

**Optimierung eines Hochdruckelektrolysesystems für regenerative
Brennstoffzellensysteme**

Von der Fakultät
Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Fabian Oliver Fremdling
geboren in
Neu-Ulm

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Antonio Hurtado
Tag der mündlichen Prüfung: 02. März 2023

Institut für Raumfahrtsysteme
Universität Stuttgart
2023

Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist durch eine Kooperation zwischen dem Institut für Raumfahrtssysteme (IRS) der Universität Stuttgart und der Airbus Defence and Space GmbH in Immenstaad entstanden. Für diese Möglichkeit, die Initiative und die durchgehende Unterstützung möchte ich mich hiermit bei beiden Institutionen bedanken, namentlich bei Prof. Stefanos Fasoulas auf Seiten des IRS und Walter Jehle seitens Airbus.

Für die Übernahme des Mitberichts gilt Prof. Antonio Hurtado vielen Dank.

Vielen Dank an meine Freunde und Kollegen bei Airbus, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben. Sei es durch großartige Unterstützung von Hans Reuck bei Integration und Test von Hochdruckelektrolyseuren, durch Ideen aus den vielen und vielfältigen Diskussionen mit Dr. Sebastian Markgraf, durch exzellente studentische Arbeiten von Franziska Ott, Raphael Schele, Mathias Krampf und Alexandros Vikas oder durch die parallel laufende Entwicklung des restlichen regenerativen Brennstoffzellensystems mit Maria Pantelidi, Luca Briganti, Thomas Eck, Jakob Majewski und vielen mehr.

Die Arbeiten in der Lehre am Institut habe ich dank Dr. Constantin Traub immer sehr gerne gemacht.

Letztendlich gilt auch noch ein großer Dank für lektorielle Hilfe Frauke, Lisa und Wolfram Fremdling sowie Peter Roth und Lukas Kunkel.

Ich hoffe, dass diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zur baldigen Realisierung eines regenerativen Brennstoffzellensystems für Raumfahrtanwendungen leistet.

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	8
Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes.....	9
1. Einleitung.....	12
2. Grundlagen.....	14
2.1. Grundlagen der Elektrolyse.....	14
2.1.1. Physikalisch-chemische Grundlagen und Thermodynamik.....	15
2.1.2. Verlustmechanismen und Polarisationskurve.....	17
2.1.3. Elektrochemie der Zelle	21
2.2. Alkalische Elektrolyse.....	22
2.2.1. Funktionsprinzip.....	22
2.2.2. Komponenten und Medien.....	23
2.2.3. Zelldesign, System und Besonderheiten.....	28
2.2.4. Zellanordnung	33
2.3. Regeneratives Brennstoffzellensystem	34
2.3.1. Brennstoffzelle	34
2.3.2. System und Besonderheiten	34
3. Optimierung des HPE-Hochdruckelektrolysesystems.....	38
3.1. Problematik im HPE-System.....	40
3.1.1. Stationärer Betrieb.....	40
3.1.2. Wirkungsgrad bei hoher Stromdichte.....	41
3.1.3. Gasansammlungen im Elektrolytbereich.....	41
3.1.4. Inhomogene KOH-Verteilung im Elektrolytbereich	43
3.1.5. Wasserversorgung der Kathode	43
3.2. Analyse der Probleme und Maßnahmen zur Behebung.....	43
3.2.1. Stationärer Betrieb und Wirkungsgrad bei hoher Stromdichte	44
3.2.2. Gasansammlungen im Elektrolytbereich, Homogenisierung des Elektrolyts und Wasserversorgung der Kathode.....	50
3.2.3. Fazit und Ausblick.....	60
4. Entwicklung des ALPHA-Systems	62
4.1. Aufbau	62
4.2. Tests.....	63
4.2.1. Stromdichte	65
4.2.2. Stationärer Betrieb.....	66
4.2.3. Druckerhöhung.....	69

4.2.4.	Druckverlust über die Zelle	71
4.2.5.	Temperatur.....	74
4.3.	Fazit.....	74
5.	Stofftransporte in der Zelle	80
5.1.	Wassertransport	80
5.2.	Gastransport im Elektrolyten	83
5.3.	Zusammenfassung.....	92
6.	Modellierung Elektrolysesystem	93
6.1.	Zellspannung und thermische Leistung	94
6.2.	Elektrolytzirkulation	96
6.3.	Gasproduktion und -zusammensetzung	98
6.4.	Rekombination außerhalb des Elektrolyseurs.....	100
6.5.	Wasserabscheidung.....	101
6.6.	Gesamtsystem und Komponenten.....	103
6.6.1.	Modellierung für stationären Zustand	103
6.6.2.	Modellierung für Druckaufbauphase.....	103
6.7.	Integration in RFCS-Gesamtsystem.....	103
6.8.	Passivphase	104
6.9.	Zusammenfassung.....	105
7.	Energetische Betrachtungen.....	106
7.1.	Elektrolysesystem	106
7.2.	Regeneratives Brennstoffzellensystem	107
8.	Zusammenfassung und Ausblick.....	111
9.	Literaturverzeichnis.....	113
Anhang	I
A1:	Werte für Berechnungen.....	I
A2:	Lösung der partiellen Differentialgleichung für KOH-Verteilung im Elektrolytbereich.....	II
A3:	Auftrieb von Wasserstoff.....	VI
A4:	Lebenslauf.....	VII

Kurzfassung

Diese Dissertation fasst die Entwicklung eines Hochdruckelektrolysesystems mit einem Betriebsdruck von 100 bar als Teil eines regenerativen Brennstoffzellensystems (RFCS) für Luft- und Raumfahrtanwendungen zusammen.

Die Entwicklung basiert auf den zuvor durchgeführten Optimierungsmaßnahmen eines alkalischen Wasserelektrolyseurs, dem ein Zelldesign mit immobilem Elektrolyt und direkter Wasserzufuhr in ein Doppeldiaphragma zugrunde liegt. Die Probleme bei diesem Elektrolyseur liegen in der Unterbrechung der ionischen Leitfähigkeit durch Inhomogenitäten in der Elektrolytkonzentration und Gasansammlungen im Elektrolytbereich, die im Betrieb auftreten, sowie in der Versorgung der Kathode mit Wasser. Dies wird experimentell abgebildet und theoretisch beschrieben. Verschiedene Maßnahmen zur Behebung der Probleme werden vorgestellt, jedoch kann kein zufriedenstellender Betrieb erreicht werden, was zu einer Änderung des Zelldesigns führt.

Anstatt einer direkten Wasserversorgung ins Doppeldiaphragma wird eine Elektrolytzirkulation durch den Kathodenraum implementiert und ein Diaphragma entfernt. Diese Änderungen bringen eine Separationseinheit für Wasserstoff vom Elektrolyt sowie eine zusätzliche Pumpe mit sich, der Elektrolyt liegt nun mobil vor. Somit erhöht sich die Systemkomplexität, die uneingeschränkte Raumfahrtauglichkeit ist zunächst nicht gegeben.

Dieses neue Elektrolysesystem wird anschließend in zahlreichen Testreihen charakterisiert. Erzielt werden auf Zellebene eine maximale Effizienz von 90.4 % bei 0.509 A/cm^2 , ein möglicher Stromdichtebereich bis 0.76 A/cm^2 , ein Betriebsdruck von 100 bar (Wasserstoff und Sauerstoff) und ein Temperaturbereich von 30-90 °C.

Die so gewonnenen Versuchsdaten bilden, zusammen mit theoretischen Grundlagen und weiteren experimentellen Daten, die Basis für eine Modellierung des Systems. Diese Modellierung wird in Matlab/Simulink erstellt und bildet das gesamte Elektrolysesystem ab. Mithilfe der Modellierung können Betriebsparameter des Elektrolysesystems optimiert sowie das Verhalten des Systems in bestimmten Betriebspunkten vorhergesagt werden. Das Modell selbst kann in eine RFCS Gesamtsystemmodellierung implementiert werden.

Des Weiteren werden in dieser Arbeit Untersuchungen zur Gasreinheit des Elektrolysesystems durchgeführt. Dies beinhaltet theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Gasverunreinigung von Elektrolysegasen sowie Konzepte und Untersuchungen zur Reinigung dieser Gase. Für die für regenerative Brennstoffzellensysteme spezifische Anforderung der Passivphase des Elektrolysesystems wird ein Betriebskonzept erarbeitet.

Das Elektrolysesystem ist so umfangreich theoretisch abgebildet, was eine akkurate Auslegung und Anpassung zulässt, auch für Anwendungen außerhalb regenerativer Brennstoffzellensysteme.

Abstract

This work summarises the development of a high-pressure electrolysis system with an operating pressure of 100 bar as part of a regenerative fuel cell system (RFCS) for aerospace applications.

The development is based on the previously performed optimisation measures of an alkaline water electrolyser, which is based on a cell design with immobile electrolyte and direct water feed into a double diaphragm. Problems with this electrolyser are a non-sufficient ionic conductivity due to inhomogeneities in the electrolyte concentration and gas accumulations in the electrolyte area that occur during operation, as well as the water supply to the cathode. These problems were investigated experimentally and described theoretically. Various measures to solve these issues are presented, but satisfactory operation of the electrolyser could not be achieved. This leads to a change in the cell design.

Instead of a direct water supply into the double diaphragm, an electrolyte circulation through the cathode compartment is implemented and one diaphragm is removed. These changes require a separation unit for hydrogen from the electrolyte as well as an additional pump; the electrolyte is now mobile. This increases the system complexity, and the suitability for microgravity is limited.

This new electrolysis system is being characterised with a large test campaign. A maximum efficiency of 90.4 % at 0.509 A/cm², a current density range of up to 0.76 A/cm², an operating pressure of 100 bar (hydrogen and oxygen) and a temperature range of 30-90 °C were achieved at cell level.

The experimental data obtained in this way, together with theoretical principles and further experimental data, form the basis for modelling the system. This model is done with Matlab/Simulink and represents the entire electrolysis system. With the help of the model, operating parameters of the system can be optimised and its behaviour at certain operating points can be predicted. The model itself can be implemented in an RFCS overall system model.

Furthermore, investigations on the gas purity of the electrolysis system are carried out in this work. This includes theoretical and experimental investigations on the gas quality of electrolysis gases, as well as concepts and investigations on the purification of these gases. A concept is being developed for the electrolyser's passive phase, a specific requirement for electrolysis systems for regenerative fuel cell systems.

The electrolysis system is thus well described theoretically, which allows a detailed design and adaptation, also for applications other than regenerative fuel cell systems.

Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes

Abkürzungen

AEM	Anion Exchange Membrane
ALPHA	ALkaline, Phase separation High pressure, Asymmetric electrolyte circulation
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BiP	Bipolarplatte
BoP	Balance of Plant
CP	Zirkulationspumpe
CVM	Zellspannungsmessung
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
el.	Elektrisch
EOF	Elektroosmotischer Fluss
ESD	Emergency Shut Down
FAE	Fixed Alkaline Electrolysis
FI	Filter
HPE	High Pressure Elektrolyser
IEA	International Energy Agency
ISS	International Space Station
OEG	Obere Explosionsgrenze
OGA	Oxygen Generation Assembly
NIST	National Institute for Standards and Technology
PC	Druckregler
PDT	Differenzdrucksensor
PEM	Proton Exchange Membrane
PID	Proportional Integral Derivative Controller
PS	Stromversorgung
PTC	Druckregler
RFCS	Regenerative Fuel Cell System
SE	Abscheider
SPE	Solid Polymer Electrolyte
SOEC	Festoxidelektrolyse
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
UEG	Untere Explosionsgrenze
WDL	Water Distribution Layer
WP	Wasserpumpe

Chemische Symbole

CO ₂	Kohlenstoffdioxid
e ⁻	Elektron
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer
H ⁺	Proton
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser

H_3O^+	Oxonium
IrO_2	Iridiumoxid
K^+	Kaliumion
KOH	Kaliumhydroxid
O_2	Sauerstoff
O^{2-}	Sauerstoffion
OH^-	Hydroxidion
PAA	Polyacrylsäure
PPS	Polyphenylsulfid

Griechische Formelzeichen

α	[-]	Aktivität
κ	$[\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}]$	Spezifische Leitfähigkeit
Λ	[-]	Verhältnis von tatsächlich produzierter Gasmenge zu Flüssigkeitsvolumen
η	[V]	Überpotential
η_i	[-]	Faraday'scher Wirkungsgrad
η_T	[-]	Thermischer Wirkungsgrad
η_U	[-]	Spannungswirkungsgrad
θ	[°C]	Temperatur
Φ	[V]	Elektrisches Potential
Φ	[-]	Osmotischer Faktor
Π	[Pa]	Osmotischer Druck
ρ	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	Dichte
μ	[Pa·s]	Viskosität

Lateinische Formelzeichen

A	$[\text{m}^2]$	Fläche	M	$[\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Molmasse
A	[-]	Frequenzfaktor	n	[mol]	Stoffmenge
c	[mol/l]	Konzentration	n	[-]	Anzahl
c_p	$[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	Wärmekapazität	p	[Pa]	Druck
d	[m]	Dicke	Q	[C]	Ladung
D	$[\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}]$	Diffusionskoeffizient	r	[m]	Radius
E	$[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Aktivierungsenergie	R	$[\text{V}\cdot\text{A}^{-1}]$	Widerstand
E	[V]	elektrisches Potential	S	$[\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}]$	Löslichkeit
f	[-]	Konstante	S	$[\text{J}\cdot\text{K}^{-1}]$	Entropie
F	[N]	Kraft	t	[s]	Zeit
G	[J]	Gibbs Enthalpie	T	[K]	Temperatur
H	$[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Bildungsenthalpie	U	[V]	Spannung
i	$[\text{A}\cdot\text{m}^{-2}]$	Stromdichte	U_0	[V]	theor. Zersetzungsspannung
I	[A]	Stromstärke	U_H	[V]	thermoneutrale Spannung
k	$[\text{kg}\cdot\text{C}^{-1}]$	elektrochem. Äquivalent	v	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$	Geschwindigkeit
K	$[\text{m}^2]$	Permeabilität	\dot{V}	$[\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}]$	Volumenstrom
m	[kg]	Masse	z	[-]	Wertigkeit

Konstanten

F	$96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$	Faradaykonstante
e	$1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
N_A	$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadrokonstante
R	$8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante

Indizes

A	Anode	kühl	Kühlung
Ely	Elektrolyseur	max	maximal
FC	Brennstoffzelle	min	minimal
GC	Wasserabscheider	perm	Permeation
ges	Gesamt	R	Reaktionsgleichung
in	Eingang	vap	Dampf
K	Kathode	wt	Gewichtsprozent

1. Einleitung

Mit einem immer größer werdenden Bedarf an zu speichernder elektrischer Energie wachsen auch die Anforderungen an Speichersysteme. Die häufigste Form, elektrische Energie für das Stromnetz zu speichern, sind Pumpspeicherkraftwerke [1]. Da diese Form der Energiespeicherung nicht allorts möglich ist, verbreitet sich die Speicherung durch Umwandlung in chemische Energie in einer Sekundärbatterie (Akkumulator) immer mehr [2]. Insbesondere bei mobilen Anwendungen wird diese Form der elektrischen Energiespeicherung fast ausschließlich angewandt. Eine Alternative zu Sekundärbatterien stellen regenerative Brennstoffzellensysteme (RFCS¹) dar. Die Vorteile gegenüber Sekundärbatterien liegen zumindest theoretisch in einer besseren Skalierbarkeit und höheren Zyklenfestigkeit bei gleichbleibender oder größerer Leistungs- und Energiedichte [3]. Mit Ausnahme weniger Prototypen [4–6] sind und waren RFCS nicht in Verwendung, sind jedoch Gegenstand aktueller Forschungsaktivitäten [7, 8].

Ein regeneratives Brennstoffzellensystem besteht aus drei Teilsystemen: einem Elektrolyse-, einem Tank- und einem Brennstoffzellensystem. Es wird aufgeladen, indem ein Edukt, z. B. Wasser, mit elektrischer Energie im Elektrolysesystem in seine Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Die entstehenden Gase werden im Tanksystem gespeichert und zur Entladung des RFCS dem Brennstoffzellensystem zugeführt, wo die beiden Gase wieder zu Wasser reagieren und dabei elektrische Energie einem Verbraucher zur Verfügung stellen können.

Elektrolyse- und Brennstoffzellensysteme sind auch außerhalb eines RFCS für zahlreiche Anwendungen von Interesse. Auf dem Weg zu einer terrestrisch nachhaltigen Energieversorgung spielt die Produktion von Wasserstoff durch Wasserelektrolyse eine zentrale Rolle, Brennstoffzellensysteme finden bei mobilen oder Spezialanwendungen, wie z. B. der bemannten Raumfahrt, Verwendung [9, 10].

An ein Elektrolysesystem für Luft- und Raumfahrtanwendungen werden einige besondere Anforderungen gestellt. Zunächst ist ein möglichst großes Verhältnis zwischen Kapazität des Systems und dessen Masse zu erzielen. Diese sogenannte gravimetrische Energiedichte mit der Einheit Wh/kg ist ein wichtiger Vergleichsparameter für Energiespeicher. Um für eine Kompaktheit des Systems auch die volumetrische Energiedichte (Wh/l) gering zu halten, ist eine Speicherung der Gase bei hohem Druck notwendig. Dies kann entweder erreicht werden, indem ein Elektrolyseur mit je einem nachgeschalteten Kompressor für die beiden Produktgase kombiniert wird, oder eine direkte Erzeugung der Gase unter Druck in einem Hochdruckelektrolyseur erfolgt. Je nach Einsatzgebiet muss auch der Parameter Gravitation berücksichtigt werden. Eine hohe Zuverlässigkeit bei geringem oder keinem Wartungsaufwand ist erforderlich.

Ein Vorteil von regenerativen Brennstoffzellen für Raumfahrtanwendungen ist das Synergiepotential mit verschiedenen anderen Subsystemen wie z. B. dem Lebenserhaltungssystem oder dem Antriebssystem [11]. Abgeleitet aus diesen Synergien ergeben sich weitere Anforderungen an das Elektrolysesystem, beispielsweise die Reinheit des Sauerstoffs, der einem Lebenserhaltungssystem zur Verfügung gestellt wird.

Da mit der geforderten hohen gravimetrischen Energiedichte insbesondere auch ein hoher Wirkungsgrad einhergeht, ist der Einsatz eines solchen Hochdruckelektrolysesystems für terrestrische Anwendungen von großem Interesse.

¹ Regenerative Fuel Cell System

Zahlreiche Iterationsschritte und Tests sind nötig, um ein System zu entwickeln, das alle oben genannten Anforderungen erfüllt. Zudem werden hohe mechanische Anforderungen an die Materialien der Komponenten und Genauigkeiten bei der Fertigung dieser gefordert, was eine solche Entwicklung sehr teuer und unwirtschaftlich macht, sollten nur eine geringe Anzahl an Systemen gebaut werden. Beispielsweise wurde das Elektrolysesystem für den europäischen Demonstrator in einem Lebenserhaltungssystem auf der ISS bisher nur einmal gebaut, bedingte jedoch eine Entwicklungszeit von 20 Jahren.

Bei Airbus Defence und Space² wird seit 2012 an der Entwicklung eines solchen Hochdruckelektrolysesystems gearbeitet. Dieses System, HPE³, soll trockenen Wasserstoff und Sauerstoff bei einem Druck von 100 bar produzieren und dabei neben einem hohen Wirkungsgrad auch einen Betrieb in Schwerelosigkeit gewährleisten.

Zu Beginn dieser Arbeit waren erste Prototypen des HPE-Systems vorhanden. Zuvor wurden Tests und auch schon Optimierungen durchgeführt, die jedoch noch nicht alle Anforderungen, insbesondere bezüglich Druck, Zuverlässigkeit und Wirkungsgrad, erfüllen konnten.

Das Ziel der Arbeit ist es, die Optimierungen abzuschließen und ein Hochdruckelektrolysesystem zu finalisieren, das für die Verwendung in einem RFCS für Luft- und Raumfahrtanwendungen geeignet ist.

Dazu werden weitere Tests des Systems und der einzelnen Komponenten durchgeführt. Die Auswertung dieser Tests und theoretische Analysen führen zu einer Beschreibung/Modellierung des Systems, die das Verhalten des HPE-Systems in den unterschiedlichen Betriebszuständen abbilden kann. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse führen zu einer Anpassung des Funktionsprinzips der dem HPE-System zugrundeliegenden Elektrolysezelle.

Das System mit dem neuen Funktionsprinzip (ALPHA-System⁴) wird in Tests charakterisiert und daraus wird zusammen mit den Vorarbeiten aus den HPE-Untersuchungen eine Modellierung erstellt. Das Ziel der Modelle ist es, das Verhalten der Elektrolysezelle vorherzusagen. Diese Modellierung unterstützt die Entwicklung und Skalierung zukünftiger Elektrolysesysteme für verschiedene Anwendungsfälle.

Die Arbeit ist so aufgebaut, dass zunächst in Kapitel 2 alle zur Nachvollziehbarkeit der Untersuchungen benötigten Grundlagen entsprechend detailliert erklärt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen und Optimierungen am HPE-System werden in Kapitel 3 und die Entwicklung des ALPHA-Systems in Kapitel 4 beschrieben. In Kapitel 5 wird die Quantifizierung von Stoffströmen in einer Elektrolysezelle betrachtet. Die erstellten und anschließend verwendeten Modellierungen sind in Kapitel 6 beschrieben und die damit erstellten Simulationen in Kapitel 7.

² im Folgenden nur Airbus

³ HPE steht für High Pressure Electrolyser (dt. Hochdruckelektrolyseur), Erklärung des Systems in Kapitel 2.2.3.

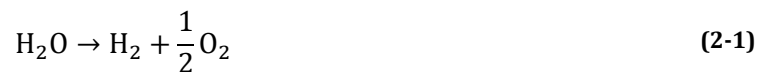
⁴ ALPHA steht für **AL**kaline, **Ph**ase separation **H**igh pressure, **A**symmetric electrolyte circulation (dt. alkalisch, Phasenseparation, Hochdruck, asymmetrische Elektrolytzirkulation); Erklärung des Prinzips in Kapitel 4.

2. Grundlagen

Im folgenden Abschnitt werden die zum Verständnis dieser Arbeit erforderlichen Grundlagen vorgestellt. Dies beinhaltet zunächst ausführlich die Elektrolyse von Wasser in Kapitel 2.1. Die Elektrolyse findet mit der in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Brennstoffzelle eine Vereinigung in regenerativen Brennstoffzellensystemen. Besonderheiten und Grundlagen dazu werden in Kapitel 2.3.2 beschrieben.

2.1. Grundlagen der Elektrolyse

Wird einer Schaltung, welche ausschließlich aus Elektronenleitern besteht, ein ionischer Leiter hinzugefügt, spricht man von einer *galvanischen Schaltung* [12]. Deren technische Umsetzung nennt man galvanische Zelle oder elektrochemische Zelle. Eine Ausführungsform der elektrochemischen Zelle ist die Elektrolysezelle. Sie hat die Aufgabe, ein Edukt mithilfe elektrischer Energie aufzuspalten [13]. Eine Vielzahl an Stoffen können mithilfe von Elektrolyse in ihre Bestandteile zerlegt werden und je nach Edukt/Produkten werden besondere Anforderungen an die Elektrolysezelle gestellt. Für diese Arbeit ist jedoch ausschließlich die Elektrolyse von Wasser relevant, sodass sich die Grundlagen im Folgenden nur auf die Wasserelektrolyse beziehen. Die Reaktionsgleichung der Wasserelektrolyse bei der pro Mol H₂O 1 Mol H₂ und ½ Mol O₂ entstehen, lautet:



Eine Elektrolysezelle besteht üblicherweise⁵ aus zwei Elektroden, einer Anode und einer Kathode. Dort findet bei Anlegen einer ausreichend großen Spannung eine Oxidation bzw. Reduktion statt. Damit dauerhaft eine Elektrolyse durchgeführt werden kann, müssen Anode und Kathode über einen ionischen Leiter, einen sogenannten Elektrolyten⁶ miteinander verbunden sein. Dieser Elektrolyt kann sowohl als Feststoff als auch als Flüssigkeit vorliegen. Je nach verwendetem Elektrolyten übernehmen bestimmte Ionen den Ladungstransport in der Elektrolysezelle – dementsprechend wird auch die Art der Elektrolyse klassifiziert.

Man unterteilt in alkalische Elektrolyse mit Hydroxidionen (OH⁻) als Ladungsträger, in saure Elektrolyse mit Protonen als Ladungsträger (H⁺ oder H₃O⁺) und in Festoxidelektrolyse, bei der Sauerstoffionen (O²⁻) den Transport der Ladung übernehmen. Die häufigste Form der sauren Elektrolyse ist die sog. PEM⁷ Elektrolyse, bei der Wasserstoffprotonen (H⁺) in einem festen Elektrolyt die Ladung transportieren. Die verschiedenen Ausführungsformen sind in Abb. 2-1 dargestellt.

Eine detailliertere Beschreibung der Komponenten einer Elektrolysezelle und deren Aufgaben sowie Besonderheiten erfolgt in Kapitel 2.2 für die alkalische Elektrolyse.

⁵ In einigen Zelldesigns gibt es zusätzliche Referenzelektroden oder eine weitere Elektrode, die für eine integrierte elektrochemische Wasserstoffpumpe benötigt wird [14, 15].

⁶ Elektrolyte sind chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand in Ionen dissoziiert sind [13].

⁷ PEM steht für *Proton Exchange Membrane* (dt. Protonenaustauschermembran). Die PEM ist ein sog. *Solid Polymer Electrolyte*, SPE, (dt. polymerer Festelektrolyt) und dient in einer Elektrolysezelle als Elektrolyt, Katalysatorträger und Separator der beiden Produktgase [16].

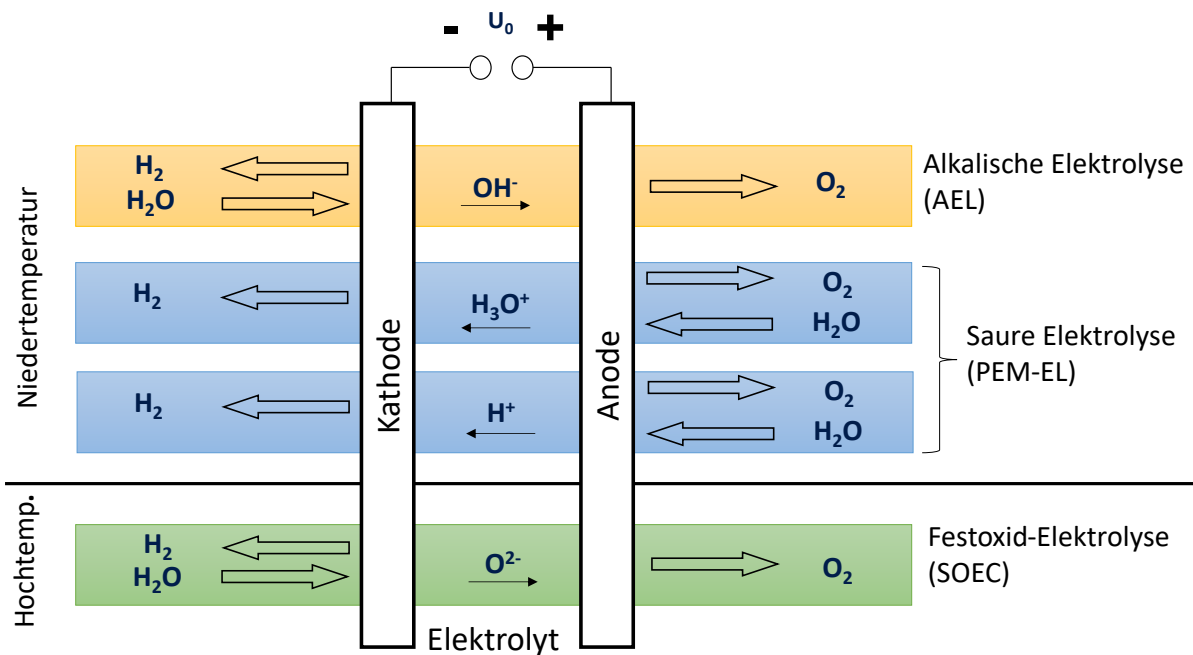


Abb. 2-1: Verschiedene Ausführungsformen der Wasserelektrolyse. Dargestellt sind das Edukt und die Produkte sowie die Ionen, die den Ladungstransport zwischen den beiden Elektroden (Anode und Kathode) übernehmen. Ebenfalls erfolgt eine Unterteilung in Niedertemperatur- und Hochtemperaturelektrolyse

2.1.1. Physikalisch-chemische Grundlagen und Thermodynamik

In diesem Abschnitt werden die physikalisch-chemischen sowie die thermodynamischen Grundlagen für die Elektrolyse von Wasser zum Verständnis dieser Arbeit beschrieben.

Bei der Reaktion, die der Elektrolyse von Wasser zugrunde liegt (Gleichung (2-1)), handelt es sich um eine Redoxreaktion, d.h. es finden zeitgleich eine Reduktion (Elektronenaufnahme, Abnahme der Oxidationsstufe) und eine Oxidation (Elektronenabgabe, Erhöhung der Oxidationsstufe) statt, wenn eine ausreichend große Spannung an den Elektroden angelegt wird. Die Oxidation erfolgt an der positiven Elektrode, der Anode, die Reduktion an der negativen Elektrode, der Kathode. Es wird gemäß Abb. 2-1 Sauerstoff und Wasserstoff gebildet. Die einzelnen Elektrodenreaktionen sind in den entsprechenden Kapiteln zur alkalischen und PEM Elektrolyse beschrieben.

Den Zusammenhang zwischen einer abgeschiedenen Menge an Gas (hier H_2 oder O_2) und einem dazu erforderlichen Gleichstrom beschreiben die *Faraday*⁸-Gesetze.

Das 1. *Faraday-Gesetz* besagt, dass die aus einem Elektrolyt abgeschiedene Stoffmasse zur durchgeflossenen elektrischen Ladungsmenge proportional ist: [18]

$$Q = \int_0^{\Delta t} I(t) dt = zFn = \frac{m}{k} \quad (2-2)$$

⁸ Michael Faraday war ein britischer Physiker, der im Jahre 1834 die nach ihm benannten Faraday'schen-Gesetze formulierte. Sie gelten als Grundsätze der Elektrochemie und der Elektrolyse [17].

Verwendet werden das elektrochemische Äquivalent $k = \frac{M}{zF}$, die Ladungsmenge Q , der Strom I , die Zeit t , die Faraday-Konstante F , die abgeschiedene Stoffmenge n , die elektrochemische Wertigkeit⁹ z , die molare Masse M und die Masse m .

Die in Gleichung (2-2) eingeführte Faraday-Konstante F wird im 2. *Faraday-Gesetz* beschrieben:

$$F = N_A e \approx 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \quad (2-3)$$

Zur Abscheidung von 1 mol eines einwertigen Stoffes ist die Ladungsmenge 96485 C nötig. Dies entspricht der Ladung von 1 mol Elektronen. N_A ist die Avogadrokonstante¹⁰ und e die Elementarladung¹¹.

Damit die Elektrolyse stattfinden kann, muss eine entsprechende Spannung an den Elektroden angelegt werden. Die Spannung zwischen den Elektroden ist ein Maß für die Effizienz der Elektrolyse. Im Folgenden wird erläutert, wie sich diese Spannung theoretisch ergibt und welche Größen einen Einfluss darauf haben.

Zunächst wird die sog. *theoretische Zersetzungsspannung* (auch Ruheklemmenspannung oder reversible Zellspannung genannt) betrachtet. Diese lässt sich mithilfe der *Gibbs Enthalpie*¹² G der Reaktion in Gleichung (2-1) mit der Bildungsenthalpie H , der Entropie S , und der Temperatur T berechnen. [16]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-4)$$

Damit kann die theoretische Zersetzungsspannung U_0 berechnet werden, mit der elektrochemischen Wertigkeit z und der Faraday-Konstante F zu:

$$U_0 = -\Delta E = \frac{\Delta G}{zF} \quad (2-5)$$

ΔE beschreibt die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und Anode: $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$. Ihr Wert ist bei der Reaktion aus Gleichung (2-1) negativ, da diese Reaktion im Gegensatz zur Bildung von Wasser nicht freiwillig abläuft. Die Bildungsenthalpien und Entropien sind abhängig von Temperatur, Druck und Aggregatzustand der jeweiligen Komponente.¹³

Wird anstatt der freien Reaktionsenthalpie ΔG lediglich die Reaktionswärme ΔH betrachtet, wird die *thermoneutrale Spannung* U_H (auch enthalpische Spannung oder fiktive Heizspannung) berechnet: [16]

⁹ Die elektrochemische Wertigkeit oder Ionenwertigkeit beschreibt die Zahl der Elektronen in der Redoxgleichung. [16] Für Gleichung (2-1) beträgt $z = 2$.

¹⁰ Die Avogadrokonstante, benannt nach Amadeo Avogadro, ist eine Naturkonstante und gibt an, wie viele Moleküle ein Mol eines beliebigen Stoffes enthält. $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. [19].

¹¹ Elektronenladung: Ladung eines Elektrons, negative Elementarladung. $e = -e_0 = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ [19].

¹² Gibbs Enthalpie: benannt nach Josiah Willard Gibbs, auch freie Enthalpie oder Gibb'sche freie Energie, ist eine extensive Zustandsgröße, die zeigt, ob eine Reaktion spontan ablaufen kann. [20, 21] Durch die Berücksichtigung der Entropie kann sie auch als maximale Nutzarbeit einer Elektrolysezelle verstanden werden. [16]

¹³ Bei $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 101325 \text{ Pa}$ und somit flüssig vorliegendem Wasser als Edukt betragen $\Delta G \approx 273,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $U_0 \approx 1,23 \text{ V}$

$$U_H = -\Delta E_H = \frac{\Delta H}{zF} \quad (2-6)$$

Hier wird der Anteil $T\Delta S$ nicht berücksichtigt, da dieser grundsätzlich nicht in nutzbare Energie umgewandelt werden kann. Anschaulich ist U_H die Spannung, ab der die endotherme Elektrolyse-reaktion Wärme freisetzt.¹⁴

Aufgrund von Entropieänderungen haben Abweichungen von Temperatur und Druck von Standardbedingungen (hier gekennzeichnet mit Index 0) einen Einfluss auf die theoretische Zersetzungsspannung U_0 :

$$U(T) = -\Delta E(T) = U_0 - \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_p (T - T_0) \quad (2-7)$$

$$U(p) = -\Delta E(p) = U_0 + \sum_i \frac{RT}{zF} \ln(p_i)^{n_i} \quad (2-8)$$

Der Index i in Gleichung (2-8) ist für Produkte $i > 0$ und für Edukte $i < 0$. [16]

Zusammengefasst kann der Einfluss von Temperatur und Druck auf die theoretische Zersetzungsspannung mithilfe der *Nernst-Gleichung*¹⁵ beschrieben werden. Für die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials E eines Redox-Paares gilt:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} \quad (2-9)$$

mit dem Standardelektrodenpotential E_0 , der universellen Gaskonstante R , und der Aktivität α des entsprechenden Stoffes.

Für die theoretische Zersetzungsspannung, also die Potentialdifferenz der beiden Elektroden bei der Wasserelektrolyse, gilt dann:

$$U_0 = -\Delta E = -\left(\Delta E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha(H_2) \cdot \alpha(O_2)^{\frac{1}{2}}}{\alpha(H_2O)} \right) \quad (2-10)$$

Für α wird für gelöste Stoffe die molare Konzentration eingesetzt, für Gase gilt $\alpha(i) = \frac{p_i}{p_0}$ mit dem Partialdruck p_i und dem Standarddruck der Chemie $p_0 = 1 \text{ bar}$.

2.1.2. Verlustmechanismen und Polarisationskurve

Die tatsächliche Spannung U , die zwischen zwei Elektroden angelegt werden muss, um eine Elektrolyse von Wasser zu erreichen, liegt aufgrund von Widerständen in den einzelnen Komponenten einer Zelle und Überspannungen an den Elektroden höher als die theoretische Zersetzungsspannung U_0 (siehe Gleichung (2-10)). Diese Spannung ist abhängig vom angelegten Strom I . Diese Abhängigkeit lässt sich durch folgende Beziehung ausdrücken [16], [22]:

¹⁴ Bei $t = 25 \text{ °C}$ und $p = 101325 \text{ Pa}$ und somit flüssig vorliegendem Wasser als Edukt (dann kann zur Berechnung der Brennwert von Wasser $\Delta H \approx 285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ verwendet werden) beträgt $U_H \approx 1,48 \text{ V}$. Bei Wasserdampf rechnet man mit dem Heizwert $\Delta H_u \approx 241,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

¹⁵ benannt nach Walther Nernst

$$U(I) = U_0 + \eta_{\text{Anode}} + \eta_{\text{Kathode}} + I \cdot R_{\text{Zelle}} \quad (2-11)$$

mit

$$R_{\text{Zelle}} = R_1 + R_{\text{Elektrolyt}} \quad (2-12)$$

Die Überpotentiale der beiden Elektroden η_{Anode} und η_{Kathode} sind überwiegend abhängig von den Eigenschaften der Elektroden (Oberflächenbeschaffenheit, Porosität) und den verwendeten Materialien mit ihren katalytischen Aktivitäten. Diese Überpotentiale sind ebenfalls abhängig vom Strom und haben ihren größten Gradienten im Elektrolysebetrieb mit geringen Stromdichten. Die Bestimmung der Überpotentiale der einzelnen Elektroden ist während des Elektrolysebetriebs nicht möglich. Dies muss in Messungen der jeweiligen Elektrode gegenüber Referenzelektroden erfolgen.

Ein theoretischer Ansatz zur Bestimmung der Überpotentiale ist die sog. Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung¹⁶ [13, 16, 23]:

$$i_D = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_D \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \cdot \eta_D \right] \right\} \quad (2-13)$$

Bei Vernachlässigung der Gegenreaktion gilt für die Anode:

$$\eta_D = \eta_{\text{Anode}} = \frac{RT \cdot \ln 10}{\alpha z F} \cdot \log(i_D) - \frac{RT \cdot \ln 10}{\alpha z F} \cdot \log(i_0) \quad (2-14)$$

Für die Kathode gilt:

$$\eta_D = \eta_{\text{Kathode}} = \frac{RT \cdot \ln 10}{(1 - \alpha) z F} \cdot \log(i_D) - \frac{RT \cdot \ln 10}{(1 - \alpha) z F} \cdot \log(i_0) \quad (2-15)$$

Da die Bestimmung der tatsächlichen Austauschstromdichte i_0 im Betrieb nicht möglich ist und α ebenfalls nicht bekannt ist, werden zur Berechnung der Überpotentiale die Gleichungen (2-14) und (2-15) zusammengefasst zu

$$\eta_{\text{Anode}} + \eta_{\text{Kathode}} = a + b \cdot \ln(i) \quad (2-16)$$

wobei a und b empirisch bestimmte Koeffizienten sind.

Die Zellspannungserhöhungen, die durch die Widerstände R_1 und $R_{\text{Elektrolyt}}$ verursacht werden, sind linear zum angelegten Strom, da es sich um Ohm'sche Widerstände handelt. R_1 fasst alle elektrischen Widerstände in den Komponenten einer Zelle zusammen, wie z.B. die Elektroden, die Bipolarplatten und deren Übergänge. $R_{\text{Elektrolyt}}$ ist der Widerstand des Elektrolyts, also der ionische Widerstand zwischen den Elektroden. Dieser ist bestimmt durch die Geometrie und Art des Separators sowie die Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyts.

¹⁶ Diese Beziehung wird auch als *Butler-Volmer-Gleichung* bezeichnet

Tab. 2-1: Zahlenwerte für Widerstände und Überpotentiale

Parameter	Wert	Beschreibung
U_0	1,199 V	Wert für Zersetzungsspannung bei 80 °C und 2 bar
$\eta_{\text{Anode}} + \eta_{\text{Kathode}}$	$0,2287 + 0,0459 \cdot \ln(I)$	experimenteller Wert für Airbus Elektroden für Zero Gap (in V)
R_1	$6,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{A}}$	experimenteller Wert für Airbus Elektrolyseur
$R_{\text{Elektrolyt}}$	$6,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{A}}$	Für Elektrolysezelle bei 80 °C, 6 mol/l KOH mit 1x Zirfon® Separator 500 µm

Die Addition dieser Überspannungen und Spannungserhöhungen mit ihrer Stromabhängigkeit ist für eine Elektrolysezelle in Abb. 2-2 dargestellt. Die für die einzelnen Parameter verwendeten Werte sind in Tab. 2-1 dargestellt.

Basierend auf den beschriebenen Spannungserhöhungen und mit einem weiteren Effekt, den sog. Massentransportverlusten, lässt sich eine Polarisationskurve (auch U-I-Kennlinie) für die Elektrolysezelle erstellen. Die Polarisationskurve gibt an, wie viel Spannung für die Zersetzung von Wasser in Abhängigkeit der Stromstärke benötigt wird. Dabei gilt die Polarisationskurve nur für eine bestimmte Zelle mit konstanten Parametern wie Druck, Temperatur und Elektrolytkonzentration. Bei gleichen oder ähnlichen Betriebsparametern lassen sich somit schnell verschiedene Elektrolysezellen, insbesondere im Hinblick auf ihre Effizienz, miteinander vergleichen. Zur Berechnung von Betriebspunkten ist die Polarisationskurve wichtig, da hier herausgelesen werden

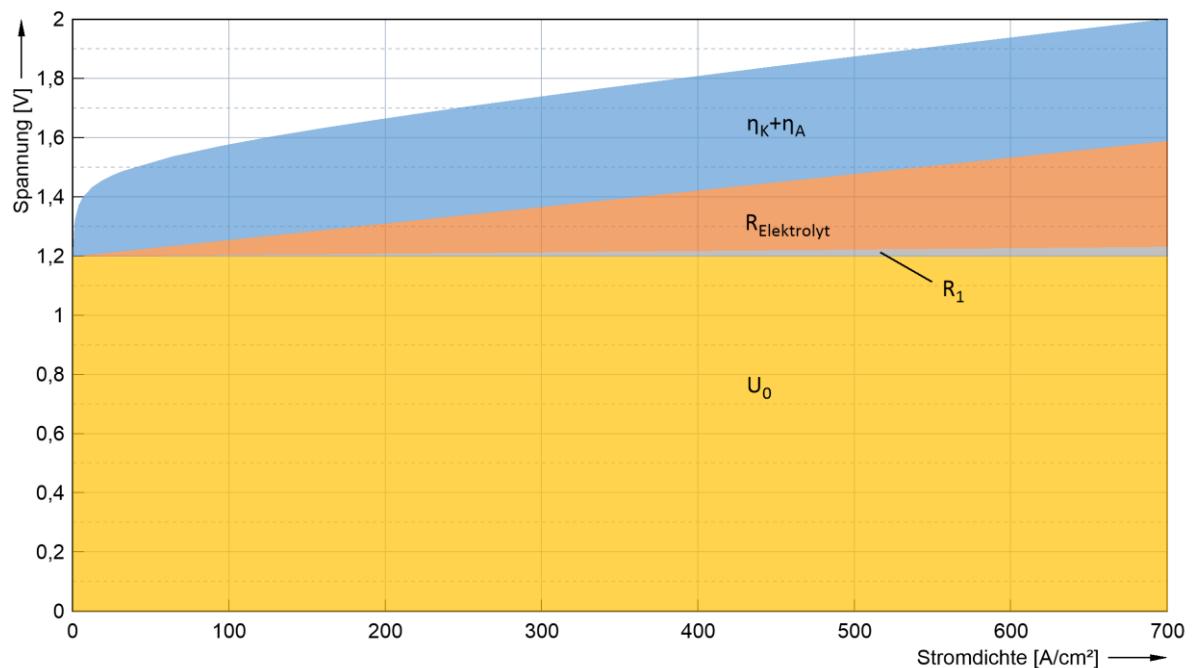


Abb. 2-2: Spannung zwischen zwei Elektroden über Stromdichte einer fiktiven Elektrolysezelle mit Werten nach Tab. 2-1.

kann, wie viel der einer Zelle zugeführten elektrischen Energie in Wärme und wie viel zur Produktion von Gasen gewandelt wird.

Eine Kennlinie einer fiktiven Elektrolysezelle ist in Abb. 2-3 dargestellt. Mit den zuvor beschriebenen Spannungserhöhungen lässt sich die Kennlinie in drei Bereiche (I-III, markiert in Abb. 2-3) einteilen, in denen entsprechende Spannungen den Verlauf der Kennlinie maßgeblich beeinflussen [24, 25]:

- **Aktivierungsüberspannungen:** Sind dominierend bei kleinen Stromdichten und treten auf, da Aktivierungsenergien der Wasserstoff- und Sauerstoffbildungsreaktion überwunden werden müssen.
- **Ohm'sche Überspannungen:** Beschreiben die Summe aller Ohm'schen Widerstände in der Zelle, linearer Bereich der Kennlinie.
- **Konzentrationsüberspannungen:** Treten bei hohen Stromdichten auf und werden durch Limitierungen im Massentransport verursacht, insbesondere bei den Reaktionen auf den Elektrodenoberflächen.

Elektrolyseure werden üblicherweise in Bereich II betrieben.

Anhand dieser Kennlinie und den in Abb. 2-3 eingezeichneten Spannungen (U_0 und U_H) lassen sich folgende Wirkungsgrade definieren [16]:

- Spannungswirkungsgrad: $\eta_U = \frac{U_0}{U(I)}$, beschreibt das Verhältnis von tatsächlicher Zellspannung zur reversiblen Zellspannung (Berechnung s. Gleichung (2-5)). Wird auch als energetischer Wirkungsgrad bezeichnet.
- Thermischer Wirkungsgrad: $\eta_T = \frac{U_H}{U(I)}$, beschreibt das Verhältnis von tatsächlicher Zellspannung zur thermoneutralen Zellspannung (Berechnung s. Gleichung (2-6)). Im in Abb. 2-3 rot schraffierten Bereich ist $\eta_T > 1$, hier entzieht die Elektrolysereaktion der Umgebung Wärme.
- Faraday'scher Wirkungsgrad: $\eta_I = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{H_2, \text{theoretisch}}}$, beschreibt das Verhältnis der tatsächlich produzierten Menge an Gas zur theoretisch nach Gleichung (2-2) produzierten Menge (hier beschrieben für Wasserstoff). Dieser Wirkungsgrad wird auch Stromausbeute genannt, da die Stromstärke, die idealerweise zur Produktion vom tatsächlich produzierten Gas benötigt wird, zur tatsächlich anliegenden Stromstärke ins Verhältnis gesetzt werden kann.
- Gesamtwirkungsgrad: $\eta = \eta_U \cdot \eta_I$

Die Verluste, die bei der Elektrolysereaktion in einer realen Zelle auftreten, sind also zusammengefasst Verluste, die die Spannung beeinflussen (durch Aktivierungsüberspannungen, Ohm'sche Verluste, Verluste durch Limitierungen des Massentransports) und Verluste, die die Stromausbeute beeinflussen (Faraday'sche Verluste). Faraday'sche Verluste beschreiben Gasverluste durch Leckagen, Strom- und Gasverluste durch Nebenreaktion sowie Gasverluste durch Crossover¹⁷.

¹⁷ Crossover (dt. Übergang) ist der Übertritt von Wasserstoff zur Anodenseite und Sauerstoff zur Kathodenseite, genauer beschrieben in Kapitel 5.2.

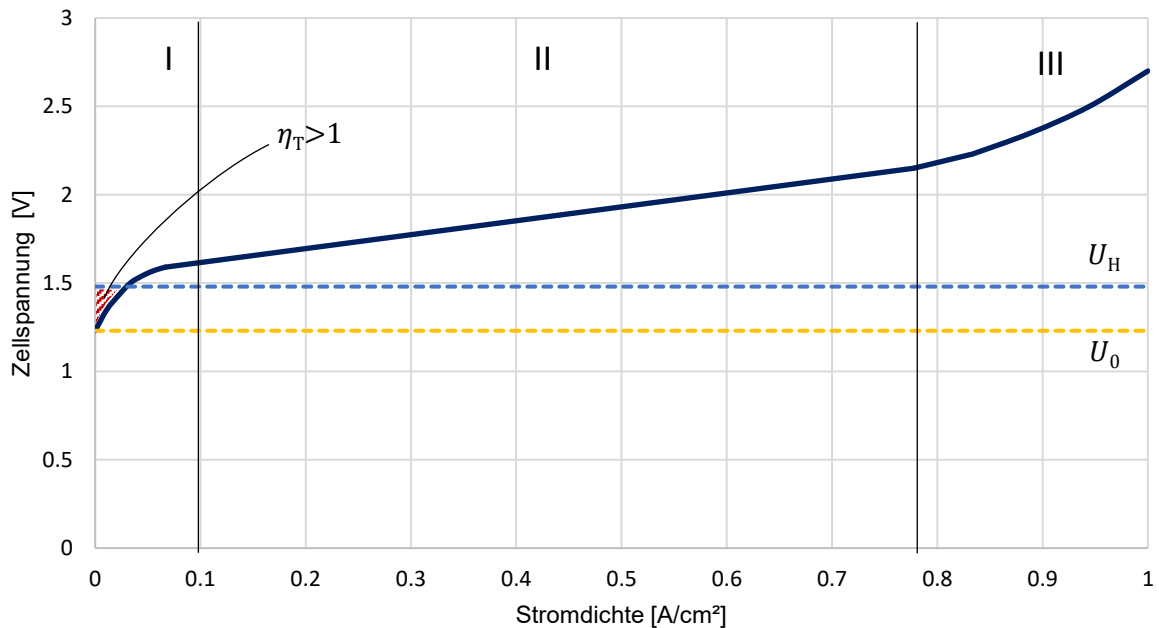


Abb. 2-3: Stromdichte-Spannungskennlinie einer fiktiven Elektrolysezelle mit drei eingezeichneten Bereichen. Zusätzlich sind gestrichelt die reversible Zellspannung U_0 und die thermoneutrale Zellspannung U_H bei 25 °C und 1.01325 bar eingezeichnet.

2.1.3. Elektrochemie der Zelle

Ein besseres Verständnis der elektrochemischen Vorgänge in den Zellen während des Betriebs kann die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) geben. Dazu wird beispielsweise die Stromstärke der Zelle über einen Frequenzbereich angeregt, worauf die Spannung der Zelle mit einer Phasenverschiebung antwortet. Je nach Frequenzbereich kann damit gemessen werden, wie verlustbehaftet ein gewisser Vorgang ist. Dabei werden die auftretenden Verluste in vier Kategorien unterteilt:

1. Elektrische Widerstände der Kabel und weiterer elektrisch leitenden Komponenten (BiPs, Elektroden)
2. Polarisationsverluste (s. Abschnitt 2.1.2)
3. Massentransportverluste im Elektrolyt (Leitfähigkeit)
4. Massentransportverluste durch Diffusion

Durch die Zellspannung kann nur der Gesamtverlust der Zelle gemessen werden. Eine EIS Messreihe über einen gewissen Frequenzbereich ermöglicht es, die oben genannten Verluste zu quantifizieren. Dazu werden die Messergebnisse in einem sog. Nyquist-Diagramm dargestellt (s. Abb. 2-4) Hier wird der Imaginärteil der Impedanz (frequenzabhängig) über ihrem Realteil (ohm'scher Widerstand) aufgetragen. Zur besseren Lesbarkeit wird der negative Imaginärteil nach oben dargestellt.

Abb. 2-4 zeigt eine idealisierte Impedanz eines Elektrolyseurs über einen Frequenzbereich von 1 Mhz bis 0.01 Hz im Nyquist-Diagramm. In Richtung absteigender Frequenz sind folgende vier Bereiche auszumachen:

- Der erste Schnittpunkt mit der x-Achse beschreibt den Wert der elektrischen Widerstände, R_0 .

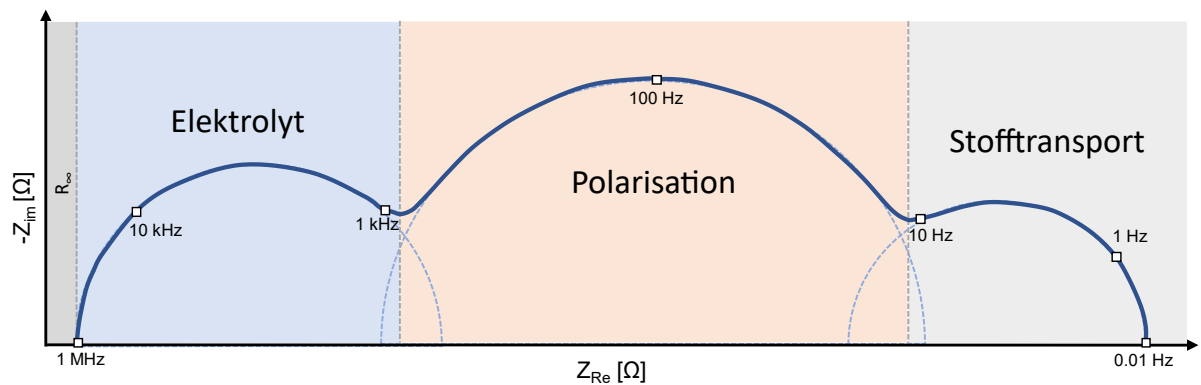


Abb. 2-4: Idealisierte Impedanz eines Elektrolyseurs in der Nyquist-Darstellung [26, 27].

- Der hochfrequente Bogen (1 MHz bis 1 kHz) beschreibt den Elektrolyt. Der Widerstand $R_{\text{Elektrolyt}}$, der durch die Leitfähigkeit des Elektrolyts hervorgerufen wird, ist mit dem Durchmesser des angedeuteten Halbkreises zu ermitteln.
- Die mittleren Frequenzen bilden Polarisationswiderstände ab. Diese beinhalten alle elektrochemischen Reaktionen, die an den Elektrodenoberflächen stattfinden. Dieser Widerstand ($\eta_{\text{Elektroden}}$) kann ebenfalls über den Durchmesser des Halbkreises berechnet werden. Bei Messungen einer Elektrolysezelle wird die Impedanz beider Elektroden gemeinsam betrachtet, für separate Messungen müssen Referenzelektroden implementiert werden.
- Der letzte Bogen im niedrigfrequenten Bereich beschreibt Massentransportverluste, die durch Diffusion der Edukte, Produkte und Ionen entstehen. Auch hier wird der Widerstand über den Durchmesser des angedeuteten Halbkreises ermittelt.

EIS wurde verwendet, um das ALPHA-System detaillierter zu charakterisieren. Die Ergebnisse der Messungen sind hier nicht dediziert dargestellt, sie wurden jedoch für die Berechnung von Modellierungsparametern verwendet. Für den Messaufbau sowie die Beschreibung der Testreihen wird hier auf Vikas [26] verwiesen.

2.2. Alkalische Elektrolyse

Der bisher meistverwendete Typ bei der Elektrolyse von Wasser ist die alkalische Elektrolyse¹⁸. Wie in Abb. 2-1 dargestellt, erfolgt hier der Ladungstransport durch Hydroxidionen (OH^-). In diesem Abschnitt werden der Aufbau einer alkalischen Elektrolysezelle, verwendete Komponenten sowie ganze Systeme und deren Betrieb beschrieben.

2.2.1. Funktionsprinzip

In Abb. 2-5 sind der Aufbau und das Funktionsprinzip einer alkalischen Elektrolysezelle dargestellt. An den Elektroden laufen die sich zur Gesamtreaktion in Gleichung (2-1) addierenden Teilreaktionen ab. An der Kathode, dem Minuspol, findet eine Reduktion statt, dabei wird Wasserstoff abgeschieden:

¹⁸ Nach Daten der IEA (International Energy Agency) betrug 2020 der Anteil an alkalischen Elektrolyseuren 61 %, an PEM-Elektrolyseuren 31 % und Festoxidelektrolyseuren 0.35 % der global installierten Elektrolysekapazität [28].



Die ebenfalls an der Kathode entstehenden Hydroxidionen werden aufgrund des elektrischen Felds im Elektrolyt zur Anode, dem Pluspol, transportiert, wo in einer Oxidation Sauerstoff entsteht. Ein weiteres Produkt bei der Anodenreaktion ist Wasser:



Die Elektrodenreaktionen finden jeweils dort statt, wo die mit der Stromquelle verbundene Elektrode in Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyt kommt.

2.2.2. Komponenten und Medien

Eine alkalische Elektrolysezelle besteht aus zwei Elektroden, einem Separator und dem Elektrolyt. Die an den beiden Elektroden gebildeten Gase werden durch einen Separator getrennt. Dieser Separator muss neben der Dichtigkeit gegenüber Gasen auch eine hohe Leitfähigkeit für Ionen aufweisen, darf dabei aber nichtleitend für Elektronen sein. Insbesondere die thermochemischen Eigenschaften des Elektrolyts sowie die der Kombination von Elektrolyt und Produktgasen sind zur Auslegung von Elektrolysesystemen besonders wichtig. Es wird unterschieden in Elektrolyseurkomponenten (Zellen und Flansche), Medien (Edukt und Produkte) und sog. BoP¹⁹ Komponenten, die für den Betrieb des Elektrolyseurs erforderlich sind, wie z.B. eine Stromquelle, Pumpen für Edukt und Elektrolyt, ein Thermalsystem und Phasenseparationssysteme.

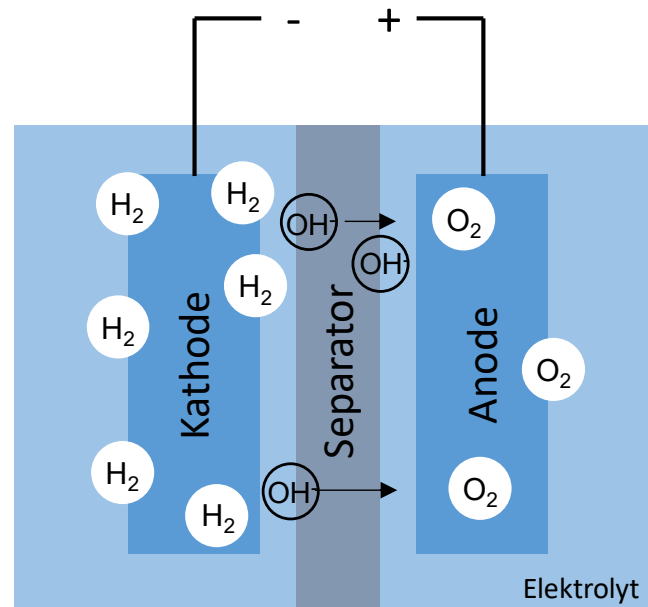


Abb. 2-5: Funktionsprinzip einer alkalischen Elektrolysezelle zur Wasserelektrolyse. Der wässrige Elektrolyt besteht aus Wasser, negativ geladenen Hydroxidionen und positiv geladenen Kationen z.B. K^+ . Das bei der Elektrolyse verbrauchte Wasser wird hier dem Elektrolyten entnommen. (K^+ ist zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet).

¹⁹ BoP steht für *Balance of Plant* (kein deutscher Begriff vorhanden) und fasst alle Komponenten eines Systems bis auf die zentrale Komponente selbst (Bsp. Elektrolyseur im Elektrolysesystem) zusammen. [29].

Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten und die für die Berechnungen erforderlichen zugehörigen Parameter erläutert.

Wie dieses Funktionsprinzip in verschiedenen Elektrolysezellen umgesetzt ist, wird in Abschnitt 2.2.3 beschrieben.

Elektroden

An der Oberfläche der Elektroden finden bei Kontakt mit Elektrolyt und Edukt die Reaktionen der Elektrolyse statt. Um eine hohe Anzahl an Reaktionen und eine optimale Anbindung des Elektrolyten zu erhalten, wird eine Maximierung der Elektrodenfläche angestrebt. Gleichzeitig gilt es, den elektrischen Widerstand der Elektrode möglichst gering zu halten. Erreicht wird dies durch die Verwendung von Metallstrukturen mit großer Oberfläche, wie z.B. Gittern oder Schäumen.

Für die untersuchten/entwickelten Elektrolysezellen wurden von Airbus entwickelte Gradientenelektroden verwendet. Diese sind hochporöse, hydrophile Nickelelektroden, die in axialer Richtung einen Gradienten in ihrer Porengröße aufweisen. Dies ist in Abb. 2-6 dargestellt. Hin zum Separator nimmt die Porengröße ab, sodass hier eine größere Kapillarkraft vorliegt, die einen Elektrolyttransport hervorruft. Die von der Reaktionszone weg größer werdenden Poren vereinfachen den Gasabtransport.

Der Gradient in der Porengröße wird durch Einbringen von Nickelpulver in einen Nickelschaum mit anschließendem Sinterprozess erreicht. Größe und Geometrie des Pulvers bestimmen die Größe der Poren.

Um die in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Überpotentiale der Elektroden (insbesondere das der Anode) möglichst gering zu halten, kann die Elektrode mit einem Katalysatormaterial beschichtet werden. Beispielsweise wird die Anode mit Iridiumoxid beschichtet, dazu wird sie wiederholt in Iridiumacetatlösung getaucht und anschließend kalziniert.

Elektrolyt

Die Aufgabe des Elektrolyts ist die Bereitstellung einer hohen ionischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig niedriger elektrischer Leitfähigkeit. Die leitenden Ionen bei der alkalischen Elektrolyse sind die Hydroxidionen.

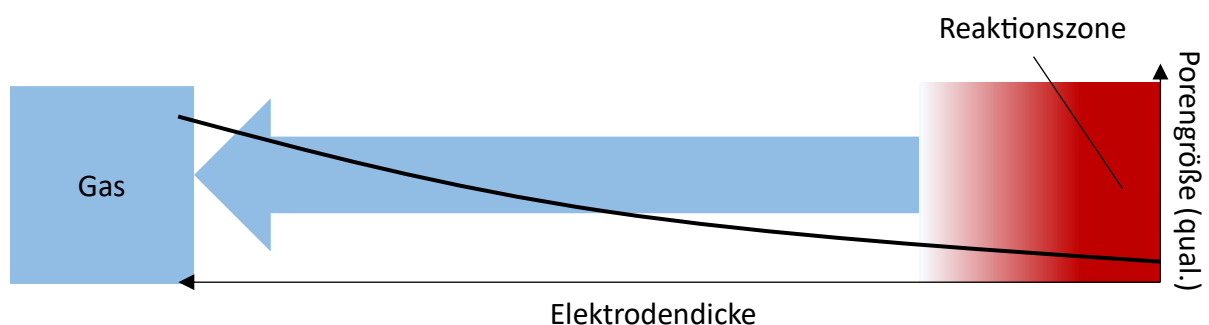


Abb. 2-6: idealer Verlauf der Porengröße einer Gradientenelektrode in axialer Richtung.

Eine Einteilung verschiedener Ausführungen des Elektrolyts mit Hydroxidion nach Kraglund et al. ist in Abb. 2-7 dargestellt²⁰.

Im Folgenden wird nur eine Möglichkeit, den Elektrolyt zu fixieren, genauer betrachtet – wässrige Kaliumhydroxidlösung in den Poren einer porösen Membran (Diaphragma) (a). Dazu werden hier die für die Elektrolyse relevanten Eigenschaften des Elektrolyts beschrieben:

- Löslichkeit in Wasser
- Dichte
- Leitfähigkeit
- Wasserdampfpartialdruck
- Löslichkeit von Gasen
- Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff
- Viskosität
- Wärmekapazität

Löslichkeit in Wasser

Wässrige Kaliumhydroxidlösung wird hergestellt, indem Kaliumhydroxid (KOH) in Wasser gelöst wird. Dabei dissoziiert das KOH vollständig, sodass in der Lösung nur noch hydratisierte OH⁻ - und K⁺-Ionen vorliegen²¹:



Das positiv geladene Ion wird auch als Kation, das negativ geladene als Anion bezeichnet.

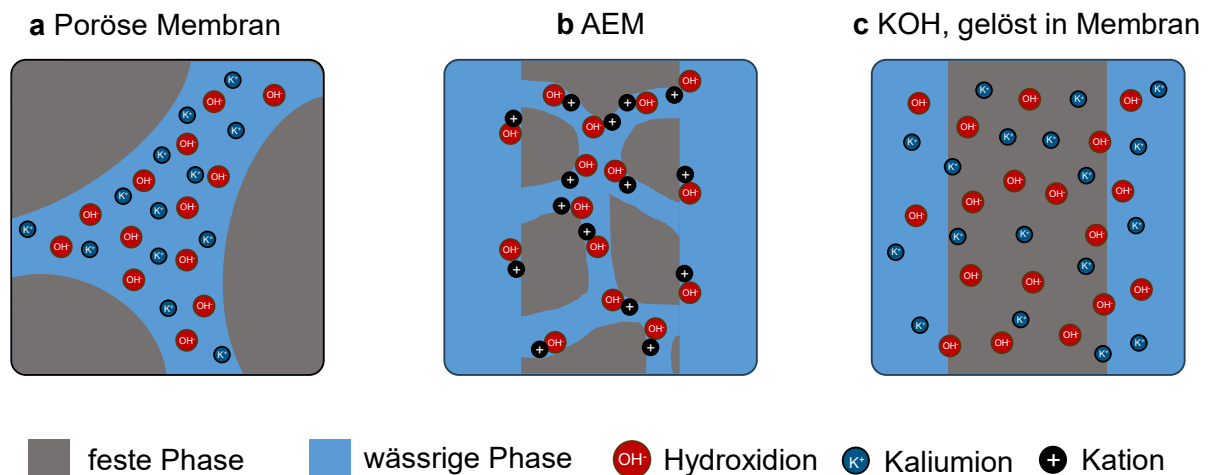


Abb. 2-7: a Kaliumhydroxidlösung in den Poren einer porösen Membran; b Anionenaustauschermembran; c Membran, in der Kaliumhydroxidlösung gelöst ist [31].

²⁰ AEM steht für Anion Exchange Membrane (dt. Anionenaustauschermembran). Die Ionenleitfähigkeit wird durch positiv-geladene funktionelle Gruppen und mobile negativ-geladene Anionen im Material ermöglicht [30].

²¹ Ein Elektrolyt geht in einem geeigneten Lösungsmittel unter der Bildung solvatisierter Ionen in Lösung. Die treibende Kraft hierfür ist die durch die Bildung von Lösungsmittelmolekülhüllen (Solvathüllen) um die Ionen freiwerdende Energie. Im Falle von KOH ist das Lösungsmittel Wasser, somit spricht man hier von Hydratisierung und Hydrathüllen [32].

Die Löslichkeit von Kaliumhydroxid in Wasser ist abhängig von der Temperatur. Bei 80 °C beträgt die maximal mögliche KOH-Konzentration (vollständig gelöst) 61.73 Gew.-% [33].

Dichte

Die Dichte des Elektrolyts ist abhängig von seiner Konzentration und der Temperatur. Sie wird benötigt, um mit den verschiedenen Konzentrationsangaben *Molarität* und *Gewichtsprozent* (*Gew.-%*) rechnen zu können. Die Berechnung der Dichte in mol/l Lösung ist gegeben durch eine empirische Beziehung nach Gilliam et al. [34]. Für den Zusammenhang zwischen der Dichte ρ_{KOH} in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und der KOH-Konzentration $c_{\text{KOH,molar}}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ gilt:

$$\rho_{\text{KOH}} = A_{\text{molar}} \cdot c_{\text{KOH,molar}}^2 + B_{\text{molar}} \cdot c_{\text{KOH,molar}} + C_{\text{molar}} \quad (2-20)$$

Mit der KOH-Konzentration $c_{\text{KOH,wt}}$ in Gew.-% gilt folgender Zusammenhang:

$$\rho_{\text{KOH}} = A_{\text{wt}} \cdot e^{0.0086 \cdot c_{\text{KOH,wt}}} \quad (2-21)$$

Die Werte für A_{molar} , A_{wt} , B_{molar} und C_{molar} sind temperaturabhängig und in Anhang A1 gegeben.

Die Umrechnung der Konzentration von Gew.-% in $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ mit vorhandener Dichte erfolgt mit:

$$c_{\text{KOH,molar}} = \frac{c_{\text{KOH,wt}} \cdot \rho_{\text{KOH}}}{100 \cdot M_{\text{KOH}}} \quad (2-22)$$

M_{KOH} ist die molare Masse von KOH in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Leitfähigkeit

Die Effizienz einer Elektrolysezelle ist höher, je größer die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyts ist. In Abhängigkeit der Temperatur gibt es für eine wässrige Kaliumhydroxidlösung ein Leitfähigkeitsmaximum. Bei einer Temperatur von 80 °C liegt die höchste Leitfähigkeit bei einer KOH-Konzentration von 7,5 mol/l vor, mit zunehmender Temperatur verschiebt sich dieses Maximum hin zu höheren Konzentrationen.

Die spezifische Leitfähigkeit κ ist durch eine Korrelation nach Gilliam et al. gegeben [34]:

$$\kappa = -2,041 \cdot M - 0,0028 \cdot M^2 + 0,005332 \cdot M \cdot T + 207,2 \cdot \frac{M}{T} + 0,001403 \cdot M^3 - 0,0000003 \cdot M^2 \cdot T^2 \quad (2-23)$$

T ist dabei die Temperatur in Kelvin und M die molare Konzentration in mol/l. Die Korrelation wurde durch eine nichtlineare Regressionsanalyse von Daten aus früheren Veröffentlichungen und experimentellen Daten von Gilliam et al. erstellt.

Wasserdampfpartialdruck

Für die Auslegung der Wasserzufuhr und die Berechnung der Feuchtigkeit der Produktgase bei der Elektrolyse ist es nötig, den Wasserdampfpartialdruck über dem verwendeten Elektrolyt zu kennen. Im Vergleich zu Wasser nimmt der Wasserdampfpartialdruck über einer Flüssigkeit/Lösung ab, je konzentrierter die Lösung ist [35]. Neben der Löslichkeit hat die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf den Wasserdampfpartialdruck p_{KOH} . Die Berechnung in bar erfolgt nach [36] mit T in K und c in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$:

$$\begin{aligned} \log(p_{\text{KOH}}) = & (-0.01508 \cdot c - 0.0016788 \cdot c^2 + 2.25887 \cdot 10^{-5} \cdot c^3 \\ & + (1 - 0.0012062 \cdot c + 5.6024 \cdot 10^{-4} \cdot c^2 - 7.8228 \cdot 10^{-6} \cdot c^3) \\ & \cdot \left(35.4462 - \frac{3343.93}{T} - 10.9 \cdot \log(T) + 0.0041645 \cdot T \right) \end{aligned} \quad (2-24)$$

Löslichkeit von Gasen

Für die Berechnung von Gasverunreinigungen in einer Elektrolysezelle und um die daraus resultierenden Einflüsse auf die Sicherheit und auf die Effizienz des Systems abschätzen zu können, werden Werte für die Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff im Elektrolyt sowie deren Diffusionskoeffizienten benötigt.

Durch das Henry-Gesetz wird die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit beschrieben. Diese nimmt mit steigendem Druck zu und mit steigender Temperatur und steigender KOH-Konzentration ab. Das Henry-Gesetz ist nur eine ideale Näherung, für Berechnungen in dieser Arbeit werden experimentell ermittelte Werte verwendet. Dazu wird die Löslichkeit der Gase in Wasser S_{H_2O} mit einem temperatur- und konzentrationsabhängigen Faktor k angepasst:

$$S_{\text{KOH}} = \frac{S_{H_2O}}{10^{k \cdot c}} \quad (2-25)$$

k wurde aus Daten von [37] bestimmt. Die Löslichkeit von Sauer- und Wasserstoff in Wasser wird aus empirischen Daten interpoliert.

Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff

Die Diffusion der gelösten Produktgase im Elektrolyt nimmt mit steigender Temperatur zu und steigender KOH Konzentration ab. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten D für je Wasserstoff und Sauerstoff in Kaliumhydroxidlösung lassen sich über eine Arrheniusgleichung bestimmen:

$$\ln(D) = A - \frac{E}{RT} \quad (2-26)$$

Für die Aktivierungsenergie E und den Frequenzfaktor A werden Werte nach Tham et. al [38] verwendet und sind in Tab. 2-2 dargestellt, sie sind gültig für D in $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.

Tab. 2-2: Werte für A und E gemäß [38]. Damit berechnete Werte für D nach Gleichung (2-26) haben die Einheit cm^2/s .

KOH-Konzentration [mol/l]	E_{H_2} [J/mol]	E_{O_2} [J/mol]	A_{H_2} [-]	A_{O_2} [-]
0	21938.8	19678	-1.36606	-2.87145
2	20975.9	19594.2	-2.11478	-3.42201
5	20305.9	19845.4	-2.69164	-3.87201
10	20138.5	19091.8	-3.12709	-4.71948
14	18840.6	19175.5	-3.75743	-4.96686

Viskosität

Für die Berechnung von Druckverlusten wird die Viskosität des Elektrolyts benötigt. Entgegen der Empfehlung von Le Bideau et al. wird zur Berechnung die Korrelation von Zaytsev [39, 40] anstatt der von Guo [41] verwendet, da sie im relevanten Temperaturbereich (60-90 °C) genauere Werte liefert. Es wird die Viskosität μ in mPas · s in Abhängigkeit der Temperatur θ in °C und der KOH-Konzentration c_{KOH} als Massenbruch berechnet:

$$\mu = (0.598 \cdot (43.3 + \theta)^{-1.54} \cdot 10^{(1.12 + 2.03 \cdot 10^{-3} \cdot \theta) \cdot c_{\text{KOH}}}) \cdot 10^3 \quad (2-27)$$

Wärmekapazität

Die Berechnung der Wärmekapazität c_p in $\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ erfolgt ebenfalls nach einer Korrelation von Zaytsev [39, 40] in Abhängigkeit der Temperatur θ in °C und der KOH-Konzentration c_{KOH} als Massenbruch:

$$c_p = 4.236 \cdot 10^3 + 1.075 \cdot \ln\left(\frac{\theta}{100}\right) + (-4.831 \cdot 10^3 + 1.576 \cdot 10^3 \cdot c_{\text{KOH}} + 8 \cdot \theta) \cdot c_{\text{KOH}} \quad (2-28)$$

Produktgase

Bei der Modellierung von Elektrolysesystemen und insbesondere bedruckten Systemen, ist es von großer Wichtigkeit, die thermochemischen Eigenschaften der Produkte zu kennen.

Dichte

Die tatsächliche Dichte weicht besonders bei hohem Druck stark von den Werten ab, die mit der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase²² berechnet werden. Diese hilft lediglich, qualitativ den Einfluss von Druck und Temperatur zu ermitteln. Daher werden allen folgenden Berechnungen Dichten von NIST²³ zugrunde gelegt.

2.2.3. Zelldesign, System und Besonderheiten

Das in Abschnitt 2.2.1 vorgestellte Funktionsprinzip der alkalischen Wasserelektrolyse wird in verschiedenen Zelldesigns umgesetzt. Entscheidend für das Zelldesign sind die Anforderungen an das gesamte Elektrolysesystem. Je mehr Anforderungen bereits durch das Zelldesign umgesetzt werden können, desto einfacher gestaltet sich das übrige System.

Das klassische Zelldesign für alkalische Elektrolysezellen sieht eine Elektrolytzirkulation durch den Anoden- und Kathodenraum vor. Deshalb wird es als Elektrolyse mit *mobilem Elektrolyt* bezeichnet. Der durch den Anodenraum strömende Elektrolyt wird dann als Anolyt, der durch den Kathodenraum strömende Elektrolyt als Katholyt bezeichnet. Die in der Zelle entstehenden Gase werden als Zweiphasenströmung aus der Zelle transportiert und in einem externen System zur Phasenseparation abgeschieden. Schematisch ist eine solche Elektrolysezelle in Abb. 2-8 dargestellt. Anhand der Reaktionsgleichungen (2-17) und (2-18) ist ersichtlich, dass eine Aufkonzentration des Katholyts bei gleichzeitiger Verwässerung des Anolyts stattfindet. Es genügt also nicht, dem Katholyt die verbrauchte Wassermenge zuzuführen, dem Anolyt müsste zur Einstellung der

²² $pV = nRT$;

²³ National Institute of Standards and Technology (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) des U.S. Department of Commerce

Ausgangskonzentration Wasser entnommen werden. Eine Möglichkeit ist es, Anolyt und Katholyt zu mischen und im Mischer das verbrauchte Wasser zuzuführen. Einem anderen Funktionsprinzip der alkalischen Wasserelektrolyse liegt ein immobilierter Elektrolyt zugrunde. Der Elektrolyt kann hierbei aus einer festen Membran (z.B. AEM Membran) bestehen oder als fixiert vorliegen. Dann spricht man von der *fixed alkaline electrolysis* (FAE)²⁴.

Das FAE-Prinzip, das zudem eine Bereitstellung von Produktgasen ohne Phasenseparation ermöglicht, ist im Elektrolysesystem eines europäischen Lebenserhaltungssystems auf der ISS umgesetzt. Der Elektrolyseur produziert trockenem²⁵ Wasserstoff und Sauerstoff bei einem Druck von je 10 bar. Der Aufbau der Zelle ist schematisch in Abb. 2-9 dargestellt.

Das bei der Reaktion verbrauchte Wasser wird über das Kühlwasser in Form von Wasserdampf durch eine hydrophobe Membran per Diffusion an die Kathode gebracht.

Die Elektroden sind hier so gestaltet, dass die Porengröße und Porosität hin zum Elektrolyt abnimmt. Dies ermöglicht eine gute Anbindung des Elektrolyts an die Elektrode und erleichtert gleichzeitig den Transport des produzierten Gases in Richtung der größer werdenden Poren und Porosität.

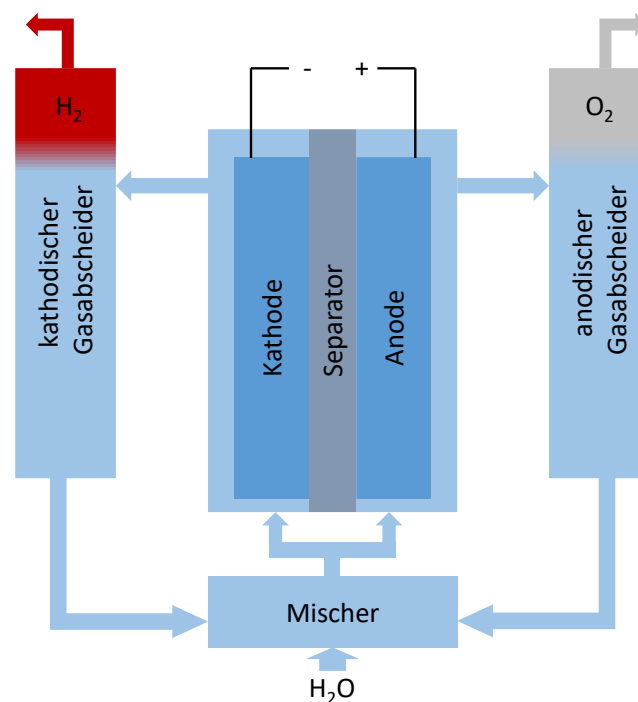


Abb. 2-8: Aufbau einer alkalischen Elektrolysezelle in sog. Zero Gap²⁶ Anordnung mit Anolyt- und Katholytkreislauf, Gasabscheidern zur Phasenseparation und Mischer zum Konzentrationsausgleich²⁷

²⁴ Dt.: fixierte, alkalische Elektrolyse [16].

²⁵ Hier bedeutet trocken ohne zusätzliche Phasenseparation. Die Gase besitzen einen von Temperatur, Druck und KOH-Konzentration abhängigen Feuchtigkeitsgehalt.

²⁶ Zero Gap (dt. kein Abstand) bedeutet, dass die Elektroden direkt am Separator anliegen.

²⁷ Die Gasabscheider und der Mischer sind nicht Teil der Zelle, sie müssen lediglich im Elektrolysesystem vorhanden sein und können somit mehrere Zellen versorgen. Zur Verdeutlichung des Funktionsprinzips ist dies so dargestellt.

Insbesondere der hohe Wirkungsgrad, die geringe Anzahl an benötigten Systemkomponenten und die nachgewiesene Funktion in Schwerelosigkeit [42] sprechen für die Verwendung in einem regenerativen Brennstoffzellensystem (für Raumfahrtanwendungen). Lediglich der geringe Betriebsdruck von 10 bar muss erhöht werden, damit die volumetrische Energiedichte auch ohne Kompressor klein gehalten werden kann.

Eine weitere Druckerhöhung in diesem System geht mit einer Reduktion der Stromdichte einher. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser an die Kathode nimmt mit zunehmendem Gasdruck (entspricht einer Zunahme von Molekülen in gleichem Volumen) ab. Eine Erhöhung der Temperatur im Kühlwasser (entspricht einer Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks) und eine Reduktion der Stromdichte (senkt den Wasserverbrauch) wirken dem entgegen, allerdings begrenzt durch mechanische Eigenschaften und auf Kosten der gravimetrischen Leistungsdichte.

Um allen Anforderungen an ein Elektrolysesystem für regenerative Brennstoffzellen, auch unter Raumfahrtbedingungen, gerecht zu werden, soll entsprechend im Rahmen dieser Arbeit ein Hochdruckelektrolysesystem entwickelt werden, das Wasserstoff und Sauerstoff bei mindestens 100 bar zur Verfügung stellt. Das Ziel ist es, Erfahrungen und Komponenten aus der OGA-Entwicklung zu übernehmen und gleichzeitig die hohen Fertigungskosten eines solchen Elektrolysesystems zu reduzieren. Das OGA-Funktionsprinzip (Prinzip der Matrixzelle (FAE) mit static water feed²⁸) muss so geändert werden, dass es nicht mehr den Betriebsdruck limitiert. Die nötigen Entwicklungsschritte sind in Abb. 2-10 dargestellt.

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden schon viele der aufgezeigten Entwicklungsschritte umgesetzt und in mehreren Iterationen optimiert. Dieser Status wird hier im Grundlagenteil beschrieben.

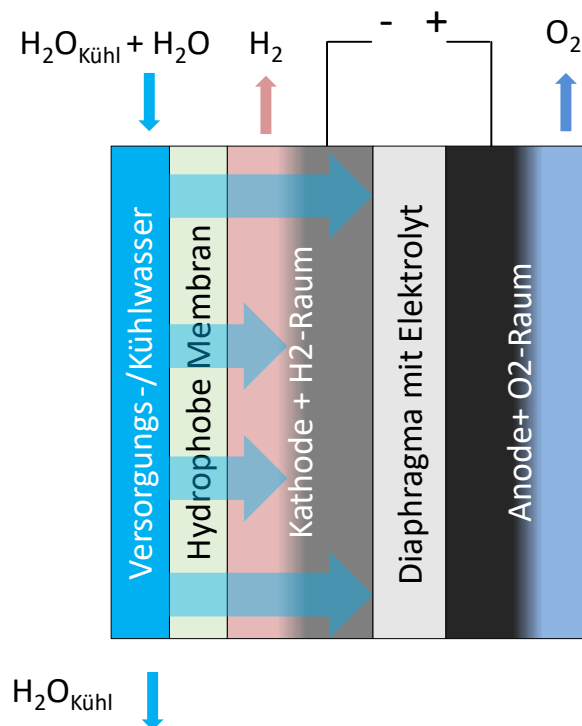


Abb. 2-9: Zellaufbau der OGA-Elektrolysezelle. Die horizontalen, blauen Pfeile stellen die Diffusion des Wasserdampfs zur Kathode dar.

²⁸ Static Water Feed: keine sinnvolle Übersetzung, die Wasserzufuhr erfolgt in Form von Wasserdampf

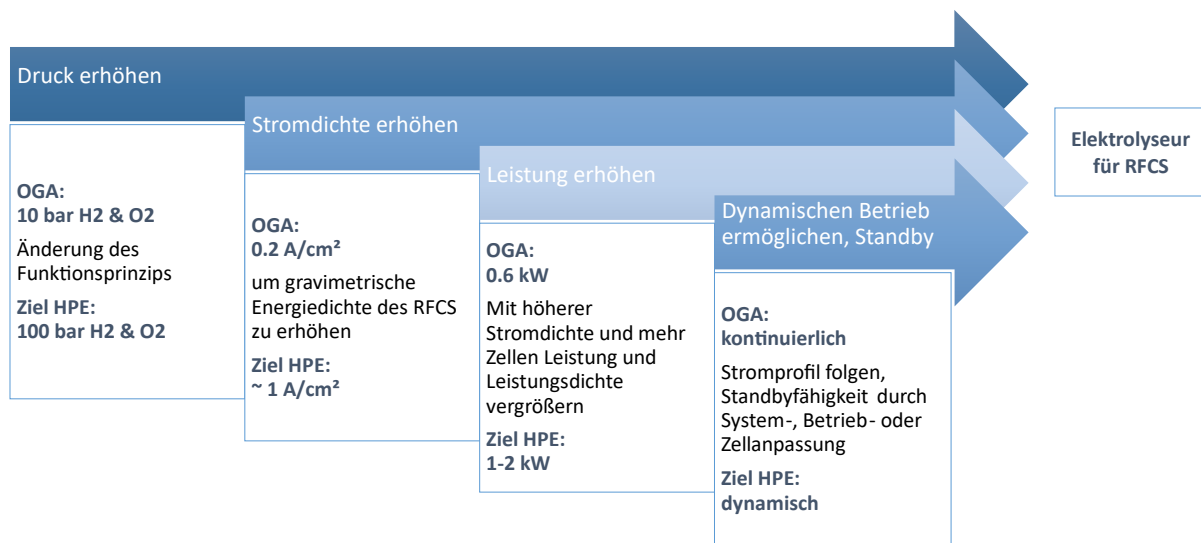


Abb. 2-10: Nötige Entwicklungsschritte, um OGA-Elektrolyseur für RFCS-Anwendungen anzupassen.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und durchgeführten Änderungen werden dann ab Kapitel 3 zusammengefasst.

Um höhere Betriebsdrücke erreichen zu können, wird das bei der Elektrolyse verbrauchte Wasser nicht mehr in Form von Dampf per Diffusion der Kathode zugeführt, sondern direkt einem Elektrolytbereich zugegeben. Der Zellaufbau ist in Abb. 2-11 dargestellt. Der Elektrolytbereich umfasst anstatt einer elektrolytfixierenden Matrix (=Diaphragma) zwei dieser Diaphragmen. Dabei handelt es sich um einen porösen, hydrophilen Keramik-Kunststoffmix mit einer Porosität von ca. 55 %²⁹ [43]. Das Diaphragmamaterial ist weder ionisch noch elektrisch leitend. Den Ionentransport übernimmt der Elektrolyt, der sich in den Poren der Diaphragmastruktur befindet. Zusammen mit einer Wasserverteilschicht (WDL³⁰) bilden die beiden Diaphragmen die Separator-, Elektrolyt- und Wasserversorgungseinheit der Zelle.

Im Betrieb wird Wasser in die WDL gebracht, wo es sich mit dem Elektrolyten vermischt. Aufgrund von Kapillarkräften wird der wässrige Elektrolyt in den Diaphragmen hin zu den Elektroden transportiert. Die Elektroden sind wie im OGA-Elektrolyseur als Gradientenelektroden ausgeführt, d.h. die Porengröße und Porosität nimmt zum Diaphragma hin ab.

An der Grenzfläche Diaphragma/Elektrode findet dann die Elektrolyse statt, es wird keine Phasenseparation der Gase benötigt (siehe Abb. 2-12).

Vorgesehen ist, dass der Wasserstoff- und der Sauerstoffdruck größer als der Druck im Elektrolytbereich sind. Aufgrund der hydrophilen Eigenschaft von Diaphragma und Elektroden, wäre bei einem Überdruck im Elektrolytbereich ein Durchtritt von Flüssigkeit nicht zu verhindern. Ein vollständig mit Elektrolyt gefülltes Diaphragma ist gasdicht, insofern sein Blasendruck nicht überschritten wird. Für den Betrieb der Zelle folgt daraus, dass der Differenzdruck zwischen Gas- und

²⁹ Es handelt sich um ein bei der alkalischen Wasserelektrolyse übliches Diaphragma, das Zirfon® PERL UTP 500 der Firma AGFA.

³⁰ Water Distribution Layer

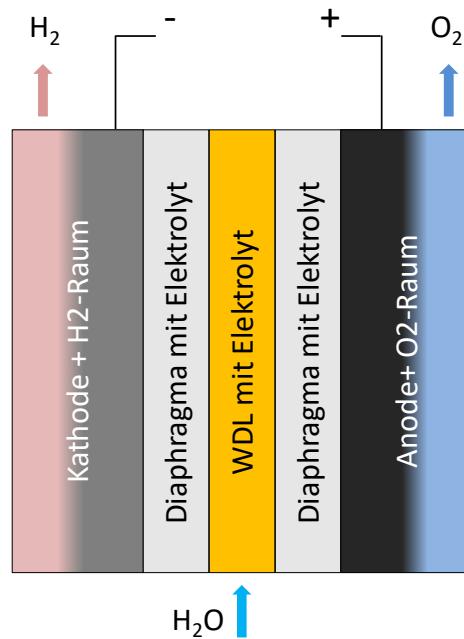


Abb. 2-11: Aufbau der HPE-Elektrolysezelle. Das bei der Elektrolyse verbrauchte Wasser wird in den WDL-Bereich zugeführt.

Elektrolytraum immer kleiner dem Blasendruck sein muss, da ansonsten Gas durchtreten und sich ggf. mit dem anderen Produktgas vermischen kann [45].

Der Betriebsdruck des Systems ist beliebig, solange die Differenzdrücke von Wasserstoff/Sauerstoff zum Elektrolytbereich genau genug eingehalten werden können und alle Komponenten für die auftretenden mechanischen Belastungen ausgelegt sind.

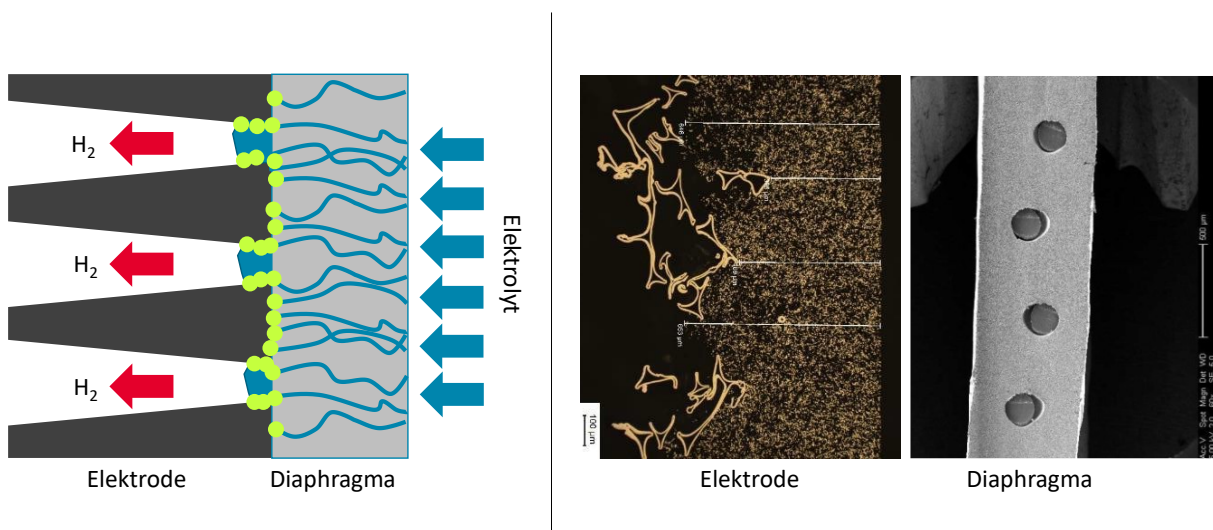


Abb. 2-12: Links: Vereinfachte Darstellung von Gradientenelektrode/Elektrolyt/ Diaphragma mit Markierung, wo die Entstehung von Gas stattfindet; Rechts: Schnittbilder von Elektrode [44] und Diaphragma. Die großen Punkte im Diaphragma sind Schnitte durch dessen PPS³¹-Trägerstruktur.

³¹ PPS: Polyphenylensulfid

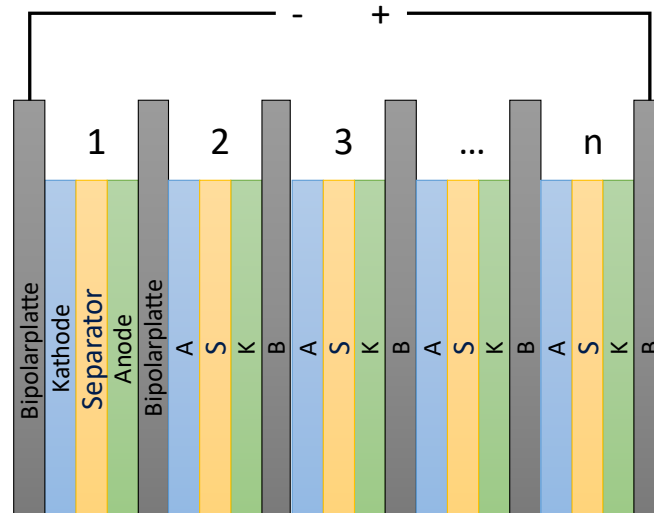


Abb. 2-13: Bipolarer Aufbau eines Elektrolyseurstapels mit n Zellen

2.2.4. Zellanordnung

Um die Leistung eines Elektrolyseurs zu erhöhen, werden üblicherweise mehrere Zellen seriell in einem Aufbau verschaltet. Man spricht dann von einem Elektrolyseurstapel (engl. Stack). Für die Verschaltung der Zellen hat sich das Prinzip der sog. bipolaren Zellanordnung bewährt. Dazu wird eine zusätzliche Komponente, die Bipolarplatte (BiP), zwischen den Elektroden zweier aneinandergrenzender Zellen implementiert. Der schematische Aufbau eines Elektrolyseurstapels mit n Zellen und n + 1 Bipolarplatten ist in Abb. 2-13 dargestellt.

Ein bipolarer Aufbau ermöglicht

- einen einfachen Anschluss der Stromversorgung an der ersten und letzten Bipolarplatte
- eine gleichmäßige Stromdichte in den einzelnen Zellen
- einfaches Zell- und Zellrahmendesign
- einfache Integration des Elektrolyseurs

Nachteilig an dieser Anordnung ist, dass beim Degradieren/Ausfall einer Zelle die Funktion des gesamten Stapels beeinträchtigt ist – bis hin zum Totalausfall.

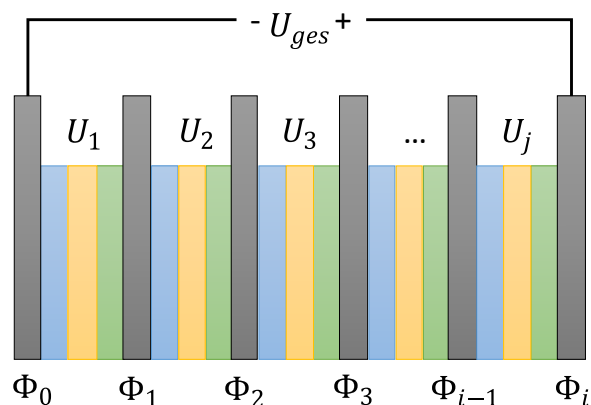


Abb. 2-14: Potentiale Φ und Zellspannungen U in einem Elektrolyseurstapel mit n Zellen

Während der Elektrolyt in einem Elektrolyseur die ionische Leitfähigkeit übernimmt, ist es die Aufgabe der Bipolarplatte, Elektronen möglichst verlustfrei von der einen Elektrode zur anderen zu leiten. Jeder BiP i im Stapel ist ein Potential Φ_i zugeordnet. Das Potential zwischen zwei BiPs stellt sich gemäß dem Potential U_j der Zelle j ein, die sie umgeben, sodass die Spannung der Stromversorgung U_{ges} gleich der Differenz $\Phi_i - \Phi_0$ ist. (Abb. 2-14)

2.3. Regeneratives Brennstoffzellensystem

Ein regeneratives Brennstoffzellensystem ist eine sekundäre Stromquelle. Im Gegensatz zu einer primären Stromquelle, wie einer Primärbatterie oder einer Brennstoffzelle, kann sie wieder aufgeladen werden. Ein RFCS ist somit vergleichbar mit einem Akkumulator. Zum besseren Verständnis wird zunächst das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle erläutert.

2.3.1. Brennstoffzelle

Die Brennstoffzellenreaktion ist die Umkehrreaktion der Elektrolyse. Wasserstoff und Sauerstoff reagieren zu Wasser, dabei wird Energie frei:



Auch eine Brennstoffzelle kann, analog zur Elektrolyse, je nach verwendetem Elektrolyt klassifiziert werden.

In Abb. 2-15 sind neben der Gaszufuhr und Eduktabfuhr weitere Unterschiede zur Elektrolyse ersichtlich. Da die Kathode so definiert ist, dass an ihr die Reduktion, also die Aufnahme von Elektronen stattfindet, ist sie jetzt der Pluspol – den Minuspol bildet die Anode mit der Oxidation.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen von Brennstoffzellen sind identisch zu denen von Elektrolysezellen, da es sich bei beiden Zellen um galvanische Elemente handelt (siehe Abschnitt 2.1.1.). Es ändert sich jedoch die Stromstärke-Spannungskennlinie (für Elektrolyse Abb. 2-3), sie wird gewissermaßen an der reversiblen Zellspannung gespiegelt. Die auftretenden Verluste sind ebenfalls analog zur Elektrolyse.

Da die Auswahl und Optimierung der Brennstoffzelle sowie des Brennstoffzellensystems nicht Teil dieser Arbeit sind, wird nicht detaillierter darauf eingegangen.³² Lediglich bei der Betrachtung von Gasvermischungen im Gesamtsystem sind die Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser sowie die Permeationsvorgänge dieser Gase durch eine PEM von Interesse. Die Berechnung der Löslichkeit von Sauer- und Wasserstoff in Wasser ist in Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

2.3.2. System und Besonderheiten

Dem RFCS liegen elektrochemisch zwei Reaktionen zugrunde. Die Elektrolysereaktion, bei der ein Stoff A unter Zufuhr elektrischer Energie in zwei Stoffe B und C gespalten wird und die Brennstoffzellenreaktion, bei der die Stoffe B und C wieder zum Ausgangsstoff A verstromt werden. Die

³² Die Auslegung des Systems und der Betrieb der Brennstoffzelle für das Airbus RFCS ist in den Dokumenten von Lohmiller et al. [46], Kunkel [47] und Weiß [48] beschrieben und untersucht worden.

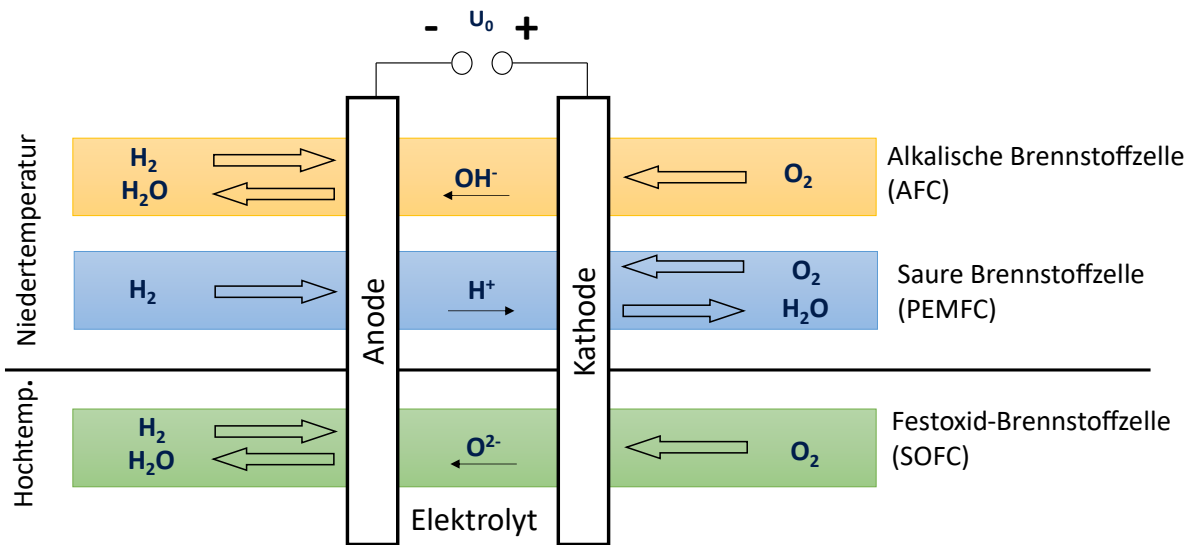


Abb. 2-15: Einteilung von Brennstoffzellen nach verwendetem Elektrolyt. Dargestellt sind die Ionen, die den Ladungstransport übernehmen, sowie die der entsprechenden Elektrode (Anode oder Kathode) zugeführten Edukte und entstehenden Produkte.

beiden für Raumfahrtanwendungen wichtigsten Ausgangsstoffe und die dazugehörigen Reaktionen sind in Tab. 2-3 dargestellt. Im Folgenden wird jedoch nur noch auf regenerative Brennstoffzellensysteme eingegangen, die auf Wasser basieren.

Umgesetzt werden diese Reaktionen in zwei separaten Systemen, einem Brennstoffzellen- und einem Elektrolysesystem, oder in einem kombinierten Aggregat, das abwechselnd im Brennstoffzellen- und Elektrolysemodus betrieben wird. Beide Ausführungsformen sind schematisch in Abb. 2-16 dargestellt.

Je nach Anwendungsfall und verwendeter Technologie kann ein SRFCs, trotz der einen zusätzlichen Komponente, besser geeignet sein als ein URFCs. Für ein kombiniertes Elektrolyse- und Brennstoffzellensystem sprechen ähnliche geforderte Leistungen beim Auf- und Entladen des RFCS sowie ähnliche Betriebsparameter (z.B. Druck und Temperatur).

Sind hingegen Betriebsparameter, Leistung von Elektrolysesystem und Brennstoffzellensystem, oder die Lade- und Entladedauern des RFCS unterschiedlich, oder werden gar verschiedene Technologien verwendet, ist die Ausführung als SRFCs von Vorteil.

Tab. 2-3: Stoffe und Reaktionen bei RFCS für Raumfahrtanwendungen

Ausgangsstoff	Elektrolysereaktion	Brennstoffzellenreaktion
Wasser (H ₂ O)	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$

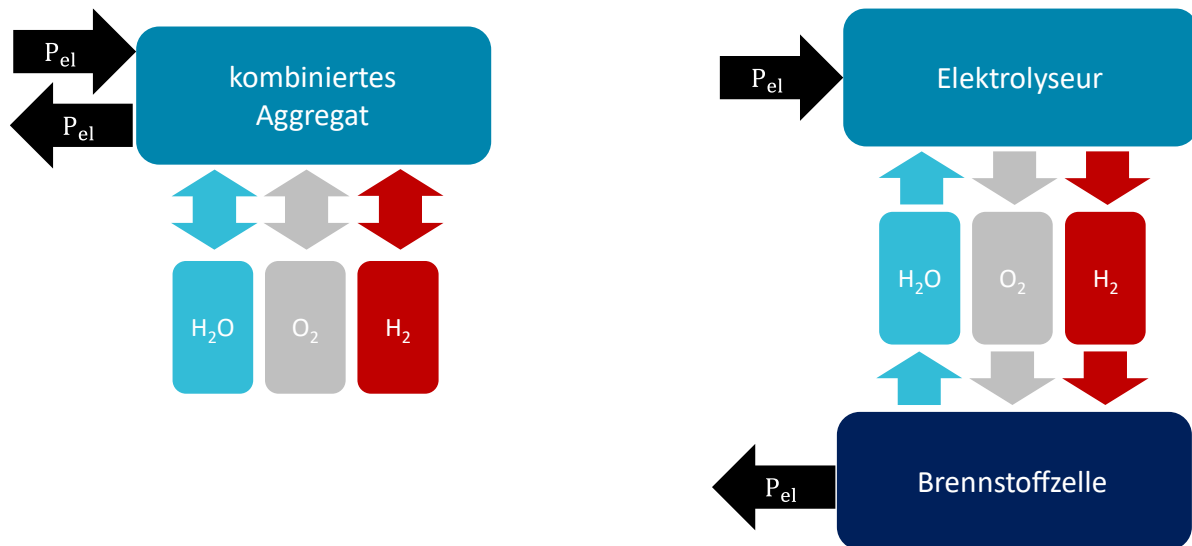


Abb. 2-16: Ausführungsformen eines auf Wasser basierenden regenerativen Brennstoffzellensystems. Links: Ausführung mit einem kombinierten Aggregat für Brennstoffzellen- und Elektrolyse-reaktion (URFCS³³); rechts: System mit Brennstoffzelle und Elektrolyseur (SRFCS³⁴).

Das sich bei Airbus aktuell in der Entwicklung befindende RFCS ist nach vorangehenden Analysen und wie in einem bereits betriebenen System als SRFCS konzipiert. Im Gegensatz zum Vorgängersystem nach Markgraf [4], das sowohl beim Elektrolysesystem als auch beim Brennstoffzellensystem die alkalische Technologie verwendete, wird aktuell ein gemischtes RFCS entwickelt: mit einem alkalischen Hochdruckelektrolyseur und einer PEM Brennstoffzelle. [46]

Wie in Abb. 2-16 dargestellt, beinhaltet ein RFCS neben dem Elektrolyse- und Brennstoffzellensystem noch ein Tanksystem. Eine schematische Darstellung eines gesamten, vereinfachten RFCS

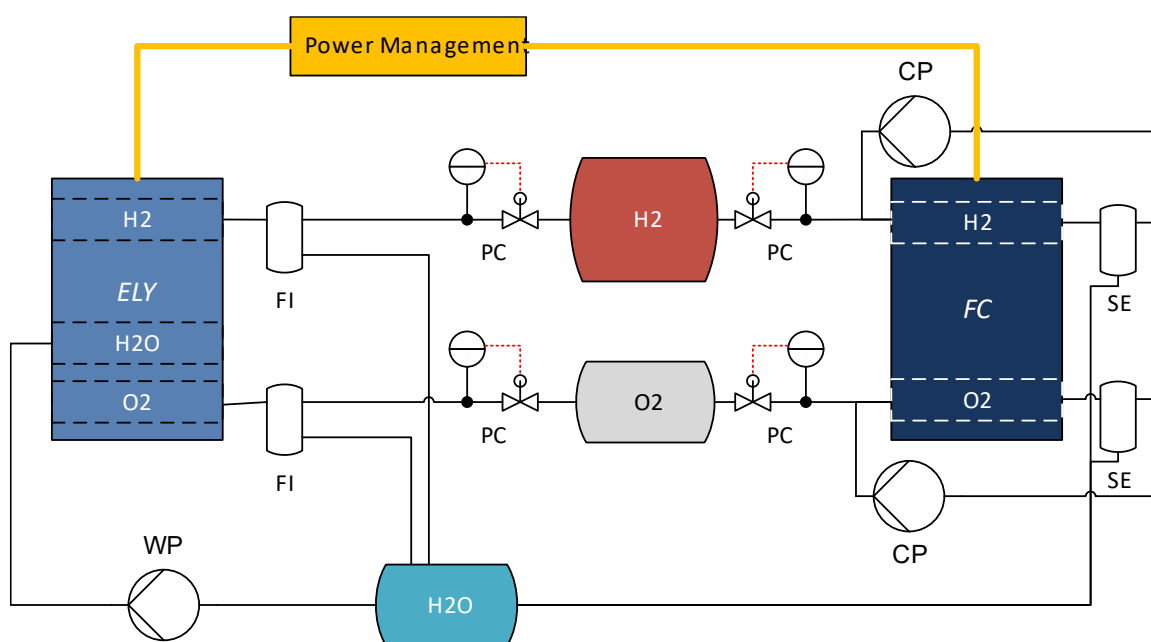


Abb. 2-17: Vereinfachte, schematische Darstellung eines regenerativen Brennstoffzellensystems.

³³ URFCS engl. für unitised regenerative fuel cell system

³⁴ SRFCS engl. für separated regenerative fuel cell system

Tab. 2-4: BoP-Komponenten eines regenerativen Brennstoffzellensystems aus Abb. 2-17.

	BoP Komponente	System	Beschreibung
FI	Filter/ Abscheider/ Katalysator	2x in ELY-System	<ul style="list-style-type: none"> • Zur Abscheidung von Feuchtigkeit im Produktgas (Abscheider) • Zur Reinigung des Gases von Aerosolen (Filter) • Zur Rekombination von Gasverunreinigungen (Katalysator)
SE	Abscheider	2x in FC-System	<ul style="list-style-type: none"> • Zur Abscheidung des produzierten Wassers aus Gaskreisläufen
CP	Zirkulationspumpe	2x in FC-System	<ul style="list-style-type: none"> • Gaszirkulation für Wassermanagement in FC-System
PC	Druckregler	2x in ELY-System 2x in FC-System	<ul style="list-style-type: none"> • Zur Regelung der Drücke in Elektrolyse-, Tank- und Brennstoffzellensystem
WP	Pumpe	1x in ELY-System	<ul style="list-style-type: none"> • Zufuhr von Edukt (Wasser)

mit alkalischem Hochdruckelektrolyseur ohne externe Phasenseparation und PEM-Brennstoffzelle ist in Abb. 2-17 gegeben. Die darin abgebildeten BoP-Komponenten sind in Tab. 2-4 beschrieben.

3. Optimierung des HPE-Hochdruckelektrolysesystems

In diesem Kapitel wird die Optimierung des in Abschnitt 2.2.3 eingeführten Hochdruckelektrolyseurs (HPE) behandelt. Ziel ist die Verwendung dieses Systems im gemischten RFCS der Firma Airbus. Im Folgenden sind die durchgeführten Untersuchungen und Optimierungen beschrieben. Bei diesen Optimierungen zeigte sich, dass kein zufriedenstellender Betrieb ohne erhebliche Änderungen am bestehenden System erzielt werden kann. Somit wurde ein neues, auf dem HPE-System basierendes Elektrolysesystem entwickelt, welches das ebenfalls neu entwickelte ALPHA³⁵-Prinzip verwendet (Kapitel 4). Dennoch sind die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen und die daraus abgeleitete theoretische Beschreibung des HPE-Systems für die Entwicklung des ALPHA-Systems von großer Bedeutung.

Die Anforderungen an ein Elektrolysesystem für die Anwendung in einem RFCS sind in Tab. 3-1 dargestellt. Ebenfalls dort eingetragen ist der Status, den das HPE-System zum Zeitpunkt des Beginns der Arbeit erreicht hat. Für Raumfahrtanwendungen kommt zusätzlich noch die Funktion bei Schwerelosigkeit oder reduzierter Schwerkraft als Anforderung hinzu.

Ein großer Teil dieser Arbeit widmet sich der Optimierung des HPE-Systems, damit es die in Tab. 3-1 aufgeführten Anforderungen erfüllen kann. Dazu wurden neben theoretischen Überlegungen

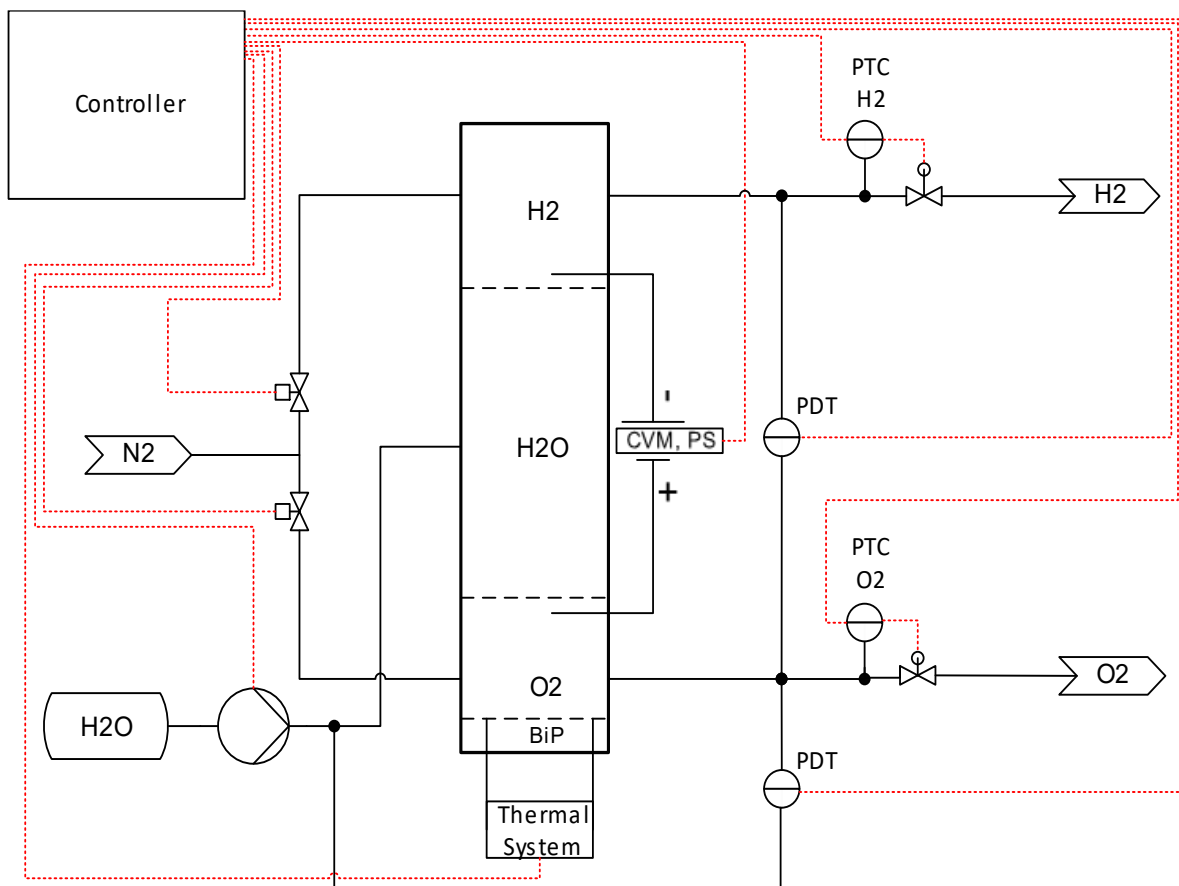


Abb. 3-1: Vereinfachtes Fließbild des HPE-Systems mit Differenzdrucksensoren (PDT), Druckreglern (PTC), Stromversorgung (PS) und Zellspannungsmessung (CVM) sowie Stickstoff-Spülung.

³⁵ ALPHA steht für ALKaline, Phase Separation, Assymmetric Electrolyte Circulation und ist ein Zelldesign, das in Kapitel 4 beschrieben ist.

zahlreiche Tests durchgeführt, deren Ergebnisse ebenfalls in den folgenden Abschnitten präsentiert und diskutiert werden. Die in Kapitel 6 beschriebene Modellierung des Elektrolyseurs wurde mit den in Kapitel 2 und 5 eingeführten Grundlagen und Gleichungen erstellt und anhand der hier gesammelten Versuchsdaten validiert und gegebenenfalls präzisiert.

Tab. 3-1: Anforderungen an Elektrolysesystem für die Verwendung in einem regenerativen Brennstoffzellensystem.

Anforderung	Beschreibung	Status HPE-System
Hoher Druck H ₂ und O ₂	Benötigt, um volumetrische Speicherdichte zu erhöhen	100 bar Tests durchgeführt
Differenzdruck H ₂ /O ₂ (HPE spezifische Anforderung)	beide Gase auf gleichem Druckniveau, da ein großer Differenzdruck mit HPE-Zelle nicht zulässig ist (s. Abschnitt 2.2.3)	Differenzdruck durch Regelung auf 5 mbar genau einstellbar; Gefahr durch große Abweichungen über gesamten Druckbereich
Hoher Wirkungsgrad bei hoher Stromdichte	Kombination von hohem Wirkungsgrad bei hoher Stromdichte ergibt System mit hoher Leistungsdichte. Da Elektrolyseur ein Druckbehälter ist, ist hier ein besonders kleines System vorteilhaft. (allerdings nur ein Faktor: $\eta_{RFCS} = \eta_{ELY} \cdot \eta_{FC} \cdot \eta_{Verluste}$)	Zielwirkungsgrad in einzelnen Zellen eines Mehrzellers für kleine Stromdichten (<100 mA/cm ²) auf Stackebene erreicht
Dynamischer Betrieb	Erforderlich, wenn keine konstant anliegende Leistung zur Verfügung steht (immer der Fall, wenn z.B. PV ³⁶ als Primärstromquelle verwendet wird)	noch nicht getestet
Zyklenfähigkeit/ Lebensdauer	Resultiert aus abwechselnden Lade- und Entladevorgängen des RFC-Systems, hohe Zyklenfähigkeit ermöglicht große Lebensdauer	noch nicht getestet
Standby-Modus	Betriebsmodus des Elektrolyseurs während des Entladevorgang des RFCS (auch als Passivphase bezeichnet)	Noch nicht definiert, noch nicht getestet, erste theoretische Untersuchungen durchgeführt
Geringe Komplexität	Minimierung der BoP-Komponenten, z.B. keine Phasenseparation benötigt	Theoretisch erreicht durch HPE-Design
Hohe Gasreinheiten	Erforderlich für sicheren Betrieb in allen Modi, hohe Gasreinheiten entsprechen hohem Wirkungsgrad	keine Probleme in aktivem Elektrolysebetrieb festgestellt

³⁶ PV: Photovoltaik: direkte Wandlung von Energie der Sonne in elektrische Energie

3.1. Problematik im HPE-System

Wie in Tab. 3-1 dargestellt, konnten noch nicht alle Anforderungen an das Elektrolysesystem mit dem HPE-System erfüllt werden. In Tab. 3-2 sind zunächst die Probleme aufgeführt, die eine Erfüllung dieser Anforderungen verhindern.

Im Folgenden wird durch Testergebnisse oder Berechnungen gezeigt, wie die eben beschriebenen Probleme festgestellt wurden. Eine Analyse zu den einzelnen Problemen sowie die zur Behebung durchgeführten Maßnahmen erfolgen ab Kapitel 3.2.

3.1.1. Stationärer Betrieb

Es konnte kein in allen Parametern stationärer Betrieb erreicht werden. Innerhalb von wenigen Stunden nahm die Effizienz mindestens einer Zelle rapide ab. Gemessen werden kann dies durch ein Ansteigen der Zellspannung(en) dieser Zelle(n).

Ein abnehmender Wirkungsgrad bedeutet, dass bei einer konstant anliegenden Stromstärke die Zelle mehr Leistung aufnimmt und bei gemäß Faraday gleichbleibender Gasproduktion mehr Wärme produziert. Eine schnell steigende Zellspannung stellt somit auch ein Sicherheitsrisiko für den Elektrolyseur dar. Die Elektrolyse wird deshalb im Testbetrieb beim Erreichen einer Zellspannung von 2.5 V durch Abschalten der Stromquelle gestoppt. In Abb. 3-2 ist exemplarisch ein Versuch mit einem rapiden Anstieg einer Zellspannung nach ca. 14 Stunden Betrieb dargestellt.

Tab. 3-2: Problematik im HPE-Elektrolysesystem.

Problem	Beschreibung	Feststellung des Problems
Kein (begrenzter) stationärer Betrieb	Ein in allen Parametern stationärer Betrieb konnte nicht oder nur für einen kurzen Zeitraum (wenige Stunden) erreicht werden.	Zu Beginn der Optimierungen
Wirkungsgrad bei hohen Stromdichten	Bei Stromdichten $> 100 \text{ mA/cm}^2$ ist der Zellwirkungsgrad, gemessen an der Zellspannung, zu gering	Zu Beginn der Optimierungen
Gasansammlungen im Elektrolytbereich	Im Elektrolytbereich wurden Ansammlungen von Gas während des Elektrolysebetriebs festgestellt.	Während der Optimierungen
Inhomogene KOH-Verteilung im Elektrolytbereich	Im Elektrolytbereich wurde theoretisch eine ungleichmäßige KOH-Verteilung über der Fläche festgestellt.	Während der Optimierungen
Unzureichende Wasserversorgung der Kathode	Die Wasserversorgung der Kathode ist ungenügend und verhindert einen stationären Elektrolysebetrieb	Während der Optimierungen

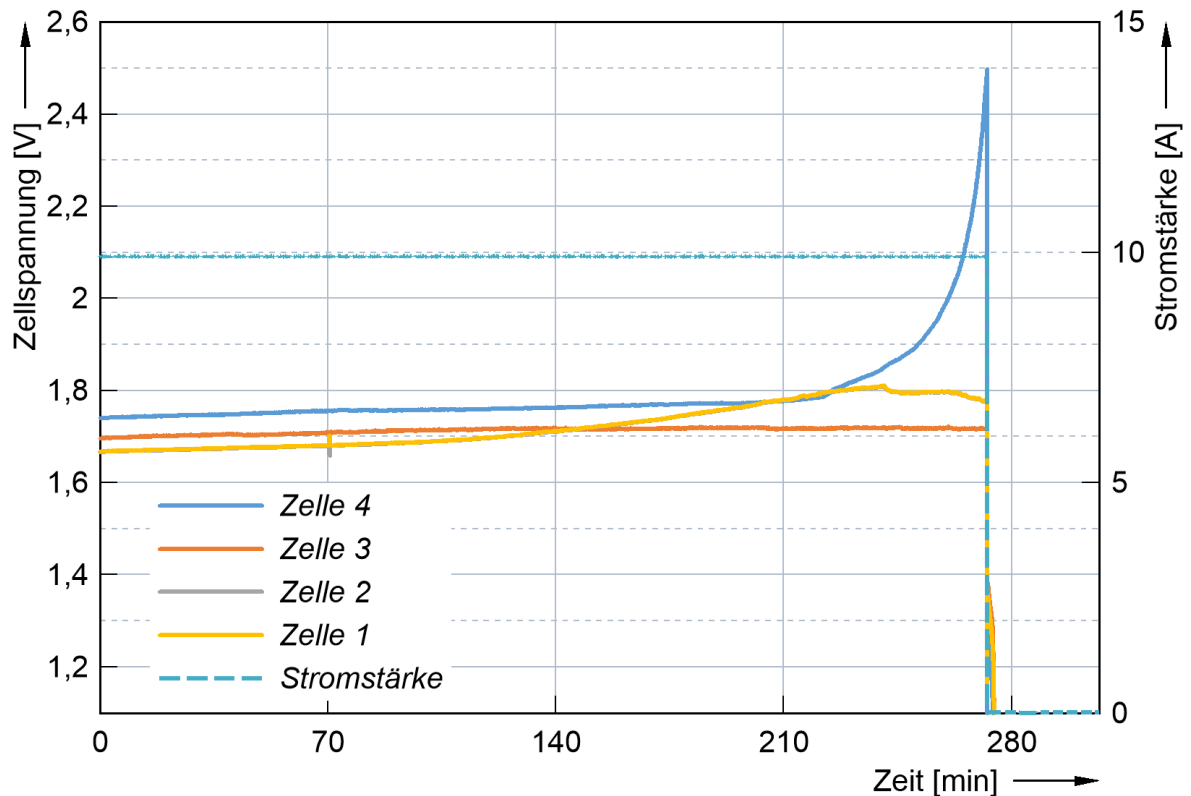


Abb. 3-2: Zellspannungen und Stromstärke während eines Tests (die letzten 5 h) eines Elektrolyseurs mit 4 Zellen bei 40 bar. Charakteristisch ist der rapide Anstieg einer Zellspannung (hier Zelle 4) nach einiger Zeit.

3.1.2. Wirkungsgrad bei hoher Stromdichte

Der Zielwirkungsgrad, gemessen an der Zellspannung, sowie Stromdichten $> 260 \text{ mA/cm}^2$ konnten nicht erreicht werden, zudem war die Abweichung der ermittelten Daten zueinander sehr groß. In Abb. 3-3 sind gemessene Zellspannungen (sowohl die niedrigste als auch die höchste) in verschiedenen Versuchen über der Stromdichte aufgetragen. Zusätzlich ist die Zellspannung für den Zielwirkungsgrad für den linearen Bereich eingetragen.

Zu beachten ist, dass sich die Zellspannungen innerhalb von Abb. 3-3 miteinander vergleichen lassen, obwohl sie bei unterschiedlichen Betriebsdrücken gemessen wurden. Der Einfluss auf die Zellspannung ist für diese Betrachtung nach Gleichung (2-10) im Druckbereich zwischen 10 bar und 40 bar mit $\Delta U_{0,max} = 31,6 \text{ mV}$ vernachlässigbar.

Die in Abb. 3-3 dargestellten Daten wurden vor Beginn der Arbeit aufgenommen.

3.1.3. Gasansammlungen im Elektrolytbereich

Abb. 3-4 zeigt vergrößert den Aufbau der Zelle. Es ist eingezeichnet, wo während des Elektrolysebetriebs Gasansammlungen festgestellt wurden. Aufgrund der vertikalen Ausrichtung der Zelle sammeln sich die Gasblasen im oberen Bereich der WDL. Gemäß Funktionsprinzip der HPE-Zelle

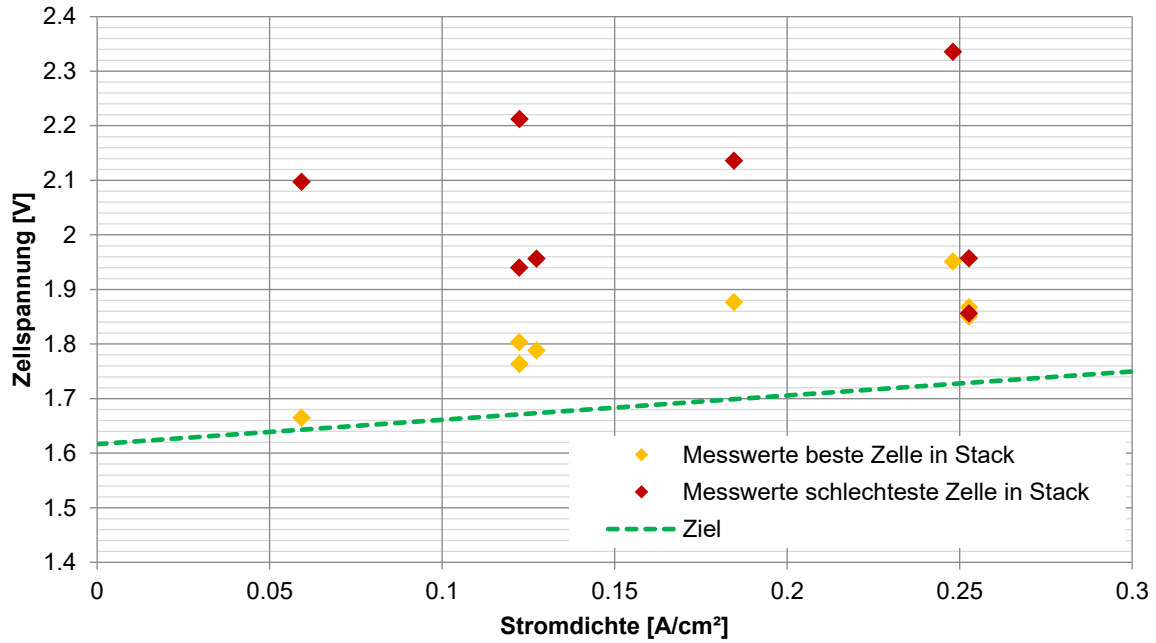


Abb. 3-3: Experimentell ermittelte Zellspannungen über Stromdichte in verschiedenen Tests (10-40 bar; 72-79 °C). Für den linearen Bereich ist eine Zielkennlinie (grün) eingetragen.

(Abschnitt 2.2.3) darf sich im Elektrolytbereich kein Gas befinden, da sonst sowohl die Ionenleitung als auch die Wasser-/Elektrolytnachfuhr, zwei zentrale Elemente einer Elektrolysezelle, beeinträchtigt sind.

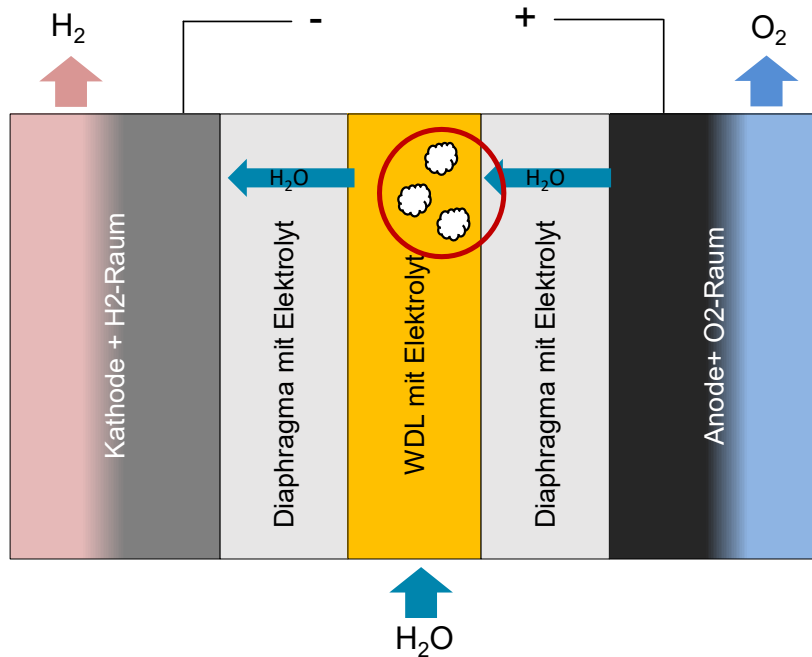


Abb. 3-4: Aufbau der HPE-Zelle mit eingezeichneter Gasansammlung, die während des Elektrolysebetriebs beobachtet wurde.

3.1.4. Inhomogene KOH-Verteilung im Elektrolytbereich

Bei der theoretischen Betrachtung der Wasserversorgung und -verteilung (in) der Elektrolysezelle wurde festgestellt, dass es zu einer über der Fläche ungleichmäßigen Elektrolytkonzentration im Elektrolytbereich der Zelle kommen kann, die Auswirkungen auf den Betrieb der Zelle hat. Eine gleichmäßige Elektrolytkonzentration ist erforderlich, damit eine homogene Stromdichteverteilung vorliegt. Eine homogene Stromdichteverteilung wiederum führt zu einer homogenen Temperaturverteilung, einer über die Fläche gleichmäßigen Gasproduktion und einer insgesamt maximalen Effizienz der Zelle.

Eine solche ungleichmäßige KOH-Verteilung über der Fläche ist qualitativ in Abb. 3-20 (Seite 54) dargestellt.

3.1.5. Wasserversorgung der Kathode

Gemäß Gleichung (2-17) wird bei der alkalischen Elektrolyse Wasser an der Kathode verbraucht. Im HPE-Zellendesign erfolgt die Wasserversorgung der Kathode über den Elektrolyt(-bereich), also durch ein Diaphragma. Es wurde eine unzureichende Wasserversorgung festgestellt. Belegt werden kann dies durch Tests mit einer zusätzlichen, direkten Versorgung der Kathode mit Wasser, welche ein stationäres Verhalten der Zelle zeigen.

3.2. Analyse der Probleme und Maßnahmen zur Behebung

In diesem Abschnitt werden die zuvor beschriebenen Probleme analysiert und durchgeführte Maßnahmen zur Behebung vorgestellt.

Für die Funktion einer Elektrolysezelle ist eine ionische Verbindung zwischen den Elektroden erforderlich. Idealerweise sollte diese durchgängig über der gesamten Fläche vorhanden sein. Zudem müssen die Elektroden an den Elektrolyten angebunden sein. Auch hier ist eine Anbindung

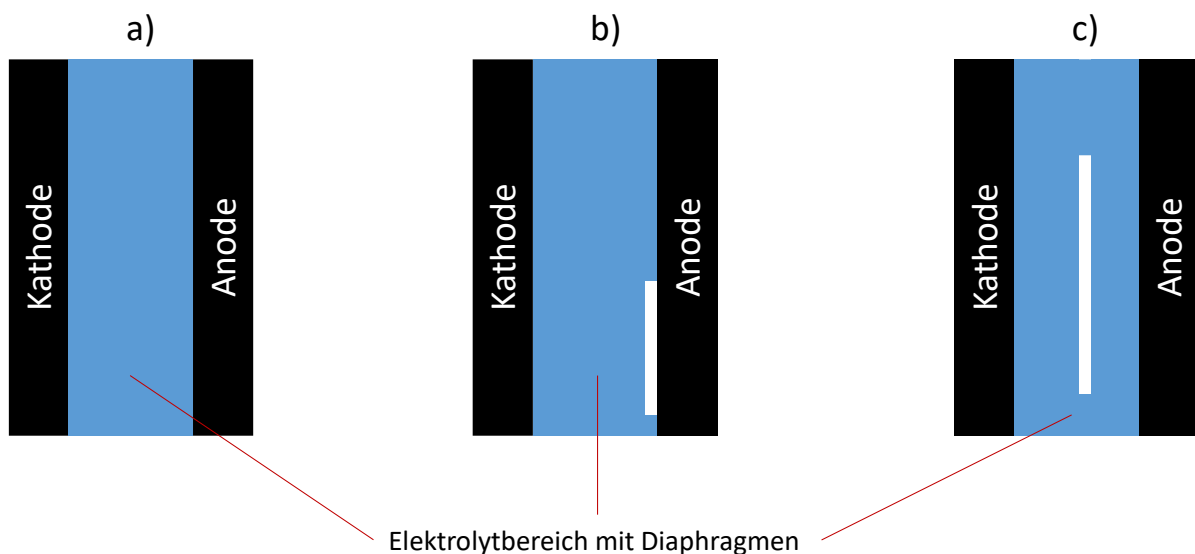


Abb. 3-5: Vereinfachte 2D Schnittdarstellung der HPE-Zelle. a) vollständige Anbindung der Elektrode an den Elektrolyten und durchgehende ionische Verbindung zwischen den Elektroden; b) keine vollständige Anbindung; c) ionische Verbindung teilweise unterbrochen.

Tab. 3-3: Einfluss von Betriebsparametern auf Zellspannung.

Parameter	Effekt	Quelle / Gleichung
Temperatur	Mit steigender Temperatur sinkt die Zellspannung. Eine steigende Zellspannung lässt jedoch auch die Temperatur in der Zelle steigen.	(2-10), (2-23)
Stromdichte	Mit steigender Stromdichte steigt die Zellspannung.	Strom-/ Spannungskennlinie
KOH-Konzentration	Die KOH-Konzentration hat einen Einfluss auf die Leitfähigkeit und somit auf die Zellspannung, hier gibt es ein konzentrations- und temperaturabhängiges Optimum.	(2-23)
Druck	Direkter Einfluss des Drucks auf Zellspannung ist gering, hat jedoch Einfluss auf weitere, die Zellspannung beeinflussende Größen.	(2-10)

beider Elektroden über die gesamte Fläche erforderlich, um einen hohen Zellwirkungsgrad zu erzielen. In Abb. 3-5 ist dies schematisch dargestellt.

3.2.1. Stationärer Betrieb und Wirkungsgrad bei hoher Stromdichte

Aufgrund der großen Überschneidungen beider Probleme erfolgt hier eine gemeinsame Analyse.

Ein Anstieg der Zellspannung kann durch verschiedene Parameter/Zustände hervorgerufen werden. Diese sind in Tab. 3-3 dargestellt. Parameter wie z.B. das Katalysatormaterial auf den Elektroden, die über einen gesamten Test konstant bleiben, sind nicht aufgeführt, beeinflussen jedoch ebenfalls die Zellspannung.

Alle in Tab. 3-3 aufgeführten Parameter wurden im *stationären Betrieb* des Elektrolyseurs, bevor der Zellspannungsanstieg auftritt, nicht verändert. Dies spricht dafür, dass eine solche Parameteränderung lediglich in einer Zelle stattfindet, ohne dass ein messbarer Effekt für den gesamten Elektrolyseur entsteht. In Abb. 3-6 ist dargestellt, wie der jeweilige Parameter geändert werden müsste, um den Effekt der ansteigenden Spannung von Zelle 4 aus Abb. 3-2 nachzubilden. Diese Abbildung wurde unter Verwendung der in Kapitel 2 vorgestellten Grundlagen erstellt.

Aus dieser Berechnung wird schnell ersichtlich, dass nur die Änderung der Stromdichte die Ursache für den rapiden Zellspannungsanstieg sein kann, da die Änderungen in Temperatur oder KOH-Konzentration im Rahmen der jeweiligen physikalisch/chemisch sinnvoll annehmbaren Grenzen ($T_{\min} = 20 \text{ °C}$, $c_{\text{KOH},\min} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, $c_{\text{KOH},\max} = 12 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) keine Zellspannungsänderung dieser Größe zulassen.

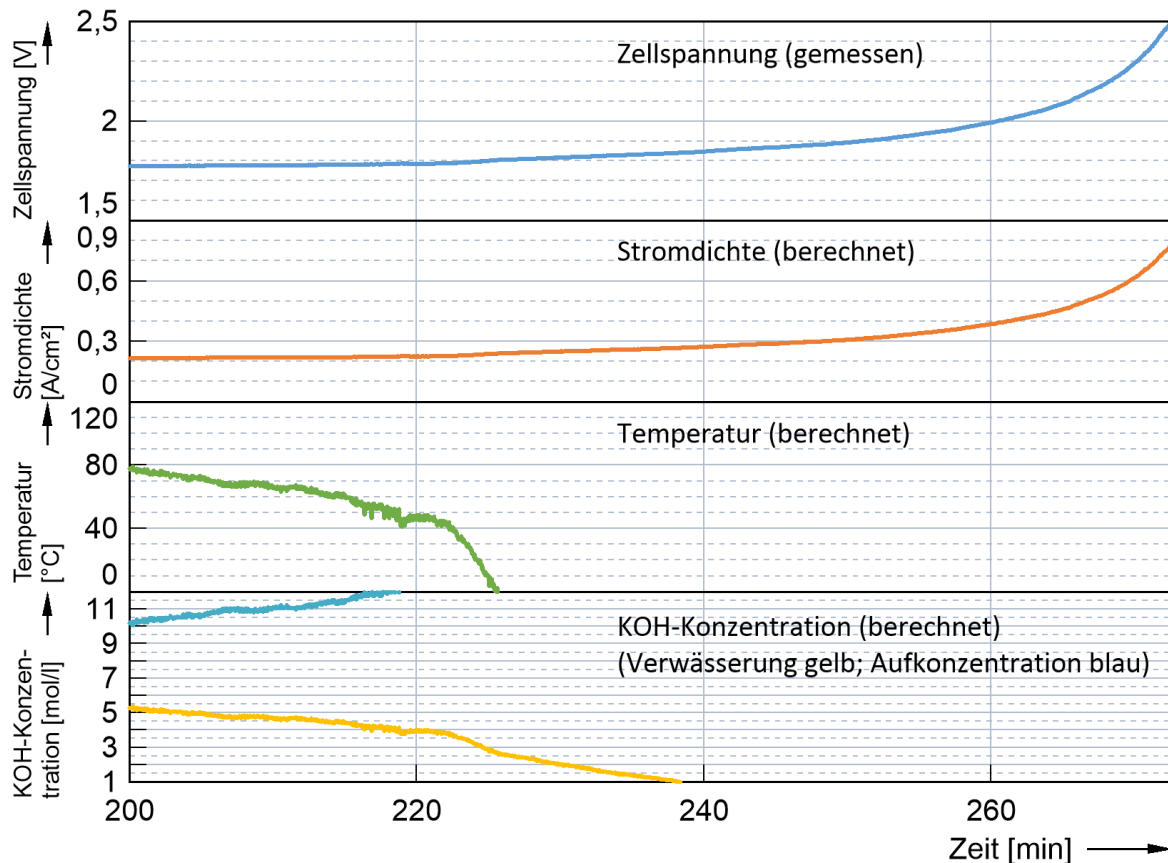


Abb. 3-6: Änderungen in entweder der Stromdichte (Zeile 2), der Temperatur (Zeile 3) oder der KOH-Konzentration (Zeile 4), die nötig sind, um Zellspannungsänderung (Zeile 1) hervorzurufen.

Die Stromdichte beschreibt den anliegenden elektrischen Strom normiert auf die aktive Fläche. Der anliegende Strom ist aufgrund der seriellen Schaltung der Zellen in jeder Zelle gleich³⁷. Rechnerisch ist die aktive Fläche einer Zelle gleich der geometrischen Oberfläche der Elektrode. Damit diese Oberfläche auch aktiv an der Elektrolysereaktion teilnehmen kann, muss sie Kontakt zum Elektrolyt und eine durchgehende ionische Verbindung zur anderen, ebenfalls an den Elektrolyten angebotenen Elektrode haben. Folglich beeinflusst eine Unterbrechung der ionischen Verbindung der beiden Elektroden oder eine fehlende Anbindung der Elektroden an den Elektrolyt die aktive Fläche und somit die Stromdichte. Die in Abb. 3-3 dargestellte Stromdichte muss also nicht der tatsächlichen Stromdichte entsprechen. Eine verbesserte Anbindung kann also die Stromdichte verringern und somit den Wirkungsgrad der Zelle erhöhen.

Das Testen der Zellen erfolgt, wie in bisher vorgestellten Abbildungen dargestellt, vertikal. Somit hat in einem Elektrolyseur mit mehreren Zellen jede Zelle die gleichen Druckbedingungen. In Abb. 3-7 ist korreliert, wie sich bei einer horizontalen Zelle mit offenem WDL-Bereich der Füllstand (und somit die aktive Fläche) der Zelle ändert, wenn die Zelle konstant Wasser verbraucht, ihr aber nichts nachgeführt wird. Zudem ist die zeitliche Änderung der Elektrolytkonzentration sowie die aus beiden Änderungen resultierende Erhöhung der Stromdichte abgebildet.

³⁷ abgesehen von Faraday'schen Verlusten, die aufgrund von Leckagen oder minimal unterschiedlichen geometrischen Eigenschaften einzelner Zellen für jede Zelle unterschiedlich groß sein können und einen Einfluss auf den tatsächlich fließenden elektrischen Strom haben. (vgl. Kapitel 2.1.2)

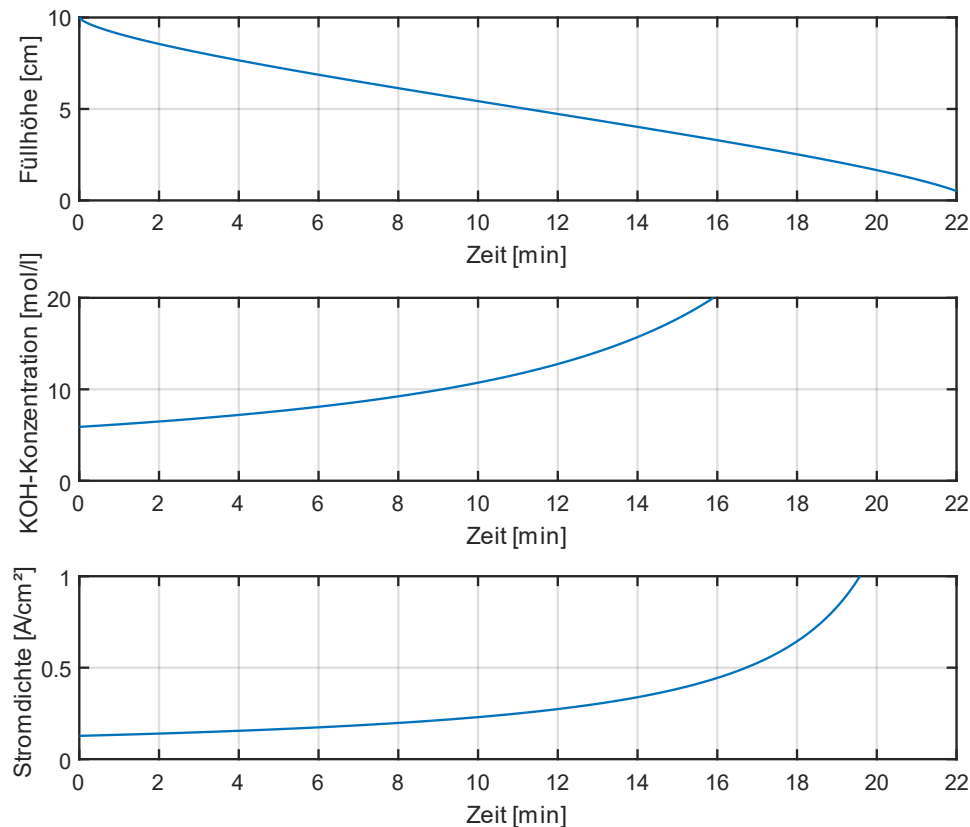


Abb. 3-7: Füllstand, KOH-Konzentration im Elektrolyten und Stromdichte einer horizontalen Zelle mit offenem WDL-Bereich bei 80 °C und einem konstanten Wasserverbrauch mit 0.056 g/min (entspricht 10 A). Die Elektrolytkonzentration zum Zeitpunkt 0 beträgt 6 mol/l.

Abb. 3-7 zeigt zudem, dass der Wasserverbrauch aus dem Elektrolyt in einer erheblichen Aufkonzentration des Elektrolyts resultiert.

Aus diesen Beobachtungen werden folgende Anforderungen abgeleitet, die die Leistung der Elektrolyse verbessern und einen stationären Betrieb bei hohem Wirkungsgrad ohne rapides Ansteigen von Zellspannungen ermöglichen sollen:

- Die Elektroden müssen über die gesamte aktive geometrische Fläche an den Elektrolyt angebunden und durchgehend über diesen miteinander verbunden sein, das schließt insbesondere Gasansammlungen im Elektrolytbereich aus.
- Der Kathode muss genügend Wasser nachgeführt werden.
- Im Elektrolytbereich muss eine homogene Elektrolyt-/Wasserverteilung vorliegen.

Im Folgenden wird beschrieben, mit welcher Maßnahme diese Anforderungen erreicht werden soll.

Durch einen Gelelektrolyt soll die Anbindung zwischen Diaphragma/Elektrolyt und Elektrode verbessert werden. Gelelektrolyte finden in verschiedenen Batteriezellen Verwendung, z.B. in Bleibatterien mit saurem Elektrolyt [49], aber auch in Batteriezellen mit alkalischem Elektrolyt [50]. Um ein Gel mit hoher ionischer Leitfähigkeit zu erhalten, wurde der Gelbildner Polyacrylsäure (PAA) ausgewählt und mit dem Elektrolyt vermischt. Das verwendete Mischungsverhältnis von 1,5 % PAA zu 10-molarer Kalilauge wurde dabei in Vorversuchen bestimmt. [51]

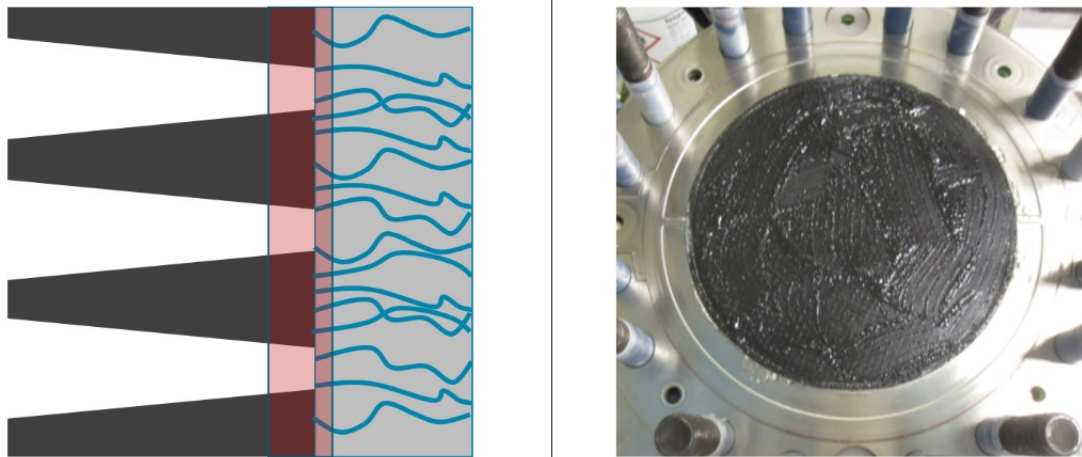


Abb. 3-8: Links: Vereinfachte, schematische Darstellung des Geleintrags im Zellaufbau; rechts: Anode auf Bipolarplatte mit aufgetragenem Gel.

Im Versuch wurde das Gel sowohl auf die Anode als auch auf die Kathode aufgetragen. In Abb. 3-8 ist links schematisch in Rot dargestellt, wo das Gel aufgetragen wurde, rechts ist das Foto einer mit Gel beschichteten Anode zu sehen.

Der Einfluss des Gelelektrolyts auf den Elektroden hin zu einem verbesserten Betriebsverhalten des Elektrolyseurs konnte in Versuchen nicht belegt werden. In Abb. 3-9 sind Zellspannungen und die angelegte Stromstärke von zwei Tests eines 4-Zellen Stacks dargestellt. Kathoden und Anoden der Zellen 1 und 2 sind im linken Diagramm mit Gelelektrolyt beschichtet. Es ist ein erheblicher Unterschied zu den Spannungen der Zellen ohne Gel (3 und 4) zu sehen – der Wert ist geringer und die Zellspannungen weisen geringere Schwankungen auf. Im Vergleich zum vorhergehenden

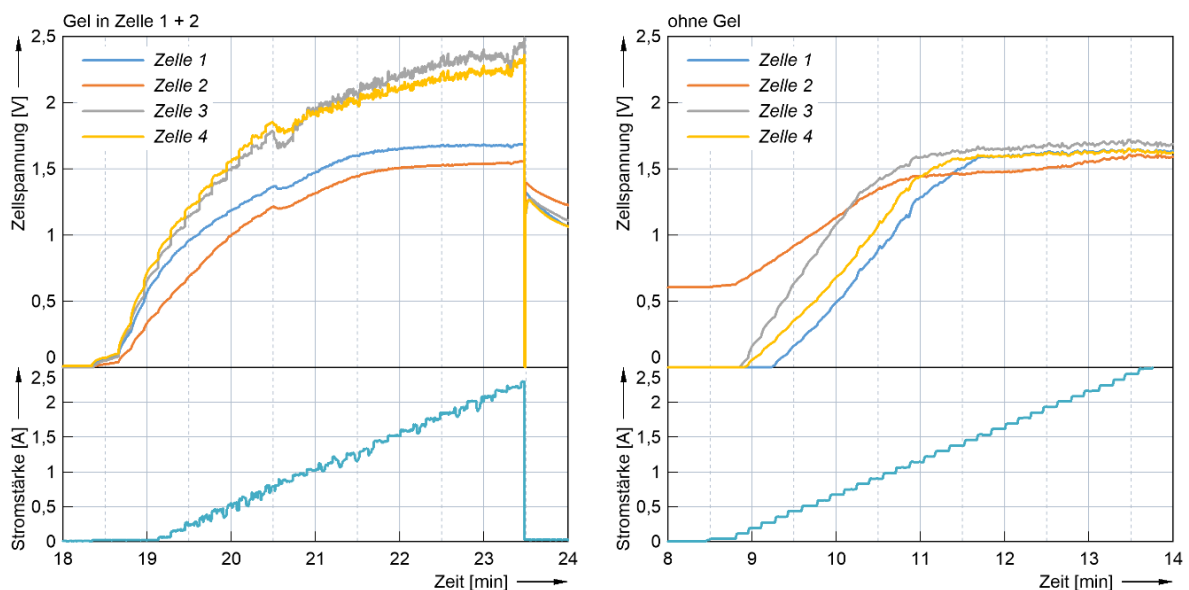


Abb. 3-9: Zellspannungen und Stromstärke eines 4-Zellen Elektrolyseurs mit zusätzlichem Gelelektrolyt auf Zelle 1 und 2 (links) und keinem Gel (rechts).

Versuch, bei dem in keiner Zelle zusätzlicher Gelelektrolyt verwendet wurde (Abb. 3-9, rechts), sind jedoch nicht die Spannungen der Zellen 1 und 2 niedriger, sondern die der Zellen 3 und 4 höher. Ursache darin liegt in der Deintegration des Elektrolyseurs, um den Gelelektrolyt aufzutragen. Durch die eventuelle Änderung von Maßen aufgrund plastischer Verformungen ist die Vergleichbarkeit der beiden Elektrolyseure nicht gegeben. Bei beiden Tests konnte kein stationärer Betrieb (10 A bei 40 bar Betriebsdruck) erreicht werden.

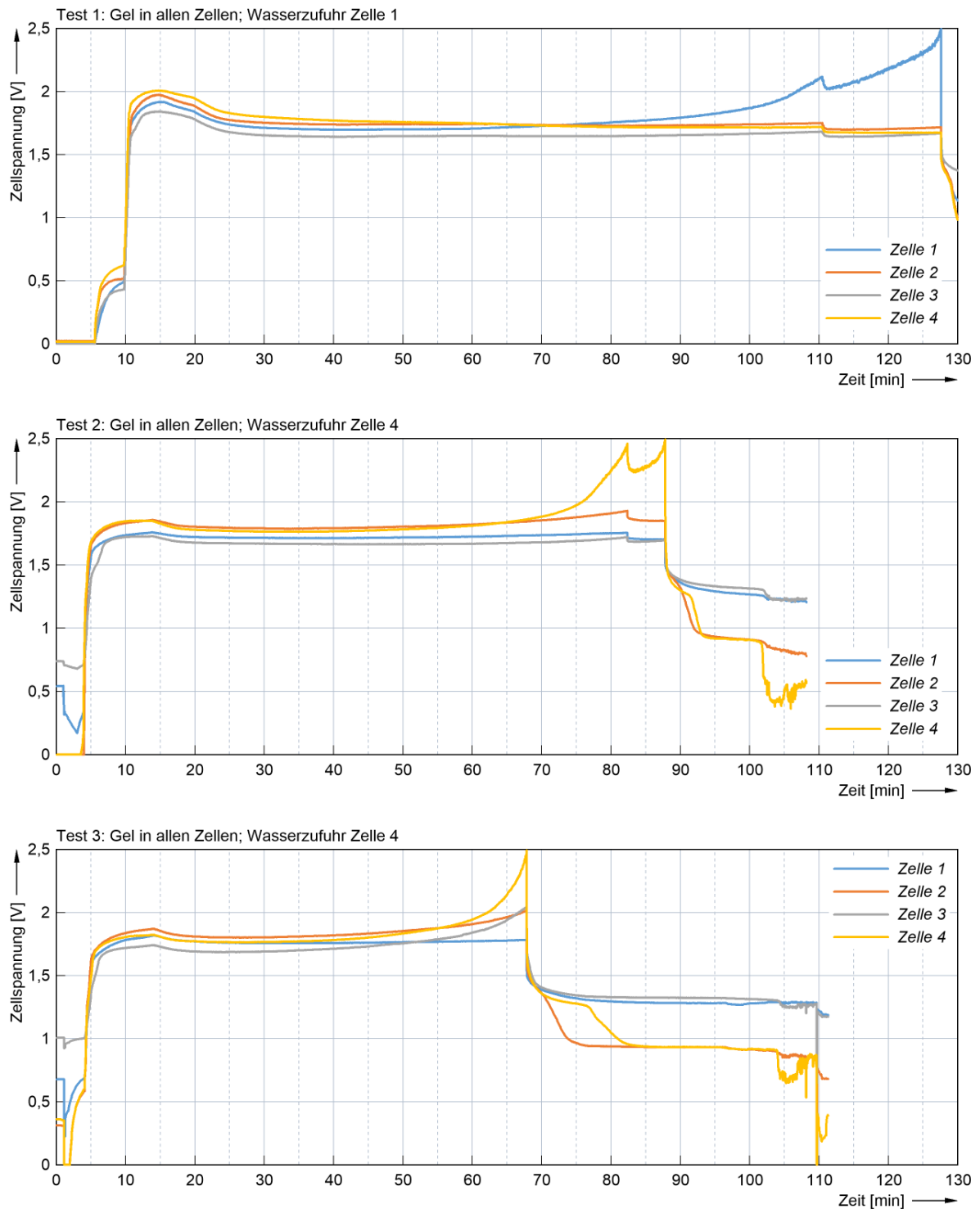


Abb. 3-10: 3 Tests mit Gel in allen Zellen. Bei Test 1 (25.02.2020) erfolgte Wasserzufuhr an Zelle 1 (V1s in Abb. 3-12), bei Test 2 und 3 (26.02.2020) an Zelle 4 (V2s in Abb. 3-12). Betriebsstrom, -temperatur und -druck sind bei allen 3 Tests identisch.

Zellspannungsverläufe von Tests mit längeren Betriebsdauern und Gelektrolyt in allen 4 Zellen sind in Abb. 3-10 dargestellt. Hier zeigt sich ein zunächst homogener und glatter Zellspannungsverlauf mit niedrigen Werten, bevor bei Versuch 1 die erste Zelle und bei Versuch 2 und 3 jeweils die 4. Zelle den Test durch einen rapiden Spannungsanstieg beenden. Auch die mit der Anzahl an Versuchen abnehmende Versuchsdauer kann hier festgestellt werden. Abb. 3-11 zeigt die addierten Zellspannungen aller Zellen, zeitlich verschoben auf den gleichen Startpunkt. Was zu einer abnehmenden Versuchsdauer bei aufeinanderfolgenden Versuchen führt, kann nicht festgestellt werden. Da die addierten Zellspannungen in Abb. 3-11 bei ca. 20 min nahezu identisch sind, ist keine Degradation der Komponenten anzunehmen. Der Unterschied zwischen Versuch 1 und den Versuchen 2 und 3 liegt in der Wasserzufuhr, dargestellt in Abb. 3-12. Alle weiteren Betriebsparameter wie Druck, Temperatur, Elektrolytkonzentration und anliegende Stromstärke sind bei allen 3 Versuchen bis zum ESD identisch. Die zu Beginn von Test 1 höheren Zellspannungen im Vergleich zu Test 1 und 2 sind auf unterschiedliche Differenzdrücke zwischen Wasserstoff und Versorgungswassereingang zurückzuführen. Im in Abb. 3-11 markierten Bereich ist der Gradient des Differenzdrucks negativ für Test 1 und positiv für Test 2 und 3. Folglich wird bei Test 1 mehr Wasser in den Elektrolyseur gefördert als bei Test 2 und 3. Zudem ist der Wert des Differenzdrucks bei Test 2 und 3 zunächst negativ, was bedeutet, dass hier ein Überdruck im Versorgungswasser vorliegt. Die Zellspannungen gleichen sich dann an, wenn die Differenzdrücke bei beiden Tests auf dem gleichen Niveau liegen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Zellspannung niedriger ist, je besser die Zelle mit Wasser und Elektrolyt versorgt wird.

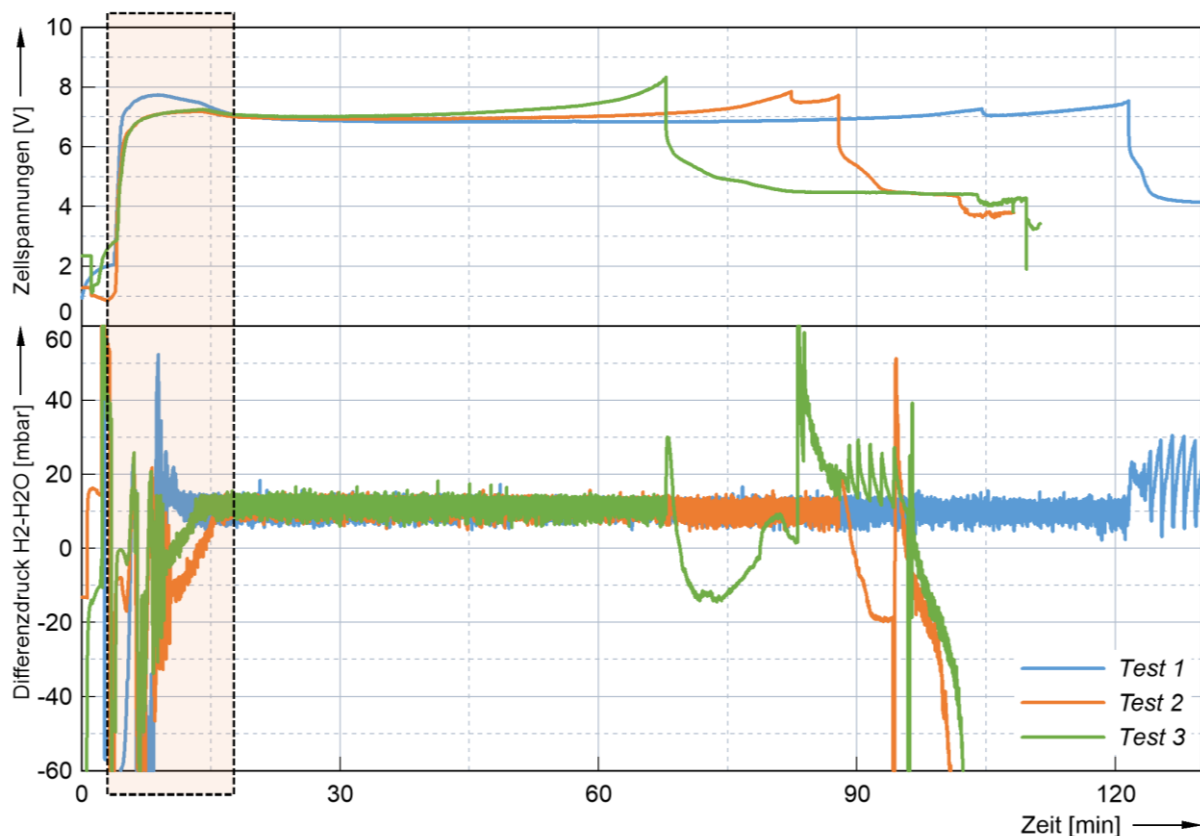


Abb. 3-11: Oben: Addierte Zellspannungen der 3 Tests von Abb. 3-10, auf den gleichen Startzeitpunkt verschoben; Unten: Differenzdruck, gemessen zwischen Wasserstoff und Versorgungswassereingang.

Ob der Versuch, die Anbindung mithilfe eines Gelelektrolyts zu verbessern, gelungen ist, kann nicht festgestellt werden, das Problem der rapide ansteigenden Zellspannung tritt nach wie vor auf. Die alleinige Ursache für den rapiden Zellspannungsanstieg ist folglich nicht eine ungenügende Anbindung zwischen Elektrode und Diaphragma/Elektrolyt. Ein negativer Einfluss des Gelelektrolyts konnte jedoch während der durchgeführten Versuche nicht ermittelt werden. Impedanzmessungen während des Elektrolysebetriebs waren zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich, sodass der Einfluss des Gelelektrolyts auf die elektrochemische Doppelschicht und den Widerstand in der Zelle nicht bewertet werden kann.

Als weitere Maßnahme, die Anbindung zwischen Elektrode und Diaphragma zu optimieren, wurde dann eine Beschichtung der Zirfon® Membran mit Katalysator- und Elektrodenmaterial vorgeschlagen. Als Verfahren eignen sich dafür z.B. das Nassspritzverfahren oder Plasmabeschichten, entsprechende Projekte wurden mit dem DLR³⁸ und der Firma Laure erarbeitet, bisher jedoch nicht umgesetzt. Vorteilhaft ist hier die ständige Anbindung auch bei fehlender Verpressung – nachteilig ist, dass zur gleichmäßigen Stromeinleitung und zur Abführung von Wärme ein weiteres Bauteil (z.B. elektronenleitendes Gitter oder Vlies) in der Zelle integriert werden muss.

3.2.2. Gasansammlungen im Elektrolytbereich, Homogenisierung des Elektrolyts und Wasserversorgung der Kathode

Auch hier folgt ein gemeinsamer Abschnitt aufgrund der Überschneidungen bei den Maßnahmen.

Die Ursache der in Abb. 3-5, c beschriebenen Unterbrechung der ionischen Verbindung zwischen den beiden Elektroden kann eine Gasansammlung sein. Im Folgenden wird der Nachweis von Gasansammlungen im Elektrolytbereich beschrieben, sowie Maßnahmen für deren Entfernung.

Der Elektrolyseur hat 4 Eingänge, an denen Versorgungswasser zugeführt werden kann (siehe Abb. 3-12). Im abgebildeten Zustand sind alle Elektrolytbereiche (WDL-Bereich + Sammelkanäle) vollständig gefüllt. Es wird angenommen, dass sich der Füllstand einer Zelle ändern kann, wenn Gasansammlungen im Elektrolytbereich vorhanden sind. Da die Zellen über einen oberen und unteren Sammelkanal miteinander verbunden sind, ist ein Ausgleich des Füllstands sowie ein

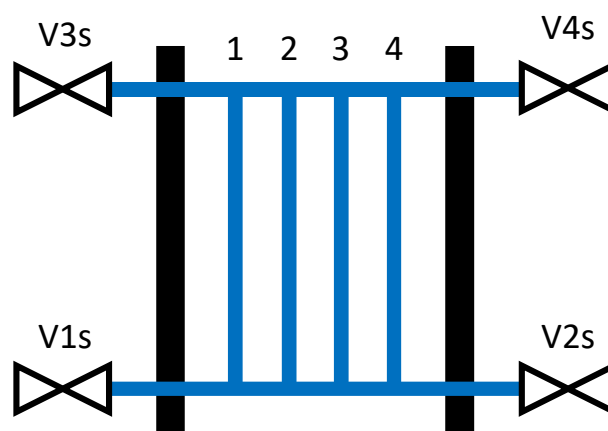


Abb. 3-12: Elektrolytbereich eines HPE-Elektrolyseurs mit 4 Zellen. Die Zufuhr von H₂O kann über eins oder mehrere der 4 eingezeichneten Ventile erfolgen. Der Elektrolytbereich von Zelle 1 liegt am Flansch mit den Eingängen V1s und V3s.

³⁸ Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, (hier: Institut für Technische Thermodynamik in Stuttgart)

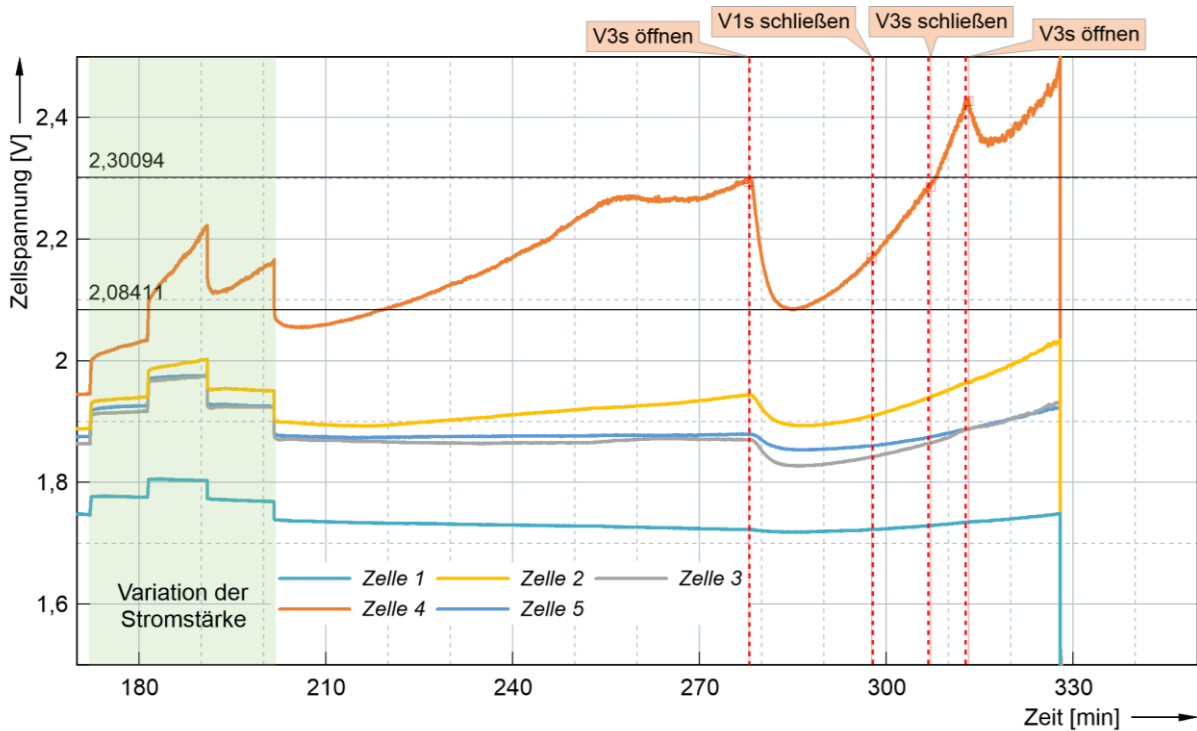


Abb. 3-13: Zellspannungen eines Tests mit 5 Zellen bei 40 bar. Neben einer Stromstärkevariation wurden bei diesem Test die Wasserzufuhrventile zu den eingezeichneten Zeiten geöffnet oder geschlossen.

schnelles Verschieben von Elektrolyt und Gasansammlungen zwischen den Zellen möglich. In Kapitel 5.2 wird die Ursache der Gasansammlungen erläutert.

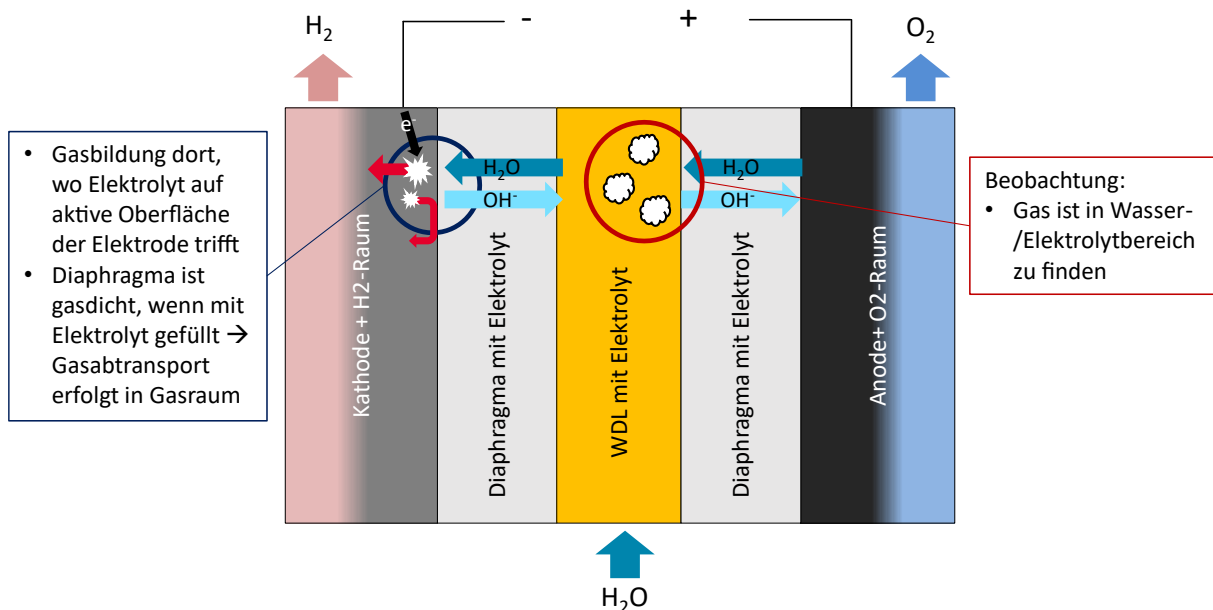


Abb. 3-14: Aufbau der HPE-Zelle mit eingezeichneten Stoffströmen im Elektrolysebetrieb. Markiert sind die Bereiche, wo Gasbildung nominell auftritt (an der Elektrode) und dort, wo eine Gasansammlung während des Elektrolysebetriebs festgestellt wird (im WDL-Bereich).

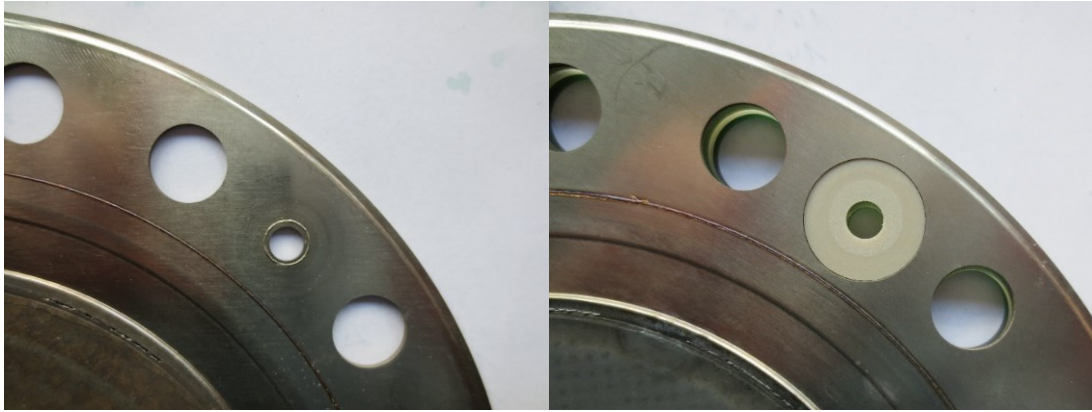


Abb. 3-15: Links: Gasdurchführung an Bipolarplatte nicht isoliert; Rechts: Gasdurchführung an Bipolarplatte isoliert mit Kunststoffscheibe.

Aufgrund des möglichen Einflusses der Position der Wasserzufuhr auf die Zellspannung, erstmals festgestellt bei den Versuchen mit Gelelektrolyt (Abb. 3-10), wurde während eines Versuchs die Position der Wasserzuführung geändert, was in großen, schlagartigen Änderungen einzelner Zellspannungen von 220 mV innerhalb 430 s resultierte. Zu erkennen ist das in Abb. 3-13, als bei Minute 278 zusätzlich zu Ventil V1s auch V3s geöffnet wurde. Auch dies ist nicht durch eine Änderung der Temperatur, des Betriebsdrucks oder der KOH-Konzentration zu erklären, vielmehr ist auch hier eine Änderung der aktiven Fläche anzunehmen.

Abb. 3-14 zeigt nochmal den vergrößerten Aufbau der Zelle mit eingezeichneten Stoffströmen im Elektrolysebetrieb. Weitergehende Tests zur Analyse des auftretenden Gases zeigen, dass eine Gasansammlung im Elektrolytbereich nur während des Elektrolysebetriebs auftritt (s. Abschnitt 5.2).

Überall dort, wo ein elektrisches Potential anliegt sowie Elektrolyt und ein Elektronenleiter vorhanden sind, kann Elektrolyse erfolgen. Ebenso kann Wasserstoff bei Vorhandensein von Elektrolyt mit Metallkontakt im Wasserstoffbereich elektrochemisch in den Elektrolytbereich gepumpt werden (s. Abb. 3-16). Dabei muss ebenfalls ein gewisses Potential anliegen.

In einem ersten Schritt wurden alle elektronenleitenden Komponenten im Elektrolytbereich aus der Zelle entfernt. Im Detail erfolgt dies durch Isolierscheiben in den Bipolarplatten (s. Abb. 3-15). So soll das mögliche Pumpen von Wasserstoff in den Elektrolytbereich verhindert werden.

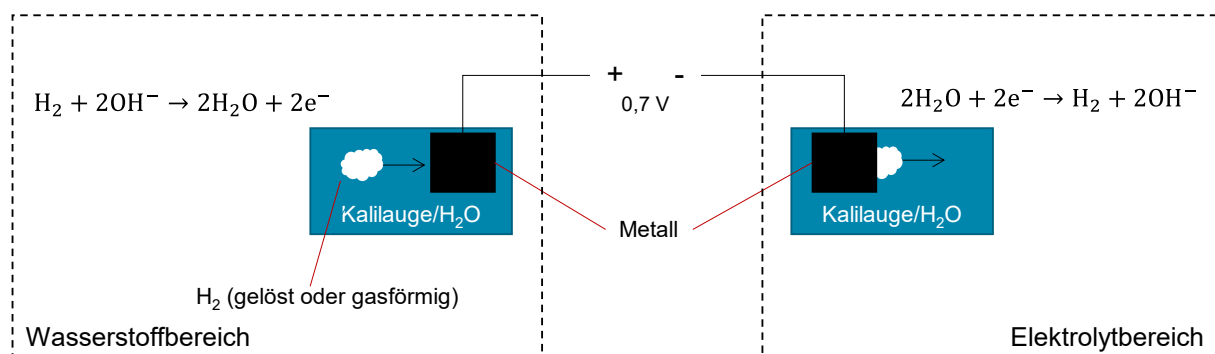


Abb. 3-16: Funktionsprinzip der elektrochemischen Wasserstoffpumpe in alkalischem Elektrolyten.

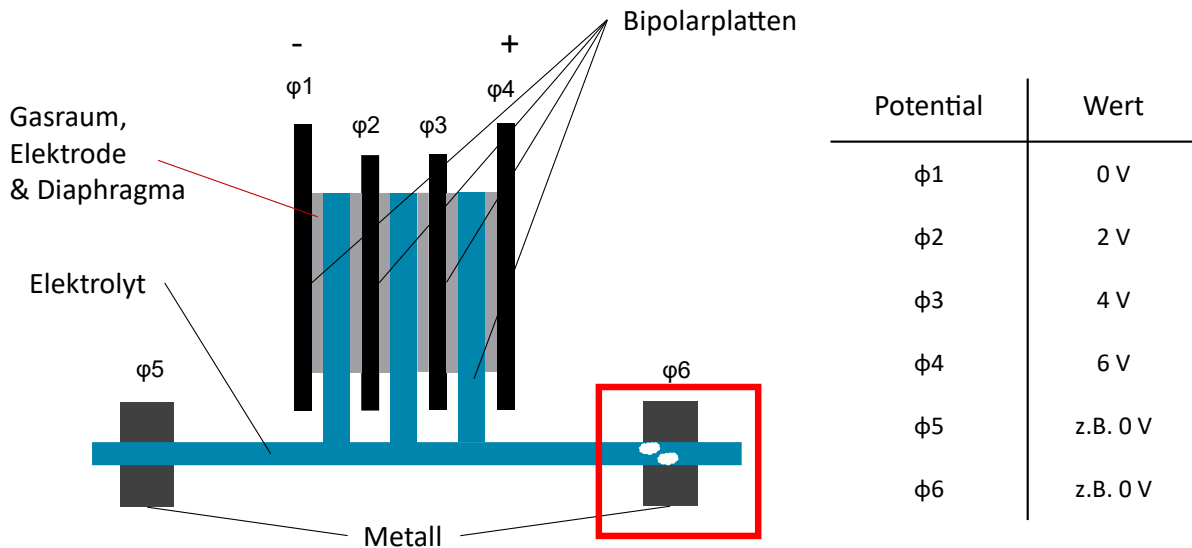


Abb. 3-17: Potentialabschätzung im Multizellenelektrolyseur mit bipolarer Anordnung. Zusätzlich sind die Potentiale der Flansche (5 und 6) eingezeichnet. Pro Zelle ist eine Potentialdifferenz von 2 V angenommen. Die sich so addierenden Potentiale der einzelnen Bipolarplatten sind in der Tabelle rechts dargestellt.

Als zweite konstruktive Maßnahme wurden die metallischen Flanschdurchführungen des Wasseranschlusses elektrisch isoliert. Dies ist erforderlich, um eine ungewollte Elektrolyse (z.B. im Elektrolytbereich des Elektrolyseurs) zu verhindern. In Abb. 3-17 ist die Stelle, an der die ungewollte Elektrolyse stattfinden könnte, markiert. Zusätzlich sind die Potentiale der einzelnen Bipolarplatten und der Flansche in der Tabelle dargestellt, es wird eine Zellspannung von 2 V angenommen. Zwischen der markierten Stelle und der letzten Bipolarplatte (4) liegt also eine Potentialdifferenz von $6\text{ V} \gg 1.23\text{ V}^{39}$ vor.

Trotz dieser Isolierungsmaßnahmen wurde nach wie vor Gas im Elektrolytbereich während des Elektrolysebetriebs festgestellt. Erste qualitative Analysen des Gases ergaben, dass es sich um Wasserstoff handelt. Somit ist auch eine ungewollte Elektrolyse ausgeschlossen, da dort die Gase

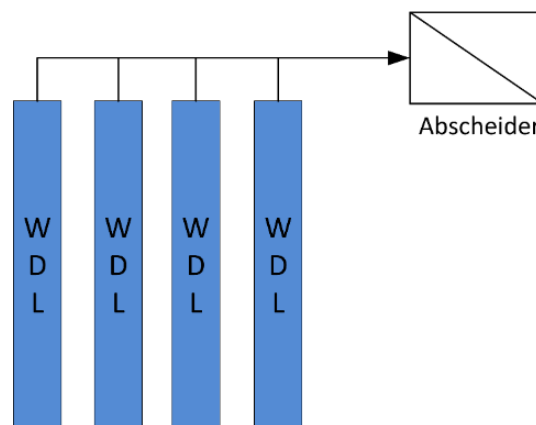


Abb. 3-18: Schematischer Aufbau einer Abscheidung von Gas aus dem Elektrolytbereich eines 4-Zellen Elektrolyseurs.

³⁹ U_0 , die mindestens für die Elektrolyse von Wasser unter Standardbedingungen benötigt wird

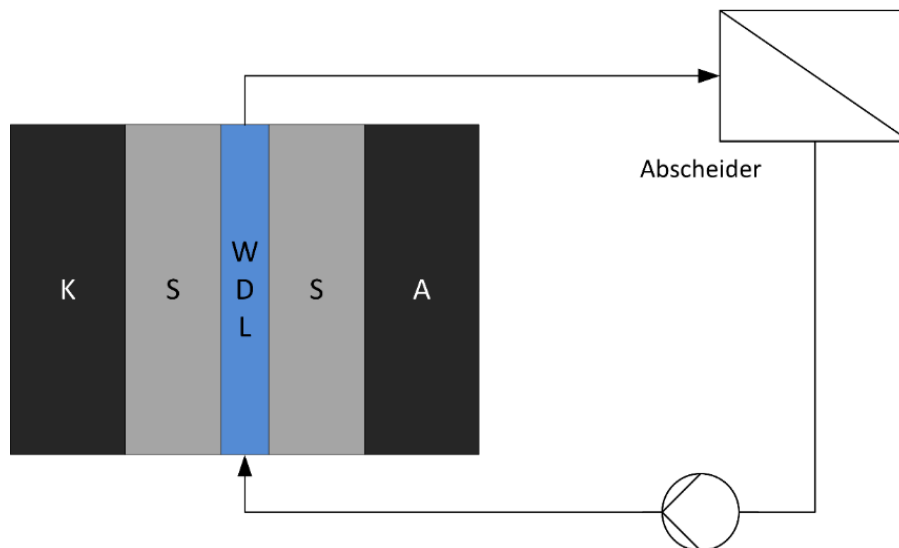


Abb. 3-19: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle mit Abscheidung von Gas aus dem Elektrolytbereich mit Zirkulationspumpe.

Wasserstoff und Sauerstoff im molaren Verhältnis 2:1 vorliegen müssten. Die Analyse der Gase sowie Tests dazu sind in Kapitel 5.2 beschrieben.

Im Folgenden wird als Maßnahme die Entfernung der Gasansammlungen beschrieben.

Da es sich um Wasserstoff handelt, kann das aus dem Elektrolytbereich entfernte Gas außerhalb des Elektrolyseurs der Wasserstoffseite zugeführt werden. In Abb. 3-18 ist vereinfacht der Aufbau zur Abscheidung von Gas⁴⁰ aus dem Elektrolytbereich eines 4-Zellen-Elektrolyseurs dargestellt.

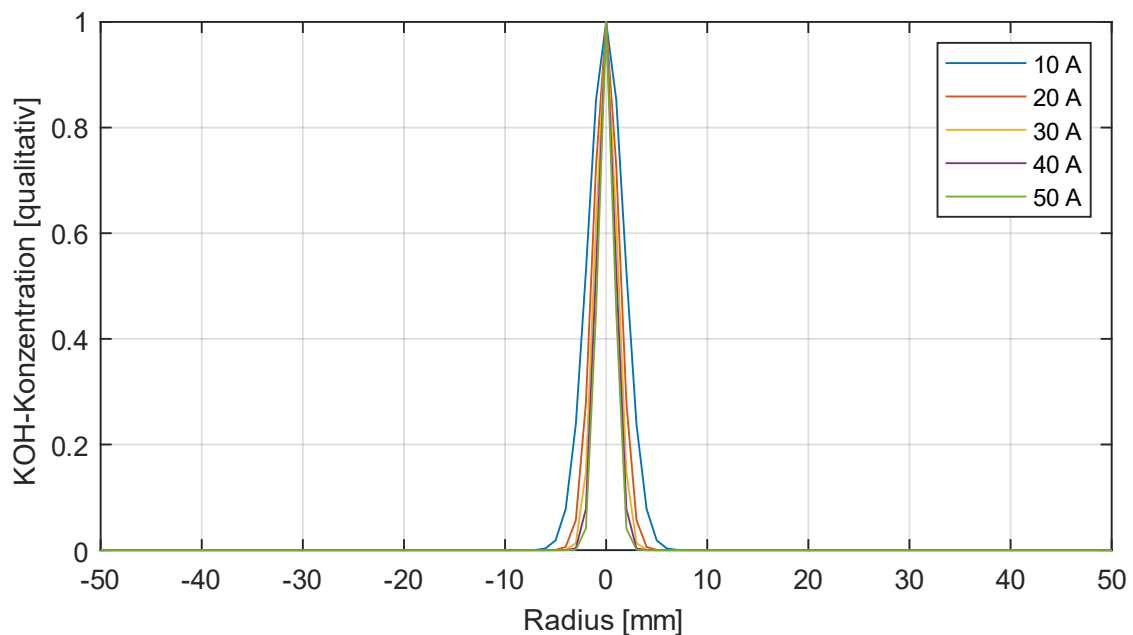


Abb. 3-20: Qualitative KOH-Konzentration in der Wasserverteilschicht in radialer Richtung. Analytische, stationäre Lösung der Konvektions-Diffusionsgleichung bei $\frac{\partial c_{\text{KOH}}}{\partial t} = 0$.

⁴⁰ Verschiedene Konzepte zur Gasabscheidung, einschließlich einer internen Gasabscheidung wurden zum Patent angemeldet, jedoch nicht getestet.

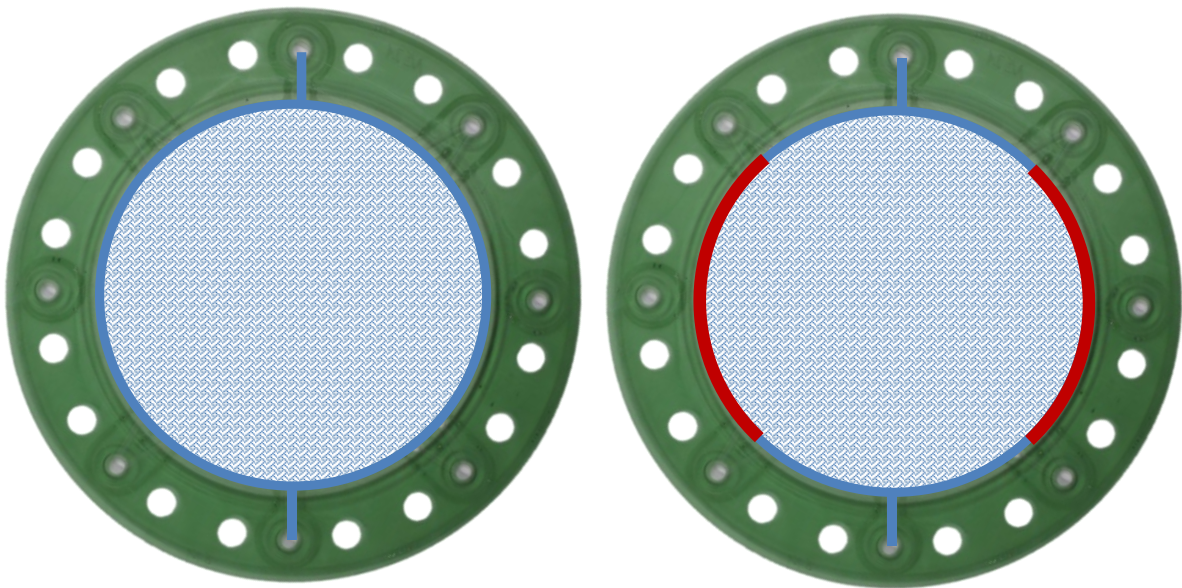


Abb. 3-21: Zellrahmen mit eingezeichneter WDL und umlaufendem Ringkanal (links) und versperrtem Ringkanal (rechts).

Als Abscheider wurden eine Separationseinheit mit hydrophober Membran sowie ein Schwimmerventil experimentell untersucht.

Die so ausgeführte Entgasung bewirkte keine Verbesserung – zusätzlich erhöht sie die Komplexität und verringert durch eine weitere Kontaktstelle zwischen Wasserstoff und Elektrolyt die Zuverlässigkeit des Systems.

Im Aufbau nach Abb. 3-18 besteht die Möglichkeit, dass die zu entfernenden Gasblasen nicht an die Entgasungseinrichtung gelangen (theoretisch durch Dichteunterschiede/Auftrieb möglich,

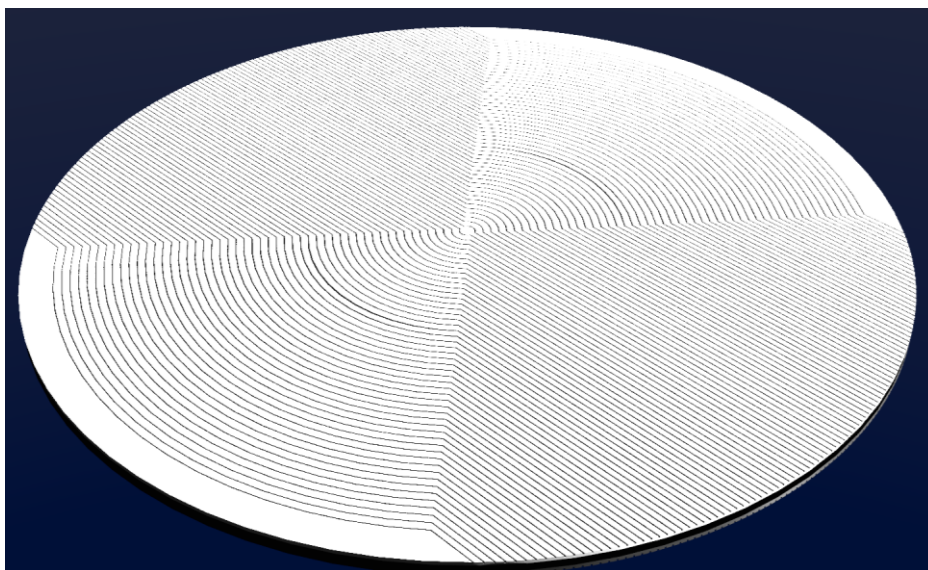


Abb. 3-22: 3D-Modell des strukturierten Diaphragmas. Das kathodenseitige Diaphragma ist im WDL-Bereich strukturiert, um eine homogene Strömung zu ermöglichen.

aufgrund des geringen Kanalquerschnitts im Elektrolyseur jedoch erschwert). Um die Gasansammlungen aktiv an die Entgasungsvorrichtung zu bringen, wurde ein zusätzlicher Elektrolytkreislauf mit einer Zirkulationspumpe implementiert. Schematisch ist dieser Aufbau in Abb. 3-19 dargestellt.

Eine Modifikation im Zelldesign, die eine gleichmäßigere Durchströmung des Elektrolytbereichs und somit zusätzlich auch eine Homogenisierung des KOH-Wassergemischs erzielt, wurde umgesetzt.

Ursprünglich erfolgte im HPE-Design die Wasserzufuhr über einen (oder zwei) Kanäle in einen die aktive Fläche umlaufenden Ringkanal (s. Abb. 3-21, links). Das Wasser vermischt sich diffusiv mit dem im Elektrolytbereich vorhandenen KOH-Wassergemisch, bevor es dann flächig verbraucht wird. Eine vereinfachte theoretische Analyse durch Lösung der Konvektions-Diffusionsgleichung (Gleichung (3-1)) ergibt, dass ohne eine erzwungene Konvektion im Elektrolytbereich radial eine sehr inhomogene Konzentrationsverteilung über der Fläche vorliegt. Der Einfluss der erzwungenen Konvektion von Hydroxidionen aufgrund des elektrischen Feldes ist dabei nicht berücksichtigt, wird aber aufgrund ihrer axialen Richtung als vernachlässigbar angesehen.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\underline{D} \vec{\nabla} c) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} c) + R(c, \vec{r}, t) \quad (3-1)$$

Die Randbedingungen sowie der Lösungsweg von Gleichung (3-1) hin zu einer stationären Lösung bei $\frac{\partial c_{\text{KOH}}}{\partial t} = 0$, Gleichung (5-1), sind in Anhang A2 beschrieben.

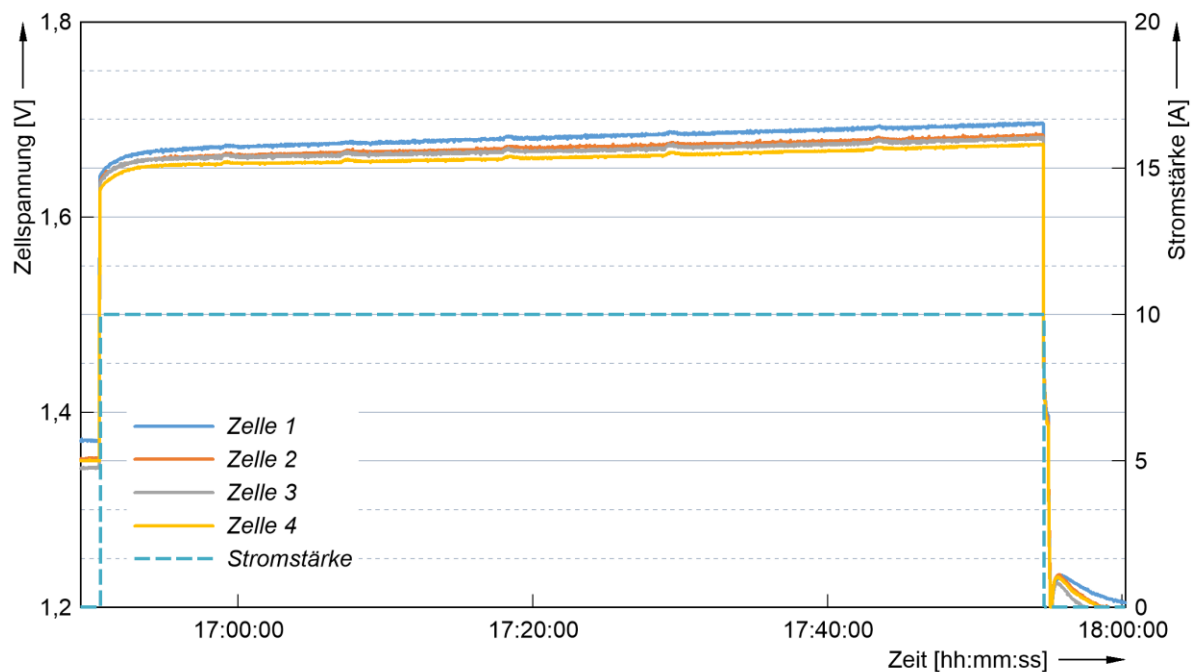


Abb. 3-23: Zellspannungen und Stromstärke eines 4-Zellen Elektrolyseurs bei 1 bar und 80 °C mit Elektrolytzirkulation durch den WDL-Bereich und Gasabscheidung.

$$c_{\text{KOH}}(x) = e^{\frac{\mu}{2} \cdot x^2} \quad (3-2)$$

Mit

$$\mu = \frac{v_0}{D} \quad (3-3)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten von Wasser in wässriger Elektrolytlösung und v_0 die Geschwindigkeit des strömenden Wassers beschreibt. Die damit berechnete radiale Elektrolytverteilung mit ihrem Maximum in der Mitte der Zelle ist in Abb. 3-20 dargestellt.

Im nun geänderten Zelldesign wurden der umlaufende Ringkanal versperrt und verschiedene Strukturen im Elektrolytbereich implementiert. In Abb. 3-21 rechts ist in rot eingezeichnet, wo der Ringkanal (blau) verschlossen ist, damit eine Strömung durch den WDL-Bereich erzwungen wird. In Abb. 3-22 ist eine Struktur abgebildet, die in das kathodenseitige Diaphragma gelasert wurde, um eine gleichmäßige Durchströmung des WDL-Bereichs zu erzielen. Die Kanäle der Struktur sind so ausgelegt, dass in jedem Kanal der gleiche Druckverlust auftritt [52].

Die durchgeführten Tests mit Elektrolytzirkulation zeigen ein deutlich verändertes Verhalten der einzelnen Zellspannungen:

Erstmals ist ein Sinken einzelner, zuvor gestiegener Zellspannungen zu beobachten (Zelle 4 in Abb. 3-24), ohne dass Betriebsparameter oder die Wasserzufuhr geändert wurden. Dennoch sind

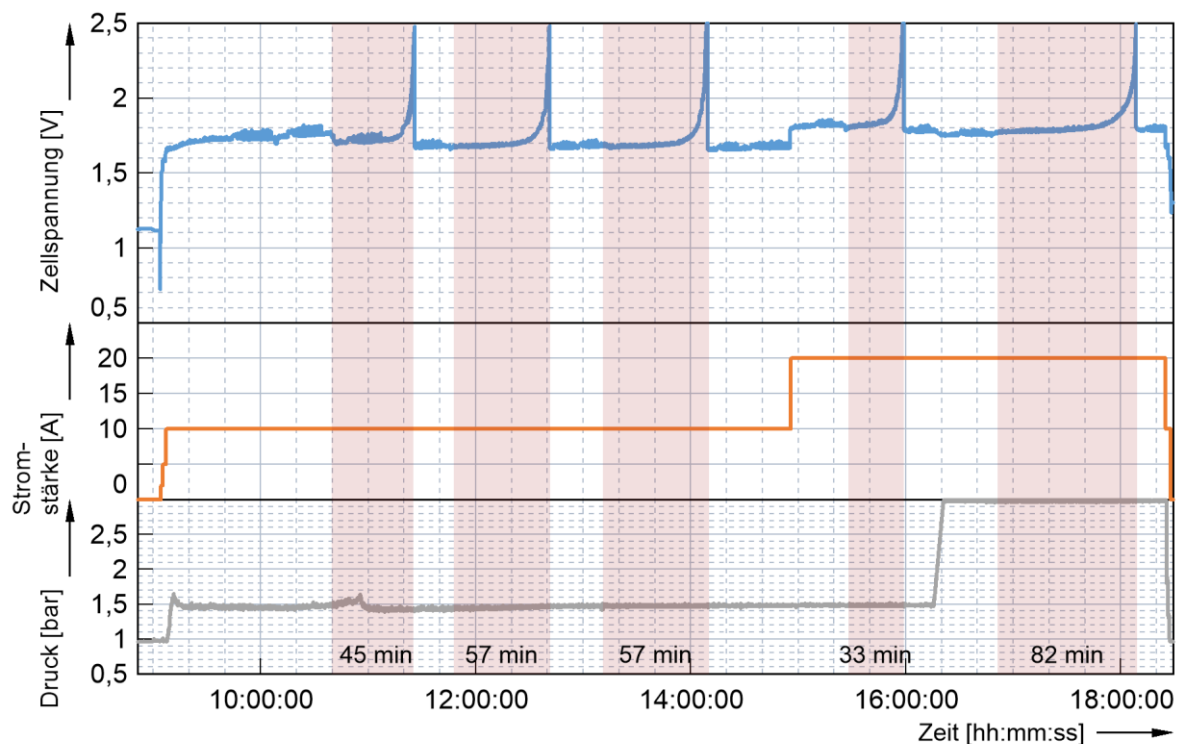


Abb. 3-25: Betrieb eines 1-Zellen Elektrolyseurs mit Elektrolytkreislauf durch WDL-Bereich und Kathodenbereich. Der Kreislauf durch den WDL-Bereich wird zu- und abgeschaltet (im rot markierten Bereich abgeschaltet). Dadurch wird ein rapider Zellspannungsanstieg provoziert.

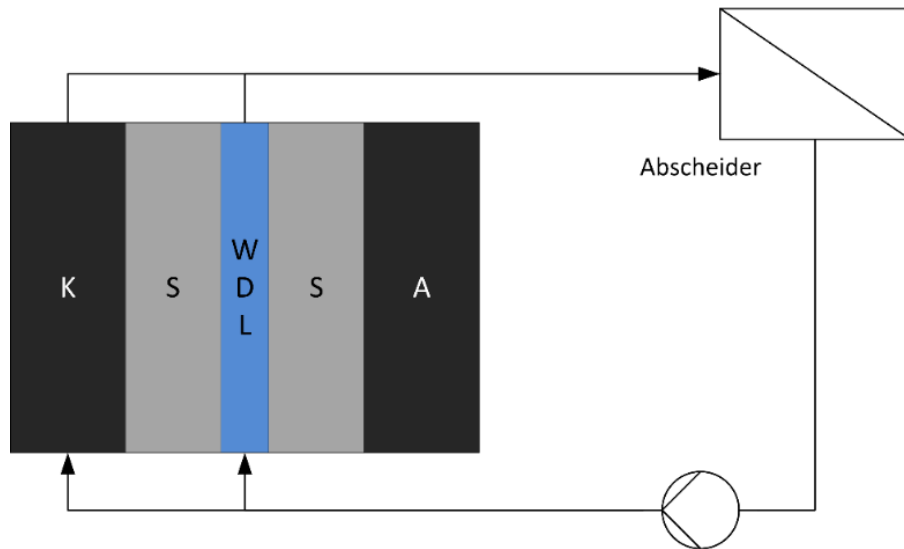


Abb. 3-26: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle mit Abscheidung von Gas aus dem Elektrolytbereich mit Zirkulationspumpe und zusätzlichem Elektrolytkreislauf durch die Kathodenseite.

die Abweichungen der Zellen zueinander groß und die Gesamtspannung im Elektrolyseur verschlechtert sich teilweise mit zunehmender Versuchsdauer. Anstatt einer Gasabscheidung ist hier ein Sammelgefäß für das Gas installiert, sodass ausgetragenes Gas nicht wieder dem Elektrolyseur zugeführt wird. Im momentanen Aufbau mit mehreren Zellen ist es nicht gewährleistet, dass jede Zelle gleichmäßig oder überhaupt durchströmt wird, was dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Zellen erklärt.

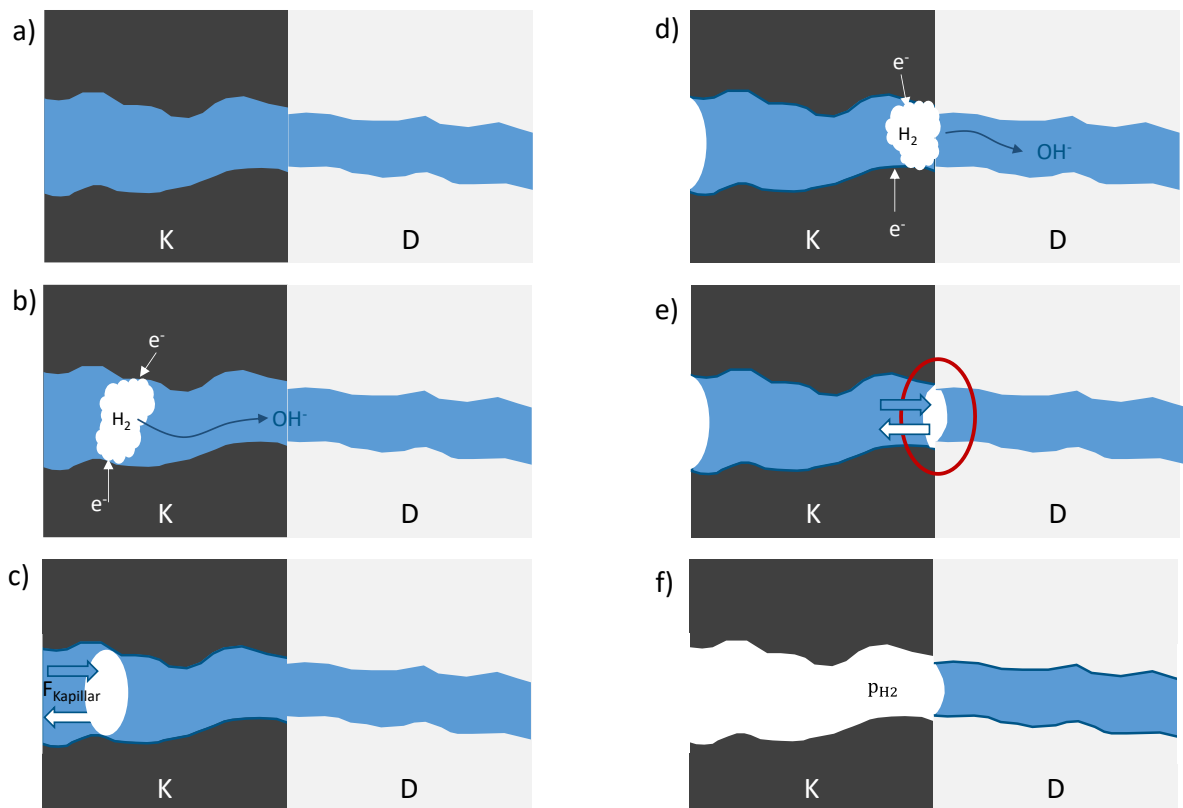


Abb. 3-27: Eigene Theorie der Gasproduktion in einer Pore in Kathode (K) und Diaphragma (D).

Messungen eines Elektrolysetests mit 4 Zellen (Aufbau gemäß Abb. 3-19) sind in Abb. 3-26 dargestellt. Hier ist für einen Zeitraum von ca. einer Stunde neben einem kontinuierlichen Gasaustrag aus dem Elektrolytbereich auch ein langsamer Anstieg aller Zellspannungen über die Versuchsdauer zu beobachten.

Ein Test mit zusätzlichem Katholytkreislauf (Aufbau in Abb. 3-26) zeigte, dass durch Zuschalten dieser zusätzlichen Elektrolyt-/Wasserversorgung auf der Kathodenseite ein über die Versuchsdauer stabiler Betrieb erreicht wird (siehe Abb. 3-25). Der Betrieb ist insofern stabil, dass nach jedem forcierten Anstieg der Zellspannung ihr Wert bei gleichen Bedingungen (Stromstärke und Druck) wieder auf den Ausgangswert zurückgeht. Das Rauschen in der Zellspannung wird durch eine sinusförmige Anregung der Stromstärke für Impedanzmessungen hervorgerufen.

Die bisher beschriebenen Maßnahmen und Tests konnten das Problem der rapide ansteigenden Zellspannung / instabilen Zellspannung bestenfalls verzögern. Die Versuche zeigten, dass die einzige Maßnahme mit positivem Effekt die zusätzliche Versorgung der Kathode mit Wasser/Elektrolyt ist. Dies lässt auf eine unzureichende Versorgung der Kathode mit Wasser/Elektrolyt durch das Diaphragma hindurch schließen.

In Abb. 3-27 ist schematisch eine Pore einer Gradientenelektrode (Kathode) dargestellt, die auf eine Pore des Diaphragmas trifft. Die Pore in der Elektrode hat einen größeren Durchmesser als die im Diaphragma. Zu Beginn (a)) ist sie vollständig mit wässrigem Elektrolyt gefüllt. In b) ist eine ungehinderte Wasserstoffbildung dargestellt. Eine ionische Verbindung zwischen Kathode und Anode ist vorhanden. Die Wasserstoffblase wandert aufgrund von Kapillarkräften in der Gradientenelektrode in Richtung der größer werdenden Poren. In d) ist die Wasserstoffbildung an der Kontaktfläche zwischen Diaphragma und Elektrode dargestellt. Tritt dies auf, ist in dieser Pore zunächst keine weitere Elektrolyse mehr möglich, da der Ionentransport unterbrochen ist, dargestellt in e). Elektrolyse in dieser Pore ist erst dann wieder möglich, wenn die Elektrode an den Elektrolyten angebunden ist und eine durchgehende ionische Verbindung zur Anode besteht. In f) ist die Pore in der Elektrode komplett ungefüllt. Der anliegende Wasserstoffdruck drückt auf die Oberfläche der Flüssigkeitssäule in der Diaphragmapore, es gibt keinen Kontakt zwischen

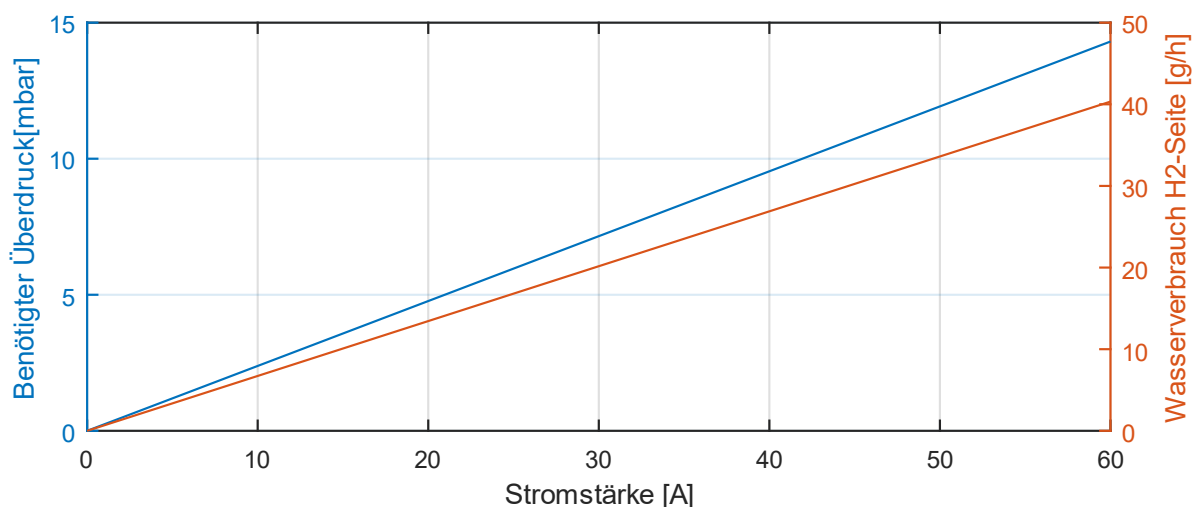


Abb. 3-28: Benötigter Überdruck (blau) im Elektrolytbereich, um Wassermenge (rot, gemäß Gleichung (2-17)) durch ein Diaphragma an die Kathode zu transportieren, in Abhängigkeit der Stromstärke. Die Berechnung des Überdrucks ist in Abschnitt 5.1 erläutert.

Elektrolyt und Elektrode. Es kann keine Elektrolyse stattfinden, der Nachschub von Elektrolyt/Wasser ist unterbrochen. Mit zunehmender Betriebsdauer werden so nach und nach alle Verbindungen unterbrochen und die Wassernachführung sowie die ionische Verbindung zwischen den Elektroden kommen zum Erliegen. Als Resultat trocknet die Elektrode aus, und die Zellspannung steigt bei einer konstant anliegenden Stromstärke. Eine höhere Stromdichte beschleunigt diesen Effekt.

Eine Erhöhung des Drucks im Elektrolytbereich, sodass $p_{\text{Elektrolyt}} > p_{\text{H}_2}$, fördert Elektrolyt/Wasser an die Elektrode und ermöglicht Elektrolyse.

Der Überdruck, der benötigt wird, um die gemäß Gleichung (2-17) an der Kathode verbrauchte Wassermenge bei 80 °C und einer KOH-Konzentration von 10 mol/l durch die Membran zu transportieren, kann durch die sogenannte Elektrolytpermeabilität berechnet werden und ist für die HPE-Zelle in Abb. 3-28 dargestellt.

Die Berechnungen zur Permeabilität werden durch das Gesetz von Darcy (Gleichung (5-5)) in Abschnitt 5 beschrieben.

Da nur ein sehr geringer Überdruck im Elektrolytbereich benötigt wird, erschwert dieser eine aktive Wasserzufuhr in den Elektrolyseur. Die Flüssigkeitsmenge an der Kathode kann nicht durch einen Druck überwacht und geregelt werden, vielmehr müsste eine Regelung des Fördervolumens der Wasserpumpe je nach eingestellter Stromstärke erfolgen. Dies bringt allerdings drei Probleme mit sich:

- Der Feuchtigkeitsaustrag an der Kathode ist nicht exakt berechenbar, hier führen kleinste Abweichungen zum Verwässern oder Austrocknen der Kathode.
- Bei einem Mehrzellenstack können kleinste Unterschiede im Druckverlust (durch Geometrie, Verpressung oder Position im Elektrolyseur) zu einer unterschiedlichen Versorgung mit Elektrolyt/Wasser führen.
- Eine Verwässerung oder Aufkonzentration des Elektrolyts in einer Zelle verstärkt den jeweiligen Effekt, da die Verwässerung den Druckverlust reduziert, die Aufkonzentration ihn hingegen erhöht.

Somit ist eine gleichmäßige Versorgung aller Zellen mit Wasser und daraus resultierend ein stabiler Betrieb über einen langen Zeitraum nicht möglich.

3.2.3. Fazit und Ausblick

Eine direkte Wasserzufuhr an die Elektrode durch das Diaphragma aus einem dedizierten Elektrolytbereich ist im beschriebenen HPE-Zellaufbau zusammengefasst aus folgenden Gründen nicht möglich:

- Druckverluste im Diaphragma: Die Permeabilität von Wasser/Elektrolyt durch die Membran ist ausreichend, wenn im Elektrolytbereich ein Überdruck anliegt. In terrestrischer Anwendung, bei vertikaler Zellanordnung, bedeutet dies ein über die Fläche ungleichmäßiges Austreten von Elektrolyt aus dem Diaphragma. Minimale Druckunterschiede zwischen einzelnen Zellen führen gleichzeitig zu Austrocknungen oder Überfüllungen (=Verlust von Elektrolyt) einzelner Zellen. Ein Druckverhältnis, wie bei der HPE-Zelle, führt zu einer Austrocknung der Kathode. Da in Versuchen mindestens die Menge an verbrauchtem Wasser dem Elektrolyseur nachgeführt wurde, sind einzelne Zellen überversorgt (erklärt stabiles Verhalten einzelner Zellen).

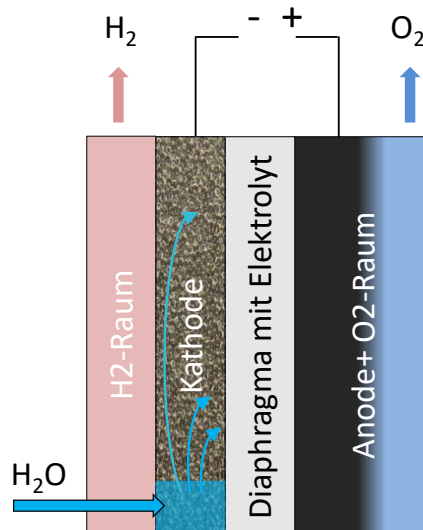


Abb. 3-29: Zelldesign mit Zuführung von Wasser in einen kleinen Bereich der Elektrode, von dort übernehmen Kapillarkräfte in der Elektrode den Transport.

- Lokale Aufkonzentration des Elektrolyts: Bei fehlender erzwungenen Konvektion in der Zelle und einer Nachführung von Wasser über einen umlaufenden Kanal wird die KOH-Konzentration im Zentrum größer, außen verwässert der Elektrolyt. Die Diffusion von KOH in Wasser ist zu langsam.
- Gas im Elektrolytbereich: Bei gleichmäßiger Durchströmung aller Zellen ist ein Gasabtransport möglich und eine Homogenisierung des KOH-/Wassergemischs wird erzielt. Das Problem der Wasserversorgung der Kathode bleibt bestehen.

Anstatt die Kathodenseite vollständig mit Elektrolyt/Wasser zu durchströmen, kann das bei der Elektrolyse verbrauchte Wasser der Kathode nur in einem kleinen Bereich zugeführt werden. Durch die aufgrund ihrer kleinen Poren bei großer Porosität entstehenden Kapillarkräfte kann eine Verteilung von flüssigem Wasser über die ganze Kathode erfolgen. Dieses Konzept ist in Abb. 3-29 dargestellt. Die Untersuchung der Elektrode und deren eventuelle Optimierung, die ein solches Funktionsprinzip ermöglichen könnte, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die Zeit, in der die Elektrode eine bestimmte Menge an Wasser-/Elektrolytgemisch an die Reaktionszonen transportieren kann, entscheidet über die maximal mögliche Stromdichte.

4. Entwicklung des ALPHA-Systems

Die Erfahrungen aus den in Kapitel 3 beschriebenen Analysen und Optimierungsversuche des HPE-Designs sowie die nachgewiesene Funktion des OGA-Designs (Diaphragma, Elektroden, kathodenseitige Wasserversorgung) führen zu einem geänderten Funktionsprinzip, dem sog. ALPHA-Design. Das System soll die Anforderungen aus Tab. 3-1 erfüllen.

4.1. Aufbau

Das Funktionsprinzip ist schematisch in Abb. 4-1 dargestellt. Im Vergleich zum letzten HPE-Design (vgl. Abb. 3-19) wird der Kreislauf des Elektrolyts nun durch die Kathode geführt, das zweite Diaphragma mit dediziertem Elektrolytbereich wird entfernt. Damit wird das Konzept des immobilen Elektrolyts aufgegeben.

Die Separation des gasförmigen Wasserstoffs vom Katholyt erfolgt außerhalb der Zelle in einer Separationseinheit. Das bei der Elektrolyse verbrauchte Wasser wird dem Elektrolytkreislauf zugeführt, sodass dieser immer bei der vorgegebenen KOH-Konzentration gehalten wird. Für den Betrieb muss folgende Druckbedingung eingehalten werden:

$$p_{O_2} > p_{\text{Elektrolyt,in}} > p_{H_2}$$

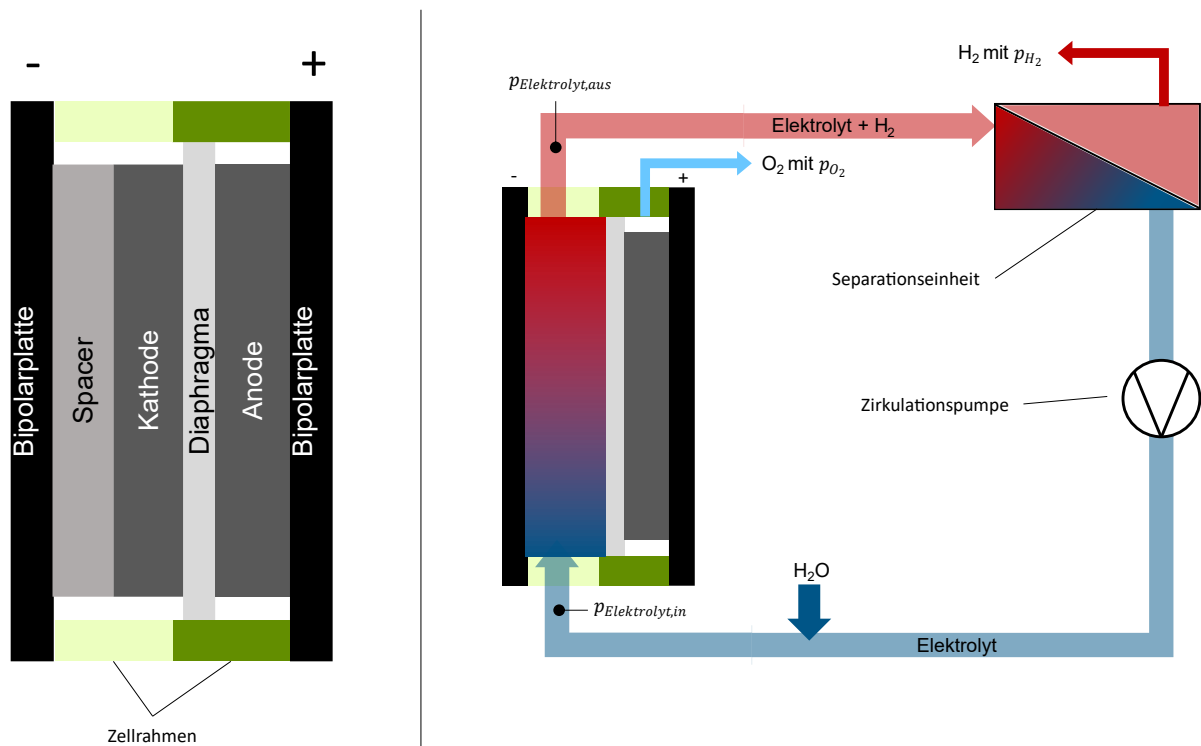


Abb. 4-1: Funktionsprinzip des ALPHA-Systems. Links: Zelle mit einem Diaphragma und vergrößertem Kathodenbereich; rechts: System mit eingezeichnete Elektrolytzirkulation durch die Kathodenseite und Separationseinheit für Wasserstoff.

Tab. 4-1: Vor- und Nachteile des ALPHA-Prinzips gegenüber dem ursprünglichen HPE-Design.

Vorteile	Nachteile
Nur noch ein Diaphragma → höherer Wirkungsgrad, kleinere und leichtere Bauweise	Zusätzlich Elektrolyt, Pumpe, evtl. Wärmetauscher, Separationseinheit, Verrohrung benötigt → zusätzliche Masse
Kühlung kann durch Elektrolytkreislauf mit externem Wärmetauscher erfolgen → Vereinfachung der Bipolarplatte → höherer Betriebsdruck möglich	Komponenten in Elektrolytkreislauf müssen für Betriebsdruck ausgelegt und beständig gegenüber Elektrolyt sein
Keine Gefahr des Austrocknens der Kathode (siehe Abb. 4-2)	Nur μg -fähig, wenn Separationsprinzip nicht auf Gravitation angewiesen ist
Anbindung der Kathode immer gewährleistet	Höhere Gasverunreinigung mit nur einem Diaphragma
Ionenleitung kann nicht durch Gasansammlungen unterbrochen werden (ein Transport von Wasserstoff durch die Membran resultiert in einer höheren Sauerstoffverunreinigung, nicht jedoch in einer Ansammlung des Gases zwischen den Elektroden)	
Herstellung der Bipolarplatten vereinfacht sich	
Masse der Bipolarplatten wird reduziert	
Einfacher Zellrahmen möglich	

Wie beim HPE-System ist hier das Ziel, trockene Gase mit hohem Druck bereit zu stellen. Die Vor- und Nachteile des ALPHA-Systems gegenüber dem ursprünglichen⁴¹ HPE-Design sind in Tab. 4-1 beschrieben.

4.2. Tests

Umfangreiche Testreihen, hauptsächlich zur Bestimmung der Effizienz, wurden bei verschiedenen (Betriebs-) Parametern durchgeführt. In Tab. 4-2 ist eine Übersicht der getesteten Parameter gegeben.

⁴¹ Im ursprünglichen HPE-Design ist keine Elektrolytzirkulation durch den Elektrolytbereich vorgesehen, daher würde dafür weder eine Zirkulationspumpe noch Gasabscheidung benötigt.

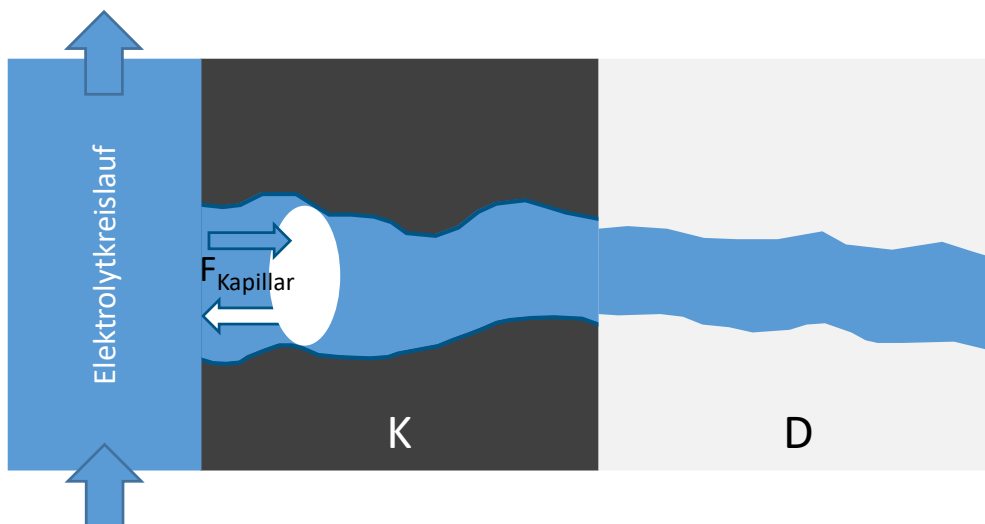


Abb. 4-2: Vereinfachte Darstellung einer Pore in Elektrode und Diaphragma im ALPHA-Design. Der Elektrolytkreislauf durch den Kathodenraum gewährleistet eine kontinuierliche Elektrolytnachführung in die Poren.

Zum Testen von ALPHA-Elektrolyseuren muss ebenfalls das System mit seinen BoP-Komponenten angepasst werden. Vereinfacht ist der schematische Aufbau des Systems in Abb. 4-3 dargestellt, hervorgehoben ist die Elektrolytzirkulation durch den gemeinsamen Wasserstoff- und Elektrolytbereich.

Tab. 4-2: Betriebsparameter und Konfigurationen ALPHA-Design

Parameter	Getesteter Bereich
Druck	1 bar ... 100 bar
Temperatur	30 °C ... 95 °C
Stromdichte	0 A/cm ² ... 0,76 A/cm ²
Λ ⁴²	0.29 ... 4.65
Anzahl Zellen	1 ... 10
Kontinuierlicher Betrieb	0 h ... 248 h
On/Off-Zyklen ohne Standby mit gleichem Elektrolyseur	1 ... 56

⁴² Als Lambda ist das Verhältnis von realer Wasserstoffproduktionsrate zur Elektrolytzirkulationsrate definiert: $\Lambda = \frac{\dot{V}_{H_2}}{\dot{V}_{\text{Elektrolytzirkulation}}}$

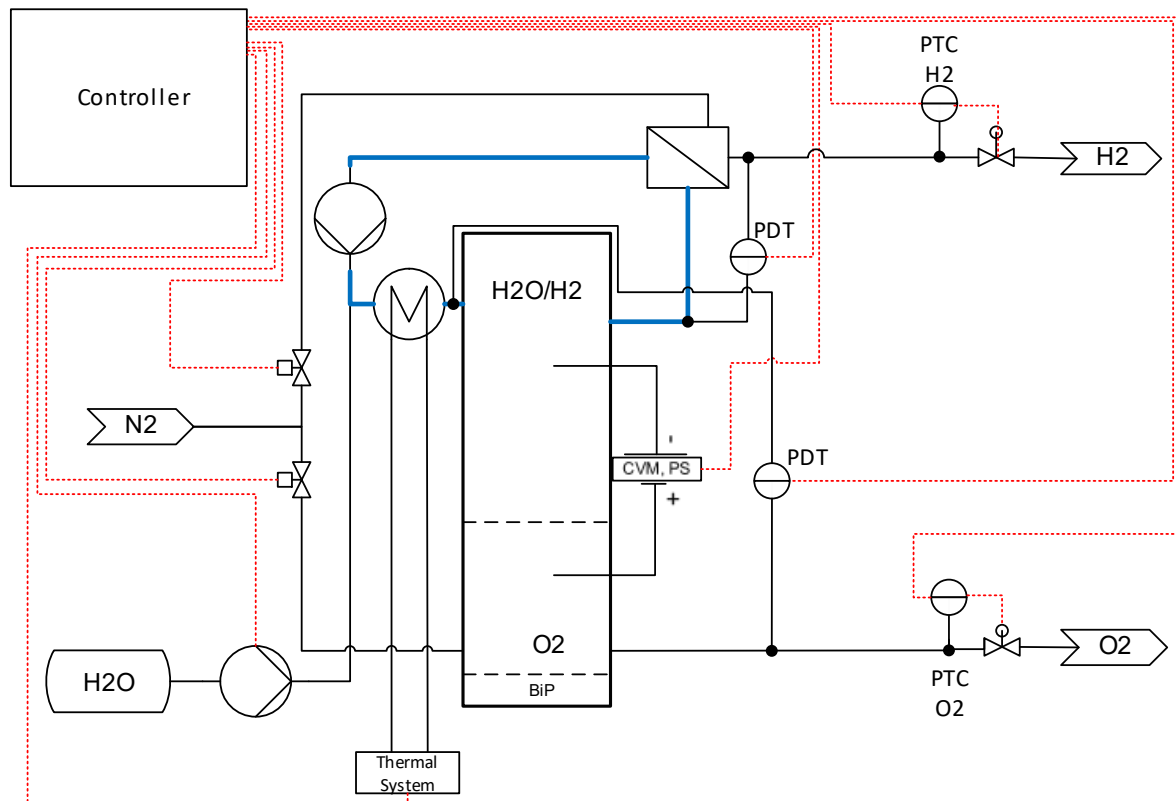


Abb. 4-3: Aufbau des Elektrolysesystems zum Test von ALPHA-Elektrolyseuren. Der Elektrolytkreislauf ist blau hervorgehoben.

4.2.1. Stromdichte

Durch das Entfernen eines Diaphragmas und der WDL entfällt eine Komponente, somit verringert sich der Ohm'sche Widerstand $R_{\text{Elektrolyt}}$ aus Gl. (2-12) erheblich. Dadurch ist eine flachere U-I-Kennlinie erreichbar als bei HPE-Tests. In Abb. 4-4 sind exemplarisch die Spannungen von zwei Zellen eines Hochdrucktests mit einem 10 Zeller mit dem ALPHA-Design dargestellt. Ausgewählt sind die beste und die schlechteste Zelle. Zum Vergleich sind gemessene Zellspannungen bei HPE-Tests mit 10-40 bar eingetragen. Die HPE-Daten sind entweder die niedrigste Zellspannung im Stack oder der Zellspannungsdurchschnitt in einer stabilen Phase. Die beiden Kurven wurden gemäß Gleichungen (2-11) und (2-12) mit den Werten aus Tab. 4-3 erstellt. Ab einer Stromstärke von ca. 25 A ist bei der schlechtesten Zelle zu erkennen, dass die Messwerte den linearen Bereich der Polarisationskurve verlassen. Hier beginnen die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Konzentrationsüberspannungen.

Die Ermittlung des Faktors $f_{\text{Elektrolyt}}$, der für die Berechnung des Elektrolytwiderstands der schlechtesten Zelle angenommen wird, ist in Abschnitt 6.1 beschrieben.

Die umfangreichen Tests mit verschiedenen Parametern gemäß Tab. 4-2 bilden die Datengrundlage, mit der die Modellierung des Elektrolyseurs in Kapitel 6 verifiziert und angepasst wird.

Tab. 4-3: Werte für Gleichungen (2-11) und (2-12) für 100 bar ALPHA-U-I Kennlinien

Parameter	Wert	Beschreibung
U_0	1,288 V	Wert für Zersetzungsspannung bei 80 °C und 100 bar
$\eta_{\text{Anode}} + \eta_{\text{Kathode}}$	$0,2287 + 0,0459 \cdot \ln(I)$	experimenteller Wert für ALPHA-Zelle bei 80 °C und 100 bar
R_1	$6,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{A}}$	experimenteller Wert für ALPHA-Zelle
$R_{\text{Elektrolyt}}$ für beste Zelle	$1,62 \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{A}}$	Berechnet mit Gl. (2-23) und geometrischen Daten der Zelle
$R_{\text{Elektrolyt}}$ für schlechteste Zelle	$7,5 \cdot 1,62 \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{A}}$	$f_{\text{Elektrolyt}}$ 7.5 aus experimentellen Daten bestimmt

4.2.2. Stationärer Betrieb

Tests mit langer Betriebsdauer bei gleichen Parametern sind mit dem ALPHA-Design möglich. In Abb. 4-5 sind die Zellspannungen, der Druck und die Temperaturen eines 9-Zellen Stacks mit über 250 h Betrieb bei 95 bar dargestellt. Der Test wurde aufgrund eines Fehlers im Thermalsystem beendet.

In weiteren Tests ist vereinzelt ein instabiler Betrieb einzelner Zellen sowie eine große Differenz der Zellspannungen zueinander zu beobachten.

Ein stabiler Betrieb bei hohem Druck über einen langen Zeitraum (68 h bei 80 bar und 50 h bei 100 bar) ist in Abb. 4-6 dargestellt. Hier ist die Differenz der Spannungen zwischen den Zellen sehr groß. Das Maximum beträgt 444 mV.

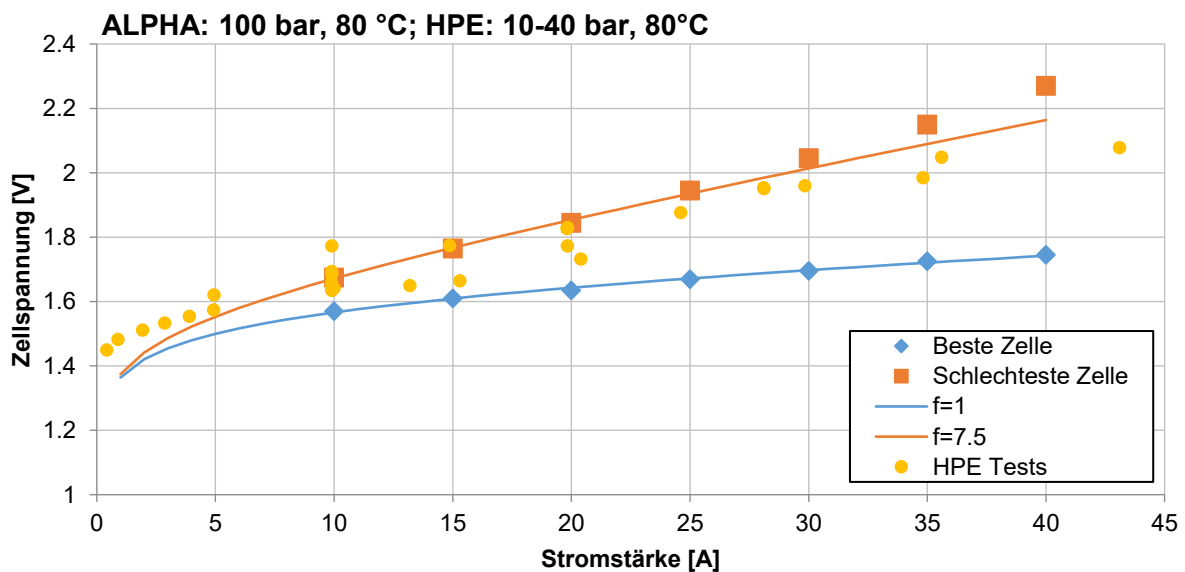


Abb. 4-4: U-I-Kennlinie ausgewählter Zellen eines 10 Zellen ALPHA-Hochdruckelektrolysetests mit 100 bar und 80 °C. Zusätzlich eingetragen sind Werte für Zellspannungen aus Tests mit HPE-Design bei 10-40 bar.

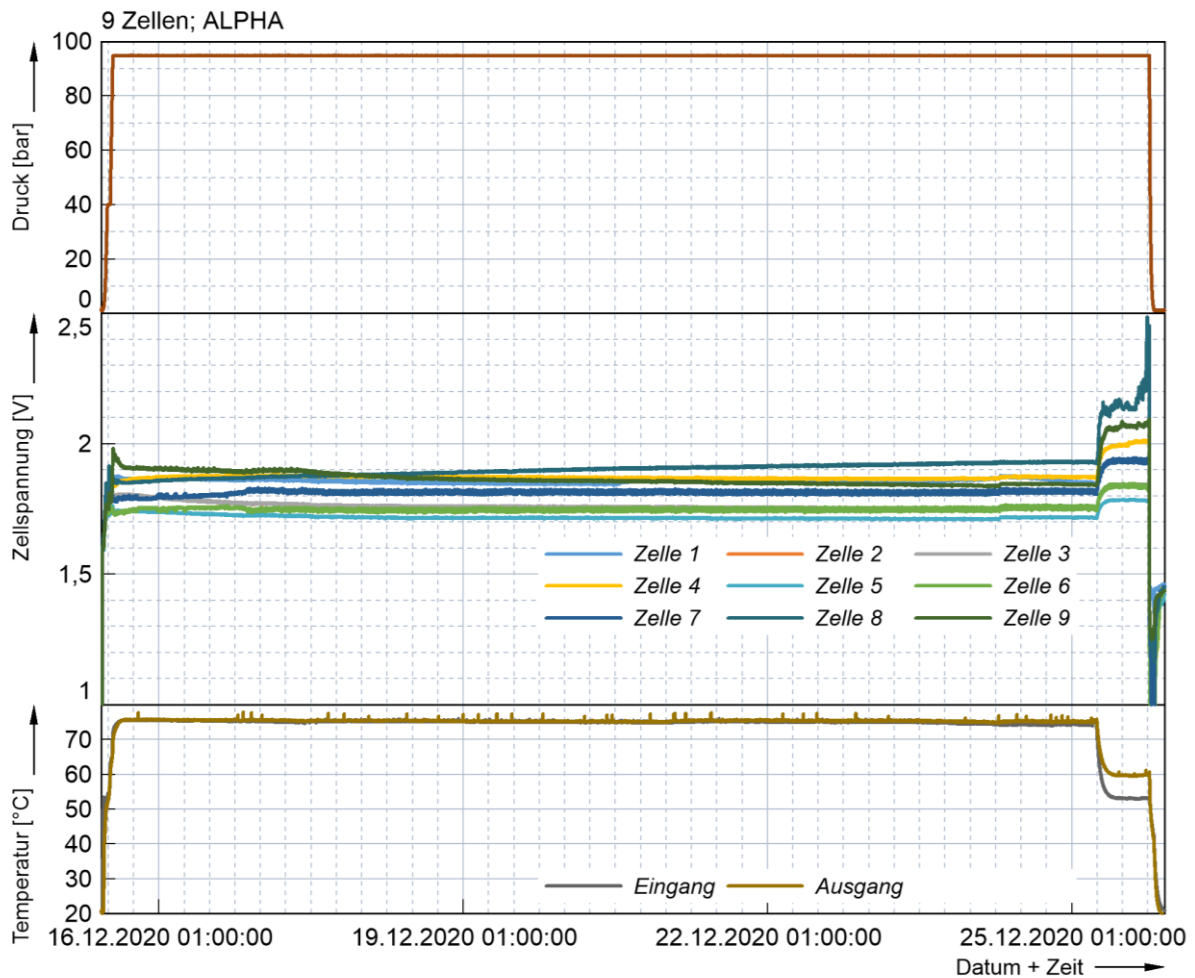


Abb. 4-5: Betriebsdruck, Zellspannungen und Temperaturen (Ein- und Ausgangstemperatur Elektrolzyrkulation) eines 250 h Tests bei 95 bar.

In Abb. 4-7 sind Betriebsdaten eines 4-Zellen-Elektrolyseurs dargestellt. Bis auf die abgebildeten Parameter sind alle weiteren Betriebsparameter konstant. Dennoch ist die Spannung von Zelle 1 nicht nur deutlich größer als die der anderen Zellen, sondern über einen langen Zeitraum (853 min) auch instabil. Es ist sowohl ein wiederholtes Ansteigen als auch ein Sinken der Zellspannung zu beobachten.

Im Vergleich zum HPE-Design tritt dies gar nicht oder nach erst deutlich längerer Versuchsdauer auf. Als Grund hierfür wird eine ungleichmäßige Durchströmung der Zellen untereinander vermutet: Zum einen werden die Zellen je nach Druckverlust von einer unterschiedlichen Menge Elektrolyt durchflossen, zudem ist die Strömung in der Zelle ungerichtet, da kein Strömungsfeld vorhanden ist. Die ungleichmäßige Durchströmung bewirkt entweder eine unterschiedlich große aktive Fläche der einzelnen Zellen oder verschiedene Elektrolytkonzentrationen.

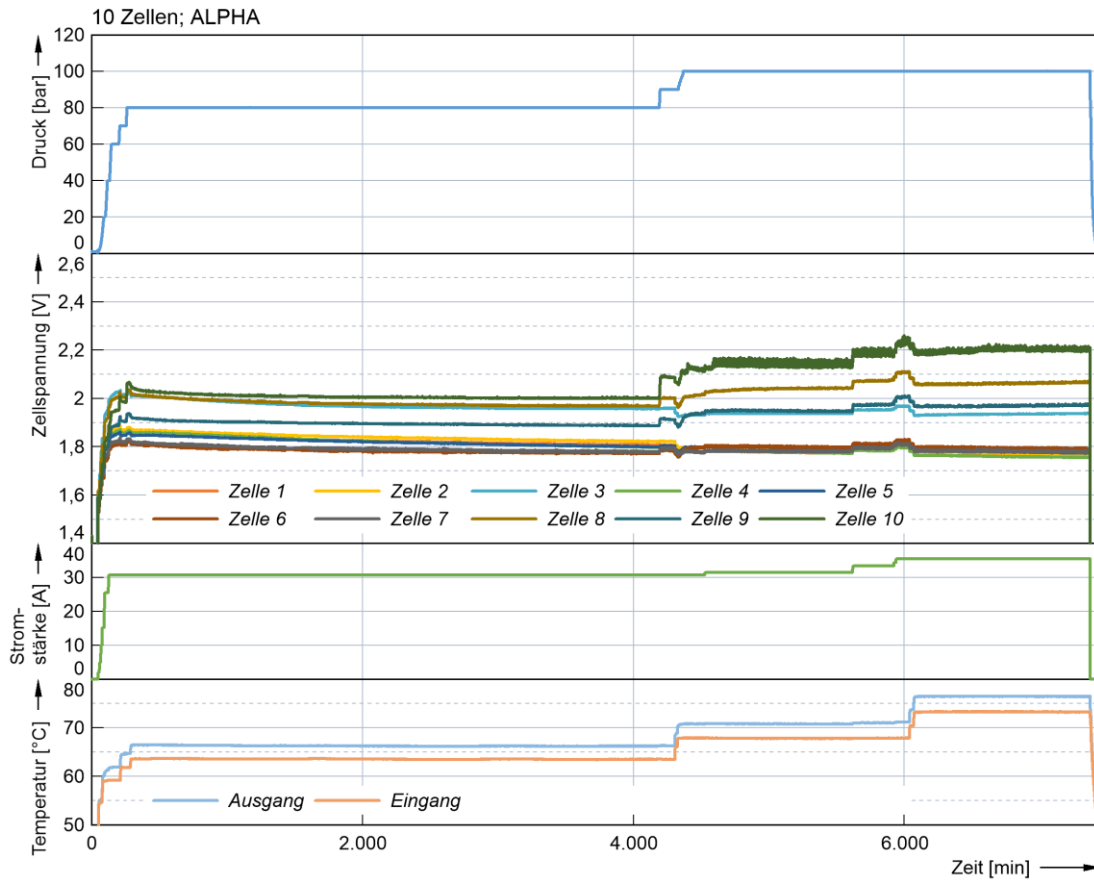


Abb. 4-6: Betriebsdaten eines Hochdruckelektrolysetests mit 10 Zellen. Dargestellt sind der Betriebsdruck, die Zellspannungen, der Betriebsstrom sowie die Temperaturen an Elektrolytz- und -ablauf.

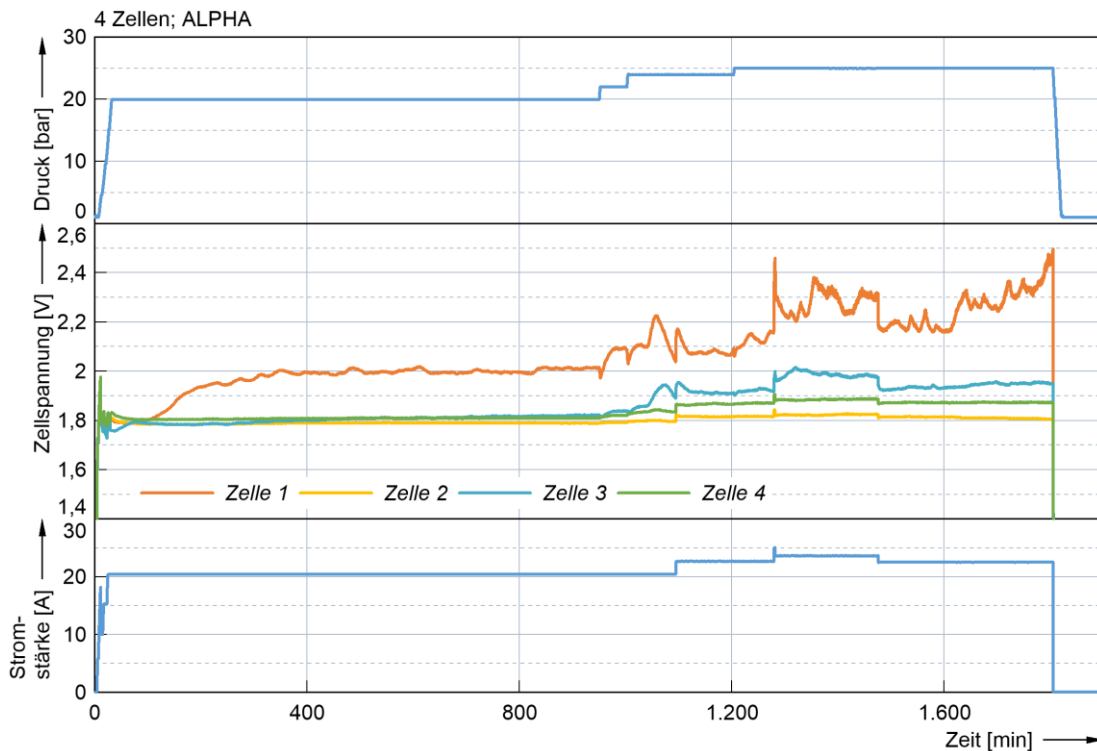


Abb. 4-7: Betriebsdaten eines 4-Zellen Elektrolyseurs. Dargestellt sind der Betriebsdruck, die Zellspannungen sowie die anliegende Stromstärke.

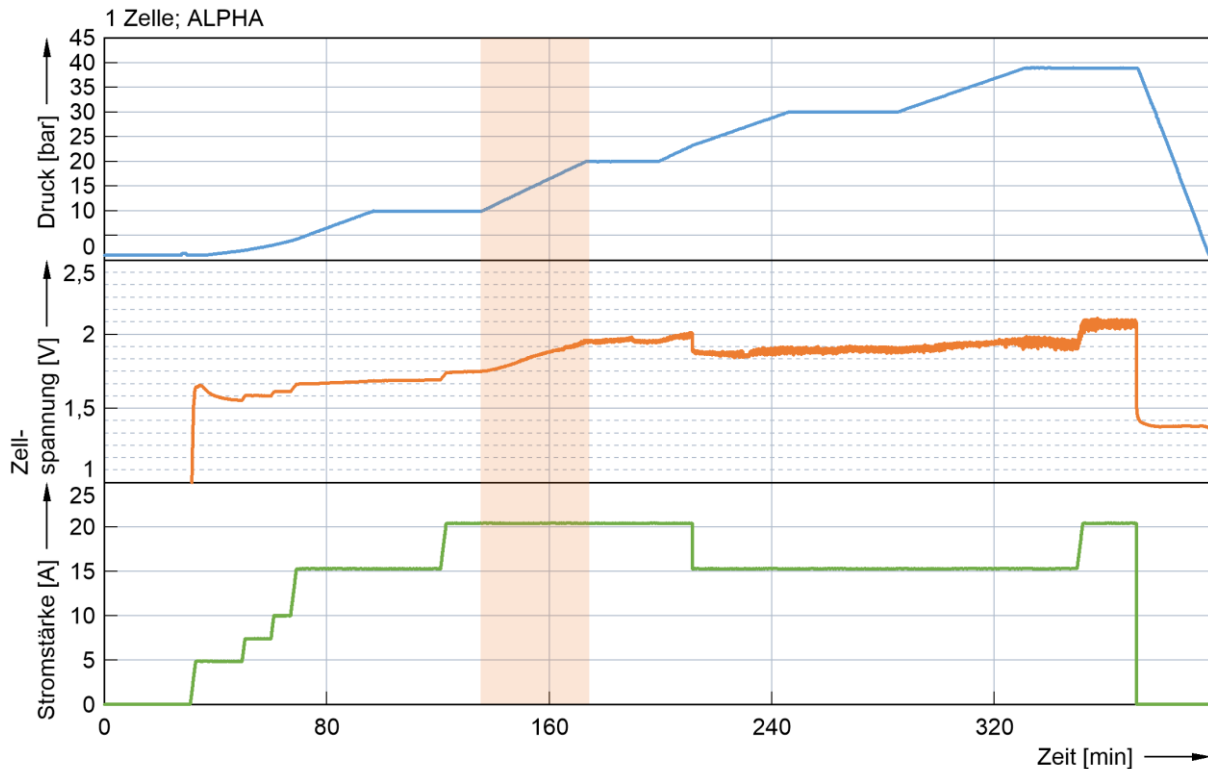


Abb. 4-8: Drucktest bis 40 bar eines 1-Zellen Elektrolyseurs mit ALPHA-Design. Dargestellt sind Betriebsdruck, Zellspannung und anliegende Stromstärke.

4.2.3. Druckerhöhung

Eine weitere Beobachtung ist, dass einzelne Zellen im Elektrolyseur (sowohl bei Ein- als auch Multizellern) mit einem Zellspannungsanstieg bei einer Erhöhung des Betriebsdrucks reagieren. In Abb. 4-8 sind der Zellspannungsverlauf, die anliegende Stromstärke und die Druckerhöhung eines Elektrolysetests mit einer Zelle dargestellt. Alle übrigen Betriebsparameter sind konstant. Im markierten Bereich wurde über ein Δp von 10.0 bar eine Zellspannungserhöhung ΔU von 200 mV gemessen. Quantitativ ist diese Erhöhung nicht mit Gleichung (2-10) zu belegen, hier würde ΔU 15.4 mV betragen.

In Abb. 4-9 sind die Daten eines Elektrolyseversuchs mit 10 Zellen dargestellt. Hier ist ebenfalls bei konstanter Stromstärke eine Zellspannungserhöhung mit Druckerhöhung festzustellen. Die Erhöhung ist mit zwischen 2.6 mV (Zelle 3) und 52.2 mV (Zelle 10) bei $\Delta p = 10$ bar im im Diagramm markierten Bereich I und zwischen 4.0 mV (Zelle 3) und 77.8 mV (Zelle 10, nicht linear) bei $\Delta p = 10$ bar im markierten Bereich II deutlich kleiner als beim zuvor vorgestellten Test, doch auch hier nicht mit Gleichung (2-10) zu erklären (hier 3.4 mV für Bereich I und 2.9 mV für Bereich II).

Bei beiden Tests tritt der Spannungsanstieg weder in allen Zellen noch bei jeder Druckerhöhung auf. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch folgende zwei Theorien:

- Es tritt eine Reduktion der Verpressung zwischen Bipolarplatte und Elektrode auf, die in einem höheren elektrischen Widerstand (R_1) resultiert. Dies belegen Untersuchungen von Krampfl [53]. Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass die Reduktion des Anpressdrucks der

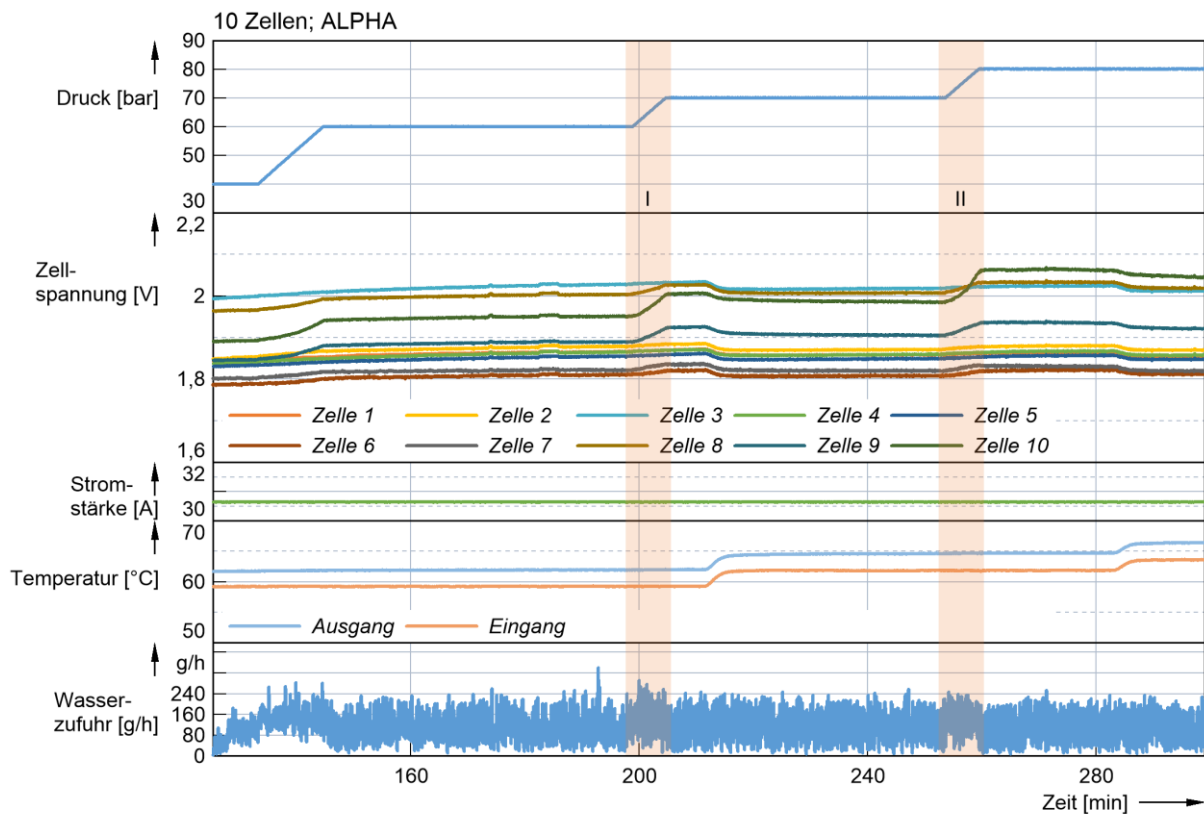


Abb. 4-9: Druckaufbauphasen eines Elektrolysetests mit 10 Zellen. Dargestellt sind Betriebsdruck, Zellspannungen, Stromstärke, Temperaturen im Elektrolytzu- und Ablauf sowie die zugeführte Wassermenge.

Elektrode auf die Bipolarplatte von 10 bar (nominell im Elektrolyseur) auf 6 bar in einer Erhöhung des Übergangswiderstands von 16 % resultiert.

- Zum Zweiten kann eine Verformung (der Bipolarplatte oder des Flanschs) zu einer Ablösung der Anode vom Diaphragma führen. Geschieht dies, verkleinert sich die aktive Fläche, was in einer Erhöhung der Stromdichte und somit in einer Erhöhung der Zellspannung resultiert (siehe Polarisationskurve).

In einem weiteren Test werden die Nyquist-Diagramme der Impedanzmessungen einzelner Zellen vor und nach einer Druckerhöhung miteinander verglichen. In Abb. 4-10 sind die gemessenen Zellspannungen sowie der Druck dargestellt. Die Zellen 1 und 3 reagieren nur minimal auf die Druckänderung, Zellen 2, 4 und 5 reagieren mit einem deutlich größeren Spannungsanstieg. In den entsprechenden Nyquist-Diagrammen (Abb. 4-11) sieht man, dass in den Zellen 1 und 3 keine Veränderung auftritt. Bei den Zellen 2, 4 und 5 hingegen wird der Elektrolytbogen (links, nur ein Teil des Bogens sichtbar) größer, der Polarisationsbogen (rechts) bleibt gleich. Dieser größere Elektrolytwiderstand ist ein Indiz für eine schlechtere Anbindung und kleinere aktive Fläche [26].

Die Tatsache, dass die Zellen eines Multizellers unterschiedlich auf die Druckerhöhungen reagieren, widerspricht diesen Theorien nicht. Es konnte nicht ermittelt werden, ob eine Absenkung des Drucks während des Betriebs einen Zellspannungsabfall in zuvor ansteigenden Zellen umkehrt.

Den größten Einfluss des Drucks sieht man bei den Gasverunreinigungen und im Druckverlust des Elektrolyseurs im Elektrolytkreislauf. Durch die Verkleinerung der Gasblasen mit zunehmendem

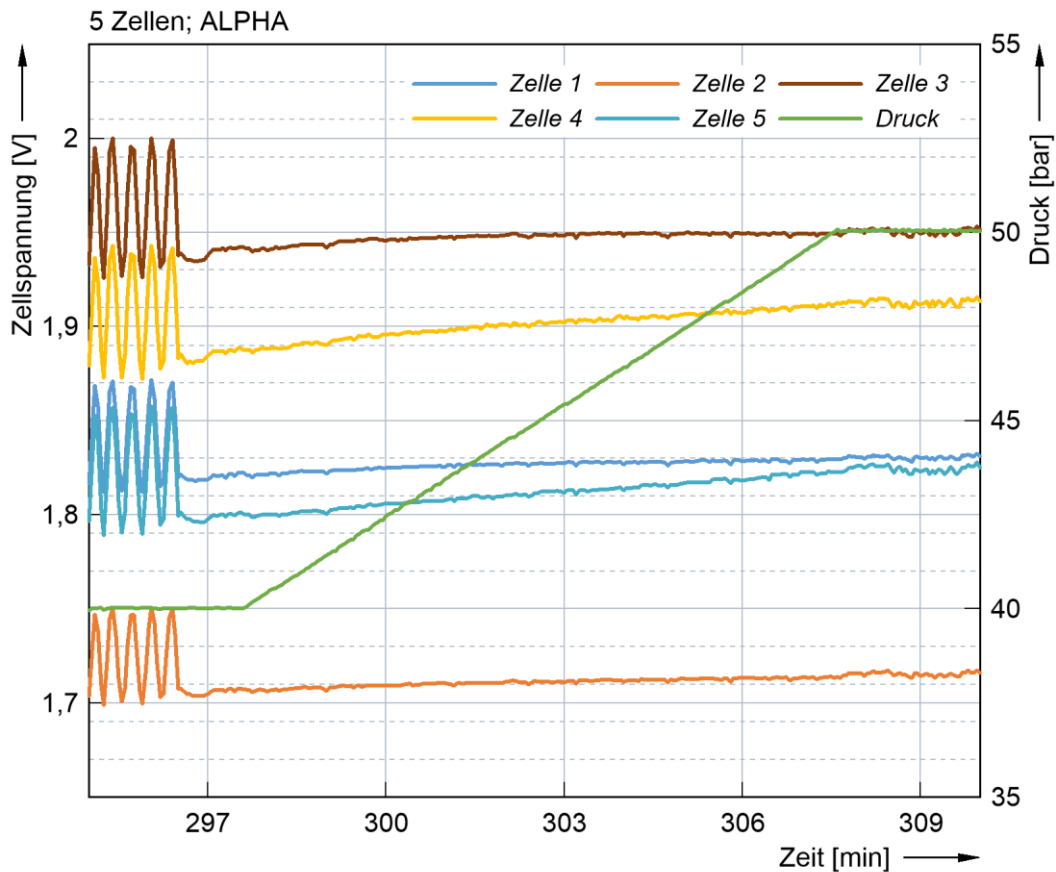


Abb. 4-10: Zellspannungen und Druck während eines Druckanstiegs. Die oszillierenden Zellspannungen vor Minute 297 werden durch Impedanzmessungen verursacht.

Druck wird dieser Strömungswiderstand geringer. Auf die Gasverunreinigungen wird hier nicht eingegangen, dies wird in Kapitel 5.2 behandelt.

4.2.4. Druckverlust über die Zelle

Der Druckverlust, verursacht von der Elektrolytströmung durch den Kathodenbereich einer Zelle, beeinflusst ebenfalls die Zellspannung. Dieser Einfluss konnte nicht quantifiziert werden, qualitativ jedoch resultiert ein größerer Druckverlust in einer höheren Zellspannung. Deshalb ist ein möglichst kleiner Druckverlust über die Zelle anzustreben. In Abb. 4-12 ist dargestellt, wie sich der Druckverlust auf die Anbindung der Anode an den Elektrolyten auswirkt, und wie es so zu einer steigenden Zellspannung kommt. Der Differenzdruck zwischen Anoden- und Kathodenseite nimmt aufgrund des Druckverlusts durch die Elektrolytströmung zu, der Elektrolyt wird stärker in Richtung der Kathode gedrückt, die Anbindung der Anode wird schlechter und die tatsächlich aktive Fläche verkleinert sich.

Der Druckverlust ist eine Funktion des Elektrolytvolumenstroms, der Temperatur, der Elektrolytkonzentration, des Gasanteils (somit des Drucks) und der Geometrie der Zelle. Für die Berechnung

des Druckverlusts Δp in Pa wurde ein Zusammenhang, basierend auf dem *Hagen-Poiseuille-Gesetz*⁴³ und angepasst mit empirischen Daten, entwickelt:

$$\Delta p = \mu_{\text{Elektrolyt}} \cdot \dot{V}_{\text{Elektrolyt}} \cdot 2.2421 \cdot 10^{12} \cdot \begin{cases} (-0.3767 \cdot \Lambda^2 + 2.695 \cdot \Lambda + 10.54); & \text{für } \Lambda < 2.3 \\ (13.16 + 1.90 \cdot \ln(\Lambda)) & ; \text{für } \Lambda \geq 2.3 \end{cases} \quad (4-1)$$

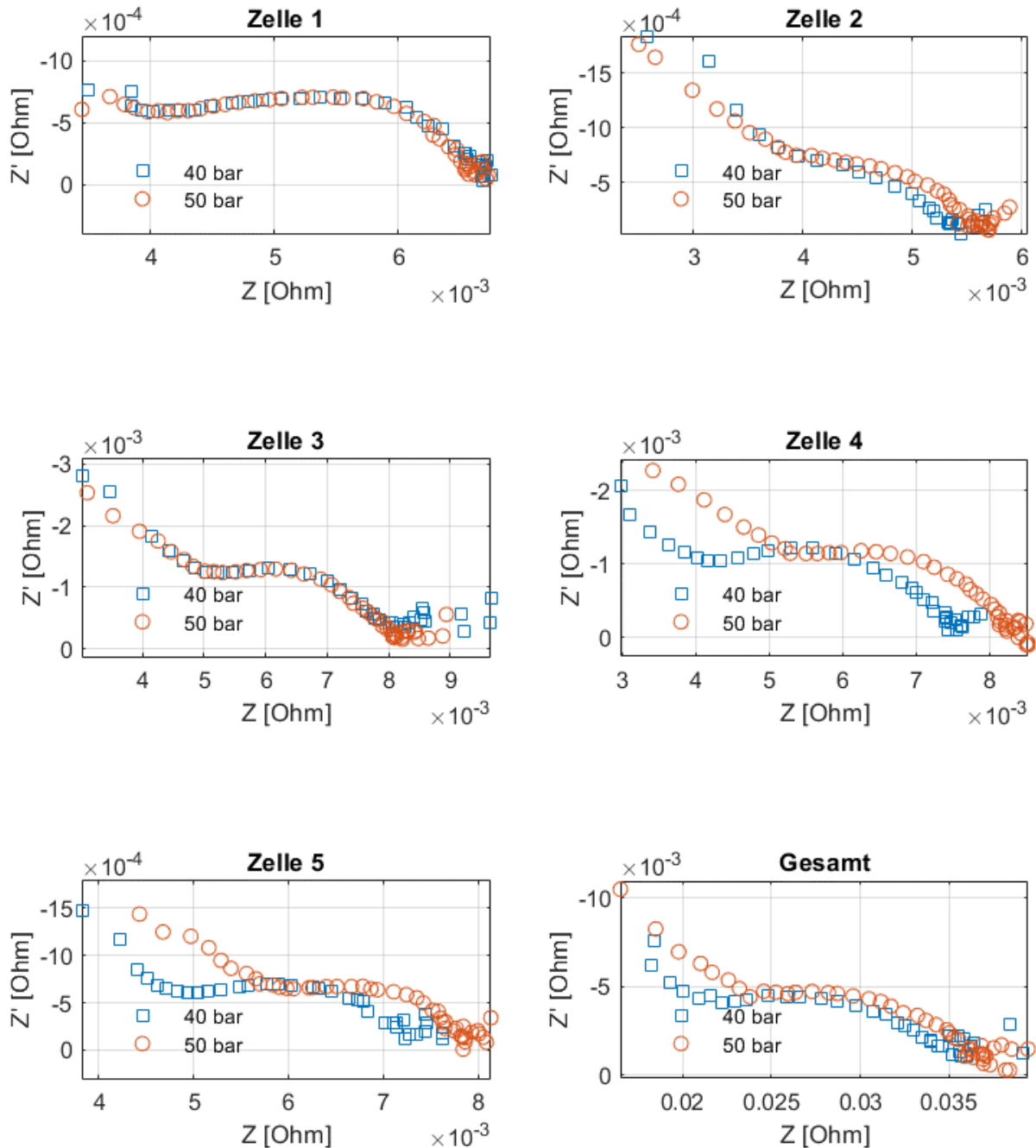


Abb. 4-11: Nyquist-Diagramme der Impedanzmessungen vor und nach einer Druckerhöhung von 40 bar auf 50 bar (s. Abb. 4-10)

⁴³ Das Hagen-Poiseuille-Gesetz beschreibt, dass der Volumenstrom \dot{V} einer laminaren Strömung durch ein dünnes, glattes Rohr lediglich von dessen Geometrie (Radius r , Länge l), seiner Viskosität μ und dem Druckverlust Δp abhängt: $\dot{V} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \mu \cdot l}$ [54].

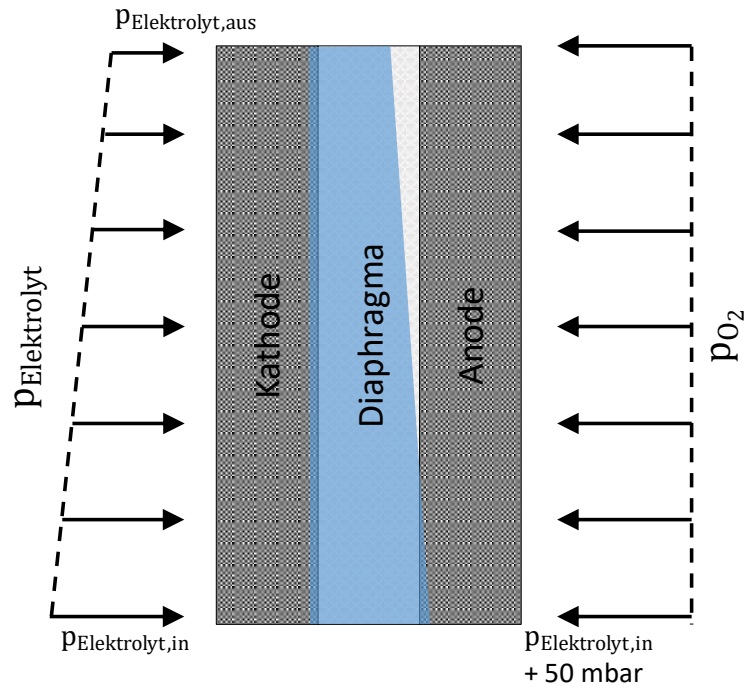


Abb. 4-12: Elektrolytanbindung der Anode in einer Zelle mit großem Druckverlust

Zur Berechnung werden die Viskosität des Elektrolyts $\mu_{\text{Elektrolyt}}$ in $\text{Pa} \cdot \text{s}$, der Elektrolytvolumenstrom in $\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ und das Gas- zu Elektrolytverhältnis Λ benötigt. Da das Gas- zu Elektrolytverhältnis nur berechnet werden kann, wenn der Druck bekannt ist, wird der Druckverlust iterativ bestimmt. Als Startwert wird anstatt der Fallunterscheidung in Gleichung (4-2) der Wert 13.3 verwendet.

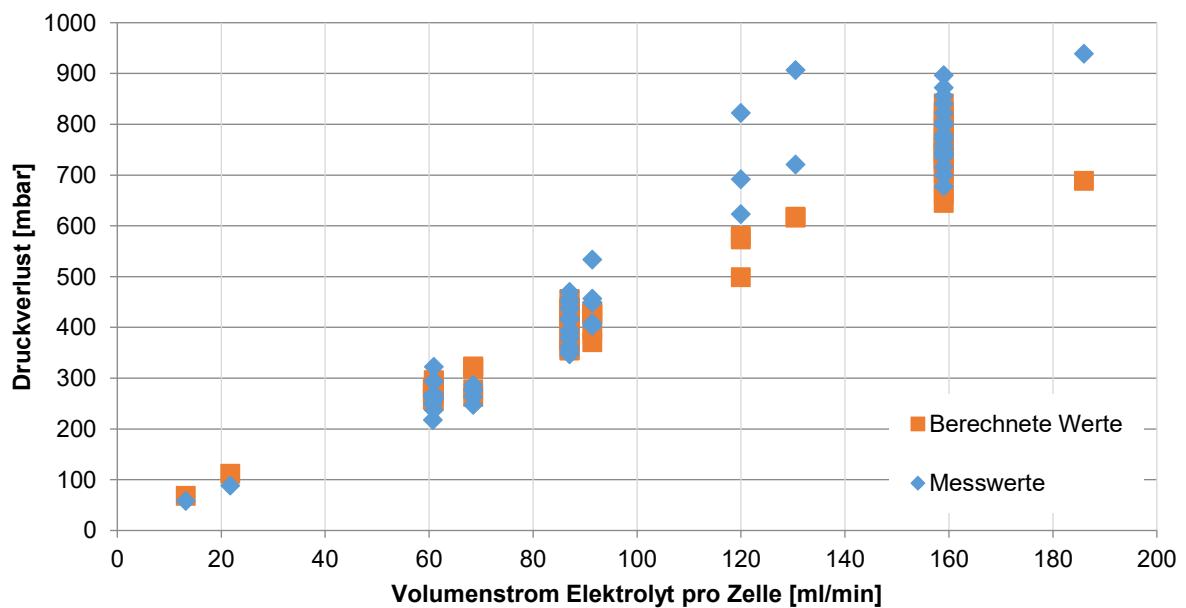


Abb. 4-13: Messwerte und berechnete Werte für den Druckverlust in Abhängigkeit des Elektrolytvolumenstroms bei verschiedenen Betriebsparametern

In Abb. 4-13 sind Messwerte des Druckverlusts über den Elektrolytvolumenstrom bei verschiedenen Betriebsparametern (Druck, Temperatur, Stromstärke) dargestellt. Zusätzlich wurde der Druckverlust mit Gleichung (4-2) berechnet und eingetragen.

Teilweise sind große Abweichungen vom gemessenen zum berechneten Druckverlust zu beobachten. Diese lassen sich mit unterschiedlichen Komponenten (und somit Geometrien) der für die Messungen verwendeten Elektrolysezellen erklären.

4.2.5. Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur hat einen positiven Einfluss auf die Zellspannung (sie wird niedriger). Zum einen liegt dies an der mit steigender Temperatur sinkenden Zersetzungsspannung U_0 (Gleichung (2-10)) sowie an der steigenden Leitfähigkeit des Elektrolyts (Gleichung (2-23)). Die durch steigende Temperatur kleiner werdende Viskosität des Elektrolyts (Gleichung (2-27)) verkleinert den Druckverlust über dem Elektrolyseur im Katholytkreislauf, was sich ebenfalls positiv auf die Zellspannung auswirkt.

Negativ beeinflusst wird die Gasfeuchtigkeit – mit steigender Temperatur erhöht sich der Wasserdampfpartialdruck – somit wird mehr Wasser ausgetragen. Ebenfalls nehmen die Gasverunreinigungen bei größer werdenden Temperaturen zu. Beide Vorgänge sind in Kapitel 5 quantifiziert.

Eine quantitative Analyse des Temperatureinflusses und die Auswirkung auf den Gesamtwirkungsgrad ist durch die Modellierung in Kapitel 6 möglich.

4.3. Fazit

Mit dem entwickelten ALPHA-System können die Anforderungen an ein Hochdruckelektrolysesystem für RFCS-Anwendungen erfüllt werden. Die Problematik der HPE-Zelle konnte durch eine Veränderung der Wasserzufuhr gelöst werden. Gleichzeitig bringt dieses Design noch ein großes Optimierungspotenzial mit sich. Im Vergleich zu den besten HPE-Tests konnten experimentell folgende Verbesserungen erzielt werden:

- Betriebsdauer: um den Faktor 5 größer.
- Zellspannung (Wirkungsgrad): Wirkungsgrad über gesamte Betriebsdauer konstant, noch große Unterschiede zwischen einzelnen Zellen.
- Stromdichte: stabiler Betrieb bei 0.509 A/cm^2 gegenüber 0.260 A/cm^2 .
- Betriebsdruck: 100 bar auch schon kurzzeitig mit HPE erreicht, allerdings kein stationärer Betrieb möglich. Mit ALPHA-System dauerhafter Betrieb bei 100 bar möglich.
- Zyklen (on/off): 59 mit dem ALPHA-System.
- Regelung des Systems einfacher, da zur Funktion nur der Differenzdruck zwischen Elektrolyteingang und Sauerstoff geregelt werden muss.

Die beiden Parameter, die sich im ALPHA-Design gegenüber dem HPE-Design verschlechtern, sind die Wasserstoffverunreinigung des Sauerstoffs sowie die Verunreinigung des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Gründe hierfür sind

- die kürzere Diffusionslänge mit nur einem Diaphragma (min. 0.945 mm gegenüber min. 2.091 mm)
- die Reduktion der KOH-Konzentration im Elektrolyten von ca. 10 mol/l auf 6 mol/l.

Zudem kann die im HPE-Design vorgesehene Produktion von trockenen Gasen nur für den Sauerstoff übernommen werden. Für den Wasserstoff ist eine Separation vom Elektrolyten notwendig. Die dazu benötigte Pumpe und Separationseinheit erhöht die Komplexität des Systems sowie die Masse gegenüber dem HPE-Design ohne Zirkulation durch Elektrolytbereich und Abscheidung von Gasansammlungen.

Die unterschiedlichen Zellaufbauten von HPE- und ALPHA-System sind in Abb. 4-14 dargestellt.

Für das ALPHA-Prinzip werden drei Bereiche mit großem Optimierungspotenzial ausgemacht: die Simplifizierung der Elektrolyseurbauteile, die Versorgung mit Wasser und die Gasseparation. Insbesondere für Raumfahrtanwendungen ist beim letzten Punkt eine Anpassung erforderlich.

Elektrolyseurbauteile

Die für die Tests im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bauteile sind modifizierte HPE-Bauteile. Die Zellrahmen und Bipolarplatten können im ALPHA-Design erheblich vereinfacht werden.

Die Bipolarplatte, bisher 2-lagig mit integriertem Kühlwasserkanal, kann einteilig gestaltet werden, da die Kühlung über den Katholytkreislauf erfolgt. Neben einer Reduzierung der Masse und der Materialkosten um mehr als die Hälfte wird so auch ein Fügen der beiden Hälften überflüssig. Die durch das Fügen mögliche Beschädigung des Bauteils ist somit ebenfalls ausgeschlossen, Ausschuss und Kosten werden reduziert. Eine Anpassung der Bipolarplatte wurde durchgeführt, bei

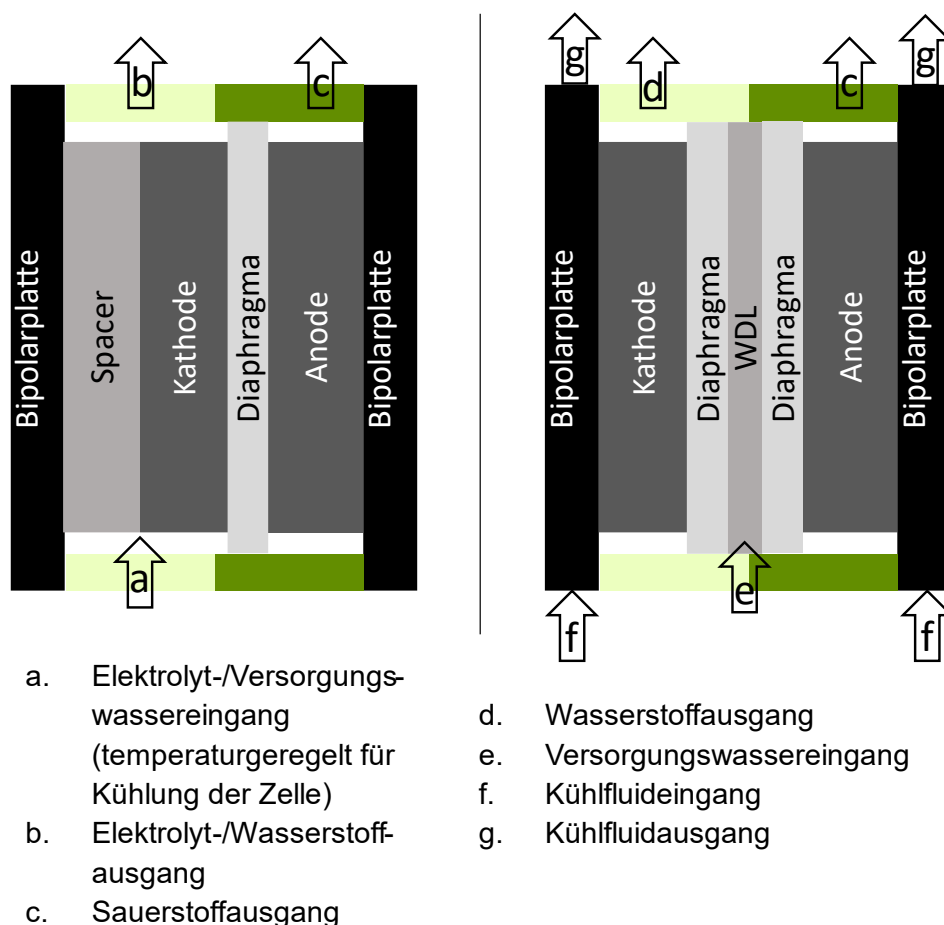


Abb. 4-14: Zellaufbau ALPHA-System (links) und HPE-System (rechts).

gleicher Funktion konnten so 67 % an Gewicht- und Material, sowie ein Fügungsschritt eingespart werden.

Im HPE-Design werden die beiden Diaphragmen in jeweils eine Rahmenhälfte integriert, diese werden anschließend zu einem Zellrahmen zusammengefügt. Durch Wegfall eines Diaphragmas im ALPHA-Design kann neben dem Integrationsschritt, nach einer Umgestaltung der Rahmen, auch hier ein einlagiges Bauteil verwendet werden. Lediglich ein Bearbeitungsschritt, das Integrieren des Diaphragmas, ist dann notwendig. Dies resultiert neben einer erheblichen Kostenreduktion in einer Minimierung der Leckagepfade.

Durch das Zusammenlegen von Elektrolyt und H₂-Bereich werden pro Bipolarplatte und Zellrahmen je zwei Durchführungen eingespart. Dies gilt ebenfalls für die Flansche.

Erforderlich ist eine Optimierung der Katholytströmung durch eine Zelle. Im gleichen Schritt ist die Integration eines Strömungsfeldes, wie es bei Brennstoffzellen üblich ist, nötig, um eine vollständige Durchströmung jedes Kathodenbereichs zu erzielen. Das Strömungsfeld kann in die Bipolarplatte oder die Elektrode integriert (z.B. geprägt) werden. Hier ist Folgendes zu beachten:

- Eine möglichst geringe Druckdifferenz über eine Zelle, hervorgerufen durch die Elektrolytströmung, ist für die Effizienz vorteilhaft.
- Ein gewisser Druckverlust pro Zelle muss vorhanden sein, damit im Multizellenstack eine Durchströmung aller Zellen erzielt wird.
- Ein ausreichend großer Volumenstrom muss die Zelle durchströmen, um deren Thermalregelung zu gewährleisten.

Wasserversorgung

Die Wasserversorgung erfolgt durch eine Pumpe. Die Pumpe muss in der Lage sein, den Betriebsdruck aufzubringen. Als Optimierung kann eine passive Wasserversorgung des Elektrolytkreislaufs über Osmose erfolgen. Bei der Osmose wird der Konzentrationsunterschied zwischen einer Lösung und, davon abgetrennt durch eine Membran, ihrem Lösemittel als treibende Kraft verwendet, um Lösungsmittel in die Lösung zu befördern. Abhängig vom Konzentrationsunterschied kann dabei ein hoher Druck aufgebaut werden. Schematisch ist der Aufbau einer solchen Wasserversorgungseinheit in Abb. 4-15 dargestellt. Der mögliche osmotische Druck Π zwischen einer Elektrolytlösung mit der molaren Konzentration C und ihrem Lösungsmittel kann mit der *Gleichung nach van't Hoff* berechnet werden. Um ihren Gültigkeitsbereich auch auf höherkonzentrierte Elektrolytlösungen zu erweitern, wird sie mit dem osmotischen Faktor ϕ modifiziert: [55]

$$\Pi = \phi \cdot C \cdot R \cdot T \quad (4-2)$$

ϕ ist konzentrations- und temperaturabhängig und lässt sich aus empirischen Daten mit der (erweiterten) *Pitzer Gleichung* berechnen. Im hier relevanten Konzentrationsbereich liegt dieser bei 25 °C zwischen 1 und 3 [56]. Der so berechnete osmotische Druck Π beträgt 535 bar bei 25 °C und einer KOH-Konzentrationsdifferenz von 6 mol/l.

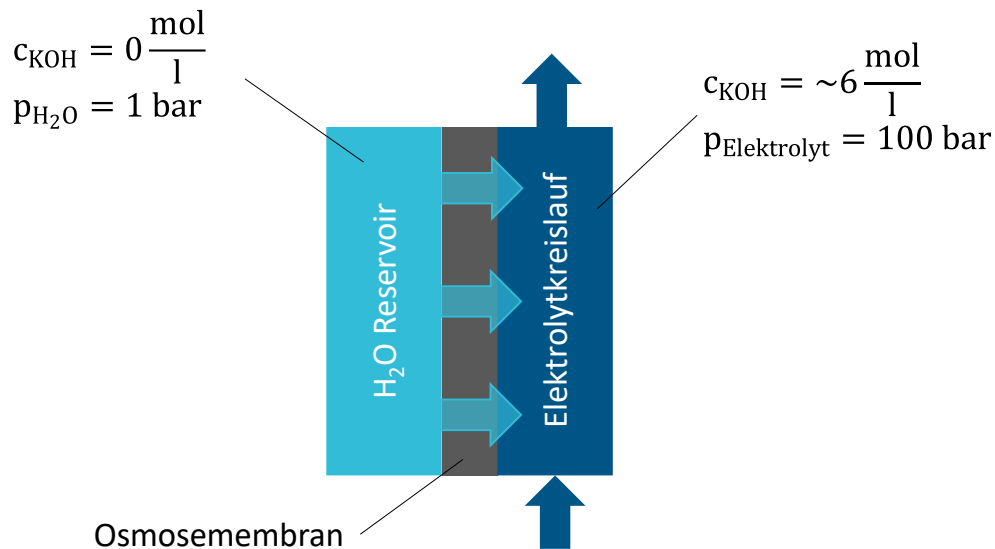


Abb. 4-15: Schematischer Aufbau einer Wasserversorgung des Elektrolysesystems, genauer des Elektrolytkreislaufs, über eine Osmosemembran.

Die Herausforderung bei diesem Prinzip ist die mechanische Belastung der Membran. Der Betriebsstrom, also der Wasserverbrauch des Elektrolyseurs, ist entscheidend für die Membranfläche. Ein weiterer großer Vorteil dieser Wasserversorgung ist, dass auch verunreinigtes Wasser (wie z.B. Meerwasser) auf der Wasserseite verwendet werden kann, da nur reines Wasser die Osmosemembran passieren kann. Mit einer dem Elektrolyseur nachgeschalteten Brennstoffzelle zur Rekombination lässt sich so also auch Wasser reinigen.

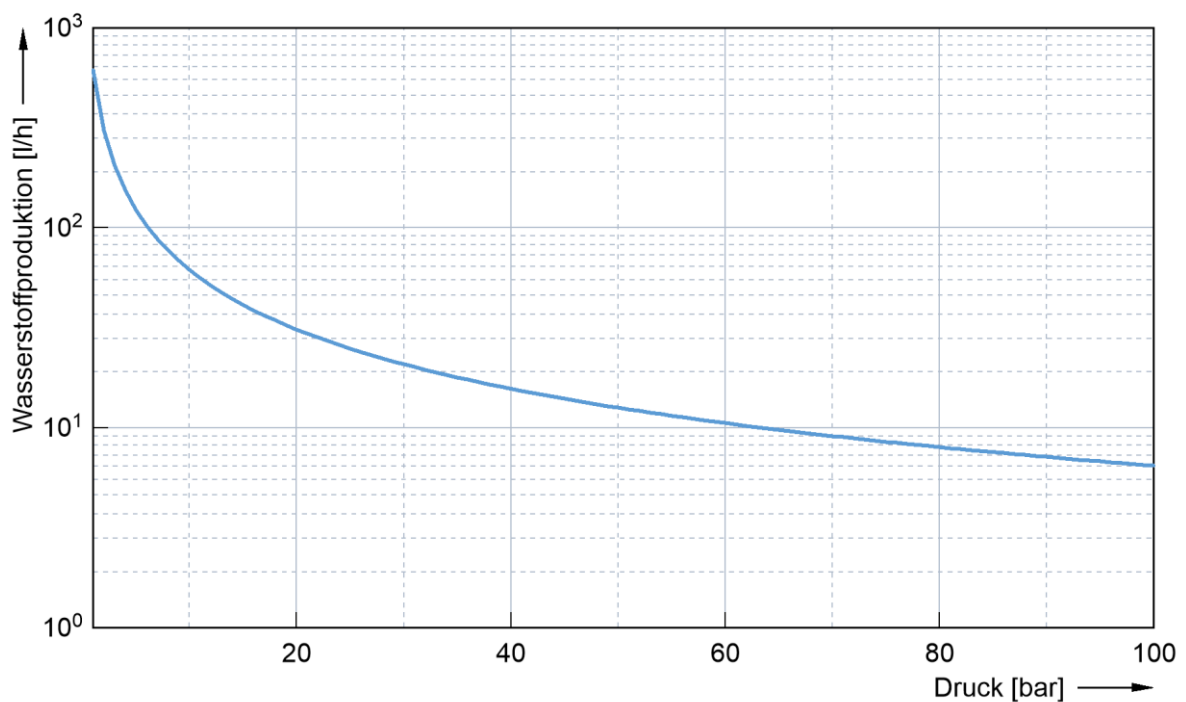


Abb. 4-16: Wasserstoffproduktion eines 32-Zellen Stacks bei 35 A und 80 °C in Abhängigkeit des Betriebsdrucks.

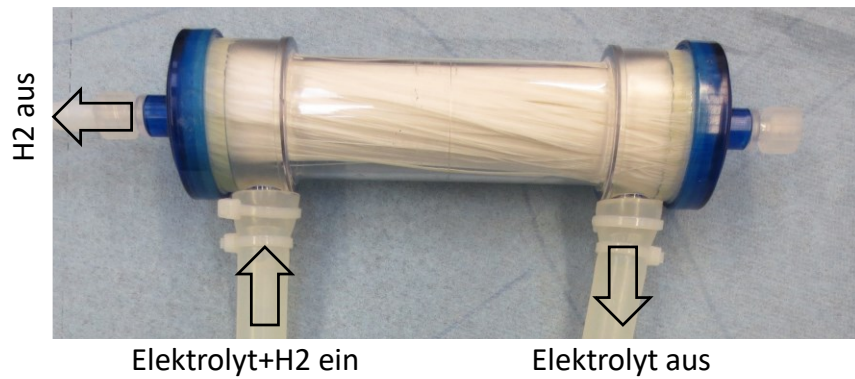


Abb. 4-17: Membrankontaktor mit hydrophoben Hohlfasermembranen.

Gasseparation

Der hohe Betriebsdruck bei einem Elektrolyseur verringert das tatsächlich produzierte Gasvolumen erheblich. In Abb. 4-16 ist der tatsächliche Wasserstoffvolumenstrom eines 32-Zellen Stacks bei 35 A (~ 2 kW) über den gesamten Druckbereich dargestellt. Folglich müssen bei hohem Druck nur sehr geringe volumetrische Mengen an Wasserstoff aus dem Elektrolytkreislauf abgeschieden werden. Dies kann beispielsweise passiv durch Membranen oder Membrankontaktoren erfolgen, wobei eine Eignung für Schwerelosigkeit bei Letzterem vielversprechend erscheint. Erste Funktionstests zur Trennung von Wasserstoff vom Elektrolyt in einem Membrankontaktor mit Hohlfasermembranen (s. Abb. 4-17) wurden erfolgreich bei geringem Betriebsdruck (< 3 bar) durchgeführt. Eine Integration einer solchen Abscheidung in den Elektrolyseur ist ebenfalls denkbar. Für Anwendungen mit Gravitation ermöglicht der hohe Betriebsdruck eine sehr kompakte Bauweise des Abscheiders.

Für die Auslegung eines einfachen Abscheiders durch Gravitation (s. Abb. 4-18) wurde folgender Zusammenhang für den Radius $r_{\text{Abscheider}}$ bestimmt:

$$r_{\text{Abscheider}} = \sqrt{\frac{\dot{V}_{\text{Elektrolyt}}}{\pi \cdot v_{\text{Auftrieb}}}} \quad (4-3)$$

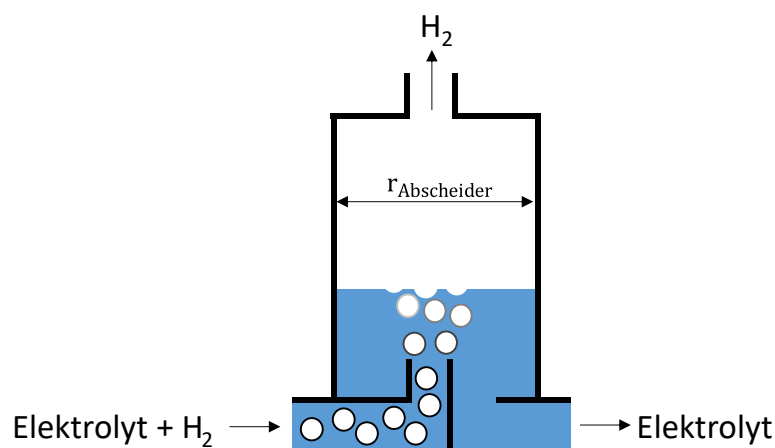


Abb. 4-18: Funktion eines zylindrischen Abscheidegefäßes mit Radius $r_{\text{Abscheider}}$ durch Gravitation. Über den Füllstand kann der Wasserverbrauch des Elektrolyseurs abgelesen werden.

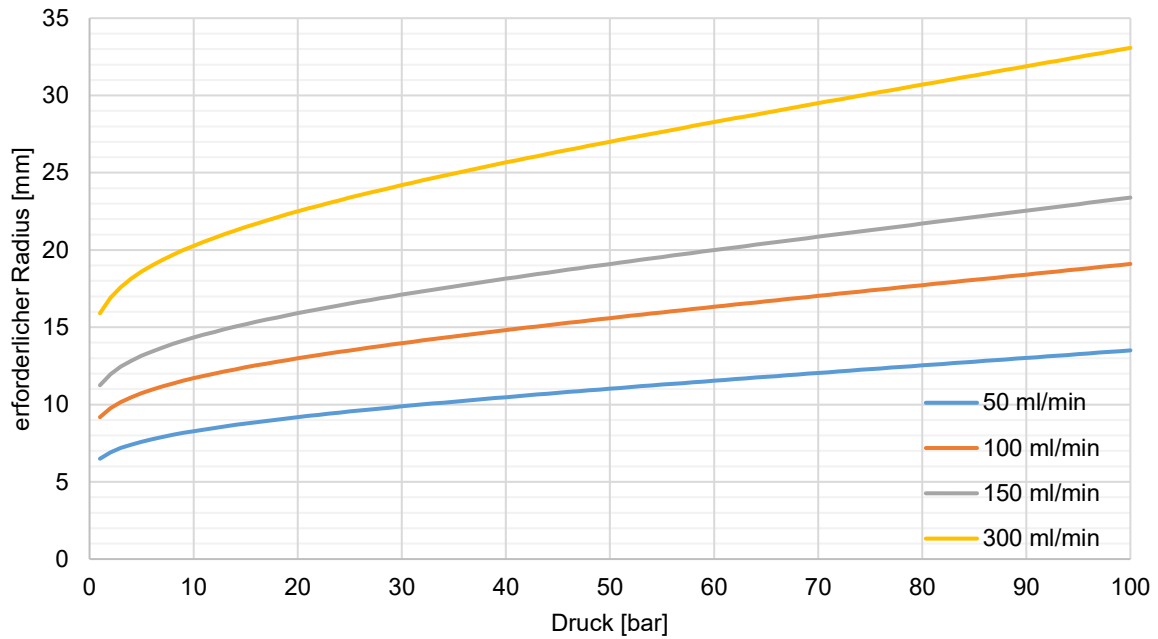


Abb. 4-19: Erforderlicher Innenradius eines zylindrischen Abscheidegefäßes in Abhängigkeit des Drucks für verschiedene Elektrolytvolumenströme.

Für die Auslegung wird die Größe der Wasserstoffblasen sowie deren Auftriebsgeschwindigkeit v_{Auftrieb} im Elektrolyt benötigt. Die Daten werden Messungen von Frey [57] entnommen. Diese Daten weisen eine hohe Diskrepanz zu berechneten Werten nach *Stoke* auf. Dies ist in Anhang A3 erläutert. Der benötigte Radius eines zylindrischen Abscheidegefäßes in Abhängigkeit des Drucks und des Elektrolytvolumenstroms ist in Abb. 4-19 dargestellt. Hier handelt es sich um eine grobe Auslegung, der tatsächliche Strömungsverlauf im Abscheidegefäß ist nicht berücksichtigt.

5. Stofftransporte in der Zelle

In diesem Abschnitt werden die relevanten Stofftransporte in einer Elektrolysezelle beschrieben und mit Daten aus der Literatur, theoretischen Zusammenhängen und experimentellen Daten quantifiziert. Dies dient als Grundlage für die Modellierungen des in Abschnitt 6 beschriebenen Elektrolysesystems.

Die Darstellung der Stoffströme erfolgt vektoriell, die positive Richtung ist definiert von der Kathode zur Anode.

5.1. Wassertransport

Auf Basis der Reaktionsgleichungen (Index R) an den Elektroden (s. Gleichungen (2-17) und (2-18)) ist zunächst der stromabhängige Molenfluss von Hydroxidionen von der Kathode zur Anode ($\dot{n}_{\text{OH}^-,\text{R}}$) gegeben, wo sie Wassermoleküle ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{A}}$) bilden:

$$\dot{n}_{\text{OH}^-,\text{R}} = \frac{I}{F} \quad (5-1)$$

bildet

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{A}} = \frac{I}{2F} \quad (5-2)$$

Ein Elektrolysevorgang, welcher Transporte nur aufgrund der Gleichungen (5-1) und (5-2) berücksichtigt, würde somit zu einer stetigen Zunahme an Wasser an der Anode führen.

Ein Teil dieser Wasseransammlung wird im ALPHA-Design dampfförmig an der Anode aus der Zelle transportiert, der restliche Teil ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{rest}}$) wird in flüssiger Form wieder zur Kathode transportiert. Dies erfolgt durch den anliegenden Überdruck im Sauerstoff (der Druck, der dazu notwendig ist, wird später berechnet) und den sog. elektroosmotischen Fluss (EOF)⁴⁴.

Der Stoffstrom an ausgetragenen Wasserdampf an der trockenen Anode ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap},\text{A}}$) ist abhängig von Temperatur, Stromstärke, Druck und Elektrolytkonzentration:

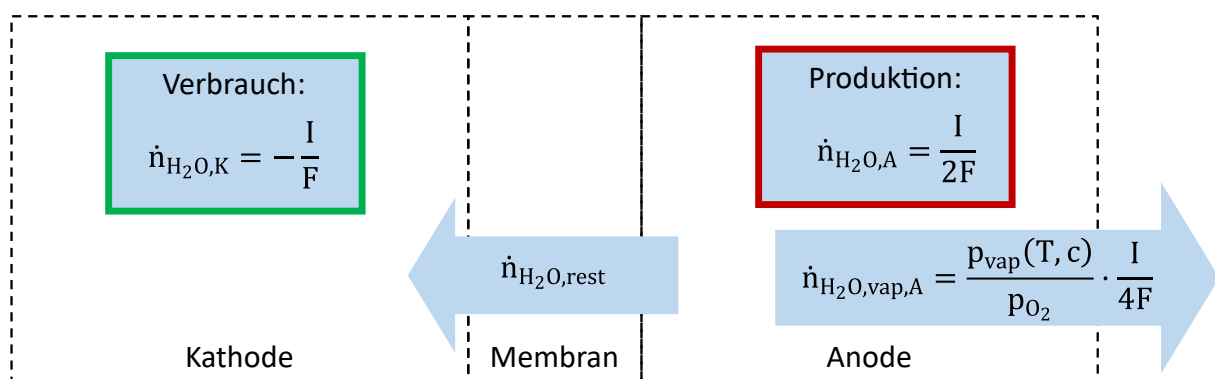


Abb. 5-1: Stoffströme von Wasser und Wasserdampf in der Elektrolysezelle

⁴⁴ EOF: der elektroosmotische Fluss bei der alkalischen Elektrolyse ist eine durch das elektrische Feld induzierte Bewegung des Elektrolyts von der Anoden- zur Kathodenseite. Haverkort quantifiziert den EOF in [58] und schätzt dessen Auswirkungen auf die Gasverunreinigungen ab. Da dies jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft werden konnte, wird der EOF nicht quantifiziert.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,vap,A}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O,vap}}(T, c)}{p_{\text{O}_2}} \cdot \frac{I}{4F} \quad (5-3)$$

somit bleibt

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,rest}} = - \left(\frac{I}{2F} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O,vap}}(T, c)}{p_{\text{O}_2}} \cdot \frac{I}{4F} \right) \quad (5-4)$$

Die eben beschriebenen Stoffströme sind anschaulich in Abb. 5-1 dargestellt.

An der Kathodenseite wird ebenfalls Wasser dampfförmig ausgetragen, allerdings erfolgt dies beim ALPHA-Design im Gasseparator außerhalb der Zelle. Dementsprechend müssen hier die Umgebungsbedingungen (T, p) im Separator angenommen werden. Ionen (also der Elektrolyt) können idealerweise nicht gasförmig ausgetragen werden [35]. Dies ist nur in flüssiger Form, also als Aerosol, bei großen Strömungsgeschwindigkeiten möglich.

In Abb. 5-2 ist der Wasseraustrag (dampfförmig, in $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{A})$) auf der Anodenseite bei einer Elektrolytkonzentration von 6 mol/l dargestellt. Der Austrag ist mit den Gleichungen (2-24) und (5-3) berechnet. Es ist zu erkennen, dass der Austrag mit zunehmender Temperatur und insbesondere mit zunehmendem Druck deutlich geringer wird.

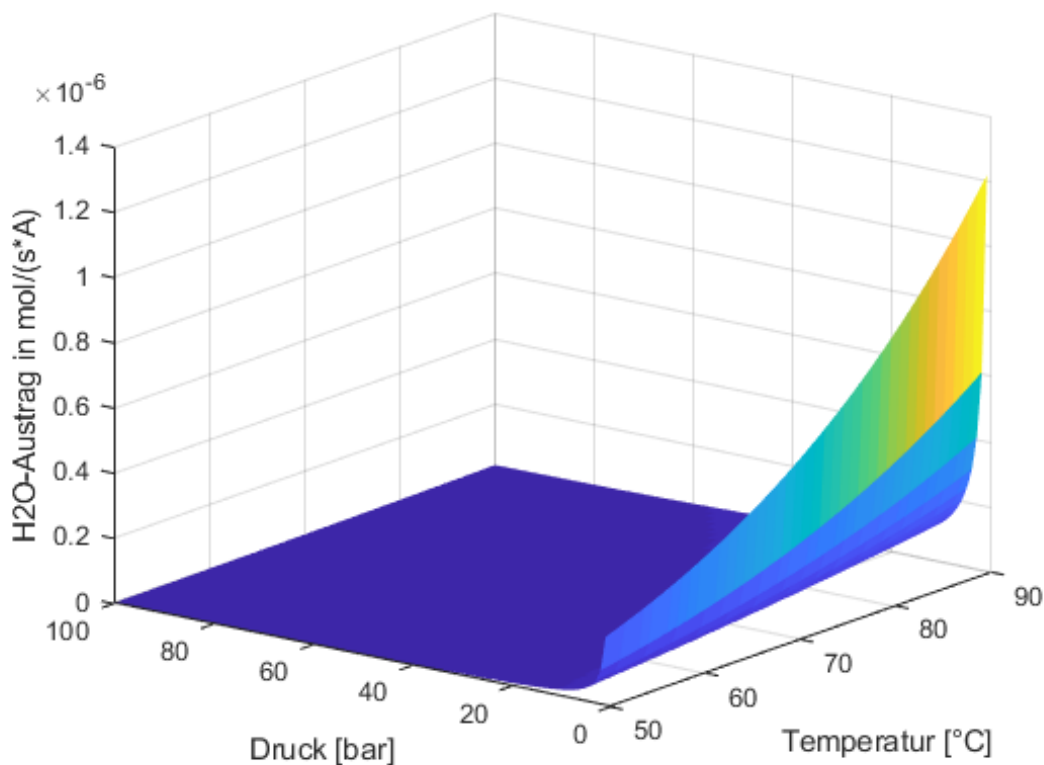


Abb. 5-2: Dampfförmiger Wasseraustrag (berechnet) an der Anode bei einer Elektrolytkonzentration von 6 mol/l. Der H₂O-Austrag beträgt bei 100 bar zwischen $2.12 \cdot 10^{-7}$ mol/(s·A) bei 50 °C und $2.12 \cdot 10^{-9}$ mol/(s·A) bei 90 °C.

Um die Menge an Elektrolyt \dot{V} zu berechnen, die aufgrund von Druckunterschieden Δp durch die Membran transportiert werden kann, wird der Begriff Permeabilität eingeführt. Sie wird beschrieben mit K und kann mit der Viskosität des Fluids μ , der Fläche der Membran A und deren Dicke d durch das *Gesetz von Darcy* beschrieben werden [59]:

$$\dot{V} = -\frac{K}{\mu} \cdot \Delta p \cdot \frac{A}{d} \quad (5-5)$$

Zur Berechnung der Permeabilität K für das in der HPE und ALPHA verwendete Zirfon® Diaphragma wurden Messdaten von Schalenbach [60] bei einer Temperatur von 80 °C ausgewertet. Ihr Wert beträgt $7.07 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$. Dort wird auch von einer Abweichung der Permeabilität, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen, von bis zu 30 % berichtet. Die Berechnung der Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und KOH-Konzentration ist in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Je nach anliegender Druckdifferenz (im stationären Betrieb üblicherweise ein Überdruck auf der Sauerstoffseite) ergibt sich also ein Stoffstrom durch die Membran, falls Flüssigkeit vorhanden ist.

Somit kann also auch berechnet werden, wie viel Überdruck auf der Sauerstoffseite nötig ist, um $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,rest}}$ durch die Membran auf die Kathodenseite zu transportieren. Da Wasser nur einen Anteil im Elektrolyten (mit der Konzentration $c_{\text{KOH,wt}}$ in Gew.-%) darstellt, wird für die Berechnung des benötigten Drucks der gesamte Molenfluss des Elektrolyts ($\dot{n}_{\text{Elektrolyt,rest}}$) verwendet:

$$\dot{n}_{\text{Elektrolyt,rest}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,rest}} \cdot \left(1 + \frac{c_{\text{KOH,wt}}}{100}\right) \quad (5-6)$$

Bei einer Vernachlässigung des dampfförmig ausgetragenen Wassers auf der Anodenseite ist der erforderliche Überdruck auf der Anodenseite im Betriebspunkt bei 80 °C und einer Elektrolytkonzentration von 6 mol/l in Abb. 5-3 dargestellt.

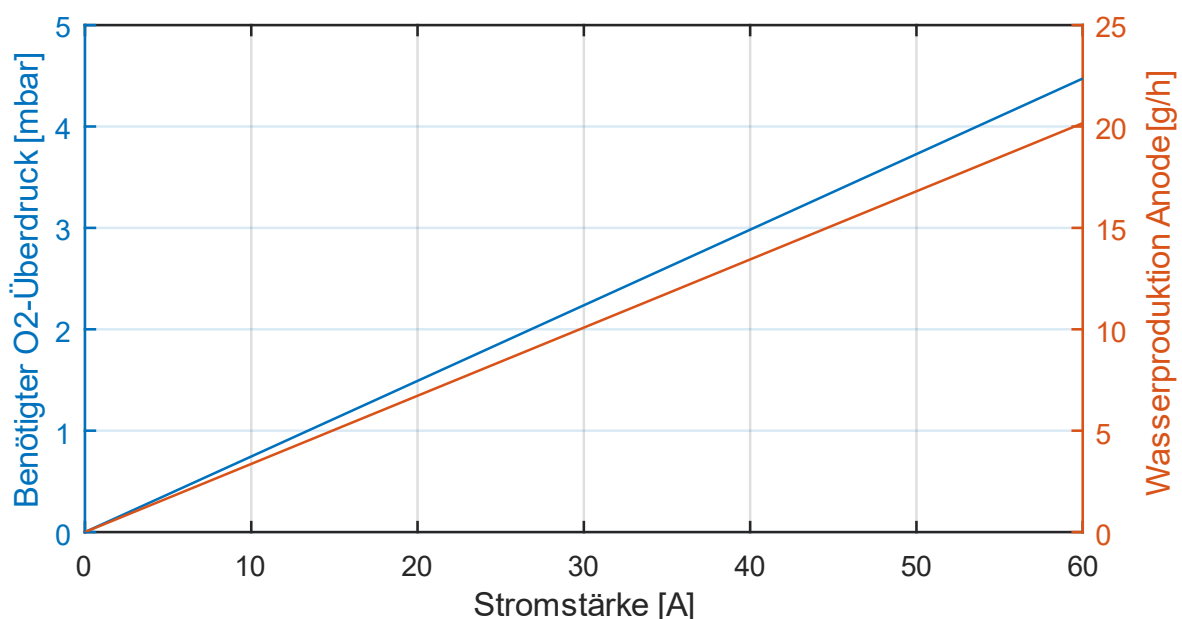


Abb. 5-3: Sauerstoffüberdruck (blau), der im ALPHA-Design nötig ist, um an der Anode produziertes Wasser (rot) zur Kathode zurückzuführen. Bei 80 °C und 6 mol/l KOH-Konzentration.

5.2. Gastransport im Elektrolyten

Gas kann zwischen den Elektroden in gelöster Form transportiert werden. Dies gilt sowohl für den Elektrolyten als auch für das Material des Diaphragmas. Ein Transport in gasförmiger Form ist aufgrund der Hydrophilität des Diaphragmas nur dann möglich, wenn der sog. Blasendruck überschritten wird. Mit dem Transport in gelöster Form gehen eine vorherige Lösung und ein anschließendes Ausgasen einher. Diesen gesamten Vorgang bezeichnet man als Permeation. Die treibende Kraft für die Permeation von Gasen zwischen den Elektrodenräumen ist eine Partialdruckdifferenz von Wasserstoff bzw. Sauerstoff. Somit tritt eine Permeation von Wasserstoff auf die Sauerstoffseite $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{perm}}$ und umgekehrt $\dot{n}_{\text{O}_2,\text{perm}}$ auf, die durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann:

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{perm}} = D_{\text{H}_2,\text{KOH}}(T, c_{\text{KOH}}) \cdot \Delta c_{\text{H}_2,\text{KOH}} \cdot \frac{A}{d} \quad (5-7)$$

mit

$$\Delta c_{\text{H}_2,\text{KOH}} = c_{\text{H}_2} \left(T, c_{\text{KOH}}, p_{\text{H}_2} (1 - c_{\text{O}_2\text{inH}_2} \right) - c_{\text{H}_2} \left(T, c_{\text{KOH}}, p_{\text{O}_2} (c_{\text{H}_2\text{inO}_2} \right) \quad (5-8)$$

sowie

$$\dot{n}_{\text{O}_2,\text{perm}} = -D_{\text{O}_2,\text{KOH}}(T, c_{\text{KOH}}) \cdot \Delta c_{\text{O}_2,\text{KOH}} \cdot \frac{A}{d} \quad (5-9)$$

mit

$$\Delta c_{\text{O}_2,\text{KOH}} = c_{\text{O}_2} \left(T, c_{\text{KOH}}, p_{\text{O}_2} (1 - c_{\text{H}_2\text{inO}_2} \right) - c_{\text{O}_2} \left(T, c_{\text{KOH}}, p_{\text{H}_2} (c_{\text{O}_2\text{inH}_2} \right) \quad (5-10)$$

Die Werte für die Menge an gelöstem Gas und die Diffusionskoeffizienten sind, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, aus empirischen Daten ermittelt. Gleichung (5-7) ist bei konstantem Diffusionskoeffizienten, also bei einer konstanten Temperatur und KOH-Konzentration auf der Transportstrecke gültig.

Eine Permeation der beiden Gase durch den Zellrahmen ist ebenfalls vorhanden, diese wird hier aufgrund ihrer geringen Größenordnung und der wegen der komplexen Geometrie schwierig zu bestimmenden Permeationspfade vernachlässigt.

Die Permeationen der Gase durch die Membran verursachen eine Verunreinigung des jeweils anderen Gases. Diese kann berechnet werden mit:

$$c_{\text{H}_2\text{inO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{perm}}}{\dot{n}_{\text{O}_2,\text{prod}}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{perm}}}{\frac{I}{4F}} \quad (5-11)$$

und

$$c_{\text{O}_2\text{inH}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2,\text{perm}}}{\frac{I}{2F}} \quad (5-12)$$

In den Gleichungen (5-11) und (5-12) ist ebenfalls die Abhängigkeit der Gasreinheit von der Stromstärke dargestellt. Abb. 5-4 zeigt die berechneten Wasserstoffverunreinigung im Sauerstoff

sowie die Sauerstoffverunreinigungen im Wasserstoff für unterschiedliche Betriebspunkte in Abhängigkeit des Betriebsdrucks. Die Werte sind mit einer KOH-Konzentration im Elektrolyten von 6 mol/l und mit den Geometrien des ALPHA-Designs berechnet.

In Hochdruckelektrolysetests mit 4 bis 10 Zellen und dem ALPHA-Design zeigt sich, dass die Wasserstoffkonzentration im Sauerstoff größer als berechnet und die Sauerstoffkonzentration im Wasserstoff nicht messbar ist. In Abb. 5-5 ist der Faktor über den verschiedenen Versuchsparametern dargestellt, mit dem der berechnete Wert multipliziert werden muss, um den gemessenen Wert zu erhalten. Im Mittel beträgt dieser Faktor 2.76 für die Wasserstoffkonzentration im Sauerstoff. In dieser Abbildung ist also auch der Parameterbereich der Tests abgebildet. Anhand dieser Daten ist kein Trend zu erkennen, welcher Parameter zu den tatsächlich höheren Wasserstoffkonzentrationen im Sauerstoff führt. Für nachfolgende Berechnungen in Kapitel 7 wird die Wasserstoffverunreinigung im Sauerstoff mit dem hier bestimmten Faktor $f_{\text{Gas}} = 2.76$ multipliziert, obwohl in einzelnen Tests der berechnete Wert exakt erreicht wurde. Somit ist die Berechnung für die Wasserstoffpermeation bei höheren Drücken (> 10 bar) gültig und kann für die Berechnung der minimal erreichbaren Gasverunreinigung verwendet werden. Eine Rekombination von Wasserstoff auf der Sauerstoffseite zu Wasser wird nicht angenommen. Für realistischere Berechnungen mit dem aktuellen Elektrolyseur wird $f_{\text{Gas}} = 2.76$ verwendet, der mit neuen Messungen angepasst werden kann.

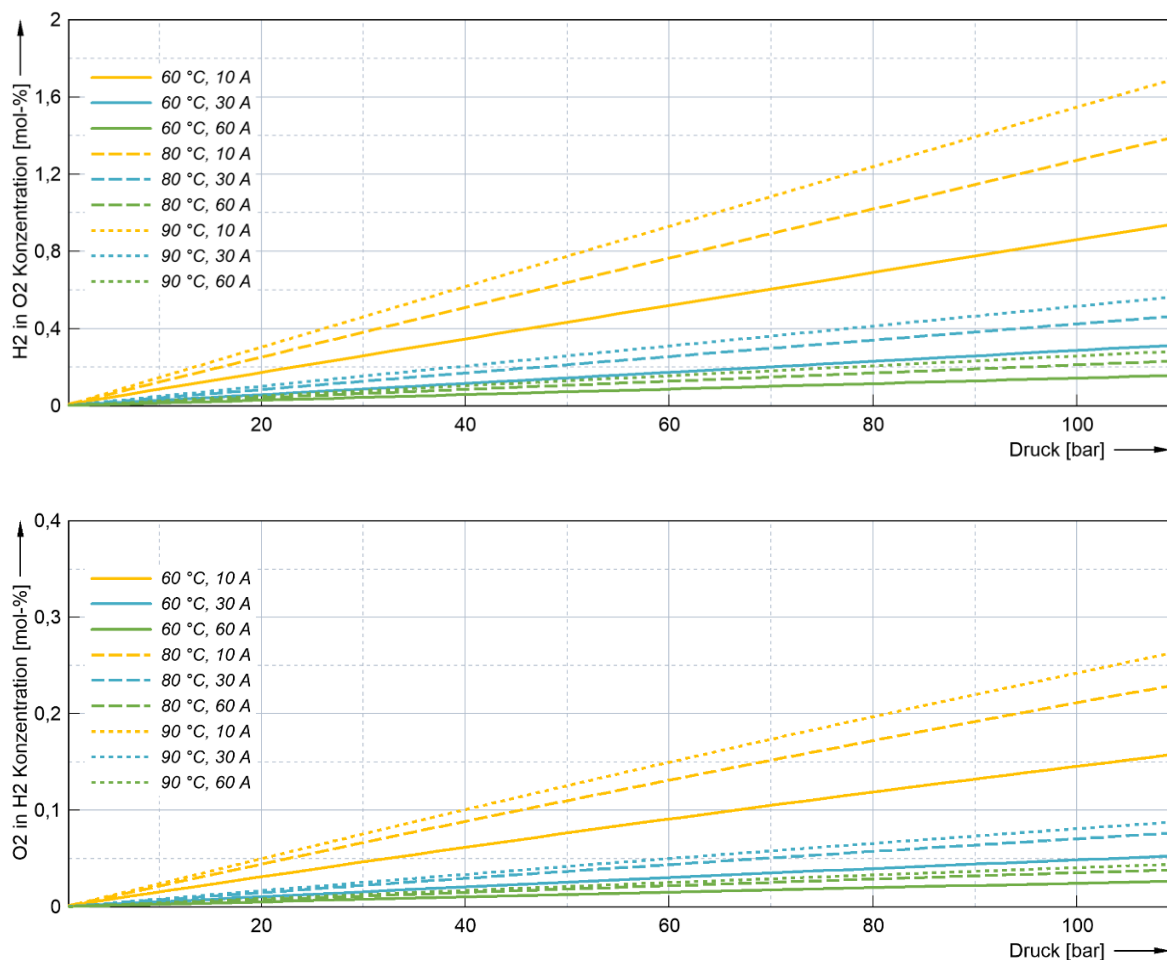


Abb. 5-4: Berechnete Wasserstoffverunreinigung im Sauerstoff bei einer Elektrolytkonzentration von 6 mol/l für unterschiedliche Betriebspunkte in Abhängigkeit des Drucks.

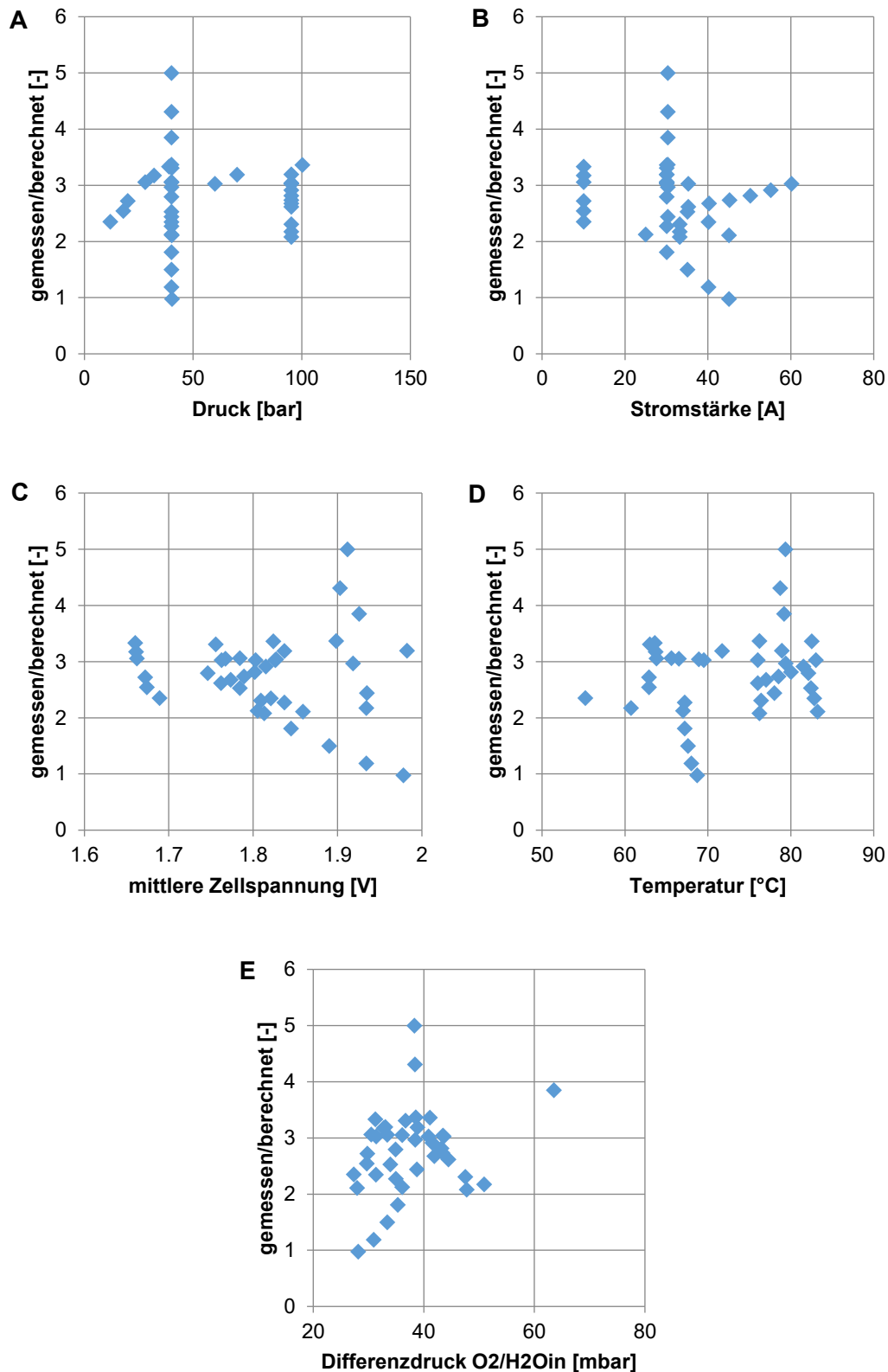


Abb. 5-5: Faktor zwischen gemessener und berechneter Wasserstoffverunreinigung im Sauerstoff über A: dem Betriebsdruck, B: der Stromstärke, C: dem Mittelwert der Zellspannungen, D: der Temperatur und E: dem Differenzdruck zwischen Sauerstoff und dem Eingangsdruck des Elektrolyseur.

Tab. 5-1: Bezeichnungen für Abb. 5-6.

Abkürzung	Bezeichnung
PT	Drucksensor
VP	Vakuumpumpe
FC	Durchflussregler
HV	Handventil
GC	Gaskühler
GP	Gaspumpe

Die Berechnung der Sauerstoffpermeation scheint so nicht gültig zu sein. In der Berechnung sind weder Konvektion des Wassers von der Sauerstoff- zur Wasserstoffseite (Gleichung 5-5) durch den eingestellten Sauerstoffüberdruck, noch der Wassertransport über Elektroosmose berücksichtigt. Beide Vorgänge transportieren neben dem Wasser auch gelösten Sauerstoff, sodass die tatsächliche Konzentration höher als berechnet sein müsste. Da bei keinen Messungen eine Sauerstoffkonzentration im Wasserstoff gemessen wurde, ist eine vollständige Rekombination zu Wasser anzunehmen, die Berechnung kann nicht validiert werden.

Bei Tests mit dem HPE-Design wurde gasförmiger Wasserstoff im Elektrolyt-/ WDL-Bereich festgestellt (beschrieben in Abschnitt 3.2.2). Aufgrund der zum ALPHA-Design identischen Komponenten für Elektrode und Membran sollte der Transport des Wasserstoffs nicht gasförmig auftreten.

Für die Quantifizierung und Bestimmung der Zusammensetzung des Gases, das durch die Membran in den WDL-Bereich gelangt und sich dort ansammelt, wurde ein Testaufbau entwickelt. Dieser ist schematisch in Abb. 5-6 dargestellt. Über eine Elektrolytzirkulation durch den WDL-Bereich (s. Abb. 3-19) werden die Gasblasen aus dem Elektrolyseur transportiert und in einem Sammelbehälter (Abb. 5-7) aufgefangen. Mithilfe eines Drucksensors am Sammelbehälter kann, zusammen mit dem abgelesenen Volumen, die Menge (in mol oder kg) des Gases berechnet werden. Der Gasinhalt des Separators wird in einem separaten Gaskreislauf zirkuliert. An diesen Kreislauf

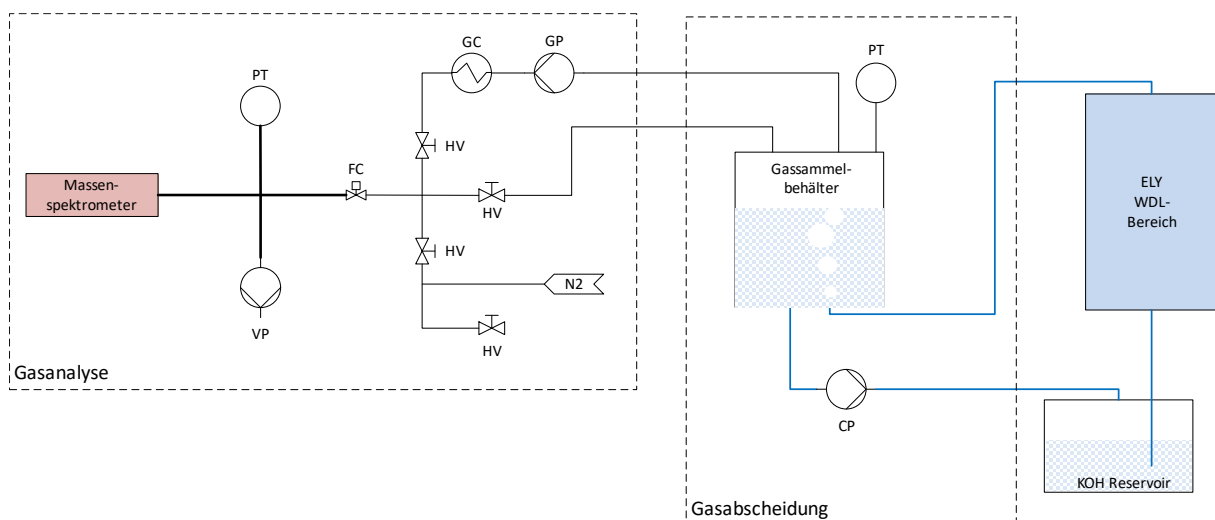


Abb. 5-6: Schematischer Testaufbau zur Quantifizierung und Bestimmung der Zusammensetzung des Gases. Bezeichnung gemäß Tab. 5-1.

ist zur Analyse des Gases ein Massenspektrometer angeschlossen. Durch Handventile kann der Elektrolysezelle ein weiterer Elektrolytkreislauf zugeschaltet werden (s. Abb. 3-26).

Durch die Verwendung von transparenten Schläuchen im Testaufbau ist der Betriebsdruck des Elektrolyseurs auf ca. 3 bar begrenzt. Sie ermöglichen eine visuelle Überprüfung, sodass kein Gas dem WDL-Bereich zugeführt wird. Ebenfalls kann so die bereits in Kapitel 3.2.2 beschriebene Beobachtung verifiziert werden, dass nur dann Gas im WDL-Bereich zu finden ist, wenn eine Stromstärke anliegt.

In Abb. 5-10 sind Messergebnisse mit dem beschriebenen Messaufbau dargestellt. Es wird sowohl die absolute Menge an aufgefangenem Gas dargestellt als auch als Anteil zur theoretisch produzierten Menge an Wasserstoff in % über die Parameter Druck, Zellspannung und

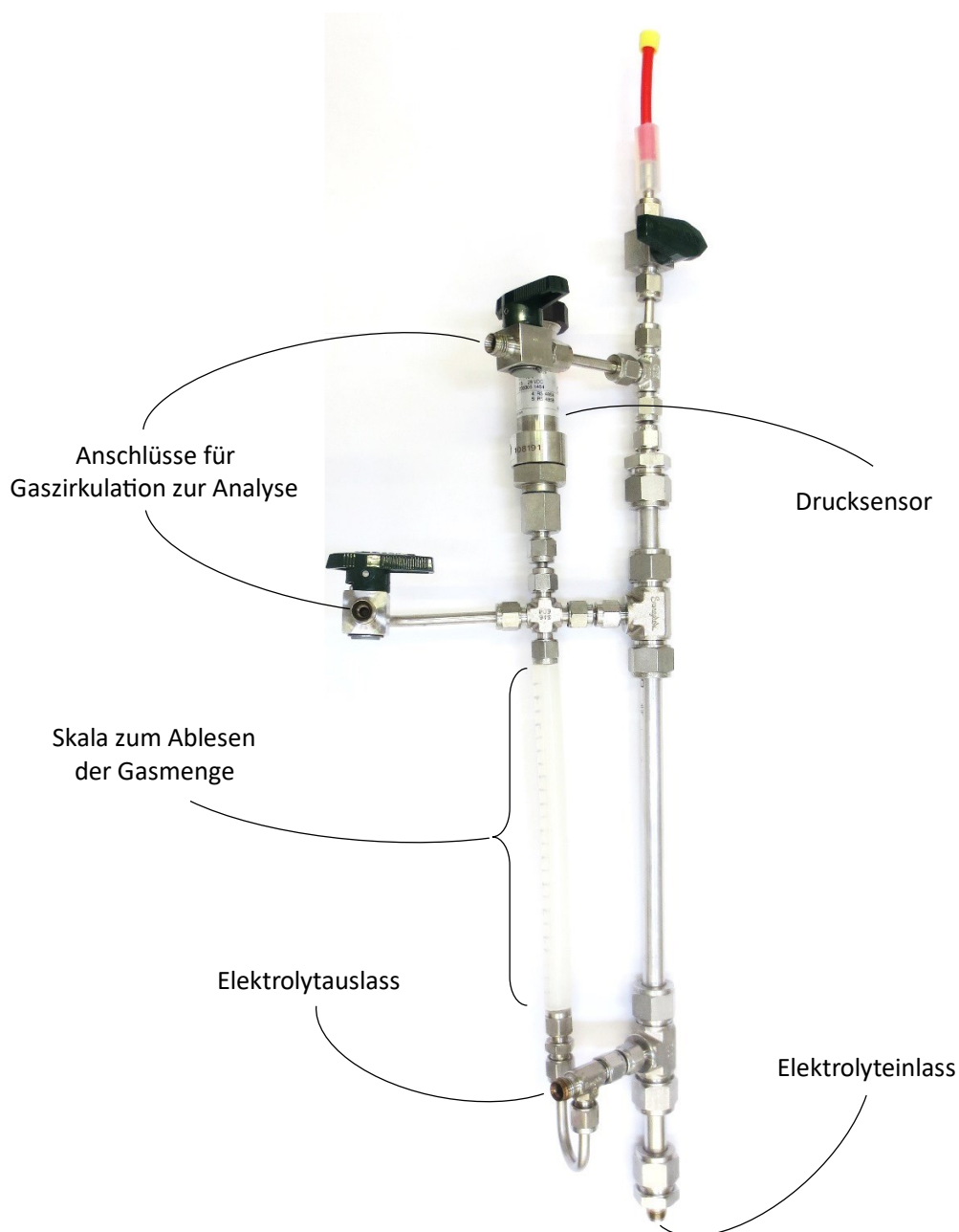


Abb. 5-7: Gassammelbehälter zur Bestimmung der Gasmenge im WDL-Bereich mit Drucksensor und Anschlüssen für Gaszirkulation zur Analyse.

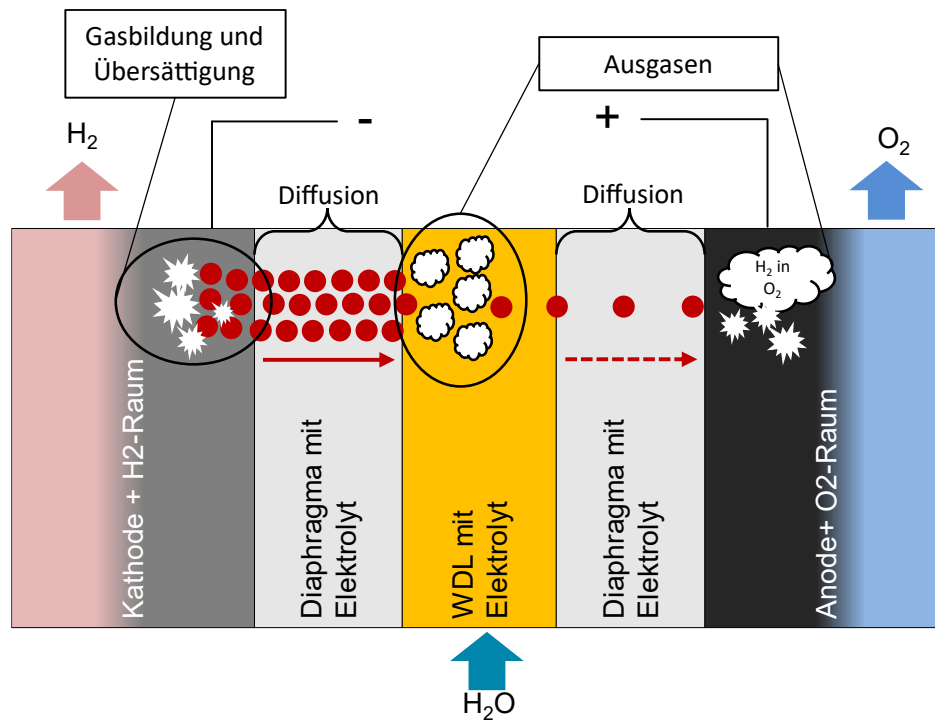


Abb. 5-8: Transport von Wasserstoff in HPE-Zelle. Gelöster Wasserstoff ist als roter Punkt dargestellt.

Elektrolytkonzentration. Es ist keine Abhängigkeit der Menge an Gas von Druck, Zellspannung oder Elektrolytkonzentration festzustellen. Ebenso der Anteil (also normiert auf den eingestellten Strom) zeigt keinen Trend. Es scheint ein Trend erkennbar zu sein, dass mit zunehmendem Druck, Anteil und Menge an Gas abnimmt, dies lässt sich aufgrund der mit zunehmendem Druck abnehmender Anzahl an Messungen statistisch nicht belegen.

Der Vergleich zwischen gemessenen Mengen und gemäß Permeationstheorie berechneten Werten ist für die Parameter Druck, Zellspannung und Konzentration in Abb. 5-11 dargestellt. Besonders bei niedrigen Betriebsdrücken treten große Abweichungen zwischen Messung und Berechnung auf. Die gemessene Menge ist um bis zu 237 mal größer als berechnet. Addiert man hier noch die Sauerstoffpermeation dazu, beträgt der maximale Faktor zwischen berechnet und gemessen 202.

In der Literatur [61] wird das Phänomen einer höheren H_2 in O_2 Konzentration durch eine Übersättigung von Wasserstoff im Elektrolyt an der Kathode beschrieben. Es wird von bis zu 160-fachen Übersättigungen berichtet [62–65]. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie die hier gemessenen Mengen.

Der Vergleich der Messergebnisse der Gasmenge mit der Permeationstheorie im HPE-Design (Abb. 5-11) sowie die mit der Permeationstheorie verglichenen Gasverunreinigungen im ALPHA-Design zeigt, dass mit zunehmendem Druck die Größenordnung der Berechnung stimmt.

In Abb. 5-8 ist der in diesem Abschnitt beschriebene Transport von Wasserstoff in der HPE-Zelle dargestellt. Wasserstoff wird an der Kathode gebildet. Dieser ist zunächst im Elektrolyt gelöst und formt mit weiteren gelösten Wasserstoffmolekülen Gasblasen. Ein Teil des Wasserstoffs bleibt gelöst und diffundiert aufgrund der anliegenden Konzentrationsdifferenz zwischen gelöstem Wasserstoff in der Reaktionszone der Kathode und im WDL-Bereich durch das erste Diaphragma

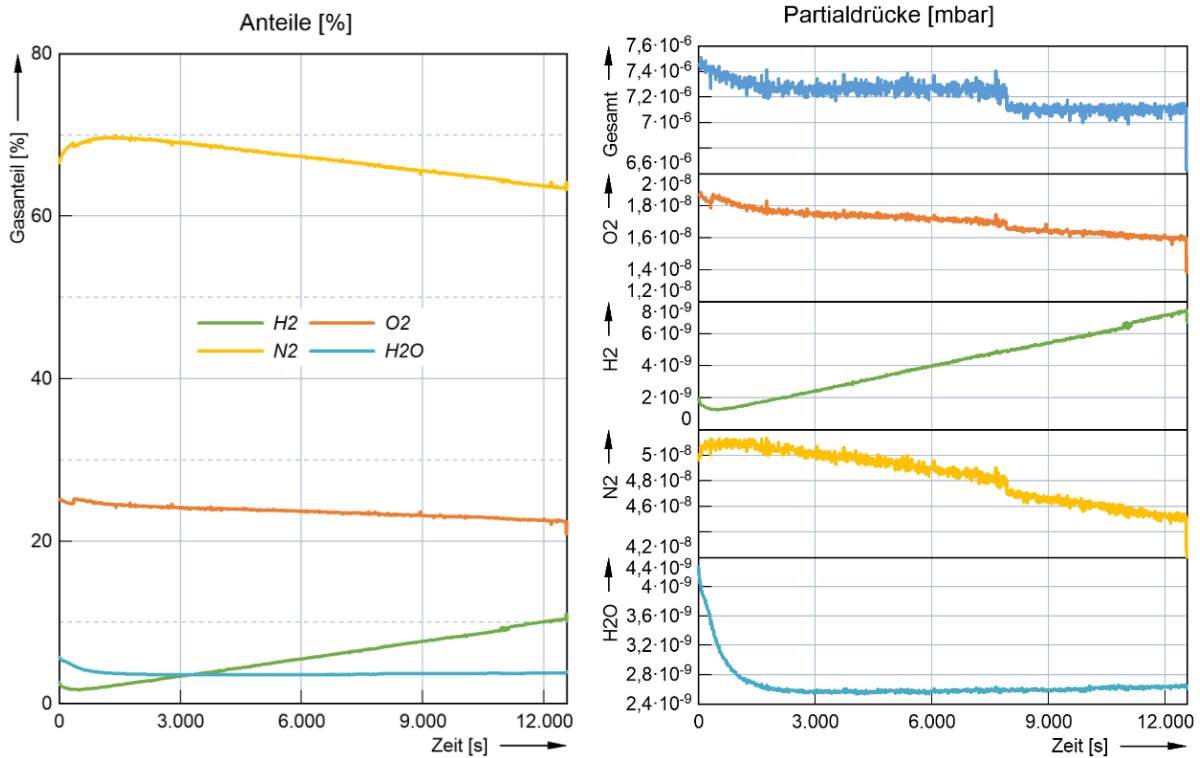


Abb. 5-9: Bestimmung der Gaszusammensetzung im WDL-Bereich. Links: Anteile von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Wasser. Wasserstoff nimmt zu. Rechts: Darstellung der Gasmengen als Partialdrücke.

(links). Durch die Übersättigung in der Kathode kann so der zu viel gelöste Wasserstoff durch das Diaphragma diffundieren, sodass auch im WDL-Bereich eine Übersättigung auftritt, der zu viel gelöste Wasserstoff kann ausgasen. Der verbleibende gelöste Wasserstoff diffundiert weiter zur Anode (auch hier sind Konzentrationsdifferenzen im Elektrolyt die treibende Kraft), wo dieser als Wasserstoffverunreinigung ausgast und mit dem dort produzierten Sauerstoff abtransportiert wird.

In Abb. 5-9 sind exemplarisch Messdaten zur Ermittlung der Gaszusammensetzung dargestellt. Über die Änderungen der Gasanteile kann abgeleitet werden, dass es sich bei dem Gas im WDL-Bereich überwiegend um Wasserstoff handelt. Gemessen wurden Wasserstoff zu Sauerstoffverhältnisse von 9.04 bis 10.68. Gemäß Permeationsberechnungen müssten bei oben beschriebenen Daten die Wasserstoffpermeation 2.98- bis 5.85-fach größer sein, als die Sauerstoffpermeation.

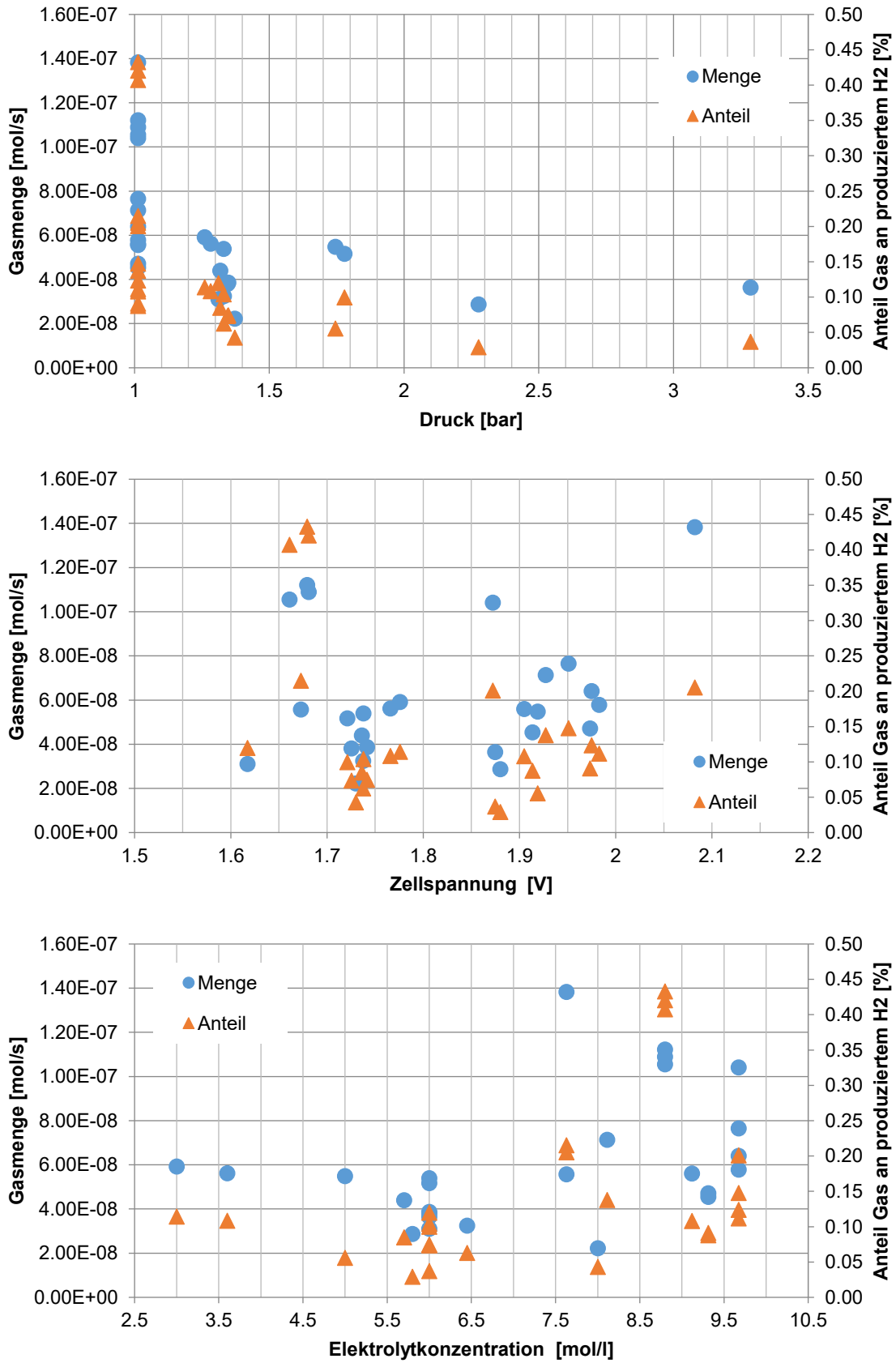


Abb. 5-10: Gemessene Gasmenge im Elektrolytbereich und Anteil des Gases am produzierten Wasserstoff.

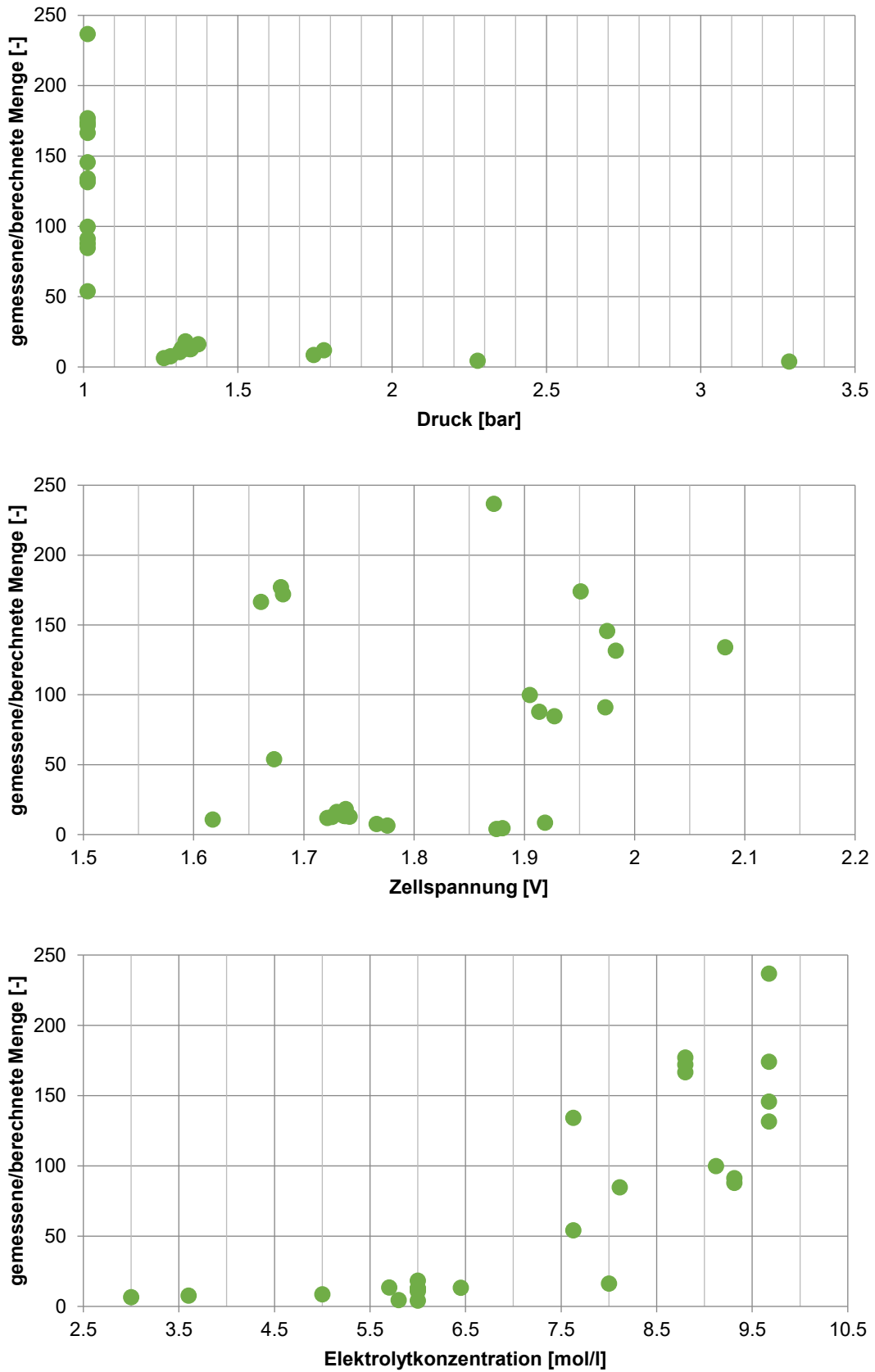


Abb. 5-11: Verhältnis der gemessenen Gasmenge im Elektrolytbereich zur berechneten Menge mit der Permeationstheorie im HPE-Design über verschiedenen Parametern.

5.3. Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Berechnungen ermöglichen folgende Vorhersage

- der Wasserstoffverunreinigung im Sauerstoff: ab einem höheren Druck (>10 bar) ergibt sich die Wasserstoffkonzentration im Sauerstoff nur aus der Permeation des Wasserstoffs auf die Sauerstoffseite. Die Berechnung kann unter Verwendung eines Korrekturfaktors angepasst werden.
- des Wasseraustrags aus der Zelle über Berechnung des Wasserdampfpartialdrucks.

Die Berechnungen zur Permeation von Sauerstoff durch das Diaphragma konnten nicht validiert werden. Da keine Sauerstoffkonzentration messbar war, wird eine vollständige Rekombination des Sauerstoffs auf der Wasserstoffseite zu Wasser angenommen. Validiert werden kann dies durch die Bestimmung des Faraday'schen Wirkungsgrad über die Messung der produzierten Gas-mengen.

Die Analyse des Gases im Elektrolytbereich der HPE-Zelle zeigt, dass eine Übersättigung für den überhöhten Wasserstofftransport durch das Diaphragma verantwortlich ist. Diese Übersättigung scheint nur bei geringem Druck (< 3 bar) aufzutreten, somit ist die Relevanz für die Betrachtung in einem Hochdruckelektrolysesystem nicht gegeben.

6. Modellierung Elektrolysesystem

Ziel der Modellierung ist es, das Verhalten des Elektrolysesystems für einen Betriebspunkt vorherzusagen, diese Ergebnisse mit den Anforderungen an das Elektrolysesystem zu vergleichen und ggf. die Betriebsparameter so anzupassen, dass alle Anforderungen erfüllt werden. Eine Anforderung kann z.B. eine bestimmte Leistungsdichte oder eine Gasproduktionsrate mit bestimmter Gasreinheit sein. Des Weiteren sollen bedingt auch Auswirkungen von Änderungen von Komponenten auf das Gesamtsystem vorhergesagt werden können. Bevor die Modellierung eines gesamten RFCS behandelt wird, wird zunächst die Modellierung des Elektrolysesystems betrachtet. Die Modellierung erfolgte in Matlab/Simulink. Eine Implementierung des Elektrolyseurmodells in Modelle der verschiedenen Teststände ermöglicht die Entwicklung von Anfahrprozeduren.

Tab. 6-1: Komponenten, Beschreibung und die jeweils benötigten Funktionen für Modellierung des ALPHA-Elektrolysesystems.

Komponente	Beschreibung	Benötigte Funktion zur Berechnung von
Zellspannung	<ul style="list-style-type: none"> Berechnung der Zellspannung aus empirischen und theoretischen Daten Vergleich mit thermoneutralen Zellspannung zur Berechnung der thermischen Leistung 	<ul style="list-style-type: none"> Zellspannung Thermoneutrale Spannung
Elektrolytzirkulation	<ul style="list-style-type: none"> Berechnung der Elektrolytkonzentration und Temperatur am Ausgang Berechnung des Wasserstoffgehalts im Elektrolyten Berechnung es Druckverlusts über den Stack Berechnung der Erwärmung des Elektrolyseurs 	<ul style="list-style-type: none"> Druckverlust Wärmekapazität Gas und Elektrolyt Umrechnungen von Einheiten der KOH-Konzentration Wasserverbrauch
Gasproduktion- und Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> Berechnung der Gasproduktion und der -qualitäten. (Feuchtigkeit, Wasserstoff-/Sauerstoffverunreinigungen) 	<ul style="list-style-type: none"> Gasproduktion Wasserdampfpartialdruck Permeation der Gase
Rekombination	<ul style="list-style-type: none"> Berechnung der Rekombination an einem Katalysator mit Wärmeentwicklung, daraus resultierender Erwärmung des Gases und Erhöhung des Wassergehalts 	<ul style="list-style-type: none"> Wärmekapazitäten Reaktionswärmen Rekombinationsraten
Wasserabscheider	<ul style="list-style-type: none"> Berechnung der Menge an abgeschiedenem Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> Wasserdampfpartialdruck

Das Elektrolysesystem wird zur Modellierung in verschiedene Bereiche/Komponenten unterteilt. Dazu ist in Tab. 6-1 eine Übersicht gegeben. Die Komponenten sind in den folgenden Unterkapiteln genauer beschrieben.

6.1. Zellspannung und thermische Leistung

Die Berechnung der Zellspannung ist dann erforderlich, wenn der Elektrolyseur mit einer bekannten Stromstärke betrieben wird. Wird dem Elektrolyseur eine Spannung vorgegeben, erfolgt die Berechnung der resultierenden Stromstärke. Die Modellierung der Komponente *Zellspannung* mit vorgegebenem Strom ist in Abb. 6-1 dargestellt.

Mithilfe der thermoneutralen Spannung (Funktion *ThermoneutralCV*) kann die thermische Leistung des Elektrolyseurs berechnet werden. In Abb. 6-2 ist die thermoneutrale Spannung in Abhängigkeit des Drucks für verschiedene Temperaturen dargestellt. Sie wird mit Gleichung (2-10) berechnet, anstatt der freien Reaktionsenthalpie ΔG wird hier für die Berechnung von E_0 die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie ΔH verwendet.

Die Funktion *CellVoltage* berechnet gemäß Gleichung (2-11) die Zellspannung. Da eine rein theoretische Berechnung der einzelnen Anteile experimentell nicht bestätigt werden konnte, werden sie mit experimentell ermittelten Daten angepasst:

R₁: Hier wird ein konstanter Wert von 0.6 mΩ verwendet. Dieser wurde experimentell durch EIS-Messungen ermittelt.

R_{Elektrolyt}: Zunächst wird ein theoretischer Wert über die Leitfähigkeit (Gleichung (2-23)) und mit den geometrischen Daten des verwendeten Separators berechnet. Die Betrachtungen der Polarisationskurven (Abschnitt 4.2.1) zeigen, dass die Spreizung der einzelnen Zellen groß ist. Es wurde gezeigt, dass bei einer Multiplikation des elektrolytischen Widerstands mit einem Faktor ($f_{\text{Elektrolyt}}$) die verschiedenen Polarisationskurven der einzelnen Zellspannungen abgebildet werden können (s. Abb. 4-4). $f_{\text{Elektrolyt}}$ liegt dabei zwischen 1.0 und 7.5. Erklärt werden können diese großen Unterschiede im Widerstand durch eine unterschiedlich große aktive Fläche und einen größeren Weg, den die Ionen zurücklegen müssen. Dies ist in Abb. 6-3 dargestellt. Beides

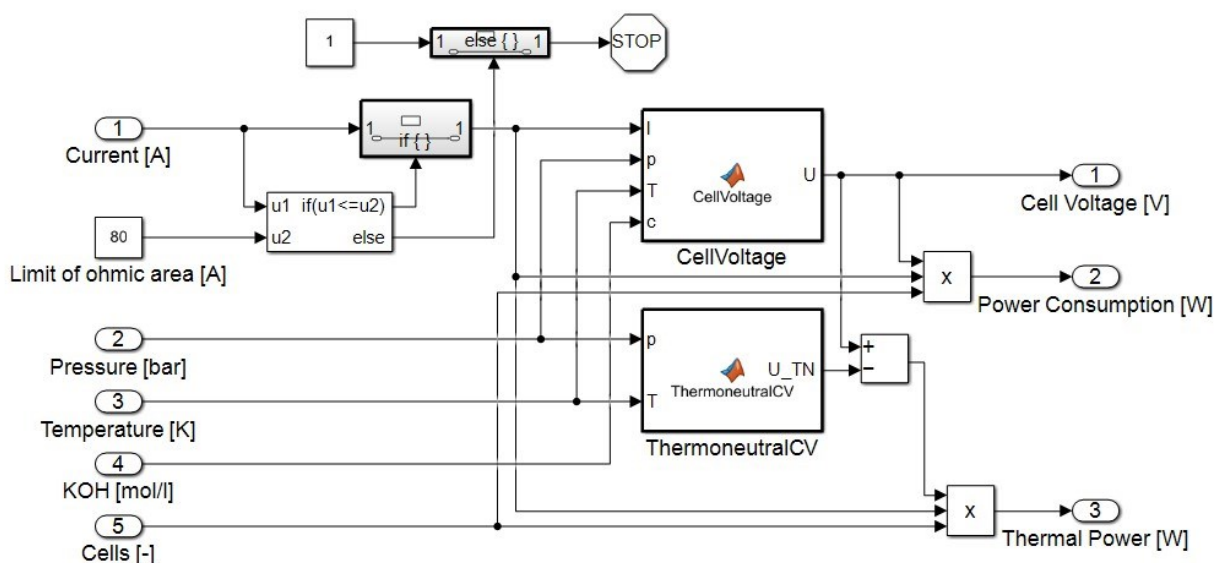


Abb. 6-1: Modellierung: Block *Zellspannung* in Simulink.

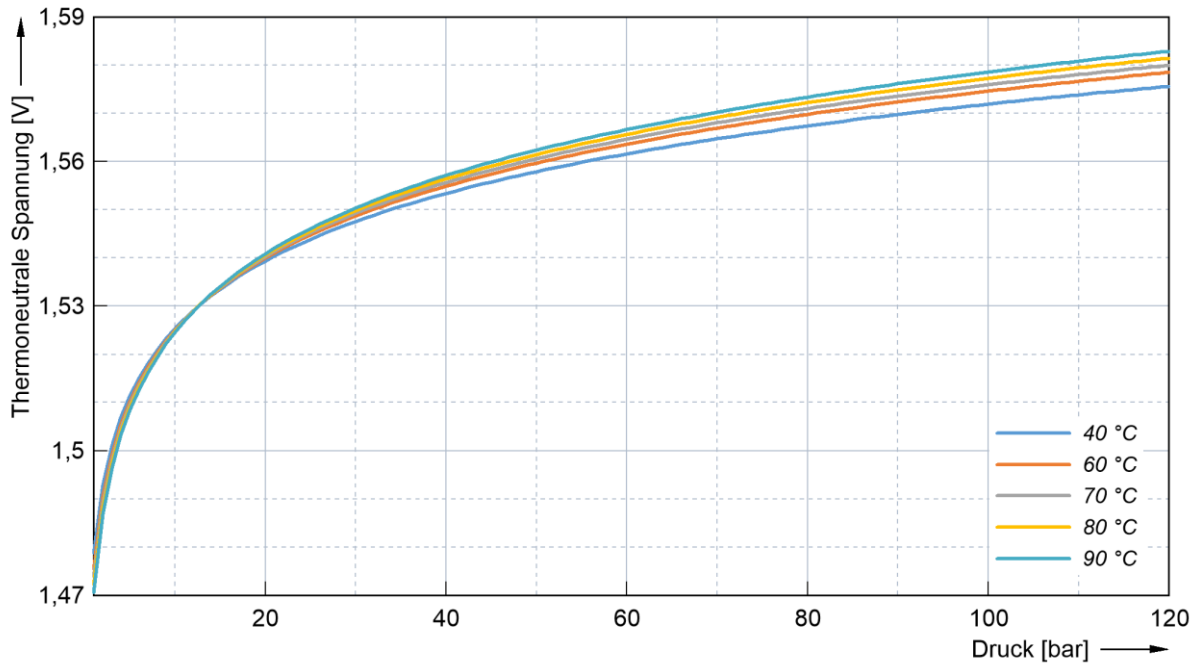


Abb. 6-2: Abhängigkeit der thermoneutralen Zersetzungsspannung in Abhängigkeit des Drucks für verschiedene Temperaturen.

kann durch ein unterschiedliches Durchströmungsverhalten der Kathoden (-räume) hervorgerufen werden.

Je nach Betrachtung (z.B. maximal effizientes System, reales System) kann $f_{\text{Elektrolyt}}$ angepasst werden. Mit zunehmender Anzahl an experimentellen Daten wird dieser Wert genauer.

Die Länge des Pfeils 1 stellt die Dicke des Separators (D) dar. Die Strecke, die Ionen von der Kathode (K) zur Anode (A) zurücklegen müssen, ist um den Faktor der Tortuosität größer und mit Pfeil 2 dargestellt. Mit dieser Länge ist $R_{\text{Elektrolyt}}$ theoretisch berechnet. Tatsächlich finden jedoch die Teilreaktionen (Gleichungen (2-17) und (2-18)) in den Reaktionszonen (grün markiert) statt,

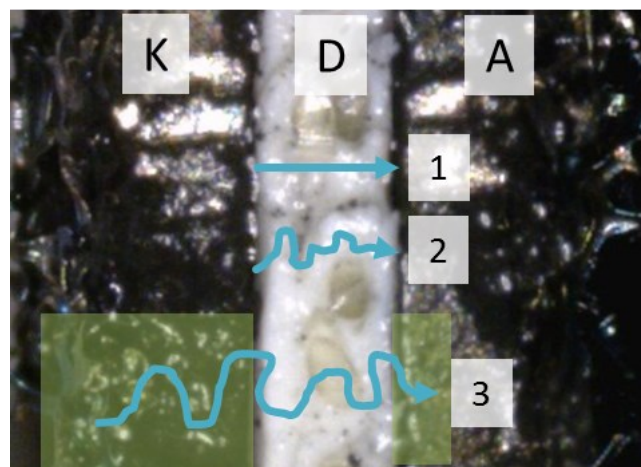


Abb. 6-3: Weg, den Hydroxidionen in einem alkalischen Elektrolyseur zurücklegen müssen: 1: Abstand zwischen Elektrodenoberflächen; 2: Länge der Poren im Separator; 3: Tatsächlicher Weg eines Hydroxidions von Reaktionsort zu Reaktionsort. Reaktionszonen sind grün markiert.

wodurch die Strecke für die Ionen und somit auch der Widerstand größer wird (dargestellt mit Pfeil 3).

$\eta_{\text{Anode+Kathode}}$: Es wird ein gemeinsamer Wert für beide Elektroden gemäß den Ausführungen in Abschnitt 4.2.1 bestimmt.

Alternativ ist die Interpolation der Zellspannung aus einer hinterlegten Polarisationskurvenschar möglich. Dazu müssen ausreichend viele Polarisationskurven bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen und -drücken vorhanden sein.

6.2. Elektrolytzirkulation

Die Elektrolytzirkulation übernimmt beim ALPHA-Design mehrere Funktionen:

- Zufuhr von Wasser in die Reaktionszonen: der Wasserverbrauch durch die Elektrolyse-reaktion wird im Block „Gasproduktion und -zusammensetzung (s. Abschnitt 6.3) basiert auf Gleichung (2-2). Die KOH Konzentration im Elektrolytkreislauf wird durch Umrechnungen und Dichteberechnungen (Funktionen *convertKOH*, *densityKOH*, *densityKOHreverse* und *wt_to_moll*) nach [34] bestimmt.
- Abtransport von Wasserstoff. Der produzierte Wasserstoff wird vom Elektrolytkreislauf aus dem Elektrolyseur transportiert. Für die Skalierung der Systeme und die Berechnung des Druckverlusts wird hier der Gasgehalt im Elektrolyt am Elektrolyseurauslass berechnet.
- Kühlung der Zellen. Mit dem zirkulierenden Elektrolyt wird die bei der Reaktion anfallende Wärme abtransportiert. Der gesamte Wärmeeintrag erfolgt vereinfacht in dieser Modellierung vollständig in die Gase, in den Elektrolyt und in die metallischen Komponenten in den Zellen (Elektroden und Bipolarplatten) sowie die Flansche.

Der Block *Elektrolytzirkulation* ist in Abb. 6-4 dargestellt und setzt oben aufgeführte Punkte um. Das Durchströmen des Elektrolyseurs mit dem Elektrolyt hat einen Druckabfall im Elektrolyt über den Elektrolyseur zur Folge. Dieser wird mit der Funktion *deltaP_EL* bestimmt und beeinflusst die Größe der aktiven Fläche und somit die Zellspannung⁴⁵. Der Druckverlust ist abhängig von der Viskosität des Elektrolyts (beeinflusst von KOH-Konzentration und Temperatur), dem Gasgehalt, der Geometrie (Anzahl der Zellen) und dem Elektrolytvolumenstrom. Die Berechnung basiert auf der in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Anpassung des *Hagen-Poiseuille-Gesetz*.

⁴⁵ Die Auswirkung auf die Zellspannung konnte nicht quantifiziert werden. Hier gilt, je geringer der Druckverlust im Kathodenbereich ist, desto niedriger ist die Zellspannung.

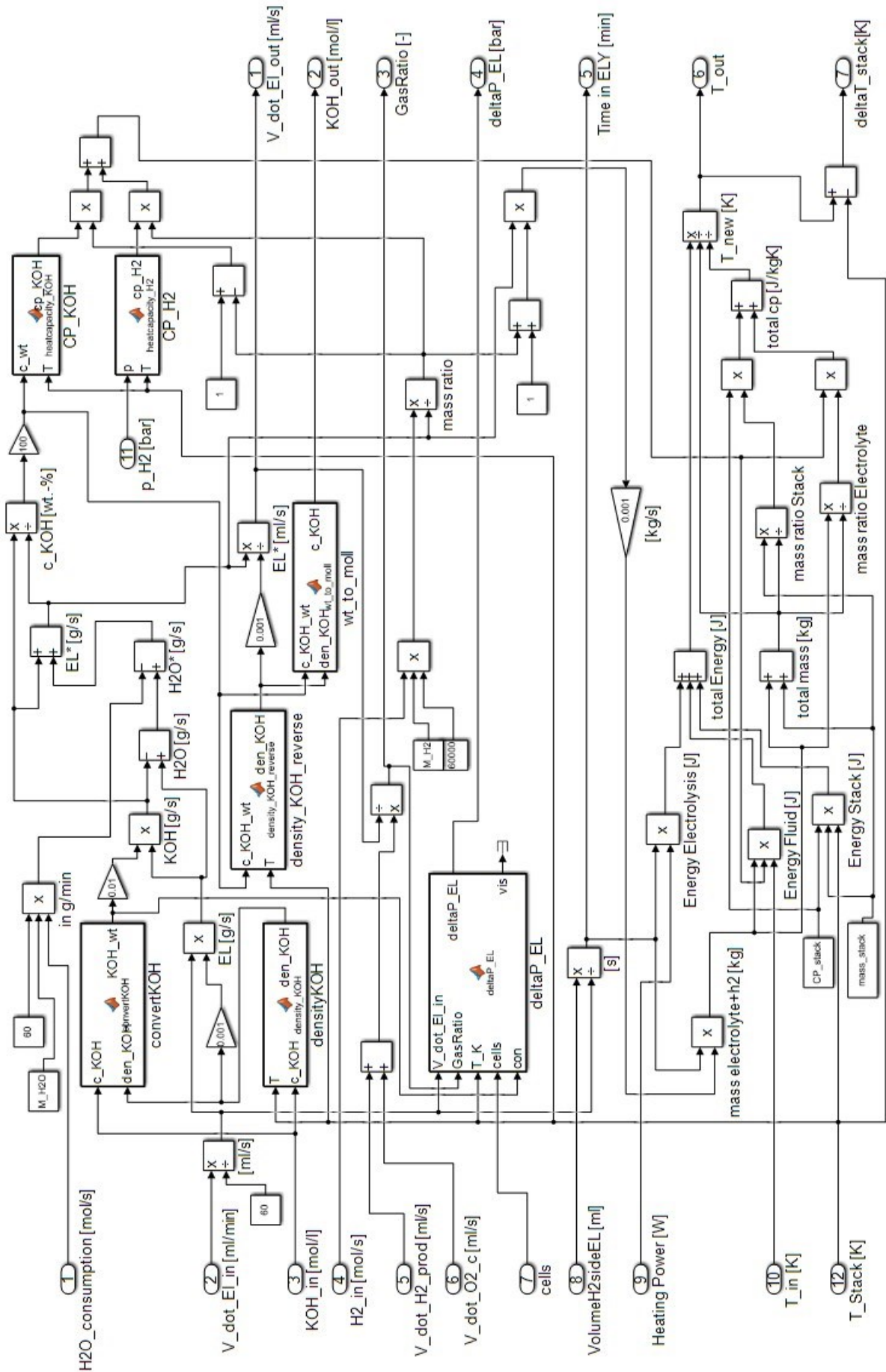


Abb. 6-4: Modellierung: Block Elektrolytzirkulation in Simulink.

6.3. Gasproduktion und -zusammensetzung

Der Block *Gasproduktion und -zusammensetzung* ist in Abb. 6-5 dargestellt und beschreibt die produzierte Gasmenge und -qualität in Abhängigkeit der Betriebsparameter. Die theoretische Gasproduktion kann mithilfe von Gleichung (2-2) berechnet werden und ist in der Modellierung als Funktion $H2prod_faraday$ implementiert. Für die Modellierung wird ein Faraday'scher Wirkungsgrad von 100 % angenommen. Zur Ermittlung des tatsächlichen Faraday'schen Wirkungsgrads müssen Messungen der Gasproduktionsraten durchgeführt werden. Mit den Funktionen $H2crossover$ und $O2crossover$ wird berechnet, wie viel Wasserstoff und Sauerstoff durch den Separator in den jeweils anderen Gasraum gelangen. Einerseits bedeutet dieser Verlust an Gas eine Verringerung des Gesamtwirkungsgrads des Systems, zum anderen dürfen die Sauerstoff- in Wasserstoff und Wasserstoffkonzentrationen in Sauerstoff nicht zu groß werden, da sonst explosive Gemische entstehen. Gemäß Untersuchungen der BAM⁴⁶ liegt ein explosives Gemisch ab ca. 4 mol-% bis 96 mol-% Wasserstoff im Sauerstoff vor [66]⁴⁷.

Den *crossover*-Funktionen liegt das Fick'sche Gesetz zur Diffusion mit vorhergehenden Lösungsvorgängen und anschließenden Ausgasungsvorgängen der Gase im Elektrolyt zugrunde. Die Werte für Löslichkeit der Gase im Elektrolyten sowie die Diffusionskoeffizienten werden aus empirischen Daten interpoliert/berechnet. Die Diskrepanz zwischen diesen berechneten Werten und experimentellen Werten ist in Kapitel 5.2 dargestellt. Damit die Modellierung das Elektrolysesystem möglichst realistisch abbildet, kann die $H2crossover$ Funktion mit dem in Abschnitt 5.2 vorgestellten Faktor f_{Gas} an die experimentellen Werte angepasst werden.

Der Feuchtigkeitsgehalt der beiden Gase wird vereinfacht mit der Funktion *vapour* berechnet. Diese Funktion berechnet zunächst den Wasserdampfpartialdruck in der Zelle, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben. Über das Verhältnis zum Gasdruck wird dann die Menge an ausgetragenenem Wasser berechnet.

Mit den *Rekombinationsraten Anode* und *Kathode* werden Rekombinationen berücksichtigt, die direkt an der jeweiligen Elektrode stattfinden. Für das ALPHA-Design kann für die Kathode eine Rekombinationsrate von 1 (entspricht vollständiger Rekombination) angenommen werden, da experimentell kein Sauerstoff im Wasserstoff nach dem Stack gemessen werden konnte.

⁴⁶ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

⁴⁷ Die untere Explosionsgrenze (UEG) sowie die obere Explosionsgrenze (OEG) von Wasserstoff in Sauerstoff sind nicht konstant über den Druck. Die 4 % (respektive 96 %) stellen hier den schlechtesten Fall bei niedrigem Druck dar. [66].

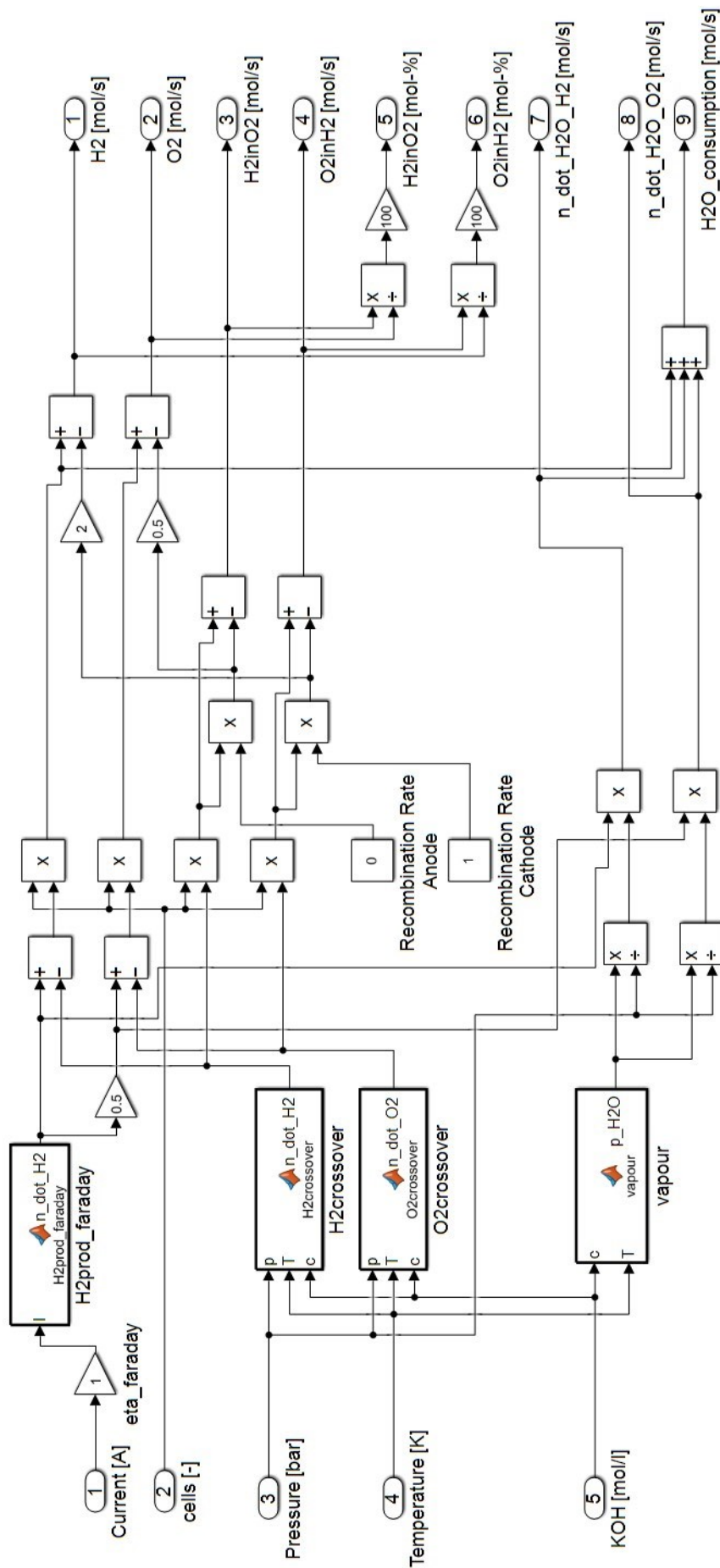


Abb. 6-5: Modellierung: Block Gasproduktion- und Zusammensetzung in Simulink.

6.4. Rekombination außerhalb des Elektrolyseurs

Bei der Rekombination außerhalb des Elektrolyseurs werden die in den Produktgasen enthaltenen Verunreinigungen mit einem Katalysator gereinigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Katalysatoren zur Verwendung in einem Hochdruckelektrolysesystem charakterisiert [67]. Abb. 6-6 zeigt, wo ein solcher Rekombinationskatalysator im Elektrolysesystem implementiert werden kann.

Die Rekombination erfolgt noch auf der Druckseite des Systems, sodass nur gereinigte Gase das System verlassen. Da die bei der Rekombination freiwerdende Wärme in einer Erhöhung der Gas Temperatur resultiert, kann damit auch der Wert der Gasverunreinigung näherungsweise gemessen werden. Eine genaue Aussage der Gaszusammensetzung ist nicht möglich, da die Rekombinationsrate des Katalysators nicht zu jedem Zeitpunkt bekannt ist. Der Block Rekombination ist in Abb. 6-7 dargestellt.

Die Funktionen *Recombinationrate_O2side* und *-_H2side* geben an, wie viel der Rekombinationskatalysator umsetzt. Diese Umsatzraten sind abhängig von der Temperatur und müssen experimentell ermittelt werden. Um die Erwärmung der Gase berechnen zu können, werden die Wärmekapazitäten der Gase und Reaktionswärmen für die vorliegenden Parameter in den entsprechenden Funktionen ermittelt. Diese werden aus hinterlegten Stoffdaten der NIST Datenbank berechnet.

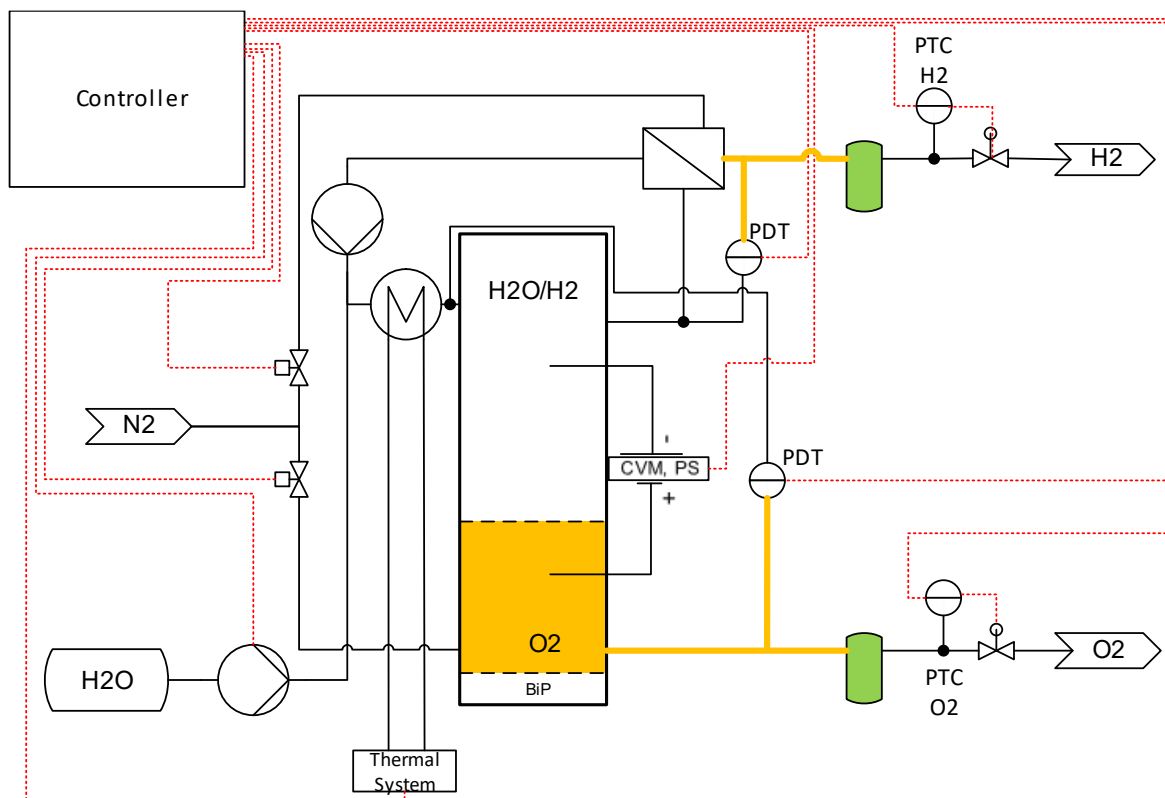


Abb. 6-6: Vereinfachtes Fließbild des ALPHA-Elektrolysesystems mit integrierten Katalysatoren zur Gasreinigung (grün) und Bereich, in dem sich verunreinigtes Gas befinden kann (orange).

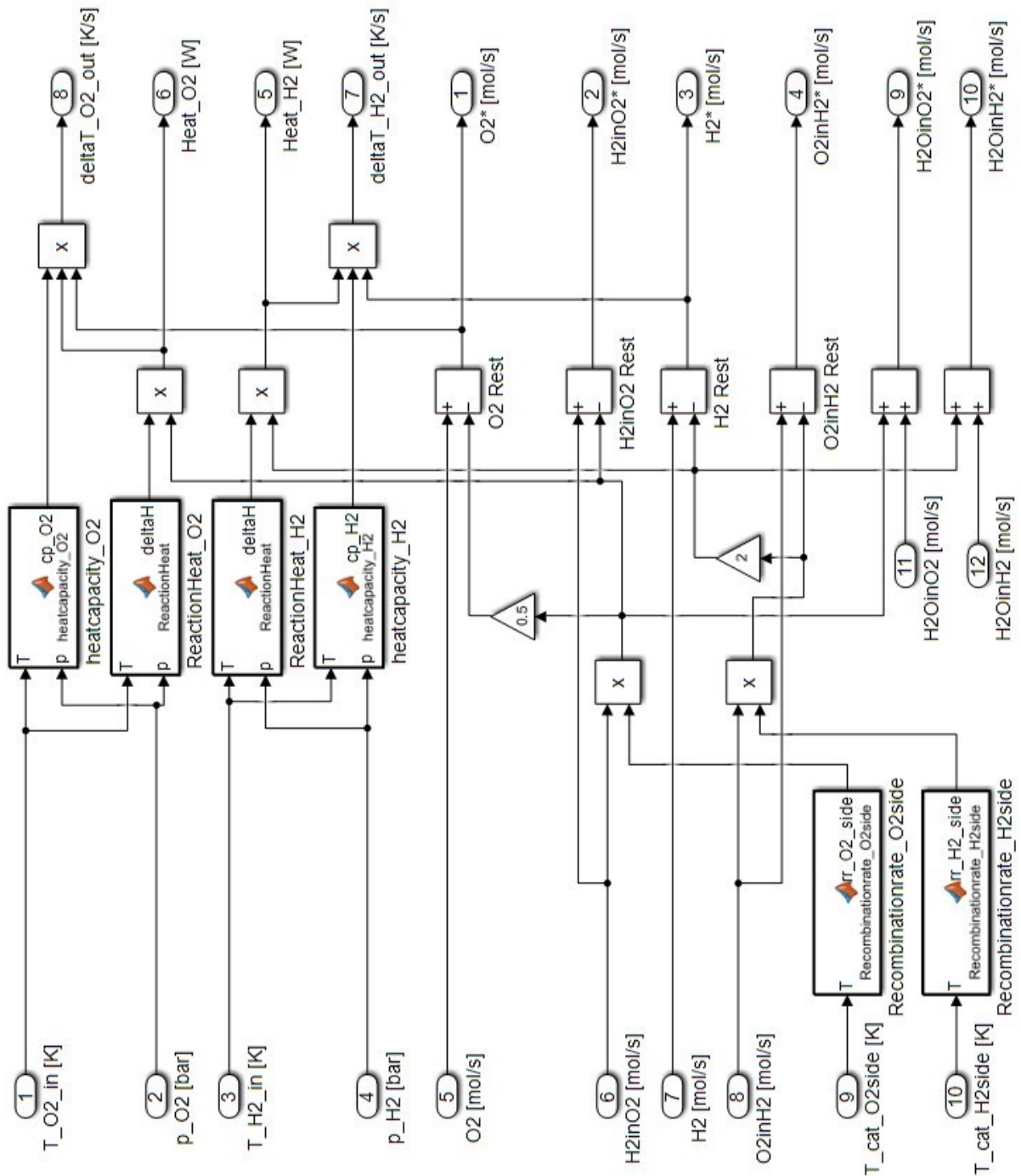


Abb. 6-7: Modellierung: Block Rekombination in Simulink.

6.5. Wasserabscheidung

Die Wasserabscheidung erfolgt durch Kondensation des Wasserdampfs im Gas. Dazu wird mit der Temperatur des Wasserabscheiders der Wasserdampfpartialdruck berechnet. Als vereinfachte Annahme wird keine Kondensation vor dem Abscheider angenommen. Die Modellierung dieser Abscheidung ist in Abb. 6-8 dargestellt. Mit der Funktion *solubility* werden die Mengen an gelöstem Wasserstoff und Sauerstoff im abgeschiedenen Wasser berechnet.

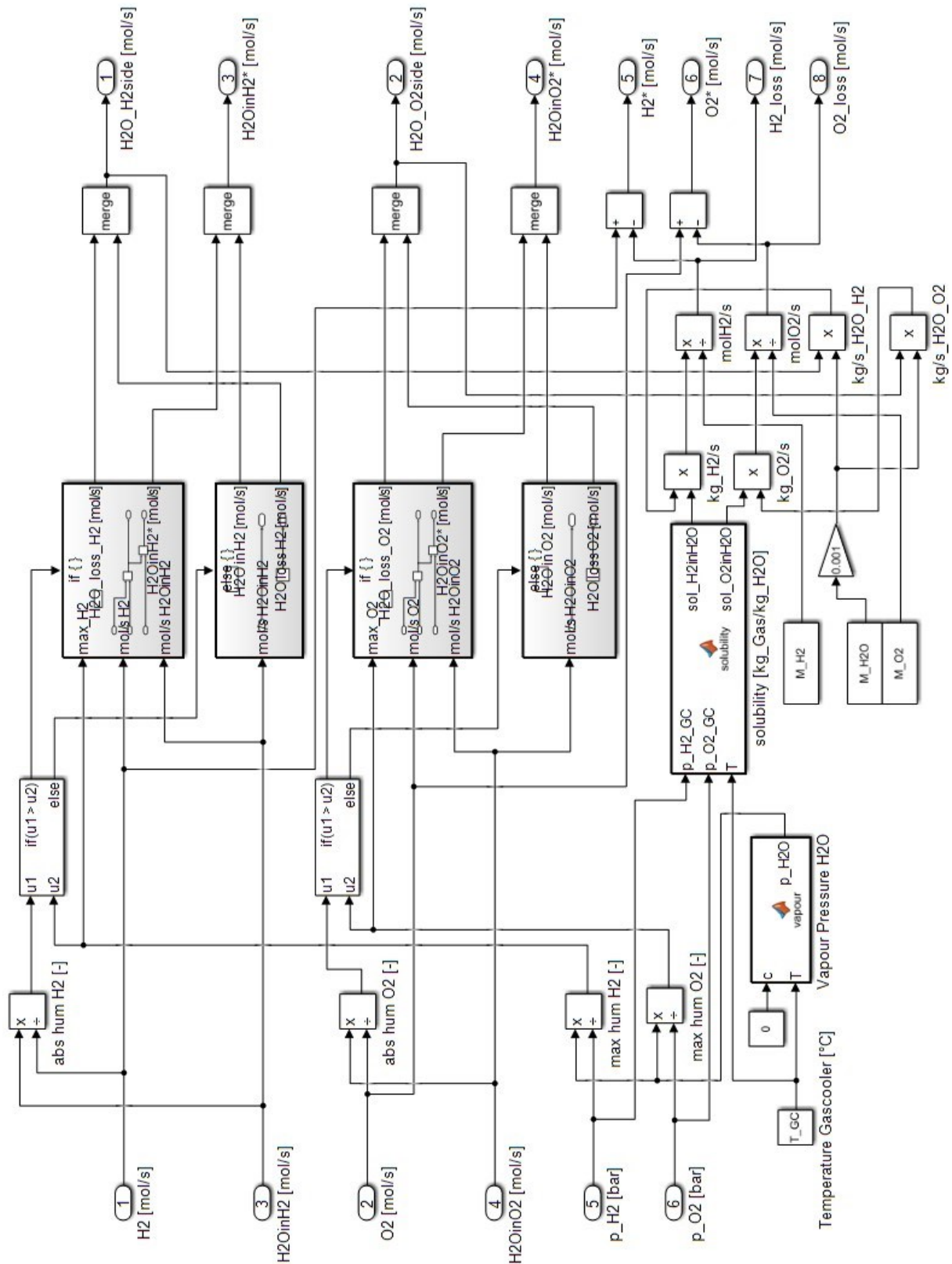


Abb. 6-8: Modellierung: Block Wasserabscheider in Simulink.

6.6. Gesamtsystem und Komponenten

Für das Gesamtsystem sind zwei verschiedene Modellierungen von Interesse. Zum einen eine Modellierung für den stationären Zustand und eine weitere für die instationäre Phasen, wie z.B. den Druckaufbau.

6.6.1. Modellierung für stationären Zustand

Mit diesem Modell werden alle oben beschriebenen Blöcke miteinander verbunden. Ergänzt werden Integratoren, um den Wasseraustrag, Wasserverbrauch sowie die Mengen an produzierten Gasen über der Betriebsdauer zu ermitteln. Zusätzlich sind noch Berechnungen zur abgegebenen thermischen Leistung und der spezifischen Wasserstoffproduktionsrate implementiert.

Mit diesem Modell sind alle Stoffströme und Parameter möglichst detailliert während des Betriebs abgebildet.

6.6.2. Modellierung für Druckaufbauphase

Zusätzlich zu den Verbindungen im Modell für die stationäre Phase sind hier Integratoren implementiert, die Druck und Temperatur im System über der Zeit abbilden können. Der Druckaufbau ist abhängig von den Volumina des Stacks und den BoP-Komponenten und beeinflusst somit erheblich die Druckregelung. Je nach Volumenverhältnis von Wasserstoff- zu Sauerstoffseite und Zieldruck ist die Wasserstoff- oder Sauerstoffdruckregelung die Vorgabe. Ebenso kann mit dieser Modellierung ein druckabhängiger Stromgradient bis zur Zielstromstärke ermittelt werden, um ein geeignetes Λ im Elektrolytkreislauf gewährleisten zu können.

Bei einem nicht vorgeheizten System wird ebenfalls der Temperaturanstieg bis hin zum Erreichen der Betriebstemperatur abgebildet. Über die Schnittstelle zum Thermalsystem können so auch Temperaturen am Elektrolyteingang vorgegeben werden.

Für die in Abschnitt 4.1 definierte Vorgabe der Druckdifferenzen im Elektrolyseur ($p_{O_2} > p_{H_2O} > p_{H_2}$) ist eine genaue Druckregelung notwendig. Diese wird in der Realität mit einer PID⁴⁸-Regelung erreicht, im Modell kann diese für die energetischen Betrachtungen zunächst vernachlässigt werden. Soll jedoch mit dem Modell die Auslegung der Regelparameter analysiert und optimiert werden, ist die Implementierung einer PID-Regelung im Simulink-Modell nötig und möglich. Umgesetzt ist dies in der Airbus RFCS-Modellierung, wo das Elektrolysesystem lediglich durch die stromabhängige, ideale Gasproduktion nach Faraday abgebildet wird. Für weitere Simulationen des Gesamtsystems kann nun die hier erarbeitete, detailliertere Modellierung implementiert werden.

6.7. Integration in RFCS-Gesamtsystem

Zur Integration des Elektrolysesystems in das RFCS-Gesamtsystem sind keine Änderungen an der Elektrolysesystemmodellierung notwendig. Die Input-Parameter werden angepasst, beispielsweise wird keine konstante Stromstärke vorgegeben, sondern ein Profil.

⁴⁸ PID-Regler besteht aus einem P-Glied, einem I-Glied und einem D-Glied; Engl.: proportional-integral-derivative controller.

Lediglich die *StateMachine*, welche den einzelnen Subsystemen vorgibt, in welcher Phase sie sich aufgrund des Zustands des RFCS (Laden/Entladen) zu befinden haben, muss mit dem Elektrolysesystem verknüpft werden. Die vorherigen Überlegungen zur Dimensionierung von Elektrolysesystem, Brennstoffzellensystem und Tanksystem können dann mit der Modellierung überprüft werden. Synergien zwischen den Subsystemen, wie ein gemeinsamer Thermalkreislauf, können implementiert werden.

6.8. Passivphase

Eine RFCS spezifische Anforderung an das Elektrolysesystem ist die Passivphase, oder Standby-Fähigkeit. Während die Brennstoffzelle betrieben wird, muss das Elektrolysesystem in einen Zustand gebracht werden, in dem

- es zu keinem Zeitpunkt zu explosiven Gasgemischen kommen darf,
- schnell bei Umschalten von Entladen zu Aufladen Gase in der erforderlichen Qualität produziert werden können,
- keine oder nur eine geringe Menge an elektrischer Energie verbraucht wird.

Gegenüber dem HPE-Design [68] vereinfacht sich die Passivphase mit der ALPHA-Zelle erheblich.

Passivkonzept für ALPHA-Elektrolysesystem:

Vor und nach dem Elektrolyseur werden im Elektrolytkreislauf zwei Ventile implementiert (siehe Abb. 6-9). Nach Abschalten des Betriebsstroms wird der Elektrolyt noch so lange weiterzirkuliert, bis keine Gasblasen mehr im Elektrolytkreislauf vorhanden sind, anschließend werden beide Ventile geschlossen. Die im Elektrolyt gelöste Menge an Wasserstoff ist nun limitiert, sodass auch die Wasserstoff- in Sauerstoffkonzentration nicht beliebig groß werden kann.

Selbst bei einem gleichen Volumenverhältnis zwischen Elektrolyt und Sauerstoff wäre das Mischungsverhältnis von Wasserstoff in Sauerstoff (bei einem vollständigen, unrealistischen Übertritt des Wasserstoffs in den Sauerstoffbereich) 0.174 mol-% und damit deutlich unterhalb eines explosiven Gemischs (Betriebspunkt: 100 bar, 80 °C). Im System gilt: *Sauerstoffvolumen* >> *abgesperrtes Elektrolytvolumen*, daher ist mit diesem Konzept keine Gefahr eines explosiven Wasser-

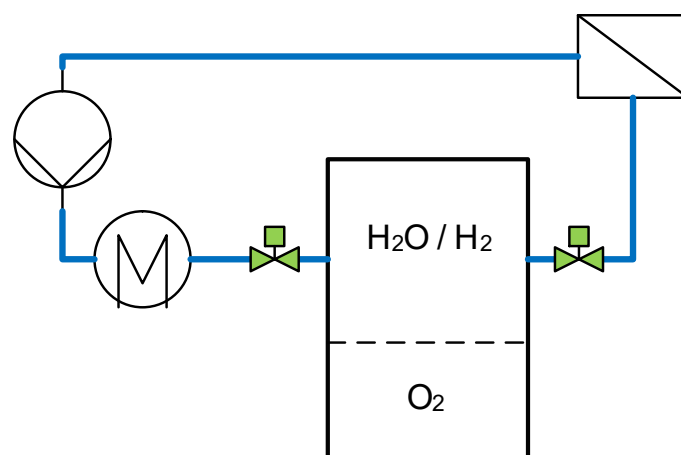


Abb. 6-9: Elektrolytkreislauf mit Ventilen (grün), die für ein Standbykonzept des ALPHA-Systems nötig sind.

stoff- in Sauerstoffgemischs gegeben. Sauerstoff gelangt ebenfalls durch Permeation auf die Wasserstoff- /Elektrolytseite, allerdings würde, aufgrund des abgeschlossenen Volumens, ein Ausgasen des Sauerstoffs zu einer sofortigen Druckerhöhung führen, die dann wieder zu einer Lösung des eben ausgegasteten Sauerstoffs im Elektrolyt führt.

Der Wasserstoffdruck außerhalb des Kreislaufs und der Sauerstoffdruck müssen auf denselben Wert geregelt werden, sodass beim Öffnen der beiden Ventile zum Ende der Passivphase kein Druckstoß auftritt, welcher zu einer Beschädigung der Membran führen kann.

6.9. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt ist die Modellierung eines Elektrolysesystems beschrieben. Grundlagen dafür sind die durchgeführten Tests, die Analysen der Ergebnisse sowie die theoretische Beschreibung der elektrochemischen Vorgänge. Die Modellierung ist an das ALPHA-System angepasst, kann jedoch auch für andere (alkalische) Elektrolysesysteme modifiziert werden. Durch die Verwendung von empirischen Werten für Stoffeigenschaften (gültig für alle alkalischen Systeme) und von experimentellen Daten des ALPHA-Systems, wird eine möglichst genaue Vorhersage des Systemverhaltens erwartet.

Das Modell kann in die bestehende Modellierung des hybriden RFC-Gesamtsystems implementiert werden. Damit können dann sowohl Komponenten ausgelegt (z.B. Regler und Ventile), Dimensionen überprüft (Anzahl der Zellen), gefährliche Betriebspunkte ausgemacht und die für den Vergleich von Energiespeichern wichtigen Parameter der Energie- und Leistungsdichte berechnet werden.

7. Energetische Betrachtungen

In diesem Kapitel werden Berechnungen vorgestellt, die mithilfe der in Kapitel 6 beschriebenen Modellierung durchgeführt werden. Das Ziel dieser Berechnungen ist es, die optimalen Betriebsparameter für bestimmte Anforderungen zu finden. Die für diese Modellierung verwendeten Parameter sind entweder bereits in Kapitel 6 beschrieben oder hier aufgeführt.

7.1. Elektrolysesystem

Für das Elektrolysesystem ist die Ermittlung von zwei Betriebsparametern besonders interessant, der Betriebstemperatur und der Stromdichte. Der Betriebsdruck ist eine Anforderung. Aufgrund der mit steigendem Druck zunehmenden Gasverunreinigungen und mechanischen Anforderungen an alle Komponenten ist es nicht sinnvoll, das System bei einem deutlich größeren Druck zu betreiben als gefordert. Zu beachten ist jedoch, dass ein zu niedriger Betriebsdruck in großen volumetrischen Durchflussmengen von Wasserstoff und Sauerstoff resultiert.

In Abb. 7-1 sind exemplarisch mit der Modellierung für das ALPHA-Design ermittelte Werte im stationären Zustand für die Wasserstoff- in Sauerstoffverunreinigung ohne nachgeschaltete Rekombination und die benötigte elektrische Energie pro produziertem kg Wasserstoff dargestellt. Die verwendeten Parameter für die Simulation des stationären Zustands sind Tab. 7-1 zu entnehmen.

Die Darstellung der benötigten elektrischen Energie pro produziertem kg Wasserstoff hat gegenüber der Zellspannung den Vorteil, dass hier Gasverluste (z.B. Permeation) mitberücksichtigt werden. Zudem kann bei der Betrachtung auf Systemebene der Energieverbrauch der Sensoren, Pumpen und Ventile dazu addiert werden. Der hier dargestellte Wert berücksichtigt nur den Energieverbrauch der Zellen. Anhand dieser Kennlinien lässt sich ein Systembetriebspunkt auswählen. Wie zu erwarten, resultiert bei Stromstärken $> 3-4$ A eine höhere Temperatur in kleineren benötigten Energiemengen für die Produktion eines kg Wasserstoffs. Zudem zeigt sich, dass das System in einem Bereich mit Stromstärken $< 6-12$ A nicht betrieben werden kann, ohne das explosive Wasserstoff-/Sauerstoffgemische vorliegen.

Tab. 7-1: Parameter für Berechnungen im stationären Zustand.

Parameter	Beschreibung	Wert
p	Systemdruck (Wasserstoff)	100 bar
I	Stromstärke	Variabel (3 A bis 60 A)
T_{set}	Eingestellte Temperatur am Elektrolyteingang	60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C
$f_{\text{Elektrolyt}}$	Faktor für Elektrolytwiderstand	1
f_{Gas}	Faktor für H ₂ -crossover	2.76
$\dot{V}_{\text{Elektrolyt}}$	Elektrolytvolumenstrom pro Zelle	60 ml/min
c_{KOH}	KOH-Konzentration am Elektrolyteingang	6 mol/l

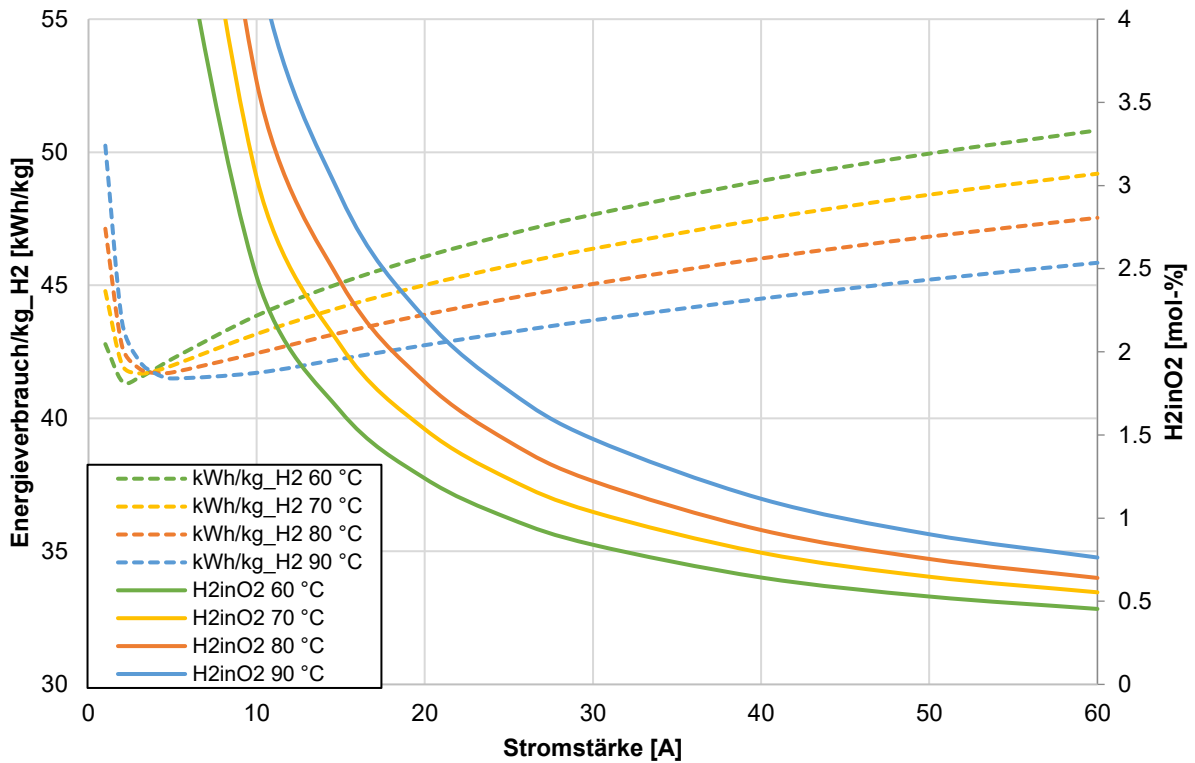


Abb. 7-1: Energieverbrauch pro produziertem kg Wasserstoff und Wasserstoffkonzentration im Sauerstoff für stationären Zustand in Abhängigkeit des Betriebsstroms bei verschiedenen Temperaturen und einem Betriebsdruck von 100 bar.

7.2. Regeneratives Brennstoffzellensystem

Eine RFCS spezifische Anforderung an das Elektrolysesystem ist dessen Zyklusfähigkeit. Hier ist exemplarisch ein Zyklus des ALPHA-Systems, der mit der Modellierung aus Kapitel 6 simuliert wurde, beschrieben.

Zunächst wird ein Elektrolysezyklus nach einer Passivphase mit Parametern gemäß Tab. 7-2 berechnet (Simulation 1). Die Stromvorgabe ist dabei angelehnt an eine Energieversorgung über ein Photovoltaiksystem.

Wichtige Parameter der Simulationsergebnisse der Aktivphase sind in Abb. 7-2 dargestellt.

In Abb. 7-2 sind zwei Bereiche rot markiert, in denen die Wasserstoffkonzentration im Sauerstoff über 2.0 mol-% (Grenze für Laborbetrieb) beträgt, sowie gestrichelt markiert, wo die 4.0 mol % Grenze (UEG) überschritten wird. Der Betrieb des Elektrolyseurs muss folglich so angepasst werden, dass zu keiner Zeit Wasserstoffkonzentrationen über der UEG liegen (bzw. unter 2.0 mol-% im Laborbetrieb).

In Abb. 7-3 ist die Simulation des angepassten Betriebs des Elektrolyseurs dargestellt (Simulation 2), sodass hier keine Wasserstoffkonzentrationen > UEG auftreten. Die dafür verwendeten Parameter sind in Tab. 7-3 zusammengefasst. Da zu Beginn des Elektrolysebetriebs das Tanksystem nicht mit Gasen gefüllt ist, ist ein Starten des Elektrolysesystems bei niedrigerem Druck möglich. Das Ende des Betriebs des Elektrolysesystems hingegen lässt keine Druckreduzierung zu, hier

Tab. 7-2: Parameter für Simulation eines RFCS-Elektrolysezyklus.

Parameter	Beschreibung	Wert
$P_{\text{passiv, end}}$	Systemdruck (H ₂) am Ende der Passivphase	100 bar
I	Stromstärke	Variabel (0.5 A bis 54.95 A, im Mittel 35 A)
T_{set}	Eingestellte Temperatur am Elektrolyteingang	80 °C
$f_{\text{Elektrolyt}}$	Faktor für Elektrolytwiderstand	1
f_{Gas}	Faktor für H ₂ -crossover	2.76
$\dot{V}_{\text{Elektrolyt}}$	Elektrolytvolumenstrom pro Zelle	60 ml/min
c_{KOH}	KOH-Konzentration am Elektrolyteingang	6 mol/l
cells	Zellenanzahl des Elektrolyseurs	32
T_{GC}	Temperatur des Wasserabscheiders	5 °C
$T_{\text{stack, p, e}}$	Temperatur des Elektrolyseurs am Ende der Passivphase	80 °C
t_{aktiv}	Aktivphase des Elektrolyseurs	90 min

wird der Strom bei 9.07 A abgeschaltet. Um den so entstehenden Gasverlust zu kompensieren, muss das System größer dimensioniert werden.

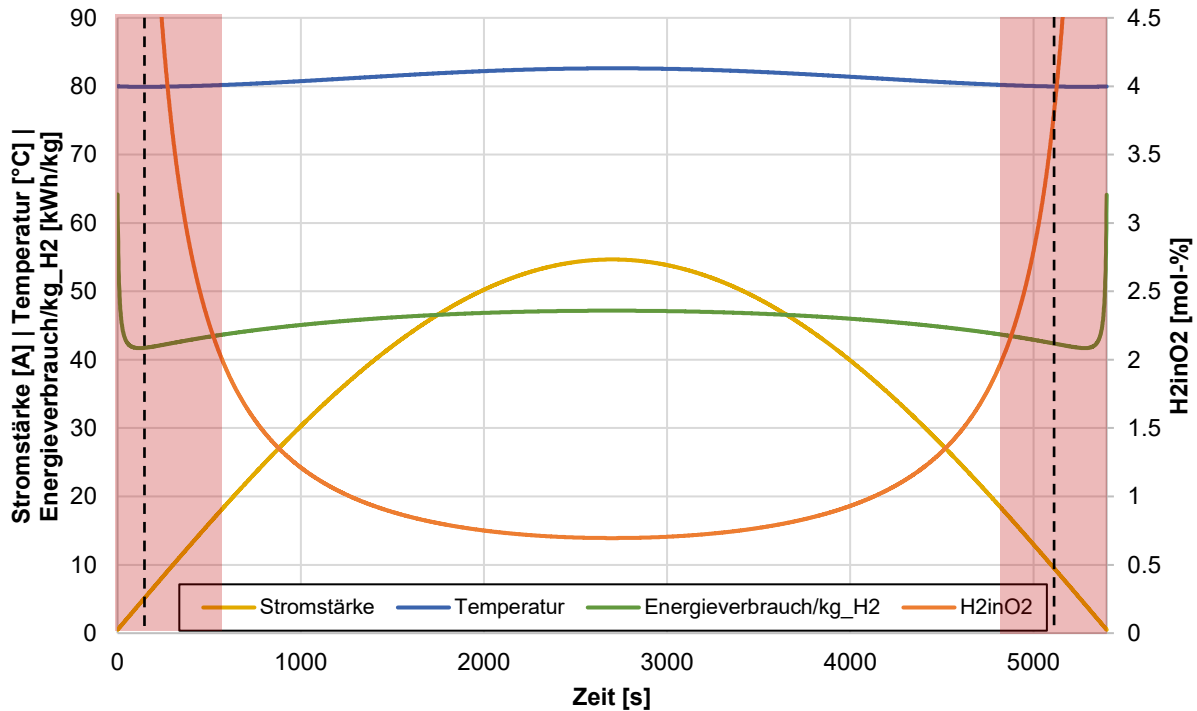


Abb. 7-2: Simulationsergebnisse (angelegte Stromstärke, Zelltemperatur, Wasserstoffkonzentration in Sauerstoff und el. Energieverbrauch pro produziertem kg Wasserstoff) von ALPHA-Elektrolyseur einer 90-minütigen Aktivphase bei 100 bar Betriebsdruck.

Tab. 7-3: Angepasste Parameter für Simulation eines RFCS-Elektrolysezyklus.

Parameter	Beschreibung	Wert
$P_{\text{passiv, end}}$	Systemdruck (H ₂) am Ende der Passivphase	56 bar
I	Stromstärke	Variabel (2.5 A bis 53.52 A, im Mittel 36.23 A)
T_{set}	Temperatur des Elektrolyts nach Passivphase	45 °C mit Gradient: 1 K/min bis 80 °C
$f_{\text{Elektrolyt}}$	Faktor für Elektrolytwiderstand	1
f_{Gas}	Faktor für H ₂ -crossover	2.76
$\dot{V}_{\text{Elektrolyt}}$	Elektrolytvolumenstrom pro Zelle	60 ml/min
c_{KOH}	KOH-Konzentration am Elektrolyteingang	6 mol/l
cells	Zellenanzahl des Elektrolyseurs	32
T_{GC}	Temperatur des Wasserabscheiders	5 °C
$T_{\text{stack, p, e}}$	Temperatur des Elektrolyseurs am Ende der Passivphase	45 °C
t_{aktiv}	Aktivphase des Elektrolyseurs	86.3 min

Tab. 7-4 fasst die während des Elektrolysebetriebs benötigten und produzierten Mengen für beide Simulationen zusammen.

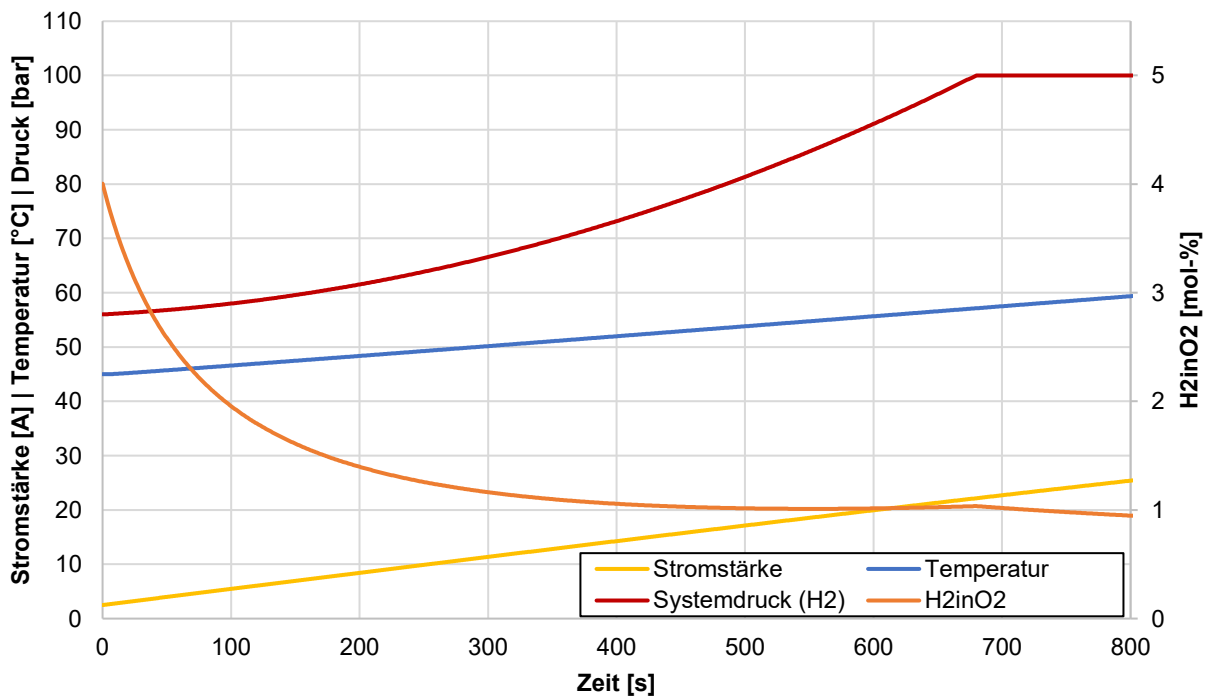


Abb. 7-3: Simulationsergebnisse (Stromstärke, Zelltemperatur, Wasserstoffkonzentration in Sauerstoff und Systemdruck) des ALPHA-Elektrolyseurs mit angepassten Parametern. Es sind die ersten 800 s abgebildet.

Tab. 7-4: Ergebnisse (Stoffmengen) der Simulationen der Aktivphase des ALPHA-Elektrolyseurs bei 100 bar.

Stoff	Wert Simulation 1	Wert Simulation 2
Wasserstoff (produziert)	31.115 mol	30.937 mol
Sauerstoff (produziert)	15.640 mol	15.538 mol
Verhältnis H ₂ /O ₂	1.989	1.991
Wasser (verbraucht für Elektrolyse)	561.220 g	558.050 g
Wasser (abgeschieden)	16.4 mg	11.8 mg
Wasserdampf in H ₂	48.8 mg	44.4 mg
Wasserdampf in O ₂	24.5 mg	22.3 mg
Benötigte el. Energie (für Elektrolyse)	2.895 kWh	2.908 kWh

Dieses Beispiel soll zeigen, wie mit der Modellierung des Elektrolysesystems Betriebsparameter ermittelt und Dimensionen des Systems abgeschätzt werden können. Des Weiteren sind Betrachtungen von Schnittstellen mit anderen Systemen des regenerativen Brennstoffzellensystems (z.B. gemeinsames Thermalsystem mit Brennstoffzelle) möglich, sodass der Gesamtbetrieb simuliert und angepasst werden kann. Nach Auslegung von Systemgröße und Komponenten kann dann eine realistische Berechnung der Energiedichte erfolgen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Um einem weltweit steigenden Bedarf an Speicherkapazität für elektrische Energie gerecht werden zu können, ist die Verwendung von regenerativen Brennstoffzellensystemen eine Alternative zu Sekundärbatterien. Insbesondere bei Spezialanwendungen (z.B. Raumfahrt) oder wo Synergien mit anderen Systemen möglich/gefordert sind, ist der Einsatz eines RFCS attraktiv. Eine Kernkomponente eines RFCS ist das Elektrolysesystem, das die „Ladefunktion“ des Energiespeichers übernimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verwendung eines alkalischen Hochdruckelektrolysesystems vorgesehen, das Wasserstoff und Sauerstoff bei einem Druck von 100 bar bereitstellen kann.

Die durchgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen ermöglichen eine theoretische Beschreibung von (alkalischen) Elektrolysesystemen. Zunächst konnte so ermittelt werden, aus welchen Gründen das System mit dem ursprünglich vorgesehenen Zelldesign (HPE) nicht alle Anforderungen für eine Raumfahrtanwendung erfüllen kann. Dies sind die unzureichende Wasserzuführung an die Kathode, eine inhomogene KOH-Verteilung im Elektrolyt im Betrieb sowie Ansammlungen von gasförmigem Wasserstoff im Elektrolytbereich. Diese drei Gründe führen zu dem Problem, dass die tatsächliche, aktive Fläche in der Zelle und somit auch der Wirkungsgrad abnimmt. Durch entsprechende Berechnungen zum Wassertransport durch das Diaphragma konnte gezeigt werden, wie eine aktive Wassernachführung funktionieren kann. Dies führt jedoch zu Problemen in Mehrzellenstacks, da kleinste Unterschiede im Druck zu großen Unterschieden in der zugeführten Menge an Wasser führen. Die durchgeführten Optimierungen am HPE-Zelldesign wie z.B. eine Verbesserung der Anbindung durch Gelelektrolyt oder ein aktives Durchspülen des Elektrolytbereichs brachten teilweise eine Verbesserung des Wirkungsgrads und auch eine Verlängerung des stationären Betriebs, dennoch werden die Anforderungen an den Elektrolyseur so nicht erfüllt.

Mit den Erkenntnissen aus den HPE-Optimierungsversuchen konnte ein neues Zelldesign mit geändertem Funktionsprinzip entwickelt werden – das sog. ALPHA-Design. Hier wird im Vergleich zum HPE-Design auf ein Diaphragma und den dedizierten Elektrolytbereich verzichtet, der Kathodenbereich wird etwas vergrößert und mit Elektrolyt durchspült. Die Separation des Wasserstoffs aus dem Elektrolyt erfolgt außerhalb des Elektrolyseurs, jedoch noch bei Betriebsdruck. Die thermale Regulierung des Elektrolyseurs kann nun über den Katholytkreislauf erfolgen, was in einer erheblichen Reduktion von Kosten, Komplexität und Gewicht der Bipolarplatten resultiert. Durch den nun nicht mehr immobil vorliegenden Elektrolyt werden weitere BoP-Komponenten, wie z.B. eine Pumpe für die Elektrolytzirkulation und ein Abscheider für Wasserstoff aus dem Elektrolytkreislauf, benötigt. Die Komplexität des Gesamtsystems wird dadurch erhöht.

In einer großen Testkampagne wurden Elektrolyseure mit dem ALPHA-Prinzip in allen Betriebsbereichen (Druck, Temperatur, Stromdichte) untersucht. Die Anforderungen an ein Hochdruckelektrolysesystem für RFCS konnten erfüllt werden. Der tatsächliche Betrieb in einem RFCS konnte noch nicht durchgeführt werden.

Mit Versuchsdaten wurden, zusammen mit den theoretischen Grundlagen, Zusammenhänge entwickelt und verifiziert, die eine theoretische Beschreibung des Elektrolysesystems ermöglichen.

Umgesetzt wurde diese theoretische Beschreibung in einer Modellierung des gesamten Elektrolysesystems mit Matlab/Simulink. Die Modellierung deckt folgende Bereiche ab:

- Zellspannung und Wirkungsgrad basierend auf elektrochemischen Grundlagen und/oder empirisch ermittelten Daten
- Gasqualitäten (Reinheit, Feuchtigkeit)
- Elektrolyteigenschaften (Gasgehalt, Temperatur, Konzentration)
- Betriebsparameter (Drücke, Temperaturen)
- Simulation stationärer und instationärer Zustände
- Gasmengen, Wasserverbrauch und Energieverbrauch über instationäre Phasen

Als Beispiele wurden Simulationsergebnisse für stationäre Zustände sowie eine Aktivphase mit und ohne Parameteranpassung vorgestellt.

Die Modellierung wurde dabei möglichst systemunspezifisch umgesetzt, sodass mit einigen Anpassungen auch andere Elektrolysesysteme abgebildet werden können.

Eine Integration dieser Modellierung in die Modellierung des Airbus RFCS ist vorgesehen, sodass damit eine Auslegung/Validierung des gesamten Systems sowie seiner Betriebsparameter erfolgen kann.

Um die Modellierung zu verbessern, müssen Messungen der Gasproduktionsraten durchgeführt werden. Ebenso ist bisher keine Degradation der Elektrolyseleistung mit zunehmender Anzahl an Zyklen vorgesehen. Diese konnte experimentell bisher nicht quantifiziert werden, dazu sind Zyklustests nötig. Sind diese Tests und Messungen durchgeführt und die Verbesserungen implementiert, kann das Elektrolysesystem vollumfänglich simuliert werden. Dies ermöglicht eine Berechnung der Energie- und Leistungsdichten, was dann für den Vergleich mit anderen Energiespeichern verwendet werden kann.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Gür, T.M.: Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy & Environmental Science* 11 (2018) Nr. 10, S. 2696–2767
- [2] International Renewable Energy Agency: *Electricity storage and renewables: Costs and markets to 2030*, 2017
- [3] BARBIR, F.; MOLTER, T.; DALTON, L.: Efficiency and weight trade-off analysis of regenerative fuel cells as energy storage for aerospace applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) Nr. 4, S. 351–357
- [4] Markgraf, S.: *Aufbau und Charakterisierung eines alkalischen regenerativen Brennstoffzellensystems für die Raumfahrt*. Dissertation, Technische Universität Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Luft- und Raumfahrttechnik, Dresden, 2013
- [5] Bents, D.J.; Chang, B.-J.; Johnson, D.W. et al.: *Closed-Cycle Hydrogen-Oxygen Regenerative Fuel Cell at the NASA Glenn Research Center - An Update*. Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 2008
- [6] ESA: *Regenerative PEM Fuel Cells*. CERTH/UPAT/ADVENT, 2013
- [7] Mason, L.; Rucker, M.: *Common Power And Energy Storage Solutions to support Lunar and Mars Surface Exploration Missions*, 2019
- [8] Jakupca, I.: *NASA Fuel Cell and Hydrogen Activities Presented*. 2019
- [9] Patel, M.R.: *Spacecraft power systems*. Boca Raton: CRC Press, 2005
- [10] Messerschmid, E.; Fasoulas, S.: *Raumfahrtsysteme*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011
- [11] Fasoulas, S.; Kuznecov, M.; Otschik, P. et al.: *Regenerative Solid Oxide Fuel Cell for Mars Applications*. Executive Summary of the Final Report ILR-RSN02P04. Dresden, 2002
- [12] Bagotsky, V.S.: *Fundamentals of Electrochemistry*. Hoboken N.J.: Wiley-Interscience, 2006
- [13] Hamann, C.H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998
- [14] Hartig-Weiß, A.; Bernt, M.; Siebel, A. et al.: A Platinum Micro-Reference Electrode for Impedance Measurements in a PEM Water Electrolysis Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021) Nr. 11, S. 114511
- [15] Harmansa, N.-E.; Herdrich, G.; Fasoulas, S.: *Development of a Water Propulsion System for Small Satellites*. IAC (2017)
- [16] Kurzweil, P.; Dietlmeier, O.K.: *Elektrochemische Speicher*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015
- [17] Faraday, M.: VI. Experimental researches in electricity.-Seventh Series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 124 (1834), S. 77–122
- [18] Kurzweil, P.: *Chemie. Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015
- [19] Dobrinski, P.; Krakau, G.; Vogel, A.: *Physik für Ingenieure*. Wiesbaden: Teubner, 2006
- [20] Weigand, B.; Köhler, J.; Wolfersdorf, J. von: *Thermodynamik kompakt*. Berlin: Springer, 2008
- [21] Moore, W.J.; Hummel, D.O.; Trafara, G.: *Physikalische Chemie*. Berlin: de Gruyter, 1986

- [22] Phillips, R.: Zero Gap Cell Design for Alkaline Electrolysis. Doktorarbeit, Swansea University, Energy Safety Research Institute, 2019
- [23] Marangio, F.; Santarelli, M.; Cali, M.: Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) Nr. 3, S. 1143–1158
- [24] Amores, E.; Rodríguez, J.; Oviedo, J. et al.: Development of an operation strategy for hydrogen production using solar PV energy based on fluid dynamic aspects. *Open Engineering* 7 (2017) Nr. 1, S. 141–152
- [25] Panchenko, U.: Massentransportphänomene in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs. Dissertation, RWTH Aachen, 2019
- [26] Vikas, A.: Implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy in a High Pressure Electrolysis System. Master thesis, University of Stuttgart, Institute of Space Systems, Stuttgart, 2021
- [27] Kurzweil, P.; Fischle, H.-J.: A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* 127 (2004) 1-2, S. 331–340
- [28] <https://www.iea.org/reports/hydrogen>
- [29] <https://www.horiba-fuelcon.com/balance-of-plant>, abgerufen am 22.09.2021
- [30] Garche, J. (Hrsg.): *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Amsterdam: Elsevier, 2009
- [31] Kraglund, M.R.; Carmo, M.; Schiller, G. et al.: Ion-solvating membranes as a new approach towards high rate alkaline electrolyzers. *Energy & Environmental Science* 12 (2019) Nr. 11, S. 3313–3318
- [32] Holze, R.: *Leitfaden der Elektrochemie*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1998
- [33] Lide, D.R.: *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1991
- [34] Gilliam, R.; Graydon, J.; Kirk, D. et al.: A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) Nr. 3, S. 359–364
- [35] Schmidt, C.; Dietrich, L.: *Chemie für Biologen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014
- [36] Balej, J.: Water vapour partial pressures and water activities in potassium and sodium hydroxide solutions over wide concentration and temperature ranges. *International Journal of Hydrogen Energy* 10 (1985) Nr. 4, S. 233–243
- [37] Knaster, M.B.; Apelbaum, L.A.: Solubility of Hydrogen and Oxygen in Concentrated Potassium Hydroxide Solution. *Russian Journal of Physical Chemistry* 38 (1964) Nr. 1
- [38] Tham, M.K.; Walker, R.D.; Gubbins, K.E.: Diffusion of Oxygen and Hydrogen in Aqueous Potassium Hydroxide Solutions. *The Journal of Physical Chemistry* (1970)
- [39] Le Bideau, D.; Mandin, P.; Benbouzid, M. et al.: Review of necessary thermophysical properties and their sensitivities with temperature and electrolyte mass fractions for alkaline water electrolysis multiphysics modelling. *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) Nr. 10, S. 4553–4569
- [40] Le Bideau, D.; Mandin, P.; Benbouzid, M. et al.: Corrigendum to “Review of necessary thermophysical properties and their sensitivities with temperature and electrolyte mass fraction for alkaline water electrolysis multiphysics modelling” [*Int J Hydrogen Energy* 44

- (2019) 4553–4569]. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) Nr. 42, S. 22244–22245
- [41] GUO, Y.; XU, H.; GUO, F. et al.: Density and viscosity of aqueous solution of K₂CrO₄/KOH mixed electrolytes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20 (2010), s32-s36
- [42] Witt, J.; Hovland, S.; Laurini, D. et al.: On-orbit Testing of the Advanced Closed Loop System ACLS. ICES (2020)
- [43] Agfa-Gevaert N.V 2020 – Technisches Datenblatt Zirfon Perl UTP"
- [44] Fraunhofer IFAM: Report: Industrialization of Ni electrode. Fraunhofer IFAM, Dresden, 2017
- [45] Fugel, B.: Development of a diaphragm-frame-assembly for a high pressure electrolyser with alkaline electrolyte. Bachelor Thesis, HTWG, Konstanz, 2013
- [46] Lohmiller, W.; Wollrab, U.; Wolff, C. et al.: Airbus RFCS (Regenerative Fuel Cell System). System Definition Document. Airbus, 2018
- [47] Kunkel, L.: Optimierung und Verifikation der Betriebsparameter eines Brennstoffzellenstapels für ein regeneratives Brennstoffzellensystem in Raumfahrtanwendungen. Masterarbeit, Technische Hochschule Köln, Institut für Anlagen und Verfahrenstechnik, Köln, 2018
- [48] Weiß, A.: Charakterisierung einer PEM-Brennstoffzelle für den Einsatz in einem geschlossenen RFCS. Weiterentwicklung eines geschlossenen Teststandes. Bachelorarbeit, Hochschule Ravensburg-Weingarten, Ravensburg-Weingarten, 2019
- [49] Korthauer, R.: Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018
- [50] Lian, K.K.; Li, C.; Jung, R.H. et al.: Alkaline gel electrolyte for electrochemical cells, US5585208A
- [51] Köhler, F.: Test with KOH and gelling agent. Test of gelling agent "Sala Gelbildner PNC 400" for KOH gel. Airbus, 2019
- [52] Krampfl, M.: Structured Diaphragm Dimensioning - Pressure Loss, ECELL-ADSF-TN-1000733365. Airbus, 2020
- [53] Krampfl, M.: Internship Report. Airbus, 2020
- [54] Lindner, H.: Physik für Ingenieure. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig GmbH, 1993
- [55] Hilal, N.: Osmosis Engineering. San Diego: Elsevier, 2021
- [56] Pérez-Villaseñor, F.; Iglesias-Silva, G.A.; Hall, K.R.: Osmotic and Activity Coefficients Using a Modified Pitzer Equation for Strong Electrolytes 1:1 and 1:2 at 298.15 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) Nr. 5, S. 1031–1037
- [57] Frey, F.: Experimental set-up for bubble behaviour in a high pressure alkaline electrolyte. Master Thesis, KIT, Karlsruhe, 2016
- [58] Haverkort, J.W.; Rajaei, H.: Electro-osmotic flow and the limiting current in alkaline water electrolysis. *Journal of Power Sources Advances* 6 (2020), S. 100034
- [59] Perry, R.H.; Green, D.W.: Perry's chemical engineers' handbook. New York, NY: McGraw-Hill, 1997
- [60] Schalenbach, M.; Lueke, W.; Stolten, D.: Hydrogen Diffusivity and Electrolyte Permeability of the Zirfon PERL Separator for Alkaline Water Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) Nr. 14, F1480-F1488

- [61] Haug, P.: Experimental and theoretical investigation of gas purity in alkaline water electrolysis, TU Clausthal, 2019
- [62] Janssen, L.; Barendrecht, E.: Mechanism of mass transfer of indicator ions to an oxygen-evolving and a hydrogen-evolving electrode in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 30 (1985) Nr. 5, S. 683–694
- [63] Eigeldinger, J.; Vogt, H.: The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte. *Electrochimica Acta* 45 (2000) Nr. 27, S. 4449–4456
- [64] Tanaka, Y.; Uchinashi, S.; Saihara, Y. et al.: Dissolution of hydrogen and the ratio of the dissolved hydrogen content to the produced hydrogen in electrolyzed water using SPE water electrolyzer. *Electrochimica Acta* 48 (2003) Nr. 27, S. 4013–4019
- [65] Kikuchi, K.; Tanaka, Y.; Saihara, Y. et al.: Concentration of hydrogen nanobubbles in electrolyzed water. *Journal of colloid and interface science* 298 (2006) Nr. 2, S. 914–919
- [66] Schröder, V.; Emonts, B.; Janßen, H. et al.: Explosionsgrenzen von Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischen bei Drücken bis 200 bar. *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003) Nr. 7, S. 914–918
- [67] Köhler, F.: Untersuchungen zur Gasreinigung und Detektion von Gasverunreinigungen in Elektrolysegasen eines Hochdruckelektrolyseurs. Bachelorarbeit, Hochschule Ravensburg-Weingarten, Ravensburg-Weingarten, 2018
- [68] Fremdling, F.: Optimierung eines Hochdruckelektrolysesystems. Masterarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Raumfahrtssysteme, Stuttgart, 2017
- [69] Atkins, P.W.; Paula, J. de: *Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013
- [70] Teschl, G.: *Ordinary differential equations and dynamical systems*. Providence, RI: American Mathematical Society, 2012

Anhang

A1: Werte für Berechnungen

Die Werte für A_{Molar} , A_{wt} , B_{molar} und C_{molar} für Gleichungen (2-20) und (2-21) sind in folgender Tabelle dargestellt. Die Daten stammen aus [34].

Temperatur [°C]	A_{molar}	A_{wt}	B_{molar}	C_{molar}
0	-0.5031	1001.9	45.876	1004.4
5	-0.4821	1001	45.648	1003.8
10	-0.5026	1000	45.889	1002.5
15	-0.482	999.06	45.659	1002
20	-0.4824	998.15	45.649	1001
25	-0.4931	997.03	45.761	999.63
30	-0.4812	995.75	45.568	998.66
35	-0.4918	994.05	45.698	996.7
40	-0.4863	992.07	45.601	994.89
45	-0.4912	990.16	45.62	992.84
50	-0.4756	988.45	45.336	991.51
55	-0.4898	985.66	45.543	988.4
60	-0.4916	983.2	45.53	985.91
65	-0.4906	980.66	45.45	983.39
70	-0.4876	977.88	45.396	980.71
80	-0.4942	971.89	45.409	974.59
90	-0.5021	965.43	45.432	967.98
100	-0.501	958.35	45.361	960.99
150	-0.5206	916.99	45.217	919.52
200	-0.5538	867.07	45.173	869.35

A2: Lösung der partiellen Differentialgleichung für KOH-Verteilung im Elektrolyt-bereich

Die allgemeine Form der Diffusions-Konvektionsgleichung lautet [69]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\underline{D} \vec{\nabla} c) - \vec{\nabla}(\vec{v}c) + R(c, \vec{r}, t) \quad (\text{A-1})$$

Für eine Dimension, ohne Reaktionsterm, einer linearen Geschwindigkeit $v = v(x)$ und einem konstanten Diffusionskoeffizient D :

$$\frac{\partial c_{\text{KOH}}}{\partial t} = D \frac{d^2 c_{\text{KOH}}}{dx^2} - \left(v \frac{dc_{\text{KOH}}}{dx} + c_{\text{KOH}} \frac{dv}{dx} \right) \quad (\text{A-2})$$

für $v(x) = v_0 x$

$$\frac{\partial c_{\text{KOH}}}{\partial t} = D \frac{d^2 c_{\text{KOH}}}{dx^2} - \left(v_0 x \frac{dc_{\text{KOH}}}{dx} + c_{\text{KOH}} v_0 \right) \quad (\text{A-3})$$

im stationären Zustand (also $\frac{\partial c_{\text{KOH}}}{\partial t} = 0$) gilt die Differentialgleichung 2. Ordnung:

$$D \frac{d^2 c_{\text{KOH}}}{dx^2} - v_0 x \frac{dc_{\text{KOH}}}{dx} - v_0 c_{\text{KOH}} = 0 \quad (\text{A-4})$$

mit $\frac{v_0}{D} = \mu$:

$$c''(x) = \mu x c'(x) + \mu c(x) \quad (\text{A-5})$$

Für die zweite Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung wird das *Reduktionsverfahren nach d'Alembert* [70] angewandt. Die erste Lösung ist:

$$u(x) = e^{\frac{\mu}{2} x^2} \quad (\text{A-6})$$

mit

$$u'(x) = \mu x e^{\frac{\mu}{2} x^2} \quad (\text{A-7})$$

und

$$u''(x) = \mu e^{\frac{\mu}{2} x^2} + (\mu x)^2 e^{\frac{\mu}{2} x^2} \quad (\text{A-8})$$

Es folgt die Variation der Konstanten, somit gilt:

$$y(x) = a(x) \cdot e^{\frac{\mu}{2} x^2} \quad (\text{A-9})$$

Umschreiben von Gleichung (A-5):

$$y''(x) = \mu xy'(x) + \mu y(x) \quad (\text{A-10})$$

Die Ableitungen von Gleichung (A-9) sind:

$$y'(x) = a'(x) \cdot e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a(x) \cdot \mu x e^{\frac{\mu}{2}x^2} \quad (\text{A-11})$$

und

$$y''(x) = a''(x)e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a'(x) \cdot \mu x e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a'(x) \cdot \mu x e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a(x) \cdot \mu e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a(x) \cdot (\mu x)^2 e^{\frac{\mu}{2}x^2} \quad (\text{A-12})$$

Nach Einsetzen der Gleichungen (A-9), (A-11) und (A-12) in (A-10) erhält man:

$$\begin{aligned} a''(x)e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a'(x) \cdot \mu x e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a'(x) \cdot \mu x e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a(x) \cdot \mu e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a(x) \cdot (\mu x)^2 e^{\frac{\mu}{2}x^2} \\ = \mu x \left(a'(x) \cdot e^{\frac{\mu}{2}x^2} + a(x) \cdot \mu x e^{\frac{\mu}{2}x^2} \right) + \mu \left(a(x) \cdot e^{\frac{\mu}{2}x^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-13})$$

Nach Vereinfachen ergibt sich:

$$e^{\frac{\mu}{2}x^2} (a''(x) + a'(x) \cdot \mu x) = 0 \quad (\text{A-14})$$

Da gilt $e^{\frac{\mu}{2}x^2} \neq 0$:

$$a''(x) + a'(x) \cdot \mu x = 0 \quad (\text{A-15})$$

.

$$z(x) = a'(x) \quad (\text{A-16})$$

eingesetzt in Gleichung (A-15):

$$\frac{z'(x)}{z(x)} + \mu x = 0 \quad (\text{A-17})$$

wird gelöst zu:

$$z(x) = C_1 e^{-\frac{\mu}{2}x^2} \quad (\text{A-18})$$

So ergibt sich mit Gleichung (A-16):

$$a(x) = C_1 \int_0^x e^{-\frac{\mu}{2}t^2} dt \quad (\text{A-19})$$

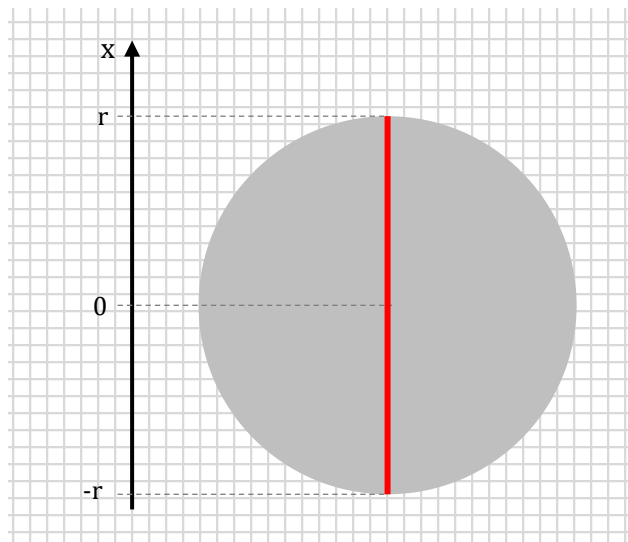
$$a(x) = C_1 \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\mu}} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{\mu}{2}} x \right) \right) + C_2 \quad (\text{A-20})$$

Daraus ergibt sich die 2. Lösung für die Differentialgleichung:

$$c_{\text{KOH}}(x) = C_1 \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\mu}} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{\mu}{2}} x \right) \right) + C_2 \quad (\text{A-21})$$

Im nächsten Schritt wird die Geschwindigkeit $v(x) = v_0 x$ bestimmt:

Der Elektrolytbereich mit dem Radius r ist umlaufend von wässrigem Elektrolyt umgeben. Elektrolyse, also der Verbrauch von Wasser aus dem Elektrolyt, resultiert in einer Konvektion von außen nach innen. Mit der Berechnung wird die Geschwindigkeit und die Konzentrationsverteilung anhand der rot markierten Linie betrachtet:



Der Wasserverbrauch pro Fläche ist:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},A} = \frac{I}{2F} \cdot \frac{1}{r_{\text{cell}}^2 \pi} \quad (\text{A-22})$$

Die äußere Fläche einer Scheibe mit der Dicke t_{WDL} in Abhängigkeit ihres Radius beträgt:

$$A_{\text{Disc}}(r) = 2\pi r t_{\text{WDL}} \quad (\text{A-23})$$

Somit beträgt die Geschwindigkeit in $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ in Abhängigkeit von r :

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(r) = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},A} r^2 \pi}{2\pi r t_{\text{WDL}}} \quad (\text{A-24})$$

und in der Einheit m/s :

$$v_{\text{H}_2\text{O}}(r) = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(r) = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} I}{4\rho_{\text{H}_2\text{O}} F \pi r_{\text{cell}}^2 t_{\text{WDL}}} r \quad (\text{A-25})$$

Aufgrund eines homogenen Wasserverbrauchs ergibt sich für die Geschwindigkeit in radialer Richtung:

$$v(x) = v_0 x \quad (\text{A-26})$$

mit

$$v_0 = -\frac{M_{\text{H}_2\text{O}} I}{4\rho_{\text{H}_2\text{O}} F \pi r_{\text{cell}}^2 t_{\text{WDL}}} \quad (\text{A-27})$$

Mit der Geometrie der HPE-Zelle ergibt sich für die Geschwindigkeit bei verschiedenen Stromstärken die in Abb. A 1 dargestellte Abhängigkeit.

Für die 2. Lösung der Differentialgleichung folgt nun, dass Gl. (A-21) keine Lösung darstellt. Da v_0 negativ ist, ist auch μ negativ und somit der Wert in den Wurzeln negativ.

Für weitere Berechnungen wird daher mit der ersten Lösung gerechnet:

$$c_{\text{KOH}}(x) = e^{\frac{\mu}{2} x^2} \quad (\text{A-28})$$

mit

$$\mu = \frac{v_0}{D} \quad (\text{A-29})$$

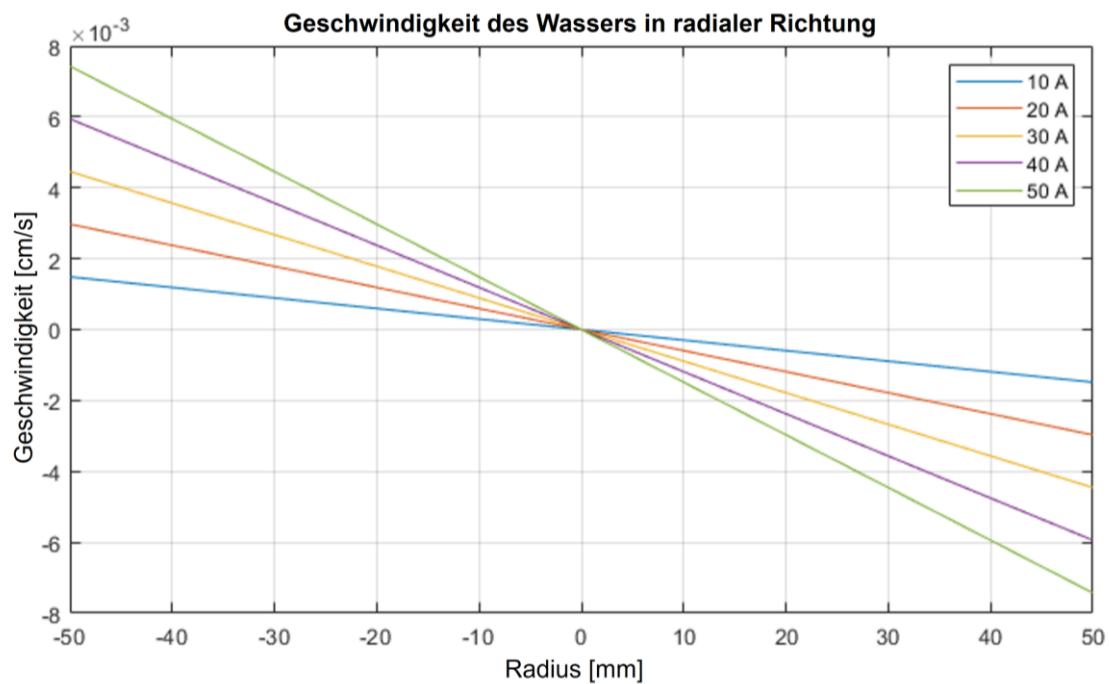


Abb. A 1: Radiale Geschwindigkeit des Wassers in der Zelle aufgrund von homogenem Wasserverbrauch für verschiedene Stromstärken.

A3: Auftrieb von Wasserstoff

Der Auftrieb eines Körpers wird in der Regel mit dem *Gesetz von Stoke* berechnet:

$$F_{\text{Reibung}} = F_{\text{Gewicht}} - F_{\text{Auftrieb}} \quad (\text{A-30})$$

Für die Berechnung der Auftriebsgeschwindigkeit einer Wasserstoffblase im Elektrolyt mit dem *Gesetz von Stoke* wird die Viskosität des Elektrolyts (berechnet mit (2-27)) und die Dichte von Wasserstoff (NIST) benötigt. Die Größe der Wasserstoffblase wird aus den Daten von Frey [57] entnommen.

Das Verhältnis der gemessenen Auftriebsgeschwindigkeit nach Frey zu der berechneten Auftriebsgeschwindigkeit nach Stoke ist in Abb. A 2 dargestellt.

Für die genaue Auslegung von Abscheideeinrichtungen muss diese Diskrepanz genauer betrachtet werden.

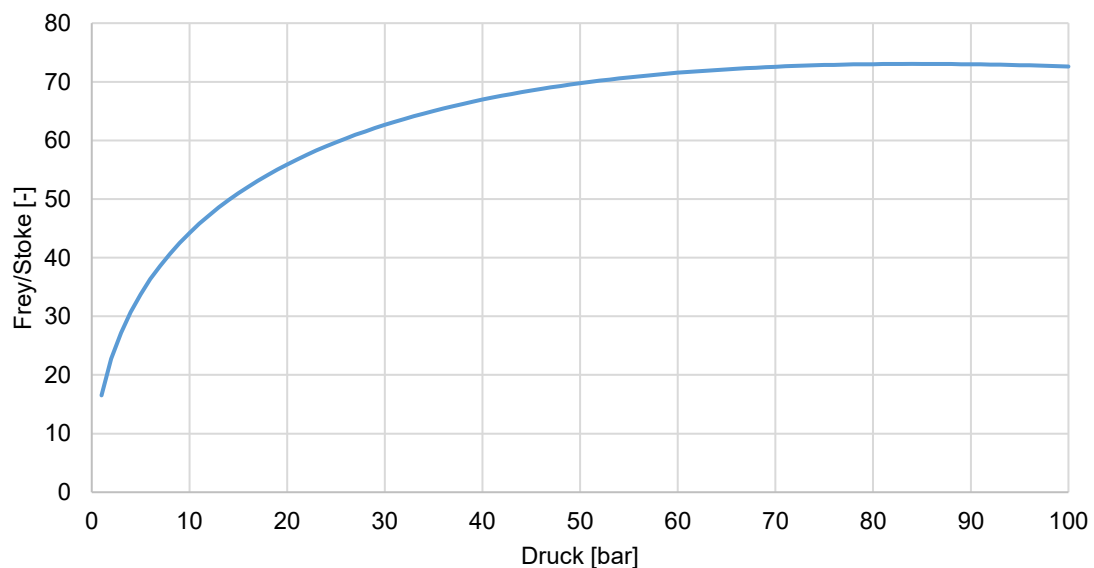


Abb. A 2: Verhältnis zwischen gemessener Auftriebsgeschwindigkeit nach Frey und berechneter Auftriebsgeschwindigkeit einer Wasserstoffblase nach Stokes über den Druck

A4: Lebenslauf

25.01.1992	geboren in Neu-Ulm
1998-2002	Riedlen-Grundschule, Ulm
2002-2011	Albert-Einstein-Gymnasium, Ulm
2011-2015	B.Sc. Luft- und Raumfahrttechnik, Universität Stuttgart
2015-2017	M.Sc. Luft- und Raumfahrttechnik, Universität Stuttgart
2018-2021	Doktorandenstelle, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart
ab 2022	Entwicklungsingenieur, Airbus Defence and Space GmbH, Immenstaad.