Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden Württemberg (ZSW) Geschäftsbereich 3, Elektrochemische Energiespeicherung und –wandlung, Ulm
&
mtu-Friedrichshafen Abteilung neue Technologien ZEE, München

Entwicklung alternativer Elektroden und Aktivierungskonzepte für die alkalische Hochleistungselektrolyse

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

vorgelegt von

Michael Bayer

aus Rottenburg

Ulm, Januar 2000

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit vom März 1997 bis Oktober 1999 zur Hälfte in Ulm am ZSW und zur Hälfte in München bei der mtu-Friedrichshafen durchgeführt.
Wissenschaftlicher Betreuer: Prof. Dr. Jürgen Garche

Amtierender Dekan: Prof. Dr. O. Marti

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Garche
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Jones

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2000

Tag der Promotion:

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1997 bis März 2000 zur Hälfte bei der MTU – Friedrichshafen GmbH in München - Ottobrunn und zur Hälfte in Ulm am ZSW Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff Forschung unter der Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. J. Garche durchgeführt.

Ich möchte ganz besonders Herrn Prof. Dr. J. Garche für die wissenschaftliche Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jones (Fachbereich Laserchemie an der Universität Ulm) danke ich für sein Interesse und die Übernahme des Koreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn L. Bucher, der meine Arbeit in allen Bereichen tatkräftig unterstützte und wesentlich zu deren Gelingen beitrug. Auch möchte ich mich für die vielen interessanten und fruchtbaren Gespräche die wir geführt haben bedanken.

Mein Dank für die Durchsicht und Korrektur meiner Arbeit, sowie für viele hilfreiche Tips gilt Frau Dr. rer. nat. M. Wohlfahrt - Mehrens und Herrn Dr. Dipl. Chem. H. Hofmann.

Mein Dank gilt auch allen Münchner Kollegen, die für die angenehme Atmosphäre sorgten, die es einem leicht machte, Rückschläge schnell zu vergessen und mit Optimismus weiter zu arbeiten. Namentlich möchte ich mich bei den Herren A. Merkt, M. Feierabend und L. Müller - Fröhlich bedanken.

Bei Herrn Brand, Herrn Dr. Hofmann und bei Herrn Krug möchte ich mich für das interessante Thema dieser Arbeit bedanken. Sowie für die zügige Umsetzung einiger positiver Ergebnisse in die ¼ m^2 Druckelektrolyseanlagen.

Ein ganz besonderer Dank gebührt auch meinen Eltern und meiner Verlobten, die über die Jahre meines Chemiestudiums hinweg viel Geduld bewiesen haben. Die Bereitschaft meiner Eltern mich auch in dieser Zeit finanziell zu unterstützen, hat diese Arbeit erst ermöglicht.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

1.1. Einführung 1

1.2. Momentaner Einsatz und Erzeugung des Wasserstoffs 2

1.3. Die Wasserstoffwirtschaft 4

1.3.1. Endnutzung und Verbraucher des Wasserstoffs 5

1.3.1.1. Mobile Anwendung 5

1.3.1.2. Stationäre Anwendung 6

1.3.2. Speicherung und Umwandlung des Wasserstoffs 7

1.3.3. Transport und Verteilung des Wasserstoffs 8

1.3.4. Erzeugung von Wasserstoff 9

1.4. Das Design moderner fortschrittlicher Elektrolyseure 11

2. Theorie der Wasserelektrolyse 14

2.1. Grundlegende thermodynamische Betrachtung der Wasserspaltung 14

1.2. Temperatur - und Druckabhängigkeit der Energien 16

2.2.1. Temperatur - und Druckabhängigkeit der freien Enthalpie ($\Delta G(T,p)$) 16

2.2.2. Temperatur – und Druckabhängigkeit der Enthalpie ($\Delta H(T,p)$) 18

2.2.3. Die reale Zellspannung großtechnischer Anlagen (≥500kW) 20

2.3. Die Stromausbeute, der spezifische Energiebedarf und der Elektrolysewirkungsgrad eines Elektrolyseurs 23

2.4. Die Elektrodenkinetik 25

2.5. Die Wirkung und das Verhalten der gebildeten Gasblasen (O_2 und H_2) 30

2.6. Das Diaphragma 31

2.7. Korrosionsprobleme 35

2.8. Aktivierung der Elektroden 37

2.8.1. Kathodenaktivierung 37

2.8.2. Anodenaktivierung 40

3. Neue Aspekte und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit 43

4. Experimenteller Teil 45

4.1. Aufbau der Teststände 45

4.2. Meßwerterfassung 48

4.3. Aufbau der Einzelzelle 48

4.4. Durchführung der elektrochemischen Langzeitmessungen..... 50

4.5. Die Referenzelektroden 50

4.6. Die Bestimmung der Überspannung η 54

4.7. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) und die EDX Untersuchungen..... 55

4.8. Die Röntgendiffraktometrie (XRD) 56

5. Elektrodenherstellung 57

5.1. Zusammenhang zwischen Zellaufbau und Elektrodenstruktur 57

5.2. Gasblasenbildung..... 60

5.3. Grenzen des Modells 63

5.4. Beschreibung des Verfahrens zur Erzeugung trichterförmiger Poren 63

5.5. Morphologische Eigenschaften der hergestellten Sinternickelelektroden 68

5.6. Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Elektroden 70

5.6.1. Das unaktivierte Nickelblech 71

5.6.2. Das unaktivierte Nickelstreckblech 72

5.6.3. Das unaktivierte Sinternickel (SiNiO)..... 73

5.7. Diskussion..... 74

5.7.1. Gasstau 75

5.7.2. Gasstau in Sinternickelelektroden..... 75

5.7.3. Reduzierung des Gasstaus in Sinternickelelektroden..... 75

6. Aktivierung der Kathode 80

6.1. Die Standardaktivierung 80

6.1.1. Beschreibung des Aktivierungsverfahrens 80

6.1.2. Optische Untersuchung der mit H_2IrCl_6 aktivierten SiNiO – Elektroden..... 82

6.1.3. Verteilung des Iridiums auf der SiNiO – Elektrode..... 84

6.1.4. Elektrochemische Eigenschaften der aktivierten Elektroden..... 86

6.1.5. Stabilität des Iridiums 89

6.2. Aktivierung der Kathode mit Ir – Mohr (IrO_2) 91
6.2.1. Herstellung des IrO_2 – Mohrs 91
6.2.2. Beschreibung des Aktivierungsverfahrens 93
6.2.3. Optische Untersuchung der mit IrO_2 – Mohr aktivierten SiNiO – Elektroden 93
6.2.4. Verteilung des IrO_2 auf der SiNiO – Elektrode 94
6.2.5. Elektrochemische Eigenschaften der IrO_2 aktivierten Kathode.... 96
6.2.6. Diskussion und Bewertung 98
6.3. Aktivierung der Kathode mit Ir – Kolloiden (Ir) 99
6.3.1. Herstellung von Ir - Kolloiden..... 99
6.3.2. Beschreibung des Aktivierungsverfahrens 99
6.3.3. Optische Untersuchung der mit Ir – Kolloiden aktivierten SiNiO – Elektrode 100
6.3.4. Verteilung des Iridiums auf der SiNiO – Elektrode 101
6.3.5. Elektrochemische Eigenschaften der kolloidaktivierten Karthode 102
6.3.6. Bestimmung der Aktivierungsenergie der iridiumaktivierten Kathode 105
6.3.7. Entfernung des Chlorids im Wasserstoffofen 107
6.4. Aktivierung der SiNiO Kathoden mit CeO_2 Kolloiden 110

7. Aktivierung der Anode 113
7.1. Aktivierung der Anode durch Schlickerzusätze 114
7.1.1. Beschreibung des Aktivierungsverfahrens 114
7.1.2. Herstellung der Sinter (Nickel – Eisen) Elektroden (NiFe (I-V)e) 114
7.1.3. Zusammensetzung der NiFe (I-V)e Elektroden nach dem Sintern 117
7.1.4. Optische Untersuchung der NiFe (I-V)e Elektroden 118
7.1.5. Stabilität des Eisens (bzw. des Eisenoxids) 120
7.1.6. Elektrochemische Eigenschaften der NiFe (I-V)e Elektroden 121
7.1.7. Bestimmung der Aktivierungsenergie der NiFe Ve Elektrode..... 127
7.2. Weitere Aktivierungsmöglichkeiten über ternäre Gemische (NiCrFe)..... 128
7.2.1. Elektrochemische Eigenschaften der NiCrFe Elektrode..... 130
7.2.2. Diskussion..... 132
7.3. Erzeugung von NiOOH zur Katalyse der Sauerstoffentwicklung 132
7.3.1. Herstellung von γ – NiOOH auf der SiNiO – Elektrodenoberfläche 133
7.3.2. Auswertung der erhaltene Ergebnisse 136
7.3.3. XRD Untersuchung der Anoden VP1(11, 13)2 137

7.3.4. Elektrochemische Eigenschaften der Anoden VP1(11, 13)1 139

8. Zusammenfassung und Ausblick 145

Literaturverzeichnis 150

Anhang & Lebenslauf

1 Einleitung

1.1 Einführung

Auf der einen Seite haben wir die totale Abhängigkeit der Industriestaaten vom Rohöl, sowie eine ständig wachsende Weltbevölkerung, verbunden mit der steigenden Nachfrage nach Energie (Rohstoffen), auf der anderen Seite haben wir die abnehmenden fossilen Energieträger Rohöl, Gas, Kohle etc., die für die Erzeugung von Wärme und Energie im Grunde viel zu wertvoll sind.

Nach einer Studie von J. Campbell [1;9], die er am 7. Juli 1999 in einer parteiübergreifenden Sitzung des House of Commons vortrug, wird die maximale Produktionsmenge aller Kohlenwasserstoffe 2008 erreicht werden.

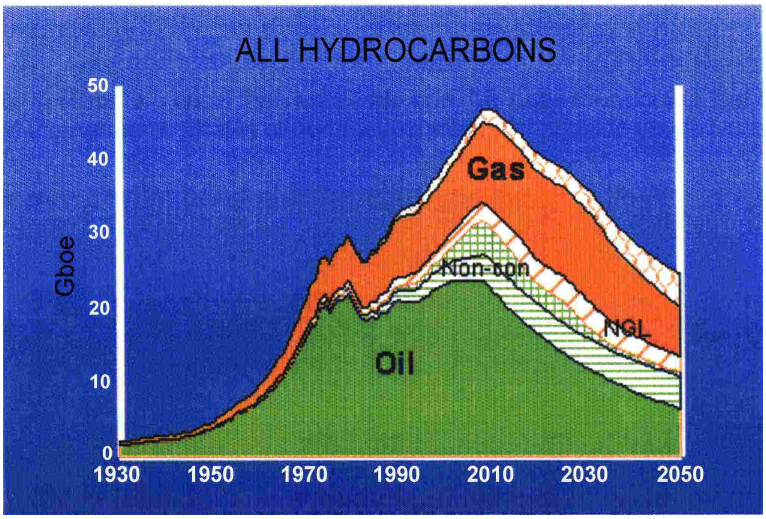


Abb. 1-1 „All Hydrocarbons"; J. Campbell

Vor diesem Hintergrund muß jetzt damit begonnen werden zunehmend mehr Energiequellen aus dem regenerativen Bereich zu erschließen, sowie den Energiebedarf zu reduzieren. Dies muß innerhalb der nächsten 10 Jahre geschehen. Denn nur so kann der stetig wachsende Energiebedarf zukünftig gedeckt werden.

Alle Ideen, die bereits Anfang der Siebziger Jahre, ausgelöst durch die Ölkrise, entwickelt wurden, treten durch die Prognose von J. Campbell mit Nachdruck ins öffentliche Bewußtsein. Verstärkt wird dieser Eindruck nicht nur durch steigende

Benzinpreise sondern auch durch die zunehmende Investitionsbereitschaft vieler Öl -fördernder und -verarbeitender Firmen (Exxon, BP, Aral...etc.) sowie vieler Automobilhersteller im Bereich regenerativ gewandelter Energie. Diese Firmen sehen offensichtlich darin den Markt der Zukunft. Dies wäre sicherlich nicht der Fall, wenn die Rohölversorgung für die nächsten 100 Jahre gesichert wäre.

Die HGÜ (Hochspannungsgleichstromübertragung) [6] ist eine der Ideen, die auch für die Verteilung regenerativ erzeugter Energie genutzt werden kann. Es wird davon ausgegangen, daß durch ein ausgedehntes Gleichstromnetz große Energiemengen kostengünstig und verlustarm übertragen werden könnten. Doch birgt die HGÜ abgesehen von den enormen logistischen Problemen, die bei dem Aufbau eines solchen Netzes entstehen würden, diverse weitere Probleme.
Eine weiter Möglichkeit wäre die Erzeugung eines sekundären speicherbaren Energieträgers über regenerative Energiequellen (Sonne; Wind; Wasser). Wasserstoff bietet sich für diesen Einsatz an und ist zu dem noch umweltschonend umsetzbar. Dies stellt die Grundidee der Wasserstoffwirtschaft [2-5] dar, die bereits in den 70er-80er Jahren entwickelt wurde.

1.2 Momentaner Einsatz und Erzeugung des Wasserstoffs

Momentan kommt dem Wasserstoff als Chemierohstoff eine wesentlich größere Bedeutung als als sekundärer Energieträger zu . Der Weltjahresbedarf an Wasserstoff wird derzeit auf ca. $500*10^9 Nm^3/a$ geschätzt [3;11].

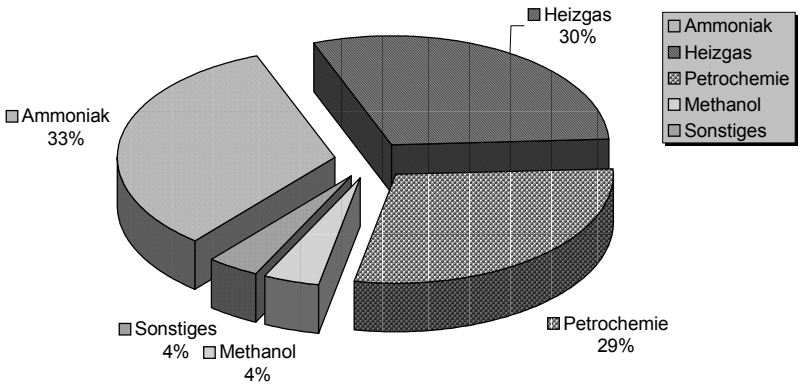


Abb. 1-2: Welt –Wasserstoff – Markt: Verbrauch [11]

Dabei fallen rund 30% des Wasserstoffs in Form von H_2-reichen Prozessgasen an und werden als Heizgas verwendet. Die restlichen 70% dienen als Chemierohstoff. Auf die Ammoniaksynthese und das Hydrotreating / Hydrocracking in der Petrochemie entfallen etwa jeweils 30%.
Die Methanolsynthese und diverse kleinere Verbraucher, wie die Fischer-Tropsch-Synthese, die Hydrierung von Kohle, Fetten und Cyclohexan sowie die Verwendung in der Metallurgie zur Reduktion (Wolfram und Eisenerzdirektreduktion) und als Schutzgas (Sinterprozesse; Floatglas), machen nochmals jeweils 4% aus.

Erzeugt wird der Wasserstoff zur Zeit hauptsächlich beim Steamreforming (ca. 42%) und bei der Partiellen Oxidation (ca. 20%). Nochmals 34% des Weltwasserstoffs fallen als Nebenprodukt chemischer Prozesse an. Lediglich ein sehr kleiner Anteil (<0.4%) des produzierten Weltwasserstoffs wird durch Wasserelektrolyse erzeugt (vgl. Abb. 1-3).

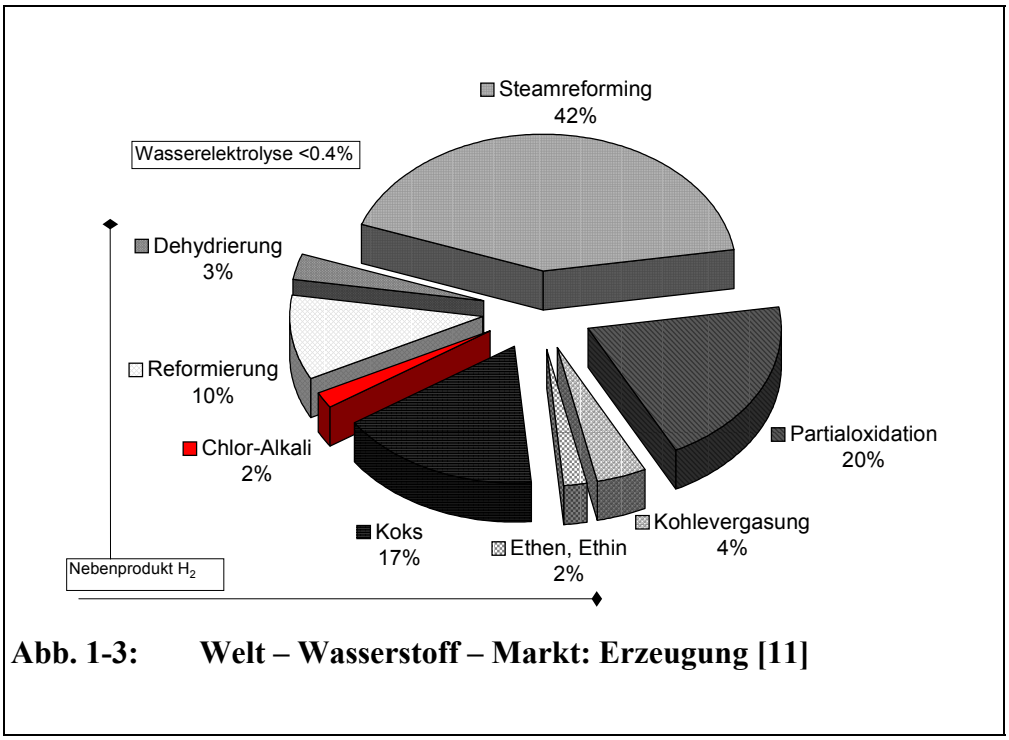


Abb. 1-3: Welt – Wasserstoff – Markt: Erzeugung [11]

1.3 Die Wasserstoffwirtschaft

Die Abb. 1-2 stellt den schematischen Aufbau einer Wasserstoffwirtschaft dar, wie es sich die Autoren [7; 8] vorstellen.

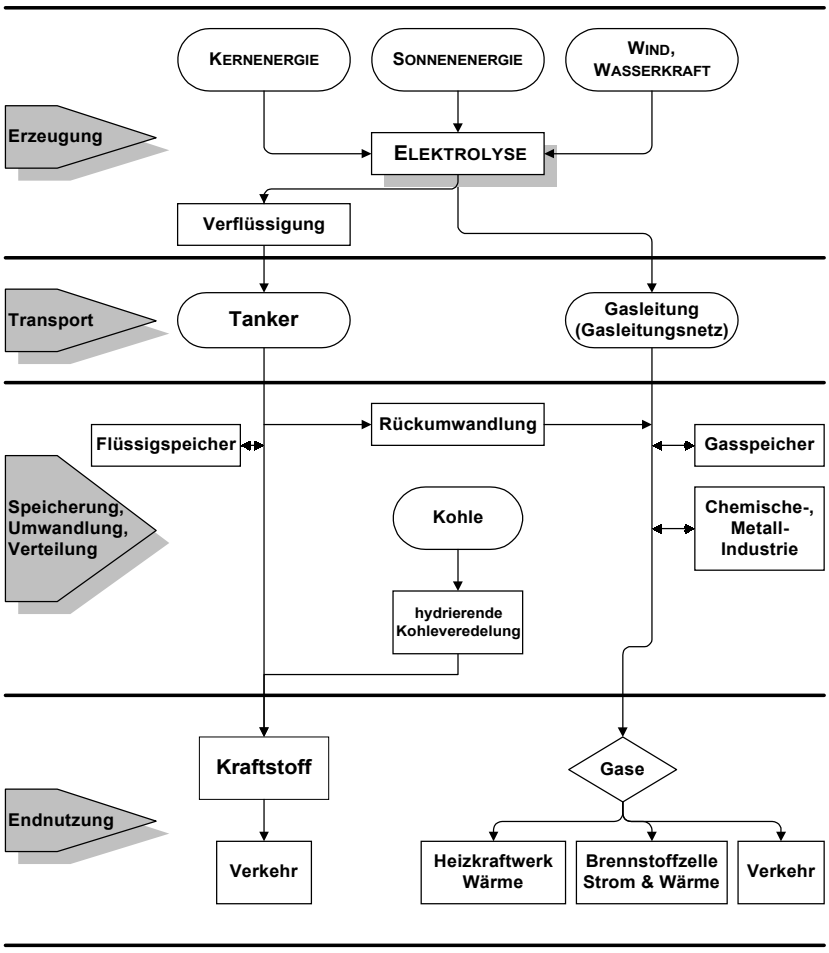


Abb. 1-4: Wasserstoffwirtschaftsmodell; [7]

Eine komplette Umstellung der Energiewirtschaft auf Wasserstoff wird es in den nächsten zehn Jahren voraussichtlich nicht geben, aber eine Wasserstoffwirtschaft wird in vielen Kleinprojekten realisiert werden. Die ständig weiter steigenden Rohölpreise werden diesen Prozeß zusätzlich beschleunigen.

Viele Skeptiker der Wasserstoffwirtschaft gehen davon aus, daß der Wasserstoff die anderen Energieträger aufgrund seiner hohen Produktionskosten nicht zu verdrängen vermag. Diese Sichtweise mag im Moment noch zutreffend sein, doch wenn erst der letzte Tropfen Öl verbraucht ist, wird man auf den dann auch viel billiger produzierten Wasserstoff zurückgreifen müssen.

Nachfolgend soll nun näher auf die vier Standbeine der Wasserstoffwirtschaft eingegangen werden. Diese sind:

- **Endnutzung, Verbraucher**
- **Speicherung, Umwandlung**
- **Transport, Verteilung**
- **Erzeugung**

1.3.1 Endnutzung und Verbraucher des Wasserstoffs

Wie aus dem Wasserstoffwirtschaftsmodell (**Abb. 1-4**) zu erkennen ist, fällte der nach diesem Schema produzierte Wasserstoff sowohl in flüssiger als auch in gasförmiger Form an. Es ergeben sich somit eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten, die in zwei Anwendungsbereiche untergliedert werden können. Die **Mobile** und die **Stationäre** Anwendung.

1.3.1.1 Mobile Anwendung

Nahezu alle Autohersteller weltweit arbeiten an der Umsetzung der mobilen Anwendung des Wasserstoffs. Auch gibt es Überlegungen und Ansätze für die Verwendung von Wasserstoff in Straßenbahnen, Lokomotiven (elektrochemisch) und Flugzeugen (thermodynamisch) [9;10].

Somit lassen sich im mobilen Bereich zwei prinzipielle Anwendungsarten unterscheiden. Zum einen ist dies die thermodynamische Umsetzung des Wasserstoffs (Verbrennung; Explosion), zum anderen die elektrochemische Umwandlung mit Hilfe einer Brennstoffzelle (Stromerzeugung; Wärme). Für beide Umsatzarten existieren bereits Fahrzeuge (Prototypen), die den Wasserstoff direkt einsetzen können.

Bei der thermodynamischen Umsetzung handelt es sich um umgerüstete konventionelle Fahrzeuge (ähnlich dem Umbau von Benzin- auf Erdgasbetrieb). Die geringe Leistungsdichte dieser Fahrzeuge (geringe Reichweite), sowie die Bildung von Stickoxiden (NO_x) bei der H_2 Verbrennung mit Luft, sind Nachteile dieser Art der Wasserstoffumsetzung.

Bei der elektrochemischen Umsetzung handelt es sich um Elektrofahrzeuge mit Brennstoffzelle. Dabei wird flüssiger Wasserstoff bevorzugt in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor eingesetzt (PKW) und gasförmiger Wasserstoff unter 200-300 bar Druck in Brennstoffzellenfahrzeugen (meist größere Flottenfahrzeuge; z. B. Flughafen-/ Stadtbusse, Vans). Das Auftanken beider Fahrzeugtypen ist mit wenig mehr Aufwand verbunden, im Vergleich zur „gewohnten“ Betankung mit flüssigem Kraftstoff.

Die Reichweite von Wasserstofffahrzeugen ist noch etwas geringer (Beispiele: Bus mit 205kW/42kg H_2 [250bar] PEM: 400-560km //BMW 90kW/130Liter flüssig H_2: 300-400km).

Wird der Wasserstoff über die sogenannte Kohleverflüssigung in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe umgewandelt, so könnte er auch wieder in flüssiger Form getankt werden. Dies ist allerdings nur dann möglich, solange noch genug Kohlevorkommen vorhanden sind.

1.3.1.2 Stationäre Anwendung

Neben dem Einsatz in der chemischen und petrochemischen Industrie und der Zumischung von Wasserstoff zum Erdgas lassen sich energetische Anwendungen in:

- Stromerzeugung
- Wärmeerzeugung
- kombinierte Kraft-Wärme-Kopplung

unterteilen.

Für die Vielzahl der Einsatzmöglichkeiten in diesen drei Bereichen, sollen nur einige genannt werden. So existieren schon Gasmotoren und Gasturbinen, die mit Wasserstoffbeimischungen aber auch mit reinem Wasserstoff betrieben werden können. Da hier höhere Temperaturen erreicht werden, ist eine Verwendung zur kombinierten Strom- und Wärmekopplung sinnvoll.

Aber auch die Brennstoffzelle könnte im stationäre Bereich insbesondere in der kombinierte Strom- und Wärmeerzeugung neue Maßstäbe setzen. So eignet sich die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC), deren Arbeitstemperatur bei 600°C liegt, sehr gut für diesen Einsatz. Eine Anlage der MTU mit 250kW (elektrisch) wird zur Zeit in Bielefeld getestet [10].

1.3.2 Speicherung und Umwandlung des Wasserstoffs

Wasserstoff muß je nach Anforderung des Endverbrauchers noch aufbereitet werden. Um die erforderliche Qualität sicherzustellen, muß er zunächst gereinigt werden [10;14;16].

Danach stehen mehrere Verfahren zur Weiterverarbeitung zur Verfügung:

- Komprimierung (Energieverbrauch vgl.: Formel 1-1)
- Verflüssigung (etwa 1/3 der H_2 Energie)
- Speicherung in Metallhydriden
- Speicherung in Nanographitfasern (umstritten)

Für die Verdichtung des Wasserstoffs muß wieder Energie aufgewendet werde, die sich nach folgender Formel berechnen läßt:

Formel 1-1
$$w_{t,ith} = R_{H_2} TZ \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right); [J]$$

R_{H2} = 4124 J/kgK (spezielle Gaskonstante)

T = Temperatur

Z = $(K(p_1) + K(p_2))/2K(p_1)$ (Korrekturfaktoren für H_2 Gas mit K(p)=1+p/150MPa)

p_2 = oberes Druckniveau

p_1 = Eingangsdruck

Zwischen Verdichtungsenergie und Druckverhältnis besteht ein logarithmischer Zusammenhang, so daß das Eingangsdruckniveau die erforderlich Leistung dominiert.
Die Speicherung erfolgt in Druckgasflaschen (Stahl; Verbundwerkstoff), unter geringerem Druck (bis 5MPa) in Druckbehältern oder unterirdisch in Salz- und Felskavernen.

Für die Verflüssigung muß der Wasserstoff erst vorgekühlt werden. Außerdem sollte der Anlieferdruck nicht unter 2 MPa liegen. Die Verflüssigung erfolgt bei allen

Verfahren über Verdichtung und anschließende irreversible Entspannung. Dazu sind in der Regel 6 Wärmetauscherstufen nötig, wobei die erste die Flüssigstickstoffvorkühlung ist. Wie bei der Verdichtung gilt auch hier, kleine Anlagen sind teurer und weniger rentabel.
Die Speicherung erfolgt unter recht moderaten Drücken (2bar) in Perlit-vakuumisolierten Druckbehältern. In sehr großen Behältern lassen sich Abdampfraten von 0.03% pro Tag realisieren. Bei kleineren und mittleren Tanks liegt die Abdampfrate allerdings bei 1-2% pro Tag.

Für Metallhydridspeicher ist ein relativ geringer Beladedruck nötig; er liegt je nach Material zwischen 0,25 bis 10MPa, bei gleichzeitig volumetrisch hoher Speicherdichte (0,21-0,39 kWh/kg und 1-1,5 kWh/l). Von Nachteil ist das hohe Gewicht der Metallhydridspeicher. Da durch Metallhydride der Wasserstoff auch gereinigt werden kann, lassen sich in manchen Anwendungen diese beiden Eigenschaften kombinieren [14-16].

Geradezu phantastisch anmutende Speicherdichten von 50-60wt% wurden von Baker und Rodrigouez veröffentlicht [12]. Dabei soll der Wasserstoff in Nanographitfasern eingelagert werden. Nicht ganz so hohe Werte (bis 20wt%) sind schon von anderer Seite bestätigt worden [13]. Dennoch bleiben die Ergebnisse umstritten.

1.3.3 Transport und Verteilung des Wasserstoffs

Druckwasserstoff wird heute meist per LKW oder Eisenbahn in mobilen Drucktanks vom Produzenten zum Verbraucher geliefert. Es existieren auch schon Verteilernetze, an die mehrere Produzenten und Verbraucher angeschlossen sind. Diese Technologien existieren bereits und könnten bei einem entsprechend steigendem Verbrauch auch ausgebaut werden.
Beim Transport über größere Distanzen (z. B. Afrika - Hamburg) sind sich die Entwickler der Wasserstoffwirtschaft einig. Der Transport soll in flüssiger Form mit speziell dafür entworfenen Tankschiffen erfolgen. Diese Technik wird allerdings erst dann eingesetzt werden, wenn der Handel mit Wasserstoff entsprechende Ausmaße angenommen hat. Entsprechende Ansätze gibt es bereits heute in Canada (Hydro-Québec: 40Zoll Flüssigwasserstoffcontainer) [3;4;7;8;10].

1.3.4 Erzeugung von Wasserstoff

Da Wasserstoff in der Natur nur in gebundener Form vorkommt, muß er erst über den Einsatz von Energie erzeugt werden, damit er für energetische Zwecke verfügbar wird. Die Erzeugung kann unter Einsatz von **Primärenergieträgern** oder **Sekundärenergieträgern** erfolgen.

Der Hauptteil des verbrauchten Wasserstoffs wird zur Zeit aus fossilen primären Rohstoffen hergestellt (vgl.: Abb. 1-3). Hierbei kommen die folgenden Verfahren zum Einsatz:

- Erdgasreformierung
- Partielle Oxidation von Schweröl (Diesel) & Kohle
- Vergasung von Biomasse (Forschung & Entwicklungsstadium)
- Direkte H_2-Erzeugung durch Algen unter Sonneneinstrahlung

Wie aus einem Vergleich mit **Abb. 1-3** zu erkennen ist, stellen die beiden letztgenannten Produktionsarten keinen Anteil an der momentanen Weltwasserstoffproduktion dar. Es handelt sich jedoch um mögliche zusätzliche Alternativen, die nicht auf Rohstoffvorkommen (Erdöl, Kohle, Gas) angewiesen sind. Sie befinden sich momentan noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium.

Die Erzeugung des Wasserstoffs mit Hilfe sekundärer Energie erfolgt heute ausschließlich unter Einsatz von Strom über **Wasserelektrolyse**. Die Wasserelektrolyse ist dabei vom Primärenergieträgereinsatz unabhängig (Kohle oder Sonne). Sie stellt damit langfristig ein wesentliches Standbein einer zukünftigen Wasserstoffenergiewirtschaft dar. Die Elektrolyseverfahren lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- konventionelle Wasserelektrolyse (unter Umgebungsdruck)
- Hochdruckwasserelektrolyse (alkalisch)
- Hochtemperaturwasserelektrolyse (Hot Elly)

Alle genannten Elektrolysearten haben den Vorteil, daß Wasserstoff mit einer sehr guten Qualität erhalten wird. Dieser kann ohne weitere Reinigungsprozesse eingesetzt werden.

Die konventionelle alkalische Wasserelektrolyse steht bereits zur Verfügung und entsprechende Anlagen werden auch von mehreren Firmen angeboten und vertrieben.

Die Hochtemperaturwasserelektrolyse arbeitet bei Temperaturen von 800-1000°C. Über die hohe Betriebstemperatur wird ein Teil der Dissoziationsenergie des Wassers durch die Wärmeenergie geliefert. Der noch verbleibende geringere Teil der Dissoziationsenergie wird elektrochemisch geliefert. Dadurch wird die benötigte elektrische Energie deutlich reduziert. Aufgrund von Material Problemen hat diese Art der Elektrolyse das Laborstadium nicht verlassen [17].

Die **Hochdruckwasserelektrolyse** (auch fortschrittliche Wasserelektrolyse)ist das Thema dieser Arbeit. Bei dieser Elektrolyseart wird bei einem Druck von 3-5MPa gearbeitet. Der Druck wird elektrochemisch über die Gasentwicklung in den Zellen erzeugt. Aufgrund des erhöhten Betriebsdruckes ist das Arbeiten bei Temperaturen zwischen 80°C bis 150°C möglich. Als Elektrolyt dient Kalilauge einer Konzentration von 30wt% bis 40wt%.

Nachfolgend sollen die Vorteile der fortschrittlichen Wasserelektrolyse gegenüber den anderen Verfahren dargestellte werden. Die Vorteile sind der **Betriebsdruck,** die schnelle **Regelbarkeit** und die daraus resultierende **Flexibilität.**

Die Produktgase stehen unter 3-5MPa Druck (12MPa Test an der FH Jülich), dieser wird elektrochemisch im Zellblock aufgebaut. Somit entfallen die ersten beiden Kompressionsstufen (0.1-0.3MPa; 0.3-1MPa). Der Wasserstoff kann somit entweder gleich gespeichert (Druckspeicher bis 50bar; Hydridspeicher) oder aber weiterverarbeitet werden (z.B. Verflüssigung).

Die gute Regelbarkeit von Druckelektrolyseanlagen ist ein Resultat des hohen Arbeitsdruckes. Durch das erhöhte Druckniveau in der Anlage und das dadurch verringerte Gasvolumen sind die Schwankungen des Laugeniveaus geringer als bei drucklosen Anlagen. Die Gasabscheider bei Druckelektrolyseanlagen sind aus diesem Grund horizontal angeordnet, statt vertikal wie bei drucklosen Anlagen. Bei drucklosen Anlagen kann das Laugeniveau in den Abscheidern beim Einschalten bis zu 0,5m ansteigen. Bei einer unter 3MPa betriebenen Anlage steigt das Laugeniveau beim Einschalten lediglich um 15mm an. Dadurch können Druckelektrolyseanlagen in sehr kurzer Zeit an- und abgefahren werden. Darin liegt auch ihre Flexibilität begründet.

Durch eine Integration des Zellblocks, der Abscheider und der Rohrleitungen in einen Druckbehälter ist eine kompakte Bauweise möglich (z. B. für Inselbetrieb) [17].

In der Tabelle 1-1 sind die Kosten für die Erzeugung von Wasserstoff durch unterschiedliche Stromlieferanten zusammengestellt. Dabei läßt sich feststellen, daß zur Zeit Wasserstoff nur durch Elektrolyse über in Großwasserkraftwerken produzierten Strom konkurrenzfähig ist (Assuan). Die Ursache dafür sind die Stromkosten, die ¾ des Wasserstoffpreises ausmachen.

Tabelle 1-1: Heutige Wasserstoffherstellungskosten

Herstellungsart	**Preis [Pf/kWh]**
H_2 aus Erdgas (Dampfreformierung)	4,6
H_2 aus Schweröl (Partielle Oxidation)	5,9
H_2 aus Kohle (Kohlevergasung nach Winkler)	7,8
H_2 über Strom aus Großwasserkraftwerken	5-10
H_2 über Strom aus Windkraftwerken	15-30
H_2 über Strom aus solarthermischen Kraftwerken	30-40
H_2 über Strom aus Photovoltaikkraftwerken (Afrika)	400

1.4 Das Design moderner fortschrittlicher Elektrolyseure

Ein Druckelektrolyseur besteht im wesentlichen aus drei Komponenten. Einem Zellblock, zwei Gasabscheidern und einer Umwälzpumpe. Sind diese Komponenten einzeln vorhanden, wie in der Abb. 1-5 so müssen alle Bestandteile einer Druckdifferenz von 3-5 MPa standhalten können. Die Zellrahmen der in Serie geschalteten Elektrolysezellen bestehen aus druckbeständigem Edelstahl, genauso wie die Abscheider und sämtliche Rohrverbindungen.

Die größten unter Druck (3-5 MPa) betriebenen Anlagen haben eine Leistung ≤1MW was einer Wasserstoffproduktion von etwa 200-300Nm^3/h entspricht. Die Firma ELT (eine LURGI Tochter) stellt seit längerem solche Druckelektrolyseanlagen her. Ein Skizze des Aufbaus ist in Abb. 1-5 geben. Die Gasabscheider (Separatoren Nr.7) liegen waagerecht über dem Zellenblock (Nr.2), der aus hintereinander geschalteten Einzelzellen (Nr.1) aufgebaut ist, die über Zuganker (Nr.4) durch zwei Edelstahlendplatten (Nr. 3) gegeneinander gepreßt und abgedichtet werden. Die Kalilauge (30wt%) wird im

Kreislauf durch die Zellen gepumpt und mit den separierten Gasen in die Abscheider ausgeschleust. Dort findet die Trennung flüssig - gasförmig statt. Hinter den Separatoren werden Anolyt und Katholyt vereint und über einen Filter wieder in die Zellen gepumpt. Über eine kontinuierliche Kontrolle der Dichte der Kalilauge wird Speisewasser zugeführt, um die Konzentration der Kalilauge konstant zu halten.
Die Betriebstemperatur des ELT Elektrolyseurs beträgt 360K (≈ 90°C) und der Betriebsdruck 30bar. Bei einer Stromdichte von 0,2-0,3A/cm^2 liegt die mittlere Zellspannung bei ≈ 1,8V. Die produzierte Wasserstoffmenge liegt damit bei 750m^3/h.

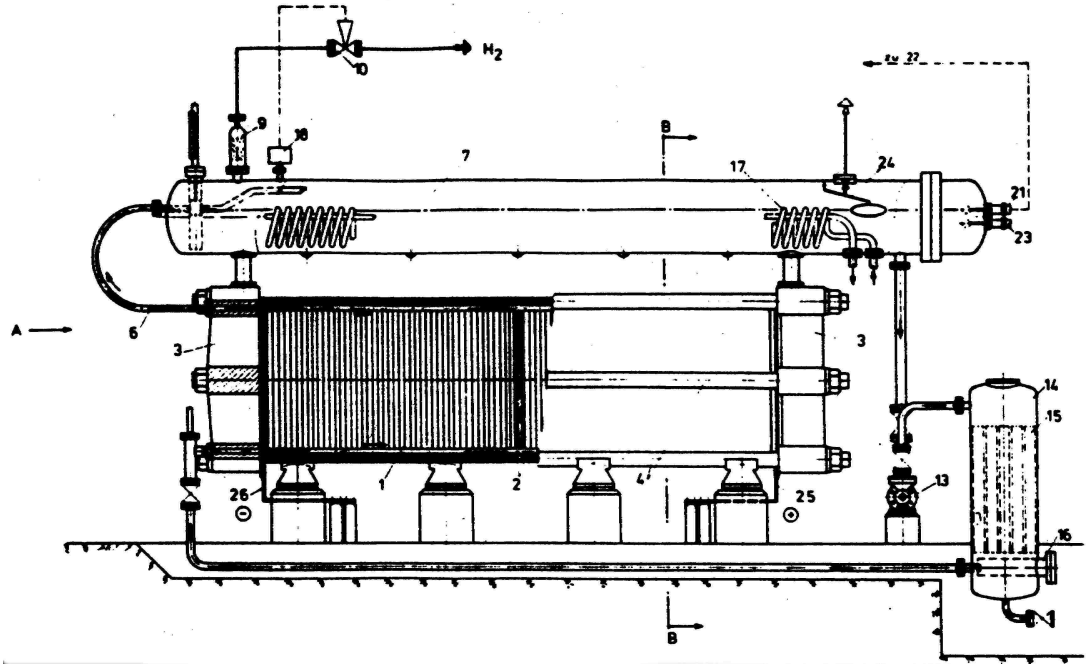
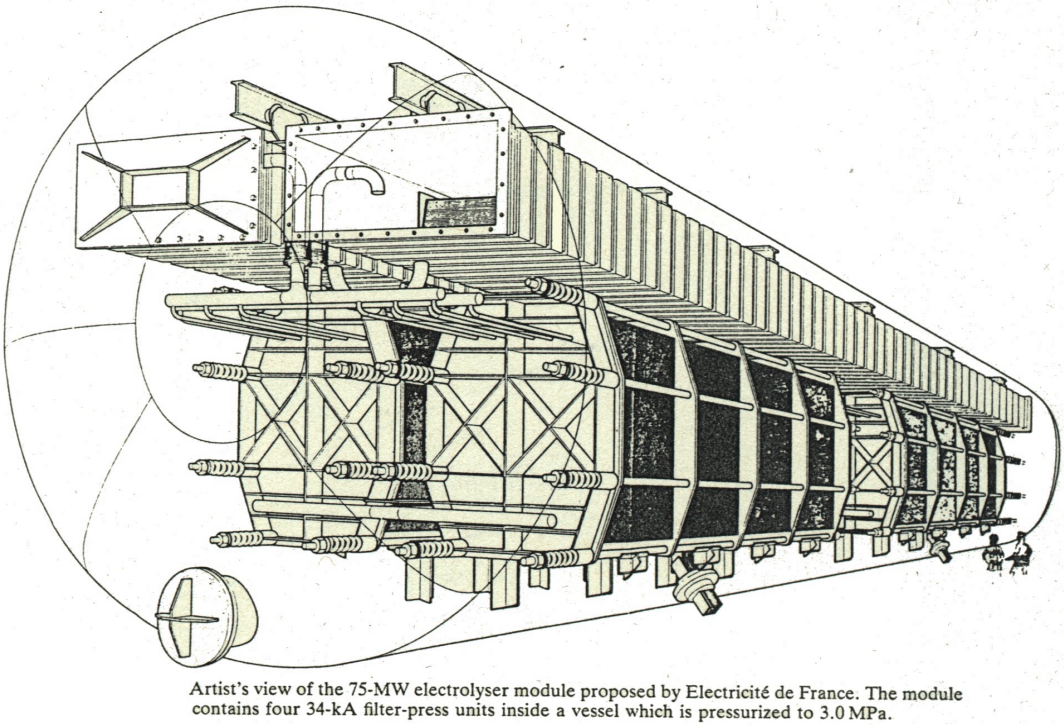


Abb. 1-5: Druckelektrolyseanlage der Firma ELT (ehemals LURGI) für die Produktion von 750m^3 H_2 pro Stunde

Da die Stromausbeute über 98% liegt muß über die Senkung der Zellspannung und eine Vergrößerung der aktiven Elektrodenfläche eine Erhöhung der H_2 Produktionsrate (Stromdichte) das Ziel der Verbesserung der Wasserelektrolyse sein.

Um auf günstigere Anlagenmaterialien (z.B. Kunststoffe) zurückgreifen zu können, müssen der Zellblock, die Gasabscheider und die Kreislaufpumpe in einen Edelstahl-druckkessel integriert sein. Der Druckkessel ist mit demineralisiertem Wasser gefüllt, das ebenfalls unter Betriebsdruck steht. Somit läßt sich eine wesentlich kompaktere Bauweise der Druckelektrolyseanlage realisieren. Ein Beispiel für eine integrierte Druckelektrolyseanlage wurde bereits um 1983 von der Electricité de France vorge-

stellt. (Abb. 1-6). Durch die Einhausung der Anlagenkomponenten kann darauf verzichtet werden, diese aus Edelstahl zu bauen, da die Druckdifferenz nur an der äußere Kesselwand anliegt. Dennoch muß beachtet werden, daß die Zellrahmen aus einem geeigneten korrosionsbeständigen Kunstoffmaterial (z.B. gefülltes PSU) hergestellt werden. Auch sämtliche Rohre und die Abscheider müssen aus diesem Material bestehen.



Artist's view of the 75-MW electrolyser module proposed by Electricité de France. The module contains four 34-kA filter-press units inside a vessel which is pressurized to 3.0 MPa.

Abb. 1-6: zukünftige Megadruckelektrolyseur von Electricité de France mit 75MW Leistung bei 3MPa Druck

2 Theorie der alkalischen Wasserelektrolyse

2.1 Grundlegende thermodynamische Betrachtung der Wasserspaltung

Bei der alkalischen Wasserelektrolyse wird formal Wasser (H_2O) unter der Einwirkung von Strom in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zerlegt. Dabei wird am Minuspol (Kathode) Wasserstoff und am Pluspol (Anode) Sauerstoff entwickelt. Als Elektrolyt dient eine 30 bis 40 Gew.-% Kaliumhydroxidlösung. Die Arbeitstemperatur liegt bei der fortschrittlichen alkalische Wasserelektrolyse bei 80 bis 120°C und der Betriebsdruck bei 3 bis 5MPa.

Die schematische Darstellung in Abb. 2-1 soll den prinzipiellen Aufbau der alkalischen Wasserelektrolyse deutlich machen [18,19].

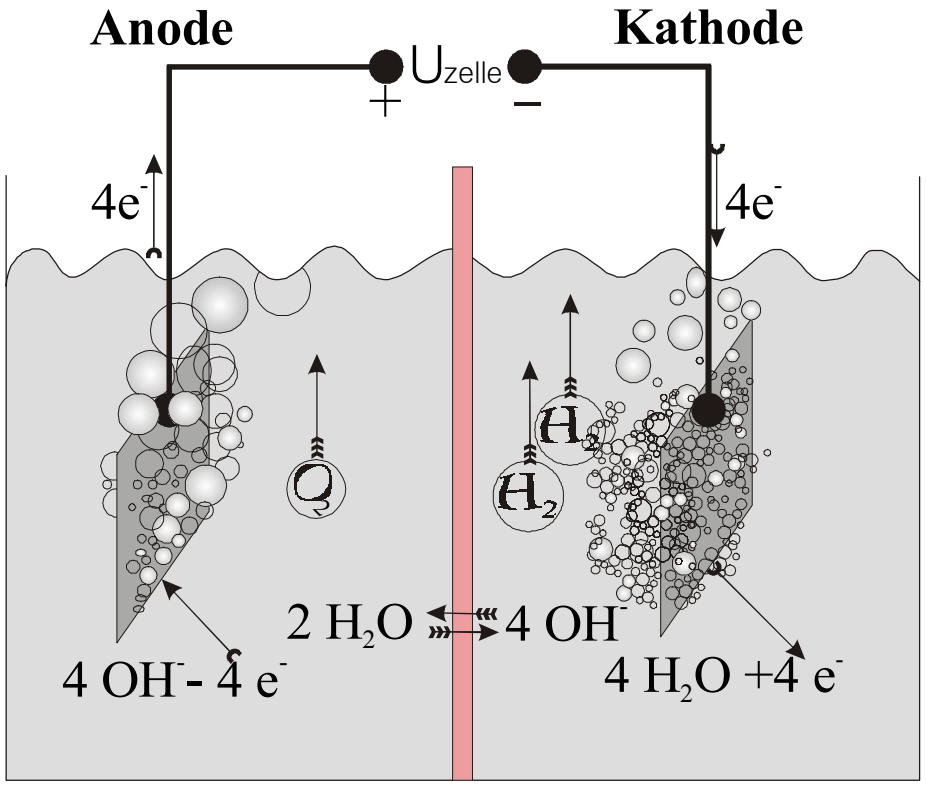


Abb. 2-1: Prinzip der alkalische Wasserelektrolyse

Die an der Kathode und Anode ablaufenden Reaktionen lassen sich dabei wie folgt formulieren:

Kathode:	$2\ H_2O_{(l)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2\,(g)} + 2\ OH^-$	Reduktion
Anode:	$2\ OH^- \rightarrow ½\ O_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^-$	Oxidation

Es resultiert damit folgende Bruttosummenformel:

Gleichung 2-1: $H_2O \rightarrow H_{2\,(g)} + ½\ O_{2\,(g)}$

An der Kathode werden Hydroxylionen gebildet, wohingegen an der Anode Hydroxylionen verbraucht werden. Ein Ausgleich der Hydroxylionenkonzentrationen findet über das Diaphragma (die Membran) statt (vgl.: Abb. 2-1 OH^--„Wanderung“).
Die Ionenleitfähigkeit des Diaphragmas stellte eine wesentliche Größe dar, die die Elektrolysezellspannung beeinflußt. Es soll später noch genauer auf die Diaphragmeneigenschaften eingegangen werden.
Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtzgleichung läßt sich mit der Standardreaktionsenthalpie $\mathbf{\Delta H_R°}$, der Standardreaktionsentropie $\mathbf{\Delta S_R°}$ und der Temperatur **T**, für die Wasserspaltung, die freie Standardbildungsenthalpie $\mathbf{\Delta G_R°}$ berechnen:

Formel 2-1 $$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S_R^0$$

Unter der Annahme, daß Standardbedingungen (Index ^{0}) vorliegen (Druck: 1013hPa), lassen sich die Standardreaktionsenthalpie ($\Delta H_R°$) und die Standardreaktionsentropie ($\Delta S_R°$) mit Hilfe der Strandardbildungenthalpien ($\Delta_B H°$) und –entropien ($\Delta_B S°$) der Produkte und Edukte wie folgt berechnen:

Formel 2-2 $$\Delta H_R^0 = \sum \Delta_B H^0_{\mathrm{Pr}\,odukte} - \sum \Delta_B H^0_{Edukte}$$

Formel 2-3 $$\Delta S_R^0 = \sum \Delta_B S^0_{\mathrm{Pr}\,odukte} - \sum \Delta_B S^0_{Edukte}$$

Bezug nehmend auf **Gleichung 2-1** und unter Verwendung der tabellierten Standarddaten für H_2O, H_2 und O_2 erhält man folgende Werte:

$$\Delta H_R^0 = 286{,}17 \frac{kJ}{mol}$$ (endotherme Reaktion)

$$\Delta S_R^0 = 162{,}63 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Damit läßt sich die freie Standardbildungsenthalpie für Standardbedingungen bestimmen zu:

$$\Delta G_R^0 = 237{,}7 \frac{kJ}{mol}$$ (endergonische Reaktion)

Mit Hilfe von $\Delta G_R°$ läßt sich die reversible Gleichgewichtszellspannung berechnen:

Formel 2-4 $$U_0^0 = \frac{-\Delta G_R^0}{2 \cdot F} = 1{,}232 V$$

Da die Entropie ΔS_R bei der Wasserspaltung zunimmt, wird dem System ständig die Energiemenge $T\Delta S_R$ entzogen. Wird diese Wärmeenergie nicht von außen zugeführt sondern über irreversible elektrochemische Prozesse geliefert, so ist eine zusätzliche elektrische Energie von:

$$\Delta U_{0-th}^0 = \frac{T \cdot \Delta S_R^0}{2 \cdot F} = 0{,}251 V$$

nötig. Man erhält die thermoneutrale Zellspannung $\left(U_0^0 + \Delta U_{0-th}^0 = 1{,}483 V\right)$. Diese läßt sich auch direkt über die Standardbildungsenthalpie $\Delta H_R°$ berechnen:

Formel 2-5 $$U_{th}^0 = \frac{\Delta H_R^0}{2 \cdot F} = 1{,}483 V$$

Diese Werte sind theoretische Berechnungen und beziehen sich auf Standardbedingungen (p=1013hPa). Da bei der technischen alkalischen Wasserelektrolyse nicht unter Standardbedingungen gearbeitet wird, müssen die Temperatur und Druckabhängigkeit der Energien berücksichtigt werden.

2.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Energien

2.2.1 Temperatur- und Druckabhängigkeit der freien Enthalpie (ΔG(T,p))

Um die Temperatur und Druckabhängigkeit der feien Enthalpie (ΔG(T,p)) bestimmen zu können, müssen die Einflüsse der Wasserstoff- und Sauerstofffugazität sowie die Aktivität des Wassers in der konzentrierten Kalilauge berücksichtigt werden.

Da die Fugazitätskoeffizienten von H_2 und O_2 im betrachteten Temperatur- und Druckbereich (20-200°C; 1-100bar) um weniger als 2% abweichen, werden näherungsweise die Partialdrücke der Gase verwendet. Für die freie Enthalpie ergibt sich somit:

Formel 2-6 $$\Delta G(T, p) = \Delta G^0 + \ln\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}\right)$$

Nimmt man weiterhin an, daß alle gebildeten Gasblasen mit Wasserdampf gesättigt sind, dann lassen sich die H_2 und O_2 Partialdrücke aus der Differenz des Gesamtdruck-

es und des temperaturabhängigen Wasserdampfpartialdruckes über der Kalilauge bestimmen (vgl.: Formel 2-7):

Formel 2-7 $$Kathode: p_{H_2} = p_{ges} - p_{H_2O}(T);\ Anode: p_{O_2} = p_{ges} - p_{H_2O}(T)$$

Für die reversible Elektrolysezellspannung ergibt sich damit folgender Zusammenhang:

Formel 2-8 $$U_0 = U_0^0 - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{(p_{ges} - p_{H_2O}(T))^{\frac{3}{2}}}{a_{H_2O}}\right)$$

Mit Hilfe existierender Polynomansätze für die Temperatur- und Druckabhängigkeit der freien Standardenthalpie (ΔG°(T)), dem Wasserdampfdruck p(H_2O) und der Wasseraktivität a(H_2O) in Kalilauge läßt sich die Temperatur- und Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung darstellen [20;21,5].

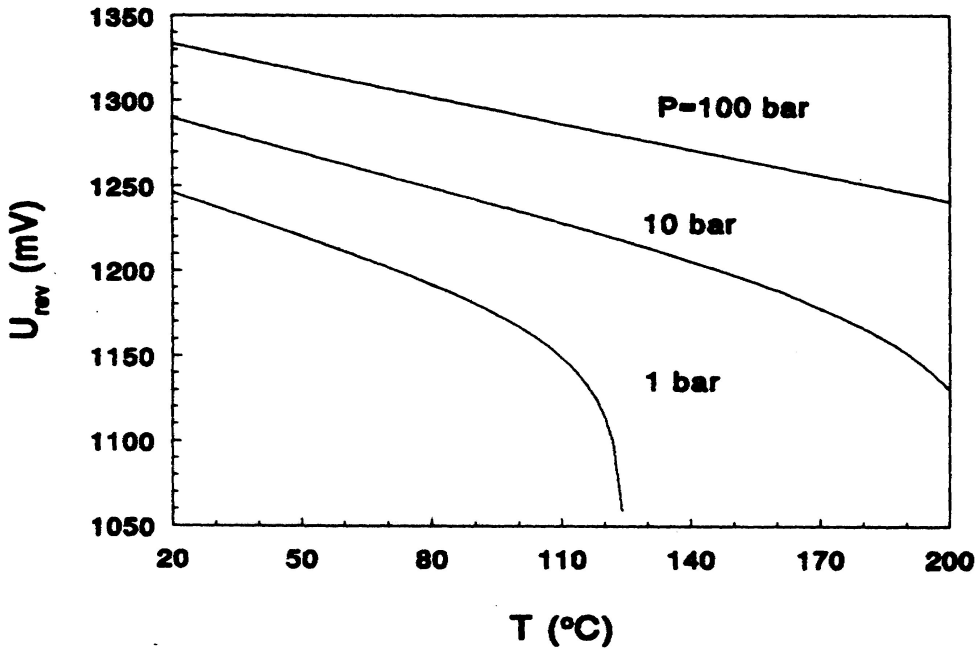


Abb. 2-2: T, p - Abhängigkeit der reversiblen Zellspannung U^0 in 40wt% KOH

In Abb. 2-2 ist zu erkennen, daß bei allen drei Druckbereichen die berechnete reversible Zellspannung zunächst linear mit einer Steigung von 0,5-0,8 mV/K abnimmt, wenn man die Temperatur erhöht. Nähert man sich dem Siedepunkt der konz. Kalilauge im jeweiligen Druckbereich, so läuft die reversible Zellspannung sehr schnell gegen Null. Die Ursache für diese Verhalten liegt im Wasserdampfpartialdruck

begründet, der exponentiell mit der Temperatur zunimmt und am Siedepunkt gleich dem Außendruck p wird.
Die Ursache für Abnahme der reversiblen Zellspannung mit steigender Temperatur liegt in dem wachsenden Entropieterm T*ΔS° (ΔG°=ΔH°-T*ΔS°) begründet. Die reversible Zellspannung hingegen nimmt mit dem Logarithmus des Druckes zu. Ursache für dieses Verhalten ist die isotherme Kompression der Produktgase. Die dafür nötige Kompressionsarbeit muß in Form elektrischer Energie aufgebracht werden.

Der in Abb. 2-2 beschriebene extreme Abfall der reversiblen Zellspannung im Bereich der Siedetemperatur des Elektrolyten, läßt sich bei einer realen Zelle nicht beobachten. Ein möglicher Grund für diese Beobachtung könnte die Übersättigung des Elektrolyten vor der Elektrodenoberfläche sein. Die Konzentration der gelösten Gase im Elektrolyten wäre demnach größer als es ihrem Partialdruck in der Gasphase entspricht.

2.2.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Enthalpie (ΔH(T,p))

Um über die T,p-Abhängigkeit der Enthalpie und damit der thermoneutralen Zellspannung (vgl.: Formel 2-5) eine Aussage machen zu können, wird für Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf ideales Verhalten angenommen. Die Reaktionsenthalpie ΔH(T) ist dann druckunabhängig und kann mit der Standardbildungsenthalpie $\Delta H_R°(T)$ gleichgesetzt werden. Für eine Abschätzung der Enthalpie sind weitere Annahmen nötig. Sind die Produktgase mit Wasserdampf gesättigt, so müssen im Kathodenraum p_{H_2O} / p_{H_2} mol Wasser und im Anodenraum $0{,}5 \cdot p_{H_2O} / p_{O_2}$ mol Wasser pro mol produziertem Wasserstoff, verdampft werden. Somit müssen pro zersetztem mol Wasser $1{,}5 \cdot p_{H_2O} / (p - p_{H_2O})$ mol Wasser auf Zelltemperatur T erwärmt, und verdampft werden. Für die Erwärmung des Elektrolyten auf Zelltemperatur T läßt sich die benötigte Wärmemenge durch Integration der molaren Wärmekapazität $C_{p_{H_2O}}^{flüssig}$ über die Temperatur abschätzen. Somit ergibt sich für die Berechnung der Enthalpie folgende Formel:

Formel 2-9

$$\Delta H(T) = \Delta H_R^0(T) + \int_{T^0=298\,K}^{T} C_{p_{H_2O}}^{flüssig}\, dT + 1{,}5 \cdot \frac{p_{H_2O}}{(p - p_{H_2O})} \cdot \left(H_{H_2O}^{gas}(T) - H_{H_2O}^{flüssig}(T_{298\,K}^0)\right)$$

Um diese Gleichung anschaulich darstellen zu können, soll ΔH(T) bei verschiedenen Drücken über einen best. Temperaturbereich berechnet werden. Dann wird mit Hilfe von Formel 2-5 die Enthalpie in die thermoneutrale Zellspannung (U_{th}) umgerechnet und über die Temperatur aufgetragen. Hierzu werden für die Standardenthalpie $\Delta H_R^0(T)$ für die molare Wärmekapazität $C_{p_{H_2O}}^{flüssig}$ sowie für die Differenz $\left(H_{H_2O}^{gas}(T) - H_{H_2O}^{flüssig}(T^0 = 298K)\right)$ ebenfalls Polynomansätze verwendet (vgl.: Anhang) [20,21,5].

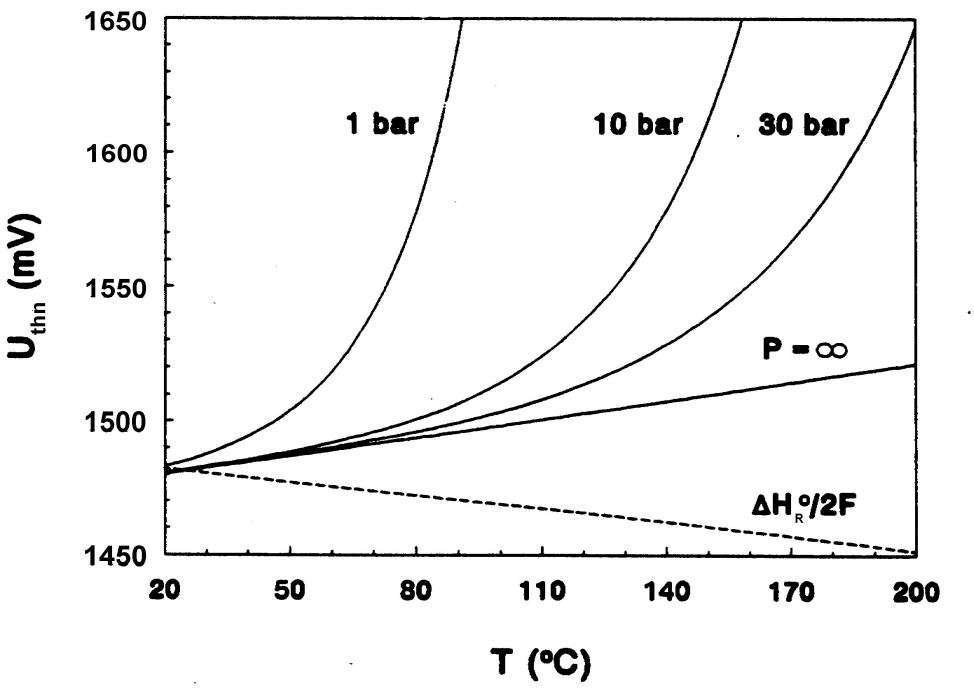


Abb. 2-3: T, p - Abhängigkeit der thermoneutralen Zellspannung U_{th} in KOH 40wt%

Aus dem Verlauf der Kurven ist zu erkennen, daß die thermoneutrale Zellspannung mit der Temperatur zunimmt, die Ursache dafür ist die zunehmende zu verdampfende Wassermenge. Außerdem ist zu erkennen, daß die thermoneutrale Zellspannung mit zunehmendem Außendruck fällt.

Durch die Annahme des idealen Verhaltens von Wasserdampf, ist der Dampfdruck vom Wasser unabhängig vom Gesamtdruck (p). Somit fällt der Wasseranteil im Gas Dampf Gemisch mit steigendem Druck, bis er für $p \rightarrow \infty$ gegen Null geht. Die unterste Kurve ergibt sich für den Fall, daß das Speisewasser mit Elektrolyttemperatur zugeführt wird und entspricht dem Verlauf von $\Delta H_R^0 / (2F)$.

Mit steigender Laugekonzentration nimmt U_{th} ab, da der Wasserdampfpartialdruck und damit die zu verdampfende Wassermenge abnimmt.

2.2.3 Die reale Zellspannung großtechnischer Anlagen (≥500 kW)

Eine großtechnische Anlage (z.B. Flughafen München) hat eine Zellspannung ≤1,8 V bei einer Temperatur von 80°C, 30 bar Betriebsdruck und einer Stromdichte zwischen

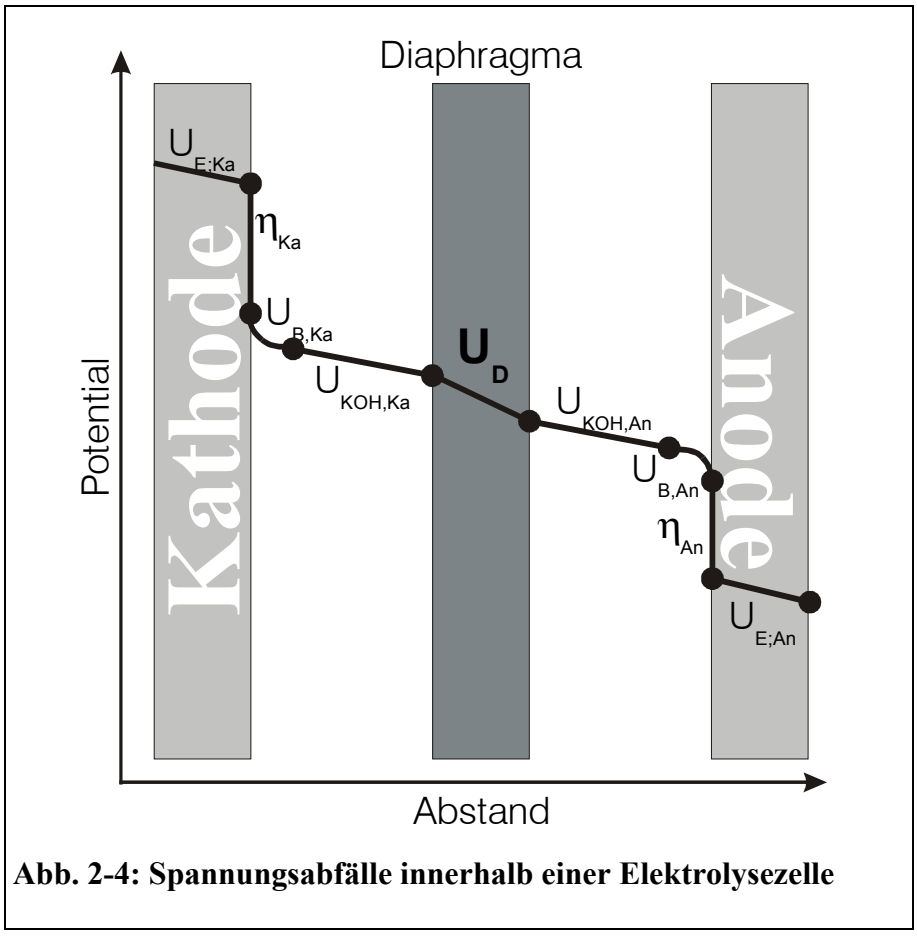


Abb. 2-4: Spannungsabfälle innerhalb einer Elektrolysezelle

0,4 A/cm^2 und 0,8 A/cm^2. Die praktische Zellspannung (U_{real}) setzt sich dabei wie folgt zusammen (vgl.: Abb. 2-4).

$$U_{real} = U_{rev} + \{U_{E;Ka} + \eta_{Ka} + U_{B;Ka} + U_{KOH;Ka}\} + U_D + \{U_{KOH;An} + U_{B;An} + \eta_{An} + U_{E;An}\}$$

U_{rev}: Die **reversible Zellspannung** (vgl. Abb. 2-2) wird durch die Thermodynamik der Wasserspaltung bestimmt. Sie ist von der Temperatur, dem Betriebsdruck und von der Laugekonzentration abhängig.

$U_{E;Ka/An}$: **Ohmsche Verluste in der Elektrode** oder zwischen Elektrode und Stromüberträger. Diese Verluste können sehr klein sein, das setzt allerdings eine gute Kontaktierung aller Komponenten voraus. Insbesondere auf der Anodenseite ist das Verschweißen aller Komponenten sehr wichtig (auch die Elektrode wird angeschweißt), da sich im Laufe der Zeit schlecht leitende Oxidschichten auf den Komponenten bilden, die bei lose eingebauten Elementen zu deutlichen Spannungsabfällen führen können. Aber auch der Anpreßdruck (i.b. beim Filterpressentyp) ist hier von entscheidender Bedeutung.

$\eta_{An};\eta_{Ka}$: Die Ursachen für die **Überspannungen an den Elektrodenoberflächen** liegt in der Hemmung des Ladungsdurchtritts (Übergang: Elektrolyt-Elektrode) begründet. Die Überspannungen lassen sich reduzieren, indem man die Elektrolyttemperatur erhöht (thermische Aktivierung). Eine weiter Möglichkeit ist die katalytische Aktivierung der Elektroden z.B. mit Edelmetallen oder speziellen Metalloxiden. Eine Kombination beider Methoden ist ebenfalls möglich (Temperaturerhöhung + Aktivierung).

$U_{B;Ka/An}$: Die **Gasblasenbildung** zwischen Elektrode (Anode/Kathode) und Diaphragma während des Betriebes führt auch zu Spannungsverlusten. Das entstehende Elektrolyt - Gas Gemisch hat eine deutlich geringere Leitfähigkeit als der reine Elektrolyt. Außerdem verursachen an der Elektrode anhaftende Gasblasen eine Verkleinerung der aktiven Elektrodenoberfläche. Dies führt ebenfalls zu Spannungsverlusten. Deshalb werden Elektroden bevorzugt, die für die Produktgase durchlässig sind und so einen schnellen Abtransport der Produktgase auf der Rückseite der Elektrode ermöglichen.

Eine Erhöhung des Betriebsdrucks verringert das Volumen der Gasblasen und reduziert damit diese Spannungsverluste.

$U_{KOH;Ka/An}$: Der **Spannungsabfall in der Kalilauge** wird durch einen möglichst geringen Abstand der Elektroden (Anode-Kathode) und durch eine hohe Elektrolytleitfähigkeit reduziert. Auch die Temperatur spielt hier eine Rolle. Für jeden Elektrolyt einer bestimmten Konzentration existiert ein Bereich optimaler Leitfähigkeit in einem bestimmten Temperaturintervall.

U_D: Liegen die Elektroden direkt am Diaphragma (Membran) an, um die Spannungsverluste der Lauge und der Gasblasenbildung auf ein Minimum zu reduzieren, so wird der **ohmsche Verlust des Diaphragmas (des Separators)** entscheidend. Bei der Auswahl des Diaphragmas (der Membran) muß auch ein Kompromiß geschlossen werden zwischen der Stabilität, gutem Separationsvermögen auf der einen Seite und der guten ionischen Leitfähigkeit auf der anderen Seite.

In der folgenden Abbildung soll die Zusammensetzung der realen Zellspannung nochmals veranschaulicht werden. Die Überspannungsanteile bei Kathode und Anode sind im Falle nicht aktivierter Nickelelektroden in etwa gleich groß. Bei der Arbeit mit aktivierten Elektroden ist jedoch der Anodenanteil meist größer.

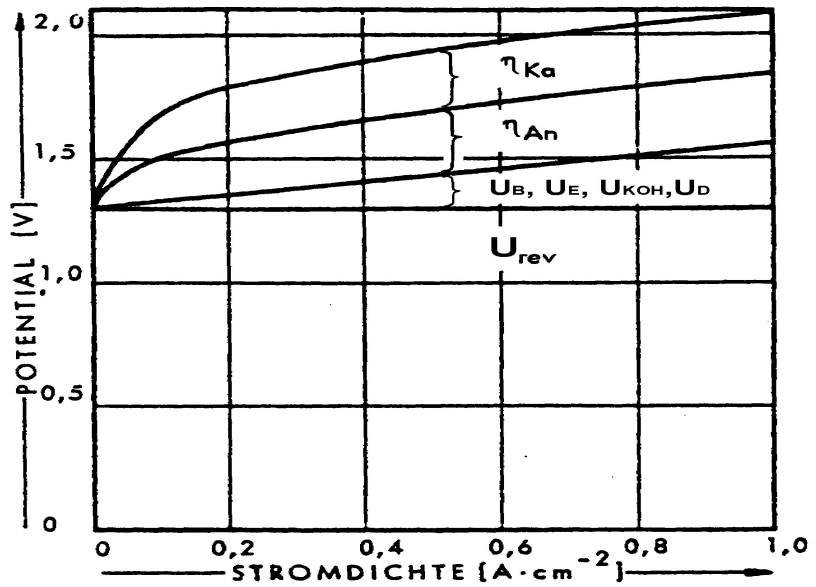


Abb. 2-5: Schematische Zusammensetzung der Zellspannung

2.3 Die Stromausbeute, der spezifische Energiebedarf und der Elektrolysewirkungsgrad eines Elektrolyseurs

Bei der alkalischen Wasserelektrolyse treten fast keine störenden Nebenreaktionen auf. Damit beträgt die kathodische und anodische Stromausbeute nahezu 100%. Als Störungen, die maximal 1% des Stoffumsatzes ausmachen könnten, sind folgende Reaktionen der Teilchen denkbar:

- Reaktion mit dem Elektrodenmaterial (z.B.: Kathode: Hydridbildung; Anode: Oxidbildung)
- Folgereaktion mit dem Elektrolyten / der wäßrigen Phase (z.B. Peroxidbildung)
- Einlagerung von Ionen und damit Vergiftung der Elektrode (z.B. Carbonat).

Durch eine Vergiftung der Elektrode erhält man eine Veränderung der Elektrodenoberfläche und damit eine Änderung des Elektrodenpotentials.

Zur Bildung von einem mol Wasserstoff wird daher die Ladungsmenge (bei 100% Umsatz) von 2 F (Faradaykonstante F=96485 As/mol) benötigt. Damit läßt sich der spezifische Energieverbrauch wie folgt berechnen:

Formel 2-10: $$W(x) = Q \cdot U(x) = z \cdot n \cdot F \cdot U(x) = 53{,}603 \frac{Ah}{molH_2} \cdot U(x)$$

Da der spezifische Energieverbrauch üblicherweise auf $1Nm^3$ (44,6 mol unter Normbedingungen) Wasserstoff bezogen wird erhält man folgende Formel:

Formel 2-11 $$W(x) = 2392{,}98 \frac{Ah}{Nm^3 H_2} \cdot U(x)$$

Der spezifische Energieverbrauch ist nur von der Zellspannung abhängig. Für das oben aufgeführte Beispiel des technischen Elektrolyseurs mit einer Zellspannung von 1,8V (pro Zelle) ergibt sich damit ein spezifischer Energieverbrauch von $W(U_{real}) = 4{,}301 \frac{kWh}{Nm^3 H_2}$.

Um Berechnungen für den Elektrolysewirkungsgrad ε anstellen zu können, bestehen mehrere Möglichkeiten:

- Der benötigte elektrische Strom (I_{el}) wird auf den für die Gasproduktion nötigen Strom (I_{th}) bezogen (Stromwirkungsgrad): $\eta_I = I_{th} / I_{el}$

- Die gesamte für den Elektrolysevorgang benötigte Energie (inklusive aller Stromverbraucher: Pumpen, Heizung, etc.) wird in Bezug zur minimal nötigen Energie gesetzt (Gesamtenergie - Wirkungsgrad): $\eta_{ges}^{W} = \frac{W_{ges}^{\min}}{W_{ges}} = \frac{\Delta H_R}{W_{ges}}$
- Die thermoneutrale Zellspannung wird in Bezug auf die tatsächliche Zellspannung angegeben. Damit wird der Bezug zum eigentlichen Elektrolysevorgang hergestellt. Die weitere Nutzung des erzeugten Wasserstoffs wird nicht berücksichtigt (Elektrolysewirkungsgrad): $\eta_{Elyse} = \left(\frac{U_{th}}{U_Z(I_{el})} \cdot 100 \right)\% = \left(\frac{1{,}483\,V}{U_Z(I_{el})} \cdot 100 \right)\%$

Der Elektrolysewirkungsgrad ist der in der Literatur am häufigsten verwendete. Für das Beispiel des realen Elektrolyseurs mit einer Zellspannung von 1,8 V ergibt sich ein Elektrolysewirkungsgrad von $\eta_{Elyse} = 82\%$. Dieser Wert ist immer in Bezug zur verwendeten Stromdichte zu setzten. Bei sehr kleinen Stromdichten und hohen Temperaturen ist es möglich, daß die Zellspannung <1,48 V wird. Dann kann der Elektrolysewirkungsgrad (η_{Elyse}) formal über 100% betragen. Die Abb. 2-6 zeigt den Verlauf des Elektrolysewirkungsgrades mit der Zellspannung.

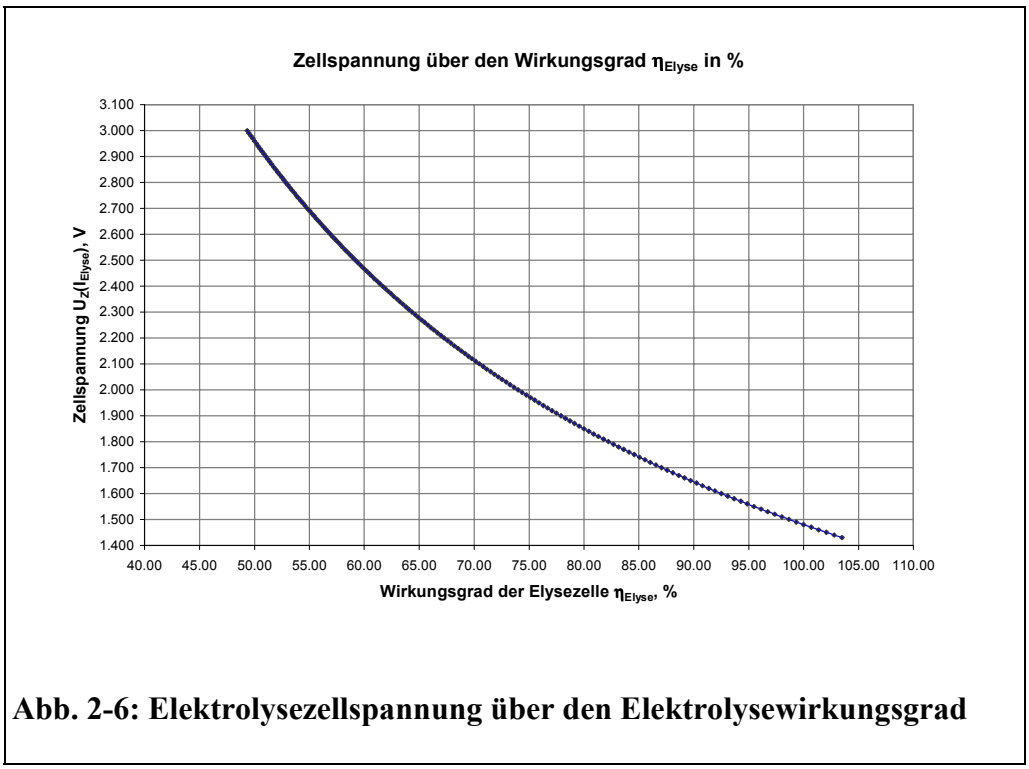


Abb. 2-6: Elektrolysezellspannung über den Elektrolysewirkungsgrad

2.4 Die Elektrodenkinetik

Bei der technischen alkalischen Hochleistungselektrolyse wird das Elektrodenmaterial durch den Preis, das Korrosionsverhalten und die Verarbeitungsmöglichkeit bestimmt. Außerdem ist entscheidend, wie stark der Ladungsdurchtritt unter den jeweiligen Elektrolysebedingungen gehemmt ist [23-26]. Die Aufgabe von Elektrokatalysatoren ist es, die Hemmung (Überspannungen $\eta_{Ka,An}$) des Ladungsdurchtritts (fest-flüssig) herabzusetzen. Die Senkung der effektiven Stromdichte durch eine Oberflächenvergrößerung ist bereits eine Aktivierungsmöglichkeit.

Die **Butler-Volmer-Gleichung** beschreibt die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Überspannung (Durchtritt + Diffusion).

Formel 2-12
$$I = I^+ + I^- = I_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta \right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta \right] \right\}$$

Sie gilt für die Elektrodenreaktion:

$$\text{Depolarisator} \pm z \cdot e^- \longrightarrow \text{Produkte}$$

Ist die Konzentration vor der Elektrode konstant und der Betrag der Überspannung größer als $\frac{R \cdot T}{z \cdot F}$ $\left(\eta >> \frac{R \cdot T}{z \cdot F} = \frac{25{,}7}{z} mV; bei\ 25°C\right)$, dann kann jeweils die Gegenreaktion vernachlässigt werden. Damit lassen sich die Überspannungen für Kathode und Anode separat betrachten:

Formel 2-13
$$I = -I_0 \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta \right]; \text{ kathodisch}$$

Formel 2-14
$$I = I_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta \right]; \text{ anodisch}$$

Durch Logarithmieren und Auflösen der Gleichungen nach η erhält man folgende Geradengleichungen (Tafelsche Geraden), die sich für eine graphische Auswertung eignen.

Formel 2-15

$$\eta_{Ka} = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln(10)\cdot\lg(I_0) - \frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln(10)\cdot\lg|I|$$
$$\eta_{Ka} = A_{Ka} + B_{Ka}\cdot\lg(I);\ \textit{kathodisch}$$

Formel 2-16

$$\eta_{An} = \frac{RT}{\alpha\cdot z\cdot F}\ln(10)\cdot\lg(I_0) - \frac{RT}{\alpha\cdot z\cdot F}\ln(10)\cdot\lg|I|$$
$$\eta_{Ka} = A_{Ka} + B_{Ka}\cdot\lg(I);\ \textit{anodisch}$$

Aus der Steigung läßt sich der Durchtrittsfaktor α und aus dem Achsenabschnitt die Austauschstromdichte I_0 berechnen.
Durch eine andere Umformung läßt sich eine einfacher graphisch auswertbare Form der Tafelgeraden erhalten:

Formel 2-17

$$\lg(I) = \lg(I_0) + \frac{(1-\alpha)zF}{\ln(10)RT}|\eta_{Ka}|;\text{kathodisch}$$

Formel 2-18

$$\lg(I) = \lg(I_0) + \frac{\alpha\cdot z\cdot F}{\ln(10)RT}|\eta_{An}|;\textit{anodisch}$$

Jetzt läßt sich die Austauschstromdichte I_0 direkt aus dem Achsenabschnitt und der Durchtrittsfaktor α aus der Steigung der sich ergebenden Geraden bestimmen.

Ein guter Elektrokatalysator ist durch eine hohe Austauschstromdichte I_0 und durch eine geringe Steigung (vgl.: Formel 2-16) $B_{Ka;An}$ der Tafelgeraden gekennzeichnet. Die Austauschstromdichte kann je nach Metall für die Wasserstoffbildung Werte zwischen $1\mu A/cm^2$ und einigen A/cm^2 annehmen.
Der Durchtrittsfaktor α liegt bei den meisten Elektrodenreaktionen zwischen 0,4 und 0,6.
Bezieht man die Temperaturabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen noch mit in die Betrachtung ein, so ist es möglich Aktivierungsenergien zu bestimmen. Die Herleitung der Formel 2-19, für die Bestimmung der Aktivierungsenergie am Ruhepotential, setzt folgende Näherungen voraus: ΔH und ΔS sind temperaturunabhängig am Ruhepotential. Damit läßt sich die Aktivierungsenergie am Ruhepotential wie folgt bestimmen:

Formel 2-19

$$\frac{\partial\ln(I_0)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H^0_{Ka;An}(U_0)}{R}$$

Nach der Umformung und Integration erhält man die Formel 2-20:

Formel 2-20 $$\ln(I_0) = \frac{\Delta H^0_{Ka;An}(U_0)}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Sie gilt für die kathodische und anodische Teilreaktion gleichermaßen.
Nimmt man mehrere Strom-Spannungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen auf, bestimmt mit den Formel 2-15 & Formel 2-16 die jeweilige Austauschstromdichte (I_0(T)) und trägt den natürlichen Logarithmus der Werte gegen 1/T auf, so läßt sich die Aktivierungsenergie über die Steigung der sich ergebenden Geraden bestimmen.

Die folgende Abbildung (Abb. 2-7) gibt als Maß für die katalytische Aktivität verschiedener Metalle die Variation des Elektrodenpotentials mit der Ordnungszahl wieder [27].
Die Messungen wurden in 30%iger Kalilauge bei 353K und einer Stromdichte von 2mA/cm^2 durchgeführt. Die Potentiale wurden gegen eine Kalomelelektrode (SCE) gemessen. Es ist zu erkennen, daß Nickel im Vergleich zu anderen Metallen eine relativ geringe Überspannung besitzt und zwar sowohl bei der H_2 als auch bei der O_2-Entwicklung.

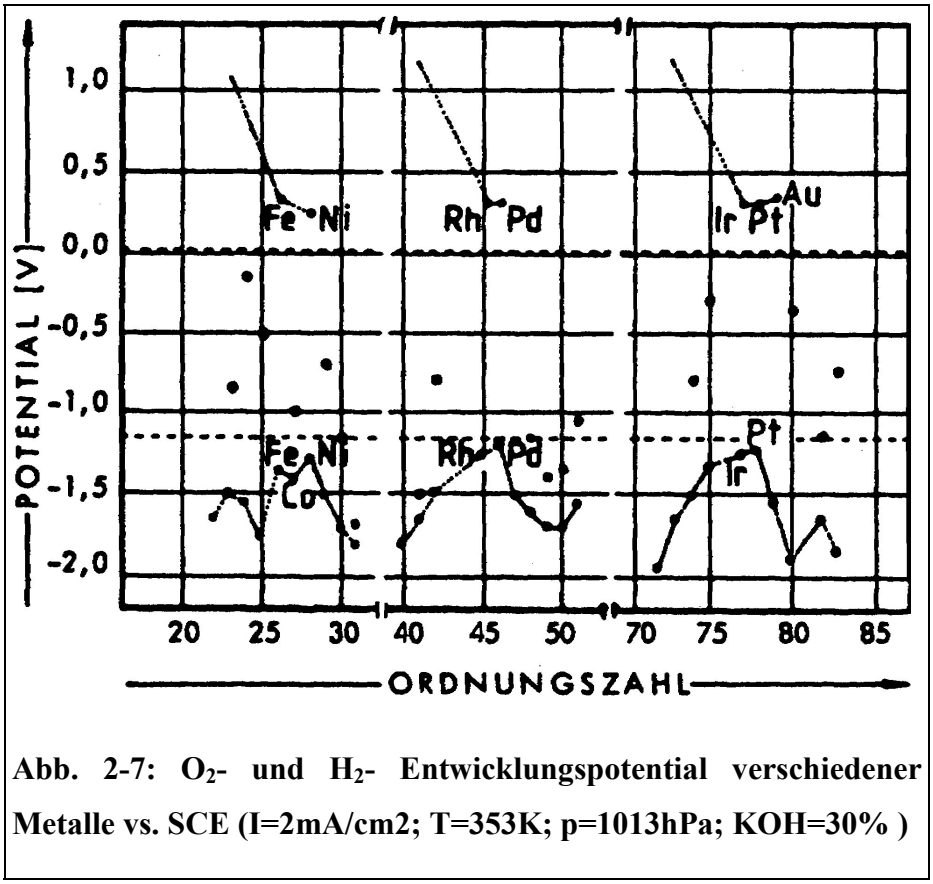


Abb. 2-7: O_2- und H_2- Entwicklungspotential verschiedener Metalle vs. SCE (I=2mA/cm2; T=353K; p=1013hPa; KOH=30%)

Für die **kathodische Wasserstoffentwicklung** im alkalischen Medium lassen sich zwei Reaktionsfolgen beschreiben, die auch im umgekehrten Fall (alkalische Brennstoffzelle) ablaufen können. Diese lassen sich aus den folgenden drei Gleichungen zusammensetzen:

Gleichung 2-2 $$H_2O + e^- \Leftrightarrow H_{ad} + OH^-;\ Volmer - \mathrm{Re}\, aktion$$

Gleichung 2-3 $$2H_{ad} \Leftrightarrow H_{2,ad};\ Tafel - \mathrm{Re}\, aktion$$

Gleichung 2-4 $$H_2O + H_{ad} + e^- \Leftrightarrow H_{2,ad} + OH^-;\ Heyrowsky - \mathrm{Re}\, aktion$$

Es sind zwei Kombination möglich. Zum einen ist dies der Volmer-Tafel Reaktionsverlauf (vgl.: Gleichung 1-5) und zum anderen der Volmer-Heyrowsky Reaktionsverlauf (vgl.: Gleichung 1-6):

Gleichung 2-5
$$2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow 2H_{ad} + 2OH^-;Volmer$$
$$2H_{ad} \Leftrightarrow H_{2,ad};Tafel$$

Gleichung 2-6
$$H_2O + e^- \Leftrightarrow H_{ad} + OH^-;Volmer$$
$$H_2O + H_{ad} + e^- \Leftrightarrow H_{2,ad} + OH^-;Heyrowsky$$

Welchen Verlauf die Wasserstoffentwicklung nimmt, den Volmer-Tafel oder den Volmer-Heyrowsky-Mechanismus, ist abhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial und muß im einzelnen untersucht werden. Ist die Volmer-Reaktion bei einem Volmer-Tafel Verlauf alleine geschwindigkeitsbestimmend, so wird eine Tafelgerade erhalten, die eine Neigung von etwa 118 mV/dec aufweist [26].

Die **anodische Sauerstoffentwicklung** im alkalischen Medium ist wesentlich komplexer, da der entwickelte Sauerstoff die Elektrodenoberfläche oxidiert und die gebildeten Oxidschichten sich an der Sauerstoffentwicklung beteiligen. Diese Oxide können oft nicht als stationär angesehen werden (sie verändern sich ständig). Einigen Oxiden wie β-NiOOH werden für die Sauerstoffentwicklung katalytische Eigenschaften zugeschrieben [32;34]. Des weiteren werden Reaktionsfolgen über Oxide, Hydroxide und Peroxide beschrieben, die wiederum vom Elektrodenmaterial abhängig sind [28-31]. Hier soll als Beispiel der Interpretationsversuch von Hoare [28] für die Sauerstoffentwicklung an Nickel wiedergegeben werden:

Gleichung 2-7

$$
\begin{aligned}
OH^- &\Leftrightarrow OH^0_{ad} + e^- \\
OH^0_{ad} + OH^- &\Leftrightarrow O^-_{ad} + H_2O \\
2NiOOH + O^-_{ad} &\Leftrightarrow 2NiO_2 + H_2O + e^- \\
NiO_2 + OH^0_{ad} &\Leftrightarrow O_{ad} + NiOOH \\
O_{ad} &\Leftrightarrow \tfrac{1}{2} O_2
\end{aligned}
$$

Bei einem derart komplexen Reaktionsverlauf, wird es schwer die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Teilschritt zu bestimmen.

Miles und Mitarbeiter [33] untersuchten die kinetischen Parameter der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an glatten Nickelelektroden in 50%iger Kalilauge im Temperaturbereich von 353K (80°C) bis 537K (264°C) (vgl.: Abb. 2-8).

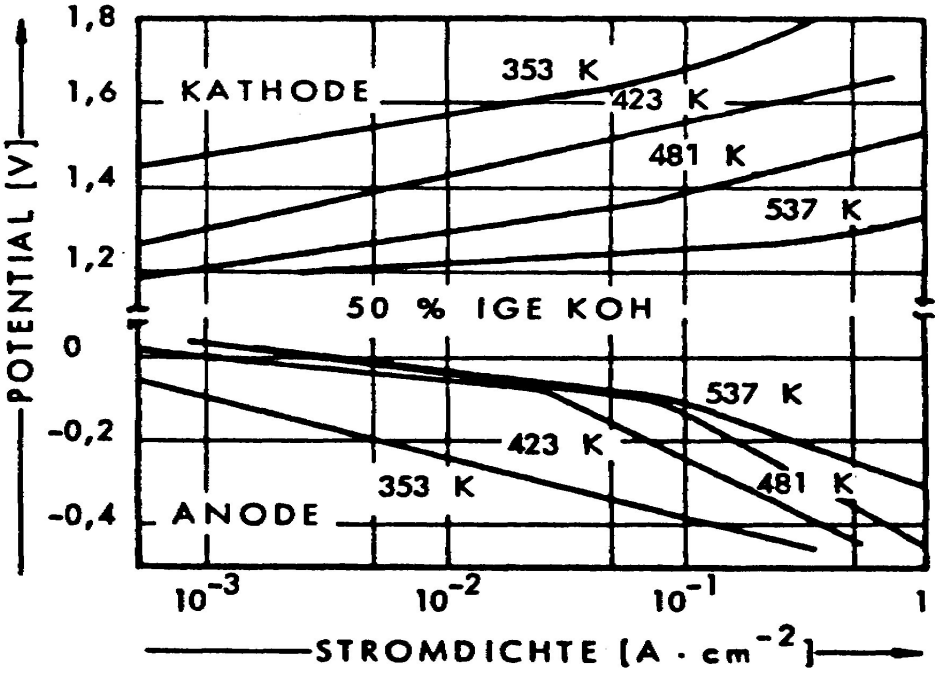


Abb. 2-8: Potentialverlauf (Anode & Kathode) vs. DHE in Abhängigkeit von der Stromdichte bei verschiedenen Temperaturen.

Es fällt auf, daß im Temperaturbereich 423 K - 537 K die Steigung der Tafelgeraden der Anode stark fällt (Austauschstromdichte erhöht sich). Dadurch verändert sich der

Durchtrittsfaktor α von 0,67 auf 3,3[1]. Von Miles et. al. wird vermutet, daß sich der Reaktionsmechanismus an der Anode in der Nähe der Néel - Temperatur des Nickeloxids (523K) ändert. Während bei niedrigen Temperaturen elektronenübertragende Schritte geschwindigkeitsbestimmend sind, ist bei 537K die Rekombination der Sauerstoffatome der langsamste Teilschritt.

Im Verlauf der entsprechenden Kurven der Kathode sind ebenfalls bei höheren Temperaturen Knicke erkennbar, so daß zwei verschiedene Steigungen angegeben werden können. Es wird vermutet, daß der Desorptionsschritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

2.5 Die Wirkung und das Verhalten der gebildeten Gasblasen (O_2 und H_2)

Eine Gruppe niederländischer Forscher [59-64] hat sich in den 80iger und 90iger Jahren sehr intensiv mit den Eigenschaften der bei der alkalischen Elektrolyse gebildeten H_2 und O_2 Gasblasen beschäftigt. Sie untersuchten den durch die Gasblasenbildung erzwungenen Massentransfer zwischen Elektrode und Diaphragma. Da die Gasblasenbildung sehr starken Einfluß auf die ohmschen Verluste in der Elektrode und im Elektrolyten hat, soll auf die Eigenschaften der Wasserstoff- und Sauerstoffgasblasen etwas genauer eingegangen werden.

Es wird eine deutlich unterschiedliches Verhalten der beiden Gase (H_2 & O_2) bei der Gasblasenbildung beobachtet [63].

Sauerstoffgasblasen haften an der Elektrodenoberfläche. Sie verlassen die Elektrodenoberfläche erst dann, wenn sich zwei an der Elektrodenoberfläche anhaftende Gasblasen vergleichbarer Größe vereinigen. Erst wenn eine Sauerstoffgasblase die Oberfläche verläßt, kann frischer Elektrolyt an dieser Stelle in die Nernstsche Diffusionsschicht eindringen. Mit zunehmendem Druck nimmt nicht nur die Belegung der Elektrodenoberfläche mit Gasblasen zu sondern auch der Radius der abgehenden Gasblasen wird größer. Bei einem Druck von 0,2MPa ist der Gasblasenradius maximal und nimmt bei weiterer Druckerhöhung linear ab. Das Verhalten der Sauerstoffgasblasen mit zunehmender Stromdichte drückt sich durch eine erhöhte Gasblasenbedeckung der Elektrodenoberfläche und durch einen wachsenden Gasblasenradius aus. Die

[1] Laut Theorie liegt der Wert für α zwischen 0 und 1. Bei dem zitierten Wert handelt es sich um eine Adaption empirischer Meßwerte.

Gasblasenpopulation nimmt ab einer Konzentration der Kalilauge von 3-4mol/l parabelförmig zu [59-64]. Die Übersättigung des Elektrolyten nimmt mit steigender Stromdichte und gesteigertem Druck zu. In Abhängigkeit zur Konzentration des Elektrolyten zeigt die Übersättigung bei einer 2-3molaren Kalilauge ein Maximum und nimmt dann bei weiterer Erhöhung der Laugekonzentration steil linear ab. Für das Verhalten der Gasblasen wurden Formeln aufgestellt, die ihr Verhalten beschreiben [59-64].

Wasserstoffgasblasen zeigen im Gegensatz zu den Sauerstoffgasblasen ein deutlich unterschiedliches Verhalten [62]. Sie zeigen keine Tendenz zum Anhaften an der Elektrodenoberfläche. Der Radius der abgehenden Gasblasen ist kleiner im Vergleich zu den Sauerstoffgasblasen. Wasserstoffgasblasen müssen sich nicht vereinigen, um die Elektrodenoberfläche zu verlassen. Der durchschnittliche Radius der Wasserstoffgasblasen ist unabhängig von der Stromdichte und von der Temperatur. Der durch die Wasserstoffgasblasen erzeugte Widerstand nimmt mit steigender Kalilaugekonzentration ab [59-64].

Für beide Gase gilt, daß die Gasblasen auf teflongebundenen Elektroden größer sind als auf Nickelelektroden. Ursache für diese Beobachtung ist vermutlich die schlechtere Benetzbarkeit von teflongebundenen Elektroden. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten nimmt der durchschnittliche Radius der abgehenden Gasblasen ab. Die Radien der gebildeten Gasblasen sind unabhängig vom Abstand zwischen Elektrode und Diaphragma [59-64].

2.6 Das Diaphragma

Die Forderungen, die an das Diaphragma gestellt werden, lassen sich unter folgenden Punkten zusammenfassen:

- **Gutes (ausreichendes) Separationsvermögen:** Da die Grenzen für die Entflammbarkeit von Wasserstoff / Sauerstoff - Gemischen bei 5-95% liegen [57], wird eine Gasreinheit der Produktgase von mindestens 99% gefordert. Dies gilt sowohl für den Wasserstoff als auch für den Sauerstoff. Eine Charakterisierung des Separationsvermögens kann über den Gasdurchbruchsdruck und die hydrodynamische Permeabilität erfolgen. Der Gasdurchbruchsdruck ist die Druckdifferenz, die Gas durch das Diaphragma treten läßt. Die Permeabilität (P) gibt an in welchem Maße

sich Anolyt und Katholyt in der Zelle vermischen können. Sie läßt sich aus drei Permeabilitäten mit unterschiedlicher Triebkraft zusammensetzen.

Die **Volumenpermeabilität** (Ursache: Druckdifferenz am Diaphragma $\Delta p \neq 0$)

$$\Phi_V = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt}$$

Die **Salzpermeabilität** (Triebkraft hier ist der Ausgleich des chemischen Potentials $\Delta\mu$; der Konzentration) $\Phi_S = \frac{V}{A} \cdot \frac{dc}{dt}$

Die **Strompermeabilität** (hier ist eine Spannungsdifferenz $\Delta\varphi$ die treibende Kraft)

$\Phi_S = \frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dt}$; dabei ist A jeweils die Fläche des Diaphragmas.

- **Gute Stabilität (Haltbarkeit):** Die Standzeit für das Diaphragma sollte auch bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur (bis 110°C) ein Jahr nicht unterschreiten (Mindestanforderung). Neben der chemischen Stabilität spielt die mechanische Stabilität ein wichtige Rolle, da das Diaphragma ständig unter mechanischer Belastung steht. Eine Überprüfung dieser Eigenschaften kann nur in realen Versuchsanlagen getestet werden.
- **Ein niedriger flächenspezifischer ionischer Widerstand:** Die ohmschen Verluste über das Diaphragma sind abhängig von der Leitfähigkeit des Elektrolyten, der Porosität des Diaphragmas, sowie der Stärke (Dicke) des Diaphragmas. Das Diaphragma sollte damit eine hohe Porosität und eine möglichst geringe Dicke haben. Dies steht unter Umständen im Widerspruch zu den gewünschten Stabilitätskriterien. Der Widerstand des Diaphragmas ergibt sich damit wie folgt:

Formel 2-21
$$R_{Dia} = \frac{\rho_{Elyt} \cdot d_{Dia} \cdot \tau}{\varepsilon} \left[\Omega \cdot cm^2\right]$$

ρ_{Elyt} = spezifischer Elektrolytwiderstand, $\Omega \cdot$cm

d_{Dia} = Stärke (Dicke) des Diaphragmas, cm

$\tau = \frac{Weglänge}{Schichtdicke}$ = Labyrinthfaktor

$\varepsilon = \frac{Porenvolumen}{Volumen\,des\,porösen\,Körpers}$ =Porosität

Der Elektrolytbeitrag: Nimmt man die elektrolytische Leitfähigkeit einer 30wt%iger Kalilauge bei 100°C als Beispiel ($1{,}56^{-1}\Omega \cdot$cm=0,64$\Omega \cdot$cm) , so liefert der Elektrolyt bei einer Stromdichte von 1A/cm^2 einen Spannungsabfall von 0,064V pro mm Elektrodenabstand (vgl.:

Abb. 2-9).

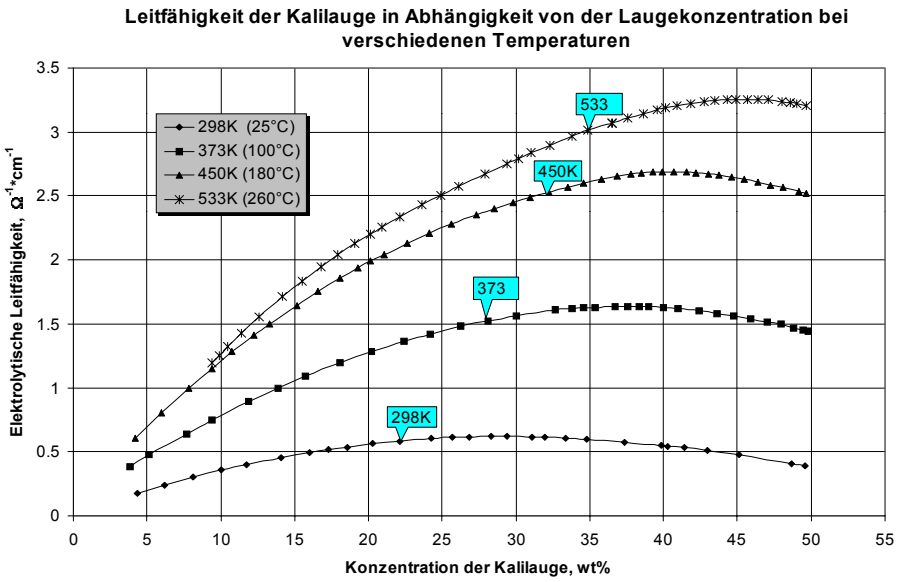


Abb. 2-9: Leitfähigkeit von KOH in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen

Der Widerstand des Diaphragmas kann sich während der Elektrolyse erhöhen, wenn sich an der hydrophoben Diaphragmaoberfläche Gasblasen im Diaphragma bilden. Dies ist nur möglich, wenn eine übersättigte Lösung vorhanden ist. Die Formel 2-22 gibt den Zusammenhang zwischen der Übersättigung ($p-p_{sat}$) und dem Porenradius r in Verbindung mit der Grenzflächenspannung σ wieder:

Formel 2-22 $$p - p_{sat} \leq \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

Nimmt man an, daß die Übersättigung wegen der ständigen Gasentwicklung nicht über 0,1MPa liegt, dann erhält man mit einer Grenzflächenspannung (Gas – Elektrolyt) von 0,2N/m einen maximaler Porenradius von 4µm.

In der Literatur lassen sich verschiedene Arten von Diaphragmen finden, die für die fortschrittliche alkalische Wasserelektrolyse eingesetzt werden können:

- Spezialasbest mit organischen Bindern [69]
- Polysulfone [66]

- Polyphenylensulfid [68]
- IME Technik: Polyantimonische Säure (und Oxide) mit organischen Bindern [70,73,75,77,78,80]
- Polytetrafluorethylen (PTFE) [71]
- PTFE mit ZrO_2/TiO_2 [71,75]
- Radiochemisch verändertes PTFE (Einbringen funktioneller Gruppen)[79]
- Ionenleitende organische Membranen; Nafion [74]
- Andere organische Polymere [72,74,76]
- Kaliumtitanat mit PTFE, PS oder PBI als Binder [82,83,84]
- Y-stabilisiertes ZrO_2 [81]
- Sinternickel (Oxid) [67]
- Keramiken und Metallkeramiken (Cermets) [65]

Bei der Durchführung der Messungen für diese Arbeit wurde immer dasselbe Diaphragma verwendete. Es handelt sich um ein PSU (20wt%) gebundenes Zirkondioxid (80wt%) –Diaphragma, das in einem Foliengießverfahren von der Firma Vito in Belgien hergestellt wird. Das Herstellungsverfahren basiert auf den von Vandenborre et al. gemachten Untersuchungen (IME Technik) [70, 73, 75, 77, 78, 80]. Die bei diesem Verfahren an der Oberfläche gebildeten Poren (Abb. 2-10) haben einen mittleren Porenradius r<0,5µm. Der Gasdurchbruchsdruck liegt über 0,5MPa für Wasserstoff. Das Diaphragma zeichnet sich durch ein gutes Separationsvermögen aus und ermöglicht Gasreinheiten >99% . Die gute chemische Stabilität des Diaphragmas läßt sich durch den geringen Gewichtsverlust von lediglich ±2% nach 10000h bei 120°C in 30wt%iger KOH und einem Sauerstoffdruck von 0,5MPa, beschreiben. Die mechanische Stabilität im feuchten Zustand (Aufnahme von 60-70% Wasser) ist ebenfalls gut. Mit einer Porosität von 60%, einer Dicke von 0,5mm und einem flächenspezifischen Widerstand (80°C in KOH) von $0{,}1\Omega cm^2$ hat man auch eine gute ionische Leitfähigkeit des Diaphragmas [55]. Der Labyrinthfaktor des Diaphragmas ergibt sich damit zu $\tau = \frac{R_{Dia} \cdot \varepsilon}{\rho_{Elyt} \cdot d_{Dia}} = 1{,}56$.

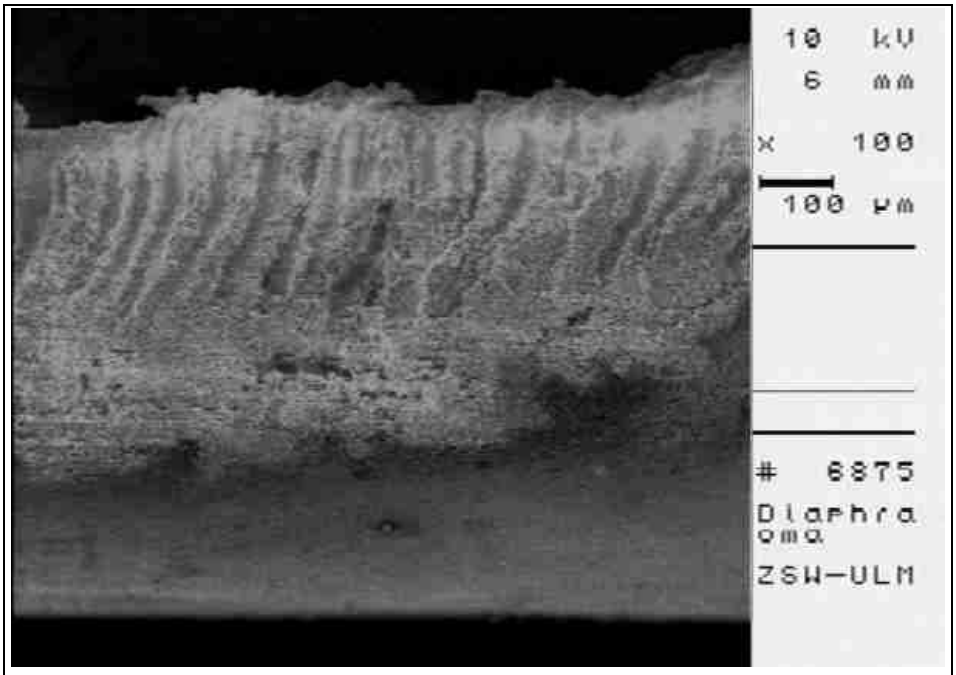


Abb. 2-10: REM Aufnahme - Querschnitt des Vito - Diaphragmas

2.7 Korrosionsprobleme

Alle bei dem Bau einer Elektrolyseanlage verwendeten Materialien, die mit der Kalilauge und oder dem Lauge-Gasgemisch (H_2 und O_2) in Kontakt stehen, unterliegen der Korrosion. Die Korrosion nimmt mit steigender Temperatur und vor allem mit steigendem Druck zu. Mit steigendem Druck beteiligt sich zunehmend die Gase (vor allem der Sauerstoffs) an der Korrosion der Bauteile. Das hat zur Folge, daß bei einer Optimierung einer alkalischen Elektrolyseanlage, die bei 3-5MPa und einer Temperatur von 80-100°C arbeiten soll, das Korrosionsverhalten aller Materialien berücksichtigt werden muß. Damit sind folgende Komponenten betroffen: Die Elektroden, das Diaphragma, die Zellrahmen, die Dichtungen, Zuleitungs- und Ableitungsrohre, Filter, Ventile, Umwälzpumpe(n) sowie die Abscheider. In der Literatur finden sich sehr viele Arbeiten, die sich mit der Materialienauswahl und den Aufbau von Elektrolyseanlage beschäftigen [35-53].

Im Folgenden sollen die wesentlichen Faktoren, die Einfluß auf das Korrosionsverhalten der Elektrolyseurbestandteile nehmen können betrachtet werden:

- **Zusammensetzung des Elektrolyten:** Der verwendete Elektrolyt ist 20-40%ige Kalilauge. Durch den Zusatz von LiOH könnte die Korrosion von Nickel reduziert werden. Zusätzlich würde die Bildung von NiOOH begünstigt, die für die

katalytische Sauerstoffentwicklung von Bedeutung sind. In der Akkumulatorentechnik existieren detaillierte Untersuchungen für die Einflüsse verschiedener Elektrolytzusätze (LiOH, NaOH, CsOH etc.), entsprechende Untersuchungen für den Einsatz in der alkalischen Druckelektrolyse wurden nicht gefunden.

- **Arbeitstemperatur:** Mit steigender Temperatur nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit zu. Aber ebenso wird durch die Temperatur die Bildung von unterschiedlichen Nickeloxiden begünstigt, die die Korrosion mehr oder weniger stark verhindern.
- **Betriebsdruck:** Wie schon erwähnt, nimmt mit steigendem Druck die Beteiligung der gebildeten Produktgase (O_2 und H_2) an der Korrosion der Bestandteile zu. Aber nicht nur der Sauerstoff führt zu Korrosionsschäden. Auch der Wasserstoff kann bei falsch gewählten Stählen zur Versprödung derselben führen (bei Druckanlagen besonders gefährlich), oder die Ausbildung schützender oxidischer Deckschichten wird (Passivierung) reduziert oder sogar völlig verhindern.
- **Strömung:** Eine hohe Strömungsgeschwindigkeit verstärkt die Korrosion und kann Erosion bewirken. Aktivierte Elektrodenteile werden mitgerissen und gelangen in die Anlage, wo sie zu verstärkter Korrosion führen. In einigen Betriebszuständen beträgt der Laugeumlauf bis zu $5m^3/h$.
- **Aufgeprägtes elektrische Potential:** Im Passivbereich ist die Abtragungsrate sehr gering. Sie steigt jedoch deutlich an, wenn durch Potentialerhöhung der Bereich transpassiver Korrosion erreicht wird.
- **Lokalelemente:** Durch die Bildung von Lokalelementen kann eine beschleunigte Korrosion hervorgerufen werden. Hierbei sollte auch berücksichtigt werden, daß nicht verschiedene Stähle (Metalle) in einer Anlage verbaut werden, die gegenseitig ihre Korrosion begünstigen.
- **Zeit:** Mit fortgeschrittener Betriebszeit treten Materialermüdungserscheinungen auf. Die Abtragungsraten (z.B.: für Nickel 0,01 mm/a [53-56]) werden in Millimeter pro Jahr angegeben, das ist eine sehr kleine Einheit, dennoch wird eine Korrosion nie gleichmäßig über die gesamte Fläche stattfinden. Vielmehr kommt es an besonders anfälligen Stellen (Verschweißungen, Biegungen etc.) zu verstärkter Korrosion, dies wiederum kann bewirken, daß bereits nach 5 Jahren oder weniger Leckagen auftreten.

Wegen der Fülle der genannten Einflußgrößen auf die Korrosion ist es unerläßlich positive Ergebnisse aus beschleunigten Korrosionsversuchen (O_2-Druck bis 100bar; Temp. bis 100°C) im Druckautoklaven, diese in technischen Anlagen (evtl. kleiner

dimensionierte Anlagen) zu überprüfen. Letztendlich wird der jahrelange Betrieb funktionsfähiger Anlagen die Eignung der einzelnen Elektrolyseurbestandteile aufzeigen.

2.8 Aktivierung der Elektroden

Die Spannung jeder einzelnen Zelle einer Elektrolyseanlage bestimmt direkt den Energieverbrauch und den Wirkungsgrad der gesamten Anlage. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, durch geeignete Maßnahmen die Überspannungen der Elektroden zu reduzieren, um durch einen geringeren Energieverbrauch die Wasserstoffgestehungskosten zu senken. In der Literatur gefundene Verfahren zur Aktivierung der in der alkalischen Wasserelektrolyse eingesetzten Elektroden lassen sich in zwei prinzipielle Verfahren unterteilen. Zum einen ist dies die Vergrößerung der geometrischen Elektrodenoberfläche zum anderen die Verwendung von katalytisch wirkenden Elementen bzw. Verbindungen. Als katalytisch wirksam sind im Wesentlichen die Elemente der Übergangsmetalle und oder deren Oxide identifiziert worden. Eine exakte Trennung dieser beiden Verfahren ist nicht möglich, da durch die Aufbringung von katalytisch wirkenden Verbindungen (Elementen) immer auch die Oberfläche der Elektrode verändert wird. Oftmals läßt sich auch die katalytische Wirkung einer Verbindung durch die gleichzeitige Vergrößerung der aktiven Oberfläche deutlich steigern [5, 22, 25, 26].

Eine wesentliche Größe bei der Aktivierung sowohl der Anode als auch der Kathode ist die Langzeitstabilität. Je aufwendiger und teurer eine Aktivierungsmethode ist, um so stabiler sollte sie auch sein, um die entstandenen Kosten zu amortisieren. Dies ist in den meisten in der Literatur beschriebenen Fällen nicht gegeben. Da die Elektroden durch Korrosion einer ständigen Belastung ausgesetzt sind, wird die Oberfläche der Elektroden kontinuierlich verändert und deaktiviert (Oberflächenverkleinerung, Ablösung aktiver Substanzen).

Im Folgenden werden die in der Literatur beschriebenen Verfahren für die Aktivierung der Kathode (H_2-Seite) und der Anode (O_2-Seite) getrennt voneinander betrachtet.

2.8.1 Kathodenaktivierung

Für die Aktivierung der Kathode findet man in der Literatur eine Vielzahl unterschiedlichster Verfahren. Einige Verfahren wie die Verwendung von Raney-

Nickel bzw. die Erzeugung von NiS_x zielen direkt auf die Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche ab, wohingegen andere Aktivierungen auf die aktivierende Eigenschaft bestimmter Elemente ausgerichtet sind (z.B. Platinmetallaktivierungen).

Erzeugung von Raney-Legierungen

Das Prinzip dieser Aktivierungsmethode beruht auf der Erzeugung einer Nickellegierung, die einen 30-60%igen Anteil eines unedleren Metalls enthält. Durch das herauslösen des unedleren Metalls wird eine sehr große poröse Nickeloberfläche erzeugt. Es werden Werte bis $60 m^2/g$ genannt [88, 91, 94, 124]. Diese Vergrößerung der Elektrodenoberflächen bewirkt bei der Entwicklung von Wasserstoff eine deutliche Reduktion der Überspannung. Die Verfahren zur Erzeugung der Raneynickellegierungen können dabei sehr unterschiedlich sein. Sehr ausführlich wurde die Herstellung solcher Legierungen über die Vakuum Plasma Sprühtechnik (VPS und LPPS Technik) von der DLR untersucht [88, 91, 92, 94, 95, 96, 101, 123, 124]. Dabei wurden beim Plasmasprühen auch zusätzlich aktivierend wirkende Elemente mit in die Legierung eingebracht z. B. Mo und Co [131, 127]. Eine weitere Variante zur Herstellung von Raneylegierungen auf Elektrodenträgern ist die kathodische Abscheidung von Raneynickeldispersionen [108, 113]. Aber auch eine Koabscheidung von Ni/Zn und Ni-Fe-Zn führt zu dem gewünschten Ergebnis [109,112].

Sulfide zur Aktivierung der Kathode

Die Aktivierung der Kathode mit Sulfidschichten ist schon sehr lange bekannt (1928). Es werden sowohl galvanische als auch thermische Verfahren zur Erzeugung der Sulfidschichten beschrieben. Als Schwefeldonatoren dienen bei der elektrochemischen Herstellung Thiosulfat -, Thioharnstoff -, Thioglycol - oder Rhodanid - Bäder als Elektrolyte. Auch die Gasphasensulfidierung findet hier Anwendung. Auf diese Weise können auch Mischsulfide $NiCo_2S_4$ erzeugt werden [93, 99, 116]. Die aktivierende Wirkung der Sulfide beruht auf der Oberflächenvergrößerung, da der Schwefel während der Elektrolyse aus den Verbindungen ausgebaut wird. Dadurch entsteht ähnlich wie bei den Raneylegierungen eine hochporöse Nickelstruktur. In der fortschrittlichen alkalischen Elektrolyse findet diese Aktivierung allerdings keine Anwendung, da die Anlagen meist aus Edelstahl bestehen und dieser durch den Schwefelgehalt (H_2S, SO_4^{2-}) Gehalt im Elektrolyten angegriffen wird.

Aktivierung der Kathode durch galvanische Abscheidungen

Die Abscheidung bzw. Koabscheidung ist ein ebenfalls sehr häufig in der Literatur beschriebenes Verfahren zur Aktivierung der Kathode. Die Erzeugung von Raney-nickellegierungen wurde bereits erwähnt. Aber auch die Abscheidung von Ni-Mo-Cd, Ni-Mo-P [117, 118, 126] sowie die Erzeugung von Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo und Co-W [130] Schichten auf Nickel oder Edelstahlträgern führen zu einer Reduktion der kathodischen Überspannung. Die galvanische Abscheidung von Fe-Mo, Mo, Co [85, 114, 97] sowie von Ni-Mo-V ist ebenfalls untersucht worden [131]. Genauso wie die elektrochemische Abscheidung von Ni-Fe, W und Fe [120, 121,127]. Eine weiter Variante der elektrochemischen Abscheidung stellt die **reaktive Abscheidung** dar. Dabei wird der Elektrodenträger während der Cobaltabscheidung mit Sauerstoff umspült, dies führt zur Bildung einer feinverteilten Cobaltoxidschicht [98]. Die Abscheidung von Platinmetallen (Ru-Re) ist eine weitere Anwendungsmöglichkeit der galvanischen Abscheidung zur Erzeugung gleichmäßig aktivierter Kathoden, bei gleichzeitig geringer Edelmetallbelegung [96].

Herstellung von Sinterelektroden zur Kathodenaktivierung

Eine weiter Möglichkeit zur Vergrößerung der Elektrodenfläche ist die Verwendung von Sinterelektroden. Dabei wird die Vergrößerung der Oberfläche entweder durch die Verwendung eines sehr feinen Carbonylnickels [115] erzielt oder aber durch Verbund-elektroden, aus denen eine Komponente nach dem Sintern ausgewaschen wird wie bei den Ni//Al(H_2PO_4) bzw. Ni//Al$(OH)_3$ Elektroden [122]. Auch die Herstellung von Sinternickelelektroden mit Zusätzen von Fe, Ti, Mo und La wird beschrieben [125]. Die auf diese Weise erzeugten Elektroden sind nicht selbsttragend, vielmehr wurde das feinverteilte Material auf einen entsprechenden Nickel oder Edelstahlträger (Netz, Gitter) aufgebracht und gesintert.

Aktivierung der Kathode durch Edelmetalle

Die Platinmetalle Iridium, Ruthenium und Platin sind die aktivsten Katalysatoren für die Wasserstoffentwicklung. Sie können dabei als Hexachlorosäure aufgebracht werden und anschließend reduziert werden oder man fixiert sie oxidativ. Beides führt zu katalytisch aktiven Elektrodenoberflächen [99]. Auch die galvanische Abscheidung der Metalle wird beschrieben [96]. Dies führt zu einer gleichmäßigeren Verteilung und

damit zur Reduzierung der zur Aktivierung benötigen Edelmetallmenge. Der Einfluß von Gold auf die Aktivierung der Kathode ist ebenfalls untersucht worden [90].

In Situ Aktivierung der Kathode

Eine Aktivierung der Kathode während des Elektrolysebetriebes ist ebenfalls möglich. So lassen sich durch die Abscheidung von Co_2O_3 , Ni-Co-Mo und Fe-Co-Mo während des Elektrolysebetriebs Verbesserungen des Kathodenpotentials erzielen [5, 86, 128]. Die Erzeugung von sogenanntem „aktivem $Ni(OH)_2$“ durch die Behandlung von Sinternickelelektroden mit Rechteckwechselspannungen führt laut Autor [119] zu einer Reduktion der kathodischen Überspannung. Da für diese Behandlung die Elektroden nicht ausgebaut werden müssen können sie auf diese Weise immer wieder nachaktiviert werden [119].

Sonstige Aktivierungsmöglichkeiten für die Kathode

Hier sind die Verfahren zur Kathodenaktivierung aufgeführt, die sich keinem der oben genannten Verfahren zuordnen lassen. Darunter fällt die Erzeugung von Ni-Mo Legierungen im Lichtbogen [129], sowie die Verwendung spezieller Kapillarelektroden, die laut den Autoren eine Verbesserung der Elektrolytversorgung und einen schnelleren Abtransport der Produktgase zur Folge haben [110, 111].

2.8.2 Anodenaktivierung

Bei der Aktivierung der Anode liegt der Schwerpunkt der in der Literatur gefundenen Verfahren auf der Erzeugung von oxidischen Deckschichten auf dem Elektrodenträger. Die aktivierende Wirkung beruht auf der Bildung von für die Sauerstoffentwicklung katalytisch wirkenden Oxiden bzw. Mischoxiden. Die Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche sowie die Verwendung von Edelmetallen führt auch bei der Anode zur Reduktion der Überspannung.

Oxide/Mischoxide zur Aktivierung der Anode

Zur Erzeugung der aktivierenden Oxidschichten werden die Elektrodenträger (Nickelnetz, Streckblech) in eine Lösung der Metallnitrate, in der gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung, getaucht und dann thermisch im Ofen erzeugt. (dip sinter, spray sinter). Für diese Art der Aktivierung lassen sich Vorschriften für Ni, Co, Fe, Mn Oxide und Mischoxide finden [89, 93, 100, 102, 104]. Die Verwendung

von lithiirten Cobalt und Nickeloxiden ist ebenfalls durchgeführt worden [93]. Des weiteren wurden die Oxide (La, Ba)CoO_3, (La, Sr)CoO_3 [103] und Mischoxide der Elemente (La, Sr)(Fe, Mn, Co, Ni) [87, 95] auf ihre katalytische Wirkung bei der Sauerstoffentwicklung hin untersucht. Werden die Oxide nicht direkt auf dem Träger erzeugt, sondern erst nachträglich durch Plasmasprühen aufgebracht, so ergeben sich eine Vielzahl weiter Aktivierungsmöglichkeiten, die von der DLR genauer untersucht wurden [88, 91, 92, 94, 95, 96, 101].

Aktivierung der Anode durch Raneylegierungen

Wie auch bei der Kathode, so läßt sich auch die Anode durch die Erzeugung hochporöser Nickelschichten aktivieren. Die erzeugten Raneyschichten werden im Betrieb oxidiert und werden dadurch stabilisiert. Auf diese Weise aktivierte Anoden sind nach dem Einsatz in der Elektrolyse einfacher handhabbar als die Kathoden, da sie nicht zur spontanen Oxidation an Luft neigen. Zum Einsatz kommen Raney-legierungen der Elemente Ag, Co, Ni oder Ni-Co [91, 92, 96, 109]. Alle bei der Kathode genannten Verfahren zur Erzeugung von Raneyschichten eignen sich prinzipiell auch für die Aktivierung der Anode.

Aktivierung der Anode durch galvanische Abscheidungen

Auch die galvanische Koabscheidung von Ni-Fe Legierungen mit und ohne Zusätze eignet sich für die Aktivierung von Elektrodenträgermaterialien [95, 106]. Die galvanische Abscheidung von Cobalt [97, 98] und dessen Abscheidung unter Sauerstoff-spülung (reaktive Abscheidung) sei hier ebenfalls erwähnt [98]. Die Abscheidung erfolgte in den meisten Fällen auf Nickelnetze oder Streckbleche. Im Elektrolysebe-trieb werden die aktivierenden Schichten in Oxide umgewandelt.

Aktivierung der Anode durch Platinmetalle und deren Oxide

Die Aktivierende Wirkung der Platinmetalle und deren Oxide auf Nickelelektroden ist ebenfalls bereits untersucht worden. Die Langzeitstabilität dieser Aktivierungen ist in den untersuchten Fällen meist sehr schlecht, da das Aktivierungsmittel im Laufe der Zeit aufgelöst wird [87, 99, 105, 107]. Der Einfluß von Gold auf die Sauerstoffent-wicklung ist von Jaksic et al. untersucht worden [90].

Sonstige Aktivierungsmöglichkeiten für die Anode

Durch die **in situ Abscheidung** von Fe_2O_3 auf der Anode, kann eine deutliche Reduktion des Anodenpotentials erzielt werden [5, 86]. Aber auch die Verwendung sogenannter **amorpher Metalle** soll hier erwähnt werden. Durch das Abschrecken von Co/Ni - P/B Mischschmelzen, können geeignete Elektroden erzeugt werden. Sie zeigen insbesondere gegenüber den kristallinen Phasen den Vorteil, daß sie korrosionsbeständiger sind. Während der Elektrolyse bilden sich dann Metalloxidhydrate auf der Elektrodenoberfläche, die auf die Sauerstoffentwicklung katalytisch wirken (s.o.).

Eine detaillierte Beschreibung aller in der Literatur aufgeführter Aktivierungsmethoden sowohl für die Kathode als auch für die Anode ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Vielmehr soll ein Überblick über die Vielzahl der bereits untersuchten Methoden gegeben werden. Der interessierte Leser sei auf die Originalliteratur verwiesen.

3 Neue Aspekte und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Ausgehende von dem in der Literatur [59-64] beobachten Verhalten der Sauerstoff - und Wasserstoffgasblasen soll eine Elektrode hergestellte werden, die selbsttragend ist und bei möglichst guter Gasdurchlässigkeit eine große aktive Oberfläche für die Gasentwicklung zur Verfügung stellt. Die Elektrode soll möglichst korrosionsstabil und schweißbar sein. Die Elektrode muß diese Anforderungen i. b. der Gasdurchlässigkeit erfüllen, da für den Filterpressen Elektrolyseur eine zero – gap Anordnung gewählt wurde (mtu-Friedrichshafen). Die Produktgase müssen somit die Möglichkeit haben die Elektrode zu durchdringen. Bei der Herstellung der Elektroden wird von einem Sinternickelmaterial ausgegangen, das in einem reduktiven Sinterprozeß aus einer im Foliengießverfahren erzeugten Nickeloxidfolie hergestellt wird. Um eine gute Porosität bei guter Gasdurchlässigkeit zu erreichen sollen Treibmittel eingesetzt werden.

Für die Aktivierung der Elektroden werden ausgehende von einer von Dornier entwickelten Iridiumaktivierung, die für die Kathode und die Anode eingesetzt wird, Verbesserungen gesucht. Die Aktivität des Iridiums für die Wasserstoff - und Sauerstoffentwicklung ist gut und in der Literatur beschrieben [25, 26]. Die Langzeitstabilität des Iridiums auf der Anoden - und Kathodenseite soll untersucht werden.

Aufgrund des hohen Iridiumpreises soll die für die Aktivierung der Elektroden (ausgehend von 4mg/cm^2) benötige Aktivierungsmittelmenge reduziert werden. Dies soll durch eine gleichzeitige Optimierung der Iridiumverteilung auf der Elektrodenoberfläche erzielt werden. Zusätzlich ist die Suche nach möglichen alternativen Aktivierungsmitteln sowohl für die Anode als auch für die Kathode beinhalten.

Bei der Anode soll ausgehen von der Literatur [85-107] ein Wege gefunden werden die Elektroden ohne zusätzlichen Arbeitsaufwand zu aktivieren. Wenn möglich soll dabei auf die aktivierende Wirkung von Edelmetallen verzichtet werden. Für die Anodenaktivierung wird die Verwendung von Übergangsmetallen, die dem Elektrodenschlicker zugesetzt werden, angestrebt. Die Anode soll sich dann im Elektrolysebetrieb oder in Ruhestromphasen selbst aktivieren bzw. nachaktivieren. Als besonders aussichtsreich für die gewünschte Aktivierung, werden Fe, Co und Ni angesehen [5, 85-107].

Für die Durchführung der Messungen soll eine geeignete Meßzelle und eine Meßstand aufgebaut werden, der automatisierte Langzeitmessungen ermöglichen. Um die Anteile der Anode, Kathode sowie des ohmschen Spannungsabfall an der Elektrolysespannung

bestimmen zu können, sollen zwei Referenzelektroden mit Lugginkapillaren verwendet werden. Zusätzlich soll die Zellinnentemperatur aufgezeichnet werden, da die Potential der Elektroden und der ohmsche Spannungsabfall über die Elektrolysezelle von der Temperatur abhängig sind. Über eine Aufzeichnung der Temperatur sollen Einflüsse der Zusätze zum Elektrodenschlicker und der Temperatur unterschieden werden können.

4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel sollen die für die Durchführung der elektrochemischen Messungen verwendeten Geräte und Programme beschrieben werden. Außerdem werden die Untersuchungsmethoden, die für die Charakterisierung der Elektroden wichtig sind, kurz beschrieben.

4.1 Aufbau der Teststände

Für die Studie wurden zwei drucklose Teststände für die Untersuchung der hergestellten Elektroden aufgebaut. Ein Teststand befand sich in München bei der mtu-Friedrichshafen und der zweite am ZSW in Ulm. Die Teststände unterscheiden sich dabei im Wesentlichen durch die unterschiedliche Anzahl der Meßplätze. Aber auch die Steuerprogramme wurden unterschiedlich gestaltet.

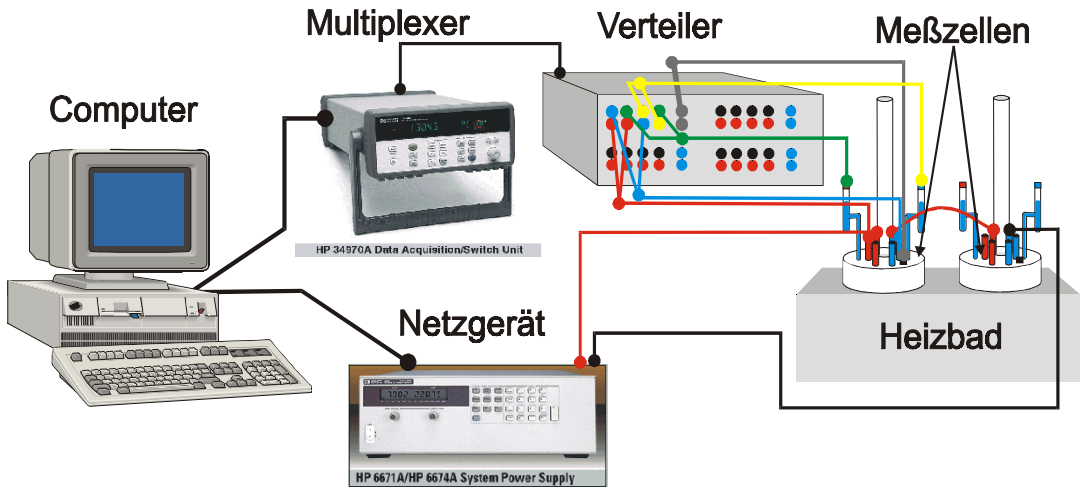


Abb. 4-1: Schematischer Aufbau der Meßstände

Standort München

Der Teststand besteht aus 12 Einzelzellen, die alle in Serie geschaltet sind. Jeweils sechs der 12 Zellen befinden sich in einem Wasserbad. Über das Wasserbad werden die Zellen auf 80°C ± 5°C thermostatisiert. Die Wasserbäder verfügen über einen Überlauf,

der es ermöglicht dem Wasserbad kontinuierlich Wasser zuzuführen, um die Verluste durch Verdampfen auszugleichen.

Als Strom- und Spannungsquelle diente ein Netzgerät von HP, das HP 6674A. Das Netzgerät kann bei einer Stromstärke von 30A bis zu einer Spannung von 60V betrieben werden. Da die Zellen bis maximal 20A belastet wurden und pro Zelle ein Spannungsabfall <2,1V angenommen wird, ist das Netzgerät ausreichend dimensioniert. Die serielle Verbindung der Einzelzellen wurde über Kupferlitzen mit 2,4mm^2 Querschnitt und mit 4mm Bananensteckern realisiert. Der Strom wurde über die Edelstahlaufsätze (vgl. Einzelzelle) in die Zellen geleitet.

Für die Messung der Spannungen (Potentialdifferenzen) und der Zelltemperaturen wurde ein HP 34970A eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine Schaltereinheit, die mit Steckplätzen für bis zu 3 Multiplexerkarten ausgerüstet ist. Es wurden 3 Multiplexerkarten des Typs HP 34903A verwendet. Jede Multiplexerkarte ermöglicht die Messung von 20 galvanisch getrennten Kanälen bis zu einer Spannung von 300V. Pro Zelle wurden 4 Spannungskanäle und ein Temperaturkanal belegt. Es wurden folgende Parameter gemessen und aufgezeichnet:

- Zellspannung (Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode)
- Anodenpotential (Spannungsdifferenz zwischen Anode und Anodenreferenz)
- Kathodenpotential (Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathodenreferenz)
- Differenzspannung (Spannungsdifferenz der Hg/HgO-Referenzelektroden)
- Zelltemperatur (Spannungsdifferenz des Thermoelements Typ J)

Zur Messung der Zellinnentemperatur wurde ein Thermoelement Typ J der Firma Newport & Omega verwendet, das mit PFA beschichtet war, um einem korrosiven Angriff durch die heiße Kalilauge zu verhindern. Die Weiterleitung der Thermoelementspannungen erfolgte über entsprechende Ausgleichsleitungen (Eisen / Konstantan) direkt zur Multiplexereinheit.

Die genaue Spezifikation der verwendeten Geräte befindet sich im Anhang (Gerätespezifikation).

Zur Meßwerterfassung und zur Steuerung des Netzgerätes und des Multiplexers wurde ein PC (PI 166MHz; 32MB RAM; HD 6GB) verwendet.

Standort Ulm (ZSW)

Der wesentliche Unterschied zum Münchner Teststand besteht in der Größe der Anlage. In Ulm wurden 3 in Serie geschaltete drucklose Elektrolyseanlagen betrieben. Jede Zelle wurde über ein Ölbad und einen Magnetrührer mit Heizplatte temperiert. Dadurch war es möglich temperaturabhängige Strom - Spannungskurven zu fahren, die für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der aktivierten Elektroden aufgenommen wurden. Für den Aufbau des Meßstandes wurde wie in München ein HP 34970A Multiplexer mit einer Meßkarte des Typs HP 34903A verwendet. Als Netzgerät diente ein Knürr Heinzinger Labornetzgerät, das für maximal 20A und 30V ausgelegt ist. Das Netzgerät hat kleinere Stromregelungsintervalle (bis 1mA) als das in München verwendete {HP 6674A (10-20mA)} , was ebenfalls für die Aufstellung der Strom- Spannungscharakteristik (auch bei verschiedenen Temperaturen) wichtig ist. Aus den genannten Gründen wurden temperaturabhängige Strom- Spannungskurven nur in Ulm aufgenommen. Auch die entsprechenden hierfür benötigten Programme wurden speziell für den Ulmer Meßstand entwickelt.

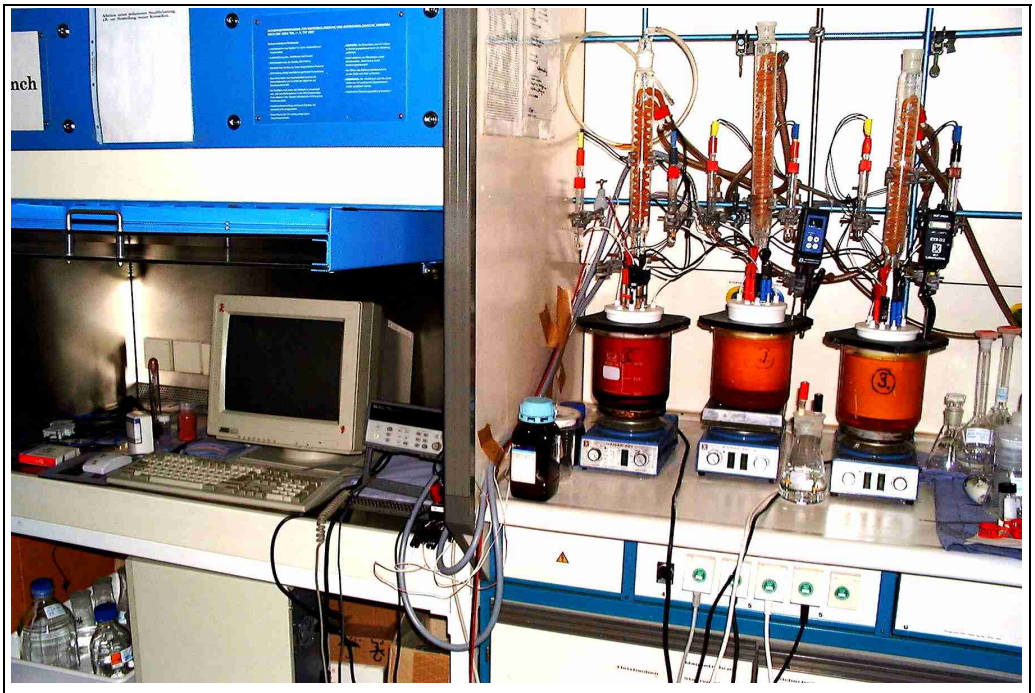


Abb. 4-2: Ulmer druckloser automatisierter 3 Zellenmeßstand

Zur Programmierung der Steuerungs- und Meßwerterfassungssoftware wurde in beiden Fällen die graphische Programmiersprache HP VEE (Version 4.0) verwendet. Im Folgenden (Kapitel 4.2) soll eine allgemeine Übersicht über den Programmablauf

gegeben werden. Eine detaillierte Dokumentation der erstellten Programme befindet sich im Anhang.

4.2 Meßwerterfassung

Bei der Programmierung des Münchner Meßstandes wurde auf die Bedienerfreundlichkeit der Software wert gelegt. Für den Anwender ist nur die Anzahl der Tage einzugeben, während dessen die Elektrolyse im Lastwechsel betrieben werden soll, alles andere läuft automatisch ab. Die Einstellung des Laststroms und des Ruhestroms erfolgt über das Netzgerät. Dieses hat mehrere Speicherplätze zur Verfügung, die über das Programm abgefragt und aufgerufen werden. Die Elektrolyse wird 10h lang unter Laststrom (in der Regel 16A) betrieben, dann wird eine Stromspannungskurve von 20A bis ca. 20mA aufgenommen (Dauer etwa 2h) und im Anschluß der Ruhestrom (50mA in Ulm, 2,6A in München) aufgerufen (ca. 10h). Der Ruhestrom wird bis zum nächsten Start aufrechterhalten.

Die während der Messung ausgelesenen Meßwerte (bei Last jede h) werden in einem File pro Zelle (mit Zellennummer und Datum) abgelegt. Für jede Messung wird jeden Tag automatisch ein neues File für jede Zelle erzeugt, so daß sowohl der Tagesverlauf der verschiedenen Spannungen als auch der Verlauf über mehrere Tage verfolgt werden kann. Bei der Erzeugung der Meßfiles wurde der Aufbau der Zeilen und Spalten auf die spätere Auswertung mit Excel wert gelegt (Spalten Trennung mit Tab). Da es sich bei den erzeugten Meßfiles um ASCII Files handelt können diese problemlos in alle gängigen Auswerteprogramme eingelesen werden.

Die aktuellen Meßwerte jeder Zelle werden während des Betriebes auch auf dem Bildschirm angezeigt. Zu den bereits erwähnten aufgezeichneten Spannungen (s.o. Kapitel 4.1) kommt noch die Stromstärke dazu, die separat bei jeder Messung vom Netzgerät abgefragt wird. So können Änderungen des Elektrolysestroms währende der Messung erfaßt und in der jeweiligen Auswertung berücksichtigt werden.

4.3 Aufbau der Einzelzelle

Der Aufbau der Einzelzellen ist in Abb. 4-3 dargestellt. Als Gefäß wird ein Teflonbecher (von Boelender) mit ca. 110mm Durchmesser (Volumen ca. 1,5l) verwendet, der durch eine PTFE-Deckel verschlossen werden kann. Im Innern der Zelle findet keine Gastrennung statt. Aus diesem Grund ist der Gasraum oberhalb des Laugepegels während des Betriebs immer mit Knallgas gesättigt.

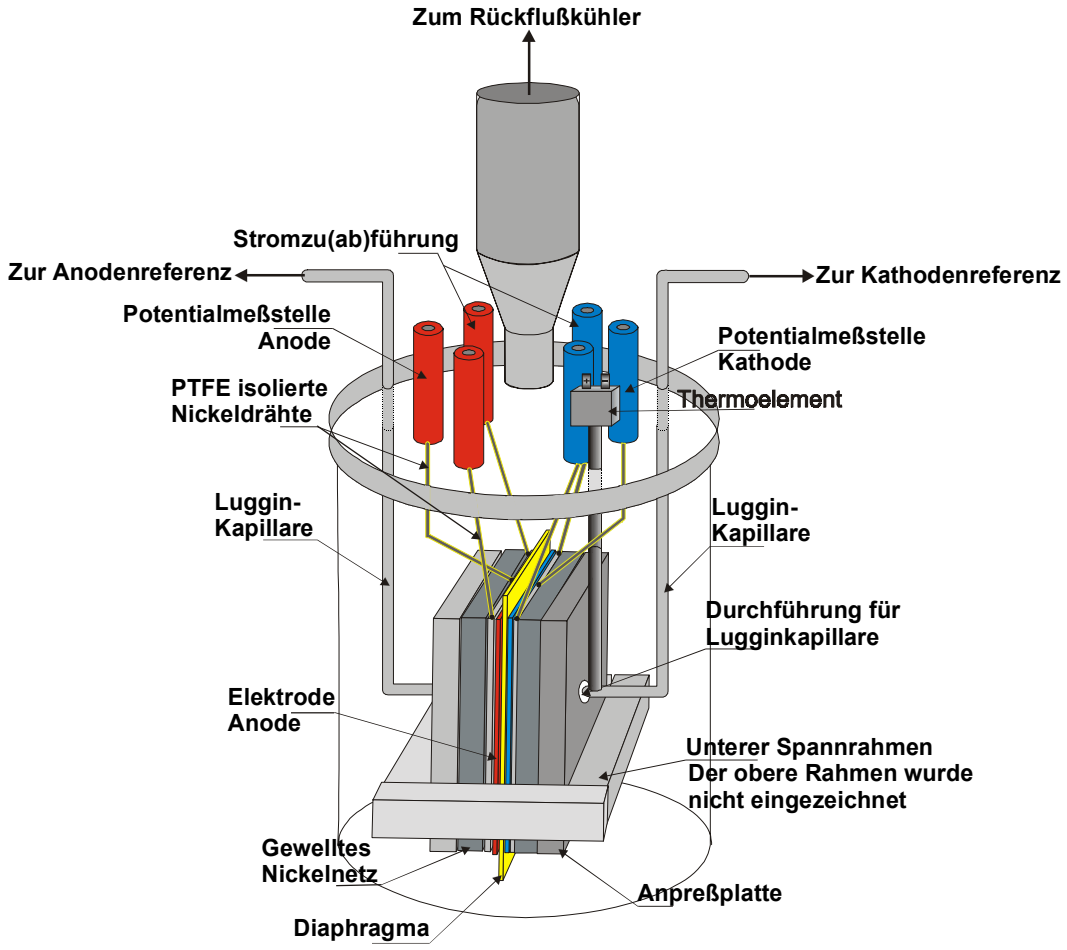


Abb. 4-3: Aufbau der drucklosen Einzelzelle

Deshalb wurden alle Kontaktdrähte mit Teflonschrumpfschläuchen isoliert, um ein Entzünden des Knallgases zu verhindern. Ein auf dem Deckel aufgesetzter Rückflußkühler soll zum einen den Abtransport des Knallgases ermöglichen und unter anderem das aus dem Elektrolyten verdampfte Wasser zurückgewinnen. Die elektrischen Kontakte (Stromzuführungen und Potentialmeßstellen) auf der Deckeloberseite wurden aus Edelstahl (1.4571) gefertigt. In diesen Aufsätzen konnten von unten die Nickeldrähte (∅=0,6-1mm) durch eine seitliche Madenschraube (4mm) fixiert werden. Pro Elektrode sind 3 Nickeldrähte vorgesehen, die äußeren waren miteinander verbunden und dienten als Stromüberträger, der mittlere (dritte) Nickeldraht diente als Potentialmeßdraht. Die Drähte waren auf der Rückseite der Streckbleche angepunktet. Diese stehen im direkten Kontakt mit den Elektroden, die ein geometrische Fläche von 20cm^2 haben. An den Streckblechen ist außerdem ein

gewelltes Nickelnetz befestigt. Über die Anpreßplatten (gefülltes PEEK) wird der Druck auf die gewellten Nickelnetze übertragen, so daß die Elektroden gleichmäßig an das Diaphragma gepreßt werden. Durch eine Bohrung in den Anpreßplatten und ein Loch im Nickelnetz sowie dem Nickelstreckblech werden Haber-Lugginkapillaren (aus PEEK) möglichst dicht (1-1,5mm) an die Rückseite der Elektroden geführt und fixiert. Um das Eindringen von Gasblasen in die Kapillare zu verhindern wird diese mit einem PSU- Fließ verschlossen. Das Fließ erwies sich als stabil gegenüber der heißen Kalilauge und mußte während der gesamte Meßzeit nicht ausgetauscht werden. Die so abgeschirmten Elektrolytbrücken werden über zwei mit Elektrolyt + ZrO_2 gefüllte PTFE- Schläuche (∅=3mm) durch den Deckel des Topfes geführt und enden an zwei mit Kapillaren versehenen Reagenzgläsern mit Schraubverschluß (GL 18). Das Reagenzglas war bis über die Hälfte mit Elektrolyt derselben Konzentration (30wt%) gefüllt. Die verwendeten Hg/HgO- Referenzelektroden tauchen in diesen Elektrolyten ein.

4.4 Durchführung der elektrochemischen Langzeitmessungen

Für die Durchführung aller Messungen wurden immer dasselbe Diaphragma der Firma Vito (PSU gebundenes ZrO_2) verwendet, das sich in Vorversuchen bereits als sehr gut herausgestellt hat. Der verwendete Elektrolyt, eine 30wt%ige Kalilauge wurde ebenfalls bei allen Messungen verwendet und nach einer Elektrolysezeit von 6-8 Woche ausgetauscht, um Effekte die durch Karbonatablagerungen auf den Elektroden hervorgerufen werden zu vermeiden. Die Temperatur (80°C) und die Stromdichte (0,8A/cm^2) bei der die Langzeitmessungen für die dargestellten Elektroden durchgeführt werden sollten wurden ebenfalls konstant gehalten.

4.5 Die Referenzelektroden

Sowohl für die Anode als auch für die Kathode wurde der gleiche Referenzelektrodentyp eingesetzt. Die Hg/HgO Elektrode bietet sich an, da sie vor allem für alkalische Systeme sehr gut geeignet ist. Die Elektroden des verwendeten Typs, die von M. Kasper (ZSW-Mitarbeiter) entwickelt wurde, zeigt eine sehr gute Potentialstabilität über mehrere Monate hinweg. Der wesentliche Unterschied zu den sonst handelsüblichen Hg/HgO Referenzelektroden besteht darin, daß sich das Quecksilber unter dem HgO befindet und nur das Hg in Kontakt mit einem Platindraht steht (vgl.: Abb. 4-4). Das gelbe HgO (sowie das elementare Hg) steht über den oberen Rand des Glastöpfchens in Kontakt

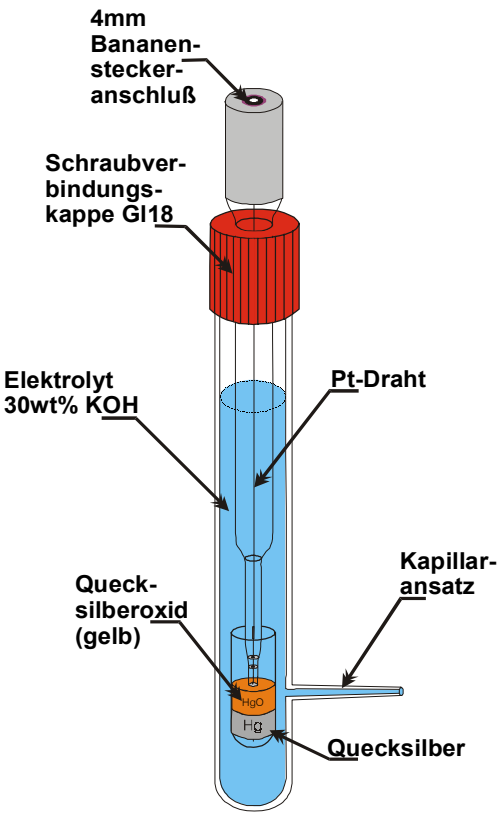


Abb. 4-4: Aufbau der Referenzelektrode (Hg/HgO-Typ)

mit dem Elektrolyten. Nach einer Konditionierungszeit von 30-40min im Elektrolyt der gewünschten Konzentration ist die Elektrode einsatzbereit. Das Potential der Hg/HgO Elektrode in einer 1molaren KOH wird mit +0,9265V (vs. RHE) in der Literatur angegeben [140]. Dem Gleichgewichtspotential dieser Elektrode liegt folgende Gleichung zugrunde:

Gleichung 4-1 $Hg + 2OH^- \rightarrow HgO + H_2O + 2e^-;\ U_0 = -0{,}0977 V (vs. NHE)$

Für die RHE Elektrode gilt unter denselben Bedingungen folgende Gleichung.

Gleichung 4-2 $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-;\ \ U_0 = 0{,}8277 V (vs. NHE)$

Bein einer Temperatur von 298K, einem Luftdruck von 1013hPa und einer 1mol KOH ergibt sich ein Potentialdifferenz zwischen RHE und Hg/HgO von: $\Delta U = U_0^{RHE} - U_0^{Hg/HgO} = 0{,}9254 V$

Da der pH-Wert von der Temperatur des Elektrolyten abhängt (vgl. Abb. 4-5) muß diese Abhängigkeit im Bezug auf eine sich nicht im selben Elektrolyten befindliche Hg/HgO Elektrode berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurden zwei RHE

Elektrode über dieselbe Referenzelektrodenanordnung wie in der Einzelzelle (ZrO_2 gefüllter PTFE Schlauch vgl.: Abb. 4-3) gegen eine externe Hg/HgO Elektrode (bei 23°C; 30wt% KOH; 1013hPa) bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4-6 dargestellt und in der **Tabelle 4-1** für die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen zusammengestellt.

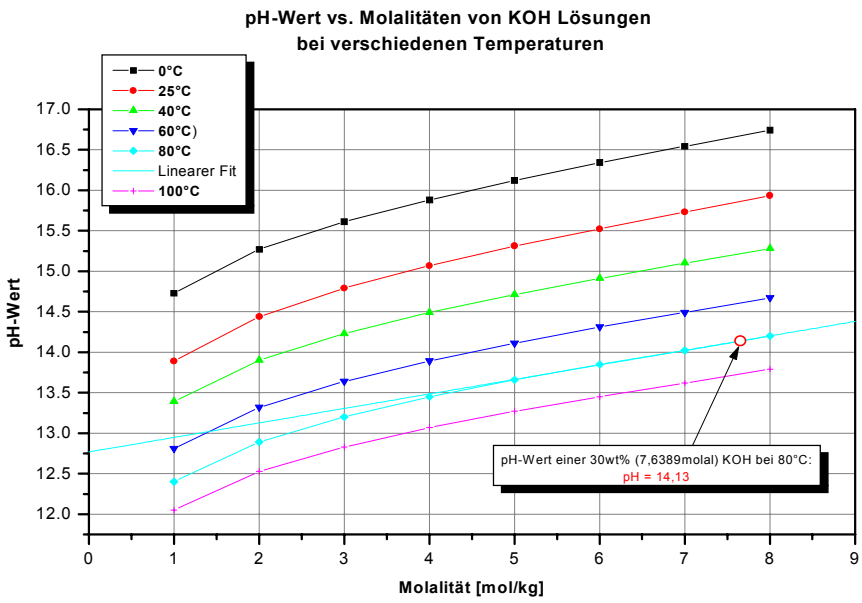


Abb. 4-5: Abhängigkeit des pH-Wertes von der Temperatur und Molalität der Kalilauge [142]

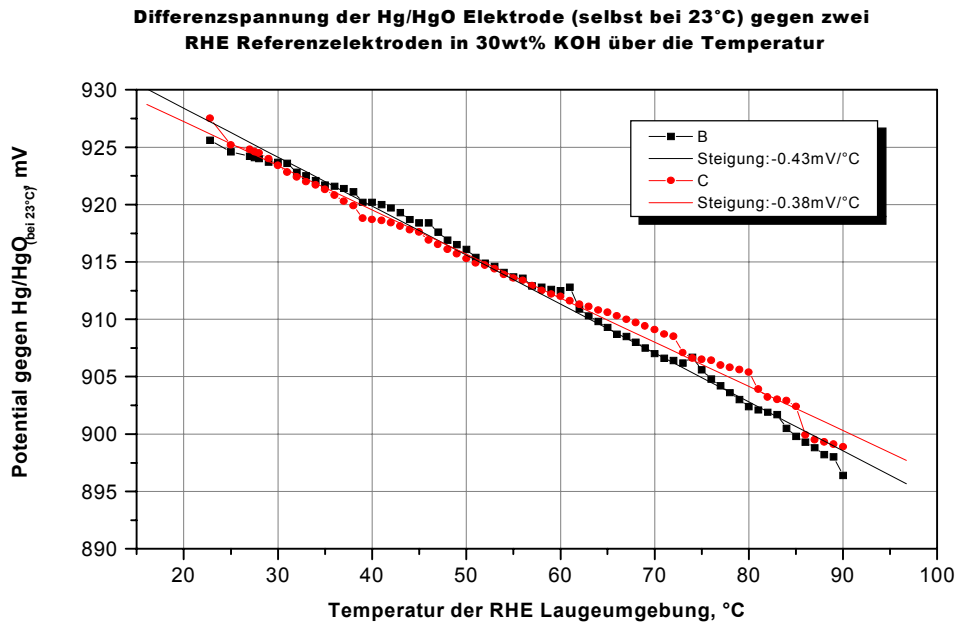


Abb. 4-6: T, ΔU - Diagramm einer Hg/HgO(298K) Referenzelektrode gegen eine RHE(T) Elektrode in 30wt% KOH

Tabelle 4-1: Zusammenstellen der für diese Arbeit relevanten Werte

Umgebungstemperatur (RHE's)	ΔU RHE 1	ΔU RHE 2	**geom. Mittel**
[°C]	[mV]	[mV]	**[mV]**
20	928.39	927.2	**927.8**
30	923.73	923.4	**923.6**
40	920.25	918.73	**919.5**
50	916	915.46	**915.7**
60	912.57	912.03	**912.3**
70	907.15	908.96	**908.1**
80	902.45	905.34	**903.9**

Aus dem T, ΔU- Diagramm (Abb. 4-6) läßt sich durch lineare Regression, die Potentialdifferenz der externen Hg/HgO Referenzelektrode gegen eine RHE-Elektrode im „Topf“ mit folgender Formel abschätzen.

Formel 4-1: $\Delta U = 935{,}926 mV - 0{,}406 \frac{mV}{°C} \cdot T_{(°C)} ;[mV]$

Es handelt sich hierbei um eine empirische Formel die lediglich für Kalilauge der Konzentration 30wt% und die spezielle Anordnung mit externer Hg/HgO- Elektrode erfüllt ist.

4.6 Die Bestimmung der Überspannung η

Um aus den in Tabelle 4-1 gemessenen Werten die Überspannung der Anode und der Kathode bestimmen zu können, muß das Potential der Hg/HgO Referenzelektrode bei 25°C in 30wt%iger KOH gegen SHE (Standard Wasserstoff Elektrode) berechnet werden. Das Gleichgewicht der Hg/HgO Elektrode wird durch folgende Gleichung bestimmt [141]:

Formel 4-2: $2e^- + HgO + H_2O \leftrightarrow Hg + 2OH^-$ $U^0 = 0{,}0977V$

Mit Hilfe der Nernst Gleichung läßt sich die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Referenzelektrodenpotentials beschreiben.

Formel 4-3: $U = U^0_{Hg/HgO} + \frac{R \cdot T_{(K)}}{z \cdot F} \ln\left\{\frac{a[HgO] \cdot a[H_2O]}{a[Hg] \cdot a^2[OH^-]}\right\}$

Unter der Voraussetzung, daß die Aktivitäten von Hg und HgO konstant und die Temperatur 25°C sind, erhält man durch Einsetzen der Konstanten (R, z, F, U^0) folgende Formel:

Formel 4-4: $U = 0{,}0977 - (0{,}0296)\lg\left\{\frac{a^2[OH^-]}{a[H_2O]}\right\}[V]$

Die Werte für die Aktivität der Hydroxylionen und des Wassers bei T=25°C und c=30wt% KOH wird der Literatur entnommen [142]:

$a_{T,c}(OH^-) = 47{,}216 \frac{mol}{kg}$

$a_{T,c}(H_2O) = 0{,}555 \frac{mol}{kg}$

Somit läßt sich das konstante Potential der externen Hg/HgO Elektrode im Bezug auf die SHE berechnen zu:

$$U^{Hg/HgO}_{25°C,30\,wt\%\ KOH} = 0{,}0977V - 0{,}1066V = -0{,}009V$$

Da die Referenzelektroden bei der Durchführung aller Messungen außerhalb der Meßzellen angebracht waren unterlag die Spannungsdifferenz zwischen Hg/HgO und SHE lediglich der Schwankung der Umgebungstemperatur. Somit lassen sich die Standardwerte für die Wasserstoff und Sauerstoffentwicklung unter den beschriebenen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmen. Die Werte sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

Tabelle 4-2: Entwicklungspotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur	**H_2- Entwicklung**	**O_2- Entwicklung**
[°C]	[mV]	[mV]
20	-918,8	310,2
30	-914,6	314,4
40	-910,5	318,5
50	-906,7	322,3
60	-903,3	325,7
70	-899,1	329,9
80	-894,9	334,1

Für die Bestimmung der Überspannung η wird vom Betrag der gemessenen Spannungdifferenz (Anode/Kathode) zur Hg/HgO Elektrode der Betrag des Entwicklungspotentials bei der entsprechenden Temperatur abgezogen.

4.7 Das Rasterelektronenmikroskop (REM) und die EDX Untersuchungen

Die Rasterelektronenmikroskopie erlaubt es, die Morphologien der in dieser Arbeit hergestellten Elektroden und der dafür verwendeten Materialien mit hoher Auflösung aufzunehmen. Oberflächenstrukturen, Kristallisationsgrade sowie Korngrößen der Materialien werden direkt sichtbar. Bei diesem Mikroskoptyp werden beschleunigte Elektronen zur Vergrößerung der Objekte verwendet. Diese ist der Grund für die wesentliche höhere Auflösungsmöglichkeit dieser Mikroskopart im Vergleich zu Lichtmikroskopen. Die erhaltenen Bilder können über einen Monitor betrachtet und oder über eine Kamera fotografiert werden.

Die sogenannte EDX-Analyse (Röntgenemissionsspektroskopie) liefert zusätzlich zu den Bilder der Elektrodenoberflächen elementspezifische Daten. Die Methode eignet sich zur qualitativen und zur quantitativen Bestimmung von Elementen, deren Ordnungszahl größer als 8 ist . Da für die quantitative Bestimmung der Elemente in den meisten Fällen kein entsprechender Standard vorhanden war wurden die quantitativen Bestimmungen immer auf Co-Standard bezogen. Die so erhaltenen Daten sind nicht als Absolutwerte zu sehen sondern sollen als Relativwerte zum Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Proben dienen. Die jeweils verwendeten Aufnahmeparameter sind den einzelnen Bildern zu entnehmen.

4.8 Die Röntgendiffraktometrie (XRD)

Diese Untersuchungsmethode basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlung. Eine Röntgenstrahlung charakteristischer Wellenlänge (Cu Kα=1,5406 Å) λ trifft unter einem definiert veränderlichen Winkel auf den (teil-; kristallinen) Festkörper auf. Es tritt Beugung auf, wenn die Bragg'sche Gleichung

Formel 4-5: $2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ **mit n∈N**

erfüllt ist. Dabei ist d der Netzebenenabstand und θ ist der Winkel zwischen der Einfallsrichtung und dem Lot auf die Netzebene (halber Beugungswinkel). Für ganzzahlige n ist die Differenz des Weges zweier an aufeinanderfolgenden Netzebenen reflektierter Strahlen ein Vielfaches der Wellenlänge λ.

Zur Aufnahme der in dieser Arbeit gezeigten Röntgendiffraktogramme (XRD) wurde ein Siemens Diffraktometer D5000 mit θ-θ- Geometrie, Bragg-Brentano-Fokussierung und Graphit-Monochromator verwendet.

Die bei den Messungen erhaltenen Beugungsmuster wurden mit denen in der JCPDS – Datenbank verglichen, um sie einer bestimmten Phase zuordnen zu können [145].

Die Röntgendiffraktometrie verwendet Röntgenstrahlen, die nur maximal 1000 Netzebenen, also etwa 0,5µm in die Substanz eindringen können. Die Nachweisgenauigkeit der Methode liegt bei etwa 5% . Verunreinigungen, neue Phasen oder Fremdphasen können also erst ab dieser Größenordnung nachgewiesen werden. Die jeweiligen Aufnahmebedingungen sind den jeweiligen Röntgendiffraktogrammen zu entnehmen.

5 Elektrodenherstellung

Für die Herstellung von für die alkalische Druckelektrolyse geeignete Elektroden müssen verschieden Aspekte berücksichtigt werden. Ein wesentlicher Bestandteil sind dabei die exakten Beobachtung und Beschreibung der Wasserstoff- und Sauerstoffgasblasen, wie sie sich beim Betrieb einer alkalischen Wasserelektrolyse bilden. Sowohl unter Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck. Diese sehr detailliert durchgeführten Beobachtungen der niederländischen Wissenschaftler [59-64] an sehr kleinen Elektrodenflächen ($\approx 1 cm^2$) soll als Interpretationsbasis dienen und bilden die Grundlage der durchgeführten theoretischen Überlegungen.

5.1 Zusammenhang zwischen Zellaufbau und Elektrodenstruktur

Für die Herstellung einer optimierten Elektrode ist zunächst zu klären, wie und wo sie eingesetzt werden soll. Der Einsatz wird durch den Aufbau der einzelnen Elektrolysezelle festgelegt. Aus dem Aufbau der Einzelzelle lassen sich eventuelle mechanische Belastungen, sowie Forderungen an die Elektrode (z.B. Schweißbarkeit, etc.) ableiten.

Die verwendete Einzelzellenanordnung (vgl.: Abb. 5-1) läßt sich wie folgt beschreiben. Es handelt sich um eine sogenannte „zero-gap“ Anordnung. Dabei werden, um die Spannungsverluste über den Elektrolyten sehr gering zu halten, die Elektroden direkt in Kontakt mit dem Diaphragma gebracht („kein Zwischenraum“). Diese Anordnung stellt damit gleich die ersten Forderungen an die Elektrode. Die Elektrode muß ausreichend transparent sein, damit die auf der Diaphragmenseite entstehenden Produktgase durch die Elektrode auf die Elektrolytseite gelangen können. Bleche scheiden damit aus. Auch Elektroden, die durch Aufwalzen von Mischoxid / PTFE Gemischen auf Netze oder Streckbleche erzeugt werden, sind hier ungeeignet [93, 103], da nicht nur die Produktgase durch die Elektrode gedrückt werden müssen, sondern auch der Elektrolyt zum Diaphragma durchdringen muß (vgl.: Abb. 5-1). Die aufgewalzten Schichten würden mechanisch zerstört werden. Somit bleiben für die „zero-gap“- Anordnung folgende Elektrodengrundkörper übrig: Nickelnetze, Nickelstreckbleche, Nickelschaum oder Sinternickel.

Um der Elektrode Halt zu geben und den elektrischen Strom über die gesamte Elektrodenfläche gleichmäßig aufzuprägen, befindet sich hinter den Elektroden ein Nickelstreckblech. Über die Streckbleche werden die Elektroden an das Diaphragma gedrückt. Die Streckbleche sind am Rand mit einem Dichtungsmaterial umspritzt. Diese Dichtungsränder werden durch die Zellrahmen der Anode und der Kathode

(Rahmensegmente) gegen das Diaphragma gedrückt und dienen damit gleichzeitig zur Abdichtung des Anodenraums gegen den Kathodenraum.

Auf der Anodenseite werden die Elektroden am Streckblech angepunktet, dies stellt die nächste Forderung an die Elektrode dar. Die Elektroden müssen schweißbar sein. Bei Nickelnetzen und Nickelstreckblechen ist dies kein Problem. Der Nickelschaum läßt sich erst im gepreßten Zustand vernünftig schweißen. Sinternickelmaterialien lassen sich ebenfalls schweißen, es besteht jedoch immer die Gefahr, daß die Elektrode an den Schweißpunkten reißt.

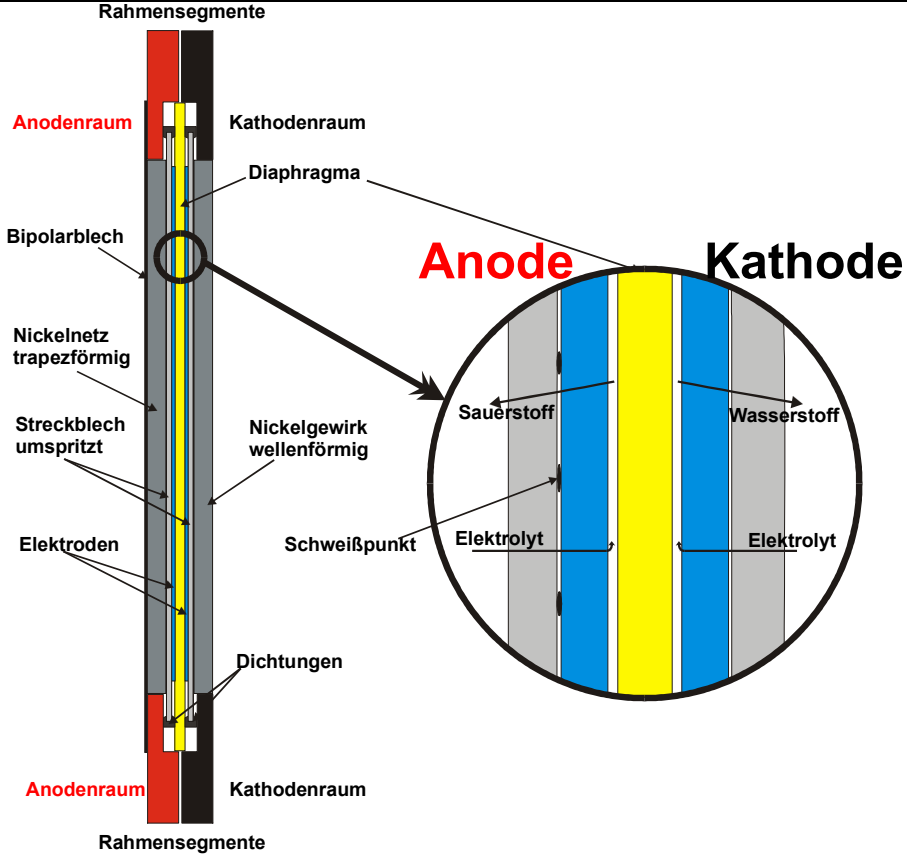


Abb. 5-1: Aufbau einer Einzelzelle (mtu-Zellblock)

Das Verschweißen der Anoden ist deshalb so wichtig, weil sich im Laufe der Elektrolysezeit im Vergleich zu elementarem Nickel schlechter leitfähige Nickeloxidschichten auf den im Anodenraum befindlichen Komponenten bilden. Bei nicht angepunkteten Anoden wurde im Laufe der Elektrolysezeit eine zusätzliche Spannungsdifferenz von 20-40mV erzeugt. Dies führt bei Elektrolysestromdichte (I_D) von 0,8A/cm^2 und einem Zellenstapel von 70 Zellen (Flughafen München GHW- Elektrolyseur) zu folgender

Verlustleistung:

Formel 5-1

$$P = \Delta U \cdot I_D \cdot A_{(in\,cm^2)} \cdot Z_{Zellenzahl}$$
$$= \{20-40\}mV \cdot 0{,}8\,\tfrac{A}{cm^2} \cdot 2500cm^2 \cdot 70 = \{2{,}8-5{,}6\}kW$$

Bei einer Gesamtleistung von 250kW pro Zellblock liegen die Verluste damit bereits im Prozentbereich (1,1%-2,2%). Das Beispiel macht klar, daß das Anpunkten der Elektroden auf dem Stromüberträger auf jeden Fall sinnvoll ist.

Hinter dem Streckblech (vgl.: Abb. 5-1) , das als Stromüberträger und zur strukturellen Unterstützung der Elektrode dient, befindet sich auf der Anodenseite ein trapezförmig gewelltes Nickelnetz und auf der Kathodenseite ein wellenförmiges Nickelgeflecht. Das trapezförmige Nickelnetz ist starr und gibt kaum nach, anders als das wellenförmige Nickelgeflecht auf der Kathodenseite. Dieses kann zwischen den Maschen nachgeben. Durch diese Anordnung ist es möglich, einen Druck über die Zelle aufzubauen, wenn mehrere Einzelzellen hintereinander gelegt werden und über zwei Edelstahlendplatten verspannt werden (50-90bar). Durch das Verpressen der Rahmen gegeneinander werden die Lauge und Gas führenden Kanäle in den Rahmensegmenten abgedichtet und gleichzeitig die Elektroden gegen das Diaphragma gepreßt. Der Anodenraum wird durch ein Bipolarblech, das ebenfalls aus Nickel besteht, abgeschlossen. Alle vier Komponenten des Anodenraums, das Bipolarblech, das trapezförmige Nickelnetz, Streckblech und die Elektrode werden miteinander verschweißt. Sie bilden das sogenannte „Anodensandwich“. Dies führt zu einer zusätzlichen Versteifung des Anodenraums. Auf der Kathodenseite werden die Komponenten eingelegt und durch das Bipolarblech des nächsten Anodensandwiches abgedichtet und verpreßt. Der aus bis zu 70 Einzelzellen [133] aufgebaute Elektrolysezellblock wird auch als „Stack“ bezeichnet (vgl.: Abb. 5-2). Damit stellen sich zwei weitere Forderungen an die Elektroden. Zum einen müssen sie stabil und robust genug sein um mehrmals im Stack gepreßt und entspannt (Nickelschaum weniger geeignet) zu werden und zum zweiten müssen sie unbedingt planar sein. Die Planarität der Elektroden ist wesentlich. Sind sie es nicht, so wird nicht nur der Aufbau des Stacks zu einem Problem sondern zusätzlich können die Elektroden beim Spannen des Blockes die Diaphragmen beschädigen. Besonders Nickelstreckbleche die durch die VPS (Vakuum Plasma Spray) –Methode mit einer Raney-Nickelschicht aktiviert wurden weisen diesen Fehler auf [91, 92, 94].

Durch die Plasmabeschichtung werden die Steckbleche sehr wellig, kalandern ist nicht möglich, da sonst die Beschichtung beschädigt werden würde (DLR-Elektroden). Die Elektroden konnten erst eingebaut werden, nachdem sie mehrfach geschlitzt wurden. An den Schweißpunkten oxidierte die aktivierende Schicht und wurde damit dort unbrauchbar.

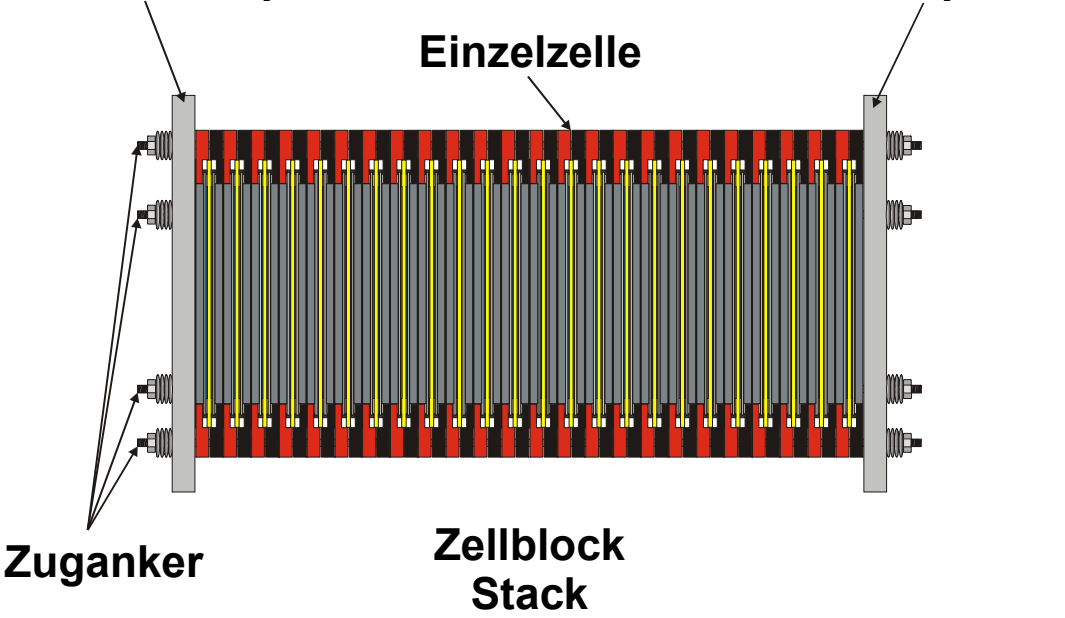


Abb. 5-2: Fertiger Zellstack (Elektrolysezellblock)

Ein weiterer wesentlicher Faktor, der Einfluß auf die Fertigung einer „optimalen“ Elektrode nimmt, ist der Ort der Gasentwicklung.

5.2 Gasblasenbildung

Diese Frage ist bei oberflächlicher Betrachtung sehr einfach zu beantworten. Da der Strom bei gleichem Widerstand des Diaphragmas und des Elektrolyten über die gesamte Fläche immer den kürzesten Weg bevorzugt (kleinster Widerstand), werden Wasserstoff und Sauerstoff immer zwischen der jeweiligen Elektrode und dem Diaphragma gebildet. Um die unterschiedlichen Seiten der Elektroden unterscheiden zu können, wird die dem Diaphragma zugewandte Seite als Diaphragmenseite und die gegenüberliegende Seite als Elektrolytseite bezeichnet. Die getrennte Betrachtung der beiden Elektrodenseiten erwies sich als sinnvoll, da ihnen unterschiedliche Aufgaben zukommen.

Im Detail betrachtet sind die Stellen an denen die Gase hauptsächlich entwickelt werden immer erhabene Stellen wie Kanten oder Stufen.

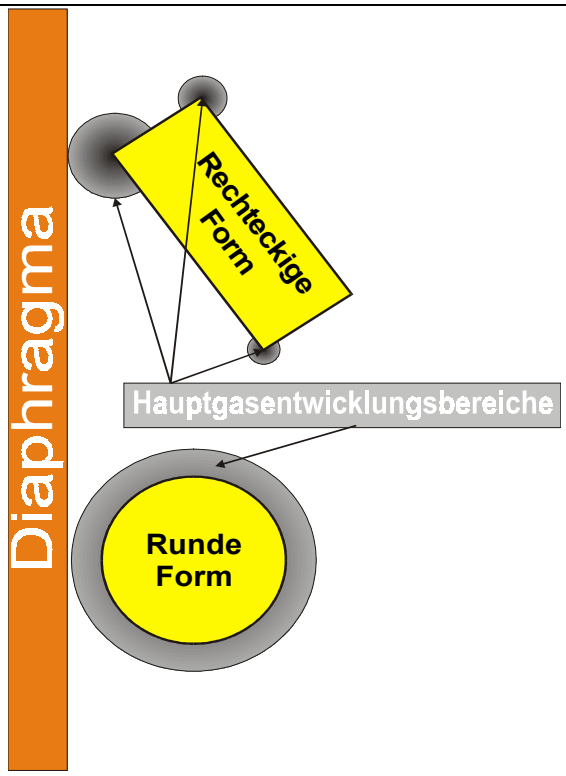


Abb. 5-3: Gasentwicklungsbereiche verschiedener Elektrodenformen (runde Form stark vergrößert)

Die runde Elektrodenformen ist stark vergrößert dargestellt, bei der Verwendung eines Sinternickelmaterials haben die Kugeln einen Durchmesser von 10-20µm. Eine mathematische Herleitung für die optimale Stromdichteverteilung wurde von [134] vorgenommen. Kleine sphärische Partikel sind damit optimal geeignet für die Gasentwicklung (vgl.: Abb. 5-3). Die Produktgase werden auf der Diaphragmenseite der Elektrode gebildet. Es muß sichergestellt werden, daß das entstehende Gas (H_2 & O_2) möglichst schnell von der Entwicklungsstelle abtransportiert wird. Da sich die Gase H_2 & O_2 sehr unterschiedlich verhalten [59-64] ist es wichtig, den Gasen möglichst keine Hindernisse (Gasfallen) in den Weg zu stellen. Das betrifft vor allem den Sauerstoff, der stärker an der Elektrode anhaftet und erst nach erreichen eines entsprechend großen Gasblasenvolumens die Elektrodenoberfläche verläßt. Im Idealfall sollten die Gasblasen die Möglichkeit haben, während ihrer Volumenzunahme in Richtung der Elektrolyt-

seite der Elektrode zu wachsen. Um ein solches „gerichtetes Wachstum“ zu ermöglichen und damit die entstehenden Gase möglichst schnell und effektiv von der Diaphragmenseite weg zu transportieren, sind trichterförmige Poren ideal (vgl.: Abb. 5-4). Diese Poren dienen als Gaskanäle, die sowohl einen zügigen Abtransport der Produktgase H_2 und O_2 auf die Elektrolytseite ermöglichen, als auch eine sehr gute Elektrolytversorgung des Gasentwicklungsbereichs (der Diaphramgenseite) gewährleisten.

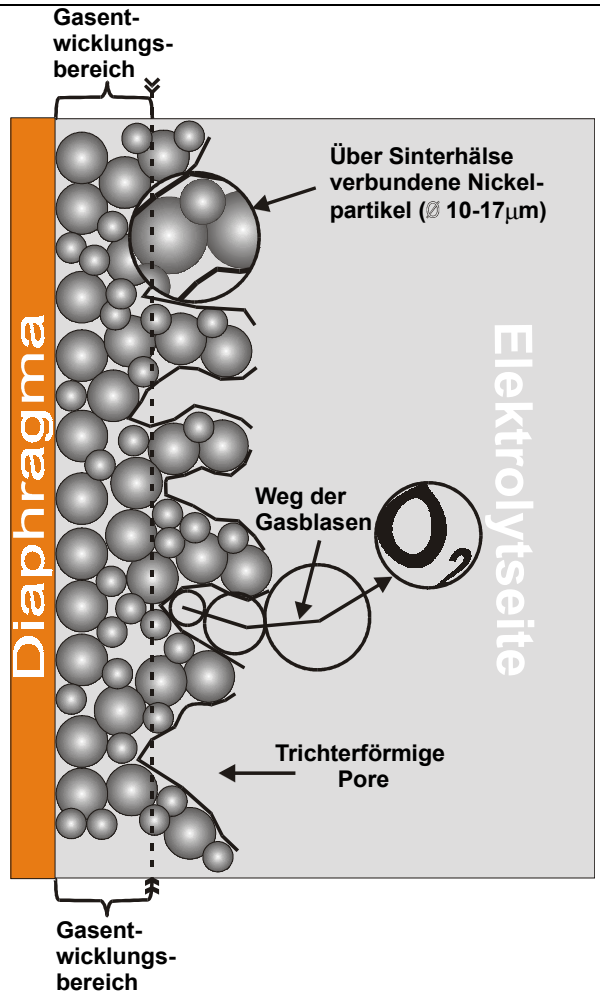


Abb. 5-4: Modell einer „idealisierten“ Gasentwicklungselektrode

Eine mögliche Elektrodenart, die alle diese Bedingungen erfüllen kann ist die Sinternickelelektrode. Die in Abb. 5-4 dargestellte idealisierte Elektrode setzt voraus, das es möglich ist, eine Sinternickelelektrode mit sehr grob poriger Elektrolytseite und einer sehr fein porigen Diaphragmenseite herzustellen. Die Porengröße soll dabei über den

Querschnitt der Elektrode von der Diaphragmenseite zur Elektrolytseite hin zu nehmen und auf der Elektrolytseite einen maximalen Durchmesser erreichen. Dies läßt sich durch ein spezielle im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Verfahren zur Herstellung von Sinternickelelektroden (SiNiO) realisieren, das im Kapitel 5.4 beschrieben ist.

5.3 Grenzen des Modells

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß es sich um ein idealisiertes Modell handelt. Selbstverständlich wird der Gasentwicklungsbereich keine definierte Breite haben, denn je nach Stromdichte (Temp., Konzentration des Elektrolyten; Alterung der Elektrode...etc.) wird der Bereich größer oder kleiner sein. Bei sehr hohen Stromdichten ist es ebenfalls denkbar, daß die Stromüberträger (Streckbleche, Nickelnetze vgl.: Abb. 5-1) an der Gasentwicklung beteiligt sind. Dennoch wird der Hauptgasentwicklungsbereich auf der Diaphragmenseite der Elektrode liegen, da dort der Potentialgradient (bei konstantem Strom) der sich ins Innere der Elektrolytlösung ausbildet sein Maximum hat.
Das Modell soll auch nicht Basis für komplexe Berechnung sein, es soll vielmehr helfen die Probleme anschaulich zu machen.

5.4 Beschreibung des Verfahrens zur Erzeugung trichterförmiger Poren

Um eine Elektrode herzustellen, die alle geforderten Eigenschaften erfüllt, wurde ein spezielles Verfahren zur Herstellung einer Sinternickelelektrode im Foliengießverfahren entwickelt.
Zur Erzeugung sphärischer Nickelpartikel in der Sinternickelelektrode wird grünes Nickeloxidpulver verwendete. Die mittlere Korngröße des grünen Nickeloxids muß zwischen 15-20µm liegen. Die Kornverteilung ist deshalb so wichtig, da sie nicht nur Einfluß auf die Viskosität des Schlickers (das Gießverhalten) sondern auch auf die Schrumpfung der Elektrode beim Sintern nimmt. Aus Gründen der Korrosionsbeständigkeit sollte der Durchmesser der entstehenden Nickelpartikel nicht kleiner sein als 10µm. Das grüne Nickeloxid stellt bei der unaktivierten SiNiO-Elektrode den Hauptbestandteil des Schlickers dar. Zusätzlich werden noch schwarzes Nickeloxidpulver, Natriumhydrogencarbonat, Tylose und Wachs als feste Komponenten zugesetzt.
Der flüssige Anteil des Schlickers besteht aus Wasser, Glycerin, Optapix und Mowiol in definierter Zusammensetzung. Eine Zusammenstellung der verwendeten Bestandteil ist

in Tabelle 5-1 gegeben. Der dort skizzierte Ansatz ist für Kleinfolien geeignet (ca. 900-1200cm^2 geometrische Fläche).

Tabelle 5-1: Bestandteile des Elektrodenschlickers

feste/flüssige Komponenten	Menge
FEST	[g]
Nickeloxid (grün)	104,6
Nickeloxid (schwarz)	9,8
$NaHCO_3$	19,3
Wachs	7,4
Tylose	0,1
FLÜSSIG	[g]
Wasser	20
Mowiol (10wt%)	51
Optapix	2,3
Glycerin	8,9

Die Eigenschaften und Aufgaben der einzelnen Zusätze sollen im Folgenden skizziert werden:

Feste Bestandteile:

Nickeloxid (grün/schwarz): Aus dem Nickeloxid entsteht bei der anschließenden Reduktion im Ofen das Basismaterial (Nickel) der Elektrode.
Das schwarze Nickeloxid NiO_x (x>1)hat einen größeren Sauerstoffanteil, als das grüne (NiO), es dient als zusätzliches Treibmittel beim Sinterprozeß.

$NaHCO_3$: Das Natriumhydrogencarbonat zersetzt sich bereits während der Herstellung (Rühren) des Elektroden-schlickers. $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$

Nach dem Gießen der Schlickerfolie durchdringt das entstehende CO_2 den zähflüssigen Schlicker. Dadurch werden Gaskanäle beim Abtrocknen der gegossenen grünen Folie vorgeformt. Der nicht umgesetzte Rest an $NaHCO_3$ wird dann im Ofen zersetzt und trägt damit zur Erhöhung der Porosität der entstehenden Elektrode bei.

Wachs: Das Wachs wird in Form sehr feiner Kügelchen zugesetzt (∅≈450µm ±2%). Diese steigen bis kurz unter die Oberfläche auf. Dort erzeugen sie nach ihrer Entfernung im Ofen eine zusätzliche grob poröse Oberfläche (spätere Elektrolytseite). Ein Teil des Wachses verbleibt auch im Innern der Elektrode und unterstützt die Porenbildung.

Tylose: Der wasserlösliche Methylcelluloseether dient als Binder für den wäßrigen Schlicker. Über die Tylose läßt sich die Viskosität des Schlickers beeinflussen.

Flüssige Bestandteile:

Wasser: Das Wasser dient zur Verdünnung der anderen flüssigen Komponenten. Je nach verwendetem NiO (oder nach Zusatz anderer Metalle/Metalloxide) für den Elektrodenschlicker kann die Wassermenge stark variieren.

Mowiol: Das Mowiol ist eine 10wt%ige wäßrige Lösung eines Polyvinylalkohols (Kettenlänge variiert dabei zwischen 26-88), der als Binder für die festen Bestandteile des Schlickers dient. Es verhindert zusammen mit der Tylose, das die grüne Folie nach dem Trocknen zerbröselt.

Optapix: Optapix ist ein in der Keramik verwendetes Stellmittel, es verhindert, daß sich die schwereren Bestandteile des Schlickers absetzen. Somit wird eine gleichmäßiges Abtrocknen der Folie erreicht. Eingesetzt wurde eine 2,5Gew% wäßrige Lösung. Beim Optapix selbst handelt es sich laut Hersteller um Natriumcarboxymethylcellulose.

Glycerin: Das Glycerin (1,2,3-Propantriol) macht die grüne Folie im trockenen Zustand geschmeidiger (elastischer). Die Folie läßt sich besser von der Unterlage lösen und bekommt dabei weniger Risse.

Verfahrensanweisung:

Die flüssigen Bestandteile werden in einem Kunststoffgefäß vorgelegt (PE, PP) und verrührt. Die festen Bestandteile werden alle zusammengegeben und gut vermischt. Dann werden unter Rühren die festen Bestandteile nach und nach zu den flüssigen Bestandteilen gegeben. Nach der vollständigen Zugabe der festen Bestandteile wird noch eine definierte Zeit gerührt (meist 5-10min), dann wird der zähflüssige Schlicker in die Ziehrinne gegeben. Durch einen Spalt am Boden der Ziehrinne wird der Schlicker auf eine Plexiglasplatte gegossen. Dabei wird die Plexiglasplatte unter der Ziehrinne weg bewegt. Die Dicke der Folie ist über ein an der Ziehrinne angebrachtes Blech einstellbar.

Damit sich die Folie nach dem Trocknen von der Unterlage lösen läßt, muß diese zuvor mit Schweißperlenlöser behandelt werden.

Nach dem Trocknen der Folie (am besten in einem klimatisierten Raum) kann sie von der Unterlage gelöst und zugeschnitten werden.

Das Sintern

Nach dem Trocknen und dem Zuschneiden der grünen Folie wird diese auf eine geeignete Unterlage gelegt (SiC Platten), die zuvor mit Zirkonsand bestreut werden. Diese Maßnahme verhindert das Anhaften der Elektrode auf der Unterlage. Dann wird auch die grüne Folie komplett mit Zirkonsand bestreut, bis sie völlig bedeckt ist. Das Abstreuen verhindert, daß sich die Elektrode beim Sintern/Reduzieren wellt und Risse bekommt. Danach wird die entsprechend vorbereitete Elektrode auf ihrer Unterlage im Erdgasofen plaziert.

Zur Sinterung und Reduktion wird das in Abb. 5-5 dargestellte Ofenprogramm durchlaufen. Dabei wird zunächst bei oxidativer Atmosphäre ($\lambda>1$) die Sintertemperatur erreicht (900-950°C). Dann wird der Lambdawert unter 1 gedrückt (fettes Gasgemisch; Sauerstoffunterschuß), um die Reduktion des Nickels einzuleiten. Dabei tritt die Reduktion des Nickels durch CO nach folgender Gleichung ein:

Gleichung 5-1: $\mathbf{NiO + CO \longrightarrow Ni + CO_2}$

Das für die Reduktion nötige CO (vgl.: Gleichung 5-2) wird dabei durch eine unvollständige Oxidation des Methans (Hauptbestandteil des Erdgases), das als Brennstoff für den Ofen verwendet wird, erzeugt.

Gleichung 5-2: $\mathbf{2CH_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2O}$

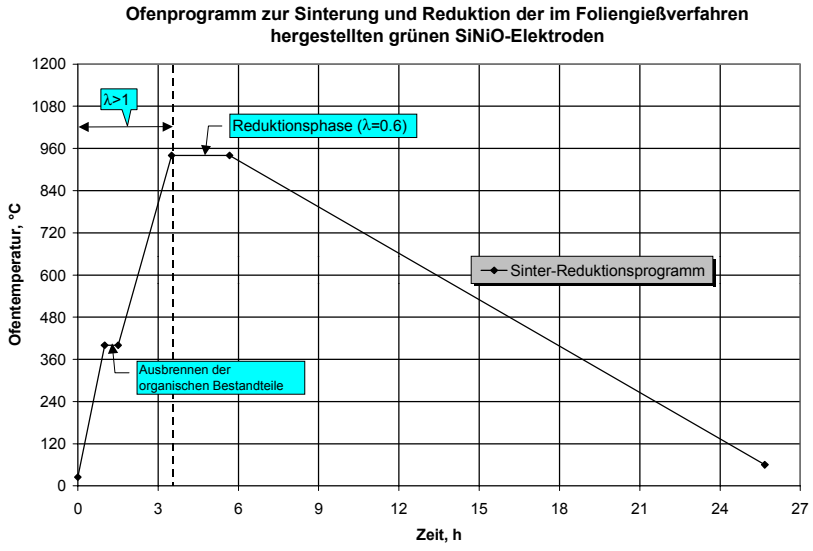


Abb. 5-5: Sinter/Reduktion Ofenprogramm

Die Reduktion findet bei 900-950°C statt und ist nach 2h 10min abgeschlossen. Danach wird der Ofen zum Abkühlen unter Stickstoffatmosphäre gesetzt, um ein Reoxidation des entstandenen Nickels zu verhindern. Die Abkühlung des Ofens läuft über Nacht (ca.20h).

Der bei 400°C eingelegte oxidative Zwischenschritt dient zur Entfernung der organischen Binder und Zusätze (Wachs).

Durchgeführte Qualitätskontrollen bestätigen eine vollständige Umsetzung des NiO zu elementarem Nickel durch den Reduktionsprozeß.

5.5 Morphologische Eigenschaften der hergestellten Sinternickelelektroden

Durch die Verwendung des Hydrogencarbonats als Aufschäumer ist es gelungen, Elektroden mit einer sehr grob porigen Oberseite und einer sehr fein porigen Unterseite herzustellen (vgl. ideales Elektrodenmodell). Die frisch gegossenen grünen Elektroden zeigen eine rege Gasentwicklung über die gesamte Elektrodenfläche (auch bei Großfolien $1m^2$ und größer). Die an die Oberfläche tretenden CO_2 Gasblasen platzen auf und erzeugen dort den größten Durchmesser der Pore. Die erhaltene Morphologie der unterschiedlichen Elektrodenseiten, wie sie nach dem Sinterprozeß erhalten werden, lassen sich am besten durch REM - Aufnahmen darstellen.

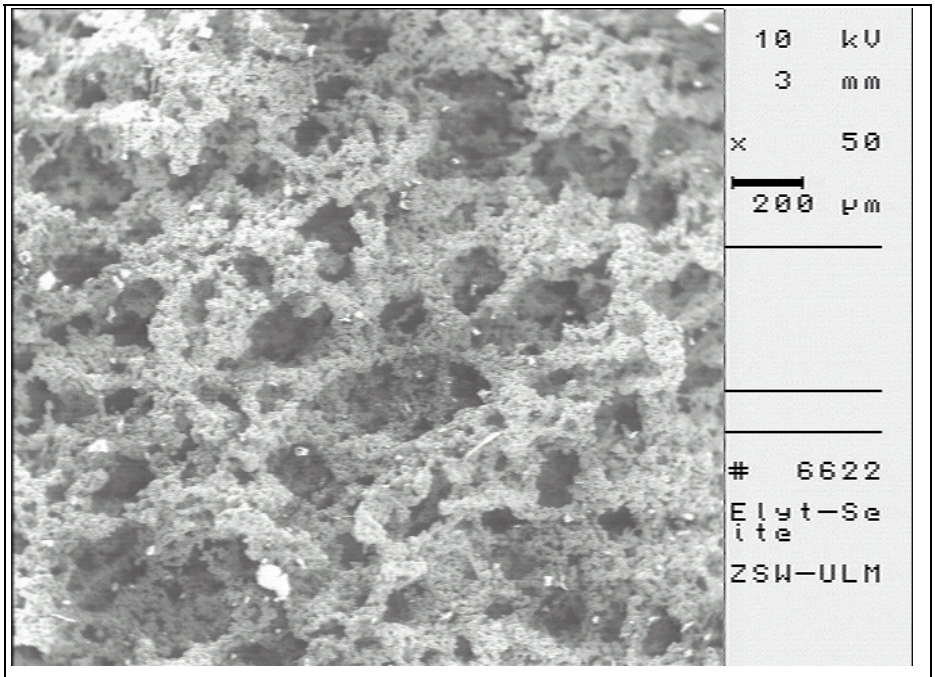


Abb. 5-6: REM - Aufnahme der Elektrolytseite (Oberseite)

Die REM-Aufnahme (Abb. 5-6) der Elektrodenoberseite (spätere Elektrolytseite) mit 50facher Vergrößerung zeigt deutlich die entstandene grobporige Form. Die meisten erkennbaren Poren haben einen Öffnungsdurchmesser >100µm. Außerdem sind noch längere und größere Canyons durch Kombinationen von 2 oder mehr Einzelporen erkennbar. Durch die Variation der Zusätze $NaHCO_3$ und Wachs läßt sich die Oberflächenstruktur beeinflussen. Aber auch die Viskosität des Schlickers spielt eine entscheidende Rolle bei der Entstehung der Elektrodenmorphologie. Ist die Viskosität des Schlickers zu hoch, so kann das entstehende CO_2 die zähflüssige Folie nicht durchdringen. Dies führt dazu, daß sich im Innern der Elektrode Gasfallen ausbilden.

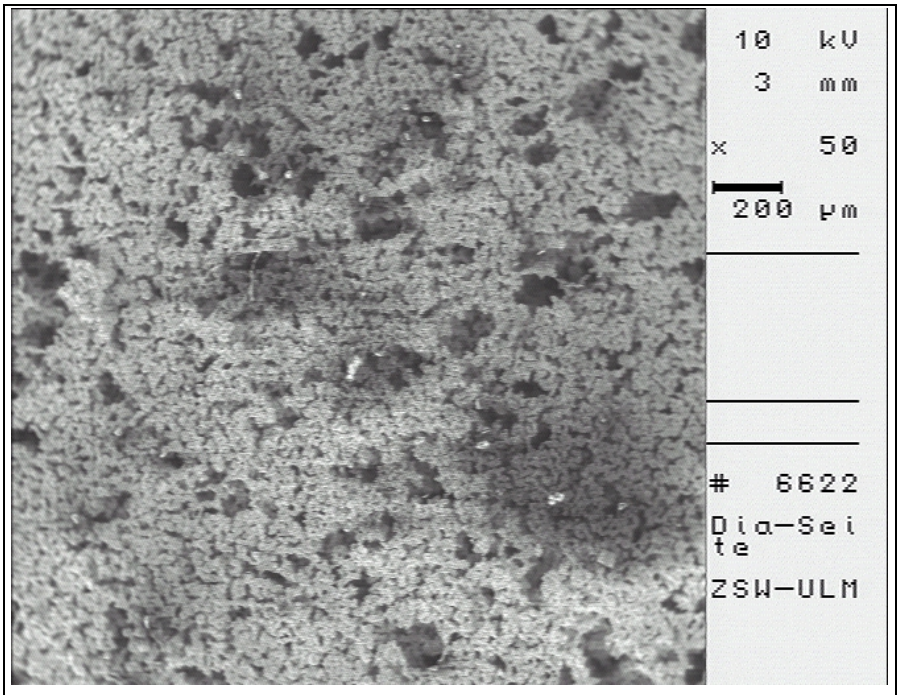


Abb. 5-7: REM – Aufnahme der Diaphragmenseite (Unterseite)

Die REM-Aufnahme der Elektrodenunterseite (später Diaphragmenseite) bei 50facher Vergrößerung verdeutlicht den Unterschied zwischen Ober – und Unterseite der Elektrode (Abb. 5-6 & Abb. 5-7). Auf der planen Unterseite der Elektrode sind die Poren sehr viel kleiner (<100µm). Die Fläche ist sehr viel geschlossener und dichter als die Oberseite der Elektrode. Die gesamte Oberfläche besteht (vgl.: Abb. 5-8) aus über Sinterhälse verbundenen Nickelkugeln. Damit hat man eine ideale Fläche (viele sphärische Partikel) zur Erzeugung der Gase. Die auf der Diaphragmenseite gebildeten Gasblasen haben einen sehr kleinen Durchmesser und können leicht durch die fein porige Struktur der Diaphragmenseite dringen. Wenige µm hinter der Entwicklungsstelle haben die

noch sehr kleinen Gasblasen die Möglichkeit in den trichterförmigen Poren zu wachsen, bis sie durch ihre Volumenzunahme eine Größe erreicht haben, die es ihnen erlaubt die Elektrodenoberfläche zu verlassen.

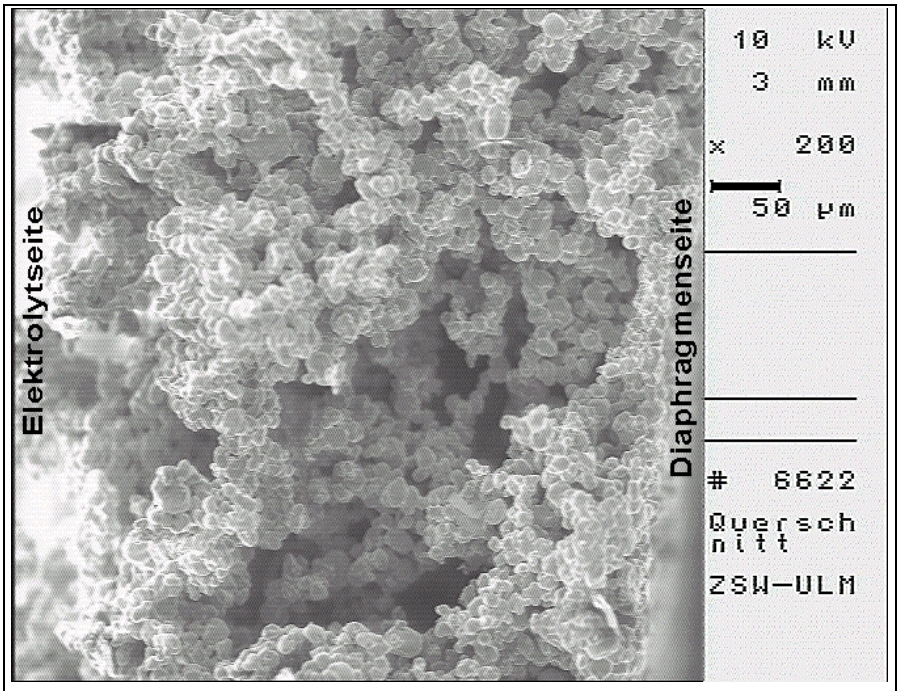


Abb. 5-8: REM-Aufnahme des Elektrodenquerschnitts

Eine Aufnahme des Elektrodenquerschnittes ermöglicht den Blick auf eine „trichterförmige“ Pore. Die Porenöffnung zeigt in der Aufnahme etwas diagonal nach unten. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist die relativ dünne fein porige Schicht auf der Diaphragmenseite, die meist dünner ist als 30µm. Die Elektrode hat eine Gesamtdicke von 0,46mm.

5.6 Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Elektroden

Im Folgenden soll die elektrochemische Leistungsfähigkeit der hergestellten Sinternickelelektroden im Vergleich zu einen Nickelblech und einem Nickelstreckblech (in der Literatur bevorzugt) in der „zero-gap“ Anordnung aufgezeigt werden. Die Elektroden sind alle unaktiviert und wurden unter denselben Bedingungen getestet (KOH 30wt%; T=80°C; I_D=0,8A/cm^2;p=1013hPa; identisches Zelldesign). Die Ergebnisse sind in einem U,t- Diagramm dargestellt. Zusätzlich zu den erhaltenen Spannung ist noch die Zelltemperatur aufgetragen (2te Ordinate).

Die Potential der Anoden / Kathoden und der Differenzspannungen der beiden Referenzelektroden sollte erwartungsgemäß vom Nickelblech über das Nickelstreckblech zur Sinternickelelektrode hin zu nehmen.

5.6.1 Das unaktivierte Nickelblech

Als Elektroden wurden bei diesem Versuch Nickelbleche (Bipolarblech) eingesetzt. Da die Elektroden direkt am Diaphragma anliegen und die Produktgase keine Möglichkeit haben die Elektrode zu durchdringen, bleibt nur der Weg zwischen Diaphragma und Elektrode. Dies äußert sich im Diagramm durch eine hohe Differenzspannung der beiden Referenzelektroden, die in diesem Fall sogar über dem Sauerstoffentwicklungspotential liegt (vgl.: Abb. 5-9).

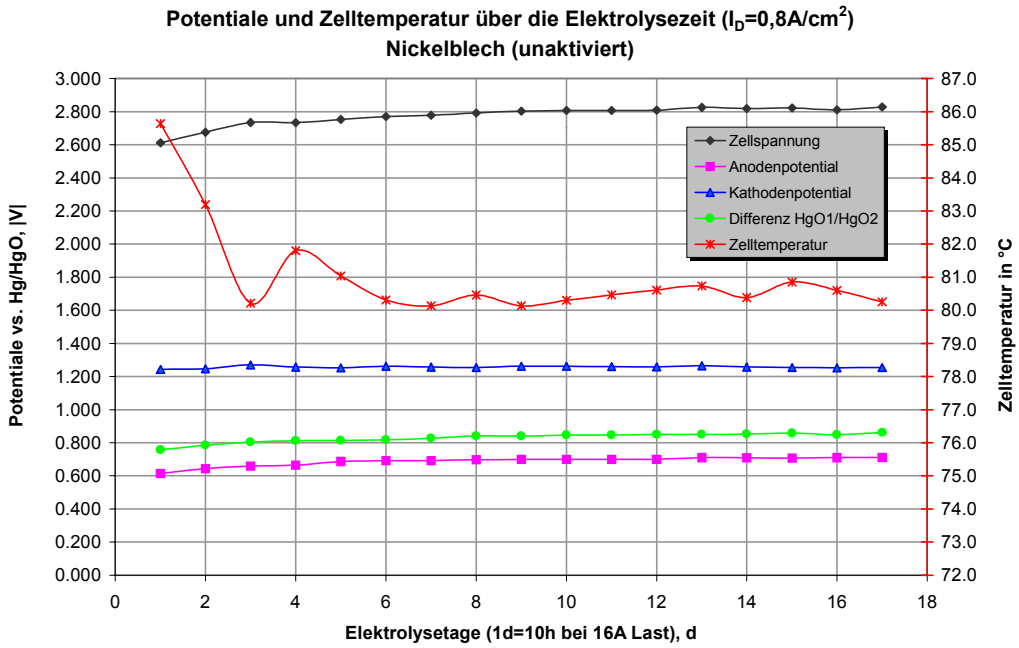


Abb. 5-9: U,t- Diagramm der unaktivierten Nickelbleche

Die resultierende Zellspannung von 2,6 bis 2,8V ist damit auch entsprechend hoch. Da die Produktgase nur am seitlichen, oberen und unteren Ende der Elektrode entweichen können und der Elektrolyt denselben Weg nehmen muß, entsteht für die Versorgung des Zwischenraums zwischen Elektrode und Diaphragma eine schlechte Konstellation. Bei der Verwendung von Nickelblechen als Elektroden müssen entweder Löcher in das Blech gestanzt werden oder der Zwischenraum zwischen Elektrode und Diaphragma wird durch sog. Spacer vergrößert, damit die Produktgase besser entweichen

können. Dies führt allerdings zu einer Erhöhung der ohmschen Verluste in der Elektrolysezelle. Diese sind durch die in Abb. 5-9 abgebildete Differenzspannung wiedergegeben (Differenz der Hg/HgO Referenzelektroden).

Der Temperaturabfall innerhalb der ersten drei Elektrolysetag ist auf ein Problem bei der Regelung der Ölbadtemperatur zurückzuführen. Ein Teil der investierten elektrischen Energie der Zelle wird in Wärmeenergie umgewandelt. Dies muß durch eine Erniedrigung der Ölbadtemperatur ausgeglichen werden. Zusätzlich ist erkennbar, daß bei höherer Zelltemperatur, das Elektrolysespannung geringer ist. Die Abnahme beträgt etwa 4-6mV/°C.

5.6.2 Das unaktivierte Nickelstreckblech

Eine weiter Möglichkeit das Nickelblech für Gase durchlässig zu machen besteht darin das Blech auf der Ober- und Unterseite schräg zur Waagerechten zu ritzen und dann zu strecken (⇒Streckblech). Die für das Nickelstreckblech erhaltenen Meßdaten sind

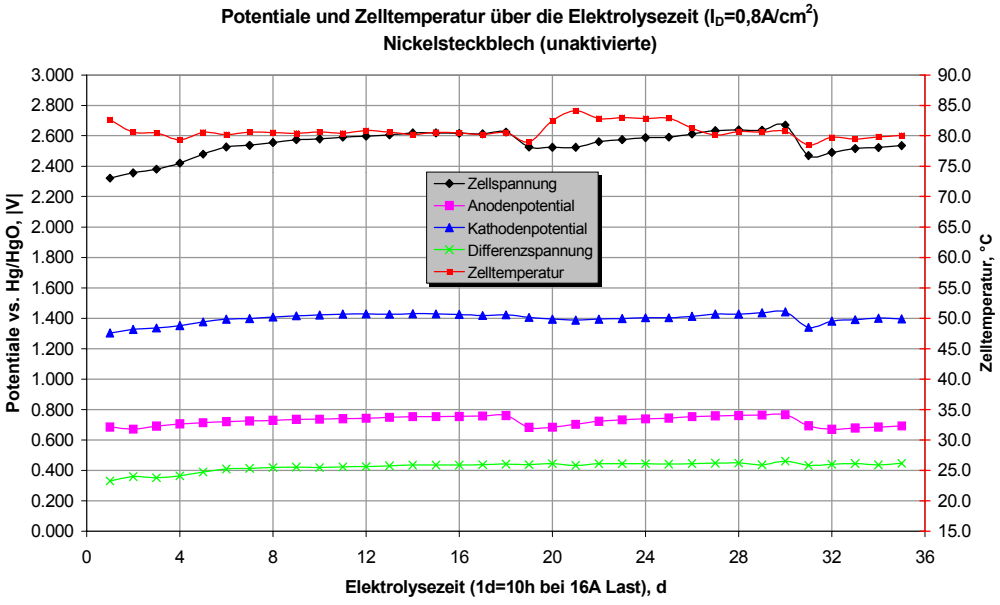


Abb. 5-10: U,t- Diagramm der unaktivierten Nickelstreckbleche

in der Abb. 5-10 dargestellt.

Beim Vergleich der Diagramme (Abb. 5-9 & Abb. 5-10) fällt auf, daß die Differenzspannung (ohmscher Spannungsabfall über die Zelle) vom Nickelblech zum Streckblech von 800mV auf 430mV fast halbiert ist. Die Potentiale der Anode und der Ka-

thode verschlechtern sich jedoch beim Übergang vom Blech auf Streckblechelektroden. Bei beiden ist eine Potentialzunahme (bezogen auf den Betrag der jeweiligen Potentiale) von 50mV-100mV zu beobachten. Die Ursache für diese Beobachtung liegt darin begründet, daß die tatsächliche Elektrodenoberfläche der Nickelstreckblech Elektroden kleiner ist als die 20cm^2 geometrische Oberfläche, damit ist die Stromdichte >0,8A/cm^2 (bezogen auf die tatsächliche Elektrodenoberfläche). Das hat eine höhere Überspannung beider Elektroden zur Folge.

Der allmähliche Anstieg des Anodenpotentials und der plötzliche Abfall (80mV) nach dem 18. Elektrolysetag sowie nach dem 30. Elektrolysetag (70-100mV) ist vermutlich auf die allmähliche Bildung und plötzliche Ablösung dünner Nickeloxidschichten zurückzuführen.

Aufgrund des erhöhten Anoden - und Kathodenpotentials der Nickelstreckblechelektroden liegt die gemessene Zellspannung trotz der um 360mV geringeren ohmschen Zellspannungsanteils (Differenzspannung) im Vergleich zu den Nickelblechelektroden im Mittel „nur“ um 200mV niedriger. Die Abnahme des ohmschen Zellspannungsanteils beim Übergang von Nickelblech - auf Nickelstreckblechelektroden ist allein auf die Gasdurchlässigkeit der Nickelstreckbleche zurückzuführen.

5.6.3 Das unaktivierte Sinternickel (SiNiO)

Laut der getroffenen theoretischen Annahmen müßte beim Übergang vom Nickelstreckblech auf Sinternickelelektroden eine Reduktion der Differenzspannung und der Elektrodenpotentiale zu beobachten sein. Wie anhand des U,t- Diagramms der SiNiO-Elektroden zu erkennen ist, ist der Zellinnenwiderstand nochmals halbiert worden. Es wurde ein Wert <200mV erzielt (vgl.: Abb. 5-11). Vergleicht man die Elektrodenpotentiale, stellt man fest, das sich das Anodenpotential im Durchschnitt um 23mV im Vergleich zum Nickelblech reduziert hat. Damit erhält man ein mittleres Anodenpotential (über die Elektrolysezeit) der unaktivierten SiNiO von 665mV (vs. Hg/HgO). Bei der Kathode wird eine Zunahme des Potentialbetrags um 9mV beobachtet. Der Betrag des mittleren Kathodenpotentials für SiNiO liegt damit bei 1,266mV (vs. Hg/HgO). Die Ergebnisse zeigen, daß die Elektrodenoberfläche, die für die Gasentwicklung zur Verfügung steht im Vergleich zum Nickelblech kaum verändert wurde. Das läßt aber auch darauf schließen, daß die Gasentwicklung nur innerhalb der ersten µm der SiNiO-Elektroden stattfindet (vgl.: Modell). Bei einer Beteiligung des Bulkmaterials an der Gasentwicklung müßten die Elektrodenpotentiale aufgrund der größeren Oberfläche des Sinternickelmaterials im Vergleich zum Nickelblech geringer

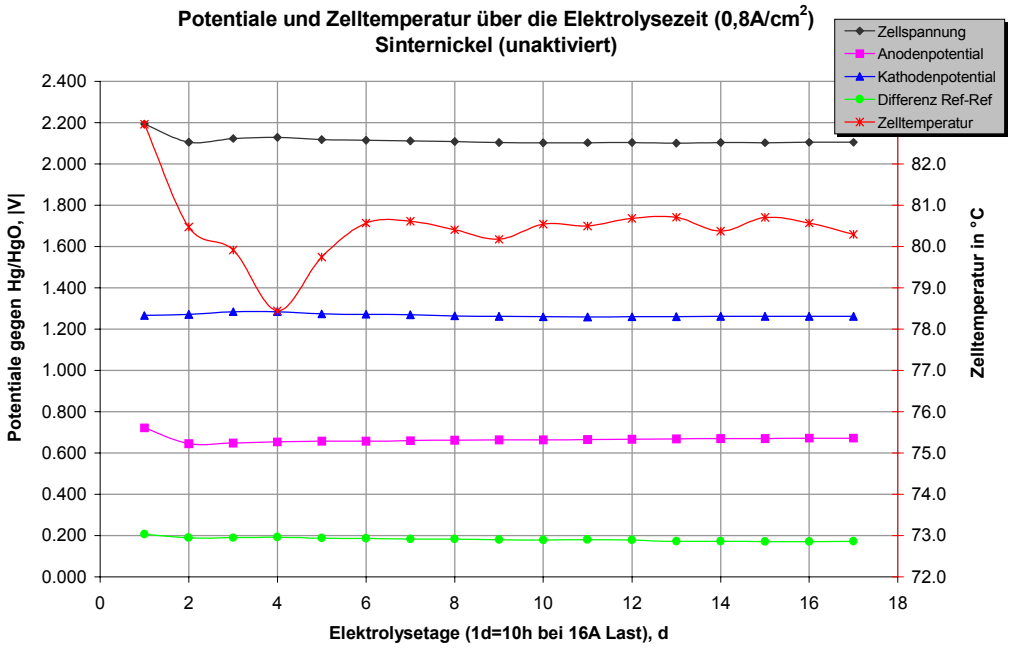


Abb. 5-11: U,t- Diagramm der unaktivierten Sinternickelelektroden (SiNiO)

sein (effektive Stromdichte). Diese Überlegung ist vor allem auch für den Ort einer effektiven Aktivierung der Elektroden wichtig.

Durch weitere Optimierungen des Elektrodenschlickers zur Herstellung der SiNiO-Elektroden ist es möglich, die Werte für den Übergangswiderstand auf Werte <160mV zu reduzieren. Der Widerstand des verwendeten Vito-Diaphragmas wird vom Hersteller (bei einer Dicke=0,5mm, Temp. = 80°,Konz.=30wt% KOH) mit 0,1Ω*cm^2 angegeben. Bei einer Stromdichte von 0,8A/cm^2 erhält man damit 80mV Diaphragmenanteil.

Das bedeutet die beiden SiNiO Elektroden (Anode und Kathode) tragen jeweils mit einem zusätzlichen Widerstand von ≤0,05Ω*cm^2 zum Zellinnenwiderstand bei.

5.7 Diskussion

Bei der Herstellung der SiNiO Elektroden zeigte sich, daß die erzielten Differenzspannungen immer von der Qualität des NiO (grün) abhängig sind. Ändert sich die Kornverteilung der NiO-Charge, so muß sowohl die Schlickerzusammensetzung als auch das Sinter-Reduktionsprogramm angepaßt werden. Die durchgeführten Versuche zeigen, daß Nickelstreckblech Elektroden trotz ihrer hohen Gasdurchlässigkeit (optisch Trans-

parenz 30%-40%) den Abtransport der Produktgasen behindern. Diese Hemmung wird im Folgenden als **Gasstau** bezeichnet.

5.7.1 Gasstau

Auch Sinternickelelektrode zeigen das Phänomen des Gasstaus allerdings in einem geringeren Ausmaß. Wie bereits erwähnt wird der schlechtere Abtransport der Produktgase für die höhere Überspannung verantwortliche gemacht. Bleiben die gebildeten Produktgase auf der Elektrode haften, so bleibt ein Teil der Elektrodenoberfläche mit Gas belegt und trägt damit nicht mehr zur Gasentwicklung bei. Zusätzlich zur Verkleinerung der effektiven Elektrodenoberfläche, steigt der Übergangswiderstand der Zelle an, da der Gasanteil im Elektrolyt/Gas Gemisch zunimmt. Damit wird die Leitfähigkeit des Elektrolyten reduziert. Das bedeutet der Gasstau in einer Elektrode macht sich doppelt bemerkbar. Zum einen ist ein erhöhter Übergangswiderstand und zum anderen ein schlechteres Elektrodenpotential festzustellen.

5.7.2 Gasstau in Sinternickelelektroden

Die Hauptursache für einen Gasstau in einer Sinternickelelektrode ist eine zu geringe Anzahl an gasabführenden Kanälen („trichterförmige“ Poren). Die betroffene Elektrode weist dann eine sehr feine und gleichmäßig Porosität auf, wie sie z. B. für die Verwendung in Brennstoffzellen (MCFC) gewünscht ist, nicht aber bei gasentwickelnden Elektroden. Eine weiter Ursachen für einen Gasstau ist, das verwendete Elektrodenmaterial. So zeigen aktivierte Elektroden (Edelmetallaktivierungen) einen deutliche geringeren Gasstaus als unaktivierte. Dies hängt offensichtlich mit der schnelleren Desorption (schnellere Kombination) der Produktgase zusammen. Eine weiter Ursache für das Ausgasungsverhalten der Elektroden ist die Morphologie der Elektrodenoberflächen. Der Elektrolysebetrieb führt vor allem auf der Anodenseite zu einer Oxidation der Elektrodenoberfläche, die dadurch aufgerauht wird und den Gasblasen mehr Halt bietet.

5.7.3 Reduzierung des Gasstaus in Sinternickelelektroden

Für die Reduzierung des Gasstaus in einer Sinternickelelektrode bestehen mehrere Möglichkeiten. Zum einen hat man die Möglichkeit die Elektroden zu aktivieren, hier sind vor allem die Edelmetallaktivierung zu erwähnen (z.B. Ir, Pt) [136-138], zum anderen führt auch die Erzeugung zusätzlicher gasführender Kanäle zu einer Reduk-

tion des Gasstaus. Die Erzeugung zusätzlicher Gaskanäle ist einfach zu realisieren. Die Sinternickelelektroden werden zusätzlich perforiert (lochen der Elektroden).

Um den beschriebenen Effekt zu belegen wurde eine Sinternickelelektrode (NiCp VII) untersucht, die bei der Herstellung keine trichterförmigen Poren gebildet hat. Bei der Herstellung der Elektrode wurde ein Teil des grünen Nickeloxids (15wt%) durch feines Graphitpulver (300mesh) ersetzt. Durch das Graphitpulver wurde das Aufschäumen des Schlickers durch das $NaHCO_3$ verhindert. Nach der Reduktion/Sinterung entstand eine gleichmäßig fein poröse Sinternickelelektrode. Aus dem erhaltenen Sinternickelmaterial wurden 4 Elektroden (a 20cm^2) ausgeschnitten und in zwei Testzellen eingebaut, dabei wurde das eine Elektrodenpaar unverändert und das andere Elektrodenpaar gelocht (ca. 15 Löcher pro Elektrode) eingesetzt. In den folgenden Diagrammen (vgl.: **Abb. 5-13 & Abb. 5-12**) sind die erhaltenen Meßergebnisse der beiden Testzellen zusammengefaßt. Die Elektroden wurden 16 Tage lang bei einer (Last) Stromdichte von 0,68A/cm^2 im Lastwechsel (Ruhestromdichte: 0,14A/cm^2) betrieben. In den Diagrammen ist jeweils das Anodenpotential, die Differenzspannung (ohmscher Spannungsanteil) der beiden Hg/HgO's sowie die Zelltemperatur dargestellt.

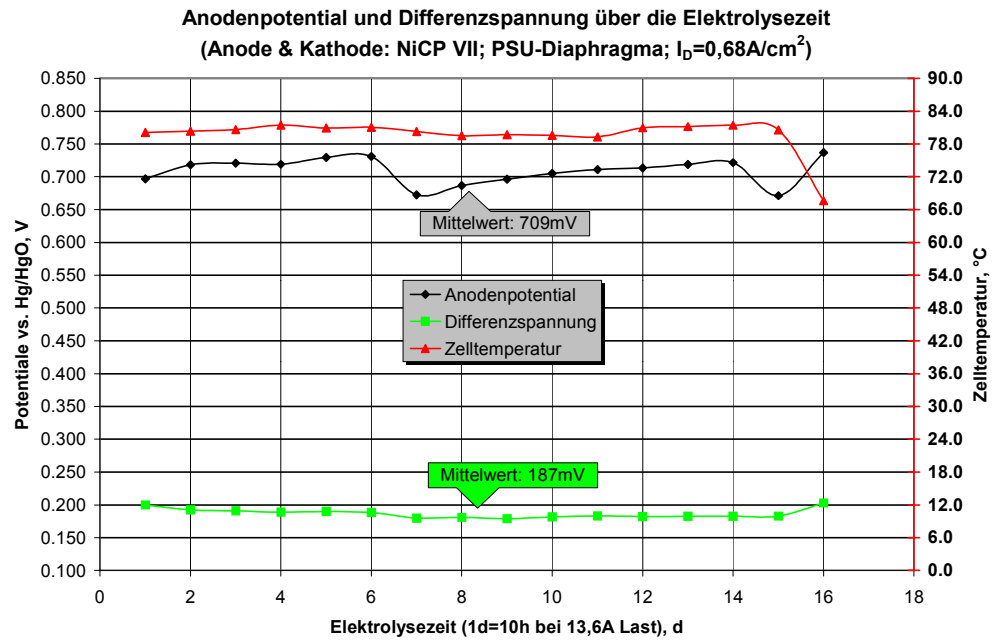


Abb. 5-13:U,t- Diagramm der Elektroden: NiCP VII

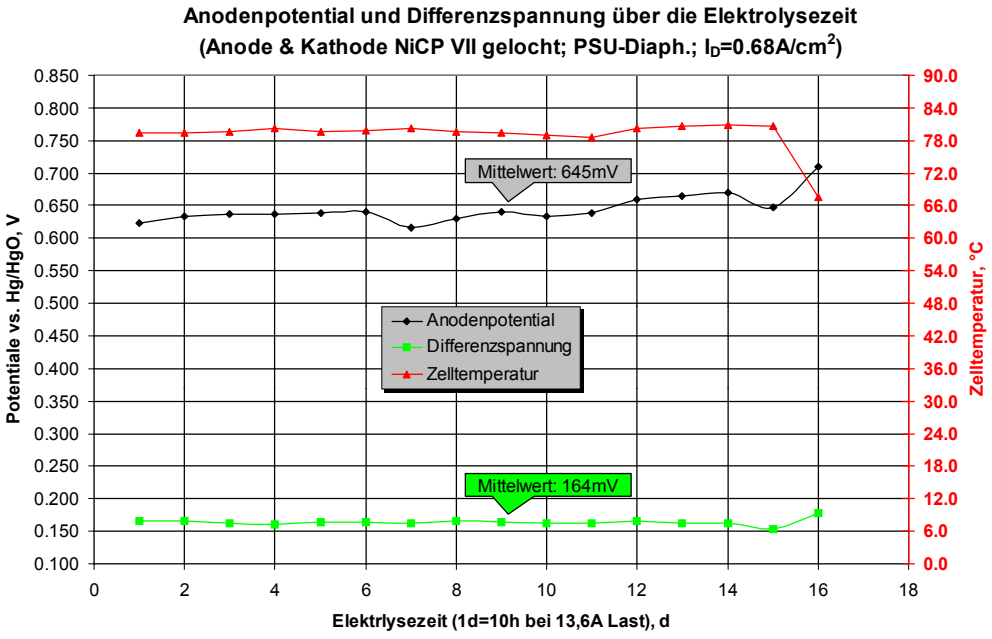


Abb. 5-12: U,t- Diagramm der Elektroden: NiCP VII zusätzlich gelocht

Vergleicht man die Mittelwerte der Anodenpotentiale und der Differenzspannungen in den erhaltenen Diagrammen, so ist offensichtlich eine deutliche Reduzierung des Gasstaus beim Übergang von ungelochten zu gelochten Elektroden zu beobachten. Bei den ungelochten Sinternickelelektroden (Abb. 5-13) liefert die Anode einen Beitrag von 709±(20)[1]mV und die Differenzspannung von 187±(7)[1]mV zur Zellspannung. Bei den gelochten NiCP VII - Elektroden ist der Anodenanteil auf 645±(22)[1]mV und der Anteil der Differenzspannung auf 164±(5)[1]mV gesunken. Damit wurde das Anodenpotential um ca. 50mV und die Differenzspannung um ca. 20mV gesenkt.

Das Verhalten der Anode ändert sich nach dem 6ten und 14ten Elektrolysetag. Die Beobachtung, daß sich das Anodenpotential nach einer gewissen Potentialzunahme über die Elektrolysezeit wieder verringert ist bereits bei der SiNiO-Elektrode (Standard Sinternickelelektrode) gemacht worden (vgl.: Kapitel 5.6). Diese Potentialverringerungen treten meist nach einem Wochenende (Zelle in Ruhestromphase) auf. Die Ursache für die Verbesserung des Anodenpotential wird auf die Bildung von NiOOH zurückgeführt [29, 32, 33], daß sich bevorzugt in Abschaltphasen bildet und die Sauerstoffentwicklung an Nickelelektroden katalysiert. Das bei der Sauerstoffentwicklung (Überladung) gebildete vierwertige Nickel(oxid) wird in Abschaltphasen zunächst wie folgt umgesetzt $Ni^{4+} + e^{-} \rightarrow Ni^{3+}$. Ist kein Stützpotential angelegt (in Abschaltphasen) wird das dreiwertige Nickel(oxidhydroxid) unter Volumenkontraktion in zweiwertiges Nickel(hydroxid) umgewandelt $Ni^{3+} + e^{-} \rightarrow Ni^{2+}$. Die starke Volumenänderung bei der Umwandlung Ni(III) $\leftrightharpoons$ Ni(II) führt zu Kontaktverlusten und zum Verlust an Elektrodenmaterial beim Wiedereinschalten der Elektrolyse. Aus diesem Grund werden Druckelektrolyseanlagen in der Regel nicht komplett abgeschaltet sondern ein Mindeststrom aufrecht erhalten, um die Elektroden vor der Korrosion zu schützen.

Beim Vergleich der beiden Anodenpotentialverläufe (**Abb. 5-12 & Abb. 5-13**) stellt man fest, daß im Fall der ungelochten NiCP VII Elektroden die Potential Abnahme etwa doppelt so groß ist wie bei den gelochten Elektroden. Das läßt darauf schließen, daß die Oxidschicht bei den gelochten Elektroden dünner ist. Die gelochte Anode unterliegen offensichtlich einem geringeren korrosiven Angriff. Dies läßt sich ebenfalls auf den verbesserten Abtransport des Sauerstoffs zurückführen.

[1] Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung der Stichproben über die Meßzeit

Der Effekt des Gasstaus ist um so stärker ausgeprägt, je feiner die Porosität der Sinternickelelektroden ist. Bei der Verwendung von Brennstoffzellenelektrode [139], die aus Carbonylnickel (Nickel: nadelförmig, 2-3µm dick, 20-30µm lang) hergestellt sind, in einer Elektrolysetestzelle war nach dem Lochen der Elektroden eine Verbesserung der Differenzspannung von fast 100mV zu beobachten. Diese Elektrodenart ist aufgrund des produzierten Gasstaus für die Elektrolyse ungeeignet.

6 Aktivierung der Kathode

In der Literatur findet man eine Vielzahl verschiedener Methoden zur Reduktion der kathodischen Überspannung [108-131]. Dabei werden Methoden wie die Vakuum-Plasma- Sprühtechnik eingesetzt, die zur Erzeugung hoch poröser Elektrodenoberflächen verwendet werden. Die bei diesem Verfahren eingesetzten Elemente (Ni, Al, Zn) sind im Vergleich zu Edelmetallen kostengünstiger. Der apparative Aufwand ist jedoch um ein Vielfaches höher und damit auch teurer. Dies betrifft vor allem die Produktion großer Elektroden (≥1/4 m^2). Beim Studium der Literatur [108-131] fällt auf, daß es in der Regel vermieden wird, auf die aktivierende Wirkung der Platinmetalle zurückzugreifen. Die Wirkung der Platinmetalle auf die Reduktion der kathodischen Überspannung ist bekannt [5, 25, 26, 96, 99] . Deren Verwendung als Aktivierungsmittel wird dennoch vermieden, da sie „zu teuer“ sind.

Neuere Ergebnisse aus der Brennstoffzellenforschung (PEMFC; DMFC) zeigen, daß es möglich ist durch eine deutlich besser Verteilung die für die Aktivierung nötige Menge an Edelmetalle deutlich zu reduzieren. Entsprechende Versuche für die Herstellung von Elektroden für die alkalische Wasserelektrolyse wurden kaum unternommen [5, 96, 99].

In dieser Arbeit wurde versucht die Menge des verwendeten Platinmetalls deutlich zu reduzieren, bei möglichst gleichbleibender elektrochemischer Aktivität.

6.1 Die Standardaktivierung

Die im Folgenden als „Standardaktivierung“ bezeichnete Methode zur Aktivierung der Sinternickelkathoden hat Ihren Namen von dem bereits standardisierten Einsatz dieser Methode (GHW). Der Einsatz an Iridium ist sehr hoch (4mg/cm^2), wodurch die Kosten für die Aktivierung etwa 1/3 der Kosten des gesamten Zellblocks ausmachen. Es wurden zunächst sowohl Kathoden als auch Anoden auf diese Weise aktiviert.

6.1.1 Beschreibung des Aktivierungsverfahrens

Es wird eine konzentrierte wäßrige Lösung der Hexachloroiridiumsäure (H_2IrCl_6*xH_2O) verwendet. Diese wird mit einem Pinsel auf die Sinternickelelektroden aufgetragen. Um die Verteilung des Iridiums zu verbessern und den Verlust der Aktivierungslösung möglichst gering zu halten, wird dieser Prozeß in zwei Schritten durchgeführt.

Der gesamte Aktivierungsprozeß läßt sich am besten anhand eines Flußdiagramms darstellen.

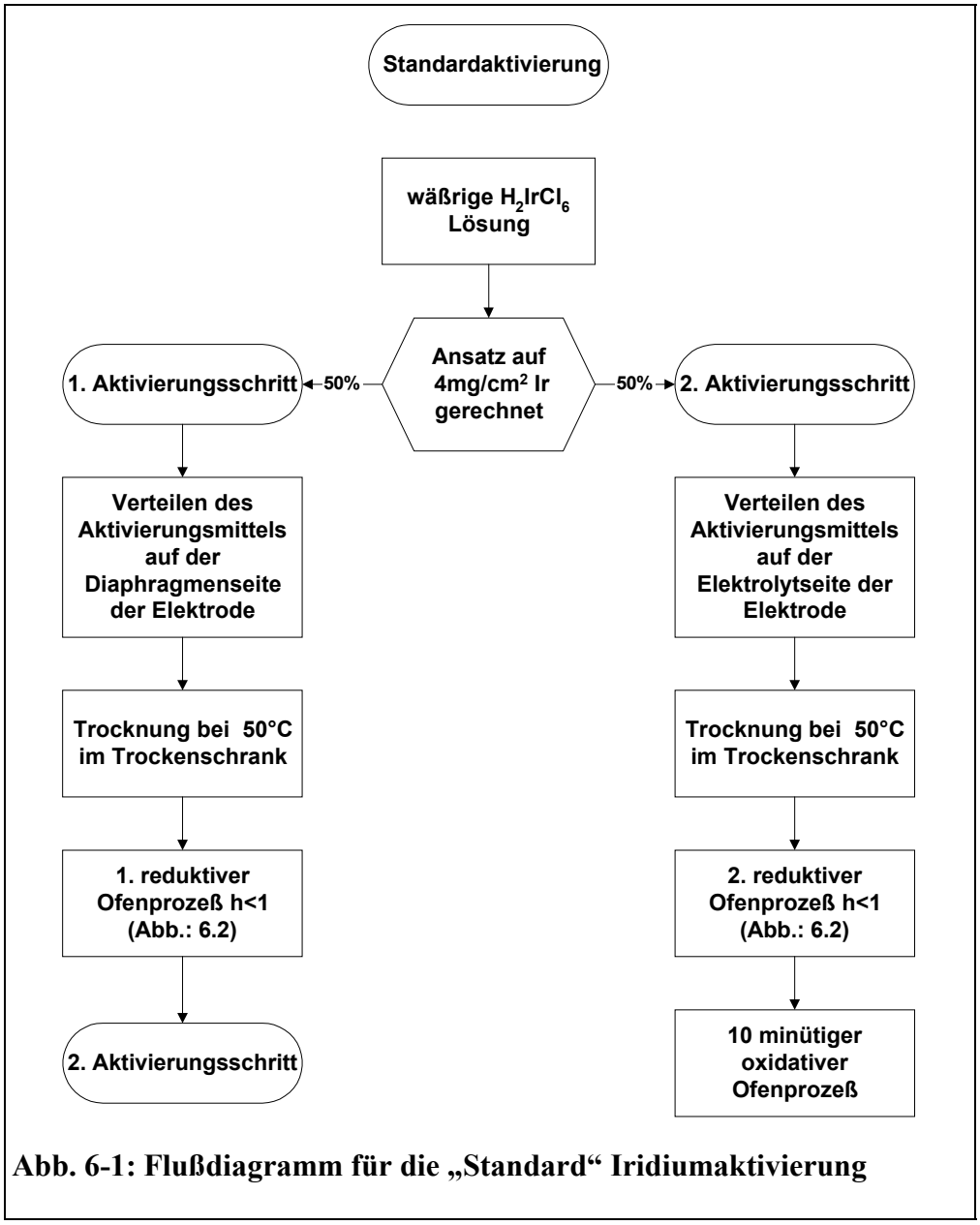


Abb. 6-1: Flußdiagramm für die „Standard“ Iridiumaktivierung

Die Elektroden verfärben sich bei diesem Prozeß schwarz mit bläulichen Schlieren. Dies ist auf die Bildung eines Gemischs aus Ir, NiO und $NiCl_2 \cdot nH_2O$ zurückzuführen. Die Farbe ist auch nach dem ersten Reduktionsprozeß zu beobachten, was auf eine unvollständige Reduktion hindeutet.

Nach dem Abschluß des zweiten Ofenprozesses werden die Elektroden gewässert, um das nicht vollständig umgesetzte $NiCl_2 \cdot nH_2O$ zu entfernen.

Die 10-minütige Oxidation der Elektroden nach dem zweiten Reduktionsprozeß führt zur Bildung von Nickeloxid (NiO).

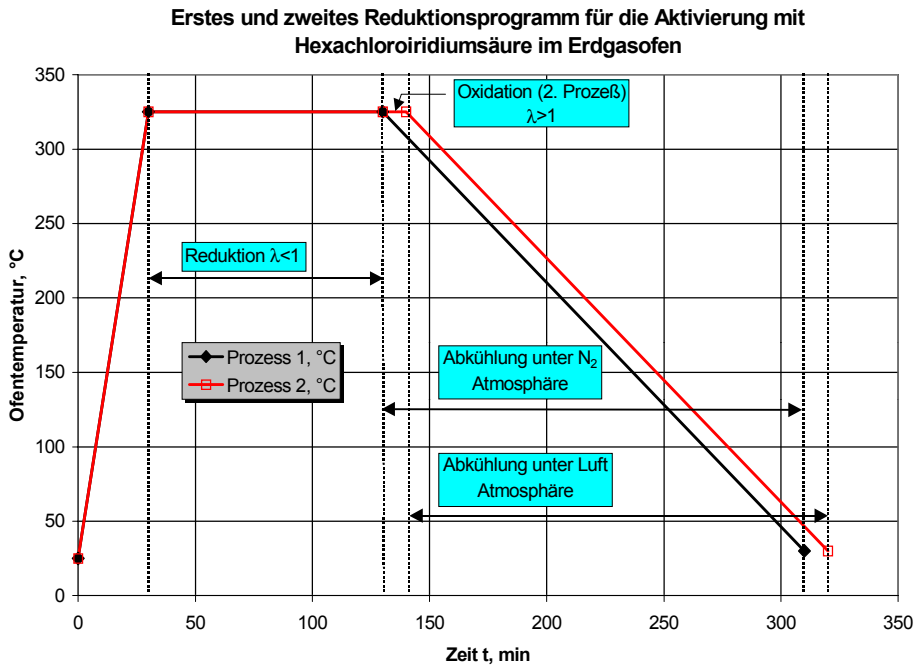


Abb. 6-2: 1. und 2. Reduktionsprozeß im Erdgasofen

6.1.2 Optische Untersuchungen der mit H_2IrCl_6 aktivierten SiNiO-Elektroden

Die Aktivierung mit der Hexachlorosäure ist sehr korrosiv. Die aktivierten SiNiO-Elektroden verlieren deutlich an Stabilität, was die Handhabung der Elektroden erschwert. Beim Vergleich der REM Aufnahmen vor und nach der Aktivierung einer SiNiO-Elektrode, wird sofort sichtbar warum die Stabilität der SiNiO-Elektroden durch die Aktivierung abnimmt (vgl.: Abb. 6-3& Abb. 6-4).

Fast alle Sinterhälse, die als Verbindung zwischen den Nickelpartikeln im unaktivierten Zustand vorhanden sind, sind nach der Aktivierung mit der Hexachlorosäure zerstört. Damit wurde der innere Zusammenhalt des Sinternickelmaterials geschwächt. Die Nickelkörner selbst zeigen deutliche Korrosionsspuren, wie Risse und scharfkantige Krater. An deren Ränder lassen sich kristalline Ablagerungen erkennen, die vermutlich auf noch vorhandenes $NiCl_2$, $Ni(OH)_2$ oder NiO zurückzuführen sind.

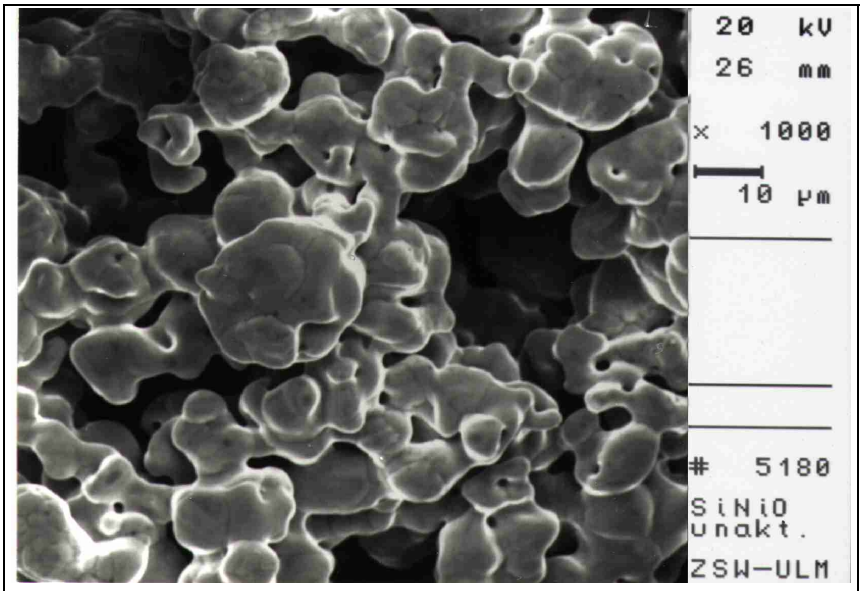


Abb. 6-3: REM-Aufnahme unaktivierte SiNiO Elektrode Diaphragmenseite

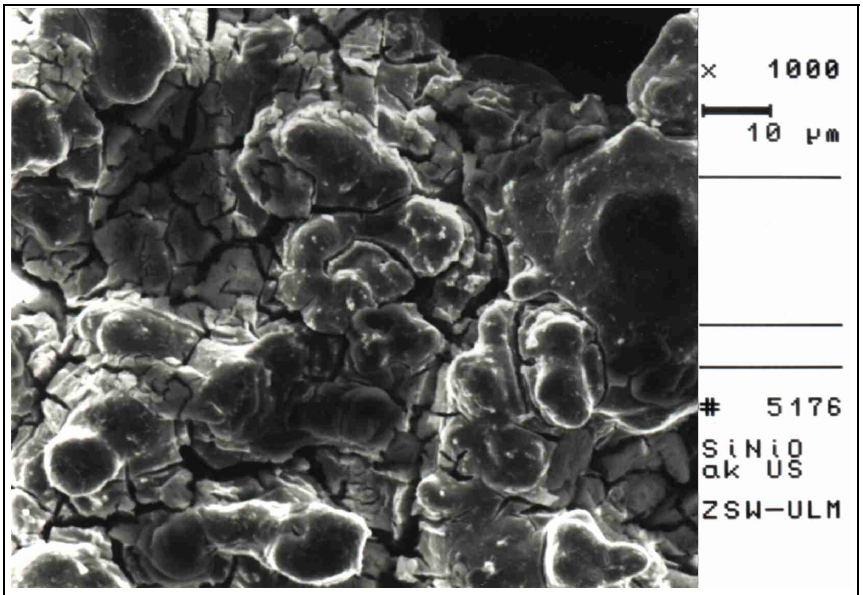


Abb. 6-4: REM-Aufnahme aktivierte SiNiO-Elektrode Diaphragmenseite

6.1.3 Verteilung des Iridiums auf der SiNiO-Elektrode

Durch die Kombination der EDX und der Rasterelektronenmikroskopie wurde ein sog. Maping-Bild erzeugt. Dieses enthält sowohl optische Informationen als auch element-spezifische Informationen. Es läßt sich damit feststellen wo sich das Iridium abgelagert und wie es sich auf dem Nickel abgeschieden hat. Das Bild selbst wird aufgrund seiner schlechten Qualität hier nicht abgebildet.

Es ist zu erkennen, daß das Iridium zur Dendritenbildung neigt. Die Bildung unterschiedlich großer, mehrschichtiger Iridiuminseln ist zu beobachten. Viele kleine Ir-Partikel sind ebenfalls zu erkennen, diese scheinen keine feste Verbindung zu den Nickelpartikeln zu haben auf denen sie sitzen.

Um einen statistischen Überblick über die Verteilung des Iridiums zu erhalten, wurde eine EDX Untersuchung von vier Elektroden (aus einer ¼ m^2 Elektrode) vorgenommen. Dabei wurden auf jeder Elektrode 6 Meßpunkte sowohl auf der Diaphragmenseite als auch auf der Elektrolytseite untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6-1 zusammengestellt.

Die EDX - Untersuchung bestätigt die bei der optischen Untersuchung der Elektrodenoberfläche gemachten Beobachtungen. Die Verteilung des Iridiums auf der gesamten Elektrodenoberfläche ist inhomogen. Auf beiden Elektrodenseiten wird eine Streuung von 2-15A% Iridium beobachtet. Dadurch liegt auch die Standardabweichung der Stichproben bei über 2A%. Bei einem Mittelwert von 3-4A% liegt die Abweichung somit über 50%.

Tabelle 6-1: Iridium Verteilung nach der Standardaktivierung

ElektrodenNr.: Meßstelle	Ir-Gehalt Elektrolytseite [A%]	Ir-Gehalt Diaphragmenseite [A%]
1-1	4.63	2.858
1-2	5.015	2.203
1-3	6.089	15.123
1-4	12.827	12.493
1-5	4.927	3.955
1-6	3.251	4.015
Mittelwert	6.123	6.775
Standardabw.	3.408	5.553
2-1	4.86	2.473
2-2	4.507	2.957
2-3	4.621	5.697
2-4	3.607	12.594
2-5	5.17	2.746
2-6	3.293	3.24
Mittelwert	4.343	4.951
Standardabw.	0.735	3.921
3-1	3.396	2.484
3-2	2.965	2.431
3-3	2.42	2.644
3-4	2.599	3.172
3-5	2.849	3.333
3-6	2.897	3.17
Mittelwert	2.854	2.872
Standardabw.	0.335	0.397
4-1	2.453	3.519
4-2	2.305	3.749
4-3	2.075	2.701
4-4	2.035	3.494
4-5	2.094	3.205
4-6	1.96	2.925
Mittelwert	2.154	3.266
Standardabw.	0.186	0.397
Gesamtmittel:	**3.869**	**4.466**
Standardabw.:	**2.257**	**3.550**
MaxWert	**12.827**	**15.123**
MinWert	**1.960**	**2.203**

6.1.4 Elektrochemische Eigenschaften der aktivierten Elektroden

Die „Standardaktivierung“ wurde mehrfach mit unterschiedlichen Basismaterialien untersucht. Sowohl Kathoden als auch Anoden wurden auf diese Weise aktiviert. Es wurden Meßzellen mit Kathoden- und Anodenaktivierung sowie mit reiner Kathodenaktivierung untersucht. Die Aktivierung zeigt trotz der schlechten Verteilung in allen Fällen eine Verbesserung der Potentiallagen. Die erreichten Kathodenpotentiale (vs. Hg/HgO) lagen dabei anfangs immer unter –1,1V (bei 80°C; 30wt% KOH; 0,6-0,8A/cm^2). Nach einer Formierzeit pendeln sich die Potentiale zwischen –1,05V und –1,08V ein. Dies entspricht einer Überspannung von η=155–185mV. Es wurden mehrere Langzeitmessungen mit Kathoden, die mit Ir auf die beschriebene Art und Weise aktiviert wurden, durchgeführt. In den Meßzellen in denen die Anoden ebenfalls mit Iridium aktiviert waren zeigte sich ein deutlicher Verlust des Iridiums auf der Anodenseite. Dadurch wurde der Iridiumanteil der Anoden auf Werte unter

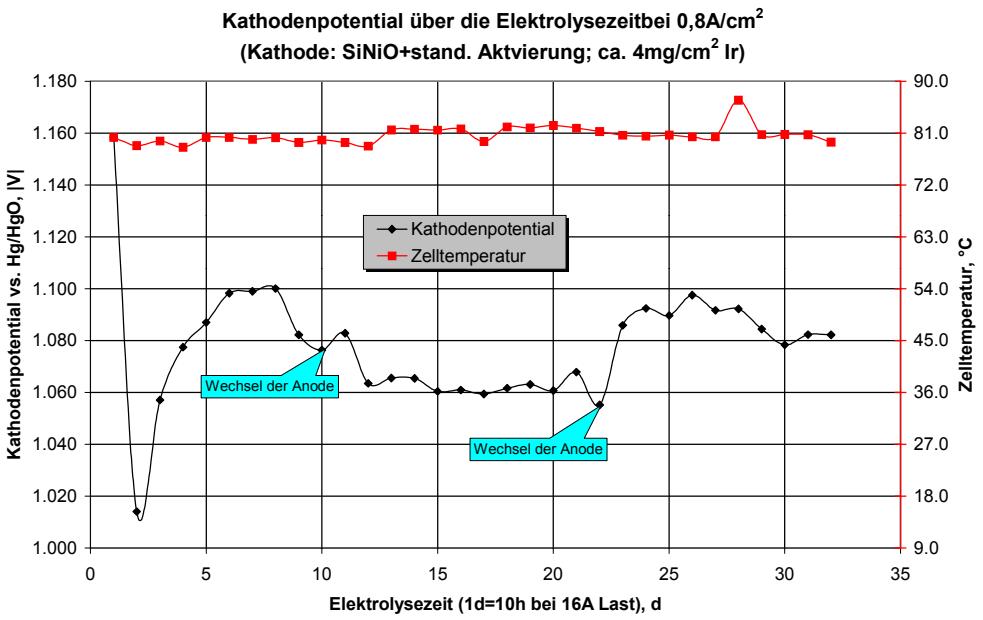


Abb. 6-5: U,T; t – Diagramm einer standardaktivierten Kathode

0,2A% reduziert, bei gleichzeitig ansteigendem Anodenpotential ($U_A$bis ≈ 520mV). Das auf der Anodenseite in Lösung gegangene Iridium wanderte zur Kathode und wurde dort auf der Diaphragmenseite reduziert und abgeschieden. Dadurch erhielten diese Kathoden eine höhere Iridiumbelegung auf der Diaphragmenseite als vorgesehen (bis 10A%). Als Resultat dieser Nachaktivierung (in situ) wurden Kathodenpotentiale

größer –1V gemessen. Die Überspannungen sanken damit auf Werte η<80mV. Um den charakteristischen Verlauf einer mit 4mg/cm^2 Hexachloroiridiumsäure („Standardaktivierung“) aktivierten Kathode aufzuzeigen, wurde die in Abb. 6-5 dargestellte Messung ausgewählt. Bei der Messung wurden unaktivierte Anoden als Gegenelektroden verwendet, so daß sich das Potential der Kathode unabhängig von Korrosionprodukten der Anode einstellen konnte. Im Verlauf der Messung wurde die Anode zweimal gewechselt. Dazu mußte die Zelle jeweils kurz ausgebaut werden.

Für das Verhalten der Kathode charakteristisch ist der Formierschritt. Das anfänglich hohe H_2 - Entwicklungspotential liegt am ersten Elektrolysetag bei -1,16V, durchläuft ein Minimum am zweiten Tag und erreicht dann ein mittleres Potential von –1,08V über die restliche Elektrolysezeit. Nach dem Wechsel der Anoden ist ein Anstieg des Betrags des Kathodenpotentials zu beobachten, der beim zweiten Wechsel deutlicher zu erkennen ist. Ein konstanter Anstieg über die 30 Elektrolysetage ist nicht zu beobachten, vielmehr stellt sich das Kathodenpotential auf einen mittleren Wert von -1,08V ein.

Vergleicht man die erhaltenen Überspannungen von η=185mV mit Werten aus der Literatur für andere Aktivierungsverfahren, so sind die Werte sehr gut. In den meisten Arbeiten werden zwar analoge Kathodenpotentiale erzielt, jedoch bei deutlich geringeren Stromdichten (z.B.: -1,09V vs. Hg/HgO bei 0.135A/cm^2; [120]). Als vergleichbar oder besser sind die Raney-Nickelelektroden zu erwähnen, die aus der von Kayser et. all beschriebenen plasmagesprühten Al-Mo-Ni Legierungen hergestellt wurden [124]. Das angegebene Kathodenpotential von -980mV vs. Hg/HgO bei einer Stromdichte von 0,8A/cm^2 (T=70°C; KOH=25wt%) liegt mit η=70-80mV Überspannung im Bereich der Iridium aktivierter Kathoden mit einer Iridiumbelegung größer 4mg/cm^2. Unter Berücksichtigung der um 10K geringeren Arbeitstemperatur sind diese Raney-Nickelelektroden besser als die iridiumaktivierten Elektroden. Die Autoren berichten, daß die auf diese Weise hergestellten Raneynickelelektroden eine Oberfläche von bis zu 60m^2/g besitzen [124]. Die berichtete Langzeitstabilität, die über 2000h untersucht wurde, kann auch mit iridiumaktivierten Kathoden erzielt werden. Diese zeigen ein sehr gutes Langzeitverhalten auch über 2000h hinaus.

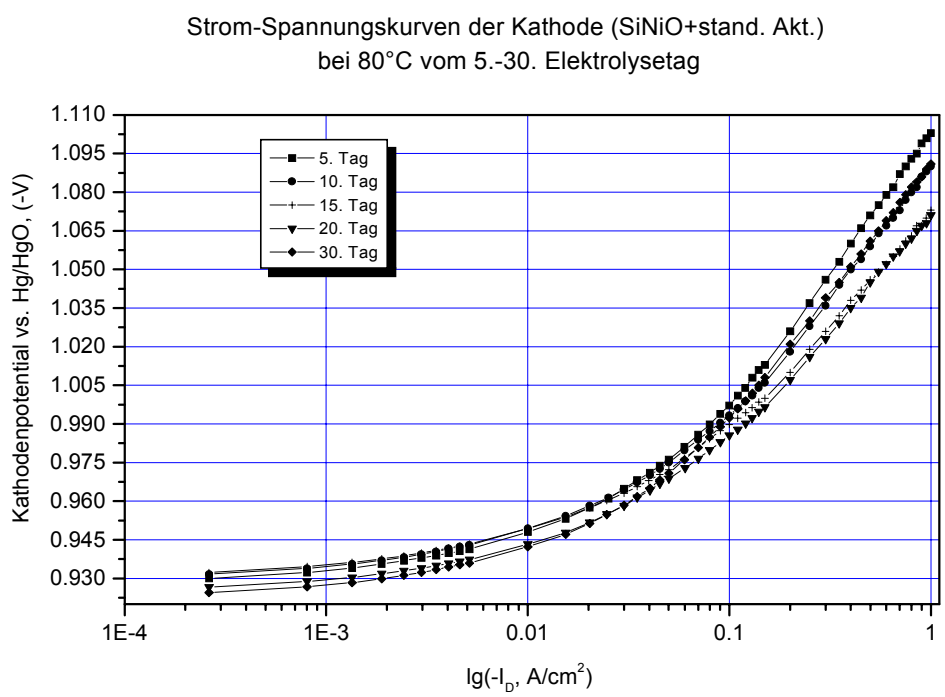


Abb. 6-6: I,U – Kurven der standardaktivierten Kathode nach dem 5.-30. Elektrolysetag

Um die Tafelsteigungen der standardaktivierten SiNiO Kathode zu erhalten, wurden Stromspannungskurven (7e-4 A/cm^2 < I_D <1 A/cm^2) nach jedem Elektrolysetag aufgenommen. Ein Auswahl davon ist in der Abb. 6-6 dargestellt. Die Kurven zeigen kein ideales Tafelverhalten über den gesamten Strombereich, deshalb wurde eine Tafelsteigung für einen Stromdichtebereich (low) von 7e-4 bis 0,035 A/cm^2 und eine Steigung für einen Stromdichtebereich (high) von 0,035 bis 1 A/cm^2 bestimmt. Die Bestimmung einer mittlere Tafelsteigung über den gesamten Stromdichtebereich wurde ebenfalls durchgeführt. Die durch lineare Regression bestimmten Steigungen (mV/dec) sind in Tabelle 6-2 zusammengestellt.

Bei allen Werten (low, high & mittel) ist zwischen dem 5.-20. Elektrolysetag eine abnehmende Tendenz der Tafelsteigungen zu erkennen. Beim 30. Elektrolysetag ist ein Anstieg auf die Anfangswerte vom 5. Tag zu beobachten. Für die Anwendung der Elektroden in der alkalischen Druckelektrolyse soll der obere Stromdichtebereich betrachtet werden. Die Tafelsteigungen sind verglichen mit reinen Nickelelektroden, die unter denselben Bedingungen eine Steigung von etwa 120mV/dec aufweisen, deutlich geringer.

Ein Vergleich mit Literaturdaten ist oft schwierig, da bei anderen Laugekonzentrationen und Zelltemperaturen gearbeitet wurde.

Tabelle 6-2: Tafelsteigung der standardaktivierten Kathode

Kathode:	SiNiO+stand. Aktivierung			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
d	mV/dec	mV/dec	mV/dec	steig. /fallend
5	19	98	57	fallend
10	18	89	52	fallend
15	17	76	46	fallend
20	17	79	47	steig./fallend
30	19	93	55	steig.
Strombereich:	7e-4 bis 0.035 A/cm^2	0.035 bis 1A/cm^2	7e-4 bis 1A/cm^2	

6.1.5 Stabilität des Iridiums

Aufgrund des nahezu vollständigen Verlustes des Iridiums auf der Anodenseite wurde die Stabilität des Iridiums genauer untersucht. In Abb. 6-7 ist das Pourbaix - Diagram des Iridiums abgebildet [146]. Ein senkrechter Strich bei einem pH-Wert von 14,13 markiert den pH-Wert, den eine 30 wt% Kalilauge bei 80°C hat [142]. Da das Korrosionsverhalten sehr stark von der Temperatur und vom Druck abhängt, soll diese Betrachtung nur als Abschätzung dienen. Die Abhängigkeit von den beiden Zustandsgrößen ist auf der Anodenseite, durch die Produktion des Sauerstoffs noch wesentlich stärker ausgeprägt.

Im Bereich der Wasserstoffentwicklung der durch die gestrichelte Gerade a wiedergegeben wird, liegt der Arbeitsbereich der Elektrolyse < -800 mV vs. SHE im Immunitätsbereich des Iridiums. Somit wird erwartet, daß das kathodenseitig eingesetzte Iridium (IrO_2) stabil bleibt und nicht korrodiert. Ein Verlust des Iridiums auf der Kathodenseite wäre damit nur dann möglich, wenn das Trägermaterial (Nickel) angegriffen und abgetragen wird. Die durchgeführten Langzeitmessungen über 1-2 Jahre bestätigen diese Abschätzung. Auf der Kathodenseite ist nahezu kein Verlust des Iridiums auch nach längerer Laufzeit zu beobachten.

Anders hingegen ist dies auf der Anodenseite. Die Sauerstoffentwicklung in Abb. 6-7 durch die gestrichelte Gerade b skizzierte findet an der Grenze zwischen Passivität und Korrosion im betrachteten pH-Bereich statt. Dies ist durch den Schnittpunkt der

Senkrechten bei pH=14,13 und der Gerade b zu erkennen. Da selbst eine sehr gut mit Iridium aktivierte Anode ein Potential kleiner +300mV vs. SHE nicht erreicht ist mit einer ständigen Korrosion des Iridiums auf der Anodenseite zu rechnen.

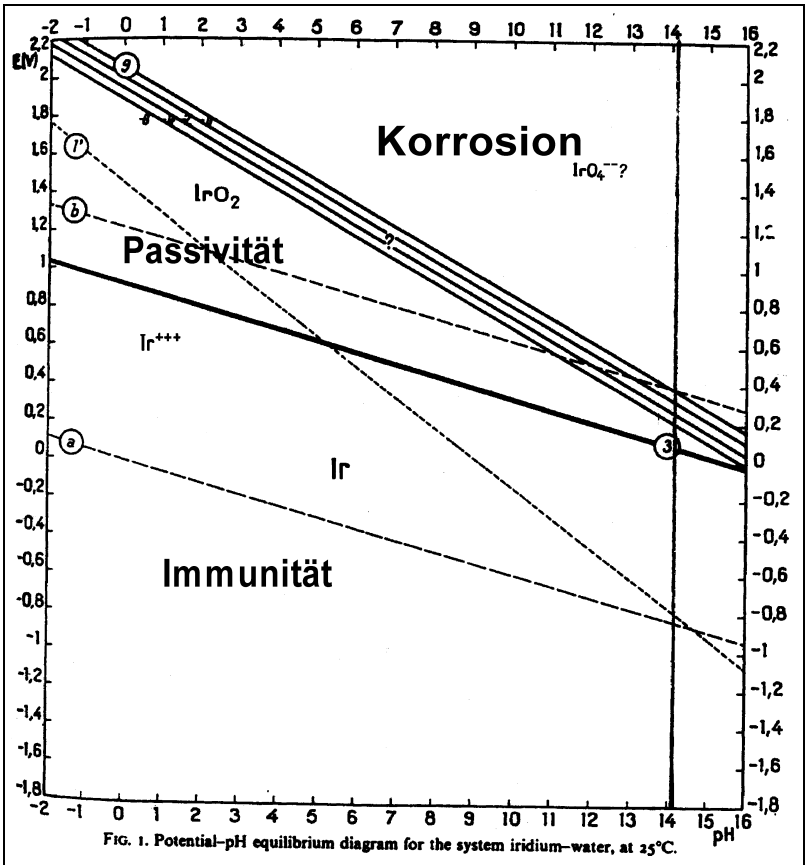


Abb. 6-7: Pourbaix - Diagramm des Iridiums bei 25°C

Diese Annahme läßt sich anhand durchgeführter praktischer Versuche bestätigen. Eine Meßzelle wurde sowohl anodenseitig als auch auf kathodenseitig mit 4mg/cm^2 (etwa 3-4 A% relativ EDX) Iridium aktiviert. Als Elektroden wurden sehr dichte Sinternickelelektroden (Brennstoffzellenelektroden) verwendet. Nach Ablauf eines Jahres im Lastwechselbetrieb war auf der Diaphragmenseite der Anode kein Iridium mehr nachweisbar. Auf der Elektrolytseite wurde der Anteil an Iridium auf kleiner 1A% über eine EDX Analyse bestimmt. Da in den kleinen Meßzellen keine Trennung der Elektrolyt- und Gasräume realisiert ist, konnte das als IrO_4^{2-} gelöste Iridium direkt auf die Kathodenseite überführt und abgeschieden werden. Die durch die EDX –Analyse gefundenen Werte auf der Diaphragmenseite der Kathode lagen dann bei 6-12A%. Auf der Elektrolytseite der Kathode wurde kein wesentlich erhöhter Anteil an Ir (3-5A%) gefunden.

In einer Druckelektrolyseanlage, die mit solchen Anoden ausgestattet wird, ist dann mit starker Korrosion der Anlage und Blockbestandteile zu rechnen, da das gebildete IrO_4^{2-} durch Oxidation der metallischen Anlagenbestandteile in einer Lokalelement-reaktion reduziert wird. Aus Gründen der Stabilität wurde die Aktivierung der Anoden mit Iridium eingestellt. Um die Aktivität der mit Hexachloroiridiumsäure aktivierten Kathoden zu verbessern, sollten drei wesentliche Dingen verändert werden. Die Verteilung des Iridiums auf der Elektrodenoberfläche sollte verbessert, die Menge an benötigtem Iridium reduziert und die Zerstörung der Sinterhälse vermieden werden.

6.2 Aktivierung der Kathode mit Ir-Mohr (IrO_2)

Durch die Verwendung von Edelmetallmohren sollten sich die aufgestellten Forderungen erfüllen lassen. Unter Edelmetallmohr (z.B.: Platin black) versteht man sehr fein verteiltes elementares Edelmetall, das in dieser feinen Verteilung ein schwarz Farbe hat. Dadurch läßt sich das eigentliche Aktivierungsverfahren der Elektroden deutlich verkürzen. Ein Teil der eingesparten Zeit muß allerdings auf die Herstellung des Aktivierungsmittels verwendet werden.

6.2.1 Herstellung des Ir-Mohrs

Zur Herstellung des Ir-Mohrs wird ein von Adams [147] entwickeltes Verfahren zur Herstellung fein verteilter Edelmetalloxide verwendet. Das Herstellungsprinzip ist relativ einfach. Zur Herstellung von 400mg verwendet man 1g der Hexachlorosäure des entsprechenden Edelmetalls und löst es in möglichst wenig Wasser (reinst) auf. Zu dieser Lösung gibt man einen großen Überschuß, bezogen auf die Chlorosäure, an KNO_3 oder $NaNO_3$. Im untersuchten Fall wurde ein 15facher Überschuß (≡ 15g KNO_3) gewählt. Das ganze wird mit möglichst wenig Wasser angesetzt und gut verrührt. Dann wird die Lösung langsam unter Rühren eingedampft, bis ein fester Kuchen entsteht. Um die Umsetzung der Edelmetallnitrate, -chloride zum Oxid zur erreichen wird das Salzgemisch im Ofen für 3h bei 500°C erhitzt. Bei diesem Prozeß werden nitrose Gase freigesetzt. Die Umsetzung im Fall der $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ geschieht nach folgender Gleichung:

Gleichung 6-1:

$$H_2IrCl_6 + xKNO_3 \xrightarrow[H_2O]{H_2O} Ir(NO_3)_4 + 2H_3O^+ + 2NO_3 + 6KCl + (x-6)KNO_3$$

$$Ir(NO_3)_4 \xrightarrow{500°C} IrO_2 + 4NO_2 \uparrow + 2O^{2-}$$

Nach der Oxidation des Gemischs im Ofen, wird das erstarrte Produkt mehrmals mit Wasser gewaschen, bis kein Chlorid im Waschwasser mehr nachweisbar ist. Da das IrO_2 sehr fein (teilweise kolloidal) verteil ist, läßt es sich nicht filtern. Die Wäsche des Produkts erfolgt über mehrmaliges Aufschlämmen, Zentrifugieren und Dekantieren. Nach dem 5ten Waschvorgang blieb im beschriebenen Fall ein geringer Teil des Oxids kolloidal in Lösung und ließ sich nicht mehr abtrennen. Ein entsprechender Chloridnachweis mit angesäuerter $AgNO_3$ Lösung blieb aus.

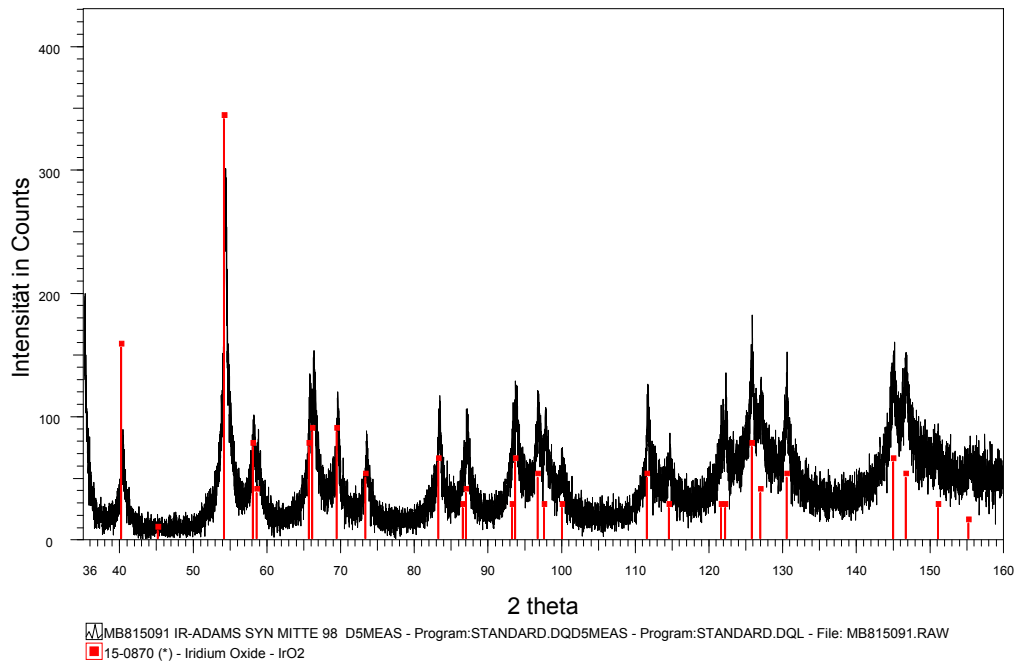


Abb. 6-8: XRD des erhaltenen Produkts

Um das erzeugte IrO_2 in das fein verteilte Ir zu überführen, wurde eine weitere Vorschrift aus der Literatur verwendet [148]. Es wurde versucht eine Aufschlämmung des fein verteilten IrO_2 in Milliporewasser durch 20stündiges Einblasen von Wasserstoff zu reduzieren. Wie anhand des in **Abb. 6-8** abgebildeten Röntgendiffraktogrammes (XRD) zu erkennen ist, fand jedoch keine Reduktion des IrO_2 statt. Diese Beobachtung läßt sich auf die schlechte Hydriereigenschaften des Iridiums zurückführen [149]. In der zitierten Arbeit wurde die katalytische Wirkung von Edelmetallkolloiden untersucht. Iridium zeigte bei den durchgeführten Versuchen keinerlei Aktivität.

Bei der durchgeführten Darstellung wurden 430mg IrO_2 erhalten. Geht man von einem vom Hersteller angegebenen Iridiumgehalt der Hexachlorosäure von 40% aus, so entspricht das einer Ausbeute größer 90%.

6.2.2 Beschreibung des Aktivierungsverfahrens

Mit einem Teil des getrockneten IrO_2 wurde eine Lösung mit Wasser und einer Spatelspitze Mowiol angesetzt. Der SiNiO - Elektrodenträger wurde von der Diaphragmenseite her mehrmals mit der Lösung bestrichen. Nach jedem Aktivierungsschritt wurde die Elektrode 5-10 min im Ofen zwischengetrocknet. Nach dem letzten Aktivieren wurde die IrO_2 Beschichtung im Ofen für 2h bei 320°C unter Luftatmosphäre fixiert. Zur Untersuchung der Verteilung und der Stabilität der Elektrode wurden ein Maping und mehrere EDX Analysen durchgeführt.

6.2.3 Optische Untersuchung der mit IrO_2-Mohr aktivierten Kathoden

Die Aktivierung der SiNiO-Elektroden mit IrO_2-Mohr ist wesentlich weniger korrosiv, und damit wird die Elektrode deutlich weniger angegriffen. Diese behält ihre ursprüngliche Stabilität bei. Das durch die Fixierung gebildete NiO färbt die Elektrode leicht schwarz, dies hat jedoch keinen Einfluß auf die Stabilität der Elektrode. Zum Vergleich der REM - Aufnahmen soll die in Abb. 6-3 abgebildete unaktivierte SiNiO-

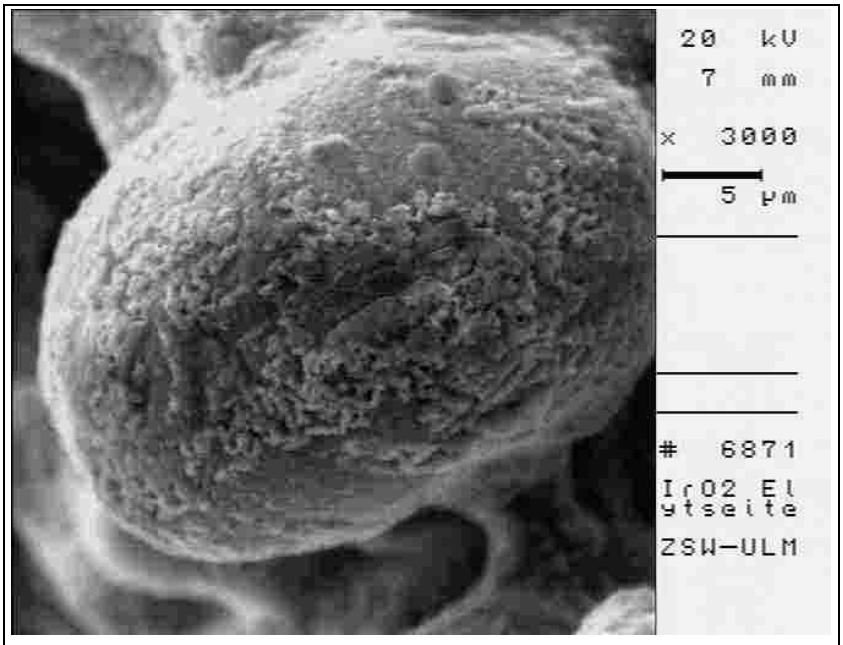


Abb. 6-9: REM-Aufnahme IrO_2 aktivierte Kathode Diaphragmenseite (x3000)

Elektrode dienen. Die in Abb. 6-9 abgebildete REM-Aufnahme, der bei 3000facher Vergrößerung aufgenommenen Diaphragmenseite der aktivierten Elektrode zeigt, daß die Sinterhälse zwischen den Nickelkörnern fast alle intakt sind. Die Nickelpartikel im Elektrodenkörper sind etwas angegriffen aber wesentlich weniger als bei einer „standardaktivierten“ Elektrode.

Die auf diese Weise erhaltene IrO_2 Kathode läßt sich aufgrund ihrer Stabilität besser handhaben.

6.2.4 Verteilung des IrO_2 auf der SiNiO-Elektrode

Da mit der Verwendung des IrO_2 Mohrs gleichzeitig versucht wurde, die Menge des eingesetzten Iridium zu reduzieren, läßt sich durch die EDX Analysen insgesamt weniger Ir finden. Die eingesetzte Menge an IrO_2 betrug 23 mg auf einer Elektrodenfläche von 20cm^2. Dies entspricht einer Menge von 1mg/cm^2 Iridium. Bezogen auf das Iridium ergibt sich somit eine Reduktion auf etwa 25% der bei der mit Hexachloroiridiumsäure durchgeführten Aktivierung der Elektrode. Die Ergebnisse der quantitativen EDX Messungen (bei 200facher Vergrößerung) sind in der Tabelle 6-3 zusammengefaßt. Da die Aktivierung ausschließlich von der Diaphragmenseite her erfolgte, wurde auch nur diese an 6 Stellen quantitativ auf Ir untersucht. Eine Untersuchung des Elektrodenquerschnitts zeigte eine deutliche Abnahme der Ir - Konzentration zur Elektrolytseite hin.

Tabelle 6-3: IrO_2 Verteilung auf der Diaphragmenseite der Elektrode

IrO_2 aktivierte Kathode	**Ir-Gehalt Diaphragmenseite**
Meßstelle	**[A%]**
1	0,250
2	0,350
3	1,450
4	0,419
5	0,430
6	0,100
Mittelwert	**0,500**

Wie bereits erwähnt, stand kein entsprechender Iridium Standard für die EDX – Messungen zur Verfügung. Diese Werte liegen im Grenzbereich der Nachweisbarkeit

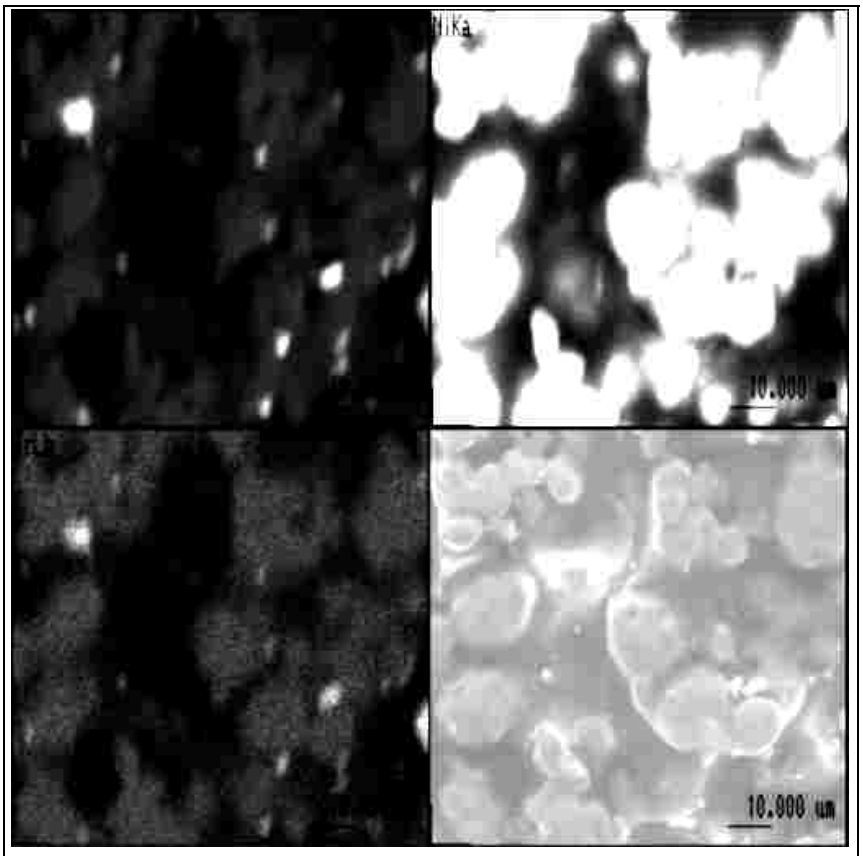


Abb. 6-10: Maping der IrO_2 aktivierten Kathode Diaphragmenseite 1000fache Vergrößerung

dieser Analysenmethode und sind auch entsprechend zu gewichten. Die Werte wurden in Bezug auf einen Co-Standard bestimmt. Sie sollen nur zum internen Vergleich dienen. Geht man von dem in Tabelle 6-1 erhaltenen Gesamtmittelwert für die Ir-Belegung aus, so ergibt sich eine Reduktion des Iridiums um den Faktor 3 bis 7 unter Berücksichtigung der Standardabweichung.

Die beiden Mapingbilder auf der linken Seite zeigen mit den hellen Bereichen die Ir Verteilung einer ausgewählten Stelle auf der Diaphragmenseite der Elektrode an. Im oberen linken Bild wird die **Ir Mα** Strahlung hell dargestellt und im unteren linken Bild die **Ir Lβ** Strahlung. Das Bild rechts oben zeigt den Nickelanteil durch die **Ni Kα** Strahlung an. Auf dem vierten Bild ist die unveränderte Vergrößerung des Ausschnittes zu sehen. Die Qualität der Mapingbilder ist nicht gut, da die aktivierten Stellen

durch helle und die unaktivierten Stellen durch dunkle Bereiche gekennzeichnet sind, lassen sie sich gut unterscheiden.

Man stellt fest, daß die Verteilung der IrO_2 – Partikel recht gut ist, dennoch schwanken die Partikel sehr in ihrer Größe und die Partikel sind noch relativ groß (2-5µm). Der nächst Verbesserungsschritt liegt in der weiteren Verkleinerung der Iridiumpartikel.

6.2.5 Elektrochemische Eigenschaften der IrO_2 - aktivierten Kathode

Zur elektrochemischen Charakterisierung der aktivierten Elektroden soll wieder ein U,T; t –Diagramm und die sich verändernde Strom/Spannungscharakteristik über die Meßzeit betrachte werden. Aufgrund der deutlich reduzierten Ir - Gesamtmenge wird eine höheres Kathodenpotential und größere Tafelsteigungen erwartet. Die Messungen wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt (30wt% KOH; T=80°C; I_D=0,8A/cm^2). Als Gegenelektrode wurde eine unaktivierte Anode verwendet, um störende Einflüsse durch Korrosionsprodukt zu vermeiden. Die gemessenen Potentiale

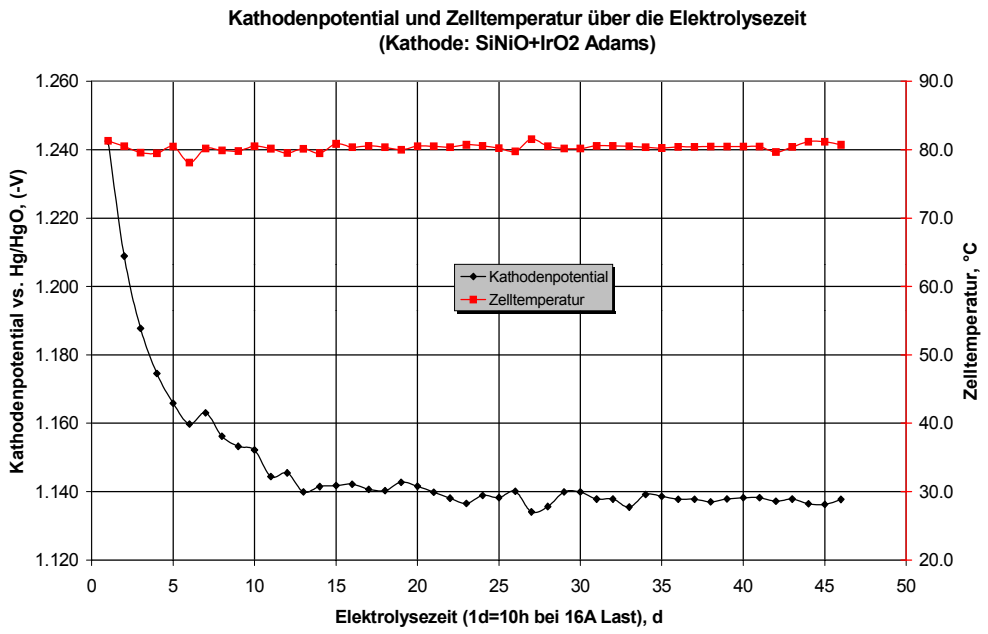


Abb. 6-11: U,T; t – Diagramm der IrO_2 aktivierten Kathode

sind im Bezug auf eine externe Hg/HgO Bezugselektrode angegeben.

Beim Vergleich der U,T; t Diagramme Abb. 6-5 und

Abb. 6-11 fällt auf, daß die Formierung der IrO_2 Elektrode mehrere Tage in Anspruch nimmt. Die Kathode verringert den Betrag ihres Potentials über den Verlauf von 12 Tagen. Danach scheint ein Optimum erreicht zu sein, dessen Wert mit –1,140V etwa 60 bis 80mV unter dem Optimum der mit 4mg/cm^2 aktivierten Kathode liegt. Die Überspannung beträgt damit η=245mV (vs. RHE). Die deutlich verlängerte Formierzeit wird auf die Verwendung von IrO_2 zurückgeführt. Das für die Aktivität nötige elementare Ir wird erst langsam durch Reduktion gebildet. Dieser Reduktionsschritt ist nach 12 Tagen abgeschlossen. Gegenüber einer unaktivierten SiNiO Elektrode (-1,266V vs. Hg/HgO) wurde der Betrag des Potentials durch die IrO_2 - Aktivierung um 120-130mV gesenkt.

Der Verlauf der Strom/Spannungskurven ist dem der mit Hexachloroiridiumsäure aktivierten Elektrode ähnlich (vgl.: Abb. 6-12).

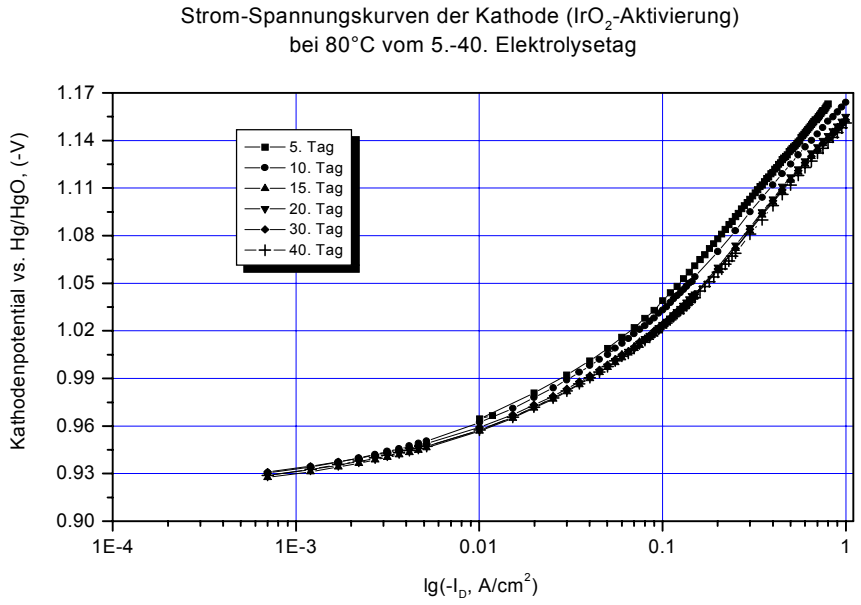


Abb. 6-12: I, U – Kurven der IrO_2 aktivierten Kathode nach dem 5.-40. Elektrolysetag

Die Kurven zeigen ebenfalls kein ideales Tafelverhalten. Sie wurden in einen high - und low - Strombereich unterteil und die entsprechenden Regressionsgeraden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-4 zusammengefaßt. Die Kurven (Tafelgeraden) liegen sehr dicht beieinander, ebenso verhalten sich die Steigungen, die sich vor allem nach Beendigung der Formierung (12. Tag) kaum mehr verändern, sowohl im low als auch im high Strombereich. Dies deutet auf die sehr gute Stabilität dieser

Aktivierungsart hin. Im Vergleich zur standardaktivierten Kathode sind die Steigungen (low & high) etwa um 20-30mV pro Dekade größer, was auf die geringer Aktivität der Kathode zurückzuführen ist.

Tabelle 6-4: Tafelsteigungen der IrO_2 aktivierten Kathode

Kathode:	**SiNiO + IrO2-Adams**			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
d	**mV/dec**	**mV/dec**	**mV/dec**	**steig. /fallend**
5	64	135	118	fallend
10	43	128	81	fallend
15	39	127	78	fallend
20	39	128	78	fallend
30	38	126	77	konst.
40	39	124	76	konst.
Strombereich:	1e-3-0.051A/qcm	0.051-1A/qcm	1e-3-1A/qcm	

6.2.6 Diskussion und Bewertung

Die Vorteile dieses Verfahrens zur Aktivierung der Kathoden liegen auf der Hand. Die Aktivierung mit IrO_2 - Mohr ist wesentlich weniger korrosiv, da sowohl die Reduktion des Ir^{4+} nicht mehr durch Oxidation des Nickelträgers stattfindet, als auch durch die Tatsache, daß das Chlorid aus der Aktivierlösung entfernt wurde. Diese Veränderungen führen zu einer deutlich verbesserten mechanischen Stabilität dieses Elektrodentyps.

Bei der Verwendung von IrO_2 als Aktivierungsmittel ist keine Änderung der Stabilität zu erwarten. Während des Formierprozesses wird das IrO_2 unter Stromfluß in elementares Iridium umwandelt, daß unter den genannten Bedingungen stabil ist.

Das Maping zeigt, daß die IrO_2-Partikel zum Teil noch relativ groß sind (2-5µm), das ist die Ursache für die noch nicht optimale Verteilung des Iridiums auf der Elektrodenoberfläche und führt zu dem im Vergleich zur standardaktivierten Kathode niedrigeren Potential von –1,140V.

Trotzdem ist mit einer deutlichen Reduktion der benötigten Iridiummenge ein gutes Ergebnis erzielt worden. Ein weiterer Schritt in der Aktivierung der Kathode ist, eine noch bessere Verteilung durch die Verwendung von noch kleineren Ir-Partikeln.

6.3 Aktivierung der Kathode mit Ir-Kolloiden (Ir)

Der nächste Schritt in der Optimierung der Verteilung des Ir auf der SiNiO Oberfläche ist die Verwendung von Ir-Kolloiden. Es wird erwartet, daß die Aktivierung wie im Falle der IrO_2 Aktivierung sehr schonend für das Trägermaterial ist. Da die Reduktion des $IrCl_6^{2-}$ bereits vor dem Kontakt mit dem Nickelträger stattfindet. Durch die gleichmäßigere Größenverteilung der Kolloide und vor allem aufgrund ihres geringeren Durchmessers wird eine optimale Aktivierung bei minimalem Materialeinsatz erwartet.

6.3.1 Herstellung von Ir-Kolloiden

Die Herstellung der kolloidalen Ir - Lösung geschieht ausgehende von der Hexachloroiridiumsäure [149, 150]. Es wird eine Lösung mit 30mg H_2IrCl_6 mit 150ml Methanol und 150ml Milliporewasser angesetzt. Als Komplexbildner (Ir - Ligand) wird 150mg PVA (Polyvinylalkohol Mowiol 26-88) zugesetzt. Die Reduktion der Hexachlorosäure verläuft nach folgender chemischer Gleichung:

Gleichung 6-2: $$2H^+ + (Ir^{4+}Cl_6^-)^{2-} + 2CH_3OH \rightarrow\rightarrow Ir^0 + 2CH_2O + 6HCl$$

Das Methanol dient dabei als Reduktionsmittel und Stabilisator. Der zugesetzte PVA dient zur Abschirmung der Ir^{4+} Ionen während der Reduktion und verhindert danach die Agglomeration des kolloidalen Iridium.

Laut den Autoren [150] werden auf diese Weise Iridiumkolloide mit einem Durchmesser von 14 erhalten.

Problematisch beim Einsatz der Lösung ist, daß sie sehr stark verdünnt ist. Es ist möglich die Lösung etwa auf das halbe Volumen unter Vakuum einzuengen. Man muß dabei sehr vorsichtig vorgehen, da bei zu hoher Temperatur die kolloidalen Partikel agglomerieren und beginnen auszufallen. Die eingeengte Lösung ist wesentlich weniger lange haltbar als die verdünnte kolloidale Lösung.

6.3.2 Beschreibung des Aktivierungsverfahrens

Die Aktivierung mit kolloidalen Iridiumlösungen ist denkbar einfach. Es bietet sich ein „dip - sinter“ Verfahren an. Die Sinternickelelektroden werden in die Lösung getaucht und anschließend im Ofen bei 200°C fixiert. Um eine möglichst gute Verteilung mit möglichst kleinen Iridiumpartikeln zu erzielen, empfiehlt es sich, das dip - sinter Verfahren mehrmals anzuwenden, denn so kann auf das Einengen der

kolloidalen Iridium-Lösung verzichtet werden. Die Lösung kann dann mehrere Wochen aufbewahrt werden.

6.3.3 Optische Untersuchung der mit Ir-Kolloiden aktivierten SiNiO-Elektrode

Die Aktivierung mit Iridiumkolloiden ist sehr schonend für das Basismaterial, obwohl das Chlorid zum Teil noch in der Lösung vorhanden ist, wird die Elektrodenoberfläche weniger stark angegriffen als beim direkten Einsatz der Hexachlorosäure. Wie in den Abbildungen (Abb. 6-13 und Abb. 6-14) zu erkennen ist, sind die Sinterhälse alle noch vorhanden.

Die Abbildungen zeigen eine gleichmäßig aufgeraute Oberfläche der Nickelpartikel. Die bei 1000facher Vergrößerung eher watteartig erscheinenden Beläge der Nickel-

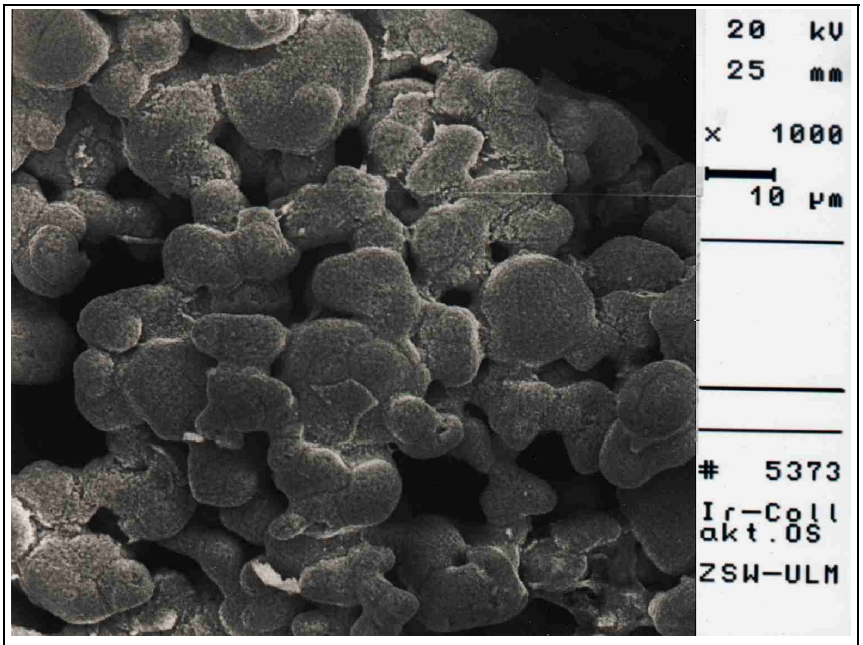


Abb. 6-13: REM Aufnahme iridiumkolloid aktivierte SiNiO-Elektrode 1000fach

körner sind bei einer 5000fachen Vergrößerung als wellenförmig zu charakterisieren. Dieser gleichmäßige Belag ist auf eine Bildung von NiO zurückzuführen. Dies entsteht bei der Fixierung der Ir Kolloide unter Luftatmosphäre im Ofen.

In keiner der Aufnahmen sind Iridium Agglomerate (Inseln) auszumachen, diese sind selbst bei einer maximalen Auflösung von 30000 fach nicht zu erkennen.

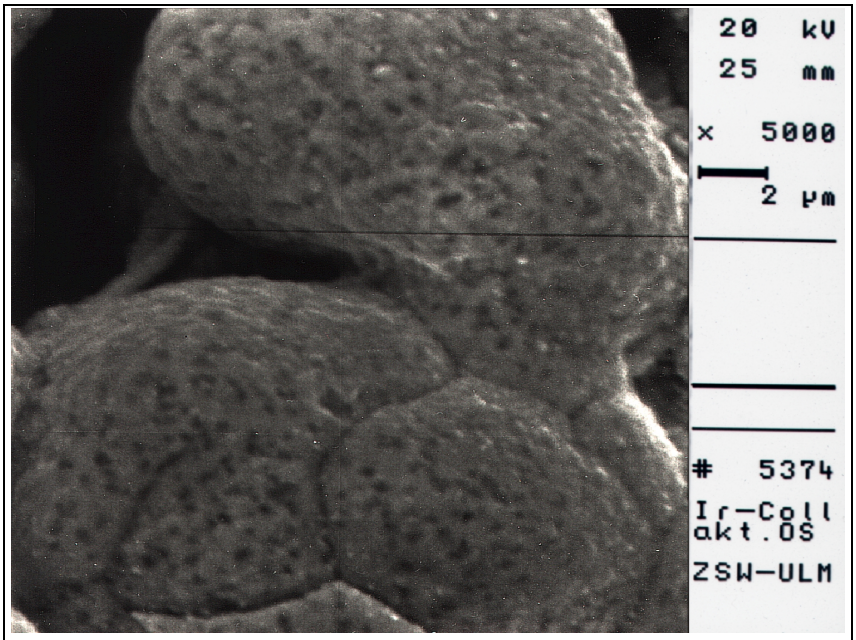


Abb. 6-14: REM Aufnahme Iridiumkolloid aktivierte SiNiO-Elektrode 5000fach

6.3.4 Verteilung des Iridiums auf der SiNiO-Elektrode

Da ein Maping in diesem Fall nicht besonders aussagekräftig wäre, wurde eine quantitative EDX Flächenmessung an mehreren Stellen auf beiden Elektrodenseiten durchgeführt. Dabei wurde bei eine Vergrößerung von 200 gearbeitet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6-5: Iridium Verteilung nach der Ir - Kolloid Aktivierung

EDX Messungen	**Diaphragmenseite**		**Elektrolytseite**	
	Ir - Gehalt	**Cl - Gehalt**	**Ir - Gehalt**	**Cl - Gehalt**
1	0.517	3.112	1.065	2.292
2	1.021	5.532	1.872	3.866
3	0.719	4.133	1.217	0.027
4	0.691	3.855	1.329	0.029
5	0.792	4.886	2.018	0.083
6	0.686	4.293	1.042	2.791
Mittelwerte	**0.748**	**4.304**	**1.424**	**1.515**

Um die Menge an Chlorid zu bestimmen, die sich auf den Oberflächen der Elektrode befindet, wurde es in die quantitative Bestimmung mit aufgenommen. Aufgrund der

größeren Rauhigkeit der Elektrolytseite ist der Iridiumgehalt dort etwa doppelt so groß wie auf der Diaphragmenseite. Die Verteilung ist sowohl auf der Diaphragmenseite als auch auf der Elektrolytseite sehr gleichmäßig. Ein Nachteil dieser Aktivierungsmethode ist der mit 2-4A% relativ hohe Chloridgehalt auf der Elektrode. Das Chlorid geht in Lösung und wird an der Anode zu Chlorgas oxidiert. Dies führt zusätzlich zu Elektroden- und Anlagenkorrosion und sollte deshalb vermieden werden.

6.3.5 Elektrochemische Eigenschaften der kolloidaktivierten Kathode

Es wurden mehrere Elektroden mit Iridium Kolloiden aktiviert. Dabei fiel auf, daß mit fortgeschrittenem Alter der Kolloide die aktivierende Wirkung bei gleichbleibender Gesamtmenge an Iridium abnimmt. Die im Folgenden elektrochemisch untersuchte Kathode wurde mit einer frischen Kolloidlösung aktiviert. Die Potentiale wurden bei 80°C in einer 30wt%igen KOH und einer Stromdichte von 0,8A/cm^2 gegen eine externe Hg/HgO Elektrode bestimmt.

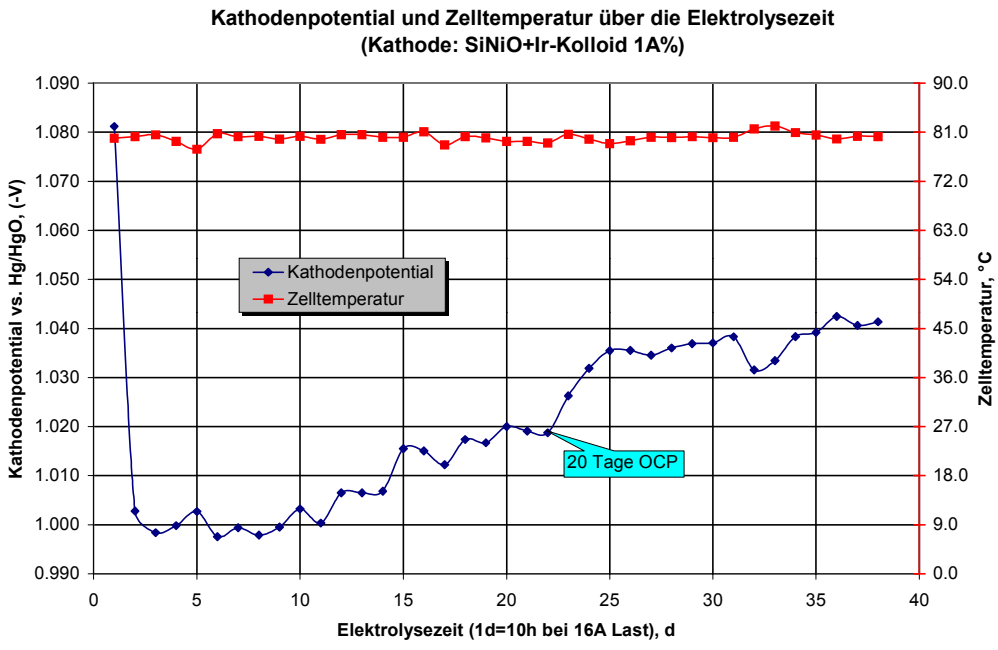


Abb. 6-15: U,T; t – Diagramm einer kolloidaktivierten Kathode

Die Kathode zeigt wieder einen typischen Formierungsschritt und erreicht am dritten Tag ein Minimum, dabei liegt der Betrag des Kathodenpotentials unter 1V (vgl.: Abb. 6-15). Nach dem 11ten Elektrolysetag steigt die Wasserstoffentwicklungsspannung kontinuierlich an. Nach dem 22ten Tag stand die Meßzelle für ca. 20 Tage im strom-

losen Zustand (Jahreswechsel). Nach dieser längeren Pause ist im Laufe der nächsten drei Tage ein verstärkter Anstieg des Kathodenpotentials zu beobachten. Die Ursache für den Potentialanstieg liegt vermutlich in der Korrosion des Nickelträgers in Abschaltphasen begründet. Während der Elektrolyse wird die Elektrode durch das kathodische Potential geschützt. Im stromlosen Zustand steigt das Kathodenpotential relativ schnell auf Werte ≥0V an, der in der Lauge gelöste Sauerstoff beschleunigt dies und fördert die Korrosion der Kathode. Dadurch wird ein Teil der aktivierenden Kolloide abgetragen und die Kathode deaktiviert. In einer realen Elektrolysezelle sind Anoden- und Kathodenraum voneinander getrennt. Somit findet die Korrosion der Kathode wesentlich langsamer statt, eine verzögerte Degradation der Kathode wäre die Folge.

Im Folgenden sind wieder die Stromspannungskurven vom 5.-40. Elektrolysetag zusammengestellt.

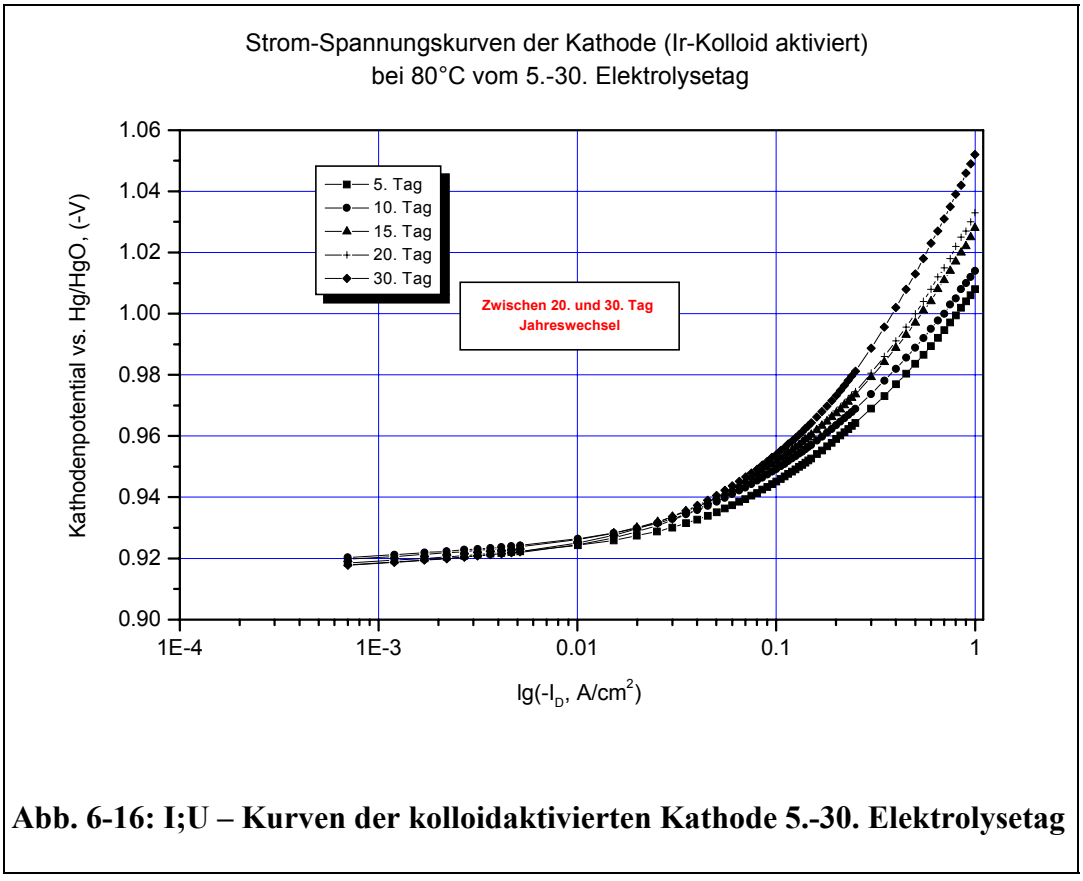


Abb. 6-16: I;U – Kurven der kolloidaktivierten Kathode 5.-30. Elektrolysetag

Trotz des kontinuierlichen Anstiegs bleibt die Kathode 40-60mV unter dem besten Potential der Standard Kathode. Die Stromspannungskurven zeigen wieder den für Iridium aktivierte Elektroden typischen Verlauf (vgl.: Abb. 6-16). Alle Strom-/Spannungskurven liegen im unteren (low) Strombereich sehr dicht beieinander erst im

oberen Strombereich (high) findet eine Auftrennung statt. Deutlich ist die Veränderung der Steigung vom 20ten auf den 30ten Elektrolysetag zu erkennen. Die erhaltenen Steigungen der Tafelgeraden sind in der folgenden Tabelle 6-6 zusammengefaßt.

Tabelle 6-6: Tafelsteigungen der kolloidaktivierten Kathode

Kathode:	**SiNiO+Ir-Kolloid (1A%)**			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
[d]	[mV/dec]	[mV/dec]	[mV/dec]	steig. /fallend
5	9	57	29	steigend
10	10	59	30	steigend
15	11	68	34	steigend
20	11	73	37	steigend
30	12	88	42	steigend
Strombereich:	7e-4 - 0.05A/cm^2	0.05 - 1A/cm^2	7e-4 - 1A/cm^2	

Die Steigung der Tafelgeraden nimmt nur im hohen Stromdichtebereich zu ($0{,}05 < I_D < 1$ A/cm^2), während die Steigung im unteren Stromdichtebereich (low) konstant bleibt. Da im low Strombereich der Durchtritt und im high Strombereich die Diffusion die Elektrodenreaktion beeinflußt, könnte die Ursache vielleicht in einer über die Zeit erzeugten Diffusionshemmung begründet liegen. Es wäre denkbar, daß durch die zunehmende Bildung von NiO auf der Elektrodenoberfläche der Abtransport, des Wasserstoffs behindert wird (Gasstau). Dies könnten den auf den hohen Strombereich beschränkten Anstieg der Tafelsteigungen erklären. Dort findet die maximale Gasentwicklung statt.

6.3.6 Bestimmung der Aktivierungsenergie der iridiumaktivierten Kathode

Mit der Ir-Kolloid aktivierten Elektrode wurden die besten Kathodenpotentiale unter den angegebenen Bedingungen erzielt. Aus diesem Grund soll die damit erreichbare

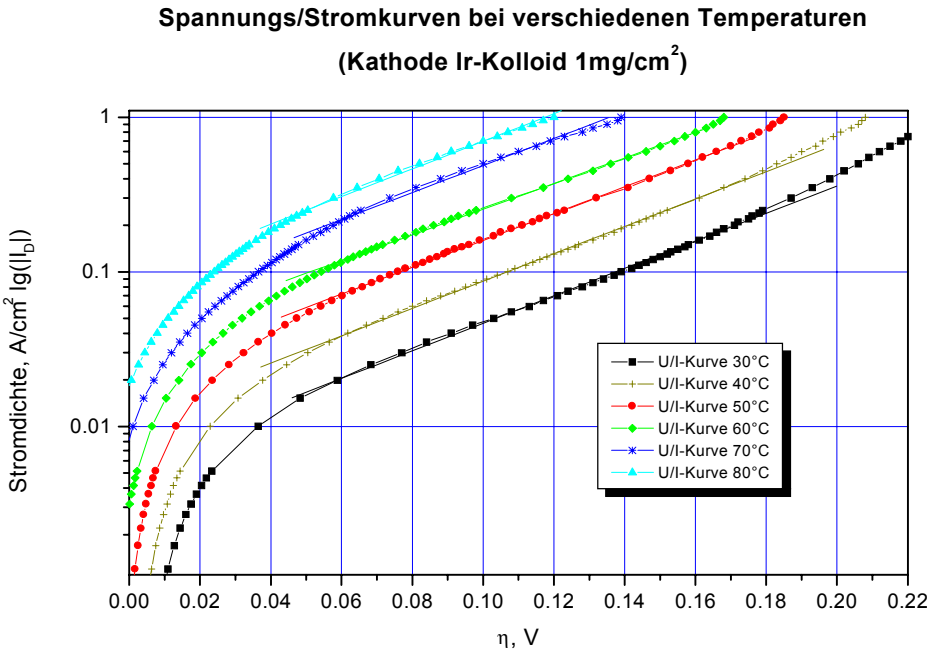


Abb. 6-17: Temperaturabhängige U,I - Kurven zur Bestimmung der Austauschstromdichten

Aktivierungsenergie für die Kathodenreaktion bestimmt werden. Es wurden mehrere Stromspannungskurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Unter Berücksichtigung des Spannungsverlustes zwischen Ende der Luggin Kapillare und der Kathode, sowie des jeweiligen RHE Potentials wurden folgende U/I-Kurven erhalten (vgl.: Abb. 6-17). Über lineare Regression der Tafelbereiche (lineare Bereich) der U/I-Kurven wurde über den Ordinatenschnittpunkt die Austauschstromdichte und über die Steigung der Durchtrittsfaktor bestimmt (vgl.: Formel 6-1).

Formel 6-1:

$$\lg(I) = \lg(I_0) + \frac{(1-\alpha)zF}{\ln(10)RT}|\eta_{Ka}|; \text{kathodisch}$$

$$\lg(I) = A_{Ka} + B_{Ka} \cdot |\eta_{Ka}|$$

Der Durchtrittsfaktor ergibt sich nach Auflösung zu:

Formel 6-2: $\alpha = 1 - (9{,}91 \cdot 10^{-5} \cdot B_{Ka} \cdot T[K])$

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 6-7 zusammengefaßt.

Tabelle 6-7: Austauschstromdichten und Durchtrittsfaktoren

Temperatur K	**Austauschstromdichte I_D** A/cm^2	**Durchtrittsfaktor** α
303.15	5.99E-03	0.73
313.15	1.14E-02	0.73
323.15	2.17E-02	0.72
333.15	3.77E-02	0.73
343.15	6.52E-02	0.70
353.15	8.95E-02	0.69

Mit Hilfe der erhaltenen Austauschstromdichten und der reziproken Temperatur, kann die Aktivierungsenergie nach der graphisch bestimmt werden (vgl.: **Abb. 6-18**).

Formel 6-3: $\ln(I_o) = \frac{\Delta H^{\neq}(\varphi_0)}{R} \cdot \frac{1}{T} + konst.$

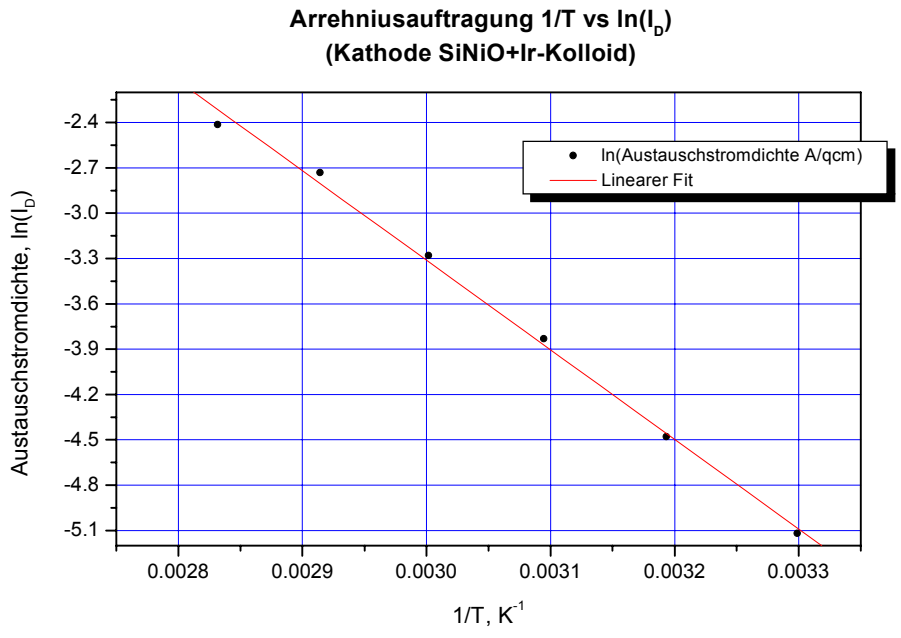


Abb. 6-18: Arrehniusauftragung für die kolloidaktivierte Kathode

Durch Multiplikation der Steigung mit R (ideale Gaskonstante) erhält man die Aktivierungsenergie.

Die erhaltene Aktivierungsenergie beträgt 49,3±2,5kJ/mol. Der angegebene Fehler von 2,5kJ/mol wurde aus der Steigungsabweichung der Regressionsgeraden bestimmt. Der Wert von etwa 50kJ/mol ist ein Wert, der von sehr gut aktivierten Kathoden erzielt wird [108-131].

6.3.7 Entfernung des Chlorids im Wasserstoffofen

Um das durch die Aktvierung auf die Elektrodenoberfläche aufgebrachte Chlorid zu entfernen, wurde eine aktivierte Elektrode im Wasserstoffröhrenofen reduziert. Für den Versuch wurde eine mit Ir-Kolloid aktivierte Elektrode bei 420-470°C unter Wasserstoffatmosphäre für 2-3h erhitzt. Eine anschließende EDX Analyse zeigt die vollständige Umsetzung des Chlorids nach folgender Gleichung:

Gleichung 6-3: $\overset{0}{H}_2 + \overset{+2}{Ni}Cl_2 \rightarrow 470°C \rightarrow \overset{0}{N}i + 2\overset{+1}{H}Cl\uparrow$

Die H_2-Behandlung entfernte nicht nur das Chlorid, sondern reduzierte auch das vormals vorhandene NiO. Die Elektrode war nach der Reduktion wieder hellgrau, wie der ursprüngliche Elektrodenträger. Bei der anschließenden elektrochemischen

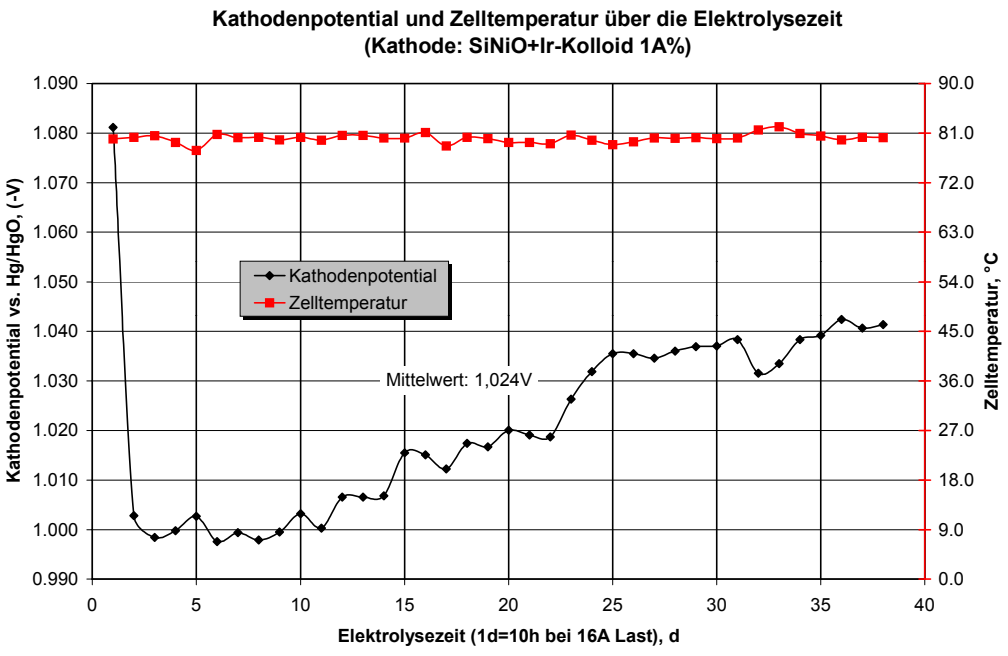


Abb. 6-19: U,T; t – Diagramm der mit Ir Kolloid aktivierten und anschließend mit H_2 reduzierten SiNiO Elektrode

Untersuchung der Elektrode wurde folgende Beobachtung gemacht. Das Kathodenpotential der Elektrode lag zu Beginn der Messung (1.Tag) 20mV über dem für unaktivierte SiNiO Elektroden üblichen Potential. Die erwartete Formierung der Elektrode blieb aus. Der Betrag des Potentials sank innerhalb der nächsten Tage (2-4. Tag) nur auf das Niveau einer unaktivierten SiNiO Elektrode ab (vgl.: **Abb. 6-19**). Auf die Vermutung hin, daß die vollständige Reduktion der Elektrodenoberfläche sich negativ auf deren Aktivität ausgewirkt hat, wurde die Elektrode am 5. Tag entnommen und im Ofen auf 200-300°C in Luftatmosphäre erhitzt. Durch diese Behandlung wurde die Elektrodenoberfläche teilweise oxidiert. Nach dem Wiedereinbau der Kathode zeigte sich ein deutliche Reduktion des Kathodenpotentialbetrags um 120-140mV. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß nicht nur das Ir (elementar) für die Aktivität einer Kathode verantwortlich ist, sondern vielmehr das Zusammenspiel von Ir und Nickeloxidverbindungen. Wenn das Iridium für die Aktivierung des Ladungsdurchtritts sorgt, so könnte es sein, daß die halbbesetzten d-Orbitale des Ni(II) ($3d^8\ 4s^0$) die H_2O Adsorption begünstigen bzw. die H_2-Entwicklung unterstützen. Oder aber die Nickeloxide bewirken eine schneller Desorption der H-Atome von der Elektrodenoberfläche. Da die Aktivierung unabhängig davon ist, ob es sich bei der oxidierten Form des Nickels um $NiCl_2$ oder NiO handelt, müßte demnach das Ni^{2+} für dieses positive Verhalten verantwortlich zeichnen. C. K. Dyer berichtet von einer ähnlichen Beobachtung [119]. Er hat Sinternickelelektroden durch das Aufprägen von Rechteckwechselspannungen mit einer, wie er es nannte „aktiven $Ni(OH)_2$“ Schicht für die Wasserstoffentwicklung, aktiviert. Die Verbesserung des Kathodenpotentials wurde mit 50-60mV angegeben. Einen weiteren Hinweis darauf, daß durch die Oxidation nicht der Durchtritt aktiviert wurde, liefern die aufgezeichneten Strom-/Spannungskurven (vgl.: Abb. 6-20).

Die Strom/Spannungskurve die am 5ten Tag vor der Oxidation aufgenommen wurde unterscheidet sich deutlich von den anderen ab einer Stromdichte >0,01A/cm^2. Der für die iridiumaktivierten Elektroden als typisch erkannte Knick der Strom-/Spannungskurven bei etwa 0,1A/cm^2 taucht erst nach der Oxidation auf. Die erhaltenen Tafelsteigungen sind in der Tabelle 6-8 zusammengefaßt.

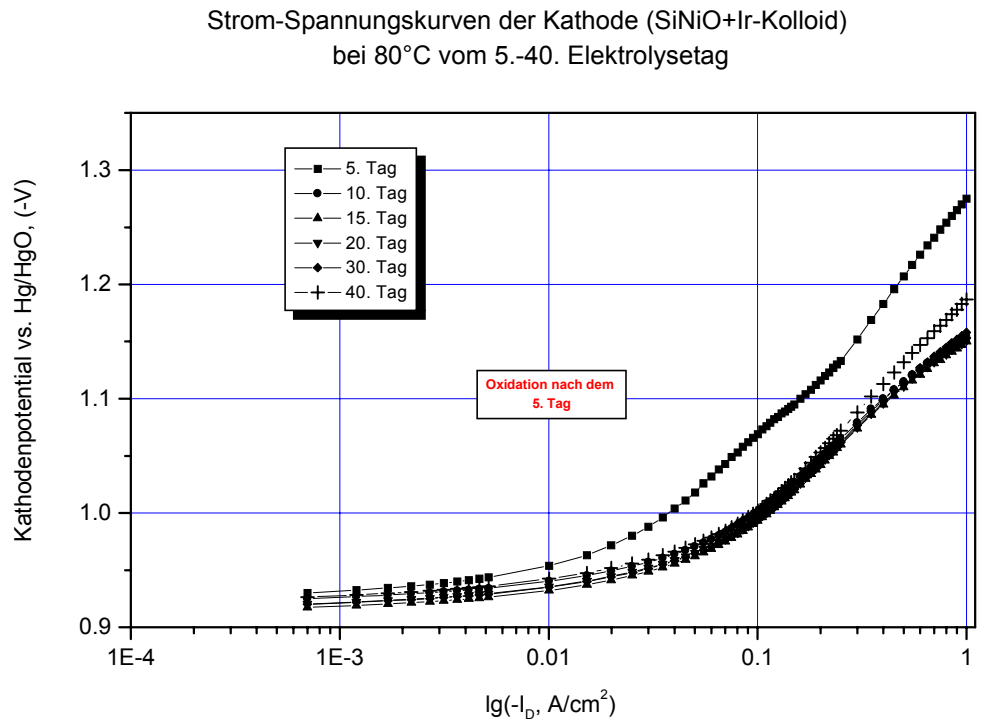


Abb. 6-20: I, U-Kurven der mit Ir Kolloid aktivierten und anschließend mit H_2 reduzierten SiNiO Elektrode vom 5. –40. Elektrolysetag

Tabelle 6-8: **Tafelsteigungen der kolloidaktivierten Kathode (+Reduktion +Oxidation nach dem 5.Tag)**

Kathode:	**SiNiO+ Ir-Kolloid+Reduktion nach dem 5.Tag Oxidation**			
Tag	**b low**	**b high**	**b gesamt**	**Tendenz**
[d]	[mV/dec]	[mV/dec]	[mV/dec]	steig. /fallend
5	24	193	120	konst.
10	17	158	81	fallend
15	16	161	82	konst.
20	16	159	81	steigend
30	18	168	83	konst.
40	15	189	88	steigend
Strombereich:	1e-4-0,01A/cm^2	0,1-1A/cm^2	1e-4-1A/cm^2	

Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Gesamtaktivität der Kathode. Selbst nach der Oxidation ist das Wasserstoffentwicklungspotential 100mV schlechter als bei der untersuchten kolloidaktivierten Kathode. Vermutet wird, daß durch die Reduktion im H_2-Ofen die Verteilung des Iridiums negativ beeinflußt wurde. Vermutlich fand eine Agglomeration der Iridiumpartikel statt.

6.4 Aktivierung von SiNiO Kathoden mit CeO_2 Kolloiden

Bei der Untersuchung des Einflusses von Cerdioxidkolloiden auf die Aktivität von sauerstoffverzehrenden Elektroden in der Schmelzkarbonat Brennstoffzelle (MCFC) stellte A. Prohaska fest, daß sich die Aktivität der Kathode durch eine Beschichtung der Elektroden mit CeO_2 Kolloiden deutlich steigern läßt [139]. Die dafür verwendeten Kolloidlösungen wurden dazu verwendet, um für die Wasserstoffentwicklung katalytisch aktive Elektroden herzustellen. Wie anhand des in Abb. 6-21 dargestellten U,T; t Diagramms zu erkennen ist, wurde durch die Beschichtung der SiNiO-Elektrode mit Cerdioxid eine Verringerung des Betrags des Kathodenpotentials um 100-120mV erzielt. Da die Konzentration der Kolloidlösung mit 4wt% sehr hoch war, wird erwartet, daß die komplette Nickeloberfläche mit Cerdioxidkolloiden bedeckt war, vermutlich sogar in mehreren Lagen. Dies wird als für die Aktivierung nicht optimal betrachtet. Durch die Verwendung einer geringeren Menge an Cerdioxid wird eine weitere Steigerung der Kathodenaktivität erwartet. Die erzielte Aktivität ist mit der durch die Verwendung von Ir-Adams (IrO_2) erzielten vergleichbar. Sollte sich die Aktivität noch steigern lassen, so würde dies eine mögliche billigere Variante der Kathodenaktivierung darstellen. Die über die Elektrolysezeit erhaltenen Strom/Spannungskurven sind in der Abb. 6-21 dargestellt.

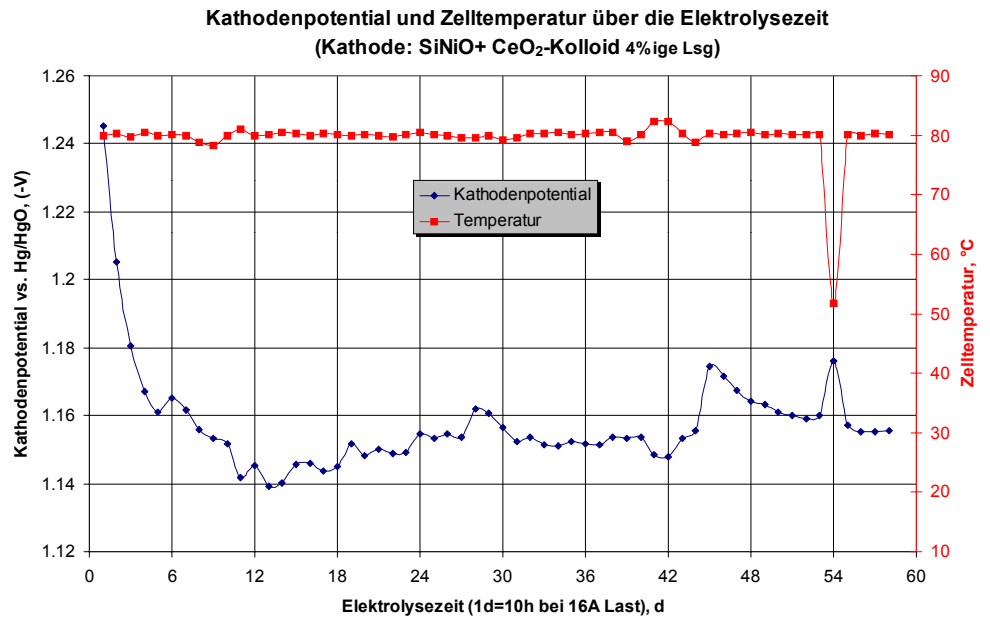


Abb. 6-21: U,T; t – Diagramm einer mit CeO_2 Kolloid aktivierten Kathode

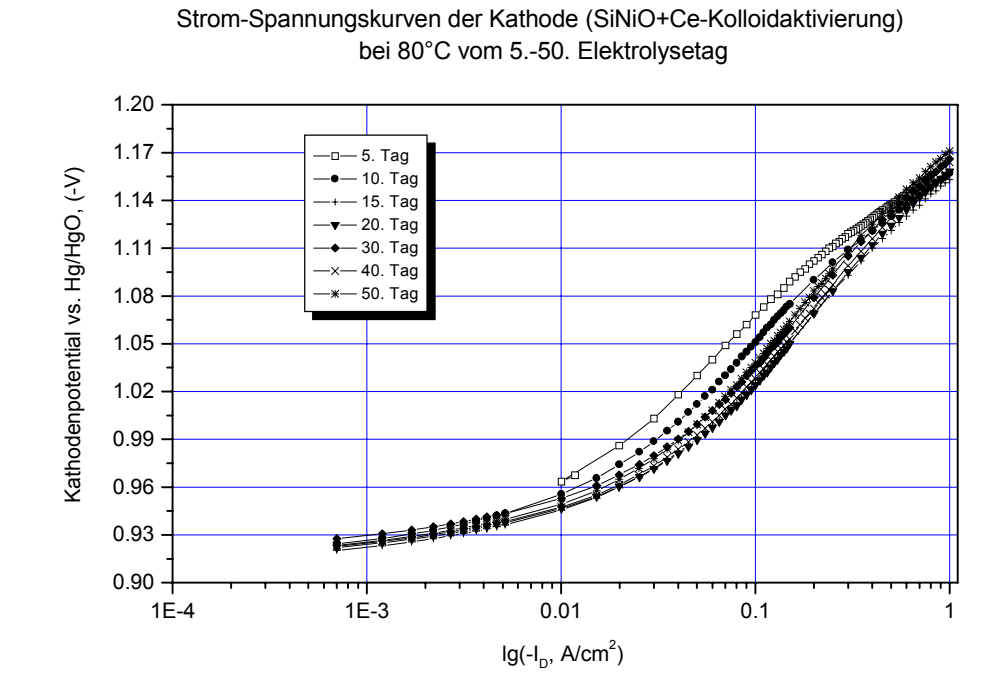


Abb. 6-22: I,U –Kurven der CeO_2 Kolloid aktivierten Kathode 5. bis 50. Elektrolysetag

Beim Verlauf der I,U-Kurven lassen sich jetzt 3 lineare Bereich beobachten. Bei einer Stromdichte von 60mA/cm^2 ist ein Wendepunkt zu beobachten. Zwischen einer Stromdichte von 0.01 bis 0.1 ist die Steigung der Kurve am größten und flacht dann wieder ab. Besonders ausgeprägt ist das Verhalten am 5. Tag zu beobachten. Die bestimmten Tafelsteigungen sind in **Tabelle 6-9** zusammengefaßt.

Tabelle 6-9: Tafelsteigungen der CeO_2 Kolloid aktivierten Kathode

Kathode:	SiNiO + Ce-Kolloid			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
d	mV/dec	mV/dec	mV/dec	steig. /fallend
5		102	102	
10	26	110	86	konst.
15	21	119	84	konst.
20	21	123	85	konst.
30	21	122	86	konst.
40	21	124	87	konst.
50	22	126	90	konst.
Strombereich:	7e-4-0.01A/cm^2	0.01-1A/cm^2	7e-4-1A/cm^2	

Die nach dem 5. Tag erhaltenen Tafelsteigungen sind sehr konstant. Es tritt kaum mehr eine Steigungsänderung im low Strombereich auf. Im high Strombereich ist ab dem 15. Elektrolysetag ein konstantes Steigungsverhalten zu beobachten.

7 Aktivierung der Anode

In der Literatur läßt sich eine Vielzahl verschiedener Aktivierungsmöglichkeiten für die Sauerstoffentwicklung im alkalischen Milieu finden. Bei den von K. Yukio et al. patentierten Edelmetallaktivierungen mit Ir, Ta, Pt, die entweder in Form der Hexachlorosäure oder als Alkoxid zum Einsatz kommen [105, 99] ist davon auszugehen, daß die Edelmetallaktivierungen nach den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen auf der Anodenseite nicht (langzeit)stabil sind. Die meisten Veröffentlichungen beschäftigen sich mit dem Versuch die Verwendung von Edelmetallen für die Katalyse der Anode zu vermeiden [85-107]. Wie im Fall des Iridiums bereits erwähnt, korrodieren die Edelmetalle selbst oder aber das Trägermaterial unter dem ständigen Angriff durch das positive Elektrodenpotential und dem gebildeten Sauerstoff (status naszendi). In beiden Fällen führt dies zu einem Verlust des Aktivierungsmittels.

Beim Versuch die anodische Überspannung zu senken kommt eine Vielzahl von Übergangsmetallen (oxiden) zum Einsatz. Die dabei am häufigsten genannten Elemente sind: Nickel (Ni), Eisen (Fe), Cobalt (Co), Mangan (Mn), Zink (Zn), Aluminium (Al), Lanthan (La), Strontium (Sr) und Barium (Ba) [85-107]. Dabei werden die Metalle in den seltensten Fällen elementar eingesetzt, sondern entweder als Legierungen oder noch häufiger als Mischoxide. Besonders bevorzugt sind hier Spinelle. Diese Gruppe der Mischoxide der allgemeinen Summenformel AB_2O_4 ist sehr stark vertreten. Als Elemente der Gruppe A (zweiwertig) kommen dabei folgende Elemente zum Einsatz: La, Sr, Ba, Co, Mn und Ni. Für die Gruppe B (drei- oder vierwertig) werden Co, Ni und Fe verwendet. Um die entsprechend aktivierten Elektroden herzustellen, werden die Oxide meist im Vorfeld hergestellt und dann auf die Elektroden aufgetragen und fixiert. Die Oxide werden auch mit einem organischen Binder (PTFE) vermengt und mit dem Ableiter verpreßt. Auch die VPS (Vakuum- Plasma- Sprühtechnik) oder LPPS (low pressure plasma spray) werden auf der Anodenseite mit Erfolg eingesetzt [91-94; 96].

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen oder Legierungen, sowie Oxiden auf einem Elektrodenträger ist eine weiter Aktivierungsvariante [86, 87, 97, 98, 108]. Dabei können die Metalle/Oxide entweder vor dem Einsatz (ex-situ Verfahren [87, 97, 98,108]) oder während des Einsatzes (in situ [86]) als Anode aktiviert werden.

Die in der Literatur erwähnten Verfahren setzen ein Trägermaterial voraus (meist Nikkel), das dann auf die eine oder andere Art beschichtet wird. Damit sind alle genannten Aktivierungsverfahren mit einer zeitlich begrenzten Aktivität behaftet. Denn im Laufe

der fortschreitenden Elektrolysezeit korrodiert der Träger und das adsorbierte Aktivierungsmittel geht verloren. Dieser Prozeß läßt sich nicht verhindern. So verlieren z. B. Raney-Nickel aktivierte Anoden ihre Aktivität nach etwa 3-4 Jahren. Die Aktivität geht dann verloren, wenn das letzte Zn oder Al ausgelaugt wurde [151].

7.1 Aktivierung der Anode durch Schlickerzusätze

Zielsetzung des entwickelten Aktivierungsverfahrens war es, durch Zugabe von aktivierenden Elementen zum Elektrodenschlicker eine sich selbst aktivierende Elektrodeneinheit herzustellen. Dieses Verfahren stellt eine Kombination der externen Aktvierung der Elektroden und der in – situ Aktivierung der Elektroden beim Elektrolysebetrieb dar.

7.1.1 Beschreibung des Aktivierungsverfahrens

Durch die Zugabe von Übergangsmetallen oder deren Oxide zum Elektrodenschlicker wurden nach dem reduktiven Sintern Elektroden erhalten, die sich während des Elektrolysebetriebes selbst aktivieren. Das Aktivierungsmittel stammt damit aus dem Bulkmaterial der Elektrode. Dies führt zu einer ständigen Nachaktivierung der Elektrode aus ihrer eigenen Substanz. Es handelt sich damit um eine **Ex/in-situ – Aktivierungsverfahren**. Das aktivierende Element wird bei der Herstellung der Elektrode (Elektrodenschlicker) zugesetzt (**Ex**terne Zugabe). Die Aktivierung der Elektrode erfolgt dann während des Betriebs der Elektrolyseanlage (**in-situ**). T. Schmidt fand heraus, daß sich Fe_2O_3 für die in situ Aktivierung der Anode gut eignet [5, 86]. Aus diesem Grund wurde mit dem Zusatz von Fe zum Elektrodenschlicker begonnen. Ein weiterer Effekt, der bei der Ex/in situ – Aktivierung zu einem verbesserten Anodenpotential führen kann, ist die Vergrößerung der Elektrodenoberfläche. Bei einer Elektrode, die aus Ni und Fe besteht wird nach und nach das Eisen ausgelaugt werden. Scheidet es sich nicht als Oxid auf der Elektrode ab, führt dies allmählich zu einer Vergrößerung der aktiven Nickeloberfläche (NiO-Oberfläche). Dies wäre jedoch ein Effekt, der erst nach einer längeren Laufzeit (2-3Jahre) auftritt.

7.1.2 Herstellung der Sinter (Nickel - Eisen) Elektroden (NiFe (I-V)e)

Um dies Art der Anodenaktivierung auch finanziell interessant zu machen, wurde zunächst versucht, das Eisen in Form von Fe_2O_3 dem Elektrodenschlicker zuzusetzen.

Da der Rost jedoch sehr hydrophil ist, konnten Elektroden, denen mehr als 1wt% (bezogen auf den NiO-grün-Anteil) Fe_2O_3 zugesetzt wurde, nicht mehr hergestellt werden. Nicht nur der Schlicker wurde für das Foliengießen viel zu zäh flüssig, sondern auch die reduktive Sinterung gelang nicht mehr. Aus diesem Grund wurde auf teureres Eisenpulver zurückgegriffen, das bis zu einem Anteil von 30wt% eingesetzt werden kann. Das Verhalten des Schlickers bei der Veränderung der Feststoff Anteile war problematisch. Der Elektrodenschlicker war für die Herstellung von geschäumten Sinternickelelektroden optimiert. Durch den teilweisen Ersatz des NiO (grün) war ein verändertes Verhalten des Elektrodenschlickers zu beobachten. Dadurch resultierten teilweise Elektroden, die nicht immer eine ideale Elektrodenstruktur (trichterförmige Poren) aufwiesen. Für die ex-in-situ Aktivierung der Anode wurden viele verschiedene Elementzusätze (V, Nb, Co, Fe, Mo, Cr, C-Pulver, Mn, Cu)[1] getestet.

In der folgenden Tabelle sind die Mengenverhältnisse der festen und flüssigen Bestandteile der Elektrodenschlicker für die Nickel – Eisenelektroden zusammengestellt.

[1] Viele der untersuchten Zusätze führten nicht zu einer Aktivierung der Anode. Sie sind aus diesem Grund hier nicht weiter erwähnt (V, Nb, Co, Mo, C-Pulver, Mn, Cu, Zn).

Tabelle 7-1: Schlickeransätze Sinter (Nickel – Eisen) Elektroden NiFe (I-V)e

Elektrodenname Substanzen	**NiFe Ie**	**NiFe IIe**	**NiFe IIIe**	**NiFe IVe**	**NiFe Ve**
fest	**[g]**	**[g]**	**[g]**	**[g]**	**[g]**
NiO grün	103.7	101.6	95.3	89	73.3
NiO schwarz	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
Fe Zusatz	0.9	2.8	8.5	14.2	28.5
Zusatzgehalt	**1%**	**3%**	**9%**	**15%**	**30%**
NaHCO3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3
Wachs	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
Tylose	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
flüssig	**[g]**	**[g]**	**[g]**	**[g]**	**[g]**
Mowiol (10wt%)	51	51	51	51	51
Wasser	17	17	17	17	17
Glyzerin	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
Optapix	2.3	2.3	2.3	4.3	4.3

Der Zusatz an elementarem (Index **e „**NiFe I**e**“) Eisen zum Elektrodenschlicker führt dazu, das die Viskosität abnimmt. Aus diesem Grund wurde beim IV. und V. Ansatz die Optapixmenge und die Tylosemenge erhöht. Als Zusatz diente Eisenpulver der Firma Alfa (<200mesh).

7.1.3 Zusammensetzung der NiFe (I-V)e Elektroden nach dem Sintern

Da bei der Sinterung (970°C) keine einheitliche Durchmischung der Elemente Fe und

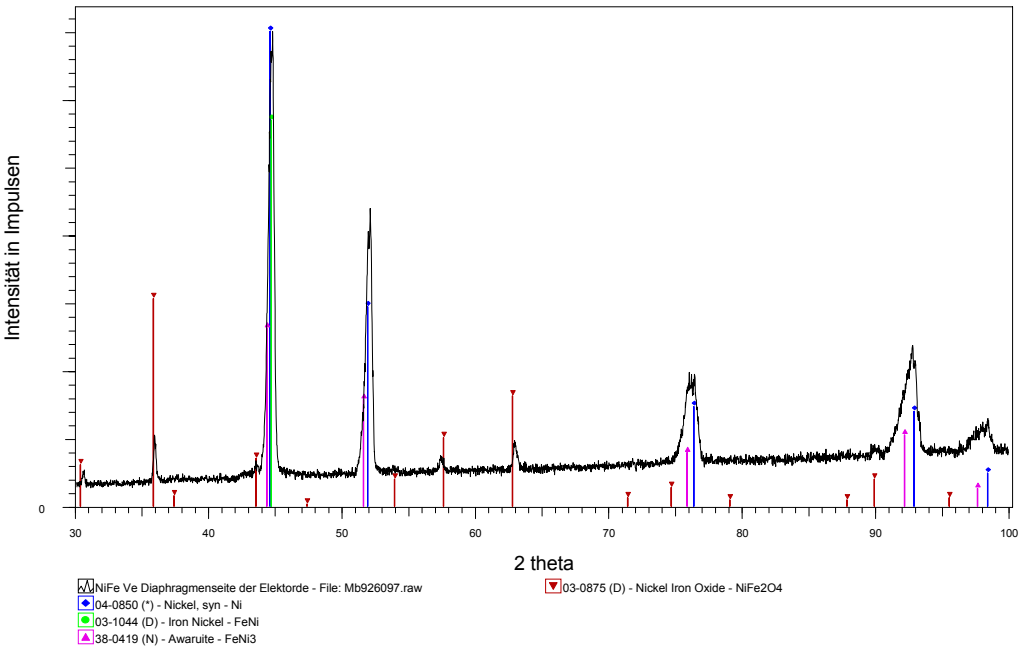


Abb. 7-1: XRD – Diagramm der NiFe Ve Elektrode

Ni stattfinden kann, wird die Bildung von Mischphasen unterschiedlicher Zusammensetzung erwartet. Um die Zusammensetzung der Elektrode genauer zu untersuchen, wurde ein Röntgendiffraktogramm (XRD) der NiFe Ve Elektrode aufgenommen. Das XRD ist in Abb. 7-1 abgebildet. Anhand der Röntgenstruckturuntersuchung lassen sich mehrere Ni - Fe Phasen mit variierender Zusammensetzung finden. Offensichtlich wurde ein Zusammensetzungsgradient erzielt, der bei 100% Nickel beginnt und bei NiFe (50%/50%) endet. Elementares Eisen läßt sich nicht mehr finden. Zusätzlich zu den elementaren Mischphasen ist noch das Oxid (Ni, Fe)Fe_2O_4 vorhanden. Da die Elektrode vor der Untersuchung noch nicht im Einsatz war, hat sich das Oxid nach dem Sinterprozeß gebildet. Aufgrund der aktivierenden Wirkung des Oxids für die Sauerstoffentwicklung wird eine entsprechend geringe Überspannung erwartet [102, 106]. Damit zeigen die Elektroden bereits vor dem Einsatz als Anoden den gewünschten Effekt der Selbstaktivierung.

Um zu erklären, wie es zu dem Mischungsgradienten kommt, soll die folgende Skizze dienen (vgl.: Abb. 7-2).

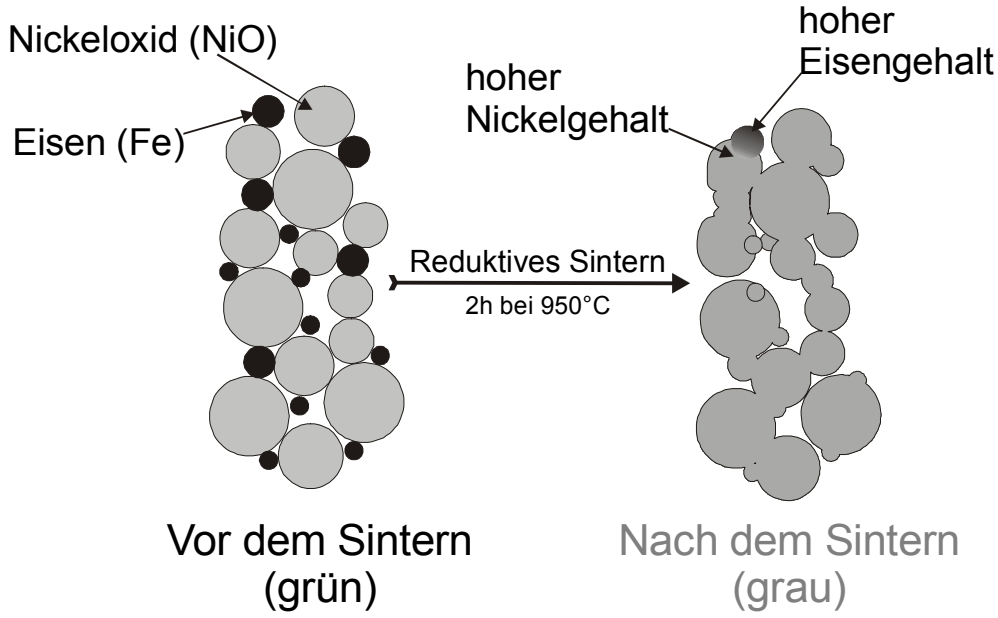


Abb. 7-2: Skizze zum Mischungsgradienten

Da der prozentuale Anteil an Eisen im Schlicker in allen untersuchten Fällen immer kleiner ist als der Nickelanteil, ist zu erwarten, daß vor dem Sintern jedes Eisenpartikel mit mindestens einem Nickeloxid Partikel in direktem Kontakt steht. Bei der Sinterung, die in reduktiver Atmosphäre ($\lambda<1$) stattfindet, wird das Nickeloxid (Eisenoxid) reduziert und bei der Ausbildung der Sinterhälse lösen sich die sehr kleinen Eisenpartikel in den Nickelpartikeln. Je nach Eindringtiefe des Eisens erhält man dann eine Phasenzusammensetzung mit einem niedrigen ($FeNi_3$) oder mit einem höheren (NiFe) Eisengehalt. Dies ist sehr vorteilhaft für die Bildung der gewünschten Ni – Fe Oxide während des Einsatzes der NiFe Elektroden als Anode. Es sind bereits viele verschiedene Mischungsverhältnisse von vornherein vorhanden. Sie müssen lediglich noch oxidiert werden. Damit kann von der unvermeidliche Korrosion der Elektrode profitiert werden.

7.1.4 Optische Untersuchung der NiFe (I-V)e Elektroden

Zur optischen Untersuchung wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Elektroden mit unterschiedlichen Vergrößerungen gemacht (x1000; x5000).

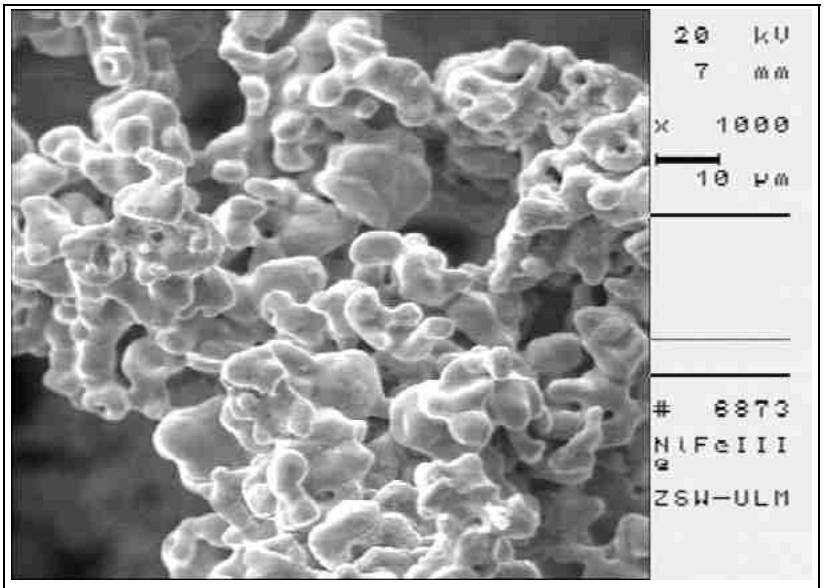


Abb. 7-3: REM NiFe IIIe 1000fache Vergrößerung

Die Aufnahmen (vgl.: Abb. 7-3 & Abb. 7-4) zeigen deutlich den einheitlichen Einbau des Eisens in die Sinterstruktur. Die Elektroden weisen eine gute Porosität mit einer

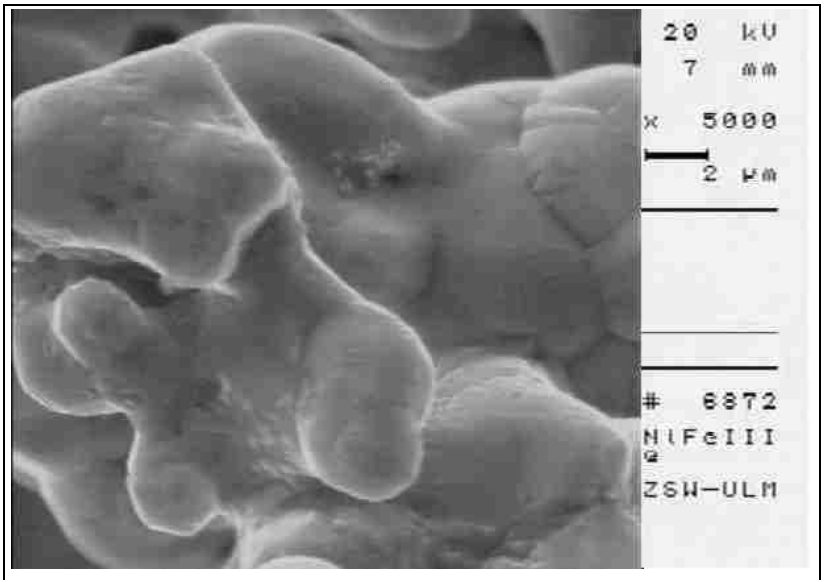


Abb. 7-4: REM NiFe IIIe 5000fache Vergrößerung

etwas rauheren Elektrolytseite auf.

Somit ist auch ein guter Abtransport des Sauerstoffs gewährleistet. Die Elektroden haben aufgrund zahlreichen Sinterhälse eine gute Stabilität.

7.1.5 Stabilität des Eisens (bzw. Eisenoxid)

In Abb. 7-5 ist das Pourbaix – Diagramm des Eisens abgebildet. Der senkrechte Strich bei pH=14,1 markiert den Arbeitsbereich. Die gestrichelte Gerade b stellt die Sauerstoffentwicklung in Abhängigkeit des pH-Wertes dar. Mit einem Sauerstoffent-

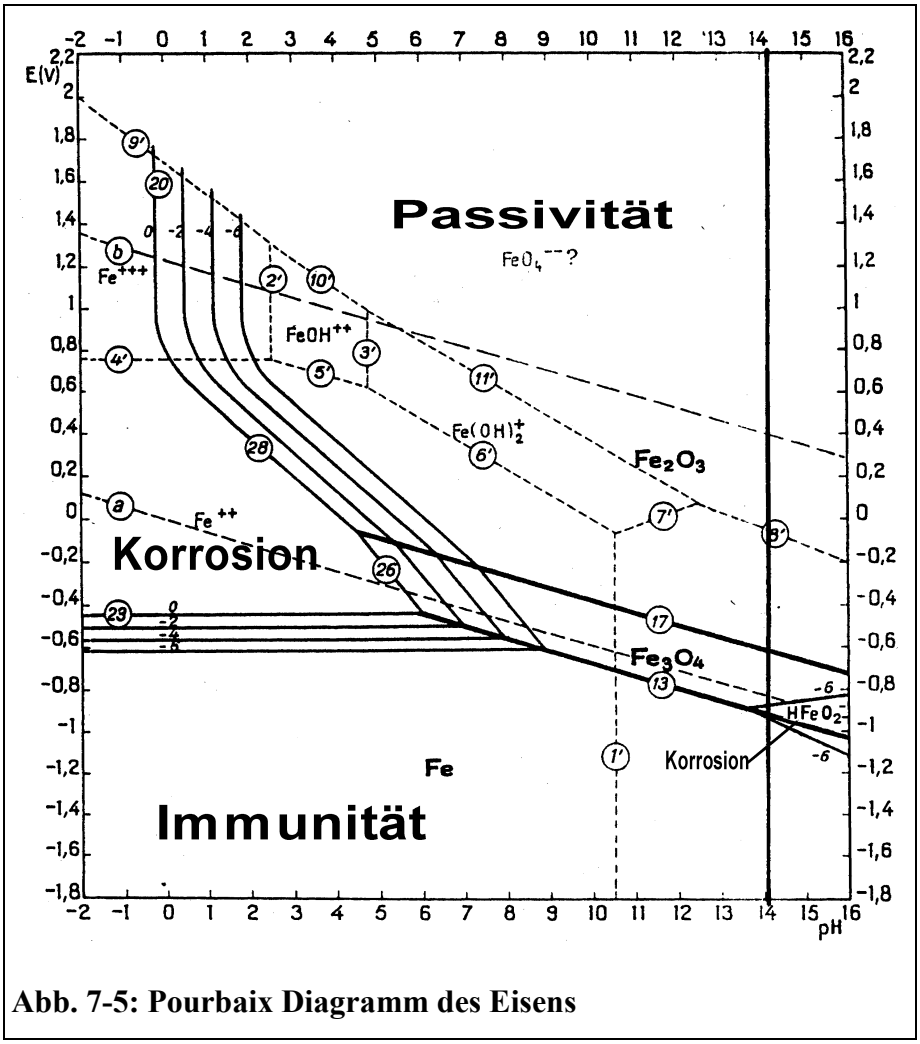


Abb. 7-5: Pourbaix Diagramm des Eisens

wicklungspotential von 500-600mV (vs. Hg/HgO ≙ 490-590mV vs. SHE) liegt die Anode im Passivbereich des Eisens, das in diesem Potentialbereich als Fe_2O_3 vorliegt. Bei dem eingezeichneten pH - Bereich wäre eine Korrosion nur bei einem Potential kleiner -1V (vs. SHE) möglich. Da das Eisen mit Nickel legiert ist, ist anzunehmen, daß durch diese Vermischung auch das Korrosionsverhalten beeinflußt wird. Dazu kommen noch der unter Betriebsbedingungen höhere Druck (30bar) und die erhöhte Temperatur (80°C). Trotzdem liegt die Sauerstoffentwicklung tief im Passivbereich, was die Stabilität des Fe_2O_3 während des Elektrolysebetriebs sichert. Ein weiteres Indiz für die Stabilität ist die in der Literatur unter den Bedingungen der fortschrittlichen alkalische Wasserelektrolyse als stabil geltende Mischoxidphase

{(Ni,Fe)Fe_2O_4} [102, 106], die bereits vor dem Einsatz der Elektroden nachgewiesen wurde.

7.1.6 Elektrochemische Eigenschaften der NiFe (I-V)e Elektroden

Von den fünf in Tabelle 7-6 aufgeführten NiFe Elektroden wurden 4 elektrochemisch untersucht. Das unterschiedliche Verhalten der NiFe Elektroden soll anhand zweier ausgewählter Bespiele (NiFe Ie und NiFe IVe) veranschaulicht werden. Da die U,T; t – Diagramme (sowie die I,U – Kurven) keine weiteren zusätzliche Informationen für das Verhalten der NiFe Elektroden liefern, sollen sie hier nicht betrachtet werden.

NiFe Ie

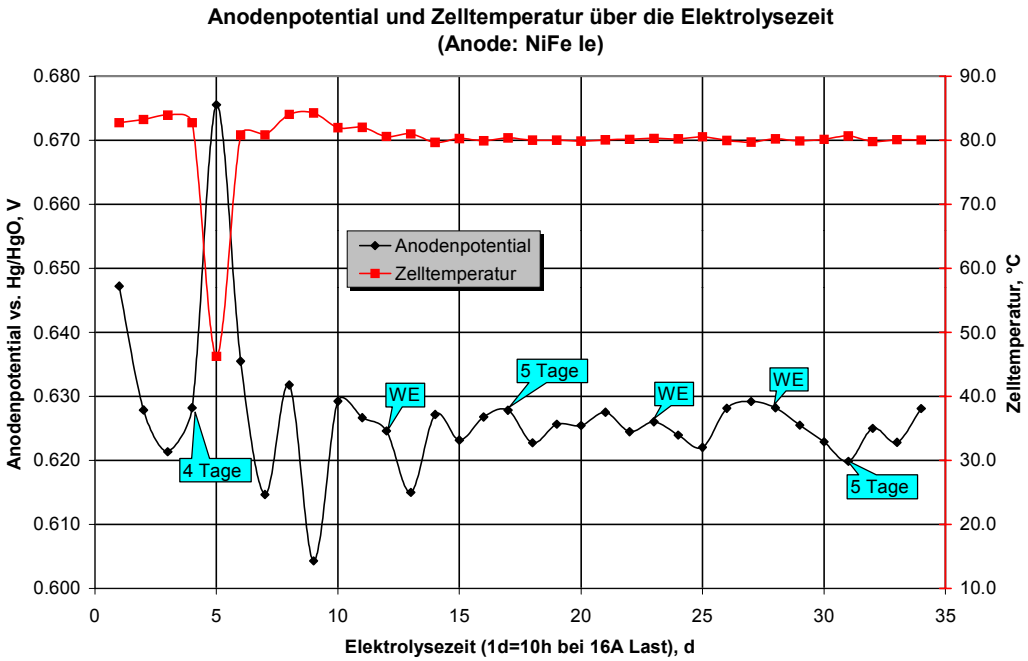


Abb. 7-6: U,T; t – Diagramm der NiFe Ie Elektrode

Das U,T; t – Diagramm (Abb. 7-6) zeigt am fünften Elektrolysetag einen starken Anstieg des Potentials. Wie anhand des Zelltemperaturverlaufs zu erkennen ist, ist der Spannungsanstieg auf den Ausfall der Thermostatisierung zurückzuführen. Die mit den Legenden (WE; 5 Tage; 4 Tage) versehenen Potentiale kennzeichnen die Elektrolysetag nach denen eine Pause (Strom nur bei 50mA) stattgefunden hat. Eine mit WE (Wochenende) gekennzeichnete Pause umfaßt zwei Tage unter Ruhestrom

(50mA). An den anderen Tagen ist die Zahl der Tage unter Ruhestrom angegeben. Es fällt auf, daß sich das Anodenpotential durch eine Ruhestromphase verbessert. Dies entspricht der Beobachtung bei reinen Nickelelektroden. Dort wird die aktivierende Wirkung in „Ruhephasen“ (meist stromlos) auf die Bildung von dreiwertigem Nickel (Ni(III)) aus vierwertigem Nickel (Ni(IV)) zurückgeführt. Das dreiwertige Nickel liegt in Form des β/γ-NiOOH vor, das die Sauerstoffentwicklung katalysieren [32-34].
Die in Abb. 7-7 dargestellten Strom/Spannungskurven der NiFe Ie Anode zeigen ein recht gutes Tafelverhalten. Dennoch wurde die Bestimmung der Tafelsteigung(en) wie

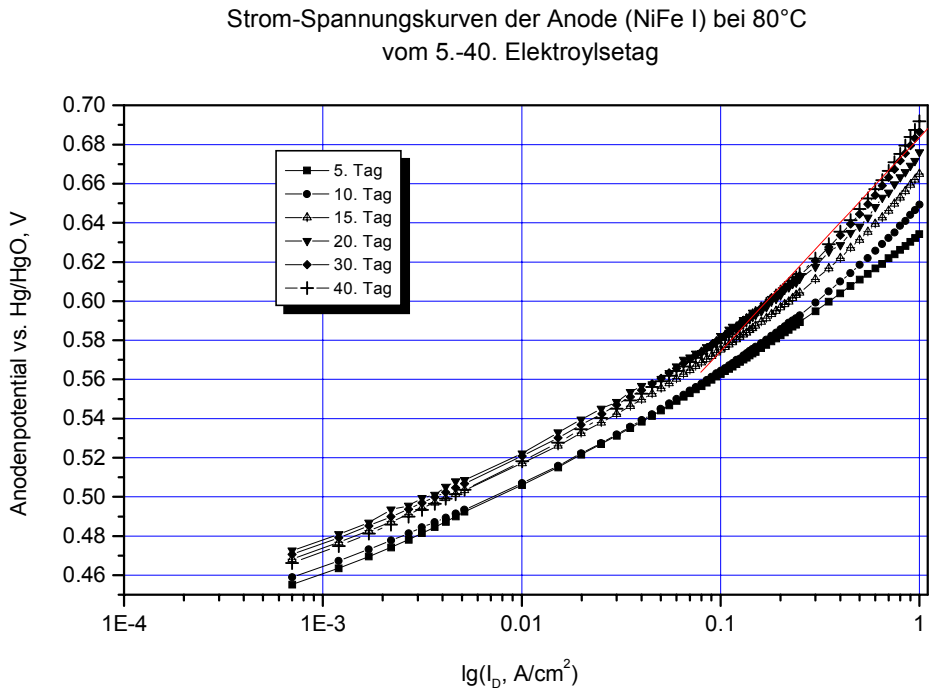


Abb. 7-7: I,U – Kurven der NiFe Ie Elektrode vom 5. bis zum 30. Elektrolysetag

bei den Kathoden in drei Bereiche aufgeteilt (high; low; mittel). Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 7-2 zusammengestellt. Der am 5. Elektrolysetag beobachtete Offset von 60mV ist eine Ursache des oben bereits erwähnten Ausfalls der Thermostatisierung. Die erhaltenen Tafelsteigung sind sehr konstant über die gesamte Meßzeit hinweg. Alle I,U – Kurven liegen sehr dicht beieinander (nur wenige mV Differenz), was ein Indiz für die konstante Aktivität der Anode ist.

Tabelle 7-2: Tafelsteigungen der I,U – Kurven der Anode NiFe Ie

Anode:	**NiFe Ie**			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
d	mV/dec	mV/dec	mV/dec	steig. /fallend
5	44	69	57	konst.
10	46	69	57	konst.
15	45	68	56	konst.
20	45	66	55	konst.
30	45	66	55	konst.
Strombereich:	7e-4 - 0,035 A/cm^2	0,035 - 1A/cm^2	7e-4 - 1 A/cm^2	

Die erhaltenen Tafelsteigungen im „high“ Strombereich sind etwa 15-20mV höher als von R. N. Singh et al. [106] angegeben. Die im „low“ Strombereich gemessenen Werte decken sich jedoch mit seinen Angaben (40mV±5mV).

NiFe IVe

Die NiFe IVe Elektrode stellt die Elektrode mit einem 15wt%igen Eisengehalt dar. Aufgrund des höheren Eisengehalt wird auch eine bessere Aktivität erwartet, da mehr Eisen zur Verfügung steht, das zur Bildung von aktivierenden Mischoxiden herangezogen werden kann.

Das in (Abb. 7-8) abgebildete U,T; t – Diagramm bestätigt diese Annahme. Das Potential der NiFe IVe Elektrode liegt im Mittel über der gesamten Meßzeit um 24mV niedriger als das mittlere NiFe Ie Potential. Bei der Berechnung des mittleren Potentials wurden die Temperatur bedingten Schwankungen die bei der NiFe Ie Elektrode auftraten für die Berechnung des Mittelwerts nicht berücksichtigt. Die NiFe IVe Elektrode zeigt ein ausgeprägtes „Wochenendverhalten“. Das Anodenpotential reduziert sich fast nach jeder Ruhephase um 4-5mV. Dabei ist zu beobachten, daß sich das Potential im 30-Tage-Mittel um insgesamt 12mV verbessert. Die Abnahme des Anodenpotentials scheint nach dem 27. Elektrolysetag noch nicht beendet zu sein.

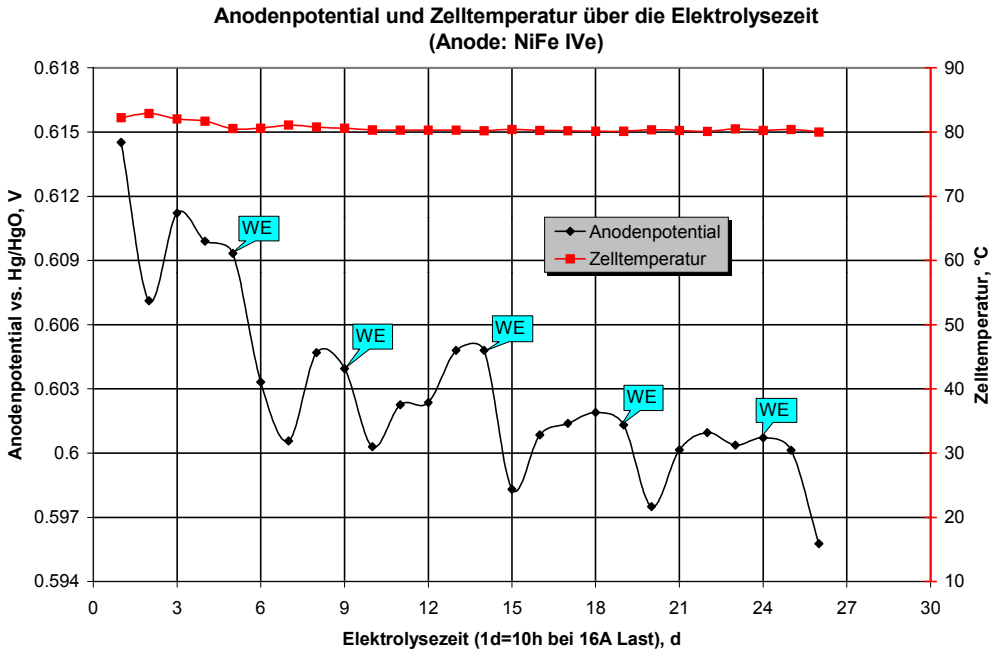


Abb. 7-8: U,T; t – Diagramm der NiFe IVe Elektrode

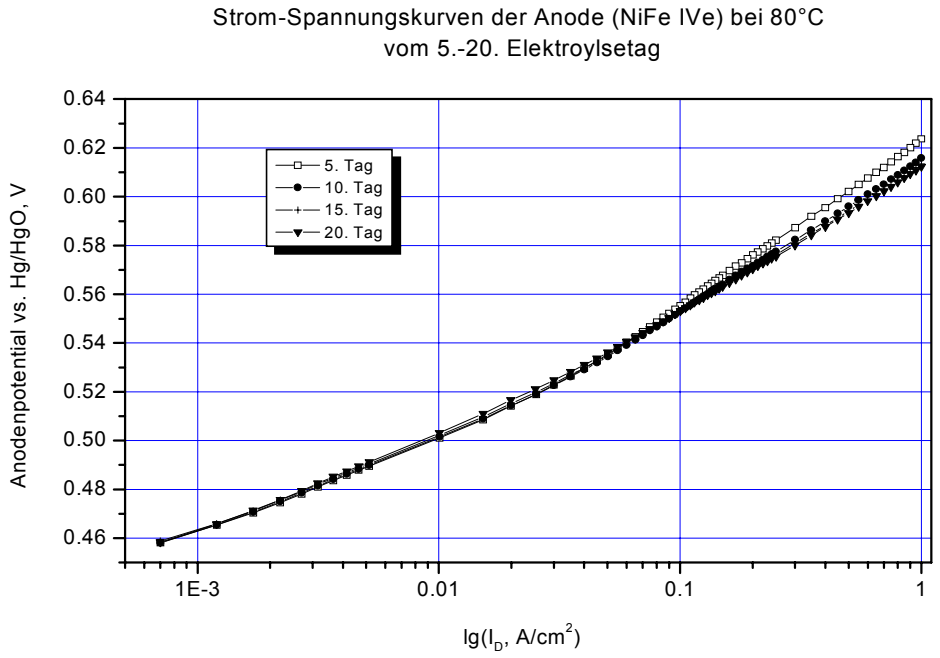


Abb. 7-9: I,U – Kurven der NiFe IVe Elektrode vom 5. bis zum 20. Elektrolysetag

Die Strom/Spannungskurven der NiFe IVe Anode zeigen ein besseres Verhalten im Vergleich zur NiFe Ie Anode. Die Steigungen im „high“ Strombereich sinken im Laufe der Messung merklich.

Auch im „low“ Strombereich sind die Kurven nahezu deckungsgleich mit einer sehr geringen Steigung von 41mV/dec. Die Steigungen aller erhaltener Tafelgeraden sind in **Tabelle 7-3** zusammengefaßt.

Tabelle 7-3: Tafelsteigungen der I,U – Kurven der Anode NiFe IVe

Anode:	**NiFe IVe**			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
[d]	[mV/dec]	[mV/dec]	[mV/dec]	steig. /fallend
5	41	68	55	fallend
10	40	62	52	fallend
15	41	60	51	fallend
20	41	58	50	fallend
Strombereich:	7e-4 - 0.05A/cm^2	0.05 - 1A/cm^2	7e-4 - 1A/cm^2	

Durch die kontinuierliche Abnahme der Tafelsteigungen im „high“ Strombereich nimmt die mittleren Tafelsteigungen ebenfalls erkennbar ab.

Um einen Überblick über alle Ergebnisse der NiFe Elektroden zu bekommen wurden die mittleren Anodenpotentiale über die gesamte Meßzeit berechnet und über die zugegebenen Eisenmenge aufgetragen. Dabei wurden Anodenpotentiale die bei zu

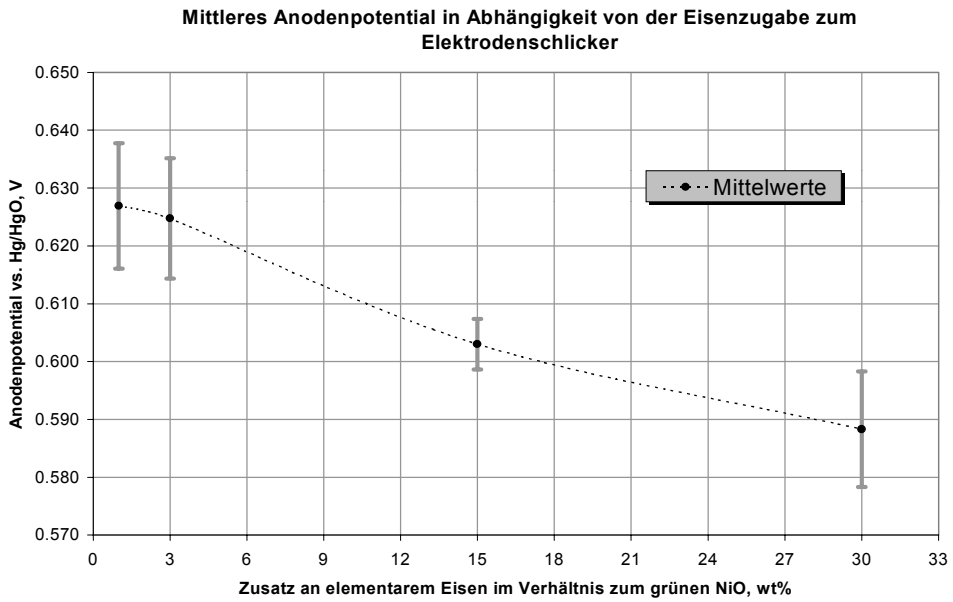


Abb. 7-10: Das mittlere Anodenpotential in Abhängigkeit von der Eisenzugabe zum Elektrodenschlicker (Ni/Fe – Elektroden)

niedriger Zelltemperatur (<80°C) gemessen wurden nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7-10 graphisch dargestellt. Die erhaltenen Anodenpotentiale wurden dann über den jeweiligen Zusatz an Eisen in wt% aufgetragen. Es zeichnet sich eine klare Tendenz ab. Je mehr Eisen dem Elektrodenschlicker zugesetzt wurde, desto besser war die NiFe Elektrode. Im Gegensatz zu den von R. N. Singh et al [106] gemachten Beobachtungen, daß eine optimale Aktivierung bei einem Eisengehalt von 17,8wt% erreicht wird, wird in dieser Arbeit das Optimum bei einer Zugabe von 30wt% Eisenpulver erreicht. Bei R. N. Singh et al. handelte es sich um eine dünne galvanisch abgeschiedene Ni - Fe Schicht.

7.1.7 Bestimmung der Aktivierungsenergie der NiFe Ve Elektrode

Da die NiFe Ve Elektrode in dieser Meßreihe die Anode mit der besten Aktivität darstellt, wird die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffentwicklung an dieser

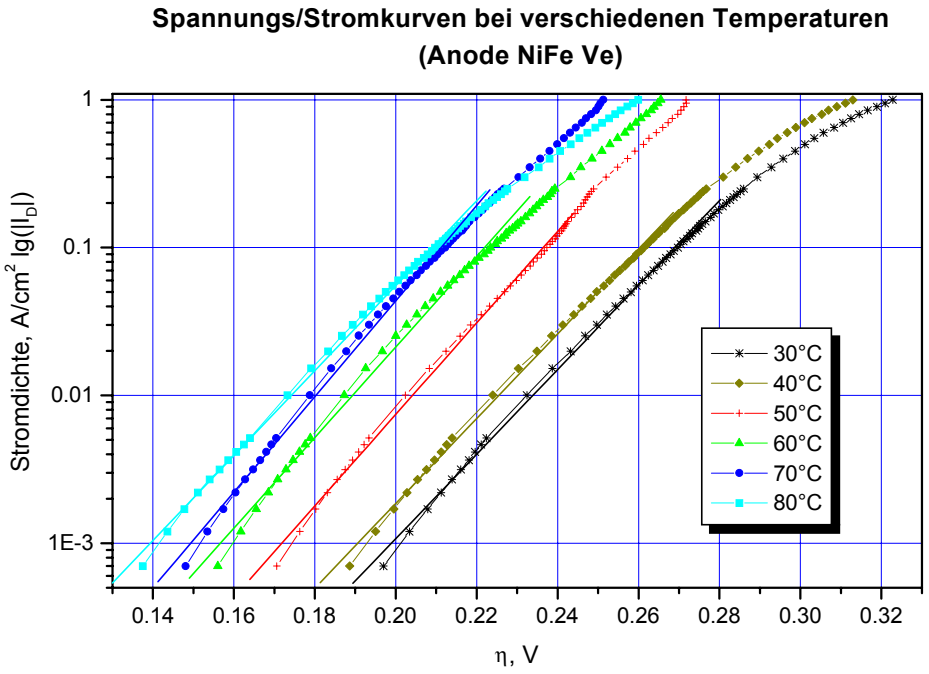


Abb. 7-11: T abhängige U, I – Kurven der NiFe Ve Elektrode

Elektrode bestimmt. Zu diesem Zweck wurden mehrere Strom/Spannungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Unter Berücksichtigung des IR - Drops und des entsprechenden Bezugspotentials in Abhängigkeit von der Zelltemperatur wurden folgende U,I – Kurven erhalten (Abb. 7-11). Über die Auftragung der aus den Ordinatenschnittpunkten bestimmten Austauschstromdichten und der reziproken Temperatur, läßt sich die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffentwicklung bestimmen (vgl.: Abb. 7-12):

E_A=63±11kJ/mol, bei einem mittleren Durchtrittsfaktor von α=0,98.

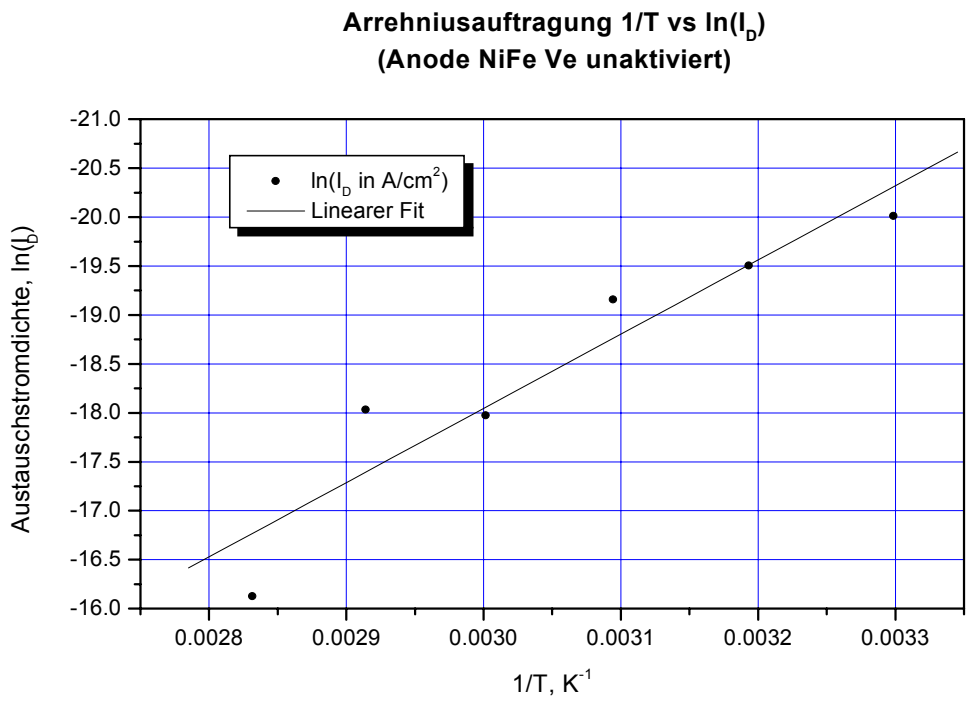


Abb. 7-12: Arrehniusauftragung {1/T vs. ln(I_D)} für die NiFe Ve Anode

7.2 Weitere Aktivierungsmöglichkeiten über ternäre Gemische

Bei der Herstellung von Sinteranoden, die aus zwei oder mehr Komponenten bestehen, ist eine Vielzahl Kombinationen möglich. Selbstverständlich ist nicht nur die Kombination von 2 Elementen sondern auch von 3 (bis beliebig) möglich. Durch die Kombination mehrerer Elemente im Schlicker, lassen sich Elektroden mit ganz individuellen Eigenschaften erzeugen, die für die Sauerstoffentwicklung vorteilhaft sein sollten.

Bei Korrosionsuntersuchungen zweier Edelstähle (1.4571 und 1.4539) wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Durch die Einlagerung von Edelstahlstücken in die PTFE Gefäße, in denen sich auch die Testzellen (+Elektrolyt) befanden, erfolgte im Laufe der Elektrolysezeit eine signifikante Verbesserung der Zellspannung (50-100mV). Diese Zellspannungsreduzierung resultierte fast ausschließlich aus der Reduktion des Anodenpotentials. Die Ursache dieser Verbesserung lag in der Korrosion der eingelagerten Edelstähle begründet, deren Oberfläche durch die Bildung von Korrosionprodukten braun bis schwarz gefärbt waren. Die Anoden hatten sich durch die Bildung von aktiven Eisen(Chrom)oxiden aktiviert. Das Anodenpotential der auf diese

Weise aktivierten Anoden war noch geringer, als das der mit Fe im Schlicker aktivierten Sinter NiFe Elektroden. Bei einer quantitativen EDX Untersuchung der „edelstahlaktivierten“ Elektroden konnte neben Eisen eine geringe Mengen an Chrom und Titan auf den Elektroden nachgewiesen werden (Gehalt <1A%). Es wurde versucht diese Mischungen **ex-situ** herzustellen. Bei der Kombination von Nickel, Eisen und Titan ergab sich keinerlei Verbesserung des Anodenpotential, anders hingegen bei der Kombination von Nickel, Eisen und Chrom.

Für die Herstellung der Anode wurde folgender Schlickeransatz verwendet (Tabelle 7-4).

Tabelle 7-4: Schlickerzusammensetzung der NiCrFe Elektrode

Elektrodenname Substanzen	**NiCrFe**		
fest	**[g]**	***flüssig***	**[g]**
NiO grün	96,8	Mowiol (10wt%)	51
NiO schwarz	9.8	Wasser	17
Fe Zusatz	7	Glyzerin	8.9
Cr_2O_3 Zusatz	0,53	Optapix	2.3
NaHCO3	19.3		
Wachs	7.4		
Tylose	0.1		

Die Struktur und das Aussehen der nach dem reduktiven Sintern erhaltenen Elektrode ist dem der NiFe Elektroden mit höherem Fe Gehalt sehr ähnlich. Die Elektrode ist lediglich etwas dunkler.

7.2.1 Elektrochemische Eigenschaften der NiCrFe Elektrode

Wie bei den vorangegangenen Messungen wird die Aktivität der Elektrode hauptsächlich durch das Anodenpotential, unter einer Strombelastung von 0,8A/cm^2 in einer 30wt%igen KOH und bei einer Betriebstemperatur von 80°C, charakterisiert. Der in Abb. 7-13 dargestellte U,T; t – Verlauf zeigt einen sehr deutlich ausgeprägten „Wochenend-“ Verlauf (WE). Wie schon bei der elektrochemischen Untersuchung der NiFe Elektroden festgestellt wurde, aktiviert sich auch die NiCrFe Elektrode in den Ruhephasen (Ruhestromdichte: 2,5mA/cm^2). Die Spannungsdifferenz, um die das

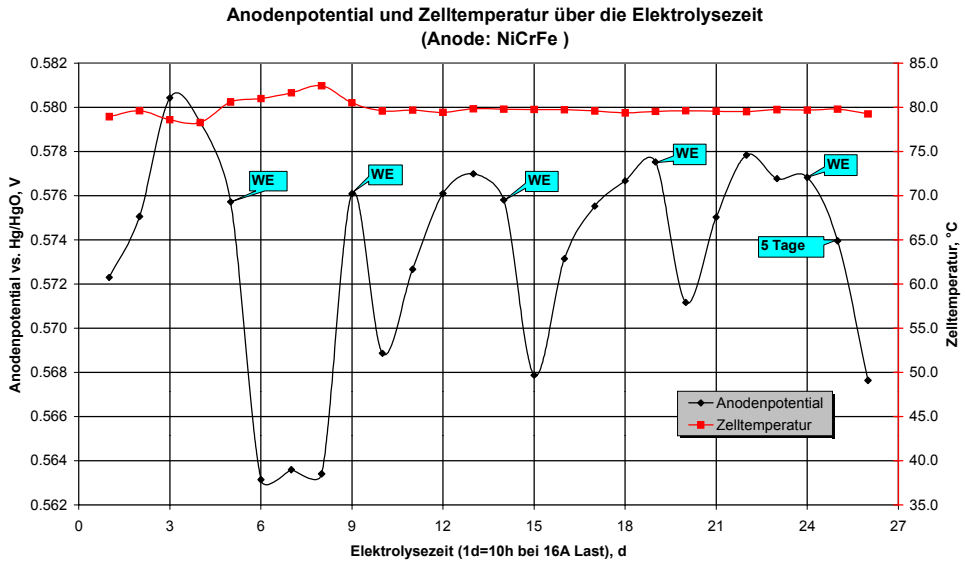


Abb. 7-13: U,T; t – Diagramm der NiCrFe Sinterelektrode

Anodenpotential nach jedem Wochenende reduziert wird liegt dabei bei etwa 6-10mV. Durch die ständige Nachaktivierung der NiCrFe Elektrode liegt das mittlere Anodenpotential bei 0,573 V (vs. Hg/HgO). Damit liegt die Überspannung (η) bei +240mV. Es wird nach dem 5. bis 20. Elektrolysetag eine deutlich Reduktion der Tafelsteigung im low Strombereich und im high Strombereich im Vergleich mit den NiFe – Elektroden gefunden. Die I,U – Kurven der NiCrFe Elektroden zeigen im Bereich um 0,1A/cm^2 einen stärkeren Anstieg als für kleinere bzw. größere Werte der Stromdichte (vgl.: **Abb. 7-14**).

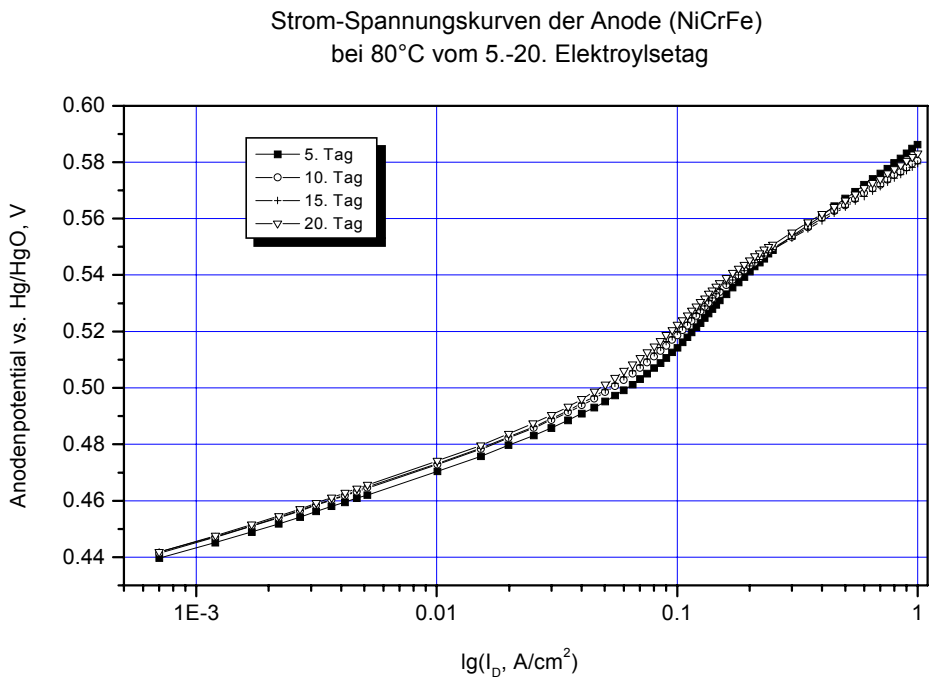


Abb. 7-14: I, U – Kurven der NiCrFe Elektrode nach dem 5. bis 20. Elektrolysetag

Die in Tabelle 7-5 zusammengestellten Werte der in den unterschiedlichen Bereich bestimmten Tafelsteigungen zeigen, daß alle I, U – Kurven sehr dicht beieinander liegen. Die Steigungen bleiben über die Meßzeit konstant.

Tabelle 7-5: Tafelsteigungen der NiCrFe Anode 5. bis 20. Elektrolysetag

Anode:	**NiCrFe**			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
d	mV/dec	mV/dec	mV/dec	steig. /fallend
5	30	72	50	fallend
10	31	64	48	konstant
15	31	62	48	konstant
20	32	63	49	steigend
Strombereich:	7e-4 - 0.05A/cm^2	0.05 - 1A/cm^2	7e-4 - 1A/cm^2	

7.2.2 Diskussion

Die aktivierend Wirkung der Ni, Fe (Cr) Oxide basiert laut Literatur [85-107] auf einem schnellen Oxidations- und Reduktionsprozeß des in zwei- und dreiwertiger Form vorliegenden Eisens (oder Nickel). Dadurch wird die Sauerstoffbildung begünstigt. $Fe^{3+} + 2OH^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O + ½ O_2$

Betrachtet man den Spannungsverlauf über die Elektrolysezeit bei den NiFe und der NiCrFe Elektrode etwas genauer, so kommt man eher zu der Annahme, daß eine für die Sauerstoffentwicklung wesentliche Spezies während der Elektrolyse teilweise verbraucht wird und sich erst in Ruhestromphasen wieder bildet. Die nach einem Wochenende wieder ansteigenden OER (Oxiden Evolution Reaktion) Potentiale sind ein Hinweis darauf. Dies würde auf eine die Bildung von dreiwertigem Nickel in Ruhestromphasen hinweisen ($Ni^{4+}O_2 \Leftrightarrow Ni^{3+}OOH$), wie es schon bei reinen SiNiO Elektroden beobachtet wurde [29, 32, 33]. Eine exakte Aussage über Reaktionsverlauf kann anhand der gesammelten Daten nicht gemacht werden. Dazu wären detailliertere Untersuchungen der Reaktionsmechanismen nötig.

Die NiCrFe Elektrode stellt die beste Anode dar, die im Laufe dieser Arbeit hergestellt wurde. Das heißt selbstverständlich nicht, das nicht noch bessere **Ex - in situ** Aktivierungsmöglichkeiten existieren. Dabei zeigen auch Elemente wie Zink, Mangan und Cobalt eine aktivierende Wirkung auf die Sauerstoffentwicklung unter Betriebsbedingungen. Die Reduktion des Anodenpotentials war jedoch geringer als im Fall der Eisen- und Chromzusätze. Eine noch sehr interessante Eigenschaft des Zink sei hier erwähnt. Durch die Zumischung von 1wt% Zink kann der Elektrodenschlicker zusätzlich aufgeschäumt werden. Das eingesetzte Zinkpulver zersetzte sich im Schlicker unter Wasserstoffentwicklung und führte zur Bildung zusätzlicher Gaskanäle. Es werden zusätzliche Poren vor allem auf der Unterseite der Elektrode erhalten. Bei höheren Zinkkonzentrationen werden die gegossenen Folien so stark aufgeschäumt, daß die Elektroden aufgrund ihrer schlechten Stabilität nicht mehr eingesetzt werden können.

Im Folgenden wird eine weitere Aktivierungsmöglichkeit von SiNiO – Elektroden für den Einsatz als Anoden in der alkalischen Hochleistungselektrolyse dargestellt.

7.3 Erzeugung von NiOOH zur Katalyse der Sauerstoffentwicklung

Diese Art der Anodenaktivierung basiert auf einer Veröffentlichung von S. Srinivasan et al. [152]. Die Autoren untersuchten die Reduktion des Anodenpotentials bei der

Verwendung von Nickelelektroden nach Abschaltphasen genauer. Sie stellen die Hypothese auf, daß durch die ständige „Überladung“ (Sauerstoffentwicklung) der Anode Ni^{4+} - Oxide gebildet werden. Diese hemmen die O_2 Entwicklung. In Abschaltphasen kann sich durch Oxidation des Elektrolyten NiOOH bilden (Ni^{3+} - Spezies). Das NiOOH ist, so stellen die Autoren fest, für das deutlich verbesserte (bis 100mV) Sauerstoffentwicklungspotential nach dem Wiedereinschalten der Elektrolyse verantwortlich. Die aktivierende Wirkung der Oxidhydroxide des Nickels soll dabei auf dem Wechsel zwischen der drei- und vierwertigen Oxidationsstufe basieren. Es wird folgender Mechanismus postuliert [28]:

Gleichung 7-1:

1.) $OH^- \Leftrightarrow OH^0_{ad} + e^-$

2.) $OH^0_{ad} + OH^- \Leftrightarrow O^-_{ad} + H_2O + e^-$

3.) $2\overset{+3}{Ni}OOH + O^-_{ad} \Leftrightarrow 2\overset{+4}{Ni}O_2 + H_2O + e^-$

4.) $\overset{+4}{Ni}O_2 + OH^0_{ad} \Leftrightarrow O_{ad} + \overset{+3}{Ni}OOH$

5.) $O_{ad} \Leftrightarrow \frac{1}{2}O_2$

Geht man von diesem möglichen Mechanismus aus, so würde die Erhöhung des NiOOH Gehalts eine beschleunigte Einstellung des Gleichgewichts und damit eine Verringerung der Aktivierungsenergie zur Folge haben. Da die Hydroxylionen in ausreichender Konzentration vorliegen sind die Reaktionsschritte 1 und 2 nur dann geschwindigkeitsbestimmend, wenn die Adsorption der Hydroxylionen gehemmt ist. Dies ist beim Einsatz von Nickel als Elektrodenmaterial auszuschließen. Andererseits kann auch die Versorgung (Diffusion) mit Hydroxylionen nicht sichergestellt sein. Aufgrund des intensiven Gasblasenrührens ist aber von einer idealen Versorgung mit Hydroxylionen auszugehen.

Bei eigenen Untersuchungen der Sinternickelelektroden konnte auch nach längeren Abschaltzeiten kein NiOOH mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Es wurden im wesentlichen Ni, NiO gefunden. Um dennoch die aktivierende Wirkung der NiOOH – Phasen näher zu untersuchen wurden die SiNiO Elektroden vor ihrem Einsatz in der Elektrolyse gezielt an der Oberfläche oxidiert.

7.3.1 Herstellung von γ – NiOOH auf der SiNiO – Elektrodenoberfläche

Ein Vorschrift für die Herstellung von Nickeloxidhydroxiden auf Sinternickelelektroden existiert nicht. Statt dessen wurde auf ein Verfahren zur Erzeugung von

NiOOH aus elementarem Nickel zurückgegriffen [153]. Die Herstellung der dreiwertigen Nickelverbindung erfolgt dabei über einen ($NaNiO_2$) Natriumnickelatprecursor. Zur Erzeugung von $NaNiO_2$ auf der SiNiO Elektrodenoberfläche wurde eine Mischung aus NaOH und Na_2O_2 verwendet. Das Bulkmaterial der Elektrode sollte möglichst nicht umgesetzt werden. Um die für die Oberflächenveränderung optimalen Bedingungen anzunähern, wurde ein Versuchsplan aufgestellt, in dem alle möglichen Einflußparameter aufgenommen wurden (vgl.: Tabelle 7-6).

Tabelle 7-6: Versuchsplan (VP1) zur NiOOH Bildung auf der SiNiO Oberfläche

Versuch [VP1Nr]	Heizrate [°C/min]	Reaktionstemperatur [°C]	Na_2O_2-Anteil [wt%]	Reaktionszeit [min]	Oxmittelmenge [g]
1	20	450	30	60	0.4
2	20	450	60	90	1.2
3	20	450	90	120	0.8
4	20	550	30	90	0.8
5	20	550	60	120	0.4
6	20	550	90	60	1.2
7	20	550	30	120	1.2
8	20	550	60	60	0.8
9	20	550	90	90	0.4
10	30	450	30	120	0.8
11	30	450	60	60	0.4
12	30	450	90	90	1.2
13	30	550	30	60	1.2
14	30	550	60	90	0.8
15	30	550	90	120	0.4
16	30	550	30	90	0.4
17	30	550	60	120	1.2
18	30	550	90	60	0.8

Die einzelnen Spalten sollen kurz erläutert werden. In **Spalte 1** ist die Versuchsnummer angegeben. Die Numerierung erhielt folgende Systematik VP1 ist der Versuchsplan Nummer 1, dann kommt die Nummer des Versuchs 1-18 (Reihen des Versuchsplans) und dann wird noch eine 1 oder 2 angehängt für die Elektrode 1 oder

2, da jeder Versuch redundant durchgeführt wurde. Ein Beispiel: VP182 ist damit die zweite Elektrode, die nach der Reihe 8 des ersten Versuchsplans aktiviert wurde.

In **Spalte 2** ist die Heizrate in K/min angegeben, es wurden zwei verschiedene Heizraten ausgewählt: 20 K/min und 30 K/min.

In **Spalte 3** ist die Reaktionstemperatur angegeben. Das ist die Temperatur, bei der die Reaktion der Feststoffe stattfand. Es wurde zwei Temperaturen verwendet: 450°C und 550°C.

In **Spalte 4** ist der Anteil an Natriumperoxid im Oxidationsmittelgemisch angegeben. Der Rest bis auf 100wt% war dann NaOH. Es wurde 3 verschieden Na_2O_2 Mengen untersucht: 30, 60 und 90wt%.

In **Spalte 5** ist die Reaktionszeit aufgeführt. Das ist die Zeit, in der die Reaktionstemperatur aufrechterhalten wurde. Für die NiOOH Herstellung wurden drei Zeiten gewählt: 60min, 90min und 120min.

In **Spalte 6** wurde noch die Gesamtmenge an Oxidationsmittel variiert. Es wurden 3 verschiedene Mengen eingesetzt: 0,4g, 0,8g und 1,2g.

Es handelt sich somit um einen gemischt faktoriellen Versuchsplan, da 3 Faktoren mit 2 Stufen und 3 Faktoren mit 3 Stufen verwendet wurden. Um ein Screening (Überblick über den Einfluß der einzelnen Faktoren) durchführen zu können, wurden nur die Haupteffekte berücksichtigt. Das bedeutet, daß mögliche Kombinationen mehrerer Faktoren nicht berücksichtigt wurden. Das wurde gemacht, um den Versuchsplan klein zu halten. Wären Kombinationen mehrerer Faktoren zugelassen worden, so wäre ein Versuchsplan mit 108 Versuchen abzuarbeiten gewesen. Da es jedoch nicht Ziel der Versuchsreihe war, ein eventuelles Optimum zu bestimmen, sondern „nur“ einen zur Zeit der Aufstellung des Versuchsplans noch nachzuweisenden Effekt der γ - NiOOH Phase auf das Sauerstoffentwicklungspotential zu untersuchen, wurde der verkürzte Versuchsplan mit 18 Versuchen verwendet.

Versuchsdurchführung

Es werden jeweils 2 SiNiO Elektroden auf einen keramischen Träger mit der Elektrolytseite (rauhe Elektrodenseite) nach unten plaziert. Dann wird je nach Versuchsreihe die entsprechende Menge an Oxidationsmittel der entsprechenden Zusammensetzung auf die Elektroden aufgebracht. Die Elektroden durchläuft anschließend das vorgeschriebene Ofenprogramm (Heizrate; Reaktionstemperatur und Reaktionszeit). Nach Abschluß der Reaktionsphase dürfen die Elektroden bis auf eine

Temperatur von 80°C im Ofen abkühlen. Dann werden sie zur Hydratisierung in Eiswasser getaucht. Nach dem Trocknen der Elektroden werden sie im XRD auf die Bildung von γ – NiOOH untersucht und dann elektrochemisch getestet.

7.3.2 Auswertung der erhaltene Ergebnisse

Der Versuchsplan wurde auf 4 Zielgrößen hin untersucht und ausgewertet. Dies waren: die γ – NiOOH Bildung auf der Diaphragmen- und der Elektrolytseite, die Stabilität der aktivierten Elektrode, das mittlere Sauerstoffentwicklungspotential über 200h Elektrolysezeit sowie die Potentialstabilität (Standardabweichung vom mittleren Anodenpotential). Die erhaltenen Ergebnisse wurden in einer Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 7-7: Resultate der durchgeführten Versuch

Versuch [VP1Nr]	Stabilität	γ-NiOOH D-Seite XRD	γ-NiOOH E-Seite XRD	Anodenpotential [V] vs. Hg/HgO	Potentialstabilität [ΔV]
1	gut	ja	ja	0.703	0.021
2	gut	nein	nein	0.697	0.012
3	gut	nein	nein	0.711	0.021
4	schlecht	ja	ja	0.577	0.013
5	schlecht	ja	ja	0.641	0.011
6	schlecht	ja	ja	x	x
7	schlecht	ja	ja	0.552	0.005
8	gut	ja	ja	0.721	0.010
9	schlecht	ja	ja	0.715	0.011
10	gut	ja	nein	0.712	0.016
11	gut	nein	nein	0.570	0.006
12	schlecht	nein	nein	0.668	0.018
13	gut	ja	nein	0.558	0.008
14	gut	ja	ja	0.704	0.017
15	schlecht	nein	nein	0.718	0.020
16	gut	ja	ja	0.686	0.007
17	schlecht	nein	ja	0.560	0.007
18	gut	nein	nein	0.663	0.012

Zu den einzelnen Zielgrößen:

Die Stabilität wurde durch das Verbiegen einer Elektrodenecke bestimmt. War es möglich, eine Elektrodenecke um 30° nach oben und wieder nach unten zu biegen ohne daß die Elektrode brach, so wurde die Stabilität mit „gut“ charakterisiert, ansonsten mit „schlecht“.

Bei der Angabe zur XRD Untersuchung auf γ – NiOOH wurde ein „ja“ vergeben, wenn bei einer Standardmessung (2h, 2θ: 10°-100°) der Peak bei 13° der Nickelphase mindestens doppelt so hoch wie das Rauschen war. War das der Fall wurde ein „ja“ vergeben, sonst ein „nein“. Da die erhaltene γ – NiOOH Phasen wenig kristallin waren konnte keine quantitative Mengenbestimmung über XRD durchgeführt werden.

Das Anodenpotential (mittleres) wurde bei einer Standard-Elektrolysemessung bestimmt, die über einen Zeitraum von 200h durchgeführt wurde. Die Potentialstabilität wurde durch die Standardabweichung des mittleren Anodenpotentials charakterisiert.

Die Elektrode VP161 und VP162 konnten nicht elektrochemisch untersucht werden, da sie sehr spröde waren und zerbrachen.

Die vier besten Elektroden wurden in der Tabelle grau unterlegt dargestellt. Es sind dies die Elektroden VP1(7, 11, 13 und 17)1. Diese Elektroden zeigen nicht nur ein sehr gutes mittleres Anodenpotential sondern auch eine sehr gute Potentialstabilität. Lediglich bei Elektrode VP1111 konnte kein γ – NiOOH im XRD nachgewiesen werden, sein Anteil liegt demnach unter 4% (XRD Nachweisgrenze). Da die Elektroden VP1(11 und 13)1 zusätzlich zu dem guten Sauerstoffentwicklungspotential eine gute mechanische Stabilität aufweisen, sollen diese beiden näher untersucht werden.

7.3.3 XRD - Untersuchung der Anoden VP1(11, 13) 2

Die Elektroden wurden vor und nach der Elektrolyse untersucht, um Veränderungen der Zusammensetzung feststellen zu können. Da die Diaphragmenseite die Elektrodenseite ist, die für die Sauerstoffentwicklung zuständig ist, werden im Folgenden nur XRD – Diagramme der Diaphragmenseite verglichen. Die VP1112 Elektrode zeigt vor und nach der Elektrolyse eine sehr geringe Peakintensität der γ – NiOOH Phase auf der Diaphragmenseite (vgl.: **Abb. 7-15 &7-16**). Bei der VP1131 Elektrode ist das nicht der Fall, sie zeigt vor dem Einsatz in der Elektrolyse einen

deutlichen Anteil an γ – NiOOH. Nach dem Einsatz als Anode über 200h ist der Anteil geringer.

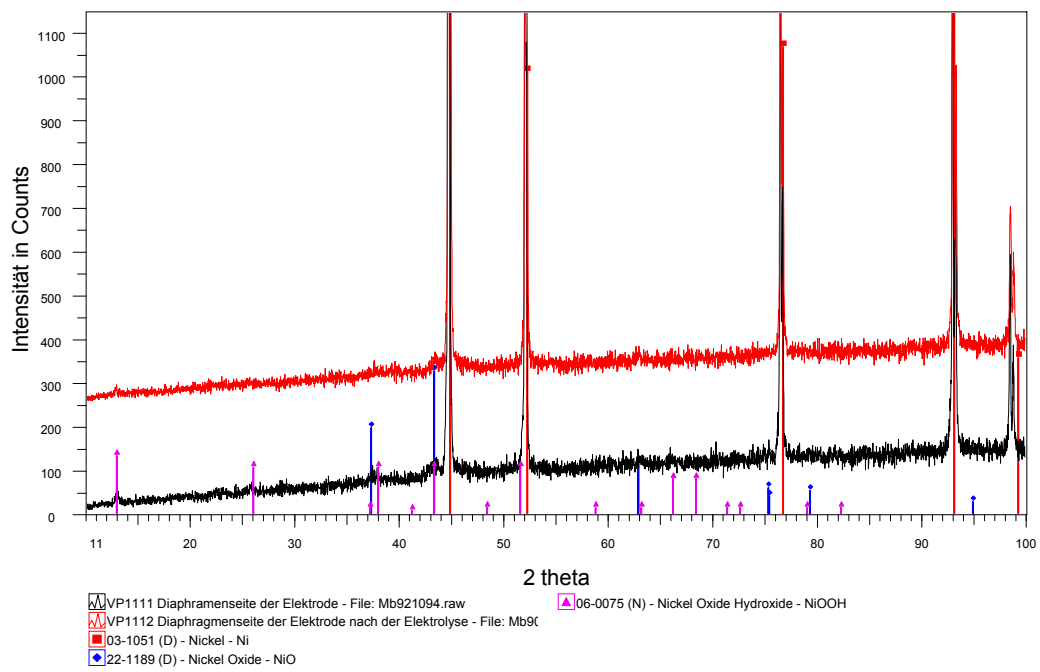


Abb. 7-15: XRD – Diagramme vor und nach der Elektrolyse VP1111/2 Anode

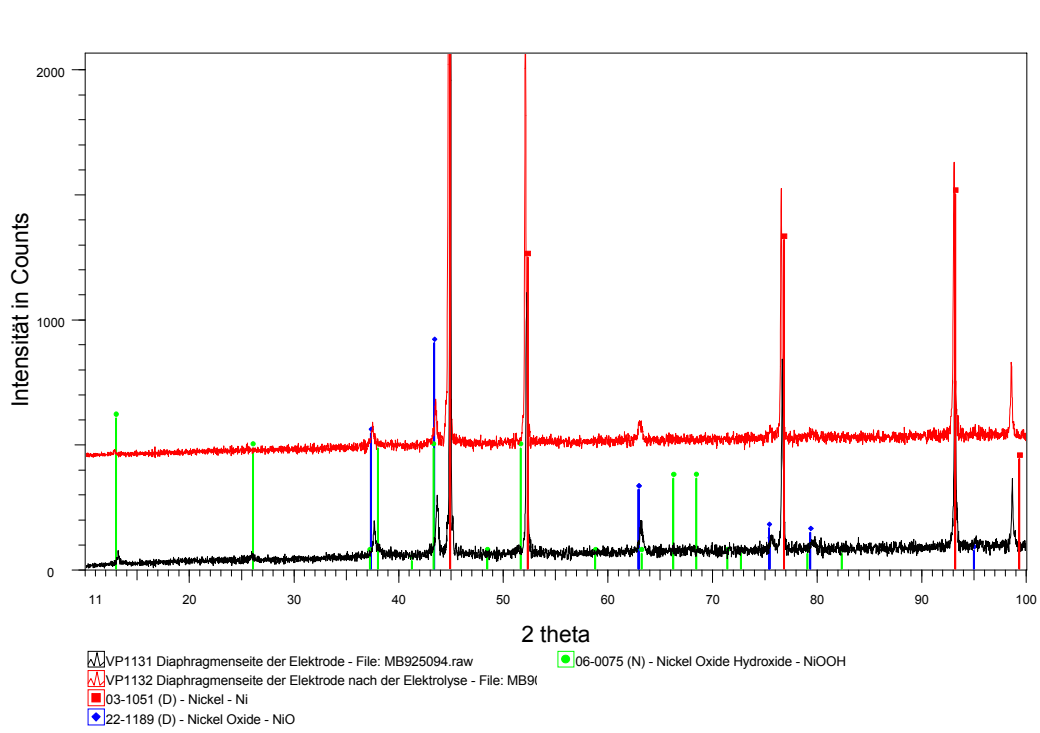


Abb. 7-16: XRD – Diagramm vor und nach der Elektrolyse VP1131/2 Anode

Die Reduzierung der Peakintensität kann mehrere Ursachen haben. Zum einen kann der Anteil an γ – NiOOH unter 4% gesunken sein. Entweder durch mechanisches Abtragen bei der einsetzenden Sauerstoffentwicklung oder durch chemische Umsetzung. Damit rutscht die Phase unter die Nachweisgrenze dieser Analysemethode. Zum anderen kann aber auch die Phase amorpher werden, d.h. ungeordneter, was ebenfalls zu einer Reduktion der Peakintensität (Peakverbreiterung) führen würde. Eine Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften müßte darüber Klarheit schaffen. Läuft die Reduktion der Peakintensität mit einer Erhöhung des Anodenpotentials Hand in Hand, so wird die Menge an γ – NiOOH im Laufe der Elektrolysezeit reduziert bei sinkender Aktivität der Anode. Wird durch eine abnehmende Peakintensität das Sauerstoffentwicklungspotential nicht beeinflußt, so ist anzunehmen, daß die γ – NiOOH Phase durch den Elektrolysebetrieb zunehmend amorpher wird.

7.3.4 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Anoden VP1(11, 13)1

Die erhaltenen U,T;t – Diagramme der beiden Anoden zeigen einen stark schwankenden Verlauf. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die Auflösung der Diagramme sehr hoch ist. Jeder Ordinatenabschnitt stellt eine Differenz von 3mV dar. Die Schwankungen des Anodenpotentials liegen in einem 10-12mV Fenster, was im

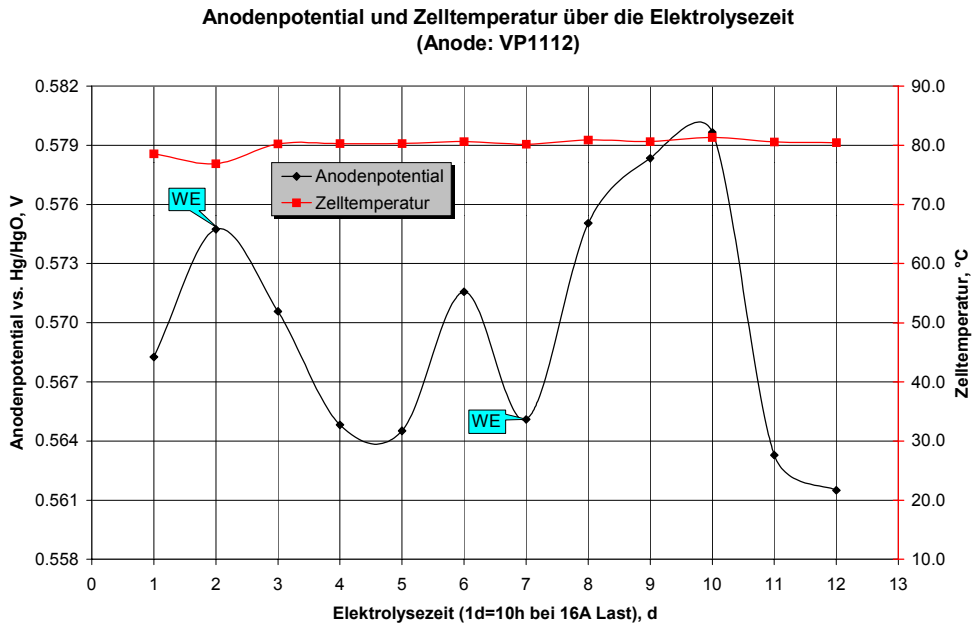


Abb. 7-17: U,T; t – Diagramm der VP1112 Anode

Vergleich zu bisher untersuchten Elektroden sehr gut ist (vgl.: Abb. 7-17).

Ohne Zweifel läßt sich feststellen, daß eine deutliche Aktivierung der SiNiO Elektrode stattgefunden hat. Die unverändert eingesetzte SiNiO liefert ein Anodenpotential von 660mV (vs. Hg/HgO). Die VP1112 Elektrode hat über die Meßzeit ein mittleres Potential von 570mV (vs. Hg/HgO). Damit liegt die Reduktion der Überspannung bei bis zu 100mV.

Bei der VP1112 Anode ist keine Abhängigkeit des Potentials von Ruhephasen zu erkennen. Das Potential des ersten Elektrolysetages liegt etwa 6mV über dem am 12ten Elektrolysetag gemessenen. Somit hat die Elektrode noch nicht die optimale „Oxidschicht“ erhalten, da immer noch ein Potentialreduktion möglich ist.

Die nach dem 3., 6., 9., und 12. Elektrolysetag erhaltenen Strom/Spannungskurven bestätigen die gute Potentialstabilität der VP1112 Anode (vgl.: Abb. 7-18).

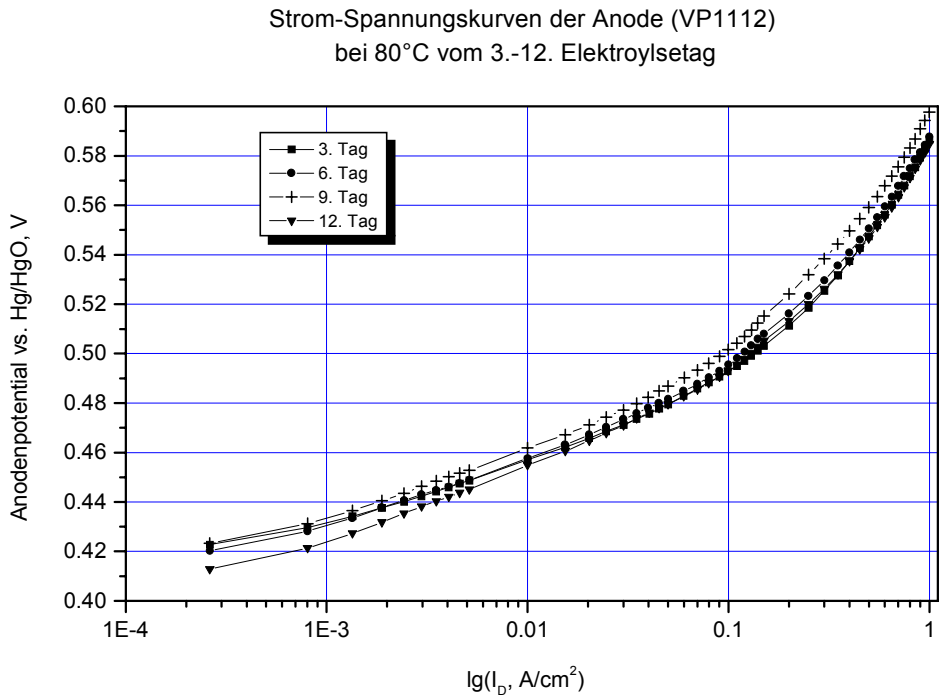


Abb. 7-18: I,U – Kurven der VP1112 Anode nach dem 3. bis 12. Elektrolysetag

Die U, I – Kurven liegen sehr dicht beieinander und die in aufgeführten Steigungen der Tafelbereiche der Kurven zeigen eine leicht ansteigende Tendenz im low Strombereich. Die mittlere Tafelsteigung zeigt ein konstantes Verhalten über die Elektrolysezeit (vgl.: Tabelle 7-8).

Tabelle 7-8: Tafelsteigungen der I,U – Kurven der VP1112 Anode

Anode:	**VP1112**			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
d	mV/dec	mV/dec	mV/dec	steig. /fallend
3	29	92	48	steig.
6	30	91	49	steig.
9	32	94	51	steig.
12	33	90	50	fallend
Strombereich:	7e-4 - 0,1 A/cm^2	0,1 - 1 A/cm^2	7e-4 - 1 A/cm^2	

VP1132 Anode

Das mittlere Anodenpotential der VP1132 Elektrode liegt nochmals 12mV niedriger als das mittlere Anodenpotential der VP1112 Elektrode. Sie zeigt ebenfalls kein erkennbares „Wochenendverhalten“. Das mittlere Anodenpotential des 1. Elektrolysetages liegt bei 544mV, dieses wird im Laufe der Messung nicht mehr unterschritten. Da die XRD Untersuchung gezeigt hat, daß die Elektrode vor dem Einsatz in der Elektrolyse einen deutlichen Anteil an γ - NiOOH in der Oxidschicht enthalten hat wird das sehr gute Anodenpotential darauf zurückgeführt. Die erhaltenen Strom / Spannungskurven liegen bei der VP1132 Anode etwas weiter auseinander als bei der VP1112 Anode. Aber die Tafelsteigungen in den jeweiligen Strombereichen zeigen ein sehr konstantes Verhalten. Die mittlere Tafelsteigung liegt dabei unter 50mV/dec. Sowohl bei der VP1112 als auch bei der VP1132 Anode liegen die Stromspannungskurven vom 12. Elektrolysetag unter denen vom 3. bis 9. Elektrolyse-

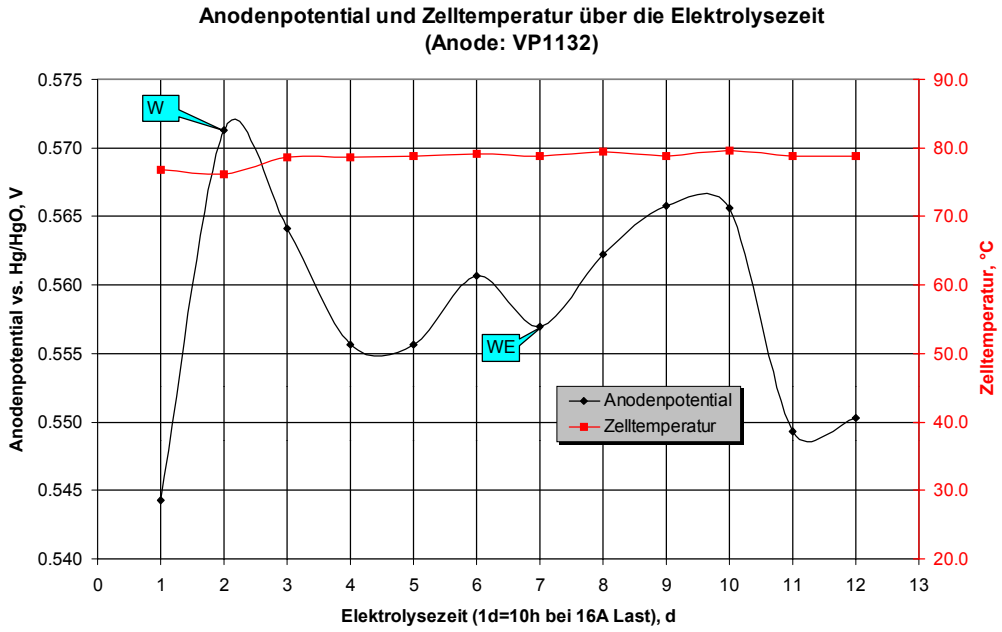


Abb. 7-19: U,T; t – Diagramm der VP1132 Anode

tag aufgenommenen Kurven. Dies läßt auf eine Regeneration der Elektroden schließen, die sich offensichtlich im Laufe der Elektrolyse nachaktivieren.

Die durch lineare Regression bestimmten Tafelsteigungen der I,U – Kurven in den jeweiligen Strombereichen sind in der **Tabelle 7-9** zusammengefaßt.

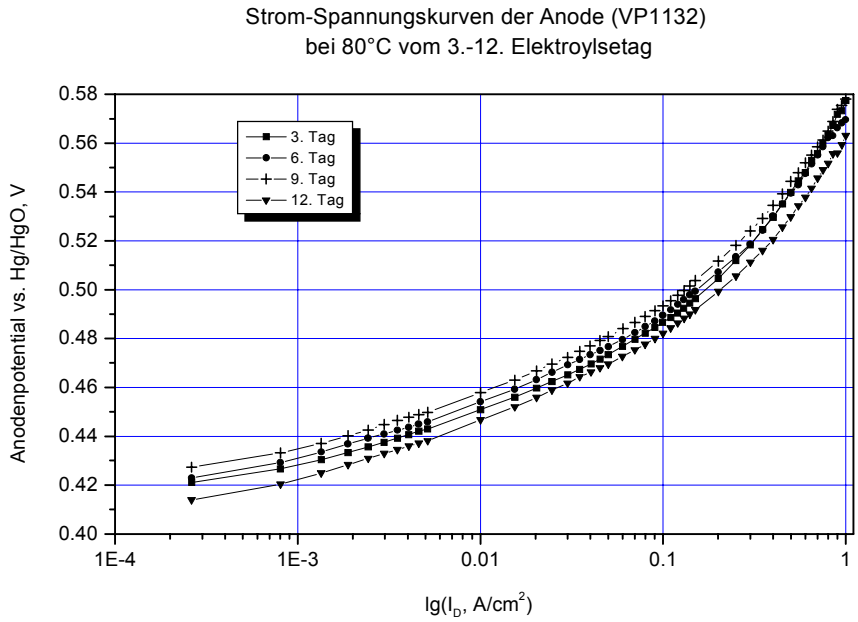


Abb. 7-20: I – U Kurven der VP1132 Anode 3. bis 12. Tag

Tabelle 7-9: Tafelsteigungen der I,U – Kurven der VP1132 Anode

Anode:	**1 VP1132**			
Tag	**b low**	**b high**	**b mittel**	**Tendenz**
d	mV/dec	mV/dec	mV/dec	steig. /fallend
3	27	90	46	fallend
6	27	82	44	steigend
9	27	84	45	fallend
12	28	80	44	fallend
Strombereich:	7e-4 - 0.1A/cm^2	0.1 - 1 A/cm^2	7e-4 - 1 A/cm^2	

Die gezielte Oxidation der SiNiO Elektrodenoberfläche zeigt gute Ergebnisse. Dennoch stellt sie keine Alternative zu den gezeigten Ex in-situ Aktivierungen dar. Der Grund ist recht einfach. Die Stabilität der Elektroden leidet sehr unter der Oxidation. Selbst die im VP1 mit gut bezeichneten Elektroden weisen eine deutlich schlechtere Stabilität auf als die unveränderten SiNiO Elektroden. Durch die

Oxidation brechen viele Sinterhälse und der innere Zusammenhalt der Elektroden geht verloren. Bei den meisten Elektroden des Versuchsplans war das erste Einschalten der Elektrolyse mit einem Verlust an NiO (+ NiOOH) verbunden. Dieses wurde durch die einsetzende Sauerstoffentwicklung von der Elektrodenoberfläche abgetragen. Das würde in einem Großelektrolyseur mit Filteranlagen zur Verlegung der Filter führen. Ein weiterer Nachteil der durch die Bildung der Oxidschicht entsteht ist, die Elektroden lassen sich nicht mehr schweißen. Damit treten über kurz oder lang Kontaktprobleme im Filterpressen - Elektrolyseur auf.

Bei all den genannten Nachteilen sollte nicht vergessen werden, daß es möglich ist, die gewünschten Oxidschichten auch nach dem Einbau in den Elektrolyseur zu erzeugen. Ein Beispiel dazu sind die von C. K. Dyer für die Kathode vorgeschlagenen Rechteckspannungsimpulse, die zur Erzeugung aktiver $Ni(OH)_2$ Schichten führen [119]. Das $Ni(OH)_2$ würde durch die ständige Überladung auf der Anodenseite (Sauerstoffentwicklung) in NiOOH umgewandelt werden. Durch die Beimengung bestimmter Elemente, die NiOOH – Phasen stabilisieren können (Zn, Cd, Co, usw.), zum Elektrodenschlicker kann dieser Effekt noch verstärkt werden. Über den Einsatz bestimmter Elektrolyte kann die Bildung von NiOOH ebenfalls beeinflußt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielstellung dieser Arbeit war es neue Elektroden für die in der alkalischen Hochleistungselektrolyse herrschenden Bedingungen (30bar; 80°C, 30-40wt% KOH) zu entwickeln. Die Elektroden sollten neben einer guten Transparenz für die Produktgase (zero-gap Anordnung) und einer guten Stabilität auch eine möglichst geringe Überspannung gegenüber der Sauerstoff und Wasserstoffentwicklung aufweisen. Dabei wurde Wert darauf gelegt, daß die Aktivierungen der Elektroden durch einen möglichst geringen zusätzlichen Arbeitsaufwand erfolgen kann. Sowohl die Elektroden als auch die Aktivierungen gute Langzeitstabilität aufweisen. Eine Belastung und Korrosion der Elektrolyseanlage durch abgetragenes Aktivierungsmittel sollte vermieden werden. Und nicht zuletzt sollten durch eine Reduktion des Arbeitsaufwandes und der benötigten Chemikalien die Kosten für die entstehende Elektrolyseanlage im Vergleich zur bisher bei der GHW üblichen Elektrodenaktivierung gesenkt werden.

Im Einzelnen wurden in dieser Arbeit folgende Ergebnisse erzielt:

1. Es wurden *zwei drucklose, automatisierte Teststände aufgebaut*, die für die Untersuchung der hergestellten Elektroden auch in Langzeitmessungen geeignet sind. Die einzelnen Meßzellen wurden mit jeweils zwei Referenzelektroden ausgerüstet, so daß jeweils das Anoden- bzw. Kathodenpotential unabhängig von einander bestimmt werden kann. Der Aufbau der Einzelzelle wurde dem eines zero-gap Elektrolyseurs nachempfunden. Eine Trennung der Gase (H_2 und O_2) in den Testzellen wurde nicht realisiert. Die Erfassung der Meßwerte erfolgt über einen Multiplexer, der eine galvanisch getrennte Messungen jedes einzelnen Kanals bis 300V, sowie Temperaturmessungen ermöglicht. Pro Zelle werden 5 Meßwerte pro Messung (5 Kanäle) erfaßt. Es sind dies die Zellspannung, das Anodenpotential (vs. Hg/HgO), das Kathodenpotential (vs. Hg/HgO), die Differenzspannung der Hg/HgO Referenzelektroden (ohmscher Spannungsabfall über die Zelle) sowie die Elektrolyttemperatur in der Nähe der Elektrolysezelle.

2. Es wurde ein *Verfahren zur Herstellung geschäumter Sinternickelelektroden (SiNiO)* entwickelt. Das Ausgangsmaterial für die Elektroden ist grünes Nickeloxid, das in einem Schlicker mit weiteren festen und flüssigen Bestandteilen vermengt und anschließend in

Form einer Folie gegossen wird. Die Erzeugung „trichterförmiger“ Poren wird dabei durch den Zusatz von $NaHCO_3$ (Natriumhydrogencarbonat) zum flüssigen Elektrodenschlicker erreicht. Das Hydrogencarbonat beginnt bereits im flüssigen Elektrodenschlicker sich zu zersetzt. Dabei entsteht CO_2, daß sich während des Abtrocknens der Schlickerfolie seinen Weg durch die feuchte Folie bahnt und trichterförmige Poren hinterläßt. Das Nickeloxid wird nach dem Abtrocknen der Folie in einem Erdgasofen bei etwa 920°C reduktiv gesintert. Die auf diese Weise hergestellten Elektroden weisen einen sehr geringen Gasstau (gute Transparenz) auf, der sich durch eine geringe Differenzspannung (Differenz der beiden Referenzelektroden) bemerkbar macht. Zusätzlich ist eine Verbesserung des Anoden- und Kathodenpotentials aufgrund der vergrößerten Elektrodenoberfläche (i. V. zum Streckblech) zu beobachten. Durch die spezielle Porenform beträgt der Elektrodenanteil an der Differenzspannung bei guten SiNiO Elektroden bei einer Stromdichte von 0,8A/cm^2 etwa 80mV bis 90mV. Im unaktivierten unveränderten Zustand kann mit diesen Elektroden ein Kathodenpotential von -1,266V (vs. Hg/HgO) und ein Anodenpotential von 0,660V (vs. Hg/HgO) erreicht werden. Mit einer durchschnittlichen Differenzspannung von etwa 160mV wird unter den genannte Bedingungen eine Zellspannung von 2,076V erzielt. Dies entspricht einem Elektrolysewirkungsgrad von 71%. Durch Oxidation der Elektrodenoberfläche verbessert sich das Anodenpotential während des Elektrolysebetriebes und damit auch der Wirkungsgrad. Die Elektroden wurden bereits mehrfach auch in ¼ m^2 Druckelektrolyseanlagen erfolgreich getestet, wo sie im Laufe der Elektrolysezeit eine Zellspannung von 1,9 V (η=78%) erreichen.

3. Die *Aktivierung der Kathoden (H_2- Entwicklung) mit Iridium wurde verbessert*. Auf Grund der reduzierten Betriebstemperatur (80°C statt 130°C) bei den GHW – Elektrolyseuren mußte auf eine Aktivierung der Kathode mit Iridium zurückgegriffen werden. Bei dem verwendeten „Standardverfahren“ wird die Sinternickelelektrode mit ein sehr aggressiven Hexachloroiridiumsäure (wäßrige Lösung) aktiviert. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der EDX Analyse wurden die Schwachstellen des Standardverfahrens analysiert. Die SiNiO Elektroden verlieren durch diese Art der Aktivierung deutlich an Stabilität. Die Ursache dafür liegt in der Korrosion der Elektrode. Dadurch werden sehr viele Sinterhälse zerstört. Die Bildung von Iridium Dendriten führt zu einer schlechten Verteilung des Iridiums auf der Elektrodenoberfläche. Durch die Dendritenbildung und die Zerstörung der Sinterhälse gelangt aktiviertes Elektroden-

material über den Elektrolytkreislauf in die Elektrolyseanlage und führt dort durch Lokalelementkorrosion zur Korrosion der metallischen Anlagenbestandteile. Ein weiterer Nachteil der Standardaktivierung liegt in der benötigten Menge an Aktivierungsmittel. Mit 4mg Iridium pro Quadratzentimeter Elektrodenfläche ist diese Menge sehr hoch. Zudem muß die Aktivierung in zwei Schritten durchgeführt werden, die jeweils einen reduktiven Ofenprozeß einschließen. Damit ist auch der benötigte Arbeitsaufwand sehr hoch. Das im drucklosen Zustand unter Betriebsbedingungen (0,8A/cm^2, 80°C, 30wt% KOH) erzielte Kathodenpotential beträgt –1,080V (vs. Hg/HgO). Um die festgestellten Mängel der Standardaktivierung zu reduzieren, wurde bei deutlicher Reduktion der Aktivierungsmittelmenge (Faktor 4-7) die Verteilung des Iridiums deutlich verbessert. Dies wurde erreicht durch die Herstellung von fein verteiltem IrO_2-Mohr. Durch die Umwandlung der Hexachlorosäure in IrO_2 konnte auch das korrosive Chlorid entfernt werden. Mit einer Iridiummenge <1mg/cm^2 konnte auf diese Weise ein Kathodenpotential von –1,140V unter identischen Betriebsbedingungen erreicht werden. Eine weitere Verbesserung der Aktivität der Kathode bei etwa gleicher Menge an Iridium (≤1mg/cm^2) konnte durch die Verwendung von Iridiumkolloiden erreicht werden. Es wurde eine deutliche Verbesserung der Iridiumverteilung auf der gesamten Elektrodenoberfläche erreicht. Trotz des eingebrachten Chlorids, das bei dieser Synthese Methode zur Herstellung von Kolloiden nicht entfernt werden konnte, wurde die Stabilität der Elektrode nicht beeinflußt. Mit Hilfe der Iridiumkolloide war es möglich eine aktivierte SiNiO Kathode herzustellen, deren Wasserstoffentwicklungspotential unter den oben genannten Betriebsbedingungen (80°C; 1bar; 30wt% KOH; 0,8A/cm^2) ≤ -1,040V (vs. Hg/HgO) liegt. Bei der Reduktion des gebildeten Chlorids im Ofen unter Wasserstoffatmosphäre und späterer Oxidation der kolloidaktivierten Kathode wurde ein Kathodenpotential von ≤ -1,150V (vs. Hg/HgO) erzielt. Die schlechtere Aktivität wurde auf eine Agglomeration der Kolloide durch die Ofenbehandlung zurückgeführt. Als eine weiter Methode zur Herstellung aktiver Kathoden für die alkalische Wasserelektrolyse wurden CeO_2-Kolloide verwendet. Dabei wurde eine SiNiO Elektrode mit einer verdünnten handelsüblichen CeO_2 kolloidalen Lösung beschichtet. Das erzielte Kathodenpotential bei vermutlich noch nicht optimaler Verteilung lag dabei unter –1,150V (vs. Hg/HgO) unter denselben Betriebsbedingungen. Bei weiterer Optimierung der Kolloidverteilung auf der SiNiO Oberfläche ist mit einer weiteren Reduktion des Kathodenpotentialbetrags zu rechnen.

4. Eine spezielle *Methode zur Aktivierung von Anoden des SiNiO Typs wurde entwickelt*. Bei diesem Verfahren wurde die unvermeidliche Korrosion der Anode ausgenutzt, um für die Sauerstoffentwicklung aktivierend wirkende Oxide (Spinelle) auf der Elektrodenoberfläche zu erzeugen. Um diesen Effekt zu erzielen wurden dem Elektrodenschlicker verschiedene Elemente in elementarer (Fe, Co, Zn, C, Nb) oder oxidischer (Fe_2O_3, MoO_3, V_2O_5, MnO, CuO) Form in unterschiedlicher Menge zugesetzt. Beim reduktiven Sintern der Elektroden entstanden Sinterlegierungen variierender Zusammensetzung. Da die Aktivierung der Elektroden durch den eigentlichen Elektrolysebetrieb (Last, Lastwechsel und Ausschaltphasen) geschieht wurde diese Methode als **Ex – in – situ Aktivierung** bezeichnet. Diese Methode hat den Vorteil, das keine weiter Arbeitsschritte nötig sind, um die SiNiO Elektroden zu aktivieren. Sie können direkt eingesetzt werden. Bei der Verwendung binärer Mischungen hat sich Eisen in elementarer Form als gutes Aktivierungsmittel erwiesen. Es wurden vier NiFe Elektroden mit zunehmendem Eisengehalt (1wt% - 30wt%) untersucht. Die erhaltenen Elektroden zeigten eine gute mechanische Stabilität. Mit zunehmendem Eisengehalt verbesserte sich das Anodenpotential bis auf einen Wert von 0,580V (vs. Hg/HgO) bei 30wt% Eisenzusatz im Elektrodenschlicker. Die Elektroden mit einem Eisengehalt ≥9wt% zeigen auch nach 300h-400h Elektrolyse noch eine Tendenz zur Verbesserung des Anodenpotentials. Damit läßt sich eine weitere Verbesserung des Anodenpotentials durch längeren Betrieb der Elektroden erwarten. Bei der Untersuchung ternärer Gemische stellte sich die NiCrFe Mischung mit 6-7wt% Eisen und 0,5wt% Cr_2O_3 als die effektivste Aktivierung dieser Art heraus. Die nach dem reduktiven Sintern erhaltene Elektrode lieferte ein Anodenpotential von 0,570V (vs. Hg/HgO). Durch weiter Variation der Zusammensetzung von Nickel Eisen und Chrom kann die Überspannung eventuell noch weiter gesenkt werden. Dasselbe gilt für weitere mögliche Gemische der Übergangsmetalle.

   Eine andere Art der Aktivierung wurde durch die chemische Veränderung der SiNiO Elektrodenoberfläche durch Na_2O_2 und NaOH Gemische erzielt. Um das für die Aktivierung nötige Nickeloxidhydroxid (γ – NiOOH) herzustellen wurde ein gemischt faktorieller (2er, 3er Plan) Versuchsplan aufgestellt und abgearbeitet. Bei einer Heizrate von 30K/min, einer Reaktionstemperatur, einer Reaktionszeit von 60min, einer Oxidationsmittelmenge von 1,2g und einem Na_2O_2 Anteil von 30wt% wurde ein lokales Optimum im Anodenpotential von 0,558V (vs. Hg/HgO) durchlaufen. Diese Methode eignet sich nicht für die Herstellung großer Elektroden ≥ 1/4 m^2, da die Elektroden durch die Oxidation der Elektrode stark angegriffen werden und an mechanischer Stabilität

verlieren. Der Versuch zeigt jedoch den Weg auf, daß durch eine gezielte Oxidation der Elektrodenoberfläche (z.B. elektrochemisch) oder durch bestimmte Elektrolytzusätze die Bildung der für die Aktivitätsverbesserung der Anoden wichtigen NiOOH Phasen während des Elektrolysebetriebs gebildet werden.

Da mit zunehmender Elektrolysezellspannung der Wirkungsgrad fällt, ist die Aktivierung der Elektroden eine wesentliche Voraussetzung für die Darstellung von „günstigem“ Wasserstoff. Die Stromkosten machen etwa ¾ der Wasserstoffkosten aus.
Die Reduktion der Iridiummenge auf der Kathodenseite ist ein Muß, da die Kosten für die Kathodenaktivierung mit der momentan eingesetzten hohen Iridiumbelegung etwa 1/3 der Zellblockkosten ausmachen. Die durchgeführte Arbeit zeigt mehrere Wege auf, wie die Zellspannung auf Werte unter 1,8V gesenkt werden kann, bei gleichzeitiger Einsparung an Iridium um den Faktor 4-5. Für die Umsetzung der aufgezeigten Aktivierungen auf ¼ m^2 (oder größer) Elektrodenfläche sind vor allem für die Schlickerzusammensetzung noch einige Versuche nötig. Hier wird empfohlen einen Versuchsplan aufzustellen und abzuarbeiten, um die Effekte der einzelnen Zusätze auf eine Serienproduktion der Elektroden hin zu optimieren. Die unaktivierte SiNiO Elektrode hat auch in mehreren großen Elektrolyseanlagen ihre gute Leistung gezeigt. Dennoch läßt sich auch hier sicherlich noch die ein oder andere Verbesserung durch eine Optimierung des Elektrodenschlickers erzielen. Die Herstellung des Schlickers und das Gießen der Folien in einem klimatisierten Raum legt die erste Grundlage für die systematische Optimierung der SiNiO Elektroden.

Literaturverzeichnis

[1] C.J. Campbell: „The immenent peak of world oil production“, im www.hyweb.de, (1999) S.1-18.

[2] J. Nitsch: „Solarer Wasserstoff in einer zukünftigen Energiewirtschaft“, in H. Scheerer (Hrsg.) Die gespeicherte Sonne, Piper, München, (1987).

[3] C. J. Winter, J. Nitsch (Hrsg.): „Wasserstoff als Energieträger“, Springer, Berlin, (1986).

[4] L. Bölkow: „Entscheidungen über eine langfristige Energiepolitik“, Peutinger-Collegium, München, (1982).

[5] T. Schmidt: „Untersuchungen zur in-situ - Aktivierung sauerstoffentwickelnder Anoden und wasserstoffentwickelnder Kathoden in der alkalischen Wasserelektrolyse“, Promotion, Darmstadt, (1995).

[6] G. Beckmann, Nachr. Chem. Tech. Lab. 39 (1991) 503.

[7] J. Divisek, D. Martinsen: „Nutzung des Wasserstoff als Energieträger“ in Energiewirtschaftliche Tagesfragen 1 (1987) S. 52-57.

[8] M. Braun : „Wasserelektrolyse - Basis einer künftigen Wasserstoffwirtschaft“, in Technica, 8 (1978) S. 499-502.

[9] J. Schindler, W. Zittel: „For how much longer will the cheap oil last?“, im www.hyweb.de; (1999), S. 1-21.

[10] L. Bölkow Stiftung: „Wasserstoff in der Energiewirtschaft“ im www.wasserstoff.de/wissen, (1999) S. 1-50.

[11] G. Sandstede, Chem. Ing. Technol. 63 (1991) S. 575.

[12] A. Chambers, C. Park, K. Terry, K. Baker , N. M. Rodriguez: „Hydrogen storage in graphite nanofibers“ in Journal of Physical Chemistry Vol. 102, 22 (1998)

[13] P. Chen, X. Wu, J. Lin, L. Tan: „High H_2-uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate teperatures“ in Science, 285 (1999), S. 91-93.

[14] E. P. Silva, N. P. Neves: „Research and development at the unicamp laboratory of hydrogen“ im Int. J. Hydrogen Energy, 17 (1992) S. 935-944.

[15] P. S. Rudman, G. D. Sandrock: „Metallurgy of rechargable hydrides“ im Ann. Rev. Mater. Sci. , 12 (1982) S. 271-294.

[16] R. L. Zwart, J. T. Tinge, W. Meindersma: „Hydrogen Purifikation with metal hydride slurries: an industrial approach“ in Zeitschrift für Pysikalische Chemie (neue Folge), 164 (1989) S. 1435-1440.

[17] R. L. LeRoy: „Industrial water electrolysis: present and future“ im Int. J. Hydrogen Energie, 8 (1983) S. 401-417.

[18] H. Wendt, V. Plzak, Technologie-Monitor Solarenergie und Wasserstofftechnik, 1. Batelle-Kongress, (1988) S. 143.

[19] H. Wendt, V. Plzak, Kerntechnik 56, 1 (1991) S. 22.

[20] J. Balej, Int. J. Hydrogen Energy, 10 (1985) S. 365ff.

[21] R. L. LeRoy, D. J. LeRoy, C.T. Bowen: „The thermodynamics of aqueous water electrolysis“, J. Electrochem. Soc. 127, 9 (1980) S. 1954-1962.

[22] J. Fischer: „Weiterentwicklung und Optimierung der technischen alkalischen Wasserelektrolyse“, Darmstadt, Promotion (1984).

[23] J. Bockris, A. Reddy: „Modern Electrochemistry“ Band 1&2, Plenum Press, New York (1976).

[24] K. Vetter: „Elektrochemische Kinetik“, Springer Verlag, Heidelberg (1961).

[25] G. Kortüm: „Lehrbuch der Elektrochemie“, Verlag Chemie, Weinheim (1970).

[26] C. H. Hamann. W. Vielstich: „Elektrochemie“, Wiley-VCH, Weinheim (1998).

[27] M.Miles, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 60, (1975) S. 89.

[28] J. Hoare: „The electrochemistry of oxygen“ in Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York (1968).

[29] M. Miles, G. Kissel, P. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc. 123, (1976) S. 332.

[30] J. Bockris; Journ. Chem. Phys. 24 (1956) S. 817.

[31] K. Vetter, Angew. Chemie 73 (1961) S. 277.

[32] C. Davidson, S. Srinivasan, Journ. Electrochem. Soc. 127 (1980) S. 1060.

[33] M. Miles, G. Kissel, P. Lu, S. Srinivasan; Journ. Electrochem. Soc. 123 (1976) S. 332.

[34] P. Lu, S. Srinivasan; Journ. Electrochem. Soc. 125 (1978) S. 1416.

↓↓ Herstellung Elektrolyseure:

[35] B. Girard, C. Hespel, S. Kunstreich: „Hydrogen production by water electroysis under pressure and at moderate temperature“, Synopsis of the European Communities (1982) S. 267-274.

[36] J. Divisek, H. Schmitz: „Elektrolyseur für alkalische Wasserelektrolyse und Verfahren zur Herstellung desselben“, Deutsche Patent Nr. 3108255 (1982).

[37] J. Divisek, J. Balej: „Stabilitätsbeurteilung metallischer Werkstoffe in der fortschrittlichen alkalischen Wasserelektrolyse“, Dechema-Monographie 121 (1990) S. 267-279.

[38] Y. Ogata, M. Yasuda, F. Hine: „Optimum temperature for an alkaline water electrolysis cell“, Denki Kagaku 57 (1989) S. 691-696.

[39] J. Divisek, P. Malinowski, J. Mergel, H. Schmitz: „Improved construction of an electrolytic cell for advanced alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 10 (1985) S. 383-388.

[40] J. N. Murray, M.R. Yaffe: „Testing aqueous caustic electrolyzers at high temperatures“, Hydrogen Energy System 1 (1979) S. 2397-2412.

[41] R. Durand: „Production de hydrogène par électrolyse:technique actuelles, recherches en cours“, Entropie Nr 116/117 (1984) S. 9-14.

[42] J. Mergel, H. G. Günter, W. Westerhausen: „Elektrolyseur mit verminderten parasitären Strömen“, Patentschrift DE 19607235 C1 (1997) S. 16-21.

[43] J. Divisek, J. Mergel, H. Schmitz: „Intermittently operating advanced alkaline water electrolyser“, Dechema Monographien 123 (1991) S. 65-76.

[44] M. J. Braun, BBC Brown: „Advanced alkaline water electrolysis cells: electrode and other material problems“, Electrochem. Soc. 77 (1977) S. 375-381.

[45] C. Bailleux: „Advanced water electrolysis a two years running of a test plant“, Adv. Hydrogen Energy 1 (1981) S. 81-98.

[46] P. Schulien: „Wasserstoffelektrolyseure 0,5 bis 20kW (30bar)“, fhw Wiesbaden Projekt Wasserstofftechnik (1992) S. 1-12.

[47] R. L. LeRoy: „Industrial water electrolysis: present and futur“, Int. J. Hydrogen Energy 8 (1983) S. 401-417.

[48] A. J. Appelby, G. Crepy, J. Jacquelin: „High efficiency water electrolysis in alkaline solution“, Int. J. Hydrogen Energy 3 (1978) S. 21-37.

[49] J. Divisek, P. Malinowski, J. Mergel, H. Schmitz: „Improved components for advanced alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 13 (1988) S. 141-150.

[50] P. Perroud: „Cellule d’électrolyse à diaphragme métallique sous 50bar (5MPa)“, Revue Gernerale de l’Electricite 85 (1976) S. 627-630.

[51] C. T. Bowen, H. J. Davis, B. F. Henshaw, et al.: „Developments in advanced alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 9 (1984) S. 59-66.

[52] J. Divisek, H. Schmitz, J. Mergel: „Improvments of water electrolysis in alkaline media at intermediate temperatures“, Int. J. Hydrogen Energy 7 (1982) S. 695-701.

[53] J. Divisek, H. Schmitz: „A bipolar cell for advanced alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy, 7 (1982) S. 703-710.

[54] E. Washburn: „International Critical Tables of numerical Data, Physics, Chemistry and Technology (Band 2)“, Mc Graw Hill Publishing Company Ltd. New York (1926).

[55] Vito: „Tabellen und Daten zu den Vitodiaphragmen“, Informationsmaterial der Firma (2000).

↑↑

↓↓Nickelkorrosion:

[56] EUR 6601 EN: „Electrolysis of water in an alkaline medium at higher temperatures and pressures“, Commision of the european communities (1979) S. 21-51.

[57] M. B. I. Janjua, R. L. Le Roy: „Electrocatalyst performance in industrial water electrolysers“, Int. J. Hydrogen Energy 10 (1985) S. 11-19.

[58] C. Pöpsel, S. Landsbeck, W. Münch, M. Maly-Schreiber, L. Walz: „Abschlußbericht: Hochleistungselektrolyseure“, unveröffentlichter DB-Bericht (1997) S. 1-26.

↑↑

↓↓ Verhalten der Gasblasen:

[59] L. J. J. Janssen, E. Barendrecht: „The effect of electrolytic gas evolution on mass transfer at electrodes“, Electrochimica Acta 24 (1979) S. 693-699.

[60] B. E. Bongenaar, L. J. M. Konings, C. J. Smeyers, et. al.: „Ohmic potential and gas bubble radius distribution in alkaline water electrolysis“, EUR 8651 Hydrogen Energy Carrier , (1983) S. 206-218.

[61] S. J. D. van Stralen, B. E. Bongenaar-Schlenter, C. W. N. P. Sillen et al. : „Ohmic potential drop during alkaline water electrolysis at forced convection“, 6th Miami International Conference on alternative energy sources, (1983) S. 569-570.

[62] L. J. J. Janssen, E. Barendrecht: „Electrolytic resistance of solution layers at hydrogen and oxygen evolving electrodes in alkaline solution“, Electrochimica Acta 28 (1983) S. 341-346.

[63] H.M.S. Wedershoven, R. M. De Jonge, C. W. M. P. Sillen et al. : „Behaviour of oxygen bubbels during alkaline water electrolysis“, Int. J. Heat Mass Transfer 25 (1982) S. 1239-1243.

[64] L. J. J. Janssen, S. J. D. van Stralen, E. Barendrecht: Bubble behaviour on and mass transfer to an oxygen-evolving tranparent nickel electrode in alkaline solution“, Adv. Hydrogen Energy 1 (1982) S. 309-318.

↑↑

↓↓ Diaphragmen:

[65] H. Wendt, H. Hofmann: „Cermet diaphragms and integrated electrode-diaphram units for advanced alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 10 (1985) S. 375-381.

[66] G. Modica, S. Maffi, E. Montonerei, E. Tempesti, L. Gluffré: „Aromatic polymers for advanced alkaline water electrolysis III. Polysulfon-TiO_2-Films“, Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) S. 307-308.

[67] T. N. Veziroglu, W. Seifritz: „The use of porous metallic diaphragm for hydrogen mass-production with alkaline water electrolysis“, Hydrogen Energy System (1979) S. 241-253.

[68] V. M. Rosa, M. B. F. Santos, E. P. Da Silva: „New materials for water electrolysis diaphragms“, Int. J. Hydrogen Energy 20 (1995) S. 697-700.

[69] G. Modica, L. Gluffre, E. Montoneri, V. Pozzi, E. Tempesti: „Electrolytic separators from asbestos cardboard: a flexible technique to obtain reinforced diaphragms or ion-selective membranes“, Int. J. Hydrogen Energy 8 (1983) S. 419-435.

[70] H. Vandenborre, R. Leysen, H. Nachaerts: „Developments on IME-alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 8 (1983) S. 81-83.

[71] N. Wakabayashi, E. Torikai, Y. Kawami, H. Takenaka: „Advanced alkaline electrolysis“, Adv. Hydrogen Energy 1 (1981) S. 59-72.

[72] T. Morimoto, M. Yoshitake, S. Morikawa, Y. Oda: „Alkaline type ion-exchange membrane water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) S. 503-506.

[73] H. Vandenborre, R. Leysen, H. Nackarts et al. : „Advanced alkaline water electrolysis using inorganic membrane electrolyte (IME) technology“, Int. J. Hydrogen Energy 10 (1985) S. 719-726.

[74] H. Vandenborre, L. H. Baestlè: „Development and parametric testing of alkaline water electrolysis cells for hydrogen production based on IME-technology“, Commision of the european Communities Synosis of results of the first programme on the production and utilization of hydrogen within teh energy R&D-programme of the C of the Europ. Comm. (1982) S. 153-172.

[75] H. Vandenborre, R. Leysen, L. H. Baetsiè: „Alkaline inorganic-membrane-electrolyte (IME) water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 5 (1980) S. 165-171.

[76] C. A. Linkous, H. R. Anderson, R. W. Kopitzke, G. L. Nelson: „Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures“, Papier 377 (1997) S. 559-567.

[77] H. Vandenborre, R. Leysen, J. P. Tollenboom et al. : „Alkaline Inorganic-membrane-electrolyte water electrolysis“, Seminar on Hydrogen as an Energy Vector: 1st production, use and transportation in Luxenburg (1978) S. 161-165.

[78] H. Vandenborre, R. Leysen, H. Nackaerts, et al.: „Advanced alkaline water electrolysis using IME-Technology“, Comm. Eur. Communities, Rep. EUR 8651 (1983) S. 139-151.

[79] J-C. Sohm, L. Mas: „New Diaphragm for electrolyzers“, Conference Article (Brüssel 1980) S. 323-327.

[80] H. Vandenborre, L. H. Baetsle, w. Hwbel et al. : „Development and parametric testing of alkaline water electrolysis cells for hydrogen production based on IME-technology“, Proceedings of the international Seminar: Hydrogen as an Energy Vector (1980) S. 184-194.

[81] H. Rogers, S. Krause, E. Jr. Levy, Proc. –Power Sources Symp. 28 (1978) S. 142.

[82] J. Fischer, H. Hofmann, G. Luft, H. Wendt, AICHE Journal 26 (1980) S. 794.

[83] T. Veziroglu, W. van Vorst, J. Kelly: „Hydrogen Energy Progress-IV (Band 1-4) Pergamon Press, Oxford (1982) S. 107 und 151.

[84] C. Bowen, B. Henshaw, R. Le Roy, R. Renaud, Vortrag beim Meeting der International Energy Agency in Pasadena USA (1982).

↑↑

↓↓Anodenaktivierung:

[85] L. Brossard: „Electrocatalytic performance for alkaline water electrolysis of Ni electrodes electrocoated with Fe or Fe/Mo“, Int. J. Hydrogen Energy 16 (1991) S. 13-21.

[86] T. Schmidt, R. Block, H. Wendt: „Electrocatalysis of cathodic hydrogen and anodic oxygen evolution in alkaline water electrolysis by in situ activation“, Ichemie symposium series no. 127 (1995) S. 293-303.

[87] H. Wendt, H. Hofmann, V. Plzak: „Anode and cathode-activation, diaphragm-construction and electrolyzer configuration in advanced alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 9 (1984) S. 297-302.

[88] G. Schiller, V. Bock, R. Henne, W. Hug: „Development of vacuum plasma sprayed electrodes for an intermittently operated alkaline water electrolyser“, Hydrogen Engergy Prog. X (1994) S. 631-639.

[89] A. Nidola: „Water electrolysis in alkaline solutions new electrode materials“, Int. J. Hydrogen Energy 9 (1984) S. 367-375.

[90] M. M. Jaksic, B. Johansen, R. Tunold: „Electrochemical behaviour of gold in acidic and alkaline solutions of heavy and regular water“, Int. J. Hydrogen Energy 18 (1993) S. 91-110.

[91] G. Schiller, R. Henne, V. Borck: „Vacuum plasma spraying of high performance electrodes for alkaline water electrolysis“, Journal of thermal Spray Technology 4 (1995) S. 185-194.

[92] W. Schnurnberger, R. Henne, M. von Bradke: „Low pressure plasma sprayed electrode coatings for alkaline water electrolysis“, Adv. Hydrogen Energy 2 (1984) S. 933-941.

[93] A. C. C. Tseung, J. Botejue: „Some fundamental and practical aspects of electrocatalysis for water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) S. 125-127.

[94] R. Henne, W. Schnurnberger, W. Weber: „Low pressure plasma spraying-properties and potential for manufacturing improved electrolysers“, Thin Solid Film 119 (1984) S. 141-152.

[95] P. M. Spaziante: „Study of anodic and cathodic catalysts for water electroysis; activation of membranes and diaphragms“, Proceedings of the International Seminar: Hydrogen as an Energy Vector (1980) S. 213-222.

[96] G. Schiller, V. Borck: „Vacuum plasma sprayed electrodes for advanced alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 17 (1992) S. 261-273.

[97] L. Brossard: „Cobalt coatings: deposition on a nickel substrate and electrocatalytic activity for alkaline water electrolysis“, Materials Chemistry and Physics 30 (1992) S. 267-272.

[98] S. P. Jiang, A. C. C. Tseung: „Reactive Deposition of Cobalt Electrodes“, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) S. 1216-1222.

[99] M. M. Jaksic, B. Johansen, R. Tunold: „Electrochemical behaviour of Iridium in alkaline and acidic solutions of heavy and regular water“, Int. J. Hydrogen Energy 19 (1994) S. 321-335.

[100] J. Balajka: „The testing of electrodes for alkaline solution water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 10 (1983) S. 755-762.

[101] W. Schnurnberger, R. Henne: „Oxygen evolution on plasma-sprayed electrodes in alkaline solution“, 6th world Hydrogen Energy Conference, Vienna Austria (1986) S. 634-642.

[102] J. P. Singh, N. K. Singh, R. N. Singh: „Electrcatalytic activity of metal-substituted Fe_3O_4 obtained at low temperature for O_2 evolution“, Int. J. Hydrogen Energy 24 (1999) S. 433-439.

[103] A. G. C. Kobussen, H. J.A. Van Wees: „Anodic oxygen evolution processes on $LaCoO_3$-type semiconductor electrodes“, Nierdlande.

[104] M. H. Miles, Y. H. Huang: „The oxygen electrode reaction in alkaline solutions on oxide electrodes prepared by the thermal decomposition method“, Journal of the Electrochemical Society 125 (1978) S. 1931-1934.

[105] K. Yukio, N. Hiroyuki, O. Kazuhide: „Oxygen generating electrode and method for the preparation thereof“, Europäisches Patent Appl. Nr.: 88308794.2 (1992) S. 1-8.

[106] R. N. Singh, J. P. Pandey, K. L. Anitha: „Preparation of electodeposited thin films of nickel-iron alloys on mild steel for alkaline water electrolysis. Part 1: Studies on oxygen evoluton“, Int. J. Hydrogen Energy 18 (1993) S. 467-473.

[107] N. Krstajic, M. Spasojevic, M. Jaksic: „A selective catalyst for titanium anodes: Bevelopment and optimization“, Journal of the Research Institute for Catalysis 32 (1984) S. 19-21.

↑↑

↓↓Kathodenaktivierung

[108] Y. Choquette, H. Ménard, L. Brossard: „Electrocatalytic performance of composite-coated electrodes for alkaline water electrolysis“, Int. J. Hydrogen Energy 15 (1990) S. 21-26.

[109] M. G. Nayar, P. Ragunathan, S. K. Mitra: „Development and operation of a high pressure advanced electrolysis cell“, Int. J. Hydrogen Energy 5 (1980) S. 65-74.

[110] Heraeus Elektroden GmbH: „Electrolytic cell for electrolytic processes in which gas is evolved“, Internationales Patent C25B 11/02, 9/00 (1991) S. 1-28.

[111] A. Gallien: „Elektrolysezelle für gasentwickelnde bzw. gasverzehrende elektrolytische Prozesse sowie Verfahren zur Herstellung der Elektrolysezelle“, Offenlegungsschrift DE 40 39 018 A1 (1992) S. 1-12.

[112] J. Jacquelin, A. J. Appleby: „Nouvelles perspectives dans l'électrolyse de l'eau", Revue Generale de l'Electricite 85 (1976) S. 551-554.

[113] M. G. Nayar, P. Ragunathan, S. K. Mitra: „Development and operation of a high current density high perssure advanced electrolysis cell", Hydrogen Energy System (1979) S. 451-467.

[114] M. Dieng, M. Savy, O. Constamin: „Interprétation des performances des électrodes à base de naphtalocyanine de Mo dans l'électrolyse alcaline de l'eau", Journal de chimie physique 84 (1987) S. 519-529.

[115] J. Divisek, H. Schmitz: „Verfahren zur Herstellung poröser Elektroden", Offenlegungsschrift DE 40 36 256 A1 (1992).

[116] E. R. Gonzalez, L. A. Avaca, G. Tremiliosi-Filho, S. A. S. Machado, M. Ferreira: „Hydrogen evolution reaction on Ni-S electrodes in alkaline solution", Int. J. Hydrogen Energy 19 (1994) S. 17-21.

[117] B. E. Conway, Lijun Bai: „H_2 evolution kinetics at high activity Ni-Mo-Cd electrocoated cathodes and its relation to potential dependence of sorption of H_2", Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) S. 533-540.

[118] M. V. Ananth, N. V. Parthasarady: „EPR Study of Ni-Zn-Fe electrodeposits for alkaline water electrolysis", Int. J. Hydrogen Energy 14 (1989) S. 361-363.

[119] C. K. Dyer: „Improved cathodes for industrial electrolytic hydrogen production", Int. J. Hydrogen Energy 9 (1984) S. 993-995.

[120] J. De Carvalho, G. T. Filho, L. A. Avaca, E. R. Gonzalez: „Electrodeposits of iron and nickel-iron for hydrogen evolution in alkaline solutions", Int. J. Hydrogen Energy 14 (1989) S. 161-165.

[121] A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez, L. A. Avaca: „Mechanistic studies of the hydrogen evolution reaction on tungsten under water electrolysis conditions“, Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) S. 455-458.

[122] E. Potvin, H. Menard, J. M. Lalancette: „Phosphate-bonded composite electrodes for hydrogen evolution“, Journal of applied Electrochemistry 20 (1990) S. 252-259.

[123] H. Wendt, H. Hofmann, V. Plzak: „Materials research and development of electrocatalysts for alkaline water electrolysis“, Materials Chemistry and Physics 22 (1989) S. 27-49.

[124] A. Kayser, V. Borck, M. von Bradke, R. Henne et al. : „Raney-Nickel cathodes from Al-Mo-Ni precursor alloys for alkaline water electrolysis“, Zeitschrift für Metallkunde 83 (1992) S. 565-568.

[125] P. W. Brennecke, H. H. Ewe: „Hydrogen evolution on highly porous raney nickel cathodes in alkaline electrolyte“, Energy Convers. Mgmt 31 (1991) S. 585-594.

[126] Y. Zeng, S. Yao, H. Guo: „Electrodeposition of Ni-Mo-P alloy coatings“, Plating and Surface Finishing 10 (1995) S. 64-66.

[127] Y. Ogata, H. Hori, M. Yasuda, F. Hine: „On the cathode behavior and the cell voltage in NaOH solutions under elevated temperatures“, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) S. 76-83.

[128] J. Y. Huot, L. Brossard: „In situ activation of nickel cathodes by sodium molybdate during alkaline water electrolysis at constant current“, Journal of applied Electrochemistry 20 (1990) S. 281-288.

[129] J. G. Highfield, E. Claude, K. Oguro: „Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: a new model“, Electrochimica Acta 44 (1999) S. 2805-2814.

[130] C. Fan, D. L. Piron, A. Sieb, P. Pardis: „Study of electrodeposited nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-molybdenum, cobalt-tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis“, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) S. 382-387.

[131] J. Divisek, H. Schmitz, J. Balej: „Ni and Mo coatings as hydrogen cathodes“, Journal of applied electrochemistry 19 (1989) S. 519-530.

↑↑

[132] Ph. Vermeiren, J. P. Moreels, R. Leysen: „Porosity in Composite Zirfon Membranes“, Journal of porous materials 3 (1996) S. 33-40.

[133] R. A. Brand: „Munich airport hydrogen filling station“ Vortrag vom Januar 1999.

[134] Vortrag bei dem Treffen der GDCh 1998: „Modellierung unterschiedlicher Elektrodenformen für die Gasentwicklung“, GDCh Vortrag zum Thema Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese 1998.

[135] Landolt Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen II. Band, 7. Teil, Springer Verlag 1960 (Leitfähigkeiten best. Elektrolyten).

[136] J. Fischer: „Untersuchungen zur Erstellung einer Anlage für die elektrolytische Zerlegung von Wasser unter Verwendung von KOH –Lösungen und –Schmelzen im Mitteldruck- und Mitteltemberaturbereich“, Diplomarbeit Darmstadt (1977).

[137] A. Zdansky, Dechema Monographie 33 (1959) 58.

[138] A. Gann, Deutsche Luft-Raumfahrt Mitt. 74-39 (1974) 58.

[139] A. Prohaska: „Entwicklung katalytisch aktivierter Sauerstoffelektroden für Energiewandler“, Shaker Verlag 1999 ISBN: 3-8265-6847-8.

[140] David, J.G. Ives, George J. Janz: Referenz Electrodes, 1961, S. 335-336.

[141] Handbook of Chemistry and Physics; 72nd Edition 1991-1992.

[142] B. G. Pound, R. P. Singh, D. D. Mac Donald: „A thermodynamic framework for estimating the efficiencies of alkaline batteries“, Journal of Power Sources 18 (1986) S. 1-31.

[143] J. Falbe, M. Regitz: Römpp Chemielexikon; 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989.

[144] W. Weydanz: „Untersuchung an binären und ternären Lithiumsiliziden bei 25°C zur möglichen Verwendung als negative Elektroden in wiederaufladbaren Lithiumbatterien“; Ulm ZSW 1997.

[145] JCPDS – ICDD Karten, PDF-2 Sets, 1-45 database (1995).

[146] Pourbaix Atlas

[147] R. Adams, R. L. Schreiner, J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) S. 2171

[148] L. W. Niedrach, D. W. Mc Kee, J. Paynter, I. F. Danzis; Electrochem. Technol. 5 (1967) S. 318

[149] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima: „Preparation of colloidal transition metals in polymers by reduction with alcohols or ethers“, J. Macromol. Sci.-Chem. A13(6) (1979) S. 727-750

[150] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, J. Macromol. Sci.-Chem. A12, (1978) S. 1117

[151] Persönliche Mitteilung: Dr. H. Hofmann mtu-Friedrichshafen; Abteilung ZEE

[152] S. Srinivasan et all.: Aktivierende Wirkung von NiOOH auf die Sauerstoffentwicklung Untersuchung des Abschaltverhaltens von Nickelelektroden (Margret mal fragen)

[153] Persönliche Mitteilung: Dr. P. Axmann ZSW Ulm; Abteilung ECM

Anhang

Formeln und Polynomansätze

Formel 0-1 [20]

$$\Delta G_R^0(T) = -316284 + \left(972{,}25 - 135{,}983 \cdot \ln(T)\right) \cdot T + 0{,}225774 \cdot T^2 - 9{,}0215 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + \frac{7{,}7494 \cdot 10^5}{T} \left[\frac{J}{mol}\right]$$

Formel 0-2 [20]

$$\lg(p_{H_2O(KOH)}) = -0{,}01508 \cdot m - 0{,}0016788 \cdot m^2 + 2{,}25887 \cdot 10^{-5} + \left(1 - 0{,}0012062 \cdot m + 5{,}6024 \cdot 10^{-4} \cdot m^2 - 7{,}8228 \cdot 10^{-6} \cdot m^3\right) \times \left(35{,}4462 - \frac{3343{,}93}{T} - 10{,}9 \lg(T) + 0{,}004165 \cdot T\right) [bar]$$

Formel 0-3 [20]

$$\lg\left(a_{H_2O(KOH)}\right) = -0{,}0225 \cdot m + 0{,}001434 \cdot m^2 + \frac{\left(1{,}38 \cdot m - 0{,}9254 \cdot m^2\right)}{T}$$

Formel 0-4 [20]

$$\Delta H_R^0(T) = -316284 + 135{,}983 \cdot T - 0{,}225774 \cdot T^2 + 1{,}8043 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + \frac{1{,}5499 \cdot 10^6}{T} \left[\frac{J}{mol}\right]$$

Formel 0-5 [20]

$$c_{p_{H_2O}}^{flüssig} = 179{,}014 - 0{,}448209 \cdot T - 5{,}4266 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - \frac{1{,}6057 \cdot 10^6}{T^2} \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$$

Formel 0-6 [21]

$$\left[H_{H_2O}^{gas}(T) - H_{H_2O}^{flüssig}(T^0 = 298K)\right] = 26840 + 77{,}266 \cdot T - 0{,}06682 \cdot T^2 \left[\frac{J}{mol}\right]$$

Gerätespezifikationen

HP 34970A

Multiplexereinheit

HP 34970A Data Acquisition/Switch Unit

Accuracy Specification ± (%of reading + % of range) [1]

Includes measurement error, switching error, and transducer conversion error

FUNCTION	RANGE[2]	FREQUENCY, ETC.	90 Day 23°C±5°C	1 Year 23°C±5°C
DC Voltage	100.0000 mV		0.0040 + 0.0040	0.0050 + 0.0040
	1.000000 V		0.0030 + 0.0007	0.0040 + 0.0007
	10.00000 V		0.0020 + 0.0005	0.0035 + 0.0005
	100.0000 V		0.0035+ 0.0006	0.0045 + 0.0006
	300.000 V		0.0035 + 0.0030	0.0045 + 0.0030
True RMS AC Voltage[3]	100.0000 mV to 100V	3 Hz - 5 Hz	1.00 + 0.04	1.00 + 0.04
		5 Hz - 10 Hz	0.35 + 0.04	0.35 + 0.04
		10 Hz - 20 kHz	0.05 + 0.04	0.06 + 0.04
		20 kHz - 50 kHz	0.11 + 0.05	0.12 +0.05
		50 kHz - 100 kHz	0.60 + 0.08	0.60 + 0.08
		100 kHz - 300 Hz[4]	4.00 + 0.50	4.00 + 0.50
	300.0000V	3 Hz - 5 Hz	1.00 + 0.08	100 + 0.08
		5 Hz - 10 Hz	0.35 + 0.08	0.35 + 0.08
		10 Hz - 20 kHz	0.05 + 0.08	0.05 + 0.08
		20 kHz - 50 kHz	0.11 + 0.12	0.12 + 0.12
		50 kHz - 100 kHz	0.60 + 0.20	0.60 + 0.20
		100 kHz - 300 Hz[4]	4.00 + 1.25	4.00 + 1.25

Resistance [5]	100.0000 Ohm	1 mA current source	0.008 + 0.004	0.010 + 0.004
	1.000000 k Ohm	1 mA	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001
	10.00000 k Ohm	100 µA	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001
	100.0000 k Ohm	10 µA	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001
	1.000000 M Ohm	5.0 µA	0.008 + 0.001	0.010 + 0.001
	10.00000 M Ohm	500 nA	0.020 + 0.001	0.010 + 0.001
	100.0000 M Ohm	500 nA// 10 MOhm	0.800 + 0.010	0.800 + 0.010
Frequency and Period[6]	100 mV to 300 V	3 Hz - 5 Hz	0.1	0.1
		5 Hz - 10 Hz	0.05	0.05
		10 Hz - 40 Hz	0.03	0.03
		40 Hz - 300 kHz	0.01	0.01
DC Current (HP 34901A only)	10.00000 mA	<0.1V burden	0.030 + 0.020	0.050 + 0.020
	100.0000 mA	<0.6V	0.030 + 0.005	0.050 + 0.005
	1.000000 A	<2V	0.080 + 0.010	0.100 + 0.010
True RMS AC Current (HP 34901A only)	10.00000 mA and [3] 1.000000 A	3 Hz - 5 Hz 5 Hz - 10 Hz 10 Hz - 5 kHz	1.00 + 0.04 0.30 + 0.04 0.10 + 0.04	1.00 + 0.04 0.30 + 0.04 0.10 + 0.04
	100.0000 mA[7]	3 Hz - 5 Hz 5 Hz - 10 Hz 10 Hz - 5 kHz	1.00 + 0.05 0.30 + 0.05 0.10 + 0.05	1.00 + 0.05 0.30 + 0.05 0.10 + 0.05

[1] Specifications are for 1 hr warm-up and 6 ½ digits, Slow ac filter

[2] 20% over range on all ranges except 300 Vdc and ac ranges and 1 Adc and ac current ranges

[3]For sinewave input > 5% of range. For inputs from 1% to 5% of range and < 50 kHz, add 0.1% of range additional error

[4]Typically 30% of reading error at 1 MHz, limited to 1 x 10 8 V Hz

[5]Specifications are for 4- wire ohms function or 2-wire ohms using Scaling to remove the offset. Without scaling, add 1 ohm additional error in 2-wire Ohms function

[6]Input > 100 mV. For 10 mV inputs multipy % of reading error x 10

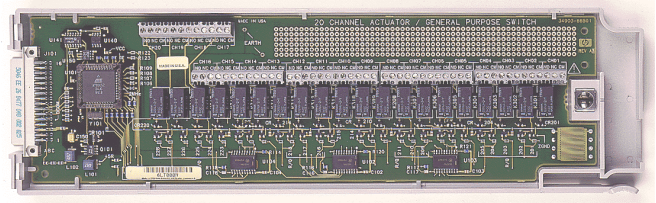
[7]Specified only for inputs >10 mA

Temperature	Type	1 Best Range	Accuracy[8]	2 Extended Range	Accuracy [8]	
Thermocouple	B	1100°C to+1820°C	1.2°C	+400°C to +1100°C	1.8°C	0.03°C
	E	-150°C to +1000°C	1.0°C	-200°C to -150°C	1.5°C	
	J	**-150°C to +1200°C**	1.0°C	-210°C to -150°C	1.2°C	
	K	-100°C to +1200°C	1.0°C	-200°C to -100°C	1.5°C	
	N	-100°C to +1300°C	1.0°C	-200C to -100°C	1.5°C	
	R	300°C to +1760°C	1.2°C	-50°C to +300°C	1.8°C	
	S	400°C to +1760°C	1.2°C	-50°C to +400°C	1.8°C	
	T	-100°C to +400°C	1.0°C	-200°C to -100°C	1.5°C	
RTD	R0 from 49 Ohm to 2.1 kOhm	-200°C to +600°C	0.06°C			0.003°C
Thermistor	2.2 k, 5k, 10k	-80°C to +150°C	0.08°C			0.002°C

[8] 1 year accuracy. For total measurement accuracy, add temperature probe error

HP 34903A

20 Kanal Multiplexerkarte

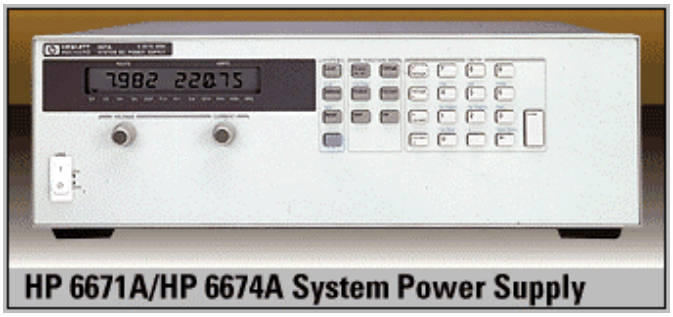


HP 34903A 20 channel actuator/GP switch

Module Specifications Up to three modules, in any combination, can be inserted into a single mainframe. The HP 34970A's internal DMM connections are accessible only through the HP 34901A, HP 34902A, and HP 34908A low-frequency multiplexers. On-module screw terminals accept wire sizes from 16 gage to 22 gage. 20 gage wire is recommended for high channel count applications.	
	HP 34903A 20-Channel Actuator
GENERAL	
Number of Channels	20 SPDT
Open/Close Speed	120/s
INPUT	
Voltage (dc, ac rms)	300V
Current (dc, ac rms)	1A
Power (W, VA)	50W
DC CHARACTERISTICS	
Offset Voltage	<3µV
Initial Closed Channel R	<0.2 Ohm
Isolation ch-ch, ch-earth	>10 G Ohm
AC CHARACTERISTICS	
Bandwidth	10 MHz
ch-ch Cross Talk	-45 db
Capacitance HI - LO	<10 pF
Capacitance LO -Earth	<80 pF
Volt-Hertz limit	1.00E+08
OTHER	
T/C Cold Junction Accuracy (typical)	0.8°C
Switch Life No Load (typical)	100M
Switch Life Rated Load (typical)[1]	100k
Temperature Operating	0°C to 55°C
Temperature Storage	-20°C to 70°C
Humidity (non-condensing)	40°C / 80% RH

[1] Applies to resistive loads only

Netzgerät: HP 6674A



3 6674A Specifications	
Output ratings (0 - 55 deg C)	Output voltage: 0-60 V Output current: 0-35 A
Programming accuracy (at 25 deg C ± 5 deg C)	Voltage: 0.04% + 60 mV Current: 0.1% + 25 mA
Ripple and noise (from 20 Hz to 20 MHz)	Voltage (rms/p-p) Normal Mode: 1.25mV/11 mV Current (rms): 25 mA
Readback accuracy (at 25 deg C ± 5 deg C) percent of reading plus fixed	Voltage: 0.05% + 90 mV ± Current: 0.1% + 35 mA
Load and line regulation	Voltage: 0.002% + 2 mV Current: 0.005% + 2 mA
Transient response time	<900 us for the output voltage to recover 100 mV following any change in load from 100% to 50% or 50% to 100% of the output current rating of the supply.
Supplemental Characteristics	
Average resolution	Voltage: 15 mV Current: 8.75 mA OVP: 100 mV
Output voltage programming response time (excluding command processing time) system models only	130 ms is the full load programming rise/fall time (10% to 90% or 90% to 10%) with full resistive load equal to rated output voltage/rated output current.
Physical Specifications	
Dimensions	425.5 mm W x 132.6 mm H x 640 mm D (16.75 in x 5.22 in x 25.2 in)
Net Weight	28.2 kg (62 lbs)
Shipping Weight	31.8 kg (70 lbs)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Michael Bayer
Geburtsdatum:	09.10.1969
Geburtsort:	Tübingen
Wohnort:	Schönblickweg 32 89134 Blaustein
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulausbildung:

1976 bis 1980	Kreuzerfeld-Grundschule
1980 bis 1989	Eugen-Bolz-Gymnasium Rottenburg, Abitur

Bundeswehr:

1989 bis 1990	Marine, Kiel

Studium:

1990 bis 1996	Studium der Chemie an der Universität Ulm Diplomarbeit: „Untersuchung der Struktur und Eigenschaftsbeziehungen bei der Überladung von Nickelhydroxid als Elektrodenmaterial“ bei Prof. Dr. D. M. Kolb

Doktorarbeit:

März 1997 bis 03.2000	„Entwicklung alternativer Elektroden und Aktivierungskonzepte für die alkalische Hochleistungselektrolyse“ bei Prof. Dr. J. Garche

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Ulm, den 21/07/2000

(Michael Bayer)