

RUNDUM „GRÜN“: FORSCHUNG AN GANZHEITLICH GRÜNEN ENERGIESPEICHERN

Merit Bodner
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

27. September 2023



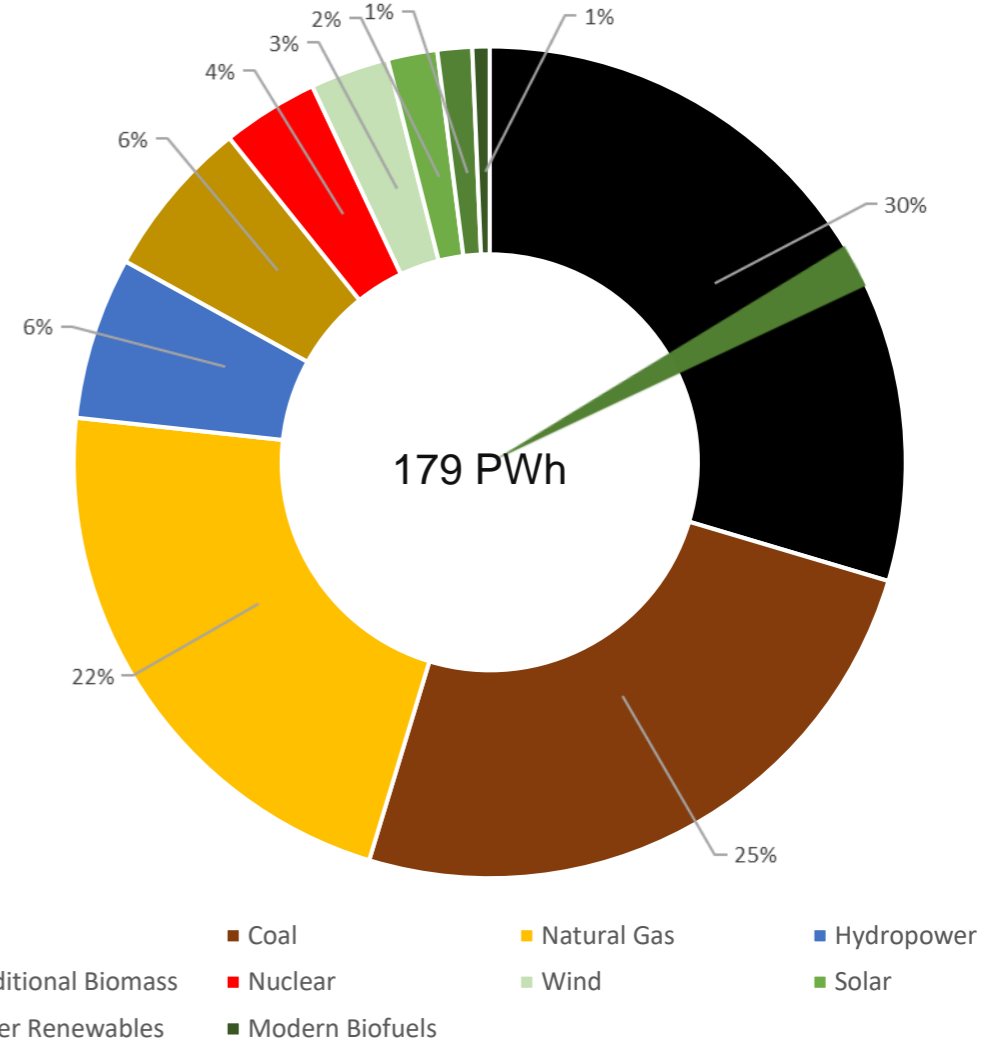
Bildquellen: Lunghammer – TU Graz, links oben: Oliver Wolf – JS Oesterreich, Icons: j-mel – AdobeStock

Weltweiter Energiebedarf 2022

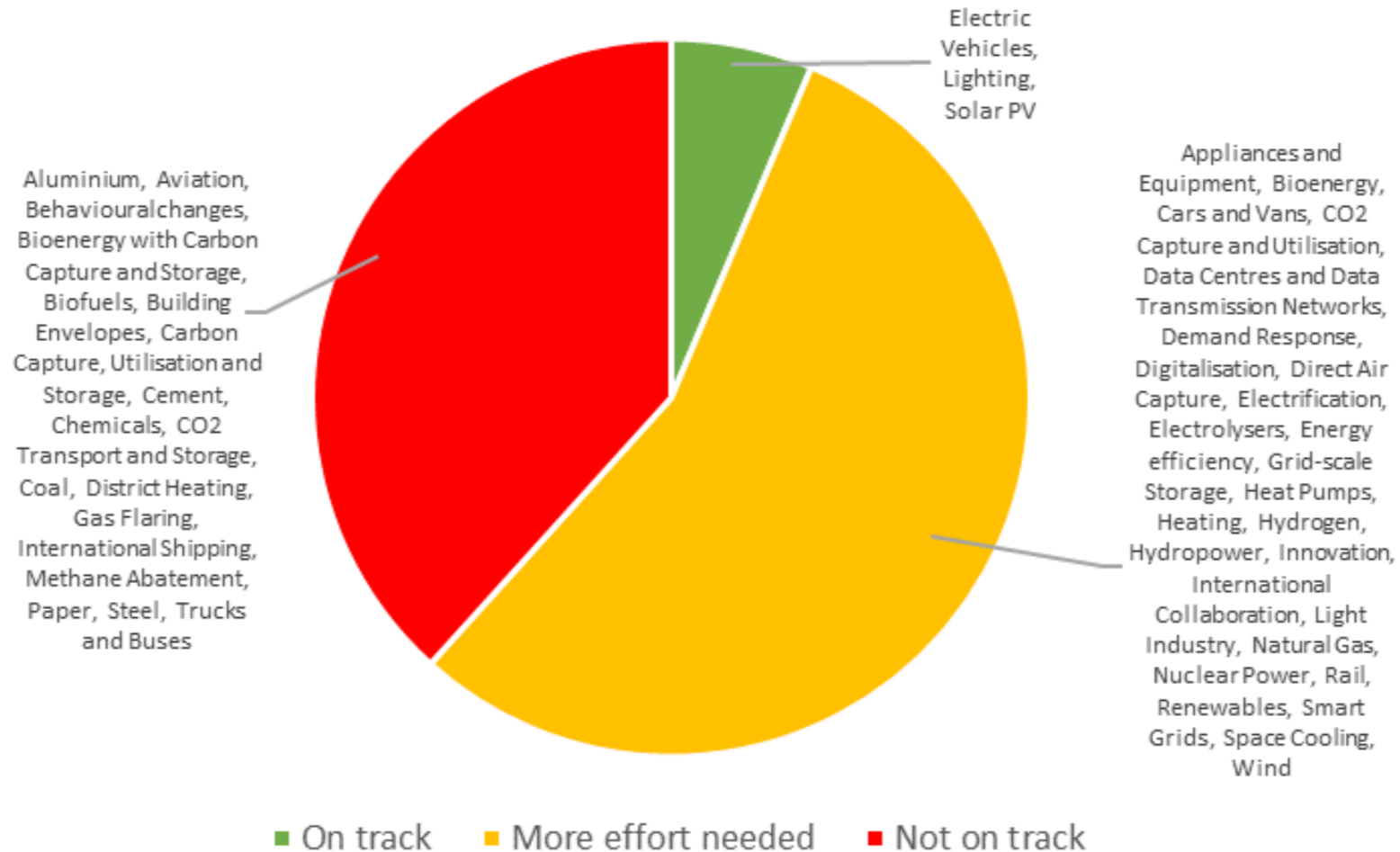
Primärenergie entstammt

- 76% aus fossilem Ursprung
- 4% aus Nuklearenergie
- 20% aus erneuerbarem Ursprung

Die jährliche Wasserstoffproduktion (unabhängig vom Ausgangsstoff) macht hierbei 2% aus.





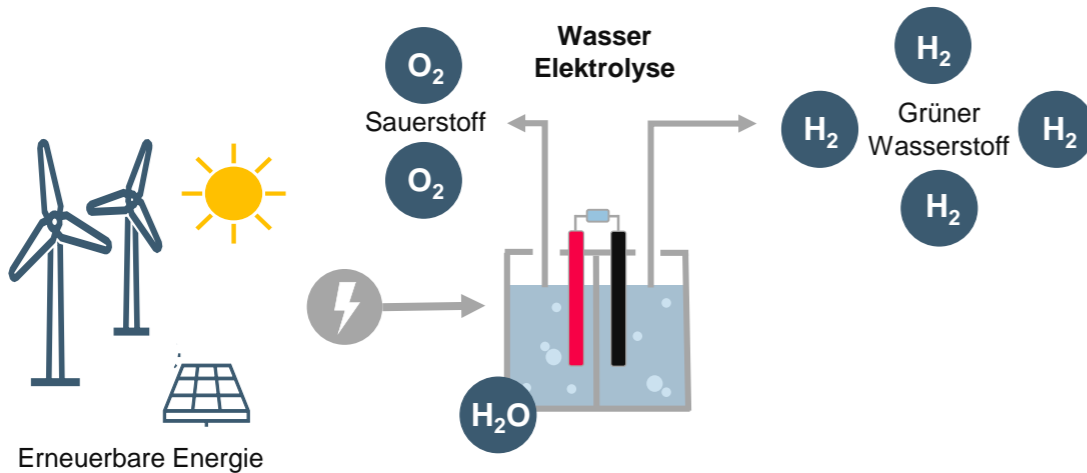
Wo stehen wir dabei im Bezug auf die Klimaziele?



Vorteile Wasserstoff

Vorteile von H₂ aus Elektrolyse:

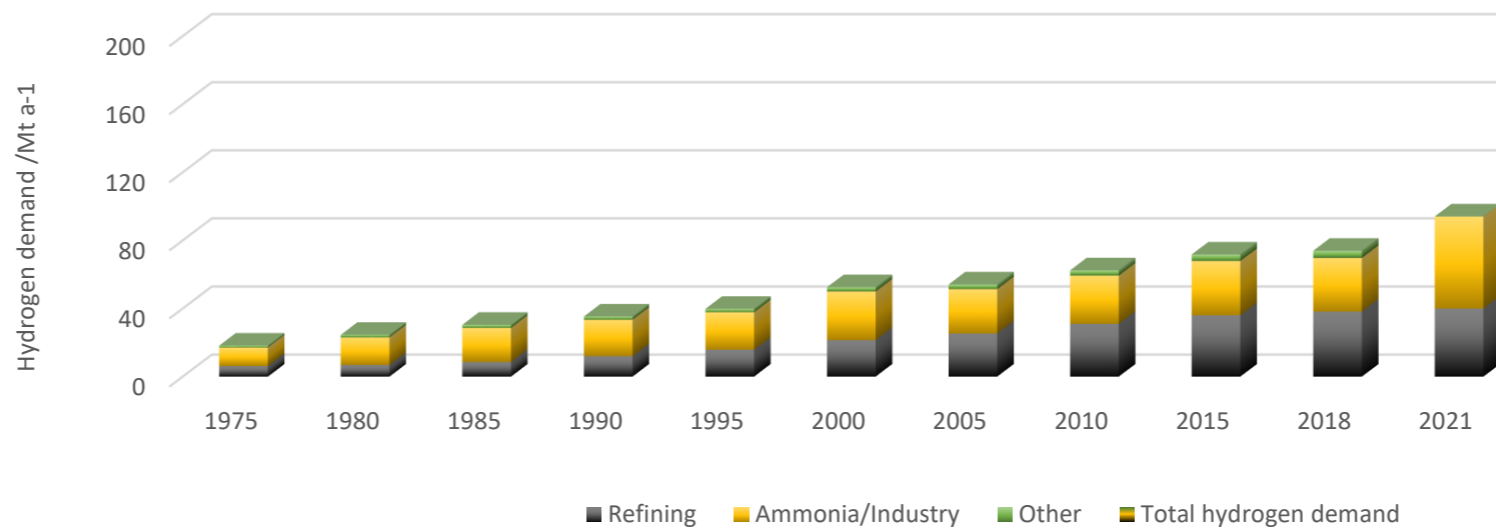
- Umweltfreundlich 
- Vielseitige Verwendung 
- Energie- und Stromspeicherung



Netherlands - NorthH2

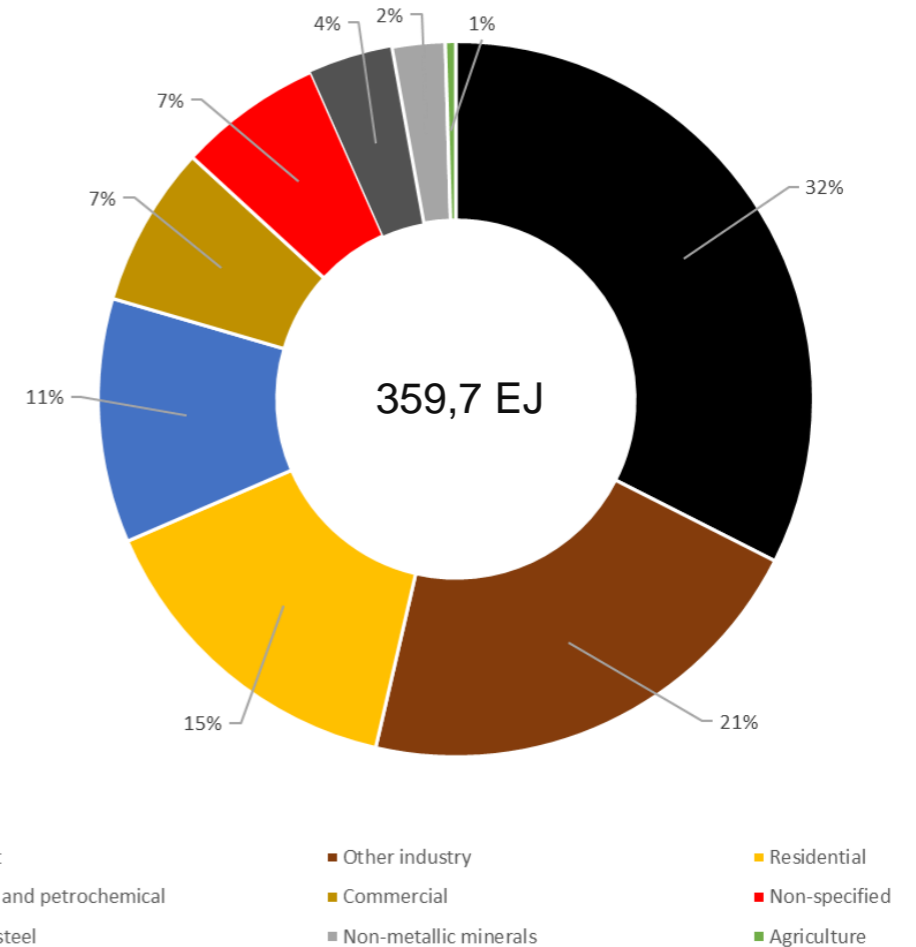
Weltweiter Wasserstoffbedarf

- Bereits heute werden ca. 90 Mt/a Wasserstoff verwendet
 - Der Großteil (>95%) stammt aus fossilen Energieträgern
 - Nur ein geringer Anteil (0,04-6%) wird energetisch genutzt



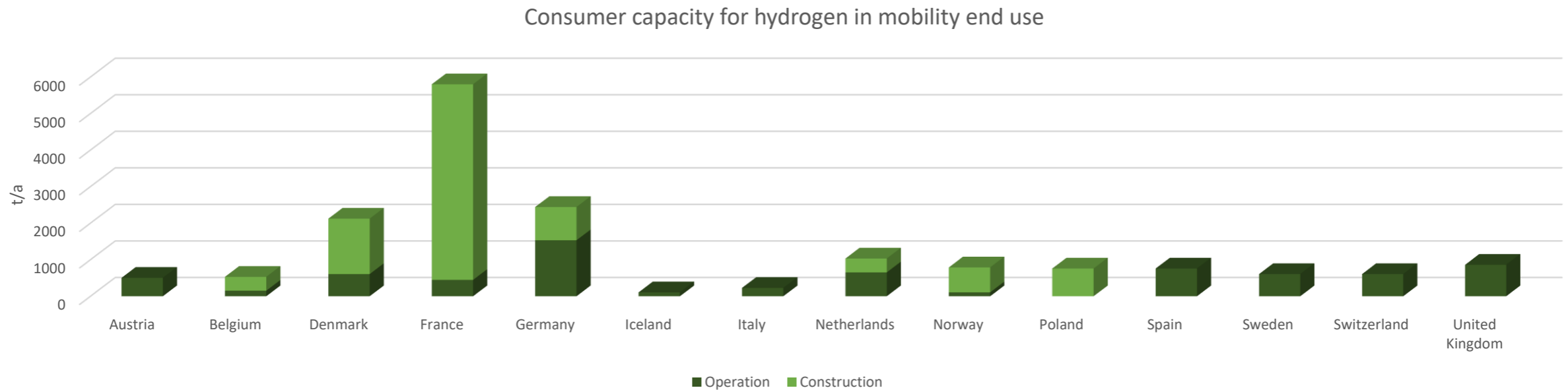
Energiebedarf nach Sektoren

- Transport und Mobilität machen ca. 30% des globalen Energiebedarfs aus.
- Dies entspricht ca. 1700 Mt/a Wasserstoff (bei einem angenommenen Wirkungsgrad von 60%).



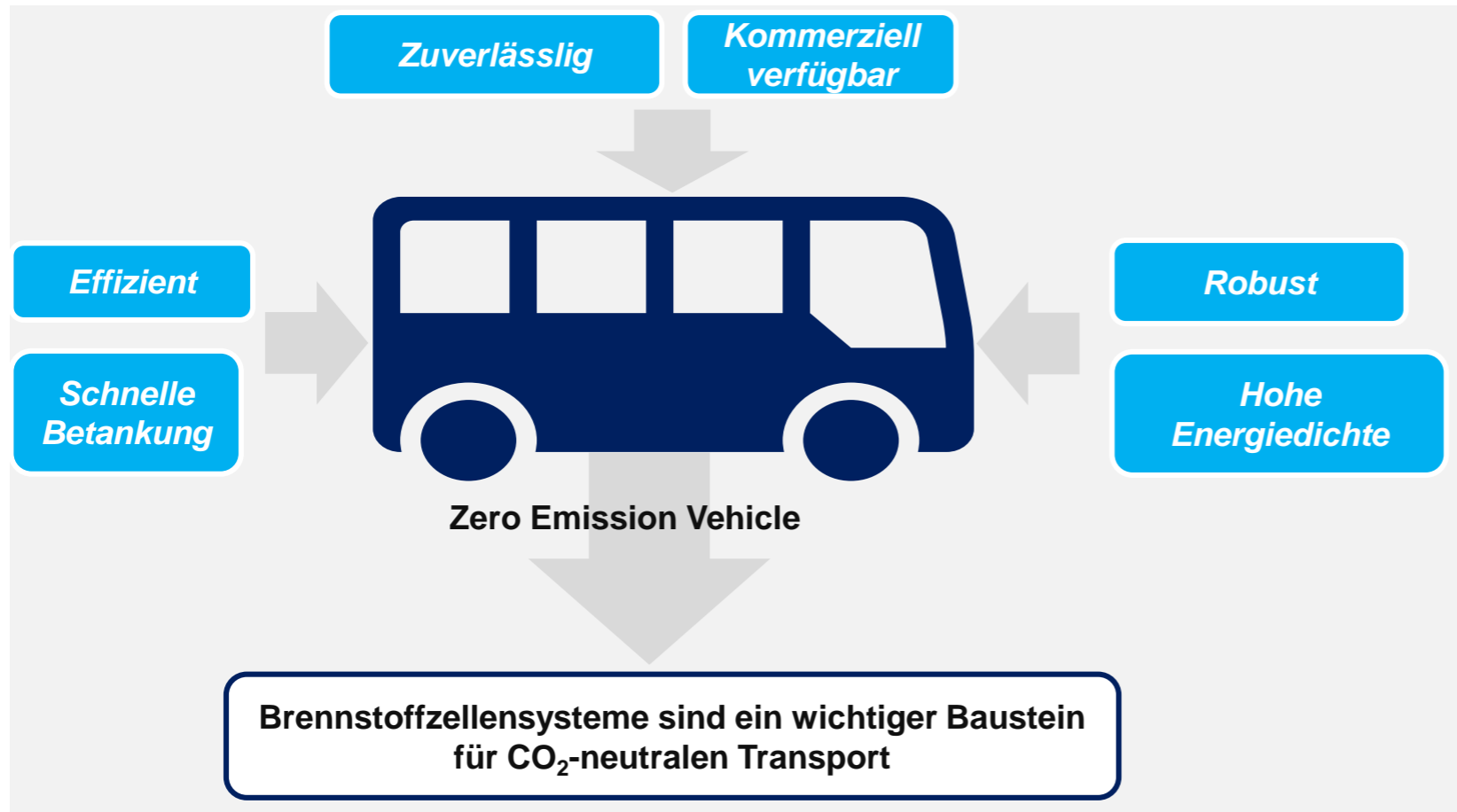
Wasserstoffmobilität in Europa

Im Fokus stehen Schwerlastfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge und Personenkraftwägen



Vorteile und Herausforderungen von Brennstoffzellen

Die Vorteile der Brennstoffzellentechnologie

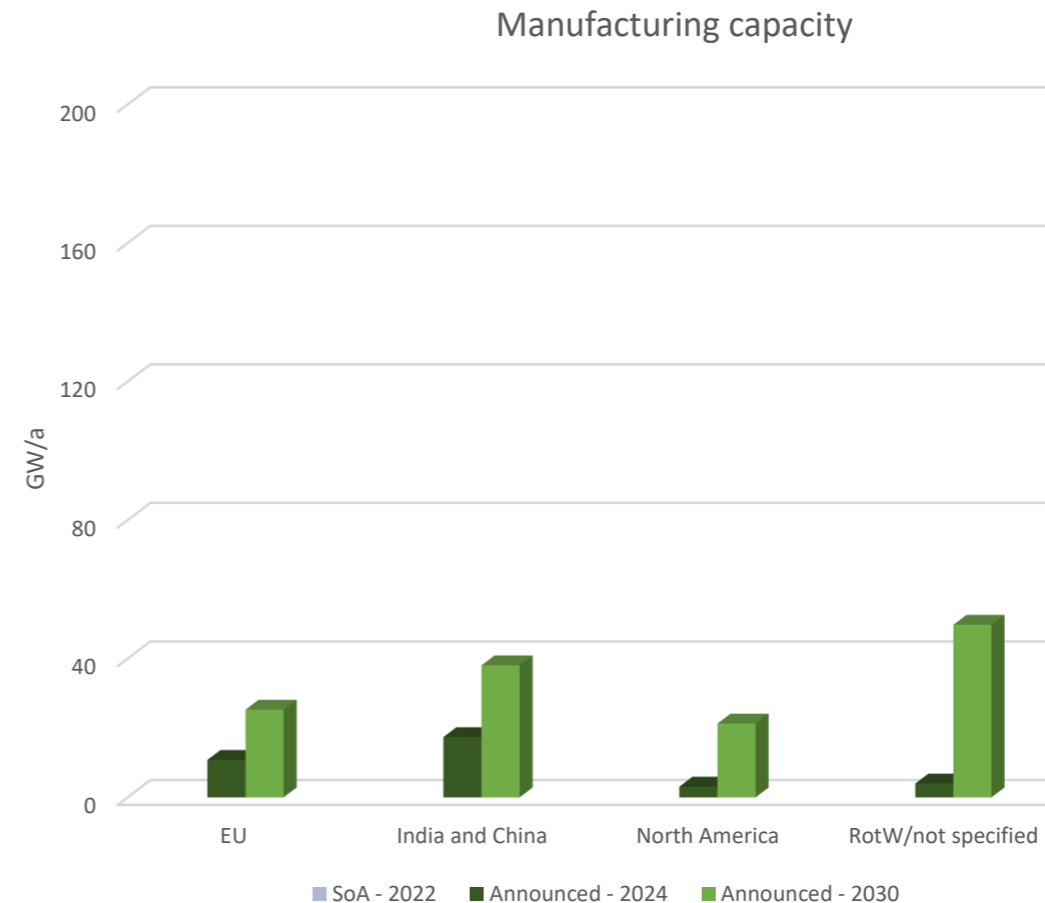


Herausforderungen

- Niedrige Betriebstemperatur
- Wasserstoffreinheit und Infrastruktur
- Volatile Materialkosten
- Die Lieferkette und Produktionskapazität befinden sich im Aufbau

Zukunftsaussichten im Ausbau von Produktionskapazität

- Die weltweiten Produktionskapazitäten von Elektrolyseuren werden momentan stark ausgebaut:
 - Steigerung um ein 3-faches bis 2024 sind angekündigt
 - Steigerung um ein 12-faches bis 2030 sind angekündigt



Verfügbarkeit von kritischen Rohstoffen

Unter der Annahme einer Kapazität von 270 GW:

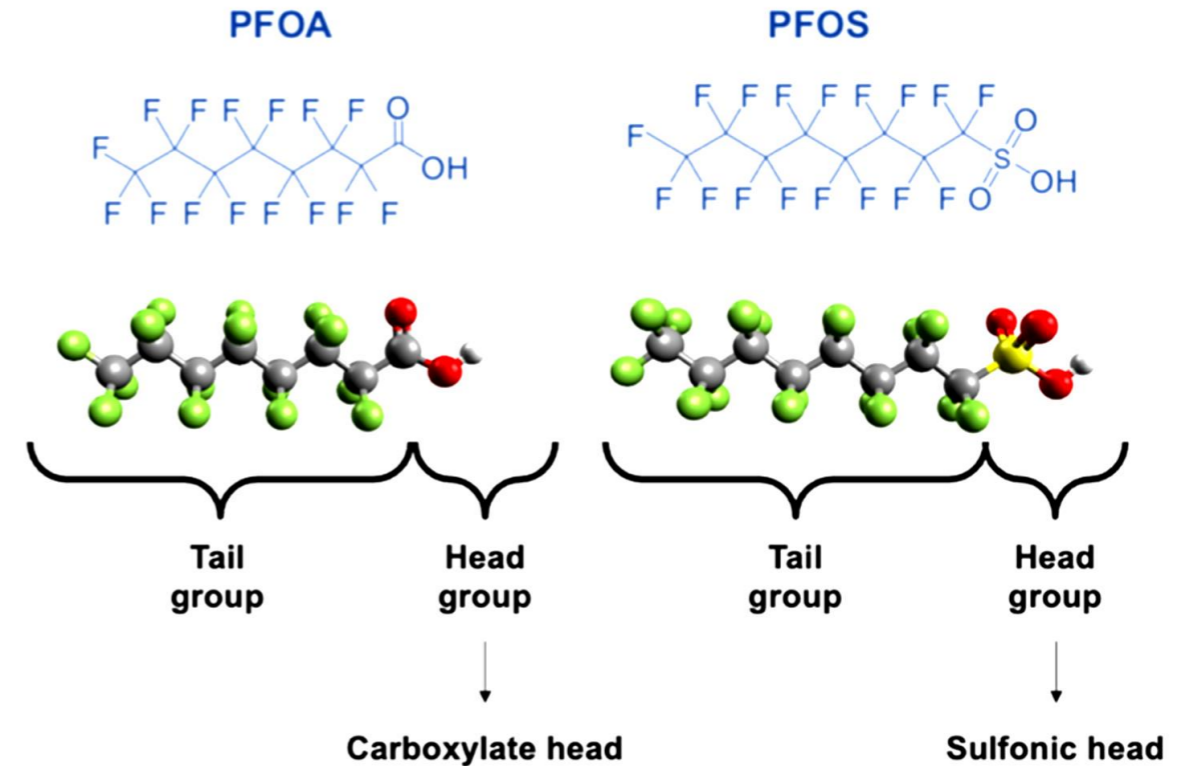
- CRM-Bedarf mit 2020 „State-of-the-Art“ Materialien: 675 t
- CRM-Bedarf laut der Materialziele für 2030: 67.5 t

Dem gegenüber stehen:

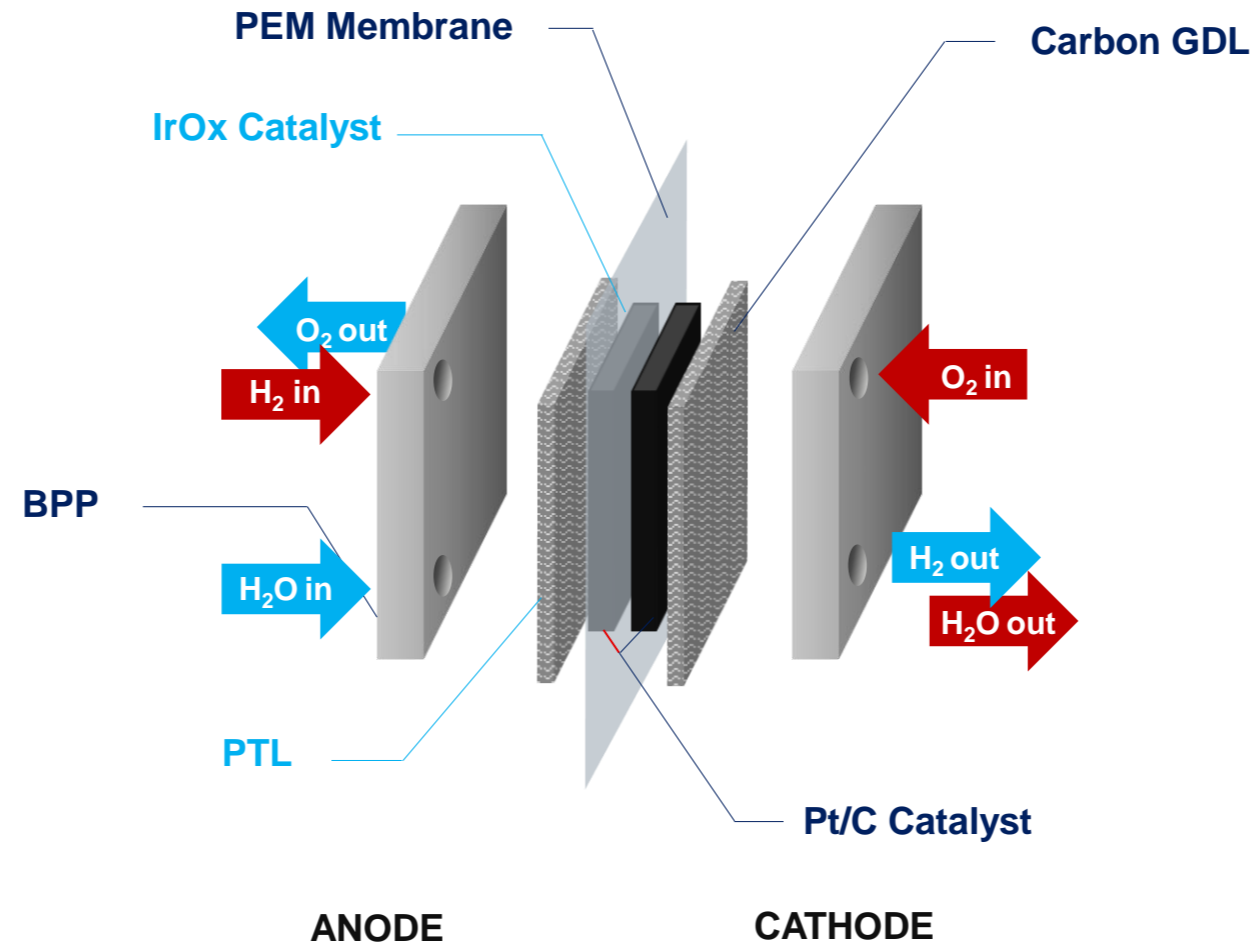
- Jahresbedarf Pt (2022): 211,6 t/a
- Jahresbedarf Ir (2022): 7,9 t/a

Verbot von Polyfluorierten Alkylsubstanzen

- Was beinhaltet die PFAS Regulierung?
- Welche Substanzen sind direkt betroffen?
- Wo gibt es Ausnahmen?
- Inwiefern wird das Verbot ausgeweitet werden?

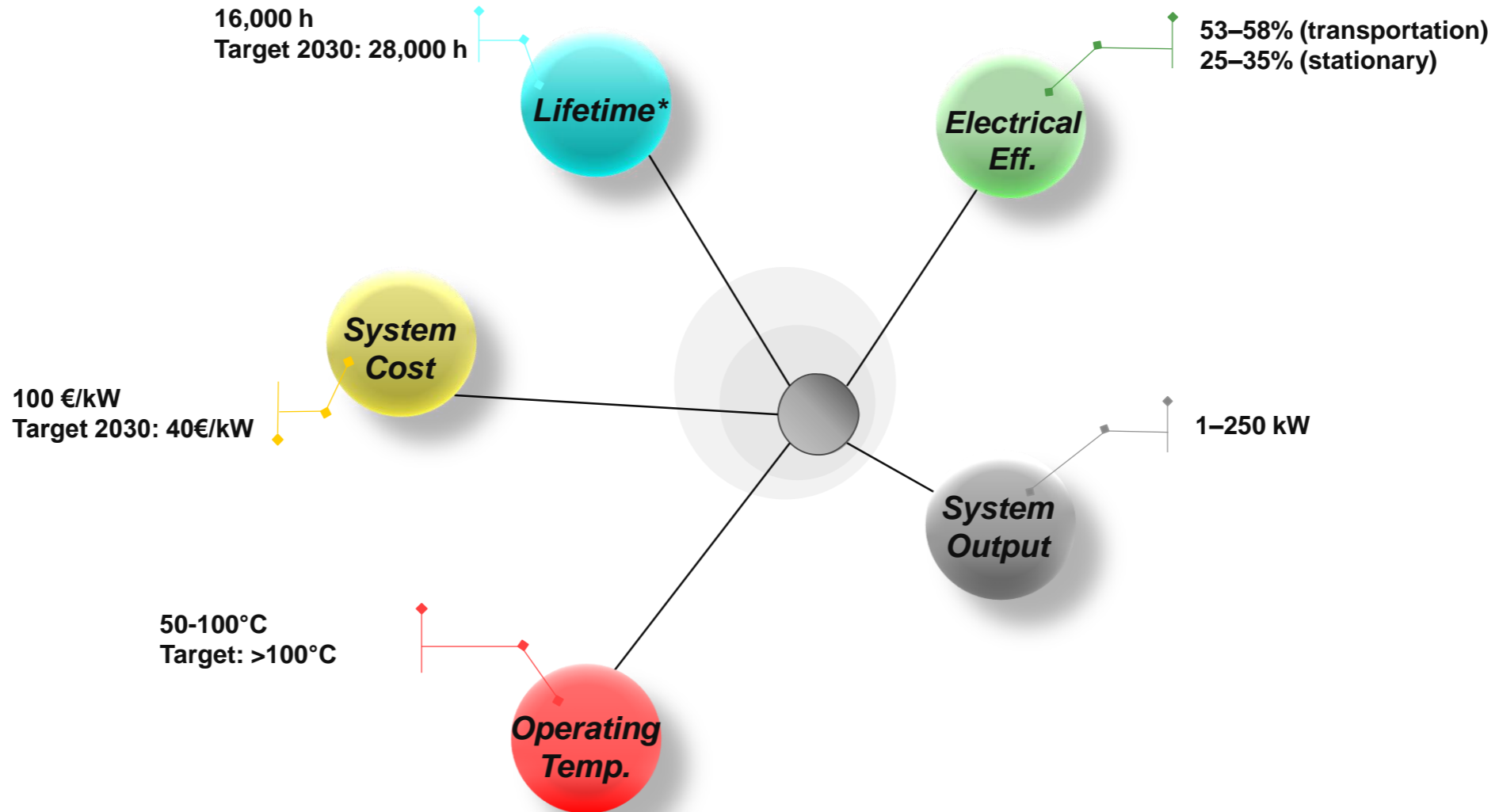


Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle und -Elektrolyse



- PEMFC
- PEMWE
- both techniques

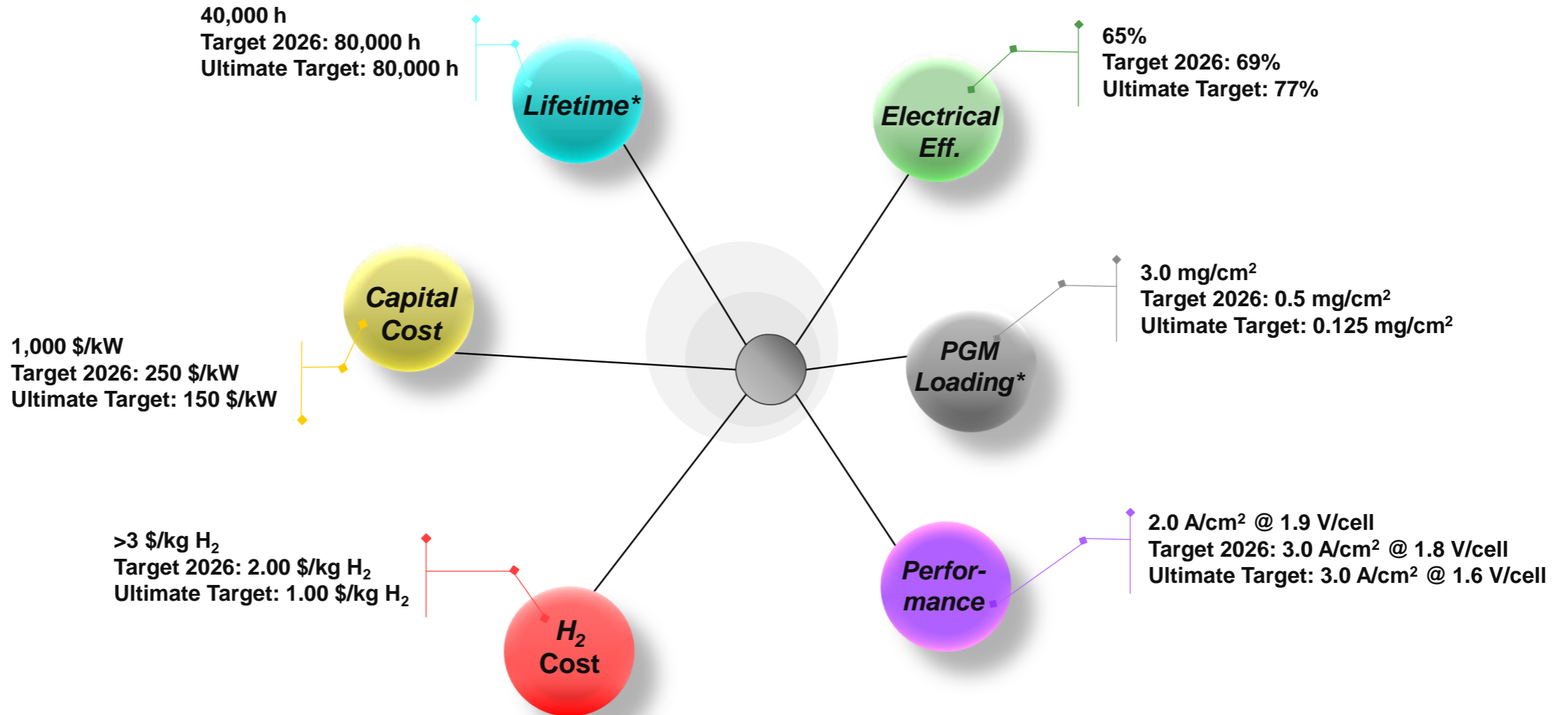
Brennstoffzellen: Status und Entwicklungsziele



* for HDV

Data from: <https://www.clean-hydrogen.europa.eu/>

Elektrolyseure: Status und Entwicklungsziele



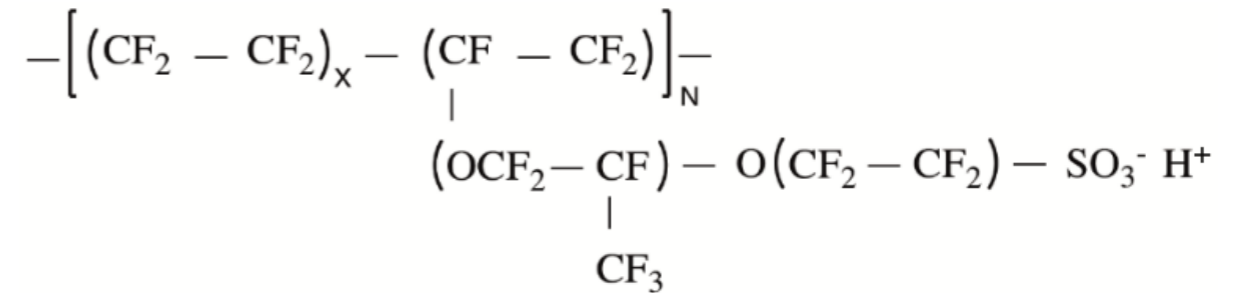
*both electrodes combined
Data from: <https://www.energy.gov/eere>

Ionomere

Membranen in PEM Technologien

PFSA Membranen

- Thermoplasten
- Hohe Stabilität
- ePTFE verstärkt
- Teilweise chemisch verstärkt
- Kommerziell erhältlich (z.B. Nafion™)



Structure of of Nafion™

PEMFC

- Dicke: 5 - 20 μm

PEMWE

- Dicke: ca. 100 μm

Photometrische Analyse von Membrandegradation in PEFCs

Ex-situ Analyse von chemischer Membrandegradation

- Quenching eines Zr(IV)-Komplexes mit Fluorid
- Optische Analyse mittels UV-Vis Spektrometer (AiDEXA GmbH)
- Validierung mittels etablierter Methoden (Fluorid selektive Electrode)

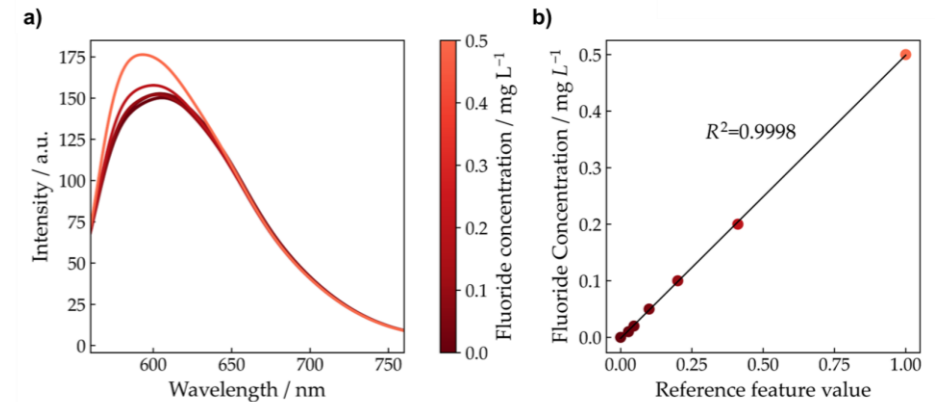


Figure 1: The calibration results of fluoride standards ranging from 0 to 0.5 mg L⁻¹ range are presented. Figure (a) Transmission spectra of the photometer. Figure (b) Relation between fluoride concentration and normed reference feature values.

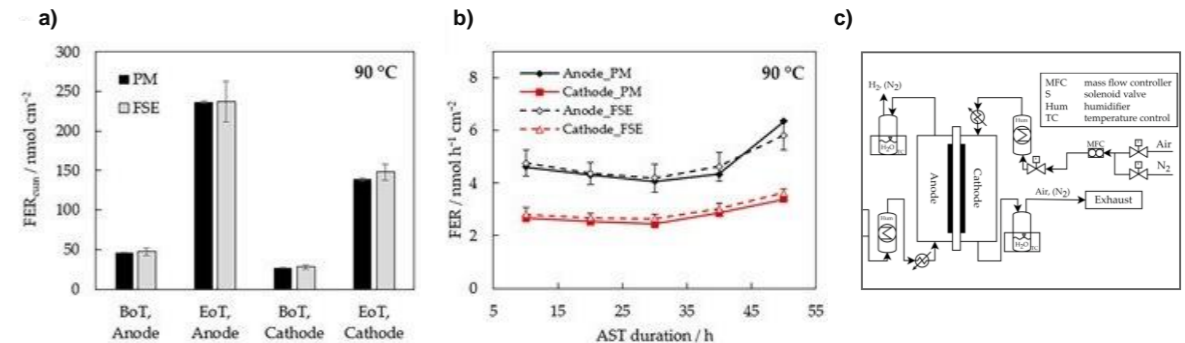


Figure 2: a) Cumulative Fluoride Emission Rate (FER_{cum}) at the Anode and Cathode Outlets during the AST. b) Fluoride Emission Rates (FER) at the Anode and Cathode measured using Photometry (PM) and a Fluoride Selective Electrode (FSE). c) Excerpt of the P&ID for the Single Cell Test Setup with Effluent Water Capture.

Publikation:

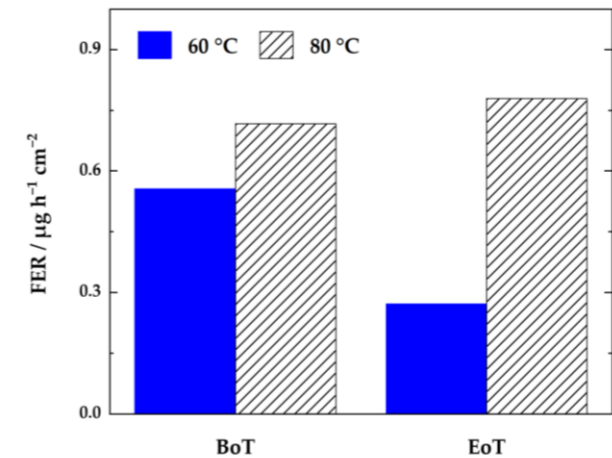
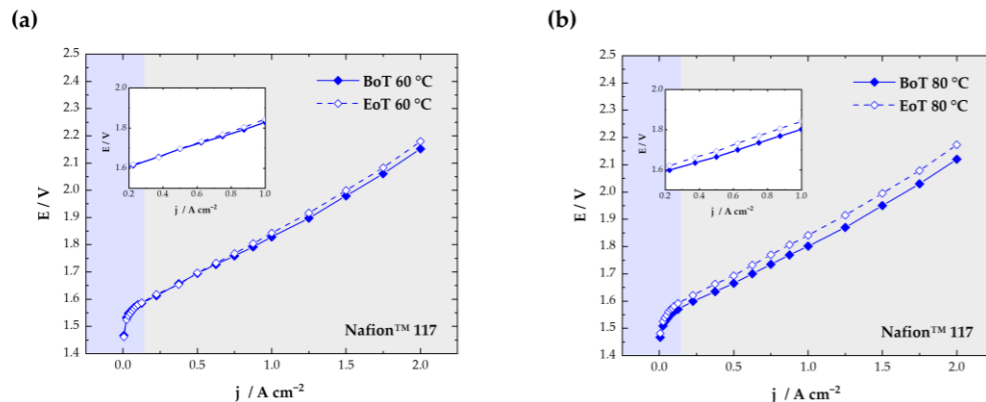
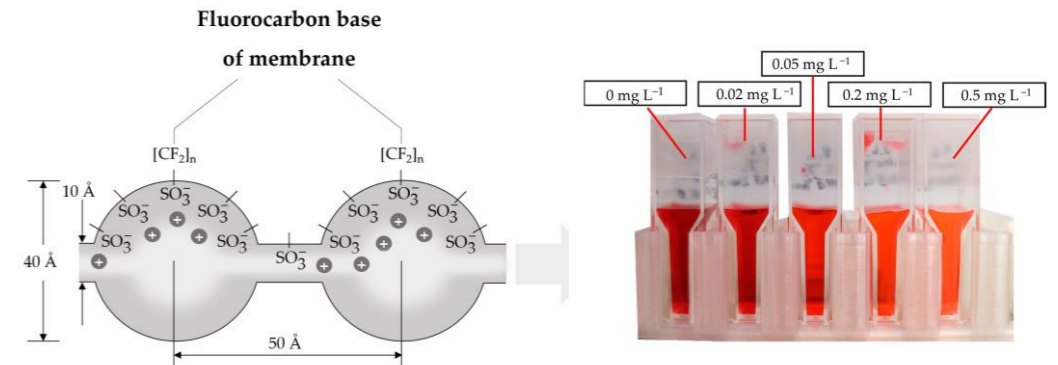
Heidinger, M., Kuhnert, E., Mayer, K., Sandu, D., Hacker, V., & Bodner, M., *Energies* **2023**, 1957-1973 (2023).

Einfluss von H₂ Übertritt in PEM Wasser Elektrolyse

Validierung von Membrandegradation in Elektrolyseuren

- **Membrandegradation** hängt direkt mit H₂ Übertritt zusammen
- Messbar durch die **Fluorid Emission Rate (FER)**

Fluorid Emission Rate (FER) in H₂O



Publikation:

Kuhnert, E., Heidinger, M., Sandu, D., Hacker, V. & Bodner, M.:
Membranes **13**, 348 (2023).

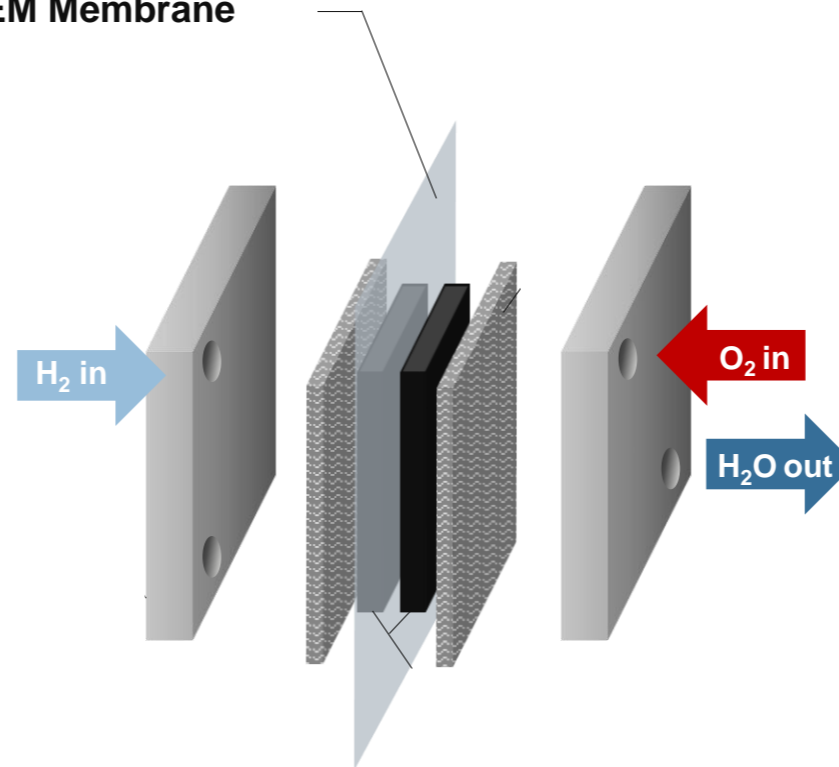
Materialentwicklungen

Innovative Verstärkungen und
Stabilisatoren

AEM

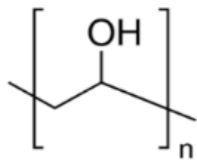
HT fähige Ionomere und
Kohlenwasserstoff-basierte Membranen

PEM Membrane

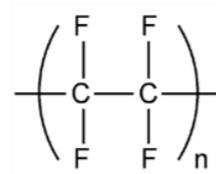


Polymere und Funktionale Gruppen in AEMs

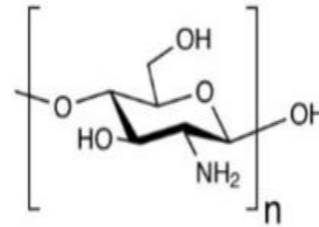
Polymere



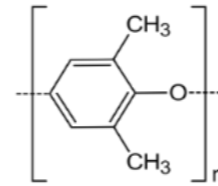
PVA



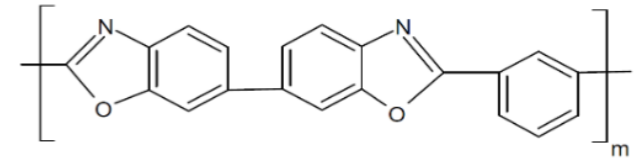
PTFE



CS

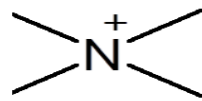


PPO

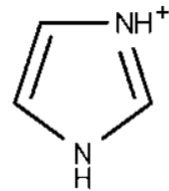


PBI

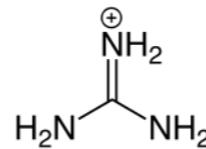
Funktionale Gruppen



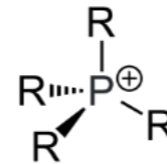
Quaternary
Ammonium



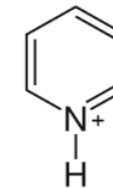
Imidazolium



Guanidium



Phosphonium



Pyridinium

Membraninnovationen

Feste, nicht-wasserbasierte Elektrolyte (/Membranen)

Protonenleitfähigkeit ist unabhängig von der Befeuchtung

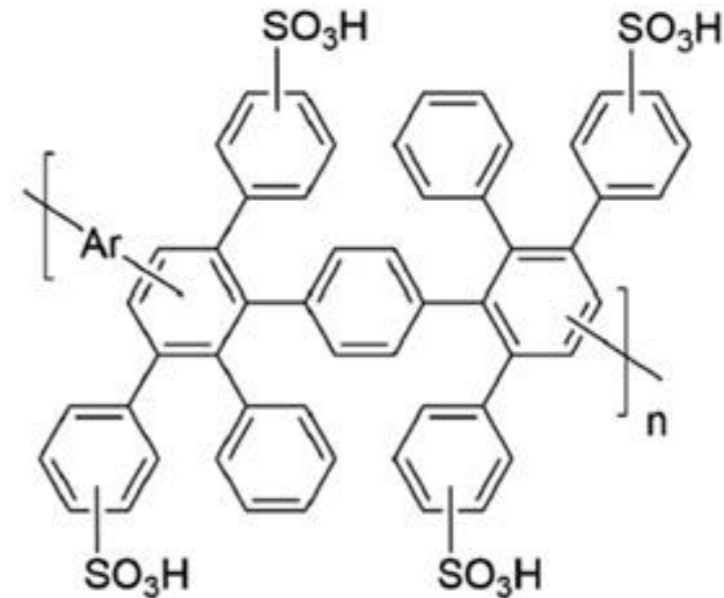
Kompositmembranen

Gedoped mit Ce oder Ti als Radikalfänger oder bestehend aus zwei Polymeren: eines für die Leitfähigkeit, das andere für die mechanische Stabilität

Kohlenwasserstoffmembranen

- Verbesserte thermo-mechanische Eigenschaften ($> 90\text{ °C}$)
- Niedrigere Materialkosten
- Geringerer Gasübertritt
- Vergleichbare Leitfähigkeit wie Nafion™
- Einfacheres Recycling von PGMs

Die Leistung und Lebensdauer von Kohlenwasserstoff-basierten Membranen war historisch gesehen lange weit unter jener von PFSA-basierten Membranen





Elektrokatalysatoren

Katalysatoren für PEMFC

State of the Art

- PGM-basiert (Pt/C oder Pt-Legierungen)
- Herstellung mittels Sprühen oder Schlitzdüsenbeschichtung

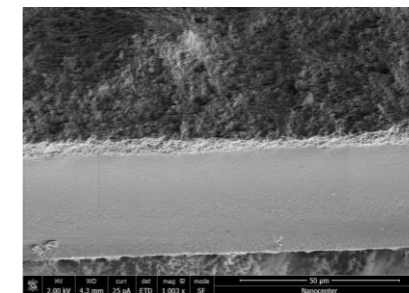
Herausforderungen

- Kosten und Verfügbarkeit
- Stabilität und Lebensdauer
- Herstellungsverfahren



Coating process

Parameter screening patches



SEM-image of catalyst layer

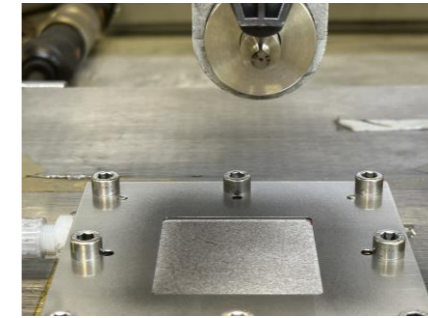
Katalysatoren für PEMWE

State of the Art

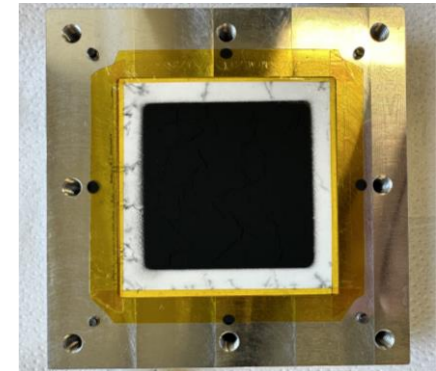
- PGM-basiert
 - Anode: Ir, Ir/Ru Oxide
 - Kathode: Pt/Pd Nanopartikel

Herausforderungen

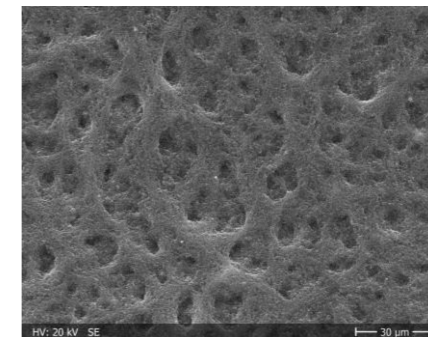
- Kosten und Verfügbarkeit
- Stabilität und Lebensdauer
- Herstellungsverfahren



Coating process



Catalyst coated membrane

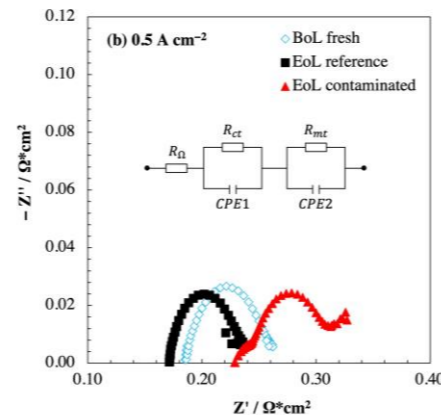
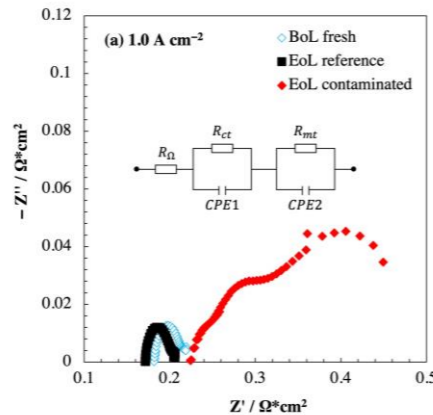


SEM-image of catalyst layer

Effekt von Chlorid Verunreinigungen auf PEMWE

Untersuchung des Einflusses von Cl^-

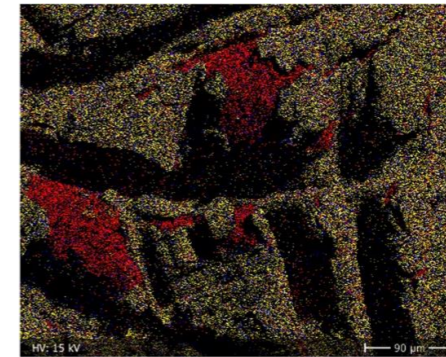
- Einbringen von **10 ppm Cl^-**
- Bestimmung der **Fluorid Emissions Rate (FER)**
- **EDX**: Verlust der Katalysatorschicht und Cl^- Adsorption



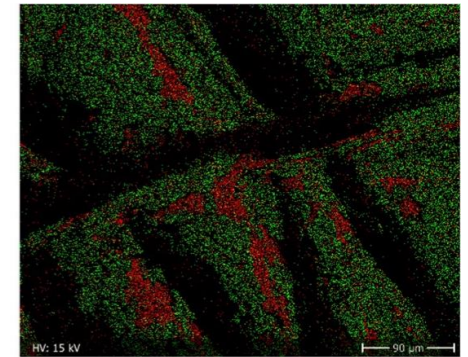
Publikation:

Kuhnert, E., Kiziltan, Ö., Hacker, V. & Bodner, M.: *ECS Transactions*, 112 (4) 485-494 (2023).

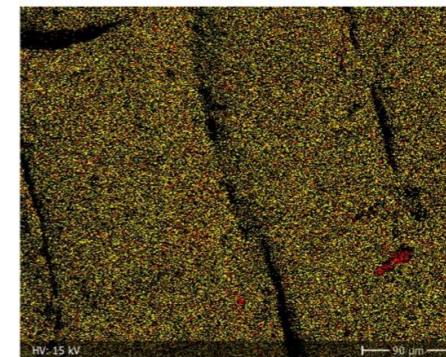
SEM/EDX



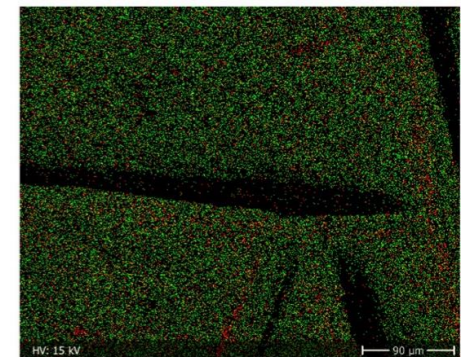
(a) Contaminated IrOx



(b) Contaminated Pt/C



(c) Reference IrOx



(d) Reference Pt/C

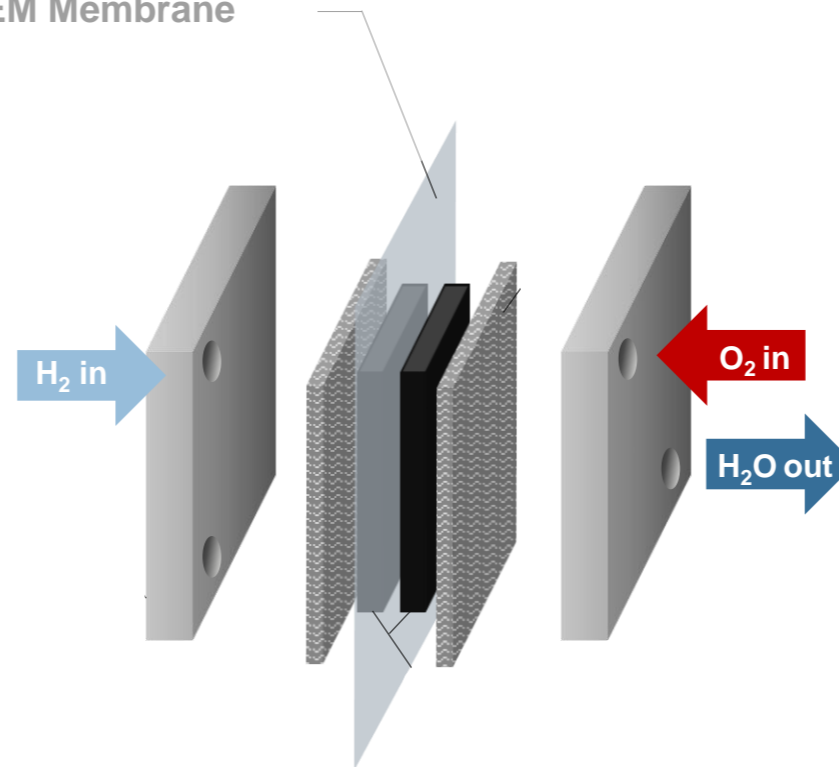
Materialentwicklungen

Innovative Verstärkungen und Stabilisatoren

AEM

HT fähige Ionomere und Kohlenwasserstoff-basierte Membranen

PEM Membrane



Katalysatoren für PEFCs

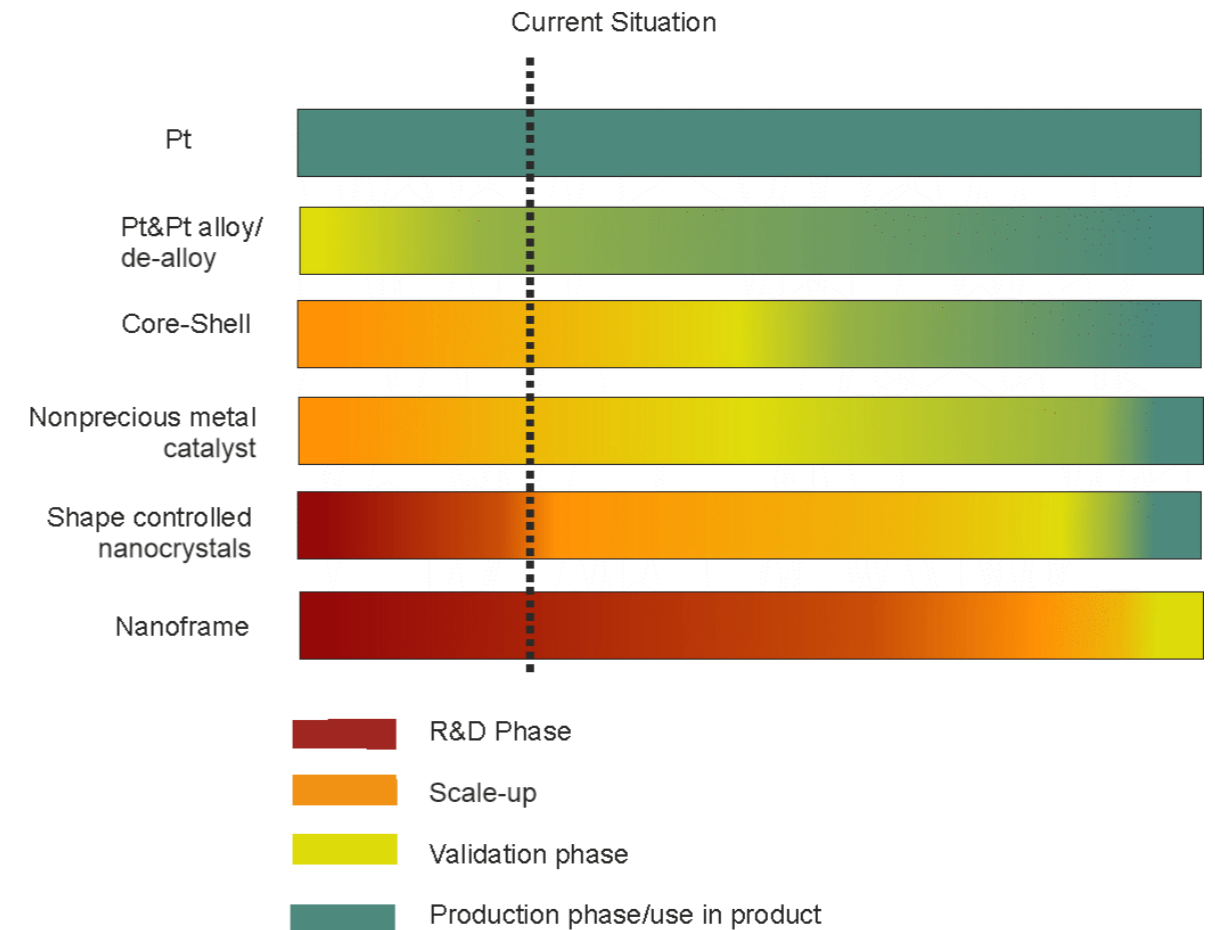
Pt/C Katalysatoren

■ Vorteile

- Hohe katalytische Aktivität
- Gut entwickelte Herstellungsverfahren
- Chemisch und elektrochemisch stabil

■ Nachteile

- Hohe Kosten
- Limitierte Verfügbarkeit
- Tendenz zur Agglomeration
- Sensibel gegenüber Verunreinigungen (CO, H₂S, etc)

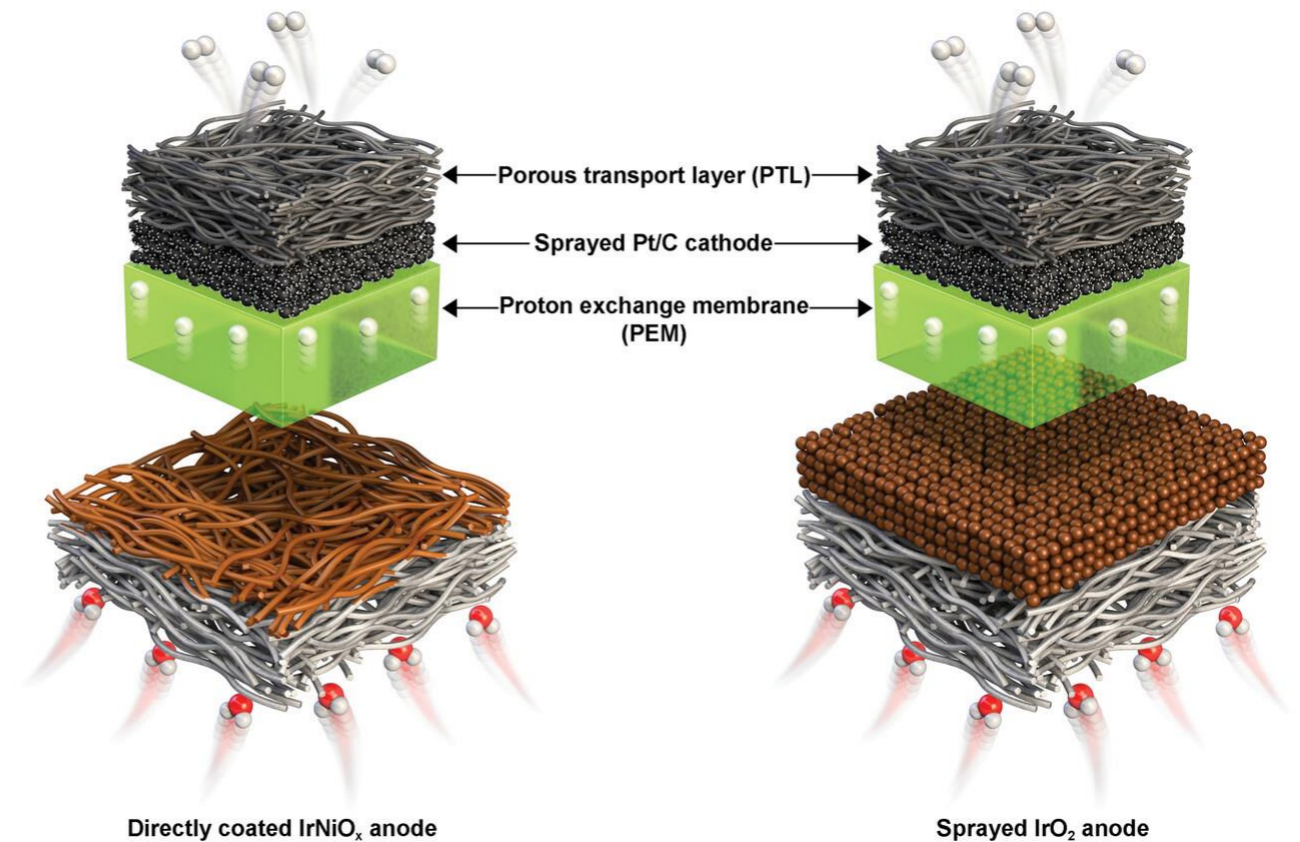


Alternative Katalysatoren für die PEMWE

- **Nicht-PGM Katalysatoren:** z.B. Nickel oder Kobalt-basierte Oxide
- **Misch-Metall Oxide:** Perovskitstrukturen (e.g., Strontium-iridate)
- **Single-Atom Katalysatoren (SACs)**
- **Nanostrukturierte Katalysatoren**

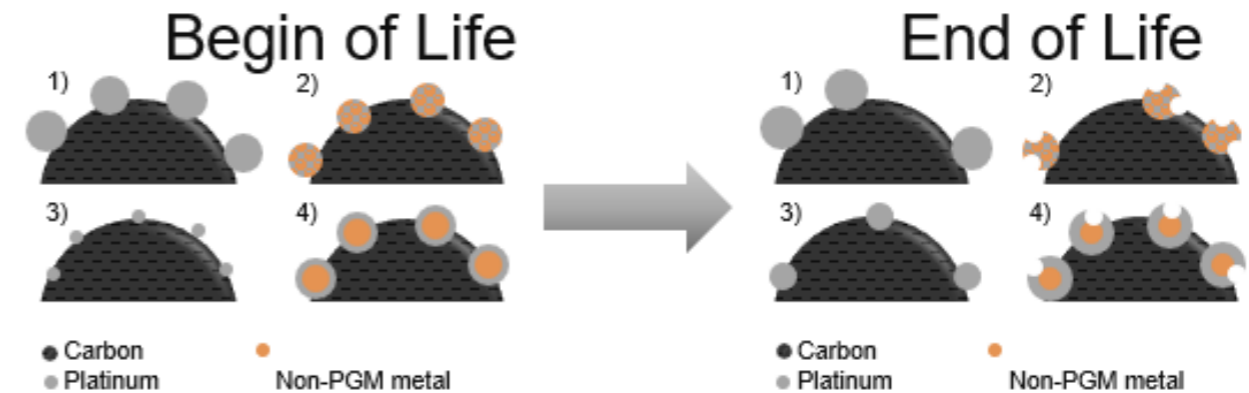
Direkt beschichtete PTL

- Z.B. IrNiO_x Elektroden



Katalysatorentwicklungen

- Reduktion der Beladung durch kleinere Partikel
- Pt-basierte Legierungen können behandelt werden, um “Core-Shell” Strukturen auszubilden
- Formkontrollierte Katalysatorstrukturen finden momentan noch keinen Einsatz



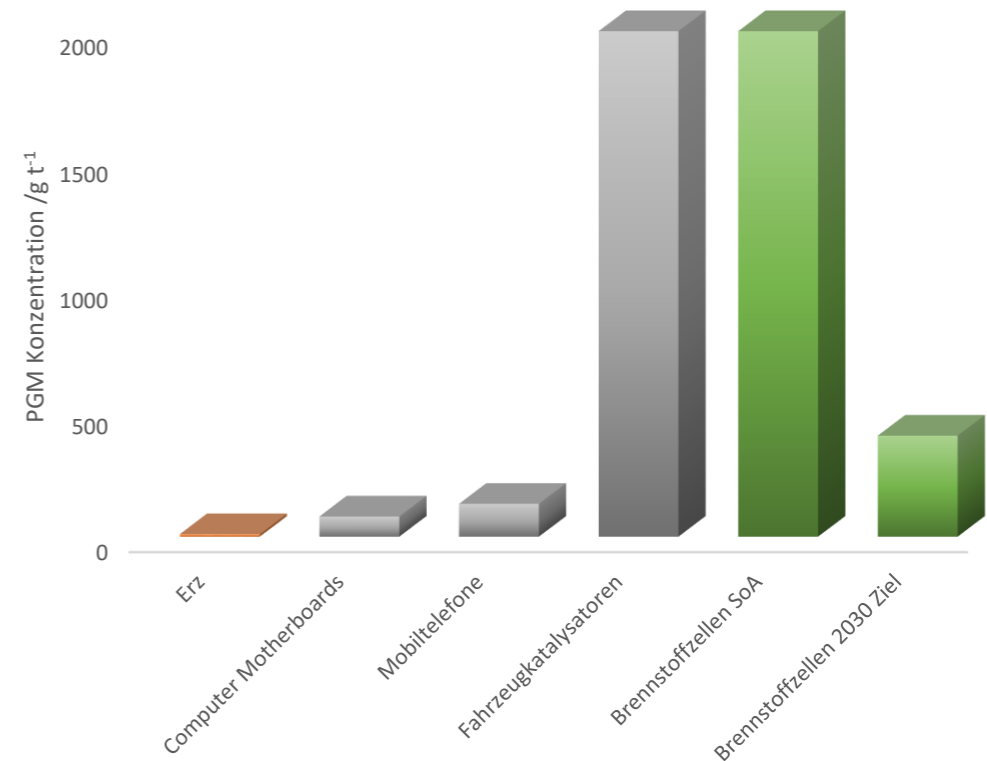
Alterungsmechanismen unterscheiden sich für unterschiedliche Katalysatorsysteme: (1) Pt/C Katalysator, (2) Pt-Legierung, (3) extrem kleine Pt Partikel (4) „core-shell“ Katalysator

PGM Recycling

- **Verfügbarkeit und Wertschöpfung**
 - Verminderung von Ressourcenverknappung
 - Reduktion des Abbaus von primären Rohstoffen
- **Ökologischer Nutzen**
 - Reduzierte GHG Emissionen
 - Reduktion der Zerstörung von ökologischen Systemen

Herausforderungen

- Komplexe Prozesse zur Wiedergewinnung



A solid blue circle located in the top-left corner of the slide.

Gas Diffusion Schichten

GDL Materialien

Zusammensetzung einer kommerziellen PEFC GDL

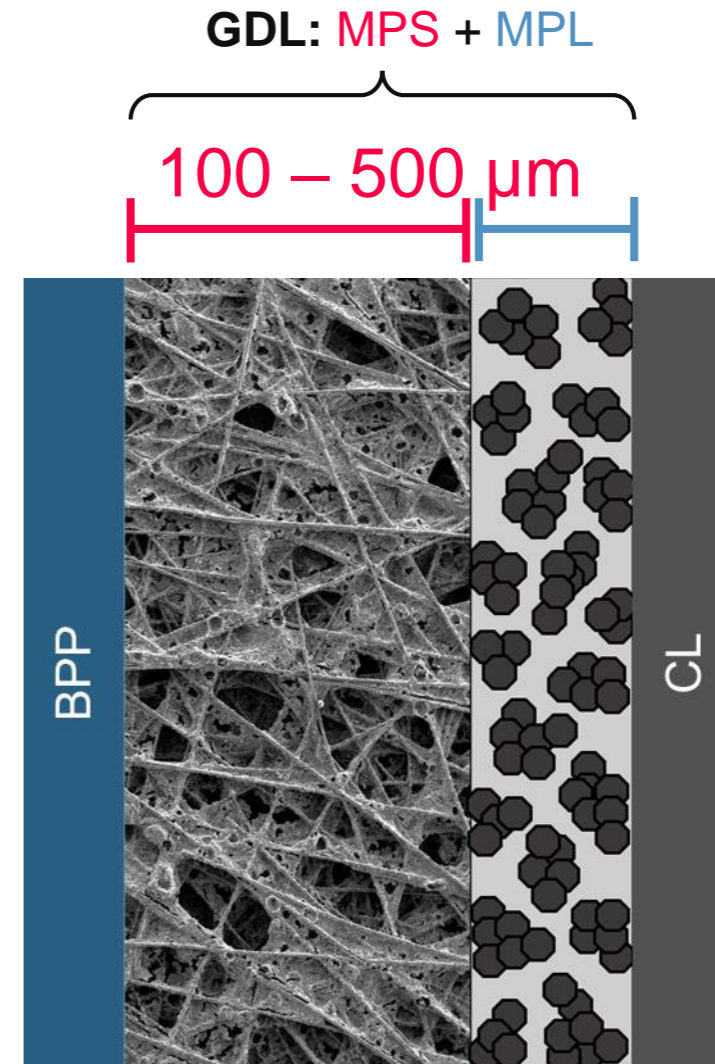
Makroporöses Substrat (MPS):

- Kohlenstoffpapier oder Tuch
- Meist zufällig angeordnet
- 70-90% Porosität

Mikroporöse Schicht (MPL):

- Kohlenstoffpulver

Hydrophobe Additive: PTFE



GDLs in PEMFCs

Kohlenstoffkorrosion

- Strukturelle Veränderungen
- Verlust der Katalysatorfunktionalität

Verlust der hydrophoben Eigenschaften

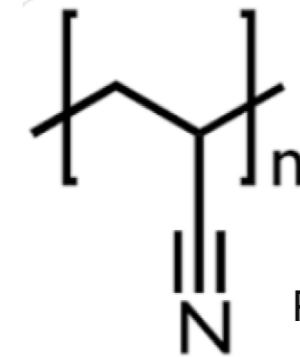
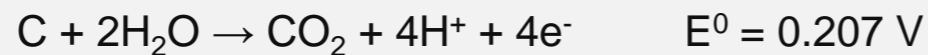
- Beeinträchtigt Wasserhaushalt

Rissbildung in der MPL

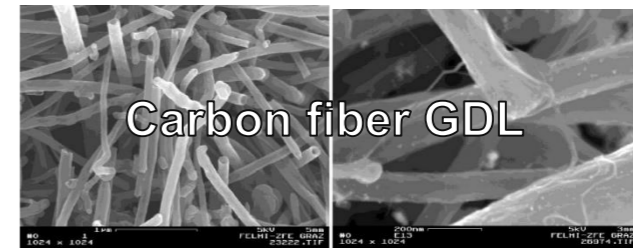
- Einbringung von Defekten und Inhomogenität
- Veränderter Massentransport

Mechanische Degradation: Strukturelle Änderungen aufgrund von Überkompression

Chemische Degradation: Bedingte elektrochemische Stabilität



Polyacrylonitrile (PAN)



Carbon fiber GDL



Carbon cloth GDL (old)

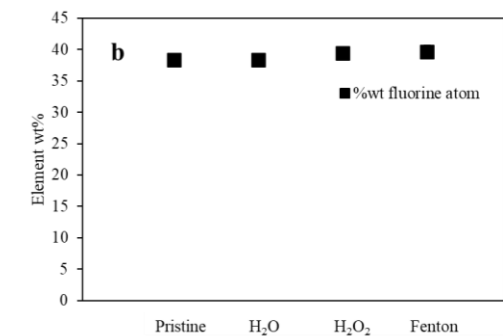
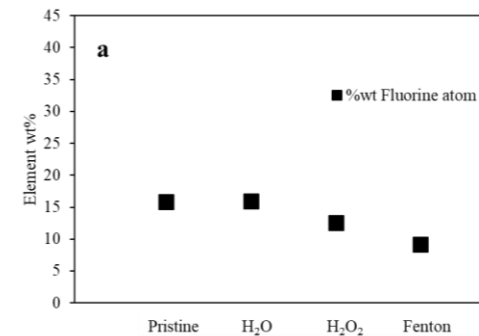
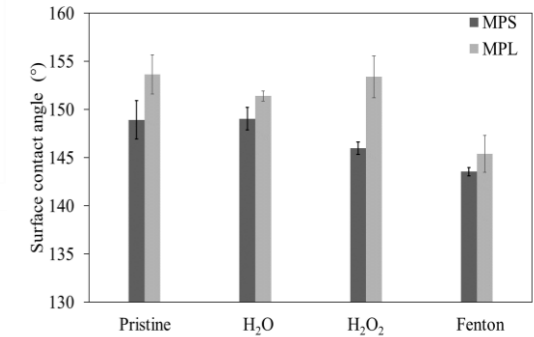
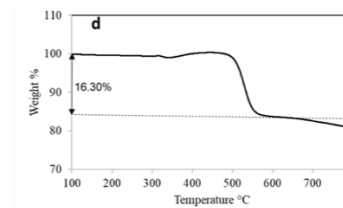
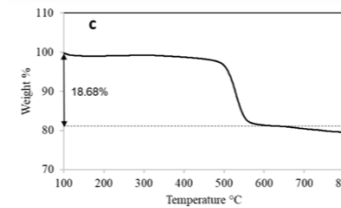
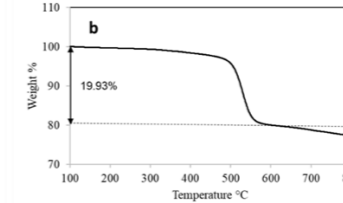
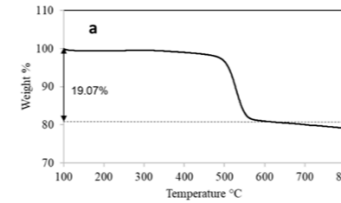
Oxidative Alterung von GDLs in PEFCs

Ziele

Bestimmung des Einflusses oxidativer Alterung auf die Funktionalität von Brennstoffzellen GDLs

Ergebnisse

- Proben, die H_2O_2 ausgesetzt wurden zeigten ähnliche Änderungen wie jene, die einem Fenton-Reagenz (H_2O_2 unter Zugabe von Fe) ausgesetzt wurden
 - Indikator für die Gegenwart von Verunreinigungen in kommerziellen GDLs
- Signifikante Abnahme des PTFE-Gehaltes und der hydrophoben Eigenschaften in den gealterten Proben

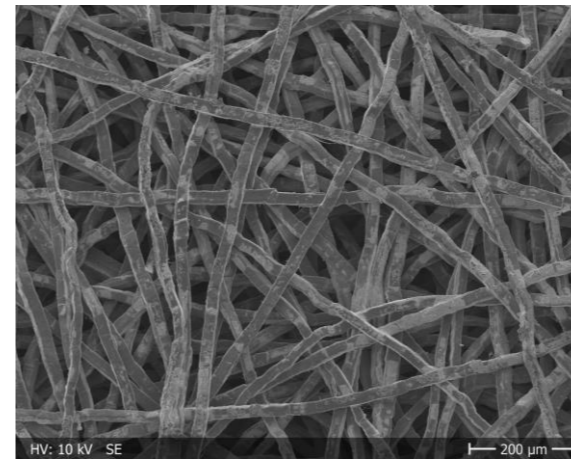


Publikation:

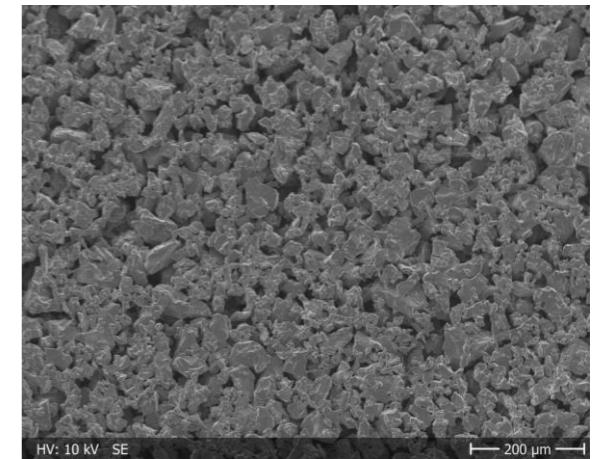
Edjokola, J.M., Hacker, V. & Bodner, M.: *ECS Transactions*, 112 (4) 265-271 (2023).

PTLs in PEMWEs

- **Materialien**
 - Gesinterte Ti Netze, Schäume, Fasern
 - Meist mit Schutzbeschichtungen (Pt, Au...)
- **Herausforderungen**
 - Korrosion
 - Kosten
 - Lebensdauer

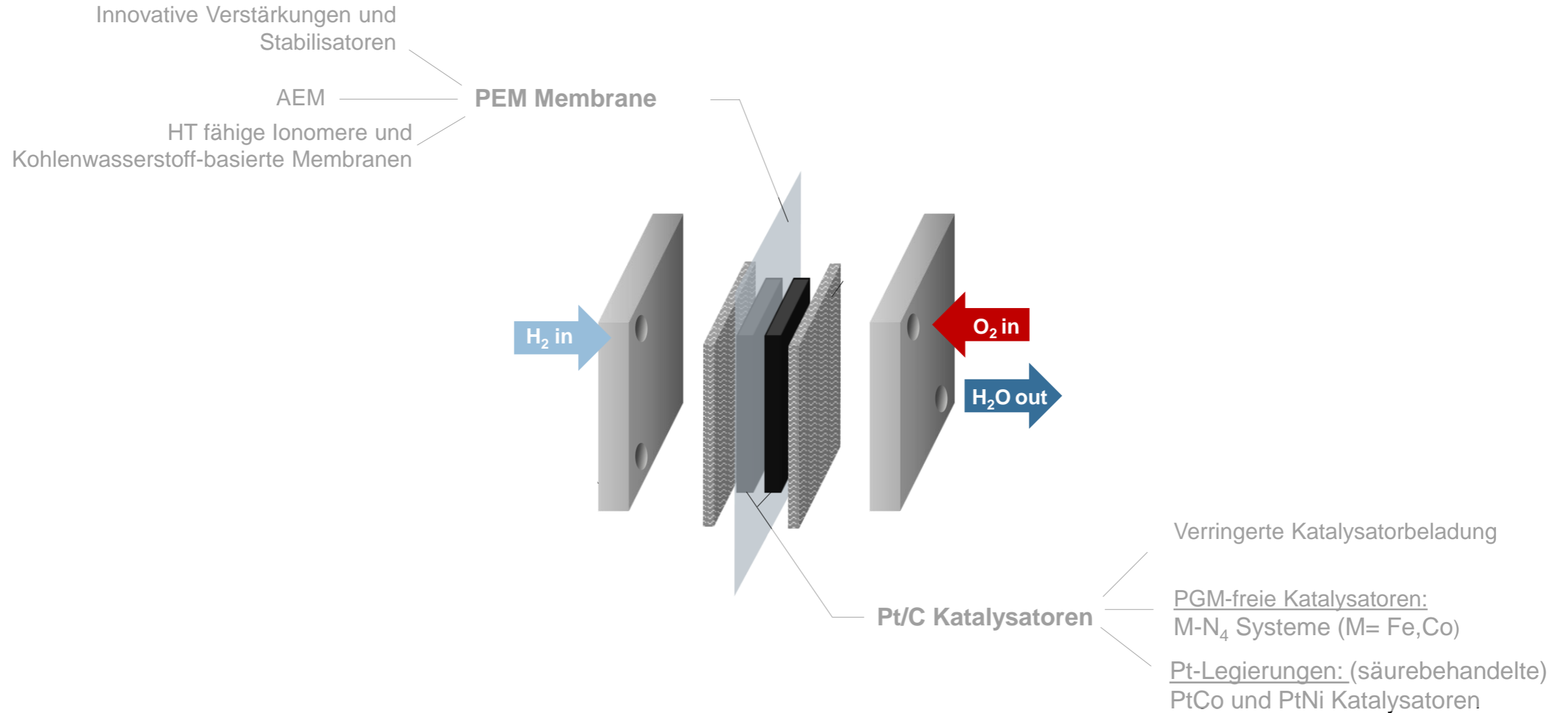


Ti-fibres



Sintered Ti

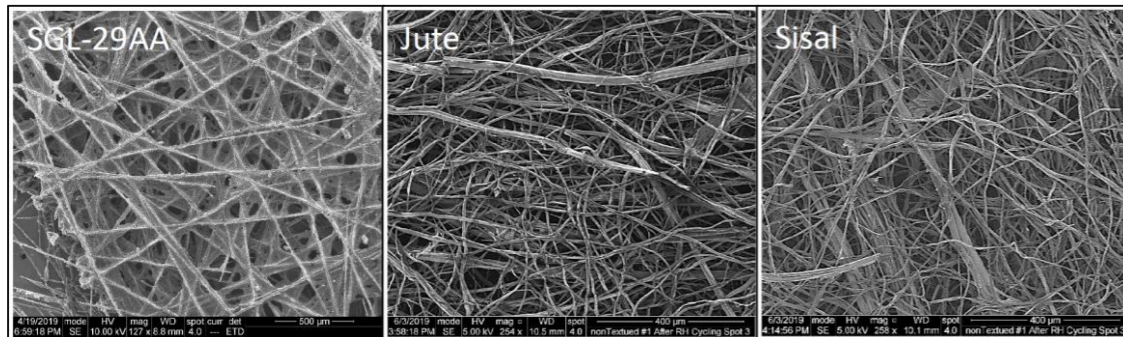
Materialentwicklungen



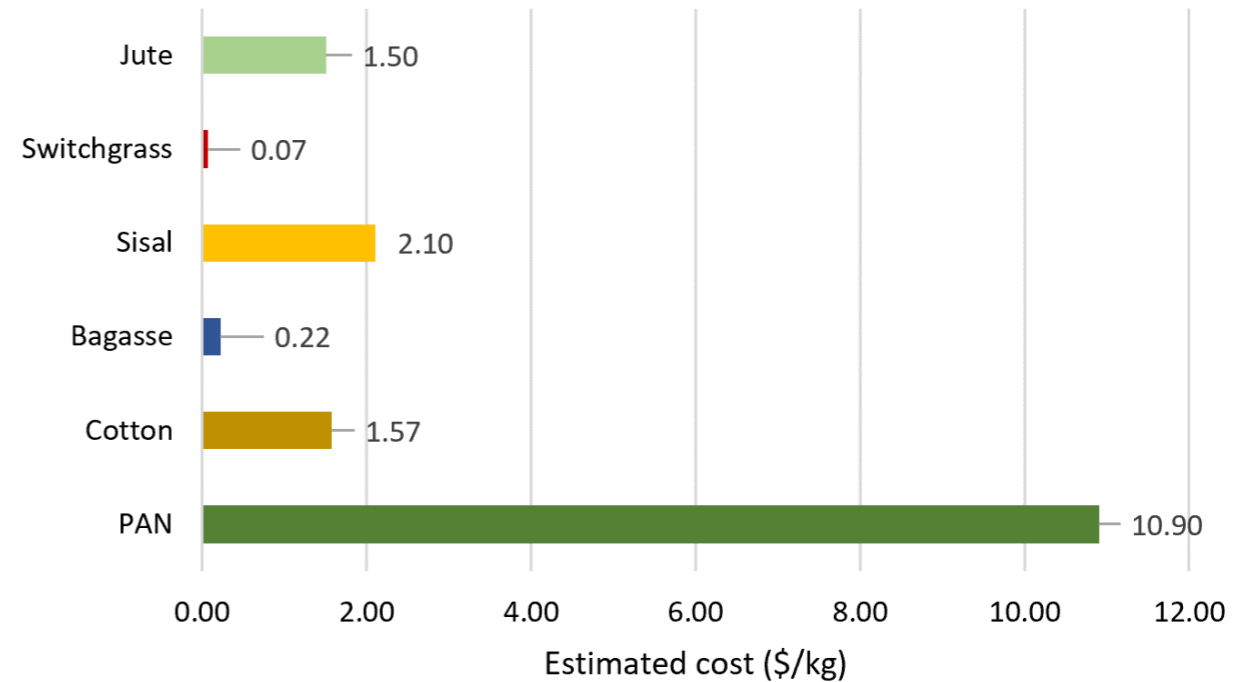
Innovationen in der GDL Entwicklung

Vorteile von Naturfasern als MPS:

- Graphit & CNT verursachen geringere Kosten
- Niedrige Temperaturen für die Pyrolyse verglichen mit PAN, da keine Nitril Gruppen enthalten sind
- Hohe spezifische Oberfläche



SEM Abbildungen von kommerziellen MPS, sowie Alternativen aus Naturfasern



→ Potential zur Kostenreduktion

Tensid-dotierte Polyanilinbeschichtungen für GDLs

Ziel

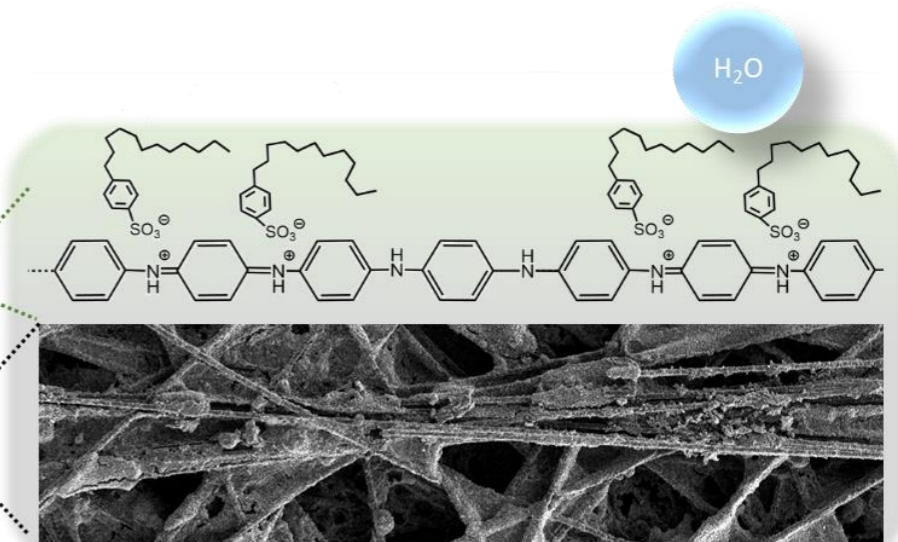
- Tensiddotiertes Polyanilin (PANI) als Alternative zur hydrophoben Behandlung mit PTFE
- Verbesserte elektrische Leitfähigkeit durch den Ersatz von PTFE mit leitfähigem PANI
- Verbesserte Haltbarkeit der GDL aufgrund der chemischen und thermischen Stabilität von PANI

Ergebnisse

- SEM, EDX und FTIR bestätigen die Abscheidung von tensiddotiertem PANI
- PFAS-freie Beschichtungen können CAs von bis zu 144° erreichen (kommerzielle GDLs: 100-155°)
- In-situ Tests zeigen bis zu 42% höher max. Leistungsdichte im Vergleich zur Referenz

Surfactant doped PANI coating

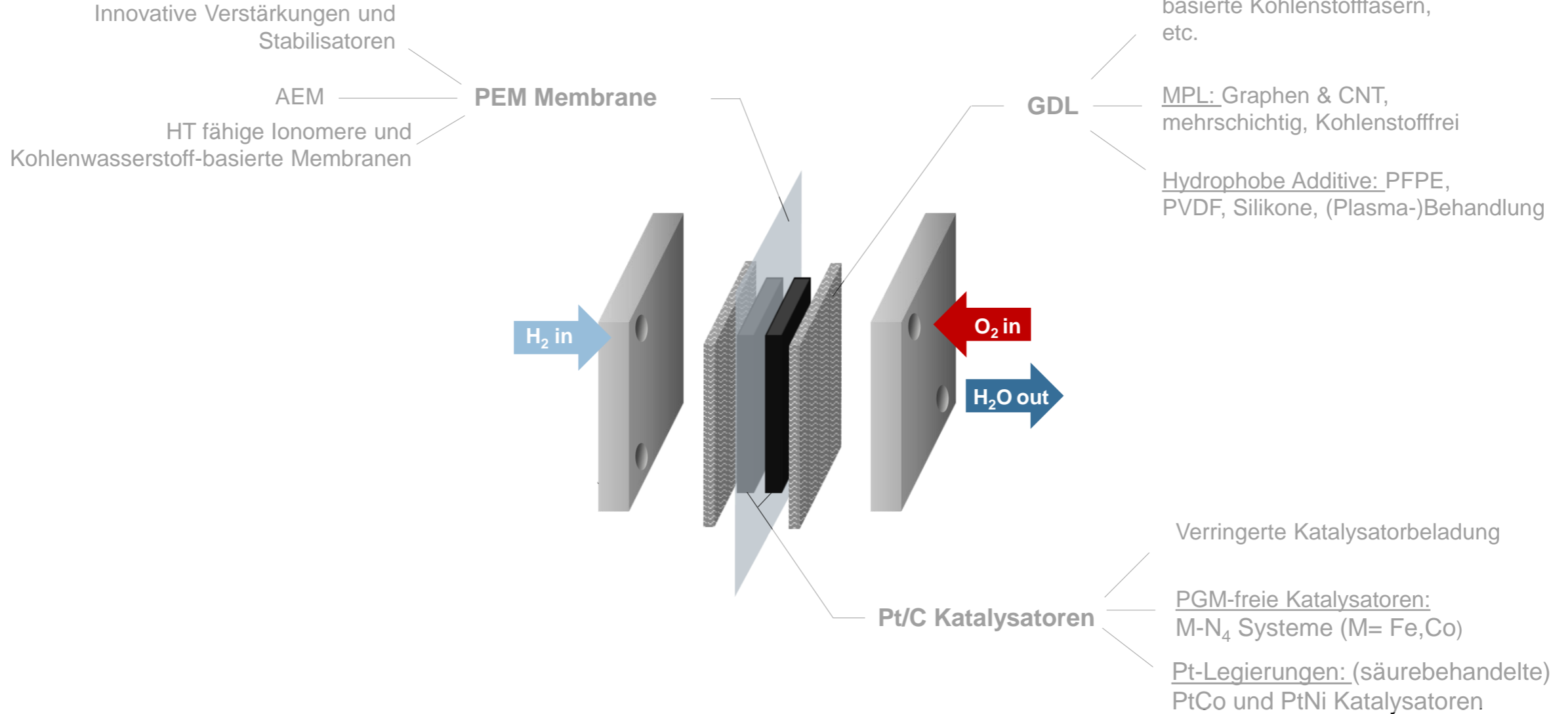
Carbon paper



Publikation:

Tritscher, F., Mularczyk, A., Forner-Cuenca, A., Hacker, V. & Bodner, M.: Materials Advances 12, 2573-2585, (2023).

Materialentwicklungen





Zusammenfassung

Viele Ziele im Zusammenhang mit Brennstoffzellen und Elektrolyseuren können nur durch Materialinnovationen erreicht werden:

- Neue Membranen, um umweltschädliche Verbindungen auszuschließen und höhere Betriebstemperaturen zu erreichen
- Neue Katalysatormaterialien zur Steigerung der Massenaktivität und Reduzierung der Kosten
- Neue GDL-Materialien zur Senkung des Einsatzes von fossilen Ressourcen und zur Kostensenkung

Solche grundlegenden Veränderungen beeinflussen die Funktionsweise und Alterung der Komponenten und erfordern damit neue Methoden zur Überwachung von Degradation.

Ass.Prof. Dr. **Merit Bodner**

Institute of Chemical Engineering and
Environmental Technology, NAWI Graz
Graz University of Technology

Inffeldgasse 25/C/II
8010 Graz
Austria

Tel.: +43 316 873 4977

E-mail: merit.bodner@tugraz.at

<http://www.ceet.tugraz.at>



Bildquellen: Lunghammer – TU Graz, links oben: Oliver Wolf – JS Oesterreich, Icons: j-mel – AdobeStock