Initiierung einer Elektrolyse- und Komponentenfertigung in Baden-Württemberg

Verena Kindl

// Elektrolyseblock

// Inhalt

- **Elektrolyseblöcke**
  - ✓ **Funktionsprinzip**
  - ✓ **Anforderungen**
  - ✓ **Zusammenbau**
  - ✓ **Beispiele aus Industrie und ZSW**
- **Zellspannungsverluste**
  - ✓ **Elektrodenbeschichtung**
  - ✓ **Kontaktierung**
  - ✓ **Membran**
- **F&E Bedarf**
- **Zusammenfassung**

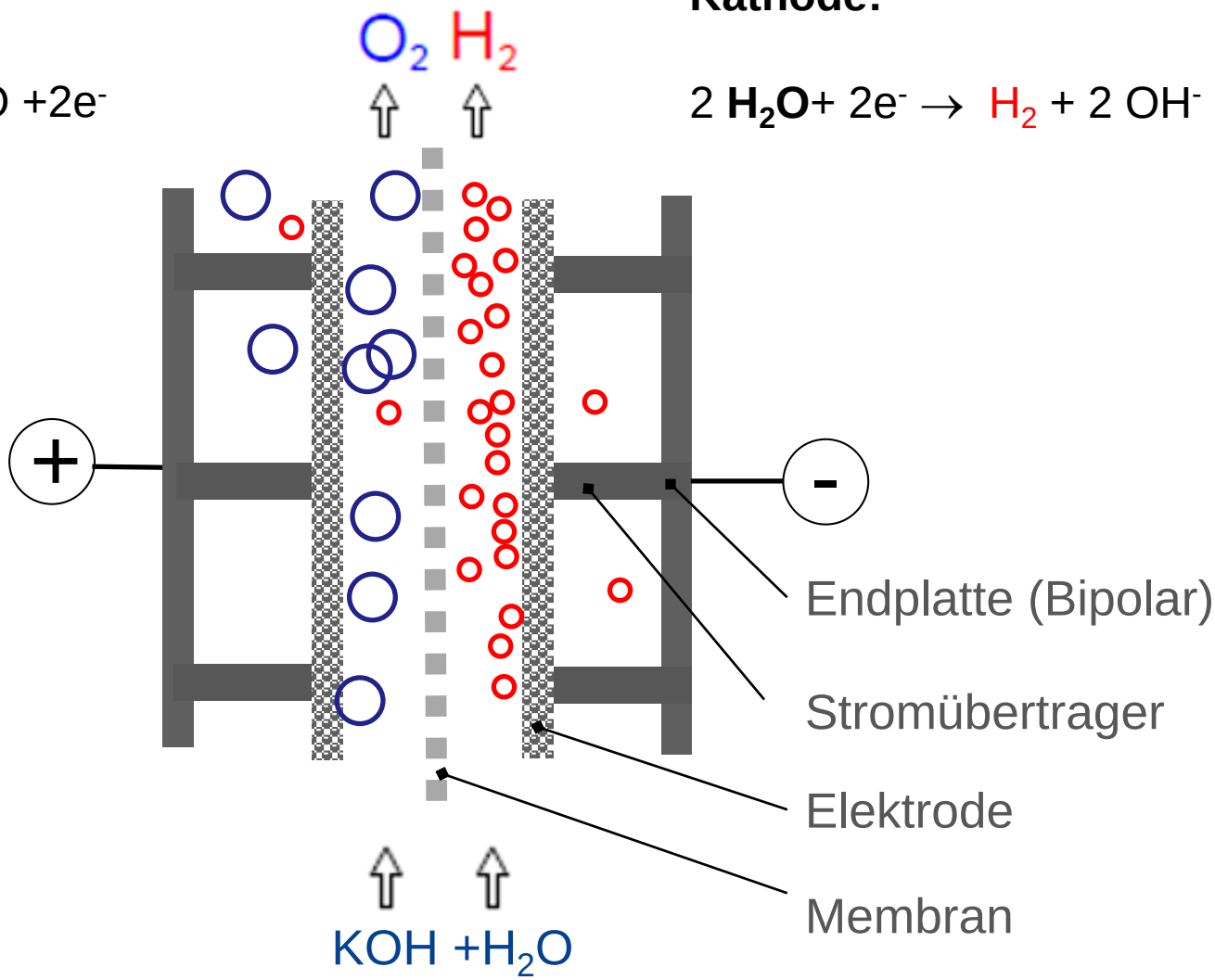
// Prinzip AEL anhand eines Einzellers

Anode:

$2\ OH^- \rightarrow ½\ \mathbf{O_2} + H_2O + 2e^-$

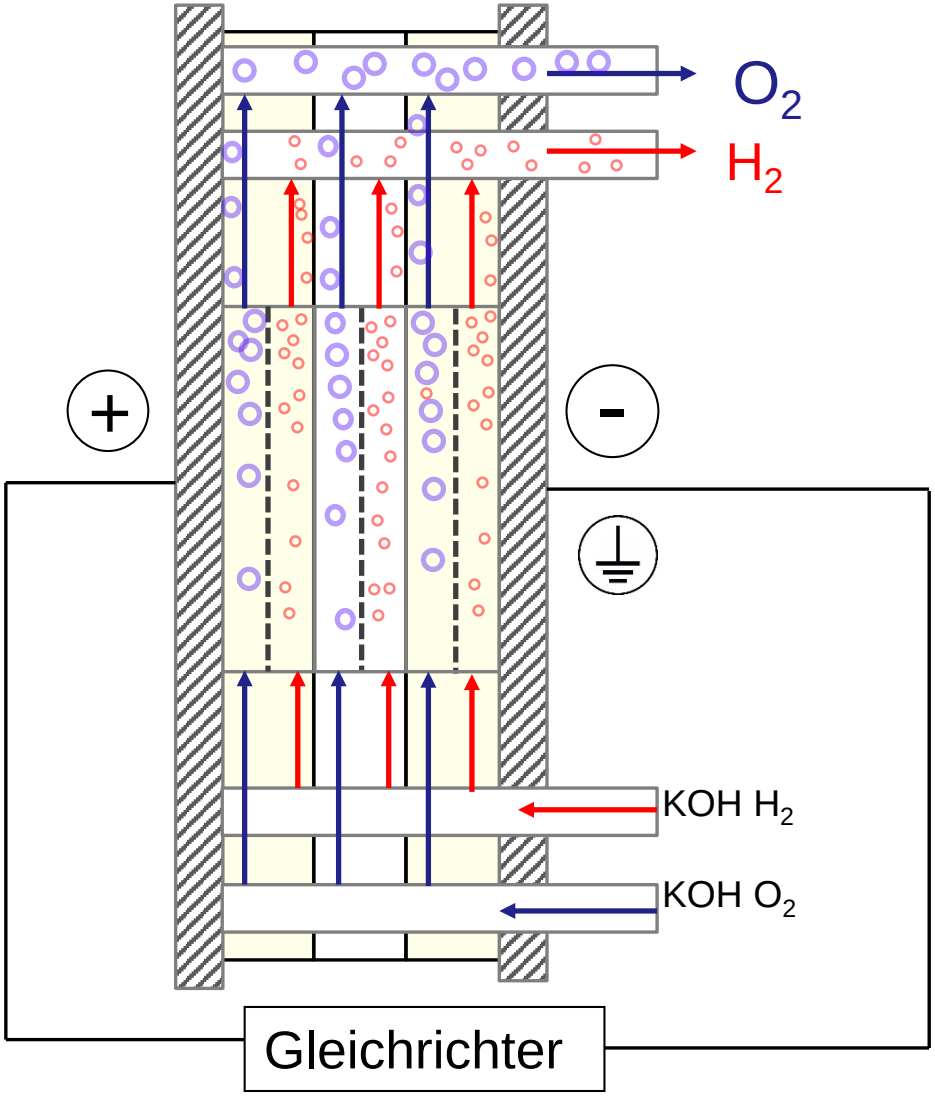
Kathode:

$2\ \mathbf{H_2O} + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH^-$

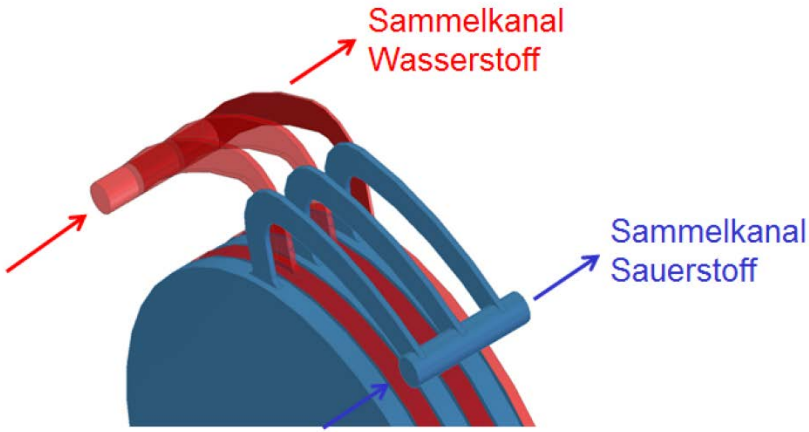


Baden-Württemberg
MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, ARBEIT UND WOHNUNGSBAU
innBW INNOVATIONSALLIANZ BADEN-WÜRTTEMBERG
Hahn Schickard
DLR
DITF DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG
ZSW

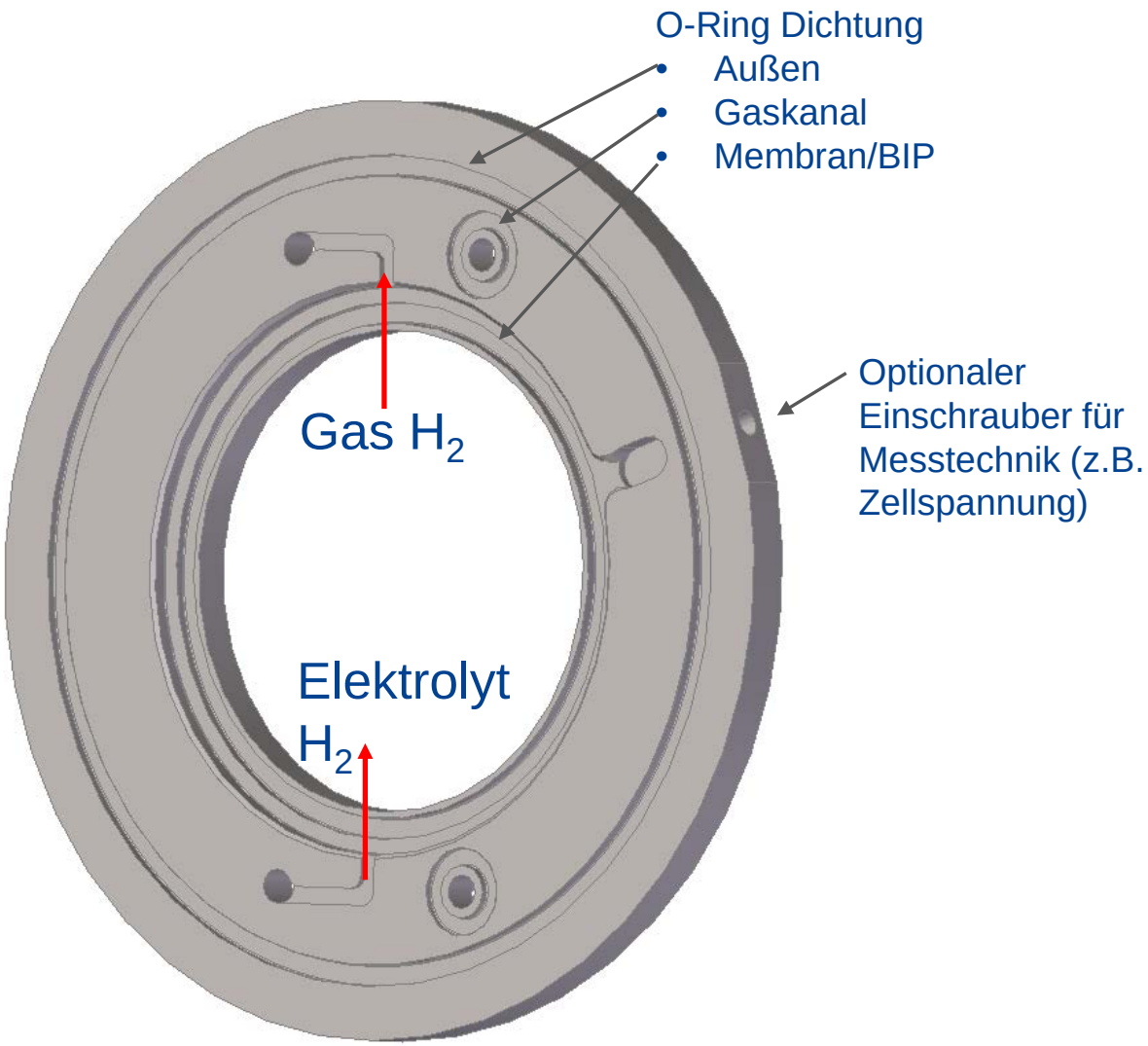
// Medienführung



- Der Zellrahmen dichtet die H_2- und O_2-Seite voneinander und nach außen ab.
- Zudem müssen eine gleichmäßige Elektrolytverteilung sowie der Gasabtransport sichergestellt sein.



// Zellrahmenaufbau



// Materialanforderungen an den Zellrahmen

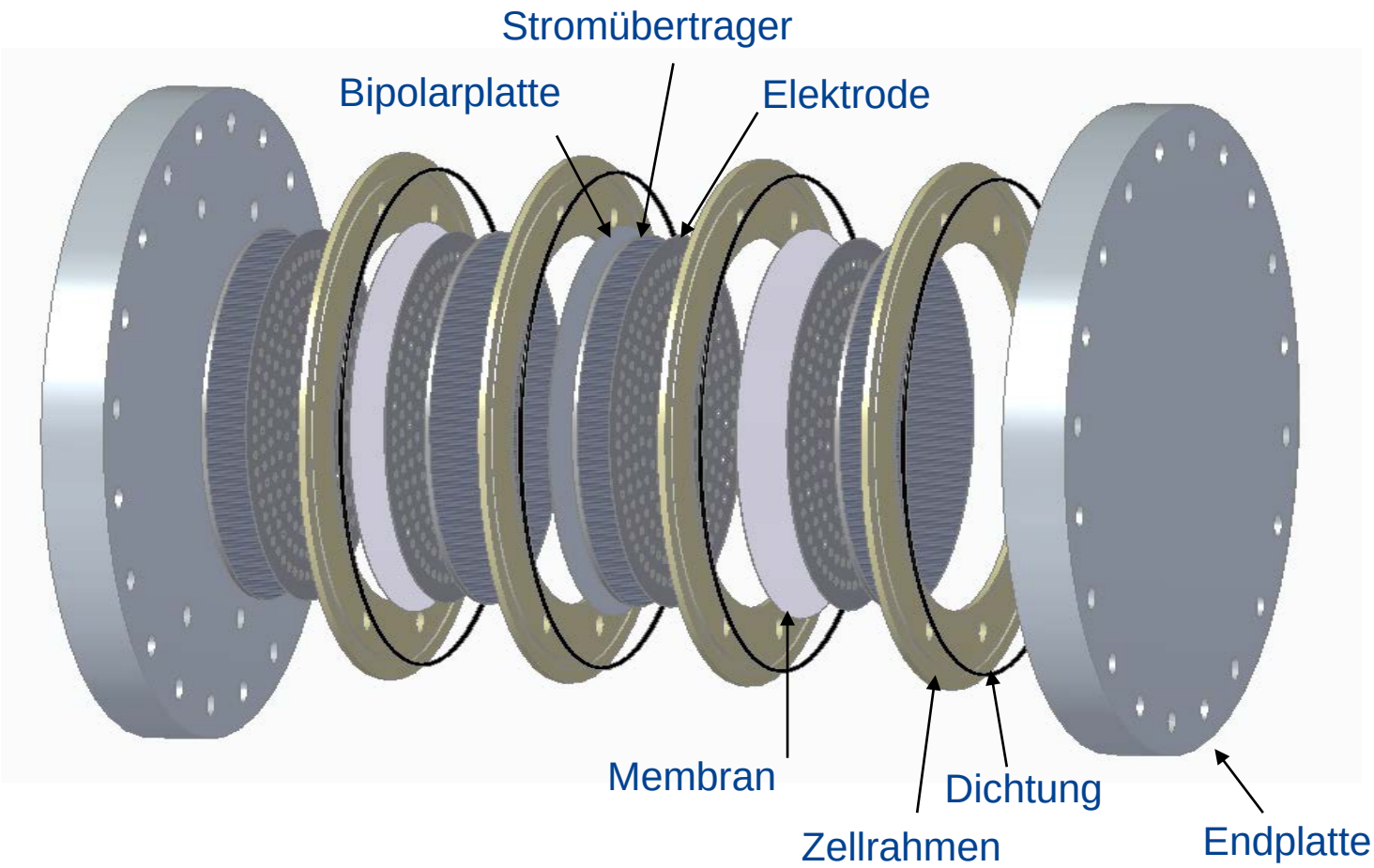
- **Druckbeständigkeit (Auslegungsdruck von x bar)**

- **Dauerhafte gleichzeitige chemische Beständigkeit gegen:**
  - ✓ Kalilauge (= Elektrolyt; 30 Gew.-% KOH-H_2O-Gemisch)
  - ✓ Reinen Sauerstoff (= Produktgas)
  - ✓ Reinen Wasserstoff (= Produktgas)
  - ✓ Vollentsalztes Wasser (wird der Kalilauge zudosiert)

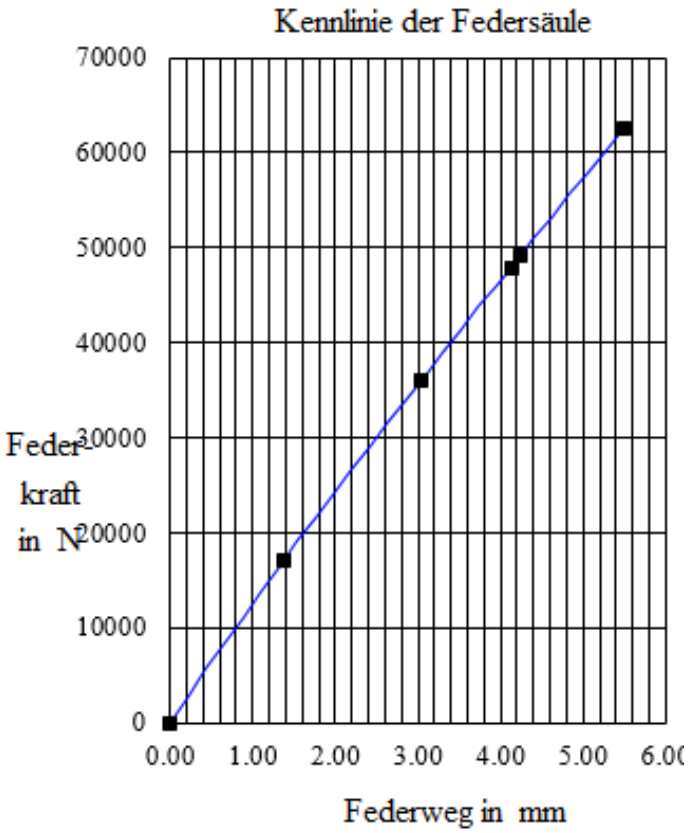
- **Dauerhafte Temperaturbeständigkeit:**
  5 – 100 °C

- **Elektrisch nicht leitend**

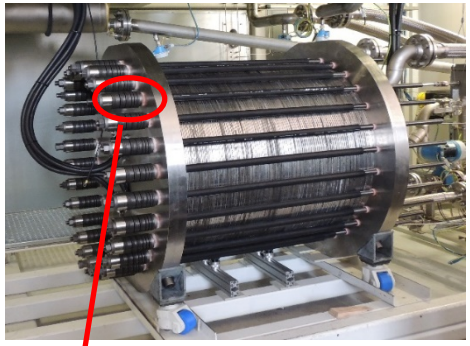
// Zusammenbau Elektrolysezellen - Option 2

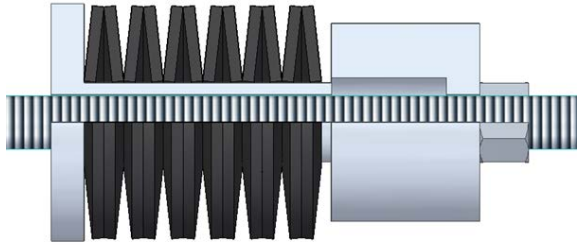


// Verspannung Elektrolysezellen



Beispielhaftes Kraft-Weg Diagramm eines Federpaketes





- Elektrolyseblock wird mit Gewindestangen verspannt
- Tellerfederpakete gleichen Wärmeaus-dehnung aus

// Athmosphärische Elektrolyseblöcke

- Elektrolyseblock mit 2 MW von Enertrag

Quelle: Thyssen

- Vorgefertigte Standardmodule zu mehreren 100 MW koppelbar (Chlor-Alkali Elektrolyse)

Quelle: NEL

- Elektrolyseblock mit 2.2 MW von NEL

// Alkalische Druckelektrolyseblöcke

- Lurgi 3.4 MW

- Mc Phy 500 kW

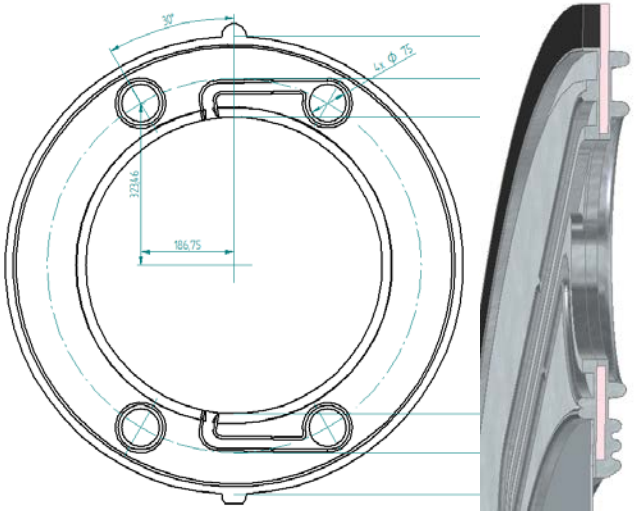
- NEL 300 kW

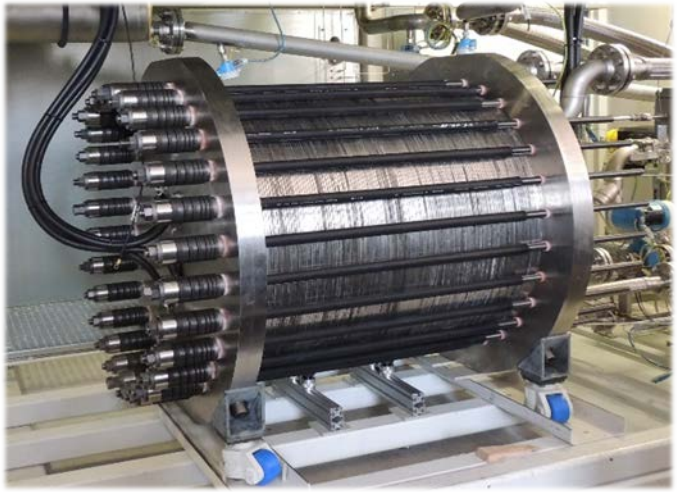
- Hydrogenics 75 kW

// Zellrahmendesign ZSW

Druckblock

- Zellfläche: 2700 cm²
- Betriebsdruck: 16 barg
- Leistung: 300 kW_{el}





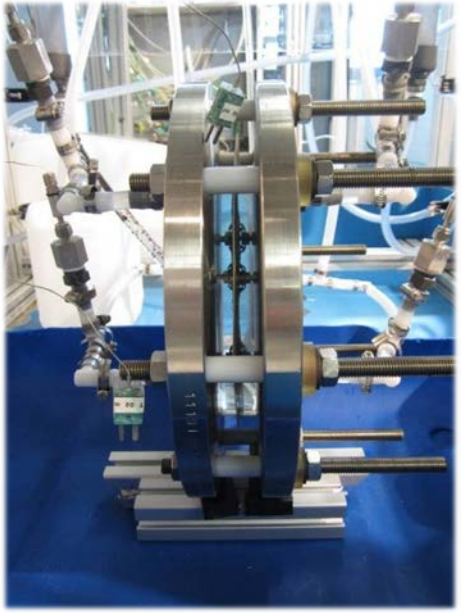
Atmosph. Block

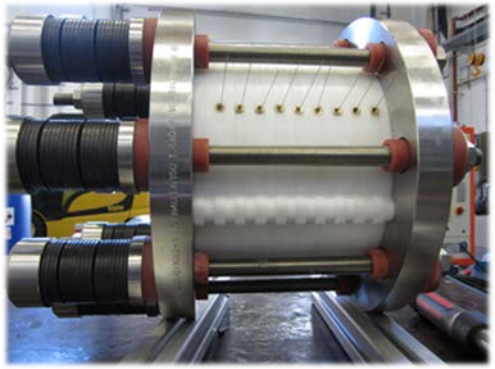
- Zellfläche: 1500 cm²
- Betriebsdruck: 0.050 barg
- Leistung: 50 kW_{el}

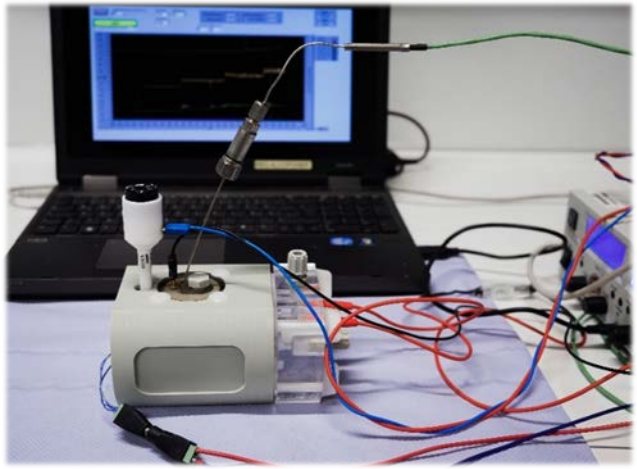
// Vorentwicklungsblöcke ZSW

Versuchsblock

- Zellfläche:
  100 cm²
- Druck:
  1 atm / 30 barg
- Zellanzahl:
  1-15

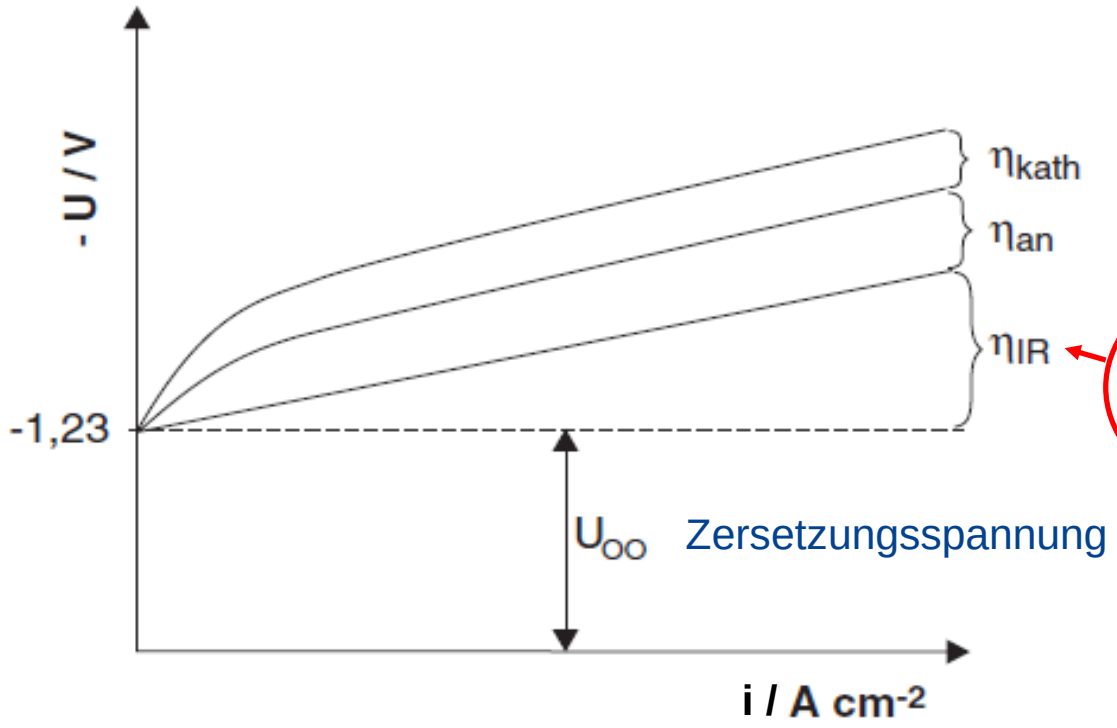






Potentiostatmessungen für Elektrodenproben:
3 cm² (einer 3cm x 3cm Elektrode)

// Zellspannungsverluste



- Überspannung **Elektroden**
- **Diaphragma**
- Blasenbildung
- Elektrolyt
- **Stromübertrager**

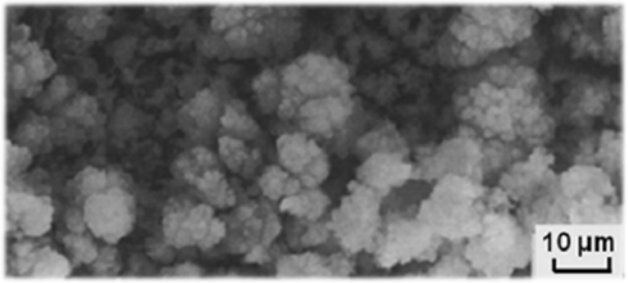
Quelle: Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik

➡ Bei hohen Stromdichten sind ohmsche Verluste aufgrund steigendem Gasblasenanteil zwischen Elektrode und Membran dominant

Baden-Württemberg MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, ARBEIT UND WOHNUNGSBAU
innBW INNOVATIONSALLIANZ BADEN-WÜRTTEMBERG
Hahn Schickard
DLR
DITF DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG
ZSW

// Katalytische Elektrodenbeschichtung für AEL (DLR)

- Großer Vorteil der alkalischen Elektrolyse ist die Eignung von Nicht-Edelmetallen als Elektrodenbeschichtung (→ Kosten, Verfügbarkeit)
- Aufgrund der hohen Aktivität gegenüber beiden Halbzellreaktionen, einem geringen Lösungsvermögen sowie geringer Anschaffungskosten gilt Nickel als geeignetes Elektrodenmaterial für die Anoden- bzw. Kathodenseite [Li (2011), Pletcher (2012)]
- Legierungszusätze von Eisen und Molybdän zum Nickel erhöhen die katalytische Aktivität [Panero (2009)]



Aktivierte NiAlMo Legierung [Pletcher (2011)

[Li (2011)]] X. Li, F.C. Walsh, D. Pletcher, Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolysers., Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 1162–7.

[Pletcher (2012)] D. Pletcher, X. Li, S. Wang, A comparison of cathodes for zero gap alkaline water electrolysers for hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 7429–7435.

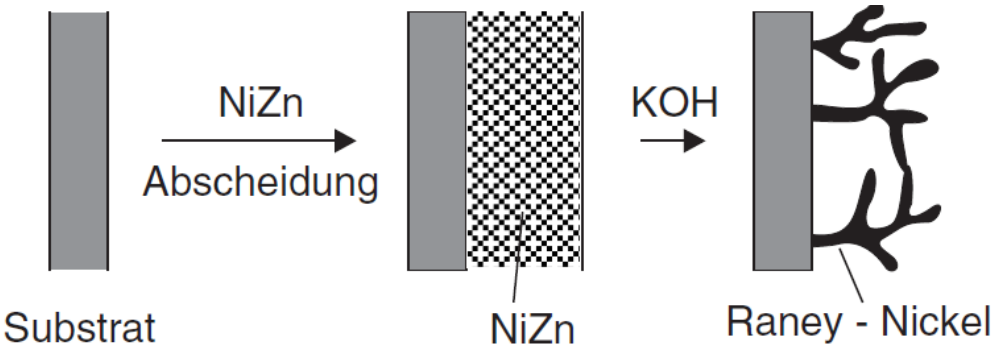
[Panero (2009)] S. Panero, Electrochemical theory, in: J. Garche (Ed.), Encycl. Electrochem. Power Sources, Elsevier, 2009: pp. 1–7.

[Pletcher (2011): Prospects for alkaline zero gap water electrolysers for hydrogen production

// Herstellung von Raney-Nickel Elektroden

- Zur Herstellung einer Nickel-Elektrode wird eine Legierung aus Nickel und Aluminium durch thermisches Spritzen des Katalysatorpulvers auf die Elektroden aufgebracht (VPS, APS)

- Galvanisch wird eine Legierung aus Nickel-Zink auf den Elektroden abgeschieden



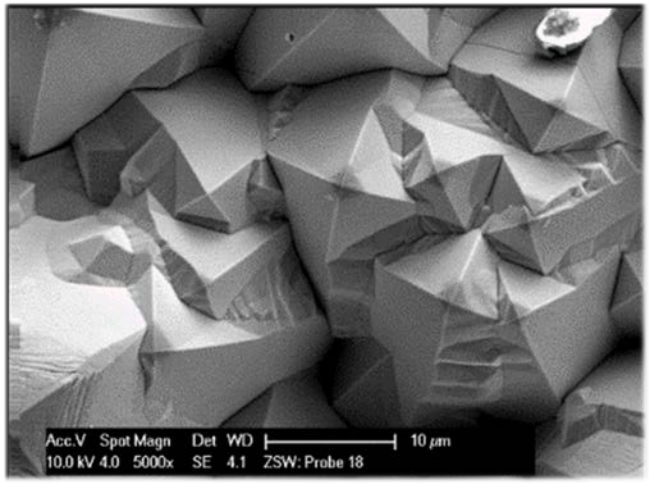
Quelle: Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik

- Zur Herstellung einer katalytisch aktiven Oberfläche wird der Aluminium- bzw. Zink-Anteil mit konzentrierter Lauge herausgelöst

Baden-Württemberg
MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, ARBEIT UND WOHNUNGSBAU
innBW INNOVATIONSALLIANZ BADEN-WÜRTTEMBERG
Hahn Schickard
DLR
DITF DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG
ZSW

// ZSW Elektroden

Nicht- Aktivierte galvanische NiZn Beschichtung (Quelle: ZSW)



Elektrodenform: Lochblech
30-40% Transparenz
Lochdurchmesser 1-1.5 mm

Kathode: NiAlMo (VPS/APS)
NiZn (galvanisch)
Ni

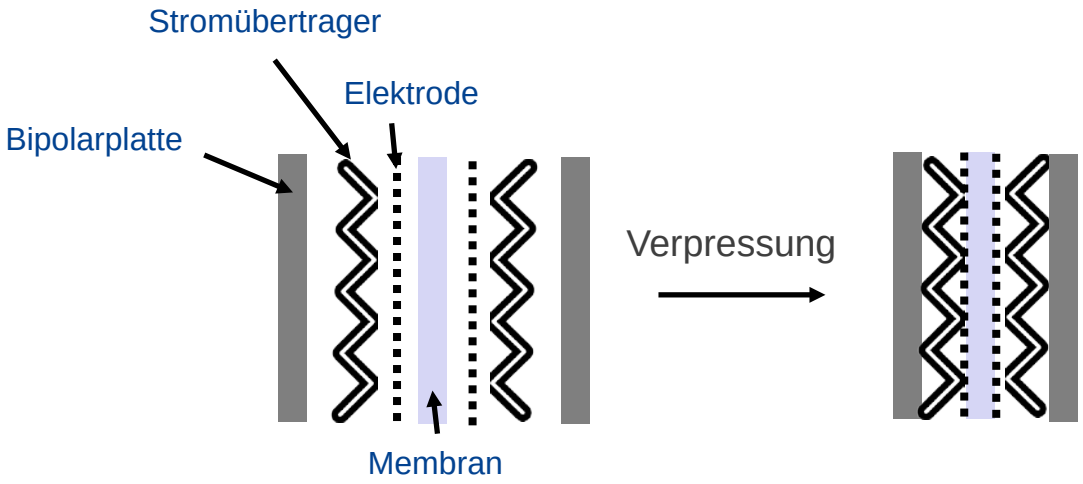
Anode: NiAl (VPS/APS)
Ni

Eingespannte Elektrode zur APS Beschichtung NiAlMo)

Beschichtete NiZn Elektrode mit Klappenlochung

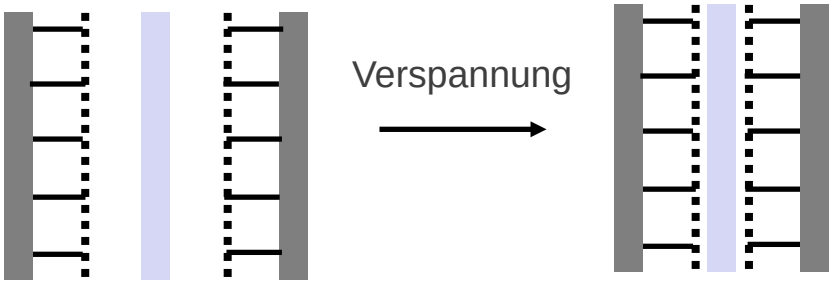
// Kontaktierung Elektrode mit Bipolarplatte

1.) Lose Verbindung



- Gefahr der Bildung einer schlecht-leitenden Oxidschicht auf Anodenseite
- Zero-Gap Anordnung vorliegend
- Hohe Übertragungsverluste bei unzureichender Verpressung (→ ungenügende Kontaktierung)

2.) Stoffschlüssige Verbindung

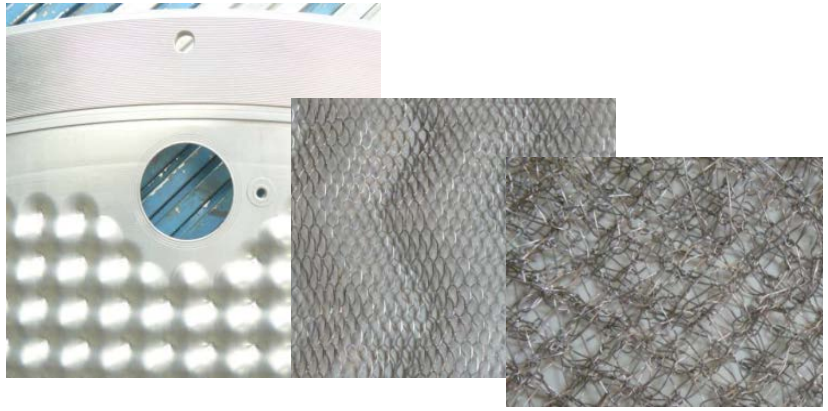


- Zero-Gap Anordnung schwierig mit starrer Verbindung (wegen Toleranzen in Zellrahmen und Elektrodenpackage)

// Kontaktierung Elektrode mit Bipolarplatte

Beispiele **lose Stromübertragung**

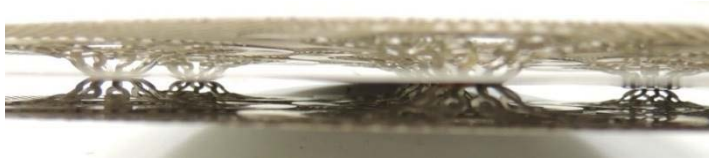
- Strukturiertes Bipolarblech
- Streckmetall
- Drahtgestrick



Quelle: Hydrotechnik

Beispiele **stoffschlüssige Stromübertragung**

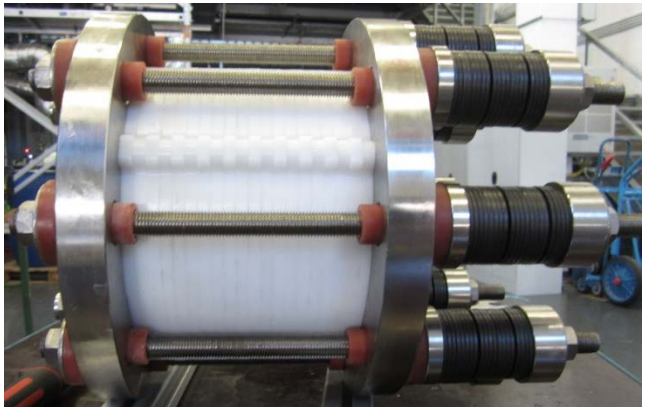
- Verschweißte starre Verbindung (Bolzen)
- Verschweißte federnde Verbindung (Mäander)



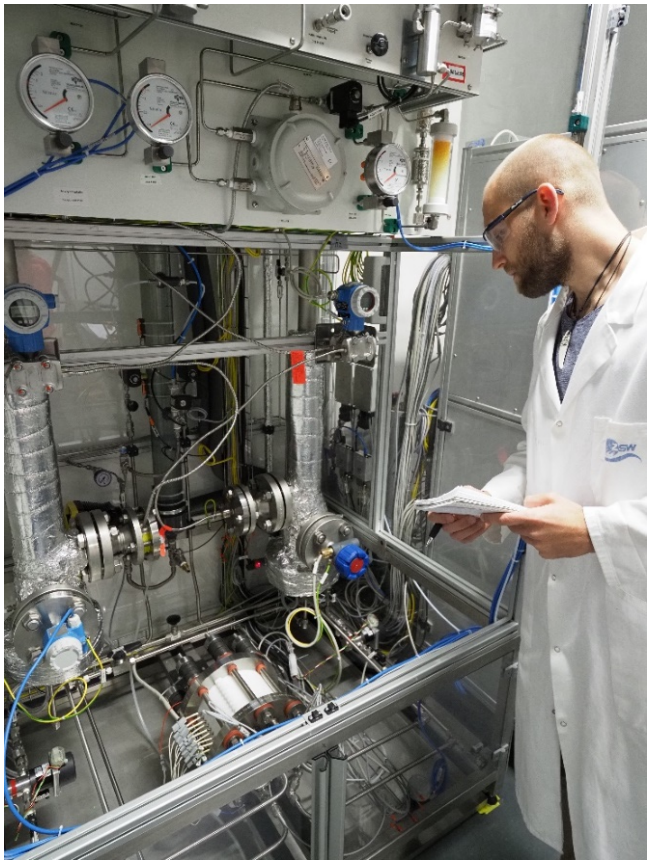
Quelle: ZSW

// Drucktestand für Versuchsblöcke (100cm²)

- Untersuchung von beschichteten Elektroden(-Packages), Membranen oder Zellrahmen- bzw. Dichtungsmaterialien
  - Versuchsblöcke bis 20 Zellen
  - Stromdichte bis 1200 mA/cm²
  - Maximale DC-Leistung 3 kW_{el}
  - Druck bis 16 (30) bar, Temperatur bis 70 °C
  - Einzelzellspannungsmessung

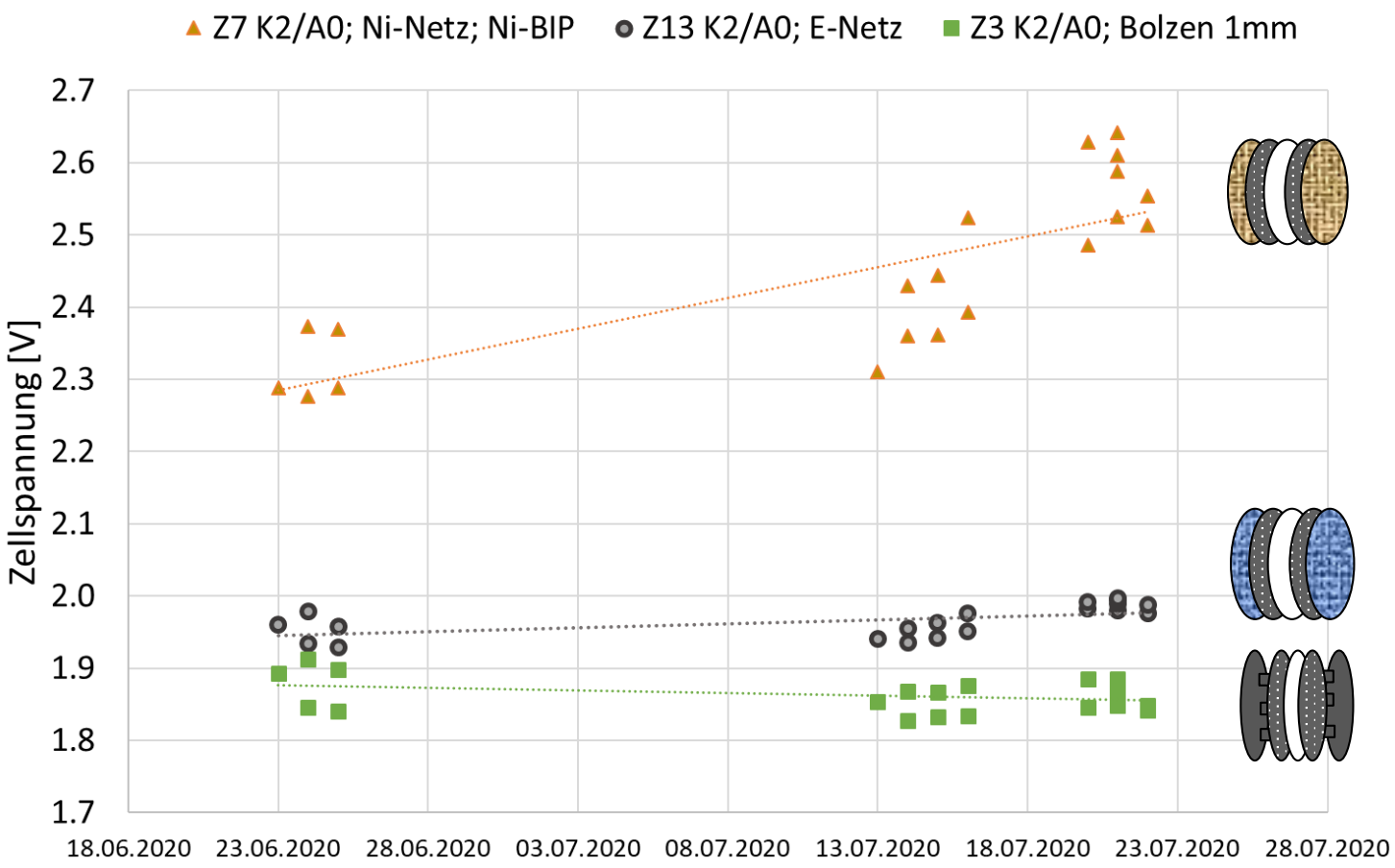


Quelle: ZSW



Quelle: ZSW

// Vergleich versch. Stromübertrager (SÜ) bei kathodisch beschichteten Elektroden, Versuchblock 100 cm²



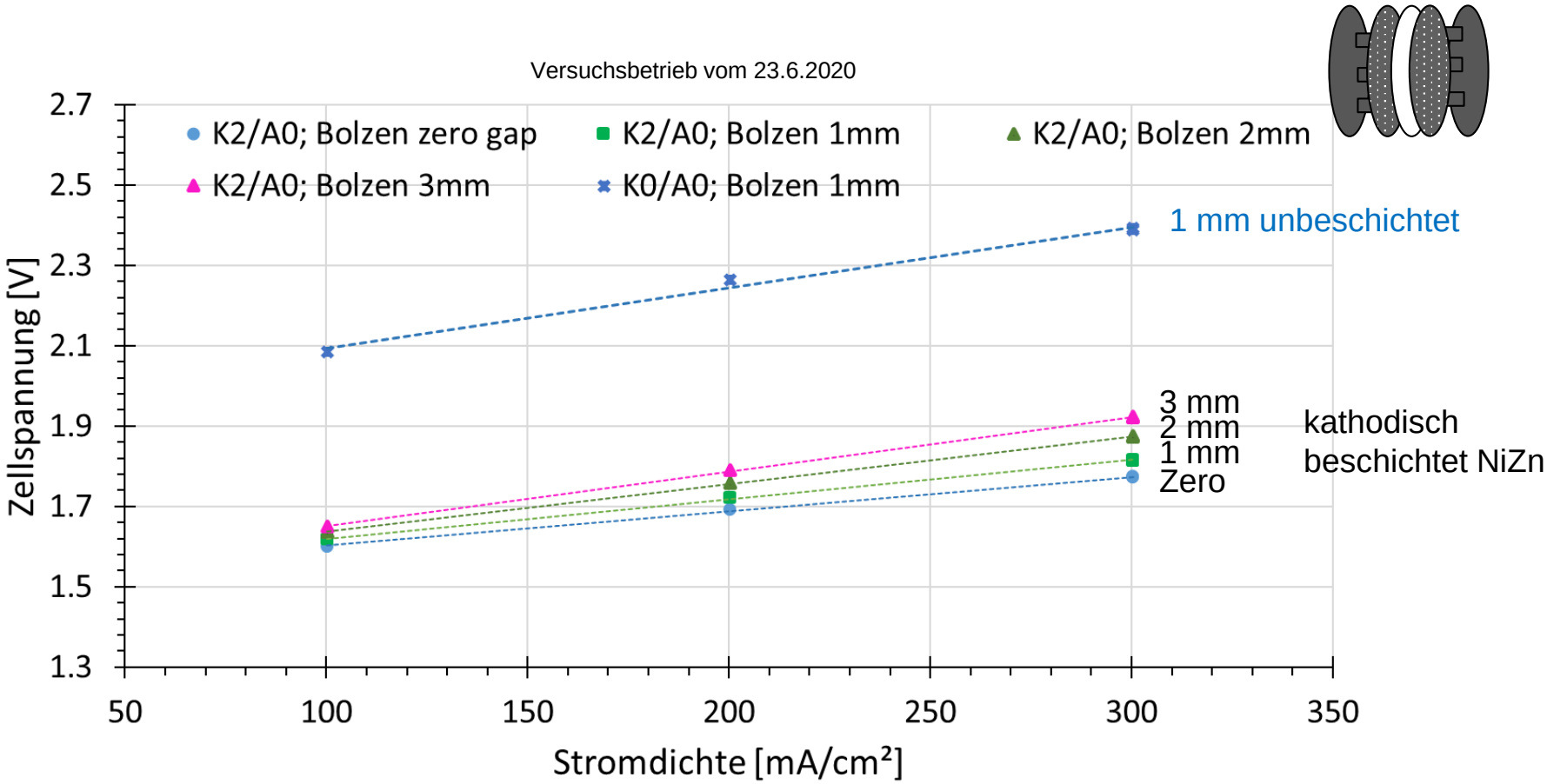
Nickelnetze als SÜ sind hier nicht ausreichend verpresst und werden schlechter im Betrieb

Edelstahlnetze als SÜ sind hier stärker verpresst

Fest verschweißter SÜ: keine Verschlechterung über Versuchszeitraum

→ Die Performance von losen Stromübertragern hängt stark von deren Verpressung ab

// Ui-Vergleich stoffschlüssige Stromübertrager Versuchsblock 100 cm²

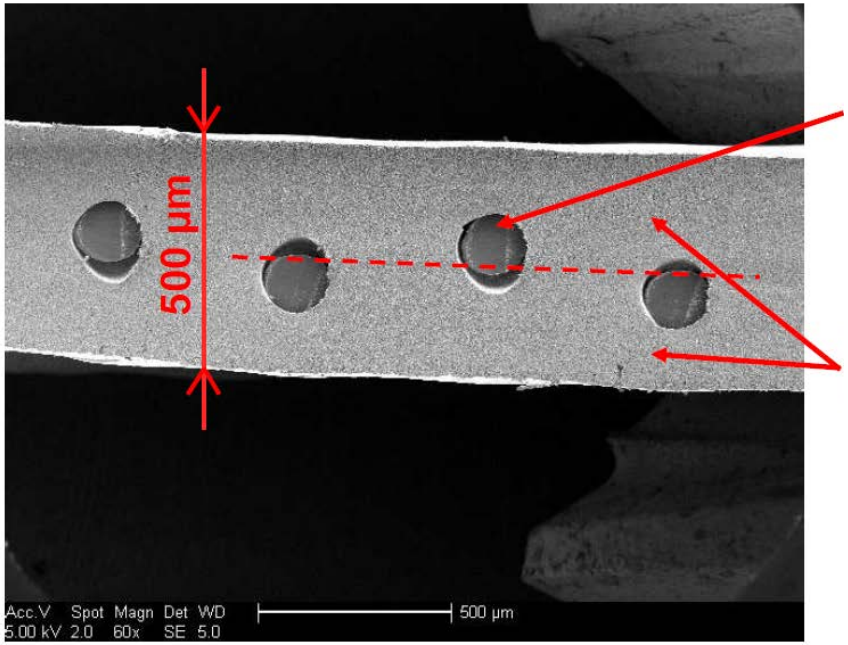


→ Zellspannung nimmt mit zunehmendem Elektrodenabstand zu

→ Besonders bei hohen Stromdichten ist Zero Gap vorteilhaft

Baden-Württemberg
MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, ARBEIT UND WOHNUNGSBAU
innBW INNOVATIONSALLIANZ BADEN-WÜRTTEMBERG
Hahn Schickard
DLR
DITF DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL+FASERFORSCHUNG
ZSW

// Zirfon Diaphragma (Stand der Technik)



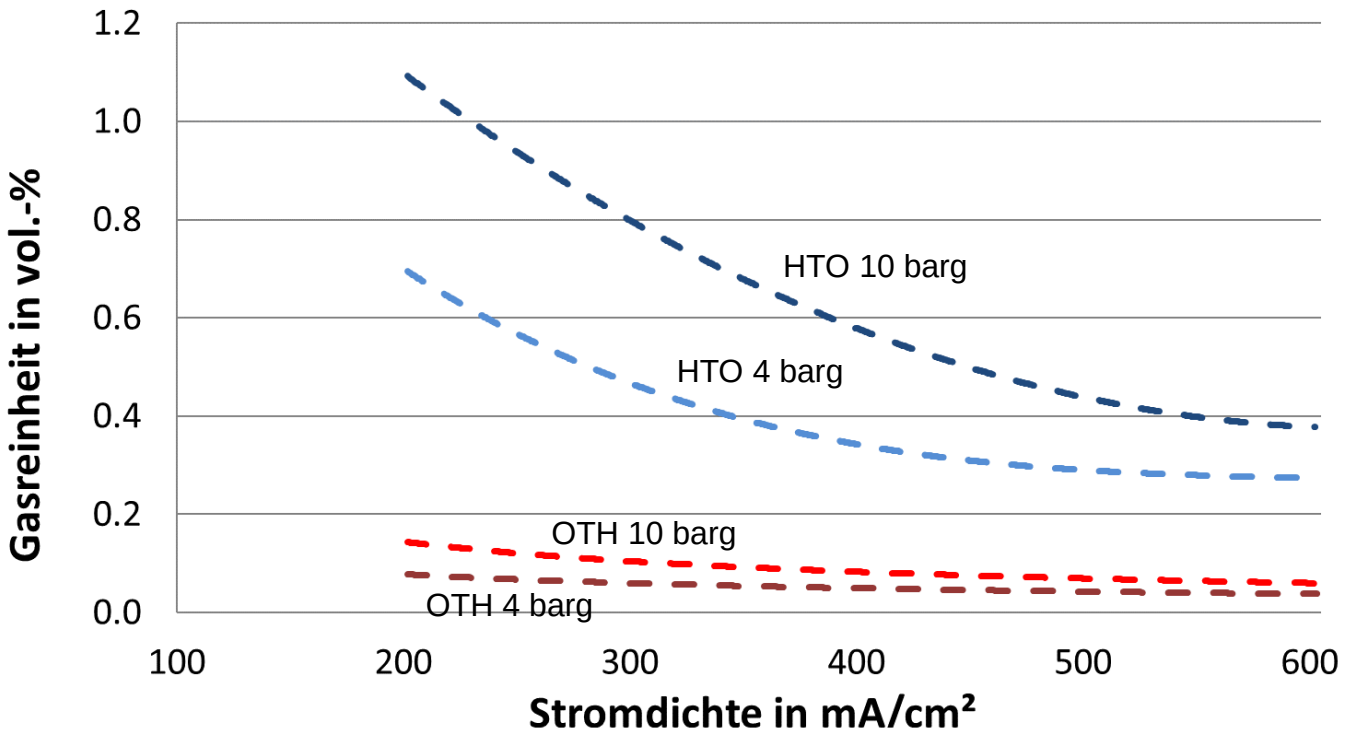
Verstärkungstextil

Symmetrische Porenstruktur

- Zirfon besteht aus 85 Gew.-% ZrO_2 Pulver und 15 Gew.-% Polysulfon auf einem Verstärkungsmaterial (Polyphenylensulfid-Textil)
- ZrO_2 ist stark hydrophil und bildet eine feine Porenstruktur aus
- Der Elektrolyt füllt diese Poren aus und gewährleistet den Transport von Hydroxidionen
- Der Flächenwiderstand liegt bei ca. 0.1 Ωcm² (90°C/ 30 Gew.-% KOH)

Quelle: Agfa

// Gasqualität (Zirfon) in Abhängigkeit der Stromdichte



- **Permeationsrate** über Membran ist unabhängig von der Stromdichte. Daher bei geringerer Gasproduktion höhere Verunreinigungen.
- Druck, Temperatur, Gaslöslichkeit und Kalilaugenumlauf haben einen Einfluss auf die Gasqualität.

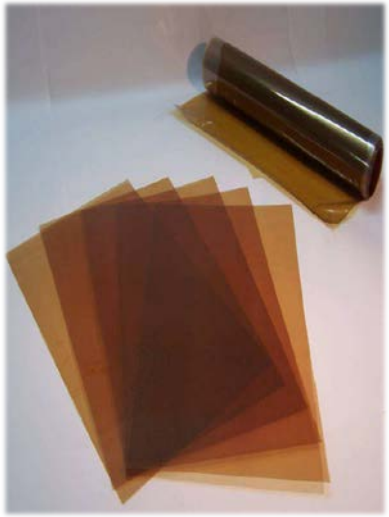
→ Geforderte Gasqualitäten von 5.0 (Tankstelle) sind nur mit Gasaufbereitungs-anlagen möglich

// Polymer-Membran (in Entwicklung DITF)

- Homogene, nicht-poröse Membran
  → Deutlich niedrigere Wasserstoff-Permeabilitäten erlauben Membrandicken von 15 µm (z.B. FAAM-15 Fumatech)

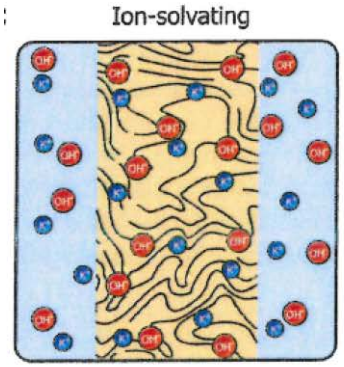
- Flächenwiderstand einer PBI-basierten Membran beträgt 0.011 Ωcm² [Aili 2013]

- Alkalischer Elektrolyt benötigt, um ionische Leitfähigkeit sicher zu stellen



Quelle: Fumatech

Quelle: D. Aili, M.K. Hansen, E. Christensen, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, Heterogeneous anion conducting membranes based on linear and crosslinked KOH doped polybenzimidazole for alkaline water electrolysis, J. Memb. Sci. 447 (2013) 424–432.



Quelle: Kraglund2019; Ion solvating membranes as a new approach towards high rate alkaline electrolyzers

// F&E-Bedarf AEL-Block

F&E Bedarf	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
Erhöhung der **Stromdichte**	x	x		1-2 A/cm²	1 A/cm²
Verbesserte **Anodenmaterialien** (RuO2,Ir kurze Lebendsauer)					x
Erhöhung der **Betriebstemperatur**		x	150°C	200°C	
zero gap Konfiguration mit Zirfon		x			
zero gap mit neuer Membran und porous electrodes		x			
Erhöhung von **Druck**		x	30 bar		
Erhöhung der **aktiven Fläche**		x		10 m²	1-3 MW
Erhöhung der **Lebensdauer**	x			20-30 J.	95 khr
Neue **Membran**materialien		x	x		x
Erhöhung der Toleranz gegenüber **Rohwasserqualität** (Salzwasser, Brackwasser..)			x		
Qualitätssicherung und Zertifizierung von Komponenten für die Elektrolyse	x				
Konzepte für marktgerechte **Produktionstechnologien**	x				

[1] Hebling 2019: Eine Wasserstoff-Roadmap für Deutschland S.13
[2] Schmidt 2017: Future cost and performance of water electrolysis Anhang G1
[3] Schiller 2012: DLR Forschungsaspekte
[4] NOW2018: Industrialisierung Wasserelektrolyse
[5] Bertuccioli2014: Development of water electrolysis in the European Union, E4Tech

// Zusammenfassung

- Eine Elektrolysezelle besteht aus 1-2 Zellrahmen, einer Membran, 2 Elektroden (Anode, Kathode), die über Stromübertrager mit der Bipolarplatte kontaktiert sind.
- Der Zellrahmen stellt die Elektrolytversorgung sowie den Gasabtransport sicher und dichtet die Gase zueinander sowie nach außen ab.
- Die Überspannungen an den Elektroden werden durch eine katalytische Beschichtung (z.B. Raney-Nickel) reduziert.
- Die Stromübertrager sollen möglichst kleine Übertragungsverluste aufweisen.
- Die Elektroden sollen möglichst nah an der Membran positioniert sein (Idealfall: zero gap).
- Die Membran zeichnet sich durch eine hohe ionische Leitfähigkeit bei geringer Gaspermeabilität aus.