

Garching, 24.08.2023

Autoren: Prof. Dr. Hubert Gasteiger

Prof. Dr. Thomas Hamacher

Prof. Dr. Karsten Reuter

Sachbericht, Teil I – Kurzbericht

zum

Verbundvorhaben P2X-2

Erforschung, Validierung und Implementierung
von 'Power-to-X' Konzepten

Teilvorhaben V0-2

Technische Universität München

Förderkennzeichen: **03SFK2V0-2**

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Projektarbeiten des Zuwendungsempfängers Technische Universität München in Teilvorhaben V0-2 im Verbundvorhaben P2X-2 wurden von den Lehrstühlen für Theoretische Chemie (TUM-THEO, Prof. Dr. Karsten Reuter), Technische Elektrochemie (TUM-TEC, Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger) und Erneuerbare und Nachhaltige Energiesysteme (TUM-ENS, Prof. Dr. Thomas Hamacher) durchgeführt.

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung / ursprünglicher Stand der Technik bzw. Wissenschaft:

- Die Bedeutung der unter Betriebsbedingungen dominanten Kristalloberfläche des Elektrokatalysators wurde von **TUM-THEO** an Ir-Oxid in der ersten Projektphase herausgearbeitet. Diese Erkenntnisse sollten zur theoretischen Abschätzung der Stabilität von Katalysatorkonzepten mit reduziertem Edelmetallgehalt und mit Ru-Oxid herangezogen und durch die Analyse spektroskopischer Untersuchungen auf der Basis theoretischer Strukturmodelle validiert werden.
- Die Aufgaben des Lehrstuhls **TUM-TEC** zur Weiterentwicklung von Komponenten für Polymerelektrolytmembran (PEM) Wasserelektrolyseure umfassten Elektrodenoptimierungen, die Entwicklung einer mikroporösen Schicht (MPL) auf der porösen Transportschicht (PTL) sowie Alterungstests optimierter Transport- und Katalysatorschichten. Dabei wurde auf die Ergebnisse der ersten Förderphase des Kopernikus P2X-Projektes aufgebaut, um die Implementierung von Membran-Elektroden-Assemblies (MEA) mit bis zu 10-fach reduzierter Iridium-Beladung im Vergleich zum Stand der Technik voranzutreiben.
- Der Projektpartner **TUM-ENS** war bereits in Phase I des P2X Projektes die Schnittstelle zwischen dem Technologiecluster und der Roadmap und bewertete die PEM-Elektrolyse ökologisch. Zudem wurde in Phase II für das gesamte P2X Projekt ein Energiemodell bereitgestellt, in dem die Pariser Klimaziele eingehalten werden. Die Ergebnisse der Modellierung liefern einen harmonisierten Strommix, der als Bewertungsgrundlage für die Lebenszyklusanalyse dient. Durch die Bereitstellung des abgestimmten Strommixes sowie der ökologischen Bewertung des elektrolytisch produzierten Wasserstoffs, wurden zukünftige Anwendungsfälle beschrieben.

2. Ablauf des Vorhabens

- **TUM-THEO:** Zu Beginn des Projektes wurde die in der ersten Projektphase für reine Ir-Oxid-Katalysatoren entwickelte ab-initio Thermodynamik-Methodik auf Ru-Oxid und sogenannte Core-Shell Partikel mit reduziertem Edelmetallgehalt übertragen. Dies gestattet die Abschätzung des Einflusses atomistisch-struktureller Variationen auf die elektrokatalytischen Überspannungen in der Sauerstoffevolutionsreaktion (OER) und die Stabilität der Katalysatorpartikel. Für die Interpretation spektroskopischer Experimente sind komplexere Strukturmodelle erforderlich. Für deren Konstruktion wurden effiziente atomistische Berechnungsmodelle (Kraftfelder und semi-empirische DFT) entwickelt und mit Methoden des Maschinellen Lernens (ML) an first-principles DFT-Datenbanken trainiert.
- **TUM-TEC:** Die Projektarbeiten wurden mit Projektbeginn in Q3/2019 mit der Elektrodenoptimierung bei reduzierter Iridium-Beladung sowie der MPL-Entwicklung gestartet. Aufgrund der Auswirkungen und Einschränkungen infolge der COVID-19 Pandemie ab Frühjahr 2020 kam es im Vergleich zur ursprünglichen Zeitplanung zu teils signifikanten Verzögerungen. Am Ende der Projektlaufzeit wurde daher eine

kostenneutrale Verlängerung (09/2022-02/2023) beantragt und bewilligt, um die zeitintensiven Degradationsuntersuchungen in Alterungstests erfolgreich abzuschließen. Damit konnten alle Meilensteine erreicht werden.

- **TUM-ENS:** Das Vorhaben erstreckte sich zunächst über den Rahmen der Projektlaufzeit (09/2019 – 08/2022), wie auch im Projektantrag beschrieben wurde. Der geplante Ablauf konnte auch während der Laufzeit so umgesetzt werden. Aufgrund der erschwerten Bedingungen durch die COVID Pandemie wurden nicht alle geplanten Reisemittel verwendet, was zu einer kostenneutralen Verlängerung (09/2022-02/2023) geführt hat, um die in der regulären Laufzeit aufgezeigten Aspekte weiter zu vertiefen. Hier analysierte der TUM-ENS, mit Hilfe der Energiesystemmodellierung und der Lebenszyklusanalyse, die Auswirkungen und Entwicklungen von einer möglichen PtX Industrie auf die SDGs am Beispiel von Chile. Darauf aufbauend wurde eine Studie über die chilenische Wasserstoffstrategie durchgeführt.

3. Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit Projektpartnern:

- **TUM-THEO:** Auf TiO_2 aufgebrachte, dünne Schichten des Edelmetalloxids zeigen bei gleicher Aktivität und Reduktion des Edelmetallgehalts deutlich höhere Stabilität oberhalb des OER-Grenzpotentials, was perspektivisch auch den Einsatz von Ru-Oxid ermöglichen könnte. Es konnte vorhergesagt werden, dass übliche wässrige Syntheserouten kaum zur Bildung stabiler Schichten genutzt werden können. Die ML-Methodik führte zur experimentell validierten Entdeckung neuer Oberflächenstrukturen sowohl beim Ir- als auch Ru-Oxid, die bisher offene mechanistische Fragen in der Katalyse klären konnten.
- Folgende Ergebnisse der Arbeiten am Lehrstuhl **TUM-TEC** sind hervorzuheben:
 - Die elektrische Leitfähigkeit des Katalysatormaterials wirkt sich im Zusammenspiel mit Anoden-Ionomerengehalt und PTL signifikant auf die Zellperformance und die dynamische Entstehung von Kontaktwiderständen aus. Dies erfordert eine individuelle Feinabstimmung aller Elektrodenparameter und Zellkomponenten bei verringertem Iridium-Gehalt.
 - Mit einem Sinterverfahren wurde auf ein Titan-PTL-Substrat eine MPL aufgebracht, wobei die Porengröße der MPL im Vergleich zur PTL um etwa eine Größenordnung kleiner ist. In Einzelzellen wurde damit insbesondere bei hohen Stromdichten der Spannungswirkungsgrad gesteigert.
 - In beschleunigten Alterungstests mit Leerlaufphasen zeigte ein P2X-Katalysator von Heraeus bei fast 6-fach reduzierter Beladung im Vergleich zum Benchmark-Katalysator trotz höherer Degradationsraten eine signifikant höhere Massenaktivität über den gesamten Messverlauf.
 - In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Heraeus und LMU wurden P2X-Katalysatormaterialien getestet und die Iridium-spezifische Leistungsdichte in Einzelzellen optimiert. Erkenntnisse wurden an die Partner zurückgespiegelt.
- Die Energiesystemmodellierung am Lehrstuhl **TUM-ENS** lieferte Eingangsgrößen für die durchgeführte LCA (z.B. zu erwartender Strommix und damit einhergehende Emissionen) und für die TÖA. Die Ergebnisse der LCA für die PEM-Elektrolyse wurden im Rahmen des Roadmappings weiterverwendet, wo sie mit den LCA-Ergebnissen der anderen Technologiepfade und Endprodukte verglichen und klassifiziert wurden.

Garching, 25.08.2023

Autoren: Prof. Dr. Hubert Gasteiger

Prof. Dr. Thomas Hamacher

Prof. Dr. Karsten Reuter

Sachbericht, Teil II – eingehende Darstellung

zum

Verbundvorhaben P2X-2

Erforschung, Validierung und Implementierung
von ‘Power-to-X’ Konzepten

Teilvorhaben V0-2

Technische Universität München

Förderkennzeichen: **03SFK2V0-2**

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Lehrstuhl für Theoretische Chemie (TUM-THEO)

Prof. Dr. Karsten Reuter

1. Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung:

In Kooperation mit den synthetischen Partner sollten Möglichkeiten zur Herstellung von Core/Shell Strukturen als Drop-In Replacement für MEA-Untersuchungen eruiert werden. Hierzu war die Klärung des Einflusses des Trägermaterials auf die katalytischen Eigenschaften und die prinzipielle Stabilität der Katalysatorpartikel erforderlich.

Zur Unterstützung der Analyse und Interpretation der Spektroskopiedaten aus der MEA-basierten experimentellen Infrastruktur für operando XAS- und XES-Messungen am HZB sollten zudem spektroskopische Parameter auf der Basis umfangreicher Strukturmodell-Datenbanken berechnet werden.

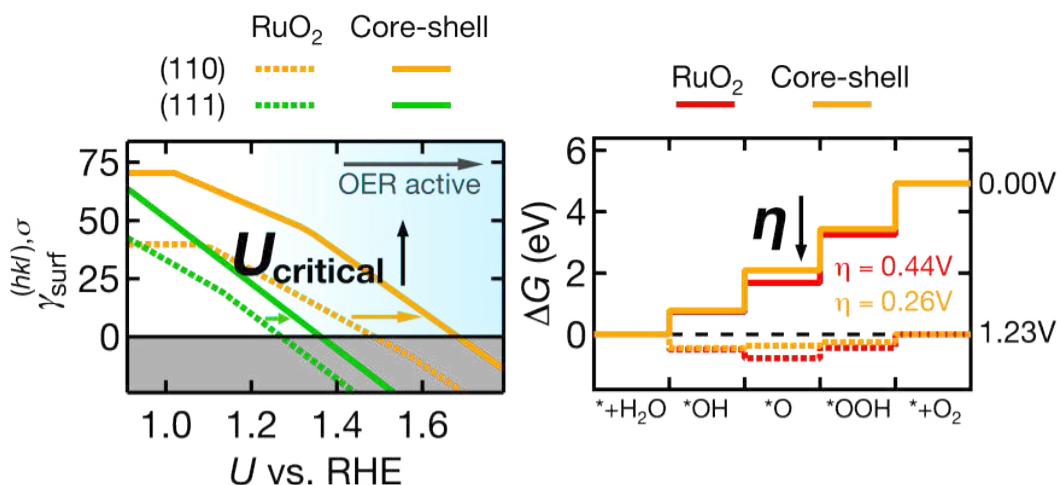


Abbildung 1: Die Bildung von dünnen Oberflächenfilmen auf Rutilträgermaterial führt zu einer Stabilisierung (links) der Edelmetalloxidoberflächen gegenüber entsprechenden Bulkoberflächen bei gleichbleibender katalytischer Aktivität (rechts). [R6]

Die theoretischen Untersuchungen zu Beginn des Projektes ergaben, dass SnO₂ basierte Core- bzw. Trägerpartikel sowohl bei OER-Bedingungen, als auch während Open-Circuit-Phasen nicht ausreichend thermodynamisch stabil sind, um ohne gezielte Modifikationen sinnvoll Verwendung zu finden. Dieser Befund deckte sich auch mit experimentellen Beobachtungen zur Stabilität nanostrukturierter Trägerpartikel aus Phase 1. Die ab-initio thermodynamischen Rechnungen wiesen dagegen weite Stabilitätsbereiche für TiO₂-Trägerpartikel auf. Untersuchungen an IrO₂-Shell-Systemen auf TiO₂-Trägern wurden deshalb vertieft und auch auf RuO₂-Shells erweitert. Berechnungen zu möglichen thermodynamisch bevorzugten Synthesebedingungen z.B. in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes in gasförmiger oder Salzschmelzenumgebung wurden zur Klärung möglicher synthetischer Routen zur Produktion derartiger Katalysatorpartikel durchgeführt. [R6]

Die ab-initio thermodynamischen Untersuchungen an dünnen MO₂-Schichten (M=Ir, Ru) auf Titandioxid in Rutilstruktur zeigten, dass die Tendenz zur Ausbildung durchgehender Edelmetalloxidschichten stark von der zugrundeliegenden Oberfläche, d.h. der (hkl)-Kristallfacetten, und dem bei der Synthese vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck μ_{O} abhängt. Dies erklärte die experimentellen Befunde, dass die Herstellung geschlossener

Schichten präparativ stark von den Synthesebedingungen abhängt und nicht immer möglich ist. Positiv zu verzeichnen war, dass die dünnen MO_2 Oberflächenschichten auf Rutil bei höheren Potentialen U (vgl. Abbildung 1, links) generell gegenüber den MO_2 Bulkoberflächen stabilisiert werden, was aus der Verschiebung des kritischen Potentials U_{critical} , bei dem die Oberflächenenergie γ negativ wird, zu höheren Potentialen hin folgt. Die Berechnungen zeigten zudem, dass diese Stabilisierung sogar ausreichen könnte, um RuO_2 genügend zu stabilisieren, da die Werte von U_{critical} der RuO_2 Oberflächenschichten denen von Bulkoberflächen des stabileren IrO_2 entsprechen. Die katalytische Aktivität der geträgerten Dünnschichten bleibt mindestens so hoch, wie die der Bulkmaterialien, was aus der Abschätzung der thermodynamischen Überspannungen η (vgl. Abbildung 1, rechts) folgt. [R6]

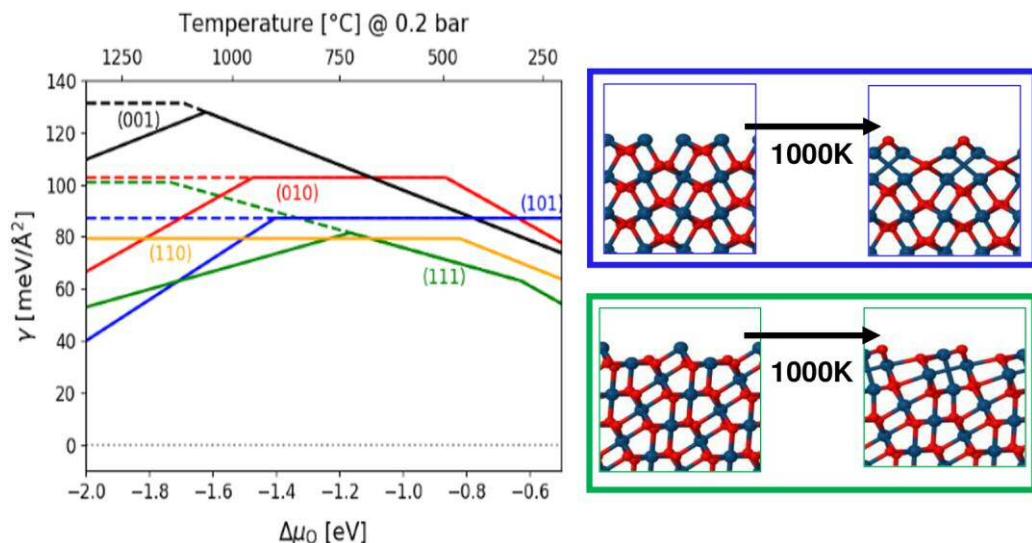


Abbildung 2: Oberflächen Complexions führen zur Stabilisierung von Kristallfacetten, welche bisher nicht als thermodynamisch stabilste Oberflächenmodifikationen erwartet wurden (links, die bisher angenommenen Terminierungen sind gestrichelt dargestellt). Die resultierenden Strukturen (rechts) weisen partielle Ir-Ir-Bindungen auf, die durch XPS Experimente nachgewiesen werden konnten. [R3]

Um realistischere atomistische Strukturmodelle generieren und untersuchen zu können, wurde ausgehend von DFT-Rechnungen zunächst für IrO_2 ein machine-learning (ML) Kraftfeld in GAP-Form trainiert, mit dem mittels Simulated-Annealing (SA) Molekular-dynamik (MD) nach neuen Oberflächenstrukturen gesucht wurde, die möglicherweise in katalytisch relevanten Bereichen des Sauerstoffpartialdruckes μ_O stabiler sein könnten als diejenigen, auf die sich bis zu diesem Zeitpunkt theoretische Modelle und die Interpretation experimenteller Daten gestützt hatten (vgl. Abbildung 2, links, gestrichelte Linien). Es konnten für eine Reihe von (hkl) Oberflächenorientierungen stabilere Oberflächen gefunden werden. Diese sind in der Abbildung (links) durch entsprechende durchgezogene Linien dargestellt, die von den gestrichelten zu niedrigeren Oberflächenenergien γ hin abweichen. Diese Vorhersagen wurden experimentell überprüft und es konnte gezeigt werden, dass bei niedrigem μ_O in der Tat nicht wie bisher vermutet eine (110) Terminierung (gelbe Linie), sondern abhängig von μ_O eine (111) bzw. (101) Oberfläche thermodynamisch vorherrscht. Für diese stabileren Strukturen (vgl. Abbildung 2, rechts) wurden jeweils XPS core-level shifts berechnet und durch Vergleich mit dem spektroskopischen Experiment die Existenz der vorhergesagten partiellen Ir-Ir-Bindungen in den neuartigen Strukturen bestätigt. [R3]

Aufbauend auf den erfolgreichen Arbeiten zu neuen Oberflächenstrukturen im Falle des Iridiumoxids wurde in der Folge auch für Rutheniumoxid ein ML Kraftfeld entwickelt und zur Vorhersage der thermodynamisch stabilsten Oberflächen in Abhängigkeit vom chemischen Potential des Sauerstoffs, welches sich je nach Umgebungsbedingung in Temperatur/Druck oder elektrische Potentialrandbedingungen konvertieren lässt, genutzt (vgl. die nebenstehende Grafik mit den Oberflächenenergien der stabilsten Terminierungen der wichtigsten Facetten). [R5] Auch für Rutheniumoxid konnten mehrere neuartige und stabilere Oberflächenstrukturen (abweichende durchgezogene Linien bei hohem T) gefunden werden, die jeweils einen Einfluss auf die katalytische Aktivität und Morphologie der Materialien haben. [R8]

Für RuO_2 Bulk und Grenzflächen wurde auf der Basis des DFT Trainingsdatensatzes für das zuvor trainierte GAP Kraftfeld und großkanonisch gesampelten Strukturen mit variablem Sauerstoffgehalt ein semiempirisches tight-binding DFT-Modell (DFTB) für Bulk und Oberflächenstrukturen entwickelt und eingehend mit dem reinen GAP Kraftfeld auf derselben Datenbasis verglichen. [R7] Das DFTB Modell besitzt den Vorteil, dass auch die elektronische Struktur zumindest näherungsweise beschrieben wird und damit in der Zukunft u.a. Aussagen über die Leitfähigkeit (teil-)amorphisierter Strukturen gestattet.

2. wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises:

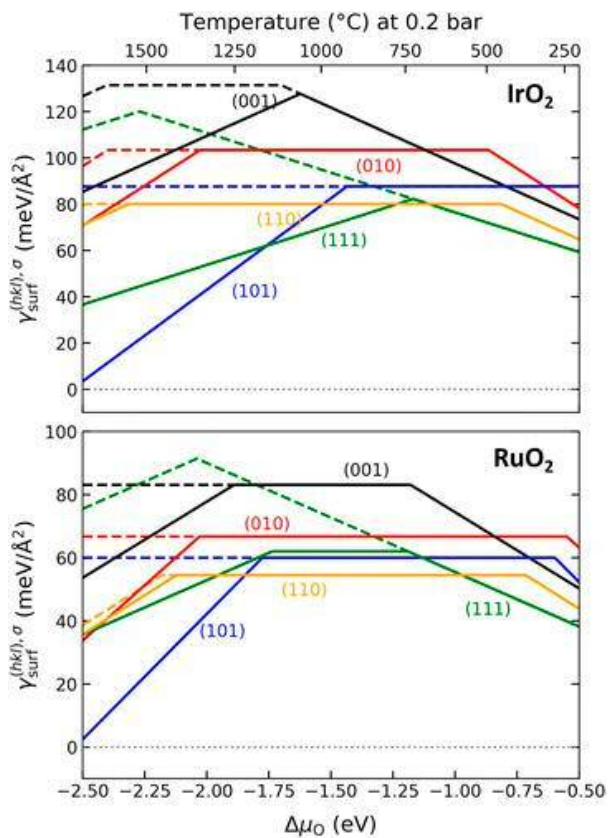
Personalmittel in Höhe von einer Doktorandenstelle 50% TV-L E13.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten:

Die theoretischen Arbeiten waren im Kooperationscluster unterstützend notwendig, um v.a. prinzipielle Probleme (z.B. thermodynamische Limitierungen) frühzeitig zu erkennen und Hinweise für mögliche Alternativlösungen, z.B. in der Synthese, zu liefern. Außerdem konnte die Interpretation spektroskopischer Befunde durch umfangreiche Bibliotheken von atomistischen Strukturmodellen unterstützt und teilweise überhaupt erst ermöglicht werden.

4. voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse:

Die theoretischen Resultate zur Katalysatorstabilisierung auf TiO_2 haben zum Verständnis der Eigenschaften der im Projekt synthetisierten Katalysatorpartikel beigetragen. [R6] Die Daten zur Benetzbarkeit der Trägerpartikel mit dem Edelmetalloxid können Hinweise für erfolgreiche Syntheserouten liefern. Die methodischen Fortschritte im Bereich der ML-gestützten atomistischen Simulation von Katalysatoroberflächen [R4,R5,R7] erlauben in



der Zukunft die Konstruktion und Untersuchung realistischerer Modellgrenzflächen und damit verbesserte Stabilitäts- und Aktivitätsabschätzungen für Elektrokatalysatoren auch jenseits der PEM Elektrolyse. Einige seit geraumer Zeit offene Fragestellungen aus dem Bereich der Oberflächenwissenschaft (Surface Science) und heterogenen Katalyse konnten schon jetzt durch ML-gestützte Methodik geklärt werden. [R3,R8]

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

Eine der von uns im Rahmen dieses Projektes gefundenen Oberflächenrekonstruktionen an RuO₂ wurde unabhängig und zeitgleich in 2022 von F. Hess et al. beschrieben (DOI 10.1021/acs.jpcc.1c08787) und experimentell validiert. Dieselbe Gruppe berichtete Anfang 2023 innerhalb des SPP2080 bei einer Statuskonferenz von vorläufigen theoretischen Resultaten, die mit der von uns beschriebenen Stabilisierung auf oxidischen Trägermaterialien übereinstimmen. [R6]

6. erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse:

- [R1] Lee, Yonghyuk: Discoveries in Ruthenium Oxide-Based Catalysts: From Morphology Control for Water Electrolysis to Surface Structure Determination via Machine-Learning. Dissertation, TU München, 2022
- [R2] Timmermann, Jakob: Iridium Oxide as Catalyst in Water Electrolysis: Identification of Novel Surface Structures via Machine Learning. Dissertation, TU München, 2022
- [R3] J. Timmermann, F. Kraushofer, N. Resch, Z. Mao, M. Riva, Y. Lee, C. Staacke, M. Schmid, C. Scheurer, G. Parkinson, U. Diebold, and K. Reuter; IrO₂ Surface Complexions Identified Through Machine Learning and Surface Investigations. *Phys. Rev. Lett.* 125, 206101 (2020); DOI 10.1103/PhysRevLett.125.206101
- [R4] Wenbin Xu, Mie Andersen, and Karsten Reuter; Data-Driven Descriptor Engineering and Refined Scaling Relations for Predicting Transition Metal Oxide Reactivity. *ACS Catal.* 11, 734 (2021); DOI 10.1021/acscatal.0c04170
- [R5] J. Timmermann, Y. Lee, C. Staacke, J. Margraf, C. Scheurer, K. Reuter; Data-Efficient Iterative Training of Gaussian Approximation Potentials: Application to Surface Structure Determination of Rutile IrO₂ and RuO₂. *J. Chem. Phys.* 155, 244107 (2021); DOI 10.1063/5.0071249
- [R6] Y. Lee, C. Scheurer and K. Reuter; Epitaxial Core-Shell Oxide Nanoparticles: First-Principles Evidence for Increased Activity and Stability of Rutile Catalysts for Acidic Oxygen Evolution. *ChemSusChem* 15, e202200015 (2022); DOI 10.1002/cssc.202200015
- [R7] C. Panosetti, Y. Lee, A. Samtsevych, C. Scheurer; Black box vs gray box: Comparing GAP and GPrep-DFTB for ruthenium and ruthenium oxide. *J. Chem. Phys.* 158, 224115 (2023); DOI 10.1063/5.0141233
- [R8] Y. Lee, J. Timmermann, C. Panosetti, C. Scheurer, K. Reuter; Staged Training of Machine-Learning Potentials from Small to Large Surface Unit-Cells: Efficient Global Structure Determination of the RuO₂(100)-c(2×2) Reconstruction and (410) Vicinal. *J. Phys. Chem. C* (2023), accepted

Lehrstuhl für Technische Elektrochemie (TUM-TEC)

Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger

1. Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung:

Subtask [4.1a] Elektrodenoptimierung (TUM-TEC)

Im Subtask 4.1a wurden von TUM-TEC Arbeiten zur Optimierung von Elektrodenschichten mit Katalysatormaterialien der Projektpartner LMU und Heraeus durchgeführt und die Ergebnisse für Optimierungen der Katalysator-Synthesen an die Projektpartner zurückgespielt. Die unterschiedlichen Katalysatormaterialien (IrO_x auf Trägermaterialien, mit verschiedenen Trägersystemen und Variationen im Edelmetallgehalt) wurden wie geplant hinsichtlich ihrer spezifischen Oberflächen, elektrischen Leitfähigkeiten sowie Packungsdichten und Katalysatorvolumenanteilen in Elektrodenschichten charakterisiert und verglichen. Ziel war es dabei, Einflussfaktoren für eine stabile Zellperformance mit hohen spezifischen Aktivitäten und Leistungsdichten (bezogen auf die Iridium-Masse) umfassender zu verstehen sowie die Performance der hergestellten Membranelektroden-einheiten (MEAs) bei niedrigen Iridium-Beladungen in Elektrolyse-Einzelzellen zu testen und zu optimieren.

Dabei spielt die elektrische Leitfähigkeit des Katalysatorpulvers im Zusammenspiel mit der verwendeten porösen Transportschicht (PTL) und dem Ionengehalt in den Anoden-elektroden eine essenzielle Rolle. Es konnte bereits gezeigt werden, dass mithilfe einer definierten Wärmebehandlung (zwischen 330-390 °C) die Leitfähigkeit des im Rahmen des P2X-Projektes entwickelten hochstrukturierten Katalysatormaterials von Heraeus, unter geringfügigem Aktivitätsverlust (~Faktor 2.5), um zwei Größenordnungen (~Faktor 100) gesteigert werden kann, wodurch ein Betrieb mit nicht-platinierter Titan-PTL auch bei niedrigen Iridium-Beladungen von $0,2\text{-}0,3 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ möglich wird. Detaillierte Ergebnisse hierzu wurden von TUM-TEC¹ und LMU/FZJ² in der Projektlaufzeit in entsprechenden Fachzeitschriften veröffentlicht. Im Zuge weiterer Analysen im Projektverlauf stellte sich unter Anderem heraus, dass trotz einer Wärmebehandlung bereits geringfügige weitere Reduktionen des Iridium-Gehalts des Katalysatormaterials zu einer deutlichen Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit des Katalysators führen können, wodurch in Einzelzelltests erneut platierte PTLs notwendig werden, um eine Entstehung von Kontaktwiderständen zu vermeiden. Untersuchungen von Katalysatoren mit unterschiedlichen TiO_2 -Trägermaterialien zeigten überdies, dass für neue Katalysator-materialien und -modifikationen trotz empirisch validierter Designparameter weiterhin eine individuelle Ermittlung der Iridium Packungsdichten ($\text{mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-3}_{\text{Elektrode}}$) sowie eine Optimierung der Elektrodendicken und Ionengehalte für Anodenbeladungen $\leq 0,2 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ notwendig ist. Für eine weiterentwickelte Variante des Katalysators von Heraeus wurde eine ausführliche Studie zur Optimierung des Ionengehalts durchgeführt, um stabile Strom-Spannungs-Kennlinien mit hoher Effizienz zu garantieren. Ergebnisse zu

¹ Bernt, M., et al. "Effect of the IrO_x Conductivity on the Anode Electrode/Porous Transport Layer Interfacial Resistance in PEM Water Electrolyzers." *Journal of The Electrochemical Society* 168.8 (2021): 084513. DOI: 10.1149/1945-7111/ac1eb4

² Böhm, Daniel, et al. "Highly conductive titania supported iridium oxide nanoparticles with low overall iridium density as OER catalyst for large-scale PEM electrolysis." 24 (2021): 101134. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101134

dynamischen Performanceveränderungen bei P2X-Anoden mit unterschiedlichem Ionomergehalt sind im Sachbericht Teil II, TUM-TEC, Abschnitt 1, Subtask [4.1c] beschrieben.

Um die Eignung der Trägermaterialien SnO_2 und TiO_2 (beschichtet mit IrO_x) für die Sauerstoffentwicklungsreaktion in der Wasserelektrolyse zu vergleichen und ihren Einfluss auf elektrochemische Leistungsparameter auf MEA-Ebene zu analysieren, wurden vom Projektpartner LMU synthetisierte Katalysatormaterialien zur Verfügung gestellt und in Einzelzellmessungen mit platinierter PTL getestet. Die Katalysatoren beider Trägersysteme erreichten während des gesamten Tests vielversprechende Massenaktivitäten, welche die Aktivität des hochbeladenen Benchmark-Katalysators bei einer um den Faktor 6-7 geringeren Iridium-Beladung um mindestens den Faktor 3 übersteigen. In Zusammenarbeit mit der LMU befindet sich eine Veröffentlichung von Studienergebnissen in Vorbereitung.

Subtask [4.1b] Entwicklung von mikroporösen Schichten (TUM-TEC)

Die typischerweise in PEM-Elektrolyseuren verwendeten porösen Transportschichten (PTL) weisen in der Regel eine rauere Oberfläche auf (vgl. Abbildung 3a und b). Ihre großen Poren von häufig $> 20 \mu\text{m}$ bedeuten eine erhebliche mechanische Belastung für die MEA; ebenso wurde erwartet, dass sich bei der Nutzung einer mikroporösen Beschichtung (MPL) auch eine bessere elektrische Kontaktierung und ein besserer Katalysator-Nutzungsgrad ergibt. Ursprünglich war im Projekt geplant, das Herstellungs-Konzept einer Kohlenstoff-MPL für Brennstoffzellen auf eine Titan-MPL für Elektrolysezellen direkt zu übertragen. Die Beschichtung einer Titan-PTL mit einem Slurry aus Titanpulver, Lösemittel und Ionomer erwies sich allerdings als nicht erfolgreich: Es traten zusätzliche Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Partikeln auf und die Beschichtung bildete keine homogene Schicht, sondern intrudierte in die Poren der PTL. Durch eine Versiegelung der Poren und einen Sinterschritt konnten beide Probleme erfolgreich behoben werden, sodass eine MPL mit fein-strukturierter Oberfläche hergestellt werden konnte (Abbildung 3c).

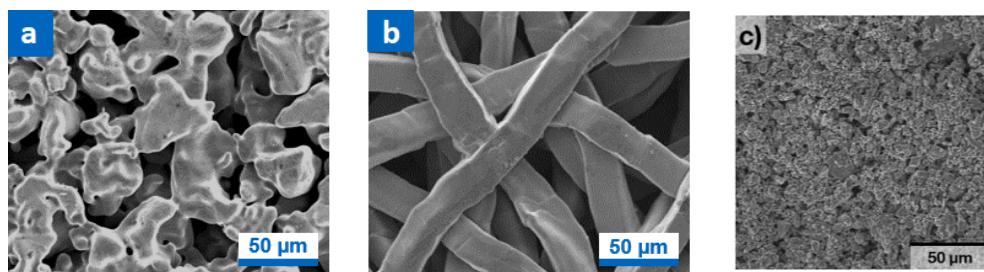


Abbildung 3: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von typischen porösen Transportschichten (PTL) für die PEM-Wasserelektrolyse aus a) gesintertem Titanpulver bzw. b) Titanfasern sowie c) einer im Projekt entwickelten mikroporösen Beschichtung (MPL).

Mittels Quecksilberporosimetrie wurden die Porengrößen von verschiedenen PTL-Proben und den entwickelten MPLs untersucht, wobei jene der MPL etwa eine Größenordnung kleiner sind als die des PTL-Substrats. Im Schliffbild von Abbildung 4 zeigt sich, dass die MPL verhältnismäßig dünn ist (ca. $25 \mu\text{m}$), sodass etwaige Stofftransportverluste in ihren kleinen Poren keine signifikante Rolle spielen. Ebenso zeigt sich hier, dass das Problem der starken Intrusion in die Poren des PTL-Substrats gelöst werden konnte.

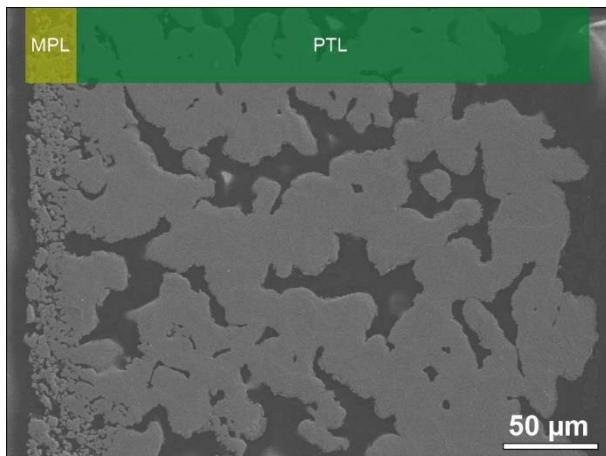


Abbildung 4: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme eines Schliffbilds von einer porösen Transportschicht für die PEM-Wasserelektrolyse mit der entwickelten mikroporösen Beschichtung. Entnommen aus³.

Im Vergleich zwischen verschiedenen nominellen Titan-Partikelgrößen von 100 nm, 2 μm und 6 μm erzielten vor allem die Partikel im μm -Bereich zufriedenstellende Ergebnisse. Wasser erwies sich als geeignetes Lösemittel.

In Einzelzellmessungen konnte die entwickelte PTL mit MPL ihre Vorteile gegenüber dem Einsatz einer regulären PTL unter Beweis stellen. In Polarisationskurven für Elektrolyse-Einzelzellen mit sehr dünner (und damit gering leitfähiger) Anode ($0.2 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$) zeigte sich, dass die PTL mit der neu entwickelten MPL im Vergleich zur Benchmark-PTL eine deutlich niedrigere Zellspannung bewirkt (ca. 47 mV bei 4 A/cm^2) und somit ein höherer Spannungs-Wirkungsgrad erzielt wird. Detaillierte Analysen zeigten darüber hinaus, dass dies sowohl auf einen niedrigeren elektrischen Widerstand als auch auf eine verbesserte Hochfrequenzwiderstand-korrigierte Zellspannung zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse dieses Subtasks wurden im Juni 2022 auf der ECS-Konferenz in Vancouver der Fachöffentlichkeit vorgestellt, eine Veröffentlichung zu den entwickelten MPL und ihrer Charakterisierung befindet sich in Vorbereitung.

Subtask [4.1c] Identifikation von Alterungsmechanismen

Im Rahmen von Subtask 4.1c wurden Studien zur Identifikation von Alterungsmechanismen der Transport- und Elektrodenschichten im Elektrolysebetrieb durchgeführt. Dabei wurden aufbauend auf die in Subtask 4.1a genannte Ionomergehalt-Studie Untersuchungen zur Entstehung von Grenzschichtwiderständen zwischen PTL und Anodenelektrode im Verlauf der Zeit durchgeführt. Hierfür wurde ein maßgeschneidertes potentiostatisches Alterungstestprotokoll entwickelt. Ergebnisse der Studie wurden im Juni 2023 auf der ECS-Konferenz in Boston der Fachöffentlichkeit vorgestellt, eine Veröffentlichung befindet sich in Vorbereitung. In Einzelzellen wurde die zeitliche Entwicklung der Stromdichten bei Iridumbeladungen von etwa $0.3 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ mit P2X-Katalysator von Heraeus (mit einer etwa eine Größenordnung geringeren elektrischen Leitfähigkeit als der Benchmark-Katalysator) unter Verwendung von Titan-PTLs untersucht. Hauptausschlaggebend für einen bei hohen Ionomergehalten beobachteten starken und

³ M. F. Ernst, V. Meier, M. Kornherr, H. A. Gasteiger, Abstract #I07-1750, The Electrochemical Society Meeting Abstracts, Vol. 2022-1, Vancouver, BC, May 29-June 2, 2022.

zügigen Performanceverlust war die dynamische Ausbildung von Grenzschichtwiderständen, welche mithilfe von im Messprotokoll inkludierten elektrochemischen Impedanzmessungen zeitlich nachverfolgt und aufgezeigt werden konnte.

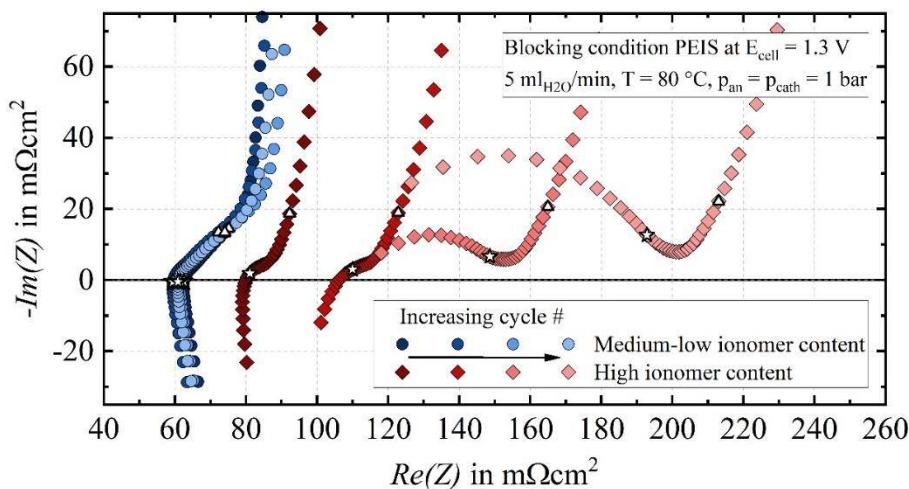


Abbildung 5: Veränderungen der Impedanzspektren im Nyquist-Plot (aufgenommen bei einer Zellspannung von 1.3 V in Zellen mit Nafion-212-Membran (50 μm) und einer Iridium-Beladung von 0.3 mg cm^{-2}) bei zwei verschiedenen Ionomergehalten im Messverlauf. Datenmarkierungen zeigen Frequenzen von 15 kHz (Sterne) und 150 Hz (Dreiecke). Abbildung übernommen aus dem Meeting-Abstract I01-2107 für die 243. ECS-Fachkonferenz in Boston von 28.05.-02.06.2023.⁴

In Abbildung 5 ist das Wachstum eines signifikanten Kontaktwiderstandes anhand eines entstehenden Halbkreises im hochfrequenten Bereich des Impedanzspektrums zu erkennen. Im Gegensatz dazu verändert sich das Impedanzspektrum einer Zelle mit geringerem Ionomergehalt in der gleichen Zeitskala kaum und weist zusätzlich deutlich niedrigere apparente Hochfrequenzwiderstände auf. Dies zeigte sich auch in einer stabilen Zellperformance im Messverlauf. Um die Ursachen für das dynamische Wachstum der Widerstände zu analysieren, wurden unter Anderem Untersuchungen zur Passivierung der Titan-PTL oder Messungen mit platinierter PTL durchgeführt.

In Subtask 4.1c wurde darüber hinaus die Langzeitstabilität optimierter Transport- und Katalysatorschichten analysiert. Zur Identifikation von Alterungsmechanismen der neu entwickelten Katalysatormaterialien wurden aufbauend auf Ergebnissen der ersten Projektphase⁵ beschleunigte Alterungstests (ASTs) mit P2X-Katalysator bei geringer Anodenbeladung ($\sim 0.3 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$) durchgeführt. Zusätzlich zu dynamischer Betriebsführung, wie im ursprünglichen Projektplan vorgesehen, wurde dabei der Einfluss wiederholter Leerlaufphasen auf die Katalysatorstabilität untersucht. Dabei erwiesen sich Messzeiten von etwa 300 Stunden pro Zelle bereits als geeignet, um erste Stabilitätsaussagen treffen zu können. Im Vergleich zum Benchmark-Katalysator behält der P2X-Katalysator bei fast sechsfach reduzierter Beladung trotz höherer Degradationsraten im betrachteten Messzeitraum über den gesamten Messverlauf eine signifikant höhere Massenaktivität als der Benchmark-Katalysator. Im Rahmen von weitergehenden Einzelzell-Alterungstests wurden verschiedene Betriebsstrategien durch Variation von Betriebsparametern (z.B. Stromdichten, Temperatur, Vermeidung von

⁴ M. Kornherr, C. Schramm, M. F. Ernst, H. A. Gasteiger, Abstract #I01-2107, The Electrochemical Society Meeting Abstracts, Vol. 2023-1, Boston, MA, May 28-June 2, 2023.

⁵ Weiß, Alexandra, et al. "Impact of intermittent operation on lifetime and performance of a PEM water electrolyzer." Journal of The Electrochemical Society 166.8 (2019): F487. DOI: 10.1149/2.0421908jes

Leerlauf-Phasen) untersucht. Darüber hinaus wurden Langzeitergebnisse aus einem Stacktest mit dynamischem Messprotokoll über etwa 3700 Stunden, durchgeführt am Bayerischen Zentrum für angewandte Energieforschung, e.V., in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern veröffentlicht,⁶ wodurch die industrielle Anwendbarkeit des P2X-Katalysators von Heraeus validiert werden konnte.

Um die Stabilität der in Subtask [4.1b] entwickelten MPL zu evaluieren, wurde diese u.a. in einem kurzen AST mit Leerlaufphasen getestet. Für die untersuchten Konfigurationen mit und ohne MPL ergibt sich in beiden Fällen ein zunehmender HFR über die Zeit, was auf eine wachsende Oxidschicht auf der Oberfläche der PTL/MPL hindeutet. Gleichwohl behielten Zellen mit MPL eine konstant bessere iR-korrigierte Zellspannung im Vergleich zur Zelle ohne MPL. Die Konfiguration mit MPL behält damit ihren relativen Vorteil gegenüber der PTL ohne MPL bei.

2. wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises:

Folgende Investitionen wurden im Rahmen des Projekts getätigt:

- Kälte-Wärme-Umwälzthermostat (2687,40 €): Der Umwälzthermostat wurde benötigt, um Elektrolysezellen statt wie zuvor mit einem elektrischen Heizstab (und Lüfter) mit einem flüssigen Kühlmittel (z.B. Wasser-Ethylenglycol) zu temperieren. Die flüssige Temperierung hat den Vorteil, dass etwaige störende Einflüsse auf die Messungen durch elektrische Felder der Heizstäbe/Lüfter ausgeschlossen werden. Eine Weiterverwendung ist sowohl in den Elektrolyseforschungsarbeiten des Lehrstuhls (Zellheizung/Kühlung s.o. oder für die erweiterte Gastrocknung vor einer geplanten Crossover-Analyse) als auch bei vergleichbaren Messungen im Brennstoffzellen-Bereich möglich und wird angestrebt.
- HPLC-Kompaktpumpe (4324,48 €), Booster-Boards für Potentiostat (8902,75 €), Massenflussregler (1055,53 €) und Leitfähigkeits-Sensor (654,78 €): Diese Bauteile wurden zur Anpassung eines Elektrolyse-Teststandes auf eine zweite Messzelle genutzt, um die Testkapazitäten für die im Projekt geplanten und zeitintensiven Elektrolyseur-Alterungstests zu gewährleisten. Die Pumpe ermöglicht eine angepasste Wasserzufuhr zur Messzelle, die Booster-Boards liefern den benötigten elektrischen Strom, der Massenflussregler dosiert Wasserstoff auf die Kathode, was bei Cyclovoltammetrie-Messungen (eingesetzt im Projekt zur Charakterisierung der Katalysator-Alterung) nötig ist, und der Leitfähigkeitssensor wird zu Validierung der Reinheit des zur Zelle zugeführten Wassers benötigt.

Eine Weiterverwendung dieser Bauteile für Elektrolyse-Zellmessungen z.B. im Rahmen des Projekts H2 GIGA / Iridios ist möglich und wird angestrebt.

Es folgt eine beispielhafte Aufstellung repräsentativer Verbrauchsmittel über 1000 €, welche im Rahmen des Projekts benötigt wurden:

⁶ M. Möckl, M. F. Ernst, M. Kornherr, F. Allebrod, M. Bernt, J. Byrknes, C. Eickes, C. Gebauer, A. Moskovtseva, and H. A. Gasteiger; „Durability Testing of Low-Iridium PEM Water Electrolysis Membrane Electrode Assemblies”; *J. Electrochem. Soc.* **169** (2022) 064505.

- Flussfelder für Elektrolysezellen / Laborbedarf (1681,89 €) und deren Gold-Beschichtung (1650,36 €): Durch regelmäßige Abnutzung und aufgrund der Vielzahl von Elektrolyse-Messungen mussten die verwendeten Flussfelder etwa in der Mitte der Projektlaufzeit ausgetauscht werden. Die Goldbeschichtung ist nötig, um Kontaktwiderstände in den Zellen zu verhindern.
- Iridium-Katalysator (5932,73 €): Der Katalysator wurde für Referenzmessungen im Vergleich zu den von Projektpartnern zur Verfügung gestellten Katalysator-Proben benötigt.
- Gebühren zentrale Materialversorgung Q1 2022 (1505,83 €): Sammelrechnung für diverse Lösemittel (benötigt für die Tinten-Herstellung) und Gase (Wasserstoff für Elektrolyse-Messungen (Zudosierung auf der Kathode für ein stabiles Potential bei sehr kleinen Stromdichten); Stickstoff zum Spülen der Elektrolyse-Zellen bei Start/Stop; Argon zum Betrieb der Glovebox (inertes Handling/Lagerung von Titanpulvern zur MPL-Herstellung) und zum Sinterofen).
- Poröse Transportschichten / Titanfilze (1136,80 €) für Elektrolyse-Zellmessungen und als Referenzmaterial zu den im Projekt entwickelten PTLs.
- Diverse Swagelok-Adapter und Rohrstücke (1068,38 €), welche u.a. bei der Verbindung der Elektrolyse-Testzellen mit dem Teststand zum Einsatz kommen und aufgrund des sehr häufigen Auf- und Zuschraubens einen erhöhten Verschleiß aufweisen.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten:

Aus erneuerbaren Energien hergestellter grüner Wasserstoff weist großes Potential für die Dekarbonisierung energieintensiver Industrieprozesse (basierend auf fossilen Brennstoffen) oder eine Anwendung im Mobilitätssektor auf. Eine vielversprechende Technologie ist hierbei die Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyse (PEM-WE). Für diese wurde zwar bereits ein hoher technischer Reifegrad demonstriert, im Hinblick auf eine industrielle Hochskalierung stehen Forschung und Entwicklung jedoch weiterhin vor kritischen Herausforderungen. Während verschiedene Studienszenarien bis zum Jahr 2050 eine weltweit installierte notwendige PEM-Elektrolyseleistung von mehr als 1 TW prognostizieren, muss insbesondere der Iridium-Bedarf für die Sauerstoffentwicklungsreaktion in der Anodenelektrode signifikant reduziert werden.^{7,8} Hierfür wurde in der ersten Förderphase des Kopernikus P2X-Projekts ein neuartiges Katalysatorkonzept mit verringrigerter Iridium-Packungsdichte entwickelt. Dabei ist eine tiefgreifende Analyse und Validierung der Materialien zunächst auf Labor- und anschließend auf Stack-Ebene unabdingbar, um die Zellleistung trotz niedriger Iridium-Elektrodenbeladung (z.B. 0.3 mg_{Ir} cm⁻² oder niedriger) zu maximieren, um die Prozessparameter bei der Herstellung von Membranelektrodeneinheiten mit den neuartigen Katalysatoren zu optimieren und um ein fundiertes Verständnis auftretender Degradationseffekte zu erlangen. Im Hinblick auf eine weitere Leistungs- und Lebensdauersteigerung der PEM-Elektrolysezellen muss

⁷ M. Clapp, C. M. Zalitis, M. Ryan; "Perspectives on current and future iridium demand and iridium oxide catalysts for PEM water electrolysis"; *Catalysis Today* 420 (2023) 114140.

⁸ C. Minke, M. Suermann, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach; "Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis?"; *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021), 23581.

darüber hinaus der aktuelle Kenntnis- und Entwicklungsstand zum Zusammenspiel der Zellkomponenten Membranelektrodeneinheit / poröse Transportschicht verbessert und erweitert werden.

4. voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse:

Durch die Bearbeitung des Projekts durch zwei Doktoranden, unterstützt von studentischen Mitarbeitenden, wurde wichtiges Nachwuchs-Fachpersonal in Deutschland im zukunftsträchtigen Gebiet der Elektrochemie ausgebildet. Dabei konnte durch die vertiefte Kooperation und Kommunikation zwischen Industriepartnern und Forschungsinstituten nicht nur ein wichtiges Netzwerk für die am Projekt beteiligten Mitarbeitenden aufgebaut werden, sondern auch eine rasche und zielgerichtete Anwendung und Einbringung der Forschungsergebnisse im industriellen Umfeld erzielt werden. Dies beschleunigt die Weiterentwicklung der PEM-Elektrolysetechnologie der nächsten Generation zur Marktreife. Im Speziellen wurde das in der ersten Projektphase im Rahmen des Vorhabens entwickelte Katalysatorkonzept in Membranelektrodeneinheiten vertieft analysiert und für seine Anwendung optimiert. Der Sauerstoffentwicklungskatalysator konnte hinsichtlich seiner Stabilität erfolgreich validiert werden, wodurch der nächste Skalierungsschritt auf Stack-Ebene in den MW-Leistungsbereich ermöglicht wurde. Darüber hinaus verspricht auch die entwickelte mikroporöse Schicht auf der porösen Transportschicht insbesondere bei extrem niedrigen Iridium-Beladungen in Kombination mit dünnen Membranen vielversprechendes Potential zur Verbesserung und Weiterentwicklung der PEM-Wasserelektrolyse.

5. während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen:

Dem Zuwendungsempfänger sind keine Arbeiten bei anderen Stellen bekannt, welche auf dem Gebiet des Vorhabens konkurrierend die gleichen Fragestellungen untersucht und beantwortet hätten. Da die Forschung im Bereich der PEM-Wasserelektrolyse insbesondere im Hinblick auf die Reduzierung der Iridium-Beladung, der Untersuchung von Degradationseffekten sowie der Komponentenoptimierung jedoch sehr relevant ist und intensiv vorangetrieben wird, befassen sich andere Institute durchaus mit ähnlichen Forschungsfragen. Hier sind beispielsweise Arbeiten von Alia et al.⁹ im Bereich der Katalysatordegradation zu nennen (beschleunigte Alterungstests verschiedener Katalysatormaterialien, allerdings spannungskontrolliert und ohne Leerlaufphasen statt wie im Projekt stromkontrolliert unter besonderer Beachtung der Leerlaufphasen) oder die Weiterentwicklung poröser Transportschichten von Schuler et al.¹⁰ (Analyse hierarchisch strukturierter poröser Transportschichten, die jedoch noch praxisferne Dicken aufweisen). Dies unterstreicht die Relevanz der vom Zuwendungsempfänger im Projektvorhaben erzielten Ergebnisse.

⁹ S. M. Alia, S. Stariha, R. L. Borup; "Electrolyzer durability at low catalyst loading and with dynamic operation"; *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2019) F1164.

¹⁰ T. Schuler, J. M. Ciccone, B. Krentscher, F. Marone, C. Peter, T. J. Schmidt, F. N. Büchi; "Hierarchically structured porous transport layers for polymer electrolyte water electrolysis"; *Adv. Energy Mater.* **10**.2 (2020), 1903216.

6. erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse:

- M. Bernt, A. Hartig-Weiß, M. F. Tovini, H. A. El-Sayed, C. Schramm, J. Schröter, C. Gebauer, H. A. Gasteiger; „Current Challenges in Catalyst Development for PEM Water Electrolyzers“; *Chem. Ing. Tech.* 92, No. 1-2 (2020) 31-39.
- M. Bernt, J. Schröter, M. Möckl, and H. A. Gasteiger; „Analysis of Gas Permeation Phenomena in a PEM Water Electrolyzer Operated at High Pressure and High Current Density“; *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 124502.
- A. Hartig-Weiss, M. Miller, H. Beyer, A. Schmitt, A. Siebel, A. T. S. Freiberg, H. A. Gasteiger, and H. A. El-Sayed; „Iridium Oxide Catalyst Supported on Antimony-Doped Tin Oxide for High Oxygen Evolution Reaction Activity in Acidic Media“; *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 2185-2196.
- A. Hartig-Weiss, M. F. Tovini, H. A. Gasteiger, and H. A. El-Sayed; „OER Catalyst Durability Tests Using the Rotating Disk Electrode Technique: The Reason Why This Leads to Erroneous Conclusions“; *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 10323-10327.
- M. F. Tovini, A. Hartig-Weiss, H. A. Gasteiger, and H. A. El-Sayed; „The Discrepancy in Oxygen Evolution Reaction Catalyst Lifetime Explained: RDE vs MEA – Dynamicity within the Catalyst Layer Matters“; *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 014512.
- A. Hartig-Weiß, M. Bernt, A. Siebel, and H. A. Gasteiger; „A Platinum Micro-Reference Electrode for Impedance Measurements in a PEM Water Electrolysis Cell“; *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 114511.
- M. Bernt, C. Schramm, J. Schröter, C. Gebauer, J. Byrknes, C. Eickes, and H. A. Gasteiger; „Effect of the IrO_x Conductivity on the Anode Electrode/Porous Transport Layer Interfacial Resistance in PEM Water Electrolyzers“; *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 084513.
- M. Möckl, M. F. Ernst, M. Kornherr, F. Allebrod, M. Bernt, J. Byrknes, C. Eickes, C. Gebauer, A. Moskovtseva, and H. A. Gasteiger; „Durability Testing of Low-Iridium PEM Water Electrolysis Membrane Electrode Assemblies“; *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 064505.
- M. F. Ernst, V. Meier, M. Kornherr, H. A. Gasteiger; „Performance Evaluation of Microporous Transport Layers for Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolyzer Anodes“; *manuscript in preparation*.
- M. Kornherr, C. Schramm, M. F. Ernst, H. A. Gasteiger; „Influence of the Ionomer Content in Low-Loaded Anode Electrodes on Interfacial Resistances in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers“; *manuscript in preparation*.

Lehrstuhl für Erneuerbare und Nachhaltige Energiesysteme (TUM-ENS)

Prof. Dr. Thomas Hamacher

1. Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung:

Die Zuwendung wurde, wie im Antrag vorgesehen, größtenteils für das veranschlagte Personal verwendet. Zusätzlich wurden Mittel für Dienstreisen genutzt. Nach Absprache mit dem PtJ konnte ein Teil der Reisekosten umgewidmet werden, um kostenneutral eine Verlängerung der Projektlaufzeit durchzuführen (siehe Bestätigung des PtJ vom 17.08.2022).

1.1 Erzielte Ergebnisse innerhalb der Lebenszyklusanalyse

Der PEM-Elektrolyseur wird in einer Cradle-to-Grave LCA-Analyse untersucht, das Ende der Lebensdauer des Elektrolyseurs wird betrachtet, die funktionelle Einheit ist ein kg produzierter Wasserstoff bei 30 bar.

Das LCA-Modell der PEM-Elektrolyse enthält spezifische Informationen für die folgenden Stack-Komponenten: Anode, Kathode, Membran, Carbon und Titan PTLs, Bipolarplatten und andere Komponenten, in denen die Endplatten und Befestigungsbolzen enthalten sind. Für die Bilanz der Anlage und der Hilfskomponenten werden drei verschiedene Anlagengrößen betrachtet, eine kleine mit 250 kW, eine mittlere mit 1 MW und eine große Anlage mit 10 MW.

Entwicklung der Treibhausgas-Emissionen

Abbildung 6 zeigt die Entwicklung der direkten und indirekten Treibhausgasemissionen der Wasserstofferzeugung mittels PEM-Elektrolyse in Abhängigkeit der spezifischen Treibhausgasemissionen der Stromerzeugung. Dem gegenübergestellt sind die Treibhausgasemissionen des Referenzprozesses, der die konventionelle Herstellung von Wasserstoff mittels Dampfreformierung (eng. Steam Methane Reforming) SMR darstellt. In der LCA-Analyse spielen Stack und Anlage keine signifikante Rolle. Ihr Anteil an den spezifischen Treibhausgas-Emissionen des erzeugten Wasserstoffs liegt bei unter 0,5 % für das Szenario 2020 und bei unter 2 % für das Szenario 2050, weshalb nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Anlagengrößen zu erkennen sind. Der größte Teil der Emissionen ist auf die Stromerzeugung zurückzuführen. Die starke Verringerung der Auswirkungen durch den Strom ist nicht nur auf eine Verringerung der Auswirkungen des Stroms selbst zurückzuführen, sondern auch auf eine Erhöhung des Wirkungsgrads des Elektrolysestacks von 65,9 % (LHV) im Jahr 2020, auf 71,9 % (LHV) bzw. 77,8 % (LHV) im Jahr 2030 bzw. 2050.

Der Vergleich im „Szenario heute“ zeigt, dass die Herstellung von strombasiertem Wasserstoff aufgrund der durch den benötigten Strom verursachten indirekten Emissionen aus Klimasichtspunkten noch nicht sinnvoll ist. Der Break-Even-Punkt zwischen Referenzprozess und Wasserstofferzeugung mittels PEM-WE wird erreicht, wenn der Strommix höchstens 200 g CO₂ Äq./kWh oder weniger erzeugt, was vor 2030 geschehen sollte. Im „Szenario 2050“ kann eine Reduktion der Treibhausgasemissionen von 76 % für den mittels PEM-Elektrolyse erzeugten Wasserstoff erreicht werden.

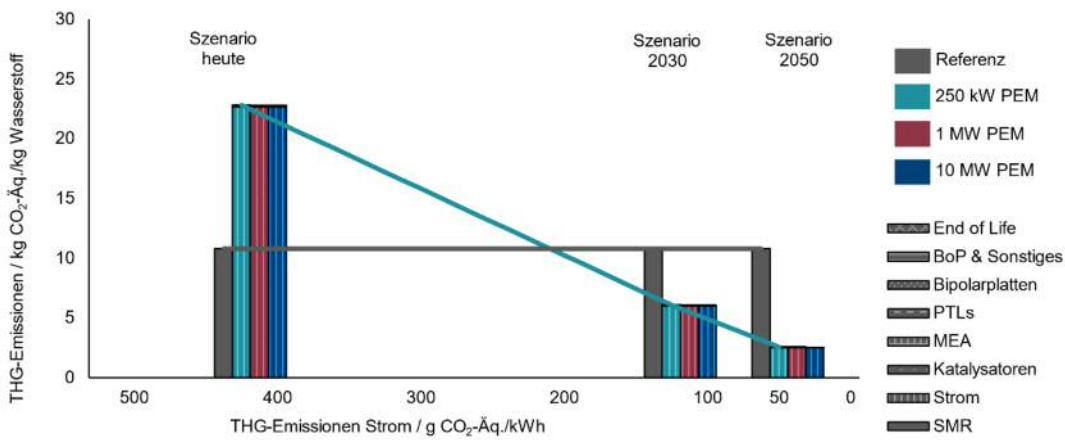


Abbildung 6. Treibhausgasemissionen des Wasserstoffs in Abhängigkeit der strombedingten Emissionen.
Alle Umwelt-Kategorien

Bei der Betrachtung anderer Wirkungskategorien auf Basis des 2050-Szenarios wird auch die Referenztechnologie mit der PEM-WE zur Wasserstofferzeugung verglichen (Abbildung 7). Neben der bereits diskutierten Senkung der Treibhausgasemissionen kann durch die elektrolytische Wasserstoffproduktion eine Reduktion in der Kategorie Ressourcenverbrauch um 87 % im Vergleich zur SMR erreicht werden.

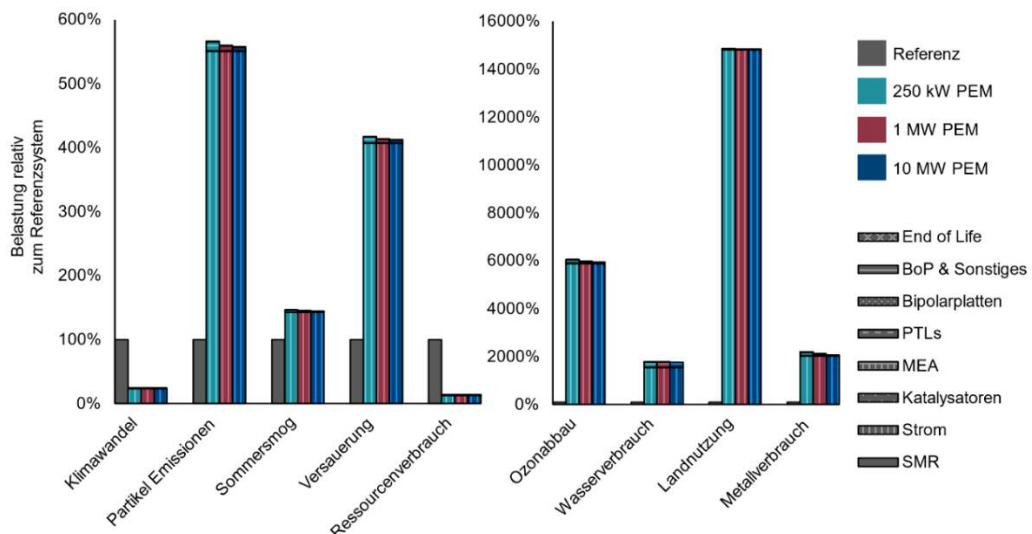


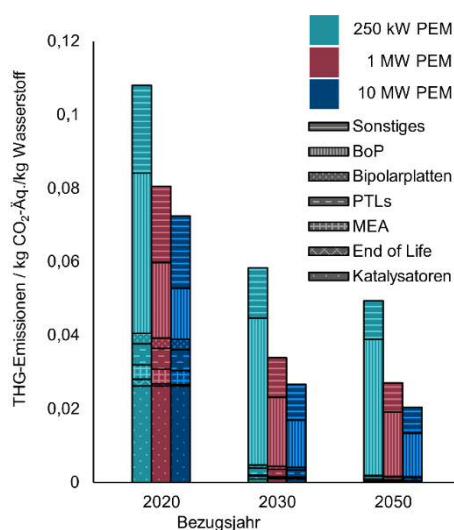
Abbildung 7. Vergleich aller Wirkungskategorien des Wasserstoffs im Szenario 2050 relativ zum Referenzsystem.

Trotz der Effizienzsteigerungen des Elektrolyseurs und damit der Verringerung des benötigten Stroms pro kg Wasserstoff zeigt der Strommix einen vergleichsweise großen Einfluss auf die anderen Kategorien. Die Ergebnisse zeigen, dass es einen Trade-Off zwischen den Wirkungskategorien des Referenzprozesses und des PEMWE gibt.

Fokusuntersuchung: THG Emissionen des Stack Systems und End-of-Life Analyse

In der Detailanalyse werden nun ausschließlich die Emissionen der Komponenten der PEMWE betrachtet (Abbildung 8), um auch dort Entwicklungen über die Jahre zu beobachten, welche sonst von den Emissionen der Stromerzeugung überlagert werden. Im Jahr 2020 spielen die Katalysatoren eine wichtige Rolle. Mit der Umsetzung der Reduzierung des Iridium- und Platingehalts in den Katalysatoren wird eine signifikante

Reduzierung von 96.3 % im Jahr 2030 und bis zu 98.5 % im Jahr 2050 erreicht, so dass sie in diesen Jahren nicht mehr sichtbar sind und keine wichtige Rolle beim Klimawandel spielen.



In allen Jahren und Größen spielt der BoP eine wichtige Rolle, was hauptsächlich auf die Nutzung von Polytetrafluorethylen (PTFE) zurückzuführen ist. Ebenso spielt die Leitungselektronik eine große Rolle, welche unter Sonstiges berücksichtigt wird. Da keine Verbesserung im Materialeinsatz der BoP angenommen wird, verändern sich diese Mengen über die Szenarien nur kaum. Leichte Senkung der Emissionen lässt sich durch Effizienzsteigerung der Elektrolyse erklären.

Abbildung 8 Treibhaugasemissionen der PEM-Elektrolyse Anlage ohne Stromemissionen

Fokusuntersuchung: Unsicherheitsanalyse

Neben der Durchführung einer herkömmlichen LCA wurde eine Unsicherheitsanalyse der Daten mit Hilfe einer Monte-Carlo-Analyse durchgeführt. Diese Analyse ermöglicht eine wiederholte Berechnung der Auswirkungen auf der Grundlage von Zufallswerten entsprechend den Wahrscheinlichkeitsverteilungen aller Parameter. In diesem Sinne stellt die Monte-Carlo-Analyse die Unsicherheit der Primär- und Hintergrunddaten dar.

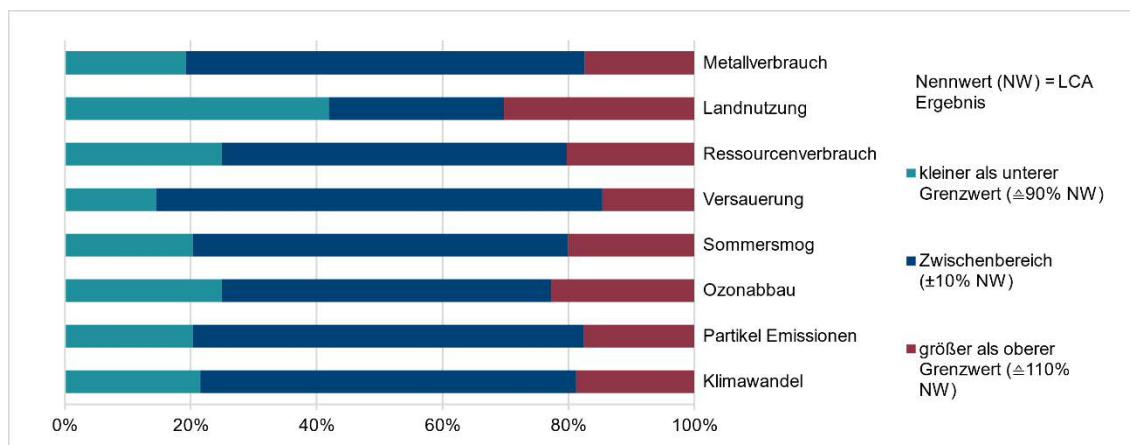


Abbildung 9 Wahrscheinlichkeitsverteilung der LCA Ergebnisse

Abbildung 9 zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ergebnisse in Bezug auf den Nennwert (LCA-Ergebnis). Die Farbe petrol kennzeichnet den Bereich der Wahrscheinlichkeit, in welchem die Wasserstoffauswirkungen mindestens 10 % unter dem Nennwert liegen, die dunkelblaue Farbe steht für die Wahrscheinlichkeit, dass die Auswirkungen innerhalb des Bereichs von -10 % und +10 % des Nennwerts liegen, und die rote Farbe markiert die Wahrscheinlichkeit, mit welcher Auswirkungen größer als +10 % des Nennwerts auftreten. Daraus ergibt sich für die meisten Wirkungskategorien eine Wahrscheinlichkeit von über 75 %, dass sie kleiner oder in der Nähe (±10 %) des vorher

berechneten Nennwertes liegen. Die Kategorien Landnutzung ist die Ausnahme. Der Grund für die hohe Unsicherheit in der Kategorie Landnutzung ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Industrieflächenutzung für die globale Herstellung der Montagesysteme der Freiflächen-PV-Anlagen in Deutschland.

a. Erzielte Ergebnisse innerhalb der Energiesystemmodellierung

Mit Hilfe einer Energiesystemmodellierung konnte das Zusammenspiel des gekoppelten Strom- und Wasserstoffsystems speziell für Deutschland in einem europäischen Kontext untersucht werden. In der ersten Projekthälfte wurde dazu ein entsprechender Betrachtungsrahmen aufgesetzt und mit dem Nachfragemodell der OTH Regensburg gekoppelt. Zudem wurden Anforderungen an die Modelle von Seiten der Lebenszyklusanalyse und der Techno-ökonomischen Analyse eingebaut, wodurch es möglich war, die Modellergebnisse als Eingangsdaten für die weiteren Bewertungsperspektiven zu verwenden. Es wurden insgesamt 8 Szenarien aufgesetzt (4 für jede veröffentlichte Roadmap), die logisch aufeinander aufbauen.

Eine kurze Zusammenfassung der Szenarien:

Veröffentlicht in der Roadmap 3.0:

- Erster Aufschlag eines Basisszenarios mit den damals aktuellen Klimazielen der Bundesregierung, damals mit dem Ziel der Klimaneutralität bis 2050.
- Ein Szenario mit strikteren Emissionszielen, sodass die Pariser Klimaziele erreicht werden können.
- Ein Importszenario, das den Beitrag von Wasserstofftransportnetzen auf die zukünftige Infrastruktur untersucht.
- Ein Suffizienzszenario mit moderaten Annahmen zu möglichen Einsparungen.

Veröffentlicht in der Roadmap 4.0:

- Ein neues Basisszenario umfasst die aktualisierten Klimaziele der Bundesregierung mit dem Ziel bereits 2045 Klimaneutralität in Deutschland zu erreichen.
- Ein Speicherszenario untersucht den Einfluss des Stromtransportes.
- Die Modellregion wurde um eine Option des globalen Wasserstofftransportes erweitert, um die Möglichkeit der Erschließung von noch günstigeren Erzeugungsstandorten zu schaffen.
- Das Suffizienzszenario wurde um Suffizienz in weiteren Sektoren ergänzt und bildet nun noch umfangreichere Verhaltensänderungen ab.

Nachfolgende Abbildung zeigt einen Überblick der Ergebnisse aus den aktualisierten Ergebnissen der Roadmap 4.0. Anhand dieser wurden Kernaussagen abgeleitet, welche in die Veröffentlichung der Roadmap 4.0 eingeflossen sind. Wie bereits in der Roadmap 3.0 wurde das Basisszenario für die nachfolgenden Betrachtungen der Lebenszyklusanalyse und der technico-ökonomischen Analyse ausgewählt und übergeben.

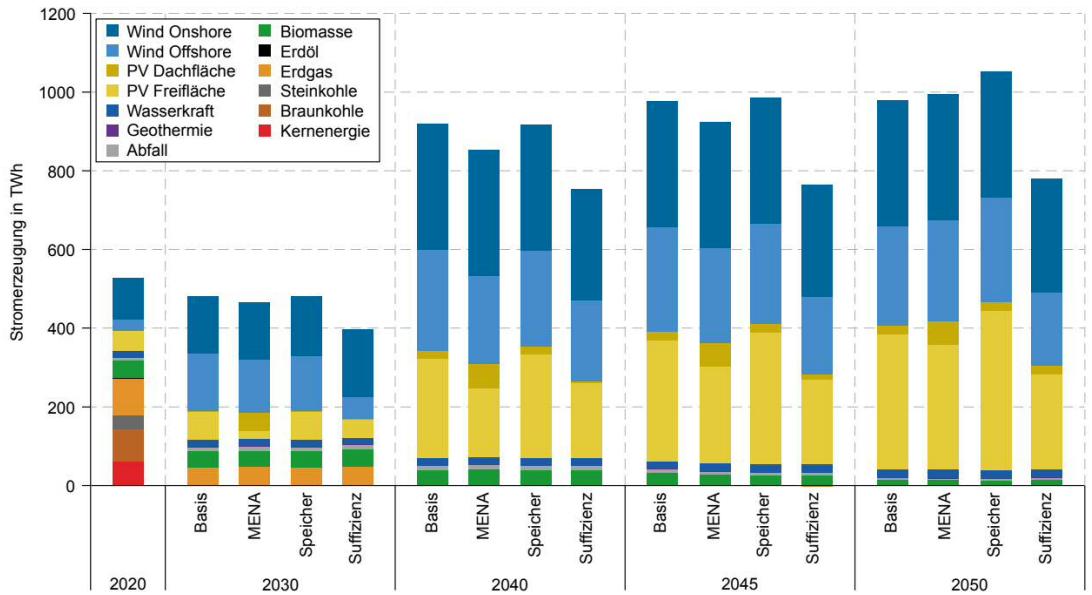


Abbildung 10: Übersicht der Ergebnisse des Energiemodells für die Roadmap 4.0

Die intertemporale Betrachtung des Energiemodells bis hin zum Jahr 2050 wurde beibehalten, jedoch wurde die Optimierung aufgrund des aktualisierten Klimaschutzgesetzes um das zusätzliche Jahr 2045 erweitert. Über die Unterschiede in den Szenarien wurden Kernaussagen identifiziert und in der Roadmap 4.0 veröffentlicht. Durch weiterführende Diskussion im Anschluss an die Roadmap 3.0 konnten weiterhin interessante Aspekte über eine reine Energiesystem-Perspektive hinaus identifiziert werden. So wurde durch Gespräche mit dem BUND beschlossen, den Flächenverbrauch von erneuerbaren Kraftwerken mit in die Betrachtung aufzunehmen (siehe nachfolgende Abbildung). Weiterhin wurde der globale Transport von Wasserstoff mitberücksichtigt. Hieraus ging hervor, dass die MENA-Region (beispielhaft) einen Beitrag liefern kann, jedoch erfolgt die Erzeugung und der Transport von Wasserstoff weitestgehend innerhalb Europas. Dies lässt den Schluss zu, dass Europa über günstige Standorte zur Erzeugung von Strom/Wasserstoff verfügt, die mit der MENA-Region konkurrieren können.

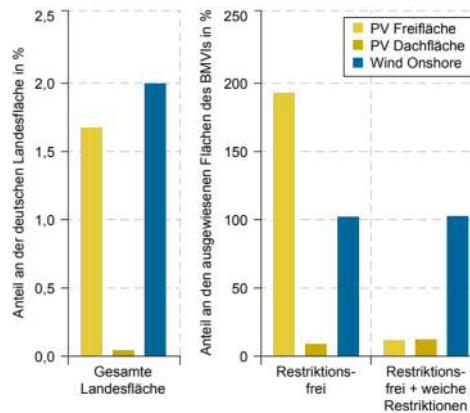


Abbildung 11: Flächenverbrauch von erneuerbaren Kraftwerken im Basiszenario im Jahr 2050.

Durch das neue Klimaschutzgesetz wird der Ausbau von erneuerbaren Energien früher benötigt. Dabei hängt die Zusammensetzung des Stroms vor allem von den gesetzten Zwischenzielen in den Jahren 2030 und 2040 ab, was sich ebenfalls in der Roadmap 3.0 bestätigt hatte. Hierbei werden hohe Transport- und Speicherkapazitäten in ganz Europa (sowohl für Strom als auch für Wasserstoff als PtX Produkt) notwendig. Diese sind für eine

Vergleichmäßigung der fluktuierenden Erzeugung unabdingbar. Wie bereits in der Roadmap 3.0 werden Strom und Wasserstoffimporte aus deutscher Sicht eine große Rolle spielen (vgl: Abbildung 12). Besonders im Übergangsjahr 2030 übersteigen die Importe die Exporte deutlich, sowohl für Strom als auch für Wasserstoff. Um die strikten Emissionsziele im Jahr 2030 einzuhalten, wird zunächst auf Importe zurückgegriffen, bevor weitere Erzeugungskapazitäten im Jahr 2040 hinzugebaut werden. Aus Sicht des Stromsektors wird es einen bilanziell ausgeglichenen Austausch zwischen den Ländern geben. Der Wasserstoffbedarf in Europa ist hingegen deutlich ungleichmäßiger verteilt, was ein Grund dafür ist, dass Importe die Exporte deutlich übersteigen.

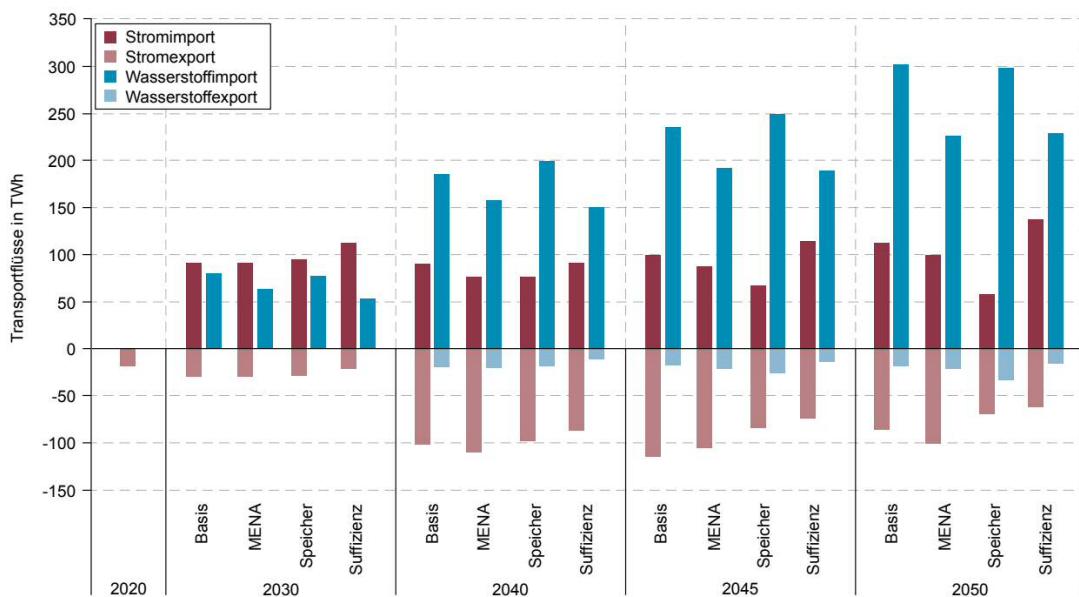


Abbildung 12: Importe und Exporte aus deutscher Sicht für Strom und Wasserstoff

Wie bereits erwähnt, wurde die optionale Betrachtung des globalen Wasserstoffhandels mit der MENA-Region nur teilweise verwendet, was nahelegt, dass es auch in Europa sehr vorteilhafte und günstige Erzeugungsstandorte gibt, die mit der Produktion aus der MENA-Region konkurrieren können.

1.3 Verlängerungsarbeiten der zweiten Phase:

In Absprache mit den Kolleg*innen des Roadmapping Prozesses wurde für die Verlängerung der zweiten Phase vereinbart, die Verschneidung von PtX-Potentialen mit den von der UN beschlossenen Sustainable Development Goals (SDGs) zu untersuchen. Hierbei wurde Chile als Region identifiziert.

Es wurde ein Energiemodell für Chile aufgebaut, das sowohl die heimische Entwicklung des Strom- und PtX Bedarfs (vornehmlich Wasserstoff und Ammoniak) abbildet als auch die kürzlich veröffentlichte Wasserstoffstrategie Chiles beinhaltet. Dabei wurden Chiles Pläne für den Export von Wasserstoff und Ammoniak nach Europa zur Grundlage genommen, um beispielhaft den globalen Export darzustellen. Es ergibt sich die Zusammensetzung der Erzeugung der Energieträger Strom, Wasserstoff und Ammoniak. Basis der Betrachtung ist hierbei das SDG 7 (Zugang zu sauberer Energie). Des Weiteren waren die Überlegungen aus der expliziten Betrachtung Chiles der Ausgangspunkt, um diese Arbeiten in der 3. Phase von Kopernikus P2X zu vertiefen.

2. wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises:

Die höchsten Kosten sind innerhalb des Personals mit 305t€ veranschlagt worden. Diese wurden eingesetzt, um durch Modellsimulationen die wissenschaftlichen Ergebnisse zu produzieren. Durch die beantragte kostenneutrale Verlängerung konnten zusätzlich Reisemittel umgewidmet werden, sodass final 317t€ für das Personal verwendet wurde.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten:

Das Energiemodell liefert einen theoretischen Ausbauplan, Aussagen über den Betrieb und die damit verbundenen Kosten für verschiedene Szenarien und dient als Grundlage für die anderen Instanzen der Roadmap wie die TÖA und die LCA. Die Ökobilanz des PEM-Elektrolyseurs ist notwendig, weil sie der erste Schritt auf zwei der im Projekt untersuchten Technologiepfade ist. Außerdem ist die Zusammenarbeit mit den Technologiepartnern wichtig, damit Empfehlungen für das Design gegeben werden können, um die Nachhaltigkeit dieser Technologie zu messen und verbessern.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse:

Die Ergebnisse werden als Basis für die 3. P2X Projektphase und das Iridios-H2Giga Projekt genutzt. Zusätzlich sind diese Ergebnisse wichtig im Rahmen der Klimadebatte. Durch die Veröffentlichung der Ergebnisse ist eine Verbreitung des Wissens gewährleistet.

Kopernikus P2X Phase 3. Untersuchung von Wechselwirkungen der Power-to-X Konzepte in transformierten Energiesystemen und deren Auswirkungen auf globale Handelsströme. Dabei soll auf das bestehende Energiemodell aufgebaut werden und eine engere Verschneidung mit den geplanten Demonstratoranlagen erreicht werden. Außerdem sollen die Arbeiten der Verlängerungsphase vertieft werden.

Iridios – H2Giga: Das Vorhaben erstellt eine Umwelt- und Nachhaltigkeitsbewertung der Produktionserweiterung des PEM-Elektrolyseurs auf die GW-Ebene. Im Rahmen des Projekts werden dabei die Herausforderungen bei Technologie, Rohstoffen, Nachhaltigkeit und Ökologie analysiert. Eine Second-Life-Betrachtung von Komponenten und Materialien ist in diesem Kontext von großer Bedeutung. Darüber hinaus wird ein Pfad für eine Kreislaufwirtschaft im Elektrolyseursektor aufgezeigt und analysiert.

Außerdem werden die Ergebnisse des Projektes in wissenschaftlichen Veröffentlichungen publiziert, um eine wissenschaftliche Debatte zu ermöglichen.

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

Während der Durchführung des Projekts wurde die folgende Arbeit von einer dritten Partei veröffentlicht, die als Input für die End-of-Life-Strategien des PEM-Elektrolyseurs diente: A. Lotrič, M. Sekavčnik, I. Kuštrin, and M. Mori, "Life-cycle assessment of hydrogen technologies with the focus on EU critical raw materials and end-of-life strategies," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, no. 16, pp. 10143–10160, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.190.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse:

Erfolgte Publikationen:

- J. Gawlick, T. Hamacher, „Impact of coupling the electricity and hydrogen sector in a zero-emission European energy system in 2050“. Energy Policy. Volume 180. 2023. Doi: 10.1016/j.enpol.2023.113646.

Geplante Publikationen:

- A. Cadavid, , M. Möckl, C. de la Rua, T. Hamacher, "Life Cycle Assessment of different operation modes of low-iridium PEM Electrolyzers".

Zusätzlich sind die Ergebnisse in folgendem Report veröffentlicht:

- F. Ausfelder, H. E. Dura, A. Cadavid Isaza, C. de la Rua, J. Gawlick, T. Hamacher, et al., "3. Roadmap des Kopernikus-Projektes P2X Phase II," DECHEMA, Aug. 2021.
- F. Ausfelder, D. D. Tran, A. Cadavid Isaza, C. de la Rua, J. Gawlick, T. Hamacher, et al., "4. Roadmap des Kopernikus-Projektes P2X Phase II," DECHEMA, Aug. 2022.