

ENTWICKLUNG EINES NEUARTIGEN TESTSTANDS ZUR UNTERSUCHUNG VON KOMPONENTEN UND MATERIALIEN FÜR DIE PEM-WASSERELEKTROLYSE

Ulrich Rost¹, Marvin Kämper¹, Philipp Neuhaus¹, Jeffrey Roth^{1,2}, Michael Brodmann^{1,2}

¹ ProPuls GmbH, Neidenburger Straße 10, D-45897 Gelsenkirchen

² Westfälisches Energieinstitut, Neidenburger Straße 43, D-45897 Gelsenkirchen

ABSTRACT

In diesem Beitrag wird ein PEM-Wasserelektrolyseurteststand vorgestellt, der für Materialscreenings und in-situ Analysen von Aktivkomponenten genutzt werden kann. In diesen Prüfstand wurde ein Fünfelementteststack auf Basis der hydraulischen Verpressung integriert, um PEM-Elektrolysezellen in einer hinsichtlich des Anpressdrucks und der Temperierung homogenen Betriebsumgebung untersuchen zu können. Die Anpressung und die Temperierung der Testzellen erfolgt bei dem verwendeten Teststack mittels eines Hydraulikmediums, das sich innerhalb eines Druckbehälters vollständig um die in flexible Taschen eingesteckte Einzelzellen legt. Die Testzellen sind elektrisch in Reihe geschaltet und werden parallel vom Prozessmedium durchströmt. Im Rahmen der hier vorgestellten Messreihe wurden für die Assemblierung der Zellen kommerziell verfügbare Komponenten verwendet. Der Einfluss des Hydraulikdrucks auf die Anpressung der Aktivkomponenten wurde dabei mit Hilfe von drucksensitiven Folien analysiert. Zur Darstellung der elektrochemischen Charakteristik des untersuchten Teststacks wurden überdies Polarisationskennlinien der fünf Einzelzellen gemäß einem EU-weit harmonisierten Protokoll aufgenommen. Außerdem wurden U-i-Kennlinien bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen ermittelt sowie weitere Belastungsszenarien u.a. bei verschiedenen Hydraulikdrücken ausgewertet.

1. EINLEITUNG

Für die voranschreitende Transformation des Energiesektors hin zu einer auf erneuerbaren Energiequellen basierende Energiewirtschaft wird Wasserstoff zunehmend als „Motor der grünen Revolution“ angesehen [1], da dieser klimafreundlich als Energieträger für unterschiedlichste Anwendungen genutzt werden kann. Allerdings werden für die Herstellung, die Speicherung, den Transport sowie die Nutzung von Wasserstoff Technologien benötigt, die sich teilweise noch in der Entwicklung befinden. Bei der Elektrolyse wird auf elektrochemischem Wege Wasser unter Einsatz von elektrischer Energie in die Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Sofern diese Energie aus regenerativen Quellen bereitgestellt wird, wird während der Stoffwandlung kein CO₂ emittiert und der hergestellte Wasserstoff trägt das Label „grün“.

Wasserelektrolyseure gewinnen aus den oben benannten Gründen für die Herstellung von Wasserstoff zunehmend an Bedeutung, wobei die klassische alkalische Wasserelektrolyse die zurzeit etablierte Technik darstellt. Weltweit werden aber auch moderne Wasserelektrolyseure auf Basis von Polymermembranen (PEM) entwickelt, um damit in naher Zukunft kostengünstigere, kompaktere und (im Betrieb) flexiblere Wasserstoffproduktionsanlagen im Vergleich zur alkalischen Wasserelektrolyse herstellen zu können. PEM-Wasserelektrolyseure (PEMWE) lassen sich – unter bestimmten Randbedingungen leichter – in ein auf regenerative Energieanlagen basierendes Netz integrieren und bieten die Möglichkeit, Wasserstoff direkt bei hohen Drücken herzustellen [2-4]. Erste Demonstrationsanlagen gehen nach und nach in Betrieb und die Kommerzialisierung im industrienahen bis industriellen Maßstab hat bereits eingesetzt [5, 6], wobei noch gewisse Kostensenkungspotentiale oder Leistungssteigerungspotentiale z.B. durch höhere Ausnutzungsgrade von Edelmetallkatalysatoren gehoben werden können. Eine wesentliche F&E-Fragestellung im Bereich der Weiterentwicklung von

PEMWE bezieht sich daher auf geeignete, kostengünstige Materialien, die einerseits bei den harschen Betriebsbedingungen (saurer Milieu, hohe Anodenpotentiale) langzeitstabil sein müssen und andererseits nicht zu den kritischen Rohmaterialien gehören [7, 8]. Das betrifft insbesondere die typischerweise verwendeten Katalysatoren auf Basis von Iridium und Platin sowie Elektrodenkomponenten aus Titan. In diesem Beitrag wird über ein neues Testsystem berichtet, das insbesondere für Materialscreenings und Komponententestungen konzipiert wurde, um geeignete Materialkombinationen für die nächste Generation PEMWE experimentell zu finden. Dieses Testsystem umfasst einen Teststand für die Bereitstellung der verfahrenstechnischen Komponenten für die Wasserelektrolyse sowie einen Teststack mit fünf Einzelzellen. Die vorgestellte Entwicklung wurde im Rahmen des Projekts „LIKELY“ vorangetrieben, um eine Materialentwicklung zu validieren [9].

Hierbei wurde ein an die Erfordernisse des Projekts angepasster Teststack realisiert, der auf dem Prinzip der hydraulischen Verpressung basiert. Es wurde in einer vorherigen Arbeit bereits gezeigt, dass diese Stacktechnik gegenüber PEMWE-Stacks mit mechanischer Verpressung Vorteile hinsichtlich der Homogenität des Anpressdrucks und der Temperierung der aktiven Zellkomponenten aufweist [10], was die Entwicklung von Stacks in industrienaher Größenordnung begünstigt. Die Anpressung und die Temperierung der Testzellen erfolgt dabei über ein Hydraulikmedium, das innerhalb des Stacks vollständig die Einzelzellen umspült, wobei die Zellen selbst separat in flexiblen Taschen einliegen [11]. Im Betrieb weisen die Einzelzellen somit die gleichen Betriebsbedingungen auf. Untersuchungen mit Einzeller-Stacks dieser Bauart konnten bereits die Reproduzierbarkeit von durchgeführten Messungen aufzeigen [12]. Diese Vorarbeiten wurden nun genutzt, um eine Umgebung für die simultane Testung von bis zu fünf PEMWE-Zellen bereitzustellen.

Der hier vorgestellte Teststand ist vollautomatisiert und kann in entsprechend abgesicherter Laborumgebung, auch für Langzeitversuche, ohne Überwachungspersonal betrieben werden. Es ist sowohl ein Anodenkreislauf als auch ein Kathodenkreislauf für die Zirkulation von Reinstwasser vorgesehen. Das Prozesswasser kann bis 80 °C erwärmt werden. Die elektrische Leitfähigkeit des auf der Anode sowie auf der Kathode zugeführten Reinstwassers wird kontinuierlich überwacht und Ionen im Wasser werden im Betrieb aufgrund eines Ionenaustauscherharzes, welches vor dem Einlass (Anode und Kathode) in den Teststack installiert ist, ständig reduziert, um den Anforderungen für den Betrieb des PEMWE-Teststacks zu genügen. Es ist darauf zu achten, dass das Reinstwasser regelmäßig gewechselt wird, um die elektrische Leitfähigkeit des Prozesswassers immer unterhalb von mindestens $1,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ zu halten [13]. Reinstwasser wird in einem Kunststoffbehälter bevorratet, der von außen befüllt sowie aus dem im Betrieb Wasser über mehrere Tage entnommen werden kann. Der Teststack sowie die eingesetzten Testzellen können über eine Heizung im Hydraulikkreislauf ebenfalls bis 80 °C erwärmt werden, um quasi-isotherme Betriebsbedingungen einzustellen. Der einstellbare Anpressdruck liegt zwischen 1,0 bis 10 bar, wobei der Auslassdruck (Wasserstoff und Sauerstoff) auf atmosphärischem Niveau liegt. Mit Hilfe der integrierten Stromquelle kann der Teststack bei bis zu 150 A mit maximal ca. 2,0 kW_{el} belastet werden. In diesem Beitrag wird der Aufbau und die Funktionsweise des neuen Teststands genauer erklärt.

2. VERWENDETE KOMPONENTEN UND MATERIALIEN

Der PEMWE Teststand verfolgt ein klassisches Labordesign. Hierbei sind die für den Prozess notwendigen Komponenten zum Betrieb eines Stacks in einen Aluminiumprofil-Rahmen eingefasst. Mittig befindet sich eine Arbeitsplatte, auf der eine Testzelle oder ein Teststack installiert werden kann. Das Rohrleitungssystem sowie die im Prozess verwendeten Armaturen sind in Edelstahl (vorzugsweise 316L) ausgeführt. Zur Förderung des Reinstwassers sind zwei Pumpen vom Typ FG304 von Fluidotech vorgesehen. Im Anoden- und im Kathodenkreislauf installierte Festbettbehälter sind mit Ionenaustauscherharz Typ PMB101-3 von Pure befüllt, um die hohe Wasserqualität im Betrieb aufrecht zu erhalten. Relevante Prozessgrößen wie Temperaturen, Drücke und Durchflüsse werden an

verschiedenen Stellen im Rohrleitungssystem erfasst und simultan mit den elektrischen Kennwerten des Teststacks in eine Datenbank aufgezeichnet. Das für den Prozess notwendige Reinstwasser wird im Kreis geführt, wobei die produzierten Gase in den beiden installierten Gas-Wasser-Abscheider (im Anodenkreislauf sowie im Kathodenkreislauf) vom Wasser getrennt werden. Das Rohrleitungssystem kann, z.B. vor der Inbetriebnahme, mit Stickstoff gespült werden. Um im Betrieb die notwendige elektrische Energie für den Elektrolyseprozess bereitzustellen, wird ein regelbares Netzteil vom Typ G20-170 von TDK-Lambda verwendet, mit dem eine spannungsgeführte oder eine stromgeführte Fahrweise vorgegeben wird.

Für den hier vorgestellten PEMWE-Prüfstand ist ein zuvor ausgearbeitetes Stackkonzept auf Basis der hydraulischen Verpressung genutzt worden, um die gleichzeitige Prüfung von mehreren Testzellen zu ermöglichen. Die hier gezeigte Weiterentwicklung ermöglicht eine simultane Analyse von fünf Proben mit hoher Vergleichbarkeit. Die Testzellen sind elektrisch in Reihe geschaltet und werden parallel, jeweils zu gleichen Teilen vom selben Prozessmedium durchströmt. Die nachfolgende Abbildung zeigt ein Foto des neuen Teststacks.

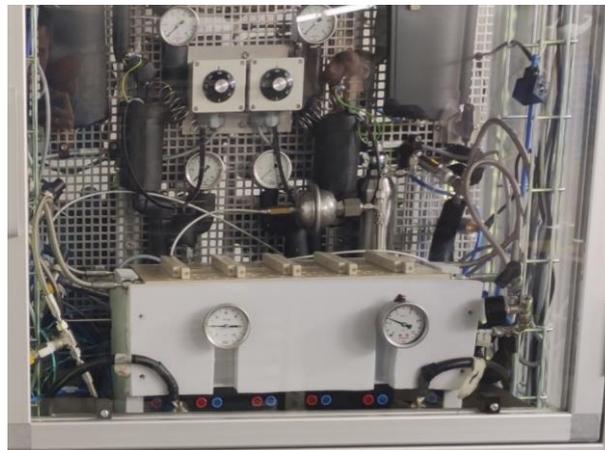


Abbildung 1 Fotografie des Fünzfzeller-Teststacks auf Basis der hydraulischen Verpressung integriert in den PEM-Wasserelektrolyse-Teststand

Die Testzellen selbst bestehen aus Kunststoffrahmen, die einen 25 cm² großen Ausschnitt aufweisen. In diesen Rahmen werden Zellkomponenten mit einer aktiven geometrischen Oberfläche von 25 cm² eingelegt. Die freischwebenden Teile, die Aktivkomponenten, sind mittels dünner Lippen im Rahmen minimal fixiert. Erst wenn eine Zelle in die flexible Tasche eingelegt und das Hydraulikmedium im Stack mit Druck beaufschlagt wird, werden die zuvor lose miteinander verbundenen Aktivkomponenten aneinandergespresst und das Dichtungssystem dichtet den Zellinnenraum nach außen hin und den Anodenraum vom Kathodenraum ab. Als Hydraulikmedium wird Silikonöl Typ Fragol Therm[®] X-400-A von Fragol verwendet. Der Aufbau einer solchen Testzelle ist unter anderem detailliert in [11] und [12] beschrieben. Folgende Materialien und Zellkomponenten wurden für diese Arbeit verwendet:

- Flache, nicht profilierte Titanpolplatten mit Platinbeschichtung
- Streckmetall-Sinterfilter-Composite aus Titan (Grade 1) Typ SIKA Ti 3GS von GKN Sinter Metals Filters als Anodenstromverteiler
- Gasdiffusionslagen aus Grafit Typ Spectracarb 2050A-6060 von Giner ELX als Kathodenstromverteiler
- Katalysatorbeschichtete Membranen (dreilagig) von IRD Fuel Cells

Abbildung 2 zeigt die Einzelteile einer demontierten Testzelle exklusive der katalysatorbeschichteten Membran.

(entsprechend $2,0 \text{ A cm}^{-2}$) für jeweils 60 Sekunden aufgeprägt und dann schrittweise wieder abgesenkt. Gleichzeitig wurden die Spannungen der einzelnen Testzellen gemessen und aufgezeichnet. Abbildung 4 zeigt die Polarisationskennlinien der fünf Einzelzellen des Teststacks.

In weiteren Versuchsfahrten wurden Polarisationskennlinien zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen (40 °C , 50 °C , 60 °C und 70 °C) ebenfalls stromgeführt aufgenommen, wobei die Schrittfolge dem angewendeten Protokoll entspricht und der Prozesswasserdurchfluss beibehalten wurde. Abbildung 5 zeigt die ermittelten Kennlinien. Es wurden überdies wechselnde elektrische Belastungen aufgeprägt, um zu erkennen, wie der Stack bzw. der Prüfstand während dynamischer Fahrzyklen reagiert. Hierfür wurde dem Teststack über einen Zeitraum von etwa 25 Minuten abwechselnd $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ bzw. $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ aufgeprägt. Der Versuch wurde bei 40 °C (Teststack- und Prozesswassertemperatur) durchgeführt und der anodenseitige Prozesswasserdurchfluss wurde auf 250 ml min^{-1} eingestellt. Die Verläufe von Strom und Spannung über der Versuchsdauer sind exemplarisch für Zelle 2 in Abbildung 6 dargestellt. Um den Einfluss der hydraulischen Anpressung im Betrieb darzustellen, ist der Stack darüber hinaus konstant bei einer definierten Stromdichte ($2,0 \text{ A cm}^{-2}$) betrieben worden, wobei die Einzelspannungen der fünf Testzellen bei verschiedenen Hydraulikdrücken ($2,0 \text{ bar}$, $4,0 \text{ bar}$, $6,0 \text{ bar}$, $8,0 \text{ bar}$ und 10 bar) aufgenommen wurden. Der Versuch wurde bei 70 °C durchgeführt (Teststack- und Prozesswassertemperatur) und der anodenseitige Prozesswasserdurchfluss wurde ebenfalls auf 250 ml min^{-1} eingestellt. Jede Druckstufe wurde für fünf Minuten gehalten. Die mittleren Zellspannungen für die ausgewählten Druckstufen können Tabelle 1 entnommen werden.

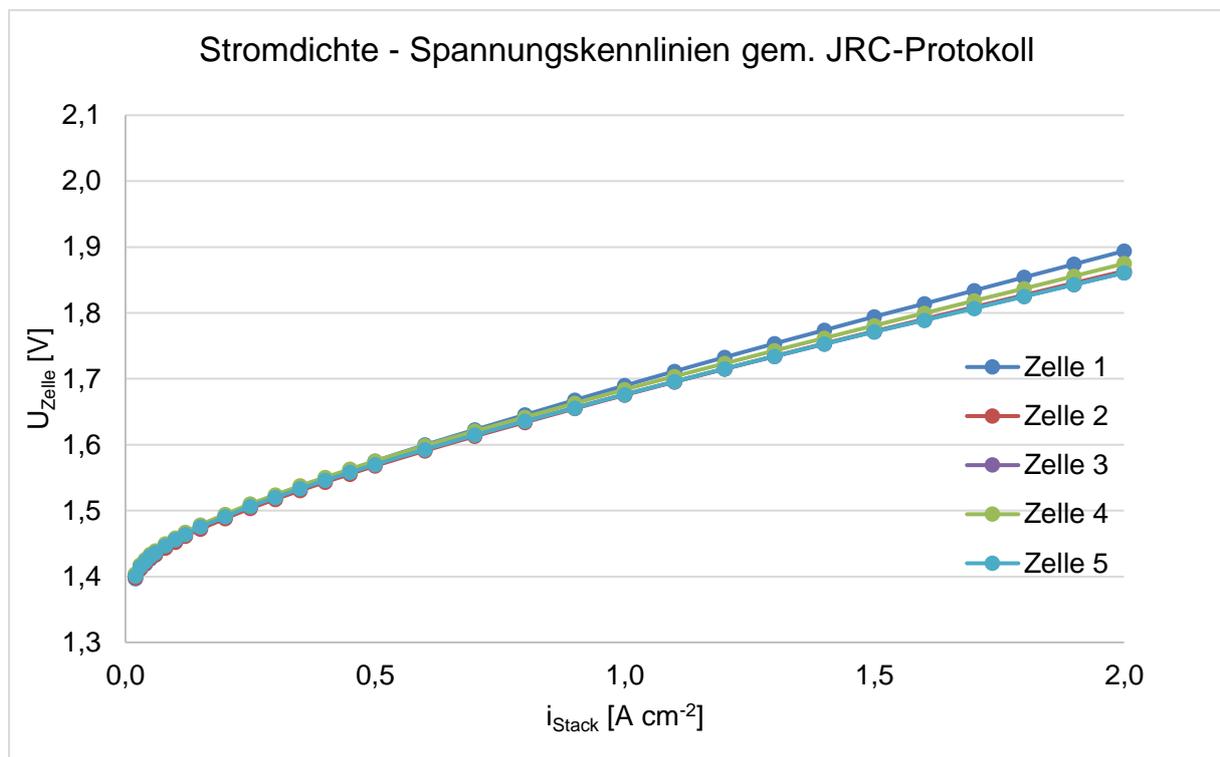


Abbildung 4: Stromdichte-Spannungskennlinie der fünf Testzellen auf Basis der hydraulischen Verpressung (80 °C Betriebstemperatur, 250 ml min^{-1} Prozesswasserdurchfluss (Anode), 8 bar Hydraulikdruck)

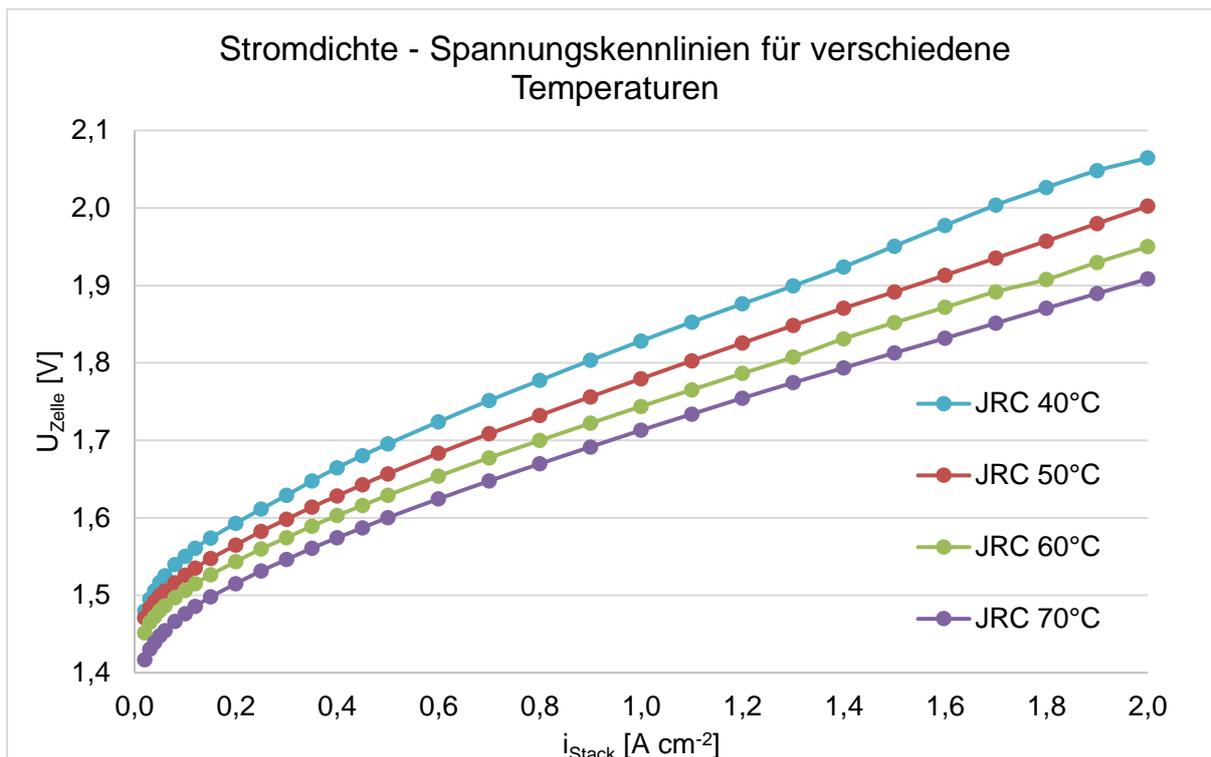


Abbildung 5: Stromdichte-Spannungskennlinie bei verschiedenen Betriebstemperaturen (250 ml min⁻¹ Prozesswasserdurchfluss (Anode), 8 bar Hydraulikdruck)

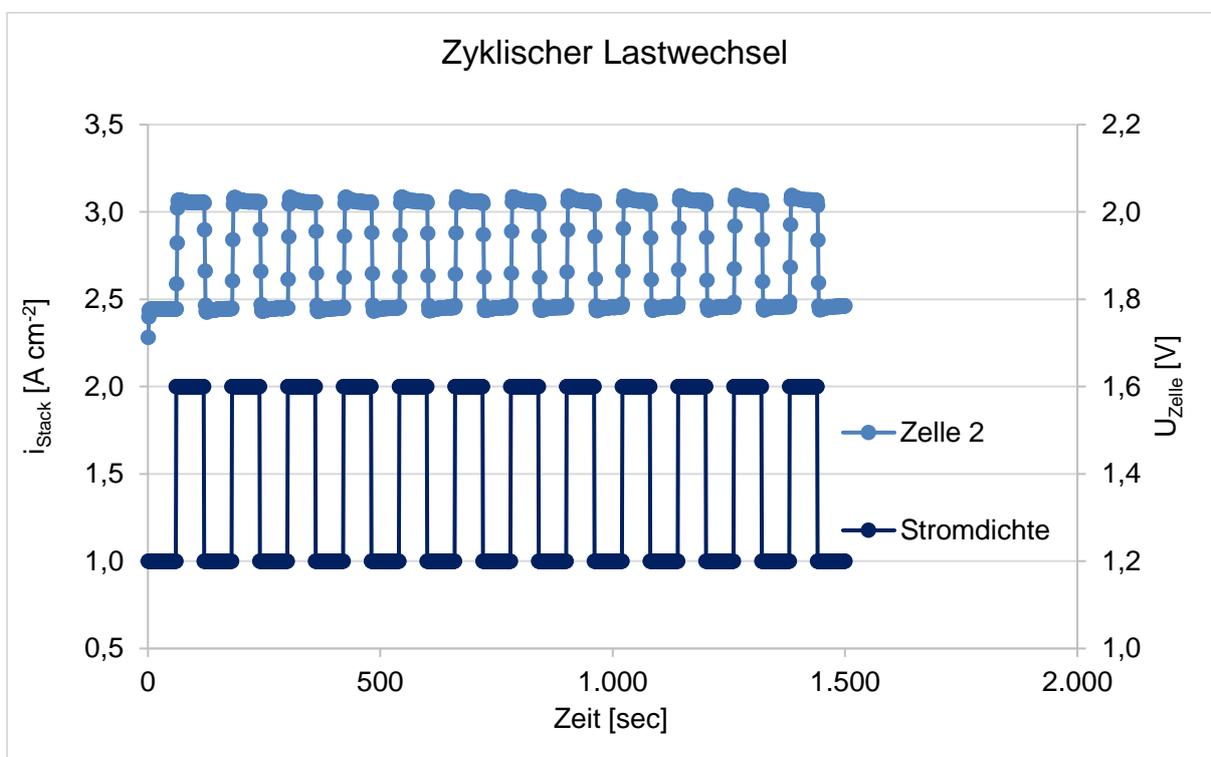


Abbildung 6: Verlauf der Spannung und der Stromdichte einer exemplarischen Einzelzelle über der Zeit bei zyklisch wechselnder Belastung

Die in Abbildung 4 gezeigten Verläufe spiegeln das typische elektrochemische Verhalten von PEMWE Zellen wider. Die mittlere Zellspannung bei einer Stromdichte von $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ beträgt $1,87 \text{ V}$, was eine vergleichbare Performance zu vorherigen Studien darstellt [8, 12]. Darüber hinaus überlappen sich die Messwerte, sodass die fünf einzelnen Kennlinien in dieser Darstellung kaum auseinander zu halten sind. Bei einer Stromdichte von $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ liegen die Spannungen von Zelle 1 (mit der in diesem Punkt am höchsten ermittelten Zellspannung) und Zelle 5 (mit der in diesem Punkt am niedrigsten ermittelten Zellspannung) 34 mV auseinander. Die etwas höhere Spannung von Zelle 1 kann durch die leicht verminderte Anpressung erklärt werden und deutet auf die entscheidende Rolle der Homogenität wie auch des Absolutwerts des Verpressdrucks hin. Die in Abbildung 5 dargestellten Kurven zeigen darüber hinaus den Temperatureinfluss auf die Performance der Testzellen. Die ermittelten Polarisationskennlinien flachen erwartbar mit steigender Betriebstemperatur aufgrund der höheren elektrochemischen Aktivität bei hohen Temperaturen ab, was vergleichbar mit der Literatur ist [14]. Bei den gewählten Lastwechseln reagieren die fünf Zellen ohne erkennbare Verzögerung und die gemessenen Spannungswerte können verlässlich wiederholt werden (vgl. Abbildung 6). Der Hydraulikdruck, der sich durch die flexible Tasche direkt auf die Zellverpressung auswirkt, hat unmittelbaren Einfluss auf die Zellspannung, da sich mit abnehmendem Anpressdruck die Kontaktwiderstände der Elektrodenkomponenten untereinander sowie an der Schnittstelle zur Membran erhöhen. Folglich kann festgestellt werden, dass die Zellspannung bei der eingestellten Stromdichte mit steigendem Hydraulikdruck sinkt. Bei Hydraulikdrücken oberhalb von $8,0 \text{ bar}$ fällt der Spannungsunterschied allerdings nicht mehr wesentlich ins Gewicht.

Tabelle 1 mittlere Zell- und Stackspannungen bei einer Stromdichte von $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ bei verschiedenen Hydraulikdrücken

Hydraulikdruck [bar]	2,0	4,0	6,0	8,0	10
Mittlere Zellspannung [V]	2,10	2,01	1,99	1,97	1,97
Stackspannung [V]	10,51	10,08	9,95	9,88	9,85

4. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

In diesem Beitrag wurde ein Teststand vorgestellt, dessen Neuheit ein Teststack mit fünf Einzelzellen auf Basis der hydraulischen Verpressung darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der verwendeten Technologie das eingesetzte Zellmaterial reproduzierbar bei verschiedenen Anpressdrücken und Betriebstemperaturen untersucht werden kann. Die simultane Testung von fünf Proben resultiert dabei in der Möglichkeit, direkte Vergleiche zwischen den Proben sowie zwischen verschiedenen Testreihen anzustellen, da die Betriebsbedingungen für alle Testzellen näherungsweise gleich sind. Mit der Möglichkeit, die fünf Testzellen auch dynamisch belasten zu können, sind im Rahmen der technischen Grenzen der installierten Stromquelle beliebige Fahrprozeduren definierbar, um z.B. Langzeitstudien und beschleunigte Alterungstests durchzuführen oder um z.B. den Einfluss von einer simulierten, fluktuierenden Energieeinspeisung auf die Testzellen zu untersuchen. Für die Testung von experimentellen Materialien wie z.B. neuartige Elektrokatalysatoren ist der Teststand somit grundsätzlich geeignet und soll für die weitere Projektarbeit, in dessen Rahmen der neuartige Prüfstand entwickelt und errichtet worden ist, eben hierfür verwendet werden. Für tiefere elektrochemische Analysen soll dem Projekt nachfolgend noch eine elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) sowie eine Stromdichte- und Temperaturverteilungsmessung nachgerüstet werden. Es ist darüber hinaus geplant, durch den Austausch von einigen Komponenten im Prüfsystem, die nicht in alkalischer Umgebung stabil sind (z.B. verschiedener Dichtungen), auch eine Testung von Elektrolysezellen auf Basis der neuen alkalischen Elektrolytmembranen (AEM) zu ermöglichen.

Testzelle 1 ist zurzeit mit einem Stromverteiler aus Titan ausgerüstet, der aufgrund einer teilweisen Unterschreitung der minimalen Aufbauhöhe im Randbereich bei einem Hydraulikdruck von 8 bar nicht in einer vollständigen Anpressung resultiert (vgl. Abbildung 3, linkes Druckbild). Allerdings ist die verwendete Messfolie drucksensitiv ab einem Anpressdruck von 6,0 bar, was bedeutet, dass der aufgeprägte Druck ggf. unterhalb von 6,0 bar liegt, was sich für den Betrieb der Zelle unmittelbar negativ auswirkt. Für Folgestudien mit dem hier beschriebenen Testsystem soll der Stromverteiler von Zelle 1 durch ein Neuteil, welches die geforderten Toleranzen einhält, ersetzt werden, um die Vergleichbarkeit von Ergebnissen weiter zu erhöhen.

5. DANKSAGUNG

Die vorgestellten Ergebnisse sind im Rahmen des öffentlich finanzierten F&E-Projekts „Entwicklung eines neuartigen Katalysators mittels Laserablation zur Generierung von Iridium-Nanopartikeln auf oberflächenmodifizierten Keramikträgern für den effizienten Einsatz in PEM-Elektrolysezellen – LIKELY“ erarbeitet worden (Fördernummer EFRE-0801470).

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] https://ec.europa.eu/info/news/focus-hydrogen-driving-green-revolution-2021-abr-14_de, aufgerufen am 09.08.2022.
- [2] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4901-4934.
- [3] S. Stiber, H. Balzer, A. Wierhake, F. J. Wirkert, J. Roth, U. Rost, M. Brodmann, J. K. Lee, A. Bazylak, W. Waiblinger, A. S. Gago, K. A. Friedrich, *Advanced Energy Materials* 11 (2021) 2100630.
- [4] M. N. I. Salehmin, T. Husaini, J. Goh, A. B. Sulong, *Energy Conversion and Management* 268 (2022) 115985.
- [5] Anders Odegaard. REFHYNE II will build the world's largest PEM electrolyser for hydrogen production – an important step towards GW-size electrolyse plants. <https://www.sintef.no/en/latest-news/refhyne-ii-will-build-the-worlds-largest-pem-electrolyser-for-hydrogen-production-an-important-step-towards-gw-size-electrolyse-plants/>, abgerufen am 12.10.2022.
- [6] <https://igas-energy.de/unternehmen/pressemitteilungen/pressemitteilung-fest10>, abgerufen am 12.10.2022.
- [7] <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/?page=crm-list-2020-e294f6>, abgerufen am 12.10.2022.
- [8] S. Shiva Kumar, V. Himabindu, *Materials Science for Energy Technologies* 2 (2019) 442-454.
- [9] <https://likely.nrw/>, aufgerufen am 09.08.2022.
- [10] F. J. Wirkert, J. Roth, S. Jagalski, P. Neuhaus, U. Rost, M. Brodmann, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 1226-1235.
- [11] M. Brodmann, M. Greda, C. Mutascu, J. Roth, Vorrichtung zur Energieumwandlung, insbesondere Brennstoffzellenstack oder Elektrolyseurstack. EP2510571B1, 2013.
- [12] U. Rost, F. J. Wirkert, J. Roth, M. Brodmann, S. Stiber, A. S. Gago, K. A. Friedrich, A Novel Advanced Test System for PEM Water Electrolysis Based on Hydraulic Cell Compression (A0509), *European Fuel Cell Forum*, virtuelle Konferenz, 2021.
- [13] European Commission, Joint Research Centre, G. Tsotridis, A. Pilenga, EU harmonized protocols for testing of low temperature water electrolysis, Publications Office, 2021, <https://data.europa.eu/doi/10.2760/58880>.
- [14] S. Garbe, J. Futter, T.J. Schmidt, L. Gubler, *Electrochimica Acta* 377 (2021) 138046.