Abschlussbericht
Teil II: Eingehende Darstellung

CF04_2.1 Skalierung der Trägerherstellungsverfahren und Weiterentwicklung der Beschichtungstechnologie für die SSAS

Auftraggeber / Fördergeber	Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)
Beteiligter Partner	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien uns Systeme (IKTS)
Auftrag / Förderkennzeichen	03WIR2316C
Berichtsart	Eingehende Darstellung
Berichtszeitraum / Projektlaufzeit	01.09.2023 - 31.08.2025
Projektleiter/ Autor	Dr. Olga Ravkina
Wissenschaftliche Bearbeitung/ Autor	Dr. Olga Ravkina

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03WIR2306C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt

1. Durchgeführten Arbeiten 3
1.1 Herstellungsroute Metall-Keramik-Kompositanode ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
1.1.1 Rohstoffkonditionierung und Pulversynthese ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
1.1.2 Upscaling Extrusion ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
1.1.3 Optimierung der Sinterung ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
1.2 Dip-Coating Beschichtung ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
1.3 Alternative Werkstoffe für die Anode ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
1.4 Charakterisierung ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
1.5 Beschichtung ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
2. Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 5
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 5
4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwendung der Ergebnisse auf dem Gebiet des Vorhabens 6
5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 6
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse 7

1. Durchgeführten Arbeiten

Im Rahmen des Verbundprojektes CF04_2 „Entwicklung von Kleinserien für MEAs für die SSAS - Solid State Ammoniak Synthese“ wurde ein Zellstack bestehend aus drei Zellen/Membran-Elektroden-Einheiten (Membrane-Electrode-Assembley, MEA) für die Elektrosynthese von Ammoniak im Labormaßstab entwickelt und in einem dafür entwickelten Hochdruckteststand der Firma Prorec getestet. Dabei konzentrierte man sich auf die Entwicklung einer tubularen anodengeträgerten Zelle in der der aus erneuerbaren Quellen gewonnen elektrischer Strom für die Festkörperammoniak-synthese (Solid-State Ammonia Synthesis, SSAS) genutzt wird. Der Schematischer Aufbau einer SSAS-Zelle ist in der Abbildung 1 dargestellt. Sowohl die Anode als auch die Katode in der SSAS-Zelle müssen gasdurchlässig sein, damit der Transport der Eduktgase (H_2O/H_2, N^2) erleichtert wird. Dagegen wird von dem eingesetzten Elektrolyten eine absolute Gasdichtheit erwartet. Des Weiteren müssen beide Elektroden elektrisch leitenden unter Betriebsbedingungen sein. Im Rahmen des Projektes wurden sowohl metallische Anoden-Träger als auch Metall-Keramik-Kompositträger in tubularer Geometrie untersucht.

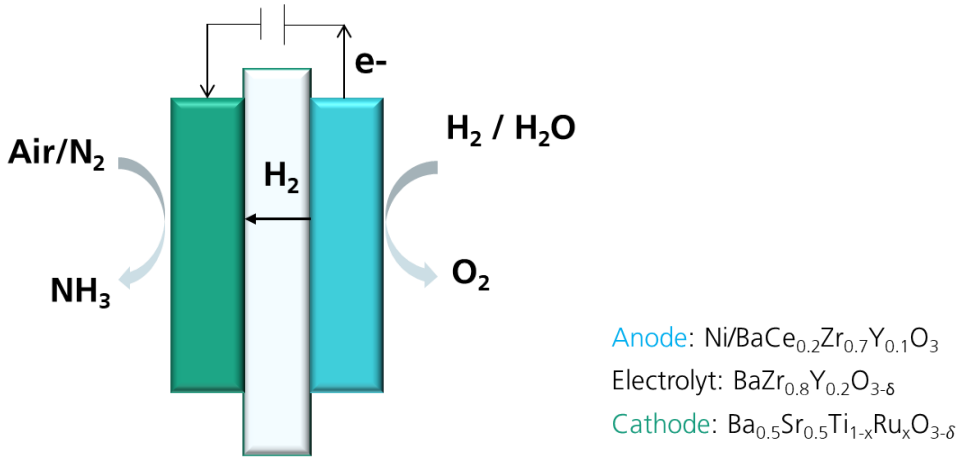

Abbildung 1: *Schematischer Aufbau einer MEA zur Festkörperammoniaksynthese*

Der Wasserdampf oder Wasserstoffgas werden dabei an der Anode oxidiert. Die dabei entstandenen Protonen wandern durch den mit Gleichspannung beaufschlagten gasdichten protonenleidenden Dünnschicht-Elektrolyten zu der katalytisch aktiven Kathode, an der mit dem Stickstoff die finale Umsetzung zu dem Ammoniak stattfindet. Die für den Prozess benötigte Energie wird elektrisch eingespeist und soll zukünftig aus erneuerbaren Energiequellen umgewandelt werden. Da die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten erst bei höheren Temperaturen einen ausreichend hohen Wert erreicht, muss die Reaktion bei 450°C durchgeführt werden.

Das tubulare Design bietet viele Vorteile im Vergleich zu planaren Systemen bezüglich der mechanischen Stabilität des Systems bei hohem Druck. Anhand der Reaktionsgleichung ist es ersichtlich, dass die Ammoniaksynthese aus Wasserstoff und Stickstoff bevorzugt beim hohen Druck ablaufen sollten. Die mechanische Stabilität der Zelle kann durch den Einsatz von metallischen Trägern erhöht werden. Im Gegensatz zu den Cermet-Supporten, die langsam auf die Betriebstemperatur gebracht werden sollten, kann eine schnellstartfähige Zelle mit Hilfe der metallischen Träger gebaut werden. Des Weiteren besitzt der metallische Support eine hohe elektrische Leitfähigkeit, sowie eine erhöhte Redoxstabilität. Für eine erfolgreiche technische Anwendung von metallischen Stahlträgern müssen noch Probleme der Langzeitstabilität und der Elektrolytvergiftung gelöst werden. Ein aus der Literatur bekannter Lösungsansatz besteht im Aufbringen einer Sperrschicht zwischen dem Träger und dem Elektrolyten. Die Sperrschicht wird aus Gemischtoxiden $(Ce,Gd)O_2$ oder (La,Sr,Ti,Ni)O3 geformt und verhindert zum einen das Diffundieren der Fremdelemente in den Elektrolyten. Zum anderen kann die Sperrschicht den homogenen Untergrund mit einer definierten Porengröße für die Elektrode-/Elektrolytschicht bilden. Das Verfolgen dieser Herstellungsroute im Projekt scheint vielversprechend. Diese Punkte wurde im Rahmen des Verbundprojektes adressiert.

Das Fraunhofer IKTS beschäftigte sich im Rahmen des Teilvorhabens mit der Hochskalierung der Herstellungsroute für offenporige Metall-Keramik-Träger (Ni-$BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_3$, Ni-BCZY27). Diese Supporte bilden auf Grund ihrer elektrischen Leitfähigkeit die elektrische Basiskomponente für den Aufbau der elektrochemischen Pumpzelle und dienen als Substrate für den gasdichten protonenleitenden Dünnschichtelektrolyten. Des Weiteren wurden ein alternatives Beschichtungsverfahren (Tauchbeschichtung) sowohl für die Kompositträger als auch für die tubularen metallischen Träge getestet und die entsprechenden Beschichtungspasten wurden entwickelt. Die Arbeiten im Teilvorhaben CF04_2 sind auf drei Arbeitspakete aufgeteilt. Im AP **CF04_2.1.1** werden die keramische tubulare offenporigen Supports für die SSAS optimiert und deren Herstellung wird aufskaliert. Im AP **CF4_2.1.2** werden die Pasten und Schlicker für die Dip-coating Beschichtung von metallischen und keramischen Substraten entwickelt. Und das AP **CF4_2.1.3** beschäftig sich mit der Charakterisierung der hergestellten Bauteile.

Die im Folgenden dargestellten Projektergebnisse bis zum Abschnitt 2 auf Seite 18 sind nicht für die breite Veröffentlichung gedacht, da diese teilweise innerhalb wissenschaftlicher Journale innerhalb der nächsten Monate veröffentlicht werden.

Ende der vertraulichen Ergebnisse

2. Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Während der Projektlaufzeit wurde ein Antrag auf Kostenneutrale Verlängerung um 4 Monate gestellt. Diesem Antrag wurde abgelehnt, da das Protokoll zur 18. Fachbeiratssitzung nicht dem Projektträger vorlag.

Die bewilligten Mittel für Personal und Sachmitteln wurden vollumfänglich genutzt. Die Investitionsmittel konnten auf Grund des abgelehnten Antrages auf Kostenneutrale Verlängerung nicht rechtzeitig ausgegeben werden.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Zielstellung des Bündnisses CAMPFIRE ist die dezentrale Erzeugung und Umsetzung von Ammoniak aus erneuerbaren Energien und dessen Verwertung als innovativer Energieträger für eine emissionsfreie maritime Mobilität. Die Ammoniakelektrosynthese gilt als entscheidender Beitrag zur Klimaneutralität. Durch die Integration protonenleitender Dünnschichten in Energiesystemen werden ressourcenschonende direkte Syntheseprozesse realisierbar. Die im Projektbericht beschriebene Arbeit trägt wesentlich zum Verständnis der beteiligen Materialsysteme sowie dessen Herstellungsmethoden bei und ordnet sich in eine Reihe von

Experimenten ein, welche im Endeffekt eine vollständige Elektrifizierung des Ammoniaksyntheseprozesses ermöglichen. Die Notwendigkeit der Zuwendung auf dem Gebiet der elektrochemischen Ammoniaksynthese ist nicht der Grundfinanzierung des INPs zuzuordnen. Die Arbeiten im Teilvorhaben CF04_2.1 sind für das Erreichen der im CAMPFIRE angestrebten Zielstellungen sowie die Umsetzung der CAMPFIRE-Vision notwendig und bilden den Anfang einer Wertschöpfungskette einer auf Ammoniak basierenden Wirtschaft. Die dafür erforderlichen personellen und wirtschaftlichen Ressourcen können nicht durch das Fraunhofer IKTS bzw. anderer Institute abgedeckt und auch nicht von den zumeist klein- und mittelständigen Unternehmen im CAMPFIRE-Bündnis erbracht werden. Zudem spielen rasche Realisierungszeiträume mit umfassenden parallelen Umsetzungsszenarien eine wichtige Rolle. Da insbesondere die Arbeits- und Entwicklungsschwerpunkte für die Umsetzungsphase im vorwettbewerblichen Bereich liegen, ist die erste Umsetzung mit einem hohen wirtschaftlichen

Risiko verbunden, so dass eine finanzielle Zuwendung die grundlegende Voraussetzung für eine erfolgreiche Durchführung ist.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwendung der Ergebnisse auf dem Gebiet des Vorhabens

Die Demonstration der Ammoniakelektrosynthese mit dem verwendeten Materialsystem ist ein wichtiger Meilenstein für die Werkstoffsynthese. Ammoniak ist die am zweimeisten produzierte Chemikalie der Welt und ein solches Vorhaben erhält entsprechend international Aufmerksamkeit Der produzierte Ammoniak soll dazu als Kohlenstofffreier Energieträger im maritimen Bereich innerhalb des Campfireprojektes eingesetzt werden (CF07, CF08, CF09). Weitere an Land als stationäre Anwendungen zur Verstromung des Ammoniaks sind ebenfalls Gegenstand aktueller Projekte. Durch die im Vergleich zu Wasserstoff leichtere Lagerung und Transport, sowie die höhere Energiedichte ist Ammoniak als Speichertechnologie vor dem Hintergrund der steigenden installierten Leistungen der erneuerbaren Energien mit fluktuierenden Leistungsoutput geeignet. Die entwickelten Zellen haben den entscheidenden Vorteil, auch mit variabler Stromzufuhr funktionsfähig zu bleiben. Auch ermöglichen eröffnen die Zellen eine Möglichkeit zur dezentralen Produktion von Ammoniak auf beliebiger Skala, ohne dabei an Wirtschaftlichkeit zu verlieren. Der Produktionspfad über die SSAS gilt als deutlich anspruchsvoller und risikoreicher als ein elektrifizierter Haber-Bosch Prozess bietet aber im Endeffekt eine höhere Effizienz und ein kompakteres System. Für einen direkte Nutzung in der Wirtschaft ist das Vorhaben jedoch noch nicht ausgereift. Die Produktionsrate müssten sich dafür noch mindestens um den Faktor 50 steigern.

Das Fraunhofer IKTS kann zudem die technologisch weiterentwickelten Produktionsmethoden für große Durchsätze auch auf andere Technologiebereiche übertragen und eine schnelle Implementierung der Upscaling-Prozesse realisieren.

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

Während der zweijährigen Projektlaufzeit kam es weltweit nicht zu einem entscheidenden Durchbruch in Form deutlich gesteigerter Ammoniakproduktionsraten oder einer erfolgreichen Stack-Integration der SSAS-Technologie. Bislang wurden großtechnische Versuchsanlagen ausschließlich in zweistufigen Prozessen umgesetzt, bei denen zunächst Wasserstoff erzeugt und dieser anschließend in einem separaten, konventionellen Schritt mit Stickstoff zu Ammoniak umgesetzt wird. Eine direkte elektrochemische beziehungsweise vollständig integrierte Prozessführung konnte sich bislang noch nicht etablieren. Dennoch konnten auf dem Gebiet der Materialentwicklung wichtige neue Erkenntnisse gewonnen werden. Insbesondere das

verbesserte Verständnis von Oberflächenprozessen, Reaktionsmechanismen und Stabilitätsanforderungen hat zur gezielteren Auswahl und Optimierung geeigneter Materialsysteme beigetragen. Zusätzliche Fortschritte ergaben sich durch den verstärkten Einsatz von Methoden der künstlichen Intelligenz, mit deren Hilfe potenzielle Materialkandidaten für die SSAS-Technologie effizienter identifiziert und bewertet werden konnten. Darüber hinaus zeichnet sich in der aktuellen Forschung ein zunehmender Fokus auf Metallnitride ab, da diese aufgrund ihrer elektronischen Struktur, ihrer Stickstoffaffinität und ihrer potenziell günstigen katalytischen Eigenschaften als vielversprechende Kandidaten für zukünftige SSAS-Systeme gelten.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Teile der Arbeiten im Projekt wurden auf den folgenden Konferenzen präsentiert.

• November 2023 auf dem EFDS-Energiewende Workshop in Wels:

R. von Mallinckrodt, J. Wallis, O. Ravkina, R. Hoffmann, T. Täufer A.-E. Surkus, R. Hoffmann, J. Wartmann, A. Kruth, *Entwicklung von dünnschichtbasierten Membran-Elektroden-Einheiten für die dezentrale Synthese von Ammoniak*

• Mai 2024 auf der ECS San Francisco:

J. Wallis, F Käufer, R. von Mallinckrodt A-E Surkus, O. Ravkina, J. Wartmann2, A. Kruth *Thin Film Based Membrane Electrode Assemblies for Solid-State Ammonia Synthesis*

• Juli 2024 auf der EFCF:

R. von Mallinckrodt, J. Wallis, O. Ravkina, A.-E. Surkus, R. Hoffmann, J. Wartmann, A. Kruth *Thin Film Based MEA Characterization for Solid-State Ammonia Synthesis*

• 2025 auf der NIBS:

J. Wallis, F Käufer, R. von Mallinckrodt A-E Surkus, O. Ravkina, J. Wartmann2, A. Kruth *Co-Sputtering of Complex Perovskite Oxides for Protonic Ceramic Cells*

Zu den Arbeiten innerhalb des Projektes ist eine wissenschaftliche Veröffentlichung geplant:

• R. von Mallinckrodt, J.Wallis, O. Ravkina, A.-E. Surkus, A. Kruth, J. Wartmann *Fabrication and Evaluation of Thin-Layer Based Membrane Electrode Assemblies for Solid-State Ammonia Synthesis*