



Abschlussbericht zum Verbundvorhaben „TUBULYZE“

ZE: Projekt - Tubulyze	Förderkennzeichen: 03SF0564C
Vorhabensbezeichnung: Tubulyze: Auslegung einer tubulären, mittels additiver Methoden und Extrusion gefertigten Elektrolysezelle	
Teilvorhaben: Experimentelle Extrusion von tubulären Membranen auf zylinderförmige Titangrundkörper unterschiedlicher Geometrie	
Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2018 – 30.06.2023 (nach Verlängerung)	
Berichtszeitraum: 01.12.2018 – 30.06.2023 (nach Verlängerung)	

Autor:

Simon Fischer (Uniwell Rohrsysteme GmbH & Co.KG)

1

ÖFFENTLICHER BERICHT

Gefördert vom **Bundesministerium für Bildung und Forschung.**

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



I Abschlussbericht Eingehende Darstellung

1. Gemeinsames Vorwort - Projektbeschreibung
2. der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses in Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele
 - Projektmanagement
 - Maschinenaufbau und Extrusionsversuche auf Dummie-Titan-Hohlkörper
 - Extrusionsversuche auf Titanhohlkörper unterschiedlicher Geometrie und Beladungsstufe zur Parameteroptimierung
 - Extrusionsversuche zur Optimierung des Demonstrators
3. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises
4. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
5. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans
6. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen
7. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.5 der NKBF/NABF

2

II Literaturverzeichnis

I Eingehende Darstellung

1. Gemeinsames Vorwort

Vorwort zu den Abschlussberichten der einzelnen Partnern zum Projekt

Verbundvorhaben Tubulyze: Auslegungsgrundlagen einer tubulären, mittels additiver Methoden und Extrusion gefertigten Elektrolysezelle (Förderkennzeichen 03SF0564x)

Übersicht der gemeinsam erreichten Projektziele

Julien Bachmann, FAU, Dezember 2023

3

Die Antragsteller des Konsortiums "Tubulyze" schlugen 2018 die Vision einer Wasserelektrolyse-Zelle in tubulärer Form vor, die mit innovativen Verfahren gefertigt und infolgedessen attraktive Performance-Werte aufweisen (**Abbildung 1**) würde. Die drei im Antrag genannten wichtigsten Innovationen waren:

- Das Formen eines Elektrodengrundgerüsts durch **additive Fertigung** ("3D-Druck");
- Die Beschichtung mit Elektrokatalysator durch **Atomlagenabscheidung** (ALD);
- Die **Extrusion** der Ionenaustauschmembran auf die innere Elektrode.



Abbildung 1: Konzeptbild der Elektrolyse-Zelle und ihrer Fertigung in „Tubulyze“.

Als quantifizierbare, zu erreichende Leistungsparameter wurden im Antrag definiert:

- **Edelmetallbeladung und entsprechende Materialkosten $\leq 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $\leq 160 \text{ €/kW}$;**
- **Energieeffizienz $\geq 70\%$ bei $\geq 15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ Stromdichte.**

Erfolgserklärung: Alle drei Fertigungsmethoden wurden in einem Demonstrator eingesetzt, welcher alle beiden Leistungsziele erreichte.

Die folgenden Daten erbringen die Nachweise zu dieser Erklärung und fassen die wichtigsten Eckpunkte der Zusammenarbeit zusammen.

- Elektrodengrundgerüste aus einer Titanlegierung wurden mit unterschiedlichen Geometrien der inneren Struktur sowie mit für die Extrusion optimierten mechanischen Eigenschaften durch **additive Fertigung** ("3D-Druck") gefertigt (**Abbildung 2**). Die Eigenschaften des Flusses und des Blasentransports in diesen Geometrien wurden anhand theoretischen Methoden modelliert.

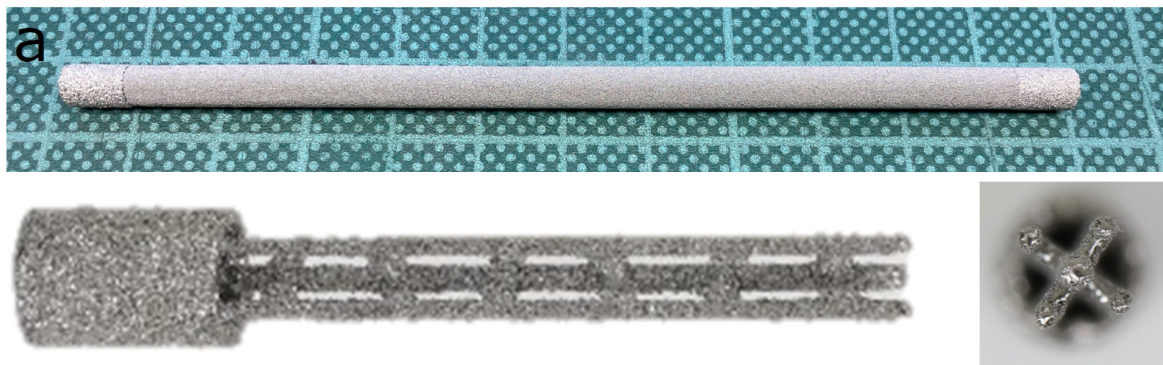


Abbildung 2: Aspekte eines 3D-gedruckten Elektrodengerüsts. Oben, äußerliches Aussehen; unten, Darstellung der gesinterten, inneren Struktur längs und im Querschnitt.

- Die Elektrodengерüste wurden dann einer Oberflächenbehandlung durch Eloxierung unterzogen, um eine nanoskalige Porosität zu erzeugen, dann mit Edelmetallen (Pt an der Kathode und Ir an der Anode) **mittels ALD beschichtet** (**Abbildung 3**). Die Edelmetallbeladung wurde auf ca. $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ optimiert.

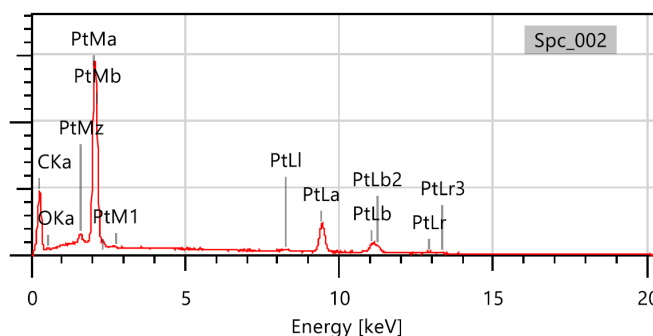
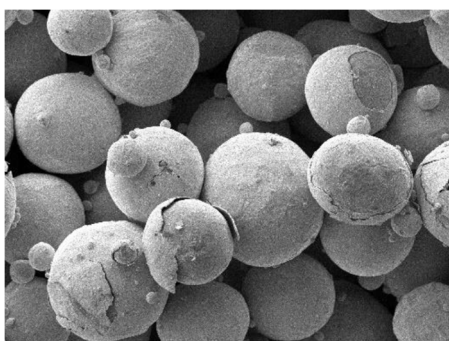


Abbildung 3: Oberflächenbehandlung der Elektrodengerüste. Links, Rasterelektronenmikrographie einer 3D-gedruckten, eloxierten, und mit Iridium ALD-beschichteten Anode; rechts, Röntgenmikroanalyse einer mit Platin ALD-beschichteten Kathode.

- Die fertigen Elektroden wurden anschließend mittels **Extrusion** mit der Ionenaustauschmembran versehen, in funktionale tubuläre Elektrolysezellen eingebaut (**Abbildung 4**) und bezüglich ihrer Leistungswerte und Stabilität getestet.

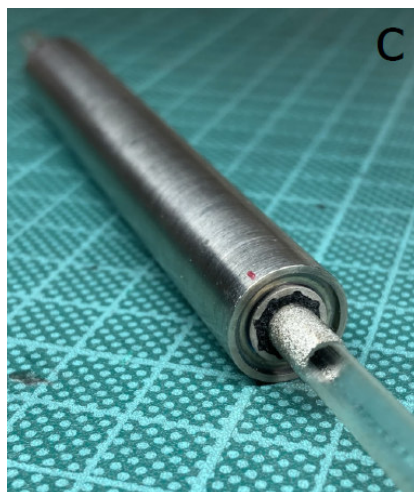


Abbildung 4: Demonstrator: Fertige Elektrolysezelle.

- Nach ausführlichen Tests mit unterschiedlichen Edelmetallbeladungen wurde entschieden, die Langzeitstabilität der Elektroden bei hoher Temperatur in konzentrierter Säure durch eine Erhöhung der Beladung mit Edelmetallen auf **100 bis 200 µg/cm²** (jeweils für Pt und Ir) im Demonstrator. Mit dieser Beladung wurden die Produktionskosten auf €2,50 pro Zelle bzw. **130 €/kW** geschätzt.
- Die als Ziel definierten Leistungsparameter wurden aber gleichzeitig deutlich übertroffen: Wir erreichten **148 mA/cm² bei 1.70 V** und **15 mA/cm² bei 1.51 V** (**Abbildung 5**). Somit wurden 79% Energieeffizienz nach der Definition LHV (*lower heating value*) und sogar ausgezeichnete **98% Energieeffizienz** nach der Definition HHV (*higher heating value*) bei 15 mA/cm² erreicht.

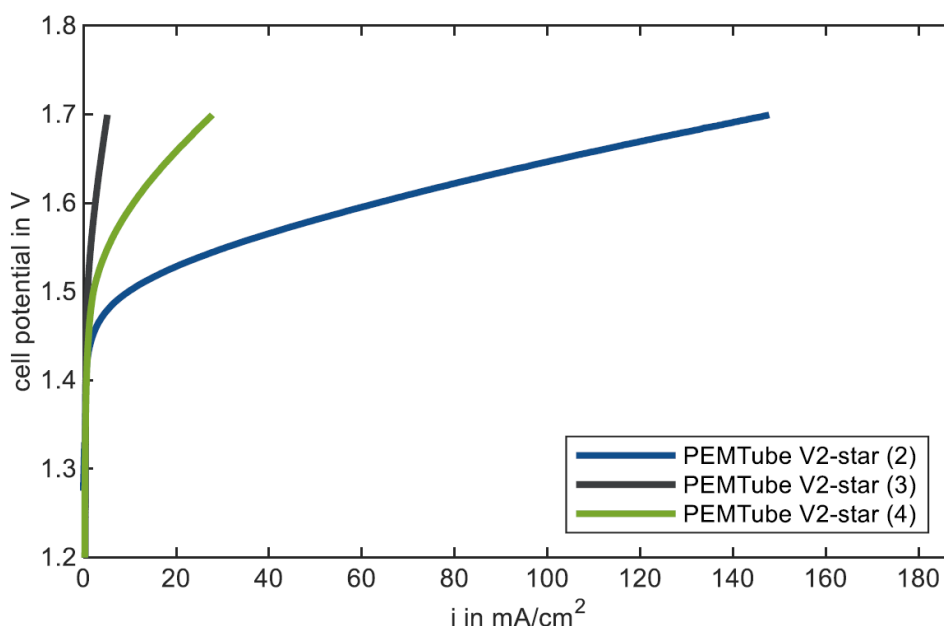


Abbildung 5: Polarisationskurven, die an drei unterschiedlichen Zellen gemessen wurden. Kurve (2) entspricht den im Text genannten Leistungswerten.

Es wurden nach den äußerst vielversprechenden Ergebnissen der Patentrecherche Anträge auf internationale Gewährung des Schutzes durch ein **Patent** für folgende Erfindung gestellt:

6

A method for conditioning and hydrolysis of an extruded membrane (EP 23166322.0)

Außerdem wurden bisher **siebzehn (17) Forschungsartikel** veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht, zum größten Teil in **Zusammenarbeit zwischen zwei bis vier Projektpartnern (markiert)**:

- M. D. Pohl, S. Haschke, D. Göhl, O. Kasian, J. Bachmann (**FAU**), K. J. J. Mayrhofer, I. Katsounaros
J. Electrochem. Soc. **2019**, *166*, H791-H794
"Extension of the rotating disk electrode method to thin samples of non-disk shape"
- S. Schlicht, K. Percin, S. Kriescher, A. Hofer, C. Weidlich, M. Wessling, J. Bachmann (**FAU**)
Beilstein J. Nanotechnol. **2020**, *11*, 952-959
"Atomic layer deposition for efficient oxygen evolution reaction on Pt/Ir catalyst layers"
- N. Kulyk, D. Berger, A.-S. Smith, J. Harting (**HIERN**)
Comp. Phys. Commun. **2020**, *256*, 107443
"Catalytic flow with a coupled finite difference — Lattice Boltzmann scheme"
- F. Speck, F. Ali, M. Paul, R. Singh, T. Böhm, A. Hofer, O. Kasian, S. Thiele, J. Bachmann (**FAU**), D. Dekel, T. Kallio, S. Cherevko
Chem. Mater. **2020**, *32*, 7716-7724
"Improved Hydrogen Oxidation Reaction Activity and Stability of Buried Metal-Oxide Electrocatalyst Interfaces"



- F. Waidhas, S. Haschke, P. Khanipour, L. Fromm, A. Görling, J. Bachmann (FAU), I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, O. Brummel, J. Libuda
ACS Catal. **2020**, *10*, 6831-6842
"Secondary Alcohols as Rechargeable Electrofuels: Electrooxidation of 2-Propanol at Pt Electrodes"
- A. Laube, A. Hofer, S. Ressel, A. Chica Lara, J. Bachmann (FAU), T. Struckmann (HAW)
Int. J. Hydrogen Energy **2021**, *46*, 38972-38982
"PEM water electrolysis cells with catalyst coating by atomic layer deposition"
- A. Hofer, S. Bochmann, J. Bachmann (FAU)
Sust. Energy & Fuels **2021**, *5*, 478-485
"Properties, Performance and Stability of Iridium-Coated Water Oxidation Electrodes based on Anodized Titanium Felts"
- B. Sánchez Batalla, A. Laube, A. Hofer, T. Struckmann (HAW), J. Bachmann (FAU), C. Weidlich (DFI)
Int. J. Hydrogen Energy **2022**, *47*, 39719-39730
"Degradation studies of proton exchange membrane water electrolysis cells with low PGM – catalyst coating achieved by atomic layer deposition"
- A. Laube, A. Hofer, J. Bachmann (FAU), B. Sánchez, C. Weidlich (DFI), A. Chica, S. Fischer (Uniwel), S. Ressel, T. Struckmann (HAW)
Int. J. Hydrogen Energy **2022**, *47*, 15943-15951
"Tubular Membrane Electrode Assembly for PEM electrolysis"
- A. Hofer, S. Wachter, D. Döhler, A. Laube, B. Sánchez Batalla, Z. Fu, C. Weidlich (DFI), T. Struckmann (HAW), C. Körner, J. Bachmann (FAU)
Electrochim. Acta **2022**, *417*, 140308
"Practically applicable water oxidation electrodes from 3D-printed Ti6Al4V scaffolds with surface nanostructuration and iridium catalyst coating"
- K. Jenewein, J. Knöppel, A. Hofer, A. Kormányos, B. Mayerhöfer, F. Speck, M. Bierling, S. Thiele, J. Bachmann (FAU), S. Cherevko
SusMat **2023**, *3*, 128-136
"Dissolution of WO₃ Modified with IrO_x Overlayers During Photoelectrochemical Water Splitting"
- I. Papiano, A. Hofer, S. de Zio, M. Malferrari, I. Mínguez Bacho, J. Bachmann (FAU), S. Rapino, N. Vogel, G. Magnabosco
Mater. Horiz. **2023**, *10*, 4380
"Nature-inspired functional porous materials for low-concentration biomarkers detection"
- A. Hofer, N. Taccardi, M. Moritz, C. Wichmann, S. Hübner, D. Drobek, M. Engelhardt, G. Papastavrou, E. Spiecker, C. Papp, P. E. Wasserscheid, J. Bachmann (FAU)
RSC Advances **2023**, *13*, 4011-4018
"Preparation of geometrically highly controlled Ga particle arrays on quasi-planar nanostructured surfaces as a SCALMS model system"

- A. Laube, B. Sánchez Batalla, C. Weidlich (DFI), A. Hofer, J. Bachmann (FAU), S. Zallmann, C. Körner, S. Fischer (Uniwel), A. Chica
Int. J. Hydrogen Energy **2023**, in print
"Tubular PEM electrolysis cells with a 3D-printed oxygen electrode and ALD catalyst coating"
- B. Sánchez Batalla, J. Bachmann (FAU), C. Weidlich (DFI)
Electrochim. Acta **2024**, 473, 143492
"Investigation of the degradation of Proton Exchange Membrane Water Electrolysis Cells using Electrochemical Impedance Spectroscopy with Distribution of Relaxation Times Analysis"
- B. Sánchez Batalla, A. Laube, T. Struckmann (HAW), A. Hofer, S. Zallmann, C. Körner, S. Fischer (Uniwel), B. O. Burek, J. Bachmann (FAU), C. Weidlich (DFI)
submitted
"A Mild Method for the Activation of Cation Exchange Membranes Used in Tubular PEM Electrolyzers"
- B. Sánchez Batalla, A. Laube, A. Hofer, S. Zallmann, C. Körner T. Struckmann (HAW), J. Bachmann (FAU), C. Weidlich (DFI)
submitted
"Long-term performance of PEM water electrolysis cells with 3D printed electrodes and low catalyst loading"

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

2.1. Projektmanagement

Das Projektmanagement wurde erfolgreich durchgeführt. Die Zwischenberichte wurden fristgerecht vorgelegt.

2.2.1 Maschinenaufbau

Ziel dieses Projektabschnitts war die Festlegung eines geeigneten Produktionsverfahrens, die grundlegende Auslegung der Maschinen, Werkzeuge und Produktionshilfsmittel. Dazu wurden Literaturrecherchen, theoretische Überlegungen und Versuchsfertigung an bereits bestehenden Anlagen durchgeführt und Erfahrungswerte vom vorausgegangenen Projekt „TubulAir“ verwendet. Die Bestandsanlage, ein 16er Extruder mit Beschichtungskopf für PFSA Material wurde auf Eignung für erste Versuche im Projekt „Tubulyze“ analysiert.

Nach der Umsetzung des Projektteils lagen folgende Ergebnisse vor:

- Festlegung auf 16er Extruder mit Beschichtungskopf für PFSA
- Beschichtungskopf um Vakuumbuchse für Dimension 5 mm erweitert
- Abzug für Beschichtung geeignet
 - Anpressdruck
 - Geschwindigkeit



- Herstellbarkeitsanalyse abgeschlossen
 - 4,5 mm – 5 mm Beschichtung möglich
 - Wandstärke von 0,1 – 0,05 mm möglich
 - Nötiges Vakuum von 0,5 bar zusammen mit Wandstärke möglich
 - Zuführung von Hohlstruktur möglich
 - nachträgliche Konfektionierung (Schneiden) möglich
- Konstruierte Werkzeuge
 - Vakuumbuchsen für 4,5 mm und 5 mm
 - Werkzeugsatz konstruiert und bestellt



Abbildung 1.1 Anlage mit Werkzeug-Setup

Die im Projektplan vorgesehenen Ziele des Maschinenaufbaus und Produktionsprozesses konnten dargestellt werden. Die evtl. benötigten Anlagen die im Ressourcenplan optional beschrieben wurden konnten durch Bestandsanlagen ersetzt werden und führten zur Verringerung der Anschaffungskosten

Zielvorgabe: Extrusionsverfahren und Maschinen-Setup festgelegt

Ergebnis: Zielvorgabe erreicht

2.2.2 Extrusionsversuche auf Dummie Titan Hohlkörper

Ziel des Arbeitspaketes war die Beschichtung der von der FAU gelieferten Dummie-Titan-Hohlkörper mit einer möglichst homogenen und zudem dünnen Schicht eines PFSA-Membranmaterials der Firma FUMATECH. Die Dummie Titan Hohlkörper wurden mit einer inneren Hohlstruktur konstruiert. Zu Beginn des Projektes sollte die Zuführung durch die Zuhilfenahme eines Verbindungsstabes erfolgen.

Folgende Parameter der Dummies wurden festgelegt:

- Ovalität und Linearität (Durchführung des Röhrchens durch den Beschichtungskopf)
- Außendurchmesser des Röhrchens 5 mm, Länge 120 -150 mm



- Porosität und Hohlstruktur

Folgende Prozessparameter wurden ermittelt:

- Temperatur
- Abzugsgeschwindigkeit
- Vakuumstärke (zwischen 0,25 – 0,5 bar)
- Ausrichtung im Beschichtungskopf d.h. Zentrierung
- Auswirkung der Porosität
- Auswirkung der Ovalität

Folgende Versuche wurden durchgeführt:

- Auffädeln der Röhrchen ohne Abstand auf den Führungsstab
- Beschichtung der Titanröhrchen mit unterschiedlichen Vakuum-Stärken und Wandstärken
- Feststellung der minimalen Schichtdicke
- Eindringtiefe des Materials in die poröse Struktur
- Manuelles Zuschneiden der Röhrchen mit beschichteter Membran

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Titan Röhrchen (Dummy) 5 mm mit PFSA beschichtet
 - Schichtdicke 0,1 mm bis 0,05 mm umgesetzt
 - keine Löcher und Wandstärkeschwankungen
 - gute Verteilung der Membran auf und in der porösen Struktur
 - Zurechtschneiden der einzelnen Röhrchen an den Stoßkanten möglich
 - Vakuum: kein signifikanter Unterschied der Eindringtiefe zwischen 0,5 und 0,25 bar
- Titan Röhrchen aus verschiedenen Sets (unterschiedliche Porosität) mit PFSA beschichtet
 - unterschiedliche Oberflächen-Porositäten analysiert
 - 4,5 mm Röhrchen mit PFSA Material beschichtet
 - kein signifikanter Unterschied der verschiedenen Sets feststellbar
 - 0,05 mm Wandstärke PFSA darstellbar

10



Abbildung 1.2 - auf Führungsstab aufgezogene Titanröhrchen

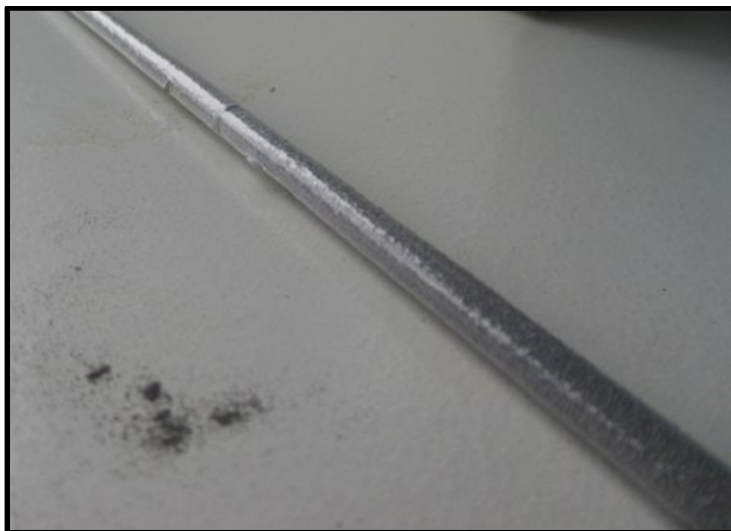


Abbildung 1.3 – Dummie Titanröhrchen mit PFSA Membran beschichtet

Zielvorgabe: Dummie Titan-Röhrchen mit PFSA Material beschichtet

Ergebnis: Zielvorgabe erreicht

11

2.3 Extrusionsversuche auf Titanhohlkörper unterschiedlicher Geometrie und Beladungsstufe zur Parameteroptimierung

Ziel des Arbeitspaketes war die Beschichtung der von der FAU gelieferten Titanhohlkörper. Vor diesem Schritt wurden mögliche Geometrien diskutiert. Das Ergebnis sollte eine größtmögliche Prozesssicherheit (Zuführung) bei bestmöglicher Funktionalität gewährleisten. Genau wie im Arbeitspaket 2.2. sollten diese Titanröhrchen mit einer homogenen und zudem dünnen Schicht eines PFSA-Membranmaterials überzogen werden.

Das Konsortium wählte zwei Vorgehensweisen:

1. Titanröhrchen mit Pin und Adaptoren (siehe Ausführungen FAU)
2. Titanröhrchen „Rod“ und „Star“ ohne Pin (siehe Ausführungen FAU)

Begonnen wurde mit der Version mit PIN:



Abbildung 1.4 – Titanhohlkörper mit Pin und zugehörigen Konnektoren

Diese Umstellung der Geometrie beruhte auf einer geänderten Kontaktierung der Zelle. Diese Umstellung hatte folgende Änderungen im Beschichtungsprozess zur Folge:



- Titanhohlröhrchen wurden mit beidseitigem „Pin“ versehen
- Notwendigkeit eines Adapters für die Aufrechterhaltung des in Abschnitt 2.2 beschriebenen Beschichtungsprozesses
- Zuführung und Zentrierung der Ti-Anode musste neu gedacht werden

Die Ti-Adapter wurden durch die Uniwel-Konstruktionsabteilung in enger Zusammenarbeit mit der FAU Erlangen konstruiert.

Die Adaptern sollten so aufgebaut sein, dass möglichst die gleiche Porosität wie in der restlichen Ti-Anode vorhanden war. Im Produktionsprozess sollte damit eine gleichmäßige Beschichtung ermöglicht werden (kontinuierliches Vakuum). Porosität und Mesh Geometrie musste Berücksichtigung finden. Des Weiteren wurde in diesem Arbeitspaket sowohl die Beschichtung von unbeladenen als auch mit Katalysator beladenen Röhrchen durchgeführt.

Über Erfolg oder Misserfolg entschied auch hier vor allem die Porosität der eloxierten Bauteile. Diese sollte durch die Beladung möglichst wenig beeinflusst werden.

Die eloxierten Teile wurden zwischen unbehandelten Teilen dazwischengeschoben und beschichtet.

Als nächster Schritt wurde die Thematik mit dem Pin wieder verworfen und auf zylinderförmige Ti-Anoden zurückgewechselt.

Die Beschichtungsversuche wurden mit zwei „neuen“ Geometrien durchgeführt. Die Versionen „ROD“ und „STAR“ wurden unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben (mit Adapter und Verbindungsdraht) mit PFSA beschichtet.

In einem ersten Versuch wurden „Dummy“ Elektroden eingesetzt um den Prozess abzustimmen, in einem weiteren Versuch wurden die eloxierten Versionen von „ROD“ und „STAR“

dazwischengeschaltet und ebenfalls unter denselben Bedingungen beschichtet. Da die Porosität der beiden Versionen relativ ähnlich ist, wurden die Unterdruck Parameter bei beiden Versionen beibehalten.

In einer manuellen Nachbearbeitung wurden die eloxierten Bauteile mit Membranüberstand herausgeschnitten und an DFI zur Konditionierung geschickt.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Konstruktionszeichnungen Adapter für neue Geometrie
- Verwendung des „alten“ Setups für die Pin-Version unter geringen Anpassungen möglich
- Verbindung von Adapter und Bauteil gelungen
- Porosität der Adapter nicht entscheidend für den Beschichtungsprozess und Wandstärke der Membran
- Iridium beladene Titan Röhrchen verhalten sich ähnlich wie Dummie Röhrchen
- Ovalität und Linearität der neuen Versionen entscheidend für den Beschichtungsprozess
- Schwankungen in der Zusammensetzung des PFSA Membranmaterials zerstören den Prozess – neue Prozessparameter
- Eindringtiefe des Membranmaterials in die poröse Außenschicht nahezu unabhängig von angelegtem Vakuum (0,25 – 0,5 bar).
- Membranmaterial dringt in die Zwischenräume nur unzureichend ein – Prüfung in der Zelle
- Beschichtung sehr gleichmäßig möglich (Schichtdicke 0,1 mm)
- Nachbearbeitung ohne Probleme möglich – Schneiden mit Überstand



Abbildung 1.5 – Titanröhrchen mit PIN mit PFSA Membran beschichtet



13

Abbildung 1.6 – Titanröhrchen (ROD, STAR) eloxiert mit PFSA Membran beschichtet

Zielvorgabe: Titanröhrchen unterschiedlicher Geometrie und Beladung prozesssicher beschichtet

Ergebnis: Zielvorgabe erreicht

2.4 Extrusion von Membran auf zylinderförmigen Ti-Anoden für Demonstrator

Ziel des Arbeitspaketes war die Beschichtung der von der FAU gelieferten Titanhohlkörper in unbehandelter und eloxierter Form. Dabei ging es um die Versionen, die für den Demonstrator Verwendung finden sollten. Die Versionen die Uniwell zur Beschichtung geliefert wurden waren die Versionen „ROD“ und „STAR“. Diese unterscheiden sich u.a. in der Innenstruktur, sollten aber in Bezug auf Porosität nahezu gleiche Eigenschaften aufweisen.

Genau wie im Arbeitspaket 2.3. sollten diese Titanröhrchen mit einer homogenen und zudem dünnen Schicht eines PFSA-Membranmaterials überzogen werden.

Eine Nachbearbeitung der Bauteile, d.h. Konfektionierung auf die gewünschte Länge schloss sich an.

Die Beschichtungsversuche für den Demonstrator wurden mit beiden „neuen“ Geometrien durchgeführt. Die vielfältigen Prozessdaten und Ergebnisse aus den Vorversuchen dienten als Grundlage für ein prozesssicheres Verfahren. Wandstärken, Materialverteilung und Adhäsionskräfte für die Funktionalität der MEE waren nach den beiden vorgeschalteten Arbeitspaketen weitgehend bekannt.

In einem ersten Versuch wurden „Dummy“ Elektroden eingesetzt um den Prozess abzustimmen, in einem weiteren Versuch wurden die eloxierten Versionen von „ROD“ und „STAR“ dazwischengeschaltet und ebenfalls unter denselben Bedingungen beschichtet. Da die Porosität der beiden Versionen relativ ähnlich ist, wurden die Unterdruck Parameter bei beiden Versionen beibehalten. Erste Versuche wurden mit Adaptoren durchgeführt, nachfolgende unter Verwendung eines zusätzlichen „Führungsdrahtes“ (Erhöhung der Stabilität). In einer manuellen Nachbearbeitung wurden die eloxierten Bauteile mit Membranüberstand herausgeschnitten.

Während der Beschichtungsversuche in Arbeitspaket 4.2 wurde ersichtlich, dass die Eindringtiefe des PFSA Materials in die poröse Struktur der Anode nur oberflächlich ist. Beim Prozess der anschließenden Konditionierung (Quellung der Membran) löste sich die Membran teilweise von der Titanstruktur ab. Dieser Vorgang war unabhängig von der Eloxierung der Titanröhrchen.

Um dies zu verbessern wurden folgende Anpassungen des Prozesses vorgenommen:

- höheres Vakuum zur Kontaktvergrößerung
- Temperaturerhöhung des PFSA Materials
- Anpassungen am Werkzeug zur Verbesserung der Zentrierung, optimaler Abstand vom Beschichtungskopf zur Titanoberfläche
- Verbesserung der Zentrierung
- Festlegung der Wandstärke auf max. 100 µm
- Zuführung auf „Führungsdraht“ zur konstanteren Zuführung und Ausgleich der Ovalität der Titanröhrchen

14

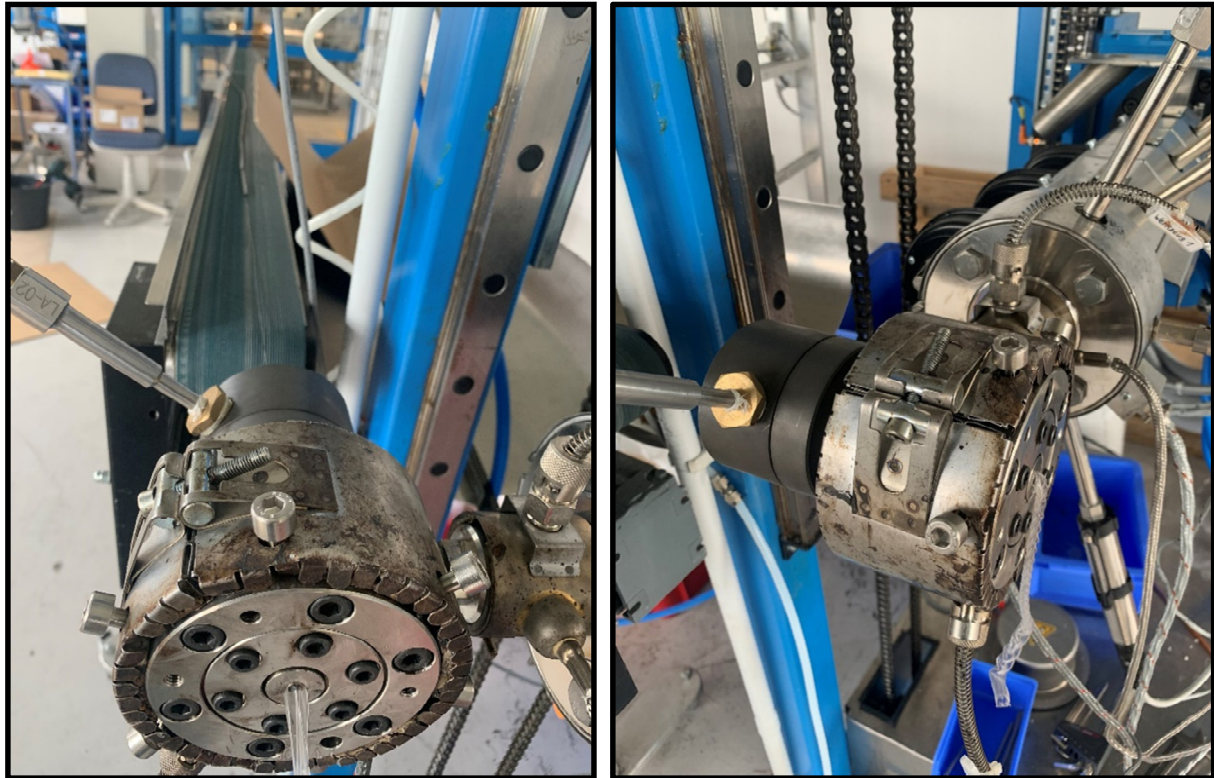
Ergebnisse:

- Höheres Vakuum:
 - optisch kein Unterschied zu geringerem Vakuum
 - optimale Verbindung Membran – Anode (Abdrücke im Material)
 - Eindringen des Materials in die Hohlräume nur minimal verbessert (Abkühlung Material, Fließverhalten)
 - Porosität nicht entscheidend für Fertigung, nahezu kein Einfluss auf Eindringtiefe
- Anpassung Werkzeug
 - Zentrierung optimal
 - Wandstärkeverteilung sehr gut
 - Wandstärke konstant bi 0,1 mm und geringer
- Zuführung Führungsdraht
 - konstanteres Abziehen → Wandstärkeverteilung und Wandstärke optimiert
 - Ovalität vernachlässigbar



Aufgrund der oben genannten Anpassungen war es möglich die Halbzellen für den Demonstrator in einem nahezu prozesssicheren Verfahren herzustellen. Die Adhäsion der Membran konnte verbessert werden. Ein Eindringen der Membran in die poröse Struktur konnte ebenfalls verbessert werden.

Im Vergleich zum Antrag war eine kontinuierliche Zuführung nicht umsetzbar. Ebenfalls nicht umgesetzt wurde die Inline-Konfektionierung der Bauteile.



15

Abbildung 1.7 – Setup zur Beschichtung der Titanhohlröhrchen für Demonstrator



Abbildung 1.8 – Eloxiertes Titanröhrchen „ROD“ mit PFSA beschichtet



Abbildung 1.9 - Eloxiertes Titanröhrchen „STAR“ mit PFSA beschichtet

Zielvorgabe: Membran funktionell auf Ti-Anoden für Demonstrator extrudiert

Ergebnis: Zielvorgabe erreicht

3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

16

Die tatsächlichen, für die Umsetzung nötigen Kosten, lagen niedriger als die geplanten Kosten. Die im Antrag beschriebene Anschaffung eines Extruders und zugehörigen Werkzeugen war aufgrund der Verwendung vorhandener Anlagen nicht notwendig. Die angedachte Zuführeinheit, die eine kontinuierliche Zuführung der Ti-Röhrchen möglich machen sollte, wurde ebenfalls nicht umgesetzt. Gründe dafür waren, die ständige Weiterentwicklung der Bauteile (Pin usw.) was eine sinnvolle Planung und Umsetzung erschwerte. Eine angedachte Konfektionierung der Bauteile wurde aufgrund von konstruktiven Änderungen verworfen. Dadurch fielen lediglich Kosten für Werkzeuge und Vakuumwerkzeuge an. Die Personalkosten konnten aufgrund zielgerichteter und ergebnisorientierter Vorgehensweise im Konsortium ebenfalls niedrig gehalten werden.

Rückblickend wurden die Mittel gezielt für die wichtigen Fragestellungen eingesetzt. Die Einsparungen wurden daher vor allem im Bereich Afa und Personalkosten erzielt. Der wesentliche Anteil der abgerufenen Mittel entfiel auf Personalkosten. Materialkosten entfielen, da Fumatech das Material kostenneutral zur Verfügung stellte.

4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Bei der Antragsstellung 2018/19 war die endgültige Geometrie und der Durchmesser der Anode (Titan Röhrchen) nicht bekannt. Ebenfalls unbekannt waren die Porosität und Ausformung der Bauteile. Die im Antrag beschriebenen Kosten im Bereich Afa und Personal basierten auf theoretischen Annahmen. Die für die Funktionalität so wichtigen Ableitestrukturen wurden sukzessive entwickelt. Die Anpassung der Extrusion an sich ständig verändernde Geometrien konnte mit einer Bestandsanlage abgebildet und umgesetzt werden. Die anfänglich erwarteten Unterschiede in den Bauteilen hielten sich aufgrund der Planung und den guten Absprachen im Konsortium allerdings in Grenzen, so dass sowohl die Personalkosten als auch der Aufwand minimiert werden konnte. Uniwel konnte die



Beschichtungsversuche zeit- und fristgerecht ausführen. Die durch die Corona-Pandemie verursachten Verzögerungen konnten aufgearbeitet und durch eine halbjährige Projektverlängerung ausgeglichen werden.

Die Herstellung der beschichteten Halbzellen, wurde relativ kostenneutral auf Bestandsanlagen umgesetzt und für die Herstellung der Zellen an HAW zur Verfügung gestellt. Die Herstellung der tubulären Membran aus verschiedenen PFSA Typen wurde prozesssicher umgesetzt und steht als Bauteil zur Bemusterung für Kunden zur Verfügung. Schwankungen im Membranmaterial konnten durch geringe Prozessanpassungen ausgeglichen werden, führten aber zu Mehraufwand und teilweise fehlerhaften Produkten.

Uniwel war im gesamten Projektverlauf darauf bedacht möglichst ressourcenschonend zu planen und die Anlagen und Werkzeuge modular aufzubauen.

Dies ermöglichte es, die Werkzeuge und Anlagen über die komplette Projektphase zu erweitern und den neuen Aufgabenstellungen anzupassen. Es führte darüber hinaus zu erheblichen Einsparungen im Bereich Afa.

Der Arbeitsumfang und die damit verbundenen Aufwendungen waren zum Erreichen der Projektziele notwendig und angemessen.

5. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschrittenen Verwertungsplans

In der Vorhabens Beschreibung 2018/19 wurden folgende Verwertungen prognostiziert:

17

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten			
Lfd. Nr.	Bezeichnung	Prog. Zeithorizont	Stand Ende 2023
1	Verbesserung der Wettbewerbssituation zur planaren Elektrolysezelle	2022	Kein Wettbewerbsvorteil nach jetzigem Stand
2	Vermarktungsfähige Bauteile und Membranen (Kooperation FumaTech)	2022	Membrane prozesssicher herstellbar
3	Übertragung auf Produktion Mehrschichtrohr	während Laufzeit	Ergebnisse konnten für Sanitär-Produkte verwendet werden
4	Vermarktungsfähiges Modul / Stack	nach Laufzeitende	Nicht vorhanden
Wissenschaftlich-technische Erfolgsaussichten			
1	Steigerung der technischen Konkurrenzfähigkeit	nach Laufzeitende	Alleinstellungsmerkmal für tubuläre Systeme im Bereich Batterie und Brennstoffzelle / Elektrolysezelle
2	Transfer auf andere Nutzungsgruppen: - Materialbeschichtung mit neuartigen Materialien - Technische Innovation im Bereich Coextrusion	nach Laufzeitende	Projekt für Wärmeleitung mit integrierten Drähten und Sperrschichten sind zusammen mit unseren Kunden in Planung
3	Verfahrenstechnische Neuerungen - Verbindung Membran mit Titan	2022	Erfahrungen in Adhäsion und Verbindung
4	Neuerungen in Anschlusstechniken und Strömungsmechanik	2022	Siehe HAW
Anschlussfähigkeit			



1	Folgeprojekte	nach Laufzeitende	Projekt Turox – kein Folgeprojekt in Richtung Elektrolyse geplant
2	Lizenzvergabe Patente	nach Laufzeitende	Patente über Konditionierung DFI vorhanden – keine direkte Beteiligung Uniwell
3	Gewinnung von potentiellen Investoren für die weitere Verwertung	während der Laufzeit	Entwicklungsstand nicht ausreichend für Investorensuche

Durch die Bereitstellung der industriellen Herstellkompetenz des Industriepartner Uniwell konnte innerhalb von *Tubulyze* eine prozesssichere Herstellung von MEA Bauteilen für Elektrolysezellen realisiert werden. Die Funktionalität des extrusionsbasierten Ansatzes konnte gezeigt werden. Das Assembly durch HAW Hamburg zeigte gute Leistungsdaten der Zellen. Die Leistungsdaten und die kostenintensive Herstellung der Titan-Röhrchen machte eine Investorensuche wenig aussichtsreich. Eine von der „Leonardis Stiftung“ initiierte generelle Investorensuche für tubuläre Systeme (Redox-Flow, Elektrolyse, Brennstoffzelle) ist gestartet worden. Die Serienreife eines Batterie-Stacks aus tubulären Einzelzellen ist das erklärte Ziel.

Für die im Projekt als Prototyp hergestellten Membranen erscheint ebenfalls ein Markt im Bereich Brennstoffzelle bzw. Wasserstoff-Generierung vorstellbar. Dieser wird weiterverfolgt. Die im Projekt Tubulyze erworbene Expertise im Bereich Beschichtung konnte bereits in anderen Projekten Anwendung finden.

Die generelle Verwendung der Ergebnisse im wirtschaftlichen Bereich war von Anfang an nicht zu erwarten, da eine serienmäßige Herstellung der Titanröhrchen wirtschaftlich nicht absehbar erschien.

18

6. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während des Forschungsprojekts sind der Firma Uniwell Rohrsysteme GmbH & Co.KG keine Informationen bekannt geworden, die nahelegen, dass sich andere Stellen im Bereich tubulärer Elektrolyse Zellen beschäftigen.

Bei Uniwell wurde hin und wieder eine Literatur- und Patentrecherche zu den für die tubuläre Redox-Flow-Batterie relevanten Sachgebieten ebenso wie zu tubulären Elektrolysezellen durchgeführt. Zu tubulären Redox-Flow-Batterien wurden nur wenige Arbeiten bekannt, die sich zudem nur wenig mit den Ergebnissen des Vorhabens überschneiden. Die Patentlage lässt eine wirtschaftliche Umsetzung außerhalb des Projekts nach unserem Wissensstand derzeit nicht zu [1,2].

Tubuläre Ansätze wurden von Uniwell im zurückliegenden Projekt **TubulAir** und **StaTuR** verfolgt. Extrusion von tubulären Membranen aus verschiedenen leitfähigen Materialien wird bereits durchgeführt, allerdings für Anwendungen vornehmlich im Brennstoffzellen Bereich und mit anderen dimensional Vorgaben.

7. Erfolge oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Eine Veröffentlichung der bei Uniwell erlangten Ergebnisse bezüglich der Herstellung und Verwendung der Komponenten und Bauteile erfolgte nicht direkt durch Uniwell, sondern indirekt über Veröffentlichungen unserer Partner (siehe auch gemeinsames Vorwort). Ebenso wurde ein gemeinsames Patent angemeldet.



Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

- M. D. Pohl, S. Haschke, D. Göhl, O. Kasian, J. Bachmann (FAU), K. J. J. Mayrhofer, I. Katsounaros
J. Electrochem. Soc. **2019**, *166*, H791-H794
"Extension of the rotating disk electrode method to thin samples of non-disk shape"
- S. Schlicht, K. Percin, S. Kriescher, A. Hofer, C. Weidlich, M. Wessling, J. Bachmann (FAU)
Beilstein J. Nanotechnol. **2020**, *11*, 952-959
"Atomic layer deposition for efficient oxygen evolution reaction on Pt/Ir catalyst layers"
- N. Kulyk, D. Berger, A.-S. Smith, J. Harting (HIERN)
Comp. Phys. Commun. **2020**, *256*, 107443
"Catalytic flow with a coupled finite difference — Lattice Boltzmann scheme"
- F. Speck, F. Ali, M. Paul, R. Singh, T. Böhm, A. Hofer, O. Kasian, S. Thiele, J. Bachmann (FAU), D. Dekel, T. Kallio, S. Cherevko
Chem. Mater. **2020**, *32*, 7716-7724
"Improved Hydrogen Oxidation Reaction Activity and Stability of Buried Metal-Oxide Electrocatalyst Interfaces"
- F. Waidhas, S. Haschke, P. Khanipour, L. Fromm, A. Görling, J. Bachmann (FAU), I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, O. Brummel, J. Libuda
ACS Catal. **2020**, *10*, 6831-6842
"Secondary Alcohols as Rechargeable Electrofuels: Electrooxidation of 2-Propanol at Pt Electrodes"
- A. Laube, A. Hofer, S. Ressel, A. Chica Lara, J. Bachmann (FAU), T. Struckmann (HAW)
Int. J. Hydrogen Energy **2021**, *46*, 38972-38982
"PEM water electrolysis cells with catalyst coating by atomic layer deposition"
- A. Hofer, S. Bochmann, J. Bachmann (FAU)
Sust. Energy & Fuels **2021**, *5*, 478-485
"Properties, Performance and Stability of Iridium-Coated Water Oxidation Electrodes based on Anodized Titanium Felts"
- B. Sánchez Batalla, A. Laube, A. Hofer, T. Struckmann (HAW), J. Bachmann (FAU), C. Weidlich (DFI)
Int. J. Hydrogen Energy **2022**, *47*, 39719-39730
"Degradation studies of proton exchange membrane water electrolysis cells with low PGM – catalyst coating achieved by atomic layer deposition"
- A. Laube, A. Hofer, J. Bachmann (FAU), B. Sánchez, C. Weidlich (DFI), A. Chica, S. Fischer (Uniwell), S. Ressel, T. Struckmann (HAW)
Int. J. Hydrogen Energy **2022**, *47*, 15943-15951
"Tubular Membrane Electrode Assembly for PEM electrolysis"
- A. Hofer, S. Wachter, D. Döhler, A. Laube, B. Sánchez Batalla, Z. Fu, C. Weidlich (DFI), T. Struckmann (HAW), C. Körner, J. Bachmann (FAU)
Electrochim. Acta **2022**, *417*, 140308
"Practically applicable water oxidation electrodes from 3D-printed Ti6Al4V scaffolds with surface nanostructuring and iridium catalyst coating"
- K. Jenewein, J. Knöppel, A. Hofer, A. Kormányos, B. Mayerhöfer, F. Speck, M. Bierling, S. Thiele, J. Bachmann (FAU), S. Cherevko



SusMat **2023**, *3*, 128-136

"Dissolution of WO₃ Modified with IrO_x Overlayers During Photoelectrochemical Water Splitting"

- I. Papiano, A. Hofer, S. de Zio, M. Malferrari, I. Mínguez Bacho, J. Bachmann (FAU), S. Rapino, N. Vogel, G. Magnabosco
Mater. Horiz. **2023**, *10*, 4380
"Nature-inspired functional porous materials for low-concentration biomarkers detection"
- A. Hofer, N. Taccardi, M. Moritz, C. Wichmann, S. Hübner, D. Drobek, M. Engelhardt, G. Papastavrou, E. Spiecker, C. Papp, P. E. Wasserscheid, J. Bachmann (FAU)
RSC Advances **2023**, *13*, 4011-4018
"Preparation of geometrically highly controlled Ga particle arrays on quasi-planar nanostructured surfaces as a SCALMS model system"
- A. Laube, B. Sánchez Batalla, C. Weidlich (DFI), A. Hofer, J. Bachmann (FAU), S. Zallmann, C. Körner, S. Fischer (Uniwel), A. Chica
Int. J. Hydrogen Energy **2023**, in print
"Tubular PEM electrolysis cells with a 3D-printed oxygen electrode and ALD catalyst coating"
- B. Sánchez Batalla, J. Bachmann (FAU), C. Weidlich (DFI)
Electrochim. Acta **2024**, *473*, 143492
"Investigation of the degradation of Proton Exchange Membrane Water Electrolysis Cells using Electrochemical Impedance Spectroscopy with Distribution of Relaxation Times Analysis"
- B. Sánchez Batalla, A. Laube, T. Struckmann (HAW), A. Hofer, S. Zallmann, C. Körner, S. Fischer (Uniwel), B. O. Burek, J. Bachmann (FAU), C. Weidlich (DFI)
submitted
"A Mild Method for the Activation of Cation Exchange Membranes Used in Tubular PEM Electrolyzers"
- B. Sánchez Batalla, A. Laube, A. Hofer, S. Zallmann, C. Körner T. Struckmann (HAW), J. Bachmann (FAU), C. Weidlich (DFI)
submitted
"Long-term performance of PEM water electrolysis cells with 3D printed electrodes and low catalyst loading"

20

III Literaturverzeichnis

[1] K. Rennebeck, B. Hildenbrand, Tubular apparatus for use in energy conversion, WIPO Patent WO 2010/121581A1 (2010).

[2] K. Rennebeck, B. Hildenbrand, Tubular Electrode WIPO Patent WO2011/110339A1 (2011).