

14.09.2021

Projektbegleitender Ausschuß

Herstellung, Skalierung und Charakterisierung von Perowskit-Nanopartikeln für die Konstruktion neuartiger Elektroden zum Zweck der elektrolytischen Erzeugung chemischer Energieträger (H₂O-PRO))

Tim Hülser

IUTA – Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Wasserelektrolyse auf Basis von PeROwskit-Nanopartikeln für Festoxid-Brennstoffzellen und Alkalielektrolyse (H₂O-PRO)

Durchführende Forschungseinrichtungen:

Institut für Energie und Umwelttechnik e. V., IUTA

UP Transfer GmbH an der Universität Potsdam (UPT)

Geplante Laufzeit:

24 Monate

Ziel ist die Entwicklung eines verfahrenstechnischen Konzepts zur Produktion kostengünstiger, nachhaltiger Perowskit-basierter Nanopartikel in Spray-Flammen Prozessen im Technikumsmaßstab für den Einsatz in Festoxid Brennstoffzellen (SOFC) oder der Alkalielektrolyse

Herausforderung:

- Skalierung bestehender **Spray-Flammen-Syntheseprozesse** im Labormaßstab und Beibehaltung der spezifischen Materialeigenschaften (FE 1)
- **Strukturelle und funktionale Charakterisierung** von Kristallphasen (Optische und elektrochemischen Referenzmethoden) (FE 2)
- Erprobung neuer Materialien in SOFC/SOEC/Elektrolyse **unter Praxisbedingungen (FE + KMU)**

Die Stromerzeugung aus Solaranlagen und Windkraftwerken unterliegt wetterbedingten Schwankungen
Speicherung von „grüner Energie“.

Die Wasserstoffherzeugung:

AF1: Festoxid-Brennstoffzellen im Elektrolysemodus (Wasser + CO₂ zu CH₄/Kohlenwasserstoffen;
Wasser zu H₂) oder

AF2: Alkalielektrolyse in flüssiger Phase (Wasser zu H₂).

Vorteil:

gute Skalierbarkeit

flächendeckende Implementierung bereits heute technisch gut vorstellbar (Nutzung des Erdgasnetzes)

Aktuelle Fragestellungen:

Degradation des kommerziell verwendeten Zellen mit LSCF (Lanthan Strontium Cobalt Ferrit)

Schwefelanfällige Brenngasanoden

exakte Reaktionsmechanismen an der Anodenoberfläche so wie die optimalen Katalysatoreigenschaften
noch Gegenstand der aktuellen Forschung



Perowskit-basierte Materialien in Elektrolyseuren zur Wasserstoffherzeugung teure Edelmetalle ersetzen

Nanopartikel:

Eigenschaften der Partikel sind größenabhängig (hohes Oberflächen-zu-Volumen – Verhältnis)
→ hohe Spezifität zur Einstellung gewünschter Eigenschaften notwendig.

Größenabhängige Eigenschaften:

Farbe, Magnetismus, Leitfähigkeit, Reaktivität, katalytische/redox-chemische Aktivität

Spray-Flammen-Syntheseprozesse:

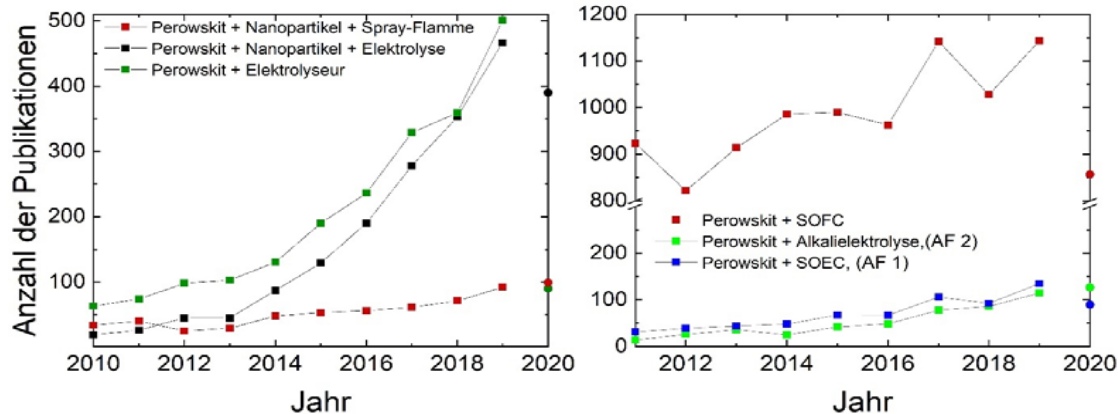
- Etablierte Syntheseprotokolle (SP) für eine Vielzahl an Metalloxiden (TiO_2 , Fe_2O_3 ,, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) im Labormaßstab (hohe Spezifität)
- Etablierte SP im Technikumsmaßstab für „einfache Oxide“ (hohe Spezifität)
- Etablierte Synthesen im Industriemaßstab für „einfache Oxide“ (geringe Spezifität)
- Hochspezifische komplexe Oxide in hinreichenden Mengen sind bisher schwer verfügbar

Stand der Forschung und Perspektiven



Entwicklung leistungsfähigerer Perowskit-basierter anorganischer (Nano-)Materialien mit verbesserten katalytischen Eigenschaften:

- die **flexible Herstellung** (Zusammensetzung, Größenverteilung, Phasenzusammensetzung der optimierten Katalysatormaterialien **in ausreichender Menge** (technischer Maßstab > 10 kg);
- die optimale (und gleichzeitig wirtschaftliche) **Konfektionierung der Katalysatormaterialien** auf die jeweiligen technischen Einsatzbedingungen
- eine **prozessrelevante Charakterisierung** der strukturellen und katalytischen Eigenschaften (z.B. Oberfläche, Morphologie bzw. Kristallparameter, Verfügbarkeit von Gitter-Sauerstoff, usw.)

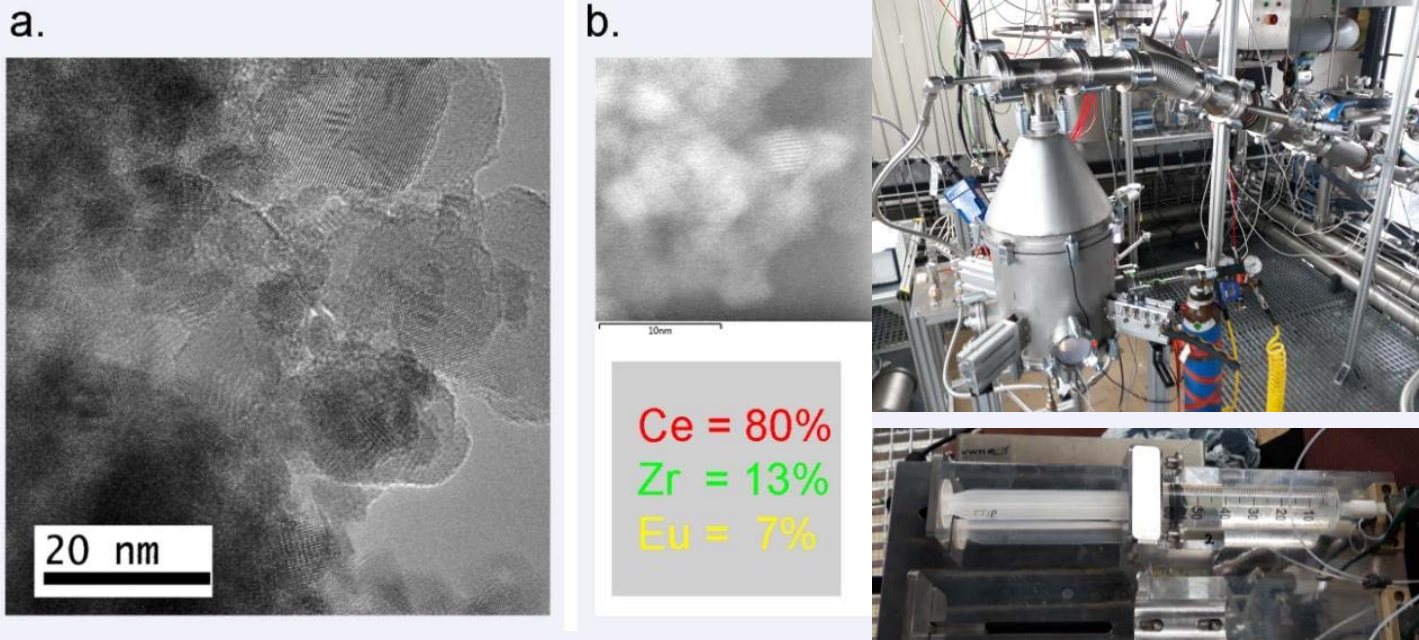


	2025	2030	2040	2050
Zu installierende Elektrolysekapazitäten (GW, kumuliert)	1,5	14,4	68,8	146,3
Elektrolysatorproduktionskapazität (GW pro Jahr)	1,0	3,7	6,6	8,6
Investitionskosten Elektrolyse (Euro/kW)	600	450	350	300
Kumulierte Anlageninvestitionskosten (CAPEX) (Mio. Euro)	900	7.318	28.546	53.453
Jährliche OPEX Elektrolyseanlagen (Mio. Euro)	27	220	856	1.604
Direkte Vollzeitbeschäftigte	1.125	2.619	3.528	4.044
Indirekte Vollzeitbeschäftigte	2.700	6.286	8.467	9.706

Stand der Forschung und Entwicklung



Spray-Flammen-Syntheseprozesse:



Erfolgreich etablierte Synthese von Eu dotiertem Zirkon/Ceroxid-Mischoxiden → Übertrag auf Perowskit-Materialien aus **SFB 247**



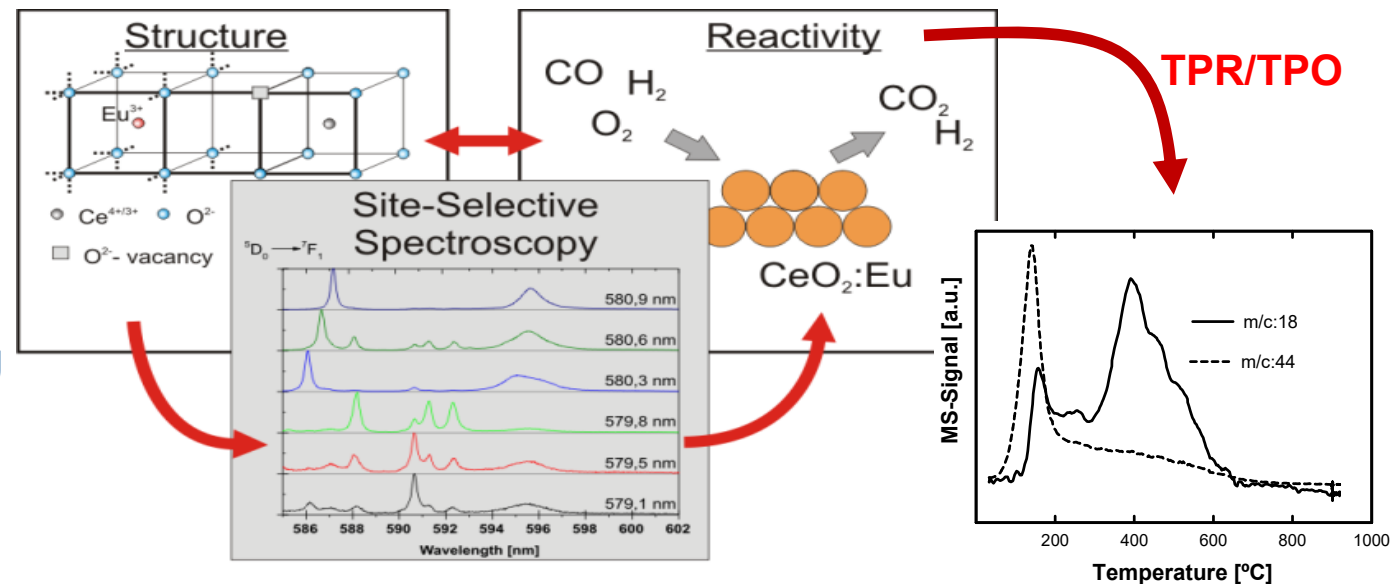
Technikumsmaßstab
verfügbar

Stand der Forschung und Entwicklung

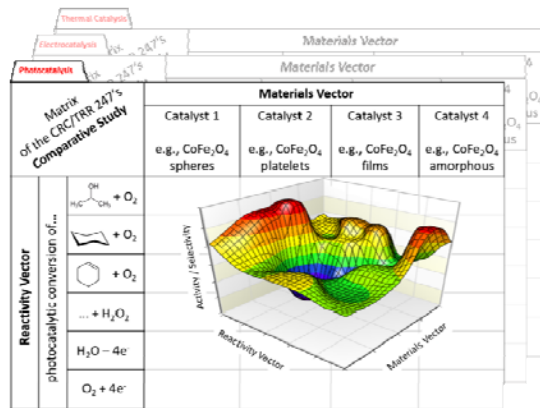


Nutzung von **struktur-spez. und optischen** Techniken zur Charakterisierung (gekoppelt mit elektrochemischen Referenzmethoden) von Kristallphasen (FE 2)

Hochempfindliche Strukturanalyse zur Verfolgung von Veränderungen und Alterungsprozessen in Perowskite-Elektroden auch in sehr kleinen Partikeln und Domänen. (z.B. Degradierung durch Sr-Wanderung in SOFC/SOEC)



Hochauflösende Lumineszenzspektroskopie zur Bestimmung der Struktur von Ceroxid-Nanopartikeln (< 5 nm) Hilfe von Eu(III) Dotanden. Korrelation zwischen Struktur (z.B. TEM, XRD) und Reaktivität (u.a. TPR).⁷⁴



Quelle: <https://www.uni-due.de/sfbtrr247/overview.php>

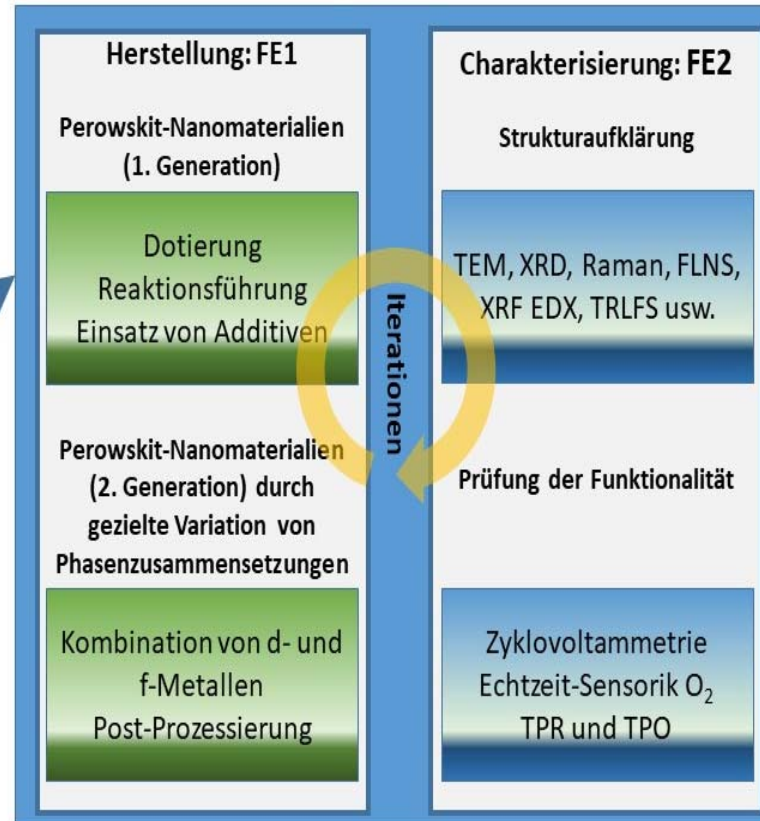
Herstellungsrezepte von **Perowskit-Nanopartikelklassen** inspiriert durch Grundlagenforschung (z.B. SFB 247).

Perowskit-Nanopartikelklassen
 $\text{La}_n\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$
 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-y}$
 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-y}$ (Ln = La, Pr, Sm, Eu)
 $\text{NdBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+y}$

Variation der f- und d-Elementanteile

Adaption Reaktor

H₂O-PRO



Materialbereitstellung an KMU

Rückkopplung an FE

Transfer

KMU

Anwendung bei Industriepartnern (z.B. SOEC)

Zielfmenge:
100g/h hochspezifisches Material

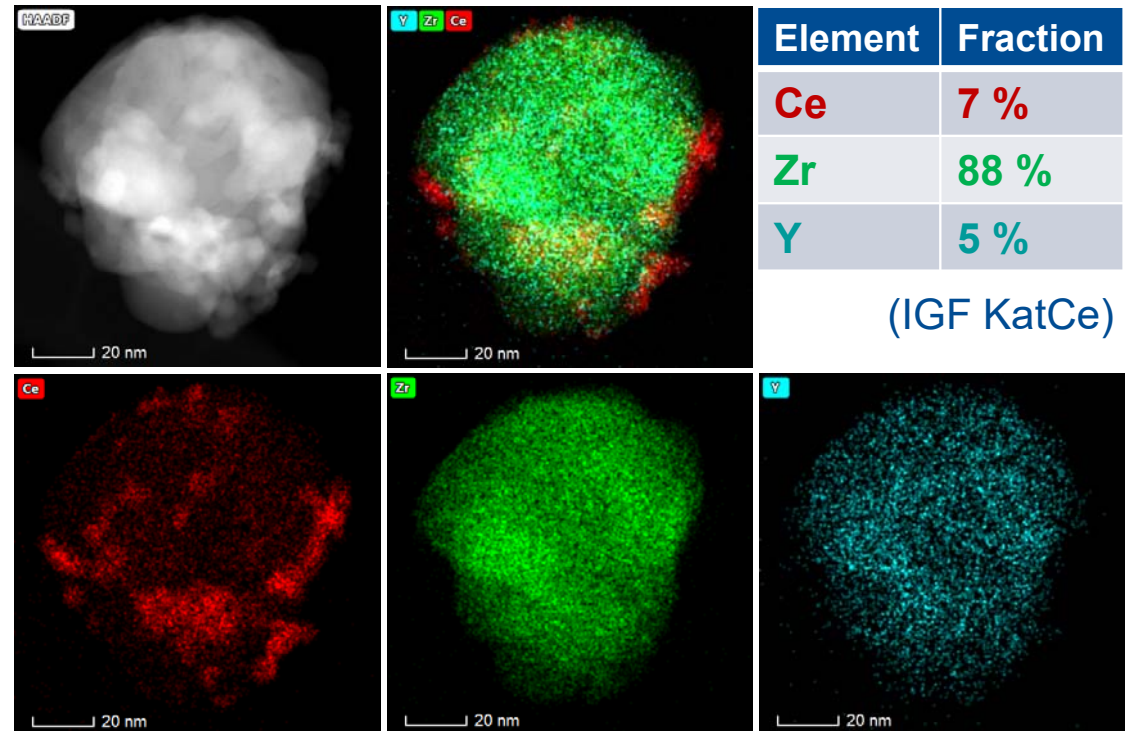
Lösungsweg: Bereitstellung neuer Partikelsysteme



Prinzipiell werden die im Projekt hergestellten Materialien weiterverarbeitet zu Elektroden für SOFC oder für die Alkali-Elektrolyse.

- Formulierungen der Pasten geheim → viel Entwicklungsarbeit.
Daher: Liefern von Rohmaterialien, struktureller Parameter und Analysen an forschende KMU (höchstes KMU-Interesse).
- Bereitstellung neuer Materialien erlaubt die industrielle Forschung an neuen Materialien (Teil der Produktion von Sunfire sind Test-Stacks für die Forschung)
- Neuer Einblick in die Stack Alterung: Einbringen einer Sonde, erste Experimente bei Kerafol (KatCe)

Beispiel:

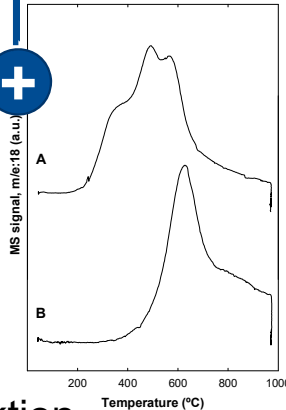


HAADF-EDX Messungen der mehrphasigen YSZ/CeO₂:Eu Partikel basierend auf einem Material der Kerafol GmbH.

Lösungsweg – Struktur-spez., optische und elektrochemische Methoden

Als Pulver

- XRD, SEM, EDX, Raman (Struktur)
- TPR, TPO (Redox-Verhalten)

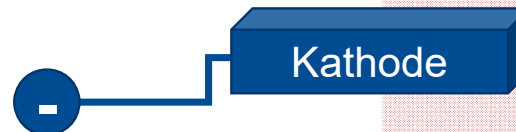
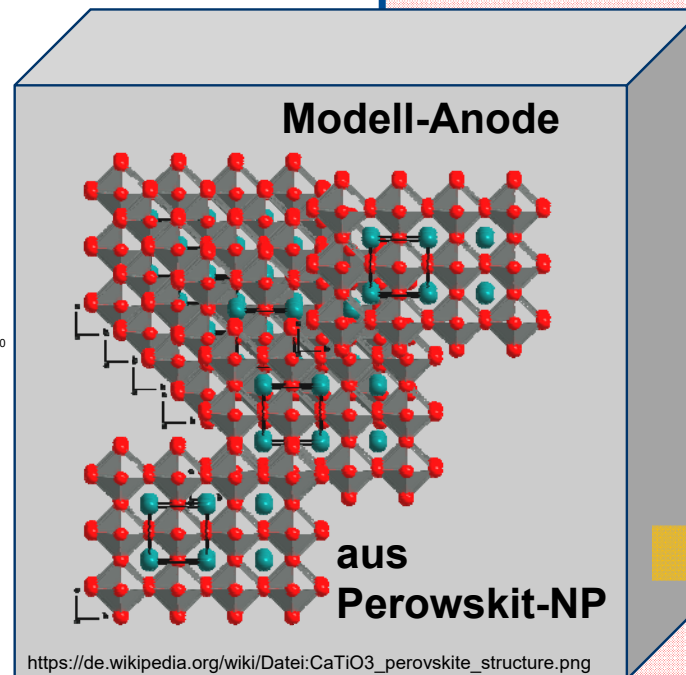


Partikel-Reduktion
gegen Temperatur (bis $T < 900^{\circ}\text{C}$)



Ziel: Test in SOEC

SOEC



Als SOEC / SOFC Stack

Anwendung (Koop. KMU):

- Anpassung der Pasten zur Herstellung von Elektroden*
- Zellparameter
- SOFC/SOEC
- Strukturelle Veränderungen für Standzeit-Untersuchungen (FLNS)

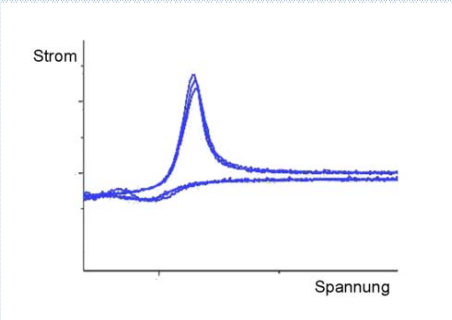
*Betriebsgeheimnis von Sunfire bzw. Kerafol



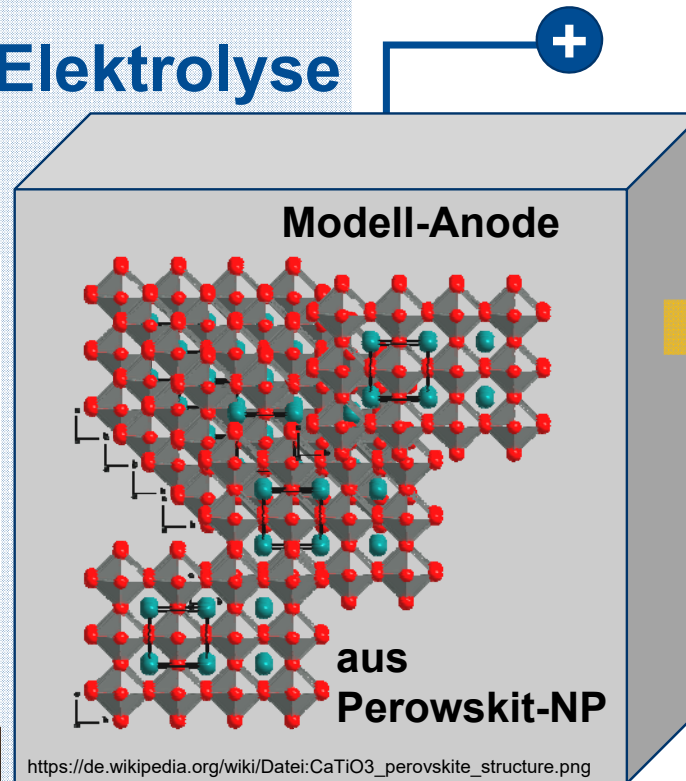
Anpassung der
Synthese FE1

Als Elektrode/RDE

- Überspannung
- Reversibilität
- Tafel-steigung



Alkali-Elektrolyse



Als Pulver

- XRD, SEM, EDX (Struktur)
- TEM, Oberfläche



Anpassung
der Synthese
FE1

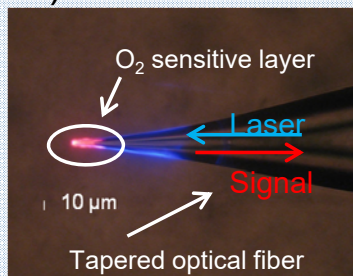
Verarbeitung zu Elektroden
(RDE)

Kathode

OER spezifisch:

O₂-Konzentrations-
Zeit-Profil (optisch)

- miniaturisierbar
- nicht-invasiv



Arbeitsdiagramm



Arbeitspaket		FE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	PM	
1 a	Sprayflammen- gestützte Partikelsynthese von nanoskaligen Perowskiten (1.Generation)	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5																		3,5	
			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5																		3,5	
1 b	Sprayflammen- gestützte Partikelsynthese von nanoskaligen Perowskiten (2.Generation)	1								0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5				0,5	0,5		6
										0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5				0,5	0,5		6
2	Strukturanalyse	1			0,3	0,3	0,3	0,3	0,3				0,3	0,3	0,3	0,3			0,3	0,3	0,3	0,3				0,3	0,3	4,5
		2			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			0,5	0,5	10
3	Dispersions- herstellung	1					0,3	0,3	0,3	0,3			0,3	0,3	0,3	0,3			0,3	0,3	0,3	0,3				0,2		3,8
							0,5	0,5	0,5	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5				0,5		6,5
4	Bestimmung der elektrokatalytischen Eigenschaften	2					0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	10
5	Katalyse, Sintern und optische Sensorik	2		1	1	1	1	1	0,5	0,5	0,5					1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5		11,5
6	Anwendung in Betrieb von Festoxid Brennstoffzellen im Elektrolyse Modus	1								0,3	0,3						0,3	0,3				0,3	0,3			0,5	2,3	
		2									0,3	0,3						0,3	0,3				0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	2,5
Arbeitsverteilung																												
HPA A			1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	0,5	0,5	0	9,5	
HPA A			1	0	0	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,9	0,3	0	0,5	0,8	10,6
HPA D			1	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1	0,5	0,5	1	1	1	0,5	0	0,5	1	1	1	0,5	0	0,5	1	0	16
HPA A			2	0	0	0,5	0,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,5	1	1	1	1	1	1	0,5	1	1	20
HPA A			2	0	1	1	1	1	1	0,5	0,8	0,8	0	0	0	0	1	0,8	0,8	0,5	0,5	0,5	0,3	0,8	0,7	0,7	0,3	14

Innovationen

- Hohe Wirkungsgrade für Umwandlung von Strom in Wasserstoff
- Optimierung der Nutzung (Auslastung) von aus Wind- und Photovoltaik-Anlagen
- Nutzung von Erdgasinfrastruktur (unter Beachtung von Randbedingungen (DVGW))
- Kopplung mit SOFC-Technologie
- Modularer Aufbau und Skalierbarkeit der Anlagen
- Reduktion des Einsatzes von teuren Metallen (z.B. Pt)
- Vermeidung von Ni, um Schwefeltoleranz zu erreichen (wichtig für Biogas)
- Wasserstoffeinsetzbarkeit („multi-purpose energy carrier“), z.B. als Kraftstoff oder zu Synthese

Nutzen für KMU

- Partikelerzeugung zur Erweiterung möglicher Edukte beim Zelldesign (neue Materialien)
- Notwendige Mengen später nur durch KMU wirtschaftlich zu erzeugen
- Flexibilisierung von Wind- und Photovoltaik-Anlagen (→ Netzstabilisierung)
 - Individuelle Lösungen vor Allem durch KMU realisierbar
 - KMU bauen Marktpräsenz weiter aus
- Dezentralisierung der Energieversorgung (u.a. durch Skalierbarkeit, Schwefeltoleranz)

Vielen Dank