

Schlussbericht zum Förderprojekt HyInnoCells

Teil I - Kurzbericht

ZE: Precors GmbH	Förderkennzeichen: 03ZU1115JH
Vorhabenbezeichnung	Flexible Produktion elektrochem. Zellen - HyInnoCells
Laufzeit des Vorhabens	01.10.2021 – 30.09.2024

1. Aufgabenstellung und wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Elektrolysetechnologie stellt einen grundlegenden Baustein zur Erreichung der angestrebten CO₂-Reduktion und der damit verbundenen Klimaziele dar. Der dadurch erzeugte grüne Wasserstoff ist je nach Verwendung Energieträger, Rohstoff oder Energiespeicher in den Sektoren Verkehr, Industrie und Energiewirtschaft. Allerdings wird die Marktaktivierung bisher durch technische und ökonomische Hürden stark eingeschränkt. Der Einsatz von geeigneten und langzeitbeständigen Materialien sowie skalierbare und kosteneffiziente Herstellungsprozesse spielen dabei eine entscheidende Rolle. Eine wichtige Komponente ist hierbei der Materialverbund Kollektorplatte mit einer geeigneten porösen Medientransportschicht (engl. porous transport layer, PTL). Diese Verbundkomponente stellt mit rund 30% einen maßgeblichen Kostentreiber eines Elektrolysestacks dar. Um eine hohe Zelleistung und Langlebigkeit eines Elektrolyseurs zu gewährleisten, müssen diese Bauteile mit elektrisch leitfähigen und korrosionsbeständigen Schutzschichten beschichtet werden.

Im Projekt HyInnoCells wurden unterschiedliche Materialstrukturen und Beschichtungen entwickelt und validiert. Darüber hinaus wurden Prozessverfahren untersucht, die eine kosten- und prozesseffiziente Produktion ermöglichen. Als Stand der Technik werden in der Elektrolysetechnologie typischerweise PVD-/CVD-basierte Beschichtungen (engl. physical/chemical vapor deposition) aus Edelmetallen, wie Gold, Platin oder Iridium, verwendet. Diese besitzen allerdings erhebliche Material- und Prozesskosten und bieten zudem keine sinnvolle Möglichkeit einer Skalierung im notwendigen Maßstab.

Die Precors GmbH hat eine einzigartige Beschichtungstechnologie entwickelt, die genau diese Nachteile beseitigt. Die Precors-Beschichtung besitzt geringe Prozesskosten, da sie bei geringen Temperaturen und ohne Vakuumtechnik appliziert wird und bietet gleichzeitig eine optimale Skalierbarkeit für die Massenproduktion von Kollektor-/Bipolarplatten. Zudem wird das Graphen-ähnliche Beschichtungsmaterial bei Precors im hauseigenen Technikum hergestellt, wodurch die Materialkosten auf ein Minimum reduziert werden. Aufgrund der einzigartigen Beschaffenheit der Beschichtung kann diese optional auch schon vor dem Prägeprozess auf einem Endlos-Bandmaterial aufgebracht werden, wodurch Transport- und Handlingskosten weiter gesenkt werden.

2. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Verbundprojekt HynnoCells bestand die Aufgabenstellung von Precors darin die Beschichtung auf verschiedenen Titan- und Edelstahlbasierten Werkstoffen und Strukturen, z.B. Kollektorplatten mit Medienkanälen, Streckmetalle, Fliese, Folien oder Sinterkörper, im Rahmen einer Parameterstudie zu charakterisieren und eine funktionelle Beschichtung im Labormaßstab für den Einsatz im katholischen Halbraum eines PEM-Elektrolyseurs aufzuzeigen.

Im Folgeschritt wurde eine Beschichtungskabine konzipiert und aufgebaut, um den Prozess mit den zuvor definierten Prozessparametern auf große Substratflächen von ca. 450x450 mm (halb-)automatisiert und reproduzierbar zu übertragen, sodass auf diesem Wege Musterplatten für den Einsatz in einem realen Elektrolyseur beschichtet werden können.

3. Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In der ersten Projektphase wurden die im Projekt zur Verfügung stehenden Werkstoffe beschichtet und in einem Screening auf die Eignung unter Elektrolysebedingungen untersucht. Hierbei handelte es sich um Auslagerungsversuche und elektrochemische Polarisations-tests bei Temperaturen von 80°C. Zusätzlich wurde der elektrische Kontaktwiderstand an der Grenzfläche Substrat/Beschichtung vor und nach den Tests gemessen. Eine Übersicht der Substratmaterialien und Prozessparameter ist in Abb. 1 unten dargestellt. Die Herausforderung bestand darin sowohl die Beschichtungssuspension als auch den Abscheidungsprozess so zu variieren und einzustellen, dass zum einen gesinterte Materialien, und zum anderen Streckgitter optimal beschichtet werden können. Hierbei sind Vorbehandlung/Reinigung des Substrats sowie Haftung und Homogenität der Schicht in den Poren entsprechend der Streckgittergeometrie von großer Bedeutung. Auch die Viskosität der Beschichtungssuspension spielt bei der Schichtqualität eine entscheidende Rolle.

Substrat	Beschichtung	Prozessseitige Ergebnisse
Titan - Vliese - Netze - Folie - Sinterkörper Edelstahl (austenitisch) - Streckmetalle - Folie - Kollektorplatten Kohlenstoff-Vlies Referenzprobe (ohne Beschichtung)	Material - Funkt. Kohlenstoffschicht (aus BZ-Anwendung) - Schichtdicke: 10-100 nm - Elektr. Kontaktwiderstand: $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ - Elektrochem. Stabilität $< 1,2 \text{ V (RHE)}$ - Elst. Schichtstruktur (Dehnung $\geq 30\%$, geeignet für Umformung) Beschichtungsverfahren - Skalierbarer, kosteneffizienter „in-line“ Prozess - In Serienproduktion: 10 €/m^2 - Vakuumfreie, integrierbare Prozessschritte	Reinigung/OF-Aktivierung Laserbehandlung/alk. Reinigung Bei Netzmaterial: Kontamination durch Prozesssöle \rightarrow mehrstuf. <u>chemische Reinigung</u> erforderlich (Labormaßstab) Beschichtungsmethode Sprüh-/Walzenauftrag: Validierung/Festlegung von Prozessparametern und Charakterisierung der Schicht Skalierung Aufbau einer halbautomatischen <u>Testanlage</u> für Substratflächen von $500 \times 500 \text{ mm}$ für großflächige Musterplatten

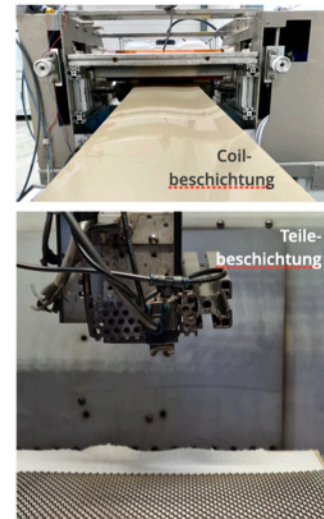


Abb. 1: Übersicht von verwendeten Substraten sowie material- und prozessspezifischen Beschichtungsparametern.

Die Ergebnisse zeigten auf, dass bei porösen Strukturen und Streckmetallen mittels Sprühtechnik und der Verwendung von Suspensionen mit hoher Viskosität (60-75 mPas) ein homogener Substrat-Schichtverbund mit guten Benetzungseigenschaften ausgebildet wird. Die Beschichtung sowohl von glatten als auch von porösen Substratmaterialien für die Verwendung in einer Elektrolysezelle konnte erfolgreich demonstriert werden. Beschichtete Materialmuster wurden für Tests in realen Elektrolysezellen an das IEK-14 (FZJ) übergeben.

Die Zelleistung mit der Precors-Beschichtung auf der Kathode ist vergleichbar mit Platinbasierten PVD-Beschichtungen, s. Abb. 2 (links) unten. Auch konnten hohe Stromdichten von etwa $2,5 \text{ A/cm}^2$ bei einem Potential $< 2,0 \text{ V}$ erreicht werden.

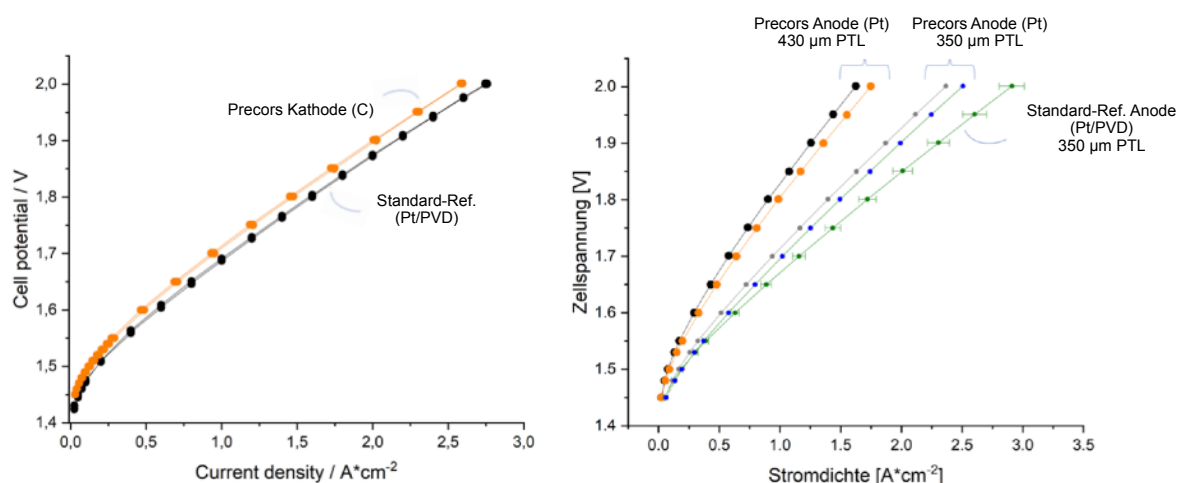


Abb. 2: Polarisationskurven von PEM-Elektrolysezellen; Vergleich Kathodenseite, links: PTL mit Precors-Beschichtung vs. kommerzielle PTL mit Pt-Beschichtung; Vergleich auf Anodenseite, rechts: PTL mit Precors-Beschichtung vs. kommerzielle PTL mit Pt-Beschichtung. Messungen durchgeführt am IEK-14.

In der darauffolgenden Projektphase wurden die erlangten Messergebnisse und Testbedingungen genutzt, um auch eine Beschichtungsvariante für die Anodenseite zu erforschen. Aufgrund der elektrochemischen Potentiallage von $>1,6$ V (vs. RHE) ist die Verwendung von kohlenstoffbasierten Materialien im anodischen Halbraum eines Elektrolyseurs nicht möglich. Der Einsatz von Edelmetallen ist daher unumgänglich, allerdings kann der Abscheidungsprozess aus prozesstechnischer Sicht optimiert werden, um zumindest Vakuumtechnik und Hochtemperaturprozesse zu vermeiden. Aus diesem Motivationsgrund wurde im Labormaßstab ein elektrochemisches Abscheidungsverfahren für Platinschichten entwickelt und aufgebaut.

Nach der Durchführung einer Versuchsreihe zur elektrochemischen Abscheidung auf Titan- und Edeltahloberflächen, wurden mit den vielversprechendsten Parametern Materialmuster für die in-situ Charakterisierung in Elektrolysezellen hergestellt. Die am IEK-14 durchgeführten Tests zeigen eine gute Zelleistung von $2,5$ A/cm² bei einem Potential von $2,0$ V. Zum Vergleich, kommerziellen PTLs mit Pt-Beschichtung aufgebracht im PVD-Verfahren zeigen eine um etwa 15% höhere Stromdichte. Zu beachten ist, dass die elektrochemische Precors-Beschichtung für die Anodenseite lediglich eine Machbarkeitsstudie mit viel Optimierungspotential darstellt. Dieses Arbeitspaket wurde erst im letzten Projekthalbjahr begonnen und war nicht Bestandteil der Planung zu Projektbeginn. Es konnte eine vielversprechende Beschichtungsvariante als Alternative zur PVD-Technik (aktueller Stand der Technik) aufgezeigt werden.

Im letzten Projektabschnitt wurde planmäßig die Skalierung der Prozesstechnik für die kohlenstoffbasierte Beschichtung für die Kathodenseite durchgeführt. Hierbei ging es um die Entwicklung und den Aufbau eines Teststands zur Beschichtung großflächiger Substrate von 450×450 mm sowie um die Durchführung von prozesstechnischen Versuchen. Die Beschichtung von exemplarischen Musterplatten wurde in einem automatisierten Prozess erfolgreich demonstriert.

Würselen, den 13.02.2025

Dr. Vitali Weißbecker
(Geschäftsführer / Precors GmbH)

Schlussbericht zum Förderprojekt HyInnoCells

Teil II - Ausführliche Darstellung

ZE: Precors GmbH	Förderkennzeichen: 03ZU1115JH
Vorhabenbezeichnung	Flexible Produktion elektrochem. Zellen - HyInnoCells
Laufzeit des Vorhabens	01.10.2021 – 30.09.2024

1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Berichtszeitraums in den jeweiligen Arbeitspaketen der Precors GmbH dargestellt.

Arbeitspaket 1: Werkstoffidentifikation

Die Precors GmbH beschäftigt sich mit der Entwicklung und Herstellung von funktionalisierten und kohlenstoffbasierten Materialien und Beschichtungen für i) strukturierte metallische Komponenten und ii) kontinuierliches Bandmaterial für die anschließende Weiterverarbeitung zu Stromkollektorplatten (auch Bipolarplatten genannt) in der Produktion von elektrochemischen Zellen, wie Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren. Die Funktion der Beschichtung besteht darin, die elektrischen Kontakteigenschaften sowie den Korrosionsschutz zu erhöhen und somit Leistung und Langzeitbeständigkeit von elektrochemischen Zellen zu steigern.

Im Rahmen des Verbundprojektes HyInnoCells untersuchte Precors geeignete Beschichtungsmaterialien und Prozessparameter für poröse Substratmaterialien, die als Medientransportschichten (engl. porous transport layer, PTL) für den Einsatz in PEM-Elektrolyseuren. Die Herausforderung lag darin, sowohl die Beschichtungssuspension als auch den Abscheidungsprozess so zu variieren und einzustellen, dass zum einen glatte und gesinterte Materialien, und zum anderen fein- und grobmaschige Streckgitter und Vliese optimal beschichtet werden können. Hierbei ist die Vorbehandlung bzw. Reinigung der

Substratoberfläche für die Haftung und Homogenität der Schicht in den Poren und entsprechend der Streckgittergeometrie von großer Bedeutung. Des Weiteren spielt die Viskosität der Beschichtungssuspension eine entscheidende Rolle. Um den Einfluss der Viskosität auf die Beschichtungsqualität zu untersuchen, wurden unterschiedliche Suspensionen mit variierenden rheologischen Eigenschaften von 8 ± 1 mPas (dünnviskos, wässrig) bis 70 ± 5 mPas (dickviskos, gel-ähnlich) hergestellt und auf ihre Eignung untersucht.

Die Ergebnisse zeigten auf, dass bei glatten und gesinterten Materialmustern sowie bei Vliesen eine laserbasierte Oberflächenaktivierung sehr vorteilhaft war, während bei Streckmetallen (aufgrund der Prozessöle aus dem Fertigungsprozess) mehrstufige chemische Reinigungsschritte notwendig waren, um homogene Schutzschichten mit optimaler Qualität und Haftung aufzubringen.

Was die Beschichtungstechnik betraf, so fiel die Wahl auf das Sprühverfahren, um auch poröse Materialmuster ideal beschichten zu können. Die Verwendung von Suspensionen mit einer relativ hohen Viskosität von 60-75 mPas zeigten hierbei gleichmäßige Benetzungseigenschaften, siehe Material- und Ergebnissübersicht in Abb. 1.

Substrat	Beschichtung	Prozesseitige Ergebnisse
Titan - Vliese - Netze - Folie - Sinterkörper	Material - Funkt. Kohlenstoffschicht (aus BZ-Anwendung) - Schichtdicke: 10-100 nm - Elektr. Kontaktwiderstand: $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ - Elektrochem. Stabilität $< 1,2 \text{ V (RHE)}$ - Elst. Schichtstruktur (Dehnung $\geq 30\%$, geeignet für Umformung)	Reinigung/OF-Aktivierung Laserbehandlung/alk. Reinigung Bei Netzmaterial: Kontamination durch Prozessöle \rightarrow mehrstuf. chemische Reinigung erforderlich (Labormaßstab)
Edelstahl (austenitisch) - Streckmetalle - Folie - Kollektorplatten	Beschichtungsverfahren - Skalierbarer, kosteneffizienter „in-line“ Prozess - In Serienproduktion: 10 €/m^2 - Vakuumfreie, integrierbare Prozessschritte	Beschichtungsmethode Sprüh-/Walzenauftrag: Validierung/Festlegung von Prozessparametern und Charakterisierung der Schicht
Kohlenstoff-Vlies Referenzprobe (ohne Beschichtung)		Skalierung Aufbau einer halbautomatischen Testanlage für Substratflächen von $500 \times 500 \text{ mm}$ für großflächige Musterplatten

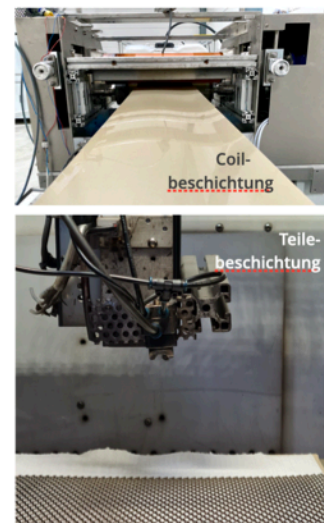


Abb. 1: Übersicht von verwendeten Substraten sowie material- und prozessspezifischen Beschichtungsparametern.

Meilenstein 1: Identifikation geeigneter Werkstoffe für Substrat und Beschichtung

Die Beschichtung der im Projekt zur Verfügung stehenden Substratmaterialien für die Verwendung in einer Elektrolysezelle konnte erfolgreich demonstriert werden. Beschichtete Materialmuster wurden für weiterführende Tests an das IEK-14 (FZJ) übergeben. Der Meilenstein konnte somit erreicht werden.

Arbeitspaket 4: Beschichtungsstudie

Nach einer erfolgreichen Werkstoffidentifikation (Machbarkeitsstudie) wurde im darauffolgenden Arbeitspaket eine Parameterstudie durchgeführt, um die Zusammenhänge von Substrat, Beschichtungsvorgängen und den physikalisch-chemischen Anforderungen unter Elektrolysebedingungen zu identifizieren.

a) Kohlenstoffbasierte Beschichtung für die Kathodenseite

Bei der Verwendung von Materialien und Beschichtungslösungen war stets ein wirtschaftlicher Ansatz vordergründig, daher lag der Fokus auf edelmetallfreien Schichten sowie vakuumfreien und skalierbaren Abscheidungsverfahren. Die Beschichtungstechnologie von Precors (basierend auf funktionalisiertem Kohlenstoff und einem Sprühprozess) erfüllt hierbei die wirtschaftlich-technischen Voraussetzungen.

Die von Precors beschichteten Substrate wurden zum einen hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit (in Abhängigkeit von elektrochemischen Potential, Elektrolytkonzentration und Temperatur) in ex-situ Tests charakterisiert, und zum anderen an das IEK-14 für Zellmessungen weitergegeben. Hier wurden die Substratmuster als Medientransportschichten (PTL, engl.: porous transport layer) und Stromkollektorplatten in PEM-Elektrolysezellen unter realen Einsatzbedingungen getestet. Die Testdauer betrug dabei bis zu 1000 Betriebsstunden. Anschließend wurden die Zellen deassembliert und die Probenmuster zur weiteren Charakterisierung an Precors zurückgeschickt.

Da es sich bei der Beschichtung um ein Kohlenstoffderivat handelt, das von Precors primär für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen entwickelt wurde, liegt der elektrochemische Stabilitätsbereich unter 1,2 V (vs. RHE). Abb. 2 zeigt den Anstieg des Korrosionsstroms bei 1,6 V um mehr als eine Größenordnung, vgl. mit Potentialstufen bei 0,8 bzw. 1,2 V. Zudem sieht erkennt man in REM-Aufnahmen die einsetzende Schichtdegradation bei 1,6 V.

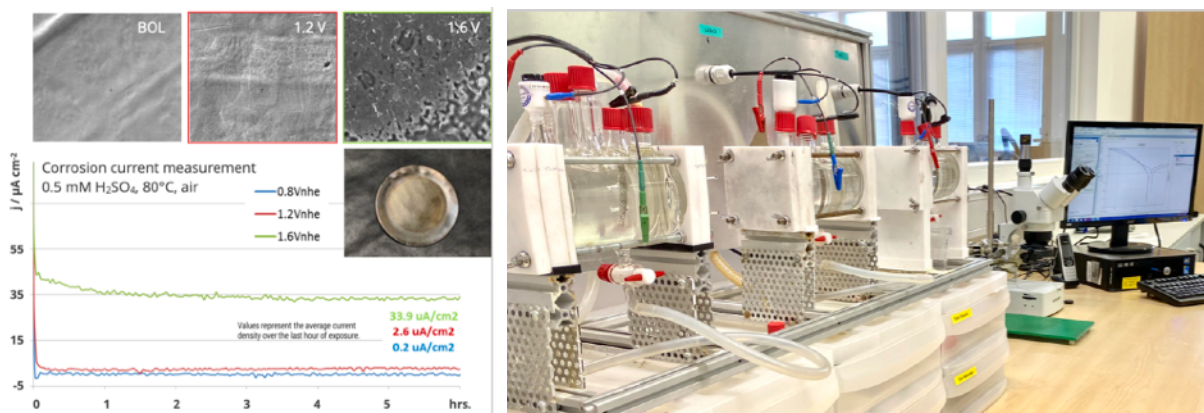
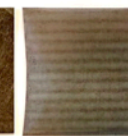


Abb. 2: Elektrochemische Charakterisierung der Precors-Beschichtung und REM-Aufnahmen (links) und verwendete Drei-Elektroden-Messzellen (rechts).

Durch die bekannten Zusammenhänge lag der Schwerpunkt bei der durchgeführten Parameterstudie auf dem kathodischen Halbraum in der Elektrolysezelle. Auf der Anodenseite liegen im PEM-Elektrolysebetrieb typischerweise Potentiale von $>1,6$ V an. Daher ist eine Kohlenstoffbeschichtung auf der Anodenseite aus elektrochemischer Sicht nicht geeignet. Um dennoch Langzeitbeständigkeit zu untersuchen und mehr Ergebnisdaten aus einem realen Betriebsumfeld zu generieren, wurde die Beschichtung auf beiden Seiten der Zelle getestet und mit einer einseitigen Variante verglichen. Eine Übersicht der Testproben findet sich in Abb. 3 unten. Es wurde unterschieden zwischen der Verwendung i) auf anodischer bzw. kathodischer Seite in der Zelle sowie ii) der jeweiligen Kontaktseite, d.h. Grenzfläche Beschichtung/MEA (Membran-Elektroden-Einheit) vs. Beschichtung/BPP (Bipolarplatte/ Stromkollektorplatte).

Proben-Nr.	1	2	3	4	5
BPP-Seite					
Testhalbraum	Kathode	Anode	Anode	Anode	Anode
Material	Ti-Netz	Ti-Vlies	Ti-Vlies	Ti-Vlies	Ti-Netz
Beschichtung	MEA-Seite: C BPP-Seite: C	MEA-Seite: Pt BPP-Seite: C	MEA-Seite: Pt BPP-Seite: C	MEA-Seite: Pt BPP-Seite: C	MEA-Seite: C BPP-Seite: C
ICR _{BOL} /mΩ cm ²	<5				
ICR _{EOL} /mΩ cm ²	116	194	113	157	546

Beschichtung C: Kohlenstoffbasierte Beschichtung von Precors
 ICR: elektr. Durchgangswiderstand (engl.: Interfacial Contact Resistance)
 Durchgangswiderstände im Bereich 1-5 mΩ cm² aufgrund von unterschiedlichen Kontaktflächen bei Streckmetallen, Vliesen etc.
 BOL: ICR vor Zelltest (engl.: Beginning of Life)
 EOL: ICR nach Zelltest (engl.: End of Life)

MEA-Seite: typische Verfärbungen (Ti-Oxide) nach Test auf Anode (Pr. 5)



Nach Zelltest auf Kathodenseite keine Korrosionsprodukte (Pr. 1).

Messprinzip:



Messung zwischen zwei Kontaktelementen (Graphit) bei 3 bar Anpressdruck, 10 A und einer Kontaktfläche von 12,5 cm².

Abb. 3: Übersicht der getesteten Materialien sowie dem verwendeten Halbraum in der Elektrolysezelle.

Die Zellmessungen haben einerseits bestätigt, dass Kohlenstoffschichten auf der Anodenseite nicht beständig sind, und dadurch zu einem signifikanten Anstieg des elektrischen Durchgangswiderstands (ICR, engl.: interface contact resistance) führen, s. Probe 5 mit einem starken Anstieg des ICR-Wertes um etwa zwei Größenordnungen auf 546 mΩ cm². Die blaue Verfärbung auf der MEA-Seite lässt auch auf die Ausbildung von Ti-Oxiden schließen. Dies geht i.d.R. mit einem Versagen der Beschichtung einher. Andererseits zeigen Proben im Anodenraum mit einer Kohlenstoffschicht, die nur auf der BPP-Seite aufgebracht wurde, deutliche geringeren ICR-Werte im Bereich von 113-194 mΩ cm². Die (aus elektrochemischer Sicht) stärker beanspruchte MEA-Seite wurde mit einer Platin-Schicht im PVD-Prozess (engl. physical vapour deposition) durch externe Firmen für Vergleichszwecke beschichtet. Die Vergleichsprobe, die auf der Kathodenseite getestet wurde, zeigt gegen die Erwartungen jedoch auch einen erhöhten ICR-Wert von 116 mΩ cm².

Wiederholmessungen haben gezeigt, dass es sich um eine unzureichende Oberflächenreinigung vor dem Beschichtungsprozess gehandelt hat. Wie in Arbeitspaket 1 beschrieben, war bei manchen Materialmustern eine mehrstufige intensive Reinigung aufgrund von Kontamination mit Prozessölen notwendig. Im Folgenden wird der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf das Zellverhalten näher diskutiert.

b) Kohlenstoffbasierte Beschichtung auf Kathodenseite in Elektrolysezelle

Die folgende Abb. 4 zeigen Polarisationskurven, die unter Verwendung von kohlenstoffbeschichteten Substratmaterialien in Elektrolysezellen am IEK-14 gemessen wurden. Die Zelleistung mit der Precors-Beschichtung auf der Kathode ist vergleichbar mit Platin-basierten Schutzschichten, die im PVD-Verfahren (engl. physical vapor deposition, PVD) bei hohen Temperaturen unter Vakuumbedingungen abschieden wurden.

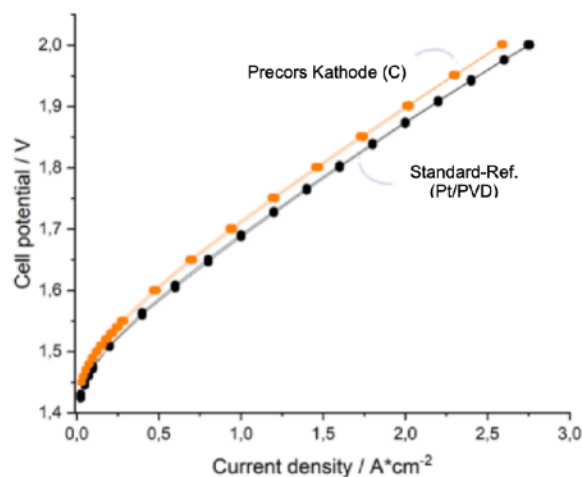


Abb. 4: Polarisationskurven von PEM-Elektrolysezellen: Vergleich Kathoden-PTL mit kohlenstoffbasierter Precors-Beschichtung vs. kommerzielle Kathoden-PTL mit Pt-Beschichtung; Messungen durchgeführt am IEK-14.

Abb. 5 zeigt zusätzlich die beidseitige Precors-Beschichtung der Stromkollektoren. Wie bereits oben diskutiert, ist auf der Anode eine Verfärbung der Oberfläche zu erkennen, was auf eine Alterung der Beschichtung hindeutet. Im Rahmen des Vorhabens wurden die Zellen am IEK-14 etwa 1000 Stunden betrieben, wodurch Aussagen über Langzeitbeständigkeit der Beschichtungen auf der Kathode nicht möglich sind. Dieser Aspekt wäre ggf. von Interesse in einem möglichen Anschlussprojekt.

Meilenstein 2: Erfolgreiche Beschichtung metallischer Strukturen

Die Beschichtung von Titan- und Edelstahlbasierten Substraten mit verschiedenen porösen Strukturen und Geometrie für den Einsatz in Elektrolysezelle konnte erfolgreich demonstriert werden. Hierfür wurde eine Parameterstudie und Analyse der Beschichtung im kathodischen

sowie anodischen Anwendungsbereich durchgeführt und im darauffolgenden Prozessschritt für den Einsatz auf große Substratflächen mit Abmessungen von 450x450 mm übertragen und optimiert. Der Meilenstein konnte somit erreicht werden.

c) Edelmetallbasierte Beschichtung für die Anodenseite

Die gewonnenen Erkenntnisse haben aufgezeigt, dass eine Beschichtung für die Anodenseite (und insbesondere die Kontaktseite zur MEA) nicht ohne edle Materialien auskommt, die eine elektrochemische Stabilität bei hohen Potentialen $>1,6$ V vs. RHE sicherstellen (Materialgrenzen in der PEM-Elektrolyse). Um eine adequate Lösung anzubieten, wurde das Vorhaben um eine zusätzliches Arbeitspaket erweitert und eine neue Beschichtungsvariante untersucht. Hierbei geht es um die elektrochemische Abscheidung von Platinschichten. Der Vorteil hierbei ist nach wie vor der Verzicht auf Vakuumtechnik, wie dies bei etablierten PVD-Prozessen der Fall ist.

Nach der Durchführung einer Versuchsreihe zur elektrochemischen Abscheidung auf Titan- und Edelstahloberflächen, wurden mit den vielversprechendsten Parametern Materialmuster für die ex-situ Charakterisierung hergestellt. Als Pt-Präkursor wurde eine Pt-Hexachlorat-Lösung verwendet. Die Pt-Beladung bei glatten Substraten (Folien) lag bei $0,2$ mg/cm² bei einer resultierenden Schichtdicke von ca. 100 nm. Bei PTLs, die im Projekt verwendet wurden, betrug die Beladung aufgrund der porösen Struktur in etwa $0,5$ - $0,7$ mg/cm².

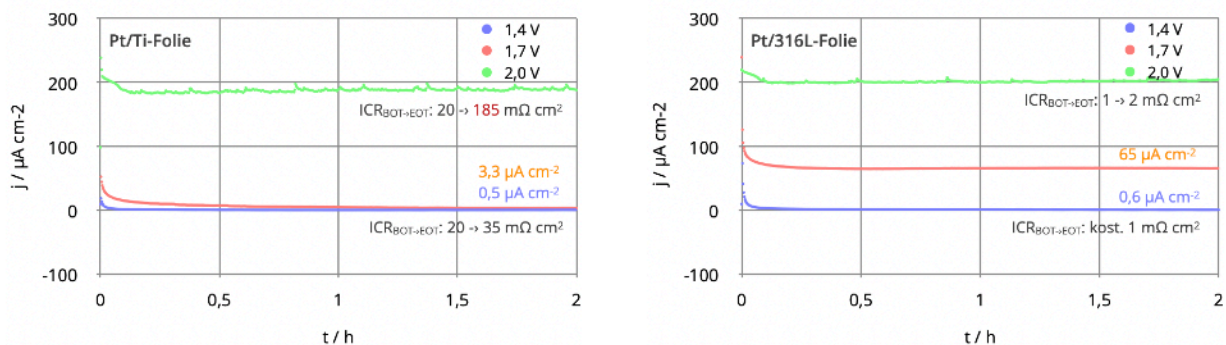


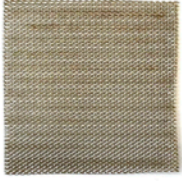




Abb. 5: Elektrochemische Charakterisierung der Pt-Beschichtung auf Titan (links) und Edelstahl (rechts).

In Abb. 5 werden Korrosionsströme bei verschiedenen Potentialen sowie die ICR-Werte vor und nach der Charakterisierung gezeigt. Bei der Ti-Probe ist ein deutlicher Anstieg des ICR-Wertes von 20 auf 185 mΩ cm² bei 2,0 V zu erkennen, während die Edelstahl-Probe selbst bei 2,0 V einen sehr geringen ICR von 2 mΩ cm² verzeichnet. Dies deutet darauf hin, dass der Schichtverbund Edelstahl/Pt-Schicht eine gute Haftung und Schutzfunktion aufweist. Bei Ti wurden hingegen bereits vor der Auslagerung erhöhte Werte festgestellt, vgl. mit Edelstahl.

Nach der internen Versuchsreihe wurden abschließend PTL-Materialien aus dem Projekt beschichtet und an das IEK-14 für Zelltests zur Verfügung gestellt. Die Probenübersicht sowie die ICR-Werte vor und nach den Zelltests sind in folgende Tabelle zusammengefasst (Zellmessungen durchgeführt am IEK-14 wie oben beschrieben).

Proben-Nr.	1	2	3	4	5
BPP-Seite					
Testhalbraum	Anode				
Material/Dicke	Ti-Vlies/430 µm	Ti-Vlies/430 µm	316L-Netz	Ti-Vlies/350 µm	Ti-Vlies/350 µm
Beschichtung	MEA-Seite: Pt BPP-Seite: Pt	MEA-Seite: Pt BPP-Seite: Pt	MEA-Seite: Pt BPP-Seite: Pt	MEA-Seite: Pt BPP-Seite: Pt	MEA-Seite: Pt BPP-Seite: Pt
ICR _{BOL} /mΩ cm ²	48	37	1	25	18
ICR _{EOL} /mΩ cm ²	125	81	325	38	27

Beschichtung: Pt-Beschichtung von Precors
 ICR: elektr. Durchgangswiderstand (eng.: Interfacial Contact Resistance)
 BOL: ICR vor Zelltest (engl.: Beginning of Life)
 EOL: ICR nach Zelltest (engl.: End of Life)

Abb. 6: Übersicht der getesteten Materialien auf der Anodenseite der Elektrolysezelle.

Die Ergebnisse erwiesen sich als sehr vielversprechend. So sind bspw. die ICR-Werte auf Ti-Vliesen mit einer Dicke von 350 µm nur moderat auf 27-38 mΩ cm² angestiegen. Bei der Ti-Probe mit Kohlenstoffsschicht lagen die Werte bei >500 mΩ cm². Allerdings fiel auf, dass die Edelstahl-Probe hier hohe Kontaktwiderstände von 325 mΩ cm² zeigt, entgegen den Erwartungen aus den internen Korrosionstests oben. Der Grund hierfür war, dass die verwendeten Substrate sich hinsichtlich Haftung, Benetzung und Homogenität der abgeschiedenen Schicht unterschiedlich verhalten. Bei den Korrosionstests oben wurden Precors-interne Materialsubstrate (zwecks schnellen Iterationsschleifen) herangezogen, bei den Zelltests hingegen wurden externe Substrate (Streckmetalle/Netze) aus dem Projekt verwendet.

d) Edelmetallbasierte Beschichtung auf Anodenseite in Elektrolysezelle

In diesem Abschnitt werden die Polarisationskurven aus den Zellmessungen am IEK-14 dargestellt und mit konventionellem Pt-beschichteten Ti-Vliesen einer externen Beschichterfirma verglichen, die mittels PVD-Vakuumtechnik abgeschieden wurden. Für eine

gute Vergleichbarkeit wurden seitens Precors dieselben Ti-Vliese für den internen elektrochemischen Beschichtungsprozess verwendet. Wie zu erwarten war und bereits in der Tabelle oben gezeigt werden konnte, zeigen die Polarisationskurven mit der Pt-Beschichtung von Precors eine um etwa 15% geringere Zelleistung als die Vergleichsprobe. Das lässt sich mit einem erhöhten ICR-Anfangswert in der Größenordnung von $20 \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ erklären. Das dickere Material ($430 \mu\text{m}$) zeigt aufgrund der intrinsischen Leitfähigkeit des Materials einen steileren Anstieg der Kurve. Diesen Trend kann man auch in der oberen Übersichtstabelle beobachten.

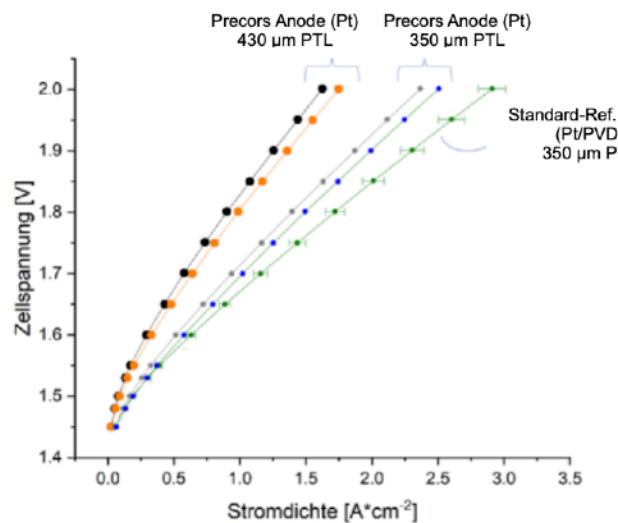


Abb. 8: Polarisationskurven im PEM-Elektrolysebetrieb mit Pt-Beschichtung auf Anodenseite: Messung durchgeführt am IEK-14.

Seitens Precors ist es geplant die elektrochemische Pt-Beschichtung auf Titan zu untersuchen und im Idealfall zu optimieren, um einen Kontaktwiderstand $<10 \text{ m}\Omega \text{ m}^2$ zu erreichen und folglich die Zellperformance zu verbessern. Es wäre auch von Interesse eine Zellmessung mit unterschiedlichen Beschichtungen durchführen, d.h. auf der Kathodenseite eine Kohlenstoffschicht und auf der Anodenseite eine Pt-Beschichtung von Precors.

Meilenstein 3: Verifikation der Funktionalität von Substrat und Beschichtung unter Einsatzbedingungen

Im Berichtszeitraum konnte die Funktionalität und Skalierbarkeit der Kohlenstoff-Beschichtung von Precors basierend auf der Abstimmung von Substrateigenschaften sowie Schicht- und Prozessspezifikationen erfolgreich in realen Elektrolysezellen getestet und verifiziert werden. Darüber hinaus wurde eine Platin-Beschichtung, die im elektrochemischen Verfahren abgeschieden wurde, im Projekt erforscht und als eine sehr

vielversprechende Alternative zu „state-of-the-art“ Vakuum-Prozessen für die anodenseitige Anwendung in der Elektrolyseuren aufgezeigt. Der Meilenstein konnte somit erreicht werden.

Arbeitspaket 6: Skalierung des Beschichtungsprozesses

Im Anschluss an die vorangegangene Arbeitspakete wurde in der letzten Projektphase eine (halb-)automatische Beschichtungskabine konzipiert und aufgebaut, um auch großflächige Komponenten von bis zu 450x450 mm beschichten zu können. Die technische Umsetzung umfasste hierbei die Erprobung von i) unterschiedlichen Sprühdüsen, u.a. mit einem 45° Winkel und einem Luftstrom von 50 L/min sowie ii) Halterungsvorrichtungen (pneumatische Niederhalter) für unterschiedliche Substrattypen und-geometrien und ii) x/y-Linearachsen für eine reproduzierbare Beschichtungsapplikation. So konnte bspw. eine verbesserte Verteilung der Suspension bei unterschiedlichen Poren- bzw. Netzgeometrien erreicht werden.

Die Beschichtung von exemplarischen Musterplatten für den Einsatz in realen Elektrolyseuren konnte bis Projektende erfolgreich und planmäßig demonstriert werden.

2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Bei der Erforschung von geeigneten Materialien und Verfahrensprozessen war es von Beginn an vorgesehen das Projektbudget in einem angemessenen Rahmen zu belassen. Neben Personalmitteln für einen Projektmitarbeiter und Materialausgaben für die Durchführung der Beschichtungs- und Charakterisierungsstudien wurden keine weiteren Mittel beantragt. Der Versuchsaufbau für die elektrochemische Platinabscheidung sowie der Teststand für die Beschichtung von großflächigen Materialsubstraten wurden aus Eigenmitteln finanziert.

Die finanzielle Unterstützung im Personalbereich war für den Projektverlauf und den erzielten Erfolg von außerordentlicher Bedeutung. Ohne diese Unterstützung wäre die F&E-basierte Arbeit nicht möglich gewesen.

3. Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die notwendige materialwissenschaftliche und verfahrenstechnische Arbeit in den Arbeitspaketen 1, 4 und 6 war mit einem relativ hohen Personal- und Zeitaufwand verbunden. Zudem war das Risiko eines Nichterfolgs durch die ausgewählten Werkstoffe und Technologien jederzeit gegeben.

Somit war es für Precors nur im Rahmen dieses Projektes möglich die Versuche und Studien in einem wissenschaftlichen, auch anwendungsnahen Rahmen durchzuführen. Die Versuchsergebnisse konnten aufzeigen, dass die Beschichtungstechnologie der Precors

GmbH eine (sowohl aus technischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht) geeignete Lösung für den anvisierten Einsatzzweck darstellt. Die in dem Projekt geleistete Arbeit wird somit als Notwendig und dem Projektergebnis angemessen beurteilt.

4. Der voraussichtliche Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die im Rahmen des Projektes gewonnenen Erkenntnisse und die aus dem Projekt resultierende material- und verfahrensspezifischen Ergebnisse ermöglichen es der Precors GmbH beschichtete Werkstoffe (oder die Beschichtungsdienstleistung) an Hersteller von Elektrolyseuren auf dem Markt anzubieten. Hierdurch können die Herstellungskosten von beschichteten Kollektor-/Bipolarplatten sowie von PTLs erheblich gesenkt werden, wodurch die Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse attraktiver wird.

Die im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse haben nicht zu einer neuen, patentierbaren Erfindungshöhe geführt. Die Beschichtungstechnologie der Precors GmbH wurde bereits in der Gründungsphase am FZJ patentrechtlich geschützt.

5. Der während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Durchführung des Vorhabens sind keine Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen bekannt geworden.

6. Die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften oder auf Fachkonferenzen wurden nicht getätigt. Ein allgemeiner fachlicher Austausch zu Projektinhalten rund um die Beschichtung erfolgte im Rahmen von Tagungen, Messen und zahlreichen bilateralen Kontakten mit Firmen und Instituten.

Würselen, den 13.02.2025

Dr. Vitali Weißbecker
(Geschäftsführer - Precors GmbH)