

Schlussbericht

zum Projekt

„Verbundprojekt: Innovative beschichtete poröse Elektroden für die großtechnische Produktion von Wasserstoff – NOVATRODES;
Teilvorhaben: Entwicklung und Charakterisierung von porösen, pulvermetallurgisch beschichteten Elektroden“

des Fraunhofer-Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte
Materialforschung IFAM

Förderkennzeichen: 01DS21010

Laufzeit: 01.05.2021 – 30.09.2024

Berichtszeitraum: 01.05.2021 – 30.09.2024

Antragsteller:

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und
Angewandte Forschung
Winterbergstraße 28
01277 Dresden

Projektleiter: Dr. Christian Bernäcker
Telefon +49 (0)351/ 2537-416
Fax: +49 (0)351/ 2537-399
E-Mail: christian.bernäcker@ifam-dd.fraunhofer.de

Dresden, 05.03.2025

Inhalt

1	Kurzbericht	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Ablauf des Vorhabens	2
1.5	Wesentliche Ergebnisse und ggf. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen	2
2	Eingehende Darstellung	3
2.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	3
1.1.1	Entwicklung von porösen 3D-Substratmaterialien und Pulverbeschichtungen	3
1.1.2	Entwicklung der Beschichtung und der Beschichtungstechnologie	9
1.1.3	Entwicklung und Testung von Einzelzellen	15
1.1.4	Technische-ökonomische Bewertung	18
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	19
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	20
2.4	Voraussichtlicher Nutzen	20
2.5	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	21
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF	23
3	ANLAGEN ZUM SCHLUSSBERICHT	25
	Literaturverzeichnis	25

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung der Arbeitspakete innerhalb des Forschungsvorhabens zwischen dem Fraunhofer IFAM und der Universität in Belgrad, Fakultät der Technologie und Metallurgie (TMF).	3
Abbildung 2: Mikroskopische Aufnahmen eines reinen Ni-Schaumes mit einer Porengröße von 450 μm . (a) Draufsicht, (b) metallographischer Querschliff.	4
Abbildung 3: Bestimmung der Elektrodenoberfläche von porösen Ni-Schäumen. (a) Elektrochemische Bestimmung der Elektrodenoberfläche anhand der elektrochemischen Doppelschichtkapazität, C . ($T = 40^\circ\text{C}$, 30 Gew.-% KOH) (b) Vergleich der elektrochemisch (CV) und der physikalisch (BET) bestimmten Elektrodenoberfläche (OF).	4
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Nullabstandszellarchitektur (zero-gap Design) mit (a) einem Ni-Schaum als Stromverteiler/Elektrode und mit (b) einem modifizierten Ni-Schaum als Stromverteiler/Elektrode.	5
Abbildung 5: Aufnahmen modifizierter Ni-Schäume mit einer einseitig aufgetragenen Ni-Pulverschicht. Zwei Beladungsmengen der einseitigen Ni-Pulverschicht: (a - c) geringe Beladung, (d - f) hohe Beladung. (a, d) Draufsicht auf die einseitig aufgetragene Ni-Pulverschicht. (b, e) Draufsicht auf Schaumseite ohne Ni-Pulverschicht - Rückseite (c, f) metallographischer Querschliff.	5
Abbildung 6: Querschliffsaufnahmen modifizierter Ni-Schäume (einseitig aufgetragene Ni-Pulverschicht mit einer hohen Pulverbeladung). (a) ohne zusätzliche Schaumlage, (b) mit zusätzlicher, rückseitig angebrachter Schaumlage.	6
Abbildung 7: (a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses poröser Metallfolien (b) Makroaufnahme einer porösen Metallfolie.	6
Abbildung 8: Strukturelle Analyse der porösen Metallfolien: (a) Querschliffsaufnahmen mit unterschiedlichem Platzhalteranteil (40 Vol.-%, 60 Vol.-%). Strukturelle Analysen an ausgewählten porösen Metallfolien: (b) Dicke und (c) Porosität.	7
Abbildung 9: Differenzielles Eindringvolumen des Quecksilbers in Abhängigkeit vom Druck, der mit der Porengröße korreliert (Methode: Hg-Pososimetrie).	7
Abbildung 10: Elektrochemisch bestimmte Kapazität als Maß für die Oberfläche. Bestimmung mittels CV-Messungen. ($T = 70^\circ\text{C}$, 30 Gew.-% KOH)	7
Abbildung 11: Elektrochemische Bewertung poröser Substratmaterialien bzgl. der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER). (a) Überspannung, η_{OER} , bei 0,5 Acm^{-2} und bei 1,0 Acm^{-2} für jeweils 5 h. (b) Polarisationskurven nach der Messsequenz dargestellt in (a) ($T = 70^\circ\text{C}$, 30 Gew.-% KOH).	9
Abbildung 12: Polarisationskurven für die elektrochemische Abscheidung von Ni-Sn-Legierungen. (a) Ni-Schäume mit unterschiedlicher Porengröße (450 μm , 580 μm , 800 μm , 1200 μm). (b) Ni-Schaum (450 μm) im Vergleich zu einem Ni-Netz (2D-Material).	10
Abbildung 13: REM-Aufnahmen von Ni-Sn-beschichteten Ni-Schäumen bei zwei Beschichtungspotentialen: -1,25 V_{SCE} und -1,30 V_{SCE} . (a, b) Ni-Schaum, Porengröße: 450 μm , $E = -1,30 \text{V}_{\text{SCE}}$. (c, d) Ni-Schaum, Porengröße: 580 μm , $E = -1,25 \text{V}_{\text{SCE}}$. (e, d) EDX-Analysen ausgewählter Beschichtungen.	10
Abbildung 14: Polarisationskurven für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (a) der Ni-Sn-beschichteten Ni-Schäume (Porengröße: 450 μm , 580 μm , 800 μm , 1200 μm) Beschichtungspotentiale: -1,25 V_{SCE} und -1,30 V_{SCE} (b) Vergleich zwischen dem unbeschichteten und dem Ni-Sn-beschichteten Ni-Schaum (Porengröße: 450 μm) (1 M KOH, 25°C).	11
Abbildung 15: Elektrochemische Analyse von beschichteten Ni-Sn-Schäumen für Messungen in einem Laborelektrolyseur. (a) H-Zelle zur Bewertung der Elektrodenaktivität. (b) Polarisationskurven von Ni-Sn-beschichteten Ni-Schäumen bzgl. der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER ... Hydrogen Evolution Reaction) nach 5 h bei 1 Acm^{-2} ($T = 70^\circ\text{C}$, 30 Gew.-% KOH).	11
Abbildung 16: Ni-Sn-beschichteter Ni-Schaum 580 μm mit unterschiedlicher Beschichtungsstromdichte j_{dep} . (a) REM-Aufnahmen. (EDX-Analyse: 20 At.-% bis 40 At.-% Sn). (b) Diffraktogramme (c) TEM-Aufnahmen mit korrespondierendem Beugungsbild.	12
Abbildung 17: Galvanische Beschichtung von Ni-MoO ₂ auf porösen Ni-Schäumen: Bad: 1 g dm^{-3} MoO ₂ -Nanopartikel (Teilchengröße 10 nm, 40 W, 1 M KOH, 25°C, H-Zelle.)	13

Abbildung 18: Ni-MoO ₂ -beschichteter Ni-Schaum (450 µm). (a) Polarisationskurven im Vergleich zu einem blanken Ni-Schaum 450 µm (1 M KOH, 25°C, H-Zelle). (b) EDS-Analyse: 40-55 Gew.-% Ni, 27-31 Gew.-% Mo und 16-26 Gew.-% O.	13
Abbildung 19: MoO _x -Pulver als Katalysator. (a, b) Diffraktogramme von MoO _x -synthetisierten Katalysatoren (HMI, HMII). (c) HER-Polarisationskurven an MoO _x -beschichteten Ni-Schäumen mit unterschiedlicher MoO _x -Konzentration während der Abscheidung. (d) HER-Polarisationskurven auf unterschiedlichen Substraten. (30 Gew.-% KOH, 70°C, H-Zelle).	14
Abbildung 20: (a) HER-Polarisationskurven am MoO _x -beschichteten Ni-Schaum mit unterschiedlich synthetisiertem MoO _x -Pulver (HMI, HMII). (b) Mikroskopische Analysen eines Ni-MoO _x -beschichteten (HMI) Ni-Schaumes.	14
Abbildung 21: Vergleich der Zellperformance zwischen einer zero-gap- und einer low-gap-Anordnung. (a) schematischer Aufbau. (b) Polarisationskurven. (Einzeller-Laborelektrolyseur, 30 Gew.-%, 70°C).	15
Abbildung 22: Vergleich der Zellperformance unterschiedlicher Kathoden (reiner Ni-Schaum, Ni-Sn-Beschichtung auf Ni-Schaum, Ni-MoO ₂ -Beschichtung auf Ni-Schaum). Anode: Ni-Schaum (30 Gew.-% KOH, 70°C).	15
Abbildung 23: Langzeitmessung einer Laborelektrolysezelle (Ni-Sn-beschichteter Ni-Schaum (450 µm, $j_{dep} = -80 \text{ mAcM}^{-2}$) UTP500+ Ni-Schaum). (a) Zellspannung bei -0,5 AcM ⁻² für 100 h. (b) Polarisationskurven vor (BoT...Begin of Test) und nach (EoT...End of Test) 100 h bei -0,5 AcM ⁻² (30 Gew.-% KOH).	16
Abbildung 24: (a) Schematische Darstellung des Zellaufbaus beispielhaft für einen Ni-Schaum, eine poröse Ni-Metallfolie und einen modifizierten Ni-Schaum mit einseitiger Pulverschicht als Anode. Kathode: Ni-Sn-beschichteter Ni-Schaum. (b) Zellspannung-Stromdichte-Kurven (30 Gew.-% KOH, 70°C).	16
Abbildung 25 (a) Schematische Darstellung zur in-operando Bestimmung von Zellinnenwiderständen. (b) Ohne Gasblasenentwicklung inkl. Differenzierung zwischen Membran- und Kontaktwiderstand. (c) Bei unterschiedlichen Stromdichten (10 mAcM ⁻² , 100 mAcM ⁻² , 400 mAcM ⁻²). Zellaufbau: Ni-Sn-beschichtete Kathode und unterschiedliche poröse Anoden: Ni-Schaum, modifizierter Ni-Schaum, poröse Ni-Folie (30 Gew.-% KOH, 70°C).	17
Abbildung 26: (a) Schematische Darstellung der Messmöglichkeit zur in-operando Erfassung der Halbzellenpotentiale und damit der Erfassung der Anoden- und Kathodenperformance während einer Einzelzellmessung. (b) Erste Testmessung an einem Laborelektrolyseur (Kathode Membran Anode: Ni-Sn-beschichteter Schaum UTP500+ Ni-Schaumanode). Darstellung des Zellpotentials (E_{cell}), des Halbzellenpotentials der Kathode (E_{Hz}^C) und des Halbzellenpotentials der Anode (E_{Hz}^A).	18
Abbildung 27: (a) Kostenabschätzung der porösen Nickel-Substrate. (b) Kostenabschätzung der porösen Nickel-Substrate und der Ni-Sn- sowie der Ni-MoO ₂ /Ni-MoO _x -Beschichtungen.	19

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Porosität von porösen, metallischen Elektroden. Bestimmung anhand metallographischer Querschliffe sowie Oberflächenvergrößerung, R_f , im Vergleich zu glattem Ni (siehe Abbildung 10).	8
Tabelle 2: Einige Literaturwerte zur Sauerstoffentwicklungsreaktion.	9
Tabelle 3: Überspannung der Ni-MoO ₂ -beschichteten Ni-Schaumelektroden (1 M KOH, 25°C, vgl. Abbildung 17)	13
Tabelle 4: Zellspannung, E , bei 0,5 AcM ⁻² und bei 1,0 AcM ⁻² , Zellwiderstand, R_{high} , und Onset-Zellspannung, E_{onset} , für unterschiedliche Zellkonfigurationen (siehe u.a. Abbildung 24a). Kathode: Ni-Sn beschichteter Ni-Schaum.	17
Tabelle 5: Einige Literaturwerte von alkalischen Elektrolyseuren.	17

1 Kurzbericht

1.1 Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des Vorhabens war einerseits die Stärkung der Kooperation zwischen Deutschland und Serbien sowie die Entwicklung und Erforschung von hochaktiven, langzeitstabilen sowie kostengünstigen Elektroden für die großtechnische Erzeugung von grünem Wasserstoff mithilfe der alkalischen Elektrolyse.

Im Hinblick auf den weltweiten Klimawandel und die CO₂-Reduzierung, ist ein beschleunigter Ausbau einer wasserstoffbasierten Ökonomie unabdingbar. Allein für Deutschland wird eine durchschnittliche jährlich neu installierte Elektrolyseleistung von 3,4 GW bis zum Jahr 2030 angenommen.[1] Heutzutage werden bereits 4 % der weltweiten produzierten Wasserstoffmenge mithilfe der alkalischen Elektrolyse (AEL) hergestellt[2], die von unterschiedlichen Herstellern angeboten werden, z.B. NEL, Hydrogenics, McPhy, PERIC, Asahi Kasei, SunFire, ErreDue, TKNucera.[1–4]

Als Kathodenmaterialien wurden bislang unterschiedliche, binäre Ni-Legierungssysteme (u.a. Ni-Mo, Ni-Zn, Ni-Al, Ni-Co, Ni-W, Ni-Cr and Ni-Fe) untersucht.[5] Für kommerzielle Anwendungen stellen Raney-Ni-Beschichtungen sehr aktive Katalysatoren dar, mit Überspannungswerte kleiner 150 mV bei 1,0 Acm⁻². [6–9] Als weiterer vielversprechender Katalysator für die Wasserstoffentwicklung werden auch Ni-Mo-Legierungen angesehen.[10,11] Besonderes Ni-MoO₂ Beschichtungen haben eine hohe elektrokatalytische Aktivität.[12,13] Zudem weisen Ni-Sn-Legierungen eine gute elektrokatalytische Performance auf.[14–18]

Neben der Performance sind Langzeitaktivität und Langzeitstabilität von entscheidender Bedeutung. Bei aktuellen Katalysatoren können diese Eigenschaften durch die Bildung von Nickelhydriden[19–21] und der Delamination der Katalysatorschicht beeinträchtigt werden.

Das Projekt zielte auf die Entwicklung von hocheffizienten und kostengünstigen Elektroden für die alkalische Elektrolyse auf Basis einer Nullabstandsgeometrie-Architektur (Zero-gap Design) ab. Neben der Elektrodenstruktur trägt eine elektrokatalytisch aktive Beschichtung zur Aktivitätssteigerung bei, sodass eine Weiterentwicklung von *Ni-Sn*- und *Ni-MoO₂*- / *Ni-MoO_x*-Beschichtungen auf porösen Substratmaterialien durchgeführt wurde. Ein wichtiges Teilziel war die Entwicklung von porösen, effizienten und stabilen Elektroden bei hohen H₂-Produktionsraten (bis zu 1,0 Acm⁻²).

Zusammenfassend wurden folgende Teilziele verfolgt:

- Forschung und Entwicklung von hochaktiven, porösen, langzeitstabilen und kostengünstigen Elektroden
- Identifizierung von porösen Substraten, aktiven Beschichtungsmaterialien sowie Entwicklung von speziellen Beschichtungstechnologien
- Stabile Aufbringung von Katalysatoren auf porösen Substraten und Analyse der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen
- Weiterbildung von Nachwuchswissenschaftlern
- Austausch von Wissenschaftlern und Stärkung der Kooperation zwischen Fraunhofer und der Universität in Belgrad

1.2 Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben war in mehreren wissenschaftlichen Arbeitspaketen unterteilt, die in dem Zeitraum 01.05.2021 – 30.09.2024 bearbeitet wurden, inklusive einer kostenneutralen Verlängerung von 5 Monaten aufgrund von Lieferschwierigkeiten von Verbrauchsmaterialien, der Beschaffung von Geräten an der Universität von Belgrad und geringen Personalkapazitäten. Ein Innovationscoach (Prof. Jović) unterstützte das Vorhaben mit seiner langjährigen Expertise. Vorgesehene Reisen konnten aufgrund der COVID-Pandemie und der damit verbundenen Restriktionen nicht in vollen Umfang durchgeführt werden. Die Kooperation wurde durch regelmäßige Online-Meetings sowie durch Workshops und physische Projekttreffen - nach Aufhebung der COVID-Restriktion - gestärkt. Zudem wurden die Nachwuchswissenschaftler aus Serbien durch einen mehrwöchigen Aufenthalt in Deutschland unterstützt und in Bereichen der H₂-Technologie weitergebildet.

1.5 Wesentliche Ergebnisse und ggf. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Im Rahmen des Projekts wurden hochaktive Katalysatorschichten auf *Ni-Sn*- und *Ni-MoO₂-Ni-MoO_x*-Basis durch eine großtechnisch anwendbare und weiterentwickelte galvanische Beschichtungsrouten auf porösen 3D-Materialien aufgebracht. Durch eine erfolgreiche Optimierung der Beschichtungstechnologie konnten die Katalysatorschichten homogen auf der porösen Struktur aufgebracht werden. Infolgedessen wurden Überspannungen von -100 mV (für *Ni-Sn*), -150 mV (*Ni-MoO₂*) und -90 mV (*Ni-MoO_x*) bei hohen Wasserstoffproduktionsraten von 1,0 Acm⁻² erzielt. Die erzielte Überspannung erreicht und übertrifft die Performance von hochaktiven Raney-Ni-Katalysatoren. In Verbindung mit den pulvermetallurgisch entwickelten porösen Anoden wurden Zellspannungen von 2,0 V bei 1,0 Acm⁻² erreicht. Zudem konnte eine Langzeitstabilität und Langzeitaktivität (100-Volllaststunden) der entwickelten Katalysatoren auf porösen Substratmaterialien nachgewiesen werden. Die erfolgreiche Entwicklung von Elektroden hat zu mehreren Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften geführt. Neben den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen, konnte an der Universität in Belgrad eine Nachwuchsforschergruppe aufgebaut und Nachwuchswissenschaftler erfolgreich gefördert werden. Nach Projektende mündete die Förderung für eine Nachwuchswissenschaftlerin aus Serbien in einer Zusage über ein Fellowship der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter Beteiligung des Fraunhofer IFAM.

2 Eingehende Darstellung

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

Die erzielten Ergebnisse und Entwicklungen werden im Folgenden arbeitspaketspezifisch dargelegt, wobei die Arbeiten in AP3 nicht gesondert aufgeführt werden. Zur Veranschaulichung sind die Arbeitspakete, deren Verknüpfung und die Einbindung des Innovationscoachs in Abbildung 1 dargestellt.

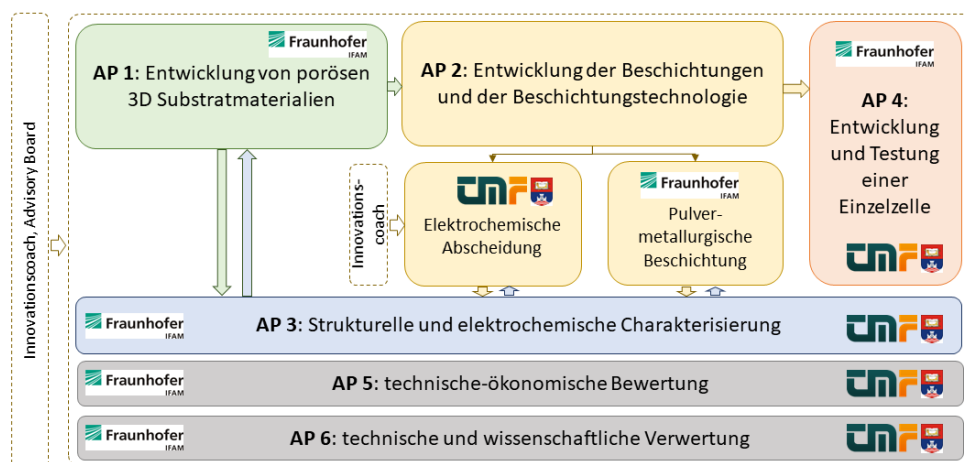


Abbildung 1: Darstellung der Arbeitspakete innerhalb des Forschungsvorhabens zwischen dem Fraunhofer IFAM und der Universität in Belgrad, Fakultät der Technologie und Metallurgie (TMF).

Die erzielten Erkenntnisse sind weitreichend und wurden in verschiedenen Journalen, einem Buchbeitrag publiziert sowie auf Konferenzen/Workshops der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt (siehe Abschnitt 2.6). Insofern werden nachfolgend nur die wesentlichen Ergebnisse und Entwicklungen dargestellt und diskutiert. Eine detaillierte Darstellung der Projektergebnisse ist in den Veröffentlichungen zu finden.

1.1.1 Entwicklung von porösen 3D-Substratmaterialien und Pulverbeschichtungen

Es wurden poröse 3D-Substratmaterialien unter Berücksichtigung der als wichtig angesehenen Elektrodeneigenschaften (Elektrodenoberfläche, Stromzuführung, Elektrolytdurchströmung sowie geeigneter Gasabtransport) auf Basis von porösen Metallfolien und porösen Ni-Schäume hergestellt. Zudem wurden Beschichtungen mithilfe von pulvermetallurgischen (PM) Fertigungsverfahren appliziert, um die Elektrodenstruktur oberflächennah zu modifizieren.

Ni-Schäume und PM-modifizierte Ni-Schäume

Metallische Ni-Schäume mit unterschiedlicher Porengröße (450 μm , 580 μm , 800 μm , 1200 μm) wurden eingehend untersucht und für die Entwicklung der Ni-Sn- und Ni-MoO₂- / Ni-MoO_x-Beschichtung sowie deren Beschichtungstechnologie genutzt (siehe Abschn. 1.1.2). In Abbildung 2 ist beispielhaft die Struktur eines reinen Ni-Schaumes (ohne Beschichtung, Porengröße von 450 μm) abgebildet.

Die Oberfläche der porösen Ni-Schäume kann auf unterschiedlicher Weise bestimmt werden, beispielsweise mittels elektrochemischer (u.a. CV, Cyclovoltammetrie) und physikalischer Methoden

(u.a. BET).[22] Anhand von porösen Ni-Schäumen mit unterschiedlicher Porengröße (450 µm, 580 µm, 800 µm, 1200 µm) wurden beide Analysetechniken miteinander verglichen und eine Validierung vorgenommen, siehe Abbildung 3. Die gute Übereinstimmung der ermittelten Oberflächenwerte belegt die adäquate Nutzung beider Methoden.

Im Nachfolgenden wurde die elektrochemische Methode (CV, Cyclovoltammetrie) genutzt, da bei dieser Bestimmungstechnik der technischen Anwendungsfall am besten widerspiegelt wird.

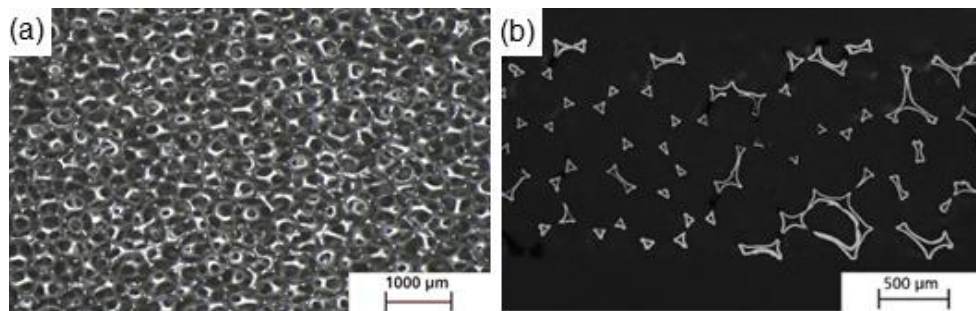


Abbildung 2: Mikroskopische Aufnahmen eines reinen Ni-Schaumes mit einer Porengröße von 450 µm. (a) Draufsicht, (b) metallographischer Querschliff.

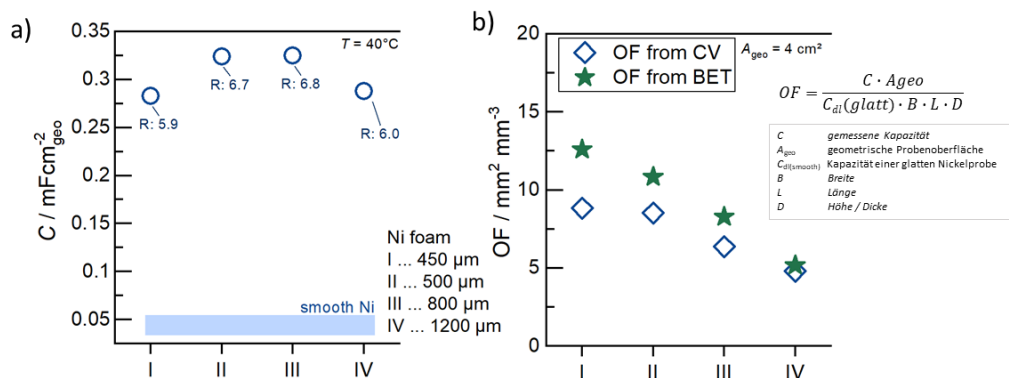


Abbildung 3: Bestimmung der Elektrodenoberfläche von porösen Ni-Schäumen. (a) Elektrochemische Bestimmung der Elektrodenoberfläche anhand der elektrochemischen Doppelschichtkapazität, C. ($T = 40^\circ\text{C}$, 30 Gew.-% KOH) (b) Vergleich der elektrochemisch (CV) und der physikalisch (BET) bestimmten Elektrodenoberfläche (OF).

Es wurden modifizierte Ni-Schaumelektroden mit einer gezielten Porenhierarchie hergestellt. Metallische Ni-Schäume haben grundsätzlich eine makroporöse, großflächige Porenstruktur, sind korrosionsbeständig in 30 Gew.-% KOH-Lösung und sind hinsichtlich der Verfügbarkeit und der Kosten vielversprechende Materialien. Zudem ist reines Nickel ein guter Katalysator unter industriellen Bedingungen, was auf der Anodenseite mit den gelösten Fe-Verunreinigungen in technisch reiner KOH-Lösung und der damit verbundenen *in-situ* Bildung von aktiven $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_2/\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ -Katalysatorschichten in Zusammenhang gebracht wird.[23,24] Hierarchische Elektroden wurden mit dem Ziel hergestellt, die makroskopisch poröse Ni-Schaumstruktur großflächig als stromführende Komponente (Vorelektrode, Stromverteiler) zu nutzen. Zusätzlich wurde einseitig eine poröse Ni-Pulverschicht auf die Schaumelektrode aufgebracht, um die elektrolytzugängliche Oberfläche zu erhöhen. Dieser Oberflächenbereich der so erzeugten asymmetrischen Schaumelektrode wird in Richtung der gastrennenden Membran ausgerichtet, wie Abbildung 4 verdeutlicht. Die Beladungsmenge der einseitig aufgetragenen Ni-Pulverschicht wurde gezielt variiert. Unabhängig von der Ni-Beladungsmenge ist der makroporöse Schaum als stromführende Komponente zu erkennen. Die Beladungsmenge wirkt sich jedoch auf die Struktur und die Dicke der porösen einseitig aufgetragenen Deckschicht aus, wie in Abbildung 5 dargestellt.

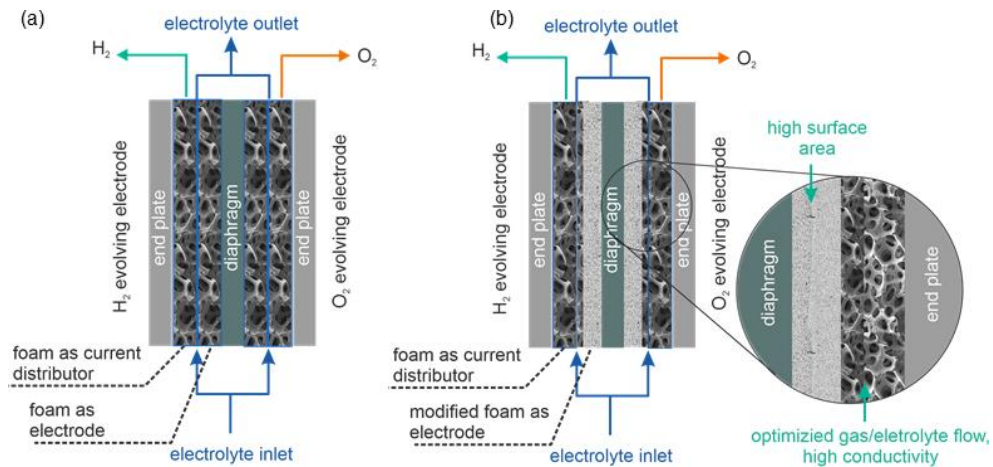


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Nullabstandszellarchitektur (zero-gap Design) mit (a) einem Ni-Schaum als Stromverteiler/Elektrode und mit (b) einem modifizierten Ni-Schaum als Stromverteiler/Elektrode.

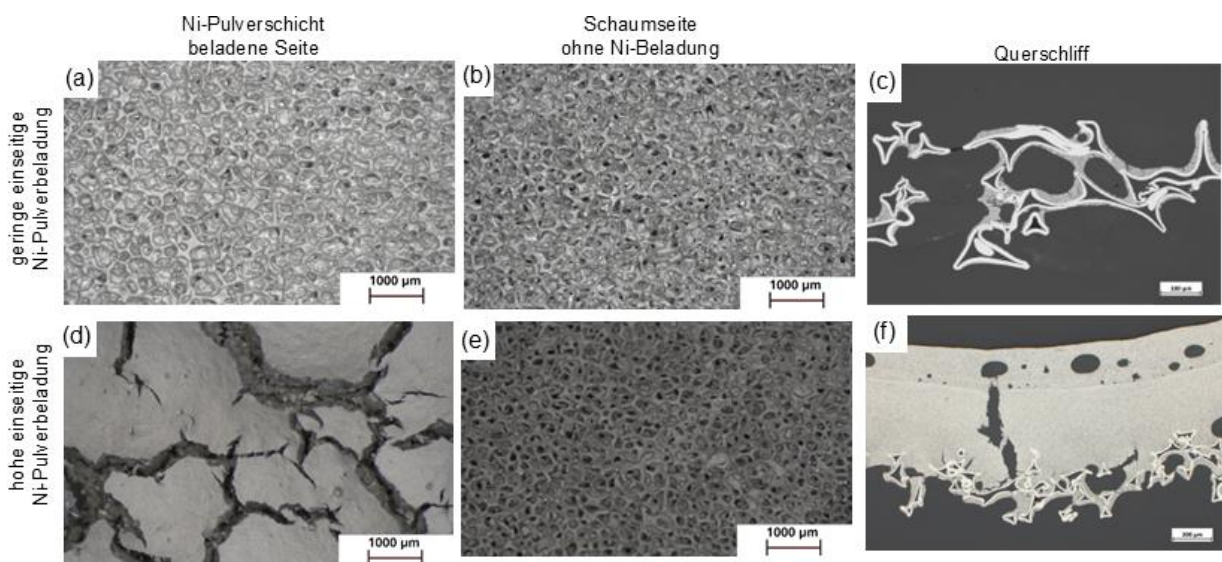


Abbildung 5: Aufnahmen modifizierter Ni-Schäume mit einer einseitig aufgetragenen Ni-Pulverschicht. Zwei Beladungsmengen der einseitigen Ni-Pulverschicht: (a - c) geringe Beladung, (d - f) hohe Beladung. (a, d) Draufsicht auf die einseitig aufgetragene Ni-Pulverschicht. (b, e) Draufsicht auf Schaumseite ohne Ni-Pulverschicht - Rückseite (c, f) metallographischer Querschliff.

Neben der Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche in Richtung des gastrennenden Separators ist die rückseitige Elektrodenstruktur relevant, die als stromführende, elektrolytzuführende und gasabführende Komponente fungiert. In diesem Zusammenhang wurden Strukturen auf Basis von Schaumstrukturen realisiert, die sich durch eine zweite, rückseitige Schaumlage auszeichnet (siehe Abbildung 6b). Die zweite Schaumlage wurde formschlüssig mit der ersten, modifizierten Ni-Schaumlage verbunden, so dass eine mechanisch stabile und leitfähige Verbindung entsteht. Durch diesen neuen Herstellungsansatz kann eine einzelne Komponente bestehend aus Elektrode und PTL (porous transport layer)/Stromverteiler realisiert werden. Dies wirkt sich positiv auf den Zellzusammenbau aus, da nur noch eine Komponente gehandhabt werden muss.

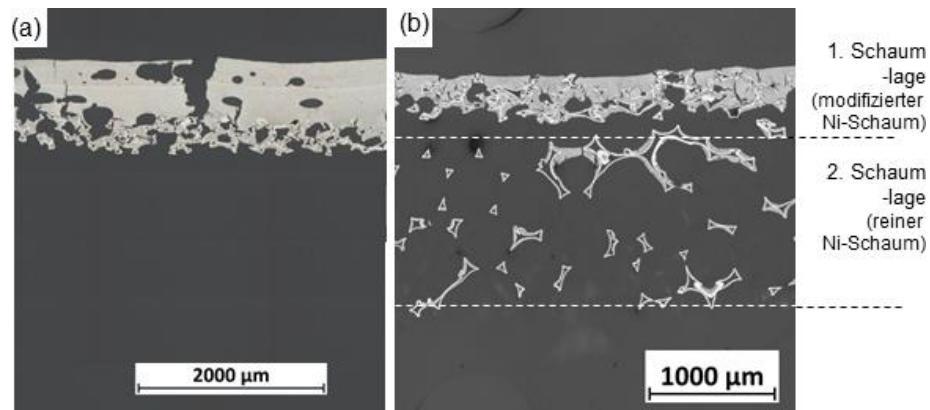


Abbildung 6: Querschliffsaufnahmen modifizierter Ni-Schäume (einseitig aufgetragene Ni-Pulverschicht mit einer hohen Pulverbeladung). (a) ohne zusätzliche Schaumlage, (b) mit zusätzlicher, rückseitig angebrachter Schaumlage.

Es kann festgehalten werden, dass durch pulvermetallurgische Herstellungsprozesse hierarchische Elektroden auf Basis von porösen, metallischen Ni-Schäumen realisiert werden können. Durch eine präzise Anpassung der Herstellungsbedingungen (Ni-Beladungsmenge, weitere Ni-Schaumlagen, Sinterung, etc.) kann die Elektrodenstruktur gezielt variiert werden, so dass diverse 3D-Substratmaterialien mit aktiven Schichten hergestellt werden können.

Poröse Ni-Metallfolien

Zudem wurden poröse Metallfolien über eine sintermetallurgische Herstellungsrouten basierend auf einem Foliengießprozess in Kombination mit einer Platzhalter-Suspension sowie einer anschließenden Wärmebehandlung realisiert (siehe Abbildung 7). Die thermische Zersetzung des Platzhalters führt zu einer definierten porösen Struktur, die u.a. durch den Platzhalteranteil und die Platzhalterform gesteuert werden kann. Die wichtigsten Eigenschaften der porösen Metallfolien sind:

- Porengröße: 30 bis 350 µm
- Porosität: 70 bis 85 %
- Dicke: 200 µm bis 2,5 mm



Abbildung 7: (a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses poröser Metallfolien (b) Makroaufnahme einer porösen Metallfolie.

Erste poröse Metallfolien wurden durch Variation des Platzhalteranteils (Volumenanteil) und Variation der Strukturhöhe hergestellt und eingehend strukturell analysiert, wie in Abbildung 8 dargestellt. Die Dicke und die Porosität der porösen Metallfolien können durch den Platzhalter und durch die Anpassung der Herstellungsbedingungen gezielt eingestellt werden.

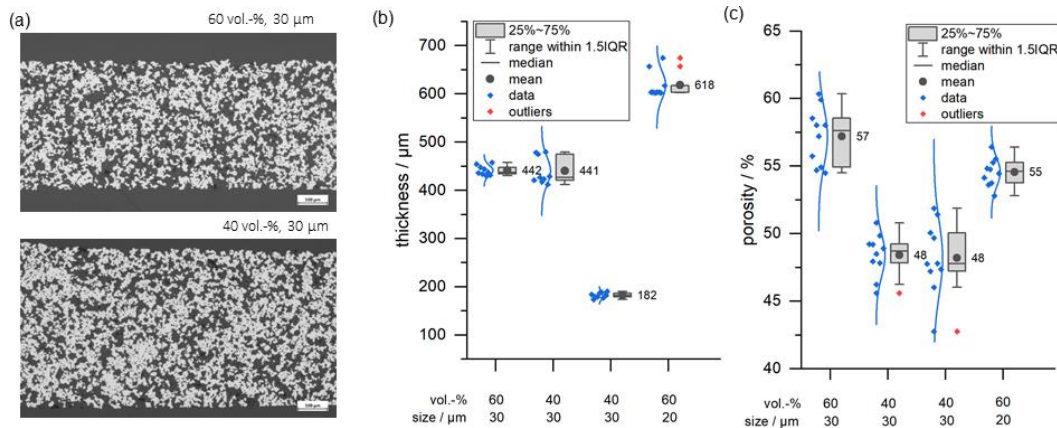


Abbildung 8: Strukturelle Analyse der porösen Metallfolien: (a) Querschliffaufnahmen mit unterschiedlichem Platzhalteranteil (40 Vol.-%, 60 Vol.-%). Strukturelle Analysen an ausgewählten porösen Metallfolien: (b) Dicke und (c) Porosität.

Schaumproben / Poröse Ni-Metallfolien mit zusätzlichem Schaum

Die Porosität und die Porengröße von ausgewählten, porösen 3D-Substratmaterialien (Schaum, poröse Metallfolien ohne und mit zusätzlicher Schaumstruktur als PTL, einseitig pulverbett-beschichteter Schaum ohne und mit Schaumstruktur als PTL) sind in Abbildung 9 und Tabelle 1 zu finden. Die Gesamtporosität der porösen 3D-Strukturen liegt zwischen 58 % und 95 %. Diese kann durch das Fertigungsverfahren (u.a. durch die Wärmebehandlung, Wahl des Platzhalters) gezielt eingestellt werden (siehe Tabelle 1). Darüber hinaus kann die Porengröße auch stufenweise innerhalb einer porösen 3D-Struktur variiert werden, wie Abbildung 9 verdeutlicht. Die kleinsten Poren mit einer Größe von 1 µm bis 6 µm sind dem einseitig aufgetragenen Pulverbett auf dem Ni-Schaum zu zuordnen. Makroskopische Poren von über 100 µm befinden sich hingegen in der groben Schaumstruktur.

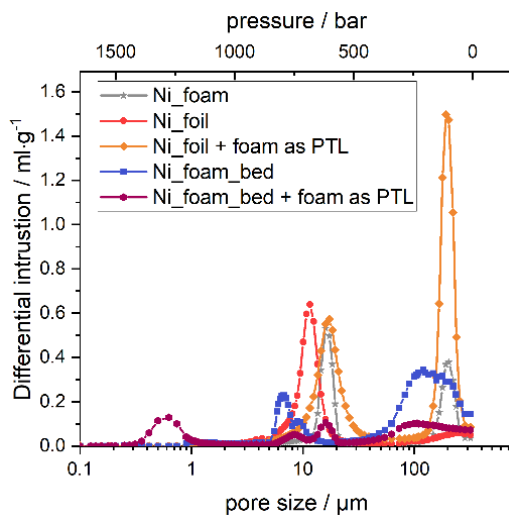


Abbildung 9: Differenzielles Eindringvolumen des Quecksilbers in Abhängigkeit vom Druck, der mit der Porengröße korreliert (Methode: Hg-Porosimetrie).

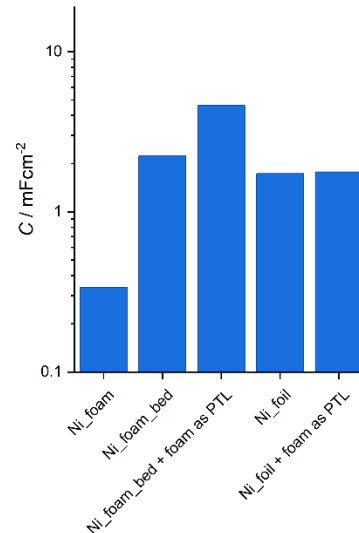


Abbildung 10: Elektrochemisch bestimmte Kapazität als Maß für die Oberfläche. Bestimmung mittels CV-Messungen. ($T = 70^{\circ}\text{C}$, 30 Gew.-% KOH)

Tabelle 1: Porosität von porösen, metallischen Elektroden. Bestimmung anhand metallographischer Querschliffe sowie Oberflächenvergrößerung, R_f , im Vergleich zu glattem Ni (siehe Abbildung 10).

Elektrode	Porosität / %	R_f / -
Ni-Schaum, (Ni_foam)	95	6 - 8
poröse Metallfolie (Ni_foil)	58	43
poröse Metallfolie mit zusätzlicher Schaumstruktur als PTL (Ni_foil + foam as PTL)	61	44
modifizierter Schaum mit einseitiger Pulverschicht (Ni_foil + foam as PTL)	81	56
modifizierter Schaum mit einseitiger Pulverschicht und mit zusätzlicher Schaumstruktur als PTL (Ni_foam_bed + foam as PTL)	76	115

Die poröse Metallfolie hat Poren mit einer Größe von 11 μm bis 19 μm . Zudem verdeutlicht Abbildung 9, dass eine bi- oder trimodale Verteilung der Porengröße bei einigen porösen Materialien erreicht wurde, was die stufenweise Anpassung der Porengröße innerhalb einer Probe untermauert. Die ermittelten Kapazitäten, als Maß für die Elektrodenoberfläche, und der dimensionslosen Oberflächenvergrößerungsfaktoren sind für ausgewählte poröse Substratmaterialien in Abbildung 10 bzw. in Tabelle 1 dargestellt. Es wird ein Oberflächenvergrößerungsfaktor von 8 bis 115 erzielt. Die größte Elektrodenoberfläche hat der einseitig modifizierte Schaum mit zusätzlichem Schaum als PTL. Die poröse Metallfolie hat eine 2- bis 2,5-fach geringere Elektrodenoberfläche als der einseitig modifizierte Schaum mit zusätzlichem Schaum als PTL. Die geringste Oberfläche wurde an den reinen Ni-Schäumen ermittelt.

Zudem wurden die porösen Substratmaterialien elektrochemisch bezüglich der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER Oxygen Evolution Reaction) bewertet, da die porösen Substrate als Anoden in den Laborelektrolyseur eingesetzt wurden (siehe Abschn. 1.1.3). Die Überspannungsmessungen bei einer Stromdichte von 0,5 Acm^{-2} und 1 Acm^{-2} sind in Abbildung 11a dargestellt. Die Polarisationskurven sind in Abbildung 11b zusammengefasst. Die Überspannung der porösen 3D-Substratmaterialien liegt bei 0,5 Acm^{-2} zwischen 400 mV und 450 mV (siehe Abbildung 11a). Bei einer Stromdichte von 1 Acm^{-2} werden Überspannungswerte zwischen 405 mV und 465 mV ermittelt. Die größte Überspannung hat der reine Ni-Schaum. Die beste OER-Aktivität – die geringste OER-Überspannung – hat der einseitig beschichtete Ni-Schaum und die poröse Metallfolie. Es ist grundsätzlich anzumerken, dass die Abweichungen zwischen den porösen 3D-Substratmaterialien nicht groß sind und im herstellungsbedingten Schwankungsbereich liegen. Die Polarisationskurven in Abbildung 11b bestätigen die Aussage. Der aus den Polarisationskurven ermittelte Tafelanstieg im hohen Stromdichtenbereich (0,5 Acm^{-2} bis 1 Acm^{-2}) liegt bei allen Proben bei ca. 90 mVdec^{-1} , was auf keine signifikante Transportlimitierung hindeutet. Im Vergleich zu den Literaturwerten (siehe Tabelle 2) gibt es hinsichtlich der Überspannung noch Verbesserungspotential, was insbesondere an den in der Literatur verwendeten Katalysatoren liegt. Bemerkenswert ist, dass die hier verwendeten porösen 3D-Substratmaterialien vergleichbare Überspannungswerte wie einige Katalysatormaterialien aufweisen, was die gute Eignung der hergestellten porösen Materialien als Elektrode für die Sauerstoffentwicklungsreaktion belegt.

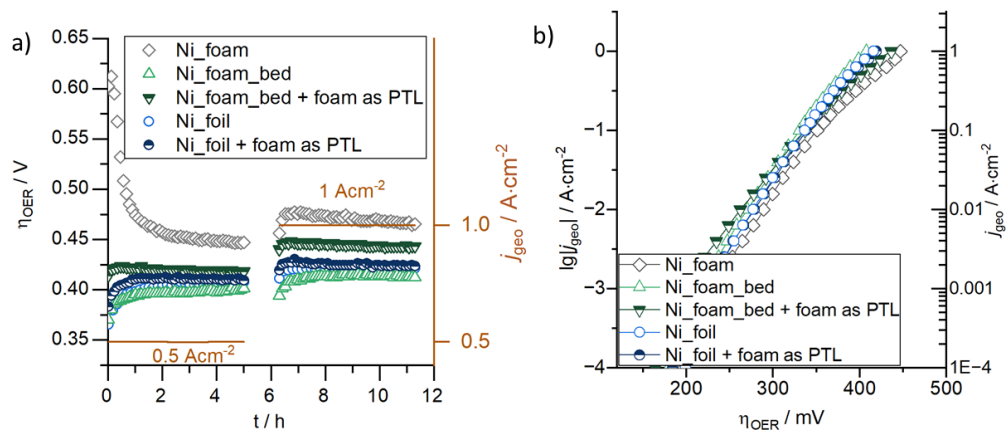


Abbildung 11: Elektrochemische Bewertung poröser Substratmaterialien bzgl. der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER). (a) Überspannung, η_{OER} , bei $0,5 \text{ Acm}^{-2}$ und bei $1,0 \text{ Acm}^{-2}$ für jeweils 5 h. (b) Polarisationskurven nach der Messsequenz dargestellt in (a) ($T = 70^\circ\text{C}$, 30 Gew.-% KOH).

Tabelle 2: Einige Literaturwerte zur Sauerstoffentwicklungsreaktion.

Katalysator	T	$c(\text{KOH})$	Überspannung bei 1 Acm^{-2}	Quelle
Ni_{1-x}O	80°C	5,5 Gew.-%	425 mV	[25]
Ni-Fe-OH	-	30 Gew.-%	469 mV	[26]
NiFe-LDH	-	5,5 Gew.-%	340 mV	[27]
Fe-Ni S/NF	RT	5,5 Gew.-%	384 mV	[28]
m-H-MoNiFe-50	RT	5,5 Gew.-%	347 mV	[29]

1.1.2 Entwicklung der Beschichtung und der Beschichtungstechnologie

Es wurden intensive Entwicklungs- und Forschungsarbeiten zur Beschichtung poröser 3D-Substratmaterialien auf Basis metallischer Schäume durchgeführt. Die Arbeiten fokussierten sich auf die elektrochemische Abscheidung von *Ni-Sn*-Legierungen und *Ni-MoO₂*- / *Ni-MoO_x*-Beschichtungen, auf die Weiterentwicklung der Beschichtungstechnologien sowie auf eine eingehende strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der auf den porösen Materialien aufgetragenen Katalysatoren.

Ni-Sn-Beschichtung von Ni-Schäumen

Für die elektrochemische Abscheidung von *Ni-Sn*-Schichten aus einer wässrigen Elektrolytlösung wurde ein spezieller Versuchsaufbau konzipiert, der eine beidseitige Beschichtung der porösen Materialien ermöglichen soll. Die Abscheidung der *Ni-Sn*-Legierung erfolgte galvanisch, wobei u. a. sowohl die Zusammensetzung des Elektrolytbades als auch die Beschichtungsbedingungen (Potential, Zeit, Temperatur, etc.) als wichtige Einflussfaktoren angesehen werden. Geeignete Bedingungen für die Abscheidung von *Ni-Sn*-Schichten wurden anhand von Polarisationskurven unter Verwendung von porösen Ni-Schäumen mit unterschiedlicher Porengröße ($450 \mu\text{m}$, $580 \mu\text{m}$, $800 \mu\text{m}$, $1200 \mu\text{m}$) bewertet und mit einem 2D-Substratmaterial, einem Ni-Netz, verglichen (siehe Abbildung 12). Die Polarisationskurven der unterschiedlichen Ni-Schäume sind vergleichbar. Es existiert ein Stromdichteplateau ab ca. $-1,0 \text{ V}_{SCE}$. Bei Potentialen kleiner als $-1,15 \text{ V}_{SCE}$ wird neben der Abscheidung von *Ni-Sn* auch Wasserstoff entwickelt. Im Vergleich zu dem 2D-Material haben die 3D-Ni-Schäume eine nahezu doppelt so große Stromdichte, was mit der größeren verfügbaren Oberfläche der porösen 3D-Substrate im Zusammenhang steht. Anhand der Polarisationskurven wurden zwei Beschichtungspotentiale ausgewählt: $-1,25 \text{ V}_{SCE}$ und $-1,30 \text{ V}_{SCE}$.

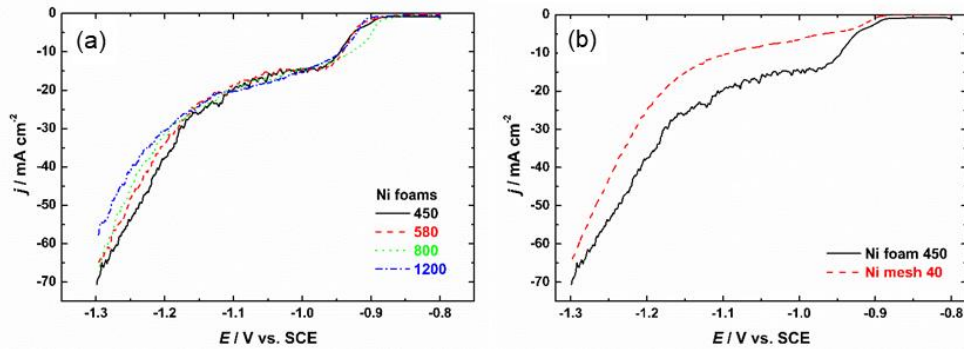


Abbildung 12: Polarisationskurven für die elektrochemische Abscheidung von *Ni-Sn*-Legierungen. (a) Ni-Schäume mit unterschiedlicher Porengröße (450 µm, 580 µm, 800 µm, 1200 µm). (b) Ni-Schaum (450 µm) im Vergleich zu einem Ni-Netz (2D-Material).

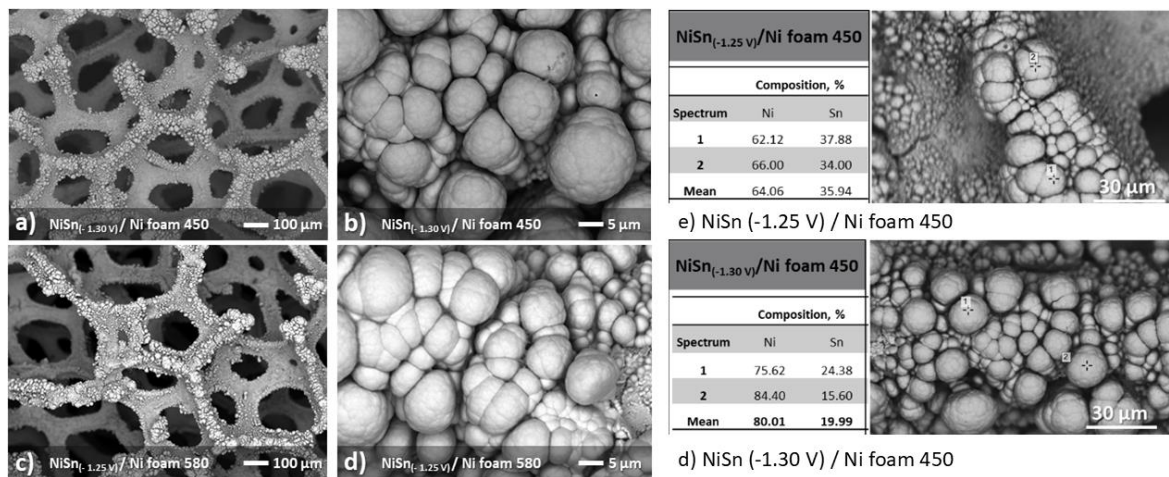


Abbildung 13: REM-Aufnahmen von *Ni-Sn*-beschichteten Ni-Schäumen bei zwei Beschichtungspotentialen: $-1,25 V_{SCE}$ und $-1,30 V_{SCE}$. (a, b) Ni-Schaum, Porengröße: 450 µm, $E = -1,30 V_{SCE}$. (c, d) Ni-Schaum, Porengröße: 580 µm, $E = -1,25 V_{SCE}$. (e, d) EDX-Analysen ausgewählter Beschichtungen.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen nach der galvanischen *Ni-Sn*-Abscheidung verdeutlichen eine nahezu homogene Verteilung der Beschichtung auf der Schaumstruktur, siehe Abbildung 13. Die Menge des *Ni-Sn*-Katalysators im Randbereich der Ni-Stege ist etwas erhöht und weist eine rauere Oberflächenmorphologie auf. Die Zusammensetzung der *Ni-Sn*-Beschichtung ist jedoch an den Rändern und in der Mitte der Ni-Schaumstege nahezu identisch und liegt in Abhängigkeit vom angelegten Beschichtungspotential zwischen 62 At.-% bis 84 At.-% für Ni und 16 At.-% bis 38 At.-% für Sn. Zudem wurde festgestellt, dass sowohl die äußeren als auch inneren Stege der porösen Schaumstruktur mit *Ni-Sn* beschichtet wurden, was mit dem speziell konzeptionierten Beschichtungsaufbau im Zusammenhang steht.

Es wurde eine umfassende Evaluierung der *Ni-Sn*-beschichteten Schäume vorgenommen, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzuklären. Eindrucksvoll sind die aufgenommenen Polarisationskurven für die Wasserstoffentwicklungsreaktion an den *Ni-Sn*-beschichteten Schäumen (siehe Abbildung 14). Die Überspannung der *Ni-Sn*-beschichteten Schäume ist bei $-0,2 A_{cm^2}$ im Vergleich zum unbeschichteten Ni-Schaum um ca. 427 mV reduziert. Die Überspannung an der *Ni-Sn*-beschichteten Schaumelektrode beträgt ca. 160 mV. Die enorme Aktivitätssteigerung durch die *Ni-Sn*-Beschichtung wird einerseits auf die Vergrößerung der Oberfläche infolge der rauen Beschichtungsmorphologie und andererseits auf die intrinsische Aktivitätssteigerung zurückgeführt. Die intrinsische

Verbesserung der Wasserstoffentwicklungsreaktion wird auf der Bildung der metastabilen $Ni_{(1+x)}Sn$ ($0 < x < 0,5$) Phase zurückgeführt.

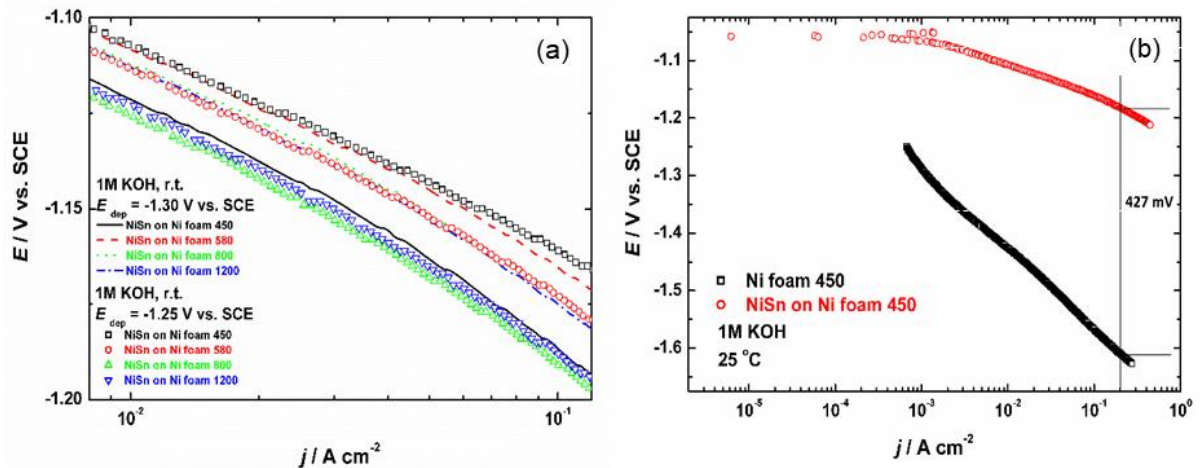


Abbildung 14: Polarisationen für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (a) der *Ni-Sn*-beschichteten Ni-Schäume (Porengröße: 450 µm, 580 µm, 800 µm, 1200 µm) Beschichtungspotentiale: $-1,25 V_{SCE}$ und $-1,30 V_{SCE}$ (b) Vergleich zwischen dem unbeschichteten und dem *Ni-Sn*-beschichteten Ni-Schaum (Porengröße: 450 µm) (1 M KOH, 25°C).

Aufgrund der hervorragenden Aktivitätssteigerung der *Ni-Sn*-Beschichtung wurden intensive Entwicklungsarbeiten zur Skalierung der *Ni-Sn*-Beschichtungstechnologie durchgeführt, um größere Probenstücke für die Entwicklung und Testung im Laborelektrolyseur (siehe Abschn. 1.1.3) zu erhalten. Im Rahmen der Entwicklungsarbeit wurden die Proben unter anwendungsnahen Bedingungen getestet. Der Zellaufbau und die resultierenden Polarisationen sind in Abbildung 15 dargestellt.

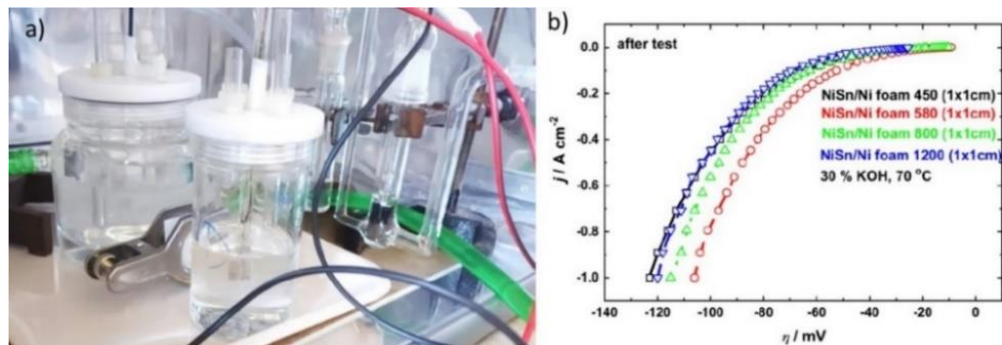


Abbildung 15: Elektrochemische Analyse von beschichteten *Ni-Sn*-Schäumen für Messungen in einem Laborelektrolyseur. (a) H-Zelle zur Bewertung der Elektrodenaktivität. (b) Polarisationen von *Ni-Sn*-beschichteten Ni-Schäumen bzgl. der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER ... Hydrogen Evolution Reaction) nach 5 h bei $1 Acm^{-2}$ ($T = 70^{\circ}C$, 30 Gew.-% KOH).

Unabhängig von der Porengröße des *Ni-Sn*-beschichteten Schaumes werden Überspannungswerte zwischen $-100 mV$ und $-130 mV$ bei $-1 Acm^{-2}$ gemessen. Damit wurde das ambitionierte Ziel, einen Überspannungswert für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER ... Hydrogen Evolution Reaction) von betragsmäßig kleiner als $150 mV$ vollumfänglich erreicht. Die Optimierung der *Ni-Sn*-Beschichtung fokussierte sich hauptsächlich auf die Stromdichte während der galvanischen Abscheidung, um industrielle Fertigungsbedingungen zu berücksichtigen. In Abbildung 16a ist die Morphologie der *Ni-Sn*-Beschichtung nach der galvanischen Abscheidung bei unterschiedlichen Stromdichten ($j_{dep} = -40 mAc m^{-2}$, $-80 mAc m^{-2}$, $-120 mAc m^{-2}$) dargestellt. Ein deutlicher Unterschied in der Morphologie ist insbesondere bei hohen Stromdichten festzustellen. Die Struktur ist poröser und es

sind kraterartige Vertiefungen zu erkennen, die vermutlich aufgrund der simultanen Wasserstoffherzeugung entstehen. Der Sn-Anteil in der Schicht liegt zwischen 20 At.-% und 40 At.-%.

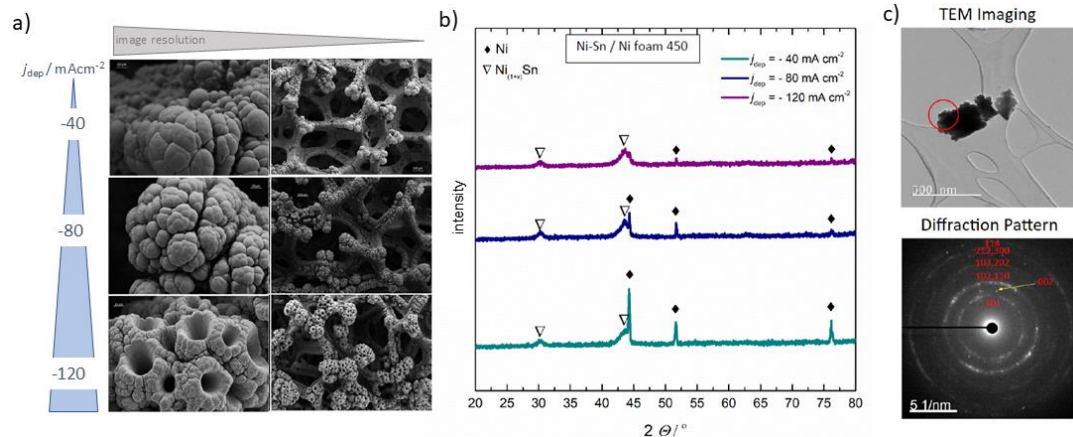


Abbildung 16: *Ni-Sn*-beschichteter Ni-Schaum 580 µm mit unterschiedlicher Beschichtungsstromdichte j_{dep} . (a) REM-Aufnahmen. (EDX-Analyse: 20 At.-% bis 40 At.-% Sn). (b) Diffraktogramme (c) TEM-Aufnahmen mit korrespondierendem Beugungsbild.

Weiterführende strukturelle Analysen sind in Abbildung 16b, c dargestellt. Die Analysen deuten auf ein mehrphasiges Gefüge der abgeschiedenen *Ni-Sn*-Beschichtung hin. Eine detaillierte Darstellung ist in den Veröffentlichungen zu finden (siehe Abschn. 2.6). Grundsätzlich kann anhand der strukturellen Charakterisierung von einer elektrochemisch hochaktiven *Ni-Sn*-Beschichtung ausgegangen werden, mit der besten HER-Aktivität nach der galvanischen *Ni-Sn*-Abscheidung bei -80 mAcm^{-2} .

Ultraschallunterstützte *Ni-MoO₂*-Beschichtung von Ni-Schäumen

Es wurde intensiv an der Beschichtungstechnologie und der ultraschallunterstützten Beschichtung von *Ni-MoO₂*-Schichten auf den porösen Ni-Schäumen gearbeitet. Hierbei wurde u.a. der Einfluss der *MoO₂*-Konzentration im Beschichtungsbad untersucht (Bad A: $c(\text{MoO}_2) = 0,5 \text{ gdm}^{-3}$, Bad B: $c(\text{MoO}_2) = 1 \text{ gdm}^{-3}$). Zudem wurde die Stromdichte für die Abscheidung ($j_{\text{dep}} = -0,15 \text{ Acm}^{-2}$, $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$) und die Leistung der Ultraschall-Sonotrode variiert (10 W, 40 W). Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 17 dargestellt. Die *Ni-MoO₂*-beschichteten Ni-Schäume wurden nachfolgend hinsichtlich der Wasserstoffentwicklungsreaktion analysiert, siehe Abbildung 17. Die beste katalytische HER-Aktivität wurde bei einer Abscheidung mit 1 gdm^{-3} *MoO₂*-Nanopartikel (Partikelgröße: 10 nm), einer Stromdichte für die Abscheidung von $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$ und einer Ultraschallleistung von 40 W erreicht. Die Überspannung der unter diesen Bedingungen beschichteten *Ni-MoO₂*-Schaumelektroden übertrifft die Überspannung eines unbeschichteten Ni-Schaumes um ca. 250 mV (-303 mV anstatt zu -550 mV bei $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$). Die HER-Aktivität ist geringer als erwartet. Als mögliche Ursache wird die Zusammensetzung des *MoO₂*-Pulvers angesehen. Zudem gab es verfahrenstechnische Probleme, die ursächlich für die gemessene Überspannung sein könnten. Konkret gab es bei der ultraschallunterstützten *MoO₂*-Beschichtung Herausforderungen bei der Ultraschallsonde, die durch die Anpassung der Badzusammensetzung und durch eine grundsätzliche Verfahrensanpassung überwunden wurden. Aus diesem Grund wurde in einem zweiten Schritt auf der Ultraschallbehandlung während der Abscheidung verzichtet und eine luftgespülte Elektrolytabscheidung durchgeführt. Das neue Verfahrenskonzept wurde mit einer Industriefirma besprochen und es wurde eine industrielle, großtechnische Umsetzung diskutiert. Erste Laborversuche mit Luftspülung und weiteren verfahrensspezifischen Anpassungen während der galvanischen Abscheidung von *Ni-MoO₂* auf einem Ni-Schaum (Porengröße: 450 µm, Watts-Bad, $j_{\text{dep}} = -0,1 \text{ Acm}^{-2}$, $c(\text{MoO}_2) = 2,5 \text{ g dm}^{-3}$) zeigen eine hervorragende Überspannung von -124 mV bei $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$ (HER, 1 M KOH, RT). Damit übertreffen die *Ni-MoO₂*-beschichteten Elektroden die Performance eines blanken Ni-Schaumes (450 µm) um ca. 420 mV, wie die Polarisationskurven in Abbildung 18a verdeutlichen.

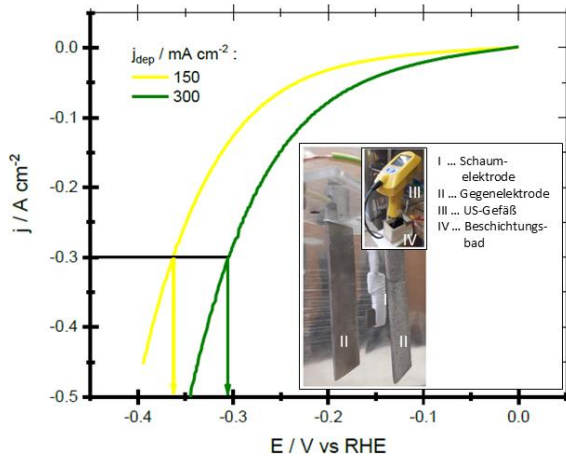


Tabelle 3: Überspannung der *Ni-MoO₂*-beschichteten Ni-Schaum-elektroden (1 M KOH, 25°C, vgl. Abbildung 17)

$j_{\text{dep}} / \text{mAcm}^{-2}$	$\eta(-0,3 \text{ Acm}^{-2}) / \text{mV}$
0 [†]	-550
-150	-363
-300	-303

Bemerkung: [†] unbeschichteter Schaum

Abbildung 17: Galvanische Beschichtung von *Ni-MoO₂* auf porösen Ni-Schäumen: Bad: 1 g dm⁻³ MoO₂-Nanopartikel (Teilchengröße 10 nm, 40 W, 1 M KOH, 25°C, H-Zelle.)

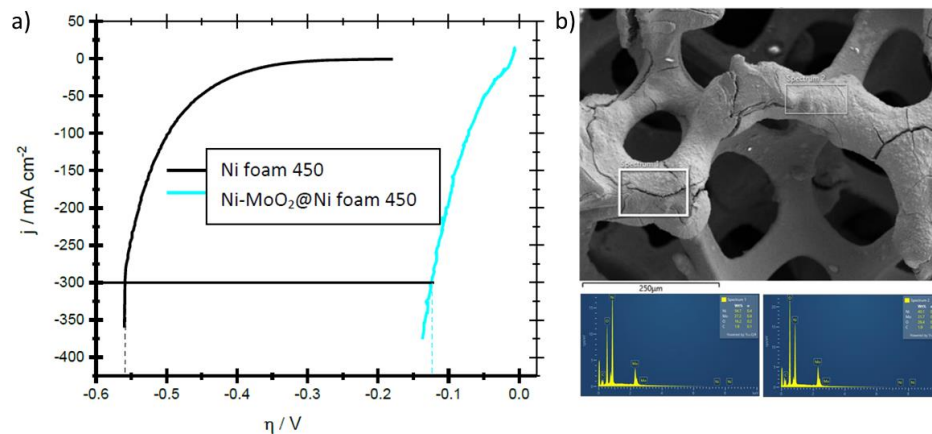


Abbildung 18: *Ni-MoO₂*-beschichteter Ni-Schaum (450 μm). (a) Polarisationskurven im Vergleich zu einem blanken Ni-Schaum 450 μm (1 M KOH, 25°C, H-Zelle). (b) EDS-Analyse: 40-55 Gew.-% Ni, 27-31 Gew.-% Mo und 16-26 Gew.-% O.

Der *Ni-MoO₂*-beschichtete Ni-Schaum (450 μm) wurde mittels REM, EDS und XPS untersucht. Ausgewählte Ergebnisse sind in Abbildung 18b dargestellt. Die Porenstruktur des Ni-Schaumes ist deutlich zu erkennen, so dass eine Blockierung der Poren durch die galvanische Abscheidung ausgeschlossen werden kann. Zudem ist die *Ni-MoO₂*-Beschichtung homogen auf den Schaumstegen verteilt. Die inneren und äußeren Schaumstege sind vollständig beschichtet. Die rissartige Struktur der *Ni-MoO₂*-Schicht entsteht vermutlich aufgrund der Wasserstoffentwicklung während der Abscheidung. Anhand der Ergebnisse wird jedoch davon ausgegangen, dass die Verwendung von handelsüblichem MoO₂-Pulver zu einer unzureichenden Aktivität führt. Aus diesem Grund wurden zwei MoO_x-Pulver mit maßgeschneiderten Eigenschaften synthetisiert. Der Unterschied liegt im Mischungsverhältnis und in den Mahlkugelhverhältnis während der Synthese begründet (1:20 für HM I und 1:40 für HM II). Diffraktogramme der synthetisierten Pulverproben sind in Abbildung 19a, b dargestellt. Während der galvanischen Abscheidung wurden mehrere Beschichtungsparameter (u.a. MoO_x-Pulver Konzentration, Stromdichte) mit dem Ziel variiert, die optimalen Prozessparameter für eine katalytisch aktive *Ni-MoO_x*-Beschichtung von porösen Schaumelektroden zu erarbeiten. Ausgewählte Polarisationskurven sind in Abbildung 19c dargestellt. Die optimalen Beschichtungsbedingungen ($c(\text{MoO}_x) = 4,5 \text{ gdm}^{-3}$, $j_{\text{dep}} = -300 \text{ mAcm}^{-2}$, $t = 30 \text{ min}$) wurden auf weiteren porösen 3D-Substratmaterialien (poröse Ni-Folie) und einem 2D-Ni-Gitter übertragen (Abbildung 19d). Die in Abbildung

19d dargestellten Polarisationskurven verdeutlichen eindrucksvoll, dass die $Ni-MoO_x$ -Beschichtung auf einem Ni-Schaum die beste Performance gegenüber der Wasserstoffentwicklungsreaktion hat. Es wird eine Überspannung von unter -90 mV bei einer Stromdichte von $-1,0$ Acm^{-2} erreicht, was eine deutliche Verbesserung der HER-Aktivität gegenüber dem unbeschichteten Ni-Schaum darstellt. Nach ersten elektrochemischen Analysen scheint das synthetisierte MoO_x -Pulver mit der Bezeichnung HMII eine bessere Performance als das HMI synthetisierte Pulver zu liefern, siehe Abbildung 20a. Zudem deuten strukturelle Untersuchungen darauf hin, dass die $Ni-MoO_x$ -Beschichtung homogen auf der porösen Schaumstruktur aufgebracht ist (Abbildung 20b). Die Entwicklung der $Ni-MoO_x$ -Beschichtung erfolgte in den letzten Projektmonaten. Insofern konnten die $Ni-MoO_x$ -beschichteten Ni-Schaumkathoden während der Projektlaufzeit nicht in einer Laborelektrolysezelle vermessen werden.

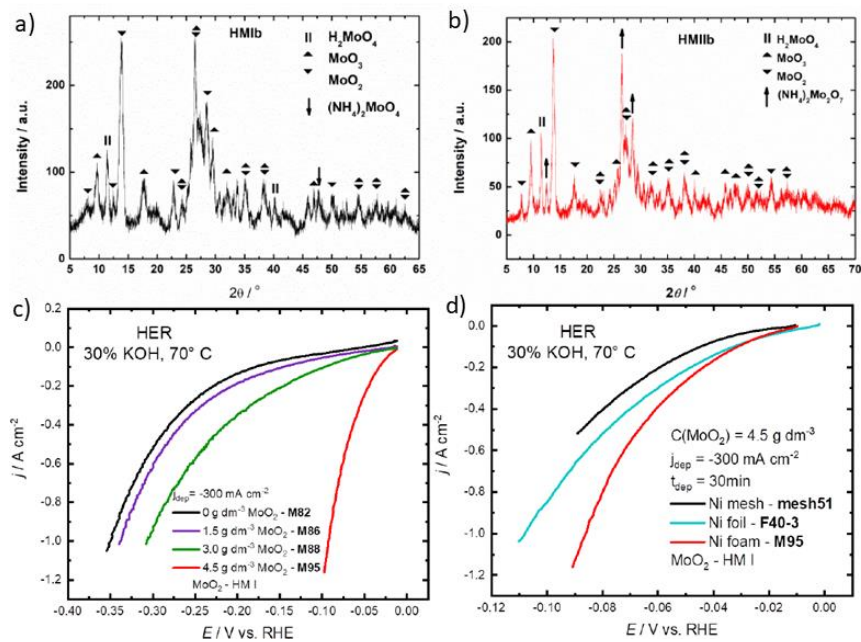


Abbildung 19: MoO_x -Pulver als Katalysator. (a, b) Diffraktogramme von MoO_x -synthetisierten Katalysatoren (HMI, HMII). (c) HER-Polarisationskurven an MoO_x -beschichteten Ni-Schäumen mit unterschiedlicher MoO_x -Konzentration während der Abscheidung. (d) HER-Polarisationskurven auf unterschiedlichen Substraten. (30 Gew.-% KOH, $70^\circ C$, H-Zelle).

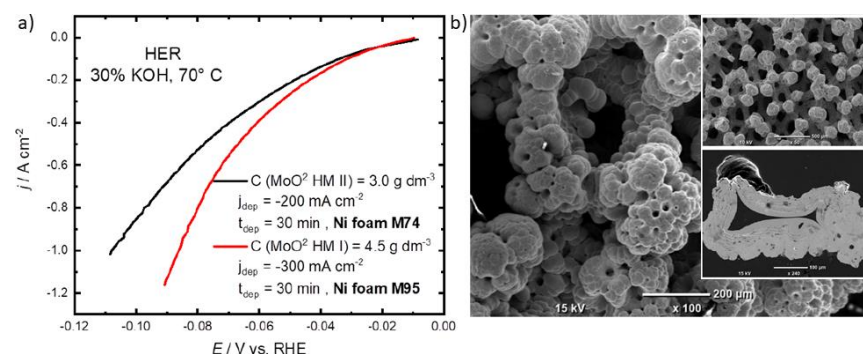


Abbildung 20: (a) HER-Polarisationskurven am MoO_x -beschichteten Ni-Schaum mit unterschiedlich synthetisiertem MoO_x -Pulver (HMI, HMII). (b) Mikroskopische Analysen eines $Ni-MoO_x$ -beschichteten (HMI) Ni-Schaumes.

1.1.3 Entwicklung und Testung von Einzelzellen

Für die industriennahe Evaluierung der hergestellten porösen Elektroden (siehe Abschn. 1.1.1 und 1.1.2) wurde eine Laborelektrolysezelle (Einzelzelle) entwickelt und getestet. In ersten Untersuchungen wurden eine *zero-gap* Variante mit einem *low-gap* Zelldesign verglichen, wie in Abbildung 21. Unter Verwendung von unbeschichteten Schäumen als Elektroden weist die *zero-gap*-Variante eine bessere Zellspannung als die *low-gap* Variante auf (80 mV bis 220 mV). Das ist entgegen den Erwartungen und anderen Autoren[30], so dass weitere Analysen notwendig sind.

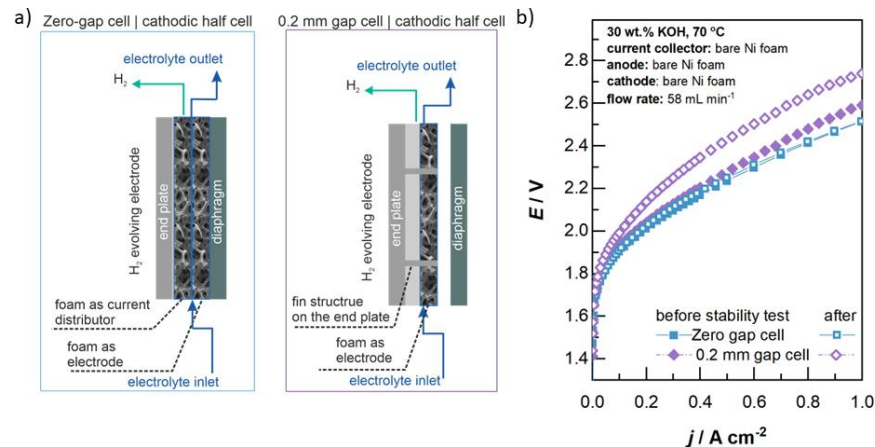


Abbildung 21: Vergleich der Zellperformance zwischen einer *zero-gap*- und einer *low-gap*-Anordnung. (a) schematischer Aufbau. (b) Polarisationskurven. (Einzelzellen-Laborelektrolyseur, 30 Gew.-%, 70°C).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde als Zellarchitektur eine Nullabstandszellgeometrie (*zero-gap*-Design) ausgewählt, bei den die Elektroden direkt auf die gastrennende Membran gepresst werden. Neben der Elektrode wurde als Stromverteiler ein Nickelschaum verwendet, der sowohl eine homogene, gleichförmige Stromverteilung als auch einen ungehinderten Gasblasenabtransport ermöglichen soll. Ein Vergleich der Zellperformance mit den unterschiedlich beschichteten Kathoden ist in Abbildung 22 dargestellt.

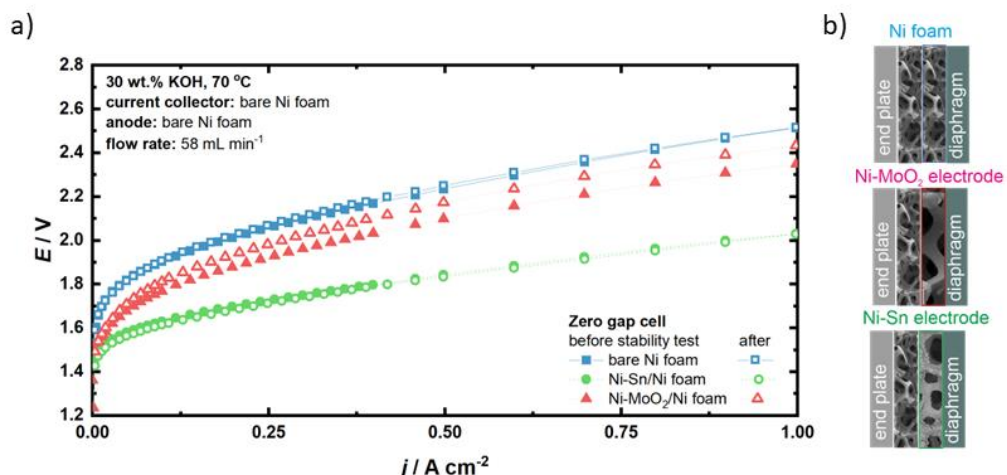


Abbildung 22: Vergleich der Zellperformance unterschiedlicher Kathoden (reiner Ni-Schaum, *Ni-Sn*-Beschichtung auf Ni-Schaum, *Ni-MoO₂*-Beschichtung auf Ni-Schaum). Anode: Ni-Schaum (30 Gew.-% KOH, 70°C).

Die beste Zellperformance liefert die *Ni-Sn*-Beschichtung auf einem Ni-Schaum. Gegenüber einem unbeschichteten Ni-Schaum wird eine Verbesserung um 500 mV realisiert. Es sei angemerkt, dass eine

enorme Weiterentwicklung der $Ni-MoO_2$ -Beschichtung hin zur sehr aktiven $Ni-MoO_x$ -Katalysatorschicht realisiert wurde (siehe Abschnitt 1.1.2). Die weiterentwickelte $Ni-MoO_x$ -Beschichtung konnte während der Projektlaufzeit jedoch nicht vollumfänglich in der Elektrolysezelle getestet werden.

Es wurde eine Laborelektrolysezelle mit einem optimierten $Ni-Sn$ -beschichteten Ni-Schaum als Kathode und einem reinen Ni-Schaum als Anode für 100 h bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ Acm}^{-2}$ betrieben. Die Untersuchungen zielten darauf ab, Aussagen über die Langzeitaktivität und Langzeitstabilität der $Ni-Sn$ -beschichteten Ni-Schaumkathode zu erlangen. Die Messung der Zellspannung als auch die Polarisationskurven sind in Abbildung 23 dargestellt. Die Zellspannung liegt nach 100 h bei ca. $1,95 \text{ V}$ bei $0,5 \text{ Acm}^{-2}$ bzw. bei ca. $2,1 \text{ V}$ bei 1 Acm^{-2} . Die Messung verdeutlicht, dass unter den gegebenen Betriebsbedingungen keine signifikante Reduzierung der Zellspannung zu beobachten ist, was auf eine langzeitaktive $Ni-Sn$ -beschichtete Kathode hindeutet. Dies konnte durch strukturelle Analysen untermauert werden (u.a. keine Delamination der $Ni-Sn$ -Beschichtung).

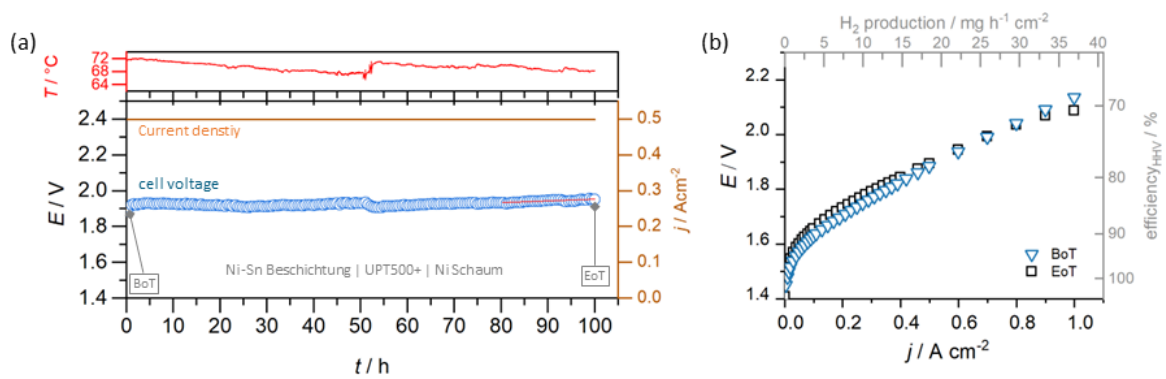


Abbildung 23: Langzeitmessung einer Laborelektrolysezelle ($Ni-Sn$ -beschichteter Ni-Schaum ($450 \mu\text{m}$, $j_{\text{dep}} = -80 \text{ mAcm}^{-2}$) | UTP500+ | Ni-Schaum). (a) Zellspannung bei $-0,5 \text{ Acm}^{-2}$ für 100 h. (b) Polarisationskurven vor (BoT...Begin of Test) und nach (EoT...End of Test) 100 h bei $-0,5 \text{ Acm}^{-2}$ (30 Gew.-% KOH).

Zudem wurde der Einfluss der unterschiedlich porösen 3D-Substrate (Abschn. 1.1.1) als Anoden genauer untersucht. Ein $Ni-Sn$ -beschichteter Ni-Schaum diente als Kathode. Der schematische Aufbau und die Performancekurven sind in Abbildung 24 dargestellt. Die ermittelten Performancedaten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die beste Zellperformance kann mit einer porösen Metallfolie als Anode erzielt werden. Die Zellspannung bei einer Stromdichte von $1,0 \text{ Acm}^{-2}$ beträgt ca. $2,0 \text{ V}$, was besser oder vergleichbar mit den in der Literatur gefundenen Performance-Daten ist (siehe Tabelle 5).

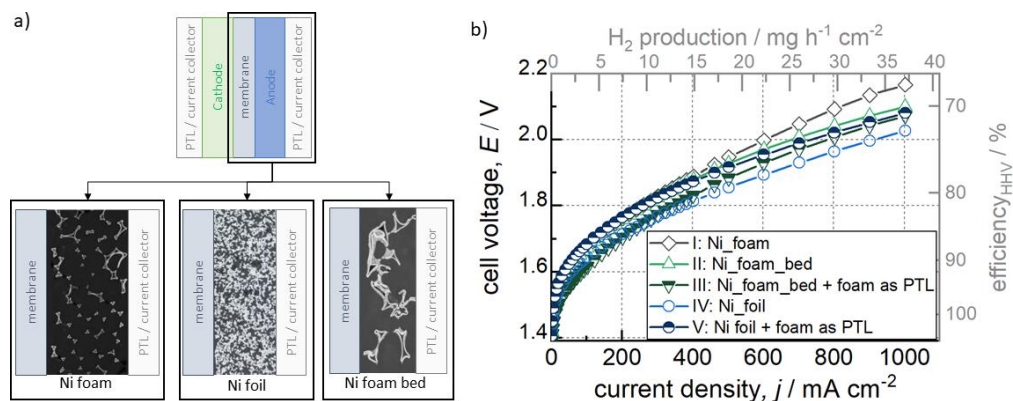


Abbildung 24: (a) Schematische Darstellung des Zellaufbaus beispielhaft für einen Ni-Schaum, eine poröse Ni-Metallfolie und einen modifizierten Ni-Schaum mit einseitiger Pulverschicht als Anode. Kathode: $Ni-Sn$ -beschichteter Ni-Schaum. (b) Zellspannung-Stromdichte-Kurven (30 Gew.-% KOH, 70°C).

Tabelle 4: Zellspannung, E , bei $0,5 \text{ Acm}^{-2}$ und bei $1,0 \text{ Acm}^{-2}$, Zellwiderstand, R_{high} , und Onset-Zellspannung, E_{onset} , für unterschiedliche Zellkonfigurationen (siehe u.a. Abbildung 24a). Kathode: *Ni-Sn* beschichteter Ni-Schaum.

Zellaufbau (Anode)	$E (0,5 \text{ Acm}^{-2})$ / V	$E (1,0 \text{ Acm}^{-2})$ / V	$R_{\text{high}} / \Omega\text{cm}^2$	$E_{\text{onset}} / \text{V}$
I , Ni foam (Ni-Schaum)	1,94	2,17	0,45	1,73
II , Ni foam bed (einseitig pulverbett-beschichteter Ni-Schaum)	1,92	2,10	0,34	1,76
III , Ni foam bed + foam as PTL (modifizierter Schaum mit Pulverschicht und zusätzlicher Schaumstruktur als PTL)	1,88	2,07	0,38	1,70
IV , Ni foil (poröse Metallfolien)	1,86	2,02	0,34	1,69
V , Ni foil + foam as PTL (poröse Metallfolien mit zusätzlicher Schaumstruktur als PTL)	1,92	2,08	0,33	1,75

Tabelle 5: Einige Literaturwerte von alkalischen Elektrolyseuren.

Name	Stromdichte / Acm^{-2}	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$	Zellspannung / V	Quelle
DLR, Deutschland	$\sim 0,5$	80	1,68	[31]
Norsk Hydro, Norwegen	$\sim 0,2$	80	1,8	[32]
IHT (jetzt Sunfire); Schweiz	$\sim 0,2$	80	1,9	[32]
Pahps, Korea	$\sim 0,5$	90	1,8	[32]
Kraglund et al. DLR / TUD	~ 1	80	1,9	[33]
Rocha et al.	~ 1	70	$\sim 1,75$	[34]

Zudem wurde für einen Laborelektrolyseur (Einzelzeller) eine erweiterte Messmethodik zur Erfassung von Zellwiderständen (Abbildung 25) erarbeitet, da bei hohen Wasserstoffproduktionsraten ein optimierter Zellaufbau mit reduzierten Zellinnenwiderständen unabdingbar für einen effizienten Elektrolysebetrieb ist. Darüber hinaus wurden Sensoren zur *in-operando* Bewertung des Elektrodenpotentials (Abbildung 26) implementiert.

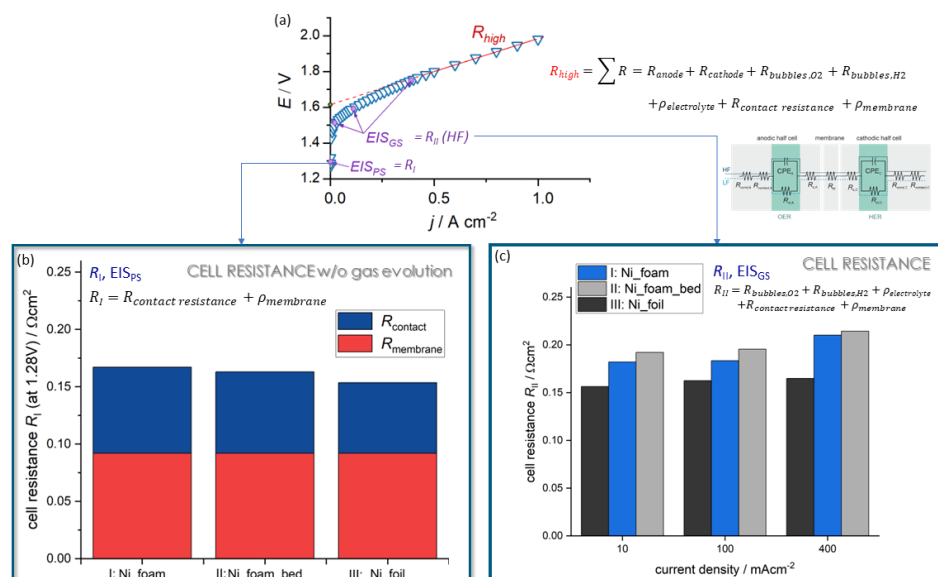


Abbildung 25 (a) Schematische Darstellung zur *in-operando* Bestimmung von Zellinnenwiderständen. (b) Ohne Gasblasenentwicklung inkl. Differenzierung zwischen Membran- und Kontaktwiderstand. (c) Bei unterschiedlichen Stromdichten (10 mAcm^{-2} , 100 mAcm^{-2} , 400 mAcm^{-2}). Zellaufbau: *Ni-Sn*-beschichtete Kathode und unterschiedliche poröse Anoden: Ni-Schaum, modifizierter Ni-Schaum, poröse Ni-Folie (30 Gew.-% KOH, 70°C).

In Abbildung 25 ist die erarbeitete Messmethodik zur Erfassung unterschiedlicher Zellinnenwiderstände dargestellt. Für die *in-operando* Bewertung unterschiedlicher Zellwiderstände wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie genutzt. Mittels des Hochfrequenzwiderstands (HF-Widerstand) wurden die Zellwiderstände ohne Berücksichtigung des Ladungsdurchtrittswiderstands an der Anode bzw. Kathode bei unterschiedlichen Stromdichten bewertet (Abbildung 25a). Wird hingegen die Messmethode bei Zellspannungen durchgeführt, bei der keine Wasserstoffelektrolyse stattfindet (Abbildung 25b), können Aussagen zur Kontaktsituation unter Berücksichtigung des Membranwiderstandes getroffen werden. Die beste Kontaktsituation und die geringste HF-Widerstandserhöhung mit zunehmender Stromdichte ist bei der Laborelektrolysezelle festzustellen, bei der eine poröse Metallfolie als Anode verwendet wurde. Infolgedessen kann davon ausgegangen werden, dass die porösen Metallfolien aktuell die vielversprechendste poröse Anodenstruktur hinsichtlich des Zellwiderstandes darstellen. Die Annahme deckt sich mit den korrespondierenden j - U -Kurven der Elektrolysezellen (Abbildung 24).

Zudem wurde die Erweiterung der Laborelektrolysezelle mit Sensoren zur *in-operando* Bewertung des kathodischen und anodischen Halbzellenpotentials realisiert. Der schematische Aufbau und erste Testmessungen sind in Abbildung 26 dargestellt. Es wurden Referenzelektroden (RHE, Reversible Hydrogen Electrode) in den anodischen und in den kathodischen Elektrolyteinlass implementiert und die Spannungsdifferenz zwischen einer Referenzelektrode und der korrespondierenden Endplatte erfasst. Der zeitliche Verlauf der Zellspannung als auch die zeitlichen Verläufe des anodischen und des kathodischen Halbzellenpotentials sind in Abbildung 26b, c zusammengefasst. Anhand der *in-operando* Erfassung der unterschiedlichen Signale kann die Erhöhung der Zellspannung in den ersten 5 h direkt auf die Elektrodenaktivität zurückgeführt werden. Die Messung verdeutlicht, dass durch die implementierte Sensorik eine *in-operando* Bewertung des Elektrodenpotentials möglich ist, was eine individuelle Bewertung der Elektroden bei Stabilitätsmessungen und/oder Messungen mit dynamischen Lastwechsel ermöglichen soll.

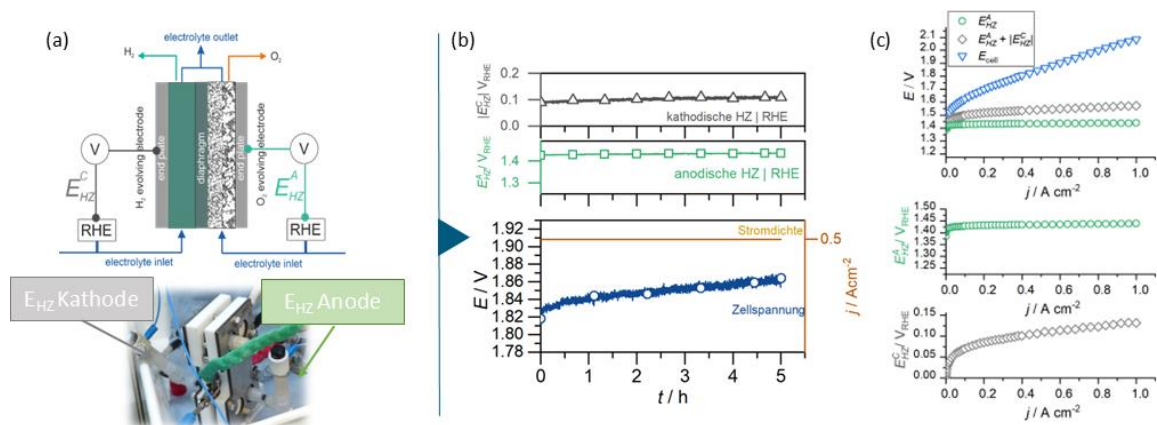


Abbildung 26: (a) Schematische Darstellung der Messmöglichkeit zur *in-operando* Erfassung der Halbzellenpotentiale und damit der Erfassung der Anoden- und Kathodenperformance während einer Einzelzellmessung. (b) Erste Testmessung an einem Laborelektrolyseur (Kathode | Membran | Anode: Ni-Sn-beschichteter Schaum | UTP500+ | Ni-Schaumanode). Darstellung des Zellpotentials (E_{cell}), des Halbzellenpotentials der Kathode (E_{HZ}^C) und des Halbzellenpotentials der Anode (E_{HZ}^A).

1.1.4 Technische-ökonomische Bewertung

Eine technisch-ökonomische Bewertung von porösen 3D-Elektroden wurde durchgeführt. In Abbildung 27a ist eine erste Kostenabschätzung der unbeschichteten Ni-Substrate dargestellt, die stark von Strukturmerkmalen, wie Porosität, Porengröße, Probendimension ($B \times L \times H$), sowie von den Absatzmengen abhängt. Die recherchierten Preisangaben sind sehr heterogen, was unter anderem auf

den volatilen Rohstoffpreisen (u.a. für Nickel) zurückgeführt werden kann. Die grundsätzlichen Fertigungsschritte zur Beschichtung der porösen 3D-Ni-Substraten mit den in Abschnitt 1.1.2 vorgestellten *Ni-Sn* und *Ni-MoO₂-Ni-MoO_x*-Beschichtungen sind in Abbildung 27 zusammengefasst. Die Abbildung inkludiert zudem die Realisierbarkeit einer großtechnischen Umsetzung inklusive einer ersten Bewertung.

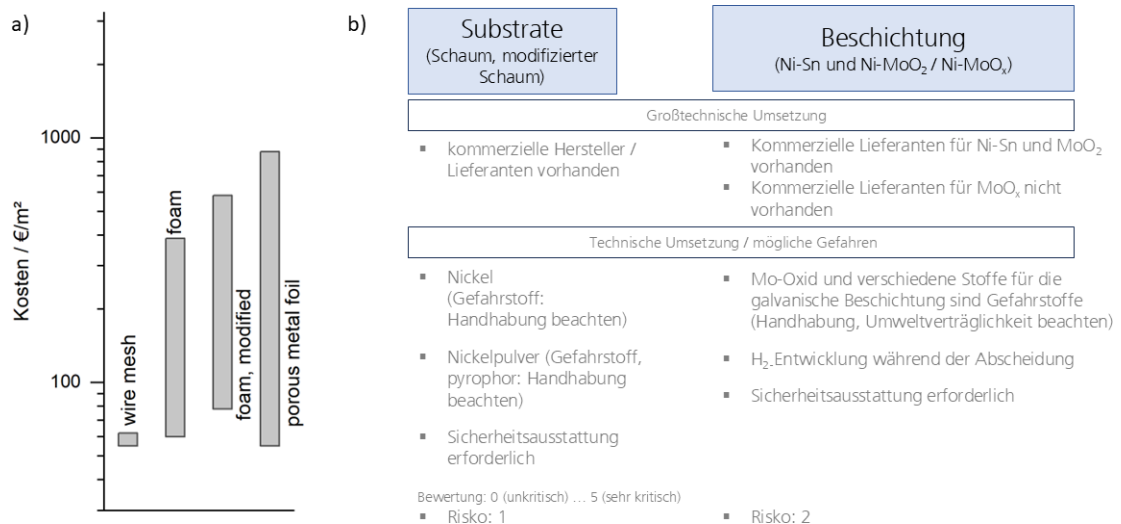


Abbildung 27: (a) Kostenabschätzung der porösen Nickel-Substrate. (b) Kostenabschätzung der porösen Nickel-Substrate und der *Ni-Sn*- sowie der *Ni-MoO₂/Ni-MoO_x*-Beschichtungen.

Die *Ni-Sn* und *Ni-MoO₂-Ni-MoO_x*-Beschichtung werden durch einen galvanischen Prozess aufgebracht. Die Prozesskosten hängen u.a. von den Herstellungsbedingungen (u.a. der Stromdichte, Chemikalien) ab. Unter Berücksichtigung dessen wird nach aktuellem Stand für die *Ni-Sn*-Beschichtung mit geringeren Prozesskosten gerechnet als für die *Ni-MoO₂-Ni-MoO_x*-Beschichtung. Zudem ist für das aktivere, selbst-synthetisierte *MoO_x*-Pulver eine Lieferantensuche und/oder Substitution notwendig. Mögliche Risiken der Rohstoffbeschaffung konnten aus der Studie der DERA[35] abgeleitet werden. Diese Studie umfasst die Angebotskonzentration von Rohstoffen (Metalle, Industriemineralien, Kokscoke) sowie 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. Zinn ein hohes potenzielles Preis- und Lieferrisiko auf. Dies verdeutlicht, in welchem Maß die Rohstoffmärkte von Angebotskonzentrationen 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 des volatilen Rohstoffpreises, einer schrumpfenden europäischen Hüttenproduktion und die hohen Energiekosten hingewiesen, die in Verbindung mit den pandemiebedingten und geopolitischen Herausforderungen eine Bewertung erschweren.[35] Unter Berücksichtigung der Studie wird die Rohstoffverfügbarkeit von Ni, Sn und Mo, die die Hauptbestandteile der im Rahmen des Projektes entwickelten beschichteten, porösen 3D-Elektroden sind, als nicht hochkritisch, jedoch als sehr volatil angesehen.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wesentlichen Positionen des Vorhabens bestanden in Personalkosten, die nahezu in Übereinstimmung mit der vorgesehenen Planung und mit den entsprechend qualifizierten Mitarbeitern angefallen sind. Darüber hinaus wurden Projektmittel zum Aufbau einer Nachwuchsforschungsgruppe an der Universität von Belgrad (TMF) unter Leitung von Dr. Mila Krstajić Pajić genutzt. Infolge der Kooperation wurde Dr. Mila Krstajić Pajić als Assistenzprofessorin ernannt. Zudem wurden an der

Universität von Belgrad zwei Nachwuchswissenschaftler (Jelena Gojgić, Aleksandar Petričević) gefördert und es erfolgte eine Investition in den Ausbau der Forschungskapazitäten (u.a. Beschichtungsapparatur, Zubehörteil, Messzelle inkl. Potentiostat). Darüber hinaus wurden Mittel zur Einbindung des Innovation Coaches, Professor Jović, verwendet. Herr Professor Jović hat durch seine langjährige Expertise in der wissenschaftlichen und industriellen Forschung entscheidend zur erfolgreichen Entwicklung der in dem Projekt genutzten Beschichtungstechnologien beigetragen.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die alkalische Elektrolyse ist eine Schlüsseltechnologie für die großtechnische Wasserstoffproduktion mithilfe von regenerativen Energiequellen. Für einen effizienten, langzeitbeständigen und kostengünstigen Prozess spielen neuartige, poröse Elektrodenmaterialien und deren Fertigungstechnologie eine entscheidende Rolle. Insofern sind technologische Weiterentwicklungen hin zu leistungsfähigeren, langzeitstabilen und kostengünstigen Elektrodenmaterialien notwendig, damit sich Deutschland und die europäischen Partner in der Rolle als Technologieführer auch in Zukunft behaupten kann. Eine Förderung dieses F/E-Verbundvorhabens ist damit eine strategische Investition in den Forschungs- und Industriestandort Deutschland und Serbien sowie in die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses.

Die effiziente Nutzung von regenerativen Energiequellen zur Wasserstofferzeugung ist ein zentraler Aspekt der Energiewende. Die Erhöhung des Gesamtwirkungsgrads von Elektrolyseuren hängt entscheidend von der Überspannung der verwendeten Elektrodenmaterialien ab. Neuartige beschichtete, poröse Materialien sind vielversprechende Elektroden für die Anwendung in einem alkalischen Elektrolyseur mit einem *zero-gap*-Design (Nullabstandsgeometrie). Die im Vorhaben entwickelten Elektroden mit einer *Ni-Sn*- bzw. *Ni-MoO_x*-Beschichtungen erzielten Überspannungen von 100 mV für die Kathode bei 1,0 Acm⁻². Dies sind hervorragende Überspannungswerte und verdeutlichen die erfolgreiche, technologische Weiterentwicklung der Beschichtungstechnologie und der Beschichtung auf poröse Elektrodenmaterialien für die alkalische Wasserelektrolyse.

Messungen in einem Laborelektrolyseur verdeutlichen, dass durch die Verwendung der beschichteten Elektroden eine signifikante Reduzierung der Zellspannung auf 2,02 V (um ca. 550 mV im Vergleich zu unbeschichteten Elektroden) bei 1,0 Acm⁻² erreicht wird. Durch die Implementierung zusätzlicher Sensoren in einem Einzeller-Laborelektrolyseur konnte zudem ein innovatives Zellkonzept zur *in-operando* Bewertung von Elektroden realisiert werden, wodurch zukünftig eine direkte, industriennahe Evaluierung der Elektrodenperformance möglich ist.

Die Förderung erzielte einen ersichtlichen Mehrwert im Ausbau der wissenschaftlichen Zusammenarbeit zwischen Deutschland und Serbien. Darüber hinaus leistete das Vorhaben einen wesentlichen Beitrag zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses in Serbien durch den Aufbau einer Nachwuchsforschergruppe: Post-Doc-Forscherin und zwei Doktoranden. Weiterhin hat das Projekt durch die Investitionen in die Ausrüstung zum Ausbau der Forschungskapazität an der Universität von Belgrad beigetragen. Die geleisteten Arbeiten waren aus unserer Sicht daher notwendig und angemessen.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen

Die Projektergebnisse bilden die Grundlage für die Nutzung beschichteter poröser Materialien als hochaktive und langzeitstabile Elektroden in der alkalischen Wasserelektrolyse. Die Verringerung der Überspannung bei hohen Wasserstoffproduktionsraten trägt unmittelbar zu einer effizienteren Nutzung alkalischer Elektrolyseure bei. Gleichzeitig sind die entwickelten Beschichtungstechnologien skalierbar, was eine großtechnische Elektrodenproduktion erlaubt.

Die Verwertbarkeit der wissenschaftlichen, technischen Ergebnisse liegt in zwei Kernaspekten: Zum einen demonstrieren die Ergebnisse die technische Realisierung von hocheffizienten, beschichteten porösen Elektroden im Labormaßstab. Zum anderen bildet die vorgenommene Dokumentation der

Beschichtungstechnologien die direkt anwendbare Grundlage, um eine Aufskalierung der Elektrodenfertigung vorzunehmen.

Das Fraunhofer IFAM und die Universität in Belgrad können die Ergebnisse direkt in weiteren Forschungs- und Entwicklungsaufgaben auf dem Gebiet der Elektrolyse nutzen, was sich anhand der Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Elektrodenmaterialien und dem Aufbau der elektrochemischen Expertise zur Evaluierung von Elektrodenmaterialien auf Komponenten- und Zellebene widerspiegelt. Für die Verwertung der Ergebnisse war die Öffentlichkeitsarbeit prägend (Publikationen, Vorträge) und führte zu konkreten Anfragen aus der Industrie. Zudem konnten neue Projektansätze in einer ersten Skizze (DeepOperation) überführt werden. Die Kenntnisse in der Elektrodenentwicklung, des Legierungsdesigns und der Diagnostik waren dabei entscheidend.

Die Kooperation zwischen den beteiligten Instituten aus Deutschland und Serbien soll weiterhin aufrechterhalten werden, was die Förderung einer Nachwuchswissenschaftlerin durch ein Fellowship der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter Beteiligung des Fraunhofer IFAM bereits belegt.

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

- Der Industrie-Workshop “Advanced Alkaline Electrolysis” fand am 30.10.2021 in Dresden als Hybrid-Veranstaltung statt. Es waren eine Vielzahl von Industrieunternehmen vertreten u.a. Materialhersteller, Elektrolyseur-Anlagenbauern und andere Anwender. Es wurden unter anderem folgende Punkte deutlich:
 - Die Aufskalierung der Elektrolyseurproduktion ist notwendig für eine Reduktion der CAPEX-Kosten für eine Wasserstoffproduktion im GW-Bereich. Der Elektrolyseurbauer NEL hat seine vollautomatische 500 MW-Produktionslinie: (Herøya factory) vorgestellt.
 - Der Elektrolyseurbauer Sunfire hat die nächste Generation alkalischer Elektrolyseure dargestellt. Es werden jährliche Fertigungskapazitäten von 500 MW angestrebt.
 - Zudem wurden Neuentwicklungen von Membranen und 3D-Elektroden vorgestellt: u.a. von Veco B.V., Ionomr, TFP Hydrogen Products Ltd und Fraunhofer IFAM.
 - Xiao et al. (ACS Catal. 2021, 11, 264–270) haben eine Synthese von Nickel-Eisen-Oxidhydroxid-Nanosheet-Beschichtungen auf einem komprimierten Ni-Schaum als effiziente Sauerstoffentwicklungselektrode entwickelt. In einem HEMELs (Hydroxide exchange membrane electrolyzers) wurde 1,8 V bei 1,02 Acm⁻² erreicht und keine Ablösung der Katalysatoren im Dauerbetrieb (> 160 h bei 0,2 Acm⁻²) beobachtet.
- Der kostenpflichtige Clean Hydrogen Monitor 2021 wurde im Oktober 2021 vorgestellt: Die Produktionskapazität für Wasserstoff in der EU betrug zu diesem Zeitpunkt 10,5 Mio. t jährlich, wobei nur 0,1 % auf Power-to-Hydrogen basiert. 2021 betrug die Elektrolysekapazität 135 MW. Das 40 GW-Ziel der EU bis 2030 wird jedoch nach aktueller Schätzung übertroffen. Es wird mit ca. 118 GW gerechnet.
- Das Projekt „HyWays for Future“ verfolgte das Ziel, langfristig klimafreundlichen Wasserstoff in den Bereichen Industrie, Energieversorgung und Verkehr zu etablieren. Es sind über 100 Akteure beteiligt, die in der H₂-Modellregion im Nordwesten Deutschlands mit den Städten Cuxhaven, Wilhelmshaven, Bremerhaven, Oldenburg und Bremen den Markthochlauf von regenerativ erzeugtem Wasserstoff vorantreiben.
- Der 5th Industry Workshop Advanced Alkaline Electrolysis fand am 28. - 29. September 2022 in Dresden statt. Es wurden u.a. folgende Punkte deutlich:
 - Die belgische Universität in Louvain (UCLouvain) stellt die Nutzung von 3D-strukturierten Elektroden für die alkalische Wasserelektrolyse vor, wobei neben 3D-Schäume auch 3D-gedruckte Strukturen betrachtet wurden. Bei den Untersuchungen stellte sich u.a. heraus, dass Poren eine Größe von mind. 1000 µm haben sollten, um einen effizienten Gasblasenabtransport zu ermöglichen.

- Nickelschäume und deren Verwendung als Elektroden wurden von der Firma Alantum vorgestellt, was das kommerzielle Interesse an der Entwicklung von Schäumen als Elektroden untermauert.
- Die Firma Sunfire stellt verschiedene Projekte vor, die auf die Aufskalierung alkalischer Elektrolyseanlagen abzielen: u.a. Demo4Grid.
- F. Rocha et al. [*F. Rocha et al. J Environmental Chemical Engineering 2022, 10.3, 107648*] untersuchten poröse Ni-Schäume als Elektroden. Die Autoren stellten einen gegenläufigen Effekt hinsichtlich der Porengröße in Bezug auf eine möglichst große Oberfläche und einen effizienten Gasblasenabtransport fest. Der beste Kompromiss zwischen Oberfläche und Blaseneinschluss wurde für Schäume mit einer Porengröße von 450 µm und 1200 µm gefunden.
- Norwegen erhöhte die Aktivität im Bereich der Wasserstofftechnologie. Es kam zu einer Verdopplung der Projekte (50 Projekte in 2021 und 126 Projekte in 2023, mit Plänen zur H₂-Herstellung mit Produktionskapazitäten von fast 9,5 GW bis 2030). Die Regierung hat vor bis 2030 genügend Wasserstoff zu produzieren, um den eignen Bedarf zu decken.
- Im nordrhein-westfälischen Saerbeck hatte Enapter eine Elektrolyseurfabrik eröffnet. Es soll ein Campus mit 82.000 Quadratmeter für eine Elektrolyseur-Produktion, Forschung & Entwicklung sowie Verwaltung entstehen.
- Auf der International Electrolyser Conference“ ICE2023 am 27. August – 01. September 2023 in Südafrika in der Nähe von Johannesburg wurden die neuesten Entwicklungen und aktuelle F&E-Schwerpunkte im Bereich der Elektrolysetechnologie, AEL (Alkaline Electrolysis), PEMEL (Proton Exchange Electrolysis), AEM (Alkaline Membrane Electrolysis) vorgestellt – interessante Entwicklungen im AEL/AEM-Bereich waren u.a.:
 - Prof. J.O. Jensen stellte u.a. neue Entwicklungen im Bereich der alkalischen Membranen vor.
 - Der Effekt vom gelösten Fe in der Elektrolytlösung wurde von Dr. Demnitz (TU Eindhoven) dargestellt. Es wurde gezeigt, dass Eisen die Überspannung einer Ni-Platte bezüglich der Wasserstoffentwicklung verbessert und darüber hinaus die Ni-Hydridbildung (NiH_x) unterdrücken soll.
 - Mr. Rocha (UC Louvain) stellte in Kooperation mit der DTU aus Dänemark Untersuchungen an der alkalischen Laborelektrolysezelle vor. Durch Verwendung von 3D-Materialien als Elektroden, einer verbesserten Strömungsdynamik und der Verwendung von geeigneten aktiven Beschichtungen konnten sehr gute Performancedaten erzielt werden. Es wurden Zellspannung von unter 2,0 V bei ca. 2,0 Acm⁻² unter Verwendung eines Ni-Schaumes (450 µm) vorgestellt.
 - Die TU Clausthal stellte die neusten Entwicklungen in Kooperation mit der Firma WEW vor. WEW baut (Plug and Play) Elektrolyseure (max. Strom: 4000 A, bis zu 150 kW (3 kg H₂/h), T_{max} = 90°C) mit einem revolutionären Stack-Design, welches das Elektrolythandling verbessern und zudem die Nutzung eines vereinfachten BoP ermöglichen soll. Das BoP kann vom Kunden oder Dritte bereitgestellt werden.
 - Mr. Barros (TU Eindhoven) bewertete Zellwiderstände in unterschiedlich großen Elektrolysezellen. Hohe Zellwiderstände konnten teilweise auf die erzeugten Gasblasen zurückgeführt werden.
 - Entwicklungen von Raney-Ni Katalysatoren (mittels Hochenergiemahlen hergestellt) für die alkalische Elektrolyse wurden von Mrs. Phan (DTU) in Zusammenarbeit mit der Firma Stiesdal Hydrogen A/S präsentiert. Bei einer Stromdichte von -0,1 Acm⁻² lag die Überspannung bei ca. 250 mV.
 - Es wurden Neuentwicklungen von der Firma H2Pro mit einer Effizienz auf Zellebene von 98,7 %_{HHV} und auf Stack-Level von 90 % (ETAC-Systems: 50 bar, 10 kgd⁻¹ H₂, Demosystem wurde im April 2022 in Auftrag gegeben) vorgestellt.

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

Publikationen in wissenschaftlichen Journalen

“Hydrogen evolution at Ni foam electrodes and Ni-Sn coated Ni foam electrodes”

Autoren: J.D. Gojgić, A.M. Petričević, T. Rauscher, C.I. Bernäcker, T. Weißgärber, L. Pavko, R. Vasilić, M.N. Krstajić Pajić, V.D. Jović
 Zeitschrift: Applied Catalysis A: General
 Jahr, Vol., S.: 2023, 663, 119312–12

“Electrodeposited Ni-based, non-noble metal cathodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions”

Art: Buchbeitrag
 Autoren: V.D. Jović, N.V. Krstajić, T. Rauscher
 Buch: Advances in Energy Research
 Kap., Vol: 2, 39

“Correct determination of the hydrogen evolution reaction parameters at Ni foam electrode modified by electrodeposited”

Autoren: J.D. Gojgić, A.M. Petričević, M.N. Krstajić Pajić, V.D. Jović
 Zeitschrift: Zastita Materijala
 Jahr, Vol., S.: 65, 2024, 1–10

“Ni-MoO₂ composite coatings electrodeposited at porous Ni substrate as efficient alkaline water splitting cathodes”

Autoren: A.M. Petričević, J.D. Gojgić, C.I. Bernäcker, T. Rauscher, M. Bele, M. Smiljanić, N. Hodnik, N. Elezović, V.D. Jović, M.N. Krstajić Pajić
 Zeitschrift: Coatings
 Jahr, Vol., S.: 2024, 14, 1026–15

“Hydrogen evolution reaction on electrodeposited Ni-MoOx composite coatings”

Autoren: A.M. Petričević, M.N. Krstajić Pajić, P. Zabinski, D. Kutyla, M.M. Marzec, M. Gajewska, N.R. Elezović, V.D. Jović
 Zeitschrift: Electrochimica Acta
 Jahr, Vol., S.: 2025, 519, 145825–13

“High performance Cathodes for Alkaline Water Electrolysis in a Zero-gap Setting: Ni-Sn/Ni Foam Prepared by Galvanostatic Electrodeposition”

Autoren: J. D. Gojgić, A. M. Petričević, T. Rauscher, C.I. Bernäcker, T. Weißgärber, R. Vasilić, L. Pavko, M. Bele, F. Ruiz-Zepeda, M. Smiljanić, N. Hodnik, M. N. Krstajić Pajić, V. D. Jović
 Zeitschrift: ACS Applied Energy Materials
 Jahr, Vol., S.: 2025, 8, 3570–80

Konferenzen, Workshops

“Highly efficient Ni-Sn/Ni foam 3D electrodes for hydrogen production by alkaline electrolysis”

Art: Vortrag (eingeladen)
 Autoren: M.N. Krstajić Pajić, J.D. Gojgić, A. M. Petričević, T. Rauscher, C. I. Bernäcker, L. Röntzsch, T. Weißgärber, V.D. Jović
 Konferenz: International conference "Contemporary research in the field of hydrogen as a fuel of the future", Serbian Academy of Sciences and Arts
 Ort / Datum: Belgrad, Serbien / 10. Juni 2022

“Electrodeposited Ni-Sn at Ni foams as electrodes for hydrogen production" International conference”

Art: Vortrag
 Autoren: M.N. Krstajić Pajić, J.D. Gojgić, A. M. Petričević, T. Rauscher, C. I. Bernäcker, L. Röntzsch, T. Weißgärber, V.D. Jović
 Konferenz: 8th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe
 Ort / Datum: Graz, Österreich / 11. Juli – 15. Juli 2022

- “Characterization of Coated Ni foam Electrodes for Industrial Hydrogen Production”
 Art: Vortrag
 Autoren: J.D. Gojgić, A. M. Petričević, T. Rauscher, C. I. Bernäcker, M.N. Krstajić Pajić, V.D. Jović
 Konferenz: International conference “Conference on Electron Microscopy of Nanostructures”
 ELMINA2022
 Ort / Datum: Belgrad, Serbien / 22. August – 26. August 2022
- “High performance water splitting cathodes coated by electrodeposition approach”
 Art: Vortrag
 Autoren: M.N. Krstajić Pajić, J.D. Gojgić, A. M. Petričević, T. Rauscher, C. I. Bernäcker
 Konferenz: 5th Industry Workshop “Advanced Alkaline Electrolysis”
 Ort / Datum: Dresden, Deutschland / 28. September – 29. September 2022
- “Electrodeposition of Ni-Sn alloys on porous Ni substrates as Hydrogen evolution catalysts”
 Art: Vortrag - Book of Abstracts, pp. 57
 Autoren: J.D. Gojgić, A. M. Petričević, T. Rauscher, C. I. Bernäcker, M.N. Krstajić Pajić and V.D. Jović
 Konferenz: Twentieth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering
 Ort / Datum: Belgrad, Serbien / 30. November – 02. Dezember 2022
- “3D electrodes for industrial alkaline flow electrolyzers”
 Art: Vortrag - Book of Abstracts, pp. 57
 Autoren: A. M. Petričević, J.D. Gojgić, M.N. Krstajić Pajić, T. Rauscher, C.I. Bernäcker, V.D. Jović,
 Konferenz: Twentieth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering
 Ort / Datum: Belgrad, Serbien / 30. November – 02. Dezember 2022
- “Efficient alkaline electrolysis with porous 3D electrodes - Influence of the electrode structure on the cell efficiency”
 Art: Vortrag
 Autoren: T. Rauscher, P. Naumann, R. Hauser, M. Rentzsch, F. Brauer, C. Bernäcker, T. Weißgärber
 Konferenz: International Electrolyser Conference” ICE2023
 Ort / Datum: Sun City, Südafrika / 27. August – 01. September 2023
- “Ni-MoO₂ as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction”
 Art: Vortrag – Book of Abstracts, pp. 73
 Autoren: A.M. Petričević, J.D. Gojgić, M.N. Krstajić Pajić, T. Rauscher, C.I. Bernäcker, V.D. Jović
 Konferenz: Twenty-first Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering
 Ort / Datum: Belgrad, Serbien / 29. November – 01. Dezember 2023
- “Evaluation of 3D porous electrodes in a zero-gap cell for alkaline water electrolysis”
 Art: Poster Präsentation
 Autoren: T. Rauscher, P. Naumann, J.D. Gojgić, A.M. Petričević, M.N. Krstajić Pajić, V.D. Jović, T. Weißgärber, C.I. Bernäcker
 Konferenz: 9th Regional Symposium on Electrochemistry - South-East Europe
 Ort / Datum: Novi Sad, Serbien / 3. Juni – 07. Juni 2024
- “Comparison of electrodeposited composite coatings composed of commercial and synthesized MoO₂ embedded in Ni for hydrogen evolution reaction”
 Art: Vortrag – Book of Abstracts, pp. 40
 Autoren: A.M. Petričević, J.D. Gojgić, N.R. Elezović, U. Lačnjevac, T. Rauscher, C.I. Bernäcker, M.N. Krstajić Pajić, V.D. Jović
 Konferenz: 9th Regional Symposium on Electrochemistry - South-East Europe
 Ort / Datum: Novi Sad, Serbien / 3. Juni – 07. Juni 2024
- “Ni-Sn coated Ni foams – suitable cathodes for large-scale alkaline water electrolysis?”
 Art: Vortrag – Book of Abstracts, pp. 39
 Autoren: J. D. Gojgić, A. M. Petričević, T. Rauscher, C.I. Bernäcker, L. Pavko, M. Bele, F. Ruiz-Zepeda, M. Smiljanić, N. Hodnik, M. N. Krstajić Pajić, V. D. Jović
 Konferenz: 9th Regional Symposium on Electrochemistry - South-East Europe
 Ort / Datum: Novi Sad, Serbien / 3. Juni – 07. Juni 2024

3 ANLAGEN ZUM SCHLUSSBERICHT

Literaturverzeichnis

- [1] T. Smolinka, N. Wiebe, P. Sterchele, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE / Freiburg – Deutschland (Andreas Palzer), Franz Lehner, E4tech Sàrl / Lausanne – Schweiz (Malte Jansen), Steffen Kiemel, Robert Mieke, Sylvia Wahren, Fabian Zimmermann, Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie und Automatisierung IPA -Stuttgart – Deutschland (2018).
- [2] S. Dunn, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 235–264.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00131-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00131-8).
- [3] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, J.L. Figueiredo, *Quím. Nova* 36 (2013) 1176–1193.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800017>.
- [4] K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [5] I.A. Raj, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4375–4382. <https://doi.org/10.1007/BF01154945>.
- [6] C.I. Bernäcker, T. Rauscher, T. Büttner, B. Kieback, L. Röntzsch, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) F357-F363. <https://doi.org/10.1149/2.0851904jes>.
- [7] G. Schiller, R. Henne, V. Borck, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (1995) 185–194.
<https://doi.org/10.1007/BF02646111>.
- [8] J. Cai, J. Xu, J. Wang, L. Zhang, H. Zhou, Y. Zhong, D. Chen, H. Fan, H. Shao, J. Zhang, C. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 934–941. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.084>.
- [9] Klaus Leo Wilbuer, Mate Barisic, Elektrode für die alkalische Wasserelektrolyse: Europäische Patentanmeldung.
- [10] J. Zhang, T. Wang, P. Liu, Z. Liao, S. Liu, X. Zhuang, M. Chen, E. Zschech, X. Feng, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15437. <https://doi.org/10.1038/ncomms15437>.
- [11] 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>.
- [12] V.D. Jović, U. Lačnjevac, B.M. Jović, N.V. Krstajić, *Electrochim. Acta* 63 (2012) 124–130.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.078>.
- [13] U. Lačnjevac, B.M. Jović, V.D. Jović, N.V. Krstajić, *J. Electroanal. Chem.* 677-680 (2012) 31–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.05.004>.
- [14] M. Santos, E. Da Silva, R. Andrade, J. Dias, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 29–32.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)80007-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)80007-9).
- [15] H. Yamashita, T. Yamamura, K. Yoshimoto, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2238–2243.
<https://doi.org/10.1149/1.2220802>.
- [16] V.D. Jović, U. Lačnjevac, B.M. Jović, L. Karanović, N.V. Krstajić, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 17882–17891. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.110>.
- [17] B.M. Jović, U. Lačnjevac, N.V. Krstajić, V.D. Jović, *Electrochim. Acta* 114 (2013) 813–818.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.024>.
- [18] B.M. Jović, U. Lačnjevac, V.D. Jović, N.V. Krstajić, *J. Electroanal. Chem.* 754 (2015) 100–108.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.013>.
- [19] D.S. Hall, C. Bock, B.R. MacDougall, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F235-F243.
<https://doi.org/10.1149/2.026303jes>.
- [20] J.-M. Joubert, M. Latroche, R. Černý, A. Percheron-Guégan, K. Yvon, *J. Alloys and Compd.* 330-332 (2002) 208–214. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01640-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01640-1).

- [21] C.-K. Lin, Y.-C. Chen, *Renew. Energy* 48 (2012) 404–410.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.05.024>.
- [22] S. Trasatti, O.A. Petrii, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 711–734.
<https://doi.org/10.1351/pac199163050711>.
- [23] T. Rauscher, C.I. Bernäcker, U. Mühle, B. Kieback, L. Röntzsch, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 6392–6402. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.182>.
- [24] M. Demnitz, Y.M. Lamas, R.L. Garcia Barros, A. de Leeuw den Bouter, J. van der Schaaf, M. Theodorus de Groot, *iScience* 27 (2024) 108695. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.108695>.
- [25] T. Kou, S. Wang, R. Shi, T. Zhang, S. Chiovoloni, J.Q. Lu, W. Chen, M.A. Worsley, B.C. Wood, S.E. Baker, E.B. Duoss, R. Wu, C. Zhu, Y. Li, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2020) 2002955.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202002955>.
- [26] X. Zou, Y. Liu, G.-D. Li, Y. Wu, D.-P. Liu, W. Li, H.-W. Li, D. Wang, Y. Zhang, X. Zou, *Adv. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201700404>.
- [27] Y. Liu, X. Liang, L. Gu, Y. Zhang, G.-D. Li, X. Zou, J.-S. Chen, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2609.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-05019-5>.
- [28] Y. Chen, Y. Xu, S. Niu, J. Yan, Y. Wu, F. Du, Y. Zhao, Z. Zhu, Z. Jiang, X. Tan, *Chem. Commun.* 57 (2021) 4572–4575. <https://doi.org/10.1039/D1CC00569C>.
- [29] Y.-N. Zhou, H.-J. Liu, Z.-N. Shi, J.-C. Zhou, B. Dong, H.-Y. Zhao, F.-G. Wang, J.-F. Yu, Y.-M. Chai, *Nano Res.* 15 (2022) 5873–5883. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4230-9>.
- [30] J.W. Haverkort, H. Rajaei, *J. Power Sources* 497 (2021) 229864.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229864>.
- [31] G. Schiller, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 761–765. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00122-5).
- [32] J.-H. Kim, J.-N. Lee, C.-Y. Yoo, K.-B. Lee, W.-M. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 10720–10725.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.025>.
- [33] M.R. Kraglund, M. Carmo, G. Schiller, S.A. Ansar, D. Aili, E. Christensen, J.O. Jensen, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 3313–3318. <https://doi.org/10.1039/c9ee00832b>.
- [34] F. Rocha, C. Georgiadis, K. van Droogenbroek, R. Delmelle, X. Pinon, G. Pyka, G. Kerckhofs, F. Egert, F. Razmjooei, S.-A. Ansar, S. Mitsushima, J. Proost, *Nat. Commun.* 15 (2024) 7444.
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-51704-z>.
- [35] 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.