

IEA Fortschrittliche Brennstoffzellen (AFC) Annex 35: Brennstoffzellen für portable Anwendungen

Arbeitsperiode 2017 - 2019

M. Lammer, S. Wolf, B. Cermenek,
B. Marius, B. Hammer, V. Hacker

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

35/2020

Liste sowie Downloadmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe
unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Impressum

Medieninhaber, Verleger und Herausgeber:
Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie,
Mobilität, Innovation und Technologie (BMK)
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Auszugsweise Abdruck ist nur mit Quellenangabe gestattet. Es wird darauf verwiesen, dass alle Angaben in dieser Publikation trotz sorgfältiger Bearbeitung ohne Gewähr erfolgen und eine Haftung der Republik Österreich und der Autorin/des Autors ausgeschlossen ist. Nutzungsbestimmungen:
<https://nachhaltigwirtschaften.at/de/impressum/>

IEA Fortschrittliche Brennstoffzellen (AFC)

Annex 35: Brennstoffzellen für portable Anwendungen

Arbeitsperiode 2017 - 2019

DI Michael Lammer, DI Sigrid Wolf, DI Bernd Cermenek,
DI Bernhard Marius, Brigitte Hammer, Bakk.,
Prof. Viktor Hacker

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz

Graz, Jänner 2020

Ein Projektbericht im Rahmen des Programms



des Bundesministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie,
Mobilität, Innovation und Technologie (BMK)

Vorbemerkung

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Programm FORSCHUNGSKOOPERATION INTERNATIONALE ENERGIEAGENTUR. Es wurde vom Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK) initiiert, um Österreichische Forschungsbeiträge zu den Projekten der Internationalen Energieagentur (IEA) zu finanzieren.

Seit dem Beitritt Österreichs zur IEA im Jahre 1975 beteiligt sich Österreich aktiv mit Forschungsbeiträgen zu verschiedenen Themen in den Bereichen erneuerbare Energieträger, Endverbrauchstechnologien und fossile Energieträger. Für die Österreichische Energieforschung ergeben sich durch die Beteiligung an den Forschungsaktivitäten der IEA viele Vorteile: Viele Entwicklungen können durch internationale Kooperationen effizienter bearbeitet werden, neue Arbeitsbereiche können mit internationaler Unterstützung aufgebaut sowie internationale Entwicklungen rascher und besser wahrgenommen werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements der beteiligten Forschungseinrichtungen ist Österreich erfolgreich in der IEA verankert. Durch viele IEA Projekte entstanden bereits wertvolle Inputs für europäische und nationale Energieinnovationen und auch in der Marktumsetzung konnten bereits richtungweisende Ergebnisse erzielt werden.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse einer interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Publikationsreihe und die entsprechende Homepage www.nachhaltigwirtschaften.at gewährleistet wird.

DI Michael Paula
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien
Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie,
Mobilität, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	8
2	Abstract	9
3	Ausgangslage	10
	3.1. Nationale und internationale Positionierung	10
	3.2. Projektüberblick.....	10
4	Projekthalt	12
	4.1. Organisation.....	12
	4.2. Dissemination und Austausch.....	12
	4.3. Workshop – Highlights of International Fuel Cell Research 2017 & Meeting zu Annex 31 und Annex 35.....	12
	4.4. 11 th International Summer School on Advanced Studies of PEFCs.....	14
	4.5. System-, Stapel- und Zellentwicklung, Verlängerung der Lebensdauer für portable Brennstoffzellen	15
	4.5.1. Ethanolreformierung	15
	4.5.2. Luziflow	15
	4.5.3. Transfer of ex-situ measured properties to in-situ application of new high performance PEMFC electrocatalysts.....	15
	4.5.4. Teilnahme an einem Ringversuch nach vorgeschriebenem Messprotokoll.....	16
	4.5.5. GO DEFC.....	16
5	Ergebnisse	17
	5.1.1. Ethanolreformierung	17
	5.1.2. Luziflow	18
	5.1.3. Transfer of ex-situ measured properties to in-situ application of new high performance PEMFC electrocatalysts.....	20
	5.1.4. Teilnahme an einem Ringversuch nach vorgeschriebenem Messprotokoll.....	23
	5.1.5. GO DEFC.....	24
	5.1.6. Relevante Publikationen der Projekte	27
6	Vernetzung und Ergebnistransfer	28
7	Schlussfolgerungen, Ausblick und Empfehlungen	29

1 Kurzfassung

Im Annex 35 des *Technology Collaboration Programme on Advanced Fuel Cells* der *International Energy Agency (IEA)* wurde die internationale Vernetzung auf den Gebieten der Forschung und Entwicklung von fortschrittlichen Brennstoffzellensystemen gefördert. Am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik bzw. in der Arbeitsgruppe für Brennstoffzellensysteme und Wasserstofftechnologie wurde im Berichtszeitraum eine Reihe von relevanten Forschungsprojekten bearbeitet. Die Dissemination der Ergebnisse erfolgte mittels IEA-Vernetzungstreffen, diverser Konferenzbesuche und der Veröffentlichung in international renommierten Peer-Review-Journalen.

Die geförderten Forschungsprojekte beinhalteten Teilaspekte der Entwicklung und Charakterisierung von Brennstoffzellen für portable und mobile Anwendungen. Diese Anwendungen umfassen tragbare Kleinverbraucher wie Laptop-Computer und Mobiltelefone als auch Haupt- und Nebenaggregate in der Elektromobilität. Die Optimierung der jeweiligen Anwendungen in Bezug auf Effizienz, Leistungsdichte, Lebensdauer und Kosten ist entscheidend für die Etablierung von Brennstoffzellensystemen als konkurrenzfähige Produkte auf dem globalen Markt.

Die Brennstoffaufbereitung durch die Reformierung von Ethanol bietet eine Option zur Versorgung von Brennstoffzellensystemen im niedrigen Leistungsbereich mit Wasserstoff. Am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik steht die Charakterisierung und Optimierung von Katalysatoren und der Prozessparameter im Fokus. Es wurde eine Reformereinheit zur Brennstoffaufbereitung von Ethanol entwickelt. Es wurden thermodynamischen Simulationen für die Brenngaszusammensetzung durchgeführt und die daraus resultierenden Anforderungen an den Reformier abgeleitet und die Katalysator-Werkstoffe charakterisiert. Zusätzlich wurden Studien zum zyklischen Langzeitbetrieb und zur Regenerierung des Katalysators durchgeführt.

Gasphasen-Elektroden sind eine zentrale Komponente der Brennstoffzellen. Die Entwicklung von bifunktionalen, d.h. für reversible Vorgänge nutzbare Luft-Elektroden, wurde an Zink-Luft-Fließzellen (als ein Brennstoffzellen-Batterie-Hybridsystem) erforscht. Diese Elektroden bilden auch die Grundlage für reversible Brennstoffzellen. Die Langzeitstabilität sowie die Spannungseffizienz der Luftpole konnten signifikant verbessert werden.

Neue automatisierte Herstellungsmethoden bilden den Ausgangspunkt für die reproduzierbare Herstellung von Hochleistungselektroden und -membranen. Das FWF-Projekt „GO DEFC“ zielt darauf ab, neue Anodenkatalysatoren mit Nicht-Edelmetallen und neue Anionenaustauschermembranen auf Basis nachhaltiger und wirtschaftlicher Materialien für die Direkt-Alkalische-Ethanol Brennstoffzelle zu entwickeln. Es konnten bereits aktive Katalysatoren, welche homogen verteilte Metall Nanopartikel auf dem Kohlenstoff Trägermaterial zeigen, für die Ethanol Oxidation in alkalischem Medium hergestellt werden.

2 Abstract

In Annex 35 of the Technology Collaboration Programme on Advanced Fuel Cells of the International Energy Agency (IEA), international networking in the fields of research and development of advanced fuel cell systems was promoted.

A number of relevant research projects were carried out at the Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology in the Working Group for Fuel Cell Systems and Hydrogen Technology during the reporting period. The results were disseminated by means of IEA networking meetings, various conference visits and publication in internationally renowned peer-reviewed journals.

The research projects dealt with partial aspects of the development and characterisation of fuel cells for portable and mobile applications. These applications include portable small consumers such as laptop computers and mobile phones as well as main and auxiliary power units in electric mobility. The optimization of the respective applications in terms of efficiency, power density, lifetime and cost is crucial for the establishment of fuel cell systems as competitive products on the global market.

Fuel processing by reforming ethanol offers an option for supplying fuel cell systems in the low power range with hydrogen. At the Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology the focus is on the characterization of the catalysts and the process parameters. A reformer unit for fuel processing of ethanol was developed. Thermodynamic simulations for the fuel gas composition were carried out and the resulting requirements for the reformer were derived and the catalyst materials were characterized. In addition, studies on long-term cyclic operation and catalyst regeneration were carried out.

Gas phase electrodes are a central element of fuel cells. The development of bifunctional air electrodes, i.e. usable for reversible processes, was researched on zinc-air flow cells (as a fuel cell-battery hybrid system). These electrodes also form the basis for reversible fuel cells. The long-term stability as well as the voltage efficiency of the air electrode could be significantly improved.

New automated manufacturing methods form the starting point for the reproducible production of high-performance electrodes and membranes. The FWF project "GO DEFC" aims to develop new anode catalysts with non-precious metals and new anion exchange membranes based on sustainable and economical materials for direct alkaline ethanol fuel cells. Active catalysts, which show homogeneously distributed metal nanoparticles on the carbon carrier material, have already been produced for ethanol oxidation in an alkaline medium.

3 Ausgangslage

3.1. Nationale und internationale Positionierung

Im Rahmen von Annex 35 werden an der Technischen Universität Graz am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Brennstoffzellensysteme und deren Komponenten entwickelt. Die hohen Anforderungen an die Effizienz und Stabilität erfordern den Einsatz von neuen Materialien (Katalysator, Membran, etc.). Die Versorgung portabler Systeme mit umweltfreundlichen Brennstoffen ist ebenfalls ein zentrales Element der Forschung am Institut.

Die Standorte der in der *Technology Collaboration on Advanced Fuel Cells* aktiven Forschungseinrichtungen sind in Abb. 1 illustriert. Rund um den Schwerpunkt Europa erstrecken sich die Aktivitäten auf Ostasien (Japan und Südkorea), die Vereinigten Staaten sowie Mexiko und Israel. Der globale und international vernetzte Zugang zu Forschung und Entwicklung ist entscheidend für die Qualität und Anwendbarkeit von Technologien. Aktuelle Herausforderungen wie der globale Klimawandel zeigen deutlich, dass inter- und transnationale Vernetzung in Bezug auf erneuerbare Energieträger und fortschrittliche Energiewandler wie Brennstoffzellen entscheidend für die Akzeptanz und den Erfolg von Projekten ist.



Abb. 1: IEA-Standorte der Technology Collaboration on Advanced Fuel Cells. © Google

3.2. Projektüberblick

Die Entwicklung tragbarer und kleiner mobiler Brennstoffzellensysteme begann bereits Mitte der neunziger Jahre. Seit dem Jahr 2000 haben die ersten Unternehmen mit der Entwicklung von Systemen für den Verbrauchermarkt begonnen. Brennstoffzellen für tragbare Anwendungen finden in den Bereichen Freizeit, Mobilität, und Industrie Anwendung.

Die Hauptproblematik der weiteren Entwicklung der tragbaren Systeme ist die Reduzierung der Systemkosten, die Systemzuverlässigkeit und unzureichende Lebensdauer. Verschiedene Problemlösungsansätze wie die Entwicklung neuer Materialien, verbesserte Herstellungstechniken und größere Produktionslaufgrößen werden in Betracht gezogen.

Das Projekt „e!Polycat“ beschäftigte sich mit der Entwicklung und Charakterisierung neuer Materialien für Brennstoffzellen, die Ethanol effizient in elektrische Energie umwandeln. Für die Verbesserung der Leistung der alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (DEFC) werden mehrstufige Verfahren zur Herstellung von Pt-freien Anodenkatalysatoren und Polysaccharid-Membranen basierend auf Kompositmaterialien entwickelt.

Im Rahmen des Projektes wurden folgende Ziele/Highlights in Hinblick auf die Katalysator- sowie Membranentwicklung erreicht:

- Ethanol-tolerante Pt-freie Kathodenkatalysatoren mit hoher ORR-Performance wurden hergestellt
- Die mechanische Stabilität, die physiko-chemischen und die thermischen Eigenschaften der hergestellten N-[(2-Hydroxy-3-trimethylammonium)propyl]chitosanchlorid / quaternisiertes Polyvinylalkohol (HTCC/QPVA) Anionenaustauschermembranen (AEMs) wurden durch Quervernetzung mit Glutaraldehyd (GA) und Ethylenglykoldiglycidylether (EGDGE) und zusätzlicher thermischer Behandlung verbessert. Diese AEMs wiesen auch zufriedenstellende Anionenleitfähigkeiten und niedrige Ethanolpermeabilitäten auf
- Herstellung von neuartigen bi-metallischen Gold-basierten sowie ternären Palladium basierten Anodenkatalysatoren mit hoher Toleranz gegenüber den EOR-Zwischenprodukten
- Es wurde ein neuartiger ternärer Anodenkatalysator mit hoher EOR-Performance (niedriges Onset-Potential, hohe Toleranz gegenüber den Zwischenprodukten der Ethanoloxidation, hohe Peak-Stromdichte) entwickelt

Die Ethanolreformierung am Institut beschäftigte sich mit der Bereitstellung von Brennstoff für mobile Brennstoffzellenanwendungen. Ethanol ist ein attraktiver Energieträger für den Einsatz in mobilen Brennstoffzellensystemen. Es besitzt eine hohe volumetrische Energiedichte, ist einfach in konventionellen Flüssigtanks zu transportieren und wird großtechnisch hergestellt. Aus ökologischer Sicht ist es erneuerbar und besitzt eine geringe Toxizität im Vergleich zu anderen Wasserstoffträgern wie zum Beispiel Ammoniak und Methanol.

Die Erkenntnisse aus dem Projekt „Luziflow“ stellen einen Brückenschlag zwischen Batterie- und Brennstoffzellensystemen dar. Zink-Luft-Fließbatterien benötigen Luft-Elektroden, welche in vielerlei Hinsicht mit Brennstoffzellenelektroden vergleichbar sind: Sie setzen gasförmige Reaktanden elektrochemisch um und leiten die resultierenden ionischen Spezies über den Elektrolyten ab.

Das FWF-Projekt „GO DEFC“ ist eine Kooperation von drei Universitäten (Universität Maribor, Universität Ljubljana und Technische Universität Graz) und zielt darauf ab, neue Anodenkatalysatoren mit Nicht-Edelmetallen und neue Anionenaustauschermembranen auf Basis nachhaltiger und wirtschaftlicher Materialien für die Direkt-Alkalische-Ethanol Brennstoffzelle zu entwickeln.

4 Projektinhalt

4.1. Organisation

Die Tätigkeiten im Annex 35 wurden in zwei Arbeitspakete aufgeteilt. Dabei erfolgte die Koordination bzw. das Management der spezifischen Aufgaben und Arbeitspakete im Zuge von Besprechungen und Meetings, als auch mit Summer Schools und themenbezogenen Workshops. Diese wurden arbeitspaketintern organisiert und dienten der Sicherstellung der Qualität der Ergebnisse und Arbeiten. Die daran arbeitenden Experten kommen aus Universitäten, Forschungsinstituten und der Industrie sowie aus verschiedenen Ländern der Welt, darunter Österreich, Kanada, Deutschland, Italien, Japan, Korea und Schweden.

Die Forschungsschwerpunkte und Ziele des österreichischen Teilprojekts sind:

- die Brennstoffaufbereitung und -reinigung für tragbare Brennstoffzellen
- die Katalysatorverbesserung für erhöhte Kosteneffizienz
- die Entwicklung innovativer Medien für die Kraftstoffspeicherung zur Versorgung tragbarer FCs vor Ort
- die Verwendung flüssiger Brennstoffe für Brennstoffzellen mit direktem Alkohol oder als Zwischenchemikalie für die Brennstoffaufbereitung vor Ort
- die Untersuchungen zu den Verschlechterungseffekten und der langfristigen Funktionsfähigkeit

4.2. Dissemination und Austausch

Die während des Berichtszeitrahmens veröffentlichten Publikationen sind in Listenform am Ende dieses Berichts aufgeführt. Die Ergebnisse aus den Arbeitspaketen wurden von Forscher*innen der Arbeitsgruppe für Brennstoffzellensysteme und Wasserstofftechnologie der TU Graz auf internationalen Konferenzen sowie Meetings der IEA präsentiert:

- Workshop „Highlights of International Fuel Cell Research 2017“ und Annex Meeting in Graz, Österreich, 15. – 16. Mai 2017
- IEA Vernetzungstreffen in Salzburg, Österreich, 12. – 13. Oktober 2017 (DI Kurt Mayer)
- IEA Vernetzungstreffen in Wien, Österreich, 09. – 10. Oktober 2018 (DI Kurt Mayer)
- IEA Vernetzungstreffen in Innsbruck, Österreich, 25. – 26. September 2019 (DI Michael Lammer)

4.3. Workshop – Highlights of International Fuel Cell Research 2017 & Meeting zu Annex 31 und Annex 35

Am 15. Mai 2017 fand in der Aula der TU Graz der Workshop “Highlights of International Fuel Cell Research 2017” statt. Über 70 Teilnehmer*innen aus 13 Ländern besuchten diese Veranstaltung,

welche von der Arbeitsgruppe für Brennstoffzellensysteme und Wasserstofftechnologie organisiert und ausgerichtet wurde.

Prof. Harald Kainz, Rektor der Technischen Universität Graz, eröffnete den Workshop und begrüßte die renommierten Wissenschaftler. Theodor Zillner, Vertreter des österreichischen Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie (bmvit), wies auf die Bedeutung des internationalen Netzwerks IEA und die internationale Zusammenarbeit in Wissenschaft und Technologie hin.

D.J. Liu, Argonne National Laboratory USA und Operating Agent von Annex 31 und Fabio Matera, Consiglio Nazionale delle Ricerche Italien und Operating Agent von Annex 35, stellten das IEA Technology Collaboration Programme und die Annexe vor. Prof. Viktor Hacker, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz und lokaler Organisator des Workshops, gab einen kurzen Überblick über die Forschungsgruppen im Bereich Brennstoffzellen in Österreich. In der Hauptsession präsentierten und diskutierten die Experten in 15 Vorträgen die Ergebnisse und wissenschaftlichen Errungenschaften der internationalen Brennstoffzellenentwicklung. Am Abend bot die Postersession die Möglichkeit zur Diskussion mit den Experten und nationalen Vertretern der Annexe.

Das kombinierte Meeting zu Annex 31 und Annex 35 wurde am 16. Mai 2017 in den Räumen des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik abgehalten. Hideo Inoue, Alexander Dyck und Werner Lehnert hielten Fachvorträge zu den Forschungsaktivitäten an ihren jeweiligen Einrichtungen. Die Planung der zukünftigen Aktivitäten, Veröffentlichungen und Konferenzen bildete die zweite Hälfte des Meetings. Das Annex Meeting wurde von einer Laborführung am ICVT, einem Gruppenfoto (Abb. 2) und einer gemeinsamen Stadtführung durch Graz abgerundet.



Abb. 2: Gruppenbild vom kombinierten Annex 31 und Annex 35 Meeting an der TU Graz am 16. Mai 2017.

4.4. 11th International Summer School on Advanced Studies of PEFCs

Die Summer School findet jährlich, alternierend in Graz und Yokohama statt. Im Jahr 2018 wurde diese von der Arbeitsgruppe organisierte Veranstaltung vom 21. – 25. August an der TU Graz abgehalten.

Der einwöchige Intensivkurs beinhaltete sowohl elektrochemische Grundlagen, Aspekte der Katalyse, Thermodynamik und Messtechniken von Brennstoffzellensystemen als auch die Wasserstofferzeugung, die Wasserstoffspeicherung und relevante Anwendungen. Internationale Vortragende und Teilnehmer*innen aus Industrie und Forschung trugen dazu bei, diese Veranstaltung zu einem charaktvollen und interessanten Tag zu machen. Vier Forscher aus Israel, Deutschland, Österreich und Japan hielten im Rahmen des inkludierten Workshops Keynote-Vorträge zu unterschiedlichen Aspekten von Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie.

Teilnehmende Studierende hatten auch die Gelegenheit, ihre jeweiligen wissenschaftlichen Projekte und Erfolge zu präsentieren. In der Postersession wurden 33 Poster von teilnehmenden Studierenden ausgestellt und diskutiert. Unterschiedliche Themen wurden im vorgestellt – von Brennstoffherstellung und -handhabung, über Katalysatorsynthese und -charakterisierung bis hin zum Zelldesign. Die besten Beiträge bzw. die jeweiligen Autor*innen wurden mit Posterpreisen ausgezeichnet.



Abb. 3: Abschlussfoto der 11th International Summer School on Advanced Studies of PEFCs am Campus der TU Graz.

4.5. System-, Stapel- und Zellentwicklung, Verlängerung der Lebensdauer für portable Brennstoffzellen

4.5.1. Ethanolreformierung

Ethanol ist ein attraktiver Energieträger für den Einsatz in mobilen Brennstoffzellensystemen. Es besitzt eine hohe volumetrische Energiedichte, ist einfach in konventionellen Flüssigtanks zu transportieren und wird großtechnisch hergestellt. Aus ökologischer Sicht ist es erneuerbar und besitzt eine geringe Toxizität im Vergleich zu anderen Wasserstoffträgern wie zum Beispiel Ammoniak und Methanol. Der Fokus in diesem Forschungsprojekt lag auf der Entwicklung einer Reformereinheit und der Charakterisierung von dafür geeigneten Katalysatoren mit reinem Ethanol und Bio-Ethanol (ED95).

Seit wenigen Jahrzehnten wird Ethanol als erneuerbarer Energieträger in Verbrennungsmotoren eingesetzt. Im Transportsektor wird es als Biokraftstoff dem Benzin beigemischt (5,7 wt%, Österreich, 2017). In hohen Anteilen, mit 65 – 85 vol%, ist Bio-Ethanol als „Superethanol E 85“ bei einer Vielzahl von europäischen Tankstellen erhältlich. Für schwere Dieselfahrzeuge wird ED95, mit 96,5 vol% Ethanol, als Ersatzkraftstoff verwendet. Anstelle von Benzin werden Zusatzstoffe zur Denaturierung und zur Verbesserung der Zündeigenschaften beigemischt. Aufgrund der hohen Reinheit und der im Aufbau begriffenen Infrastruktur wurde am Institut ED95 für den Einsatz in Brennstoffzellen für den Transportsektor getestet.

4.5.2. Luziflow

Die Entwicklung langzeitstabiler Lufterlektroden für Zink-Luft Fließbatterien stellt einen Aspekt einer Brückentechnologie zwischen Brennstoffzellen- und Batteriesystemen dar. Die Lufterlektrode hat dabei dieselben Anforderungen wie die Elektrode einer Brennstoffzelle – Gase müssen an ihr zur Reaktion gebracht werden und die elektrochemischen Produkte in den Elektrolyten eingebracht werden, gute elektrische Leitfähigkeit ist Voraussetzung für hohe Leistungsdichte und Effizienz des Systems. Die Zink-Luft Fließbatterie zeichnet sich durch gute Umweltverträglichkeit, einen kompakten Systemaufbau, sowie durch die Verwendung des häufigen und kostengünstigen Speichermaterials Zink aus.

4.5.3. Transfer of ex-situ measured properties to in-situ application of new high performance PEMFC electrocatalysts

Durch die fortgeschrittene Entwicklung innovativer Brennstoffzellensysteme und Optimierung der Betriebsbedingungen für hohe Lebensdauer, gibt es eine immer größere Nachfrage nach Kostengünstigen Brennstoffzellenkomponenten mit hoher Leistung. Um die Anschaffungskosten für den Endverbraucher zu senken ist der direkteste Ansatz, die Produktion billiger zu gestalten. Der Platinkatalysator und die Art der Aufbringung machen mit 37 und 41 % bei höheren Produktionsvolumina den größten Teil der Kosten für die Fertigung aus.

Das Projekt befasste sich mit der Entwicklung automatisierter Herstellungsverfahren von Hochleistungselektroden mit niedrigem Edelmetallgehalt. Folgende Faktoren sind dabei entscheidend:

- Hohe Oberflächenspezifische Aktivität der aktiven Metallnanopartikel.

- Stabilität des Legierungssystems aus Platin und Übergangsmetall bei den üblichen sauren pH-Werten
- Das Verhältnis von aktiven Metallnanopartikel und Kohlenstoffträger in der Elektrode
- Der Gehalt an Polymerelektrolyt
- Die chemische Struktur des Kohlenstoffträgers (Vulcan vs Ketjen Black)

Diese Faktoren wurden untersucht und optimiert, um ein Herstellungsverfahren für Membran-Elektroden-Einheiten mit innovativem Platin-Kupfer-Katalysator zu entwickeln. Dabei wurde eine Aktivschicht aus Katalysator, Kohlenstoffträger und Polymerelektrolyt über ein automatisiertes Ultraschallsprühverfahren direkt auf die Membran aufgetragen und in der 25 cm² Einzelzelle charakterisiert. Leistung in der Einzelzelle und Aktivität des Platin Kupfer auf Ketjen Black Kohlenstoff übertrafen konventionelle Platinkatalysatoren.

4.5.4. Teilnahme an einem Ringversuch nach vorgeschriebenem Messprotokoll

Ziel des von Holger Janssen (Forschungszentrum Jülich) vorgeschlagenen Ringversuchs war die Evaluierung der Qualität und Reproduzierbarkeit von Experimenten auf diversen Testständen unterschiedlicher Bauart.

4.5.5. GO DEFC

Das FWF-Projekt mit dem Titel „GO DEFC - Graphenoxid basierte MEEs für Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle“ ist eine Kooperation von drei Universitäten (Universität Maribor, Universität Ljubljana und Technische Universität Graz) und zielt darauf ab, neue Anodenkatalysatoren mit Nicht-Edelmetallen und neue Anionenaustauschermembranen auf Basis nachhaltiger und wirtschaftlicher Materialien für die Direkt-Alkalische-Ethanol Brennstoffzelle zu entwickeln.

5 Ergebnisse

5.1. Ethanolreformierung

Die Reformierung von Ethanol und die Charakterisierung von dafür geeigneten Katalysatormaterialien stellen einen Weg der Brennstoffversorgung für mobile Systeme dar. Die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) und die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (MCFC) sind in der Lage den Energieträger direkt zu verstromen. Zur besseren Prozesskontrolle wird in der Anwendung ein Dampfreformer vorgeschaltet, um ein wasserstoffreiches Brenngas zu erzeugen. Wird eine Hochtemperatur-PEMFC eingesetzt, ist zusätzlich ein Wassergas-Shiftreaktor erforderlich. Dieser reduziert den Kohlenmonoxidanteil im Synthesegas auf < 3 vol%. Die Anforderungen an die Reinheit des Brenngases sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Anforderungen verschiedener Hochtemperatur-Brennstoffzellen an das Brenngas.

	HT-PEMFC	MCFC	SOFC
CO ₂	20 vol%	-	-
CO	3 vol%	-	-
NH ₃	1 vol%	1-3 vol%	3 vol%
Schwefel gesamt	4 ppm	0,5 ppm	1 ppm
Halogene	4 ppm	1 ppm	5 ppm

Die Dampfreformierung erzeugt Synthesegas mit definierter Zusammensetzung aus Kohlenwasserstoffen. Gekoppelt mit Hochtemperatur-Brennstoffzellen vereinfacht der Einsatz einer Reformereinheit die Prozesskontrolle. Die Reformierung von Ethanol erfolgt nach Reaktionsgleichung (1).



Neben den thermodynamischen Produkten (H₂, CO, CO₂, CH₄ und H₂O) können auch Kohlenwasserstoffe wie Acetaldehyd, Ethen und Ethan als Zwischen- und Nebenprodukte entstehen, die zur Verkokung und damit zur Deaktivierung des Systems führen. Der Einsatz des Bio-Ethanol-Kraftstoff (E95) setzt sich zu 3,5 vol% aus weiteren Kohlenwasserstoffen zusammen. Als Hauptkomponente wird Methanol zur Denaturierung zugemischt. In geringeren Mengen sind kurzkettige Alkane, Alkohole, Ketone, Ester, Säuren und Aldehyde enthalten. Zudem können im einstelligen ppm-Bereich Schwefel und Halogene enthalten sein, die zur schnellen Deaktivierung der Katalysatormaterialien führen. Neben der Katalysatorentwicklung sind ausführliche Untersuchungen zur Katalysatorbeständigkeit und Deaktivierungsverhalten im Fokus der derzeitigen Forschung und Entwicklung, um in naher Zukunft brennstoffzellenunterstützte Fahrzeuge zu kommerzialisieren.

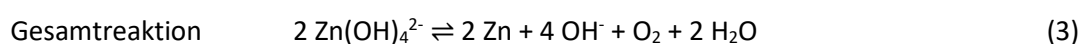
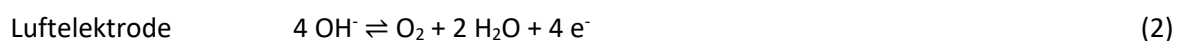
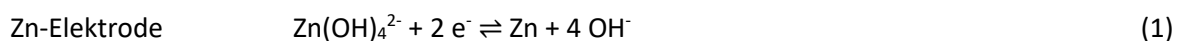
Im Labor für Brennstoffzellen- und Wasserstoffsysteme wurde eine Reformereinheit zur Umsetzung von Bio-Ethanol betrieben (siehe Abb. 4). In den Experimenten wurde ein kommerzieller Katalysator charakterisiert und in einem Langzeittest mit Ethanol (lab grade) und Bio-Ethanol (ED95) getestet. Dabei wurden der Einfluss des Langzeitbetriebs, Variation von Betriebsparametern und Regeneration auf die Katalysatorlaufzeit bis zur Desaktivierung untersucht. Die experimentell erhaltenen Daten dienen zur Umsetzung eines Reformers-Brennstoffzellen-Systems für den Transport.



Abb. 4: Ethanol-Reformer im Brennstoffzellen-Labor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

5.2. Luziflow

In der Zink-Luft Fließbatterie wird nur ein Aktivmaterial, Zn(OH)_4^{2-} , in einem externen Tank gespeichert. Der zweite Reaktand – Sauerstoff – wird aus der Luft entnommen. Die chemischen Reaktionen in einer Zink-Luft Fließzelle sind in den Reaktionsgleichungen (1), (2) und (3) zusammengefasst.



Für die Katalyse der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) beim Laden sowie der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) beim Entladen werden edelmetallfreie Oxidkatalysatoren wie

Perovskite (ABO_3) und Spinelle (AB_2O_4) verwendet. Im Zuge des Projektes wurde ein skalierbarer Herstellungsprozess für diese bifunktionalen Elektroden entwickelt. Die Herstellung und der Charakterisierungsablauf sind in Abb. 5 schematisch dargestellt.

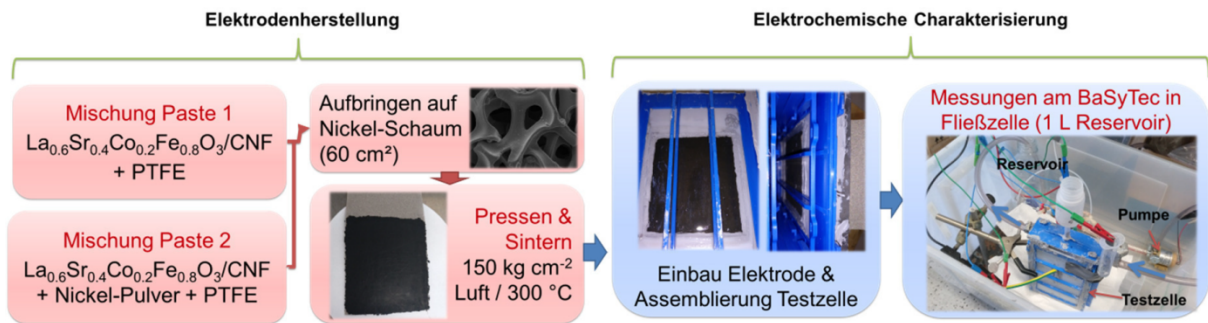


Abb. 5: Herstellung der Lufterlektroden (linke Hälfte) und Aufbau der Fließzelle zur elektrochemischen Charakterisierung (rechte Hälfte).

8 M KOH mit 0,5 M ZnO wurde mit einer Oberflächenfließgeschwindigkeit von 2 cm s⁻¹ durch die Fließzelle gepumpt. Die 60 cm² großen bifunktionalen Lufterlektroden wurden bei ± 50 mA cm⁻² zyklisch betrieben (2 h Pulsladen, 1 h Entladen) und deren Lade- und Entladepotentiale sowie das Zellpotential mit einer Zink-Gegenelektrode über die gesamte Betriebszeit aufgezeichnet. Dies ermöglichte die Identifizierung von Degradationsmechanismen und eine Evaluierung der Stabilität der Elektrode im Dauerbetrieb. Die Potentialdifferenz zwischen Laden und Entladen geben dabei Aufschluss über die Langzeitstabilität der Elektrode bzw. über die Aktivität des Katalysators gegenüber der Sauerstoffumsetzung.

Abb. 6 zeigt den Verlauf der ersten 100 h einer Langzeitmessung mit ansteigender Stromdichte. Die Lufterlektrode zeigte dabei eine stetige Verbesserung der Lade- und Entladepotentiale, was einer Verringerung der Potentialdifferenz (ΔV) zwischen Laden und Entladen entspricht. Dieser Effekt wird auf eine graduelle Verbesserung der Benetzbarkeit der Elektrode mit Elektrolyt zurückgeführt. Gerade zu Beginn der Messungen ist die Elektrodenoberfläche sehr stark hydrophob (Elektrolyt perlt sehr leicht von der Oberfläche ab), allerdings nimmt diese Hydrophobizität während des Betriebs sukzessive ab, was auf die Degradation des PTFE-Bindemittels hindeutet.

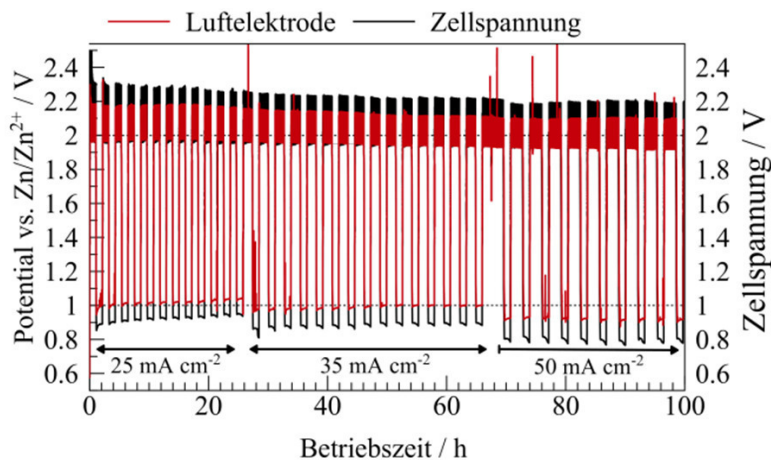


Abb. 6: Die ersten hundert Stunden einer Langzeitmessung einer 60 cm² großen Lufterlektrode im Fließzellenbetrieb mit einer Zinkplatte als Gegenelektrode.

Wie in Abb. 7 erkennbar, konnte mit dieser Elektrode eine Gesamtbetriebszeit von 300 h mit 100 Zyklen erreicht werden. Die Pulsladepotentiale – als rote Balken in Abb. 6 und in Rot in Abb. 7 erkennbar – waren während der ganzen Messperiode sehr konstant mit einem maximalen Potential von unter 2,2 V vs. Zn/Zn²⁺.

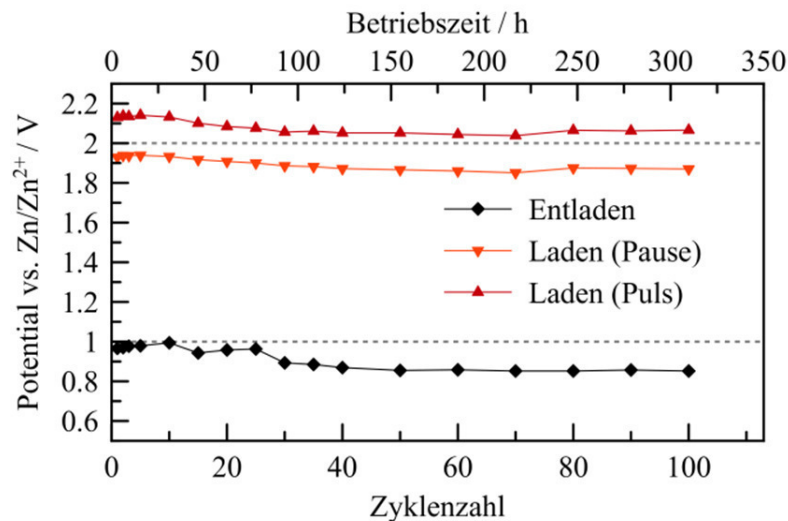


Abb. 7: Gesamte Verlauf der Langzeitmessung einer 60 cm² großen Lufterlektrode über insgesamt 100 Zyklen und 300 h.

60 cm² große Lufterlektroden für den bifunktionalen Betrieb (Sauerstoffreduktionsreaktion und Sauerstoffentwicklungsreaktion) konnten im Labormaßstab hergestellt und im Langzeitbetrieb von 300 h erfolgreich getestet werden. Bei einer praxisnahen Stromdichte von 50 mA cm⁻² wurden Entladepotentiale von 0,8 V vs. Zn/Zn²⁺ und Ladepotentiale im 2,0 V erzielt.

5.3. Transfer of ex-situ measured properties to in-situ application of new high performance PEMFC electrocatalysts

Hochleistungselektroden (hohe Spannung und hohe Stromdichten, hohe Protonenleitfähigkeit) für portable Brennstoffzellensysteme erfordern eine exakte Kontrolle und Optimierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften und der Mikro- und Mesoposität der elektrochemisch-aktiven Materialien, d.h. der Elektroden und Polymerelektrolytmembranen. Durch den Einsatz eines Sprühbeschichters konnte die Elektrolytmembran gezielt mit einer Aktivschicht aus Katalysator und Polymerelektrolyt beschichtet werden. Die Beschichtung erfolgt dabei nach dem Prinzip der Ultraschallzerstäubung, wie in Abb. 8 dargestellt ist.

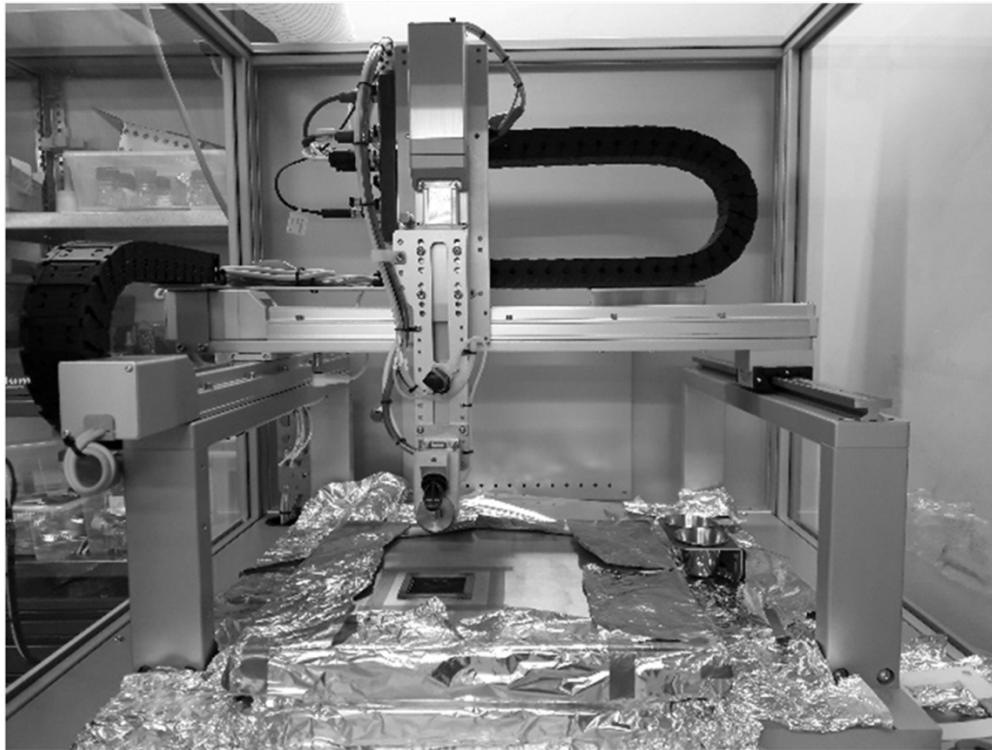
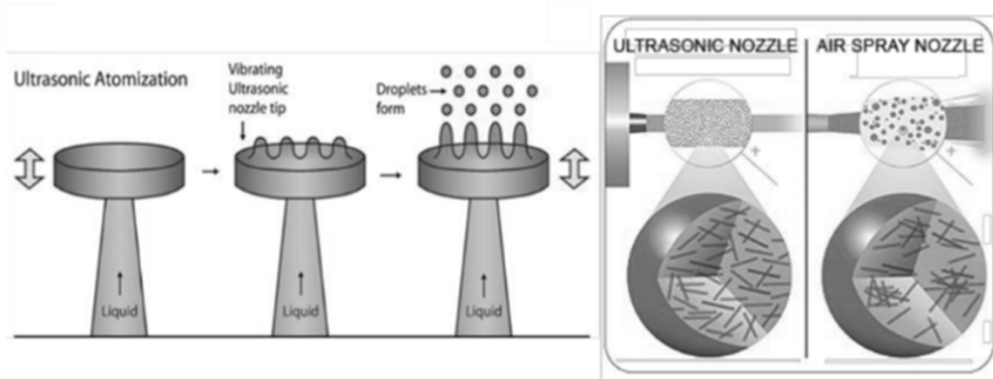


Abb. 8: Prinzip der Ultraschallzerstäubung und Vergleich mit konventioneller pneumatischer Zerstäubung sowie ein Foto des Ultraschall-Sprühbeschichters im Brennstoffzellenlabor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Tab. 2 zeigt eine Gegenüberstellung eines im Projekt synthetisierten Katalysators (PtCu_3/C) mit einem kommerziell erhältlichen Katalysator (Pt/C). Der eigens hergestellte Katalysator weist sowohl eine geringere Edelmetallbeladung als auch eine höhere Massenaktivität auf. In beiden Fällen diente Carbon Black Vulcan XC72 als Trägermaterial.

Tab. 2: Katalysatorspezifikationen der beiden untersuchten Spezies.

	Trägermaterial	Beladung / wt%	Massenaktivität / A mg Pt^{-1}
PtCu_3/C	Vulcan XC72	8,5	2
Pt/C	Vulcan XC72	50	0,27

Nach der Beschichtung einer Nafion NM211 Membran mit dem Sprühbeschichter wurde die fertige, mit Katalysator beschichtete Membran (CCM) mit Beladung $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, zwischen zwei mit Kohlenstoff beschichtete Gas-Diffusionsschichten (GDL) von Sigracet positioniert und in eine 5 cm^2 Testzelle fixiert und eine Polarisationskurve und ein Impedanzspektrum aufgenommen. Die Leitfähigkeit der Aktivschicht wurde mittels einer am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik weiterentwickelten Methode in derselben Testzelle und denselben CCMs bestimmt.

Die geringere Beladungsdichte des PtCu_3/C -Katalysators bedingt längere Gas-Transportwege zu den aktiven Zentren (diffusionslimitierter Bereich). Daraus ergibt sich eine geringe Leistungsdichte von 90 mW cm^{-2} in der PtCu_3/C -basierten Elektrode im Vergleich zur Pt/C basierten. Im kinetisch limitierten Bereich nahe der OCV (beginn der Kurve) ist der Spannungsverlust identisch. Das macht deutlich, dass weitere Optimierungsschritte in Bezug auf die Katalysatorstruktur nötig sind, um in einer Brennstoffzelle dieselbe hohe Leistungsdichte zu erreichen (Abb. 9).

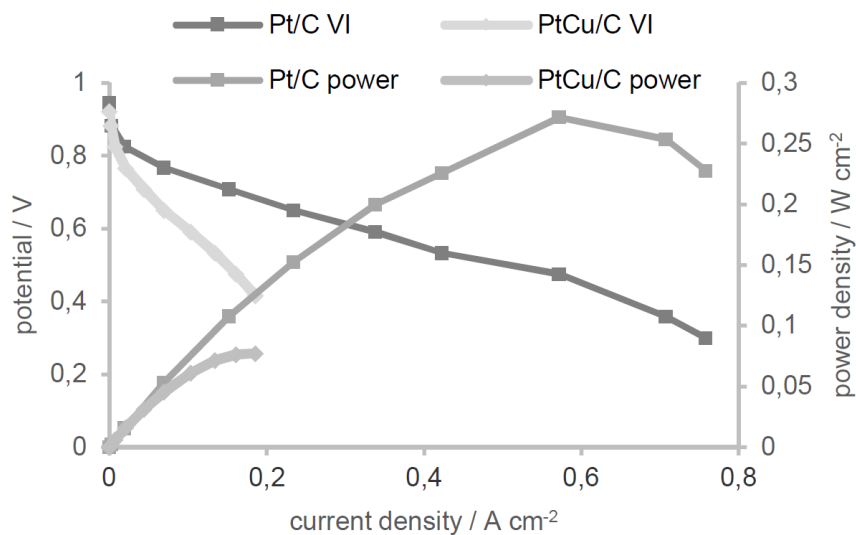


Abb. 9: Polarisationskurven der automatisch hergestellten Elektroden mit $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$.

Die Protonenleitfähigkeit der Aktivschicht (Abb. 10) mit PtCu_3/C ist bei allen Feuchtestufen höher als jene mit Pt/C . Daraus lässt sich auf ein hohes Potential für PtCu_3/C als Kostengünstigen Ersatz für Pt/C schließen. Mittels der Ultraschallsprühbeschichtung konnte eine hohe Leistung der Pt/C basierten Elektrode erzielt werden. Außerdem zeichnen sich die Beschichtungen durch sehr hohe Gleichmäßigkeit aus.

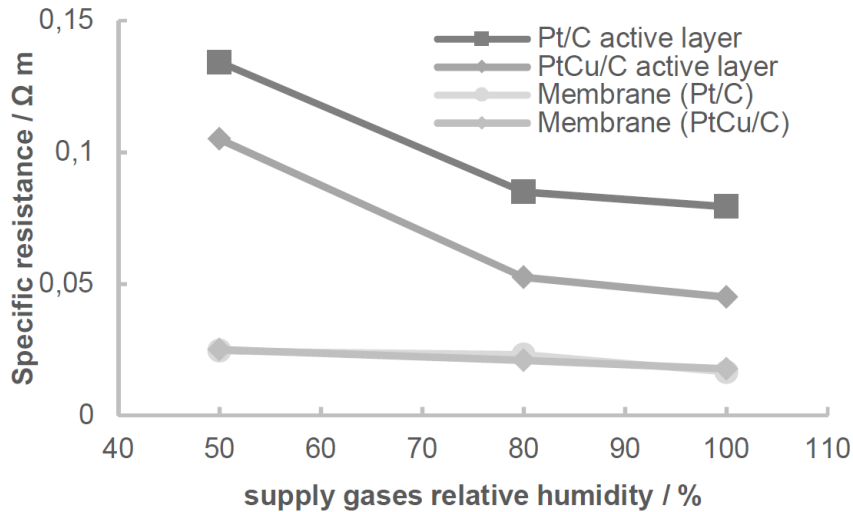


Abb. 10: Spezifischer Protonenleitungs-widerstand der charakterisierten Materialien bei unterschiedlicher relativer Feuchte.

5.4. Teilnahme an einem Ringversuch nach vorgeschriebenem Messprotokoll

Im Annex Meeting am 16. Mai 2017 wurde von Holger Janssen (Forschungszentrum Jülich) der Vorschlag eingebracht, ein Ringexperiment (**Round Robin** Experiment) mit Brennstoffzellen vom FZ Jülich zu machen, um die Qualität und Reproduzierbarkeit von Testserien zu evaluieren.

Neben anderen internationalen Einrichtungen (Karlsruher Institut für Technologie, Deutschland; Consiglio Nazionale delle Ricerche, Italien; Forschungszentrum Jülich, Deutschland; Tsinghua University, China) hat auch das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz an diesem Ringexperiment teilgenommen. Dazu musste ein bestehender Teststand auf die Bedürfnisse der Zelle umgebaut werden (Heizpatronen, Regler, Befeuchtung). Die Messungen wurden nach einem vom FZ Jülich vorgegebenen **Messprotokoll über einem Zeitraum von mehreren Monaten** durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten hohe Leistungen, im Vergleich zu kommerziell erhältlichen MEAs (Membran-Elektroden-Einheiten). Die Reproduzierbarkeit war sehr zufriedenstellend (Abb. 11), jedoch kam es aufgrund der vorgegebenen kritischen Betriebsbedingungen zu einer deutlichen Degradation. Die finale Evaluierung von allen Teilnehmern des Round Robin Experiments ist noch ausständig.

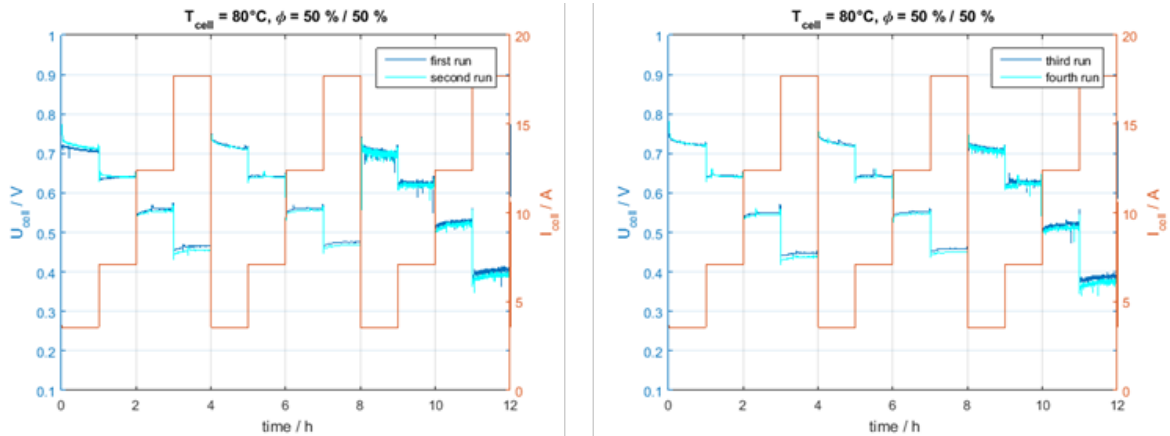


Abb. 11: IEA - Round Robin Test mit Brennstoffzelle des FZ Jülich: Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Spannungsverlaufs mit vier Messserien.

5.5. GO DEFC

Bei Direktethanol-Brennstoffzellen (DEFC) fehlen noch aktive und effiziente Elektrokatalysatoren für die alkalische Ethanol-Oxidationsreaktion (EOR). Es wurde eine neue „instant“-Reduktionssynthesemethode entwickelt, um kohlenstoffgeträgerte ternäre PdNiBi-Nanokatalysatoren mit verbesserter EOR-Aktivität herzustellen. Die synthetisierten Katalysatoren wurden mit einer Vielzahl von Analyseverfahren in Bezug auf Struktur und Zusammensetzung hin charakterisiert, um ihre Morphologie und Oberflächenchemie mit der elektrochemischen Leistung zu korrelieren. Die im Projekt „GO DEFC“ gewonnenen Erkenntnisse werden genutzt, um die Leistungsdichte, die Lebensdauer der Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs), die katalytische Aktivität und die Langzeitstabilität von mono-/bi- oder trimetallischen Katalysatoren für Ethanoloxidationsreaktion (EOR) und Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) in alkalischen Medien einschließlich Graphen und funktionalisiertem Graphen als Kohlenstoffträgermaterialien zu verbessern.

Graphenoxid (GO) ist ein kostengünstiges Material, welches sich aus kommerziell erhältlichem Graphit herstellen lässt. Eigenschaften wie eine große Oberfläche, hohe elektrische Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und die Fähigkeit sehr einfach chemisch modifizierbar zu sein, machen das Material zusätzlich interessant.

Die Leistungssteigerung der Membranen wird durch die Zugabe funktionalisierter GO-Materialien angestrebt, wodurch die Ionenleitfähigkeit sowie die chemische, thermische und mechanische Stabilität erhöhten und dem Ethanol-Crossover in der Zelle vorgebeugt wird (Abb. 12).



Abb. 12: Graphenoxid-basierende Anionenaustauschermembranen.

Die Forschungsarbeiten an der Technischen Universität Graz fokussieren sich auf die Verbesserung der katalytischen Aktivität und die Langzeitstabilität der mono/bi- oder trimetallischen Katalysatoren in Hinblick auf die EOR und ORR in alkalischen Medien. Kohlenstoffgeträgerte PdNiBi Katalysatoren (Abb. 13) wurden mittels einer neuen „instant“ Reduktionssynthesemethode hergestellt und physikochemisch sowie elektrochemisch in der Halbzelle charakterisiert. Die Modifizierungen dieser Synthesemethode führten zu kleineren Partikelgrößen und einer homogenen Verteilung der Nanopartikel auf dem Kohlenstoff, wodurch eine hohe spezifische Aktivität und Massenaktivität mit einem geringen Onset-Potential für die alkalische EOR erzielt wurde.

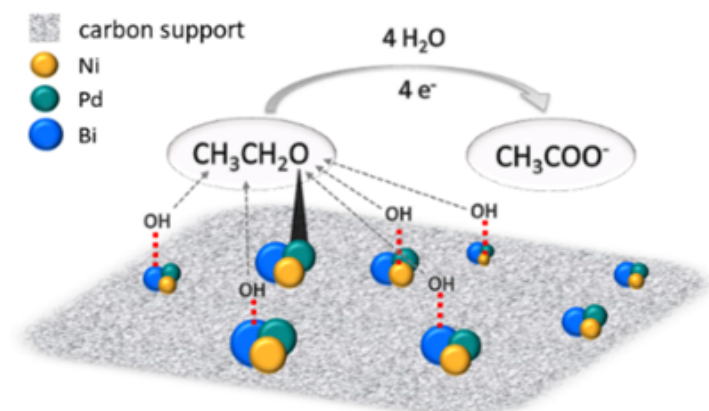


Abb. 13: Kohlenstoffgeträgerte PdNiBi Katalysatoren für die alkalische EOR.

Mit den neu entwickelten Katalysatoren werden Elektroden mittels eines vollautomatischen Ultraschallsprühprozesses hergestellt und kombiniert mit den GO basierenden Anionenaustauschermembranen wird die Leistung der MEAs in Vollzellen analysiert.

Die kohlenstoffgeträgerten ternären Pd₈₅Ni₁₀Bi₅-Anodenkatalysatoren wurden sowohl nach dem üblichen als auch nach dem modifizierten „instant“-Reduktionsverfahren unter Verwendung von Vulkan XC72R als Katalysatorträgermaterial synthetisiert (Katalysatorzusammensetzung: 60 wt%

Kohlenstoffträger und 40 wt% Metall). Das modifizierte Instantverfahren wurde auf der Basis des üblichen Instantverfahrens mit folgenden Modifikationen entwickelt.

Die Precursorsalzlösung wird durch Auflösen von PdCl₂-Salz in 10 mL Reinstwasser mit zusätzlich 1,5 mL 1 M HCl anstelle von NaCl nach Reaktionsgleichung (1) hergestellt. Dies führt zu einer besseren Löslichkeit und schnelleren Auflösungszeit.



Das Lösen des Ni(NO₃)₂·6H₂O Salzes erfolgt in 10 mL Reinstwasser mit zusätzlich 1,5 mL 1 M HCl. Die Precursorersalzlösung BiCl₃ (aq.) wird in ähnlicher Weise mit einigen Tropfen HCl hergestellt.

Der gesamte Syntheseprozess wird unter N₂-Atmosphäre im Eisbad durchgeführt. Vulkan XC72R-Kohlenstoff wird in 60 mL Reinstwasser (ohne Zugabe von 2-Propanol) dispergiert und die Suspension mit einer Ultraschallsonde (Hilscher, UP400s) zweimal für 5 min mit einem Zyklus von 0,6 und einer Amplitude von 40% behandelt. Danach werden die Precursorsalzlösungen unter ständiger Behandlung mit Ultraschall zur Rußdispersion Vulcan XC72R gegeben und der pH-Wert der Mischung mit 1 M NaOH auf 10 eingestellt. Die Zugabe des Reduktionsmittels NaBH₄ (~ 5 Äq.) zur Katalysator-Dispersion erfolgt in Stücken (reine feste Form) oder tropfenweise in flüssiger Form (0,6 mL 1 M NaOH und 6 mL Reinstwasser).

Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 60 °C kräftig gerührt (Anmerkung: die N₂-Spülung wird nach 1 h abgeschaltet), um die kohlenstoffgetragenen Katalysatoren Pd₈₅Ni₁₀Bi₅/C^(III) (NaBH₄(s)) und Pd₈₅Ni₁₀Bi₅/C^(III) (NaBH₄(l)) zu erhalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird eine mehrfache Wäsche mit Reinstwasser und Zentrifugation durchgeführt. Abschließend werden die gereinigten Katalysatorproben bei 40 °C für 24 h getrocknet. Abb. 14 zeigt eine schematische Darstellung der modifizierten „instant“-Reduktionssynthesemethode.

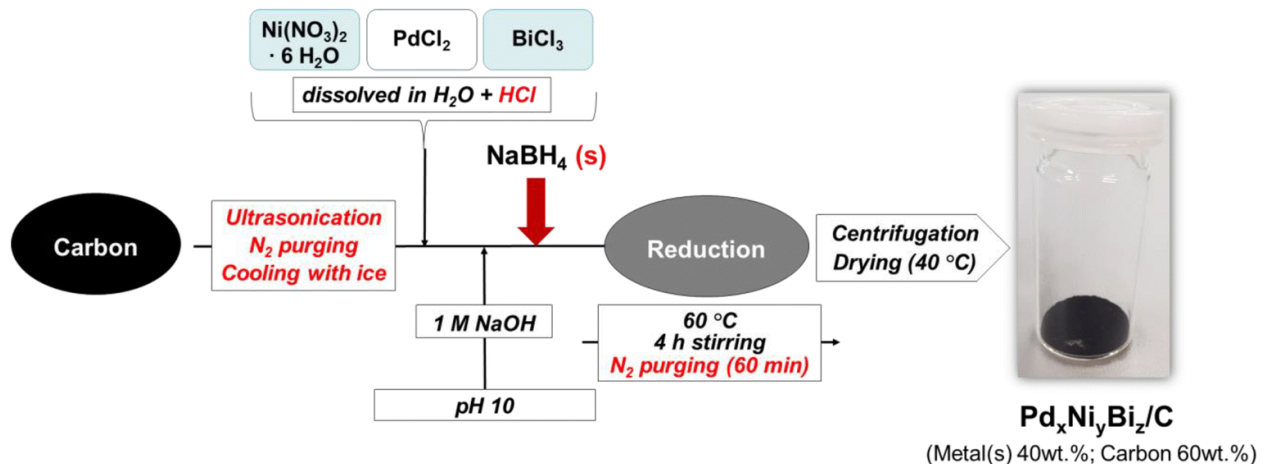


Abb. 14: Modifiziertes „instant“-Reduktionssyntheseverfahren - Änderungen zum üblichen „instant“-Reduktionssyntheseverfahren sind rot markiert.

In diesem Projekt wurde erfolgreich eine neue Synthesemethode für kohlenstoffgeträgerte PdNiBi-Legierungs-Nanokatalysatoren entwickelt, wobei Modifikationen in der Synthesemethode zu Katalysatoren mit kleinerer Partikelgröße und einer homogeneren Verteilung auf dem Kohlenstoffträgermaterial führten. Der Pd₈₅Ni₁₀Bi₅/C^(III)-Katalysator zeigt eine hervorragende spezifische und Massenaktivität (150 mA cm⁻²; 2678 mA mg⁻¹) mit einem niedrigen Onset-Potential

(0,207 V) für das alkalische EOR. Es wurde festgestellt, dass die Synthese des Pd₈₅Ni₁₀Bi₅/C(II)-Katalysators in N₂-Atmosphäre, die Verwendung von HCl und die Zugabe von festem NaBH₄ zu der höchsten EOR-Leistung unter allen Katalysatorproben führt, wobei die Aktivität in der Reihe Pd₈₅Ni₁₀Bi₅/C^(II) > Pd/C_{komm.} > Pd₈₅Ni₁₀Bi₅/C^(I) > Pd₈₅Ni₁₀Bi₅/C^(III) abnimmt. Wir zeigen weiterhin, dass die Zugabe von Ni und Bi zu monometallischem Pd die EOR-Stabilität und die Nebenprodukttoleranz aller ternären Pd₈₅Ni₁₀Bi₅/C-Katalysatoren im Vergleich zu kommerziellen Pd/C-Katalysatoren verbessert. Die laufende Forschung konzentriert sich auf fortschrittliche Katalysatorträgermaterialien wie reduziertes Graphenoxid und N-dotiertes Graphen, die zu einer allgemeinen Verbesserung der EOR-Stabilität und Haltbarkeit führen können. Nichtsdestotrotz weist unser Syntheschema auf eine neue Strategie zur Optimierung der Struktur, Homogenität und Gesamtleistung von ternären PdNiBi-Katalysatoren auf Kohlenstoffträgern hin.

5.6. Relevante Publikationen der Projekte

Luziflow:

Pichler, BE, Mayer, K & Hacker, V 2018, 'Long-term Operation of Perovskite-catalyzed Bifunctional Air Electrodes in Rechargeable Zinc-Air Flow Batteries' Batteries & Supercaps'.

<https://doi.org/10.1002/batt.201800094>

Bifunktionale Lufterlektroden mit einem La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃-Perowskit-Katalysator für die O₂-Reduktion und O₂-Entwicklung werden in kleinem Maßstab (4 cm²) und in vergrößerten Größen (50–55 cm²) hergestellt und in Einheitszellen mit fließendem Elektrolyten getestet. Die Langzeitstabilität sowie die Spannungseffizienz der Lufterlektrode konnten signifikant verbessert werden.

GO-DEFC:

Cermenek, B, Genorio, B, Winter, T, Wolf, S, Connell, JG, Roschger, M, Letofsky-Papst, I, Kienzl, N, Bitschnau, B & Hacker, V 2020, 'Alkaline Ethanol Oxidation Reaction on Carbon Supported Ternary PdNiBi Nanocatalyst using Modified Instant Reduction Synthesis Method' Electrocatalysis'.

<https://doi.org/10.1007/s12678-019-00577-8>

In dieser Arbeit wird die Entwicklung einer neuen „Instant reduction synthesis method“ zur Herstellung von kohlenstoff-geträgerten ternären PdNiBi Katalysatoren für eine gesteigerte Aktivität zur Oxidation von Ethanol beschrieben. Die synthetisierten Katalysatoren werden physikochemisch und elektrochemisch charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen homogen verteilte Metall Nanopartikel auf dem Kohlenstoff Trägermaterial, was zur Entwicklung von hoch aktiven Katalysatoren für die Ethanol Oxidation in alkalischem Medium führte.

6 Vernetzung und Ergebnistransfer

Die Dissemination der im Projekt behandelten Teilaspekte erfolgte durch die aktive Teilnahme an internationalen Konferenzen und Tagungen. So konnten die Erkenntnisse weiterführend diskutiert und validiert werden. Die enge Kooperation mit verschiedenen Unternehmen schlägt sich direkt in wirtschaftlichem Nutzen nieder.

Ein zentrales Element der internationalen Vernetzung stellte der IEA Workshop „Highlights of International Fuel Cell Research 2017“ dar. Dieser wurde am 15. Mai 2017 in den Räumlichkeiten der Technischen Universität Graz abgehalten und erlaubte tiefere Einblicke in die Ergebnisse und wissenschaftlichen Errungenschaften der internationalen Brennstoffzellenforschung. Vertreter des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie (Theodor Zillner) sowie der repräsentierten Annexe (D.J. Liu für Annex 31 und Fabio Matera für Annex 35) und der Arbeitsgruppe für Brennstoffzellensysteme und Wasserstofftechnologie (Viktor Hacker) eröffneten den Diskurs mit ihren Keynote-Vorträgen. International aufgestellte Wissenschaftler*innen präsentierten in 15 Vorträgen, Postern und im persönlichen Gespräch ihre jeweiligen Erkenntnisse und Forschungsergebnisse.

Das am 16. Mai 2017 abgehaltene Meeting der beiden vertretenen Annexe diente der Koordination sowie der weiterführenden Planung von gemeinsamen Projekten. Der in dieser Berichtsperiode abgehaltene Ringversuch wurde auf diesem Meeting beschlossen.

Die „11th International Summer School on PEFCs“ bot am 23. August 2018 den Rahmen für den „4th International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells“. Dieser wurde an der TU Graz abgehalten und war mit Vorträgen international renommierter Forscher und einer Postersession für Studierende ein besonderes Highlight.

- Prof. Dario Dekel von Technion, Israel Institute of Technology, hielt den ersten Vortrag. Thema seines Live-Videobeitrags war die alkalische Membran-Brennstoffzelle.
- Als Vertreter der industriellen Forschung der ElingKlinger AG behandelte Dr. Michael Götz die industrialisierte Herstellung von PEM-Stacks und -Komponenten.
- Dr. Reinhard Tatschl von AVL List in Graz präsentierte die 3D Multiphysik-Simulation von PEFCs, sowie Modellierungsmethodologie und ausgewählte Anwendungen.
- Der letzte Vortrag wurde von Prof. Ken-Ichiro Ota von der Yokohama National University gehalten. Sein Beitrag über Brennstoffzellen- und Wasserstoffprojekte in Japan zeigte die Möglichkeiten, die Zukunft mit richtungweisenden Technologien positiv zu gestalten.

Im Zuge des Ergebnis- und Wissenstransfers werden Summer Schools und Workshops abgehalten. Die „13th International Summer School on PEFCs“ wird vom 24.-29. August 2020 an der TU Graz abgehalten werden. Internationale Studierende erhalten die Gelegenheit, an einem einwöchigen Intensivkurs mit Posterpräsentation teilzunehmen. Die Themen umfassen sowohl Grundlagen zur Brennstoffzellensystemen und Wasserstofftechnologie als auch Mess- und Charakterisierungsmethoden, fortschrittliche Anwendungsgebiete und aktuelle Forschungs- und Entwicklungsfelder. Diese haben direkten Bezug zu den Erkenntnissen und Ergebnissen, welche im Rahmen der IEA-Kooperationsprojekte gewonnen wurden.

7 Schlussfolgerungen, Ausblick und Empfehlungen

Aus den Erkenntnissen und Ergebnissen der laufenden und abgeschlossenen Projekte konnten weitere Kooperationen und Projekte initiiert werden. Aktuelle weltweite Entwicklungen zeigen, dass die effiziente Nutzung erneuerbarer Energieträger einen flexiblen Zugang zu Technologie und Forschung erfordert. Das national und international präsente Projektteam der TU Graz konnte sich im Rahmen der IEA diesen Herausforderungen stellen und zukunftssträchtige Technologien entwickeln und weiter vorantreiben.

Durch die Teilnahme an einem Ringversuch konnte die Präzision von elektrochemischen Charakterisierungsmethoden im Brennstoffzellenlabor am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz validiert werden. Die Zusammenarbeit mit anderen Partnern der IEA Forschungsk Kooperation hat maßgeblich für den Erfolg dieses Unterfangens beigetragen.

Die tiefgehende Untersuchung ternärer PTNiBi-Katalysatoren basiert auf dem unter diesem Programm erfolgreich abgeschlossenen Projekt „e!polycat“. In diesem wurde die Entwicklung und Charakterisierung neuer Materialien für Brennstoffzellen, die Ethanol effizient in elektrische Energie umwandeln, vorangetrieben. Das Projekt „GO DEFC“ stellt hier einen wesentlichen Schritt in Richtung einer kosteneffizienten und leistungsfähigen Direkt-Ethanol Brennstoffzelle (DEFC). Die Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle wird auf Grund des flüssigen Brennstoffs und damit einhergehendem einfachen Betankens als einer der möglichen Kandidaten für portable Systeme angesehen.

Die Bereitstellung von Brennstoff durch die vorgeschaltete Reformierung des Flüssigkraftstoffs Ethanol verbindet die Vorteile einer einfachen Betankung des Systems mit der hohen Effizienz von Wasserstoff-Luft-Brennstoffzellen. Diese Strategie wurde in einem industrienahen Forschungsprojekt erfolgreich bearbeitet und umgesetzt.

Literaturverzeichnis (im Rahmen des Projekts entstanden)

- <https://www.tugraz.at/institute/ceet/be-intl/fc-summer-school/> (abgerufen am 08. Jänner 2020; 11:43)
- <http://www.ieafuelcell.com/index.php?id=10> (abgerufen am 13. Jänner 2020; 14:22)
- Bock, S & Zacharias, R 2018, 'Hochreiner Wasserstoff aus ICVT-Laboranlage' *CEET konkret*, pp. 26-27.
- Cermenek, B, Genorio, B, Winter, T, Wolf, S, Connell, JG, Roschger, M, Letofsky-Papst, I, Kienzl, N, Bitschnau, B & Hacker, V 2020, 'Alkaline Ethanol Oxidation Reaction on Carbon Supported Ternary PdNiBi Nanocatalyst using Modified Instant Reduction Synthesis Method' *Electrocatalysis*. <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00577-8>
- Grandi, M, Stark, A & Hacker, V 2018, 'Automatisierte Herstellung von Hochleistungselektroden für Niedertemperatur-Brennstoffzellen' *CEET konkret*, pp. 28-29.
- Pichler, B & Hacker, V 2017, 'Entwicklung langzeitstabiler Lufterlektroden für Zink-Luft Fließbatterien' *CEET konkret*, pp. 32-33.
- Pichler, B & Hacker, V 2018, 'Langzeitstabile 60 cm²-Lufterlektroden für wiederaufladbare Zink-Luft Fließbatterien' *CEET konkret*, pp. 36-37.

Fachartikel in peer-reviewten Journalen

- Cermenek, B, Genorio, B, Winter, T, Wolf, S, Connell, JG, Roschger, M, Letofsky-Papst, I, Kienzl, N, Bitschnau, B & Hacker, V 2020, 'Alkaline Ethanol Oxidation Reaction on Carbon Supported Ternary PdNiBi Nanocatalyst using Modified Instant Reduction Synthesis Method' *Electrocatalysis*. <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00577-8>
- Cermenek, B, Ranninger, J, Feketeföldi, B, Letofsky-Papst, I, Kienzl, N, Bitschnau, B & Hacker, V 2019, 'Novel highly active carbon supported ternary PdNiBi nanoparticles as anode catalyst for the alkaline direct ethanol fuel cell' *Nano Research*, vol. 12, no. 3, pp. 683-693. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2277-z>
- Chaiburi, C, Cermenek, B, Pichler, BE, Grimmer, C & Hacker, V 2019, 'Ethanol: Tolerant Oxygen Reduction Reaction Catalysts in Alkaline Media' *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, vol. 16, no. 2, JEECS-16-1071, pp. 021004. <https://doi.org/10.1115/1.4041979>
- Pichler, BE, Berner, BS, Rauch, N, Zelger, C, Pauling, H-J, Gollas, B & Hacker, V 2018, 'The impact of operating conditions on component and electrode development for zinc-air flow batteries' *Journal of applied electrochemistry*, vol. 48. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1233-z>
- Pichler, BE, Mayer, K & Hacker, V 2018, 'Long-term Operation of Perovskite-catalyzed Bifunctional Air Electrodes in Rechargeable Zinc-Air Flow Batteries' *Batteries & Supercaps*. <https://doi.org/10.1002/batt.201800094>
- Grimmer, I, Zorn, PJ, Weinberger, S, Grimmer, C, Pichler, BE, Cermenek, B, Gebetsroither, F, Schenk, A, Mautner, F-A, Bitschnau, B & Hacker, V 2017, 'Ethanol tolerant precious metal free cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells' *Electrochimica acta*, vol. 228, pp. 325-331. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.087>

Poster

- Wolf, S, Roschger, M, Cermenek, B, Lemoine, C & Hacker, V 2019, 'Development and Characterization of Carbon Supported Ternary PdNiBi Anode Catalysts for the Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell' 5th International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells as part of the 12th International Summer School on PEFCs, Yokohama, Japan, 29/08/19 - 29/08/19, .
- Roschger, M, Wolf, S, Cermenek, B, Genorio, B & Hacker, V 2019, 'Graphene Oxide Based Anode Catalysts for Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells' 5th International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells as part of the 12th International Summer School on PEFCs, Yokohama, Japan, 29/08/19 - 29/08/19, .
- Wolf, S, Cermenek, B, Roschger, M & Hacker, V 2019, 'Carbon Supported Ternary PdNiBi Electrocatalysts for Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells (ADEFCs)', La Grande Motte, France, 15/09/19 - 18/09/19, .
- Marius, B & Hacker, V 2019, 'Challenges in flow field manufacturing, testing and simulation for PEM fuel cells' Interdisciplinary Endeavour in Technology at Nanoscale, Water and Environment. University of Split, Split, Croatia, 9/10/19 - 11/10/19, .
- Cermenek, B & Hacker, V 2018, 'Ethanol to Power' Minisymposium Verfahrenstechnik 2018, Linz, Austria, 4/04/18 - 4/04/18, .
- Hacker, V, Ranninger, J, Cermenek, B, Feketeöldi, B, Spirk, C, Hesse, J & Ribitsch, V 2018, 'Optimization of the Catalyst and Membrane Performance by addition of various Additives for the alkaline Direct Ethanol Fuel Cell', Wien, Austria, 16/04/18 - 19/04/18, .
- Pichler, BE, Pauling, H-J & Hacker, V 2018, 'Manufacture and Operation of 60 cm² Zinc-Air Flow Batteries with Bifunctional Air Electrodes' 4th International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells as part of the 11th International Summer School on PEFCs, Graz, Austria, 23/08/18 - 23/08/18, .
- Pichler, BE, Rauch, N & Hacker, V 2018, 'Influence of operating conditions on the long-term performance of bifunctional air electrodes', Trondheim, Norway, 10/04/18 - 12/04/18, .

Konferenzbeiträge

- Cermenek, B & Hacker, V 2018, Ethanol to Power. in WM Samhaber, S Schneiderbauer & M Rezaei (eds), *14th MINISYMPOSIUM CHEMICAL & PROCESS ENGINEERING and 5th PARTICLE FORUM: Book of Abstracts*. 1 edn, Johannes Kepler Universität Linz, Johannes Kepler University, Linz, pp. Poster 1.2, 14th MINISYMPOSIUM CHEMICAL & PROCESS ENGINEERING and 5th PARTICLE FORUM, Linz, Austria, 4/04/18.
- Hacker, V & Cermenek, B 2018, Enhanced ethanol oxidation reaction in alkaline direct alcohol fuel cells. in P Kulesza, L Adamczyk & I Szaniawska (eds), *International Symposium on Electrocatalysis - Book of Abstracts: Recent Advances in Electrocatalysis and Photoelectrocatalysis*. Szczryk, Poland, pp. 40-41, International Symposium on Electrocatalysis, Szczryk, Poland, 29/08/18.
- Pichler, BE, Hacker, V, Zelger, C, Taucher-Mautner, W, Gollas, B & Pauling, H-J 2018, Development of zinc-air flow batteries by investigating compact zinc deposition and improving air electrode cycling stability. in *Proceedings of 7th Transport Research Arena TRA 2018*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1963636>

- Pichler, BE, Rescec, L & Hacker, V 2017, Bifunctional air electrodes for zinc-air flow batteries. in K Bouzek (ed.), *11th European Symposium on Electrochemical Engineering: Today's research for tomorrow's technologies*. Prague, pp. 83, Prague, Czech Republic, 4/06/17.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: IEA-Standorte der Technology Collaboration on Advanced Fuel Cells.	10
Abb. 2: Gruppenbild vom kombinierten Annex 31 und Annex 35 Meeting an der TU Graz am 16. Mai 2017.	13
Abb. 3: Abschlussfoto der 11 th International Summer School on Advanced Studies of PEFCs am Campus der TU Graz.	14
Abb. 4: Ethanol-Reformer im Brennstoffzellen-Labor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.	18
Abb. 5: Herstellung der Luftelektroden (linke Hälfte) und Aufbau der Fließzelle zur elektrochemischen Charakterisierung (rechte Hälfte).	19
Abb. 6: Die ersten hundert Stunden einer Langzeitmessung einer 60 cm ² großen Luftelektrode im Fließzellenbetrieb mit einer Zinkplatte als Gegenelektrode.	20
Abb. 7: Gesamte Verlauf der Langzeitmessung einer 60 cm ² großen Luftelektrode über insgesamt 100 Zyklen und 300 h.	20
Abb. 8: Prinzip der Ultraschallzerstäubung und Vergleich mit konventioneller pneumatischer Zerstäubung sowie ein Foto des Ultraschall-Sprühbeschichters im Brennstoffzellenlabor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.	21
Abb. 9: Polarisationskurven der automatisiert hergestellten Elektroden mit 0,4 mg Pt cm ⁻² .	22
Abb. 10: Spezifischer Protonenleitungswiderstand der charakterisierten Materialien bei unterschiedlicher relativer Feuchte.	23
Abb. 11: IEA - Round Robin Test mit Brennstoffzelle des FZ Jülich: Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Spannungsverlaufs mit vier Messserien.	24
Abb. 12: Graphenoxid-basierende Anionenaustauschermembranen.	25
Abb. 13: Kohlenstoffgeträgerte PdNiBi Katalysatoren für die alkalische EOR.	25
Abb. 14: Modifiziertes „instant“-Reduktionssyntheseverfahren - Änderungen zum üblichen „instant“-Reduktionssyntheseverfahren sind rot markiert.	26

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Anforderungen verschiedener Hochtemperatur-Brennstoffzellen an das Brenngas.	17
Tab. 2: Katalysatorspezifikationen der beiden untersuchten Spezies.	21

Abkürzungsverzeichnis

CCM	Catalyst coated membrane
DEFC	Direct ethanol fuel cell
EOR	Ethanol oxidation reaction
GDL	Gas diffusion layer
MCFC	Molten carbonate fuel cell
MEA	Membrane electrode assembly
OCV	Open circuit voltage
OER	Oxygen evolution reaction
ORR	Oxygen reduction reaction
PEM	Proton exchange membrane
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell
SOFC	Solid oxide fuel cell

**Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie,
Mobilität, Innovation und Technologie (BMK)**

Radetzkystraße 2, 1030 Wien

[bmk.gv.at](https://www.bmk.gv.at)