

MIGHTIER

Openbaar eindrapport

TNO 2023 R11919 – 11 oktober 2023
Openbaar eindrapport

MIGHTIER

Auteurs	Bas van Dijk, Fenna Grimmon, Jeannet Liang, Aron Ruszin (Powall), Timo Sciarone (PTG Eindhoven)
Rubricering rapport	TNO Publiek
Rapporttekst	TNO Publiek
Aantal pagina's	34 (excl. voor- en achterblad)
Aantal bijlagen	0
Projectnaam	Materials Innovation for Green Hydrogen to Increase Efficiency and Robustness (MIGHTIER)
Projectnummer	TIND120011
Project periode	01-10-2020 t/m 30-06-2023

Alle rechten voorbehouden

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

© 2023 TNO

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	3
1 Inleiding	4
1.1 Gegevens project	4
1.2 Project partners	4
1.3 Achtergrond	5
1.4 Doelstelling project	7
1.5 Project structuur	8
2 WP1 & WP3 - ALD-depositie en karakterisatie van poeders & CCM-fabricage	10
2.1 Scope	10
2.2 Methodologie	10
2.3 Screening van materialen als substraat voor depositie	15
2.4 ALD-coating van het substraat	16
2.5 RDE-studie van iridium gecoate nanopoeders	17
2.6 CCM fabricage	18
2.7 Conclusie en aanbevelingen	20
3 WP2 - Synthese fluor-vrij protonuitwisselingsmembraan	21
3.1 Methodologie	21
3.2 Resultaten	22
3.3 Conclusie	24
4 WP4 Nieuwe oplossingen testen en integreren	26
4.1 Methodologie	26
4.2 Resultaten	27
4.3 Conclusie en aanbevelingen	27
5 Samenvatting, algemene conclusies en aanbevelingen	29
6 Exploitatieroutes en spin-off	30
7 Bijdrage project aan doelstellingen van de regeling	31
7.1 Duurzame energiehuishouding	31
7.2 Versterking van de kennispositie	31
8 Disseminatie	32
Ondertekening	33

1 Inleiding

1.1 Gegevens project

Projectnummer	TIND120011
Projecttitel	MIGHTIER (Materials Innovation for Green Hydrogen To Increase Efficiency and Robustness)
<u>Penvoerder</u> en medeaanvragers	<u>TNO</u> Powall (voorheen Delft IMP B.V.) PTG Eindhoven B.V.
Projectperiode	01-10-2021 – 30-06-2023

Het MIGHTIER-project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat en het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Nationale regelingen EZK- en LNV-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

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

Contactpersoon voor dit project is:

J. Liang
jeannet.liang@tno.nl

Het project MIGHTIER (Materials Innovation for Green Hydrogen To Increase Efficiency and Robustness) is uitgevoerd met financiering van het Ministerie van Economische Zaken (EZK) en Klimaat en het Ministerie van Landbouw (LNV), Natuur en Voedselkwaliteit, Rijksregelingen EZK en LNV-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

1.2 Project partners

1.2.1 Powall

Powall (voorheen Delft IMP) is een bedrijf dat gespecialiseerd is in nano-structurering van deeltjes met behulp van atoomlaagdepositie (*Atomic Layer Deposition*, ALD). Ze hebben uitgebreide kennis en ervaring met het ontwerpen, fabriceren en exploiteren van ALD-reactoren met toepassingen in onder andere katalyse en energieopslag. Powall is in het bijzonder betrokken geweest bij de ontwikkeling van katalysatormaterialen met behulp van ALD-technologie voor energieopwekkingstechnologieën zoals brandstofcellen en brengt als zodanig kennis van onschatbare waarde in op het gebied van synthese en opschaling van katalysepoeders.

Binnen het MIGHTIER-project was Powall betrokken bij de ontwikkeling van kosteneffectieve katalysatormaterialen met een hoge activiteit en duurzaamheid voor toepassing in PEMWE (proton-geleidend membraan water electrolyse).

1.2.2 PTG Eindhoven

PTG Eindhoven (PTG/e) is een onafhankelijke, toegepaste onderzoeks- en kennispartnerspecialiseerd op het gebied van (polymeer)materialen, waaronder membraanmaterialen. De onderzoeksactiviteiten van PTG/e bestrijken een breed terrein, dat zich de laatste jaren steeds meer richt op energie gerelateerde vraagstukken. PTG/e heeft daarom een brede interesse in alle gebieden waar elektrochemische processen een rol spelen, in het bijzonder die processen die scheiding van chemische componenten door middel van membranen vereisen.

Binnen het MIGHTIER-project heeft PTG/e bijgedragen aan de ontwikkeling van het ontwerp en de synthese van het fluor-vrij, proton-geleidend membraanmateriaal voor toepassing in PEMWE.

1.2.3 TNO

TNO is een onafhankelijke onderzoeksorganisatie die mensen en kennis verbindt om innovaties te creëren die de duurzame concurrentiekracht van de industrie en het welzijn van de samenleving stimuleren. TNO versnelt de implementatie van grootschalige elektrolyse door de toeleveringsketen en fabrikanten van elektrolyzers te ondersteunen en samen te brengen.

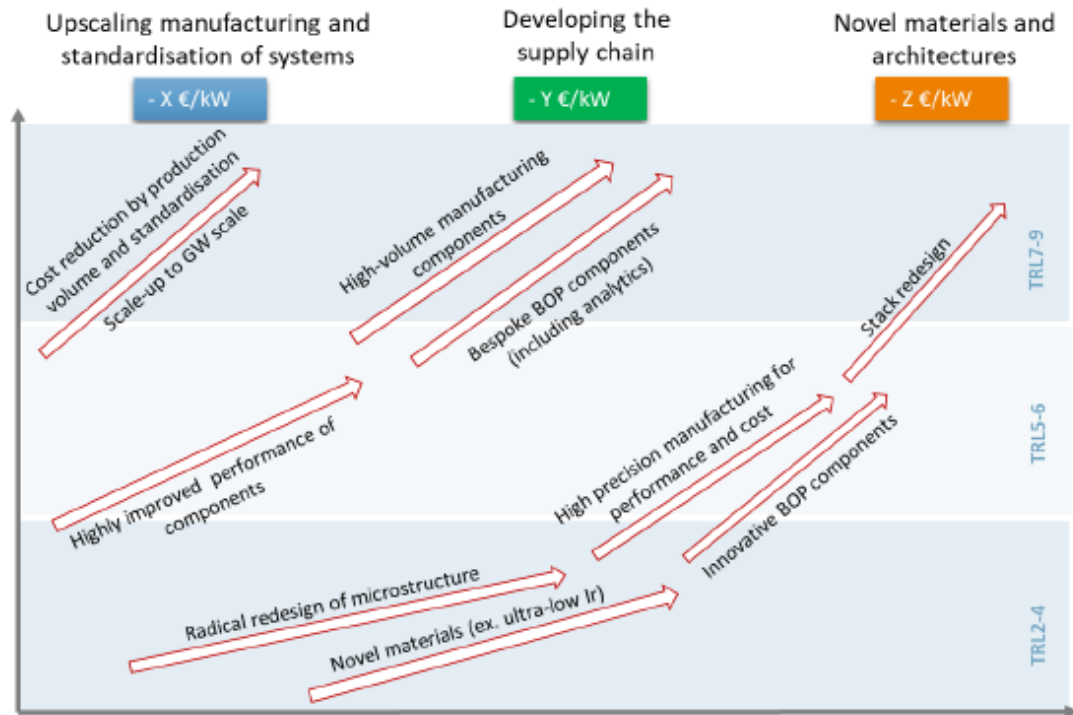
Binnen het MIGHTIER-project overziet TNO de inspanningen voor de ontwikkeling van nieuwe componenten en karakteriseert de katalysator- en membraanmaterialen die in dit project worden ontwikkeld met terugkoppeling naar de partners om de materiaaleigenschappen te optimaliseren voor implementatie in PEMWE.

1.3 Achtergrond

PEMWE ontwikkelt zich snel tot een volwassen technologie en de industrie is overgegaan naar de volgende stappen in de ontwikkeling: het verder opschalen van systemen voor waterstofproductie op industriële schaal. Echter, er zijn zorgen bij fabrikanten over de hoge investeringskosten van het hele systeem. Een verschuiving naar gestandaardiseerde eenheden en de bijbehorende halfautomatische fabricage van cellen en stacks zouden de kosten drastisch kunnen drukken, maar een verdere verlaging van de kosten op andere vlakken is noodzakelijk voor de opschaling van elektrolyzer systemen.

De belangrijkste problemen bij het opschalen van PEMWE-systemen hebben te maken met het gebruik van het schaarse iridium als katalysatormateriaal en het gebruik van fluor in membraanmaterialen. Zoals figuur 1.1 laat zien, zijn de andere belangrijkste vereisten voor verdere kostenreductie:

1. Ontwikkeling van de toeleveringsketen voor elektrolyzers.
2. Ontwikkeling van alternatieve materialen en micro-/nano-architecturen om het gebruik van dure materialen te verminderen en de prestaties te verbeteren.

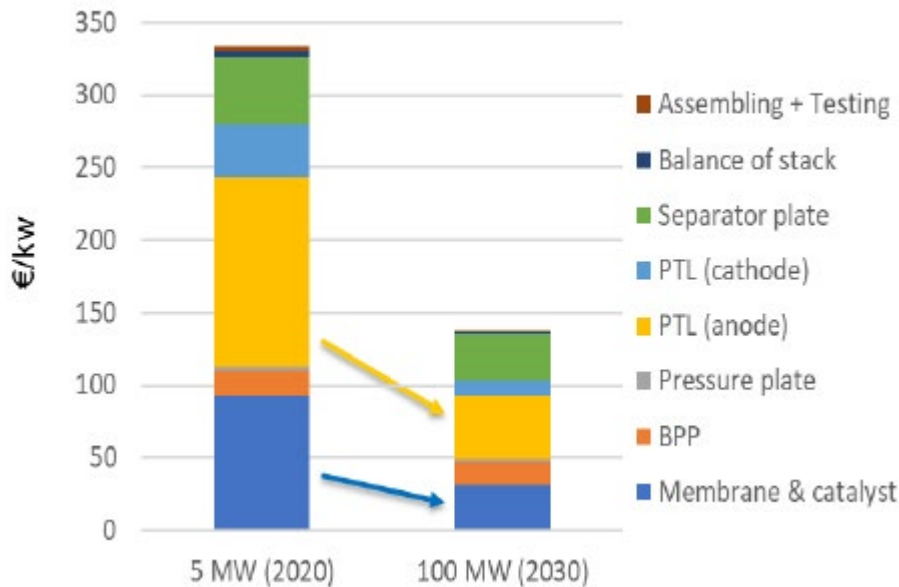


Figuur 1.1: Ontwikkelingen voor PEMWE-systemen op verschillende TRL-niveaus.

PEMWE elektrolyzers bestaan uit vier belangrijke onderdelen:

1. Proton-geleidend membraan, meestal van het perfluorsulfonzuur (PFSA)-type zoals Nafion.
2. Elektrode, ook wel de poreuze transportlaag (PTL) genoemd, is een zeer poreuze laag met goede elektrische geleidbaarheidseigenschappen.
3. Katalysator, waarvan de anodezijde momenteel gebaseerd is op iridium in PEM-elektrolyzer.
4. Bipolaire plaat, die de gassen scheidt en fungeert als elektrische verbinding tussen twee aangrenzende cellen.

Om groene waterstof in 2030 op grote schaal te kunnen toepassen, moeten de kosten van de stack dalen tot het niveau dat wordt aangegeven in figuur 1.2 (150 €/kW). Deze figuur illustreert verder dat een groot deel van de kosten van een PEMWE-station verband houdt met de separator PTL (anode) en het membraan en de katalysator.



Figuur 1.2: Kostendoelstellingen voor een PEM-station op basis van massaproductie voor een 5 MW-station in 2020 en een 100 MW-station in 2030. Gebaseerd op een studie van het Fraunhofer-instituut.¹

1.4 Doelstelling project

De componenten met een significante kostenbijdrage aan de totale kosten zijn naast poreuze transportplaten (PTL) en scheidingsplaten, de membraan en katalysator die samen de membraan-elektrode assemblage (MEA) vormen. Daarom richt het project zich op de katalysator en het membraan als de belangrijkste componenten voor kostenvermindering.²

Het doel van het project is om de katalysatorbelasting te verlagen van de conventionele 1-2 mg/cm² naar 0,07 mg/cm² met systematische progressie naar een intrinsieke energiedichtheid van 0,01 g_{Ir}/kW bij 70% LHV (voltage-efficiëntie) (1,79 V).

1.4.1 Verlaging van de hoeveelheid iridium

Iridium (Ir), een schaars en duur metaal, is het *state-of-the-art* materiaal dat wordt gebruikt bij de anode in de vorm van nanodeeltjes (Iridium Black). Dit materiaal biedt een goede balans tussen activiteit en stabiliteit in vergelijking met andere katalysatormaterialen. De huidige stand van de technologie (~ 2 mg_{Ir}/cm², ~ 4 W/cm²) maakt het echter noodzakelijk om 500 kg Ir te gebruiken voor een enkele 1000 MW PEMWE-installatie. Met een jaarlijkse iridiumproductie die schommelde tussen 4100 en 10400 kg per jaar tussen 2010 en 2019 is er eenvoudigweg niet genoeg iridium om vele GW's PEM-elektrolyse te implementeren.³ Hoewel onderzoek zich richt op andere materialen, is het belangrijkste onderzoek een radicale vermindering van de hoeveelheid iridium in combinatie met recycling van iridium.

Voor dit project stellen we een nieuwe katalysatortechnologie op basis van nanodeeltjes voor die inherent duurzamer en actiever is dan tegenhangers en het potentieel heeft om de

¹ Wycisk, R.; Pintauro, P.N. *J. Membr. Sci.* **1996**, *119*, 155-160.

² Guo, Q.; Pintauro, P.N.; Tang, H.; O'Connor, S. *J. Membr. Sci.* **1999**, *154*, 175-181.

³ Minke, C. *et al. Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46*, 23581-23590

commercialisatiedoelstellingen te halen of te overtreffen met als doel het katalysatorverbruik te verlagen tot ~17,5 kg Ir per 1000 MW. Deze katalysator is gebaseerd op de ontwikkeling van stabiele conforme afzetting van ultradunne lagen van iridium op nieuwe geleidende dragermaterialen met synergetische elektronische interacties met de overlappende katalysator om de activiteit en duurzaamheid verder te verbeteren. De synthese van het beschreven katalysatormateriaal wordt uitgevoerd door Powall met behulp van nieuwe poeder atoomlaagdepositie (ALD) technologieën met atomaire precisie in metaaldepositie. Powall, een pionier in poeder ALD, produceert ALD-reactoren met opschaalmogelijkheden tot enkele kilo's.

1.4.2 Fluor-vrij membraan

De belangrijkste eigenschappen van een membraan zijn een hoge protonische geleidbaarheid om lage voltageverliezen te bereiken en ondoordringbaarheid voor gassen om cross-over van de waterstofzijde naar de zuurstofzijde en omgekeerd te voorkomen. Momenteel worden PFSA-membranen gebruikt. De productie van deze polymeren is echter duur (monomeerkosten, complexe chemie). Bovendien brengt dit de productie en het gebruik van gefluoreerde monomeren met zich mee, wat problemen voor het milieu kan opleveren. Vooral in Nederland worden polyfluoralkylverbindingen (PFAS) momenteel onderzocht. De gefluoreerde structuur beperkt ook de opties voor het einde van de levensduur van het membraan. Dit project richt zich op het ontwerp en de synthese van membraanmaterialen die goedkoper zijn en een aanzienlijk kleinere ecologische voetafdruk hebben dan PFSA-membranen.

1.5 Project structuur

Het MIGHTIER-project bestond uit vier hoofdwerkpakketten, waarvan het doel, de reikwijdte en de activiteiten binnen elk werkpakket verder worden uitgewerkt in de hoofdstukken.

1.5.1 WP1: ALD-depositie op poeders

Het doel van dit werkpakket was om katalytische poeders te synthetiseren met een ultra lage hoeveelheid van het katalytisch actieve materiaal iridium/iridiumoxide (Ir/IrO_x). Dit zal worden onderzocht door elektrochemisch stabiele nanopoeders te coaten met iridium door middel van ALD. Depositieparameters zoals doseertijd, aantal cycli en reactietemperatuur zullen worden gevarieerd en bestudeerd. Daarnaast worden ook de effecten van voorbehandeling bestudeerd.

De depositie van het katalysatormateriaal op nanopoeders is uitgevoerd door Powall met input van TNO op basis van de resultaten van WP3.

1.5.2 WP2: Synthese fluor-vrij protonuitwisselingsmembraan

Het doel van dit werkpakket was het ontwikkelen van een fluorvrij membraan met een rigide hoofdketen en flexibele zijketens. De rigide hoofdketen zorgt ervoor dat het membraan kan dienen als barrière voor gastransport, terwijl de flexibele zijketens protongeleiding mogelijk maken.

De synthese van het fluor-vrij membraan is uitgevoerd door PTG met input van TNO over de vereisten en werkingscondities.

1.5.3 WP3: Karakterisatie & CCM-fabricage

Het doel van dit werkpakket was om de nieuwe materialen ex-situ te karakteriseren, waaronder stabiliteits-, en elektrische geleidbaarheidstesten van de ondersteunende nanopoeiers en activiteitsmetingen van het katalysatormateriaal zelf. Daarnaast werden de eerste stappen gezet naar de fabricage van met katalysator gecoate membranen (CCM's) met de nieuwe katalytische poeders, wat een volgende stap is naar de fabricage van membraan-elektrode-samenstellingen (MEA's).

De karakteriseringsactiviteit en CCM-fabricage werden beide uitgevoerd door TNO, met behulp van het nieuwe katalytische materiaal gesynthetiseerd in WP1.

1.5.4 WP4: Nieuwe oplossingen testen en integreren

Het doel van dit werkpakket was om de nieuwe katalysatormaterialen te testen in een volledige PEMWE-opstelling. Na het maken van de CCM's (die nieuwe katalysatormaterialen bevatten), werd de productie van MEA voortgezet volgens TNO's referentie-MEA-formulering, met behulp van een Nafion-membraan.

De testactiviteit werd uitgevoerd door TNO, met behulp van de CCM gefabriceerd in WP3.

2 WP1 & WP3 - ALD-depositie en karakterisatie van poeders & CCM-fabricage

2.1 Scope

In dit hoofdstuk worden de resultaten van WP1 en WP3 besproken. In het algemeen richtte WP1 zich op de voorbereiding en screening van ALD-condities voor het coaten van nanopoeders met Ir. WP3 richtte zich op de elektrische geleidbaarheidsmetingen en elektrochemische zuurstofevolutiereactie (OER) prestaties van de met Ir gecoate nanopoeders en op de fabricage van met katalysator gecoate membranen (CCM) met behulp van dergelijke poeders. Vanwege de intensieve feedbackloop tussen de resultaten van WP3 en de bereiding van de poeders in WP1, worden de resultaten van deze werkpakketten samen besproken in dit hoofdstuk.

2.2 Methodologie

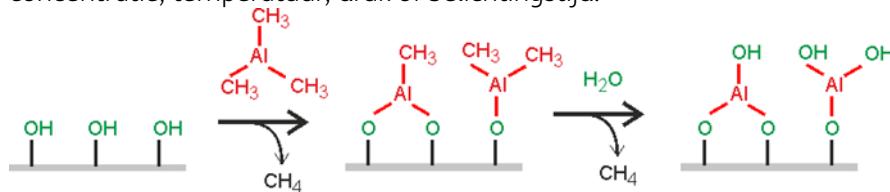
2.2.1 IrO_x core-shell katalysatoren

Het meest gebruikte katalysatormateriaal voor de anode in PEMWE is Iridium Black, dat bestaat uit iridium/iridiumoxide (10-40 nm) nanodeeltjes. De membranen met katalysatorcoating hebben 2 mg/cm² iridium, dat neerkomt op 500 kg/GW iridium. Om schaalbaarheid van de PEMWE-technologie mogelijk te maken, moet de Ir-belasting worden teruggebracht tot 0,05 mg/cm², oftewel 17,5 kg/GW. Naar schatting neemt alleen de buitenste ~2 nm van IrO_x deel aan de OER, waardoor de kern van Iridium Black niet beschikbaar is voor de OER. Daarentegen maken materialen die met een dunne laag IrO_x gecoat zijn, veel beter gebruik van iridium en is het mogelijk om de intrinsieke katalytische activiteit te verhogen met het juiste dragermateriaal.

Meerdere IrO_x-cluster gebaseerde katalysatoren op verschillende dragers zijn in het verleden ontwikkeld. Toch hebben deze katalysatoren ofwel een te hoge elektrische weerstand, ofwel een te slechte stabiliteit in PEMWE. IrO_x staat bekend als een van de duurzaamste en katalytisch actiefste materialen bij hoge zuurgraad en toegepaste spanningen met een goed geleidingsvermogen. Het doel van het MIGHTIER-project was om verschillende geleidende, stabiele dragers met iridium te coaten met als doel katalysatoren te ontwikkelen met de hoogste activiteit en stabiliteit bij het laagst mogelijke iridium gebruik. ALD is in staat om tot een enkele atomaire laag iridium tegelijk af te zetten in de gasfase, waardoor betere controle, hechting aan het oppervlak en schaalbaarheid mogelijk zijn dan bij methodes op basis van oplosmiddelen. Daarom richtten WP1 en WP3 zich op het gebruik van de unieke voordelen van ALD om IrO_x dunne-films af te zetten op nieuwe geleidende, stabiele dragers.

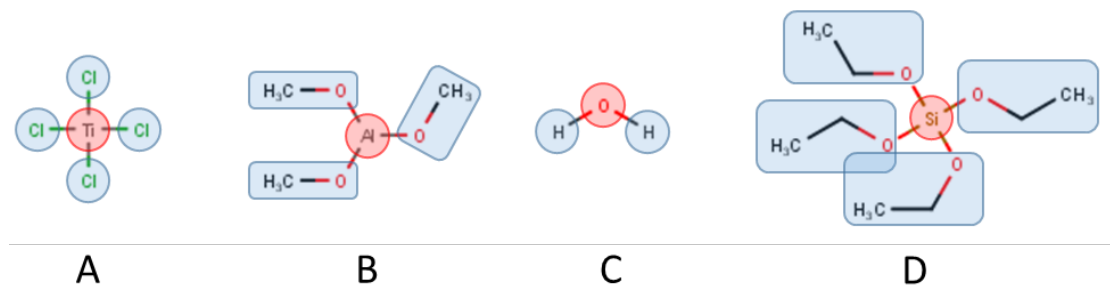
2.2.2 Atoomlaagdepositie (ALD)

ALD is een depositietechniek voor dunne lagen gebaseerd op het sequentieel gebruik van chemische processen in de gasfase. Het is een subklasse van chemische gasdepositie (*chemical vapour deposition*, CVD). Anders dan bij CVD reageert de precursor bij ALD opeenvolgend met het oppervlak van een materiaal (zie figuur 2.1). Omdat ALD een zelflimiterende depositiemethode is, kunnen de dikte en samenstelling van de films worden aangepast tot op atomair niveau. Door herhaalde blootstelling aan afzonderlijke precursor wordt langzaam een dunne film afgezet. ALD is relatief ongevoelig voor variaties in concentratie, temperatuur, druk of belichtingstijd.



Figuur 2.1: Illustratie van de ALD-halfreacties voor Al_2O_3 ALD met trimethylaluminium (TMA) en H_2O

ALD kan worden gebruikt om een breed scala aan metaaloxiden, zuivere metalen en andere anorganische materialen af te zetten (zie figuur 2.2). ALD resulteert in een homogene coating op deeltjes op nanometerschaal, waardoor katalytische verbetering en verhoogde stabiliteit van het materiaal (thermisch, fysisch, chemisch, oplosbaarheid, enz.) mogelijk is.



Figuur 2.2: Typische ALD-precursoren. (A) Titaan tetrachloride, (B) trimethoxyaluminium, (C) water, (D) tetraethyl orthosilicaat. De centrale atomen en liganden zijn respectievelijk rood en blauw omcirkeld.

Precursoren zijn chemische stoffen die worden gebruikt in CVD/ALD/MLD-reacties. Een precursor heeft standaard:

- Een centraal atoom (of molecuul) dat moet worden afgezet op het oppervlak
- Liganden (vertrekkende groepen) die van het oppervlak moeten worden verwijderd.

Gewoonlijk gebruikt ALD precursoren met:

- Hoge reactiviteit
- Hoge dampdruk

Dampdruk is een belangrijke praktische beperking bij dampdepositietechnieken. De evenwichtsdampdruk wordt gedefinieerd als de druk uitgeoefend door een damp in thermodynamisch evenwicht met zijn gecondenseerde fases (vast of vloeibaar) bij een gegeven temperatuur in een gesloten systeem. Het is een indicatie van de verdampingsnelheid van een vloeistof of de sublimatiesnelheid van een vaste stof.

2.2.3 Wervelbedreactor (FBR)

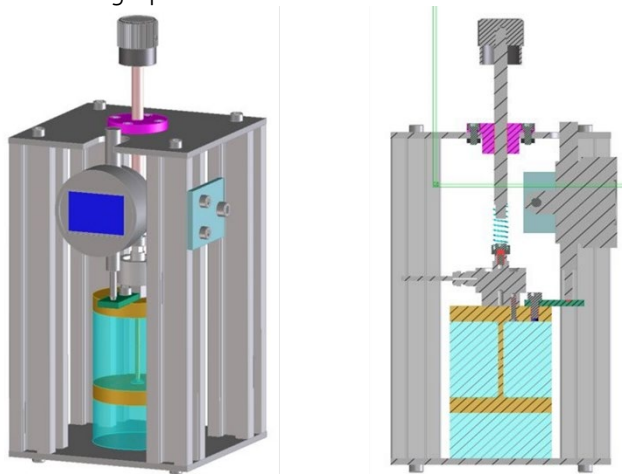
Een intern ontwikkelde wervelbedreactor (*Fluidized Bed Reactor*, FBR) werd gebruikt om de verschillende geleidende nanomaterialen te coaten met het katalytische IrOx. Het poeder wordt in de reactor geplaatst. Fluidisatie wordt bereikt door het aanbrengen van een gasstroom (N₂) vanaf de bodem met behulp van trillingen. Het poederbed wordt blootgesteld aan chemische precursoren bij een geschikt temperatuurbereik om de gewenste deklaag te vormen. Hoewel de meeste ALD-onderzoeken in vacuüm plaatsvinden, ontwikkelt Powall gasfase afzettingssystemen die werken bij atmosferische druk, wat de schaalbaarheid van het proces bevordert. Daarnaast heeft Powall patent op een Pneumatische Transport Reactor (PTR) die een continue, hoge verwerkingscapaciteit van functionele coatings op poeders mogelijk maakt. De PTR werd niet gebruikt in dit project vanwege de kleine hoeveelheden katalysator die nodig waren voor de tests. Indien nodig kan de FBR echter gemakkelijk worden opgeschaald naar de PTR, waardoor onze producten op korte termijn kunnen worden gecommercialiseerd.

2.2.4 Elektrische geleidbaarheid

Voor elk poeder werden geleidbaarheidsmetingen uitgevoerd. Een krachtsensor (Burster sensormaster 9163), verplaatsingssensor (Aiggend, 0-12,7 mm) en weerstandsensor (HP, 4338B Milliohmmeter) waren verbonden met twee messing zuigers die in een plastic houder zijn geplaatst (zie figuur 2.3). Met de onderste zuiger op zijn plaats wordt poeder in de houder gebracht waarna de tweede zuiger erop wordt geplaatst. De weerstand en verplaatsing tussen de twee zuigers wordt gemeten terwijl een verhoogde druk tot 7 MPa wordt toegepast op de bovenste zuiger om het poeder in de houder samen te drukken. Het geleidingsvermogen van het poeder wordt als volgt berekend:

$$\text{Geleidbaarheid (S / cm)} = \frac{\text{afstand(cm)}}{\text{weerstand (\Omega)} \cdot \text{oppervlak (cm}^2\text{)}}$$

waarbij de afstand de verplaatsing tussen de twee zuigers is en het oppervlak het oppervlak van de zuigerpunt.



Figuur 2.3: Schematische weergave van de opstelling voor geleidbaarheidsmeting. De oranje koperen zuigers worden in de cyaankeurige plastic houder geplaatst en samengedrukt met de knop bovenop

2.2.5 Roterende schijfelektrode (RDE)

Metingen met een roterende schijfelektrode (RDE) werden gebruikt om de prestaties van de katalytische poedermaterialen te vergelijken met de standaard OER-katalysator Iridium Black. De RDE-techniek wordt in de literatuur vaak gebruikt voor dit doel, vanwege de relatieve eenvoud van de methode, de goede controle over de meetparameters, de tijdsefficiëntie en de kleine hoeveelheid katalysator die nodig is. De methode bestaat uit het aanbrengen en vervolgens drogen van een druppel met gedispergeerde katalysatordeeltjes op de RDE (dropcasting), waarna elektrochemische metingen worden uitgevoerd met een opstelling met drie elektroden. Voor dit project werd goud gebruikt als werkelektrode, de omkeerbare waterstofelektrode (RHE) als referentie en een goudspool als tegenelektrode. Koolstofelektroden worden als werkelektrode ook vaak gebruikt, maar dit heeft twee belangrijke tekortkomingen: de inherente porositeit van het koolstofmateriaal kan leiden tot een verschil in oppervlakte per meting en de koolstofelektrode corrodeert onder OER-condities (hoge potentiaal). Voor het dropcasten werden de elektroden gepolijst met respectievelijk MD-Dur doeken met 1 μm diamanten polijstslurry en MD-Chem doeken met OPA 0,1 μm polijstslurry op basis van aluminiumoxide op een polijstmachine gedurende telkens 1 minuut (alle van Struers) om het elektrodeoppervlak schoon en glad te maken. Vervolgens werden de elektroden gereinigd door ultrasonatie in ultrapuur water en isopropanol. De gebruikte elektrolyt was 0,05 M H_2SO_4 , verkregen door 96% H_2SO_4 (Merck, Suprapur) te verdunnen met ultrazuiver water (Milli-Q Advantage, 18,2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$, <5 ppb TOC (totale organische verontreinigingen)). Bij elke RDE-meting werden de elektrodes met 1600 rpm rondgedraaid.

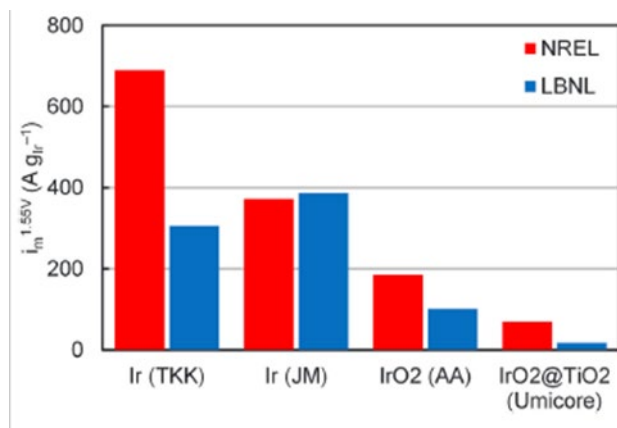
Als eerste stap is er een conditioneringsstap die belangrijk is om betrouwbare waarden van de massa-activiteit te verkrijgen. Een verse gedropcaste laag Iridium Black zal, naast het uitvoeren van de OER, ook oxideren tot IrO_x bij hoge spanningen tijdens de meting.⁴ Daarom zou een deel van de gemeten stroom ten onrechte kunnen worden toegeschreven aan OER en dus een overschatting van de massa-activiteit. Daarom is de conditioneringsstap gericht op het snel scannen van de spanning in het OER-bereik gedurende meerdere cycli om een stationaire toestand te bereiken (geen verandering van de stroom van cyclus tot cyclus).

De massa-activiteit van het katalysepoeder werd bepaald door de stroomdichtheid te meten bij een vast voltage tijdens de een langzame scan van het voltage naar hogere spanning in het gebied waar OER plaatsvindt. De stroomdichtheid wordt dan genormaliseerd met behulp van de hoeveelheid iridium die was aangebracht op de elektrode. Deze waarde maakt een genormaliseerde vergelijking mogelijk tussen alle gemeten katalysepoeders, onafhankelijk van de hoeveelheid iridium.

De stabiliteit van de katalysator werd bepaald door bij 10 mA/cm^2 het voltage te monitoren totdat het voltage een snelle stijging liet zien. Dit duidt op het falen van de katalysator (*end of life*).

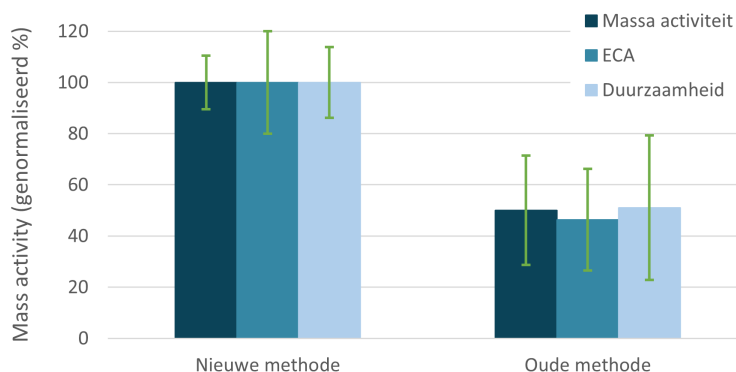
Discrepancies in de reproduceerbaarheid van RDE meetresultaten zijn een gerapporteerd nadeel van deze methode. Alia *et al.* ontwikkelden een geoptimaliseerde set van condities om de onzekerheden in dit proces te beperken (polijsten van elektrodes, druppelgietmethodes, conditioneringsprotocollen etc.) die werden aangepast voor dit project, maar afwijkende meetresultaten bleven een probleem (figuur 2.4).

⁴ F. Bizzotto, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6345-6356



Figuur 2.4: OER massa-activiteiten bij 1.55 V van NREL (rood) en LBNL (blauw) die katalysatorpoeders van verschillende fabrikanten hebben getest.⁵

Een stageproject bij TNO was gewijd aan het optimaliseren van de droogomstandigheden en de inksamenstelling om de hoge standaardafwijking van RDE-meetresultaten verder te verlagen. De eerste stap was gericht op de ontwikkeling van een nieuwe droogmethode voor druppels om de prestaties van de katalysatorlaag en de reproduceerbaarheid van de meetresultaten te verbeteren. Zoals in figuur 2.5 te zien is, resulteerde de ontwikkelde nieuwe methode in betere katalysatorprestaties en een betere reproduceerbaarheid van de resultaten van de massa-activiteit.



Figuur 2.5: Optimalisatiestudie van de RDE-methode om de reproduceerbaarheid van prestatiegegevens te verbeteren, waarbij de resultaten van massa-activiteit, ECA en duurzaamheid van oude en nieuwe meetmethoden (referentie voor normalisatie) worden vergeleken.

De optimalisatie van de samenstelling van de inkt werd uitgevoerd door te experimenteren met de toevoeging van oplosmiddelen aan de waterige inkt in verschillende verhoudingen tot water en/of de toevoeging van Nafion. In de literatuur wordt vaak melding gemaakt van het gebruik van deze additieven in RDE-inksamenstellingen.^{6 7} De conclusie was dat geen van de additieven tot betere resultaten leidde dan de originele inksamenstelling en dus werd deze inksamenstelling gebruikt om metingen uit te voeren tijdens het Mightier-project.

⁵ Alia, S.M. and Danilovic, N. *Front. Energy Res.* **2022**, *10*, 857663

⁶ S. Alia en G. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *166*, F282-F294

⁷ S. Alia, B. Rasimick, C. Ngo, K. Neyerlin, S. Köcha, S. Pylypenko, H. Xu en B. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, F3105-F3112

2.3 Screening van materialen als substraat voor depositie

2.3.1 Selectie van substraatmateriaal

Vereiste elektrische geleidbaarheid van substraatmateriaal

Om de Iridiumbelasting zo laag mogelijk te houden, moet het substraatmateriaal voldoende elektrisch geleidend zijn, zodat de ohmse verliezen van het met katalysator gecoate membraan (CCM) tot een minimum beperkt blijven. Daarom werden elektrisch isolerende materialen zoals TiO_2 , NbO_2 en Ta_2O_5 niet gebruikt. Elektrische geleidbaarheid kan worden bereikt door elementen zo te kiezen of te combineren dat het Fermi-niveau overlapt met de geleidings- en valentieband. Daarom worden metaalnitriden, metaalboriden en gedoteerde metaaloxiden vaak overwogen in PEMWE-toepassingen en getest als onderdeel van dit project.

Elektrochemische stabiliteit van dragers

Sommige materialen hebben mogelijk niet voldoende stabiliteit in de zware omgeving aan de anodezijde van PEMWE waar hoge zuurtegraad en hoge spanningen oxidatieve degradatie van de drager kunnen veroorzaken. Om die reden werden sommige ongecoate substraatmaterialen eerst geëvalueerd met RDE om te controleren of er oxidatieve (en/of reductieve) kenmerken werden waargenomen in het spanningsvenster waarin dit van belang is. Als dit het geval was, kon dit duiden op elektrochemische instabiliteit.⁸

2.3.2 Precursors voor ALD-coating

Iridium precursors

Verschillende ALD-precursors werden onderzocht in het project waarbij vooral werd gekeken naar de dampdruk van de precursor en naar de opschaalbaarheid van het proces. Sommige precursors gaven een inefficiënt, moeilijk te reproduceren ALD-depositie proces en werden daarom niet verder onderzocht. Uiteindelijk werd een precursor gebruikt met een hogere dampdruk die daarnaast ook beter geschikt was om het ALD-proces op te schalen.

Co-reactanten bij ALD-proces

Co-reactanten kunnen bij het ALD-proces toegevoegd worden om de uiteindelijke depositie andere eigenschappen mee te geven zoals oxidatietoestand, morfologie, of uniformiteit. Er kunnen bijvoorbeeld reductieve of oxidatieve omstandigheden gecreëerd worden. Verschillende co-reactanten werden onderzocht om die reden.

2.3.3 Elektrische geleidbaarheid van substraat

Het materiaal dat gecoat wordt, zal elektrisch geleidend moeten zijn, omdat dit de elektronische geleiding naar de iridiumkatalysator verzorgt. Tijdens dit project werden verschillende materialen getest met het zelfgebouwde geleidbaarheidsmeetapparaat gebaseerd op een eerder gepubliceerd ontwerp.⁹ Een geleidbaarheid van van 0,1 S/cm of bij voorkeur boven 1 S/cm is gewenst.¹⁰ Op basis van deze vereisten werden verschillende

⁸ J. Benck, B. Pinaud, Y. Gorlin en T. Jaramillo, *Substrate Selection for Electrocatalysts and Photoelectrodes*, **2014**, 9, 1-13

⁹ F. Karimi en B. Peppley, *Electrochimica Acta*, **2017**, 246, 654-670

¹⁰ S. Zhao, A. Stocks, B. Rasimick, K. More en H. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165, F82-F89

materialen al vooraf ongeschikt geacht. Metalen waren vaak onvoldoende geleidend doordat het oppervlakte geoxideerd is, een eigenschap die vooral komt doordat er met nanopoeiers is gewerkt. Daarnaast bleken andere substraten na een nabehandeling bij hoge temperatuur niet meer voldoende geleidend te zijn, waarschijnlijk door oxidatie en de vorming van het (metaal)oxide dat niet meer geleidend is. Ten slotte bleek dat er veel verschil zat tussen de geleidbaarheid van verschillende leveranciers van nanopoeiers.

De meeste RDE-metingen zijn uitgevoerd op twee type gecoate substraten: een metallisch en een niet-metallisch substraat. Het iridium gecoate, metallische substraat had een lagere massa-activiteit ten opzichte van Iridium Black terwijl het gecoate, niet-metallische substraat een hogere activiteit had dan Iridium Black. Het metallische substraat werd al gecoat voordat de geleidbaarheidsmetingen beschikbaar waren. Achteraf bleek dat dit nanopoeier een zeer lage geleidbaarheid had en dat dit niet hoger was na coating met iridium. De zeer lage geleidbaarheid lijkt daarom de oorzaak te zijn van de lagere massa-activiteit ten opzichte van Iridium Black. Het niet-metallische substraat bleek een redelijke geleidbaarheid te hebben boven de 0,1 S/cm. Na coating met iridium nam dit af, maar een nabehandeling hielp om de geleidbaarheid en OER-activiteit te verbeteren. Daarnaast luisteren de ALD-coatingcondities en de nabehandelingscondities zeer nauw, omdat de verkregen geleidbaarheid niet in alle gevallen hoger was dan 0,1 S/cm. Als laatste bleek dat een hogere hoeveelheid iridium op het dragermateriaal tot een hogere geleidbaarheid leidde.

2.4 ALD-coating van het substraat

2.4.1 ALD-condities

Fluïdisatie

Elk substraat (poeder) werd afzonderlijk getest om de optimale fluïdisatiecondities te vinden. De stroomsnelheid en trillingsfrequentie werden gevarieerd om het gebruik van de precursor te maximaliseren door de uitzetting van het bed te maximaliseren en het kanaliseren of borrelen van gas te vermijden.

Doseringstijd van de precursor

De reactor doseringstijd wordt bepaald op basis van de totale oppervlakte van het poeder dat in elke batch moet worden verwerkt, rekening houdend met de dampdruk, gasstroomsnelheid, transportefficiëntie, reactie-efficiëntie en reactiekinetiek die het product naar de gewenste morfologie kunnen sturen.

Reactietemperatuur

Het effect van verschillende reactortemperaturen op de ALD-depositie van IrO_x op verschillende poeders werd getest. Het optimale temperatuurvenster werd gekozen rekening houdend met een hoge reactiviteit van de precursor zonder vroegtijdige ontleding en agglomeratie van de afgezette IrO_x-katalysator te vermijden.

ALD-cycli

Het aantal ALD-cycli werd bepaald op basis van de iridiumbelasting die nodig is voor optimale prestaties in de PEMWE. In principe geldt: hoe hoger het aantal ALD-cycli, hoe meer materiaal er wordt afgezet. Hoewel de hoeveelheid afgezette Ir in elke cyclus niet constant is door de complexe chemische transformatie van het oppervlak, kan de hoeveelheid afgezette katalysator goed worden gecontroleerd.

2.4.2 Karakterisatie van de IrO_x-depositie

De clusters van iridium die op het oppervlakte van het dragermateriaal worden aangebracht zijn zeer klein, waardoor er een bijna uniforme laag van iridium aanwezig was. Het is echter niet met zekerheid te zeggen of dit een continue laag is, of dat er toch nog ongecoat substraatmateriaal aanwezig is doordat er amorf iridium op het oppervlakte zat. De ECA van deze samples was zeer hoog, zoals verwacht, maar de stabiliteit bleek niet goed te zijn (zie de RDE-resultaten).

2.5 RDE-studie van iridium gecoate nanopoeiders

Er zijn meerdere soorten nanopoeiders gecoat in dit project, maar slechts een deel resulteerde in een massa-activiteit voor de OER die gelijk was of hoger dan het referentiemateriaal (Iridium Black). Deze zijn, zoals eerder genoemd, onder te verdelen in een metallisch nanopoeider en een niet-metallisch nanopoeider.

2.5.1 Gecoat metallisch nanopoeider

Zoals eerder genoemd, waren de geleidbaarheidsmetingen van dit (gecoate) poeder nog niet bekend voorafgaande aan de RDE-metingen. Interessant is dat, ondanks een zeer lage geleidbaarheid van minder dan 1 μS/cm, enkele van deze gecoate poeders toch een redelijke massa-activiteit hebben die op ongeveer de helft ligt ten opzichte van Iridium Black. Pogingen om de massa-activiteit van de minder goed presterende monsters te verbeteren, hielpen niet. Ook een hoge temperatuur nabehandeling in zowel stikstof atmosfeer als in lucht hielp niet om de prestaties te verbeteren. In plaats daarvan werden de prestaties juist slechter. Geen van de iteraties van dit poeder leidden tot een betere massa-activiteit ten opzichte van Iridium Black.

2.5.2 Gecoat niet-metallisch nanopoeider

Het niet-metallische nanopoeider dat hier wordt beschreven had een redelijke geleidbaarheid (>0,1 S/cm) en een goede massa-activiteit na nabehandeling bij hogere temperaturen. Daarnaast werd er in de meeste gevallen geen “end-of-life” observatie gedaan tijdens de stabiliteitsmeting, dus er was geen plotselinge stijging van het voltage bij een vaste stroomdichtheid. Een tijdsmeting van 15 minuten werd hier meestal voor gebruikt, omdat daarmee al de grootste scheiding in goede en slechte stabiliteit kon worden gemaakt. Als eerste wordt de nabehandelingstemperatuur besproken waarna de optimale condities voor katalysator gecoate membranen (CCM's) wordt besproken.

2.5.2.1 Optimalisatie nabehandelingstemperatuur

De massa-activiteit van het gecoate, niet-metallische nanopoeider is gering ten opzichte van Iridium Black als deze niet nabehandeld werd. Daarnaast is de temperatuur van de nabehandeling ook van belang, alsook de precieze methode van nabehandeling. De nabehandelde poeders zijn ook met twee methodes gemeten met RDE: met lage en met hogere belading. Hieruit bleek dat metingen bij lagere belading betere resultaten gaven. Omdat de nanopoeiders die behandeld waren bij hogere temperaturen qua massa-activiteit niet veel van elkaar verschilden, werd er ook naar de stabiliteit en het elektrochemisch actief

oppervlakte (ECA) gekeken. Uiteindelijk werd een temperatuur uitgekozen waar poeders met de beste stabiliteit en reproduceerbaarheid werden verkregen.

2.5.2.2 Optimalisatie poeder voor gebruik in CCM's

Voor de fabricage van CCM's is meer gecoat materiaal nodig dan voor het testen met RDE. Om die reden werden enkele grotere batches van gecoat nanopoeier gemaakt. De eerste grotere batch bleek echter een lagere massa-activiteit te hebben dan verwacht. Vermoed werd, dat dit lag aan de nabehandelingmethode, die wellicht slecht opschaalde. Om die reden werden enkele batches meermaals nabehandeld. Dit kwam de massa-activiteit ten goede, maar de stabiliteit soms niet. Uiteindelijk lukte het om een poeder met hogere massa-activiteit en de benodigde stabiliteit te fabriceren. Dit poeder werd uiteindelijk gebruikt om een tweede CCM te fabriceren. Wat daarnaast opviel, is dat de elektrische geleidbaarheid in veel gevallen lager uitviel dan de bedoeling was ($< 0,1$ S/cm).

2.6 CCM fabricage

2.6.1 Methodologie

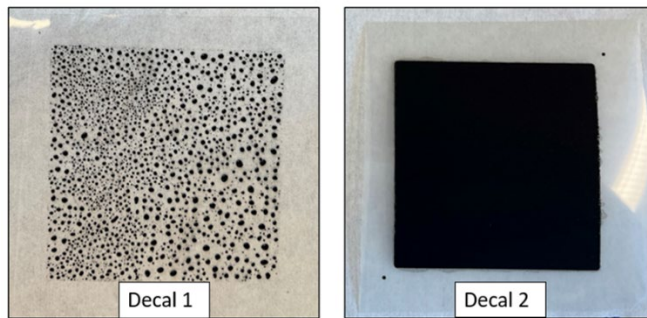
De gecoate nanopoeiers werden als katalysatorlaag aangebracht op Nafion 115 membranen. De fabricage van zogeheten half-CCM's, CCM's met slechts aan de anode zijde een katalysatorlaag, was gebaseerd op het intern door TNO ontwikkelde proces en bestaat uit drie stappen:

1. Inktformulering
2. Zeefdrukken (decalfolie-methode)
3. Warmpersing op Nafion-membraan

De inkt bestaat uit het gecoate nanopoeier, een oplosmiddel, Nafion en andere additieven. De belangrijkste parameters zijn de concentratie van het katalytische poeder, de concentratie van Nafion en de viscositeit van de inkt. Tijdens het zeefdrukken wordt de inkt op een gaas gedeponneerd en op een decalfolie eronder gedrukt door rakels die met een vooraf bepaalde snelheid en druk over het gaas bewegen. De poriegrootte van het gaas hangt af van de grootte van de deeltjes in de inkt. De snelheid en druk van de rakel worden aangepast aan de viscositeit. De juiste viscositeit van de inkt is belangrijk voor een goede afzetting op de sticker, een lage viscositeit zorgt ervoor dat de inkt zijn vorm verliest. Compatibiliteit van de inkt met de decalfolie is ook noodzakelijk om geen samengeklonterde inktdruppels te veroorzaken. Na het zeefdrukken wordt de katalysatorlaag op het Nafion 115 membraan overgebracht door middel van warmpersing. Problemen met onvolledige overdracht kunnen worden verminderd door de temperatuur en/of druk van de hete pers te optimaliseren of door het decalmateriaal te veranderen als de katalysatorlaag te veel vastzit om los te laten (wat delaminatie veroorzaakt). Nadat de katalysatorlaag is overgebracht, wordt de laterale elektrische weerstand van de half-CCM gemeten. Als deze waarde hoog is, is de geleidbaarheid van de CCM laag, wat een indicatie kan geven over de prestaties tijdens MEA-testen. Een zeer hoge laterale elektrische weerstand is meestal te linken aan een lagere prestatie van de CCM.

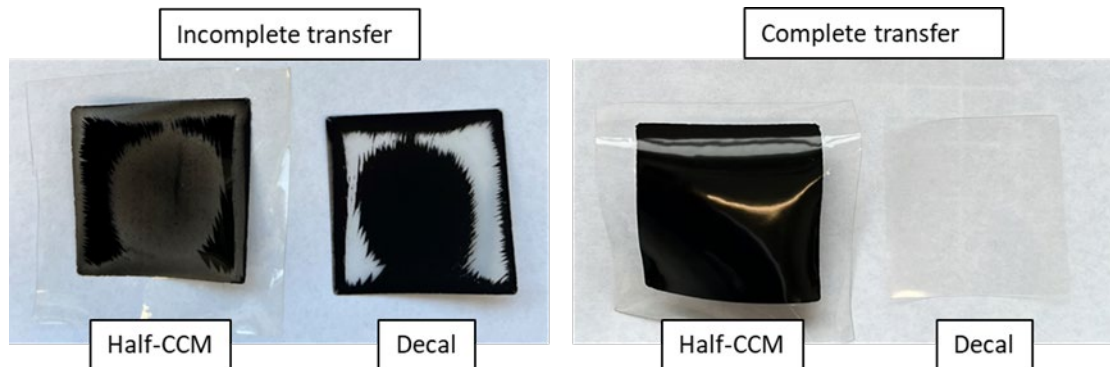
2.6.2 Resultaten

Vroeg in de fabricage van de CCM's bleek dat de inktformulerling aangepast moest worden omdat de viscositeit verschilde van een inkt gemaakt met Iridium Black. Daarnaast bleek dat ook het type decalfolie veranderd moest worden, omdat de inkt met het normaal gebruikte folie geen goede hechting vertoonde (figuur 2.6).



Figuur 2.6: Vergelijking van de zeefdrukresultaten op twee verschillende types decalfolie waarbij Decal 1 geklonterde druppels inkt als resultaat geeft en Decal 2 een homogene spreiding.

Niet alleen de spreiding van de katalysatorlaag op de decalfolie was van belang, ook de mate van hechting. Ook hier bleek dat het veranderen van de decalfolie het verschil maakte tussen volledige en onvolledige overdracht van de katalysatorlaag op het membraan (figuur 2.7). De condities van de warmpersing bleken hierbij minder verschil te maken.



Figuur 2.7: Het verschil tussen onvolledige en volledige overdracht van het katalysatormateriaal van het decalfolie naar het membraan.

Vier verschillende CCM's werden gefabriceerd (tabel 2.1). CCM's MICCM-1 en 1b hebben een zeer hoge laterale weerstand. Dit kan te wijten zijn aan de relatief lage geleidbaarheid van de katalysator poeder ($> 0,1 \text{ S / cm}$), en/of een overmaat aan Nafion in de katalysatorlaag. Daarom werd bij de fabricage van MICCM-2 de Nafionconcentratie in de inkt te verlaagd. Dit veranderde de laterale weerstand van het CCM niet significant, maar het verhoogde de prestaties tijdens MEA-testen wel (deze resultaten worden in het volgende stuk besproken). Daarom werd MICCM-3 ook gemaakt met een lagere Nafion-concentratie.

Tabel 2.1: Details omtrent de CCM's die getest zijn in dit project.

Label	Gecoat poeder	Ir-lading (mg/cm ²)	Hoeveelheid Nafion
MICCM-1	CCM-1	0.145	Regulier
MICCM-1b	CCM-1	0.091	Regulier
MICCM-2	CCM-1	0.077	Verlaagd
MICCM-3	CCM-2 poeder met extra nabehandeling	0.104	Verlaagd

2.7 Conclusie en aanbevelingen

De beste massa-activiteit werd verkregen met een iridium gecoat, niet-metallisch nanopoeier. Essentieel was een hoge temperatuur nabehandeling. Andere onderzochte materialen hadden een te lage elektrische geleidbaarheid en/of te weinig/geen elektrochemische stabiliteit. Het optimale gewichtspercentage iridium ligt in de 30-40% regio. Een half-CCM kon met succes worden gemaakt met een hoeveelheid iridium die varieerde tussen 0,08 - 0,15 mg/cm². De CCM's hadden een hoge laterale weerstand die kan worden veroorzaakt door de lagere geleidbaarheid van het poeder waarmee de CCM gemaakt is (<0,1 S/cm).

De geleidbaarheid van het niet-metallische nanopoeier, de stabiliteit van het iridium dat gecoat is en optimale ALD- nabehandelingscondities zijn allen parameters die verder geoptimaliseerd en onderzocht kunnen worden. Hier kan worden gedacht aan het verder verkennen van andere type dragermaterialen of een verdere studie naar de kristallijne structuur en oxidatietoestand van de iridiumcoating op het nanopoeier. Daarnaast zouden er andere elementen toegevoegd kunnen worden die potentiaal een verhoogde stabiliteit geven.

3 WP2 - Synthese fluor-vrij protonuitwisselingsmembraan

3.1 Methodologie

De lokale omstandigheden in een PEMWE vormen een uitdaging met betrekking tot de duurzaamheid van organische polymeren. Er kunnen zeer lage pH-regimes bestaan in de membranen door het splitsen van water waarbij protonen vrijkomen. Daarnaast worden reactieve zuurstofradicalen gegenereerd tijdens elektrolyse. Deze zeer reactieve moleculen zijn in staat om waterstofatomen te onttrekken aan koolwaterstoffen, wat leidt tot langzame degradatie van polymere membranen. Aangezien de C-F-binding één van de sterkste bindingen is die bekend zijn in de organische chemie, zijn geperfluoreerde organische stoffen vrijwel inert ten opzichte van de reactieve zuurstofverbindingen die ontstaan tijdens de elektrolyse. Dit aspect verklaart niet alleen het gebruik van perfluoropolymeren in commerciële perfluorsulfonzuurmembranen, maar ook hun benaming als PFAS en als chemicaliën die niet afbreken in de natuur. De uitdaging bij het ontwerpen van koolwaterstofmembranen voor PEM is om bestand te zijn tegen degradatie door vrije radicalen. Eén benadering is om het gebruik van kwetsbare C-H-structuren te vermijden. Aromatische C-H bindingen zijn bijvoorbeeld bijna net zo sterk als alifatische C-F bindingen en ondergaan daarom minder snel waterstofonttrekking dan hun alifatische C-H tegenhangers.

Bij het zoeken naar een membraanmateriaal zonder fluorkoolstoffen kunnen bepaalde ontwerpaspecten van perfluorsulfonzuurmembranen als inspiratiebron dienen. Zo lijkt de 'ent'-structuur, waarbij sulfonzuurdragende zijketens verbonden zijn met de teflonachtige hoofdketen, de moeite waard om te behouden in een koolwaterstofalternatief. Het verschil in polariteit tussen de zeer flexibele perfluoro-ether zijketens en de sulfonzuurgroepen leidt tot fasescheiding. Er wordt aangenomen dat de aggregatie van sulfonzuurgroepen resulteert in 'kanalen' die protongeleiding vergemakkelijken. Een belangrijk aspect voor de zijketens is hun lengte. De ketens moeten lang genoeg zijn om voldoende flexibiliteit te hebben zodat protongeleidingskanalen gevormd kunnen worden zoals ook plaatsvindt in Nafion membranen. Echter, de zijketens moeten ook weer niet te lang worden, omdat er dan te veel materiaal aanwezig is dat niet bijdraagt aan de protongeleiding waardoor de absolute protongeleiding afneemt. De optimale ketenlengte is echter een parameter die voornamelijk experimenteel zal moeten worden beproefd.

In het Mightier-project is gekozen voor een fosfazeen-gebaseerde hoofdketen en zijketens op basis van poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleen ether) (PPE). Een dergelijk polymeer is in principe via twee routes toegankelijk. In de eerste route kan de zijketen verkregen worden door middel van polymerisatie waarna deze gelinkt aan de precursor voor de hoofdketen. Een polymerisatiereactie resulteert dan vervolgens in de hoofdketen met zijketens aan elk 3^e fosforatoom. In de alternatieve route wordt eerst de hoofdketen gemaakt door middel van polymerisatie, dan de zijketens en als laatste worden deze gekoppeld. In beide routes is de allerlaatste stap de sulfonering van de zijketens voor de benodigde protongeleidbaarheid

3.2 Resultaten

3.2.1 Synthese van de zijketen

Twee soorten PPE zijketens werden gesynthetiseerd, elk met een andere eindgroep (H of Br). Zijketens met een H-eindgroep en een polymerisatiegraad van ca 20 eenheden konden worden verkregen op gramschaal. Zijketens met een Br-eindgroep en een lengte ca 30 eenheden werden op soortgelijke schaal gesynthetiseerd. De Br-groep kan eventueel dienen als synthetisch koppelstuk voor selectieve introductie van sulfonzuurgroepen. Bij opschaling van de eerste route (H eindgroep) tot ca 50 g, werden hoge ($\Delta T = 20 - 25$ °C) exothermen waargenomen.

3.2.2 Synthese van de hoofdketen

Als eerste werd er geprobeerd om de -Br eindigende zijketen te installeren aan de precursor $[PCl_2=N]_3$ voor de hoofdketen. De koppeling van de zijketen was succesvol, maar de daaropvolgende ringopening-polymerisatie bleek helaas onmogelijk; in alle gevallen bleek het startmateriaal inert. Om die reden werd de tweede route verder uitgewerkt, waarin de hoofdketen eerst gesynthetiseerd werd alvorens deze te koppelen met de zijketens.

De hoofdketen werd verkregen door thermische ringopening-polymerisatie van het cyclische trimeer $[PCl_2=N]_3$. De conversie werd echter bewust gelimiteerd tot 20% om overmatige cross-linking te voorkomen. Hierdoor moet wel het reactiemengsel achteraf gezuiverd worden om de uitgangsstof te scheiden van het product (figuur 3.1) welke werd verkregen op een 10 gram schaal. Helaas kon het molecuulgewicht niet betrouwbaar worden gemeten.



Figuur 3.1: Links het ruwe reactiemengsel met deels gepolymeriseerde hoofdketen en deels het startmateriaal en rechts het gescheiden mengsel met onderin de hoofdketen en bovenin het startmateriaal.

3.2.3 Koppeling van zijketen en hoofdketen

Op kleine schaal (1 gram) werd de koppeling uitgeprobeerd. Met NMR (nuclear magnetic resonance) spectroscopie kon goed worden gevolgd of de startmaterialen volledig werden omgezet. Bij opschaling van de koppeling bleek echter vernetting (cross-linking) op te treden, waardoor het materiaal niet geschikt was om membranen te fabriceren. Achteraf valt deze vernetting te herleiden tot de PPE zijketens. De voor opschaling gebruikte batch bleek afkomstig van een van de reacties met een hoge exotherm. Het lijkt waarschijnlijk dat bij deze hoge temperaturen PPE gevormd is met twee fenolische eindgroepen, hetgeen de waargenomen vernetting zou verklaren.

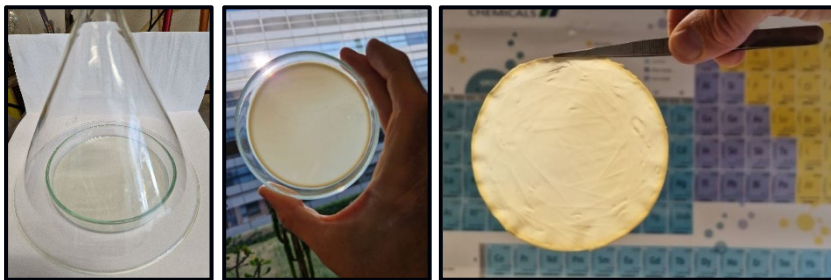
Om opschaling mogelijk te maken, had weer vanaf het begin af aan gestart moeten worden met PPE-synthese, waarbij de temperatuurstijging beperkt moet worden. Omdat de resterende tijd hiervoor niet voldoende was binnen het project, werd besloten een alternatief membraan te synthetiseren met korte “zijketens” van slechts 1 aryloxy-eenheid. Dit materiaal kon succesvol worden gemaakt op grotere schaal.

3.2.4 Sulfonering van het polymeer

De koolwaterstof verbinding met korte zijketens werd vervolgens gesulfoneerd. Om oversulfonering te voorkomen, hetgeen een volledig wateroplosbaar polymeer zou opleveren, werd de hoeveelheid chlorosulfonzuur (sulfonerend agens) beperkt. Sulfonering kon worden aangetoond met infraroodspectroscopie, maar NMR-spectroscopie liet ook zien dat de mate van sulfonering laag was.

3.2.5 Membraanfabricage en geleidbaarheid van protonen

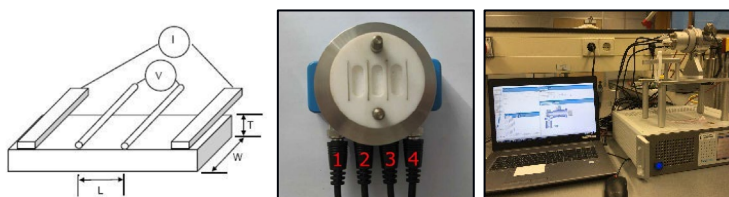
Twee membranen werden succesvol gemaakt van het gesulfoneerde materiaal door langzame verdamping van een oplossing in THF. De membranen werden naar TNO verstuurd om de protongeleidbaarheid te meten (figuur 3.2).



Figuur 3.2: Membraan fabricage

3.2.5.1 Methodologie protongeleidbaarheidsmeting

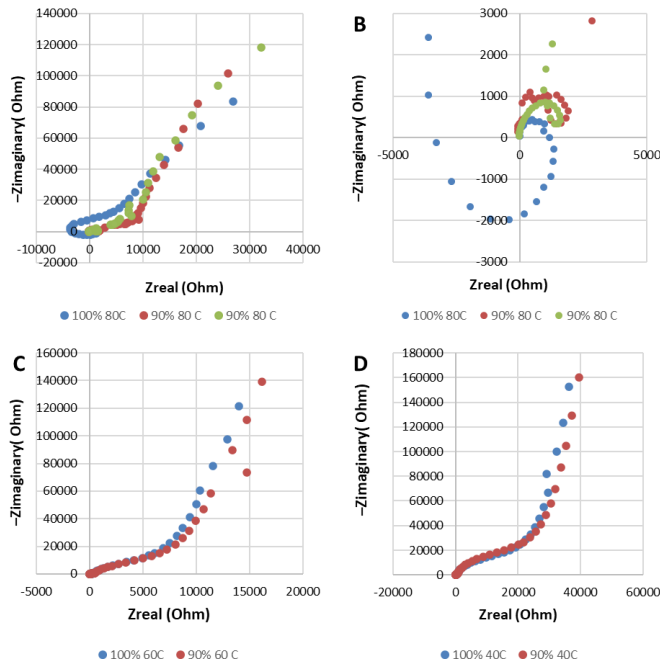
De protongeleiding van twee membranen werd gemeten met elektrochemische impedantiespectroscopie (figuur 3.3). De voorgeweekte membranen (in water) werden gemonteerd op een Horiba Fuelcon TrueXessory apparaat, dat is uitgerust met een klimaatkamer om de bevochtiging en temperatuur van het membraan te regelen. Het membraan is vastgeklemd op een tefloninzetstuk met vier platina elektrodedraden met een gelijke afstand van 1 cm. Twee Pt-draden zijn de stroomvoerende draden en de andere draden controleren de spanning. Het membraan wordt blootgesteld aan bevochtigde lucht tussen 100% en 90% vochtigheid bij verschillende temperaturen.



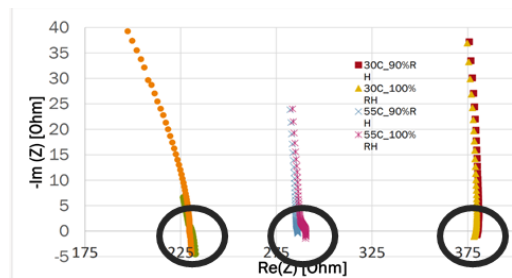
Figuur 3.3: Setup voor het meten van de protongeleidbaarheid van de membranen

3.2.5.2 Resultaten membraan

De protongeleidbaarheidsmetingen van het nieuwe membraan zijn te zien in figuur 3.4. De verkregen resultaten konden helaas niet leiden tot een hele duidelijke uitspraak over de geleidbaarheid van protonen, maar omdat er waardes van 1000 tot 10000 Ohm gemeten werden, is het waarschijnlijk dat de geleidbaarheid niet goed genoeg is. Ter vergelijking, voor membranen zoals Nafion worden waardes van 100 tot 400 Ohm gemeten (figuur 3.5).



Figuur 3.4: Nyquistplots van het monster van het nieuwe gen 1-membraan bij verschillende vochtigheidsgraden (100 en 90%) en temperaturen: 80 °C (A en B als zoom), 60 °C (C) en 40 °C (D).



Figuur 3.5: Nyquistplot verkregen na het meten van de EIS van een Nafion 115 membraan bij verschillende temperaturen en vochtigheden. De cirkels geven de toestand aan waar de waarde van de weerstand wordt verkregen van een membraan.

3.3 Conclusie

Er is een fluor-vrij membraan gemaakt, maar dit heeft helaas nog een zeer lage geleidbaarheid voor protonen. Dit komt voornamelijk omdat de sulfoneringsgraad nog zeer laag was. Het beoogde polymeer met langere zijketens kon, binnen de scope van dit project, niet op grote schaal gemaakt worden en daarom moest er een polymeer met korte zijketens gemaakt worden. Vervolgstudies zouden de tijd kunnen nemen om alsnog het polymeer met langere zijketens te maken om hiermee ook meer ruimte voor sulfonering te genereren.

Daarnaast is er ook een andere strategie ontwikkeld waarbij een ander type chemische binding in de hoofdketen kan worden toegepast.

4 WP4 Nieuwe oplossingen testen en integreren

WP4 had als doel het testen van het nieuwe katalytische poeder aangebracht op een standaard Nafion membraan en op het nieuwe, fluor-vrij membraan. Uiteindelijk zou de combinatie van beide getest worden. Het nieuwe membraan was echter niet op tijd klaar voor CCM-fabricage en werd niet getest in WP4. Twee nieuwe katalytische poeders van WP1&3 werden getest als half-CCM in een volledige PEM-opstelling in WP4.

4.1 Methodologie

4.1.1 Materialen

De gefabriceerde half-CCM's met de nieuwe katalytische poeders werden getest in een PEMWE-opstelling met een actief oppervlak van 10 cm². De half-CCM werd in de behuizing gemonteerd met een op titanium vezels gebaseerde, poreuze transportlaag aan de anode en een Pt/C-gecoate geweven koolstofgas-diffusielaag met microporeuze laag als kathode-elektrode met katalysator (0,5 mg/cm² Pt). Samen vormden deze de membraan-elektrode assemblage (MEA). Een "in-house" ontworpen en gebouwd teststation werd gebruikt om de cel behuizing met de MEA te testen. Voorverwarmd, ultrazuiver water werd continu toegevoerd aan de anodezijde van de cel met een snelheid van 1,1 L/u. Zowel de kathode als de anode werden op een druk van 2 barg gehouden. Een potentiostaat met booster werd gebruikt om de celspanning te regelen en de prestatie metingen uit te voeren.

4.1.2 Testprocedure

De testcampagne bestond uit 4 stappen:

1. Conditionering van de MEA
2. Prestatiemeting aan het begin van de levensduur (BoL)
3. Duurzaamheidsmeting (40 uur)
4. Prestatiemeting aan het einde van de test (EoT)

Gewoonlijk worden metingen uitgevoerd onder galvanostatische condities. Echter, bij MEA's met lage prestaties, kunnen buitensporige celspanningen nodig zijn om hogere stroomdichtheden te bereiken. Overmatige celspanningen kunnen andere componenten (permanent) beschadigen. Om die reden werd de testcampagne volledig onder potentiostatische controle gehouden om deze excessieve celspanningen te vermijden. De temperatuur werd gedurende de hele testcampagne op 80 °C gehouden.

De eerste stap was de conditionering van de MEA. Na de montage van de MEA in de celbehuizing werd water van 40 °C in de celbehuizing gevoerd om de CCM te bevochtigen. Daarna werd een celspanning van 2 V toegepast terwijl de celbehuizing tegelijkertijd werd verwarmd tot 80 °C met een snelheid van 0,5 °C/min. De celspanning werd gedurende 24 uur aangebracht, waarna de volgende stap begon.

Tijdens de meting van de beginprestatie (BoL) werden een polarisatiecurve (IV-curve) en elektrochemische impedantiespectra (EIS) opgenomen. De polarisatiecurve werd opgenomen in een stapsgewijze V-curve van 2 V omlaag naar 1,45 V en weer omhoog naar 2 V.

Na de BoL-prestatiemeting werd de celspanning op 2 V gezet voor een periode van 40 uur om de stroom in de tijd te bestuderen als maat voor de degradatie. Dit verschilt van de gebruikelijke meting waarbij de stroomdichtheid constant wordt gehouden en de spanning in de tijd wordt gerapporteerd. De reden hiervoor is dezelfde eerder genoemde potentiostatistische werkingsmodus om overmatige celspanningen te vermijden.

Na de periode van 40 uur werd de EoT-prestatiemeting (einde van de test) op exact dezelfde manier uitgevoerd als de BoL-prestatiemeting.

4.2 Resultaten

4.2.1 BoL-prestaties

Na het conditioneren werd de prestatie gemeten met onder andere een polarisatiecurvemeting. Als referentie werd een half-CCM met een Iridium Black belading van circa 2.2 mg/cm² gebruikt. Van de CCM's met het nieuwe katalysatorpoeder presteert MICCM-2 het best. Dezelfde katalysatorbatch met een hoger Nafiongehalte (MICCM1b) bereikt slechts een stroomdichtheid van minder dan de helft ten opzichte van MICCM-2. Dit geeft aan dat het Nafion-gehalte een grote invloed heeft op de prestaties van de CCM. MICCM-3, dat een andere batch van het nieuwe katalysatorpoeder bevat, presteert ook minder goed dan MICCM-2. Hoewel de absolute stroomdichtheid van het best presterende monster, MICCM-2, lager is dan die van de referentie-CCM, is de overeenkomstige massa-activiteit van MICCM-2 minstens een orde van grootte hoger. Dit toont aan dat het nieuwe katalytische poeder het iridium efficiënter gebruikt.

4.2.2 Duurzaamheidstest

Er werd een korte duurzaamheidstest uitgevoerd op alle CCM's, waarbij een hoge celspanning van 2,0 V werd toegepast gedurende een periode van 40 uur bij 80 °C. Interessant is dat de stroomdichtheid van de referentie-MEA (MICCM-refb) toeneemt na een initiële daling in de eerste uren. Het is niet bekend welk fysisch proces dit verschil in de tijd kan hebben veroorzaakt. Alle CCM's met het nieuwe katalytische poeder laten enige degradatie zien, maar in verschillende mate. De minste degradatie werd geobserveerd bij MICCM-2, welke ook de hoogste prestaties heeft. MICCM-1b en MICCM-3 lieten beiden een hogere mate van degradatie zien.

4.3 Conclusie en aanbevelingen

Iridium gecoate nanopoeiders op basis van een niet-metallisch materiaal werden het meest geschikt geacht voor CCM-fabricage en in-situ PEMWE-testen. Vier halve CCM's met dat katalysepoeder werden bereid met ultra-lage Ir-beladingen van 0,08 - 0,155 mg/cm². De beste prestaties werden bereikt met de CCM gelabeld MICCM-2 welke ook de laagste hoeveelheid iridium had (0.08 mg/cm²). Twee verschillend bereide monsters van het nieuwe katalytische poeder zijn getest op CCM's en er is een significant verschil met betrekking tot de duurzaamheid. Het poeder dat was getest op de CCM gelabeld MICCM-3 verloor relatief

de grootste mate van stroomdichtheid tijdens de duurzaamheidsmeting. MICCM-2 daarentegen verloor de minste hoeveelheid. Daarnaast heeft de CCM-fabricage een grote invloed op de overeenkomstige prestaties, want MICCM-1b, met hetzelfde poeder als MICCM-2 maar een hoger Nafion-gehalte, presteerde aanzienlijk minder en verloor ook een hogere mate van de stroomdichtheid. Alle CCM's bereikten nog niet dezelfde hoge absolute stroomdichtheden ten opzichte van de referentie CCM met een hoog gehalte aan Iridium Black (2.2 mg/cm^2), maar de massa-activiteit laat zien dat de nieuwe-poeders een orde-grootte efficiënter gebruik maken van iridium dan de traditionele CCM. Aangezien zowel de fabricage van CCM's als van poeders de prestaties en duurzaamheid beïnvloedt, moeten verdere studies gericht zijn op het optimaliseren van beide.

5 Samenvatting, algemene conclusies en aanbevelingen

Om de productie van groene waterstof op grote schaal (GW) te realiseren, is een significante kostenreductie nodig van elektrolyzers. PEMWE-elektrolyzers staan bekend om een hoge efficiëntie, hoge stroomdichtheden, duurzaamheid en weerbaarheid tegen variabel stroomaanbod, maar ook om de hoge kosten vanwege het gebruik van schaarse metalen zoals iridium. Het MIGHTIER-project had twee doelen: (1) een nieuw katalysepoeder ontwikkelen om de hoeveelheid benodigd iridium te verminderen en (2) een nieuw koolwaterstofmembraan ontwikkelen om het gebruik van gefluoreerde componenten te vermijden. Beide ontwikkelingen kunnen de kosten van een elektrolyzer omlaag brengen, maar in het geval van fluor-vrije membranen is er ook een voordeel vanwege de lagere milieu-impact. Uiteindelijk dienen beiden ontwikkelingen gecombineerd te worden om een nieuw CCM te produceren.

Het beoogde nieuwe membraan onderging, door uitdagingen bij de synthese, aanpassingen: er werd een membraan gegoten van een polymeer met korte zijketens in plaats van langere zijketens. Uiteindelijk werd er met succes een membraan gegoten en werd de protongeleiding gemeten. Helaas was het niet mogelijk om dit kwantitatief te meten, wat waarschijnlijk komt door een lage (~ 1 mS/cm) protongeleiding. Dit is het gevolg van de lage mate van sulfonering in het membraan. Verwacht wordt dat een hogere mate van sulfonering de hoeveelheid sulfonzuurgroepen en dus de protongeleiding in een mogelijke toekomstige versie kan verhogen. Dit effect kan zelfs worden versterkt voor het oorspronkelijk beoogde polymeer, waarbij meerdere sulfonzuurgroepen op elke zijketen kunnen worden aangebracht. Door tijdgebrek was het niet mogelijk om een 2e en 3e versie van het membraan te maken, maar een mogelijke toekomstige synthestrategie is wel vastgesteld.

Een nieuw katalysepoeder werd bereid door nanopoeiders te coaten met iridium door middel van ALD-technologie. Sleutelfactoren waren de massa-activiteit voor de OER zoals bepaald door RDE-metingen en de elektrische geleidbaarheid van de gecoate poeders. Enkele gecoate (metallische) materialen bleken ongeschikt omdat ze minder goed presteerden dan het referentiemateriaal, Iridium Black. Dit kan te wijten zijn aan instabiliteit van de drager of een te lage geleidbaarheid. Uiteindelijk werd een niet-metallisch poeder als veelbelovende drager uitgekozen, maar een nabehandeling op hoge temperatuur is noodzakelijk. Met dit behandelde, gecoate poeder werd een hogere massa-activiteit behaald dan het referentiemateriaal Iridium Black. Het nieuwe katalytische poeder werd met succes op grotere schaal geproduceerd en er werden half-CCM's geproduceerd. Deze werden getest in een PEMWE-opstelling. De best presterende half-CCM had een belading van slechts $0,08$ mg/cm². De prestaties en degradatie zijn sterk afhankelijk van de Nafion-concentratie in de katalysatorlaag op het membraan. De massa-activiteit half-CCM met het nieuwe katalysatorpoeder was een ordegrrootte hoger dan een CCM met 2.2 mg/cm² van het referentiemateriaal Iridium Black, maar de absolute stroomdichtheden waren nog niet op hetzelfde niveau. Volgende stappen kunnen zowel gericht zijn op het verbeteren van de geleidbaarheid van het katalysator materiaal als ook het optimaliseren van de katalysatorlaag op de CCM om tot grotere stroomdichtheden te kunnen komen.

6 Exploitatieroutes en spin-off

De veelbelovende eerste resultaten van het nieuwe katalysepoeder kunnen mogelijk leiden tot een patentaanvraag door Powall op het productieproces. Verdere ontwikkeling van deze technologie, het katalysepoeder en andere nieuwe katalysepoeders die voortkomen uit deze technologie zullen naar verwachting worden uitgevoerd in het HyScaling project (gesubsidieerd door TSE-20-22-04 - MOOI Industrie, projectnummer MOOI42010) en het NXTGEN HIGHTECH Energy 08 project.

Het, in dit project ontwikkelde, fluor-vrije membraan kan nog niet direct in een PEM-electrolyzer gebruikt worden. Verdere ontwikkeling is benodigd waarbij de gesuggereerde syntheseroute nader uitgewerkt kan worden. Wanneer dit tot een bruikbaar membraan leidt, dan kan de synthese en chemische structuur van het membraan door PTG Eindhoven gepatenteerd worden en verdere exploitatie en opschaling door middel van bijvoorbeeld licentieverlening mogelijk gemaakt worden.

7 Bijdrage project aan doelstellingen van de regeling

7.1 Duurzame energiehouding

Bij een duurzame energiehouding hoort een koolstofvrije energiedrager zoals groene waterstof (H₂). Deze waterstof kan met elektrolyzers worden geproduceerd en om die reden is het belangrijk de kosten van elektrolyzers significant te reduceren om op grote schaal elektrolyzers en dus waterstofproductie te kunnen realiseren. Het MIGHTIER-project heeft hieraan bijgedragen door op twee cruciale onderdelen alternatieven te ontwikkelen: de iridium katalysator en het PFSA-membraan. Deze ontwikkelingen waren als volgt:

1. Iridium is een schaars en daardoor zeer duur metaal dat op dit moment nog essentieel is voor PEMWE-elektrolyzers. In het MIGHTIER-project is getracht om de hoeveelheid iridium terug te brengen door het ontwikkelen van een ALD-coatingproces om iridium af te zetten op andere, goedkopere materialen. Het project heeft aangetoond dat het iridium hiermee een factor 10 x efficiënter gebruikt kan worden bij een belading van slechts 0.08 mg/cm² iridium. Deze stappen leiden dus tot een verminderde hoeveelheid benodigd iridium voor PEMWE-elektrolyzers.
2. Een PFSA-membraan heeft naast hoge kosten, ook een mogelijk negatieve invloed op het milieu waardoor het grootschalig gebruik hiervan in PEMWE-elektrolyzers niet gewenst is. Om die reden heeft het MIGHTIER-project getracht een alternatief, op koolwaterstof gebaseerde, membraan te ontwikkelen dat als proton geleidend materiaal kan gebruikt worden. Door het MIGHTIER-project is meer inzicht verkregen in de vervaardiging van deze alternatieven, welke zeer uitdagend bleek te zijn. Voor een denkbaar vervolgonderzoek is er een strategie klaar die mogelijk sneller tot een toegepast alternatief membraan kan leiden.

Beide ontwikkelingen in het MIGHTIER-project hebben tot nieuwe innovaties geleid voor bedrijven zoals Powall en PTG Eindhoven wat bijdraagt aan de TKI-doelstelling om Nederlandse bedrijven te helpen innoveren en diensten te ontwikkelen om daarmee lagere kosten voor waterstof te bewerkstelligen.

7.2 Versterking van de kennispositie

Het MIGHTIER-project heeft de kennispositie op de volgende vlakken verbeterd:

- Kennis over de vereisten van materialen die gecoat kunnen worden met iridium voor gebruik in PEMWE-elektrolyzers en kennis over het testen van deze materialen.
- Kennis over het ALD-depositieproces met voor- en nabehandelingen om succesvol, actieve iridiumkatalysatorlagen aan te brengen op (nano)poeders.
- Het mogelijk maken om het iridium 10 x efficiënter in te zetten als katalysator bij zeer lage hoeveelheden van 0,08 mg/cm² iridium.
- Kennis over de synthese van fluor-vrije, koolwaterstofmembranen en het testen van de eigenschappen zoals protongeleidbaarheid. De uitdagingen en oplossingen die zijn tegengekomen en ontwikkeld tijdens dit project kunnen bijdragen aan een snellere ontwikkeling van een vervolgmembraan.

8 Disseminatie

Het openbare eindrapport van het MIGHTIER-project kan worden verkregen via de TNO repository, <https://repository.tno.nl/>.

De resultaten van dit project zijn (gedeeltelijk) eerder gecommuniceerd:

- Een deel van het membraanontwikkelingswerk werd gepresenteerd in 2022 aan de Universiteit van Gent.

Delen van de resultaten kunnen in een later stadium worden voorbereid als (wetenschappelijke) publicatie en/of resulteren in een octrooi(aanvraag).

Ondertekening

TNO › Energy & Materials Transition › Petten, 11 oktober 2023

S. van Loo
Research Manager

B. van Dijk
Auteur

Energy & Materials Transition

Westerduinweg 3
1755 LE Petten
www.tno.nl

TNO innovation
for life