

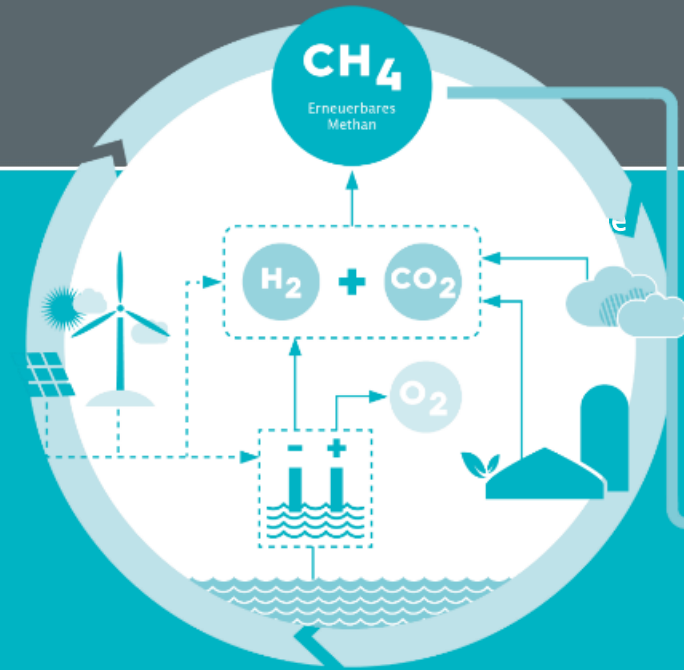
MethFuel – Erneuerbares Methan effizient und flexibel erzeugen

Direkte elektrochemische Erzeugung von Wasserstoff aus salzhaltigem Meerwasser

S. Drespl, T. Ngo Thanh¹, P. Strasser^{1*}
TU-Berlin¹

BEiVer Statuskonferenz
Fachforum: „Technische und Ökonomische Aspekte der Kraftstoffherstellung“

28.10.2020, 10:30 – 10:45



Dionigi et al., **ChemSusChem** 2016, 9, 962
DOI:<https://doi.org/10.1002/cssc.201501581>

Design Criteria, Operating Conditions, and Nickel–Iron Hydroxide Catalyst Materials for Selective Seawater Electrolysis

Fundamental investigations and thermodynamic theory

2016

Dresp et al., **ACS Energy Lett.** 2019, 4, 933–942
DOI:<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00220>

Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges

Perspective of seawater electrolysis and efficiency investigation

METHQUEST 2019

Tong et al., **Nature Energy.** 2020, 5, 367–377
DOI:<https://doi.org/10.1038/s41560-020-0550-8>

Electrolysis of low-grade and saline surface water

In depth review of seawater electrolysis

2020 METHQUEST

2013

Evolution of seawater electrolysis at TU-Berlin

2018

Worlds first alkaline seawater electrolyzer measurement and in depth analysis

Dresp, S., et al., **Advanced Energy Materials**, 2018. 8(22),1800338
DOI:<https://doi.org/10.1002/aenm.201800338>

Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Activity, Selectivity, Degradation, and Recovery Studied from the Molecular Catalyst Structure to the Electrolyzer Cell Level

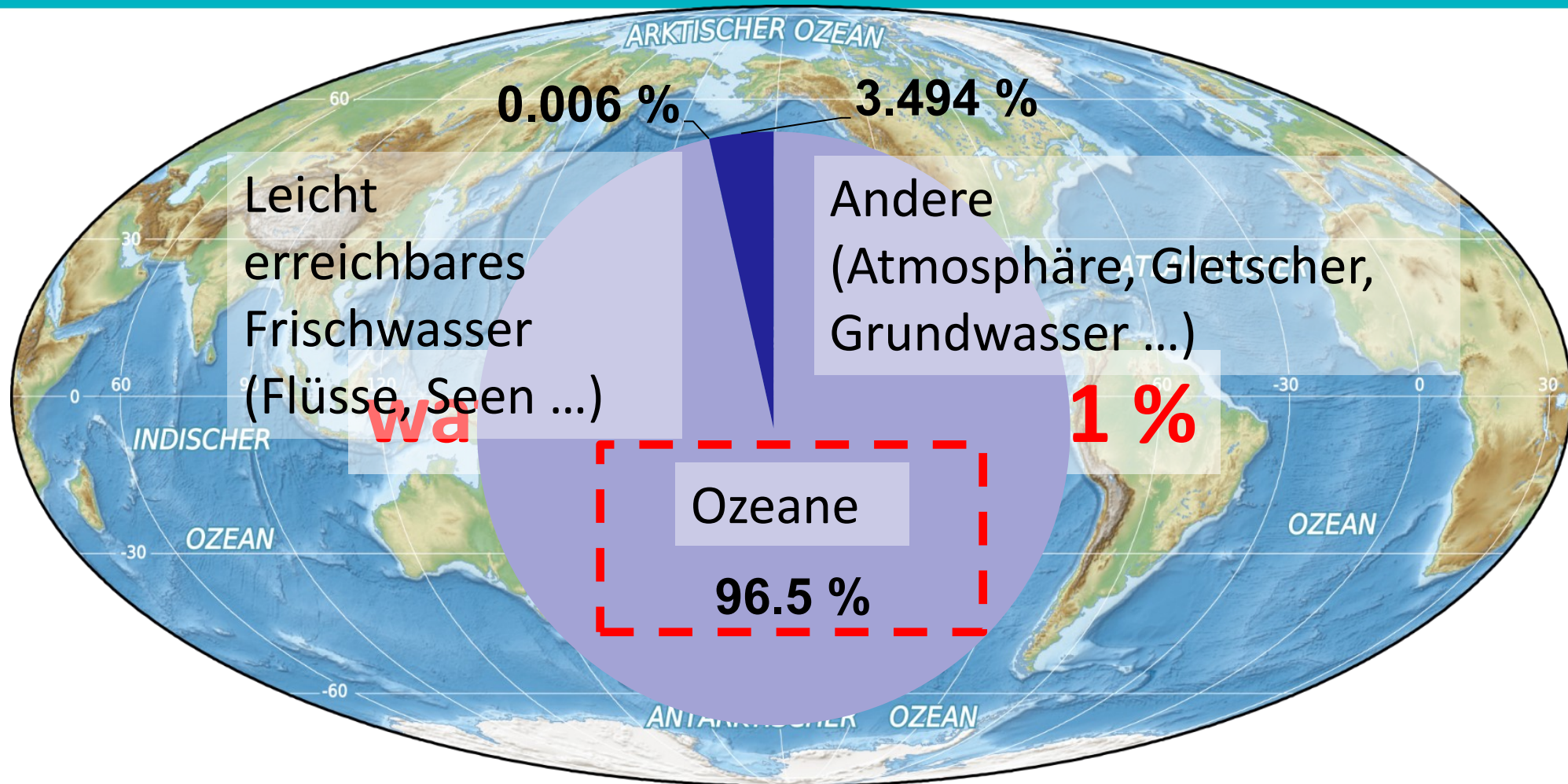
METHQUEST 2020

2nd seawater electrolyzer generation and process scheme advancement

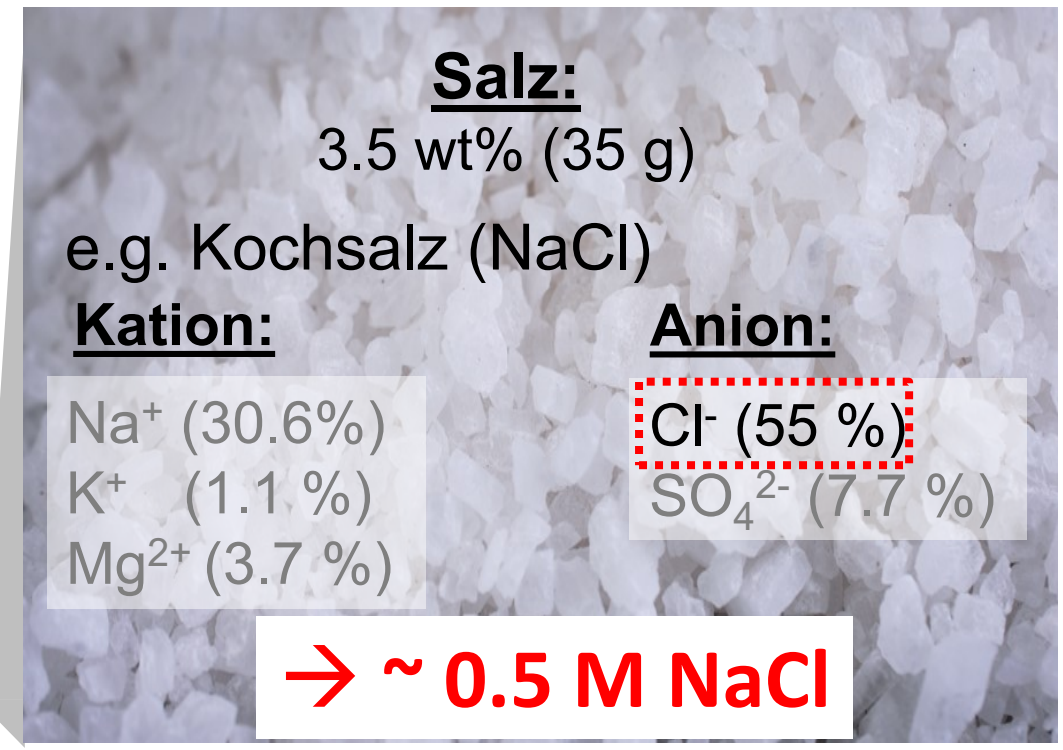
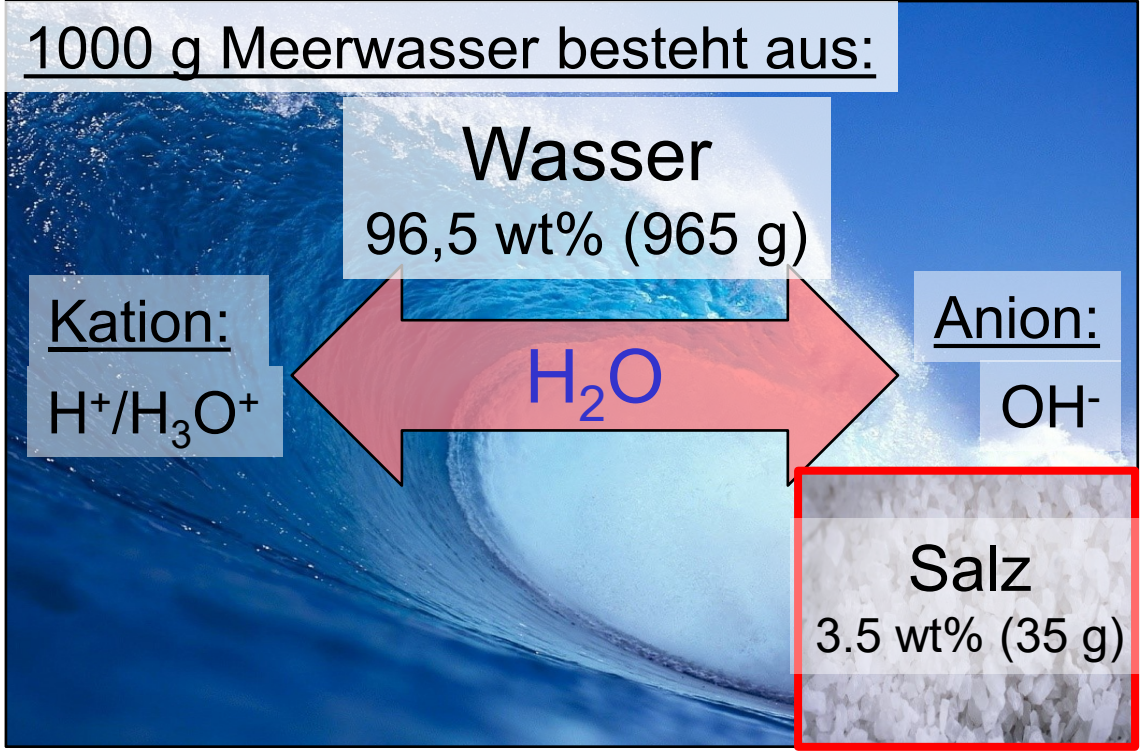
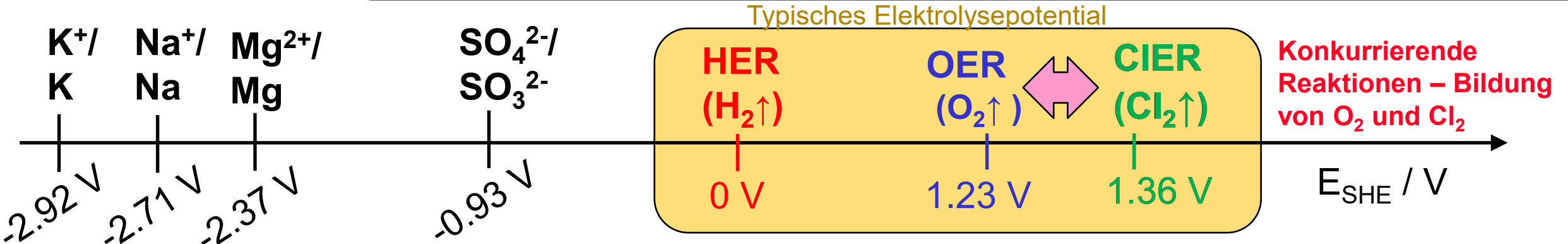
Dresp, Ngo Thanh et al. 2020, **Energy Environ. Sci.**, 13, 1725-1729
DOI:<https://doi.org/10.1039/D0EE01125H>

Efficient direct seawater electrolyzers using selective alkaline NiFe-LDH as OER catalyst in asymmetric electrolyte feeds



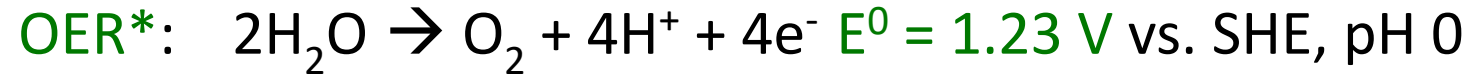


→ **Verwendung des Meerwasser als unerschöpfliche Quelle**

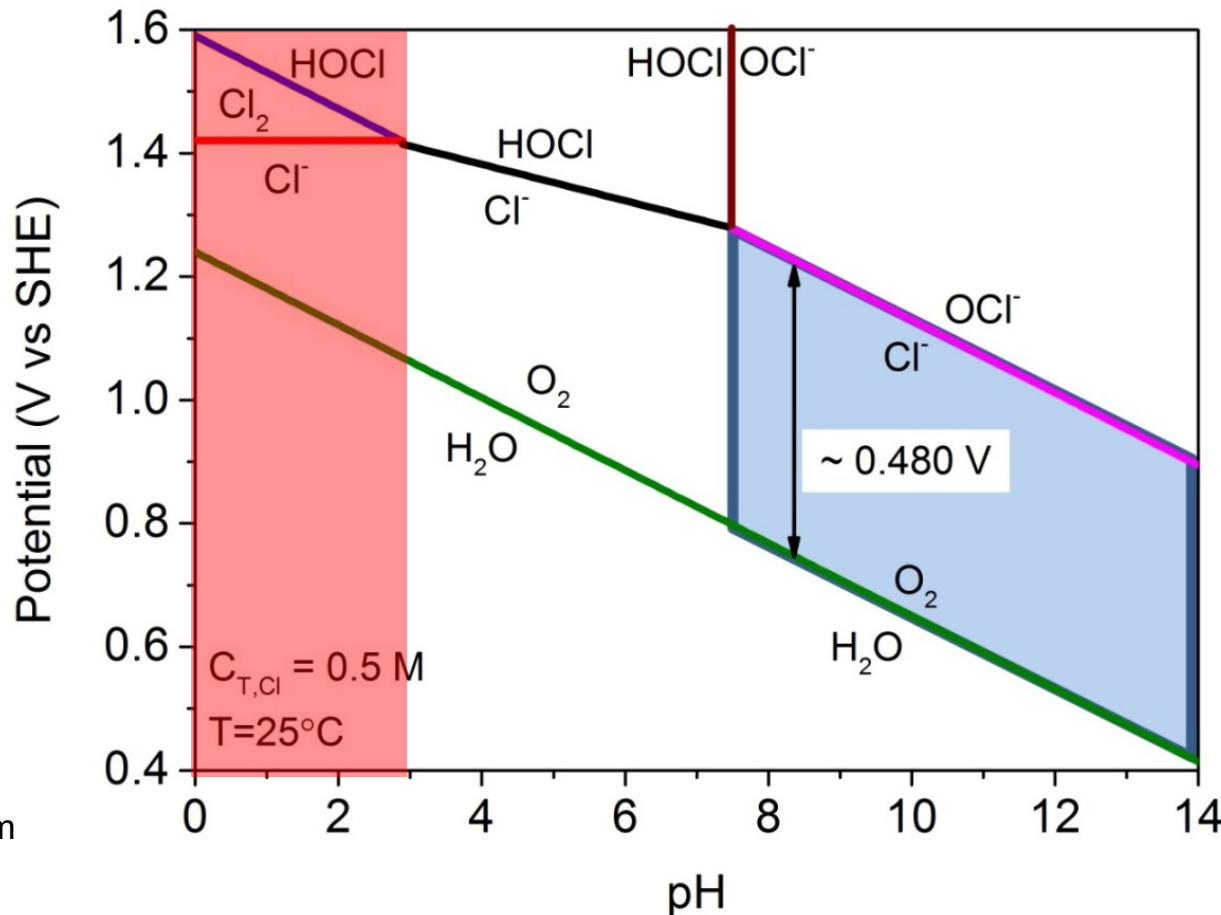


Meerwasser besteht zu 3.5 wt% aus Salz!

Competing reaction at low pH:



Pourbaix Diagram:



Thermodynamisch:

OER früher als CIER and ClO⁻ formation

Kinetically:

CIER and ClO⁻ = viel schnellere Kinetik

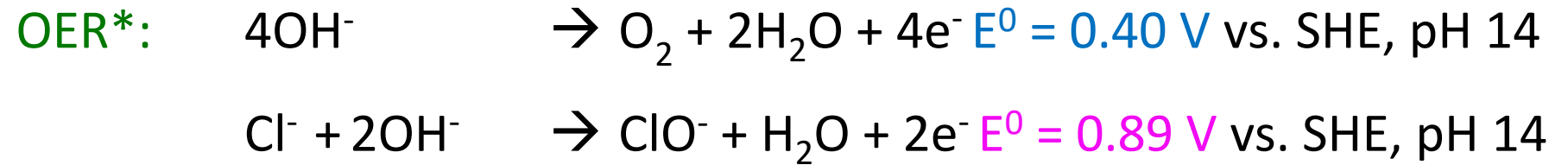
(zwei e⁻ vs. vier e⁻ Reaktion)

• **Arbeitspotential:**

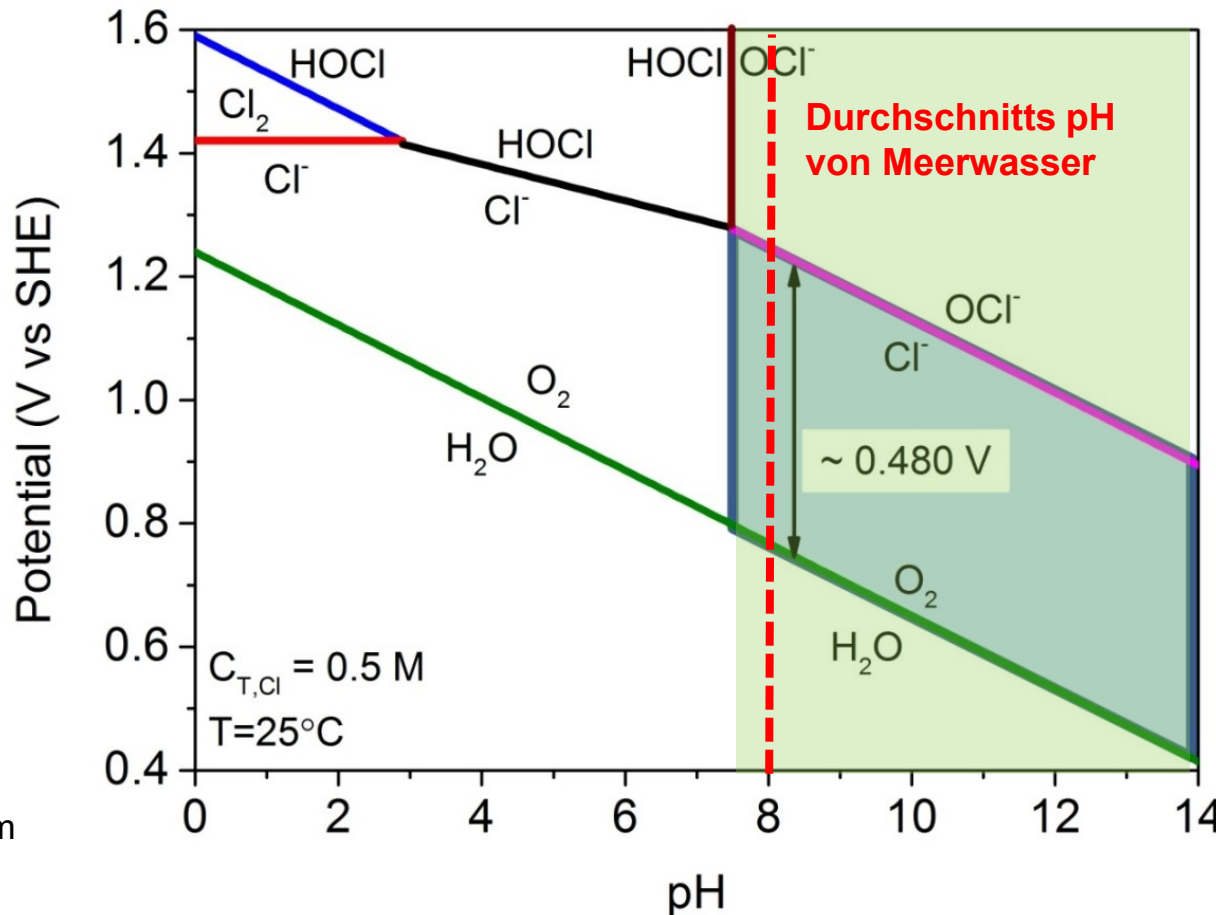
≤ 1.72 V_{RHE}

[1] F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Glied, P. Strasser, ChemSusChem 2016, 9, 962.

Competing reaction at high pH:



Pourbaix Diagram:



Thermodynamisch:

OER früher als ClER and ClO⁻ formation

Kinetically:

ClER and ClO⁻ = viel schnellere Kinetik

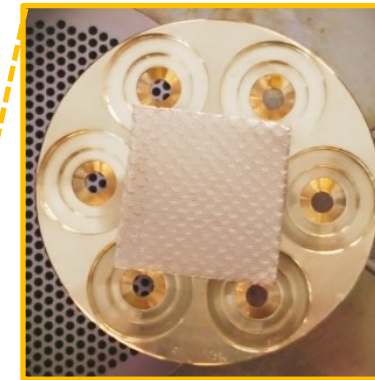
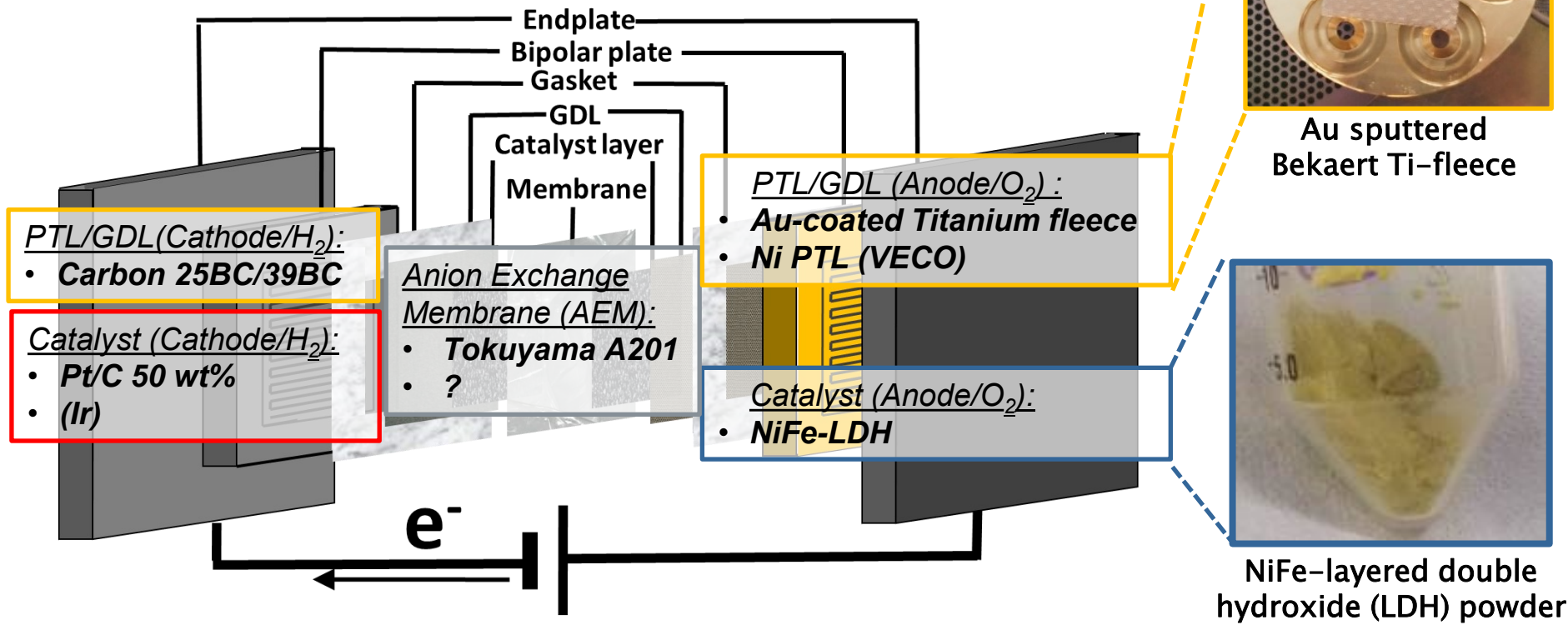
(zwei e⁻ vs. vier e⁻ Reaktion)

• **Arbeitspotential:**

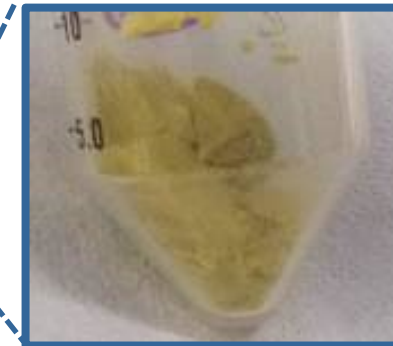
$\leq 1.72 \text{ V}_{\text{RHE}}$

[1] F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Glich, P. Strasser, ChemSusChem 2016, 9, 962.

Konfiguration der Elektrolysezelle:



Au sputtered
Bekaert Ti-fleece



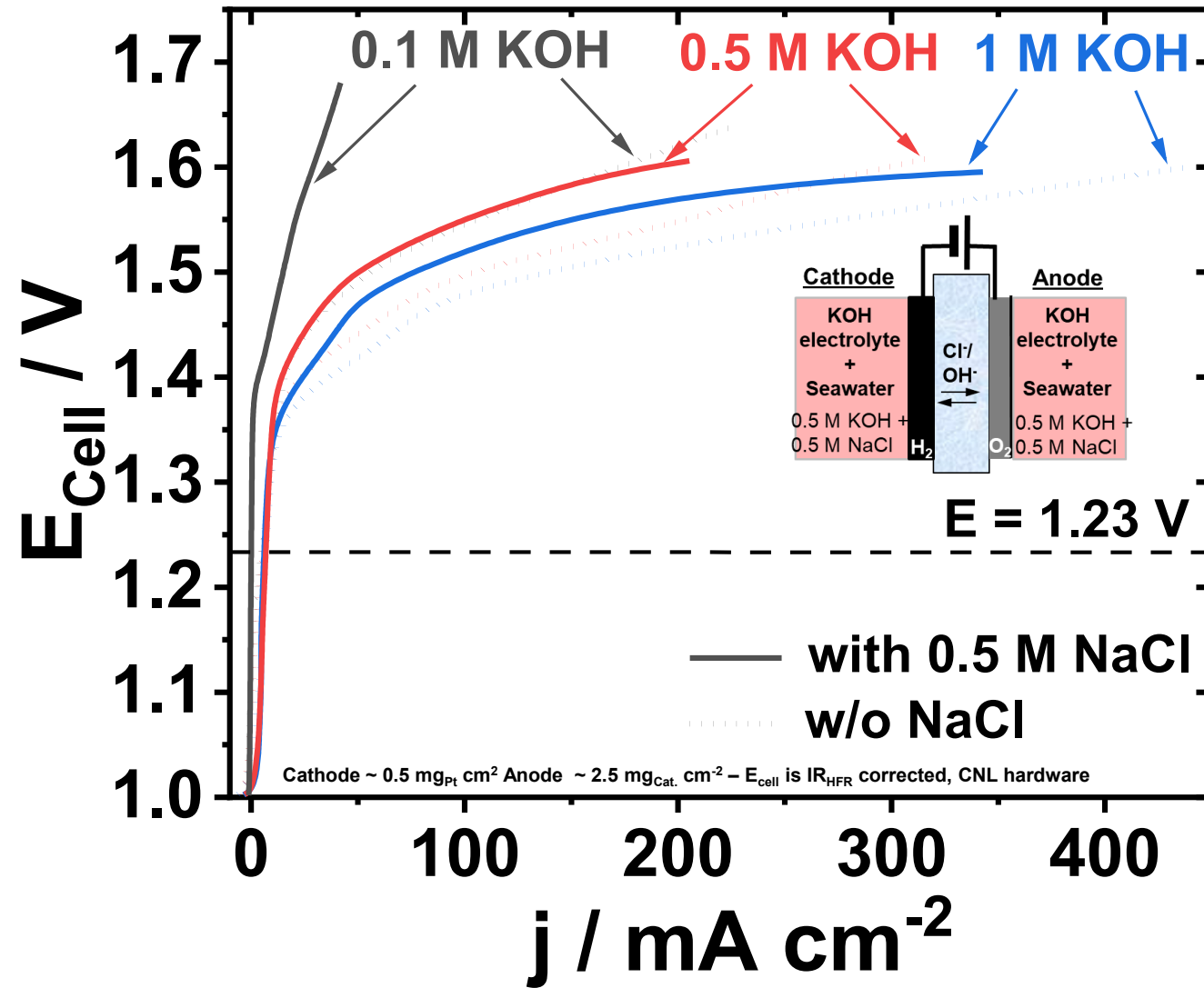
NiFe-layered double
hydroxide (LDH) powder

- Gold beschichtetes Ti-Vlies

- Solvothermale Mikrowellen assistierte Autoklav Synthese

OER selektiver Katalysator

Ideale Konfiguration für selektive Meerwasserelektrolyse bestimmt

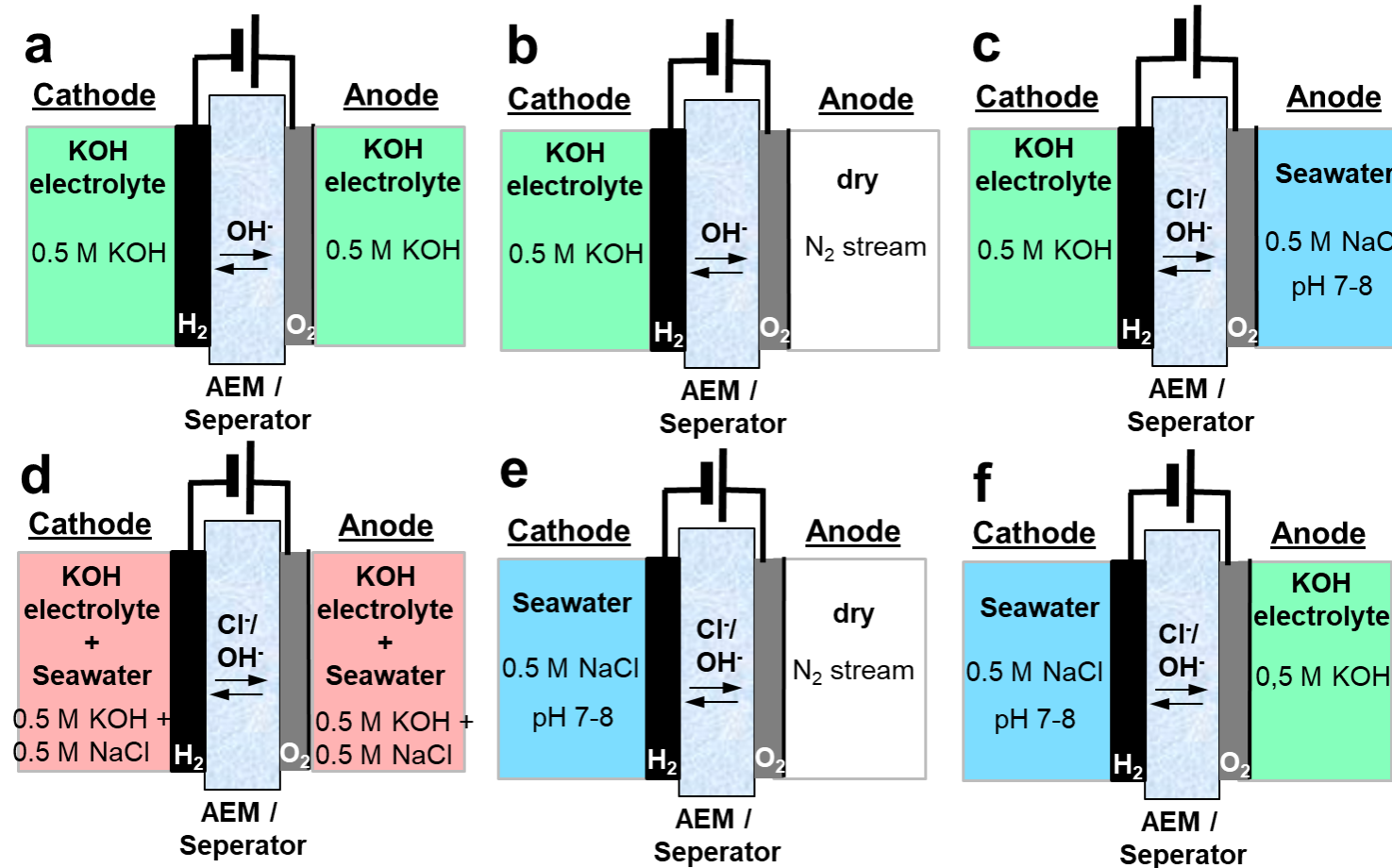


- Salzhaltige Feeds zeigen starke Leistungsverluste gegenüber der reinen KOH Feeds
- KOH Konzentration zeigt einen hohen Einfluss auf die Stromdichte und Zelleistung

Performance:
0.1 M KOH < 0.5 M KOH < 1 M KOH

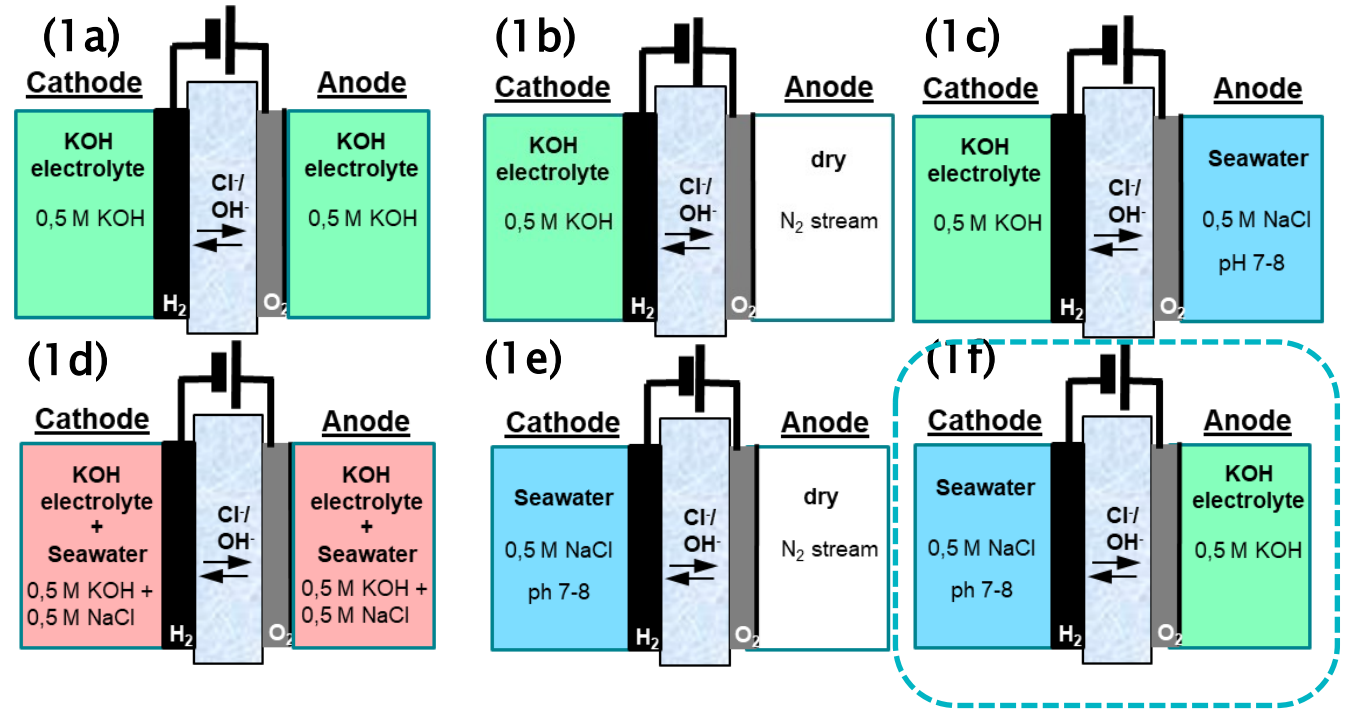
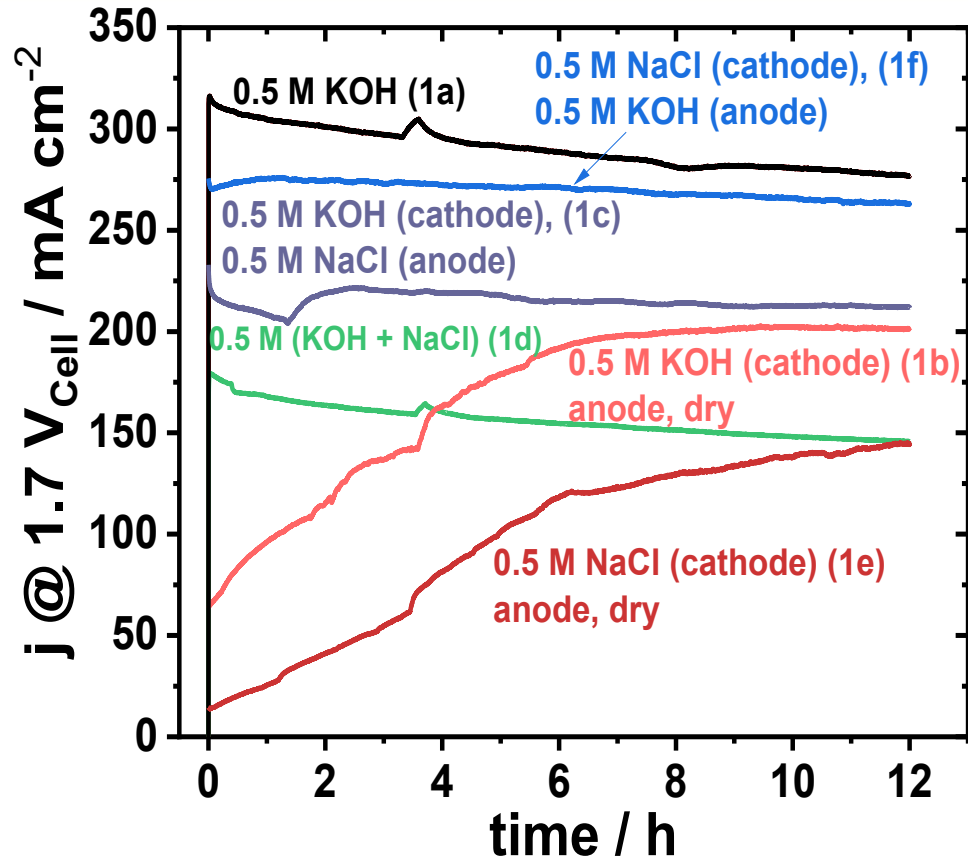
Dresp, Strasser, Advanced Energy Materials, 2018. 8(22): p. 1800338.

Prozessoptimierung:



- Überlegene Zelleistung von **unsymmetrischen Elektrolytfeeds**

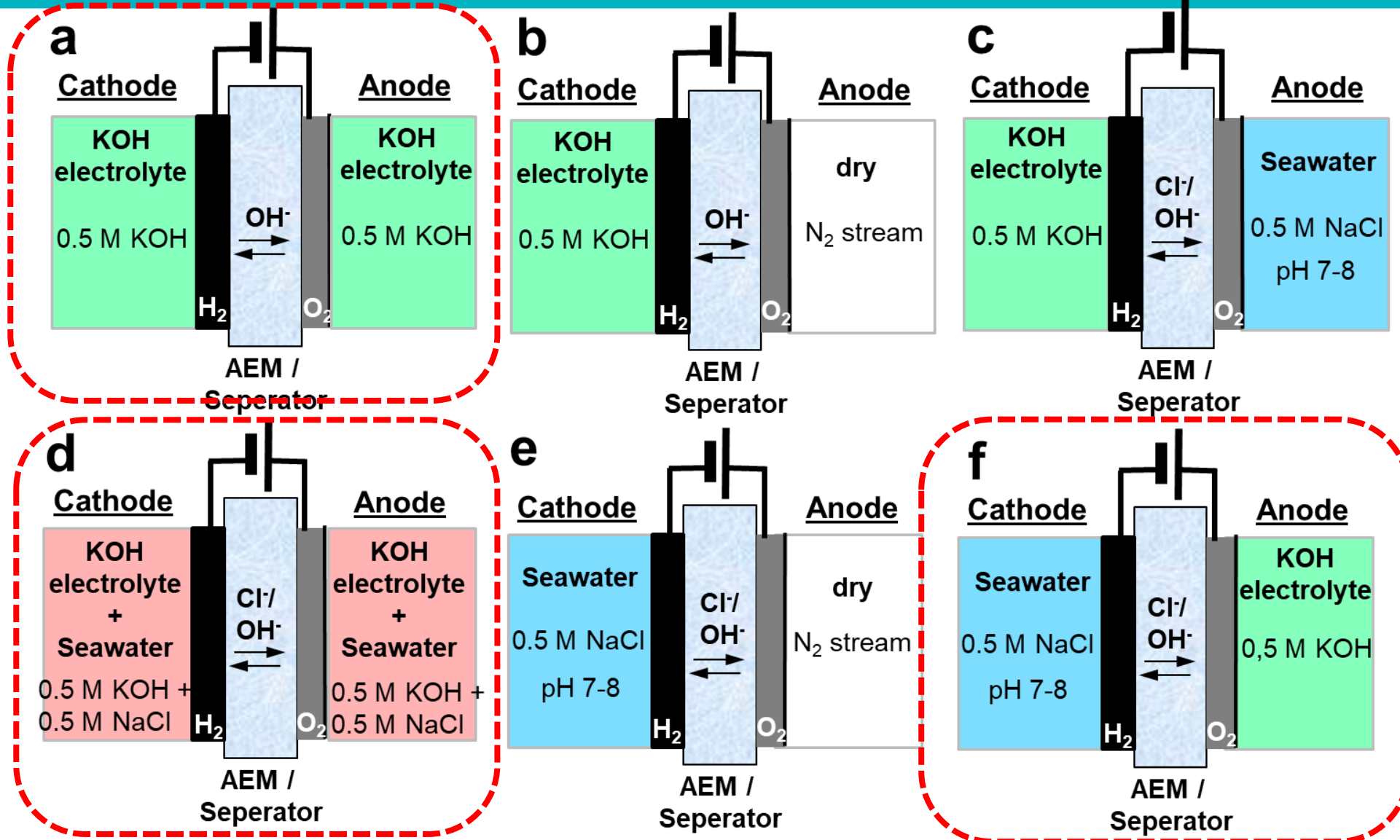
Dresp, Ngo Thanh et al.
 2020, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 1725-1729
 DOI: <https://doi.org/10.1039/D0EE01125H>



Dresp, Ngo Thanh et al. 2020, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 1725-1729

Beste Zelleistung mit Meerwasser

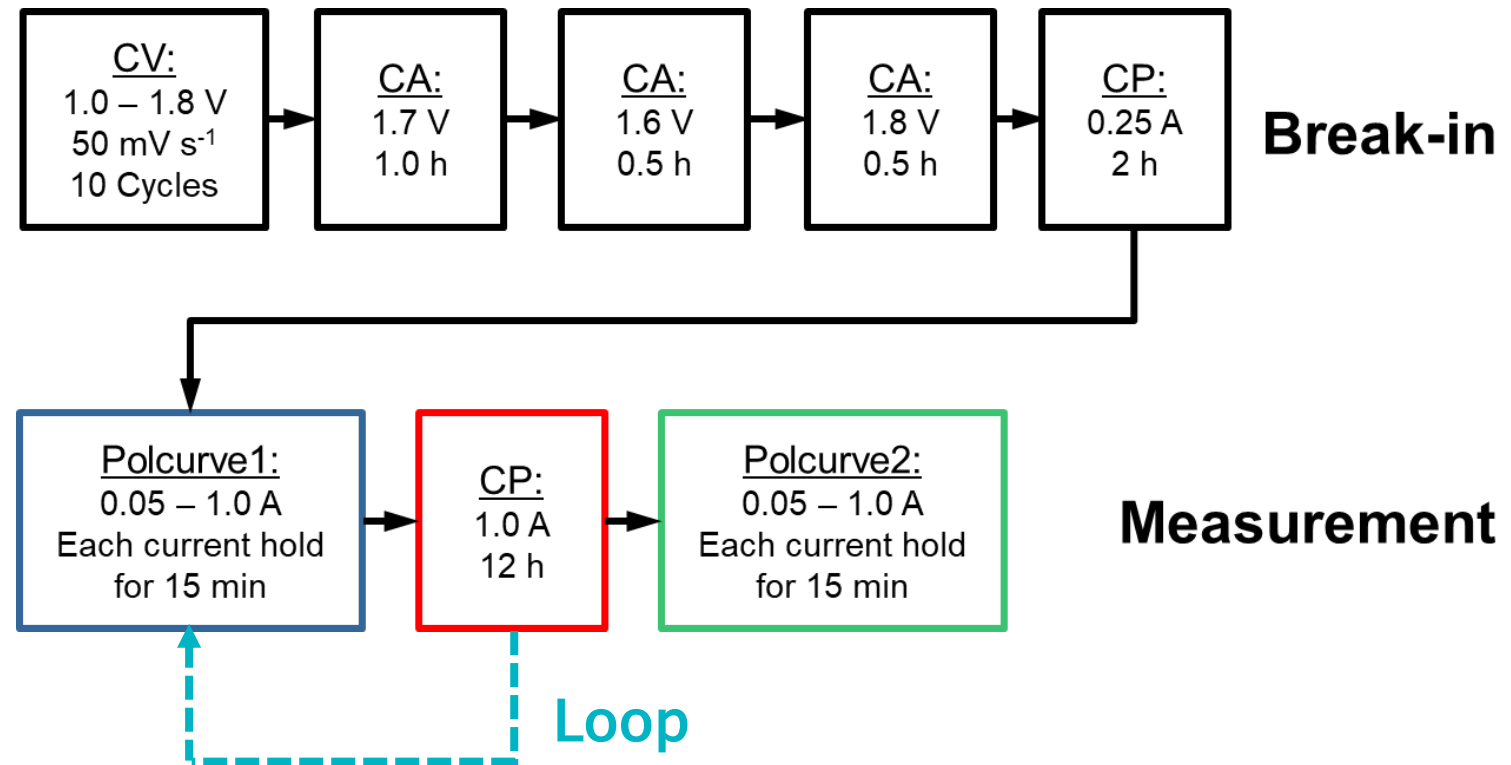
- Überlegene Zelleistung von **unsymmetrischen Elektrolytfeeds**

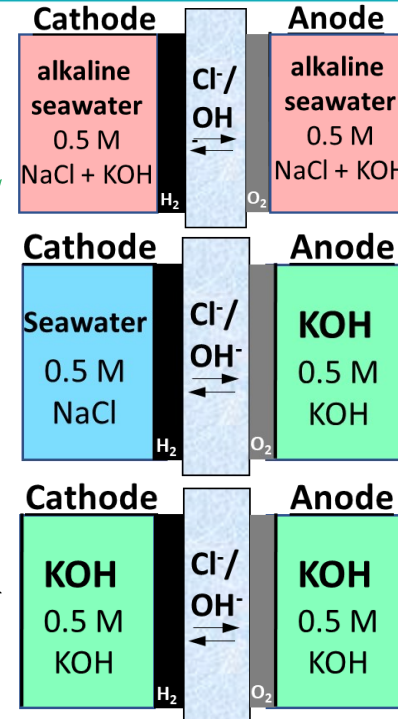
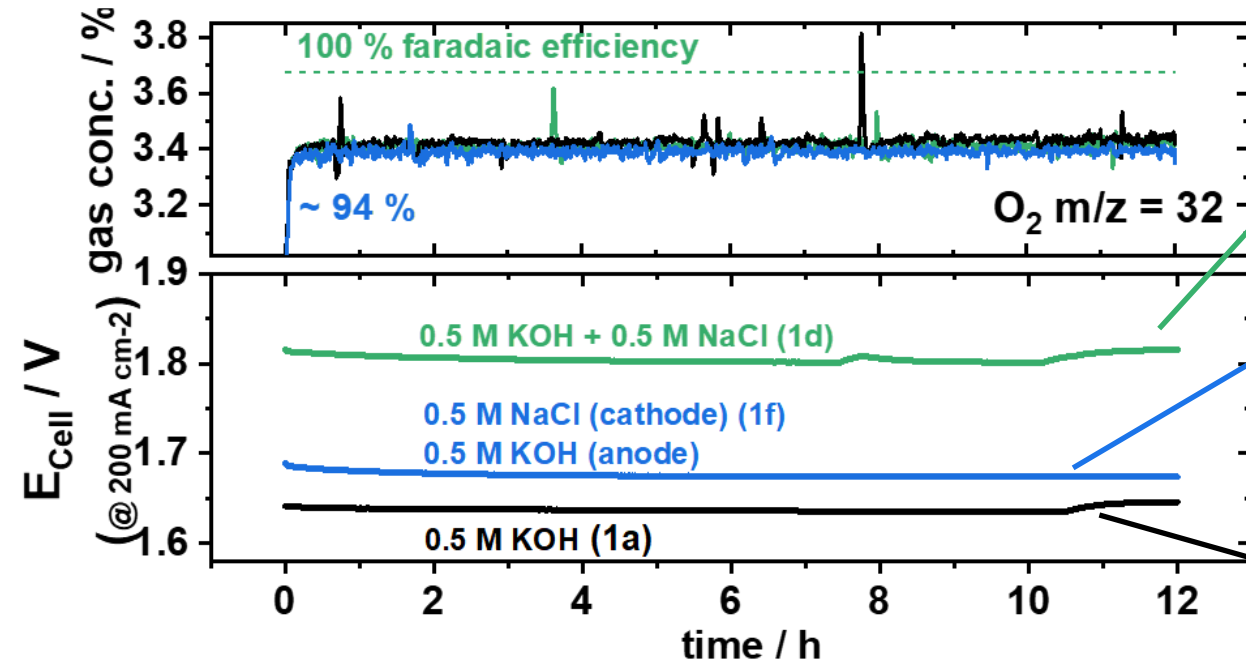


Electrochemische Testung der Elektrolysezelle

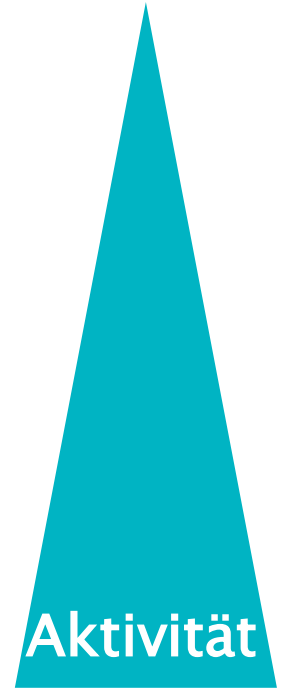
• MS kontrollierte Messung:

- CV für Aktivierung
- Langer Break-in
- Alternierende Polkurve und galvanostatischer Test
- $1.0 \text{ A} \rightarrow 200 \text{ mA cm}^{-2}$



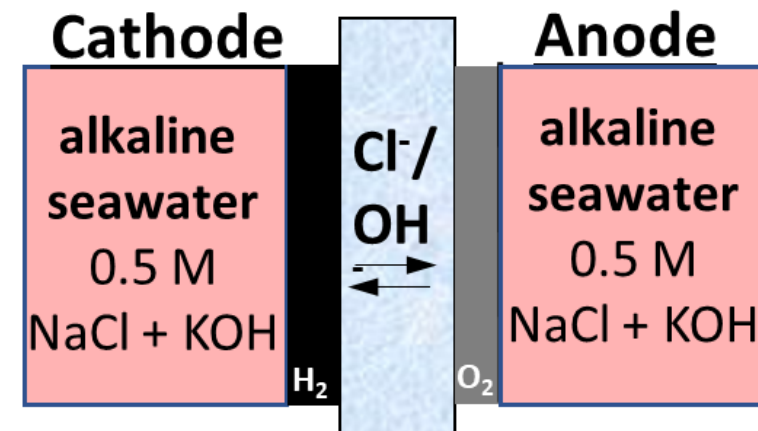


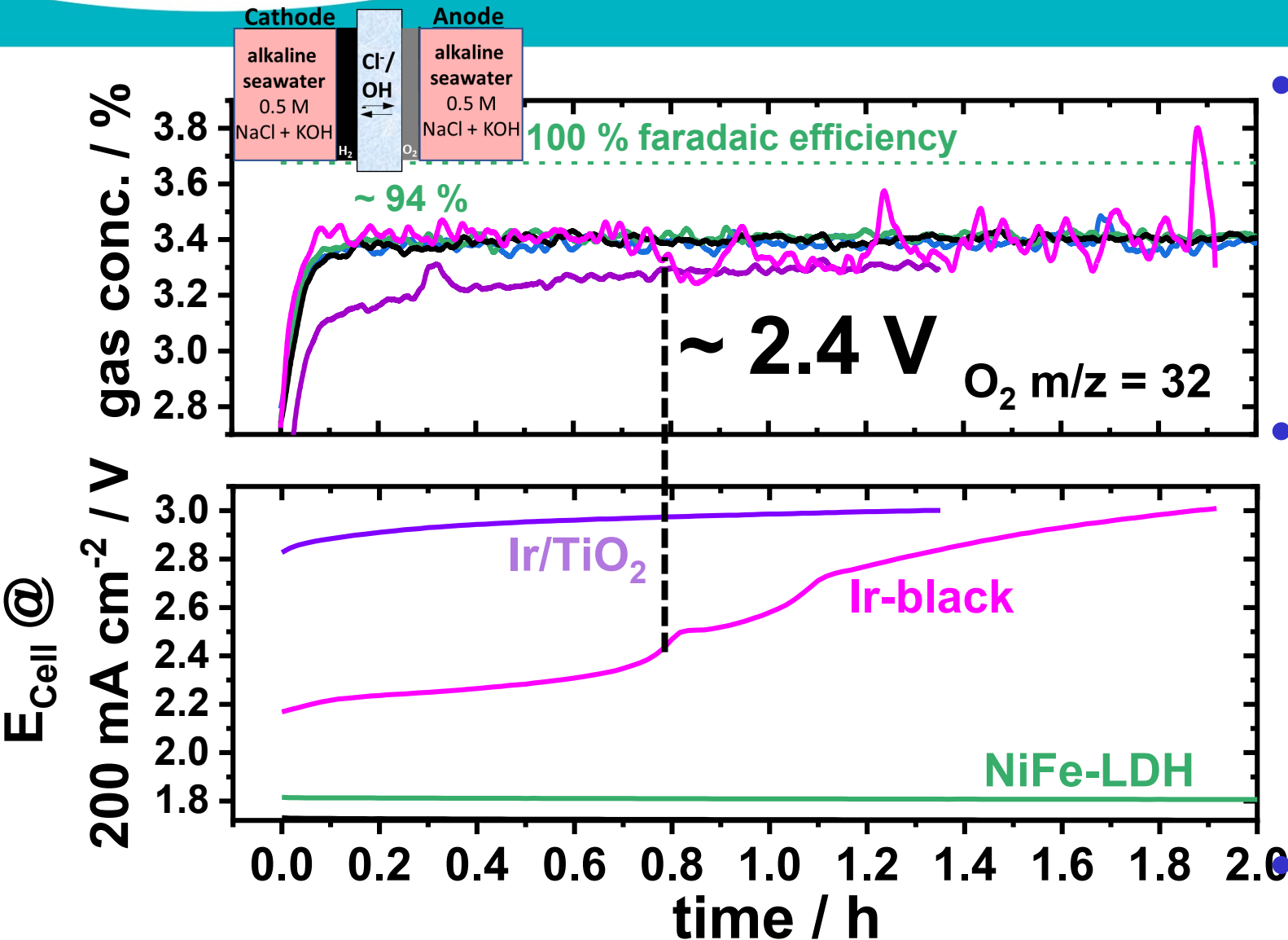
CP:
1.0 A
12 h



- NiFe-LDH: **identische** faradaysche **O₂-Effizienz** für alle Elektrolyt Konfigurationen
- Signifikant höhere Zellperformance von unsymmetrischer Konfiguration mit
- HOCl (E₀ = 1.72 V_{RHE}) **nicht detektiert** (Titration: Iodometrie)

- Testung der Selektivität mit Ir-Referenz Kat:
 - Ir/TiO₂:
 - Ir-black





Ir/TiO₂:

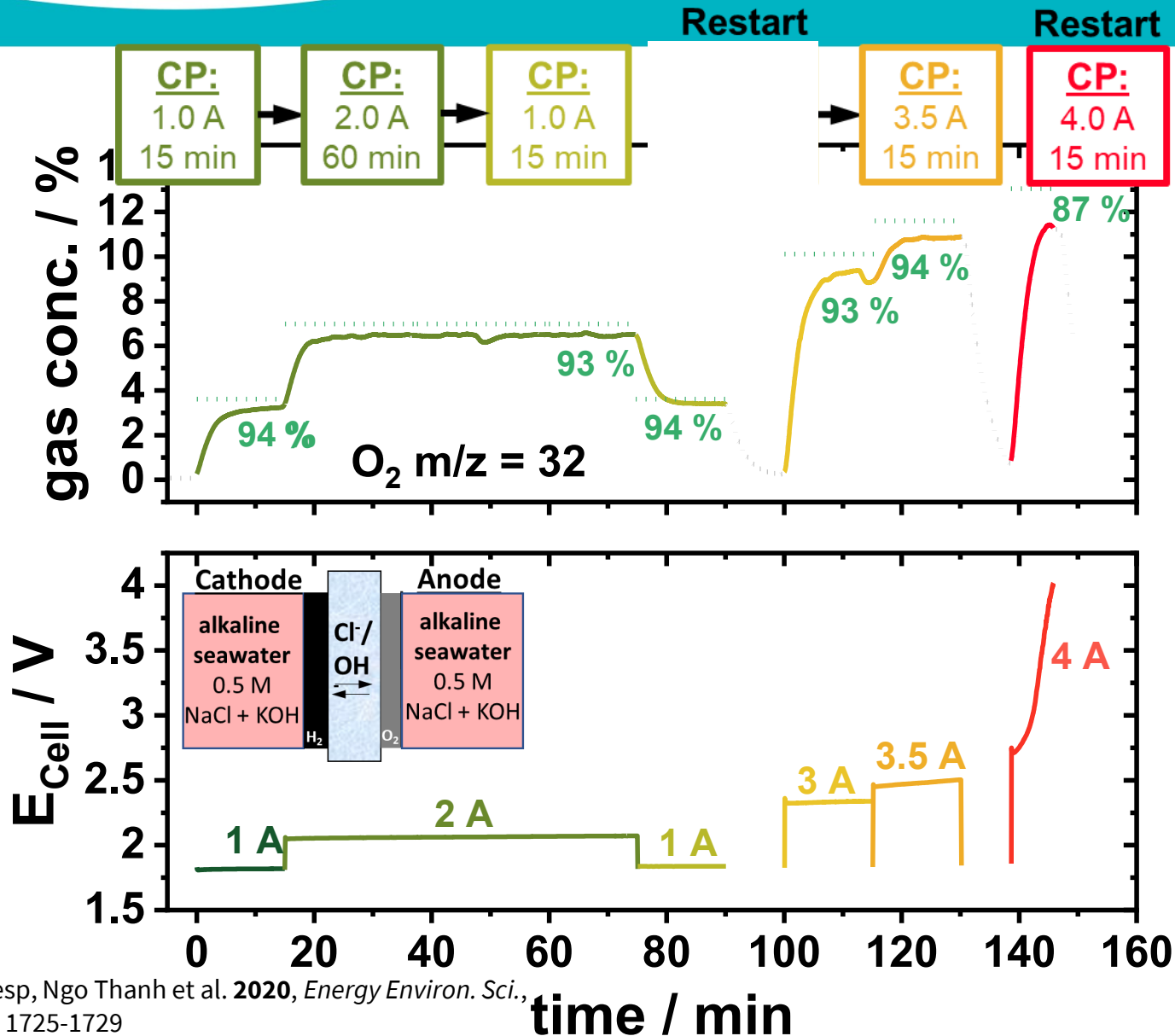
- geringere Effizienz als NiFe-LDH und Ir-black
- leicht CP: 1.0 A 12 h der Effizienz

Ir-bl

- Abfall Effizienz CP: 1.0 A 12 h zwischen **V** verbunden mit einer **Potentialzunahme**
- **OCl⁻ nachgewiesen !!!**

2.4 V:

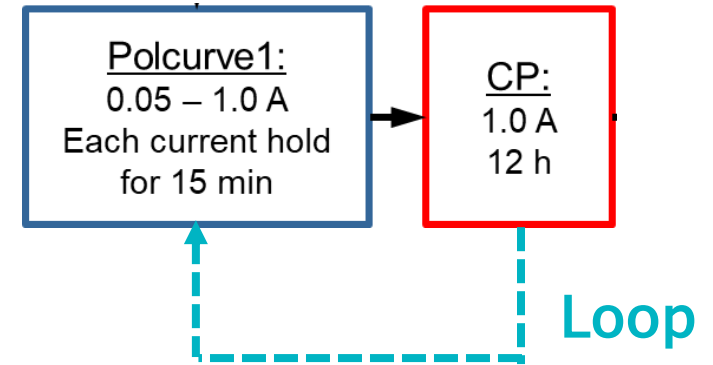
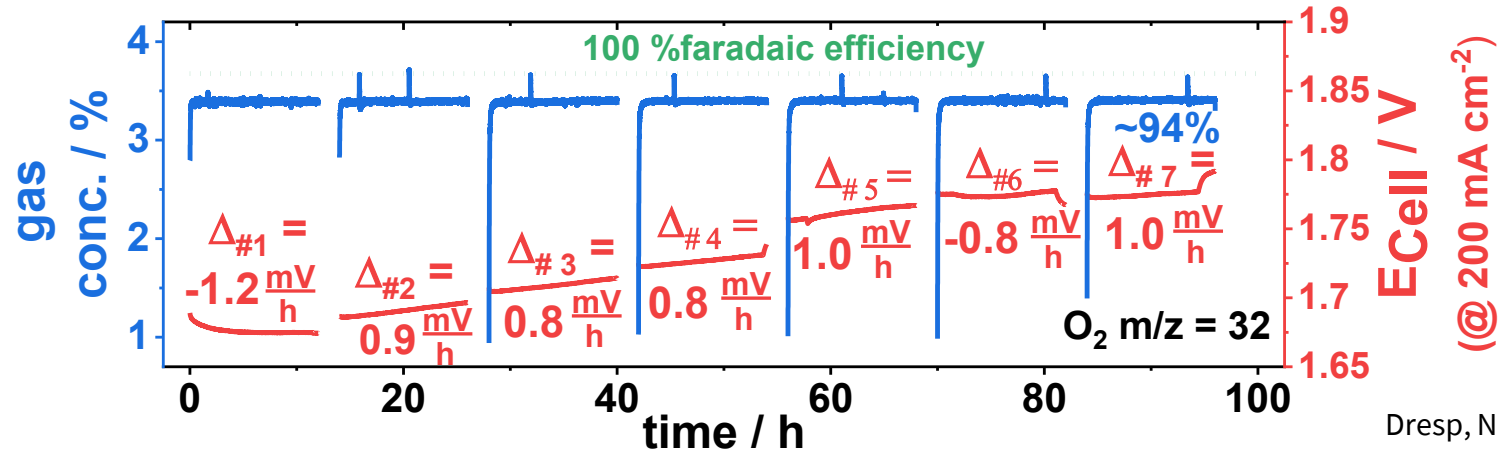
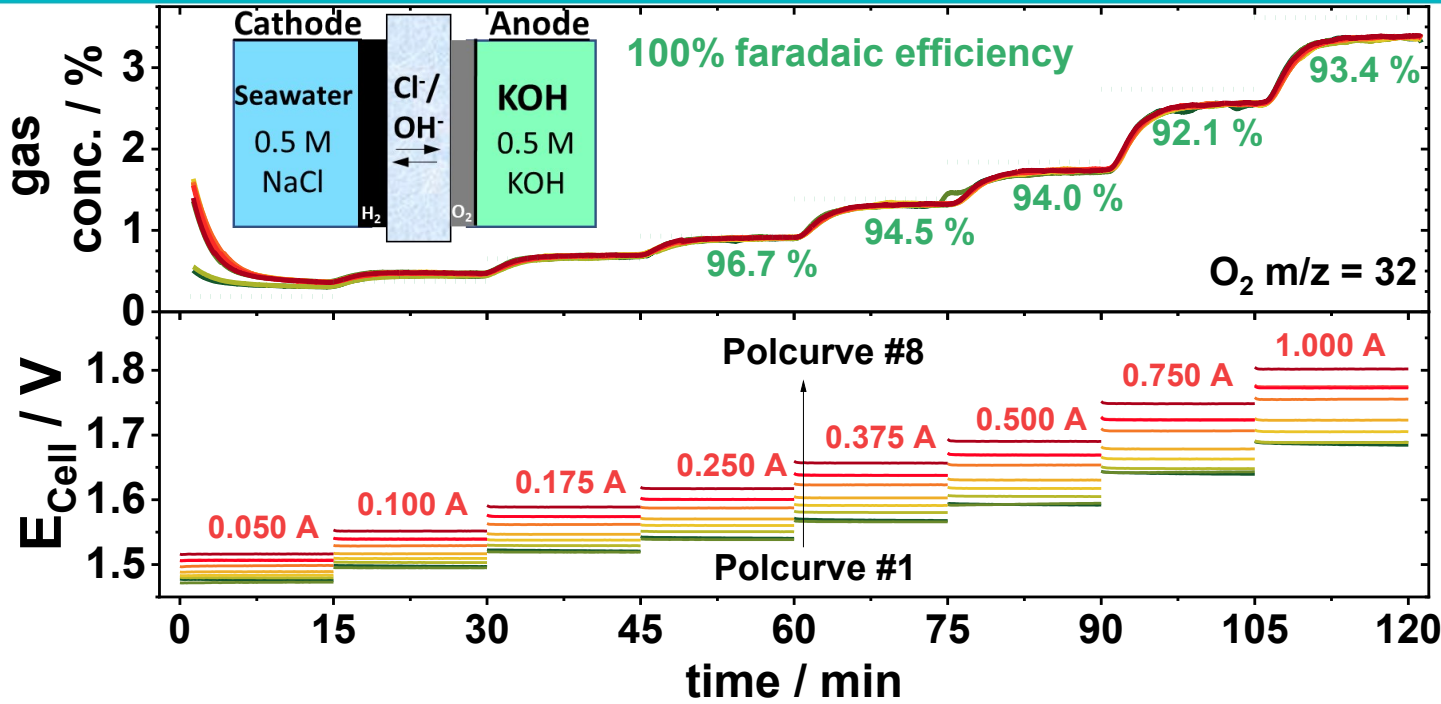
- **Beginn der OCl⁻ Bildung ?**



NiFe-LDH:

- Erzwingen der Bildung von OCl⁻ durch hohe Ströme und Überpotentiale
- Gleichbleibende hohe faradaysche Effizienzen bis 4.0 V
- Bei 4 A geringere Retentionszeit

- Bis zu 4.0 V:
- keine Bildung von OCl⁻ (Titration: Iodometrie)¹⁶

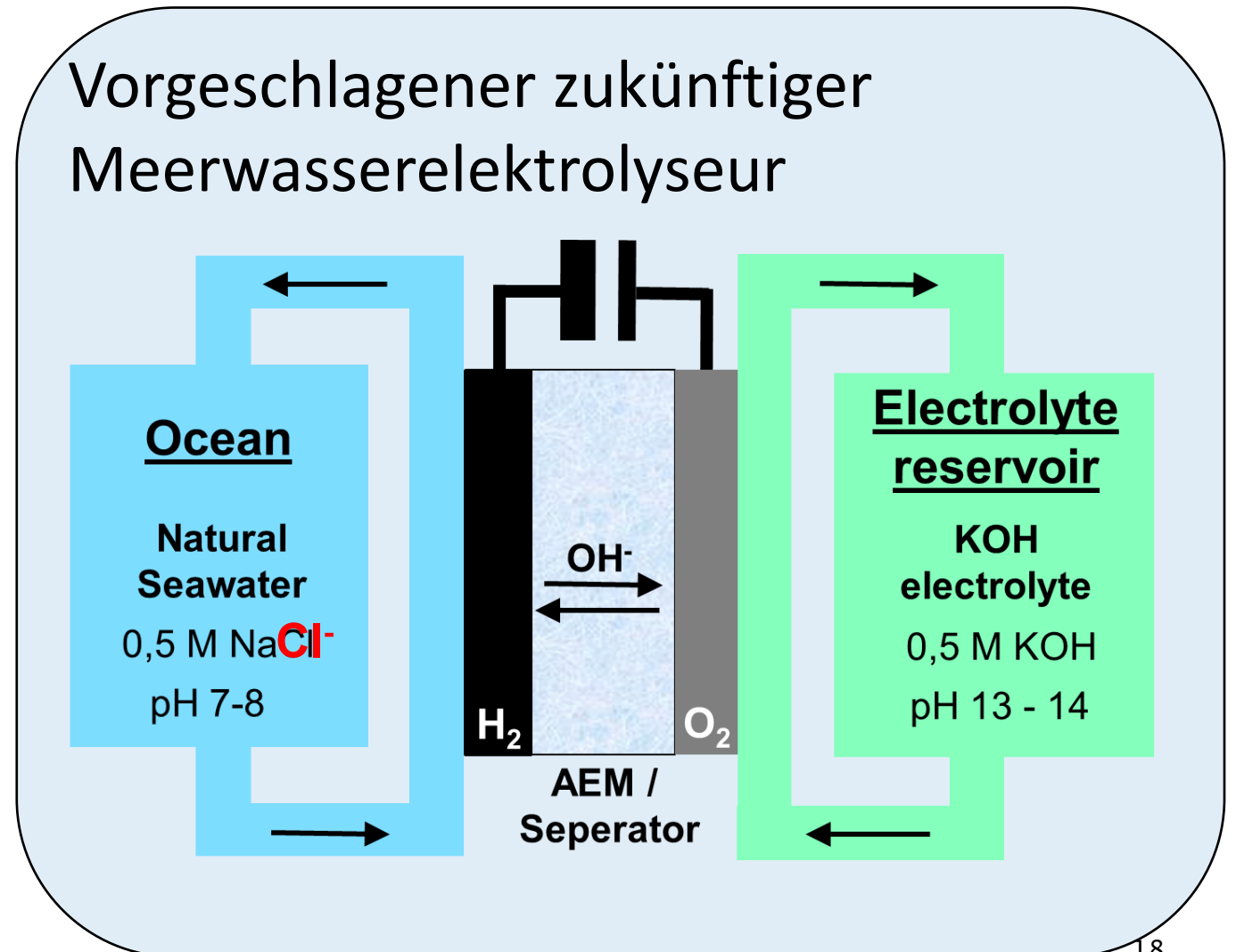


Langzeitmessung:

- Gleichbleibende Selektivität
- 100 h bei 200 mA cm⁻²
- Degradation $\sim 1 \text{ mV h}^{-1}$
- Identische O_2 Effizienz über gesamten Zeitraum

Zusammenfassung

- Überlegene asymmetrische Elektrolytführung
- NiFe-LDH arbeitet bis 4.0 V OER-selektiv
- Cl⁻ Migration unproblematisch



DFG Deutsche
Forschungsgemeinschaft

STR 596/12-1

„The electrochemical energy, catalysis, and materials science group”



Schlachtensee in Berlin, Germany, 2018

03EIV041F
„MethFuel“

Supported by:



Federal Ministry
for Economic Affairs
and Energy

on the basis of a decision
by the German Bundestag

Prof. Peter Strasser

Fabio Dionigi
Trung Ngo Thanh
Malte Klingenhof
Sven Brückner
Philipp Hauke

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

www.methquest.de

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages