BEAUFTRAGT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

BMBF - Projekt

Verbundprojekt
„Neuartige bifunktionelle Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellenanwendungen ”

ECatPEMFC^{plus}

Teilvorhaben
„Proof of Concept im Bemusterungsmaßstab“

Förderungskennzeichen
03SF0617C

Laufzeit
01.03.2021 – 28.02.2024 (30.06.2024)

Abschlussbericht Teil I

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

Antragssteller

Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG
Heraeusstraße 12-14
63450 Hanau

Projektleiter

Dr. Christian Gebauer
Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG

Kurze Darstellung des Projekts

Aufgabenstellung & Voraussetzungen

Im Projekt ECatPEMFC^{plus} sollte ein Materialsystem entwickelt werden, dass im Brennstoffzellenbetrieb als Einzelkatalysator sowohl die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) als auch die Wasserspaltung, besser gesagt die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER), durch eine Bi-Funktionalität ermöglicht. Es war angestrebt diese Bi-Funktionalität durch einen bi-metallischen Partikel aus Pt für die HOR und Ir für die OER zu generieren. Heutzutage wird das mit zwei Materialien, einerseits Pt auf Kohle anderseits Bulk-Ir/Ir-Oxid oder Ir auf Kohle bewerkstelligt. Durch den Ansatz in diesem Projekt sollte eine Senkung der Ir-Gehaltes um 40% in der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) (von 25 wt.% auf 15 wt.% bezogen auf Pt), unter gleichzeitiger Beibehaltung der Performance (Leistung und Lebensdauer) erreicht werden.
Durch eine enge Verknüpfung von Experiment und Modellierung sowie die sehr frühzeitige Demonstration einer Skalierfähigkeit sollte eine Brücke von der Synthese und Testung der bifunktionellen Elektrokatalysatoren im Labormaßstab hin zu deren Herstellung im Bemusterungsmaßstab sowie die Weiterverarbeitung zu MEAs für den Anwender schlagen.

Ablauf des Vorhabens, Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit den Forschungseinrichtungen

Die Arbeiten der HPMG bestanden aus der Bewertung der Katalysatorherstellung, sowohl technisch als auch technoökonomisch. In der zweiten Projektphase sollte das entwickelte Katalysatorsystem skaliert und auf relevante Zellgröße gedruckt werden, um dies bei einem Anwender zu testen. All diese Aktivitäten wurden immer durch entsprechende industrielle Materialreferenzsysteme, die von Heraeus bereitgestellt wurden, begleitet.
Dementsprechend war eine aktive Beteiligung der HPMG in AP1 und AP3, sowie die Verantwortlichkeit von AP4 zu sehen.
Hierbei konnte bereits in der Frühphase des Synthesescreenings auf technoökonomische Aspekte, ohne Einschränkungen zu setzen, als auch Sicherheitsrelevante Aspekte, z.B. Vermeidung bestimmter Chemikalien, hingewiesen werden. Mit der Zurverfügungstellung der Referenzmaterialien und der bei der HPMG bereits etablierten Zellmessung wurden vor allem die Testungsaktivitäten des AP3 unterstützt, so dass Tintenrezepturen und Messprotokolle nahezu eins-zu-eins an der TU Braunschweig eingesetzt werden konnten.
Die Hauptergebnisse von Heraeus wurden im AP4 generiert und sahen wie folgt aus:

- Die technologische Machbarkeit der kolloidalen Synthese bzw. der Co-Imprägnierung mit anschließender Reduktion konnte in angepasster Weise im Industrie-Entwicklungsmaßstab gezeigt werden.
- Die Funktionalität konnte von der Grundlage auf die relevante Anwendungsebene nicht übertragen werden. Die Referenzsysteme – Pt auf Kohle gemischt mit IrO_2 – zeigten besser Ergebnisse
- Die technoökonomische Machbarkeit bzw. Relevanz wurde an mehreren Stufen der Syntheseentwicklung betrachtet, so dass Kostentreiber identifiziert wurden, z.B. Dauer trocknungsschritt bzw. nach Anpassung der Legierungsschritt, und bereits in der Frühphase der Synthese Anpassungen vorgenommen werden konnten.

Der Meilenstein 4 Erfolgreiche Herstellung von bifunktionellen Elektrokatalysatoren im Bemusterungsmaßstab wurde bereits mit einer Vorversion, basierend auf einer Herstellungsmethode der HPMG erzielt. Dasselbe konnte mit bi-metallischen Einzelsystemkatalysatoren leider nicht demonstriert werden. Somit wurden auch keine MEAs für eine Bemusterung hergestellt.

Durch die 6-monatige kostenneutrale Verlängerung konnten die Syntheseaktivitäten der Universität Braunschweig weiter unterstützt werden, allerdings auch nicht in dem Maße wie angestrebt, was deshalb auch zu keiner Anwendung einer neuen Materialsynthese und -klasse auf industrie-naher Skala führte.

BEAUFTRAGT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

BMBF - Projekt

Verbundprojekt
„Neuartige bifunktionelle Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellenanwendungen ”

ECatPEMFC^{plus}

Teilvorhaben
„Proof of Concept im Bemusterungsmaßstab“

Förderungskennzeichen
03SF0617C

Laufzeit
01.03.2021 – 28.02.2024 (30.06.2024)

Abschlussbericht Teil II

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

Antragssteller

Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG
Heraeusstraße 12-14
63450 Hanau

Projektleiter

Dr. Christian Gebauer
Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG

1. Abkürzungen

HDE – Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG
HPMG – Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG
BET – Brunauer-Emmett-Teller (N2-Sorption)
CCM – catalyst coated membrane (Katalysator beschichtete Membran)
ECSA – Electrochemical Active Surface Area (elektrochemisch aktive Oberfläche)
EL – Elektrolyse
FC – Fuel Cell (Brennstoffzelle)
HSA – High surface area carbon (Hoch oberflächiger Kohlenstoffträger)
MEA – Membrane-Electrode-Assembly (Membran Elektroden Einheit - MEE)
MSA – Medium surface area carbon (Mittle oberflächiger Kohlenstoffträger)
OER – Oxygen evolution reaction (Sauerstoffevolutionsreaktion)
HOR – Hydrogen Oxidation Reaction (Wasserstoffoxidationsreaktion)
PEM – Polymer Elektrolyte Membrane
SoA – State-of-the-art (Stand der Technik)
TGA – Thermogravimetrische Analyse
XRD – Röntgenfluoreszenzanalyse
TEA – Techno Economical Assessment (Technoökonomische Betrachtung)

2. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Projekt ECatPEMFC^{plus} sollte ein Materialsystem entwickelt werden, dass im Brennstoffzellenbetrieb als Einzelkatalysator sowohl die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) als auch die Wasserspaltung, besser gesagt die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER), durch eine Bi-Funktionalität ermöglicht. Es war angestrebt diese Bi-Funktionalität durch einen bi-metallischen Partikel aus Pt für die HOR und Ir für die OER zu generieren. Heutzutage wird das mit zwei Materialien, einerseits Pt auf Kohle anderseits Bulk-Ir/Ir-Oxid oder Ir auf Kohle bewerkstelligt. Durch den Ansatz in diesem Projekt sollte eine Senkung der Ir-Gehaltes um 40% in der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) (von 25 wt.% auf 15 wt.% bezogen auf Pt), unter gleichzeitiger Beibehaltung der Performance (Leistung und Lebensdauer) erreicht werden.

Die Arbeiten der HPMG bestanden aus der Bewertung der Katalysatorherstellung, sowohl technisch als auch technoökonomisch. In der zweiten Projektphase sollte das entwickelte Katalysatorsystem skaliert und auf relevante Zellgröße gedruckt werden, um dies bei einem Anwender zu testen. All diese Aktivitäten wurden immer durch entsprechende industrielle Materialreferenzsysteme, die von Heraeus bereitgestellt wurden, begleitet.

Die Betrachtung der Prozesse entwickelt bzw. angewendet an der TU Braunschweig fand in engen Austausch statt und eine grundlegende Betrachtung war für alle Systeme angedacht. Eine in die Tiefe gehende TEA wurde am vielversprechendsten System durchgeführt, so dass Einfluss auf die weitere Syntheseführung im Hinblick auf eine Skalierung vorgenommen werden konnte.

Neben diesen kalkulatorischen Aufgaben wurden aus Skalierung im Labor durchgeführt und in den Vergleich mit Referenzmaterialien in der hauseigenen Testcenter gegeben, um die angedachte Funktionalität und Effizienzsteigerung – Edelmetalleinsparung – zu demonstrieren.

Durch die 6-monatige kostenneutrale Verlängerung konnten die Syntheseaktivitäten der Universität Braunschweig weiter unterstützt werden.

Meilenstein	Beschreibung	Laufzeit
M1	Erfolgreiche Herstellung neuartiger bifunktioneller Elektrokatalysatoren mit kontrollierter Zusammensetzung und Partikelgröße im Labormaßstab – erste Generation *Anteil HPMG: kein Anteil vorhanden*	*Monat 12*
M2	Erfolgreiche Demonstration der Wirkungsweise des bifunktionellen Elektrokatalysators im Labormaßstab durch Einzeller-Versuche – vergleichbare HOR (hydrogen oxidation reaction) und OER (oxygen evolution reaction) Aktivität wie Benchmark-Materialien. *Anteil HPMG: kein Anteil vorhanden*	*Monat 18*
M3	Reduzierung des Ir-Gehaltes um 40% in der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) (von 25 wt.% auf 15 wt.% bezogen auf 0,2 mg/cm2 Pt), unter gleichzeitiger Beibehaltung der Performance (Leistung und Lebensdauer) wie Benchmark-Materialien. *Anteil HPMG: Bereitstellung der Benchmarkmaterialien als Katalysator als auch als CCM, sowie Testung der neuer Materialien nach kundenorientierten Bedingungen*	*Monat 30 → Projektende*
M4	Erfolgreiche Herstellung von bifunktionellen Elektrokatalysatoren im Bemusterungsmaßstab (20 g Batch) sowie Membran-Elektroden-Anordnungen (MEAs) für weitere Untersuchungen beim Anwender. *Anteil HPMG: HPMG Meilenstein*	*Monat 36 → nicht zu 100% erfüllbar*

Katalysatorsynthese / -skalierung (AP1 & AP4)

Die Aktivitäten der TU Braunschweig bezüglich der Materialherstellung wurde technoökonomisch (s. nächstes Kapitel) als auch aktiv mit Laborsynthesen zur Einschätzung der Übertragungsfähigkeit durchgeführt.

Die Herstellung bei der TU BS befand sich im Sub-g Bereich. Die Synthesen bei HPMG wurden in 5 bis 15 g Maßstab durchgeführt. Hierdurch wurden nach Absprache erste Anpassungen bei der Reinigung und Trocknung eingeführt. Neben der Reproduktion mit gleichzeitiger Erhöhung der Menge (PtIr/C [TU BS]) wurde versucht mit einer auf interne Vorgehensweise basierenden Herstellung dasselbe Material herzustellen (PtIr/C [HPMG]). Beide Materialien zeigten

ähnliche Parameter in Beladung, Pt-Ir-Verhältnis und Partikelgröße. Die genaue Betrachtung der Phasen wie bei der TU BS konnte nicht durchgeführt werden. Alle Materialien wurden zur Habzellenmessung der TU BS zur Verfügung gestellt. Als drittes Material wurde noch ein teilweise Literaturbekanntes System hergestellt, und zwar Pt und Ir als separate Partikel auf demselben Kohlenstoffträger (Pt+Ir)/C. Mit allen Materialien wurde auch eine interne Überprüfung der Cell-Reversal Toleranz auf Single Cell Ebene n durchgeführt. In unseren Messungen wurde beobachtet, dass die CRT-Zeiten signifikante Unterschiede zeigten:

$$Pt/C + IrO_2 >> (Pt+Ir)/C >> PtIr/C\ [HPMG] > PtIr/C\ [TU\ BS]$$

Wobei Pt/C + IrO_2 der konventionelle Ansatz ist, einen Pt auf Kohle Katalysator mit einem OER aktiven Additiv in der Elektrode anzureichern, hier IrO2. Diese Ergebnisse zeigten, dass für die bifunktionellen System entweder bei der Skalierung die auf Kleinstebene erzielten Eigenschaften nicht transferiert, werden konnten oder dass die Messungen in der Vollzelle stark von den Einzelelektroden-Halbzellen Messungen abweichen und somit ein Transfer zwischen beiden Systemen schwierig macht.

Technoökonomische Betrachtung (AP4)

Im ersten Schritt der TEA wurde die techno-ökonomische Machbarkeit der ursprünglichen Herstellungsroute ohne signifikante Anpassung mit den beiden HPMG-Laborprozessen verglichen, wobei eine Zielgröße von 500 g pro Charge. Hierbei konnten bereits ein Prozessschritt identifiziert werden, der ein großer Kostentreiber war, und zwar die Trocknung (TU BS-Variante). Nach Rücksprache mit der Uni Braunschweig wurde eine Anpassung gemäß der Vorgehensweise bei der HPMG implementiert. Hierdurch wurde nun der Legierungsschritt zum dominanten Faktor, insgesamt wurde aber der Prozess kostengünstiger. Diese Anpassung wurde auch bei der experimentellen Durchführung von der TU BS angewendet, ohne die Eigenschaften des Materials zu ändern. Ein zweiter möglicher Syntheseweg, der auch von der TU BS durchgeführt wurde – Kolloidal-Methode – wurde erst später im Projektverlauf durchgeführt und die entsprechenden Parameter fixiert, weswegen für die TEA auf Literaturparameter und HPMG interne Erfahrungen bzgl. dieser Methodik zurückgegriffen wurde.
Nach Beendigung der aktiven Projektbeteiligung ist noch angedacht die finale Materialherstellung in einem industriellen Ofen (Legierungsbildung) zu betrachten, um die TEA zu finalisieren.

In-situ MEA-Charakterisierung – (AP 3)

In Arbeitspaket 3 hatte die HPMG eine eher beratende Rolle die in der ersten Projektphase aktiver war, da der Aufbau des Testcenters an der TU BS noch nicht abgeschlossen war. Während dieser „Übergangszeit" wurde, basierend auf der Erfahrung der HPMG in der Anodentestung für PEM FC, folgende Punkte in mehreren Workshops und bei einem Anwendungstermin in Hanau ausgetauscht und harmonisiert:

- Hardwarekomponenten: Testzelle, Flussfeld, Gas Diffusionslage, Membran, Ionomer
- Testprotokolle für die elektrochemische Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten
- Erfahrungswerte mit verschiedenen Ir-Spezies

Darüber hinaus wurden erste Messungen an MEAs im eigenen Testcenter durchgeführt (s. CRT-Zeit Bestimmung zuvor). Die Messungen an der TU BS konnten in Q4/2022 gestartet werden.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Arbeits-, Zeit- und Ausgabenplanung haben sich gegenüber dem Bescheid deutlich geändert. Diese Änderungen wurden mitsamt der Reduzierung des Budgets vorab dem Projektträger mitgeteilt.
Der Übersicht halber sind die einzelnen Posten tabellarisch aufgelistet und begründet.

Position	Abweichung zur Gesamtvorkalkulation & Begründung
0813 Material	Hier wurden 66% der Mittel ausgeschöpft. In 2023 wurde eine Mittelerhöhung (Mittelumwidmung) vorgenommen, die nur zu 45% in Anspruch genommen wurde aufgrund der ausbleibenden Skalierung der zweiten und dritten Materialgeneration.
0837 Personalkosten	Die Personalkosten entsprachen ca. 49% den kalkulierten Kosten bzw. dem bereits in 2023 reduzierten Budget (Vergleich zum ursprünglich geplanten Budget ca. 29% Mittelabruf). Die Differenz ist durch die ausbleibenden Materiaskalierungen und entsprechende Testung auf Elektrodenlevel zu erklären.
0847 Abschreibungen	Durch die Umsetzung der Materialanpassungen in bereits bestehendem Equipment wurde keine Investition mehr notwendig, weswegen hierfür kein Budget abgerufen wurde.

	Die ausbleibende Skalierung hat auch die entsprechende Investition obsolet gemacht.
0838 Reisekosten	Es wurden nur zu 23% der Mittel abgerufen. Dies hat mit der Corona-Pandemie zu tun, die aufgrund interner Reiseregularien eine Beteiligung an nationalen und internationalen Konferenzen unmöglich gemacht hat. Im späteren Verlauf sind keine Ergebnisse auf entsprechenden Veranstaltungen präsentiert worden.
0856 Innerbetriebliche Kosten	Die innerbetrieblichen Kosten wurden zu 69% ausgeschöpft. Hierzu wurde frühzeitig eine Verringerung des Budgets kommuniziert und umgesetzt (Reduzierung auf 12% des geplanten Budgets), da die ausbleibenden Materialiterationsschleifen den Aufwand deutlich verringert haben.

Verwendungsnachweis - Abweichungen zur Vorkalkulation

Insgesamt wird deutlich, dass aufgrund des Ausbleibens der Skalierung signifikant weniger Budget abgerufen wurde, wobei die TEA mehr Personalaufwand als ursprünglich angedacht notwendig machte und somit ein Teil der der ursprünglichen Planung aufgefangen werden konnte.

4. Verwertbarkeit der Ergebnisse, Einordnung in den Fortschritt auf dem Vorhabengebiet und Veröffentlichungen

Die in diesem Projekt erzielten Ergebnisse erfüllten nur teilweise die vorab angestrebten Ziele. Nichtsdestotrotz sind viele Erkenntnisse in Bezug auf das Materialsysteme und die Design-Eigenschaft-Abhängigkeit erzielt worden. Dementsprechend sind bereits während der Projektlaufzeit Konferenzbeiträge entstanden.
Wie bereits zu Beginn erwähnt, bilden die Katalysatoren PEM FC einen wichtigen Bestandteil des Produktportfolios im Bereich der Wasserstoffsysteme und somit war eine Verwertung angestrebt worden. Dies ist zwar nicht direkt möglich aber die genannten Erkenntnisse werden in weiter Entwicklungszyklen von vergleichbaren Materialien einfließen.