200 h bei 1,7 V mit 7,6 M KOH + AbsOce Elektrolyt und b) den Polarisationskurven zu Beginn (BoT) und Ende (EoT) der Messung	22
Abb. 20: a) Stromdichte einer Zellmessung über 90h bei 1,7 V mit 3M KOH + AbsOce Elektrolyt und b) den Polarisationskurven zu Beginn (BoT) und Ende (EoT) der Messung	23

Abb. 21: a) Stromdichte der Zellmessung über 300 h mit 3 M KOH + AbsOce Elektrolyt und b) den Polarisationskurven zu Beginn, Ende und zwischen den Messschritten und Angabe des Polarisationswiderstandes.....24

Abb. 22: Von l. nach r.: Bilder und Querschliffe (Skala 50µm) der Anode, Bilder der Kathode und der AEM vor und nach dem Test in der 100 cm² Zelle25

Abb. 23: Polarisationskurven und Polarizationswiderstände, die während des Tests der 100 cm² Zell ausgestattet mit Materialien aus dem Projekt gemessen wurden. a) mit reiner 3M KOH als Elektrolyt und b) nach Austausch des Elektrolyten gegen 3M KOH +AbsOce.....26

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Zielzusammensetzung der neuen Schäume</i>	8
<i>Tabelle 2: Messprotokoll für die Zellmessung mit 1M KOH als Elektrolyt</i>	15
<i>Tabelle 3: Ablauf des Tests im der 100 cm² Zelle mit den Messesequenzen für die einzelnen Tage</i>	24

1 Eingehende Darstellung

1.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

AP2: Elektrodenentwicklung und Entwicklung poröser Transportschichten

AP2.2 Entwicklung neuer poröser Materialien als Trägermaterial oder für die Nutzung als direkte Elektrode

Die Entwicklung neuer poröser Materialien geschah in Zusammenarbeit mit Alantum, die die Materialien hergestellt haben. Die Ergebnisse dieser Tests und Schlussfolgerungen sind in Abschnitt AP2.5 dargestellt.

Zu Beginn des Projektes wurden vier poröse Materialien in Form von Schäumen hergestellt, die für ihre Eignung in der Meerwasserelektrolyse getestet werden sollten. Auf Basis ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit in verschiedenen Anwendungen wurden Schäume auf Basis folgender Materialien ausgewählt (Abb. 1):

- Monel 400 (2.4360; Ni-Basis, 28-34 at% Cu; 2,5 at% Fe; 1-2,5 at% Mn)
- Inconel 625 (2.4865; Ni-Basis; 20-23 at% Cr; 8-10 at% Mo; 3-4 at% Nb; max 5% Fe)
- 316L (1.4435; Fe-Basis; 17-19 at% Cr; 12,5-15 at% Ni; 2,5-3 at% Mo; 1 at% Si; 0,03 at% C)
- Ni (Vollmaterial)

Stereomikroskopbilder und Angaben zu Porengröße sowie Flächengewicht sind in Abb. 1 dargestellt. Die unterschiedlichen Porengrößen und Flächengewichte ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Schäume, die als Basis für die Herstellung der neuen Zusammensetzung genutzt wurden, und aufgrund der unterschiedlichen Mengen an Elementen, die dem Basisschaum zulegiert wurden.

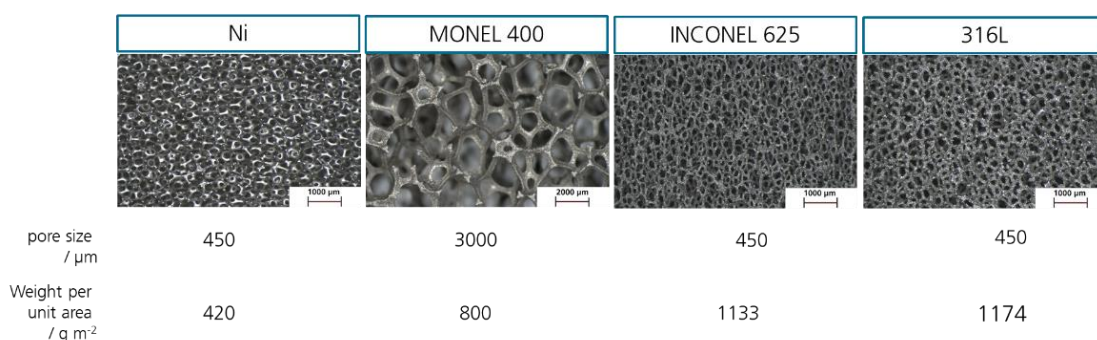


Abb. 1: Stereomikroskopbilder, Porengröße und Flächengewicht der Ni-, 316L-, Inconel- und Monel- Schäume

Die von Alantum hergestellten Schaumsubstrate (Inconel 625, Monel 400, 316L und Ni als Vergleichsmaterial) wurden im REM mit EDX auf ihre Zusammensetzung untersucht, um festzustellen, ob der Herstellungsprozess erfolgreich war (Abb. 2). Ergebnis war, dass die Zusammensetzungen außer für Monel nahe der vorgesehenen Werten liegen. Der Kupfergehalt von Monel sollte zwischen 28 und 34 at% liegen. Gemessen wurden mit EDX jedoch Werte um

Neben den Stahlmaterialien wurde am IFAM ein Ti-Schaum hergestellt. Dieser sollte als Referenzmaterial dienen, da bekannt ist, dass Ti auch unter anodischem Potential stabil ist. Auf Basis des elektrochemischen Tests der neuen Stahlproben wurden zwei Zusammensetzungen für die Herstellung von weiteren Schäumen auf Basis von reinem Fe-Schaum ausgewählt (Tabelle 1). Beide Legierungen sollten einen hohen Ni-Gehalt von etwa 25 at% und 3 at% Mo enthalten. Sie unterscheiden sich im Cr- und Mn-Gehalt. Von diesen Legierungen erhofften wir eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegenüber Chloridkorrosion.

Tabelle 1: Zielzusammensetzung der neuen Schäume

Notation	Ni / at%	N / at%	Cr / at%	Mn / at%	Mo / at%	C / at%
FeNiCrMn	24 - 26	0.30 – 0.60	22 - 24	2	3	0.03 (max.)
FeNiCrMo	24 - 26	0.15 – 0.25	10 - 12		3	0.02 (max.)

Die Schäume konnten von Alantum erfolgreich hergestellt werden und haben eine Porengröße von etwa 450 µm. In Abb. 4 sind Lichtmikroskopie- und REM-Bilder der Schäume zu sehen. EDX-Analysen an Querschliffen haben gezeigt, dass die Zusammensetzung nicht vollständig homogen ist. Der FeNiCrMn-Schaum setzt sich aus einer Cr- und Mo-reichen Phase zusammen, in der die Anteile der beiden Elemente die Zielzusammensetzung überschreiten und eine Cr- und Mo-arme Phase. Trotzdem ist der Mo-Gehalt in allen Bereichen höher als geplant. Der FeNiCrMo-Schaum zeigt Bereiche, in denen die Mo- und Ni-Gehalte deutlich erhöht sind und der Fe-Gehalt verringert ist. Der Cr-Gehalt bleibt konstant. Aber wie bereits beim FeNiCrMn Schaum, liegt der Mo-Gehalt insgesamt über dem Zielwert.

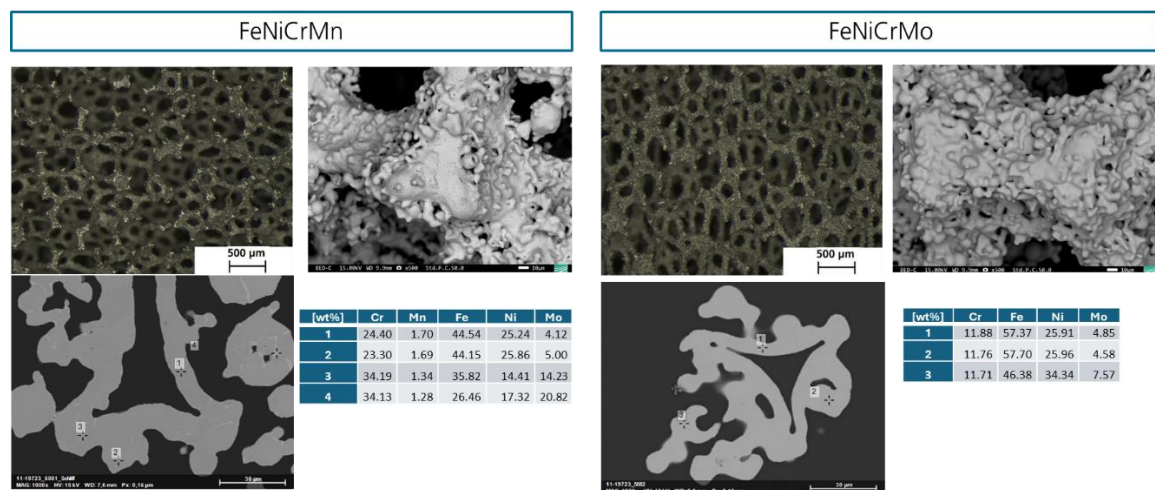


Abb. 4: Lichtmikroskopie und REM-Bilder mit EDX-Analyse der FeNiCrMn- und FeNiCrMo-Schäume

AP2.3 Beschichtung der porösen Materialien mit geeigneten Katalysatoren

Die im Projekt entwickelten und verwendeten Katalysatoren lagen alle als Pulver vor. Daher war es entscheidend diese gezielt auf geeignete Substrate aufzubringen. Am IFAM wurden zu Beginn des Projekts Katalysatoren synthetisiert, die sich für eine Verwendung in einem breitem pH-Bereich eignen. Für die Kathode wurde NiMo-MoO₂ aus NiMoO₄ synthetisiert und für die Anode

CuCoO_x auf Basis der Co₃O₄-Spinell-Struktur. Die TUB hat in AP2.1 spezifisch für die Anode NiFe-LDH und für die Kathode CoP/C Katalysatoren entwickelt, hergestellt und im Laufe der Projektlaufzeit dem IFAM bereitgestellt.

Der CuCoO_x-Katalysator für die Anode wurde hergestellt, indem Cu- und Co-Hydroxide mit NaOH aus einer wässrigen Lösung von Cu(NO₃)₂ und Co(NO₃)₂ gefällt wurden. Der resultierende Precursor wurde bei 300 °C an Luft oxidiert. Analysen des erhaltenen Pulvers mit XRD zeigen gute Übereinstimmung mit der Referenz von CuCo₂O₄ (Abb. 5).

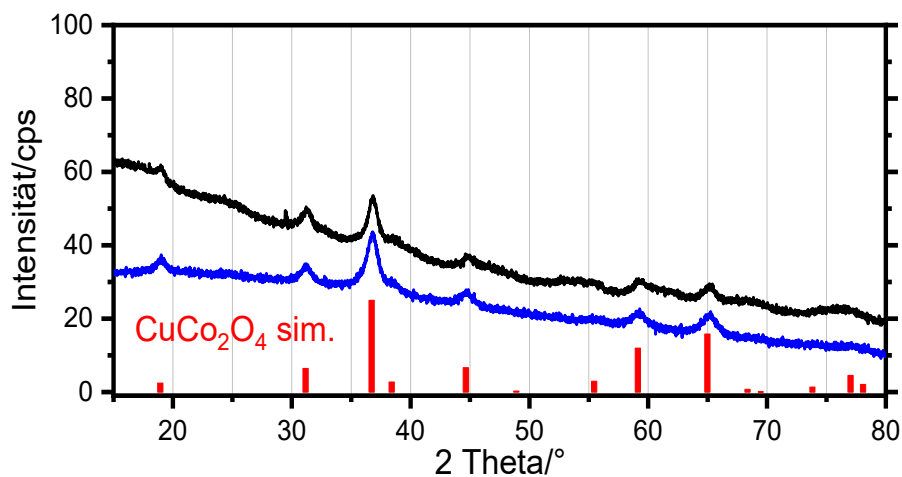


Abb. 5: Röntgenpulverdiffraktogramme des CuCoO_x-Katalysators.

Der NiMo-MoO₂-Katalysator wurde aus NiMoO₄ hergestellt, indem NiMoO₄ bei 650 °C in Ar/H₂ reduziert wurde. Das resultierende schwarze Pulver besteht aus einer Mischung von MoO₂ und Ni-reichen metallischen NiMo-Phasen (Abb. 6)

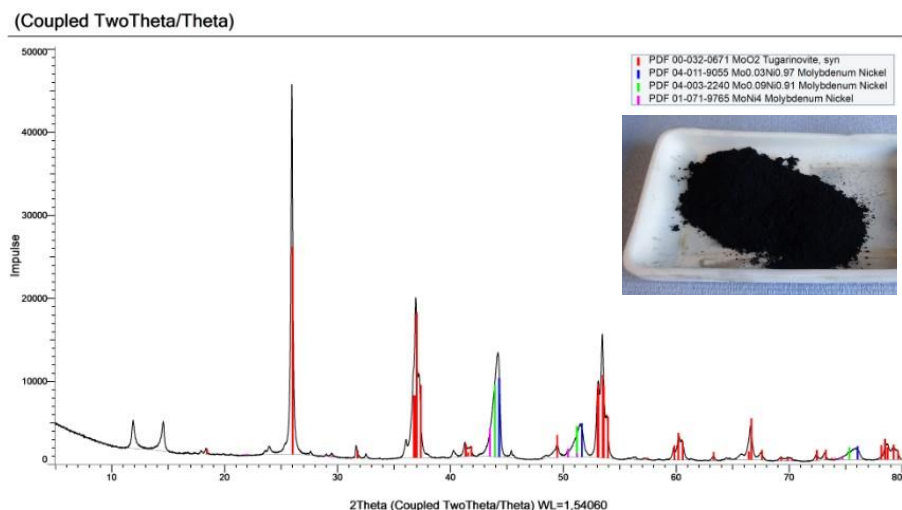


Abb. 6: Bild und PXRD des bei 650 °C reduzierten NiMo-MoO₂ Katalysators

Die Katalysatoren wurden mit einem anionenleitfähigen Ionomer zu einer Suspension mit Ethanol verarbeitet:

- Als Ionomer wurde für die ersten Tests FAA-3 von Fumatech und AP3 von Ionomer verwendet.
- Die ersten Versionen des Ionomers vom HI-ERN wurden erst in DMSO gelöst und dann weiterverarbeitet. Spätere Versionen des Ionomers haben eine ausreichende Löslichkeit in Ethanol für die direkte Verarbeitung.
- Zur Stabilisierung der Suspensionen und zum Aufbrechen von Agglomeraten der Katalysatorpulver wurden die Suspensionen direkt vor dem Versprühen für mindestens 15 min im Ultraschallbad behandelt.
- Suspensionen mit Standzeiten kleiner als 5 min wurden zusätzlich mit einer Sonotrode behandelt. Dies war vor allem für NiFe-LDH Suspensionen notwendig.

Ni-, 316L-, FeNiCrMoMn-, FeNiCrMo-Schäume wurden gereinigt und mit einer Sprühpistole unter Verwendung von Ar oder N₂ als Trägergas mit der Katalysatorsuspension besprüht. Nach ersten Tests wurden die Schäume vor der Beschichtung auf 0.5 mm kalandriert. Das Ziel war, die Menge des Katalysators zu erhöhen, die direkt an der Schaumoberfläche zur Membran liegt. Bei Schäumen im Ausgangszustand befindet sich ein Anteil des Katalysators auf den inneren Stegen des Schaums. Das Kalandrieren führt dazu, dass sich eine Katalysatorschicht auf der Schaumoberfläche bildet, während die Porosität des Schaums verringert wird. Außerdem wurden Ni-Vliese und Carbon Paper mit den Katalysatoren beschichtet, da diese Substrate gute Performance in der AEMEL in vorherigen Projekten gezeigt haben. Die Beschichtungen der unterschiedlichen Substrate waren erfolgreich und es ergaben sich keine Probleme mit einer Delamination oder einem Ablösen der Katalysatorschichten. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Poren des Schaums während des Beschichtens nicht verstopft werden. Zusätzlich muss das Substrat erhitzt werden und der Katalysator in mehreren Lagen aufgetragen werden, um zu verhindern, dass das Substrat mit Ethanol geflutet wird und/oder sich Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche bilden. Beides führt zu inhomogenen Katalysatorschichten. Es wurden Beschichtungen mit Beladungen zwischen 1 und 6 mg/cm² hergestellt.

In Abb. 7 sind REM-Aufnahmen von Querschliffen mit NiFe-LDH- und CoP/C-Beschichtung auf Ni-Schaum zu sehen. Die Beladung liegt bei beiden Proben bei 3,5 mg/cm² und die unterschiedliche Dichte der Katalysatorpulver ist gut zu erkennen, da die CoP/C-Schicht nur einen Bruchteil der Dicke der NiFe-LDH-Schicht hat.

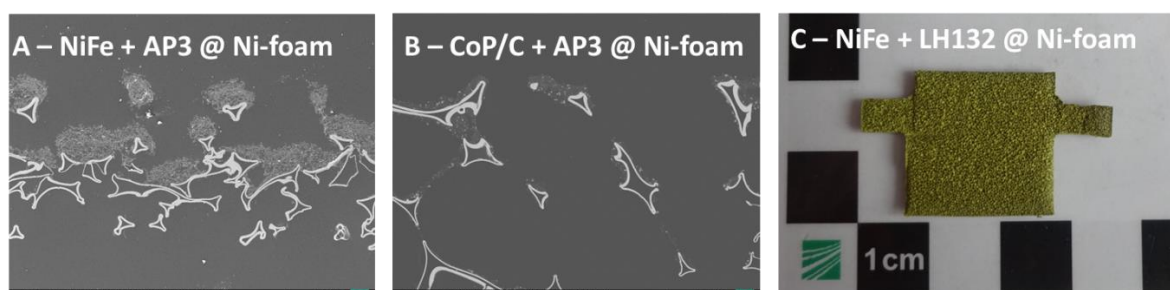


Abb. 7: a) NiFe-LDH mit AP3 Ionomer auf Ni-Schaum, b) CoP/C mit AP3 Ionomer auf Ni-Schaum, c) NiFe-LDH mit LH132 Ionomer vom HI-ERN auf Ni-Schaum

Mit dem Ionomer und Membranen vom HI-ERN basierend auf einem Blend von POB und EM-q-co-AM konnten dann weitere Proben hergestellt werden. Diese sind in Abb. 8 zu sehen. Hier

sind die unterschiedlichen Strukturen von CoP/C und NiFe-LDH gut zu erkennen. Zusätzlich wurden erste MEAs über die CCM-Route hergestellt (Catalyst Coated Membrane). Die Beschichtung der Membranen ist in dünneren Lagen als die der Substrate geschehen, um ein Aufquellen der Membranen und ein Aufschwimmen der Katalysatorschicht zu vermeiden.

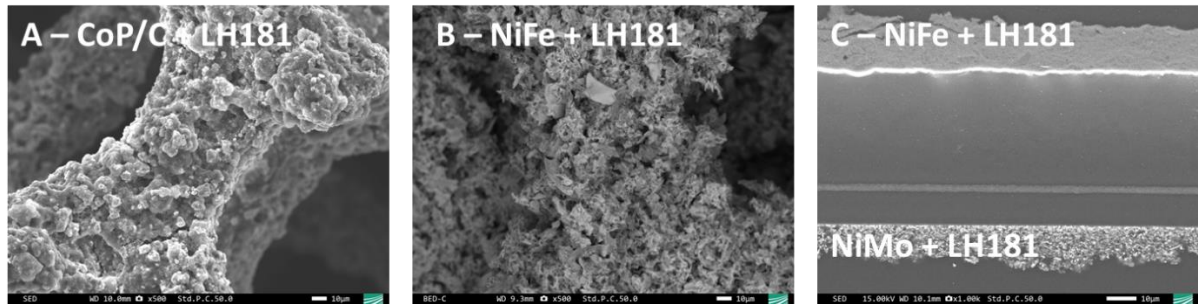


Abb. 8: REM-Aufnahmen von mit Katalysator und Ionomer beschichteten Proben: a) CoP/C auf Ni-Schaum, b) NiFe-LDH auf Ni-Schaum, c) LH182-Membran mit NiFe-LDH und NiMo-MoO₂

AP2.5 Elektrochemische Untersuchungen (Elektrodengröße bis 4 cm²)

Die verschiedenen Substratmaterialien wurden in einem 3-Elektrodenaufbau basierend auf einer 2 Kompartiment-Zelle mit Platindraht als Gegenelektrode und einer reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE) als Referenzelektrode auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Ziel war vorrangig die Eignung der Substratmaterialien für den Einsatz als Anode für die alkalische Meerwasserelektrode festzustellen. Der Hauptbestandteil der in Meerwasser enthaltenen Ionen sind Na⁺ und Cl⁻. Die Konzentration schwankt je nach Gewässer und wird in vielen Veröffentlichungen durch eine 0,5 M NaCl Lösung approximiert. [1,2] Hier wurden Elektrolytlösungen mit KOH-Konzentrationen von 0,1 bis 1 M KOH und 0,5 M NaCl verwendet, um die Umgebung der alkalischen Meerwasserelektrolyse zu simulieren. Ein Korrosionsangriff der Anode durch die Chlorid-Ionen stellt den entscheidenden Degradationspfad in der Meerwasserelektrolyse da. [3] Der Korrosionsangriff wird durch die positive Polarisation der Anode stark bevorzugt und dadurch sehr viel härter als die Chloridkorrosion ohne externes Potential, die im maritimen Umfeld stattfindet.

Für die anodischen Untersuchungen wurde ein Potential von 1,5 V vs. RHE gewählt und für die Kathoden -0,3 V vs. RHE. Kathodische Tests von 316L- und Ni-Schaum in 0,5 M NaCl ohne KOH zu Beginn des Projekts für 18 h haben keine Korrosion gezeigt. Es ergaben sich nur minimale Verfärbungen und Massenänderungen der Proben, die auch in den Messungen der Proben als Anoden in reiner 1 M KOH aufgetreten sind. Die Stabilität der Ausgangsmaterialien als Kathoden war damit bestätigt. Anodisch hat keines der Materialien außer das als Referenz verwendete Ti, einem Chloridangriff bei KOH-Konzentrationen $\leq 0,1$ M standgehalten. In Abb. 9 sind Bilder von Ni, Monel und 316L vor und nach einer anodischen Messung dargestellt. Es kam hier nach wenigen Stunden zu starker Korrosion mit Entstehung von großen Mengen an Korrosionsprodukten, bis hin zum Verlust der elektrischen Kontaktierung der Proben. Analysen des Elektrolyts mit ICP-OES haben nur geringe Mengen gelöster Metalle aus den Schäumen (außer Cr bei 316L gezeigt). Dies gilt auch für alle folgenden Messungen. EDX-Analysen haben ergeben, dass die Korrosionsprodukte oxidische Verbindungen der Schaumbestandteile sind. Das deutet daraufhin, dass der von Kuang et al. [1] beschriebene Mechanismus stattfindet, indem Cl⁻-Ionen mit Metallionen Komplexe bilden, die sehr schnell zu Metallhydroxiden reagieren und aufgrund ihrer niedrigen Löslichkeit ausfallen.

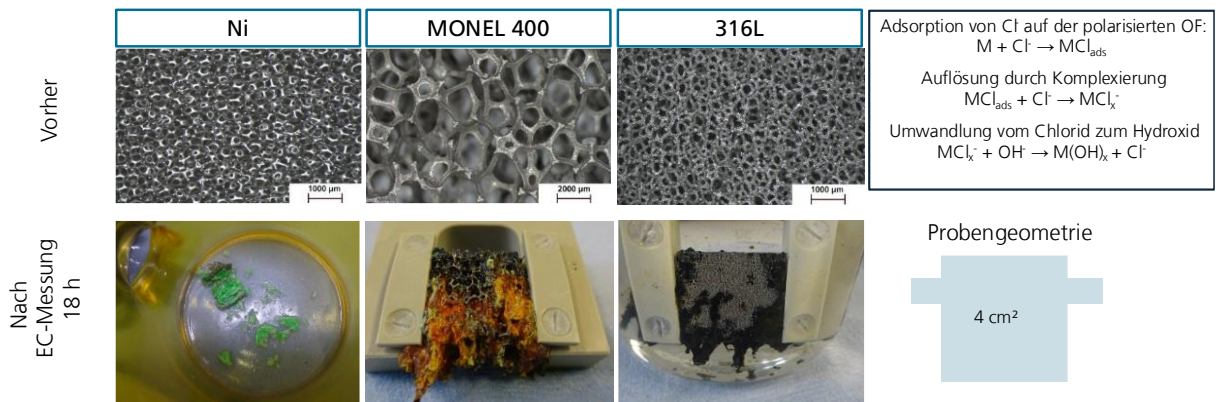


Abb. 9: Bilder von Ni-, Monel- und 316L-Schäumen vor und nach der Messung in 0,1 M KOH + 0,5 M NaCl bei 1,5 V, 60°C für 18 h mit der Probengeometrie (rechts unten) und dem Reaktionsweg für Chlorid-„katalysierte“ Korrosion von Metallen nach Kuang et al.

Die ersten vier Substrate (Ni-, 316L-, Monel- und Inconel-Schäume) wurden zu Beginn als Referenz in 1 M KOH untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung bei 1 M KOH sind mit den Ergebnissen der im folgenden Projektverlauf hergestellten Elektroden in Abb. 10 a) dargestellt. Hierbei hat Inconel die höchste Aktivität mit einer Stromdichte von 200 mA/cm² gezeigt. Jedoch kam es bereits in 1 M KOH zu einem Korrosionsangriff. Im Gefäß hat sich ein schwarzes Pulver abgesetzt, die Lösung hat sich verfärbt und die Schäume haben sich verfärbt. ICP-OES Analysen des Elektrolyts haben signifikante Mengen an Cr und Mo gefunden. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Mo-, Si-, Nb-reiche Phase angegriffen wurde, da bekannt ist dass Mo-reiche metallische MoNi-Verbindungen bei positiven Potentialen vs. RHE nicht stabil sind [4]. Inconel wurde im Verlauf nicht weiter betrachtet. Die Untersuchung von Ni, 316L und Monel mit NaCl und sinkenden KOH Konzentrationen, erst 1 M KOH (Abb. 10 b) dann 0,5 M KOH (Abb. 10 c) und 0,25 M KOH (Abb. 10 d), hat gezeigt, dass die Stabilität und Aktivität der Materialien mit der KOH-Konzentration fällt. Auf Monel ist es bei 1 M KOH + 0,5 M NaCl zur Bildung von schwarzen Korrosionsprodukten gekommen, und bei 0,5 M KOH + 0,5 M NaCl kam es zur Bildung größerer Mengen an Korrosionsprodukten und der Schaum hat seine mechanische Stabilität verloren, während es bei Ni und 316L nur zu Verfärbungen gekommen ist. In Messungen mit 316L wurde gelöstes Cr im Elektrolyt nachgewiesen, auslösen von Cr aus Edelstählen wurde bereits früher beobachtet und ist nicht auf die Meerwasserelektrolyse beschränkt. Bei Ni und 316L kam es in 0,25 M KOH + 0,5 M NaCl zu erheblicher Korrosion mit Bildung von Korrosionsprodukten ähnlich wie in 0,1 M KOH + 0,5 M NaCl. Aus diesen Messungen wurde geschlossen, dass Ni und 316L sich für Messungen in 1 M und 0,5 M KOH eignen könnten.

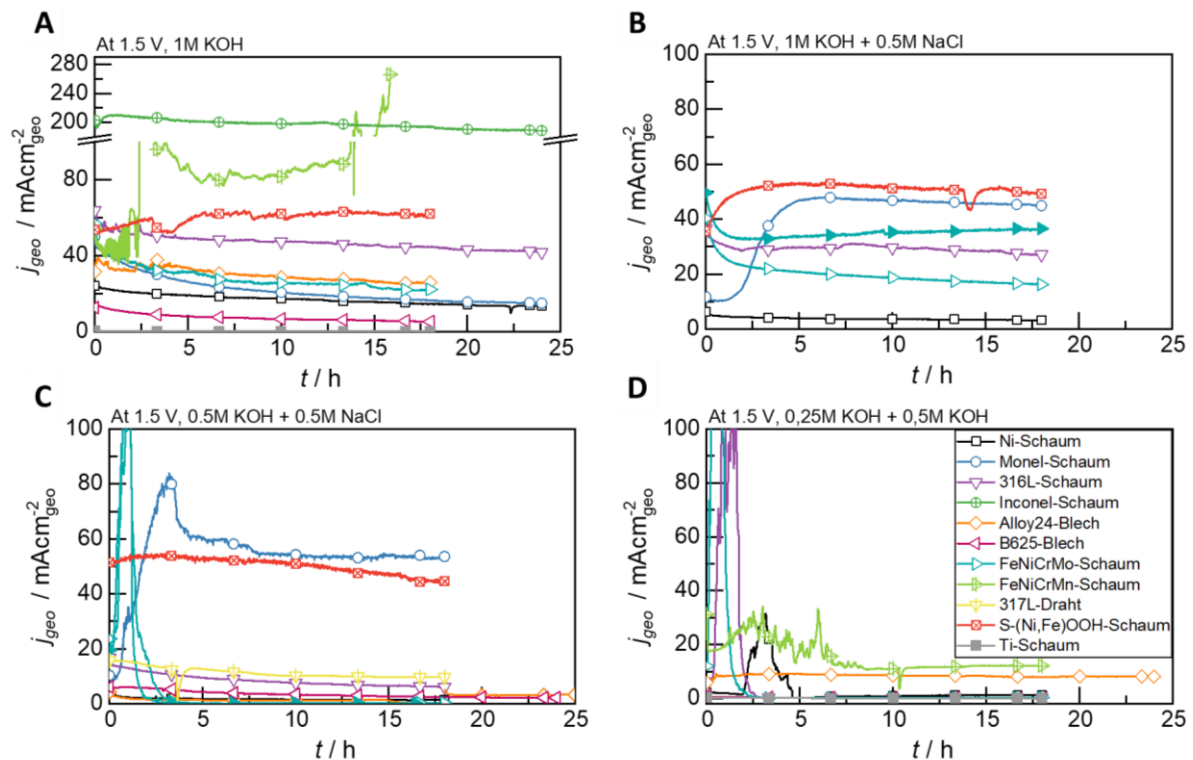


Abb. 10: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der verschiedenen Substratmaterialien bei 1,5 V vs. RHE und 60 °C in a) 1 M KOH, b) 1 M KOH + 0,5 M NaCl, c) 0,5 M KOH + 0,5 M NaCl und d) 0,25 M KOH + 0,5 M NaCl

Die weiteren Materialien wurden nach dem gleichen Verfahren untersucht (Abb. 10). Messung mit den Stählen B625 und Alloy24 haben in 0,25 M KOH und 0,5 M NaCl bessere Stabilität gezeigt als Ni und 316L, obwohl es auch hier zu Korrosion gekommen ist. Ein eindeutiger Vergleich war schwer möglich, da Alloy24 und B625 als Lochplatten (Abb. 3) und nicht als Schäume untersucht wurden. Gleiches gilt für 317L, das als Draht vorlag, aus dem eine Probe gewickelt wurde. Die Lochplatten und der Draht haben im Vergleich zu den Schäumen eine um einen Faktor 5 bis 10 kleinere Oberfläche (basierend auf dem Vergleich der Oberflächenkapazitäten von 316L bestimmt mit Cyclovoltammetrie). Somit ist der Vergleich der geometrischen Stromdichten nicht eindeutig.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die bereits in AP2.2 erwähnten FeNiCrMo- und FeNiCrMn-Schäume von Alantum entwickelt, die vor allem erhöhte Ni- und Mo-Anteile im Vergleich zu 316L besitzen. Messung mit den Schäumen haben ergeben, dass sie keine höhere Aktivität für die OER haben als 316L. Für die Performance des Elektrolyseurs ist dies jedoch nicht relevant, da diese maßgeblich von der Aktivität der Katalysatorschicht abhängt.

Untersuchungen des FeNiCrMo-Schaums haben gezeigt, dass dieser keine erhöhte Stabilität in Gegenwart von NaCl im Vergleich zu 316L und Ni zeigt. Es kam bereits in 0,5 M KOH + 0,5 M NaCl zu deutlicher „run-away“-Korrosion. Dies ist in Abb. 10 c) am rasanten Anstieg der Stromdichte auf über 100 mA/cm² für kurze Zeit zu erkennen. Der FeNiCrMn-Schaum hat vielversprechende Ergebnisse gezeigt und auch eine Messung in 0,25 M KOH + 0,5 M NaCl überstanden (Abb. 10 d)).

Beim Projektpartner TU Berlin wurden im Rahmen des Projektes NiS_x Beschichtungen für reine Ni-Schäume entwickelt. Diese konnten am IFAM nicht reproduziert werden, da nicht die notwendigen Apparaturen vorhanden waren. Es wurde jedoch nach Yu et al. [5] eine Schwefel

dotierte Ni,Fe-OOH Oberflächenmodifikation untersucht. Hier wurde mit Ni aus dem Substrat und einer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung in Anwesenheit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eine neue Oberflächenschicht gebildet, die das Substrat vor Korrosion schützen und die Aktivität erhöhen soll. Die Beschichtungen waren auf reinem Ni-Schaum erfolgreich, was durch eine tiefschwarze Färbung und eine leichten Korrosionsangriff der Schaumoberfläche im Querschliff erkennbar war. Elektrochemische Untersuchungen der modifizierten Schäume haben gezeigt, dass die Aktivität signifikant erhöht wurde und relativ unabhängig von der KOH-Konzentration war. Zudem gab es bei Messungen mit 0,5 M KOH und 0,5 M NaCl keine Korrosionserscheinungen, was die Beschichtung für weitere Untersuchungen empfiehlt.

Einfluss von Sulfat – Ionen im Elektrolyten auf die Korrosion

Es wurden weitere Test der Substratmaterialien Ni- und 316L-Schaum durchgeführt. In der Veröffentlichung von Ma et al. [6] wurde mit Hinzugabe von Na_2SO_4 die Lebenszeit von Elektroden in alkalischem Meerwasser verlängert. Dahinter steht der Ansatz, dass die Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}) zu einem Schutz der Anode führen, da auch sie sich an der Oberfläche anlagern und den direkten Kontakt mit Chlorid-Ionen hemmen. Daraufhin wurden Tests in 0,1 M KOH + 0,5 M NaCl Elektrolyten mit 0,25 M Na_2SO_4 als Zusatz durchgeführt. Dabei wurde das identische Protokoll wie bei den vorherigen Messungen verwendet. Die Lebenszeit der Elektroden konnte – wie Abb. 11 zeigt – verlängert werden. In Elektrolyten ohne Na_2SO_4 sind die gemessenen Stromdichten für Ni-Proben nach etwa 1,5 h und von 316L nach etwa 3 h auf null gefallen, was die Folge des vollständigen Versagens der Probe oder der Korrosion der elektrischen Kontakte war. Mit Na_2SO_4 konnte die Lebenszeit der Elektroden signifikant verlängert werden, jedoch nicht entscheidend um einen Betrieb in 0,1 M KOH + 0,5 M NaCl in Erwägung zu ziehen. Im Meerwasser sind kleine Mengen an Sulfat enthalten, je nach Gewässer bis etwa 30 mM [3], die die Elektroden im Vergleich zu einer Lösung mit durch 0,5 NaCl simuliertem Meerwasser zumindest minimal schützen sollten.

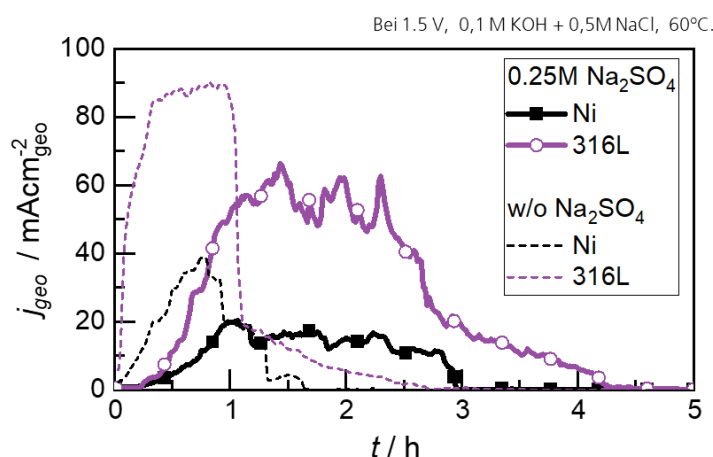


Abb. 11: Geometrische Stromdichte bei 1,5 V in 0,1 M KOH + 0,5 M NaCl bei 60 °C von Ni- und 316L-Schaum mit und ohne Zugabe von Na_2SO_4 .

AZO-Beschichtung auf B625

Um eine Korrosionsschutzschicht für die Elektrolyse mit reinem Meerwasser zu testen, wurden Proben aus B625 mit leitfähigem Aluminium dotierten Zinkoxid (AZO) beschichtet. Dazu wurde

eine Suspension aus AZO via Spin-Coating einseitig auf B625 aufgetragen und bei 600 °C für eine Stunde gegläht.

Die mit AZO beschichteten B625 Proben wurden in einem Elektrolyten aus 0.5 M NaCl getestet. Hier kam es jedoch nach wenigen Minuten bei 1.5 V bereits zu Korrosionserscheinungen. Die Schicht aus AZO fiel ab und die Probe verfärbte sich (s. Abb. 12). Eine ICP-Analyse des Elektrolyts nach der Messung hat ergeben, dass die AZO-Schicht nicht in Lösung gegangen ist. Eine REM-Aufnahme der Probe (Abb. 12 b) zeigt, dass die AZO-Schicht die Oberfläche nicht homogen abdeckt. Daher ist zu vermuten, dass es zu einem Korrosionsangriff des Substrats unter der Schicht kam. Um dieses Problem zu lösen, besteht die Möglichkeit alternative Beschichtungsrouten zu wählen mit dem Ziel, eine homogen deckende Schicht zu erhalten. Dies wurde im Projekt jedoch nicht weiterverfolgt, mit hochporösen Substraten im Vergleich zu Blechen die Herausforderung eine deckende Schicht zu produzieren nur wächst. Für weitere Forschungsarbeiten kann die AZO-Beschichtung einen erfolgreichen Ansatz bilden, falls die Leitfähigkeit der Schicht und die Beschichtungsqualität ausreichend sind. .

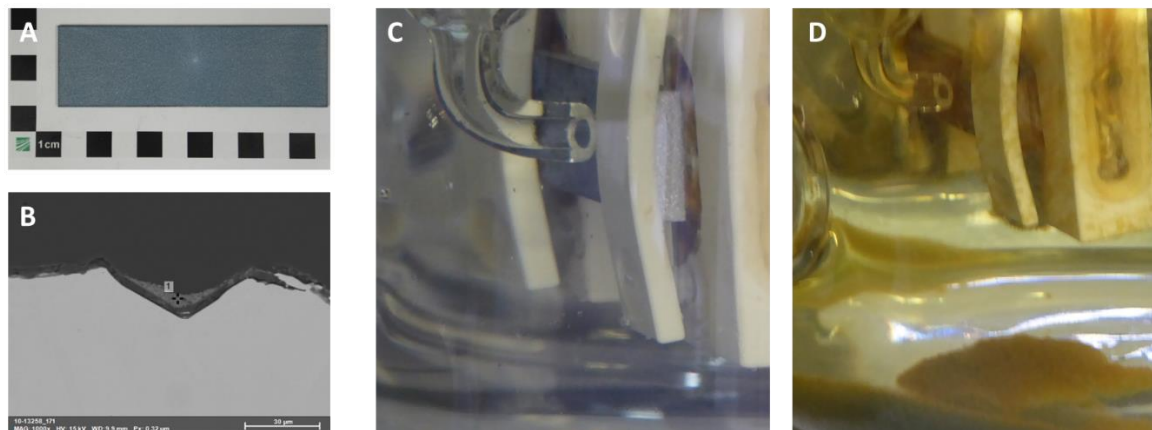


Abb. 12: a) Foto von B625-Probe mit AZO beschichtet, b) REM-Aufnahme eines Querschnitts der Probe, AZO-Probe c) vor der Messung und d) mit Korrosionserscheinung nach wenigen Minuten bei 1.5 V in 0,5 M NaCl

AP3 Entwicklung angepasster Analytik und Betriebsmodi für die Meerwasserelektrolyse

AP3.2 MEA-Präparation und Test im Labormaßstab

Als Vorbereitung für die Tests mit Chlorid-Ionen im Elektrolyten oder künstlichem alkalischen Meerwasser wurden die vorhandenen Materialien bei Bedingungen (1 M KOH, 60°C), die typisch für die AEM-Elektrolyse sind, getestet. In

Tabelle 1 ist das Messprotokoll für die im Folgenden dargestellten Messungen zusammenfassend aufgezeigt.

Tabelle 2: Messprotokoll für die Zellmessung mit 1M KOH als Elektrolyt

Einzelzelle Messprotokoll	
Konditionierung	1h bei 100, 250, 500 mA/cm ²
Impedanz-Messung BoT	EIS bei 1.2 V
	EIS am OCP
Polarisations-Kurve BoT	<i>j</i> : 1...500...1 mA/cm ² 28 Punkte mit je 30 s halt
Stabilitätsmessung	18 h bei 500 mA/cm ²

Polarisations-Kurve EoT	S.O.
Impedanz-Messung EoT	S.O.

Die am IFAM synthetisierten Katalysatoren NiMo-MoO₂ und CuCoO_x wurden mit den von der TUB entwickelten CoP/C- und NiFe-LDH-Katalysatoren verglichen. Als Referenzmaterialien dienten, wie zuvor beschrieben, Membranen und Ionomere der Firma Ionomr. Für den Vergleich mit den ersten vom HI-ERN entwickelten Blendmembranen und zugehörigen Ionomeren sowie für den Katalysatorvergleich kamen Membranen und Ionomer der kanadischen Firma Ionomr- (Membran AF2 mit 50µm Dicke, Ionomer AP3) zum Einsatz. Alle im Projekt verwendeten Membranen wurden vor der Verwendung 24 Stunden in 1 M KOH bei Raumtemperatur aktiviert. Abb. 13 zeigt den Vergleich der Anodenkatalysatoren. In allen Fällen wurden 3 mg/cm² Katalysator mit 10 (wt.-%) AP2-Ionomer auf Ni-Vlies beschichtet. Als Kathode kam NiMo-MoO₂ (3 mg/cm², 10 % AP2-Ionomer) auf Carbon-Paper zum Einsatz. Bei 500 mA/cm² erreichte die Zelle mit NiFe-LDH eine Zellspannung von 1,98 V und lag damit etwa 100 mV unter dem Wert von der Zelle mit CuCoO_x. Die finalen Polarisationskurven sind in Abbildung 11 b) dargestellt. Über den gesamten Stromdichtebereich zeigte sich bei Verwendung von NiFe-LDH eine niedrigere Zellspannung.

Für beide Katalysatoren sank die Zellspannung von der initialen zur finalen Polarisationskurve, was den Ergebnissen nach 18 Stunden Betrieb bei 500 mA/cm² entspricht. Aufgrund der besseren Performance wurde NiFe-LDH für die weiteren Messungen als Anodenkatalysator ausgewählt.

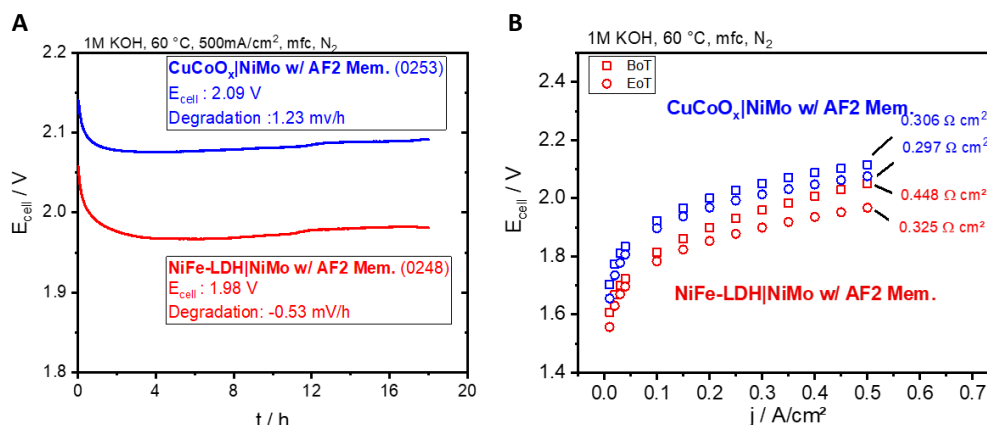


Abb. 13: Vergleich der Zellmessungen von NiMo-MoO₂ |AF2| NiFe-LDH und |NiMo-MoO₂|AF2| CuCoO_x. a) Zellspannung bei einer Stromdichte von 500 mA/cm² für 18h (mit Angabe des Durchschnitts der Zellspannung der letzten 10 min und Degradation über die letzten 2h), b) Polarisationskurven bis 500 mA/cm² mit Polarisationswiderstand der letzten 4 Messpunkte

Eine Zellmessung mit einer Katalysatoren und Membran, aus dem Projekt basiert, wurde mit der ersten Blendmembran (hier LH182) des HI-ERN durchgeführt. Der Vergleich der am HI-ERN hergestellten LH182 Membran und kommerziell erhältlichen Ionomr AF2 Membran wurde mit und ohne Katalysator durchgeführt. Ohne Katalysatoren in der Zelle hat die LH182 Membran zu deutlich niedrigeren Zellspannungen geführt. Interessanterweise sind bei Verwendung von Elektroden, die mit NiFe-LDH als Anoden- und CoP_x/C als Kathodenkatalysator beschichtet

waren, sehr ähnliche Zellspannungen gemessen worden. Beide Elektroden hatten eine Beladung von 3,5 mg/cm² Katalysator und Ionomer bei beiden Messungen. Abb. 14 b) zeigt finale Polarizationskurven der Messungen mit Katalysator. Es ist zu erkennen, dass die Messung mit AF2 Membran bei hohen Stromdichten zu einer geringfügig niedrigeren Zellspannung von 1,94 V bei 500 mA/cm² führt (im Vergleich zu 1,96 V bei der Messung mit LH182). Die Differenz von 20 mV liegt jedoch im Bereich der Varianz, die der Probenvorbereitung und dem Zellzusammenbau im Labor inhärent ist.

Beim Vergleich der Ergebnisse in Abb. 13 und in Abb. 14 ist zu erkennen, dass die Verwendung von CoP_x/C anstatt NiMo-MoO₂ als Kathodenkatalysator noch zu einer Verringerung der Zellspannung um 50 mV bei 500 mA/cm² führt. Es wurden also Zellspannungen unter 2 V bei 500 mA/cm² mit Degradationsraten im Bereich von 1 mV/h erreicht. Das Ergebnis (bei diesem kurzen Test) liefert jedoch nur bedingt eine Aussage über das Langzeitverhalten der Zelle.

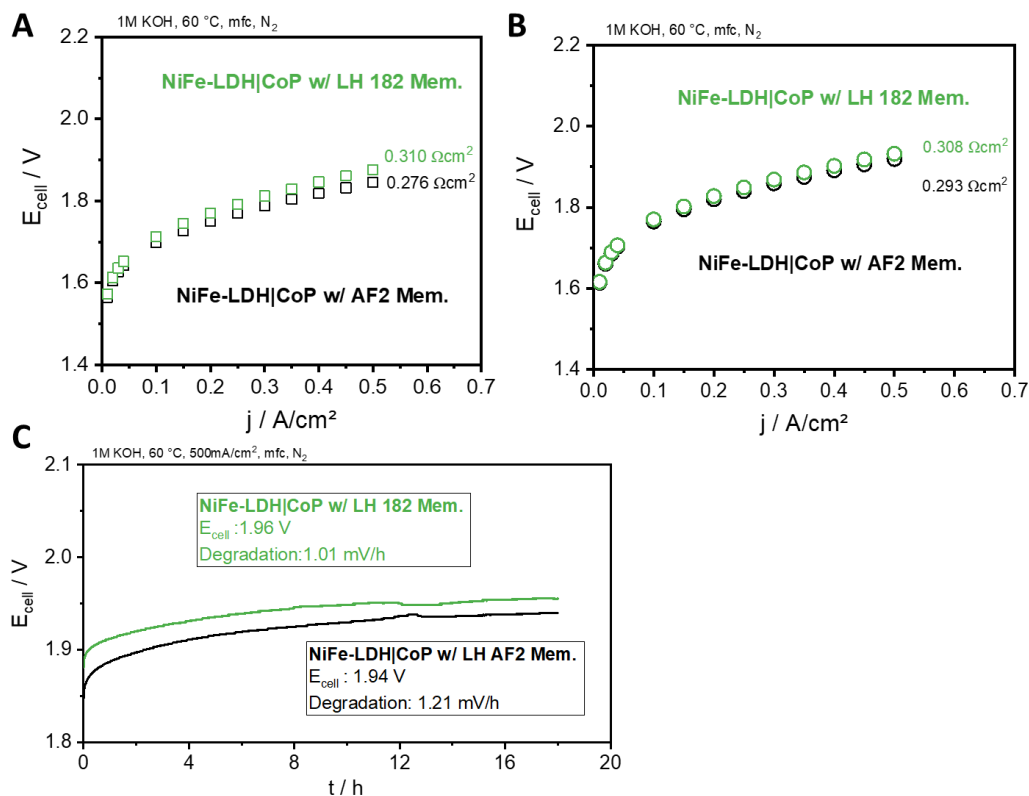


Abb. 14: Resultate der Zellmessungen zu Vergleich von AF2 und LH182 Polarizationskurven a) vor und b) nach dem c) galvanostatischen Schritt

Die ersten Zelltests mit chloridhaltigem Elektrolyten wurden mit den unbeschichteten Substraten als Anode und einem Ni-Vlies als Kathode durchgeführt. Als Elektrolyt wurde 1 M KOH + 0,5 M NaCl Lösung genutzt. Die Messungen waren alle potentiostatisch gesteuert, um einen Anstieg der Zellspannung, und ggf. die Bildung oxidierter Chlorspezies, zu vermeiden. In Abb. 15 sind die Messungen der untersuchten Substrate bei 1,8 V Zellspannung gezeigt. Die Messungen mit Ni-Anoden zeigen steigende Stromdichten und Zellwiderstände während sie für die 316L und FeNi-Substrate fallen. Das kann ein Anzeichen für eine Aktivierung der Ni-Elektroden oder steigende Korrosionsströme sein. Alle als Anoden verwendeten Substrate haben bereits nach wenigen Stunden bei 1,8 V Korrosionserscheinungen gezeigt (z.B. Abb. 15 c) und d)). Mittels ICP-OES Analysen wurde nach den Messungen mit Ni-Schaum-Anoden gelöstes Ni im Elektrolyten

nachgewiesen. Nach den Messungen mit Stahl-Schäumen wurde vor allem Cr aber auch Fe und Ni im Elektrolyt nachgewiesen. Insgesamt bedeutet dies, dass der Korrosionsangriff bei 1,8 V Zellspannung stärker ist als bei 1,5 V vs. RHE in der 3-Elektrodenanordnung.

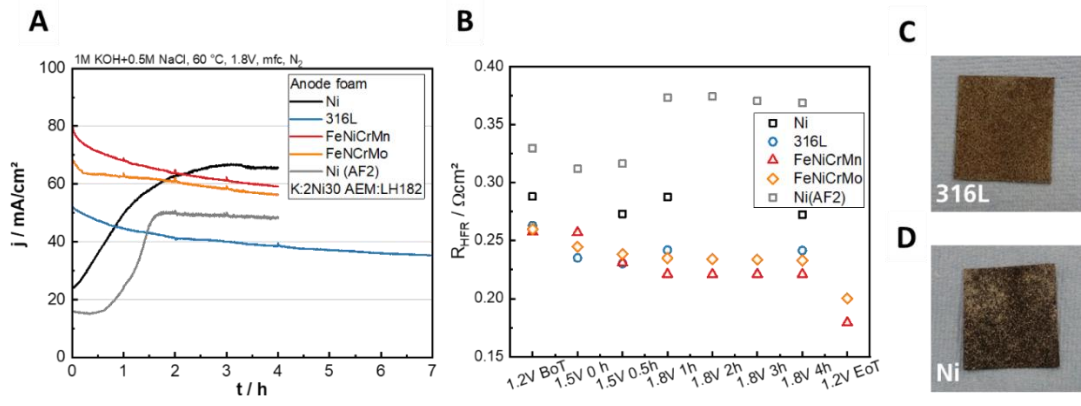


Abb. 15: Ergebnisse der Zellmessungen mit unbeschichteten Substraten in 1 M KOH + 0,5 M NaCl. a) potentiostatischer Schritt bei 1,8 V, b) Zellwiderstände und Bilder der Anoden nach der Messung c) 316L, d) Ni

Es wurden weiterhin Messungen mit CuCoO_x-Anoden, unterschiedlichen Kathoden und Membranen des HI-ERN durchgeführt. Die Ergebnisse der Zellmessungen sind in Abb. 16 gezeigt mit Bildern einer beschichteten und unbeschichteten FeNiCrMo-Anode. Die Verwendung von CuCoO_x hat initial zu erhöhten Zellspannungen geführt, jedoch kam es sehr schnell zu einer starken Veränderung des Katalysators, der sich im Laufe der Messung gelb-orange verfärbte. Mittels ICP-OES Analyse wurde im Elektrolyten nach den Messungen Cr, Ni und Fe in variierenden Mengen aber kein Co oder Cu gefunden wurde. Dies deutet darauf hin, dass sich bei der Korrosion des CuCoO_x unlösliche Korrosionsprodukte gebildet haben. Insgesamt als Anodenkatalysator ist CuCoO_x in der Anwesenheit von Chlorid nicht stabil.

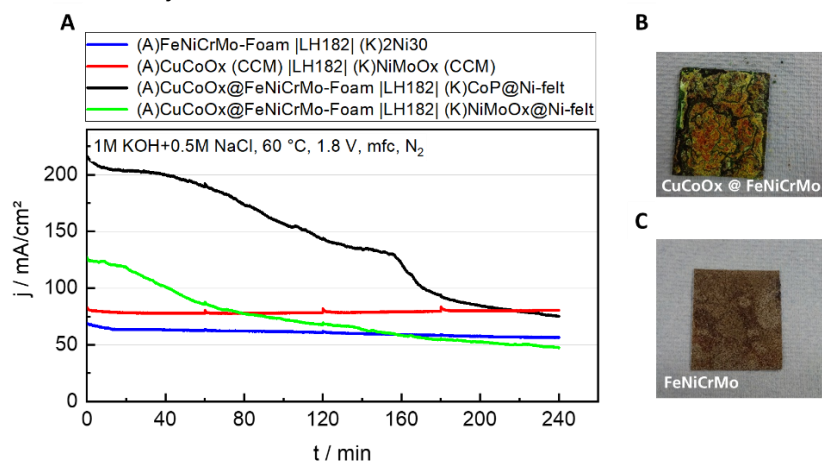


Abb. 16: a) Ergebnisse der Zellmessungen bei 1,8 Zellspannung mit CuCoO_x als Anodenkatalysator und 1 M KOH + 0,5 M NaCl als Elektrolyt, b) Bild einer CuCoO_x@FeNiCrMo Anode und c) einer unbeschichteten FeNiCrMo-Anode nach dem Test für 4 h

Mit Blick auf die signifikanten Korrosionserscheinungen bei den gezeigten Zellmessungen, wurden weitere Strategien verfolgt, um eine erfolgreiche Kombination aus

Elektrolytzusammensetzung, Substratmaterial und Katalysatoren für die Zelltests zu finden. Außerdem war unklar, ob es an der TU Berlin möglich war Substrate mit Ni in der Größe für den Test in der 100cm² Zelle zu fertigen. Es wurde daher nach weiteren Strategien gesucht. Ein erster Ansatz war die Beschichtung der von Ni-Schäumen mit S-(Ni,Fe)-OOH nach Yu et al. wie bereits in AP2.5 beschrieben. [5] Substrate aus FeNi-Legierungen lassen sich nicht mit der beschriebenen Methode beschichten, da sie eine höhere Stabilität gegen Ni-Auflösung bei pH Werten kleiner 7 haben und dieser Prozess ist entscheidend für eine Beschichtung. Es wurde CoP/C mit AP3 Ionomer auf Ni-Vlies als Kathode verwendet. Zusätzlich wurde eine der Anoden mit NiFe-LDH und AP3-Ionomer beschichtet, was jedoch nicht zu einer deutlichen Steigerung der Stromdichte bei 1,8 V Zellspannung geführt hat (s. Abb. 17 a). Beide Anoden sind bereits nach weniger als 10 h bei 1,8 V durch Korrosion angegriffen worden, was am Anstieg der Stromdichte vor dem Fall dieser zu Werten nahe null zu erkennen ist. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die S-(Ni,Fe)-OOH-Schicht meist nicht vollständig deckend ist und Bereiche des Schaums einem Korrosionsangriff ausgesetzt werden. Ein entscheidender Punkt für eine deckende homogene Beschichtung der Schäume, scheint die Benetzung mit Thioacetamid und Fe(NO₃)₃-Lösung zu sein. Eine verlässliche Verbesserung der Benetzbarkeit der Ni-Schäume war jedoch auch nicht durch Vorbehandlungen mit Säuren, Basen oder organischen Lösungsmitteln oder einer Kombination zu gewährleisten.

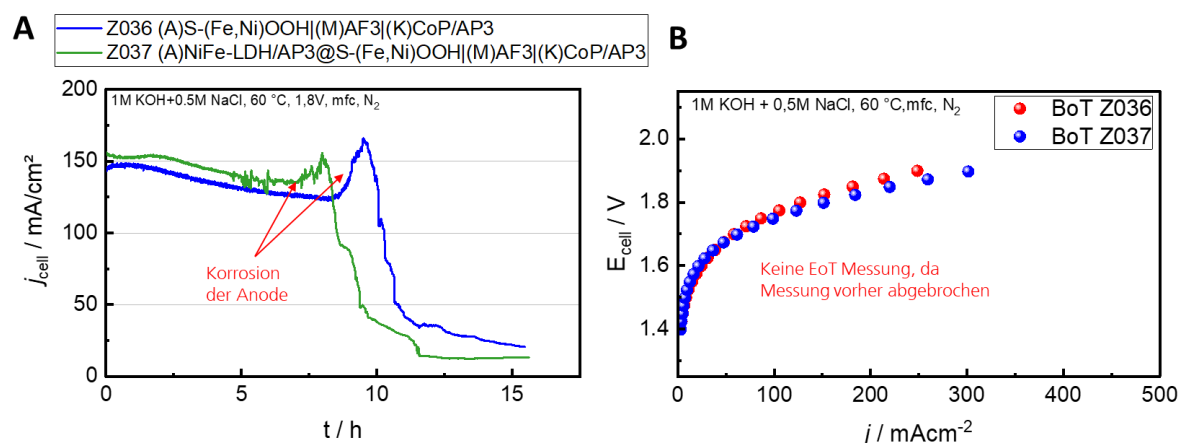


Abb. 17: a) Stromdichte bei 1,8 V von Zellmessungen mit Anoden die S-(Ni,Fe)-OOH haben und den dazugehörigen b) Polarizationskurven (nur BoT (Beginning of Test) keine EoT (End of Test) Kurven)

Des Weiteren wurden getrennte Anolyt- und Katholyt-Kreisläufe untersucht. Als Anolyt ist 1 M KOH und als Katholyt 0,5 M NaCl verwendet worden. Zellmessungen mit getrennten Kreisläufen mussten jedoch bereits nach weniger als 1 h bei 1,8 V abgebrochen werden, da sich Korrosionsprodukte der verwendeten NiFe-LDH@Ni-Schaum Anoden im Anodenkreislauf bildeten. Die beiden getesteten Membranen, AF2 von Ionomer und ML176_1 vom HI-ERN, sind demnach intrinsisch nicht selektiv genug für Hydroxidionen in Anwesenheit von Chlorid-Ionen mit den o.g. Konzentrationsverhältnissen. Anolyt und Katholyt sind nach den Messungen titriert worden und die KOH-Konz. des Anolyts war bereits nach 6 h im System (nicht Elektrolysedauer) um 0,16 M KOH gefallen. Eine Verschiebung der Chlorid-konzentration von Kathode zur Anode in selbem Ausmaß wird erwartet.

Zum Erfolg hat die Verwendung von höheren KOH-Konzentrationen im Elektrolyten geführt. Die Ergebnisse der entsprechenden Messungen sind in AP4.2 gezeigt. Auf Absprache im Konsortium wurde für die weiteren Messungen das Meerwasserkonzentrat AbsoluteOcean (Abk. AbsOce)

von ATI Aquaristik verwendet. Es beinhaltet die Haupt- und Spurenelemente natürlichen Meerwassers und ermöglicht so vergleichbare Tests in verschiedenen Laboren mit gleichartigem Elektrolyten nahe des natürlichem Meerwassers. Als Salinität wurde 35 PSU gewählt was der Konzentration in Nordsee und Atlantik entspricht. Bei der Alkalisierung des Meerwassers fallen Mg- und Ca-Hydroxide aus, daher wurden die Lösungen vor Verwendung für mehrere Tage ruhen gelassen, sodass sich die Schwebstoffe absetzen und ein klarer Elektrolyt verwendet werden konnte.

AP4 Reale Elektrolysezelltestung

AP4.1 Aufbau eines Teststandes mit entsprechendem Sicherheitskonzept und Sensorik

Für Tests mit einer 100 cm²-Zelle sollte am IFAM ein Elektrolyseteststand beschafft werden, der folgende zentrale Anforderungen erfüllt:

- Betrieb einer 100 cm²-Einzelzelle bei ≥ 1 A/cm²
- Betrieb mit alkalischem und meerwasserhaltigem Elektrolyten
- Sicherer Betrieb mit chloridhaltigem Elektrolyten (Chlorsensor)
- Elektrolyttemperaturen bis 80°C
- Getrennter oder gemischter Anolyt- und Katholytkreislauf
- Messung des erzeugten H₂-Volumens
- Steuerung von Anolyt- und Katholytfluss
- Sicherheitskonzept für den Dauerbetrieb
- Automatische Nachspeisung (z. B. DI-Wasser aus Vorlage)
- Einfache Montage/Demontage und vollständiges Entleeren der Tanks

Nach Gesprächen mit einem Anlagenbauer 2021, der kein Angebot abgab, wurde ab 2022 ein neuer Anbieter gesucht. 2023 erhielt die Batarow Hydrogen GmbH den Zuschlag. Die Lieferung war für Anfang 2024 geplant. Um die Inbetriebnahme und Langzeittests zu ermöglichen, wurde das Projekt zunächst um 6 Monate kostenneutral verlängert. Verzögerungen bei der Bauteillieferung, der Montage und der Software-Entwicklung führten zu weiteren zeitlichen Verschiebungen, sodass Mitte 2024 eine zweite Verlängerung notwendig wurde. Der Teststand traf somit erst im August 2024 ein, jedoch nicht betriebsbereit und mit zahlreichen Mängeln, deren Behebung zusätzlichen Aufwand erforderte.

Hauptmängel waren:

- nicht KOH-stabile Dichtungen
- unzureichende Beheizung des Elektrolyts
- exzessiver Flüssigkeitsdrift zwischen Anode und Kathode
- fehlende Filter im Elektrolytkreislauf und
- eine unzureichende Steuerung für den wissenschaftlichen Betrieb.

Diese Probleme verzögerten den Vollbetrieb, sodass bis zum Projektende nur eingeschränkte Tests möglich waren. Eine Messung mit Projektmaterialien wurde dennoch durchgeführt (Details in den folgenden Abschnitten).

Abb. 18 zeigt den Teststand und das Fließbild der Elektrolyt- und Gasführung. Das System steht in einer abgesaugten Einhausung und besteht aus 316L, PP, PFA und PTFE. Anolyt- und Katholytkreislauf sind vollständig getrennt, werden separat gepumpt und beheizt. Für einen gemischten Betrieb können Ventile geöffnet werden. Zwischen den Tanks befinden sich Vorlagetanks zur automatischen Nachspeisung. Die gesamte Einheit steht auf einer Auffangwanne, die im Fall eines Lecks den Elektrolyten aufnimmt und Havarien verhindert.

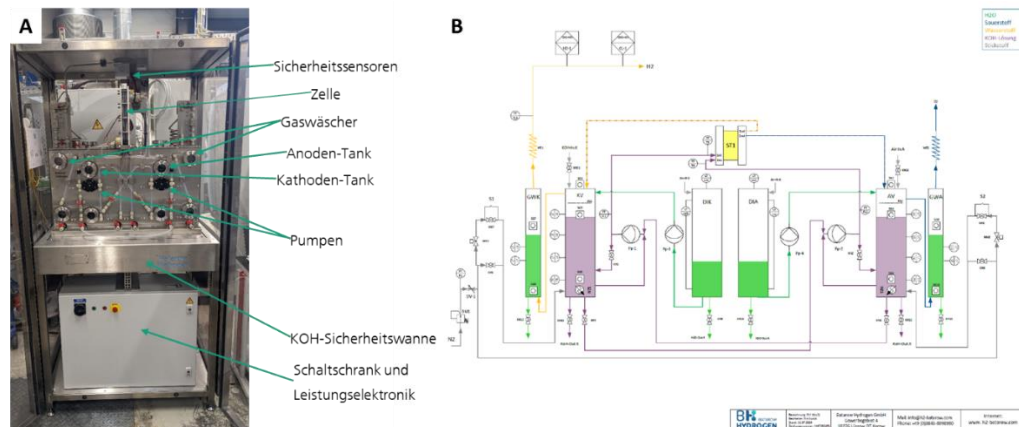


Abb. 18: a) Foto des Teststandes mit eingebauter Zelle, b) Fließbild der Elektrolyt- und Gasführung

Die Zelle kann mit maximal 166 A bei 12 V betrieben werden, was bei einer aktiven Fläche von 100 cm² einer Stromdichte von 1,66 A/cm² entspricht. Das Elektrolyt-Gas-Gemisch wird zurück in die Tanks geleitet, wo eine ausreichende Verweilzeit des Gemischs für die Gasseparation erfolgt. Über Gaswäscher entweichen Wasserstoff und Sauerstoff; dabei werden KOH-Reste abgeschieden und das Gas gekühlt. Der Wasserstoffstrom wird über einen Mass Flow Controller erfasst, um die Faraday-Effizienz zu bestimmen. Zusätzlich sorgt eine Pumpe für den automatischen Ausgleich des Füllstands zwischen Anolyt- und Katholyttank.

AP4.2 MEA-Präparation und Zelltest im Technikumsmaßstab (bis zu 25 cm²) mit optimierten Betriebsbedingungen

Eine Zellmessung mit einem Elektrolyt aus 7,6 M KOH und AbsOce wurde durchgeführt, um einen Betrieb mit unbeschichteten Ni-Substraten zu bestätigen. Dafür wurde eine Zelle mit NiFe-LDH auf Ni-Schaum als Anode und mit Ra-NiMo auf Ni-Schaum und ZP UTP220 von AGFA als Diaphragma aufgebaut. Bei beiden Elektroden handelt es sich um dimensionstabile Elektroden, da die Ionomere bei den hohen KOH-Konzentrationen nicht mehr stabil sind. Aus dem gleichen Grund wurde die Membran vom HI-ERN durch ein Diaphragma ersetzt. In Abb. 19 sind die Ergebnisse der Messung dargestellt. Ein Betrieb über fast 200 h war ohne Korrosionserscheinungen möglich. Auffällig war der schnelle Abfall der Stromdichte bei 1,7 V nach Start und die Reaktivierung der Zelle gefolgt von einem ebenso schnellen Abfall nach Unterbrechung der Messung für das Wochenende. Der Effekt gleicht dem von Dresp et al und Han et al. beschriebenen „recovery-effect“ bei Unterbrechung von Zellmessungen mit chloridhaltigen Elektrolyt. [2,7] Nach 200 h lag die Stromdichte bei 150 mA/cm² bei 1,7 V und der Zellwiderstand war über die gesamte Dauer stabil. Es wurden keine erhöhten Konzentrationen von Ni, Fe oder Mo im Elektrolyt gefunden, jedoch hatte sich ein Teil NiFe-LDH Beschichtung von der Anode abgelöst.

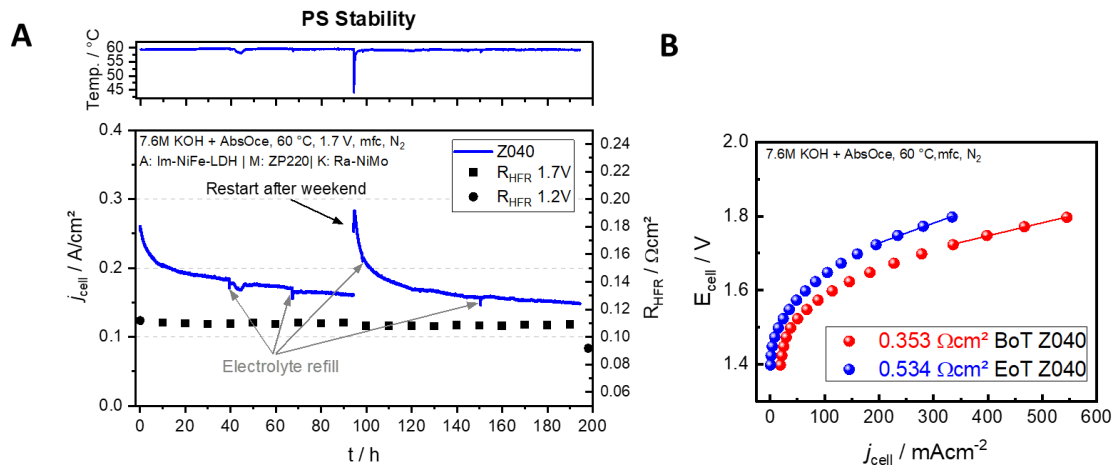


Abb. 19: a) Stromdichte einer Zellmessung über 200 h bei 1,7 V mit 7,6 M KOH + AbsOce Elektrolyt und b) den Polarisationskurven zu Beginn (BoT) und Ende (EoT) der Messung

Im nächsten Schritt wurde die KOH-Konzentration im Elektrolyten auf 3 M gesenkt. Bei dieser Konzentration sollten die vom HI-ERN synthetisierten Membranen und Ionomere stabil genug für einen Betrieb (von wenigen Stunden) sein. Die in Abb. 20 gezeigten Ergebnisse einer Zellmessung über 90 h zeigen, dass die Materialien sehr viel länger stabil sind. Als Anode wurde ein Ni-Vlies beschichtet mit NiFe-LDH der TU Berlin verwendet und als Kathode ein Ni-Vlies beschichtet mit CoP/C. Für beide Elektroden wurde Ionomer vom HI-ERN genutzt und eine Beladung von etwa 4,5 mg/cm² erreicht. Als Membran wurde eine AEM-Blendmembran (POB 8wt% + Em-q-co-AM, hier ML176_1) vom HI-ERN eingesetzt. Der Verlauf der Stromdichte bei 1,7 V zeigt den schnellen Abfall wie bereits in der letzten Messung zu sehen mit kleinen Sprüngen, die zeitlich exakt mit den Impedanzschritten übereinstimmen (benötigt zur Bestimmung des Zellwiderstandes). Wenn man die Polarisationskurven der Messung in 3 M KOH bzw. 7,6 M KOH + AbsOce Elektrolyt miteinander vergleicht, ist zu erkennen, dass die Zelle mit den Materialien aus dem H2Meer-Projekt besser performt. Bei 1,8 V werden zu Beginn der Messung über 600 mA/cm² und am Ende 350 mA/cm² erreicht. Der Zellwiderstand ist über den Verlauf der Messung sogar leicht auf 75 m Ω cm² gesunken. Die post-mortem Analyse hat keine Korrosionserscheinungen an der Anode gefunden und es hat sich auch kein Ni oder Fe im Elektrolyten gelöst. Damit konnte ein erster längerer Test mit den Materialien aus dem Projekt H2Meer durchgeführt werden.

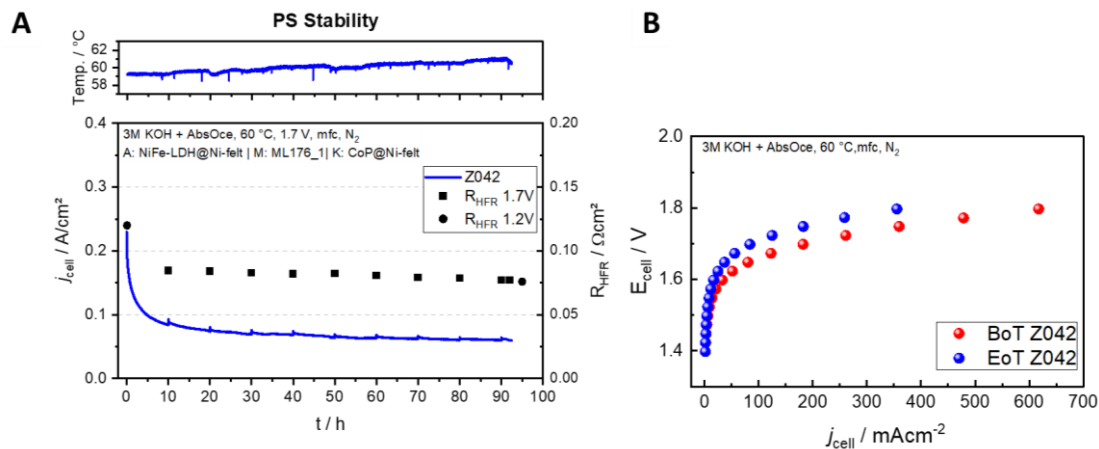


Abb. 20: a) Stromdichte einer Zellmessung über 90h bei 1,7 V mit 3M KOH + AbsOce Elektrolyt und b) den Polarisationskurven zu Beginn (BoT) und Ende (EoT) der Messung

AP4.3 Langzeittest für 100 – 1000 unter realen Bedingungen

Nach Anlieferung des Teststandes für Tests im Technikumsmaßstab stand lange in Frage, ob mit dem System im Rahmen des Projekts überhaupt Test durchgeführt werden können. Daher wurde im 10 cm² Setup ein langer Test in 3 M KOH + AbsOce durchgeführt. Dazu wurden Ni-Vliese mit 5 mg/cm² Beladung an NiFe-LDH für die Anode und CoP/C für die Kathode beschichtet. Die im Vergleich zu vorheriger Messung leicht erhöhte Beladung sollte die Performance weiter steigern. Wie zuvor wurde eine AEM-Blendmembran (POB 8wt% + Em-q-co-AM, hier ML176_1) vom HI-ERN eingesetzt. Die Messung sollte mindestens 250 h bei 1,7 V laufen und falls dies erreicht wurde, sollten Schritte bei 1,75 V und 1,8 V folgen. Der Test über mehr als 300 h ist in Abb. 21 gezeigt. Die Zelle wurde erst für 260 h bei 1,7 V betrieben. Danach betrug die Stromdichte 77 mA/cm². Es folgte eine Polarisationskurve und 25 h bei 1,75 V, sowie eine weitere Polarisationskurve und 25 h bei 1,8 V gefolgt von einer finalen Polarisationskurve bis 1,9 V. Während der Schritte bei 1,75 V ist eine Reaktivierung nach den Impedanzschritten zu erkennen, wahrscheinlich verursacht durch einen kurzen Abfall der angelegten Spannung, was den „recovery-effect“ auslöst. [2,7] Dies macht die Berechnung einer finalen Degradationsrate schwierig. Mit Hinblick auf die Ziele des Projekts kann gesagt werden, dass eine initiale Stromdichte von 500 mA/cm² bei 2 V Zellspannung weit übertroffen wurde. Zu Beginn der Messung werden mehr als 800 mA/cm² bei 1,8 V erreicht und auch zum Ende der Messung wird bei 1,9 V eine Stromdichte von über 900 mA/cm² erreicht. Aus den Polarisationskurven ist zu erkennen, dass es nach dem Verlust der Aktivität keine weitere Degradation durch die Schritte bei 1,75 V und 1,8 V gab. Auch der Zellwiderstand ist über die gesamten 300 h stabil und unter 0,1 Ωcm².

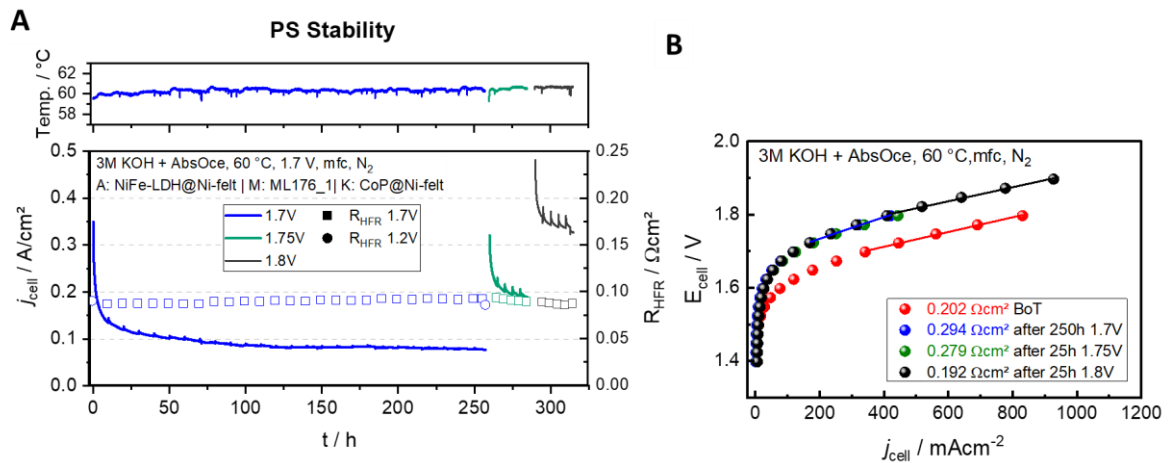


Abb. 21: a) Stromdichte der Zellmessung über 300 h mit 3 M KOH + AbsOce Elektrolyt und b) den Polarisationskurven zu Beginn, Ende und zwischen den Messschritten und Angabe des Polarisationswiderstandes

Der Teststand im Technikumsmaßstab konnte im Rahmen des Projekts noch für einen exemplarischen Test mit einer 100 cm² Zelle genutzt werden. Dies wurde durch intensive Arbeit am System nach Lieferung zum IFAM ermöglicht. In Zusammenarbeit mit der Batarow Hydrogen GmbH wurden die gravierendsten Mängel beseitigt, sodass zumindest ein sicherer Betrieb möglich war. Es fehlte die Zeit, um die Steuerparameter final aufeinander abzustimmen, Erfahrung mit dem System zu gewinnen und Referenzmessungen durchzuführen. In Vorbereitung für den Test wurden von der TU Berlin jeweils 20g+ des NiFe-LDH und des CoP/C-Katalysators sowie vom HI-ERN Blendmembranen (POB 8wt% + Em-q-co-AM, hier ML194) und Ionomer bereitgestellt.

Im Einklang mit den Projektzielen wurden die Prozesse zur Beschichtung der Substrate wurde für die Herstellung der Elektroden erfolgreich von 10 auf 100 cm² skaliert. Die Katalysatoren wurden auf Ni-Schaum mit einer Größe 100 cm² von Alantum aufgetragen, der eine Porengröße von 450µm hatte und von 1,6 mm auf 0,5 mm Dicke kalandriert wurde. Wie für den Test über 300h wurden die Substrate mit einer Beladung von 5 mg/cm² beschichtet. Elektroden und Membran vor und nach dem Test sind in Abb. 22 gezeigt.

Der Ablauf der Tests ist in Tabelle 3 zu sehen. Um einen Betrieb ähnlich eines Stromprofils der erneuerbaren Energien zu approximieren wurde die Zelle über mehrere Tage mit Unterbrechungen betrieben. Zusätzlich war ein kontinuierlicher Betrieb war aufgrund der Probleme mit der Steuerung erschwert. Für die ersten 4 Tage wurde der Teststand mit reiner 3M KOH betrieben, dann wurde der Elektrolyt mit 3M KOH + AbsOce ausgewechselt.

Tabelle 3: Ablauf des Tests im der 100 cm² Zelle mit den Messsequenzen für die einzelnen Tage

Tag	Messsequenz
1	2x PolC bis 1,9V
2	1h 1,7 V, Polc bis 2 V, 5h 1,7 V
3	PolC bis 2V, 5h 1,75 V
4	PolC bis 2V, 5h bei 1,8 V
5	PolC bis 1,8V, 3h bei 1,7 V
6 - 7	PolC bis 1,8 V, 24h bei 1,75 V
7 - 8	PolC bis 1,8 V, 18h bei 1,75 V, 6h bei 1,8V

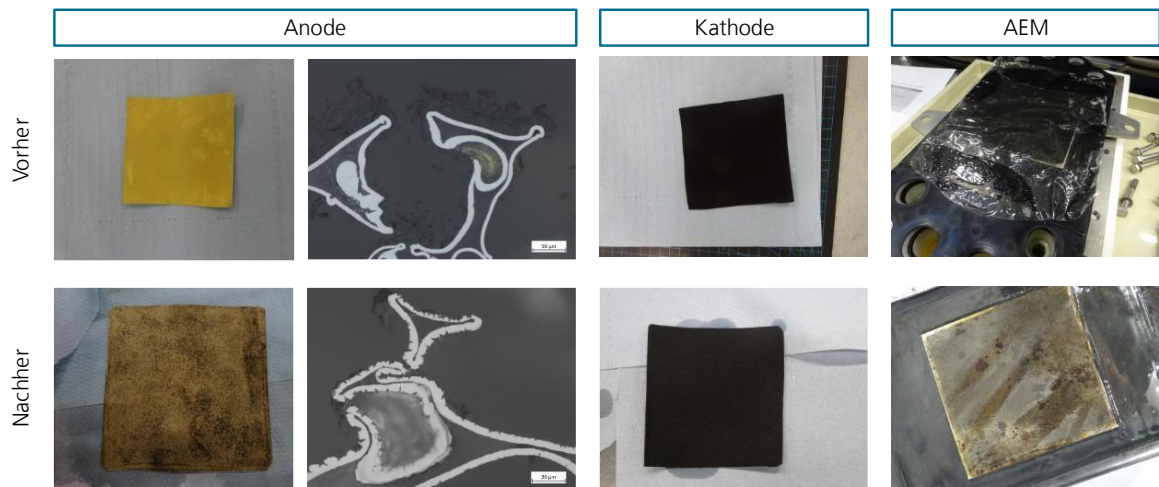


Abb. 22: Von l. nach r.: Bilder und Querschliffe (Skala 50µm) der Anode, Bilder der Kathode und der AEM vor und nach dem Test in der 100 cm² Zelle

Die Ergebnisse des Tests sind in Form der Polarisationskurven in Abb. 23 dargestellt. Am ersten Tag konnte eine Stromdichte von 400 mA/cm² bei 1,8 V erreicht werden. Von Tag 1 zu 2 gab es einen signifikanten Anstieg der Zellspannung über den gesamten Stromdichte Bereich. Von Tag 2 zu 4 hat die Zellperformance nur geringfügig abgenommen. Nach dem Wechsel des Elektrolyten zu 3M KOH + AbsOce wurden die Polarisationskurven nur bis 1,8 V gefahren, um Korrosionsangriffe zu minimieren. Die Zellperformance hat von Tag 5 zu 7 langsam abgenommen. An Tag 7 wurden noch 100 mA/cm² bei 1,8V gemessen. Am Tag 8 wurde aufgrund von Schwierigkeiten mit der Steuerung keine Polarisationskurve gemessen. Diese Schwierigkeiten gab es über den gesamten Verlauf des Tests und die Spannung ist wiederholt über 1,8 V ausgeschlagen.

Nach dem Test war zu erkennen, dass sich ein Großteil der NiFe-LDH Beschichtung vom Anodensubstrat gelöst hat. Ein Querschliff des Substrates hat gezeigt, dass die Substratoberfläche angegriffen wurde. Ein Grund für den Angriff, könnte sein, dass die Zellspannung wiederholt über 1,8 V ausgeschlagen ist, was bei der Messung der 10cm² nicht der Fall war.

Insgesamt wurde die Zelle über 55h erfolgreich mit alkalischem Meerwasser betrieben. Im Vergleich zur 10 cm² Zelle ist die Performance noch verbesserungswürdig. Ein Hinweis über einen Ansatzpunkt liefern die Polarisationswiderstände, die ein Vielfaches der Werte der 10 cm² betragen. Der Polarisationswiderstand hängt hauptsächlich mit dem Zellaufbau zusammen, insbesondere Kontaktwiderstände zwischen Stromverteiler, Flow Field und Elektrode spielen eine entscheidende Rolle. In der 100 cm² Zell wird ein Stapel aus 3 Ni-Schäume als Flow Field genutzt, während es in der 10 cm² nur ein Schaum ist, das erhöht den Widerstand durch zusätzlich Übergänge. Eine Optimierung des Zellaufbaus war aufgrund der sehr begrenzten Zeit mit dem Teststand nicht möglich, wird aber nach dem Projekt angestrebt. Die Aktivität der Elektroden scheint jedoch für beide Zellen ähnlich zu sein, da die erreichten Zellspannungen bei geringen Stromdichten fast identisch sind.

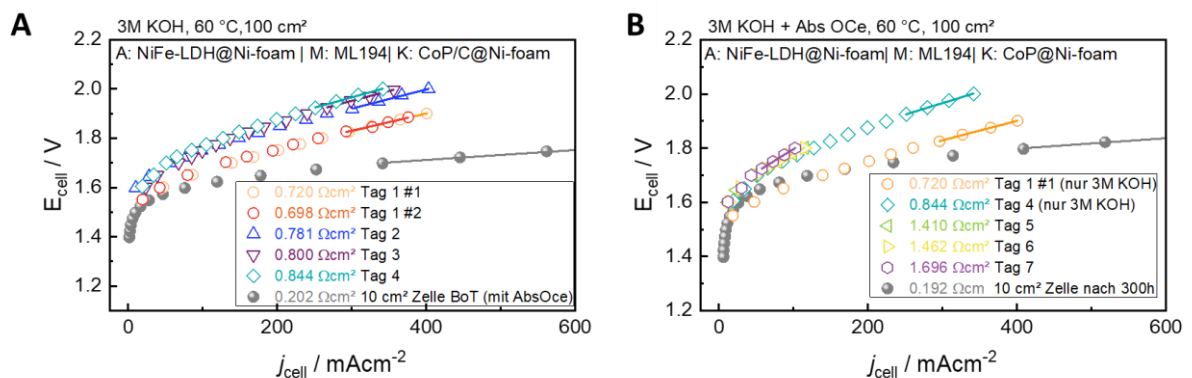


Abb. 23: Polarisationskurven und Polarizationswiderstände, die während des Tests der 100 cm² Zell ausgestattet mit Materialien aus dem Projekt gemessen wurden. a) mit reiner 3M KOH als Elektrolyt und b) nach Austausch des Elektrolyten gegen 3M KOH +AbsOce

AP5 Physiko-chemische und morphologische Analyse der Komponenten

AP 5.1 Röntgenbasierte *Ex-situ*- und *In-situ*-Analytik zur Strukturaufklärung und kristallo-graphischen Charakterisierung der Materialien

Die Ergebnisse der Analyse sind mit in den vorherigen Abschnitten dargestellt.

AP 5.2 Morphologische Untersuchungen mit Hilfe von Mikroskopie (SEM, TEM) und Untersuchung der Katalysatorstruktur und -anbindung an das poröse Substrat mittels Xenon-Plasma-FIB-SEM

Die Ergebnisse der Analyse sind mit in den vorherigen Abschnitten dargestellt.

AP6 Techno-ökonomische Analyse

AP6.1 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Eine technische-ökonomische Analyse des Preises für die modifizierten und beschichteten Elektroden wurde durchgeführt. Die Preise für unbeschichtete Ni-Substrate sind stark abhängig von Strukturmerkmalen, wie Porosität, Porengröße, Probendimension (B×L×H), sowie von den Absatzmengen. Ni-Vliese wie von der TU-Berlin verwendet sind in der Regel teurer als Schäume, da die Faserherstellung signifikante Kosten mit sich bringt (prozessbedingt).

Für die weitere Herstellung der Elektroden ist eine präzise Kosteneinschätzung aufgrund der vielen Prozessschritte und unbekanntem Preisentwicklung bei der Skalierung der Laborprozesse von 10-50g Katalysator zu mehreren kg Katalysator bzw. von 10-100 cm² zu mehreren 1000m² Substrat Beschichtungen mit großen Unsicherheiten behaftet. Dies gilt auch für den Bezug von Ausgangsstoffen für die Beschichtungen und Katalysatoren. Für die Betrachtung der Kathode muss die Herstellung des CoP/C-Katalysators sowie die *Phosphidierung* des Ni-Substrates einbezogen werden. Zur Herstellung beider wird eine C-PVD-Beschichtung mit Na₂H₂PO₂ durchgeführt. CoP/C wird hergestellt aus Vulcan XC72, was kommerziell erhältlich ist, und aus Co-Oxid-Nanopartikeln, welche kommerziell schwer zu beschaffen sind. Für die Betrachtung der Anode muss die Herstellung des NiFe-LDH-Katalysators sowie die *Sulfidierung* des Ni-Substrats einbezogen werden. Für die *Sulfidierung* kann Thioacetamid aus kommerziellen Quellen bezogen werden. Die für die *Sulfidierung* notwendigen Hydrothermal-Reaktoren für größere Elektroden

sind in breiter industrieller Nutzung. Die zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sind z.B. im *Electroplating* in Nutzung und in industriellen Mengen verfügbar. Die Mikrowellen unterstützte hydrothermal Reaktion muss weiter skaliert werden. All diese Prozesse sind kostenintensiv, würden aber, da man im Vergleich zu anderen Technologien, bei denen Edelmetalle und Edelmetallbeschichtungen eingesetzt werden, Kosten sparen, profitieren. Der letzte Schritt zur Elektrodenherstellung – die Beschichtung von Substraten aus Katalysatorsuspensionen – ist bereits in der PEM- und AEM-Elektrolyse in breiter Verwendung und ein weniger kostenintensiver Prozessschritt.

Im gesamten Prozess muss aufgrund der verwendeten Gefahrstoffe, insbesondere der Ni- und Co-Verbindungen sowie der gasförmigen Phosphorverbindungen, ein hohes Maß an Kontrolle ausgeübt werden, um Sicherheit zu gewährleisten. Mögliche Risiken der Rohstoffbeschaffung konnten aus der Studie der DERA [8] abgeleitet werden. Diese Studie betrachtet die Konzentration auf wenige Anbieter von Rohstoffen (Metalle, Industriemineralien, Kokscoke) und den daraus hergestellten Handelsprodukte, um kritische Entwicklungen auf den Rohstoffmärkten und spezifische Länderrisiken zu identifizieren. Aus der Studie geht hervor, dass 46 % der untersuchten Bergwerks-, Raffinade- und Handelsprodukte erhöhte potenzielle Beschaffungsrisiken aufweisen. Bei den untersuchten Raffinadeprodukten weist u.a. Co ein hohes potenzielles Preis- und Lieferrisiko auf. Insgesamt sind 46 % aller untersuchten Rohstoffe und Zwischenprodukte laut der DERA-Studie einem hohen potenziellen Beschaffungsrisiko ausgesetzt. Dies verdeutlicht, in welchem Maß die Rohstoffmärkte von Angebotskonzentration und erhöhten Länderrisiken betroffen sind. Bei der Auswertung der Länderkonzentration und des gewichteten Länderrisikos wird Nickel einer Risikogruppe mit einem geringen Risiko eingeordnet. Es sei jedoch auf die derzeitigen Herausforderungen der volatilen Rohstoffpreise und der hohen Energiekosten hingewiesen, die in Verbindung mit den wachsenden geopolitischen Herausforderungen eine Bewertung erschweren.

AP6.2 Technische Analyse

Aus den Langzeittest bei der TU Berlin mit NiS_x und NiP_x beschichteten Substraten sowie am IFAM Dresden mit unbeschichteten Substraten konnten folgende Schlüsse für einen Betrieb im größeren Maßstab gezogen werden:

- Die im Projekt entwickelten Materialien sind hochaktiv für die alkalische Meerwasserelektrolyse.
- Ein langfristiger Betrieb (100h+) der alkalischen Meerwasserelektrolyse ist mit Anodensubstraten aus reinem Ni bei KOH-Konz von mehr als 3 M möglich.
- NiS_x -Beschichtung ermöglicht einen Betrieb in auf 1 M KOH aufkonzentriertes Meerwasser
- Ein unstetiger/dynamischer Betrieb z.B. nach einem Stromprofil aus erneuerbaren Energien kann aufgrund der Reaktivierung der Zelle nach einem Shutdown förderlich sein.
- Eine Begrenzung der Zellspannung auf $\leq 1,8\text{V}$ schützt Bauteile, die anodisch polarisiert sind.
- Der Betrieb mit trockener oder gefluteter Kathode führt zu sehr guter Zellperformance.

Insgesamt können die Ergebnisse des Tests im 100cm^2 Einzeller nur eingeschränkt in Betracht gezogen werden – aus den im Folgenden erläuterten Gründen.

Die Summe der Zeitverzögerungen in Zusammenhang mit dem Teststand führten dazu, dass die Bewertung der Extrapolation in den MW-Bereich in Zusammenarbeit mit dem Advisory Board im Projektzeitraum nicht vorgenommen werden konnte.

Hintergrund waren zum einen die Verzögerungen bei der Anlieferung des Teststandes und zum anderen der nicht einsatzbereite Zustand des Teststandes bei Anlieferung. Letzteres führte dazu, dass weitere Zeit und Ressourcen für die Inbetriebnahme und die Modifikationen des Teststandes aufgewendet werden mussten. Zudem war nur ein eingeschränkter Betrieb des Teststandes möglich. Um die Projektergebnisse abschließend zu bewerten, streben wir einen gemeinsamen Austausch mit allen Projektpartnern und dem Advisory Board nach dem Projektende an.

1.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wesentlichen Positionen des Vorhabens bestanden in Personalkosten, die nahezu in Übereinstimmung mit den vorgesehenen Planungen und mit den entsprechend qualifizierten Mitarbeitern angefallen sind. Weitere wesentliche Position war Investition für die Beschaffung des Teststandes auf Technikums Maßstab mit einer 100 cm² Zelle. Aufgrund der Verzögerung bei der Lieferung des Teststandes wurden Personalmittel in eine spätere Projektphase verschoben. Darüber hinaus wurden Ausgangsmaterialien zu Katalysatorsynthese und Verbrauchsmaterialien für die durchgeführten elektrochemischen Tests sowie zur weiteren Analyse beschafft.

1.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

In den letzten Jahren steigt die Nachfrage nach Elektrolyse-Wasserstoff international stark an, da auf Basis erneuerbarer Energien grüner Wasserstoff erzeugt werden kann. Süßwasserreserven sind begrenzt und werden primär für Trinkwasser und Nahrungsmittelproduktion benötigt. Für die klassische Elektrolyse ist zudem gereinigtes Wasser erforderlich. Meerwasser ist in großen Mengen verfügbar und prädestiniert für die Wasserstoffproduktion – besonders dort, wo erneuerbare Energien reichlich vorhanden sind, etwa in Offshore-Windparks. Diese liefern deutlich mehr und regelmäßiger Strom als Anlagen an Land. Die direkte Kopplung von Offshore-Windkraftanlagen mit Meerwasserelektrolyseuren zur Herstellung von grünem Wasserstoff ist daher naheliegend. Dabei sollen vorgelagerte Entsalzungsprozesse vermieden werden. Eine zentrale Herausforderung ist jedoch die Korrosion durch Chloride im Meerwasser, die Elektroden und metallische Bauteile angreifen. Die Förderung der Projektarbeit ist notwendig, um wirtschaftliche Risiken bei der Entwicklung neuartiger, stabiler Komponenten zu reduzieren. Technologische Fortschritte bei leistungsfähigen und langzeitstabilen Elektrodenmaterialien sind entscheidend, um die Energiewende voranzutreiben und Deutschlands Technologieführerschaft zu sichern.

Im Projekt wurden Substrat- und Katalysatormaterialien für die alkalische Meerwasserelektrolyse entwickelt und erfolgreich getestet. Messungen mit verschiedenen KOH-Konzentrationen vertieften das Verständnis des pH-Einflusses und lieferten wichtige Erkenntnisse zu Korrosionsprozessen an metallischen Substraten. Mit den Katalysatoren CoP/C (Kathode) und NiFe-LDH (Anode) auf CCS-Elektroden wurde ein stabiler Betrieb über mehrere hundert Stunden mit künstlichem Meerwasser (ähnlich Atlantikwasser) demonstriert. Die Zellperformance war zu Beginn mit > 800 mA/cm² bei 1,8 V exzellent und lag auch nach 300 h Betrieb mit knapp 1000 mA/cm² bei 1,9 V über dem Stand der Technik. Damit wurde eine vielversprechende

Betriebsweise für Meerwasserelektrolyseure aufgezeigt – ein Ausgangspunkt für größere Systeme.

Ein weiterer Meilenstein war die erfolgreiche Skalierung auf den Technikumsmaßstab. Zusammen mit den Projektpartnern wurden Katalysatoren, Substrate und Membranen skaliert und in einer 100 cm²-MEA (Membrane Electrode Assembly) integriert. Die MEA konnte in einem für das Projekt beschafften Teststand erfolgreich mit alkalischem Meerwasser betrieben werden. Die geleisteten Arbeiten waren daher aus unserer Sicht notwendig und angemessen.

1.4 Voraussichtlicher Nutzen

Aus dem Projekt resultierten für das IFAM eine Vielzahl von Ergebnissen, die von hohem wissenschaftliche-technischem Interesse für das Konsortium, die nationale und internationale Fachwelt sowie die Allgemeinheit sein. Diese bilden die Basis für die weitere Forschung im Bereich der alkalischen Meerwasserelektrolyse mit Anionenaustauschmembranen (AEM). Die Langzeit-AEM-Tests erwecken aufgrund ihrer starken Performance Interesse bei industriell ausgerichteten Partnern. Die Aktualität der CO₂-neutralen Energieträger wie *grüner Wasserstoff* führte bereits zu breitem Interesse bei Studenten und Nachwuchswissenschaftlern, die durch Projekte am Fraunhofer IFAM in das Themenfeld der alkalischen Meerwasserelektrolyse einsteigen können. Mehrere Studenten haben im Projekt mitgearbeitet und es gibt weitere Bewerbungen und Diskussionen zu Themen für Praktikums- und Abschlussarbeiten. Die in öffentlich geförderten Projekten erarbeiteten Ergebnisse sind ein wichtiger Zwischenschritt zur konkreten Umsetzung in die Praxis (Technologietransfer). Gerade die erlangten Kenntnisse über das Verhalten von Materialien in einer Meerwasserumgebung und die Betriebsparameter sowie die benötigten Sicherheitsbetrachtungen für den Betrieb der alkalischen Meerwasserelektrolyse bilden die Basis für weitere Aufträge aus der Wirtschaft und zur konkreten Umsetzung in neue Produkte oder Verfahren. Die Langzeitmessungen mit einer großen Menge Fremdionen im Elektrolyt haben bereits Diskussionen zur Verwendung von Wasserquellen geringerer Reinheit geführt. Dies ist besonders interessant für Partner aus Regionen in Südeuropa und Nordafrika, wo Wassermangel ein immer akuterer Problem wird. Weitere Diskussionen mit Forschungs- und Industriepartnern sind geplant. Die Veröffentlichung der Projektergebnisse war insoweit erfolgreich, dass es zu weiteren konkreten Projektansätzen kam, von denen bereits zwei erfolgreich sind. Dabei handelt es sich um das bereits gestartete SME Projekt DemoMeer II und das EU-Projekt Sea4Volt, welches in Kürze beginnt. Hier übernimmt das Fraunhofer IFAM auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse zum Verhalten von Elektroden in Meerwasserumgebung eine Schlüsselrolle in der Katalysatorentwicklung.

1.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Nach dem Start des Verbundprojektes sind weitere Forschungsprojekte bei verschiedenen Fördergebern gestartet:

- Das Leitprojekt H2Mare, gefördert vom BMFTR, erforscht die Offshore-Erzeugung von grünem Wasserstoff und anderen Power-to-X-Produkten mit seinen vielen Teilprojekten. Ziel ist es durch die direkte Herstellung von grünem Wasserstoff in Offshore-Anlagen aus Windenergie ohne Netzanbindung die Kosten gegenüber der Erzeugung an Land deutlich zu senken. Dabei soll der Wasser-Elektrolyseur direkt mit einer Windkraftanlage gekoppelt werden. Das H2Mare-Teilprojekt H2Wind passt den Elektrolyseur und das

H2Mare-Teilprojekt OffgridWind die Windkraftanlage an. In dem H2Mare-Teilprojekt PtX-Wind werden die Erzeugung weiterer Power-to-X-Produkte, die Co-Elektrolyse von CO₂ und Wasser sowie die Meerwasserelektrolyse erforscht. Bei diesem Projekt wird mit einer Meerwasserentsalzungsanlage zur Aufreinigung des Wassers gearbeitet.

- Im dem BMFTR-Verbundprojekt SeaEly werden Kernkomponenten eines Stacks neu entwickelt und evaluiert, die eine direkte Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Meer- und Brackwasser ermöglichen. SeaEly ist Teil des Ideenwettbewerbs „Wasserstoffrepublik Deutschland“. Ziel ist die Optimierung der Kernkomponenten des Stacks und deren Entwicklung bis zur industriellen Anwendung.
- Das Projekt Sealhyfe unter der Leitung der französischen Firma Lhyfe hat laut eigenen Angaben 2023 den ersten Wasserstoff auf einer schwimmenden Offshore-Plattform hergestellt, die direkt mit Offshore-Windparks verbunden war.
- In dem vom BMFTR geförderten CAPTN Energy Verbundprojekt SalYsAse mit dem Titel „Salzwasserelektrolyse mittels mariner Bakterien auf Titangasdiffusionsschichten“ sollen marine, mikrobielle Konsortien etabliert werden, die unter den herausfordernden Bedingungen der Salzwasserelektrolyse die Wasserstoffproduktion optimal unterstützen. Die biokatalytische Aktivität soll dabei eine Reduzierung der Überspannung bewirken und Nebenreaktionen minimieren.
- Das Projekt SWEETHY – gefördert durch das Clean Hydrogen Partnership der EU – zielt darauf ab, ein AEM-Stack für die direkte Elektrolyse von Meerwasser zu entwickeln (Lebenszeit >2000h). Dabei sollen neue Katalysatormaterialien, Membranen und Stack-Komponenten entwickelt werden, die den harschen Bedingungen standhalten und Wasserstoffproduktion unter hohem Druck ermöglichen.

Neben den oben genannten Projekten gibt es weitere Projekte, die auf Wasserentsalzung setzen. Diese werden hier nur namentlich genannt: PosHYdon, OffsH2ore

Während der Projektlaufzeit sind in der akademischen Forschung auf dem Gebiet des Vorhabens eine Großzahl an Veröffentlichungen getätigt worden. Im Folgenden werden einige zentrale Veröffentlichungen dargestellt.

- M. Maril, J.-L. Delplancke, N. Cisternas, P. Tobosque, Y. Maril, and C. Carrasco, "Critical aspects in the development of anodes for use in seawater electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 6, pp. 3532–3549, 2022
 - o Eine Übersicht der Anoden Materialien für die Meerwasserelektrolyse ist gegeben und kritische Aspekte werden beleuchtet.
- B. Zhang *et al.*, "Enhanced interface interaction in Cu₂S@Ni core-shell nanorod arrays as hydrogen evolution reaction electrode for alkaline seawater electrolysis," *Journal of Power Sources*, vol. 506, p. 230235, 2021,
 - o Es wird ein HER Katalysators für alkalische Meerwasserelektrolyse auf der Basis von Nickel beschichteten Cu₂S Nanostrukturen vorgestellt, der im Vergleich hohe Aktivität und Stabilität zeigt.
- J. Lu, C. Li, H. Wang, S. Ji, X. Wang, and R. Wang, "How to get to best oxygen evolution behavior from the electrolysis practice of the seawater," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 24, pp. 12936–12943, 2021
 - o Der Einfluss des pH-Wertes auf die Performance von Ni-Fe LDH als OER Katalysator in alkalischem Meerwasser wird untersucht und optimiert.

- T. Ma *et al.*, "The Critical Role of Additive Sulfate for Stable Alkaline Seawater Oxidation on Nickel-Based Electrodes," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 60, no. 42, pp. 22740–22744, 2021
 - o Der Einfluss des von SO_4^{2-} - Zusatz auf die Stabilität von Ni-basierten Elektroden in der alkalischen Meerwasserelektrolyse.
- M. Ning *et al.*, "Boosting efficient alkaline fresh water and seawater electrolysis via electrochemical reconstruction," *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 9, pp. 3945–3957, 2022
 - o Synthese eines bifunktionellen Katalysators basierend auf Fe-Ni@NiMoN der gute Performance und Stabilität für die alkalische Meerwasserelektrolyse zeigt.
- Y. Gao, Y. Xue, F. He, and Y. Li, "Controlled growth of a high selectivity interface for seawater electrolysis," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 119, no. 36, e2206946119, 2022
 - o Ein neuartiger aktiver bifunktionaler Katalysator auf Rhodium-basis für die Meerwasserelektrolyse wird synthetisiert und in verschiedenen Szenarien getestet
- X. Lyu *et al.*, "Investigation of oxygen evolution reaction with Ni foam and stainless-steel mesh electrodes in alkaline seawater electrolysis," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 5, p. 108486, 2022
 - o Untersuchung der Stabilität und Aktivität von Ni- und Stahlsubstraten als Anoden für die alkalische Meerwasserelektrolyse in einer Vielzahl an Elektrolyten aus NaOH und NaCl.
- H. Xie *et al.*, "A membrane-based seawater electrolyser for hydrogen generation," *Nature*, vol. 612, no. 7941, pp. 673–678, 2022
 - o Ein alkalischer Elektrolyseur wurde von PTFE-Membranen umgeben für mehrere tausend Stunden in Meerwasser betrieben, wobei durch den Dampfdruck unterschied zwischen Meerwasser und hochkonzentrierter KOH nur reines Wasser die Membran durchdringen kann. So wird das in der Elektrolyse verbrauchte Wasser direkt dem Meerwasser entzogen

Die Arbeiten der Veröffentlichung von Xie *et al.* wurden skaliert und im Rahmen einer weiteren Veröffentlichung skaliert.

- T. Liu *et al.*, "In-situ direct seawater electrolysis using floating platform in ocean with uncontrollable wave motion," *Nature communications*, vol. 15, no. 1, p. 5305, 2024
 - o Eine Offshore Plattform mit drei Stacks (zusammen $1,2\text{Nm}^3 \text{H}_2/\text{h}$) umgeben von PTFE-Membranen zum Flüssigkeitsaustausch wurde direkt mit Windkraftanlagen gekoppelt und ein Betrieb über 240h gezeigt
- J. Guo *et al.*, "Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst," *Nat. Energy*, 2023
 - o Mit einem durch Cr_2O_3 geschützten CoO_x -Anodenkatalysator wird Elektrolyse von reinem Meerwasser für mehrere hundert Stunden betrieben, was ein eindeutiger Schritt in Richtung direkter Meerwasserelektrolyse ist
- H. Shi *et al.*, "A sodium-ion-conducted asymmetric electrolyzer to lower the operation voltage for direct seawater electrolysis," *Nature communications*, vol. 14, no. 1, p. 3934, 2023
 - o Durch eine Kationenaustauschmembran wurde ein pH-Gradient zwischen Anode und Kathode hergestellt und die Kathode mit reinem Meerwasser geflutet, während die Anode mit NaOH geflutet war
- Q. Sha *et al.*, "10,000-h-stable intermittent alkaline seawater electrolysis," *Nature*, vol. 639, no. 8054, pp. 360–367, 2025

- Es werden das Verhalten von NiCoP/Cr₂O₃ Kathoden im diskontinuierlichen Betrieb mit 1M KOH + Meerwasser beobachtet und die Korrosionsvorgänge an der Kathode während Shutdown intensiv analysiert.

1.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF

“MoNi₄-MoO₂ coated Ni-foam as a highly efficient cathode material for industrial scale alkaline electrolysis”

Art: Vortrag
Autoren: J. Albers, S. Loos, C. Bernäcker, T. Weißgärber
Konferenz: 3rd International Conference on Electrolysis
Ort / Datum: 20.06.2022 / Golden, USA

“Corrosion of anodes in alkaline seawater electrolysis”

Art: Vortrag
Autoren: J. Albers, C. Bernäcker, T. Weißgärber
Konferenz: 15th Task 30 Electrolysis Workshop
Ort / Datum: 19.09.2023 / Jeju, Südkorea

Geplante Veröffentlichung

- J. Albers, S. Loos u. a., “Corrosion behavior of non-PGM substrates as anodes for alkaline electrolysis in chloride containing electrolytes”

Quellen

- [1] Y. Kuang, M.J. Kenney, Y. Meng, W.-H. Hung, Y. Liu, J.E. Huang, R. Prasanna, P. Li, Y. Li, L. Wang, M.-C. Lin, M.D. McGehee, X. Sun, H. Dai, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116 (2019) 6624–6629. <https://doi.org/10.1073/pnas.1900556116>.
- [2] S. Dresp, F. Dionigi, S. Loos, J. Ferreira de Araujo, C. Spöri, M. Gliech, H. Dau, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201800338>.
- [3] L. Yu, M. Ning, Y. Wang, C. Yuan, Z. Ren, *Nat Rev Mater* (2025). <https://doi.org/10.1038/s41578-025-00826-x>.
- [4] M. Schalenbach, F.D. Speck, M. Ledendecker, O. Kasian, D. Goehl, A.M. Mingers, B. Breitbach, H. Springer, S. Cherevko, K.J. Mayrhofer, *Electrochim. Acta* 259 (2018) 1154–1161. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.069>.
- [5] L. Yu, L. Wu, B. McElhenny, S. Song, D. Luo, F. Zhang, Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 3439–3446. <https://doi.org/10.1039/d0ee00921k>.
- [6] T. Ma, W. Xu, B. Li, X. Chen, J. Zhao, S. Wan, K. Jiang, S. Zhang, Z. Wang, Z. Tian, Z. Lu, L. Chen, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 60 (2021) 22740–22744. <https://doi.org/10.1002/anie.202110355>.
- [7] S. Han, S. Kim, H.J. Cho, J.Y. Lee, J. Ryu, J. Yoon, *Nature communications* 16 (2025) 4803. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-60201-w>.
- [8] S.a. Barazi, D. Bastian, S. Damm, A. Fritz, M. Kern, M. Liedtke, M. Schmidt, DERA-Rohstoffliste, Datenstand: Mai 2023, Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Berlin, 2023.