

TNO PUBLIEK

Energy & Materials TransitionWesterduinweg 3
1755 LE Petten
Postbus 15
1755 ZG Pettenwww.tno.nl

T +31 88 866 50 65

TNO-rapport**TNO 2022 R12599 | Eindrapport****Openbaar eindrapport INCOME project -
Innovative Components & Materials for
Electrolysis**

Datum	15 december 2022
Auteur(s)	Ivan Garcia Torregrosa, Paige Shirvanian, Bas van Dijk, Mahmoud Ameen, Jochen Löffler
Aantal pagina's	22
Opdrachtgever	RvO
Projectnaam	Income
Projectnummer	060.37209

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2022 TNO

TNO PUBLIEK

Inhoudsopgave

1	Samenvatting	3
2	Rapportage	4
2.1	Gegevens project.....	4
2.2	Inleiding	4
2.3	Uitgangspunten, doelstellingen en samenwerkende partijen	4
2.4	Behaalde resultaten, knelpunten en perspectief voor toepassing.....	5
3	Bijdrage van het project aan de doelstellingen van de regeling	17
3.1	Duurzame energiehuishouding.....	17
3.2	Kennispositie	19
4	Openbare publicaties	20
5	Spin off	21
6	Ondertekening	22

1 Samenvatting

De omzetting van elektriciteit in waterstofgas via elektrolyse wordt gezien als een van de meest effectieve opties om een grote toevoer van duurzame elektriciteit in het energiesysteem te integreren. Elektrolyse is op dit moment echter nog (te) duur, omdat dure materialen gebruikt worden zodat voldoende lange levensduur gegarandeerd kan worden. Componenten zoals membranen, elektroden en katalysatoren die effectiever gebruik maken van materialen, of goedkopere materialen gebruiken, kunnen de grootste bijdrage leveren aan kostenreductie van elektrolyse.

Het INCOME project was gericht op de ontwikkeling van nieuwe anodische elektroden die het gebruik van edelmetalen met een factor 10 verminderen en tegelijkertijd de duurzaamheid van het systeem vergroten. Voor de uitvoering van dit project werd *spatial atomic layer deposition* (sALD) ingezet als de beste katalysator afzettingsmethode omdat deze techniek voordelen heeft voor de controle van de uniformiteit en conformiteit van de afgezette katalysatorlagen.

De belangrijkste resultaten van het project zijn:

- Met het sALD-proces kan controle verkregen worden over de penetratiediepte van de katalysator laag in poreuze substraten en poreuze transportlagen (PTL), die in PEM-elektrolyzers worden gebruikt. Hierdoor is er een significant voordeel op het gebruik en de duurzaamheid van de katalysator.
- De door sALD gefabriceerde anodische elektroden vertoonden een betere duurzaamheid dan het SoTA-referentiemonster (*state of the art*) bij blootstelling aan versnelde stresstests. Toekomstige inspanningen moeten echter worden gewijd aan het begrijpen en optimaliseren van de oxidatietoestand van de met sALD afgezette katalysator.
- Met *proof of concept* studies werd circa 40% van de prestatie van SoTA-technologie gehaald terwijl de hoeveelheid iridium met 200 keer werd verlaagd. Verdere optimalisatie van het substraat, de katalysator en de interface met het membraan zal deze technologie naar verwachting verder brengen. Een testprotocol voor een snelle screening van de passivering van de PTL werd ontwikkeld en getest voor verschillende PTL-vormfactoren en coatings. Er werden enkele eerste veelbelovende resultaten gevonden, maar de meeste van deze kandidaten moeten nog worden getest in een echte elektrolyse omgeving om de prestaties definitief te kunnen beoordelen.
- Technisch-economische beoordeling van potentiële kostenbesparingen bij de productie van MEA in grote volumes toont aan dat de kosten van iridium zeer belangrijk zijn en de reductie van het gebruik tot een aanzienlijke daling van het 'Cost of Ownership' leiden en daarmee ook tot een reductie van de prijs van waterstof ('Levelized Cost of Hydrogen, LCoH').

2 Rapportage

2.1 Gegevens project

Projectnummer	TWAS119006
Projecttitel	INCOME- Innovative Components & Materials for Electrolysis
Penvoerder en medeaanvragers	<u>TNO</u> Hydron Energy B. V. MAGNETO Special anodes
Projectperiode	01.01.2020 – 30.04.2022

Het INCOME-project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Exemplaren van dit rapport zijn te verkrijgen via de repository van openbare TNO-rapporten: <https://repository.tno.nl/>

Contactpersoon voor dit project is:
J. Löffler
jochen.loffler@tno.nl

2.2 Inleiding

De omzetting van elektriciteit in waterstofgas via elektrolyse wordt gezien als een van de meest effectieve opties om een grote toevoer van duurzame elektriciteit in het energiesysteem te integreren. Elektrolyse is op dit moment echter nog (te) duur, omdat dure materialen gebruikt worden zodat voldoende lange levensduur gegarandeerd kan worden. Componenten zoals membranen, elektroden en katalysatoren die effectiever gebruik maken van materialen, of goedkopere materialen gebruiken, kunnen de grootste bijdrage leveren aan kostenreductie van elektrolyse.

2.3 Uitgangspunten, doelstellingen en samenwerkende partijen

Het INCOME-project is volledig in overeenstemming met de routekaarten van TNO en het TKI voor waterstof als middel om de CO₂-uitstoot te verminderen en voor een concurrerende Nederlandse industrie als leverancier van waterstof gerelateerde producten en diensten. Verlaging van de kosten van waterstof door innovatie is een belangrijke doelstelling van het TKI Waterstof-programma. De ambitie van het INCOME-project was om componenten te ontwikkelen die het mogelijk maken het einddoel van het TKI-programma (een LCoH van 2 €/kg waterstof) te bereiken. De huidige kosten van waterstof hangen sterk af van zowel het elektriciteitsverbruik en de investeringskosten. Om de kosten te drukken moet dus het rendement van de elektrolyser worden verbeterd om het elektriciteitsverbruik (OPEX) te verminderen. Tegelijkertijd moeten de kosten van de elektrolyser omlaag (CAPEX). De waarde van elektrolyse voor het toekomstige energiesysteem ligt ook in het gebruik van (goedkope) overtollige elektriciteit, die slechts een beperkt deel van de tijd beschikbaar is. Als het systeem slechts een

deel van de tijd in bedrijf is, wordt het aandeel van de kapitaalkosten (CAPEX) in de totale kosten van waterstof groter en is het relevant om de CAPEX verder te verlagen. De 4 belangrijkste componenten die de kosten van de elektrolyser bepalen zijn de katalysator, de poreuze transportlaag, het membraan en de separatorplaat. INCOME richtte zich specifiek op de kosten van de eerste twee.

Het INCOME project richtte zich op het verlagen van de kosten voor de productie van groene waterstof door middel van PEM (*Proton Exchange Membrane*) elektrolyse via twee routes:

- Ontwikkeling van een innovatieve elektrode-architectuur om de kosten van de katalysator en de poreuze transportlaag (PTL) te drukken. De huidige PTL bestaat uit een dunne laag titaniumvezels. Een nieuw ontwerp van deze laag is gericht op het combineren van een minimale transportweerstand voor gas en vloeistof van en naar de elektrode en een optimaal elektrisch contact met de katalysatordeeltjes.
- Onderzoeken hoe het gebruik van iridium als katalysator kan worden verminderd door gebruik te maken van een alternatieve depositietechnologie.

De uitvoering van het project vond plaats in zeer nauwe samenwerking tussen TNO, Magneto en Hydron Energy. Tijdens maandelijkse vergaderingen werden de meest veelbelovende strategieën en het ontwerp van de experimenten voorgesteld en besproken.

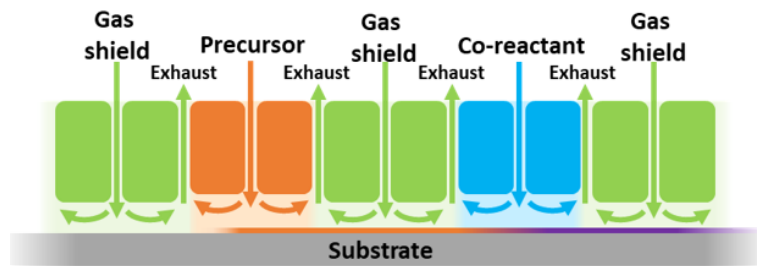
2.4 Behaalde resultaten, knelpunten en perspectief voor toepassing

2.4.1 Verminderen van de hoeveelheid katalysator

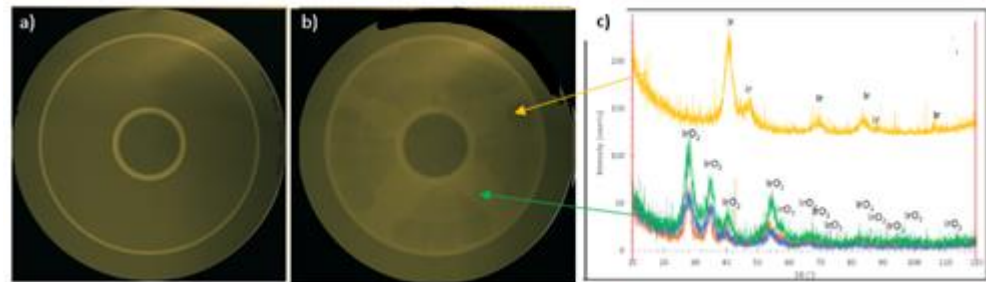
2.4.1.1 Optimalisatie sALD coatingproces op vlakke substraten

Om de conformiteit en uniformiteit van het sALD-coatingproces (*spatial atomic layer deposition*) te onderzoeken werden twee verschillende substraten gebruikt. Vlakke Silicium (Si) *wafers* en gepolijste Titanium (Ti) ronde elektrodes met een diameter van 4 mm werden gecoat onder verschillende omstandigheden zoals temperatuur en samenstelling van het gasmengsel.

De oppervlaktevoorbereiding van het substraat is een belangrijke stap in het sALD-proces. Daarom werden de Si substraten voorbehandeld met een TiO₂-coating met sALD zodat een vergelijkbaar filmgroeiemechanisme verkregen kon worden zoals op de poreuze transportlagen in een elektrolyser welke van Ti gemaakt zijn. Een schema van het sALD-proces is weergegeven in figuur 1. Tijdens het proces wordt het monster in een monsterhouder geplaatst die vervolgens wordt overgebracht naar een roterende schijf. Terwijl de schijf draait, wordt het monster achtereenvolgens blootgesteld aan verschillende gassen waarbij chemische reacties plaatsvinden op het oppervlak van het monster. Elke rotatie is hierbij een volledige atoomlaagdepositie (ALD) cyclus. Eerste sALD-testen op vlakke substraten lieten een grote inhomogeniteit in de materiaalstructuur en de oxidatietoestand van de coatings zien zoals getoond in figuur 2.



Figuur 1 Schematische weergave van de gasstroom tijdens sALD op een vlak oppervlak.



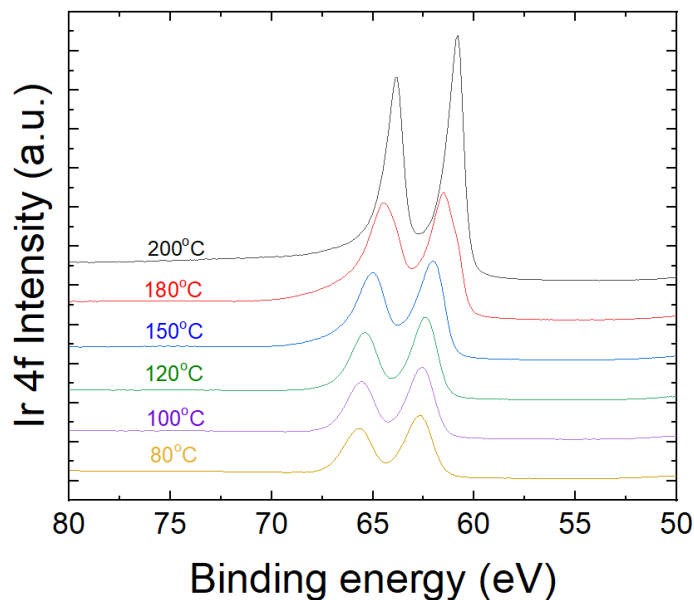
Figuur 2 a), b), optisch beeld van een vlak Si substraat gecoat met iridium(oxide) door sALD, waarbij a) gelijk na de depositie uit het apparaat werd verwijderd terwijl b) nog enkele minuten onder de depositiekop bleef. c) laat de oxidatietoestanden van het iridium op verschillende plekken op het vlakke substraat zien.

Uit het beeld in figuur 2 kan een duidelijk kleurverschil in verschillende gebieden worden opgemaakt. Na analyse werd geconcludeerd dat er met succes iridium was aangebracht op de vlakke Si substraten, maar dat de oxidatietoestand van iridium niet uniform was over het gehele oppervlakte van het Si substraat. Er werd later vastgesteld dat de oxidatietoestand van de afgezette laag zeer afhankelijk was van de temperatuur en dat de temperatuurverdeling niet uniform was over de plaat. Hogere temperaturen leidden tot meer metallisch iridium, terwijl lagere temperaturen tot iridiumoxides leidden. Verdere optimalisatie leidde ertoe dat de uniformiteit verbeterd werd en er zeer homogene coatings van iridiumoxide aangebracht kon worden. Daarnaast kon de groeidikte per cyclus vastgesteld worden waarmee de dikte van de aangebrachte laag gecontroleerd kon worden.

2.4.1.2 Coating katalysatorlaag op Nafion® membranen

Het aanbrengen van een katalysatorlaag op Nafion®-membranen door middel van het sALD-depositieproces bleek een uitdaging. De benodigde depositietemperatuur van de iridium uitgangsstof voor het sALD-proces ligt tussen de 150°C en 200°C. De eerste tests met Nafion 115 zonder sALD-behandeling toonden duidelijke tekenen van degradatie van het membraan bij bovengenoemde temperaturen. De glasovergangstemperatuur (T_g) van conventionele membranen op basis van Nafion varieert tussen 120°C en 140°C, afhankelijk van de hydratatie-toestand van het membraan. Blootstelling aan temperaturen boven T_g maken het membraan onbruikbaar voor verdere tests in waterelektrolyse. Daarom is het sALD-proces getest tot 80°C en de fysische en elektrochemische activiteit van de geproduceerde films gemeten op vlakke Ti substraten. Röntgenfoto-elektronen spectrometingen (XPS) werden uitgevoerd om inzicht te krijgen in de oxidatietoestand van aangebrachte iridium lagen bij verschillende temperaturen. Het spectrogram in figuur 3 toont een duidelijke relatie tussen de depositietemperatuur en de filmsamenstelling: het Ir 4f-sigitaal verschuift naar een lagere bindingsenergie bij

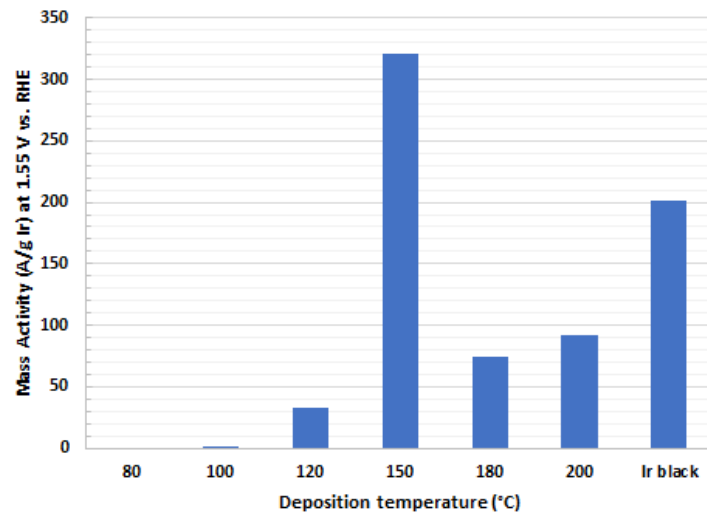
hogere temperatuur, wat wijst op een meer metallische toestand van Ir. Ook bleek dat het koolstofgehalte zeer hoog is voor films die onder 150°C worden afgezet, hetgeen wijst op onvolledige ALD-reacties.



Figuur 3 Röntgenfoto-elektronenspectrogrammen van iridiumlagen afgezet door sALD op vlakke substraten bij verschillende temperaturen.

Roterende schijf elektrode (RDE) metingen met vlakke Ti elektrodes met een iridium katalysatorlaag toonden aan dat de elektrochemische prestaties afhingen van de temperatuur. De beste massa gecorrigeerde activiteit werd verkregen bij 150°C welke hoger was dan het referentiemateriaal: nanodeeltjes van iridium (figuur 4). Alle lagen afgezet onder 150°C vertoonden geen (of een zeer beperkte) massa-activiteit.

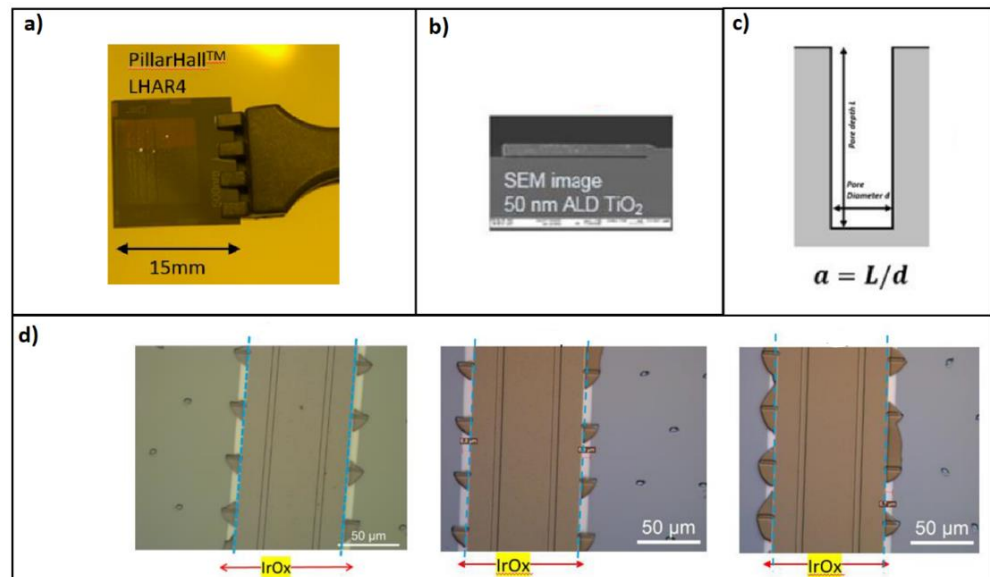
Er werden inspanningen geleverd om alternatieve pre-cursors te vinden met een hogere vluchtigheid bij temperaturen onder de 100°C. In het tijdsbestek van dit project zijn echter geen overtuigende resultaten verkregen bij de ontwikkeling van dergelijke verbindingen.



Figuur 4 Elektrochemische stromen gecorrigeerd voor de hoeveelheid iridium als functie van de temperatuur voor dunne lagen iridium aangebracht op een vlak Ti substraat. *Ir black* is de referentie: nanodeeltjes van iridium op een vlak substraat.

2.4.1.3 sALD van iridium op (micro-)poreuze lagen (MPL)

Het belangrijkste voordeel van sALD ten opzichte van conventionele ALD ligt in de goede beheersing van de penetratiediepte van coatings in een poreuze structuur. Om de procesparameters te bestuderen die deze penetratiediepte beïnvloeden, werden speciale commerciële substraten (PillarHall™), bestaande uit een holte met microstructuur, onderworpen aan verscheidene sALD-coatingprocessen om het effect op penetratiediepte te onderzoeken. Figuur 5 toont enkele relevante beelden van de gecoate monsters.



Figuur 5 a) optisch beeld van een PillarHall™-monster na coating met sALD. b) doorsnedebeeld van een 50 nm TiO₂-coating door sALD in het capillair van het PillarHall™ -monster. c) schematische weergave van de aspect ratio a met betrekking tot poriediepte L en poriediameter d . d) optische beelden van verschillende sALD-gecoate PillarHall™ monsters met verschillende depositie-instellingen.

Eerste resultaten van experimenten met poreuze commerciële monsters gaven aan dat poreuze substraten met hoge aspectverhoudingen kunnen worden gecoat met IrO_x waarbij de penetratiediepte wordt gecontroleerd door onder andere de dosering van de precursor aan te passen. Met deze optimalisatie kon het afzetten van de katalysator beter beperkt worden tot het oppervlakte van het poreuze substraat. Een dergelijke dieptecontrole is absoluut noodzakelijk om de katalysatorbelasting te verminderen en tegelijkertijd het gebruik ervan te maximaliseren, aangezien katalysatorlagen dieper dan 5-10 µm niet deelnemen aan de zuurstofevolutiereactie (OER).

2.4.1.4 *Verslag over ALD-depositie van IrO_x op gecoate PTL en MPL*

Om de interactie tussen de katalysator en de aard van het substraat te begrijpen, werden verschillende commerciële PTL's en MPL's voorbehandeld door fysische dampdepositie (PVD) met een coating bestaande uit TiN en vervolgens gecoat met IrO_x door sALD voor verdere tests onder water elektrolyse-omstandigheden. Helaas verdween de katalytische activiteit volledig tijdens de eerste 10 uur van de test en konden geen bruikbare metingen meer worden uitgevoerd. Er werd geconcludeerd dat de TiN-coatings niet stabiel waren en onder de elektrolyseomstandigheden snel oplosten. Dat zou kunnen worden verklaard door de amorphe aard van de coatings die door de procesomstandigheden van PVD werd gegenereerd. Vanwege de zeer beperkte tijd binnen het project konden geen alternatieve routes worden onderzocht om stabiele TiN-coatings te bereiden.

2.4.2 *Nieuwe PTL/MPL-architectuur*

2.4.2.1 *Verslag over de selectie van op Ti gebaseerde PTL en MPL*

Speciale aandacht werd besteed aan de selectie en de oppervlaktebehandeling van het PTL-substraat. Gedurende het hele project werden PTL-substraten van drie verschillende commerciële leveranciers getest, direct na coating met IrO_x of na oppervlaktemodificatie gevolgd door coating met IrO_x.

Een van de belangrijkste voordelen van het gebruik van nanodeeltjes als katalysator in de conventionele katalysatorlaag van een CCM is het zeer grote katalytische oppervlakte dat voor de OER beschikbaar is. Wanneer wordt overgestapt op een systeem waarbij de katalysator rechtstreeks op de PTL wordt gecoat, zoals in dit project, wordt verwacht dat de uiteindelijke prestaties van de cel zullen worden beperkt door een kleiner katalytisch oppervlak. Om het oppervlak en morfologie van de commerciële PTL's te vergroten, werden verschillende ets-behandelingen uitgevoerd op de titaniumsubstraten. Deze monsters werden vervolgens met succes gecoat met IrO_x door middel van sALD en getest voor water elektrolyse zoals uitgelegd in de volgende secties.

2.4.2.2 *Snelle screening van PTL-prestaties onder elektrochemische omstandigheden door middel van een nagebootste PEM-omgeving*

Prestatieproeven in PEM-stacks zijn doorgaans lange en dure experimenten. De assemblage en het stabiliseren van de stack is tijdrovend en de dure MEA-componenten moeten voor elke nieuwe test worden vervangen. In een poging om dit proces te versnellen, werd een opstelling ontworpen en gemaakt (de zogenaamde 'pseudo-PEM') die een aantal belangrijke aspecten van een PEM elektrolyseapparaat nabootst, met name het functioneren als stroomafnemer in een corrosieve, zure elektrochemische omgeving. De proefopstelling werd specifiek

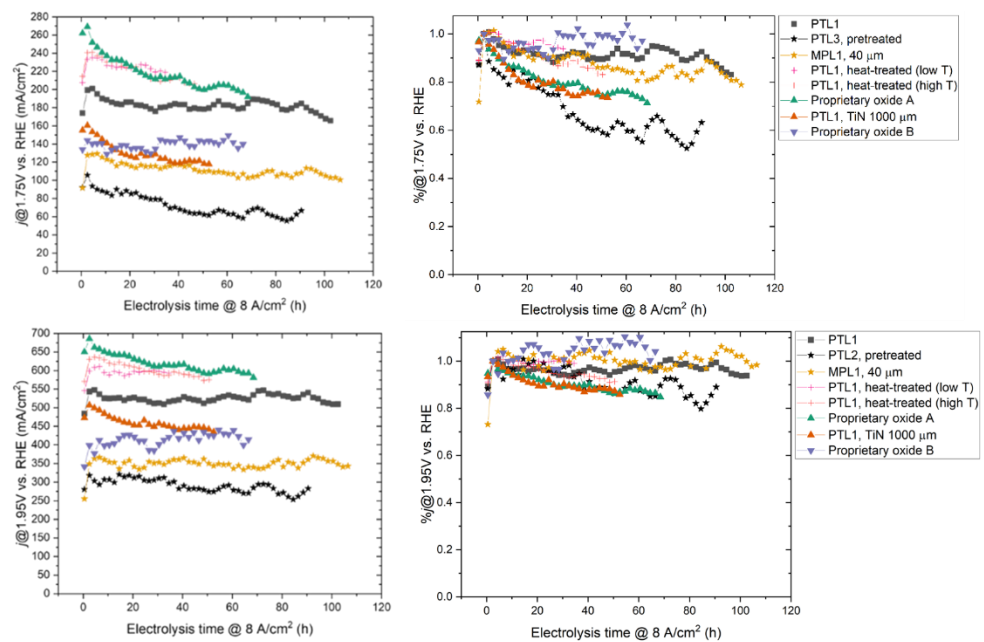
ontworpen voor het karakteriseren van de PTL, maar kan worden gebruikt om een enkele (anode of kathode) kant van het CCM ook te testen.

De opstelling bestaat uit een gewone elektrochemische cel met drie elektroden, met een commerciële RHE (omkeerbare waterstofelektrode) als referentie-elektrode en een titanium tegenelektrode. De werkelektrode bestaat uit een massieve Ti plaat, met daarop een katalytische coating en de te testen PTL die de elektrische verbinding tussen beide vormt, zoals in een echte elektrolytische cel. De cel is zo ontworpen dat de PTL de zwakste schakel vormt. De relatieve activiteiten tussen de monsters en de veranderingen in de tijd weerspiegelen vooral de processen die zich in de PTL afspelen. Er zijn relevante verschillen tussen de pseudo-PEM opstelling en een typische PEM elektrolyse opstelling zoals:

- PEMWE is gebaseerd op een flow-design waar deze opstelling geen stroming in het elektrolyt heeft, maar er kan worden verwacht dat een PTL in evenwichtstoestand vergelijkbare prestaties zal leveren als bij een flow-design.
- Het elektrolyt in de pseudo-PEM is uniform zuur met een hoge concentratie sulfaat-anionen, in tegenstelling tot neutraal water en lokale zuurgraad rond het Nafion-membraan in een echte elektrolyser. Het sulfaat kan vrij bewegen en adsorberen op de elektrochemische oppervlakken.
- Het massatransport van protonen die ontstaan tijdens de zuurstofontwikkeling is omgekeerd in de pseudo-PEM (H^+ reizen door het grootste deel van de PTL in plaats van door het membraan).

Door de bovengenoemde verschillen is het onmogelijk de resultaten van de pseudo-PEM rechtstreeks te vergelijken met die van een echte PEM elektrolyse cel. Relatieve vergelijkingen zijn echter naar verwachting nog steeds nuttig. Bijvoorbeeld, als een PTL veel langzamer passivert in een pseudo-PEM experiment, is er een kans dat dit ook gebeurt in een elektrolyser.

PTL's gemonteerd in de pseudo-PEM werden onderworpen aan een sterk versnelde levensduurtest. De duurzaamheid bij zeer hoge stroomdichtheid werd onderzocht met een totale elektrolysetijd van 50 uur waarbij er intervallen waren voor OER-CV metingen. De in de CV gemeten gemiddelde voorwaartse/achterwaartse stroomdichtheid werd gemeten bij verschillende potentialen en vergeleken over het verloop van de elektrolysecycli. Representatieve resultaten voor verschillende type PTL's worden getoond in figuur 6. De PTL's werden op verschillende manieren getest: zonder coating of voorbehandeling, met voorbehandeling, en/of met coatings van verschillende types en diktes. De PTL's met Ti vezels hebben over het algemeen een hogere absolute activiteit, hetgeen kan worden verklaard door hun structuur die opener is dan fijn verdeeld gesinterd poeder. De mechanische flexibiliteit van de vezel gebaseerde PTL's resulteert waarschijnlijk ook in een beter contact met de katalysatorlaag. Voorbehandeling van de PTL's leidde in het algemeen tot hogere activiteiten. Op basis van het activiteitsverval in de tijd werd de vezel-PTL met een coating van 'Proprietary oxide B' gekozen als kandidaat voor een echte elektrolyse in een conventionele CCM-test.

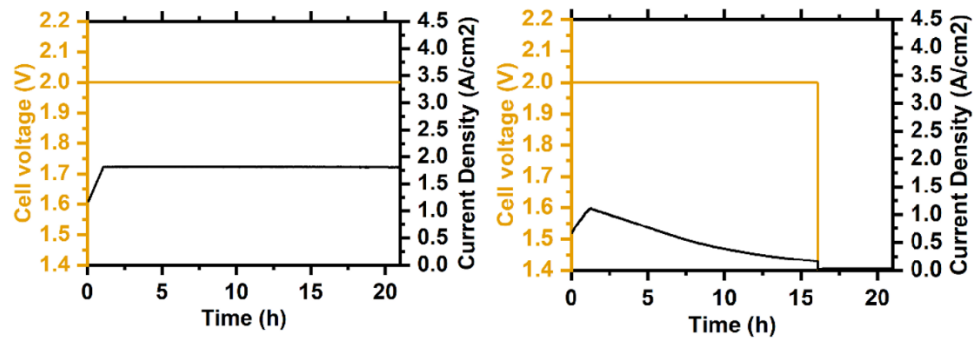


Figuur 6 Representatieve resultaten tijdens de elektrolyse van verschillende PTL's in de pseudo-PEM-opstelling. Links cijfers tonen de absolute activiteiten; rechts cijfers tonen de gegevens genormaliseerd naar hun oorspronkelijke waarden. De bovenste twee panelen komen overeen met activiteiten bij 1,75 V vs. RHE; de onderste twee werden gemeten bij 1,95 V vs. RHE.

2.4.2.3 Definitief prototype poreuze Ti-draagconstructie met contactlaag

Door de zware oxiderende omstandigheden bij de anodische elektrode in PEMWE hebben titaniumcomponenten de neiging een passieve laag te vormen bestaande uit amorf TiO_x dat de elektrische geleiding van de component belemmert. Dit kan leiden tot aanzienlijk prestatieverlies. Om dit probleem aan te pakken, worden normaal gesproken coatings van edelmetalen gebruikt om de titaniumcomponenten (zowel bipolaire platen als PTL's) te beschermen. Als onderdeel van dit project werden nieuwe contactlagen zonder platinagroep-metalen (PGM) ontwikkeld en getest met commerciële CCM's tijdens waterelektrolyse.

Helaas bleken de eerste pogingen om een dergelijke contactlaag te ontwikkelen een grotere uitdaging dan verwacht. De grafieken van figuur 7 geven de conditioneringsfase van twee PEMWE cellen weer. Een daarvan is getest met een niet-gecoate PTL (figuur 7 links), terwijl de tweede cel is getest met een PGM-vrije gecoate PTL (figuur 7 rechts). Terwijl het monster met niet-gecoate PTL binnen de eerste uren een stabiele stroomdichtheid van $1,7 \text{ A/cm}^2$ bereikt, vertoont het PGM-vrije gecoate PTL-monster tekenen van ernstige degradatie tijdens de conditioneringsfase. Tot het punt waarop de test niet kon worden voortgezet vanwege de zeer geringe hoeveelheid geproduceerde O_2 , wat leidde tot een storing tijdens de werking.



Figuur 7 Links: grafiek van het conditioneren van de PEMWE cel met een reguliere PTL. Rechts, grafiek van het conditioneren van de PEMWE met een PTL die is gecoat met een PGM-vrij materiaal.

2.4.3 WP3 Testen van nieuwe oplossingen

2.4.3.1 Verslag over de prestatietestmatrix

De invloed van verschillende sALD-verwerkingsparameters werd ook onderzocht in relevante bedrijfsomstandigheden van de elektrolyser. Belangrijke aspecten zoals het type PTL en het effect van de voorbehandeling, en depositieparameters werden onderzocht door een groot aantal monsters te testen.

PTL- en MPL-substraten die met reguliere of twee keer zo dikke IrO_x coating leverden zeer stabiele prestaties op ondanks de zeer lage katalysatorbelastingen (100 tot 200 keer lager dan bij een reguliere CCM). De prestatie was circa 40% van die van het referentie-CCM (2 mg IrO_x/cm²). Helaas waren de door etsen of TiN-coatings behandelde PTL-monsters te resistent of instabiel tijdens de bedrijfsomstandigheden.

2.4.3.2 Verslag over prestatietests en selectie van nieuwe componenten

De katalytische activiteit van de door sALD op Ti PTL's geproduceerde monsters werd ook onderzocht in ex-situ experimenten met een elektrochemische cel met 3 elektroden bij kamertemperatuur in 0,1 M HClO₄ met de opstelling in de afbeelding van figuur 8.

Ex-situ test conditions

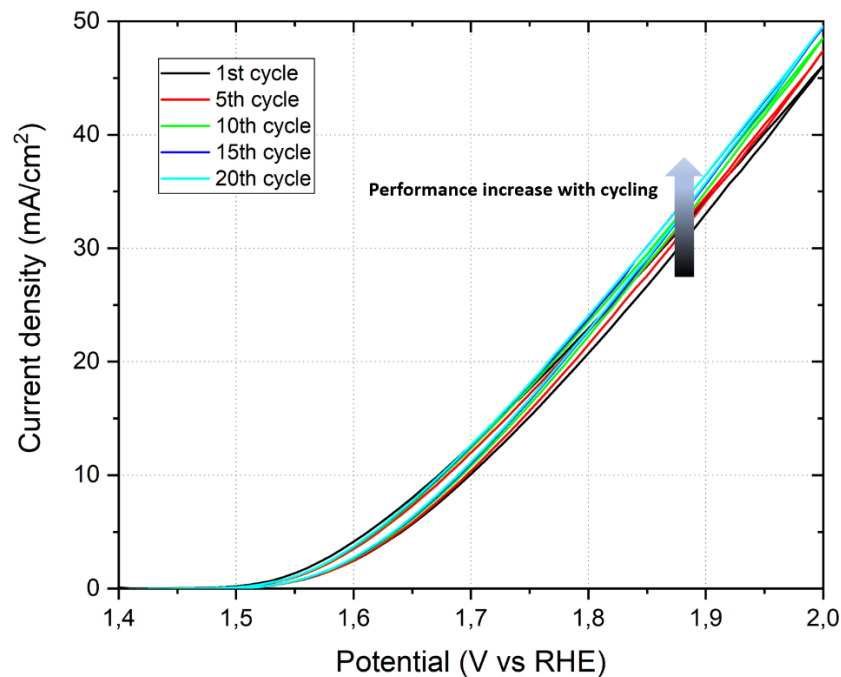
- Electrolyte: 0.1 M HClO₄
- Magnetic stirring: 300 rpm
- Sample holder: Ta wire
- Sample size: 1 cm²
- N₂ purge for 15 min
- Counter electrode: Graphite bar
- Ref. electrode: Hydroflex®
- Cyclic voltammetry:
 - 1.4 – 2 V vs RHE
 - 50 mV/s
- Transients:
 - 2 hours @ 1.8 V vs RHE



Figure 8 Beschrijving van de ex-situ testopstelling en testomstandigheden tijdens de elektrochemische evaluatie van de met sALD afgezette IrO_x-katalysator op Ti PTL's.

Voor de evaluatie van de katalytische activiteit werden monsters van $1 \times 1 \text{ cm}^2$ verkregen uit grotere monsters ($4 \times 4 \text{ cm}^2$) die eerder door sALD met IrO_x waren gecoat. De stukken werden op een Ta-draad geklemd. Vervolgens werden de samples in de elektrolytische oplossing gedompeld die met N_2 doorgebubbeld was. Onmiddellijk daarna werd cyclische voltammetrie (CV) metingen uitgevoerd waarbij 20 scans werden gemeten tussen 1,4 en 2 V vs. RHE met een scansnelheid van 50 mV/s.

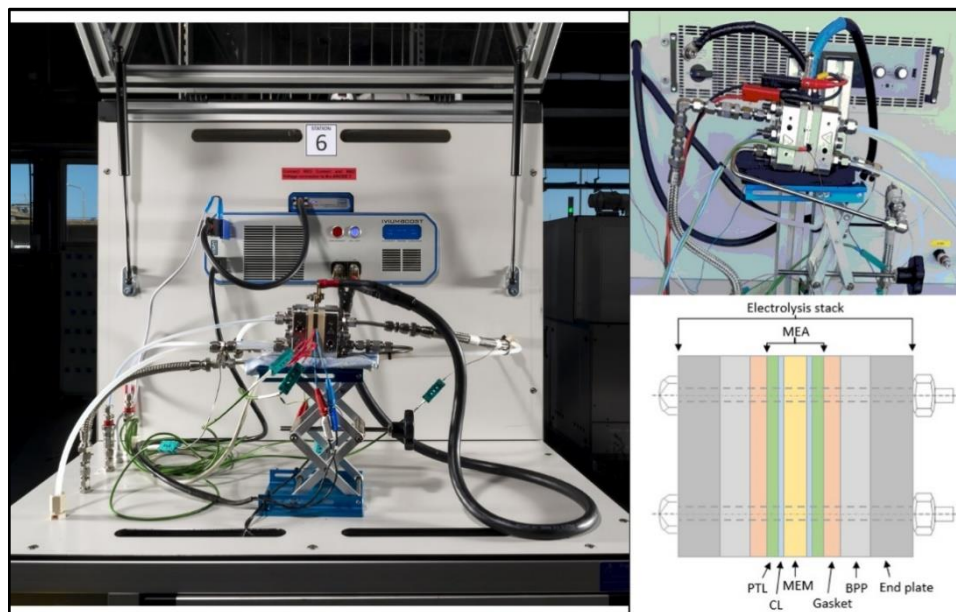
Het cyclische voltammogram in figuur 9 toont de verandering in katalytische activiteit van een PTL gecoat met IrO_x door sALD.



Figuur 9 1e tot 20e cyclische voltammogram van een IrO_x gecoate PTL.

2.4.3.3 Prestatieproeven in PEM-waterelektrolyser

PEM-waterelektrolyser tests werden uitgevoerd in speciale PEMWE-stations die door TNO zelf zijn ontwikkeld (linker afbeelding in figuur 10). De monsters werden geassembleerd in een enkele-celconfiguratie met een actief oppervlak van 10 cm^2 met behulp van een commerciële celbehuizing (EL10, Hydron Energy) voorzien van titaniumplaten op zowel de kathode- als de anodecompartimenten en een temperatuurregulerende vloeistof om temperatuurafwijkingen tijdens de werking te minimaliseren (afbeelding rechtsboven in figuur 10). De celconfiguratie bestond uit een met katalysator beklede PTL of PTL+ MPL, PEM (N115, FuelCellsEtc) en een commercieel met katalysator bekleed koolstofelektrode met $0,5 \text{ mg Pt/cm}^2$. Een typisch schema van de celassemblage is weergegeven in de afbeelding rechtsonder van figuur 10.

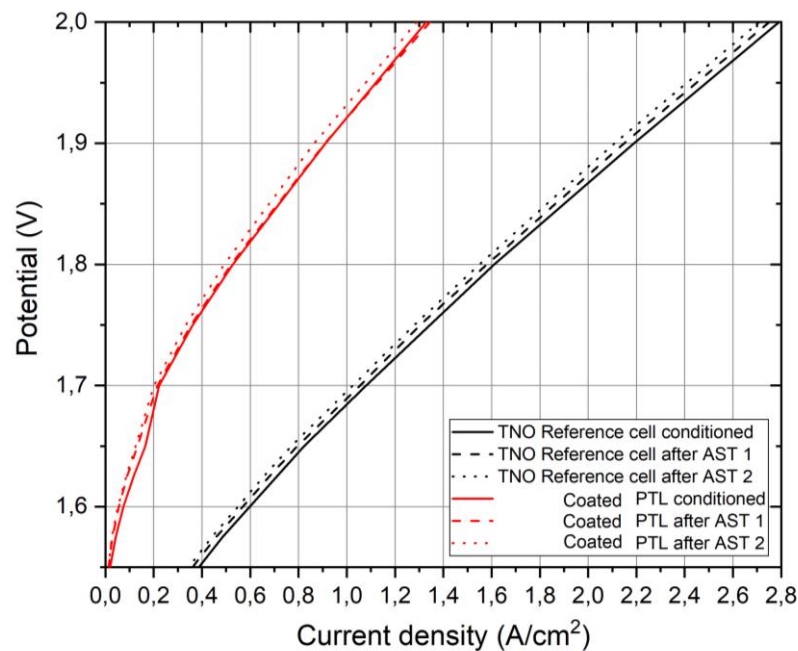


Figuur 10 Links, visualisatie van het zelf ontwikkelde Electre Station voor PEMWE testen. Rechtsboven, close-up beeld van een single cell EL10 PEMWE unit in bedrijf. Rechtsonder, schema van een typische assemblage in een enkel-cel PEMWE.

De monsters in dit project werden getest op PEMWE bij 80°C en een symmetrische druk van 2 barg op zowel de anode als de kathode. De tests bestonden uit twee verschillende fasen met een conditioneringsfase en een duurzaamheidstest. De gemiddelde duur van het hele proces bedroeg ongeveer 50 uur per monster, waarbij de duurzaamheidstest bijna 48 uur in beslag nam. Het gebruikte testprotocol met versnelde stresstests (AST) op de katalysatorcoating maakte een aanzienlijke verhoging van de verwerkingscapaciteit mogelijk, waardoor een groot aantal monsters kon worden geanalyseerd en vergeleken. Alle in dit project voor PEMWE geteste monsters werden onderworpen aan een duurzaamheidstest bestaande uit twee verschillende AST's.

De conditioneringsfase van de IrO_x katalysatorlaag op de PTL is vrij kort in vergelijking met reguliere CCM-monsters waarbij de typische duur tot het bereiken van het stroomstabilisatieplateau meer dan 20 uur bedraagt. Aangezien de katalysator rechtstreeks op de PTL is aangebracht en er geen ionomeer bij het proces is betrokken, treden er zeer weinig veranderingen op tijdens de conditioneringsfase, wat leidt tot een zeer snelle stabilisatie van de stroomdichtheid.

Het conventionele CCM-monster vertoonde duidelijke tekenen van degradatie na de eerste AST, zoals blijkt uit de hogere spanning van de stippellijn (zwarte lijn in figuur 11). Het met katalysator gecoate PTL-monster (rode lijnen in figuur 11) laat geen vermindering van de prestaties zien na de eerste AST. De omstandigheden tijdens de tweede AST waren ruwer en in beide gevallen vond enige degradatie plaats. De eerste resultaten zijn een goede indicatie van de robuustheid van de katalytische laag.



Figuur 11 Steady-state polarisatiecurven van een monster met een IrO_x katalysatorlaag ($0,01 \text{ mg}_{\text{Ir}}/\text{cm}^2$) op de PTL (rode lijnen) en een regulier CCM-monster met $2 \text{ mg}_{\text{Ir}}/\text{cm}^2$ (zwarte lijnen). Stippellijnen en gestippelde lijnen geven de polarisatiecurven na respectievelijk AST 1 en AST 2 weer. Nota bene: de reguliere CCM werd met gelijk kort conditioneringsprotocol als de gecoate PTL behandeld, welke niet tot optimale prestaties leidt van het CCM.

2.4.4 WP4 Potentieel voor grote volumeproductie

2.4.4.1 Kostenstudie voor groot volume PTL-productie

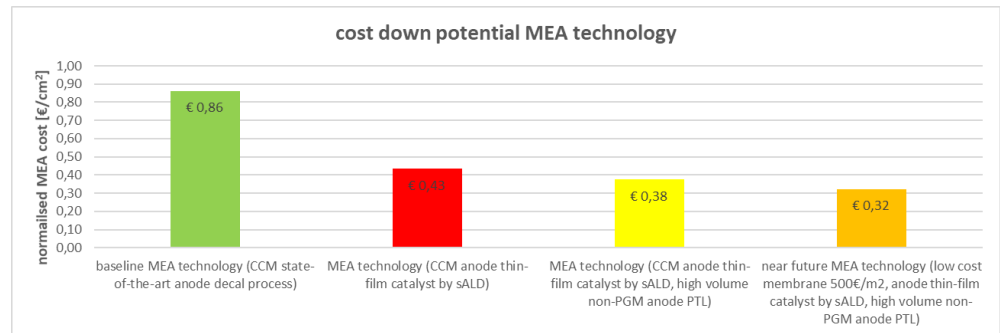
Magneto heeft verschillende PTL-materialen en coatingtypes, -belastingen en -dikten onderzocht en getest (zie WP2 voor de gedetailleerde resultaten). Er zijn twee kandidaten geselecteerd die niet-PGM-coatings gebruiken met een respectievelijk lage en hoge coatingsgraad (A en B). Aangezien een hoog volume productie wordt beoogd, is de ondergrens van de verkoopprijs van PTL met coating A gebruikt voor de berekening van de MEA-kostprijs.

2.4.4.2 Kostenstudie voor de productie van grote hoeveelheden MEA

De kosten van grootschalige MEA-productie worden voornamelijk bepaald door de kosten van de toegepaste basismaterialen zoals het PSFA-membraan en de edelmetaal katalysator. Bij wijze van een eerste benadering wordt aangenomen dat de kosten van een MEA grotendeels worden bepaald door de kosten van het basismateriaal plus een 18% opslag voor kosten welke samenhangen met de productie. De elektrode aan de kathodezijde van de MEA is gebaseerd op koolstof gedragen platina gebaseerde katalysator en er wordt verondersteld dat deze gelijk is voor elke MEA-configuratie tegen een kostprijs van 140 €/m^2 .

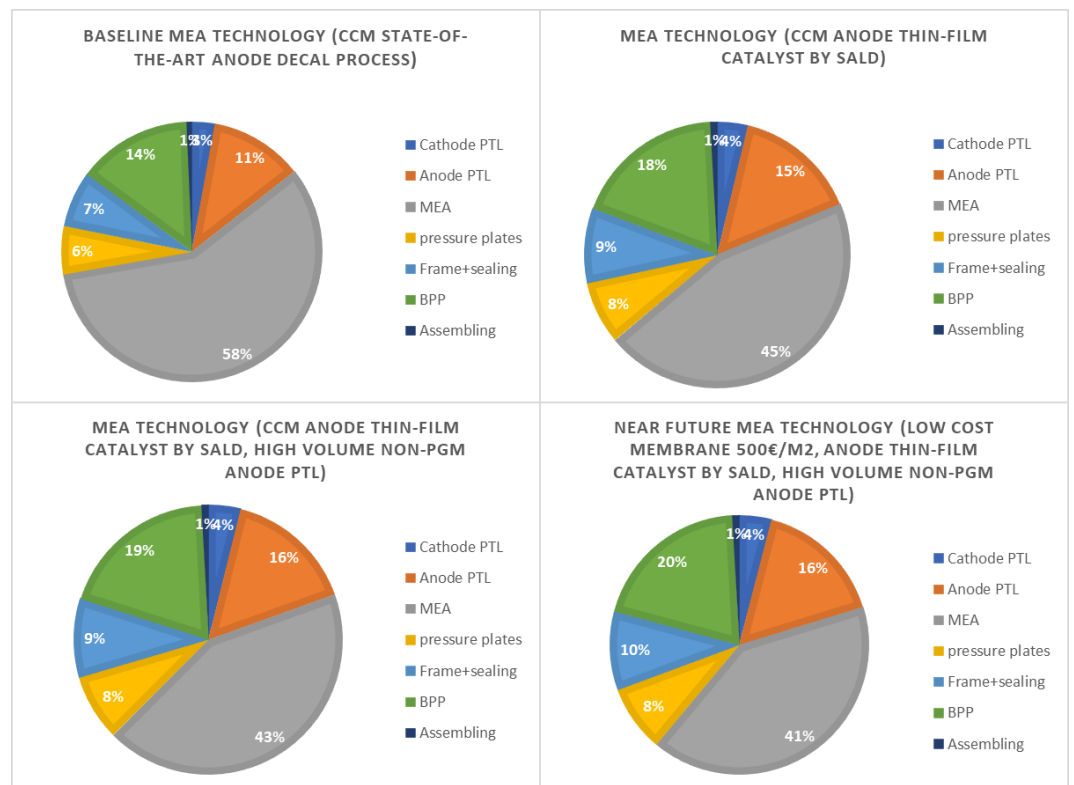
Figuur 12 toont de potentiële kostprijsvermindering wanneer de sALD gecoate anode katalysatorlaag op een non-PGM gecoate anode PTL worden toegepast bij het MEA fabricageproces in vergelijking met de standaard MEA fabricagemethode en -materialen die momenteel door de fabrikanten worden gebruikt. Uit figuur 12 blijkt dat het gebruik van de sALD-technologie voor de CCM-fabricage leidt tot een

kostprijsverlagingsfactor van 14 x in vergelijking met de momenteel gebruikte decal-methoden. Wanneer de kosten van het membraan worden meegerekend, wordt deze prijsreductiefactor ruwweg 2, wat erop wijst dat de kosten van het membraan een zeer dominante rol spelen in de totale CCM-kosten. Voorts is het effect op de totale MEA-kosten van de grootschalige non-PGM anode PTL aanzienlijk lager en wordt het zelfs de dominante kostenfactor wanneer de kostprijsniveaus voor het membraan worden verlaagd van 1000 €/m² tot 500 €/m².



Figuur 12 Kostenverlagend potentieel van de nieuwe MEA-technologie.

Figuur 13 toont het effect op stack-niveau (100 kW). Zoals te zien is, vormt de MEA een groot deel van de totale stack-kosten. De combinatie van sALD en non-PGM PTL's kan de totale kosten met 15% verminderen.



Figuur 13 Kostenverdeling stack-niveau (~100kW).

3 Bijdrage van het project aan de doelstellingen van de regeling

3.1 Duurzame energiehuishouding

Het koolstofvrij maken van de energiehuishouding vergt het gebruik van een koolstofvrije energiedrager. Groene waterstof welke geproduceerd kan worden met behulp van elektrolyzers draagt hieraan bij. Daarom is het van belang dat de kosten voor het produceren van groene waterstof via elektrolyzers significant gereduceerd worden, zodat het op grote schaal toegepast en aantrekkelijk kan worden. Het INCOME-project heeft hieraan bijgedragen door nieuwe technologieën te ontwikkelen die potentieel leiden tot een verlaging van de materiaalkosten voor elektrolyzers. Tabel 1 vat de bijdragen van het INCOME-project samen aan de doelstellingen van de TKI-regeling.

Tabel 1 Bijdrage van het INCOME-project aan de doelstellingen van de TKI-regeling.

	TKI-doelstelling	Hoe het INCOME-project hier aan bijdraagt
Korte termijn	Nederlandse bedrijven helpen innoveren door nieuwe producten en diensten te ontwikkelen en te demonstreren, wat leidt tot lagere kosten van waterstof	MAGNETO en Hydron zijn innovatieve bedrijven die hoogtechnologische elektrochemische componenten ontwikkelen en toepassen. De zeer nieuwe aanpak van INCOME zal deze bedrijven helpen innovatieve componenten en stacks te ontwikkelen en te demonstreren.
Middellange termijn	Nederlandse bedrijven en kennisinstellingen ondersteunen om zich internationaal te ontwikkelen als toonaangevende leverancier van waterstofgerelateerde producten en diensten	Er zijn een groot aantal bedrijven in NL op het gebied van high-tech fabricage. De innovatieve componenten zoals ontwikkeld in INCOME kunnen enorme markten (>> M€) creëren voor MAGNETO en andere high-tech bedrijven, inclusief leveranciers van productiemachines zoals sALD dunnefilm coating machines. Daarnaast brengen de componenten unieke kansen voor elektrolyser stack fabrikanten zoals Hydron door toegang te creëren tot zeer concurrerende componenten die betere en/of goedkopere stack producten mogelijk maken.
	Waterstof ontwikkelen tot een concurrerende, koolstofvrije energiedrager met een groeiend marktaandeel	De in INCOME behandelde innovaties, zoals tot 200x minder iridiumgebruik, leiden tot effectiever en minder gebruik van dure materialen. De daaruit voortvloeiende kostenvermindering voor geproduceerde groene waterstof draagt significant bij aan de vraag naar groene waterstof, en stimuleert daarmee ook de uitbouw van productiecapaciteit. Tevens lost het drastisch reduceren van het Ir gebruik een belangrijke barrière (Ir schaarste) voor de vereiste opschaling van de PEMWE technologie op en draagt hiermee bij aan de vereiste snelle opschaling tot GW / TW-niveau aan elektrolyse capaciteit zoals vereist voor de energietransitie.
Lange termijn	De productie van efficiënte en concurrerende waterstof uit hernieuwbare bronnen en toepassingen waar de toegevoegde waarde het grootst is, zodat de energie- en grondstoffenvoorziening koolstofvrij wordt.	Wil waterstof als energiedrager een belangrijke rol kunnen spelen bij het koolstofvrij maken van de economie, dan moeten de kosten van waterstof concurrerend worden met die van andere energiedragers. De in het INCOME-project berekende kostenverlaging van 15% op stack-niveau (CAPEX) draagt bij aan het verlagen van de totale waterstofproductiekosten.

3.2 Kennispositie

In dit project is de kennispositie als volgt verbeterd:

- Kennis over het sALD depositieproces voor het maken van iridiumlagen op vlakke en poreuze substraten.
- Reductie van het gebruik van het kritische materiaal iridium met een factor tot 200 door middel van dunne-laag technologie.
- Aantonen van het bereiken van circa 40% van de PEMWE prestatie ten opzichte van de gangbare componenten met ultra-lage iridiumhoeveelheden.
- Eerste indicaties dat deze nieuwe techniek voor langzamere degradatie van de katalysator leidt dan conventionele technologie.
- Kennis over het gebruik en toepassen van coatings zonder platinagroep-metalen.
- Inzicht in impact van innovaties op het gebied van materiaal en proces op het kostenreductie potentieel voor PEM elektrolyser. Geschat wordt dat de stackkosten met circa 15% verlaagd kunnen worden, wanneer de sALD technologie en innovatieve PTL (coatings) worden toegepast.

4 Openbare publicaties

Een deel van de resultaten is gepresenteerd op de volgende conferenties:

- 27 juni 2022 op het '22nd International Conference on Atomic Layer Deposition' in Gent, België tijdens een presentatie getiteld: 'AA1-MoA-7 Fundamental Studies of s-ALD Grown Iridium Thin Films on Planar Substrates for Acidic Water Splitting'
- 8 december 2022 op het 'Berlin Electrolyser Conference'

De resultaten van dit project hebben ook bijgedragen aan publicaties op de TNO-website en VoltaChem website:

- <https://www.tno.nl/nl/newsroom/2022/10/doorbraak-ontwikkeling-elektrolyzers-200/>
- <https://www.voltachem.com/news/a-factor-of-200-reduction-of-iridium-catalyst-for-pem-electrolyzers>
- <https://www.voltachem.com/news/income-project-reducing-cost-and-catalyst-use-in-pem-hydrogen-production>

5 Spin off

Het project heeft tot het vervolgproject MirACEL geleid waarin de partners Magneto, SparkNano (voorheen SALDtech B.V.) en TNO verder onderzoek verrichten naar onder meer. de toepassing van de sALD technologie voor gemengde metaaloxiden als katalysatorlaag in PEMWE. (PPS-toeslag TKI-Energie, TKI2021-H2-08, Miracell – Minder IRidium door ALDCoatings in ElektroLyse).

Ook zijn enkele projecten op nationaal en Europees niveau aangevraagd, en nog meer nieuwe initiatieven in voorbereiding, met naast TNO zowel industriële als academische partners. De vervolgprojecten hebben als doel de opschaling tot een commercieel product dat toegepast kan worden in water elektrolyse mogelijk te maken.

De scope van deze initiatieven varieert van het verdiepen van de meer fundamentele kennis over de innovatieve katalysator en zijn functioneren in de elektrolyser toepassing, tot doorontwikkeling van de fabricage technologie voor het uiteindelijke product.

6 Ondertekening

Sjaak van Loo
Research Manager

Jochen Löffler
Auteur