

Einflussgrößen auf den Wasser- und Methanol-transport einer größeren Direkt-Methanol Brennstoffzelle

Der Fakultät für Naturwissenschaften
- Department Chemie -
der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegte

DISSERTATION

vom Master of Science
Morten Schonert
aus Geel

Jülich, 2008

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Kurzfassung	v
1 Einleitung und Motivation	1
2 Aufgabenstellung	7
2.1 Anforderungen an ein größeres Direkt-Methanol Brennstoffzellen-System ...	7
2.2 Resultierende Randbedingung.....	10
2.3 Zielsetzungen und Ansatz.....	14
3 Grundlagen - Die Direkt-Methanol Brennstoffzelle	17
3.1 Aufbau und Funktionsprinzip.....	17
3.1.1 Übersicht und Begriffserklärung	17
3.1.2 Thermodynamische Aspekte.....	19
3.1.3 Kinetische Aspekte	23
3.2 Membranen.....	25
3.2.1 Aufbau und Materialien	25
3.2.2 Protonenleitung.....	26
3.2.3 Wasser-, Methanolpermeation und elektroosmotischer Drag	28
3.2.4 Stand der Technik.....	32
3.2.5 Neue Entwicklungsrichtungen	34
3.3 Elektroden	34
3.3.1 Aufbau und Materialien	35
3.3.2 Die anodische Methanoxidation.....	35
3.3.3 Die kathodische Sauerstoffreduktion.....	36
3.3.4 Stand der Technik.....	37
3.3.5 Neue Entwicklungsrichtungen	37
3.4 Gasdiffusionsschichten	37
3.4.1 Aufbau und Materialien	37
3.4.2 Stand der Technik.....	38
3.4.3 Neue Entwicklungsrichtungen	38
3.5 Bilanzierung einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle.....	38

3.5.1	Stoffbilanz	39
3.5.2	Energiebilanz	48
3.6	Charakterisierung von Direkt-Methanol Brennstoffzellen.....	49
3.6.1	Charakteristische Größen	49
4	Experimentelle Untersuchungen.....	57
4.1	Relevante Charakterisierungsmethoden	57
4.2	Bestimmung der Wasserpermeation im stromlosen Zustand	58
4.2.1	Anforderungen und Konzeption.....	58
4.2.2	Aufbau und Instrumentierung	58
4.2.3	Messbedingungen und Auswertung	61
4.2.4	Fehlerbetrachtung.....	61
4.3	Bestimmung der elektrochemischen Performance, des Wasseraustrags und der Methanolpermeation	62
4.3.1	Anforderungen und Konzeption.....	62
4.3.2	Aufbau und Instrumentierung	63
4.3.3	Messbedingungen und Auswertung	68
4.3.4	Fehlerbetrachtung.....	70
4.4	Bestimmung der elektrochemischen Performance	71
4.4.1	Beschreibung des Teststandes	71
4.4.2	Verwendete Testzelle.....	72
4.4.3	Messbedingungen, Messprotokoll und Auswertung.....	72
4.4.4	Fehlerbetrachtung.....	72
4.5	Weitere Charakterisierungsmethoden.....	73
4.5.1	Bestimmung der Edelmetallbelegung und Katalysatorschichtdicke	73
4.5.2	Bestimmung der Luftpermeabilität.....	73
4.5.3	Bestimmung des Rissanteils von Katalysatorschichten	73
4.5.4	Bestimmung der Viskosität.....	74
4.6	Zusammenfassung	75
5	Materialien und Herstellungsverfahren	77
5.1	Verwendete Materialien	77
5.1.1	Membranen.....	77
5.1.2	Gasdiffusionsschichten	80

5.1.3	Katalysatorschichten	81
5.1.4	Hilfsstoffe, Betriebsmittel	83
5.2	Herstellungsverfahren	83
5.2.1	Gasdiffusionsschichten	83
5.2.2	Katalysatorschichten	85
5.2.3	Assemblierung zur Membran-Elektroden-Einheit	91
5.3	Zusammenfassung	94
6	Asymmetrische Elektroden-Strukturen	95
6.1	Mögliche Konzepte	96
6.1.1	Theoretische Überlegungen	96
6.1.2	Realisierbarkeit	100
6.2	Asymmetrische Gasdiffusionselektroden	101
6.2.1	Standard-Gasdiffusionselektroden	101
6.2.2	Asymmetrische Gasdiffusionselektroden	102
6.3	Zusammenfassung	103
7	Ergebnisse	105
7.1	Wasserpermeation im stromlosen Zustand	105
7.1.1	Membranen unterschiedlicher Dicke	105
7.1.2	Temperaturabhängigkeit der Wasserpermeation	106
7.1.3	Membran-Elektroden-Einheiten	106
7.1.4	Einfluss von Methanol auf die Wasserpermeation	109
7.1.5	Reproduzierbarkeit der Messungen	109
7.1.6	Zusammenfassung	110
7.2	Elektrochemische Leistung	110
7.2.1	Reproduzierbarkeitsmessungen	111
7.2.2	Materialien	112
7.2.3	Herstellungsbedingungen	114
7.2.4	Variation der Betriebsparameter	119
7.2.5	Zusammenfassung	119
7.3	Elektrochemische Leistung, Wasseraustrag und Methanolpermeation von symmetrischen MEAs	120
7.3.1	Reproduzierbarkeit	120

7.3.2	Variation der Betriebsparameter.....	122
7.3.3	Materialien	131
7.3.4	Einfluss der Presskraft bei der MEA-Assemblierung	137
7.3.5	Einfluss unterschiedlicher Strömungsverteilungsstrukturen.....	138
7.3.6	Zusammenfassung.....	140
7.4	Elektrochemische Leistung, Wasseraustrag und Methanolpermeation von asymmetrischen Schichten	140
7.4.1	Zusätzliche PTFE-Schicht.....	140
7.4.2	Funktionale Zwischenschichten.....	141
7.4.3	Modifizierte Gasdiffusionsschichten (Graphit / PTFE-Variation)	142
7.4.4	Laterale Modifizierte Gasdiffusionsschichten.....	143
7.4.5	Zusammenfassung.....	144
8	Diskussion und Schlussfolgerungen.....	145
9	Anhang.....	151
9.1	Tabellen.....	151
9.2	Abbildungen.....	159
9.3	Akronyme, Formelzeichen, Indizes	169
9.4	Verwendete Formeln.....	172
9.5	Tabellenverzeichnis	174
9.6	Abbildungsverzeichnis	175
	Danksagung	180
10	Literaturverzeichnis	181

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Einflussgrößen auf den Wasser- und Methanoltransport einer größeren Direkt-Methanol Brennstoffzelle ($P_{el} > 1 \text{ kW}$) untersucht. Hintergrund ist ein angestrebter wasserautarker Betrieb eines Direkt-Methanol Brennstoffzellensystems.

Da bei der elektrochemischen Reaktion auf der Anode Wasser verbraucht wird und auf der Kathode dabei mehr Wasser entsteht, muss diese Differenz über die Luft ausgetragen werden. Alles weiter auf der Kathode anfallende Wasser muss kondensiert und der Anode zurückgeführt werden. Mit zunehmender Umgebungstemperatur muss dabei der Luftvolumenstrom reduziert werden, da ansonsten mehr Wasser als erlaubt ausgetragen würde. Des Weiteren führen niedrigere Luftvolumenströme auf der Kathode zu einer instabilen Zellspannung, was auch einem übermäßigen Anfall von Wasser zugeschrieben wird. Es ist daher von der Seite der Systemtechnik gewollt, die Menge des auf der Kathode anfallenden Wassers zu reduzieren.

Es zeigte sich, dass die Wasserpermeation durch die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) bei den für das Erreichen der Wasserautarkie notwendigen geringen Luftvolumenströmen vorrangig von der Aufnahmekapazität und der Verweilzeit der Luft über der Kathode abhängig ist und weniger von der Art des auf der Kathode verwendeten Materials. Die Wasserpermeation kommt bei einem Ausgleich des Konzentrationsgradienten zum Stillstand. Neben der Wasserpermeation kommt es noch zu einem an den Transport der Protonen angekoppelten Transport von Wasser durch die protonenleitende Nafion[®]-Membran, dem so genannten elektroosmotischen Drag (EOD). Da es sich um einen aktiven Transportmechanismus handelt, kann dieser auch gegen einen Konzentrationsgradienten fördern. Es konnte gezeigt werden, dass sich der EOD durch die Verwendung von wasserundurchlässigeren Materialien für die Gasdiffusionsschicht auf der Anode reduzieren lässt. Hierdurch reduziert sich die Wassermenge, die die Membran erreicht. Die gewollte Reduzierung des Wasseranfalls auf der Kathode lässt sich somit bewerkstelligen. Eine Änderung des Aufbaus der Kathode führte dagegen zu keinem messbaren Effekt auf den Wasser- oder Methanoltransport.

Die elektrochemische Performance der untersuchten Membran-Elektroden-Einheiten zeigte sich robust gegenüber vielen Einflüssen, so gegenüber dem Dispergiervorgang, den Bedingungen bei der Herstellung der MEA mittels Heißverpressen, der Membrandicke und damit der Höhe der Methanolpermeation. Ein Effekt des Wasseranfalls auf der Kathode auf die Zellspannung wurde nicht beobachtet. Der Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren ist dagegen klar identifizierbar und bestimmt, gegenüber den anderen Einflussfaktoren, maßgeblich die elektrochemische Performance der Membran-Elektroden-Einheiten.

Die Stabilität der Zellspannung ist dagegen stark von der verwendeten Strömungsverteilungsstruktur abhängig. So ist bei der Verwendung eines 1-fach Mäanders ein Betrieb bei den für die Wasserautarkie geforderten niedrigen Luftvolumenströmen möglich. Die Methanolpermeation lässt sich stromdichteabhängig über die Konzentration an Methanol auf der Anode beeinflussen und dadurch minimieren.

1 Einleitung und Motivation

Im Zuge der Gefahren durch den Klimawandel, maßgeblich verursacht durch die weiterhin massive Zunahme an anthropogenen Kohlendioxid-Emissionen aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern, der Endlichkeit der selbigen, aber auch der Sorge vor Versorgungsengpässen bzw. der Versorgungssicherheit, besteht die Notwendigkeit, Alternativen zu den heutigen, mit fossilen Energieträgern, betriebenen Energiebereitstellungssystemen zu entwickeln. Die fossilen Energieträger müssen durch nicht-fossile substituiert, die Effizienz der Energieumwandlungskette gesteigert und der Energieverbrauch durch Einsparungen reduziert werden.

Im Mai 2007 hat der Zwischenstaatliche Ausschuss für Klimaänderungen (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)) vom Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP) und der Weltorganisation für Meteorologie (WMO) seinen vierten Sachstandsbericht (Fourth Assessment Report, AR4) [1] bzw. im Februar 2007 bereits, die „Zusammenfassung für Entscheidungsträger“ (Summary for Policymakers) [2] veröffentlicht. In diesem werden sehr deutlich die Folgen der ungezügelter Freisetzung des klimaaktiven Gases Kohlendioxid (CO₂) beschrieben und Aktionsvorschläge dargelegt, mit denen durch eine drastische Reduzierung der CO₂-Emissionen der kommende Klimawandel zwar nicht mehr gestoppt, aber dennoch abgemildert werden kann.

Diesbezüglich problematisch ist auch das starke wirtschaftliche Wachstum Chinas und Indiens. So hat die Internationale Energieagentur (IEA) in einem Ende 2006 erschienenen Bericht prognostiziert, dass China noch vor dem Jahr 2010 die USA bezüglich des Ausstoßes an Kohlendioxid überflügeln wird [3]. Da es einem Land wie China oder Indien natürlich nicht verwehrt werden darf, sich nach eigenem Gutdünken wirtschaftlich zu entwickeln, müssen die dort ansteigenden CO₂-Emissionen anderorts wieder eingespart werden, um auf in der Netto-Bilanz sinkende CO₂-Emissionen zu kommen. Die derzeitige Bundesregierung plant für die Bundesrepublik Deutschland bis zum Jahr 2020 eine Reduzierung der CO₂-Emissionen um 40 % (bezogen auf den Stand von 1990). Sie übertrifft damit die Verpflichtungen der auf dem EU-Energiegipfel im März 2007 in Brüssel getroffenen Vereinbarung, die CO₂-Emissionen der EU bis zum Jahr 2020 um 20 % zu reduzieren [4].

Auch die Beachtung der Versorgungssicherheit der Bundesrepublik Deutschland mit den Primärenergieträgern Öl und Gas hat in den letzten Jahren zugenommen. Da die größten bekannten und leicht zugänglichen Erdölreserven im Nahen Osten liegen und die politische Situation dort in Teilen als instabil anzusehen ist (Stichworte: Iran, Irak, Saudi-Arabien), ist eine Verorgung von dort nicht zwangsläufig gewährleistet.

Aber auch die durch Russland dominierte Versorgung der Bundesrepublik mit Erdgas ist trotz langfristiger vertraglicher Bindungen nicht unbedingt zuverlässig. So wurden beim Streit Russlands mit der Ukraine um die Erhöhung der Gasbezugspreise auf Weltmarkt-

Niveau, die durch die Ukraine verlaufenden Gaspipelines Anfang 2006 für einige Tage gesperrt, so dass es auch in Deutschland - wenn auch nur kurzfristig und ohne Auswirkungen auf die Versorgung - zu einer Verminderung der vertraglich fixierten Liefermengen kam [5]. Fast genau ein Jahr später wurde aufgrund eines Streits über die zukünftigen Bezugspreise für Öl und Gas zwischen Russland und Weißrussland von Russland die Ölpipeline „Druschba“ gesperrt. Über diese wird Deutschland mit 20 % des jährlichen Ölbedarfs versorgt [6]. Zwar dauerte die Sperrung nur drei Tage; sie hinterließ dennoch ein Gefühl der Unsicherheit.

Hierauf folgend bekam die strategisch ausgerichtete Diskussion um die Wiederbelebung der CO₂-freien Kernenergietechnik für die Energieversorgung wieder neue Impulse. Zwar besitzt Deutschland auch große Vorkommen an im Tagebau leicht zu fördernder Braunkohle [7]. Deren Verstromung ist jedoch nur unter relativ hohen CO₂-Emissionen, im Vergleich zu den ebenfalls mit fossilen Energieträgern betriebenen Erdgaskraftwerken, möglich [8]. Durch einen weiteren Ausbau dieser Art der Energieversorgung können die notwendigen Einsparungen an CO₂-Emissionen nicht erreicht werden.

Der Ausbau regenerativer Energiequellen schreitet stetig voran und ist in der Zukunft noch weiter steigerungsfähig, auch durch die Errichtung der in den Medien viel diskutierten Offshore-Windparks [23]. Zurzeit liefern regenerative Energiequellen 11,85 % des elektrischen Bedarfs der Bundesrepublik Deutschland [9]. Dies entspricht 5,3 % des Primärenergieverbrauchs [9]. Der Anteil der Windenergie hat sich hierbei in den vergangenen 5 Jahren in etwa verdreifacht [9]. Zu bedenken ist jedoch, dass vor allem bei den Windkraftanlagen die Stromerzeugung abhängig von der Wetterlage ist und damit nicht immer dann verfügbar, wenn diese Mengen auch benötigt werden. Entsprechend müssen kurzfristig verfügbare und zuverlässige Spitzenkraft- und Grundlastkraftwerke vorgehalten werden bzw. vorhanden sein.

Regenerative Energiequellen tragen hauptsächlich zur Strom und Wärmeproduktion bei. Vor allem für die Traktion wird aber der größte Teil des importierten Erdöls benötigt. Dieser Anteil macht 28,7 % des Endenergieverbrauchs Deutschlands aus [10]. Eine Substitution durch aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Treibstoffe ist kaum möglich. So wurden im Jahr 2006 nur 4,52 % der Kraftstoffe aus erneuerbaren Energien bereitgestellt [9]. Eine Substitution durch elektrische Energie ist aufgrund der mangelnden Speicherefähigkeit ebenfalls nicht möglich. Dementsprechend ist ein Ausbau der regenerativen Energiequellen, außer durch die Verwertung von Biomasse zu flüssigen Treibstoffen, ohne Einfluss auf den Erdölverbrauch. Sollte es in der Speicherung von elektrischer Energie große Fortschritte geben, so ließe sich sehr wohl Erdöl durch elektrische Energie substituieren [11], [12].

Die Menge an Gütern, die durch Lastkraftwagen befördert werden, nimmt, trotz eines in Teilen schon heute überlasteten Straßennetzes stetig zu. Ebenso steigt der Bestand an Personenkraftwagen beständig an [28]. Da die Nachfrage zu immer leistungsstärkeren Modellen geht und nachhaltig regulierende staatliche Maßnahmen nicht in Sicht sind, wird das steigende Kraftfahrzeugaufkommen überproportional zu den zukünftigen CO₂-

Emissionen beitragen. So hat sich der Anteil der Neuzulassungen von PKWs mit 136 bis 190 PS seit dem Jahr 2000 fast verdoppelt [26]. Zwar sinkt der auf die Motorenleistung bezogene Kraftstoffverbrauch immer weiter, führt jedoch absolut zu keiner Reduzierung. Eine Entlastung dieser Situation durch neue Antriebstechniken - vorrangig der wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle - ist derzeit noch immer nicht absehbar. Gleichwohl haben die Verlautbarungen und der Entwicklungsfortschritt in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts optimistisch das erste Jahrzehnt des neuen Jahrtausends für eine Kommerzialisierung genannt [19], [20], [21], [22]. An dieser Stelle seien besonderes die Entwicklungen von Daimler-Chrysler genannt [13]. Der maßgebliche Grund für die bisher nicht gelungene Kommerzialisierung ist eine zu aufwendige Systemtechnik, die nur durch einen deutlich höheren Preis bereitgestellt werden kann. Abgesehen davon ist auch die flächendeckende Bereitstellung und Versorgung der Bundesrepublik Deutschland mit Wasserstoff noch völlig ungelöst [24], [25].

Auch ändern sich die gesellschaftlichen Ansprüche an die Energieversorgung. So stieg in den letzten Jahren die Anzahl an stationären und vor allem an portablen, elektrische Energie benötigenden Geräten in den Haushalten der Bundesrepublik Deutschland stark an. Trotz einer Steigerung der Effizienz kommt es hierdurch dennoch zu einem Anstieg des Energieverbrauchs [14]. Hieran gekoppelt ist auch ein gestiegenes Anspruchsdenken: mobile Telefone, MP3-Player, Laptops etc. müssen immer längere Betriebszeiten aufweisen. Unabhängig davon, ist die Verfügbarkeit von elektrischer Energie ebenfalls stark gestiegen. So gibt es in vielen Zügen der Deutschen Bundesbahn ein zugängliches 230 Volt Stromnetz; auch in PKWs wird vermehrt eine 230 Volt Spannungsversorgung in neue Modelle integriert.

Ebenfalls hat sich die Anzahl der Ein- und Zweipersonenhaushalte in dem vergangenen Jahrzehnt um etwa 12 % erhöht, während die Zahl der Haushalte mit drei und mehr Personen um 7 % zurückging. Da der Pro-Kopf Energieverbrauch für Wohnen in kleinen Haushalten wesentlich höher ist als in größeren, führt auch diese gesellschaftliche Entwicklung zu einem höheren Energieverbrauch und den damit verbundenen Emissionen [14].

Letztendlich ist aber dennoch durch die immer stärkere Mobilisierung der Gesellschaft ein Bedarf an neuen Systemen zur Bereitstellung elektrischer Energie vorhanden. Diese müssen vorrangig längere Betriebszeiten aufweisen als es heutzutage mit modernen Akkumulatoren möglich ist und dürfen deshalb auch mehr kosten. Der ökonomische Aspekt steht hierbei erst einmal vor einem ökologischen Aspekt.

Die zukünftige Energieversorgung wird nicht nur durch eine Technologie dominiert werden. Es wird vielmehr zu einer Mischung aus herkömmlichen und auch neuen Energiequellen und Energiewandlern kommen. Hauptaugenmerk wird immer stärker auf der effizienteren Umwandlung liegen. Besonders hierfür können Brennstoffzellensysteme geeignet sein. Sicherlich wird es auch zu einer stärkeren staatlichen Reglementierung in diesen Bereichen kommen. Zwei in diesem Hinblick sehr erfolgreiche Beispiele sind die Einfüh-

rung des Abgaskatalysators für Ottomotoren und die Wärmeschutzverordnung (letztere wurde am 01. Februar 2002 durch die Energieeinsparverordnung ersetzt [28]). Ansonsten ist zu befürchten, dass es außer Lippenbekenntnissen zu keiner notwendigen Reduzierung von klimaschädlichen Emissionen kommen wird. So nimmt die Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland den prognostizierten Klimawandel ernst und möchte auch, dass Deutschland eine diesbezügliche Führungsrolle übernimmt. Jedoch sind die wenigsten zu einer freiwilligen Einschränkung, des eigenen, die Umwelt stark belastenden Individualverkehrs bereit. Ein Verzicht der Unabhängigkeit im Reiseverhalten wird als negativ gesehen, dagegen besteht eine große Bereitschaft beispielsweise mehr auf den Energiebedarf von neuen Haushaltsgeräten zu achten oder auch vorhandene Glühlampen gegen Energiesparlampen auszutauschen [18]. Alles in allem muss versucht werden die Einsparung von Energie ohne einen Verlust an tatsächlicher oder gefühlter Lebensqualität zu bewerkstelligen.

Für die effiziente Energieversorgung der Zukunft kann auch die in dieser Arbeit untersuchte Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) einen Beitrag leisten. Zwar wird bei der Umsetzung von Methanol (CH_3OH) zu elektrischer Energie auch CO_2 frei. Wird der Treibstoff Methanol jedoch aus Biomasse hergestellt, so können die CO_2 -Emissionen neutral ausfallen. Besitzt die Brennstoffzelle gegenüber dem herkömmlichen Energieversorgungssystem einen höheren Wirkungsgrad, so werden hierbei die CO_2 -Emissionen ebenfalls reduziert. Der große Vorteil bei DMFC-Systemen, bzw. von Brennstoffzellen-Systemen generell, liegt in der kontinuierlichen Energieabgabe unter Treibstoffzufuhr. Speziell bei der DMFC ist auch die Verwendung eines flüssigen gegenüber eines gasförmigen Treibstoffs aufgrund der wesentlich einfacheren Speicherung ein großer Vorteil. Die Entwicklung von DMFC-Systemen bewegt sich im Bereich von einigen Watt bis zu wenigen Kilowatt elektrischer Leistung. Für Systeme mit höheren Leistungen sind andere Brennstoffzellentypen zu favorisieren. Für kleinere Systeme setzt die erreichbare Miniaturisierung Grenzen.

Es gibt bereits kommerziell erhältliche DMFC-Systeme, jedoch besitzen diese noch relativ geringe Wirkungsgrade [15], [16]. Auch die Anschaffungskosten sind noch deutlich höher als bei vergleichbaren Energiebereitstellungssystemen. Die spezifische Leistung ist ebenfalls noch relativ gering, d. h. die Abmessungen sind für die bereitgestellte elektrische Leistung relativ groß. Als Einsatzgebiet sind vom Hersteller vor allem Wohnmobile und Yachten im Fokus, mit dem großen Vorteil, dass die Bauraumabmaße bei dieser Anwendung nicht entscheidend sind. Ebenso ist hierbei der Anschaffungspreis der DMFC-Systeme sekundär, da er im Verhältnis zu dem Preis eines Wohnmobils oder einer Yacht vernachlässigt werden kann.

An diese Systeme wird ein externer Methanol-Tank angeschlossen; die Bedienung ist denkbar einfach und kann auch über die mitgelieferte Fernbedienung geschehen. Da auch die Geräuschemissionen sehr niedrig sind, eignen sich solche Systeme sehr gut für

die kontinuierliche Aufladung, der in einem Wohnmobil oder Yacht vorhandenen Akkumulatoren. Die Lebensdauer solcher Systeme beträgt über 3000 Betriebsstunden¹ [15] [16].

Um trotz der entstehenden CO₂-Emissionen auch einen ökologischen Vorteil zu erlangen, ist es noch notwendig die Effizienz der Direkt-Methanol Brennstoffzelle deutlich zu erhöhen. Durch die intensive Forschung und Entwicklung der vergangenen Jahre sind heutzutage kommerzielle Katalysatoren verfügbar, mit denen die elektrochemische Leistung in interessante Bereiche gelangt. Auch für die übrigen Materialien und benötigten Komponenten wächst der Markt stetig an². So lassen sich heute bereits alle für ein DMFC-System benötigten Teile über Zulieferfirmen beziehen.

Gelingt es, die Lebensdauer noch weiter zu erhöhen und gleichzeitig mit dem Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-System einen robusten Betrieb zu realisieren, so ist es durchaus möglich, ein industriell dominiertes Marktsegment zu erreichen [17].

Hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

Zuletzt ein an dieser Stelle passendes Zitat von Ahmed al Jamani (Erdölminister Saudi-Arabiens von 1962 bis 1986): "Die Steinzeit ging nicht zu Ende, weil es an Steinen mangelte". So wird auch das Ölzeitalter enden. So wird Erdöl und Erdgas auch in 100 Jahren noch eine wirtschaftliche Bedeutung haben, aber mehr für die Herstellung von Chemikalien als für die Energiegewinnung durch Verbrennung. Die „eine“ Lösung der Energieversorgung wird es nicht geben.

¹ Die Fa. SFC gewährt eine Garantie von 3 Jahren bzw. auf 100% der Nennleistung des entsprechenden Systems bis 3.000 Vollaststunden.

² Ausgewählte Zulieferfirmen: DuPont, Ballard, SGL Carbon Group, Johnson&Matthey, Ion Power, Lynntech Ind., Pemeas, E-Tek,

2 Aufgabenstellung

In diesem Kapitel werden die Anforderungen an ein größeres Direkt-Methanol Brennstoffzellen-System hinsichtlich des Wassermanagements, bezogen auf einen wasser-autarken Betrieb, beschrieben. Hieraus ergibt sich eine für den Betrieb des DMFC-Systems notwendige Randbedingung und aus der hieraus resultierenden Problematik, die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit. Die elektrische Leistung der im IEF-3 entwickelten DMFC-Stacks bzw. -Systeme bewegt sich in der Leistungsklasse von 1 bis 2 kW. Die Untersuchungen sind auf diese Leistungsklasse fokussiert. Bei kleineren Systemen sind an das im Folgenden beschriebene Wassermanagement abweichende Anforderungen zu stellen. Als Abgrenzung hierzu werden die hier beschriebenen DMFC-Systeme als größere DMFC-Systeme bezeichnet.

2.1 Anforderungen an ein größeres Direkt-Methanol Brennstoffzellen-System

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die die chemische Reaktionsenergie eines kontinuierlich zugeführten Brennstoffes und eines kontinuierlich zugeführten Oxidationsmittels in elektrische Energie umwandelt. Im Sprachgebrauch steht Brennstoffzelle meist für die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle [29].

Bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) wird Methanol und Sauerstoff zu elektrischer Energie umgewandelt. An der Anode findet die elektrochemische Oxidation von Methanol zu Kohlendioxid und an der Kathode die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff zu Wasser statt. Die beiden Reaktionsräume sind durch eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran räumlich getrennt. Die bei der Oxidation des Methanols entstehenden Protonen wandern durch die Polymerelektrolytmembran zur Kathode und bilden dort mit Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen Wasser. Die an der Anode frei werdenden Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis zur Kathode und können dabei elektrische Arbeit verrichten. Die Betriebstemperatur einer DMFC liegt üblicherweise zwischen 60 und 80 °C. Als Sauerstoffquelle wird Luft verwendet. Wird reiner Sauerstoff benutzt, so ist zwar die elektrochemische Leistung höher, jedoch benötigen solche Systeme einen weiteren Tank. Außerdem ist die Herstellung von Sauerstoff sehr energieintensiv und der zusätzliche Tank vergrößert die Bauraumabmaße des Brennstoffzellen-Systems.

Des Weiteren werden DMFC-Systeme in der Regel drucklos betrieben. Die Anhebung des Betriebsdrucks und die damit verbundene Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks kann ebenfalls zu einer Erhöhung der elektrochemischen Leistung führen, jedoch benötigen Kompressoren in der Regel mehr Energie für die Komprimierung als durch die höhere Performance gewonnen werden kann.

Es werden üblicherweise wässrige Lösungen mit einer Methanol-Konzentration zwischen 0,5 bis 2 mol/l verwendet. Dies entspricht einer Volumenkonzentration an Me-

thanol von 2 bis 8 %. In einem DMFC-System wird hierfür reines Methanol aus einem Tank anodenseitig in das mit Wasser gefüllte System gefördert und dabei verdünnt [31].

Wie im Kapitel 3 noch ausführlich beschrieben werden wird, wird für die elektrochemische Oxidation des Methanols auf der Anode Wasser benötigt. Wird dieses nicht ersetzt, so ist ein begrenzter Wasservorrat nach einer begrenzten Betriebszeit verbraucht. Auf der Kathode wird durch die elektrochemische Sauerstoffreduktion Wasser gebildet. Um das auf der Anode verbrauchte Wasser zu ersetzen, muss ein Teil dieses Wassers der Anode zurückgeführt werden. Hierfür muss Wasser aus dem die Brennstoffzelle verlassenden Luftvolumenstrom auskondensiert werden. Das DMFC-System benötigt somit einen Kondensator, um einen wasserautarken Betrieb zu realisieren.

Erschwerend kommt noch hinzu, dass die die Anode und Kathode trennende Polymermembran ebenfalls für Wasser permeabel ist und somit auch Wasser von der Anode zur Kathode gelangt. Die treibende Kraft ist hierbei der Konzentrationsgradient zwischen der Anode und der Kathode. Unter Stromfluss wird außerdem noch Wasser zusammen mit den Protonen von der Anode zur Kathode befördert. Man spricht hierbei vom so genannten elektroosmotischen Drag (EOD). Hierbei ist die treibende Kraft der Unterschied im elektrischen Potential zwischen den beiden Elektroden. Auch gelangt Methanol aufgrund eines Konzentrationsgefälles von der Anode durch die Membran zur Kathode und wird dort mit dem Luftsauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Durch diese Methanolpermeation reduziert sich die Performance der DMFC, da zum einen auf der Kathode zusätzlich Sauerstoff verbraucht und zum anderen in der Elektrode Wärme erzeugt wird.

In der folgenden Abbildung 2.1 sind die Quellen und Senken bezüglich Wasser einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle abgebildet.

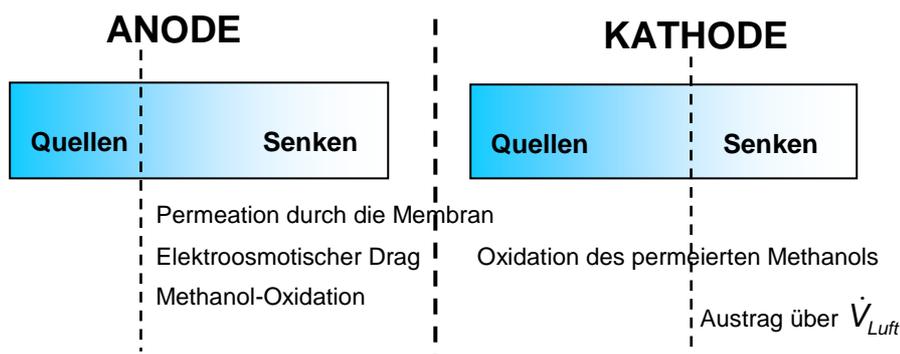


Abbildung 2.1: Quellen und Senken von Wasser bei einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle

Um das DMFC-System wasserautark betreiben zu können, ist die Rückführung sämtlichen von der Anode zur Kathode gelangten Wassers notwendig. Ausserdem muss das auf der Anode verbrauchte Wasser durch einen Teil des auf der Kathode erzeugten Wassers ersetzt werden.

Der Anteil des auf der Anode verbrauchten und auf der Kathode erzeugten Wassers lässt sich in Abhängigkeit der Stromdichte über die Stöchiometrie der Reaktion be-

rechnen. Es ist somit erforderlich, bis auf diesen Anteil, alles weitere Wasser aus dem die Brennstoffzelle verlassenden Luftvolumenstrom auszukondensieren und der Anode zurückzuführen. Auch wenn nicht-wasserdurchlässige Membranen verfügbar wären, muss das auf der Anode verbrauchte Wasser ersetzt werden. Somit lässt sich ohne einen Kondensator kein wasserautarkes DMFC-System aufbauen. In der Abbildung 2.2 ist das Verfahrensschema eines Brennstoffzellen-Systems dargestellt.

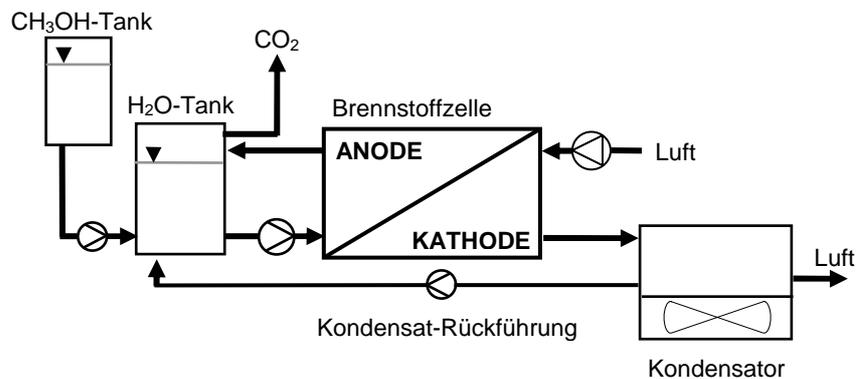


Abbildung 2.2: Verfahrensschema eines Direkt-Methanol Brennstoffzellensystems

Methanol wird über eine Pumpe dem Wassertank zugeführt. Die verdünnte Wasser/Methanol-Lösung wird durch die Anode der Brennstoffzelle bzw. des Brennstoffzellen-Stack gepumpt. An geeigneter Stelle wird das entstandene gasförmige Kohlendioxid abgetrennt. Auch das das System verlassende Kohlendioxid ist mit Wasser gesättigt, dieser Austrag kann jedoch aufgrund des geringen Gasvolumens vernachlässigt werden. Die Kathode wird über einen Lüfter mit Luftsauerstoff versorgt. Am Ausgang entfernt ein luftgekühlter Kondensator einen Teil des in der Luft enthaltenen Wassers. Das auskondensierte Wasser wird über eine Pumpe wieder in den Wassertank zurückgeführt. Arbeitet das System wasserautark, so muss nur Methanol nachgefüllt werden.

Die einen luftgekühlten Kondensator verlassende Luft ist bezogen auf die Gastemperatur am Kondensatoraustritt, immer zu 100 % mit Wasserdampf gesättigt³. Da die Aufnahmekapazität von Luft für Wasser mit der Temperatur ansteigt, wird bei steigender Kondensator-Austrittstemperatur und konstantem Luftvolumenstrom eine größere Wassermenge ausgetragen. Mit zunehmendem Luftvolumenstrom steigt die Menge an ausgetragenen Wasser ebenfalls an. Die max. auszutragende Wassermenge wird jedoch über die Vorgabe der Wasserautarkie der DMFC vorgegeben.

Durch die Vorgabe der Umgebungstemperatur und damit auch der minimalen Kondensator-Austrittstemperatur⁴ bei der das System noch wasserautark betrieben werden soll, ergibt sich somit ein maximaler erlaubter Luftvolumenstrom. Wird dieser über-

³ Bei aktiv gekühlten Kondensatoren kann die Luftfeuchte am Austritt natürlich auch unter 100 % liegen. Diese benötigen aber einen zu hohen Energieaufwand.

⁴ Die Differenz von Kondensatoraustrittstemperatur zur Umgebungstemperatur beträgt bei Luftkühlung und vernünftiger Auslegung in etwa 10 K. Soll diese Differenz vermindert werden, so muss die Austauschfläche des Kondensators deutlich vergrößert werden. Ebenso wird hierbei eine höhere Energie für die Luftkühlung (Gebläse) benötigt.

schritten, so kommt es zu einem Verlust von Wasser aus dem DMFC-System; wird dieser unterschritten, so kommt es zu einer Anreicherung von Wasser im DMFC-System. Letzteres ist jedoch unkritisch; so lässt sich der Kondensator temporär abschalten.

Die Direkt-Methanol Brennstoffzelle kann somit nicht mit beliebig viel Luft versorgt bzw. betrieben werden. Außerdem führt der Luftvolumenstrom auch Wärme aus dem DMFC-System ab. Ist die Wärmeabfuhr zu hoch, so wird hierdurch die maximal erreichbare Betriebstemperatur des DMFC-Systems begrenzt.

Das Erreichen eines wasserautarken oder doch zumindest eines weitgehend wasserautarken Betriebs ist wesentlich für den ökonomischen Erfolg. Natürlich kann auch Wasser, neben Methanol diskontinuierlich oder kontinuierlich dem DMFC-System zugeführt werden, jedoch bedeutet dies entweder zwei unterschiedliche Betriebsmittelverhältnisse oder, wenn das Wasser dem Methanol zugesetzt wird, eine Erniedrigung der Energiedichte des Treibstoffs bzw. eine Erhöhung von Gewicht und Tankvolumen bei gleich bleibendem Energieinhalt.

Es ist außerdem die Verwendung von deionisiertem Wasser notwendig. Die Verwendung von Leitungswasser kann durch den hierbei verursachten Eintrag von Ionen auf die Dauer zur Schädigung der Brennstoffzelle führen. Generell ist der Eintrag von Ionen, auch z. B. durch die verwendeten Komponenten, in das Brennstoffzellen-System zu vermeiden [32, 42-43], [33], [34]. Nutzer eines DMFC-Systems müssen dies entsprechend beachten und neben dem Methanol auch entionisiertes Wasser bevorraten. Sollte das Wasser bereits dem Methanol zugesetzt sein, so muss der Handel dieses auch anbieten. Geschieht dies nicht durch alle potentiellen Methanolzulieferer, so reduziert sich die Bezugsmöglichkeit für den Treibstoff. Nutzer möchten einfach zu bedienende Systeme. Da solche Systeme vom Nutzer mit herkömmlichen Energiebereitstellungssystemen, wie z. B. Akkus, verglichen werden, sollten sie ähnlich handhabbar sein. Dass ein Akku geladen werden muss, wenn er leer ist, oder dass es in zeitlichen Abständen notwendig ist, Treibstoff nachzufüllen, ist jedem klar. Muss jedoch im Vergleich zu herkömmlichen Systemen auf mehr geachtet werden, in diesem Fall auf den Füllstand von Wasser, führt dies in der Regel zu einer niedrigeren Akzeptanz.

Da es zum einen theoretisch möglich ist, ein DMFC-System wasserautark zu betreiben und die Firma Smart Fuel Cells es mit den von ihr hergestellten kleinen DMFC-Systemen (P_{el} 50-100 Watt) auch gezeigt hat, dass dieses auch praktisch gelingt [35], ist ein wasserautarker Betrieb auch bei größeren Systemen anzustreben. Sollte sich herausstellen, dass diese Hürde nicht oder je nach Außentemperatur nicht immer zu erreichen ist, so ist von dem Anspruch der vollständigen Wasserautarkie abzurücken.

2.2 Resultierende Randbedingung

Aus der Notwendigkeit der Wasserautarkie und mit der Festlegung einer maximalen gewünschten oder für den Einsatzbereich des DMFC-Systems notwendigen Umgebungstemperatur, bei der das DMFC-System noch wasserautark betrieben werden darf, ergeben sich die erlaubten Betriebsparameter bezüglich des Luftvolumenstroms.

Das DMFC-System muss innerhalb dieser vorgegebenen Randbedingung eine *ausreichend hohe* und eine über die Zeit *stabile* elektrische Leistung erzeugen.

Wie bereits dargelegt, muss ein Teil des Wassers aus dem Kathodenabgas auskondensiert und der Anode zurückgeführt werden. Wie schon angesprochen, ist die einen Kondensator verlassende Luft bei auftretender Kondensation, d. h. bei entsprechend hoher Wasserbeladung, bei Austrittstemperatur immer zu 100 % mit Wasserdampf gesättigt. Erhöht sich im Betrieb die Umgebungstemperatur, so erhöht sich auch die Gastemperatur am Kondensatoraustritt. Bei einem konstanten Luftvolumenstrom wird nun mehr Wasser ausgetragen. Um die Menge an über die Luft ausgetragenem Wasser konstant zu halten, muss der Luftvolumenstrom entsprechend reduziert werden. Da hierbei auch der durch das DMFC-System strömende Sauerstoffvolumenstrom kleiner wird, wird die Brennstoffzelle mit einem geringeren Sauerstoffangebot versorgt. Dies kann zu instabilen Betriebszuständen führen.

Wie schon angesprochen, ist die maximale Wasseraufnahmekapazität von Luft von der Temperatur abhängig. In der Abbildung 2.3 ist diese Abhängigkeit für drei unterschiedliche Volumenströme dargestellt.

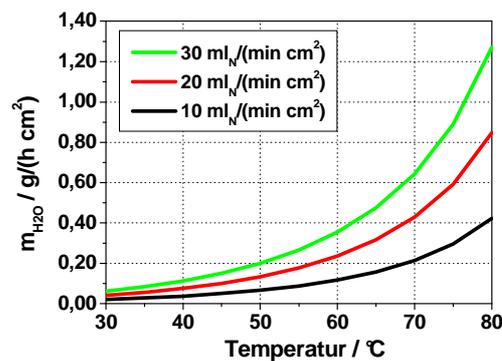


Abbildung 2.3: Maximale Wasseraufnahmekapazität für drei Volumenströme in Abhängigkeit der Gastemperatur

Die Volumen- und Massenströme werden in diesem Diagramm und auch in der folgenden Arbeit auf die Elektrodenfläche normiert angegeben. Dies ermöglicht den Vergleich von unterschiedlichen Volumenströmen bei abweichenden Elektrodenflächen. In dem Diagramm ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die Masse an Wasser, welches gasförmig mit der Luft ausgetragen werden kann, zunimmt. Ebenso wird bei höheren Volumenströmen mehr Wasser ausgetragen als bei niedrigen.

Da die maximale Menge an auszutragendem Wasser durch die Vorgaben der Wasserautarkie festgelegt ist, wird der max. erlaubte Luftvolumenstrom in Abhängigkeit der Austrittstemperatur aus dem Kondensator und der jeweiligen Stromdichte vorgegeben. Mit steigender Stromdichte steigt die Menge des auf der Anode verbrauchten und auf der Kathode produzierten Wassers proportional an. Somit erhöht sich mit steigender Stromdichte auch der erlaubte maximale Luftvolumenstrom. Dies ist in der folgenden Abbildung 2.4 zu sehen. Es werden die Luftvolumenströme als Funktion der Stromdichte für drei unterschiedliche Kondensatoraustritts-Temperaturen dargestellt.

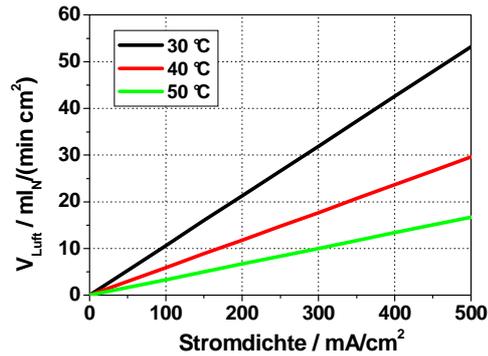


Abbildung 2.4: Maximale Luftvolumenströme für einen wasserautarken Betriebs in Abhängigkeit der Stromdichte für drei Kondensatoraustrittstemperaturen

Mit steigender Umgebungs- bzw. Kondensatoraustrittstemperatur wird der maximal erlaubte Luftvolumenstrom niedriger. Aufgrund des exponentiellen Verlaufs der Dampfdruckkurve von Wasser, sinkt mit steigender Temperatur der maximale Luftvolumenstrom überproportional stark ab. Es ist zu erkennen, dass höhere Umgebungs- bzw. die dazu korrespondierenden Kondensatoraustrittstemperaturen zu deutlich niedrigeren erlaubten Volumenströmen führen. So reduziert sich dieser bei einem Temperaturanstieg von 30 auf 40 °C um etwa 40 %. Die Brennstoffzelle wird entsprechend mit 40 % weniger Sauerstoff versorgt.

Wie schon beschrieben, gelangt aber auch Methanol von der Anode zur Kathode und wird dort zu Wasser umgesetzt. Für diese Oxidation wird zum einen mehr Sauerstoff benötigt, zum anderen darf das bei der Reaktion gebildete Wasser aber auch zusätzlich aus dem System ausgetragen werden. Der maximal erlaubte Luftvolumenstrom erhöht sich hierdurch. Hierfür muss die Methanolpermeation bekannt sein. Die hierdurch hervorgerufene Erhöhung des Luftvolumenstroms ist in der Abbildung 2.5 dargestellt. Für die Berechnung wird eine typische Kurve des Verlaufs der Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte zugrunde gelegt.

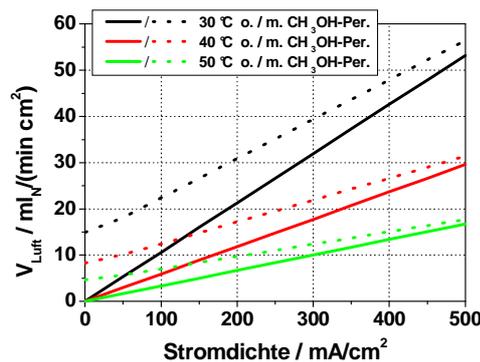


Abbildung 2.5: Maximale Luftvolumenströme für einen wasserautarken Betrieb in Abhängigkeit der Stromdichte für drei Kondensatoraustrittstemperaturen mit Berücksichtigung der Methanolpermeation

Es ist zu erkennen, dass unter der Berücksichtigung der Methanolpermeation besonders zu niedrigen Stromdichten hin, deutlich höhere Volumenströme erlaubt sind. Es sei jedoch hier gleich angemerkt, dass der Verlust des Methanols von der Anode natür-

lich zu einer Verringerung des Wirkungsgrads führt. Trotz des hierdurch höheren Luftvolumenstroms sollte die Methanolpermeation gering oder am besten nicht vorhanden sein, um den hiermit verbundenen Wirkungsgradverlust gering zu halten bzw. zu vermeiden.

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass sich mit der durch die Methanolpermeation verursachten Bildung von Wasser auf der Kathode auch eine Aufrechterhaltung der Wasserautarkie unterstützen ließe. Lässt sich die Methanolpermeation über die Methanolkonzentration auf der Anode steuern, so kann auf der Kathode hierdurch zusätzliches Wasser produziert werden, um einen Wasserverlust bis zu einem gewissen Grade auszugleichen. Um diese Akkumulation von Wasser im System zu erlauben, darf der Luftvolumenstrom hierbei nicht nachgeregelt werden.

Wird der Luftvolumenstrom bzw. der resultierende Sauerstoffvolumenstrom auf die bei der elektrochemischen Reaktion benötigte Menge bezogen (Stöchiometrie), so ergibt sich die in Abbildung 2.6 dargestellte Abhängigkeit. Das stöchiometrische Verhältnis von angebotenenem zu dem für die elektrochemische Reaktion benötigtem Sauerstoffbedarf wird als λ bezeichnet.

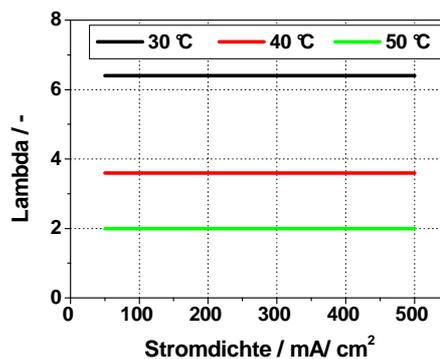


Abbildung 2.6: Stöchiometrischer Sauerstoffüberschuss (λ) ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation

Mit steigender Gastemperatur nimmt der bezüglich der Wasserautarkie vorgegebene Sauerstoffüberschuss ab. Da sich die Erhöhung des Luftvolumenstroms proportional zu der Stromdichte verhält, kommt es zu dem konstanten Verlauf vom Lambda.

Da die Methanolpermeation bei niedrigeren Stromdichten höher sein kann, als der Anteil an Methanol, der bei der stromliefernden Reaktion umgesetzt wird, kann die Sauerstoff-Stöchiometrie bei niedrigen Luftvolumenströmen unter eins sinken. Ein Betrieb der Brennstoffzelle ist hier aufgrund der Unterversorgung mit Sauerstoff nicht mehr möglich. Wird auch hier die Methanolpermeation mit berücksichtigt, so ändert sich der Verlauf der Kurven nicht. Jedoch setzt sich die zu betrachtende Stromdichte nun aus dem Anteil für die stromliefernde Reaktion und dem Anteil für die Methanolpermeation zusammen. Wird der Sauerstoffbedarf für die Methanolpermeation nicht, der höhere Volumenstrom aber mit berücksichtigt, so ist das resultierende Lambda höher als in Abbildung 2.6 dargestellt. In der Literatur wird dies nicht immer unterschieden. Es wird im Kapitel 3 daher, neben λ , der Parameter γ eingeführt. Dieser berücksichtigt die Methanolpermeation mit und entspricht damit der realen Sauerstoff-Stöchiometrie.

2.3 Zielsetzungen und Ansatz

Aus der Notwendigkeit der Wasserautarkie lassen sich in Abhängigkeit der gewünschten Umgebungstemperaturen, bzw. der dazugehörigen Gasaustrittstemperaturen am Kondensator, die maximalen Luftvolumenströme berechnen. Ist die Methanolpermeation bekannt, so lässt sich der hierdurch erhöhte maximale Luftvolumenstrom ebenfalls bestimmen.

Unter Beachtung dieser Randbedingung soll im Rahmen dieser Arbeit der Wasser- und Methanoltransport einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle untersucht werden. Vorrangige Fragestellungen sind hierbei, inwieweit:

- (1) *die Höhe des Wasseraustrags aus der Kathode die Betriebsstabilität der Brennstoffzelle, d.h. bei konstanter elektronischer Last eine über die Zeit stabile Zellspannung, beeinflusst;*
- (2) *sich der Wasseraustrag aus der Kathode durch eine Modifikation der Elektroden reduzieren lässt. Die Modifikation der Elektroden soll vorrangig auf Seite der Kathode geschehen.*

Bislang wurde in der Forschung und Entwicklung dem Wassermanagement eines DMFC-Systems bzw. einer DMFC-Zelle wenig Beachtung teil. Erwähnt werden sollen an dieser Stelle die Dissertationen von Nölke, Müller und Stähler, die sich der beschriebenen Problematik angenähert haben [31], [36], [37]. Vorrangig waren in unserem Institut bislang Untersuchungen zur elektrochemischen Performance generell, aber auch bezüglich der Langzeitstabilität. Oftmals werden hierbei die notwendigen Randbedingungen hinsichtlich der Anforderungen an ein kommerzielles Produkt wenig berücksichtigt. So ist für Untersuchungen der Katalysatoraktivität die Verwendung von solch niedrigen Volumenströmen nicht unbedingt notwendig oder auch sinnvoll. Durch die Verringerung des Luftvolumenstroms kann eine Verschiebung des die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Vorganges, nicht ausgeschlossen werden. So kann hierbei der Einfluss des Sauerstofftransports in die Reaktionszone bestimmend werden und nicht mehr die katalytische Leistung des verwendeten Katalysators. Für die Bewertung, ob eine DMFC in einem System sinnvoll bezüglich Wasserautarkie und des Wärmemanagements betrieben werden kann, ist jedoch die Orientierung der Untersuchungen an den niedrigen Luftvolumenströmen notwendig.

Die zurzeit verwendeten Elektroden sind lateral homogen aufgebaut. Mögliche laterale Inhomogenitäten, z. B. durch den Herstellungsprozess bedingt, sind nicht gewollt. Vertikale Unterschiede treten durch die unterschiedlichen Materialien der als Elektrode bezeichneten Einheit auf. Diese besteht aus zwei bis drei funktionalen Schichten. Die einzelnen Schichten sind in der Vertikalen homogen. Auch hier sind mögliche Inhomogenitäten nicht beabsichtigt. Wird der Unterschied der Art des auf Anode und Kathode verwendeten Katalysators nicht mit betrachtet, so können die beiden Elektroden zueinander ebenfalls als symmetrisch angesehen werden.

Neben der Untersuchung des Wasser- und Methanoltransportes der bisher verwendeten symmetrischen Elektroden und der Bestimmung von Einflussgrößen auf den Wassertransport, soll von dieser Symmetrie abgewichen werden. Es ist zu bestimmen, ob

eine Abweichung hiervon zu einer Beeinflussung der in der Fragestellung genannten Punkte führen kann.

Eine Gradierung ist, je nach Lage der Symmetrieachse, sowohl lateral wie auch vertikal möglich. In der Abbildung 2.7 wird dies anhand von drei Beispielen verdeutlicht.

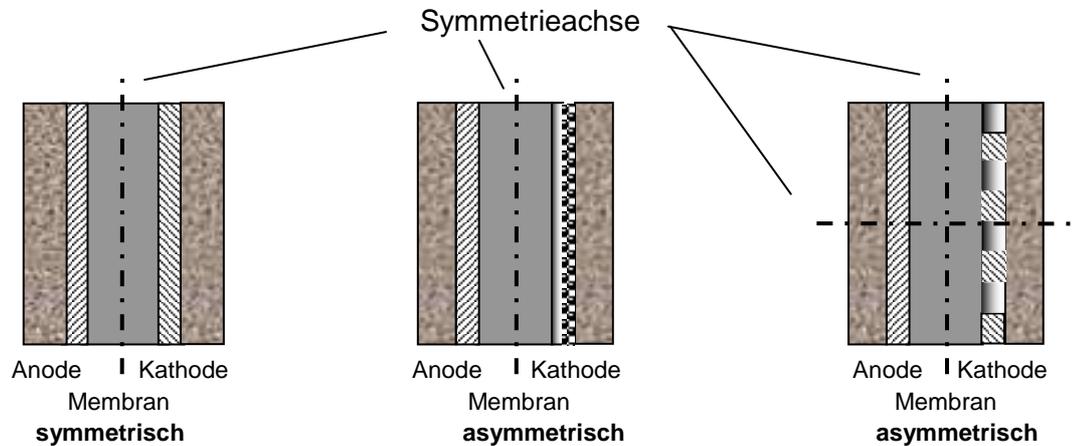


Abbildung 2.7: Mögliche laterale und vertikale Gradierungen der Elektroden

Im Kapitel 6 werden die gewählten Ansätze und die Gründe hierfür dargelegt. In Kürze lässt sich der Grund des gewählten Ansatzes der Gradierung wie folgt beschreiben:

Um sich das Konzept der Gradierung besser vorzustellen, seien an dieser Stelle beispielhaft zwei Möglichkeiten beschrieben. Da auf der Anode wie auch der Kathode jeweils Edukte an- und Produkte abtransportiert werden, ist es nahe liegend, dass eine laterale Unterteilung der Elektrode in funktionale Bereiche, den An- und Abtransport von Stoffen unterstützt. Für den jeweils optimalen Transport sind abweichende Eigenschaften, z. B. in der Hydrophobizität der Elektroden vorzugeben. Da die bisher verwendeten Elektroden homogen aufgebaut sind, erfolgt entsprechend keine gezielte Abstimmung auf die unterschiedlichen Anforderungen der Transportprozesse.

Wird dagegen eine z. B. extrem hydrophobe Schicht innerhalb der Katalysatorschicht mit eingebracht, so besteht hier die Möglichkeit, dass diese aufgrund der stark wasserabstoßenden Wirkung den Wasseraustrag reduziert. Die Gradierung findet bei diesem Beispiel in vertikaler Orientierung statt.

In wie weit dies tatsächlich die Leistung oder den Wasseraustrag der Brennstoffzelle beeinflusst, ist zu bestimmen. Besitzen diese Merkmale der Elektrode einen Einfluss auf die Betriebscharakteristik der DMFC, so lassen sich Elektroden herstellen, die den bereits beschriebenen Anforderungen an ein DMFC-System besser Rechnung tragen.

Es ist hierfür notwendig sowohl den Wasseraustrag aus der Kathode wie auch die Methanolpermeation durch die Membran zu erfassen. Dies muss möglichst „online“ erfolgen. Hierfür sind Testeinrichtungen zu konzipieren und aufzubauen. Um eine Vergleichsbasis bezüglich des Verhaltens der gradierten Elektroden zu erhalten, ist es notwendig, das Verhalten von herkömmlichen Elektroden zu charakterisieren.

3 Grundlagen - Die Direkt-Methanol Brennstoffzelle

Es werden nun die theoretischen Grundlagen der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle beschrieben. Auf andere Brennstoffzellen-Typen wird der Übersichtlichkeit und fehlenden Relevanz wegen in der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen.

3.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde bereits Mitte des 19. Jahrhunderts entdeckt. Der Entdecker des elektrochemischen Effektes bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff an Platinoberflächen mit Schwefelsäure als Elektrolyt war der deutsch-schweizerische Chemiker Christian Friedrich Schönbein [38]. Der englische Physiker Sir William Robert Grove erkannte hierbei aber als Erster die Möglichkeit, Elektrizität zu gewinnen [46, pp. 476-477]. Erst Mitte des vergangenen Jahrhunderts begann mit dem Hintergrund der Weltraumfahrt die Entwicklung von Brennstoffzellensystemen. Das erste Brennstoffzellensystem wurde Mitte der 1960er Jahre im Gemini-Programm der NASA eingesetzt. Es handelt sich um eine Wasserstoff-Sauerstoffzelle mit alkalischen Elektrolyten [39], [46, pp. 481-483].

Bereits 1922 wurde über die Verwendung von Methanol als Treibstoff für eine Brennstoffzelle nachgedacht [40]. Ebenfalls ab den 1960er Jahren wurde an einer industriellen Umsetzung des Prinzips mit alkalischen Elektrolyten gearbeitet [41], [42]. Wegen zu niedriger Leistungsdichten wurden die Arbeiten jedoch wieder eingestellt. Wieder interessant wurde das Konzept mit der Verfügbarkeit von kommerziell hergestellten sauren Feststoffelektrolyten und den Vorteilen der, im Vergleich zu Wasserstoff, guten Speicherfähigkeit von Methanol.

3.1.1 Übersicht und Begriffserklärung

Allen Brennstoffzellen-Typen ist gemein, dass ein ionenleitendes Material eine räumliche Trennung von Oxidations- und Reduktionsmittel und der dort jeweils ablaufenden elektrochemischen Reaktionen bewirkt. Das Oxidationsmittel wird an der Kathode reduziert und das Reduktionsmittel an der Anode oxidiert. Die jeweiligen Teilreaktionen werden katalysiert. Bei Betriebstemperaturen unter 100 °C handelt es sich bei den Katalysatoren in der Regel um teure Edelmetallkatalysatoren. Die Gesamtreaktion entspricht der Verbrennungsreaktion der eingesetzten Edukte.

Die bei der Reaktion freiwerdenden Elektronen können über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode fließen und dabei elektrische Arbeit verrichten. Durch das ionenleitende Material wandern, je nach Brennstoffzellen-Typ, Kationen oder Anionen zur Kathode bzw. zur Anode. Bei Brennstoffzellen-Typen mit Betriebstemperaturen unter 200 °C werden fast ausschließlich aus Polymeren gefertigte Membranen verwendet. Man spricht diesbezüglich von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC) oder

Polymermembran-Brennstoffzellen (PEMFC). Die beiden letzten Begriffe werden häufig mit der wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle assoziiert, welche in den vergangenen Jahren auch unter dem Schlagwort Brennstoffzelle für die Fahrzeugtraktion in die Öffentlichkeit einging.

Eine Direkt-Methanol Brennstoffzelle ist ebenfalls eine PEFC oder PEMFC, in der Literatur ist aber die Bezeichnung DMFC am geläufigsten. Bei der DMFC wird Methanol als Reduktions- und Sauerstoff (Luft) als Oxidationsmittel verwendet. Die eingesetzte Polymermembran ist für Kationen und damit auch für Protonen leitend.

Der Verbund von Membran und den beiden gegenüberliegenden Elektroden wird als Membran-Elektroden-Einheit (MEA⁵) bezeichnet (siehe Abbildung 3.1).

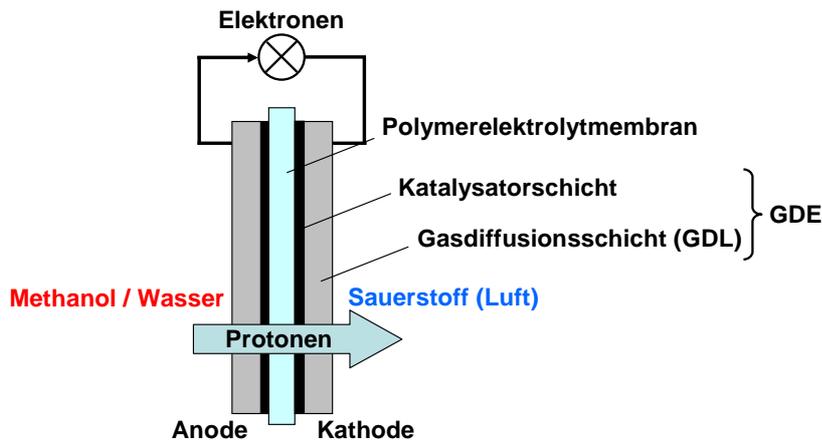


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Membran-Elektroden-Einheit einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle

Die Katalysatorschicht bildet zusammen mit der Gasdiffusionsschicht (GDL) die Gasdiffusionselektrode (GDE). In der Katalysatorschicht finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Sie muss elektrische und protonische Leitfähigkeit aufweisen. Erstere wird durch die Verwendung von leitenden Edelmetallkatalysatoren und Ruß, letztere durch den Zusatz eines protonenleitenden Polymers bereitgestellt. Die GDL muss ebenfalls elektrisch leitend sein, um die Elektronen in bzw. aus der Katalysatorschicht zu leiten. Des Weiteren hat sie die Funktion, die Edukte gleichmäßig über die Katalysatorschicht zu verteilen und die entstehenden Produkte abzutransportieren.

Die in der Katalysatorschicht der Anode entstehenden Protonen müssen zur Polymermembran gelangen und wandern von dort durch die Membran zur Kathode. In der kathodischen Katalysatorschicht rekombinieren sie mit dem Sauerstoff zu Wasser. Die Elektronen können am Verbraucher elektrische Arbeit verrichten.

Die Versorgung der jeweiligen Gasdiffusionselektrode mit den Betriebsstoffen geschieht über Strömungsverteilungs-Strukturen, den so genannten Flow-Fields. Diese sind vorrangig aus elektrisch leitendem Material gefertigt, da durch diese auch die Elektronen

⁵ Englisch: Membran-Electrode-Assembly; zu deutsch: Membran-Elektroden-Einheit

ab- bzw. zugeführt werden⁶. Durch die Verteilungsstruktur sollen die Medien möglichst homogen über die Elektroden verteilt werden, jedoch muss auch noch ausreichend Kontaktfläche vorhanden sein, um mit der elektrischen Kontaktierung die fließenden Elektronen ab- bzw. zuzuleiten. Über die Strömungsverteilungsstrukturen werden auch die Produkte von der MEA abgeführt.

Bei der oben beschriebenen Einheit handelt es sich um eine Einzelzelle. Werden mehrere dieser Einzellzellen hintereinander gebaut, so spricht man vom Brennstoffzellen-Stapel oder -Stack. Durch diese Reihenschaltung erhöht sich die elektrische Spannung. Wird eine höhere Stromstärke benötigt, so muss die Fläche der Elektroden der MEA vergrößert werden. Bei einer Einzelzelle sind die Abmaße für Laboruntersuchungen ohne Relevanz. Bei für kommerzielle Anwendungen konstruierten Stacks ist es jedoch wichtig, das Bauvolumen möglichst klein zu gestalten, um eine auf das Volumen bezogene, möglichst hohe Energiedichte zu erreichen. Die MEA incl. der Flow-Fields müssen dabei entsprechend so dünn wie möglich ausgeführt werden.

3.1.2 Thermodynamische Aspekte

Mit Hilfe der Thermodynamik lässt sich bestimmen, welche Arbeit einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle entnommen werden kann. Bei der Stromentnahme aus einer Brennstoffzelle wird die elektrische Energie frei, welche der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion entspricht. Die maximale entnehmbare Arbeit entspricht dabei vom Betrag der maximalen Nutzarbeit bei rein chemischem Ablauf der Zellreaktion. Im Falle der DMFC also der Verbrennungsreaktion von Methanol mit Sauerstoff. Dies gelingt aber nur dann, wenn die Reaktion reversibel ist. Es gilt hierbei die Bedingung $j \rightarrow 0$ [43].

Die Standardreaktionsenthalpie ΔH_R^0 ist die Enthalpie, welche bei der Bildung von einem Mol des betrachteten Stoffes unter Standardbedingungen (1,013 bar, 25 °C) frei wird. Über die Standardreaktionsenthalpie lässt sich die theoretische Heizwertspannung E_{th}^0 der betreffenden Reaktion berechnen. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$E_{th}^0 = -\frac{\Delta H_R^0}{z \cdot F} \quad (3.1)$$

ΔH_R^0 ist die Standardreaktionsenthalpie für die Bildung von Kohlendioxid und Wasser aus Sauerstoff und Methanol. F ist die Faraday-Konstante und z die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen. Die Faraday-Konstante ist die Ladungsmenge, die notwendig ist, um ein Mol eines 1-wertigen Ions elektrolytisch abzuscheiden. Das Faradaysche-Gesetz stellt dabei den Zusammenhang zwischen Ladung und Stoffumsatz bei elektrochemischen Reaktionen her [48], [46, pp. 6-9]. Um die Stoffmenge n eines z -wertig geladenen Ions elektrolytisch abzuscheiden, braucht es die elektrische Ladung Q von:

⁶ Eine seitliche Stromabnahme z.B. über die GDE ist auch möglich, allerdings nur für kleinere Elektrodenflächen, da sonst die in der Regel schlechte Querleitfähigkeit des Materials zu großen Verlusten führt

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (3.2)$$

Die theoretische Heizwertspannung unter Standardbedingungen beträgt für die DMFC 1,26 V. Sie ist jedoch nicht zugänglich, da bei der Reaktion ein Teil der Reaktionsenthalpie ΔH_R in Wärme umgesetzt wird.

Die Reaktionsenthalpie setzt sich zusammen aus einem nutzbaren Anteil, der freien Reaktionsenthalpie oder Gibbs-Enthalpie ΔG und dem Energieanteil der in Wärme umgesetzt wird. Dieser Wärmeanteil wird durch das Produkt aus Temperatur T und Entropieänderung ΔS beschrieben. Die Gibbs-Enthalpie unter Standardbedingungen ergibt sich zu:

$$\Delta G^0 = \Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S \quad (3.3)$$

Die Gibbs-Enthalpie entspricht der unter den Standardbedingungen maximalen elektrischen Arbeit ($T, p = \text{const.}$) die von der Brennstoffzelle geleistet werden kann. Mit ihr lässt sich das Standardpotential E^0 der Reaktion bestimmen. Es ergibt sich zu:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad (3.4)$$

E^0 wird auch als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet und bezeichnet die im stromlosen Zustand gemessene Spannung einer Spannungsquelle. Unter Standardbedingungen ergibt sich für die DMFC ein Standardpotential von 1,18 V bei gasförmigem und 1,215 V bei flüssigem Produktwasser. Dem Anhang sind die Stoffdaten für Methanol und Wasser beigefügt.

Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Temperatur lässt sich aus der Beziehung der freien Reaktionsenthalpie und des Elektrodenpotentials ableiten. Bei konstantem Druck ergibt sich unter der Annahme, dass ΔH und ΔS unabhängig von der Temperatur sind, was näherungsweise erfüllt ist, die folgende Abhängigkeit

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_{p,T} \quad (3.5)$$

Und unter Berücksichtigung von (3.4) ergibt sich der Ausdruck:

$$\left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p = \frac{-\Delta S_{p,T}}{n \cdot F} \quad (3.6)$$

Für die DMFC ergibt sich eine Änderung des Standardpotentials von 1,2 mV pro Kelvin [52].

Das Standardpotential kann sich nur im stromlosen Zustand einstellen. Da jedoch auch die hier ablaufenden Vorgänge irreversibel sind, liegt das sich einstellende so genannte Ruhepotential oder Ruheklemmspannung E_{Rh} , immer unter dem Standardpotential. In der Abbildung 3.2 ist der Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer DMFC skizziert.

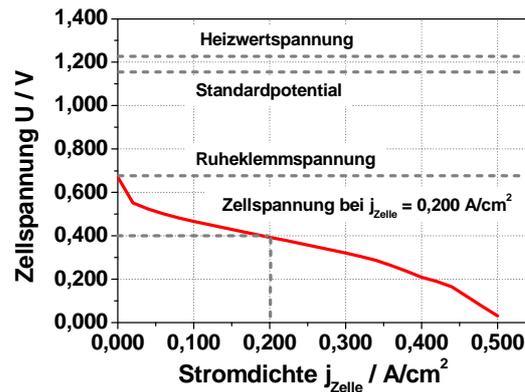


Abbildung 3.2: Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle

Es ist erkennbar, dass im Vergleich zum Standardpotential, die Ruheklemmspannung deutlich erniedrigt ist. Mit steigender Stromdichte kommt es zu einem weiteren Absinken der Zellspannung. Der Verlauf einer solchen Strom-Spannungs-Kennlinie, auch Uj- oder UI-Kennlinie genannt, hängt von den Konzentrationen der Reaktionspartner, Temperatur, Druck und den Größen der an der Reaktion beteiligten Grenzflächen ab. Die für die Elektrochemie entscheidenden Vorgänge finden hierbei an der Phasengrenze von Elektrode und Elektrolyt statt.

Über den Wirkungsgrad lässt sich die Effizienz der elektrochemischen Reaktion beschreiben. Der Wirkungsgrad η beschreibt das Verhältnis von abgegebener zu zugeführter Leistung P und ist damit ein Maß für die Effektivität des betrachteten Vorganges oder Prozess. Der Wirkungsgrad ist definiert zu:

$$\eta = \frac{P_{ab}}{P_{zu}} \quad (3.7)$$

Bei der DMFC entspricht er dem Verhältnis der freien Reaktionsenthalpie ΔG zu der Reaktionsenthalpie ΔH_R oder dem Standardpotential zur Heizwertspannung. Er wird als *theoretischer* oder auch *idealer Wirkungsgrad* bezeichnet [45, pp. 12-17]:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H_R^0} = \frac{E^0}{E_{th}^0} \quad (3.8)$$

Der ideale Wirkungsgrad beträgt bei der DMFC 0,97.

Zu höheren Stromdichten hin sinkt die Zellspannung weiter. Dies wird im *Spannungswirkungsgrad* η_E berücksichtigt. Er ist das Verhältnis aus tatsächlicher Zellspannung E_Z zum Standardpotential E^0 :

$$\eta_E = \frac{E_Z}{E^0} \quad (3.9)$$

und wird als Maß für die Effektivität der Brennstoffzelle bezüglich der sich einstellenden Zellspannung herangezogen [45, pp. 12-17].

Werden mehrere Wirkungsgrade zur Beschreibung der Effizienz herangezogen, so wird das Produkt aus diesen gebildet. Das Produkt aus idealem Wirkungsgrad und

Spannungswirkungsgrad wird hierbei als *Gesamtwirkungsgrad* $\eta_{Ges.}$ bezeichnet [45, pp. 12-17].

$$\eta_Z = \eta_{th} \cdot \eta_E \quad (3.10)$$

Wie schon beschrieben, gelangt auch Methanol von der Anode zur Kathode. Dieses Methanol steht der anodischen Reaktion nicht mehr zur Verfügung. Dieser Vorgang wird mit dem *Faradayschen Wirkungsgrad* η_F berücksichtigt. Er beschreibt das Verhältnis des für die Stromproduktion umgesetzten Stoffmengenstroms an Methanol $\dot{n}_{CH_3OH,Reakt.}$, zu dem Gesamtverbrauch an Methanol, also mit Berücksichtigung der Methanolpermeation.

$$\eta_F = \frac{\dot{n}_{CH_3OH,Reakt.}}{\dot{n}_{CH_3OH,Reakt.} + \dot{n}_{CH_3OH,Per.}} \quad (3.11)$$

Da eine DMFC überstöchiometrisch betrieben wird, ist am Austritt der entstandenen Produkte immer noch Methanol vorhanden. Er ist deshalb nicht mit dem Brennstoffausnutzungsgrad von Verbrennungsprozessen zu vergleichen.

Das Produkt aus idealem-, Spannungs- und Faradayschen Wirkungsgrad wird als *Zellwirkungsgrad* η_Z bezeichnet. Er ergibt sich zu:

$$\eta_Z = \eta_{th} \cdot \eta_E \cdot \eta_F \quad (3.12)$$

und lässt sich für die Beschreibung der Effektivität einer DMFC heranziehen.

In der Abbildung 3.3 ist eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer DMFC und der hierzu korrespondierende Spannungs-, Faradayscher- und der daraus resultierende Zellwirkungsgrad dargestellt.

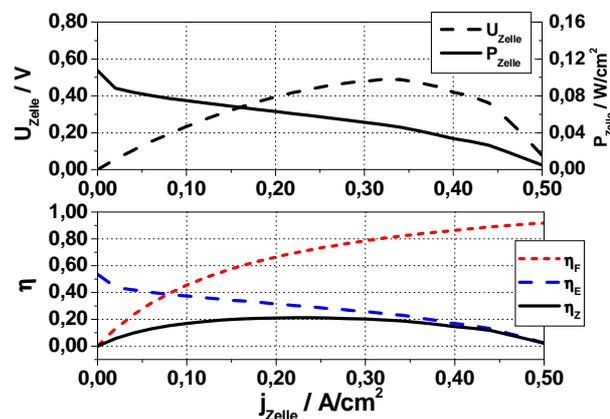


Abbildung 3.3: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungskurve einer DMFC (oben). Korrespondierender Spannungs-, Faradayscher- und Zellwirkungsgrad (unten)

Der Faradaysche Wirkungsgrad steigt mit zunehmender Stromdichte, da zum einen die Methanolpermeation hierbei sinkt und zum anderen das Verhältnis des für die Stromentnahme umgesetzten Methanols zu dem gesamten umgesetzten Methanol günstiger wird. Der Spannungswirkungsgrad ist bei niedrigen Stromdichten am höchsten. Wird jedoch der Zellwirkungsgrad betrachtet, also das Produkt von Spannungs- und Faradayscher Wirkungsgrad, so zeigt sich hier, dass sich dieser über einen weiten Strom-

dichtebereich relativ konstant verhält – steigender Faradayscher- und sinkender Spannungswirkungsgrad kompensieren sich gegenseitig. Könnte die Methanolpermeation vollständig vermieden werden, so entspräche der Zellwirkungsgrad dem Spannungswirkungsgrad.

Der Wirkungsgrad eines Brennstoffzellensystems ist nochmals geringer, da hierbei auch die elektrischen Verbräuche der benötigten Aggregate, wie Pumpe, Lüfter, Spannungswandler und Steuerungselektronik berücksichtigt werden müssen.

3.1.3 Kinetische Aspekte

Wie schon beschrieben, lässt sich aus einer Brennstoffzelle die freie Enthalpie oder Gibbs-Enthalpie entnehmen. Für die allgemeine Reaktionsgleichung:



gilt bezüglich der Änderung der freien Enthalpie der Zusammenhang:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_{i=1}^k \{a_i\}^{\nu_i} \quad (3.14)$$

mit der Standardaktivität a der betreffenden Komponente i . Wenn alle Edukte und Produkte die Aktivität eins besitzen, so gilt $\Delta G = \Delta G^0$, da das Produkt $\ln \prod \{a_i\}^{\nu_i}$ gleich 0 wird. Bei Abweichungen der betrachteten Stoffe vom idealen Verhalten, wird dieses über die Aktivität berücksichtigt. Die Höhe des resultierenden Produkts ΔG ist die bei der betrachteten Reaktion maximal gewinnbare Arbeit, welche bei konstantem Druck und Temperatur vollständig in elektrische Arbeit umgewandelt werden kann. Für $\Delta G < 0$ läuft die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen spontan ab (exergone Reaktion).

Mit Gl. (3.4) und Gl. (3.15) ergibt sich der als Nernst-Gleichung bezeichnete Ausdruck:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \prod_{i=1}^k \{a_i\}^{\nu_i} \quad (3.15)$$

bzw. für eine Reaktion mit zwei Reaktionspartnern :

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Ox.}}}{a_{\text{Red.}}} \quad (3.16)$$

Die Nernst-Gleichung gilt nur für $j \rightarrow 0$ und beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares [46], pp. 65-80].

Die Spannung der Brennstoffzelle ergibt sich aus der Differenz des Potentials von Anode und Kathode. Mit steigender Stromdichte wird diese Differenz immer kleiner. Limitierende Vorgänge nehmen zu. Die dabei auftretenden Potentialverluste sind abhängig von dem Stromfluss und setzen sich aus folgenden Anteilen zusammen [46, pp. 145-146, [45, pp. 80-81]:

- *Ruheüberspannung*
- *Ohmsche Verluste bzw. Widerstandsüberspannung*

- *Durchtrittsüberspannung*
- *Reaktionsüberspannung*
- *Konzentrations- bzw. Diffusionsüberspannung (Massentransportlimitierung)*

Die *Ruheüberspannung* bei $j = 0$ ist die Differenz aus der reversiblen Zellspannung und der tatsächlichen Ruhespannung. Sie ist abhängig von der Konzentration des Reduktions- bzw. Oxidationsmittels, den Abweichungen von den Standardbedingungen und im Falle der DMFC auch von der durch die Methanolpermeation hervorgerufenen Mischpotentialbildung auf der Kathode [49], [50]. Die *Ohmschen Verluste*, auch *Widerstandsüberspannung* genannt, sind ein Maß für die elektrischen Widerstände der einzelnen Zellkomponenten und der Membran-Elektroden-Einheit. Sie nehmen mit steigender Stromdichte zu. Die *Durchtrittsüberspannung* beschreibt die Geschwindigkeit des eigentlichen Ladungsübertrags (Elektronendurchtritt durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt). Die *Reaktionsüberspannung* beschreibt den Spannungsverlust durch chemische Reaktionen, die dem eigentlichen Ladungsübertritt vorgelagert sein können. Findet die Reaktion an der Elektrodenoberfläche mit einer höheren Geschwindigkeit als der Transport der Reaktanden an die Elektrodenoberfläche statt, so bildet sich ein Konzentrationsgradient aus und die Diffusion der Reaktanden bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Es kommt zur so genannten Massentransportlimitierung. Der resultierende Spannungsverlust wird als *Konzentrationsüberspannung* oder *Diffusionsüberspannung* bezeichnet. Diese Verluste müssen nicht zwangsläufig von einer zu geringen Konzentration des Oxidations- bzw. Reduktionsmittels, hervorgerufen durch Diffusion oder Konvektion, herrühren, sondern können auch durch eine Behinderung durch die Reaktionsprodukte Wasser oder Kohlendioxid verursacht werden.

Die verschiedenen Spannungsverluste haben in Abhängigkeit der Stromdichten einen unterschiedlich starken Einfluss auf die Zellspannung (siehe Abbildung 3.4). Durchtritts- und Reaktionsüberspannung werden als kinetische Verluste zusammengefasst. Die Massentransportlimitierung macht sich am Ende der Uj-Kennlinie am stärksten bemerkbar. Sie ist verbunden mit einem plötzlichen Abfall der Zellspannung.

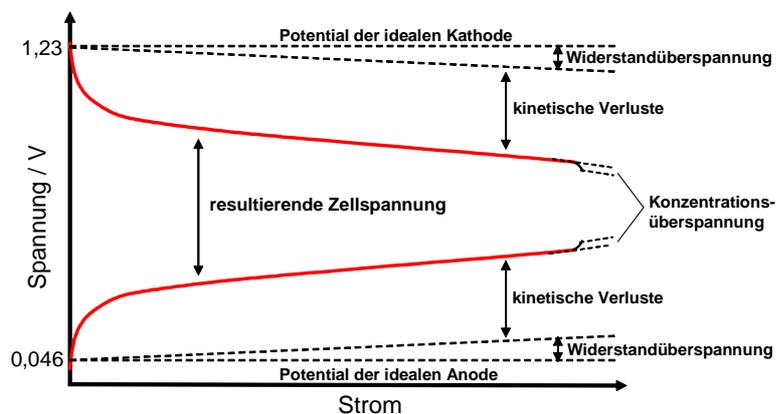


Abbildung 3.4: Anteile der Überspannungsverluste einer Strom-Spannungs-Kennlinie

Es wird versucht die einzelnen Überspannungsverluste - wenn möglich - so gering wie möglich zu halten, z. B. durch die Verwendung von Membranen und anderen Kompo-

nennten mit hohen Leitfähigkeiten, porösem Aufbau der Elektroden oder einer ausreichend schnellen Überströmung der MEA.

3.2 Membranen

Als wichtigste Eigenschaft muss die Membran eine ausreichend hohe Leitfähigkeit für Protonen aufweisen. Sie darf nicht elektrisch leitend sein, da dies sonst zu einem elektrischen Kurzschluss zwischen Anode und Kathode führen würde. Um letzteres durch mögliche mechanische Beschädigungen der Membran zu verhindern, sollte sie ebenfalls eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen. Dies unterstützt auch die praktische Handhabung des Materials bei der Verarbeitung zur MEA.

Des Weiteren sollte die Membran, um eine gute räumliche Trennung der Betriebsmittel von Anode und Kathode zu gewährleisten, idealer Weise nur eine geringe Durchlässigkeit für die verwendeten Betriebsstoffe und Reaktionsprodukte, im Fall der DMFC für Wasser, Methanol, Luft und Kohlendioxid aufweisen. Die verwendeten Polymere müssen gegenüber den Betriebsbedingungen und den sie umgebenden Stoffen und Materialien chemisch und thermisch ausreichend stabil sein und sollten sich auch über längere Betriebszeiten nicht verändern. Als angestrebte Lebensdauer der Membran wird vom amerikanischen Energieministerium eine Lebensdauer von 5000 Stunden vorgegeben [53]. Sollen DMFC-Systeme im industriellen Dauerbetrieb zur Anwendung kommen, so ist mit Betriebszeiten von etwa 8000 Stunden im Jahr zu rechnen. Die Membran muss entsprechend diese Langzeitstabilität aufweisen.

3.2.1 Aufbau und Materialien

Das bereits seit Jahren vorwiegend verwendete Polymer für die Membran einer DMFC ist und bleibt das unter dem Handelsnamen erhältliche Nafion[®]. Es handelt sich hierbei um sulfoniertes Polytetrafluorethylen (s-PTFE, ein Pfropf-Copolymer, siehe Abbildung 3.5). Nafion[®] wurde in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts von dem Chemiker Groth bei der Fa. DuPont entwickelt [44].

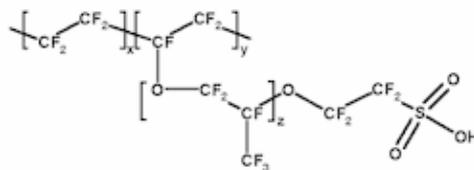


Abbildung 3.5: Strukturformel von Nafion[®] (aus [44])

Nafion[®] besteht aus einer hydrophoben fluorierten Hauptkette mit einer über zwei Sauerstoffbrücken verbundenen ebenfalls fluorierten, endständig sulfonierten Seitenkette.

Als eine charakteristische Größe gilt das Polymergewicht in Gramm, welches ein Mol Sulfonsäuregruppen enthält. Es wird als Äquivalentgewicht bezeichnet und liegt bei den kommerziell erhältlichen Membranen bei 1100 [58]. Membranen aus Nafion[®] werden mittels Extrusion oder Foliengießen hergestellt [58], [59]. Eine ausführliche Beschreibung der Synthese und Weiterverarbeitung zur Membran ist in [88] zu finden.

Es quillt bei Kontakt mit Wasser und / oder anderen polaren Lösemitteln [57], [58]. Es kommt hierbei zur Änderung der Dimensionen in der Fläche, wie auch in der Dicke. Es bleibt dennoch mechanisch stabil. Durch die Quellung mit Wasser erlangt Nafion[®] erst die benötigte protonische Leitfähigkeit, da erst hierbei die Sulfonsäuregruppen dissoziieren können. Die bewegliche Sulfonsäuregruppe ist in der protonierten Form aufgrund der Fähigkeit der Abgabe dieser Protonen an das in der Membran befindliche Wasser für die protonische Leitfähigkeit verantwortlich. Die Anwesenheit von Wasser in der Membran ist somit notwendig. Dies führt aber auch zu der in der Aufgabenstellung beschriebenen Problematik des Wassertransfers von der Anode zur Kathode. Bei Betriebstemperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser unter Normaldruck trocknet die Nafion[®]-Membran aus. Eine für die Protonenleitung benötigte ausreichende Befeuchtung der Membran ist hierbei nur unter Erhöhung des Luftdrucks möglich [45, pp. 90-91]. Es wird hierbei von aufgeladenen Systemen gesprochen.

Nafion[®] zeichnet sich durch eine hohe chemische Stabilität aus. Aus Nafion[®] hergestellte Membranen werden unter anderem als Separatoren bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt. Das auf Nafion[®] basierte Membranverfahren wird in etwa bei 2/3 der weltweit vorhandenen Chlor-Alkali-Elektrolyseanlagen verwendet [90]. Bereits vor der Entwicklung von Nafion[®] wurde der Einsatz von Kationenaustauschermembranen in Brennstoffzellen angedacht. Jedoch waren die erreichten Leistungen im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb mit den damals verfügbaren Polymeren und Katalysatoren sehr gering. [51].

3.2.2 Protonenleitung

Die Sulfonsäuregruppen dissoziieren bei der Anwesenheit von Wasser. Die negativ geladenen Sulfonsäuregruppen können nun mit positiv geladenen Ionen eine ionische Bindung eingehen. Da die Seitenketten, an der die hydrophilen Sulfonsäuregruppen fixiert sind, flexibel sind, kommt es zu der Bildung von Sulfonsäure-Clustern (siehe Abbildung 3.6). Durch diese können die Protonen bei der Anwesenheit eines elektrischen Feldes hindurchwandern.

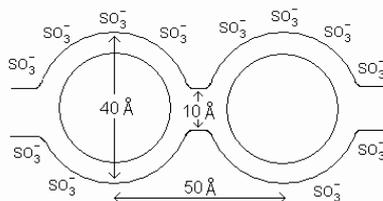


Abbildung 3.6: Modell eines Sulfonsäure-Clusters (aus [46])

Ohne das Anliegen eines elektrischen Feldes und damit eines Konzentrationsgradienten, werden die Ionen von den Sulfonsäuregruppen fixiert. Je nach Affinität der Kationen kommt es zu größeren oder geringeren Wechselwirkungen mit den Sulfonsäuregruppen. Das schwächer gebundene Ion wird durch die Ionen mit einer stärkeren Affinität in einer Gleichgewichtsreaktion ersetzt [78], [33], [79]. In einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle sollten jedoch nur Protonen vorhanden sein. Es muss daher sichergestellt werden, dass die Sulfonsäuregruppen der Membran im protonierten Zustand vorliegen. Außerdem ist der Eintrag von Kationen in die Membran im Brennstoffzellenbe-

trieb zu vermeiden, da hierbei die protonische Leitfähigkeit des Polymers reduziert werden kann [33], [34]. Der Eintrag von Ionen kann durch Betriebsmittel, aber auch durch die bei der Konstruktion der Brennstoffzelle verwendeten Materialien und Komponenten erfolgen [32, pp. 42-43].

Ein Proton liegt in einer wässrigen Umgebung nicht, wie durch die formelle Darstellung suggeriert, als H^+ vor. Die Bildung eines solchen freien Atomkerns ist auf chemischem Weg nicht möglich. Entsprechend muss ein Molekül verfügbar sein, welches das Proton übernimmt. Im Fall einer wässrigen Lösung übernimmt das Wassermolekül bzw. das Sauerstoffatom hierbei die Rolle des Protonenakzeptors. Es entsteht das Oxonium-Ion H_2O^+ . An dieses können sich noch weitere Wassermoleküle anlagern, was zu der Ausbildung z. B. des Viererkomplexes $H_9O_4^+$ oder des Zundel-Ions $H_5O_2^+$ führt [123].

Der Transport der Protonen durch die Membran lässt sich als Kombination aus Vehikel-Mechanismus und dem Grotthus-Mechanismus beschreiben [70], [71], [125], [131]. Bei dem Vehikel-Mechanismus wandern hydratisierte Protonen in der wässrigen Umgebung durch die Membran. Bei dem Grotthus-Mechanismus dagegen springt das Proton bzw. die elektrische Ladung über eine Kette von Wassermolekülen durch die Membran. Der Transport der Ladung ist hierbei nicht an ein bestimmtes Proton gebunden. Dieser Transportmechanismus, der für Ionen wie Kalium oder Natrium nicht existiert, ist für die hohe Leitfähigkeit von Protonen in wässriger Lösung verantwortlich [100], [131].

Die Angabe der protonischen Leitfähigkeit von Membranen erfolgt in der Einheit S/cm, oder auf die Fläche normiert, in S/cm^2 . Letztere Angabe ist zu bevorzugen, da hierbei der unterschiedlichen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von den Membrandicken Rechnung getragen wird. Die Leitfähigkeit beträgt bei 25 °C und vollständiger Sättigung mit Wasser laut dem Hersteller DuPont 0,10 S/cm [58]. Die protonische Leitfähigkeit ist des Weiteren stark vom Wassergehalt im Polymer abhängig (siehe Abbildung 3.7). Da bei der DMFC über die Anode eine wässrige Lösung überströmt wird, ist hier immer ausreichend Wasser vorhanden. Auf der Seite der Kathode wird davon ausgegangen, dass auch hier die Membran aufgrund der Permeation von Wasser bzw. des elektroosmotischen Drags ausreichend feucht ist, so dass eine Befeuchtung der eintretenden Luft bei der DMFC nicht notwendig ist.

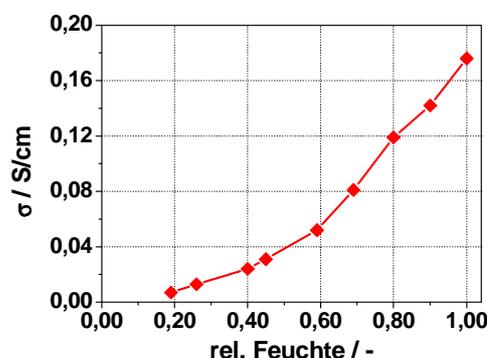


Abbildung 3.7: Protonische Leitfähigkeit von Nafion® 117 als Funktion der rel. Feuchte (T = 86 °C) [77]

Es ist ersichtlich, dass die protonische Leitfähigkeit der Membran deutlich von der relativen Feuchte des umgebenden Gases und damit dem Wassergehalt der Membran abhängt. Die Protonenleitung ist ebenfalls stark von der Temperatur abhängig (siehe Abbildung 3.8).

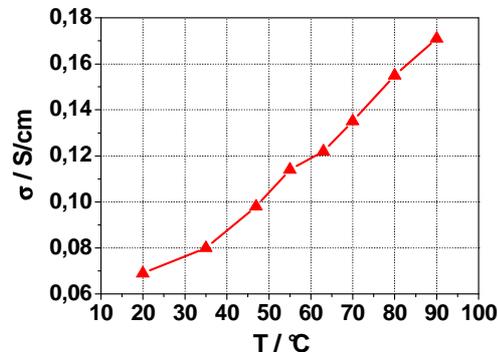


Abbildung 3.8: Protonische Leitfähigkeit von Nafion® 117 als Funktion der Temperatur (rel. Feuchte = 100 %) [77]

Bei der Anwesenheit von Methanol sinkt die protonische Leitfähigkeit von Nafion. Bei einer Methanolkonzentration von 25 Vol.-% reduziert sich die Leitfähigkeit um ca. 10 % im Vergleich zu reinem Wasser, bei einer Methanolkonzentration von 50 Vol.-% um ca. 35 % [60]. Im Bereich der bei der DMFC verwendeten niedrigen Methanolkonzentration ist diese Reduktion aber vernachlässigbar.

Die Messung der protonischen Leitfähigkeit geschieht mittels der Impedanzspektroskopie. Eine Beschreibung der Methode und die Verwendung unterschiedlicher Messzellen ist in [77], [91], [92], [93], [94] zu finden.

3.2.3 Wasser-, Methanolpermeation und elektroosmotischer Drag

Bezüglich des Stofftransportes für Wasser und Methanol kann die in einer DMFC verwendete Membran als Pervaporationsmembran bezeichnet werden [61, pp. 260-262]. Die Pervaporation ist ein technisches, membranbasiertes Verfahren zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen, beispielsweise für die Entwässerung von organischen Lösungsmitteln [62], [61, pp. 247-250]. Das zu trennende Gemisch liegt im sog. Feed (Anode) flüssig vor, die abzutrennende Substanz löst sich aufgrund von chemischer Wechselwirkung zwischen Membranmaterial und Flüssigkeitsmolekül besser in der Membran und wird auf der gegenüberliegenden Seite in der Dampfphase, dem Permeat (Kathode) angereichert.

Wasserpermeation

Bei einer Nafion[®]-Membran handelt es sich um eine nicht-poröse Membran [108]. Liegt zwischen der Anode und Kathode ein Konzentrationsgradient vor, so kommt es zu einer Permeation von Wasser durch die wasserpermeable Membran. Für dichte Membranen aus gummielastischen Polymeren, wie im Falle von Nafion[®], ist das Lösungs-Diffusions-Modell das verbreitetste für die Beschreibung des Stofftransportes. Die Permeationsrate (L) ist hierbei das Produkt aus Sorption (S) und Diffusion (D) [61, pp. 272-281], [65]:

$$L_i = D_i \cdot S_i \quad (3.17)$$

Wasser löst sich auf der Seite der höheren Konzentration in dem Membranpolymer, diffundiert durch dieses und desorbiert an der Seite der niedrigeren Konzentration wieder aus der Membran. Wird die Konzentrationsdifferenz ausgeglichen, so kommt auch die Permeation zum Erliegen [61, pp. 272-281], [63]. Es handelt sich bei der Permeation um einen temperaturabhängigen Vorgang. Bei Nafion[®] kommt es mit steigender Temperatur zu einer Erhöhung der Permeation [82].

Wird auf der Seite der niedrigeren Konzentration das permeierende Wasser kontinuierlich durch einen Gasstrom abgeführt, so stellt sich entsprechend der Permeationsrate ein Gleichgewicht zwischen permeiertem und durch den Gasstrom abgeführtem Wasser ein. Die maximale Wasserkonzentration kann dabei, entsprechend der Gastemperatur, maximal einer relativen Feuchte von 100 % entsprechen. Mit steigendem Volumenstrom ist ebenfalls eine Zunahme der Wasserpermeation zu beobachten, jedoch nur bis zu dem Punkt, an dem die Membran nicht mehr genug Wasser nachliefern kann oder aber ein Grenzflächeneffekt dies verhindert [66].

Wird die Permeation eines Mehrkomponentensystems untersucht, so zeigt sich, dass die Permeationsrate einer Komponente auch von der Konzentration einer anderen mit abhängt. Dieses Verhalten lässt sich mit dem Modell des freien Volumens (Free-Volume-Model), einer Erweiterung des Lösungs-Diffusions-Modells, beschreiben [64], [65]. Es berücksichtigt die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten – der Sorptionskoeffizient wird weiterhin als unabhängig von den Konzentrationen der im Polymer gelösten Komponenten angenommen. Das Modell basiert auf der Vorstellung, dass die Polymerketten einer elastischen Membran eine hohe Beweglichkeit besitzen und dass es zwischen den Ketten Bereiche mit freiem Volumen gibt. Das Permeieren von sorbierten Molekülen findet durch diese Hohlräume statt. Eine Komponente, die in der Polymermembran gut löslich ist, vermag durch Quellung bzw. Plastifizierung der Membran dieses freie Volumen zu vergrößern. Hierdurch erhöht sich auch die Permeabilität für die übrigen, in der Membran sorbierten Komponenten. Somit bewirkt die Quellung der Membran durch diese Komponente und die damit verbundene Vergrößerung des freien Volumens auch für die übrigen Komponenten des Mehrkomponentensystems eine Erhöhung der Permeabilität. Nafion als thermoplastisches Polymer folgt diesem Modell [109].

Methanolpermeation

Bei der Methanolpermeation gilt das Gleiche wie für die Wasserpermeation. Auch hier ist die treibende Kraft der Konzentrationsunterschied zwischen Anode und Kathode. Es wird angenommen, dass das die Kathode erreichende Methanol dort mit Sauerstoff vollständig zu Kohlendioxid umgesetzt wird. Der Konzentrationsgradient bezüglich des permeierten Methanols bleibt somit erhalten. Auch hier ist die Permeabilität von dem Volumenstrom auf der Kathode abhängig, vorausgesetzt, der Anstrom von Methanol auf die der Anode zugewandte Membranseite ist gleich bleibend. Bei der Strombelastung der MEA kann sich dieser in Abhängigkeit mit der Stromdichte ändern. Im Vergleich zu Wasser wird Methanol stärker in Nafion absorbiert. Dies führt zu einer stärkeren Quellung des Polymers [55], [57]. Dabei erhöht sich für Methanol, wie auch für Wasser die Permeationsrate [68], [69], [109]. Da die Methanolkonzentration bei der DMFC nur um die 1 mol/l liegt und der Sorptionskoeffizient von Methanol im Vergleich zu Wasser nicht viel größer ist, unterscheidet sich die Quellung der Membran im Vergleich zu reinem Wasser nicht stark. Hier ist erst bei höheren Methanolkonzentrationen ein deutlicher Anstieg zu beobachten [75]. Auch die Sorption von Methanol und damit auch die Permeation nehmen mit steigender Temperatur zu [50].

Unterscheidet sich die Höhe der Permeation zweier Komponenten i und j , so wird die schneller permeierende Komponente auf der der Lösung entgegengesetzten Seite, dem Permeat, angereichert. Man spricht hierbei von Selektivität der Membran. Diese ist definiert als das Verhältnis der beiden Permeabilitäten, wobei die schneller permeierende Komponente im Zähler steht.

$$\alpha_{i,j} = \frac{L_i}{L_j} \quad \text{mit } L_i > L_j \quad (3.18)$$

Für das System Wasser / Methanol werden in [69] in Abhängigkeit der Membrandicken bei Nafion® Selektivitäten von 3 bis 4,3 bei 65 °C und einer Methanol-Konzentration von 1,5 mol/l angegeben. Die Selektivität nimmt hierbei mit abnehmender Membrandicke zu, da sich die Methanolpermeation mit zunehmender Membrandicke im Gegensatz zur Wasserpermeation hierbei reduziert [69]. Ebenso ist die Selektivität auch von der Art des in der Membran vorhandenen Gegenkations abhängig [61, pp. 260-262]. In der Literatur ist auch der Einsatz von Nafion®-Membranen für die Entwässerung von Carbonsäuren oder die Abtrennung von Methanol aus einer Triethylenglykol-Dimethylether-Lösung beschrieben [67], [61, pp. 260-262].

Elektroosmotischer Drag

Der elektroosmotische Drag (EOD) beschreibt den unter Stromfluss auftretenden Transport von Wassermolekülen durch eine ionisch leitende Membran. Bei einem EOD von Eins werden der Definition nach pro oxidiertem Methanolmolekül, zusätzlich zu den hierbei entstehenden sechs Protonen, noch sechs Wassermoleküle mit durch die Membran transportiert. Die Wassermoleküle sind dabei Bestandteil der Hydrathülle der transportierten Protonen. Der elektroosmotische Drag ist von der Temperatur, vom Material und von der Wassersättigung der Membran abhängig [70]. Ebenso ist der EOD von der Art des Gegenkations abhängig [73], [74]. Mit steigender Temperatur

steigt die Anzahl der mitgeschleppten Wassermoleküle an. Ebenso nimmt mit steigender Strombelastung auch die Menge des durch den EOD auf die Kathode transportierten Wassers zu. Im Gegensatz zur reinen Konzentrationsgradientenabhängigen Wasserpermeation, kann es hierbei auch zu rel. Feuchten über 100 % kommen, d. h. der EOD fungiert als aktive 'Wasserpumpe' [81], [82], [85], [86]. Bei der Verwendung von Nafion[®]-Membranen in einer wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle ist der EOD, im Vergleich zu einer DMFC, niedriger da hier der Sättigungsgrad der Membran mit Wasser geringer ist [87].

Der EOD lässt sich mit verschiedenen Methoden messen. So ist die Bestimmung des EOD auch mittels der NMR-Spektroskopie möglich. Hierbei werden keine Elektroden auf der Membran benötigt [72]. Von Pivovar ist in [70] eine Zusammenstellung der unterschiedlichen Messmethoden zu finden. Für die Bestimmung des EOD im Brennstoffzellenbetrieb, also mit auf die Membran aufgebrachten Elektroden, wird, in Abhängigkeit der Stromdichte, das auf der Kathode anfallende Wasser durch eine geeignete Methode bestimmt. Berücksichtigt werden muss hierbei das entstehende Reaktionswasser und die durch die Methanolpermeation verursachte Wassermenge. Des Weiteren muss ein Einfluss der Wasserpermeation ausgeschlossen sein; es darf hierbei, zwischen der Anode und der Kathode kein Konzentrationsgradient mehr vorhanden sein. Praktisch bedeuten diese Voraussetzungen, dass die Bestimmung des EOD erst bei höheren Stromdichten möglich ist. In [82] wurde der EOD einer Nafion[®] 117 Membran im DMFC-Betrieb mit 2,0 bei 15 °C und 5,1 bei 130 °C bestimmt. Bei Betriebstemperaturen zwischen 60 bis 80 °C wird er mit 2,7 bis 3,5 angegeben (siehe Abbildung 3.9).

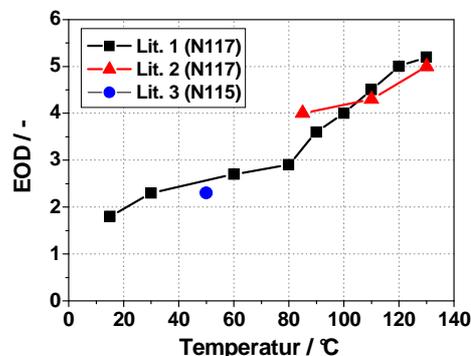


Abbildung 3.9: Im DMFC-Betrieb gemessene Werte des elektroosmotischen Drags (Quellen: Lit. 1 Ren et al. [82], Lit. 2 Dohle et al. [83], Lit. 3 Kang et al. [84] ($c(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 \text{ mol/l}$))

Dies bedeutet, dass pro Mol an der Kathode umgesetztes Methanol bei einem EOD von 3 noch zusätzlich 18 Mol Wasser (6×3) durch die Membran transportiert werden. Dies hat – unabhängig von der Tatsache, dass ebenfalls Methanol durch die Membran permeiert – zur Folge, dass durch den EOD die maximale Konzentration an Methanol der anodischen Betriebslösung limitiert ist. Neben dem mittels des elektroosmotischen Drags von der Anode wegtransportierten Wasser, wird bei der anodischen Methanoloxidation pro Mol Methanol auch ein Mol Wasser verbraucht. Ohne einen außerhalb der eigentlichen Reaktion auftretenden Wasserverlust, ist durch die vorgegebene Stöchiometrie eine maximale Konzentration an Methanol bezogen auf Wasser im molaren

Verhältnis von 1:1 möglich. Dies entspricht einer Methanol-Konzentration von 17 mol/l. Wird nun noch der Verlust von Wasser durch die Permeation und den EOD mit berücksichtigt, so reduziert sich das Verhältnis von Methanol zu Wasser weiter (siehe Abbildung 3.10). Der Einfluss der Methanolpermeation, welche ebenfalls von der Konzentration an Methanol abhängt, bleibt hier unberücksichtigt.

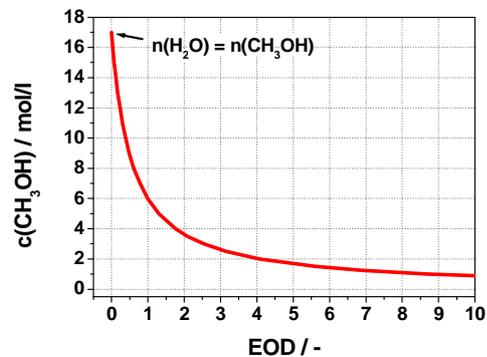


Abbildung 3.10: Maximal mögliche Methanolkonzentration in Abhängigkeit des elektroosmotischen Drags

Auch wenn die Methanolpermeation der Membran reduziert oder bestenfalls nicht vorhanden wäre, könnte die DMFC bei gleich bleibendem EOD nicht mit hochkonzentrierten Methanollösungen betrieben werden. Es muss hierbei auch der mit steigender Methanolkonzentration sinkende Siedepunkt der Lösung beachtet werden. Fällt der Siedepunkt unter die gewünschte Betriebstemperatur, so ist ein Betrieb mit einer flüssigen Phase nur unter einer Druckerhöhung möglich.

Wird ein EOD von 2,5 und eine typische Methanolpermeation für eine Nafion® 115 Membran zugrunde gelegt, so ergibt sich die folgende Aufteilung des auf der Kathode anfallenden Wassers (siehe Abbildung 3.11).

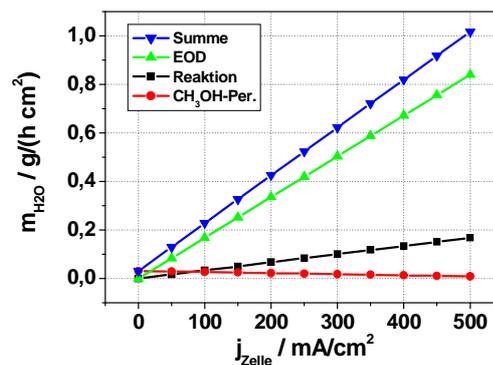


Abbildung 3.11: Anteile des auf der Kathode anfallenden Wasser in Abhängigkeit der Stromdichte

Der EOD trägt maßgeblich zum Wasseranfall auf der Kathode bei. Die reine Wasserpermeation bleibt hier unberücksichtigt.

3.2.4 Stand der Technik

Es sei bemerkt, dass die aus der Literatur erhältlichen Daten bezüglich der elektrochemischen Performance von den dort untersuchten Membran-Elektroden-Einheiten häufig unter hohen Luftvolumenströmen, erhöhtem Druck oder auch mit reinem Sauer-

stoff durchgeführt wurden. Ein Vergleich dieser Leistungsdaten untereinander und mit denen in dieser Arbeit erhaltenen, ist daher aufgrund der zu großen Parameterabweichungen in der Regel nicht sinnvoll.

Bei den zurzeit kommerziell erhältlichen Membran-Elektroden-Einheiten der Fa. Johnson & Matthey, Lynntech Industries, Pemeas oder DuPont wird – soweit bekannt – als protonenleitende Membran vermutlich Nafion[®] verwendet⁷. Über die MEAs des Herstellers Solvico ist nicht bekannt, welches Polymer für die Membran verwendet wird.

Die Forschung und Entwicklung an alternativen Polymeren hat sich in den vergangenen Jahren besonders die Aufgabe gesetzt, die Methanolpermeation zu reduzieren, ohne dass hierbei die protonische Leitfähigkeit zu stark vermindert wird. Eine Übersicht über die aktuellen Entwicklungen ist in [56], [125], [126], [128] [132], [133] zu finden.

Die Entwicklungen lassen sich grob wie folgt einteilen:

- sulfonierte fluorierte Membranen mit im Vergleich zu Nafion abweichender Struktur.
- sulfonierte nicht-fluorierte Membranen
- Polymerblends und Block-Copolymere

Ein Polymerblend ist ein Gemisch aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymeren. Es sollen hierbei jeweils die gewünschten Eigenschaften des jeweiligen Polymers weitergegeben werden, z. B. die Eigenschaft eine Membran zu bilden und die protonische Leitfähigkeit eines nicht-Membran bildenden Polymers [127] oder eine für Methanol reduzierte Permeabilität bei ausreichender protonischer Leitfähigkeit [129]. Bei Block-Copolymeren handelt es sich um Blöcke von Sequenzen eines Polymers, die über die Enden miteinander verbunden sind [47].

Des Weiteren werden diese Polymere auch mit anorganischen oder organischen Füllstoffen versetzt [127], [130]. Die Füllstoffe sollen eine Barriere-Wirkung für Wasser und/oder Methanol bewirken oder das Wasser in dem Polymer stärker fixieren. Letzteres mit der Absicht, bei gasförmig betriebenen Polymer-Brennstoffzellen die Befeuchtung der Betriebsgase reduzieren zu können, oder hierauf gänzlich zu verzichten und trotzdem die benötigte Protonenleitung über einen ausreichenden Wassergehalt sicher zu stellen.

Von der Fa. Fumatech sind für die Anwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen zwei unterschiedliche Polymere kommerziell erhältlich. Einmal handelt es sich um ein sulfoniertes Polyaryletherketon (Fumion[®]) und zum anderen um ein sulfoniertes Fluorpolymer (Fumapem[®]) [54]. Untersuchungen am IEF-3 zeigten, dass die elektrochemische Leistung der mit diesen beiden Membranmaterialien hergestellten MEAs vergleichbar zu der von mit Nafion als Membranpolymer verwendeten MEAs ist. Allerdings sind die Membranen aus diesen Polymeren in den vorliegenden Modifikationen mechanisch nur schwer zu verarbeiten. Beide Membrantypen neigen zum Reißen [80].

⁷ Es sei dahingestellt, ob bei Entwicklungsprodukten auch andere Membranen als Nafion zur Anwendung kommen.

Da auch bei den neuartigen Membranpolymeren die Protonenleitung über die Sulfonsäuregruppen hergestellt wird, ist die Anwesenheit von Wasser in dem Membranmaterial notwendig.

3.2.5 Neue Entwicklungsrichtungen

Eine interessante Alternative zeigt Peled et. al. [96], [97], [98], [99], [100]. Dieser verwendet eine poröse Membran, welche aus Polyvinylidendifluorid (PVDF) und einem Füllstoff z. B. Siliziumdioxid oder Zirkoniumdioxid gefertigt wird. Hieraus lassen sich flexible Membranen mit Dicken zwischen 40 bis 300 μm herstellen. Die Membranen werden mit Schwefelsäure oder Trifluormethansäure als Elektrolyt getränkt und erhalten dadurch erst ihre Protonenleitung. Im DMFC-Betrieb wird der wässrigen Methanol-Lösung ebenfalls Schwefelsäure oder Trifluormethansäure zugesetzt, da die Säure aus der Membran heraus gewaschen wird. Aufgrund der hohen Wasserpermeabilität kann das durch den elektroosmotischen Drag auf die Kathode gelangte Wasser zur Anode zurückpermeieren. Hierfür muss die verwendete GDE für Wasser eine geringere Permeabilität besitzen als die Membran. Über mögliche Korrosionsprobleme durch die verwendeten Säuren wird nichts berichtet.

Für wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen kommt in der letzten Zeit immer öfter mit Phosphorsäure getränktes Polybenzimidazol (PBI) zur Anwendung [32, pp. 133-138]. Die Funktion des Ionenleiters wird von der Phosphorsäure übernommen. Diese Protonenleitung findet zwar wasserfrei statt, benötigt jedoch Temperaturen über 100 $^{\circ}\text{C}$ um einen ausreichend hohen Wert zu erreichen. PBI ist ein membranbildendes Polymer, welches bis zu Temperaturen von 400 $^{\circ}\text{C}$ stabil ist [95]. Für Temperaturen unter 100 $^{\circ}\text{C}$ ist diese Art einer protonenleitenden Membran jedoch nicht geeignet, da zum einen die Protonenleitung relativ gering ist und zum anderen die Phosphorsäure über die Betriebszeit ausgewaschen wird.

3.3 Elektroden

An den Elektroden findet die elektrochemische Reaktion statt. Um Methanol bzw. Sauerstoff elektrochemisch oxidieren bzw. reduzieren und Reaktanden an- und Produkte abtransportieren zu können, muss eine Dreiphasenzone existieren. Diese besteht aus dem reagierenden Molekül, einem Protonen- und einem Elektronenleiter. Nur wo diese drei Bedingungen zusammentreffen ist die elektrochemische Reaktion möglich [46, pp. 478-481]. Die Elektroden beinhalten entsprechend einen Katalysator und einen Ionenleiter. Die Elektronen werden über die verwendeten Edelmetallkatalysatoren in die GDL transportiert. Als Ionenleiter wird in der Regel das ionisch leitende Polymer verwendet, aus welchem auch die Membran besteht. Um dem reagierenden Molekül den Zugang zu der Reaktionszone zu gewähren, müssen die Elektroden eine poröse Struktur besitzen.

3.3.1 Aufbau und Materialien

Bei der DMFC findet die Reduktion des Sauerstoffs an Platin und die Oxidation des Methanols an Platin / Ruthenium statt. Es handelt sich um eine heterogen katalysierte Reaktion. Bei den verwendeten Katalysatoren handelt es sich in der Regel um auf Kohlenstoff geträgerte, sehr kleine Edelmetallpartikel. Es kommen aber auch reine Edelmetalle zur Anwendung, diese werden als so genannte Schwarzmetalle bezeichnet, da diese aufgrund der kleinen Partikelgröße im Nanometer-Bereich optisch schwarz erscheinen. Eine Übersicht über die Herstellung solcher Katalysatoren ist in [102] dargestellt.

Bei den kohlenstoffhaltigen Katalysatoren unterscheidet man bezüglich des Edelmetallanteils und der Art des Rußträgers. Ruß ist ein wichtiges technisches Produkt, welches bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht. Es wird in vielfältigen Spezifikationen angeboten. In [102], [103] und [104] ist eine Übersicht über in Brennstoffzellen verwendete Kohlenstoffzeugnisse gegeben. Bei der DMFC werden bevorzugt Katalysatoren mit höheren Edelmetallanteilen von 60 bis 80 Gew.-% Platin bzw. Platin/Ruthenium verwendet [118], [119].

Für die Herstellung der Elektrode, wird dem Katalysator ein ionenleitendes Polymer hinzugefügt. In der Regel handelt es sich hierbei um Polymer-Dispersionen. Des Weiteren werden noch organische Lösemittel als Suspensionsmittel zugegeben. Anschließend erfolgt die Dispergierung zur Katalysatorsuspension. Die Herstellung der Elektrode kann durch die in der Tabelle 3.1 dargestellten verfahrenstechnischen Prozesse erfolgen.

Tabelle 3.1: Verfahren für die Herstellung von Elektroden [120], [121]

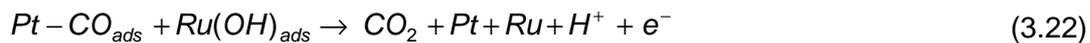
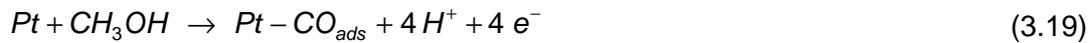
Beschichtungstechnik	Vorgang	Beschichtungsmedium
Rakeln	Nassbeschichtung	Katalysator- und ionenleiterhaltige Suspension
Siebdruck	Nassbeschichtung	Katalysator- und ionenleiterhaltige Suspension
Nasssprühen	Nassbeschichtung	Katalysator- und ionenleiterhaltige Suspension
Pulversprühen	Trockenbeschichtung	Katalysator- und ionenleiterhaltiges Pulver

Bei dem Pulversprühverfahren wird dem Katalysator das ionenleitende Polymer in Partikelform zugegeben. In Kapitel 5.2 wird der für die Herstellung der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Elektroden verwendete Prozess und die verwendeten Materialien beschrieben.

3.3.2 Die anodische Methanoloxidation

Die Oxidation von Methanol findet in der flüssigen Phase statt. Das Standardpotential für Methanoloxidation liegt bei 0,049 V (SHE). Das Edelmetall Platin, das in wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen für die Oxidation von Wasserstoff verwendet wird, ist aufgrund der hohen Affinität gegenüber Kohlenmonoxid, einem Zwischenprodukt bei der Methanoloxidation, erst bei hohen Überspannungen für diese geeignet. Eine Kombination von Platin und Ruthenium führt zu einer niedrigeren Überspannung. Rutheni-

um fördert hierbei als 'Promotor' die Oxidation von der adsorbierten Kohlenmonoxid-Spezies unter niedrigeren Überspannungen. Die Methanolveroxidation lässt sich formell in die folgenden Einzelschritte untergliedern [105], [107], [110], [111]:



In der Summe reagiert ein Methanolkemol mit einem Wassermol zu einem Kohlendioxidmol, sechs Protonen und sechs Elektronen. Im ersten Schritt (3.19) chemisorbiert das Methanolkemol an der Platinoberfläche gefolgt von einer schrittweisen Abgabe von vier Protonen. Es bildet sich auf Platin adsorbiertes CO. Eine Weiteroxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid erfolgt durch auf der Pt-Oberfläche adsorbierte OH-Gruppen (3.20). Die Bildung von $-OH_{ads}$ auf Platin erfolgt erst bei Potentialen ab 0,7 V (SHE⁸). Entscheidend für die hohe anodische Überspannung der DMFC ist also nicht die Dissoziation des Methanols, sondern die Dissoziation des Wassers auf der Platinoberfläche. Ruthenium liegt dagegen schon ab einem Potential von ca. 0,3 V (SHE) als Hydroxid vor (3.21) und ermöglicht somit die Oxidation von $-CO_{ads}$ (3.22) schon bei deutlich niedrigeren Potentialen.

Das Atom-Verhältnis von Platin zu Ruthenium beträgt bei den kommerziell erhältlichen Katalysatoren 1:1 [118], [119]. Dies entspricht einem Massenverhältnis von Platin zu Ruthenium von 2:1. Dies wird als das optimale Verhältnis angesehen [111], [45, pp. 84-88].

3.3.3 Die kathodische Sauerstoffreduktion

Bei der Reduktion des Sauerstoffs an Platin, befindet sich das Edukt, im Gegensatz zur Anode, im gasförmigen Zustand. Das Standardpotential der Reaktion beträgt 1,23 V (SHE) [46, pp. 340-342], [116]. Die Sauerstoffreduktion in einem saueren Elektrolyten, wie Nafion, folgt formal der folgenden Reaktionsgleichung:



Auch hier ist der vermutete Reaktionspfad komplizierter als dies die Gleichung (3.23) suggeriert [112], [117]. Als Katalysator wird Platin verwendet.

Da das zur Kathode permeierte Methanol dort mit dem Sauerstoff in einer parasitären Reaktion nach der Reaktionsgleichung (3.24)



⁸ SHE = Standard-Hydrogen-Elektrode = Standard-Wasserstoff-Elektrode, lt. Definition besitzt diese ein Potential von 0 Volt.

oxidiert wird, verringert sich zum einen das Sauerstoffangebot für die eigentliche stromliefernde Teilreaktion und der Katalysator auf der Kathode wird durch diese Reaktion zusätzlich belastet.

3.3.4 Stand der Technik

Sowohl für die Anode, wie auch für die Kathode werden auf Kohlenstoff geträgerte Katalysatoren mit 60 bis 80 Gew-% Platin/Ruthenium bzw. Platin angeboten. Bei dem hierbei verwendeten Kohlenstoffträger geht die Tendenz eher zu Rußen mit höherer aktiver Oberfläche [118], [119].

3.3.5 Neue Entwicklungsrichtungen

In Bezug auf das Katalysatormaterial für die Kathode geht die Forschung in die Richtung für Methanol toleranter Katalysatoren. Hierdurch soll der Einfluss der Methanolpermeation auf die elektrokatalytische Aktivität des auf der Kathode verwendeten Katalysators vermindert werden. Anstelle von Platin wird hierbei ein Ruthenium-Selen Katalysator verwendet. Der Verzicht von Platin bringt den Vorteil einer Kostenersparnis, da Platin teurer ist als Ruthenium und Selen. Die Leistung ist gegenüber kommerziellen platinhaltigen Katalysatoren zwar noch geringer, jedoch handelt es sich bei den hier beschriebenen Katalysatoren um erste Entwicklungsprodukte [113], [114], [115]. Sie werden noch nicht für die Herstellung von kommerziell erhältlichen Elektroden eingesetzt.

3.4 Gasdiffusionsschichten

Die Gasdiffusionsschicht (GDL) hat die Aufgabe, Elektronen in bzw. aus der Katalysatorschicht zu leiten und den Transport der Edukte in und der Produkte aus der Katalysatorschicht zu gewährleisten. Des Weiteren dient sie i. d. R. als Trägerstruktur für die Katalysatorschicht. Aufgrund der genannten Anforderungen muss die GDL elektrisch leitend und außerdem gut durchlässig für Wasser/Methanol und Kohlendioxid auf der Anode und Luft, Wasser und ebenfalls Kohlendioxid auf der Kathode sein.

Fungiert die GDL auch als Träger der Katalysatorschicht, so ist sie in der Regel noch zusätzlich mit einer mikroporösen Schicht, der so genannten Microlayer (ML) versehen. Durch diese wird ein Eindringen des Katalysators in die GDL bei dem Beschichtungsprozess vermieden. Ist die GDL von sich aus bereits mit einer ausreichend dichten Oberfläche ausgestattet, so kann auf die Microlayer verzichtet werden, wenn ausreichend viskose Katalysatorsuspensionen für die Beschichtung verwendet werden [122].

3.4.1 Aufbau und Materialien

Als Materialien für die GDL werden fast ausschließlich Kohlenstoffgewebe, -Vliese oder -Papiere verwendet. Metallische Werkstoffe, wie Edelmetalle finden wenig Anwendung [106], da diese bei den in der DMFC herrschenden Bedingungen bei fortwährendem Betrieb korrosionsanfällig sind. Werden hierbei Metallionen herausgelöst, so können sich diese in die Membran einlagern und die protonische Leitfähigkeit verringern

[78], [33]. Es lassen sich zwar z. B. mit Gold inerte Beschichtungen aufbringen, jedoch ist dieses Verfahren sehr kostenintensiv.

Auf Kohlenstoff basierte GDLs werden in der Regel mit Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon™) hydrophobisiert um im Betrieb eine zu starke Sättigung des Materials mit Wasser zu verhindern bzw. den Wassergehalt zu reduzieren. Typische Dicken dieser Materialien liegen im Bereich von 100 bis 400 µm. Die Herstellung erfolgt mittels der Pyrolyse von Papieren, Vliesen oder Geweben, welche aus Fasern des nicht schmelzenden Polymers Polyacrylnitrils (PAN) gefertigt sind. Der thermische Abbau von PAN führt zur Bildung fester Kohlenstoffrückstände. Die so erhaltenen Pyrolyserückstände zeigen in ihrer Morphologie die Körperform des Polymerkörpers. Es tritt durch den Masseverlust bei dem thermischen Abbau jedoch eine Volumenschrumpfung ein [89].

Wird noch eine zusätzliche Microlayer (ML) aufgebracht, so geschieht dies in der Regel durch Rakeln. Hierbei wird eine geeignete kohlenstoff- bzw. rußhaltige Suspension, der in der Regel auch Teflon™ als Hydrophobisierungsmittel zugesetzt ist, auf die GDL aufgetragen.

3.4.2 Stand der Technik

Es werden ausschließlich auf Kohlenstoff basierende Materialien als Gasdiffusionsschichten verwendet. Kommerzielle Produkte sind von den folgenden drei Herstellern erhältlich: Ballard, Freudenberg und SGL Carbon. Die verfügbaren technischen Daten der kommerziell erhältlichen Produkte sind dem Anhang beigelegt (siehe Tabelle 9.4).

Die Gasdiffusionsschichten unterscheiden sich in der Wahl des Materials und den damit verbundenen unterschiedlichen Materialstärken, ebenso auch im Grad der Hydrophobisierung. Bei Papieren und Vliesen ist es möglich auf eine Microlayer zu verzichten, bei Geweben jedoch nicht, wenn diese direkt mit Katalysator beschichtet werden.

Für die Präparation der in dieser Arbeit hergestellten Elektroden wird das Ballard Kohlenstoffgewebe AvCarb 1071 verwendet. Die Hydrophobisierung des Gewebes mit Teflon™ und das Aufbringen der ebenfalls hydrophoben Microlayer geschehen auf einer maschinellen Beschichtungsanlage im Technikumsmaßstab am IEF-3.

3.4.3 Neue Entwicklungsrichtungen

Im Bereich der Entwicklung von neuen Materialien für Gasdiffusionsschichten sind keine neuen Entwicklungstendenzen bekannt.

3.5 Bilanzierung einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle

Mit einer Stoffbilanz lassen sich neben der Umsetzung der einzelnen Stoffströme und Phasenübergänge, dem Verhältnis von Edukten zu Produkten, auch die Verhältnisse zwischen gasförmiger und flüssiger Phase bestimmen. Mit der Energiebilanz lässt sich bestimmen, ob eine DMFC unter den Betriebsbedingungen wärmeautark arbeiten

kann, d. h. ob die über die Stoffströme ein- bzw. ausgetragene Energie es ermöglicht, die gewünschte Betriebstemperatur zu erreichen.

3.5.1 Stoffbilanz

Nach [124], p. F10] lässt sich eine Stoffbilanz wie folgt definieren:

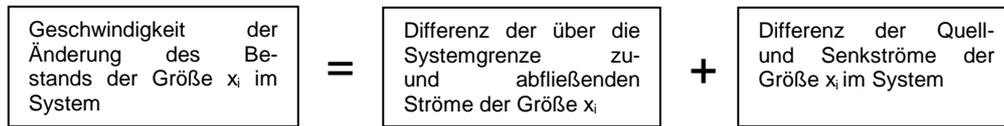


Abbildung 3.12: Definition einer Stoffbilanz (aus [124])

X_i ist dabei eine extensive Zustandsgröße. Der Mengenstrom von X_i ist definiert als:

$$\dot{X}_i = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta X_i}{\Delta\tau} \quad (3.25)$$

ΔX_i ist die Menge der Komponenten i , welche pro Zeitintervall $\Delta\tau$ die Systemgrenze überschreitet. Ist das zu betrachtende System stationär, so verschwindet der linke Teil der Abbildung 3.12. Wird für die Menge X_i die Stoffmenge n_i der Teilchenart i in der Phase α eines Mehrphasensystems betrachtet, so folgt aus Gl.(3.25) für das Bilanzgebiet α für den Stoffmengenstrom n_i :

$$\frac{dn_i^\alpha}{d\tau} = \dot{n}_i = (n_i^\alpha)_z + (n_i^\alpha)_t + (n_i^\alpha)_r \quad (3.26)$$

mit $(n_i^\alpha)_z$ dem Nettostrom des Stoffes i , welcher der Phase extern aus der Umgebung des Mehrphasensystems zugeführt wird; $(n_i^\alpha)_t$ dem Nettostrom des Stoffes i , der aus anderen Phasen zugeführt wird und $(n_i^\alpha)_r$ der Differenz der Quell- und Senkströme, die von Erzeugung und Verbrauch des Stoffes i bei der chemischen Reaktion in der Phase α herrührt. Die Stoffströme werden hierbei als Molenströme angegeben.

Für die Bilanzierung einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle wird der Bilanzraum um eine Einzelzelle gezogen. Dem Bilanzraum werden die in der Abbildung 3.13 aufgeführten Stoffströme zu- und abgeführt. Die ausgehenden Stoffströme sind um die verbrauchten Edukte, die entstehenden Produkte und die durch die Membran transportierten Stoffe an- bzw. abgereichert. Die Stoffströme liegen dabei im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand vor. Es erfolgen auch Phasenübergänge die später noch berücksichtigt werden.

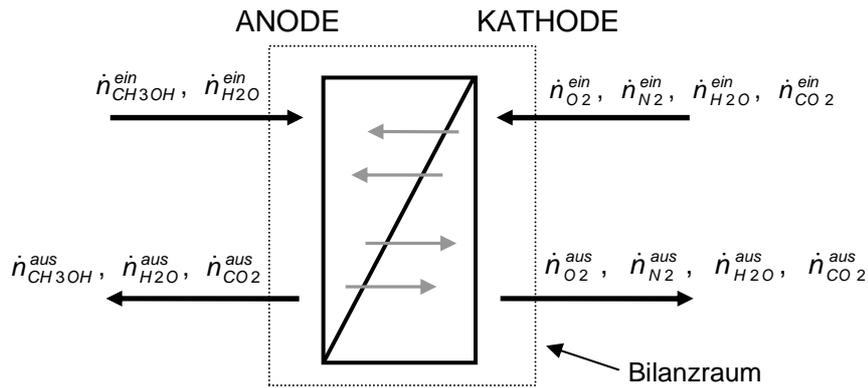


Abbildung 3.13: In den Bilanzraum einer DMFC-Einzelzelle zu- bzw. abgeführte Stoffströme

Die innerhalb des gezogenen Bilanzraums transportierten Komponenten sind in der Abbildung 3.14 dargestellt.

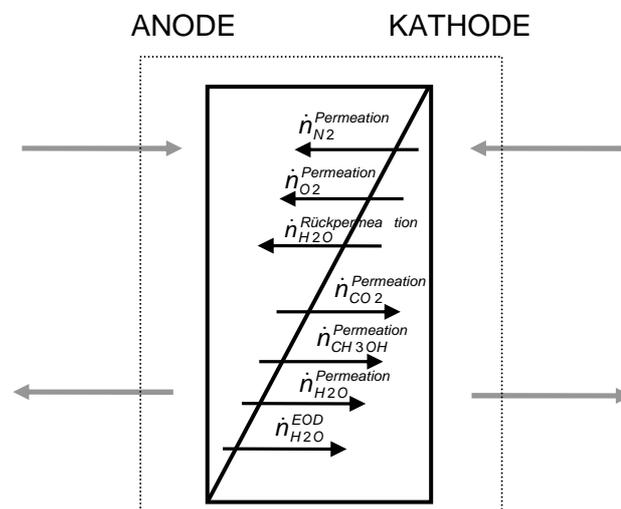


Abbildung 3.14: In den Bilanzraum einer DMFC-Einzelzelle umgesetzte und transportierte Stoffströme

Auf der Anode bzw. der Kathode ergeben sich innerhalb des Bilanzraums aus den Teilgleichungen der an der jeweiligen Elektrode ablaufenden Reaktionen und der durch die Membran passierenden Komponenten (siehe Abbildung 3.14) die in der Tabelle 3.2 aufgeführten Änderungen der Stoffströme:

Tabelle 3.2: Änderungen der im Bilanzraum umgesetzten und transportierten Stoffströme

Komponente	ANODE		KATHODE	
	Zunahme (+)	Abnahme (-)	Zunahme (+)	Abnahme (-)
Methanol		$\dot{n}_{CH_3OH}^{Reaktion}$ $\dot{n}_{CH_3OH}^{Permeation}$	$\dot{n}_{CH_3OH}^{Permeation}$	$\dot{n}_{CH_3OH}^{CH_3OH-Oxi., Perm.}$
Wasser	$\dot{n}_{H_2O}^{Rückpermeation}$	$\dot{n}_{H_2O}^{Reaktion}$ $\dot{n}_{H_2O}^{Permeation}$ $\dot{n}_{H_2O}^{EOD}$	$\dot{n}_{H_2O}^{Reaktion}$ $\dot{n}_{H_2O}^{CH_3OH-Oxi., Perm.}$ $\dot{n}_{H_2O}^{Permeation}$ $\dot{n}_{H_2O}^{EOD}$	$\dot{n}_{H_2O}^{Rückpermeation}$
Sauerstoff	$\dot{n}_{O_2}^{Permeation}$			$\dot{n}_{O_2}^{Reaktion}$ $\dot{n}_{O_2}^{CH_3OH-Oxi., Perm.}$ $\dot{n}_{O_2}^{Permeation}$
Stickstoff	$\dot{n}_{N_2}^{Permeation}$			$\dot{n}_{N_2}^{Permeation}$
Kohlendioxid	$\dot{n}_{CO_2}^{Reaktion}$	$\dot{n}_{CO_2}^{Permeation}$	$\dot{n}_{CO_2}^{Permeation}$ $\dot{n}_{CO_2}^{CH_3OH-Oxi., Perm.}$	

Unter Berücksichtigung der in der Abbildung 3.13 aufgeführten ein- und ausgehenden Stoffströme ergeben sich mit den in der Tabelle 3.2 aufgeführten Änderungen die folgenden Bilanzierungsgleichungen der einzelnen Komponenten.

Für die Anode:

$$\frac{dn_{CH_3OH}^{Anode}}{dt} = \dot{n}_{CH_3OH}^{ein} - \dot{n}_{CH_3OH}^{Reaktion} - \dot{n}_{CH_3OH}^{Permeation} - \dot{n}_{CH_3OH}^{aus} \quad (3.27)$$

$$\frac{dn_{H_2O}^{Anode}}{dt} = \dot{n}_{H_2O}^{ein} - \dot{n}_{H_2O}^{Reaktion} - \dot{n}_{H_2O}^{Permeation} - \dot{n}_{H_2O}^{EOD} + \dot{n}_{H_2O}^{Rückperm.} - \dot{n}_{H_2O}^{aus} \quad (3.28)$$

$$\frac{dn_{CO_2}^{Anode}}{dt} = \dot{n}_{CO_2}^{ein} + \dot{n}_{CO_2}^{Reaktion} - \dot{n}_{CO_2}^{Permeation} - \dot{n}_{CO_2}^{aus} \quad (3.29)$$

$$\frac{dn_{O_2}^{Anode}}{dt} = + \dot{n}_{O_2}^{Permeation} + \dot{n}_{O_2}^{aus} \quad (3.30)$$

$$\frac{dn_{N_2}^{Anode}}{dt} = + \dot{n}_{N_2}^{Permeation} + \dot{n}_{N_2}^{aus} \quad (3.31)$$

Für die Kathode:

$$\frac{dn_{O_2}^{Kathode}}{dt} = \dot{n}_{O_2}^{ein} - \dot{n}_{O_2}^{Reaktion} - \dot{n}_{O_2}^{CH_3OH-Oxi., Perm.} - \dot{n}_{O_2}^{Permeation} - \dot{n}_{O_2}^{aus} \quad (3.32)$$

$$\frac{dn_{N_2}^{Kathode}}{dt} = \dot{n}_{N_2}^{ein} - \dot{n}_{N_2}^{Permeation} - \dot{n}_{N_2}^{aus} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{H_2O}^{Kathode}}{dt} = & \dot{n}_{H_2O}^{ein(Luft)} + \dot{n}_{H_2O}^{Reaktion} + \dot{n}_{H_2O}^{CH_3OH-Oxi., Perm.} + \dot{n}_{H_2O}^{Permeation} \\ & + \dot{n}_{H_2O}^{EOD} - \dot{n}_{H_2O}^{Rückperm.} - \dot{n}_{H_2O}^{aus} \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\frac{dn_{CH_3OH}^{Kathode}}{dt} = \dot{n}_{CH_3OH}^{Permeation} - \dot{n}_{CH_3OH}^{CH_3OH-Oxi., Perm.} - \dot{n}_{CH_3OH}^{aus} \quad (3.35)$$

$$\frac{dn_{CO_2}^{Kathode}}{dt} = \dot{n}_{CO_2}^{ein} + \dot{n}_{CO_2}^{CH_3OH-Oxi., Perm.} + \dot{n}_{CO_2}^{Permeation} - \dot{n}_{CO_2}^{aus} \quad (3.36)$$

Da die Direkt-Methanol Brennstoffzelle überstöchiometrisch betrieben wird, gilt $n_i^{ein} > \sum \Delta n_i^j$.

Resultierende Randbedingungen für die Anode

Der Eintrag der Permanentgase Stickstoff und Sauerstoff über das flüssige Medium auf der Anode kann vernachlässigt werden, da Löslichkeit in Wasser bzw. Wasser / Methanol niedrig sind und mit steigender Temperatur abnehmen [134]. Zwar wird das verwendete Wasser bei Raumtemperatur dem Teststand oder dem DMFC-System zugeführt und sollte dabei in der Regel mit Luft gesättigt sein; vor dem Eintritt in die DMFC-Zelle wird dieses aber auf die gewünschte Betriebstemperatur aufgeheizt. Luft, bzw. Sauerstoff und Stickstoff gasen bei der Temperaturerhöhung entsprechend aus. Mehr Gas kann, auch bei Angebot, nicht aufgenommen werden. Als potentielle Quellen für eine mögliche Anreicherung kann die Permeation von Luft durch die Membran angesehen werden, welche jedoch zum einen - wie später noch beschrieben wird - sehr gering ist und außerdem nochmals reduziert wird, da der Konzentrationsgradient zwischen der gasförmigen Kathode und der mit Flüssigkeit gefüllten Anode ebenfalls sehr gering ist - permeierende Luft kann bei einer angenommenen vollständigen Sättigung der Lösung auf der Anode dort nicht mehr aufgenommen werden.

Kohlendioxid besitzt in Wasser eine, im Vergleich zu Stickstoff und Sauerstoff, wesentlich höhere Löslichkeit (siehe Abbildung 3.15). Mit steigender Temperatur nimmt sie exponentiell ab. Bei 70 °C ist sie noch in etwa dreifach so hoch wie die von Luft [134], [137].

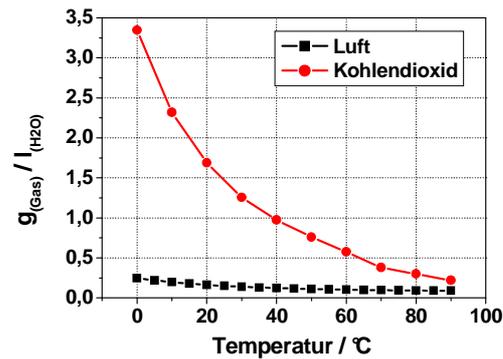


Abbildung 3.15: Löslichkeit von Luft und Kohlendioxid in Wasser als Funktion der Temperatur [134], [137]

Die Löslichkeit von Kohlendioxid ist in wässrigen Methanollösungen höher als im reinen Wasser [138]. Bei den in der DMFC verwendeten geringen Methanol-Konzentrationen, kann der durch das Methanol verursachte Anstieg der Löslichkeit jedoch vernachlässigt werden [136]. Ebenso kann Eintrag von Kohlendioxid über die eintretende Lösung aufgrund der geringen Konzentration in der Atmosphäre vernachlässigt werden.

Die Permeabilität für Gase von Nafion ist stark von der Art des Gases abhängig (siehe Abbildung 3.16).

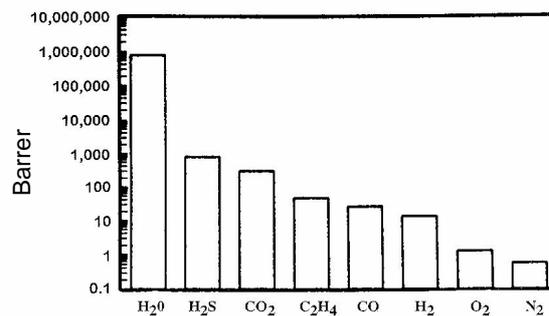


Abbildung 3.16: Permeabilitäten von Gasen einer Nafion[®]-Membran (1 Barrer = $7,5005 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s Pa}$; aus [144])

Die Größenunterschiede der Permeabilitäten in Abhängigkeit der Art der Gase erstrecken sich über mehrere Größenordnungen, wobei polare Gase höhere Permeabilitäten aufweisen. Bei den genannten Gasen kommt es mit steigendem Wassergehalt der Membran zu einer Erhöhung der Permeabilität [55], [139]. Ebenso wird in [55] über die Erhöhung der Permeabilität für Kohlendioxid mit zunehmender Methanolkonzentration berichtet, welche aber bei Konzentrationen um die 1 mol/l vernachlässigbar ist.

Die Permeation von Gasen durch die Membran ist für Stickstoff und Sauerstoff, also von der Kathode zur Anode, zu vernachlässigen, da zum einen die Löslichkeit in dem flüssigen Medium sehr gering ist und außerdem Nafion[®] an sich eine geringe Permeabilität für die beiden Gase aufweist. Bei Kohlendioxid muss diese möglicherweise doch mit berücksichtigt werden, da es gegenüber Stickstoff und Sauerstoff eine deutlich höhere Permeabilität durch die Nafion[®]-Membran aufweist [135]. So wird in [136] im Brennstoffzellenbetrieb eine Permeation von Kohlendioxid von der Anode zur Kathode beobachtet. Da das auf der Kathode oxidierte Methanol über das hierbei entstehende

Kohlendioxid bestimmt wird, muss der Einfluss des von der Anode zur Kathode permeierenden Kohlendioxids bekannt sein. Entsprechend muss die Permeation von Kohlendioxid durch die Membran experimentell bestimmt werden.

Wird in Abhängigkeit des Volumenstroms bzw. von λ_{CH_3OH} das Verhältnis der gasförmigen, zur flüssigen Phase betrachtet, so ergibt sich der in der Abbildung 3.17 dargestellte Verlauf. Es wird hierfür das Verhältnis des Volumens, des bei der elektrochemischen Reaktion entstehenden Kohlendioxids bei 60, 70 und 80 °C berechnet und zu dem über die Anode geförderten Flüssigkeitsvolumen ins Verhältnis gesetzt. Es wird davon ausgegangen, dass die flüssige Phase vollständig mit Kohlendioxid gesättigt vorliegt.

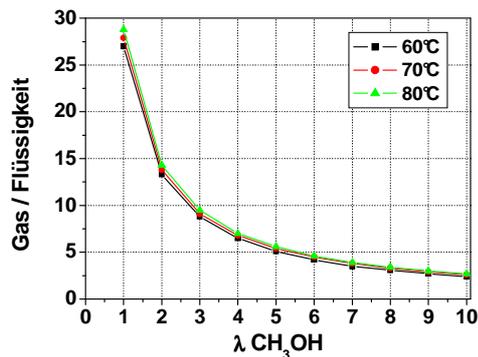


Abbildung 3.17: Verhältnis von Kohlendioxid zur fl. Phase in Abhängigkeit von λ_{CH_3OH} $c(CH_3OH) = 1 \text{ mol/l}$

In Abhängigkeit von λ_{CH_3OH} kann das Verhältnis der gasförmigen zur flüssigen Phase bis zu 27 betragen. Der Einfluss der Temperatur ist gering, da sich die Aufnahmekapazität der flüssigen Phase für Kohlendioxid im Verhältnis zum entstehenden Kohlendioxid nur wenig ändert.

Ein Teil des Kohlendioxids kann auch über die flüssige Phase aus der Anode ausgebracht werden (siehe Abbildung 3.18).

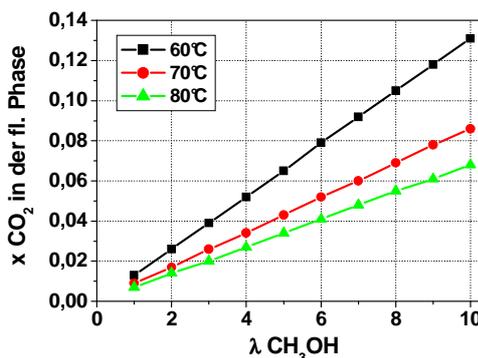


Abbildung 3.18: Stoffmengenanteil des in der flüssigen Phase gelösten Kohlendioxids bezogen auf das gesamte entstehende Kohlendioxid bei $c(CH_3OH) = 1 \text{ mol/l}$

Mit sinkender Temperatur nimmt der Anteil des über die flüssige Phase ausgebrachten Kohlendioxids aufgrund der steigenden Löslichkeit zu. Erst bei höheren λ_{CH_3OH} erfolgt ein deutlicher Beitrag des Austrags von Kohlendioxid über die flüssige Phase. Wird die Methanol/Wasser-Lösung im Kreis geführt, so kann der über die flüssige Phase ausge-

tragene Anteil vernachlässigt werden, da hierbei von einer permanent hohen Sättigung der flüssigen Phase mit Kohlendioxid auszugehen ist.

Wie schon angesprochen, teilt sich der Stoffmengenstrom $\dot{n}_{H_2O}^{aus}$ auf Seite der Anode in einen flüssigen und in einen gasförmigen Anteil auf. Der gasförmige Anteil wird über das entstehende Kohlendioxid ausgetragen. Der hierüber erfolgende Austrag von Wasser muss bei der Systemauslegung nicht mit berücksichtigt werden, da er so gering ist, dass er vernachlässigt werden kann. In Abbildung 3.19 ist der Massenstrom an Wasser, welcher durch das Kohlendioxid ausgetragen wird, dargestellt. Zum Vergleich der Quantität ist der, über den Luftvolumenstrom auf der Kathode ausgetragene Massenstrom an Wasser bzgl. der Bedingung für die Wasserautarkie mit dargestellt.

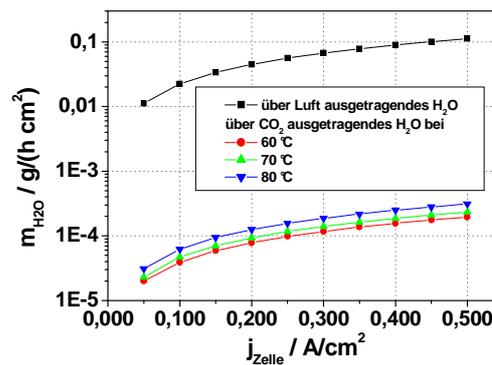


Abbildung 3.19: Über die Luft bzw. über das auf der Anode entstehende Kohlendioxid ausgetragenes gasförmiges Wasser ($\lambda_{Luft} = 2,2$)

Es reichert sich auch Methanol in der gasförmigen Phase auf der Anode an. Dieser Anteil lässt sich unter der Verwendung eines Siedediagramms abschätzen. Es wird hierbei die Annahme eines idealen Stoffübergangs von $CH_3OH_{fl.}$ zu CH_3OH_{gas} gemacht. Außerdem wird die Abreicherung an Methanol durch die elektrochemische Reaktion und durch die Permeation vernachlässigt. Das Siedediagramm für Wasser / Methanol ist dem Anhang beigefügt (siehe Tabelle 9.3). Es ergibt sich in Abhängigkeit der Stromdichte und der Temperatur folgender, über das Gas ausgetragene Stoffmengenstrom an Methanol.

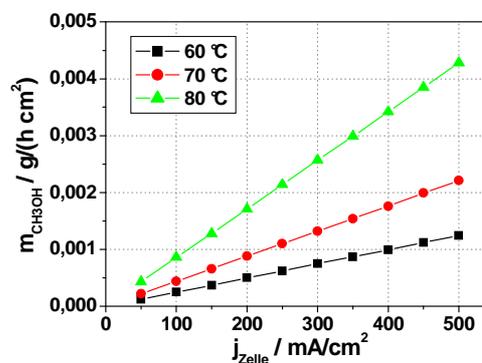


Abbildung 3.20: Über das auf der Anode entstehende Kohlendioxid ausgetragener Massenstrom an Methanol ($c(CH_3OH) = 1 \text{ mol/l}$)

Der Austrag an Methanol über das entstehende Kohlendioxid ist gering und kann für die Aufstellung einer Massenbilanz vernachlässigt werden. Jedoch können diese Me-

thanolemmissionen durchaus zu einer lokalen Belastung der Umgebungsluft eines DMFC-Systems mit Methanol beitragen – vor allem bei Anwendungen in geschlossenen Räumen sollte dies Beachtung finden, da Methanol toxisch ist. Der Arbeitsplatzgrenzwert⁹ von Methanol beträgt 200 ppm [140]. Zu beachten ist außerdem die Temperaturabhängigkeit. So verdoppelt sich etwa der Methanolaustrag bei einem Anstieg der Betriebstemperatur von 70 auf 80 °C – ist es für einen mehr oder sogar rein gasförmigen Wasseraustrag günstiger die Betriebstemperatur zu erhöhen, so ist dies bezogen auf die Methanolemmissionen ungünstiger.

Auf Grundlage des in Abbildung 3.20 gezeigten Diagramms lässt sich der Massenstrom an Methanol direkt am Austritt des Abgases bei einem 100-Zeller mit einer aktiven Elektrodenfläche von 310 cm² pro Zelle, bei einer mittleren Stromdichte von 100 mA/cm² und einer Betriebstemperatur von 70 °C, wie bei dem am IEF-3 entwickelten 2 kW DMFC-System, auf 14 g/h abschätzen. Die Belastung der Raumluft mit Methanol ist hierbei dann noch von der Raumgröße und dem dabei stattfindenden Luftaustausch abhängig.

Resultierende Randbedingungen für die Kathode

Wird die vollständige Reaktion des auf die Kathode permeierenden Methanols zu Kohlendioxid angenommen, so gilt dort $\dot{n}_{CH_3OH}^{Permeation} = \dot{n}_{CO_2}^{CH_3OH-Oxid, Perm.}$. Der in die Zelle eintretende Stoffmengenstrom Wasser $\dot{n}_{H_2O}^{ein}$ kann ebenfalls vernachlässigt werden, da die bei den Versuchen in der vorliegenden Arbeit verwendete Luft einem Druckluftnetz entnommen wird und deshalb einen Taupunkt von unter 5 °C aufweist. Der Wasserdampfdruck beträgt hier weniger als 2 mbar. Wird Umgebungsluft verwendet, so muss der hierüber verursachte Eintrag an Wasser mit berücksichtigt werden. Der Eintrag an Kohlendioxid entspricht der atmosphärischen Konzentration.

Ebenso kann auf der Kathode, je nach Stromdichte und Volumenstrom, das anfallende Wasser flüssig und gasförmig vorliegen. Für diese Beschreibung lässt sich gut die Größe der relativen Feuchte ϕ verwenden. Die relative Feuchte beschreibt das Verhältnis vom aktuellen Wasserdampfdruck p_{H_2O} zum Sättigungsdampfdruck $p_{H_2O}^*$ bei der entsprechenden Temperatur:

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \quad (3.37)$$

Ist das Verhältnis kleiner als eins, so ist nur gasförmiges Wasser vorhanden; liegt es über eins, so liegt ein Teil des Wassers in flüssiger Form vor. Die relative Feuchte kann nur bei konstanten Temperaturen verglichen werden, da es bei Änderung der Temperatur zu einer Veränderung der maximalen Aufnahmekapazität von Wasser in der Gasphase kommt.

⁹ In Deutschland wurde der AGW am 1. Januar 2005 mit der Neufassung der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) eingeführt. Er ersetzt die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) und die Technische Richtkonzentration (TRK). Bis der AGW in die Technischen Regeln eingearbeitet ist, können die bisherigen MAK-Werte und TRK-Werte für die Beurteilung der Gefährdung am Arbeitsplatz weiterhin herangezogen werden.

Hierfür ist die Verwendung der Wasserbeladung X geeigneter. Sie beschreibt das Verhältnis der Masse Wasser zur Masse Luft. Bei ungesättigter Luft lässt sich unter der Anwendung des Gesetzes von Dalton für die Wasserbeladung folgender Ausdruck schreiben:

$$X = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{Luft}} = \frac{R_{Luft}}{R_{Wasser}} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p - p_{H_2O}} = 0,622 \cdot \frac{p_{H_2O}}{p - p_{H_2O}} \quad (3.38)$$

Mit p als der Gesamtdruck und R_{Luft} bzw. R_{Wasser} den spezifischen Gaskonstanten für Luft und Wasser.

Mit der Definition der relativen Feuchte erhält man aus (3.39):

$$X = 0,622 \cdot \frac{p_{H_2O}^*}{\frac{p}{\phi} - p_{H_2O}^*(T)} \quad (3.39)$$

Wobei sich die Gleichung (3.39) für eine relative Feuchte von eins zu dem folgenden Ausdruck reduziert.

$$X_s(T, p) = 0,622 \cdot \frac{p_{H_2O}^*(T)}{p - p_{H_2O}^*(T)} \quad (3.40)$$

Hierbei liegt das in der Luft vorhandene Wasser gerade noch vollständig gasförmig vor [147].

Wird ein wasserdampfhaltiges Gas abgekühlt, so kommt es in Abhängigkeit des Wasserdampfgehaltes ab der Temperatur, an der $p_{H_2O} = p_{H_2O}^*$ beträgt, zur Kondensation. Diese Temperatur wird als Taupunkttemperatur T_{DP} ¹⁰ bezeichnet und wird ebenfalls zur Beschreibung des Sättigungszustandes verwendet. Besonders im betrachteten Temperaturbereich zwischen 60 und 80 °C ändert sich die Menge des in der Luft maximal vorhandenen gasförmigen Anteils an Wasser deutlich (siehe Abbildung 3.21).

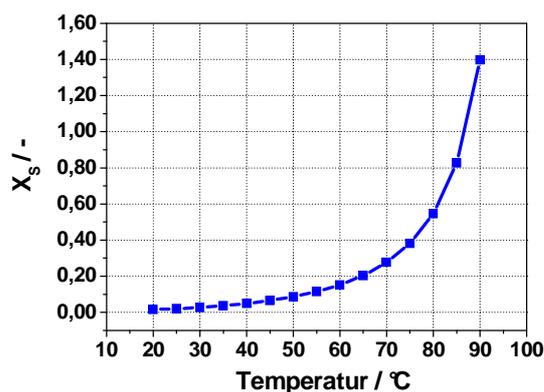


Abbildung 3.21: Maximale Wasserbeladung von Luft als Funktion der Temperatur

Die Aufnahmekapazität der Luft, weist im Bereich der typischen Betriebstemperaturen einer DMFC, also zwischen 60 °C und 80 °C, eine besonders ausgeprägte Abhängig-

¹⁰ Englisch: Dew-Point; zu deutsch: Taupunkt

keit von der Temperatur auf. So lässt sich bei 70 °C doppelt so viel Wasser von der Luft noch gasförmig aufnehmen als bei 60 °C. Da bei der DMFC der Wasseraustrag vorwiegend gasförmig erfolgen sollte, ist die Betriebstemperatur diesbezüglich eine wichtige Größe.

In [141], [142], [143] wird auch eine mögliche Rückdiffusion von Wasser von der Kathode zur Anode beschrieben. Diese kann nur stattfinden, wenn auf der Kathode eine flüssige Phase an Wasser vorliegt und der vorhandene hydraulische Druck über dem auf der Anode liegt.

Der Austrag von Kohlendioxid in dem je nach Betriebsbedingungen auf der Kathode flüssig vorliegenden Wasser kann vernachlässigt werden, da die Stoffmengenströme im Bezug auf den Stoffmengenstrom Luft sehr klein sind.

Unter Berücksichtigung der eben beschriebenen Randbedingungen und der ein- und ausgehenden Stoffströme, reduzieren sich die vorhin gezeigten Bilanzierungsgleichungen wie folgt. Wenn eine der Komponenten neben einem gasförmigen Austrag auch über die flüssige Phase ausgetragen wird oder, je nach Bedingungen, werden kann, so ist dies kenntlich gemacht.

Für die Anode:

$$\frac{dn_{CH_3OH}^{Anode}}{dt} = + \dot{n}_{CH_3OH}^{ein} - \dot{n}_{CH_3OH}^{Reaktion} - \dot{n}_{CH_3OH}^{Permeation} - \dot{n}_{CH_3OH}^{aus} \quad (3.41)$$

$$\frac{dn_{H_2O}^{Anode}}{dt} = + \dot{n}_{H_2O}^{ein} - \dot{n}_{H_2O}^{Reaktion} - \dot{n}_{H_2O}^{Permeation} - \dot{n}_{H_2O}^{EOD} - \dot{n}_{H_2O}^{aus} \quad (3.42)$$

$$\frac{dn_{CO_2}^{Anode}}{dt} = \left(+ \dot{n}_{CO_2}^{Reaktion} - \dot{n}_{CO_2}^{Permeation} \right)_{\text{gasf. + fl.}} \quad (3.43)$$

Für die Kathode:

$$\frac{dn_{O_2}^{Kathode}}{dt} = + \dot{n}_{O_2}^{ein} - \dot{n}_{O_2}^{Reaktion} - \dot{n}_{O_2}^{CH_3OH-Oxidation} - \dot{n}_{O_2}^{aus} \quad (3.44)$$

$$\frac{dn_{H_2O}^{Kathode}}{dt} = \left(\dot{n}_{H_2O}^{Reaktion} + \dot{n}_{H_2O}^{CH_3OH-Oxidation} + \dot{n}_{H_2O}^{Permeation} + \dot{n}_{H_2O}^{EOD} \right)_{\text{gasf. oder gasf. und fl.}} \quad (3.45)$$

$$\frac{dn_{CO_2}^{Kathode}}{dt} = \dot{n}_{CO_2}^{ein} + \dot{n}_{CO_2}^{CH_3OH-Oxidation} + \dot{n}_{CO_2}^{Permeation} - \dot{n}_{CO_2}^{aus} \quad (3.46)$$

Für das auf der Kathode anfallende Wasser ist es von den Betriebsbedingungen abhängig, ob der Stoffmengenstrom Wasser gasförmig, oder schon teilweise flüssig ausgetragen wird.

3.5.2 Energiebilanz

Auf die Energiebilanz wird nur kurz eingegangen, da sie im Gegensatz zur Massenbilanz im Weiteren keine weitere Beachtung findet.

Wie bereits unter Punkt 3.1.2 dargestellt, kann nicht die gesamte im Methanol enthaltene chemische Energie in elektrische Arbeit umgesetzt werden. Der hierfür nicht nutzbare Teil wird dabei als Wärmetönung frei. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion}} = j_{\text{Zelle}} \cdot \left(\frac{\Delta H_{\text{C, CH}_3\text{OH}}^0}{6 \cdot F} \right) - j_{\text{Zelle}} \cdot U_{\text{Zelle}} \quad (3.47)$$

Mit $\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$ als auf der Seite der Anode bei der elektrochemischen Reaktion freiwerdende Wärmetönung und $\Delta H_{\text{C, CH}_3\text{OH}}^0$ der Verbrennungsenthalpie von Methanol.

Als weitere Wärmequelle fungiert das von der Anode zur Kathode permeierende Methanol. Es wird dort mit dem vorhandenen Sauerstoff unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes verbrannt.

$$\dot{Q}_{\text{CH}_3\text{OH-Per.}} = \frac{j_P \cdot \Delta H_{\text{C, CH}_3\text{OH}}^0}{6 \cdot F} \quad (3.48)$$

Nun kommen noch die Wasserpermeation und das auf der Kathode durch die beiden Reaktionen entstehende Wasser hinzu. Unter der Annahme einer vollständigen Verdampfung desselbigen wird hierbei die folgende Wärmemenge benötigt.

$$\dot{Q}_{\text{H}_2\text{O-Verdf.}} = - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{aus}} \cdot \Delta H_{\text{V, H}_2\text{O}}^0 \quad (3.49)$$

Die Wärmebilanz ergibt sich entsprechend aus der Summe der eben beschriebenen drei Anteile zu:

$$\dot{Q}_{\text{Summe}} = \dot{Q}_{\text{Reaktion}} + \dot{Q}_{\text{CH}_3\text{OH-Per.}} + \dot{Q}_{\text{H}_2\text{O-Verdf.}} \quad (3.50)$$

Diese gilt für eine Einzelzelle oder einen Stack, welche / welcher nicht zusätzlich beheizt wird. Für die vollständige Wärmebilanz sind noch die ein- und ausgehenden Wärmeströme zu beachten. Für die in der Arbeit verwendeten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden wird jedoch die Zelle extern auf die gewünschte Temperatur gebracht. Ohne diese Zusatzheizung wäre es aufgrund der großen Wärmeverluste nicht möglich, dass sich die Zelle auf eine Betriebstemperatur von 70 °C aufheizt.

3.6 Charakterisierung von Direkt-Methanol Brennstoffzellen

Im Folgenden wird dargelegt mit welchen charakteristischen Merkmalen und Kenngrößen sich eine Membran-Elektroden-Einheit bzw. eine Direkt-Methanol Brennstoffzelle, also die Membran-Elektroden-Einheit incl. der Testzelle und der Betriebsparameter beschreiben lässt.

3.6.1 Charakteristische Größen

Für die Beschreibung einer Brennstoffzelle lassen sich die in der Tabelle 3.3 aufgeführten Charakteristika heranziehen. Die Tabelle hat nicht den Anspruch auf Vollständigkeit, vielmehr ist es der Versuch die für die Aufgabenstellung in Hinblick auf die Konstruktion eines realisierbaren DMFC-Systems entscheidenden charakteristischen Parameter und Größen zu identifizieren. So werden charakteristische Größen, deren Be-

schreibungen für die eigentliche elektrochemische Reaktion von Bedeutung sind, wie z. B. Grenzfläche, aktive Oberfläche des Katalysatormaterials, etc. hierbei nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Charakteristika, die für eine Beschreibung einer DMFC herangezogen werden

	Mechanische und elektrochemische Charakteristika		Verfahrenstechnische Charakteristika
Charakteristische Merkmale	Edelmetallbelegung der Elektroden	Strom-Spannungs-Kennlinie	Zellaufbau, Zellgeometrie, Art der Strömungsstrukturen
	Zusammensetzung der Elektroden	Einfluss der Methanolpermeation auf elektrochemische Leistung	Art und Dicke der verwendeten Dichtungen
	Herstellungsverfahren der Elektroden	Einfluss der Wasserpermeation bzw. des Wasseraustrags auf elektrochemische Leistung	Verhalten auf Änderung der Volumenströme der Betriebsmittel
	Art und Dicke der Katalysatorschichten	Zeitlicher Verlauf der Zellspannung bei konstanter Strombelastung (Galvanostatisch)	Verhalten auf Änderung der Konzentrationen der Betriebsmittel
	Art und Dicke der verwendeten Gasdiffusionsschichten	Zeitlicher Verlauf der Strombelastung bei konstanter Zellspannung (Potentiostatisch)	Verhalten auf Änderung der Temperatur
	Art und Dicke der verwendeten Membran		Betriebsstabilität in Abhängigkeit der Strömungsstruktur und Volumenströme
	Assemblierung zur MEA (Presskraft, Temperatur, Presszeit)		Wirkungsgrade
	Dicke der MEA		

Es ist ersichtlich, dass es notwendig ist, die Variation der möglichen Charakteristika einzuschränken, da dies ansonsten zu einer nur schwer überschaubaren Parametervariation führen würde. Es werden nun die Gründe beschrieben, die zu der Auswahl der in Kapitel 4 aufgeführten experimentellen Untersuchungen führten.

Die verfahrenstechnischen Randbedingungen bezüglich Temperatur und Volumenströmen auf der Kathode sind durch die Vorgabe der Wasserautarkie und Wärmebilanz eindeutig vorgegeben. Ebenso die Sauerstoffkonzentration durch die Verwendung von Luft als Betriebsmittel auf der Kathode.

Da, wie später noch gezeigt wird, der Wasseraustrag bei konstanter Temperatur vom Luftvolumenstrom, wie auch von der Strombelastung abhängt, jedoch der Luftvolumenstrom durch dargelegte Randbedingung der Wasserautarkie limitiert ist, kommt es zu der Problematik, dass unter den Betriebsparametern nicht zwangsläufig die intrinsischen Eigenschaften der MEA gemessen werden. In diesem Zusammenhang ist auch die verwendete Testzelle, hierbei insbesondere die Strömungsverteilungsstrukturen, von Einfluss. Bei der Bewertung der Ergebnisse müssen diese Einflussfaktoren entsprechend berücksichtigt werden.

Zusätzlich darf der Druckverlust auf der Kathode ebenfalls nicht zu hoch sein, da ansonsten in größeren DMFC-Systemen energieintensive Gebläse anstelle von Lüftern

eingesetzt werden müssen. Dies ist bei der Auswahl der verwendeten Strömungsverteilungsstruktur zu berücksichtigen.

Für die Anode ist diese zusätzliche Randbedingung nicht so bedeutsam. Aufgrund der, im Vergleich zu Luft, höheren Dichte der Betriebslösung können dort beim gleichen Druckverlust wesentlich höhere Überströmungsgeschwindigkeiten realisiert werden; bei gleichen λ und einer Methanolkonzentration von 1 mol/l wird über die Anode etwa der 160-fache Volumenstrom wie über die Kathode gefördert. Außerdem lässt sich auf der Anode die Methanolkonzentration den Anforderungen anpassen. So wird bei dem im IEF-3 entwickelten DMFC-System ECE 220 „Ameise“ die Betriebslösung mit konstantem Volumenstrom über die Anode gepumpt [32, pp. 139-142]. Die Konzentration an Methanol wird lastabhängig über eine Methanol-Dosierpumpe gesteuert. Der Energiebedarf ist hierbei, im Vergleich zu der Umwälzpumpe oder dem Lüfter, vernachlässigbar. Der Luftvolumenstrom auf der Kathode wird dagegen lastabhängig über eine Kennfeldregelung, die sich an der beschriebenen Limitierung der Volumenströme orientiert, nachgeführt.

Bei den am IEF-3 entwickelten DMFC-Systemen erfolgt eine Hybridisierung des Stacks mit einem oder mehreren Akkumulatoren [32, pp. 7-8]. Diese liefern auch die für die Startprozedur benötigte elektrische Energie. Leistungsspitzen des Verbrauchers werden über den Akkumulator abgefangen. Die DMFC hält den Akkumulator auf einem definierten Spannungsniveau oder liefert die für Verbraucher benötigte Grundlast und arbeitet daher nicht dynamisch bezüglich der aktuellen benötigten elektrischen Last. Auch hierbei ist natürlich, in Abhängigkeit des Ladezustands des Akkumulators, eine variable Strombelastung notwendig, welche aber nicht die gleiche Dynamik, wie ohne einen solchen Zwischenpuffer erfordert [145]. Dieses wird in der Erstellung des Messprotokolls des Teststandes für die Bestimmung der elektrochemischen Leistung inkl. des Wasseraustrags und der Methanolpermeation berücksichtigt.

Untersuchungen, u. a. am IEF-3, haben, wie bereits angemerkt, ergeben, dass sich ab einem zu niedrigen Zellpotential, das auf der Anode als Katalysator verwendete Ruthenium elektrochemisch auflösen kann [146]. Um dieses unbedingt zu vermeiden, erfolgt bei den am IEF-3 entwickelten DMFC-Systemen bei einer Unterschreitung der Zellspannung von 350 mV die Trennung des Stacks von der elektrischen Last. Da in einem Stack nicht alle Zellen absolut gleichmäßig arbeiten, erfolgt eine Überwachung der Zellspannung jeder einzelnen Zelle. Die Einzellzelle mit der geringsten Zellspannung bestimmt somit den Abschaltzeitpunkt des gesamten Stacks. Somit ist die maximale elektrische Leistung der untersuchten MEAs nicht maßgeblich, sondern vielmehr die Leistung bzw. die Zellspannung bei definierten Stromdichten, bei denen die Zellspannung noch über 350 mV liegt. So ist am IEF-3 besonders die Zellspannung bei einer Stromdichte von 150 mA/cm^2 von Interesse. Dies ist der Auslegungspunkt der konstruierten DMFC-Systeme.

3.6.1.1 Betriebsmittelangebot auf der Anode und Kathode

Neben der Angabe der maximalen elektrischen Leistung und der hierbei resultierenden Zellspannung oder der elektrischen Leistung bei einer vorgegebenen Zellspannung,

z. B. am Auslegungspunkt eines DMFC-Systems, ist bei diesem Betriebspunkt die Angabe der verwendeten Volumenströme der Luft bzw. der Wasser/Methanol-Lösung von Wichtigkeit. Mit diesen lässt sich bestimmen, in wie weit die Brennstoffzelle denn wasserautark betrieben werden kann.

Um unterschiedliche Zellgrößen vergleichen zu können, werden die Volumenströme auf der Anode und Kathode in der Regel auf die Zellfläche normiert angegeben. Häufig ist auch die Angabe des stöchiometrischen Überschusses λ an Sauerstoff bzw. an Methanol. Um die Brennstoffzelle betreiben zu können, muss dieser mindestens eins betragen – alles Methanol bzw. aller Luftsauerstoff wird in der entsprechenden Elektrode vollständig umgesetzt. Die Konzentration am Austritt ist entsprechend Null. Die Angabe von λ hat den Vorteil, dass die Stromdichte nicht mit angegeben werden muss. Der Volumenstrom wird hierbei entsprechend der Stromdichte nachgeführt. Es lassen sich hieraus rechnerisch die tatsächlichen Volumenströme bestimmen. Um die anodischen Volumenströme zu bestimmen, ist dabei noch die Angabe der verwendeten Methanolkonzentration notwendig. Dieses gilt so jedoch nur, wenn keine Methanolpermeation auftritt oder diese vernachlässigt werden kann. Auf der Kathode dagegen ist die Konzentration des Sauerstoffs über die Verwendung von Luft vorgegeben. Jedoch wird in der Literatur auch teilweise die Bezeichnung λ unter der Angabe einer konstanten Stromdichte verwendet. Wird die Stromdichte nun reduziert oder erhöht, so steigt bzw. sinkt bei konstantem Volumenstrom das auf die aktuelle Stromdichte bezogene λ . Berücksichtigt λ auch die Methanolpermeation, so ist dies mit anzugeben. Die Angabe von λ_{soil} und λ_{ist} also ohne und mit Berücksichtigung der Methanolpermeation, sollte nicht verwendet werden, da dies schnell zu Verwechslungen führen kann. Alternativ wird hierfür die Bezeichnung γ eingeführt [152]. In der weiteren Arbeit werden sowohl die Angabe λ und γ , wie auch auf die Fläche normierte Volumenströme verwendet.

Auf Seite der Anode ist die Überströmung und damit das λ oder γ dagegen als nicht so kritisch anzusehen, da hier zum einen die Konzentration an Methanol im DMFC-System einfach über die Methanoldosierpumpe den Betriebsbedingungen angepasst, oder / und die Methanol-Konzentration lastabhängig nachgeführt werden kann. Ebenso ist die Überströmung auf der Anode nicht von äußeren Bedingungen, wie der Wasserautarkie auf der Kathode, abhängig. Zwar erfordert eine höhere Überströmung einen höheren Energieverbrauch für die verwendete Pumpe, im Vergleich zu dem Energiebedarf des Lüfters, ist der Energieverbrauch der Pumpe aufgrund der höheren Dichte des flüssigen Mediums (\rightarrow geringerer Volumenstrom bei gleichen Massenstrom im Vgl. zu Luft) zu vernachlässigen.

3.6.1.2 Betrachtung der elektrochemischen Leistung

Eine weitere charakteristische Größe ist der Punkt der maximalen Leistung und / oder die Zellspannung bei einer definierten Stromdichte. Letztere orientiert sich dabei an dem Auslegungspunkt eines DMFC-Systems und wird dabei maximal so hoch gewählt, dass das sich auf der Anode einstellende Potential über dem Potential liegt, ab dem die Gefahr einer Auflösung des Rutheniums im Katalysator besteht [32, pp. 42-43], [101]. Die entstehenden Rutheniumionen können auch durch die Nafion[®]-Membran zur Kathode wandern und dort abgeschieden werden [146]. Diese Verunreinigung der Ka-

thode mit Ruthenium führt zu einer Verringerung der elektrochemischen Leistung [149]. Die im IEF-3 konstruierten DMFC-Systeme und auch das System SFC A50 [148] werden somit nicht am Punkt der maximalen elektrochemischen Leistung betrieben.

Damit ist die maximale Leistung auch nicht zwangsläufig ein charakteristischer Parameter einer MEA. Vergleiche von UI-Kennlinien unterschiedlicher MEAs können zwar unterschiedliche maximale Leistungen P_{\max} aufweisen, wird jedoch der Verlauf der Kennlinien bei niedrigeren Stromdichten betrachtet, so zeigen sich hier häufig keine signifikanten Unterschiede. Unterschiedliche P_{\max} führen bei einem DMFC-System somit nicht automatisch zu einer höheren Leistung am Auslegungspunkt.

3.6.1.3 Einfluss der Betriebsparameter

Folgend wird ein kurzer Anriss über den Einfluss verfahrenstechnischer Einflussgrößen, wie sie in der Tabelle 3.3 aufgeführt sind, gegeben.

Messzeit

Um den Einfluss der Betriebsparameter zu untersuchen, ist eine der Voraussetzungen die Kenntnis der Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes. Die Einstellung eines Gleichgewichtes ist für die unterschiedlichen charakteristischen Parameter mit unterschiedlichen Zeitkonstanten behaftet. So nehmen die Zeitkonstanten in der Reihenfolge Zellspannung, Methanolpermeation, Wasseraustrag zu. Sie liegen im Bereich von einigen Minuten bis zu 60 Minuten. Des Weiteren ist der zeitliche Verlauf der Zellspannung von Bedeutung, wenn das System vorwiegend bei konstanter Stromdichte betrieben wird.

Überströmung

Mit zunehmender Überströmungsgeschwindigkeit findet ein immer intensiverer Stofftransport von der Hauptströmung in die Gasdiffusionselektrode und damit in die Reaktionszone statt. Die aus der Reaktionszone zu entfernenden Stoffe werden, wenn sie mit ausreichender Geschwindigkeit nachgeliefert werden können, bei höherer Überströmungsgeschwindigkeit besser abtransportiert. So erhöht sich mit zunehmenden Volumenströmen auf der Kathode auch die Permeation von Methanol [150].

Da die Volumenströme und niedrige Druckverluste jedoch auf Seite der Kathode vorgegeben sind, fällt dieser Freiheitsgrad weg. Generell ist man bei Prozessen, bei denen der Stoffübergang von Bedeutung ist oder dieser sogar den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, bestrebt, die sich zwangsläufig einstellenden Konzentrationsunterschiede zwischen der Hauptströmung und der Grenzschicht so klein wie möglich zu halten. Dies geschieht, neben einer auf hohe Vermischungsgrade ausgerichteten Strömungsführung, durch möglichst hohe Überströmungsgeschwindigkeiten.

Da neben der Zuführung von Sauerstoff bzw. Methanol und Wasser, entgegengesetzt Wasser bzw. Kohlendioxid abgeführt werden müssen, ist es nahe liegend, dass die Versorgung der Elektrode durch die eben genannten Edukte behindert wird. Ob dies auftritt bzw. welchen Anteil dieser Effekt ausmacht, ist auch von der Lage des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der elektrochemischen Reaktion abhängig.

In der Verfahrenstechnik wird der Stoffübergang mit den dimensionslosen Sherwood Kennzahlen beschrieben [124], pp. F71-F72]. Analog hierzu nimmt auch der Wärmeaustrag zu, die entsprechende Kennzahl für die Beschreibung des Wärmeübergangs in strömenden Fluiden wird hierbei als Nusselt-Zahl bezeichnet. Wie bei der Vorstellung der Wärmebilanz bereits beschrieben, lässt sich aufgrund des mit zunehmendem Volumenstrom ebenfalls zunehmenden Wärmeaustrags ein DMFC-System nicht bei einer beliebigen Betriebstemperatur betreiben. So ist bei dem geplanten DMFC-System „Ameise“ des IEF-3 bei einem λ_{Luft} von 2 eine erreichbare Betriebstemperatur von 75 °C, bei einem λ_{Luft} von 3 von 68 °C und bei einem λ_{Luft} von 4 nur noch von 60 °C möglich [151].

Sauerstoff-Konzentration

Auf Seite der Kathode lässt sich die Konzentration des Sauerstoffanteils bei der Verwendung von Luft nicht variieren. Die Verwendung von Sauerstoff ist wirtschaftlich nicht möglich, da hierbei das DMFC-System mit einem weiteren Tanksystem ausgestattet werden muss und dieses entsprechend mit Sauerstoff zu versorgen ist. Dementsprechend ist die Variation der Sauerstoffkonzentration nicht sinnvoll, wenn auch interessant, um zu bestimmen in wie weit die elektrochemische Performance von derselbigen abhängt.

Methanol-Konzentration

Auf Seite der Anode ist die Variation der Methanol-Konzentration problemlos möglich, besonders in einem DMFC-System, da dieses mit einem extra Methanol-Tank ausgestattet ist. Bei Labor-Testständen wird - üblicherweise - eine bereits verdünnte Methanol-Lösung verwendet. Eine Variation ist nur durch den Austausch der Vorlage möglich. Ein Nachführen der Methanol-Konzentration mit der Strombelastung ist nur mit höherem verfahrenstechnischem Aufwand möglich. Bei Labortestständen sind in der Regel die Zellflächen wesentlich kleiner als bei Untersuchungen von MEAs in Stackabmaßen, entsprechend hohe Anforderungen sind dabei an die Genauigkeit der Methanoldosierung zu stellen.

Da die Permeation von Methanol mit der Konzentration des Methanols ansteigt (→ zunehmender Wirkungsgradverlust), werden DMFC-Anwendungen generell mit niedrigen Methanol-Konzentrationen betrieben [153], [154].

Betriebstemperatur

Besondere Beachtung kommt der mit steigender Temperatur, steigenden Wasseraufnahmekapazität der Luft zu. Bei konstantem Volumenstrom ermöglicht diese bei höheren Betriebstemperaturen einen rein gasförmigen Wasseraustrag. Konträr hierzu steigt bei zunehmender Temperatur aber auch die Permeation von Wasser und Methanol durch die verwendeten Membranen an [50], [82].

3.6.1.4 Einfluss von Design- und Materialparametern einer Testzelle

Neben der Ausführung der eigentlichen Strömungsverteilungsstruktur sind natürlich auch die technische Ausarbeitung der restlichen Zellbestandteile, wie Bipolarplatten, die Endplatten und Art der Verspannung und Abdichtungen der Zelle bzw. des Stacks

von Bedeutung. Diese sollen hier, aufgrund der für die Arbeit fehlenden Relevanz nicht vertieft angesprochen werden. Als Stichworte seien hier jedoch angemerkt die technische Verarbeitbarkeit der Materialien, elektrische Leitfähigkeit, Übergangswiderstände, Dichtigkeit gegenüber den verwendeten Medien, die mechanische Bearbeitbarkeit und möglicherweise auch aus den Materialien extrahierbare Bestandteile.

Wird nur die Strömungsverteilungsstruktur betrachtet, so können hierbei charakteristische Größen wie folgt formuliert werden:

- *Druckverlust*
- *Verhältnis der offenen zu der geschlossenen Fläche und damit zum einen die Kontaktfläche bezüglich des An- oder Abtransportes der Elektronen und andererseits das Verhältnis von Breite zu den medienführenden und kontaktierenden Flächen.*
- *Ausführung der Medienverteilung an den Einlauf- und Auslaufbereichen (Manifolds)*
- *Das verwendete Material und die damit verbundenen elektrischen Leitfähigkeiten und Übergangswiderstände,*

Bezüglich des Einflusses der Strömungsverteilungsstruktur lassen sich in der Literatur bezüglich DMFCs wenige Informationen finden.

Der Einfluss unterschiedlicher Strömungsverteilungsstrukturen ist in [155] für die Anode und in [156] für die Kathode beschrieben. In [155] ist die elektrochemische Leistung der dort untersuchten DMFC-MEAs von dem Verhältnis der geschlossenen zur offenen Fläche und von der Ausführung der Strömungsstruktur (parallele Kanäle bzw. 1-fach Mäander), wie auch von dem Verhältnis von Steg- zur Kanalbreite abhängig. Wasseraustrag oder Methanolpermeation wurden jedoch nicht bestimmt.

Die Untersuchungen in [156] zeigen einen starken Einfluss der Strömungsverteilungsstruktur der Kathode auf die elektrochemische Leistung. Sie nimmt zu in der Reihenfolge: parallele Kanäle, Füßchenstruktur und Mäander. Letztere zeigt auch die beste Betriebsstabilität (Stabilität der Zellspannung über die Messzeit). Simulationsrechnungen zeigen bei dem Mäander die homogenste Strömungsverteilung [156]. Leider fehlen Angaben zum Verhältnis der offenen zur geschlossenen Fläche. Ebenfalls erfolgt hier keine Bestimmung des Wasseraustrags und der Methanolpermeation; weiterhin wurden keine Messungen des auftretenden Druckverlustes durchgeführt, der wie bereits angesprochen, vor allem auf der Seite der Kathode bei einem größeren DMFC-System gering sein soll, um noch Lüfter für die Luftversorgung zu verwenden.

Es lässt sich folgern, dass sich unterschiedliche Ergebnisse der elektrochemischen Leistung ohne die genaue Kenntnis der bei der Messung verwendeten Strömungsverteilungsstruktur, nicht miteinander vergleichen lassen.

4 Experimentelle Untersuchungen

Es werden nun die für die Aufgabenstellung ausgewählten Charakteristika und deren Bestimmung erläutert. Dieses schließt die Beschreibung der verwendeten Teststände mit ein.

4.1 Relevante Charakterisierungsmethoden

Es lassen sich die Charakterisierungsmethoden von vorrangigem Interesse bezüglich der Aufgabenstellung wie folgt zusammenfassen.

- (1) *Bestimmung des Wasseraustrags bzw. der Wasserpermeation von der Anode zur Kathode*
- (2) *Bestimmung der Methanolpermeation*
- (3) *Bestimmung der Betriebsstabilität bei niedrigen Volumenströmen*

Mit Hilfe dieser Werkzeuge lässt sich der Einfluss der Modifikation der Elektroden bzw. der Katalysatorschichten mit den bisherigen, dem Stand der Technik entsprechenden, Elektroden bewerten.

Für die Bestimmung der Wasserpermeation im stromlosen Betrieb wurde hierfür ein einfach gehaltener Teststand konstruiert. Es soll sich damit die Wasserpermeation von Proben ohne die Verwendung einer Strömungsverteilungsstruktur bestimmen lassen.

Für die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten sind zum einen drei baugleiche Teststände vorhanden, bei denen die Volumenströme bei den Messungen deutlich über denen liegen, welche für das Erreichen der Wasserautarkie notwendig wären. Grund hierfür ist die ansonsten nicht immer zufriedenstellende Stabilität der Zellspannung. Aufgrund gleich bleibender Volumenströme und der vollständigen Automatisierung sind hierbei die benötigten Messzeiten relativ kurz. Des Weiteren wurde ein Teststand konstruiert, an dem neben der elektrochemischen Performance auch der Wasseraustrag und die Methanolpermeation bestimmt werden können. Es findet hierbei auch eine Parametervariation der Volumenströme auf Anode und Kathode statt.

Um die Signifikanz der Ergebnisse zu bewerten, müssen Messungen zur Reproduzierbarkeit durchgeführt werden. Da bei der Vermessung einer DMFC die vorhergehenden Betriebszustände einen Einfluss auf die darauf folgende Messung besitzen [160], müssen die Messungen für die Vergleiche der Eigenschaften unterschiedlicher Proben nach identischen Verfahren geschehen. Dies kann entsprechend nur durch eine Automatisierung der Teststände erreicht werden.

Hierfür sind die nun im Folgenden gezeigten Teststände zu konzipieren und zu konstruieren. Außerdem erfolgt dort die Beschreibung der bei den Messungen verwendete-

ten Messprotokolle. Am Ende werden noch weitere die Katalysatorschicht betreffende Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

Zusätzlich wird die Edelmetallbelegung, die auf 2 mg/cm^2 angestrebt wird und die Dicke der hergestellten Katalysatorschicht, bzw. die der gesamten Elektrode bestimmt. Die asymmetrische Modifikation der Elektroden bzw. der Katalysatorschichten müssen natürlich ebenfalls in geeigneter Weise charakterisiert bzw. beschrieben werden und die möglichen Auswirkungen der vorgenommenen Modifikationen sind zu bestimmen.

Messungen zur Alterung der Elektroden bzw. der Membran-Elektroden-Einheiten werden im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt.

4.2 Bestimmung der Wasserpermeation im stromlosen Zustand

Wie schon in Kapitel 3 dargelegt, setzt sich das auf der Kathode anfallende Wasser aus verschiedenen Anteilen zusammen. Die reine Wasserpermeation, also der durch den Konzentrationsgradienten verursachte Wasseranfall auf der Kathode, lässt sich dabei auch ohne Strombelastung in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms bestimmen. Hierfür wurde der im Folgenden beschriebene Teststand konzipiert und konstruiert.

4.2.1 Anforderungen und Konzeption

Die Testzelle besitzt keine Strömungsverteilungsstruktur, welche in einer DMFC-Testzelle fest auf der MEA aufliegt um dort den elektrischen Kontakt mit der Elektrode herzustellen. Hierdurch wird auch ein Teil der Fläche der MEA bzw. der Membran abgedeckt. Die Bestimmung der aktiven Fläche, also des Teils bezogen auf die gesamte Fläche, durch die das Wasser hindurch permeieren kann, ist so nicht möglich.

Außerdem soll die konstruierte Testzelle vom Volumen her mit den bei der elektrochemischen Messung eingesetzten Testzellen, vergleichbar sein, um vergleichbare Verweilzeiten der Luft zu erhalten, da diese eine wichtige Größe für den Stoffübergang darstellt. Der Feuchtegehalt der die Zelle verlassenden Luft muss mit einer geeigneten Messtechnik bestimmt werden.

4.2.2 Aufbau und Instrumentierung

Im Folgenden werden der Teststand und die verwendete Testzelle beschrieben.

4.2.2.1 Teststand

Die Medienversorgung geschieht auf der von Wasser überströmten Seite mittels einer Schlauchpumpe und auf der von Luft überströmten Seite durch einen Massenstromregler, der mit Luft aus dem Druckluftnetz versorgt wird. Die Temperierung der Testzelle und die Vorerwärmung des Wassers erfolgen mittels eines mit Wasser betriebenen Thermostaten. Die Beheizung erfolgt mit Wasser über eine äußere Mantelheizung. Über den Thermostaten lässt sich hierfür Wasser durch den außen liegenden Mantel der Testzelle pumpen (siehe Abbildung 4.1).

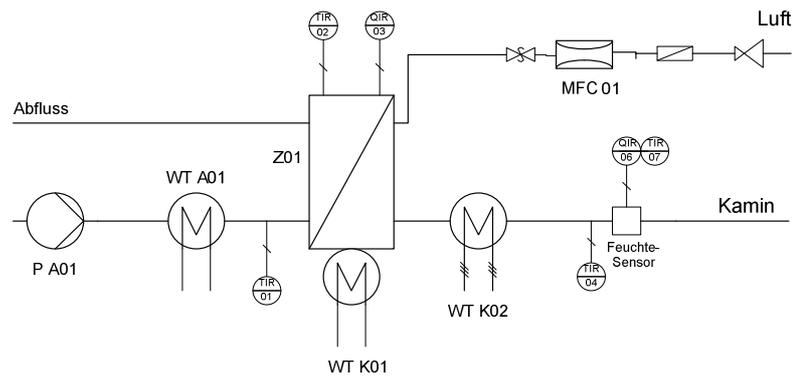


Abbildung 4.1: Verfahrensfliessbild des Teststands für die Bestimmung der Wasserpermeation

Beim die Zelle verlassenden Gasstrom, wird der Feuchtegehalt mittels eines kapazitiven Feuchtesensors gemessen. Mit Kenntnis der Zell- bzw. Gastemperatur und des Volumenstroms, lässt sich der Wasseraustrag, bzw. die relative Feuchte, rechnerisch bestimmen. Die relative Feuchte kann, bezogen auf die Zelltemperatur, maximal 100 % betragen. Eine anschließende Verdampfung von Wasser in den Gasstrom erübrigt sich damit, es muss lediglich dafür gesorgt werden, dass der Wasserdampf auf dem Weg zum Feuchtesensor nicht kondensieren kann. Hierfür wird das zu dem Feuchtesensor führende Rohr mit einem elektrischen Heizband umwickelt. Ein zweites, kürzeres Heizband befindet sich an der Messstelle für die Feuchte. Hiermit wird die für die Messung notwendige, konstante Temperatur des Feuchtesensors sichergestellt. Beide Heizbänder sind jeweils mit externen Temperaturüberwachungen ausgestattet. Sollte es zu einem Versagen der Heizregler kommen, so werden diese bei der Überschreitung einer eingestellten Grenztemperatur stromlos geschaltet. Der verwendete Feuchtesensor wird in Kapitel 4.3.2.1.1 ausführlich beschrieben.

Der Versuchsstand ist auf ein Gestell montiert und muss, da keine gesundheitsschädlichen Stoffe verwendet werden, nicht unter einen Laborabzug platziert werden. Im Anhang sind die in dem Teststand verwendeten Komponenten aufgeführt (siehe Tabelle 9.5).

4.2.2.2 Plexiglas-Testzelle

Die Testzelle besteht aus zwei aus Plexiglas gefertigten symmetrischen Bauteilen. Eine Hälfte der Zelle ist in der Abbildung 4.2 dargestellt.

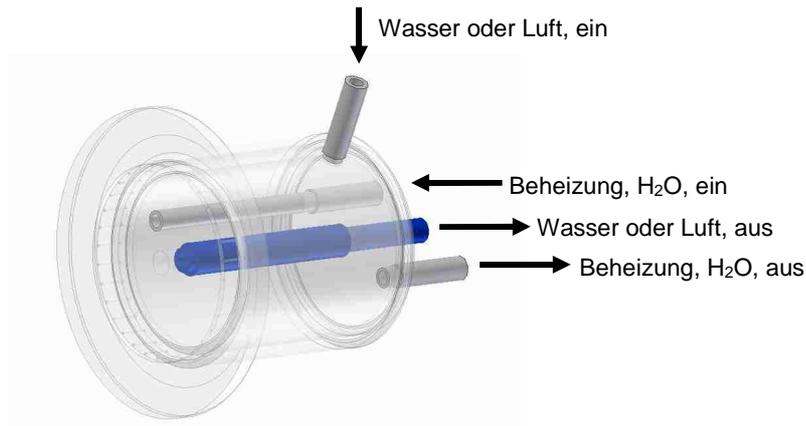


Abbildung 4.2: Zeichnung der verwendeten Plexiglaszelle (eine Hälfte)

Zwischen den beiden Bauteilen, wird die runde Probe mit einem Durchmesser von 76 mm eingelegt. Ist die Membran beidseitig oder einseitig mit Elektroden versehen, so beträgt der Durchmesser der Elektroden 42 mm. Die überströmte Fläche ergibt somit $18,1 \text{ cm}^2$. Dies entspricht von der Fläche in etwa der Elektrodenfläche der in den Standard-Testzellen verwendeten MEAs. Die Abdichtung geschieht entweder durch die Probe selber oder wahlweise durch eine zusätzliche, dünne Silikondichtung. Die Zelle wird mittels eines Spannrings verschlossen.

Das durch die jeweiligen Zellhälften strömende Medium lässt sich über einen außen liegenden Mantel temperieren. Die Medien, Luft oder Wasser, werden der Zelle radial zugeführt und strömen dann orthogonal in ein über der Probe befindliches Kompartiment. Dieses ist das für den Stoffaustausch aktive Volumen. Es wurden Plexiglaszellen mit einem Volumen dieses Kompartiments von $2,35 \text{ cm}^3$, $4,16 \text{ cm}^3$ und $5,97 \text{ cm}^3$ gefertigt. Dies entspricht einer Höhe der aktiven Volumen, also dem über der Probe befindlichen Raum von 1,3 mm, 2,3 mm und 3,3 mm. Die Zuführung geschieht dort über einen am äußeren Rand befindlichen Ring mit 40 Löchern ($d = 0,5 \text{ mm}$). In der Mitte über der Probe verlässt das abströmende Medium über ein Rohr die Zelle (siehe Abbildung 4.3).

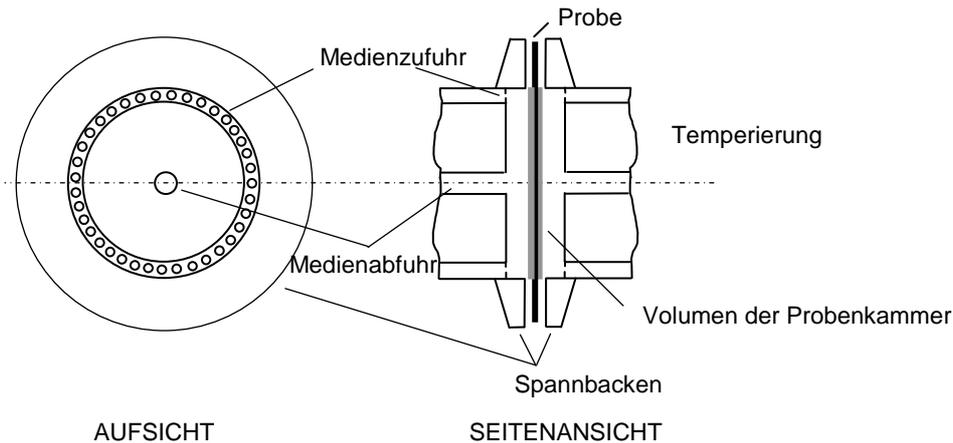


Abbildung 4.3: Auf- und Seitenansicht der der Probe zugewandten Teile der Plexiglaszelle

Durch die Art dieser Medienzuführung wird eine gleichmäßige Überströmung der Probe gewährleistet. Um eine aufgrund der Quellung der Probe zu starke Wellung zu verhindern, werden Proben ohne bzw. mit halbseitig aufgebracht Elektroden im vorgequollenen Zustand in die Testzelle eingebaut. Bei beidseitig mit Elektroden versehenen Proben ist die Quellung bzw. eine damit verbundene Wellung der Probe nicht problematisch.

4.2.3 Messbedingungen und Auswertung

Bei der Planung wurde auf eine vollständige Automatisierung verzichtet; Volumenstrom und Temperatur müssen manuell nachgeführt werden. Der Teststand wird nicht im Dauerbetrieb betrieben. Die Aufnahme des Feuchtesignals geschieht mit einem Personal Computer über eine USB-Schnittstelle unter Verwendung der vom Hersteller des Feuchtesensors mitgelieferten Software. Der aktuelle Luftvolumenstrom und die Zelltemperatur werden manuell notiert. Nach Beendigung einer Messung, wird das File mit den Feuchtemessdaten in ein Excel-File konvertiert und dort ausgewertet. Dies geschieht durch das Kopieren der Daten in eine vorbereitete Excel-Tabelle.

4.2.4 Fehlerbetrachtung

Um abschätzen zu können, ab wann gemessene Unterschiede im Wasseraustrag auch als signifikant, d. h. oberhalb der Messunsicherheit, einzuschätzen sind, findet eine Fehlerbetrachtung statt. Eine Fehlerbetrachtung versucht, den Einfluss der Messfehler auf das Messergebnis quantitativ zu beschreiben. Dies geschieht durch die Bestimmung der Messunsicherheit. Diese gibt einen Wertebereich an, innerhalb dessen sich die Messgröße befindet.

Für die Bestimmung der Wasserpermeation sind neben der Größe der für die Permeation aktiven Fläche der Probe und des Feuchtesignals des Feuchtesensors, auch der Volumenstrom und die Gastemperatur am Feuchtesensor notwendig. Die berechnete Größe der Wasserpermeation setzt sich also aus vier Messgrößen zusammen. Da jeder dieser Messwerte von seinem „wahren“ Wert abweicht, wird auch das Ergebnis der Rechnung von seinem richtigen Wert abweichen. Es werden hierbei die Messunsicher-

heiten der einzelnen Messgrößen über die verwendete Formel übertragen. Diese können sich gegebenenfalls gegenseitig verstärken. Um dieses zu Berücksichtigen wird eine Fehlerfortpflanzung nach Gauß durchgeführt [159]. Die für die Fehlerbetrachtung verwendeten Genauigkeiten der im Teststand verwendeten Komponenten sind in der Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Genauigkeiten der im Teststand verwendeten Komponenten

Was	Komponenten	Parameter	Fehler
Luftversorgung	Brooks Massenstrom-durchflussmesser	Volumenstrom Luft	$\pm 1 \%$ vom EW (5 l _N /min)
Überströmung Wasser	Schlauchpumpe Ismatec BVG	Überströmung Anode	ohne Einfluss → nur Mindestüberströmung notwendig
Bestimmung des Wasseraustrags	Feuchtesensor Vaisala HMT 337	Relative Feuchte	$\pm 1 \%$ RH (0-90 % RH)
		Temperatur	$\pm 0,2 \%$ (zw. 60-80 °C)
Temperatur, Messzelle	NiCrNi-Thermoelement	Temperatur	$\pm 1,5$ K (mittels Nachkalibration: $\pm 0,5$ K °)
Überströmte Fläche	Probe	Fläche	d=48 cm ± 1 mm

Die Genauigkeiten der verwendeten Komponenten wurden den jeweiligen Datenblättern entnommen. Den In Kapitel 7 gezeigten Ergebnissen sind jeweils die berechneten Fehler als Fehlerbalken beigefügt.

4.3 Bestimmung der elektrochemischen Performance, des Wasseraustrags und der Methanolpermeation

Im Folgenden wird nun der für die Charakterisierung der hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten maßgeblich verwendete Teststand beschrieben.

4.3.1 Anforderungen und Konzeption

Die Bestimmung des auf die Kathode permeierten Methanols geschieht über die Messung der Kohlendioxid-Konzentration im die Testzelle verlassenden Gasstrom mittels eines Infrarotsensors. In der Literatur wird dieses Messprinzip bereits beschrieben [157], [158]. Vorteil ist die kurze Ansprechzeit bei Änderung der CO₂-Konzentration im Kathodenabgas. Änderungen können somit zeitnah detektiert werden. Die Bestimmung des Wasseraustrags geschieht ebenfalls zeitnah unter der Verwendung eines Feuchtesensors [37], wie er auch schon beim vorherigen Teststand zur Anwendung kommt.

Der in die Brennstoffzelle eintretende Gasstrom lässt sich zusätzlich vorheizen und definiert mit Wasser befeuchten. Dies geschieht mittels einer bereits vorhandenen Verdampferinheit. Des Weiteren lässt sich die Sauerstoffkonzentration des über die Kathode strömenden Gasstroms durch Mischen von Sauerstoff und Stickstoff variieren.

Da auch ein DMFC-System drucklos betrieben wird, wurde auch der Teststand nur bis zu einem Druck von maximal 1,5 bar ausgelegt. Eine Beachtung der Druckbehälterverordnung ist somit nicht notwendig. Sollte es zu einem Versagen eines der Druckminde-

nur in nicht-kondensierbarer Atmosphäre bis zu einer maximalen Gastemperatur von 60 °C arbeiten darf. Nach dem CO₂-Sensor wird der die Anlage verlassende Gasvolumenstrom gemessen. Hierüber lassen sich mögliche Undichtigkeiten der Testzelle oder des Teststands ermitteln.

Die Versorgung der Anode mit der wässrigen Methanollösung erfolgt mittels einer Schlauchpumpe. Diese bezieht die wässrige Methanol-Lösung aus einem ausreichend großen Vorratsbehälter. Die Methanolkonzentration kann daher während des Betriebs nicht geändert werden. Die anodische Betriebslösung lässt sich mittels eines Thermostaten vorwärmen. Dies geschieht mittel eines selbst konstruierten Wärmetauschers. Hierfür wird die, die Methanol/Wasser-Lösung führende, PTFE-Leitung durch ein Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 12 mm geführt. Durch das Edelstahlrohr wird mittels eines Thermostaten erwärmtes Wasser gepumpt. PTFE besitzt zwar einen schlechten Wärmedurchgang, Messungen haben aber ergeben, dass die Verweilzeit des zu erwärmenden Mediums ausreichend hoch ist um eine Temperierung von 70 °C sicherzustellen. Die durch die Zelle gepumpte Lösung wird verworfen und nicht, wie in einem DMFC-System, im Kreislauf geführt. Eine Anreicherung von nicht vollständig oxidierten Zwischenprodukten ist somit nicht möglich. Auch können so ebenfalls Verunreinigungen, welche sich möglicherweise aus den Brennstoffzellen- und Teststandkomponenten herauslösen, nicht angereicht werden. Um einen möglichen Eintrag von Ionen zu vermeiden, werden die medienberührenden Schläuche und Schlauchverbindungen aus Kunststoff, vorwiegend aus dem Werkstoff PTFE, ausgeführt. Die Verrohrung auf Seite der Kathode geschieht dagegen durch die Verwendung von Edelstahlrohren die mit Fittings der Fa. Gyrolok verschraubt werden. Alle medienberührenden Werkstücke, wurden vor ihrer Montage sorgfältig gereinigt.

Es wird an den aus der Abbildung 4.4 zu entnehmenden Messstellen die Temperatur bestimmt. Im Anhang sind alle verwendeten Geräte des Teststands aufgeführt (siehe Tabelle 9.6).

Der Teststand wird mit einem Personal Computer mittels der Software LabVIEW 8.2 der Fa. National Instruments angesteuert. Als Schnittstelle für die Peripherie werden RS-232-Schnittstellen, eine Messwerterfassungskarte mit PCI-Bus und ein Thermologger mit USB-Schnittstelle verwendet. Die Messwerterfassungskarte besitzt u. a. vier analoge Ausgänge und acht differentielle analoge Eingänge.

Es findet keine Regelung statt, d. h. auf unvorhergesehene Ereignisse wird nicht aktiv reagiert. Hiervon ausgenommen ist die Abschaltung der elektronischen Last bei einer möglichen Spannungsumkehr während der Strombelastung der Testzelle. Da jedoch eine Störung des Pogramms möglich wäre, findet auch eine Begrenzung des maximalen Stroms der für die elektronische Last benötigten Spannungsanhebung des verwendeten Netzteils statt ¹¹. Die sich bei einer Spannungsumkehr einstellende maximal mögliche Elektrolysespannung ist hierdurch limitiert. Der hierbei entstehende Volu-

¹¹ Während der gesamten Messungen kam es nicht zu einem einzigen Versagen des erstellten Messprogramms mittels der Software LABView.

menstrom an Wasserstoff kann, aufgrund der ausreichenden Abluftmenge in dem Laborabzug nicht über Konzentrationen der unteren Explosionsgrenze ansteigen [161].

Die Überwachung der Zellbeheizung und der Heizbänder der Überhitzungsstrecke geschieht über eine zusätzliche hardwarebasierende Temperaturüberwachung. Bei einem möglichen Stromausfall wird über spezielle Mehrfachsteckerleisten die dort angeschlossene Peripherie bei Wiederherstellung der Stromversorgung nicht wieder unter Spannung gesetzt. Dies ist notwendig, da manche Geräte wieder vollständig in Betrieb gehen, andere aber eines manuellen Startvorgangs bedürfen.

Von der Software LABView werden die Daten aller Kanäle in einem Rhythmus von 1 bis 3 Sekunden aufgenommen und in einer Datei abgespeichert. Während der Aufnahme dieser Rohdaten werden diese von in LABView hinterlegten Formeln bereits weiterverarbeitet (siehe Anhang Tabelle 9.7, Tabelle 9.8). Durch diese Vorgehensweise ist es möglich, Messfehler, fehlerhafte Kalibrationen oder ähnliches zu verfolgen und gegebenenfalls nachträglich zu berücksichtigen.

4.3.2.1.1 Bestimmung des Wasseraustrags

Die Bestimmung des Wasseraustrags aus dem Kathodenraum der Brennstoffzelle geschieht unter der Verwendung des kapazitiven Feuchtesensors HMT 337 der Fa. Vaisala. Der Wassergehalt der Luft wird hierbei über einen Dünnschicht-Polymer-Sensor bestimmt. Der Polymerfilm absorbiert oder desorbiert bei Änderung der Feuchte Wasserdampf. Hierdurch ändern sich die elektrischen Eigenschaften des Polymers und damit die Kapazität des Sensors [162]. Die Steuerungselektronik errechnet aus der Änderung der Kapazität und der Sensortemperatur den Feuchtemesswert. Der verwendete Sensor lässt Gastemperaturen von bis zu 180 °C zu. Die Temperaturmessung des Sensors erfolgt über ein Pt-100 Thermoelement. Um mögliches flüssiges Wasser zu verdampfen, ist der Testzelle eine Verdampferstrecke nachgeschaltet. Hierbei handelt es sich um eine Rohrschlange, die mittels eines Heizbands beheizt wird.

Der Sensor wird mittels eines 12 mm Fittings am Ende der Rohrschlange in ein zur Probenkammer umgearbeitetes Gyrolok T-Stück eingeschraubt. Für die Abdichtung wird ein aus PTFE bestehender Klemmring verwendet. Die technischen Daten und eine Zeichnung des Sensors sind dem Anhang beigelegt (Tabelle 9.10, Abbildung 9.1).

4.3.2.1.2 Bestimmung der Methanolpermeation

Die Bestimmung der Methanolpermeation erfolgt über die Messung des bei der Methanoloxidation entstehenden Kohlendioxids. Das Kohlendioxid wird mittels des Nicht-Dispersive-Infrarotsensors (NDIR) GMP 221 der Fa. Vaisala im Gasstrom bestimmt. Hierbei passiert die Probe in einer Probenkammer eine polychromatische Infrarotstrahlung. Kohlendioxid adsorbiert bei einer spezifischen Wellenlänge Infrarotstrahlung. Die Intensität der Absorption ist dabei eine Funktion der CO₂-Konzentration. [163].

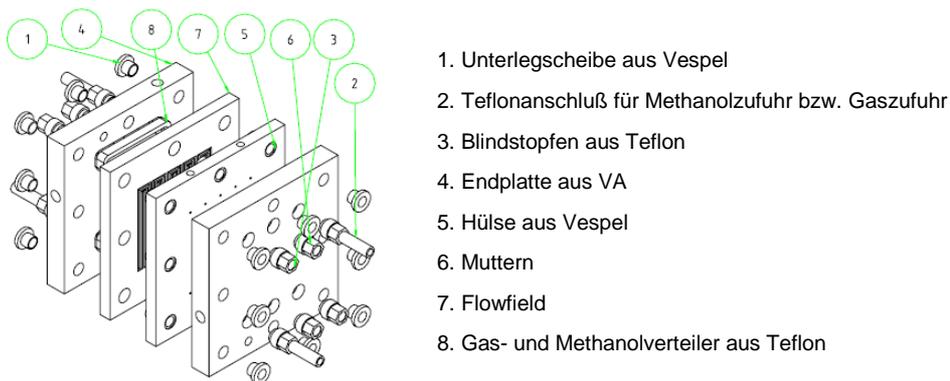
Der Gasstrom darf eine relative Feuchte von max. 100 % Wasserdampf enthalten. Da bei dem ausgewählten CO₂-Sensor die max. zulässige Betriebstemperatur von 60 °C nicht überschritten werden darf, der Wasseraustrag aus der Brennstoffzelle bei dieser Temperatur aber auch über 100 % rel. Feuchte betragen kann, muss das Wasser vor

dem Erreichen der CO₂-Messkammer auskondensiert werden. Die technischen Daten und eine Zeichnung des verwendeten Feuchtesensors sind dem Anhang beigelegt (siehe Tabelle 9.11, Abbildung 9.2).

Der Gasstrom, in dem die Kohlendioxidkonzentration bestimmt werden soll, muss den Sensor möglichst gleichmäßig umströmen. Hierfür wurde in der Zentralabteilung Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich eine aus Glas bestehende Messkammer gefertigt (siehe Anhang Abbildung 9.3). Da der Teststand drucklos betrieben wird, sprechen keine Sicherheitsbedenken dagegen. Der Gasstrom strömt tangential bezüglich des Sensors in die Messkammer ein. Das Volumen der Kammer beträgt mit eingebautem Sensor ca. 30 cm³. (h = 6,8 cm, d = 2,4 cm) Unter Berücksichtigung des Volumens des Sensors betragen die Verweilzeiten des Gases bei Volumenströmen von 5 bis 40 ml_N/(min cm²) 17 bis 2 Sekunden. Ändert sich Konzentration und / oder Volumenstrom, so wird die Kammer im Verhältnis zur Ansprechzeit (20 Sekunden für T₆₃¹²) des Sensors, schnell durchspült. Der Anschluss der Gaszuführung geschieht mittels aus Teflon gefertigter Verschraubungen.

4.3.2.2 Verwendete Testzelle

Bei der verwendeten Testzelle handelt es sich um die bei der Erstellung der Arbeit im IEF-3 als Standard-Testzelle bezeichnete Konstruktion (siehe Abbildung 4.5).



1. Unterlegscheibe aus Vespel
2. Teflonanschluß für Methanolzufuhr bzw. Gaszufuhr
3. Blindstopfen aus Teflon
4. Endplatte aus VA
5. Hülse aus Vespel
6. Muttern
7. Flowfield
8. Gas- und Methanolverteiler aus Teflon

Abbildung 4.5: Zusammenstellzeichnung der Standard-Testzelle mit Dichtung und MEA (aus [13])

Die Abmaße der Endplatten betragen 95 × 95 mm. Eine Heizpatrone befindet sich in der anodischen und eine in der kathodischen Endplatte. Die entsprechenden Bohrungen liegen jeweils 1/3 vom Rand entfernt. Da die Endplatten nicht symmetrisch zueinander angeordnet werden, befinden sich die Heizpatronen der beiden Endplatten nicht gegenüberliegend, sondern sind zueinander versetzt angeordnet. Dies soll eine gleichmäßige Beheizung der Zelle gewährleisten. Die Endplatten sind aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4571) gefertigt.

Die Membran-Elektroden-Einheit hat eine aktive Fläche von 17,64 cm², dies entspricht einer Kantenlänge von 42 mm. Die Membran muss, um in die Testzelle eingebaut zu

¹² Die Ansprechzeit bei der eine Änderung der Konzentration zu 63 % erkannt wird (T₆₃).

werden, die Elektroden um 5 bis 8 mm überlappen. Die MEA wird mittels zweier jeweils 250 μm starker PTFE-Dichtungen abgedichtet. Die Dichtungen entsprechen von den Abmaßen denen der Endplatten und werden über acht Löcher, entsprechend der Lage der Bohrungen in den Endplatten, durch die dort verwendeten Schrauben zentriert. Dies geschieht ebenso mit der anodischen und kathodischen Strömungsverteilungsstruktur. Die Medienzuführung erfolgt mittels aus dem Werkstoff PVDF gefertigten Zuführungen, welche in die Langlöcher der Endplatten eingesetzt werden. Sie werden in Richtung der Strömungsverteilungsstrukturen mittels O-Ring-Dichtungen abgedichtet. Der dafür notwendige Anpressdruck wird auf der gegenüberliegenden Seite mittels Messingschrauben aufgebracht. Diese werden mit einem Drehmoment von 1 Nm nach der erfolgten Verschraubung der Testzelle angezogen. Die Verschraubung der Testzelle selber erfolgt durch acht M8 Schrauben, die mit einem Drehmoment von jeweils 4 Nm angezogen werden.

Um die anodische und kathodische Endplatte voneinander elektrisch zu isolieren, werden in die Bohrungen Abstandshalter aus Vespel (Polyimid) eingesetzt. Diese verhindern eine elektrische Kontaktierung der Endplatte durch die Schrauben. Da die verwendeten PTFE-Dichtungen exakt den Abmaßen der Endplatte bzw. der Strömungsverteilungsstrukturen entsprechen, ist auch hier keine elektrische Kontaktierung möglich.

4.3.2.2.1 Füßchen-Strömungsverteilungsstruktur

Bei dem so genannten Füßchen-Flow-Field handelt es sich um die in der Abbildung 4.6 abgebildete Struktur.

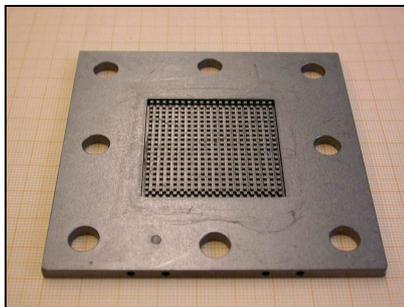


Abbildung 4.6: Fotografische Abbildung eines Füßchen-Flow-Field

Die Abmaße der „Füßchen“ betragen 1:1:1 mm (Höhe, Tiefe, Breite), die aktive, d. h. die überströmte Fläche besitzt die Abmaße von 41 x 41 mm. Wenn ein Zwischenraum zwischen zwei Füßchen blockiert sein sollte, kann das Medium ausweichen. Ein Füßchen-Flow-Field zeichnet sich daher durch einen niedrigen Druckverlust aus.

Bei dem hierfür verwendeten Graphit handelt es sich um ein Material der Fa. SGL Carbon mit der Bezeichnung BBP 4. Die verfügbaren technischen Spezifikationen des Materials sind dem Anhang beigefügt (siehe Tabelle 9.9). Sämtliche Flow-Fields wurden in der Zentralabteilung Technologie des Forschungszentrums Jülich gefertigt.

4.3.2.2 Mäander-Strömungsverteilungsstruktur (1- und 3-fach)

Beim Mäander wird das Medium in mehreren Schleifen über die Membran-Elektroden-Einheit geführt. Beim 1-fach Mäander über einen Kanal beim 3-fach Mäander über drei Kanäle. In der folgenden Abbildung ist eine 1-fach Mäander Struktur abgebildet.

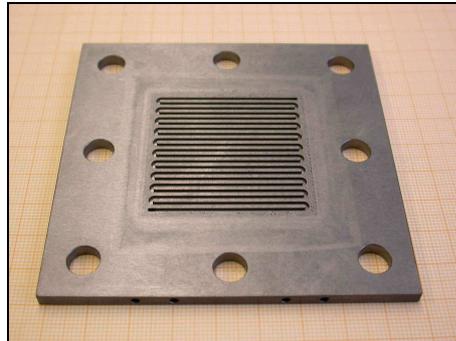


Abbildung 4.7: Fotografische Abbildung einer 1-fach Mäander Struktur

Sollte bei dieser Struktur ein Kanal blockiert sein und kann das Medium nicht unter den Stegen „ausweichen“, so wird sich in dem betroffenen Kanal ein Druck aufbauen und so den Kanal wieder passierbar machen. Im Vergleich zum Füßchen-Flow-Field besitzen die verwendeten Mäander-Strukturen entsprechend einen höheren Druckverlust. Dies ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

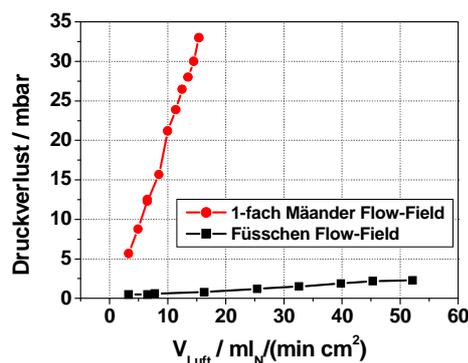


Abbildung 4.8: Druckverluste eines 1-fach Mäander- und einer 1:1:1 Füßchen-Strömungsverteilungsstruktur

Das Verhältnis von offener zu geschlossener Fläche beträgt beim 1-fach Mäander $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ und bei der Füßchen-Struktur $\frac{3}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ des Flow-Fields. Entsprechend unterscheidet sich auch die Fläche der elektrischen Kontaktierung.

4.3.3 Messbedingungen und Auswertung

Die MEA wird zuerst einem im IEF-3 entwickelten Einfahrprozess unterworfen [164] (Ablaufplan siehe Anhang Abbildung 9.4). Dieser ist notwendig um die maximale Leistung der MEA zu erreichen. Die Vorgehensweise hierfür ist in der folgenden Abbildung als dargestellt.

Für den Einfahrvorgang wird die MEA unter Variation der Volumenströme zyklisch mit Strom und thermisch belastet. Pro Zyklus werden nacheinander zwei UI-Kennlinien aufgenommen. Die Dauer des Einfahrvorgangs beträgt 34 h. Die eigentlichen Messungen für die Charakterisierung schließen sich dem Einfahrprozess an.

4.3.3.1 Messprotokolle

In dem Messprotokoll werden nacheinander als Ablaufsteuerung die folgenden Parametervariationen durchgeführt. Die Abkürzung ZP steht hierbei für Zwischenphase und markiert eine „Ruhephase“ zwischen zwei Parametervariationen.

Tabelle 4.2: Das bei den Messungen verwendete Messprotokoll

Lfd.-Nr	Bezeichnung	V_{Luft} ml/(min cm ²)	V_{Methanol} ml/(min cm ²)	dj mA/cm ²	dt min	rel. Feuchte %
1	ZP_1	33 ^{a)}	0,2 ^{a)}	0	30	0
2	UIK VL_var	λ von 7 bis 2	0,2	50 bis 300 A/cm ²	5	0
3	ZP_2	33	0,2	0	30	0
4	VL_var, j_var	30, 20, 10	0,2	50 bis 300 A/cm ²	4	0
5	ZP_3	33	0,2	0	30	0
6	Pumpe_var, j_var	33	0,5-0,05 (dV=0,15)	100 bis 300 A/cm ²	45	0
7	ZP_4	33	0,2	0	30	0
8	rel.F._var	33	0,2	100 bis 300 A/cm ²	60	0-125 d(rel.F)=25%
9	ZP_5	33	0,2	0	30	0
10	UIK VL_const (3 Wiederholungen)	33 ^{b)}	0,2	25 bis 500 A/cm ²	5	0
11	ZP_6	33	0,2	0	30	0
12	H2O_Per	60-5 (dV=5)	0,2	0	45	0
13	Stand-By	10	0,1	0	-	0

^{a)} Entspricht einem Lambda von 4 bei 500 mA/cm² und bei der Verwendung von Luft einer Methanolkonzentration von 1 mol/l auf der Anode

^{b)} Analog zu der Aufnahme von UI-Kennlinien bei dem Messprotokoll des im Kapitel 4.4 beschriebenen Teststandes für die elektrochem. Charakterisierung (ohne Messung des Wasseraustrags und der Methanolpermeation.)

Sinkt die Zellspannung unter 50 mV, so wird die elektronische Last bis zur nächsten Änderung eines Parameters abgeschaltet. Vorteil bei dieser Vorgehensweise ist, dass der Zeitabstand zwischen zwei Parametervariationen immer identisch ist. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, betragen die Messzeiten pro Messpunkt bis zu 60 min. Diese hohen Messzeiten sind notwendig um einen konstanten Wasseraustrag der Proben zu gewährleisten. Bzgl. der Methanolpermeation stellt sich bereits nach 5 min ein konstanter Messwert ein. Die gesamte Messdauer des in Tabelle 4.2 gezeigten Messprogramms beträgt in etwa 60 h. Zusammen mit der Einfahrprozedur ergibt sich somit eine Gesamtmesszeit von rund 4 Tagen für eine Probe. Um die Messdauer nicht noch weiter zu erhöhen, findet bei manchen Parametervariationen nur eine Strombelastung der MEA bis 300 mA/cm² statt.

4.3.3.2 Auswertung der Messdaten

Die Auswertung geschieht mit Hilfe der Software DIAdem 10.1 der Fa. National Instruments. Mit DIAdem können umfangreiche Datenfiles geöffnet, gesichtet und verarbeitet werden. Die Erstellung von automatisierten Skripten ist möglich. Das mit LABView aufgenommene Messfile wird mit Hilfe eines Daten-Plugins geladen. Für die Auswertung wird der Zeitpunkt der Änderung eines der vorgegebenen Parameter in einem geeigneten Graphen markiert. Dies geschieht manuell und dauert pro vermessener MEA etwa

10 bis 15 Minuten. Bei einer durchschnittlichen Dauer einer Messung von 4 bis 5 Tagen ist diese Vorgehensweise aber vertretbar. In dem Zeitintervall zwischen zwei solchen gesetzten Markierungen wurden dann anschließend mittels eines VB-Skriptes mit DIAdem die Mittelwerte und Standardabweichungen der interessierenden Parameter berechnet. Diese Daten werden in ein Excel-File gespeichert. Anschließend erfolgt die Auswertung der Messung.

4.3.4 Fehlerbetrachtung

Die Vorgehensweise der Fehlerbetrachtung entspricht derjenigen in Kapitel 4.2.4. Die für die Fehlerbetrachtung verwendeten Genauigkeiten der im Teststand verwendeten Komponenten sind in der Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Genauigkeiten der im Teststand verwendeten Komponenten

Was	Komponenten	Parameter	Fehler
Luftversorgung	Bronkhorst Massenstrom-durchflussmesser	Volumenstrom Luft	$\pm 2\%$ v. Endwert 65 ml _N /(min cm ²)
Methanol/Wasser Versorgung	Schlauchpumpe Ismatec Reglo-Digital	Überströmung Anode	
Bestimmung des Wasseraustrags	Feuchtesensor Vaisala HMT 337	Rel. Feuchte (RH)	$\pm 1\%$ RH (zw. 0-90% RH)
		Temperatur	$\pm 0,4\%$ (zw. 100-140 °C)
Elektronische Last	Uniwatt EL500S	Strombelastung	$\pm 0,2\% + 25\text{mA}$ ^{b)}
Temperatur der Messzelle	NiCrNi Thermoelement	Temperatur	$\pm 1,5\text{ K}$ (mittels Nachkalibrieration $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ^{c)})
Zellspannung	Meilhaus Messwertfassungskarte	Spannung	$\pm 1\text{ mV}$
Befeuchtung des eingehenden Gasvolumenstroms	Verdampfeinheit	Massenstrom Wasser	$\pm 2\%$ von Endwert (55 g/h) ^{a)}
Bestimmung der CH ₃ OH-Permeation	CO ₂ -Sensor Vaisala GMT221	Kohlendioxid 0-10 Vol-%	$\pm 0,02\%$ CO ₂ + 2% des MW
Aktive Fläche der MEA	Membran-Elektroden-Einheit	Fläche	1 mm

^{a)} Verdampfeinheit wurde vor der Verwendung von der Fa. Bronkhorst überprüft und kalibriert

^{b)} Elektronische Last wurde vor der Verwendung von der Fa. Beha repariert und überprüft

^{c)} Nachkalibriert mit 0 °C (Eiswasser) und 100 °C (kochendes Wasser)

Die Genauigkeiten wurden den jeweiligen Datenblättern entnommen. Den In Kapitel 7 gezeigten Ergebnissen sind jeweils die berechneten Fehler als Fehlerbalken beigegefügt.

4.4 Bestimmung der elektrochemischen Performance

Für die elektrochemische Charakterisierung von MEAs existieren im IEF-3 drei baugleiche und automatisierte Teststände. Diese dienen der reproduzierbaren Vermessung von MEAs unter identischen Bedingungen. Die elektrochemische Charakterisierung beinhaltet nur die Aufnahme von UI-Kennlinien bis zu einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 bei konstanten Überströmungen auf Anode und Kathode. Ebenso sind die Methanolkonzentration und die Messtemperatur vorgegeben.

Der Aufbau und das angewandte Messprotokoll werden im Folgenden kurz beschrieben. Die verwendete Testzelle entspricht der bereits in Kapitel 4.3.2.2 beschriebenen Testzelle. Ebenso ist der hier der angewandte Einfahrprozess identisch mit dem bereits beschriebenen Prozess. Für die Messung muss an einem PC ein Excel-basiertes Datenblatt ausgefüllt werden. Anschließend wird die Probe und das Datenblatt für die Messung abgegeben. Nach erfolgter Charakterisierung werden die Ergebnisse wiederum in einem Excel-File zusammengefasst und graphisch dargestellt.

4.4.1 Beschreibung des Teststandes

Die Konstruktion des Teststands ist bewusst einfach gehalten (siehe Abbildung 4.9). Die Testzelle wird ebenfalls über zwei Heizpatronen elektrisch auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die wässrige Methanol-Lösung wird mittels einer Schlauchpumpe durch die Anode gepumpt. Die Luftversorgung wird mittels eines an das Druckluftnetz angeschlossenen Massendurchflussreglers realisiert. Für die Strombelastung der MEA wird wiederum eine elektronische Last verwendet. Die Zellspannung wird mittels eines Multimeters über eine RS-232 Schnittstelle erfasst. Im Anhang sind die verwendeten Geräte des Teststands aufgeführt (siehe Tabelle 9.12).

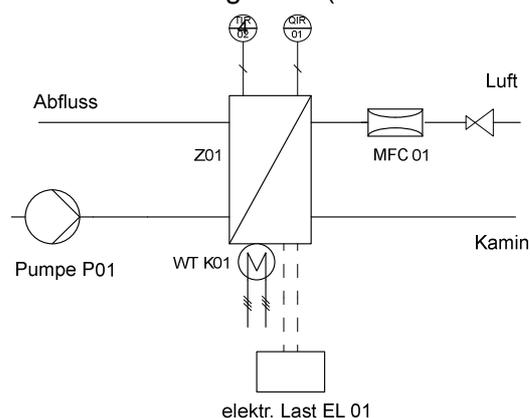


Abbildung 4.9: Verfahrensfließbild des Teststand-Konzeptes für die Bestimmung der elektrochem. Leistung

Die Teststände werden mit einem Personal Computer durch ein Visual-Basic Script (VBA) angesteuert. Als Schnittstelle für die Peripherie werden RS232-Schnittstellen verwendet. Es findet keine Regelung statt, d. h. auf unvorhergesehene Ereignisse wird nicht aktiv reagiert. Hiervon ausgenommen sind natürlich eine Sicherheitsabschaltung bei Problemen mit den Heizpatronen bzw. die Abschaltung bei Spannungsumkehr.

Letzteres erfolgt über das VB-Script. Ersteres über eine hardwarebasierende Temperaturüberwachung.

4.4.2 Verwendete Testzelle

Die verwendete Testzelle ist identisch mit jener, die im vorherigen Kapitel 4.3.2.2 bereits beschrieben wurde. Es werden hier auf Anode und Kathode nur 1:1:1 Füßchen Flow-Fields verwendet.

4.4.3 Messbedingungen, Messprotokoll und Auswertung

Der Einfahrprozess wird analog zu dem bereits im Kapitel 4.3.3 beschriebenen Einfahrprozess durchgeführt. Im Anschluss an den Einfahrprozess erfolgt die eigentliche Messung. Hierfür werden nacheinander drei UI-Kennlinien aufgenommen. Die Schrittweite der Last entspricht 20 mA/cm^2 . Für jeden Messpunkt wird die Last für 5 min angelegt. Diese Auswertung geschieht ebenfalls mittels eines VB-Scriptes. Die Spannungen der letzten 2 min der drei einzelnen UI-Kennlinien werden gemittelt und graphisch in einem Excel-Tabellenblatt dargestellt. Ebenso erfolgt eine automatische Fehlerrechnung. Die so vorgenommene Charakterisierung benötigt eine Messzeit von rund 48 Stunden pro vermessene Membran-Elektroden-Einheit. Die Messbedingungen für die Aufnahme der UI-Kennlinien sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4.4: Messbedingungen der automatisierten Teststände

Was	Medium / Parameter	Überströmung
Temperatur	70 °C (80 °C) ¹³	-
Anode	1 M Methanol-Lösung	0,200 ml/(min cm ²) ^{a)}
Kathode	Luft, drucklos	35 ml _N /(min cm ²) ^{a)}

^{a)} Volumenströme bei Aufnahme der UI-Kennlinien, Abweichend beim Einfahrprozess

Die Volumenströme entsprechen einem λ von 4 bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 und sind damit ein Vielfaches über den bezüglich der Wasserautarkie erlaubten. Der Grund hierfür ist, dass es bei niedrigeren Volumenströmen zu instabilen Zellspannungen kommen und somit eine UI-Kennlinie nicht aufgenommen werden kann. Der Fokus der Messungen liegt hier auf der rein elektrochemischen Performance der MEA

4.4.4 Fehlerbetrachtung

Die Fehlerrechnung geschieht bei diesem Teststand automatisch bei der Auswertung mittels Excel. Im Kapitel 7 sind in den Diagrammen der mittels dieser Teststände charakterisierten Proben die relativen Fehler als Fehlerbalken eingezeichnet.

¹³ Umstellung der Betriebstemperatur von 80 °C auf 70 °C im Feb. 2006, da 70 °C der Betriebstemperatur eines DMFC-Systems näher kommt.

4.5 Weitere Charakterisierungsmethoden

Im Weiteren werden die bereits in der Einleitung des Kapitels angesprochenen, immer wieder auftretenden, anderweitigen Charakterisierungsmethoden beschrieben.

4.5.1 Bestimmung der Edelmetallbelegung und Katalysatorschichtdicke

Die Edelmetallbelegung wird aus der Masse der Katalysatorschicht und der Fläche derselbigen berechnet. Da die Katalysatorschichten auf ein Substrat aufgebracht werden, ist vor der Beschichtung das Gewicht des Substrats zu bestimmen. Die Dimensionen der Fläche der Katalysatorschichten bewegen sich im Bereich von 80 bis 300 cm². Die Ermittlung der Abmaße geschieht mittels eines Geodreiecks.

Die Schichtdicken werden mit der Mikrometerschraube Microstat MS 25 der Fa. Cadar bestimmt (technische Daten siehe Anhang Tabelle 9.13). Die Genauigkeit wird vom Hersteller mit 2 µm angegeben [166]. Der Durchmesser des Messkopfes beträgt 8 mm. Die richtige Funktion bzw. die Genauigkeit lässt sich mittels der Vermessung von Fühlerlehrenbändern überprüfen. Im relevanten Dickenbereich liegen die dortigen Toleranzen im Bereich der Genauigkeit der Mikrometerschraube.

Soll die Dicke der Katalysatorschicht bestimmt werden, so ist diese durch eine Differenzmessung der Dicke des Substrats und der Dicke des Substrats incl. der Katalysatorschicht zu bestimmen. Hiermit lässt sich auch die Abnahme der Katalysatorschicht auf einem Support in Abhängigkeit des Pressdruckes ermitteln [167].

4.5.2 Bestimmung der Luftpermeabilität

Die Luftpermeabilität ist ein Maß für die Luftdurchlässigkeit von Materialien. Sie gibt an wie viel Luft in Abhängigkeit einer Druckdifferenz durch eine definierte Fläche strömt. Die Bestimmung der Luftpermeabilität erfolgt mit dem Densometer Model 4118 der Fa. Gurley. Die für die Bestimmung der Luftpermeabilität aktive Fläche hat einen Durchmesser von 0,85 cm ($A_{\text{Probe}} = 0,57 \text{ cm}^2$), die Probe selber muss dabei einen Durchmesser von mindestens 4,1 cm besitzen um in die Messapparatur eingebaut werden zu können. Für die Messung wird durch die Probe ein definiertes Luftvolumen mit einem definierten Druck gedrückt. Die hierfür benötigte Zeit wird mittels eines über eine Lichtschranke angesteuerten Timers gemessen. Pro Probe sind sieben Messungen zur Mittelwertbildung notwendig. Die so ermittelte Zeit wird anschließend in die so genannte Gurley-Zeit umgerechnet. Sie gibt laut Definition an, in welcher Zeit ein Luftvolumen von 100 cm³ durch eine Fläche von 6,45 cm² bei einem Druck von 1,2 kPa dringt. Mit diesem Wert wird dann anschließend die Luftpermeabilität in µm/(Pa s) berechnet [168].

4.5.3 Bestimmung des Rissanteils von Katalysatorschichten

Mit Hilfe einer an einem Mikroskop angeschlossenen Digitalkamera, ist es möglich fotografische Aufnahme von interessierenden Objekten mit bis maximal 64-facher Vergrößerung anzufertigen. Vorwiegend handelt es sich hierbei um Katalysatorschichten.

Mit Hilfe eines selbst erstellten Tools basierend auf dem Softwarepaket VISION der Software LabVIEW der Fa. National Instruments ist es möglich, aus den Aufnahmen der Katalysatorschichten den Rissanteil der selbigen zu bestimmen. Hierfür wird manuell oder automatisch der Grenzwert bestimmt, bei dem die Tonwerte des Bildes, die unterhalb diesem liegen, die Zuordnung 0 (= schwarz) und die über diesem Tonwert liegen die Zuordnung 1 (= weiß) erhalten. Sind die Aufnahmen bzw. die zu mikroskopierenden Objekte in ihrer Helligkeit und Farbe, außer bezüglich der zu quantifizierenden Strukturen, gleichmäßig, so lässt sich der Anteil an Rissen der Schicht bestimmen (siehe Abbildung 4.10).

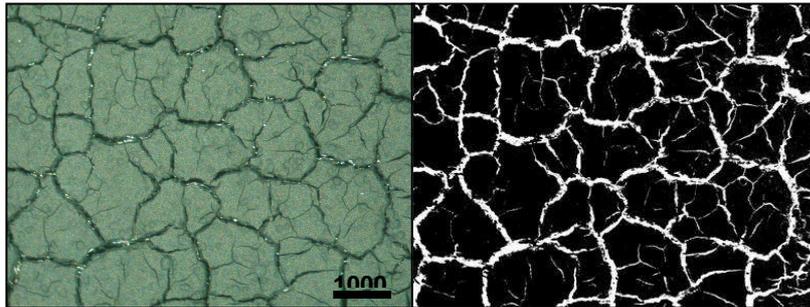


Abbildung 4.10: Bestimmung des Rissanteils von Katalysatorschichten (links: Originalaufnahme, rechts: nach Tonwertzuordnung)

Der Rissanteil lässt sich nun automatisch bestimmen. Die ansonsten schwarze Katalysatorschicht erscheint auf den Digitalaufnahmen, aufgrund der notwendigen starken Ausleuchtung, in einem Grünton.

Es lassen sich auch Aufnahmen von mit Nafion verpressten Katalysatorschichten anfertigen. Hierfür wird die Katalysatorschicht nur einseitig auf eine Nafion[®]-Membran verpresst, um dann die Schicht durch die Membran zu betrachten.

4.5.4 Bestimmung der Viskosität

Für die Beschichtung mittels Rakeltechnik ist es wichtig, dass die verwendeten Katalysatorsuspensionen eine ausreichend hohe Viskosität aufweisen. Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids. Es wurde daher von allen hier verwendeten Katalysatorsuspensionen die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate bestimmt. Die bei dem Rakelvorgang auftretende Scherrate $\dot{\gamma}$ ist abhängig von der Rakelgeschwindigkeit und dem Rakelspalt. Es gilt:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (4.1)$$

Wobei v die Vorschubgeschwindigkeit des Rakels und h der Rakelspalt ist. Für typische Parameter bei der Beschichtung eines Supports mit Katalysatorsuspension mittels der Rakeltechnik, liegt die resultierende Scherrate im Bereich von 25 bis 100 s^{-1} .

Die Bestimmung der Viskosität geschieht mit dem Rheometer RheoStress 1 der Fa. Haake (Rotationsviskosimeter) mit einer Platte-Platte Messanordnung. Das zu untersuchende Fluid wird hierbei auf die temperierbare Grundplatte aufgebracht. Es wird eine zweite, rotierbare Platte mit einem exakt definierten Spalt zu der Grundplatte positioniert. Das Fluid füllt den Zwischenraum komplett aus. Durch eine Lösemittelfalle

lässt sich ein Abdampfen leicht flüchtiger Bestandteile der Katalysatorsuspension während der Messung vermindern. Bei der anschließend stattfindenden Messung, wird die Drehzahl der oberen Platte sukzessive erhöht und dabei das auftretende Drehmoment gemessen. Die Viskosität ergibt sich aus dem Quotienten aus der auftretenden Schubspannung τ zur Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4.2)$$

Die Einheit der Viskosität ist entsprechend $Pa \cdot s$. Die Viskosität der Katalysatorsuspensionen muss ausreichend hoch sein. Es sollte nicht zu einem „Verlaufen“ der noch feuchten Katalysatorschicht direkt nach der Beschichtung kommen. In einem Viskositätsbereich von 400 bis 1800 $mPa \cdot s$ bei einer Scherrate von $100 s^{-1}$, in welchem sich die Katalysatorsuspensionen gut verarbeiten ließen, konnte kein Einfluss der Viskosität auf die resultierende Edelmetallbelegung gemessen werden [169]. Eine noch höhere Viskosität kann dazu führen, dass die Suspension sich nur noch schwer aus dem Ansatzgefäß entnehmen und bei der Beschichtung verteilen lässt.

4.6 Zusammenfassung

In dem Kapitel wurden die angewandten Charakterisierungsmethoden und die hierfür verwendeten Teststände vorgestellt.

Für die Bestimmung der Wasserpermeation im stromlosen Betrieb wurde ein einfach gehaltener Teststand konstruiert. Es lässt sich hierbei die Wasserpermeation von Proben, ohne die Verwendung einer Strömungsverteilungsstruktur, welche sonst eng auf den zu untersuchenden Proben aufliegen muss, bestimmen. Der Einfluss verschiedener Membrandicken und von Standard- und modifizierten Elektroden auf die Wasserpermeation kann hiermit bestimmt werden.

Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten erfolgt zum einen in einem Teststand bei Volumenströmen, welche aufgrund der Betriebsstabilität für das Erreichen der Wasserautarkie deutlich zu hoch sind. Die Bestimmung des Wasseraustrags und der Methanolpermeation finden dabei nicht statt. Aufgrund dessen und der vollständigen Automatisierung sind die hierfür benötigten Messzeiten relativ kurz. Da außerdem drei identische Teststände existieren, eignet sich dieser gut für eine erste elektrochemische Charakterisierung. Da die Leistung der modifizierten Elektroden bzw. der hieraus hergestellten MEAs nicht unter denen der bisherigen Standard-Elektroden liegen darf, lässt sich die Modifikation zügig bewerten.

Des Weiteren wurde ein Teststand konstruiert und automatisiert, an dem neben der elektrochemischen Performance auch der Wasseraustrag und die Methanolpermeation bestimmt werden. Mit dem hierfür erstellten Messprotokoll findet auch eine Parametervariation der Volumenströme auf Anode und Kathode statt. Auf der Kathode orientieren sich diese an den erlaubten Volumenströmen bezüglich der angestrebten Wasserautarkie.

Zusätzlich können auch die Luftpermeabilität, der Rissanteil der Elektroden und die Viskosität der Katalysatorsuspensionen bestimmt werden. Von allen Proben erfolgte

die Ermittlung der Edelmetallbelegung und der Schichtdicke der Katalysatorschicht und die der gesamten Elektrode.

5 Materialien und Herstellungsverfahren

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien, die Verarbeitung und die Herstellung derselbigen zu den Katalysatorschichten und Membran-Elektroden-Einheiten beschrieben.

Um die Versuche nachzuvollziehen und mögliche, nicht genannte Einflussgrößen, die auf den ersten Blick trivial erscheinen, transparent zu gestalten, werden hier bzw. im Anhang der Arbeit auch die Chargen der verwendeten Materialien aufgeführt.

5.1 Verwendete Materialien

5.1.1 Membranen

Es kommen nur Nafion[®]-Membranen der Firma DuPont zum Einsatz. In der Tabelle 5.1 sind die Bezeichnungen der unterschiedlich dicken, für die Herstellung der vermessenen Membran-Elektroden-Einheiten verwendeten, Nafion[®]-Membranen aufgeführt.

Tabelle 5.1: Dicke und Flächengewicht der verwendeten Nafion[®]-Membranen [171]

Bezeichnung	Membrandicke / μm	Flächengewicht / g/m^2
Nafion [®] 112	51	100
Nafion [®] 1135	89	190
Nafion [®] 115	127	250
Nafion [®] 117	183	360

Die ersten beiden Ziffern geben das Äquivalentgewicht (EW) an. Dieses beträgt bei den aufgeführten Membranen 1100 g/mol. Es gibt an, in welcher Polymermasse sich ein Mol an Sulfonsäuregruppen befindet. Entsprechend beträgt die Ionenaustauschkapazität 0,89 meq/g¹⁴ [171] und ist damit für einen Ionenaustauscher relativ niedrig. Im Vergleich mit speziell für die Entfernung von Ionen aus Lösungen hergestellten Ionenaustauschern, beträgt die Kapazität bei Nafion[®] ca. die Hälfte bis ein Viertel der dort vorhandenen Kapazitäten [184], [185].

Die letzte Ziffer, bzw. bei N1135 die letzten beiden Ziffern mit gedachtem Dezimalpunkt, geben die Dicke in „mil“ an. Dies ist die Abkürzung für milli-inch und entspricht 25,4 μm [170].

Die spezifische ionische Leitfähigkeit bei 25 °C und vollständiger Befeuchtung der Nafion[®]-Membran beträgt 0,083 S/cm [171]. Wird sie auf die tatsächliche Membrandicke bezogen, so ergibt sich die folgende, in der Abbildung 5.1 dargestellte, Abhängigkeit der flächenbezogenen ionischen Leitfähigkeit von den Dicken der Membranen.

¹⁴ meq = milli-Äquivalente Angabe der Kapazität von Ionenaustauschern, Größenordnung; 1 meq entspricht der Aufnahmekapazität von 1 mmol eines 1-wertigen Ions

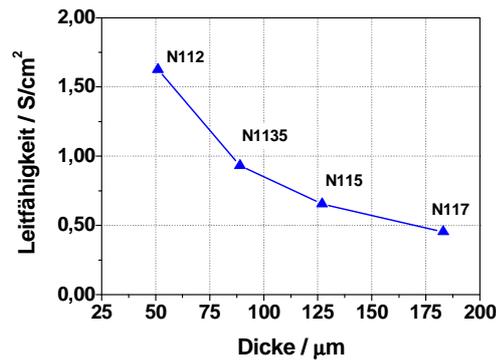


Abbildung 5.1: Protonische Leitfähigkeit von Nafion[®]-Membranen in Abhängigkeit der Membrandicke

Es ist zu erkennen, dass dünnere Membranen eine höhere protonische Leitfähigkeit besitzen. Dies wird bei der Untersuchung des Einflusses der Membrandicken auf das Betriebsverhalten einer MEA noch diskutiert werden.

Laut Angaben des Herstellers DuPont, kommt es bei Nafion[®]-Membranen, bei der Aufnahme von Wasser oder anderen polaren Lösemitteln zu Änderungen der Dicke bzw. der lateralen Abmaße. Für Wasser sind diese Änderungen in der Tabelle 5.2 dargestellt [171]. Des Weiteren sind sämtliche aus dem Datenblatt der Fa. DuPont zugänglichen Informationen dem Anhang beigefügt (siehe Tabelle 9.14)

Tabelle 5.2: Änderungen der Dicke und der Abmaße von Nafion[®] bei der Aufnahme von Wasser [171]

Parameter	Änderung / %	Bemerkung
Wassergehalt (nach ASTM D 570)	5	Wassergehalt einer Membran bei 50 % rel. Feuchte und 23 °C (bezogen auf die Masse der trockenen Membran)
Wasseraufnahme (nach ASTM D 570)	38	Wasseraufnahme einer trockenen Membran mit Wasser bei 100°C für 1h
Änderung der Stärke (nach ASTM D 756)	10	von 50 % rel. Feuchte zu wassergesättigt, bei 23 °C
	14	von 50 % rel. Feuchte zu wassergesättigt, bei 100 °C
Änderung der lateralen Abmaße (nach ASTM D 756) ¹⁾	10	von 50 % rel. Feuchte zu wassergesättigt, bei 23 °C
	15	von 50 % rel. Feuchte zu wassergesättigt, bei 100 °C

¹⁾ typische Werte MD etwas geringer als TD (MD = Machine Direction, TD = Transverse Direction)

Die Quellung der Membran mit Wasser führt zu einer deutlichen Änderung der Abmaße. Die Quellung wird bei der Exposition mit wässrigen methanolhaltigen Lösungen noch stärker. In der Abbildung 5.2 sind die Änderung der Masse und der Dicke von Nafion[®] 117, bezogen auf eine trockene Membran, in Abhängigkeit der Konzentration an Methanol in einer wässrigen Lösung dargestellt (25 mol/l entspricht dabei reinem Methanol). Ebenso werden auch die Abmaße in lateraler Orientierung größer (in der Abbildung nicht dargestellt).

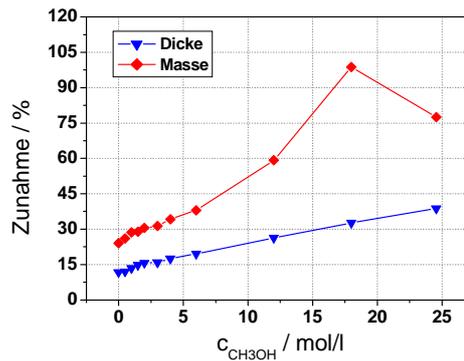


Abbildung 5.2: Zunahme der Masse von Nafion® 115 in Abhängigkeit der Konzentration an Methanol

Im Bereich einer Methanolkonzentration, wie sie für den Betrieb einer DMFC eingesetzt wird (0,5 bis 1,5 mol/l), ist die durch das Methanol hervorgerufene zusätzliche Änderung der Abmaße zu vernachlässigen. Das Maximum bei ca. 17 mol/l wird ebenfalls in [57], [172], und [173] beschrieben und wird damit erklärt, dass die Anwesenheit eines Lösemittels die Aufnahme des Polymers für ein anderes Lösemittel erhöht. Mit Hilfe der Gibbs-Energie lässt sich hierbei ein Maximum beschreiben [174].

Um die Änderungen der lateralen Abmaße zu visualisieren, werden in der Abbildung 5.3 eine trockene und eine mit Wasser gequollene Nafion®-Membran gezeigt.

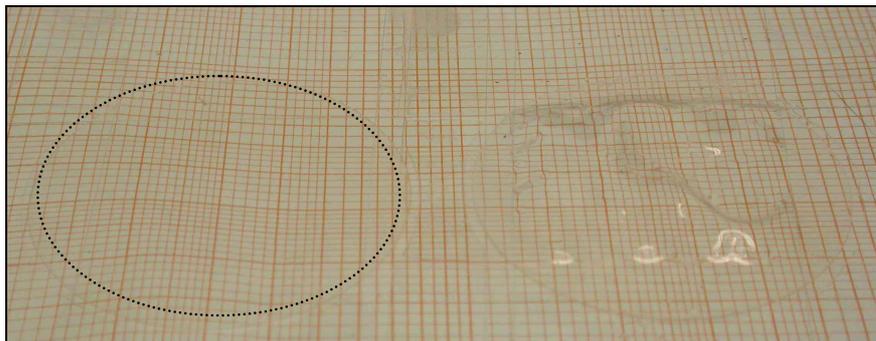


Abbildung 5.3: Ungequollene (links) und eine mit Wasser gequollene (rechts) Nafion® 115 Membran

Die durch die Quellung hervorgerufene Aufwölbung ist deutlich zu erkennen. Dies erschwert eine mögliche, direkte Beschichtung der Membran mit polaren Lösungsmitteln enthaltenden Katalysatorsuspensionen. Ebenso ist die Dicke der verwendeten Membranen nicht gleichmäßig. In der Abbildung 5.4 ist ein Dickenprofil einer Nafion® 117 Membran mit den Abmaßen 6 × 25 cm bei einem Raster der Messpunkte von 1 cm dargestellt.

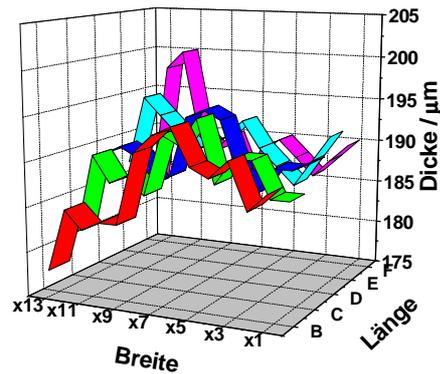


Abbildung 5.4: Dickenprofil von Nafion® 115 mit den Abmaßen 6x25 cm (1 cm Raster pro Messpunkt)

Wie zu erkennen ist, unterliegt die Membran einer Variation in der Schichtdicke. Die einfache Standardabweichung beträgt bei der gezeigten Messung $4 \mu\text{m}$. Für die Herstellung der in der Arbeit verwendeten MEAs werden Membranen in den Abmaßen $6 \times 6 \text{ cm}$ verwendet. Im ungünstigsten Fall, kann die Spannweite zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Wert auf dieser Fläche $\pm 15 \mu\text{m}$ betragen.

Die notwendige Protonierung der Membran vor ihrer Verwendung geschieht nach dem im Anhang dargestellten Schema (siehe Abbildung 9.5). Die Membran wird hierfür in Stücke gewünschter Größe zerschnitten und nacheinander in einem Glasgefäß geeigneter Größe jeweils für 1 h mit den oben genannten Lösungen behandelt. Die Lösungen werden mit Hilfe eines Magnetrührers bewegt. Bei dem verwendeten Wasser handelt es sich um vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) mit einem hohen Reinheitsgrad. Auf die Spezifikationen des verwendeten Wassers wird im Kapitel 5.1.4 noch weiter eingegangen. Da es sich bei der Protonierung um eine Gleichgewichtseinstellung handelt, ist hierbei ein Überschuss an Protonen in der die Membran umgebenden Lösung im Verhältnis zu den in der Membran vorhandenen Sulfonsäuregruppen entscheidend.

Anschließend werden die Membranstücke an der Luft getrocknet und dann zwischen Teflonfolien liegend in einem Trockenschrank bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgetrocknet. Hierdurch bekommen die Membranstücke wieder eine glattere Form und werden dann bis zur Verwendung bei Raumtemperatur, ebenfalls zwischen Teflonfolien, gelagert.

Nafion besitzt hygroskopische Eigenschaften und nimmt entsprechend Wasser aus der Umgebungsluft auf. Die Membranen werden daher bis zu ihrer Verwendung bei konstanter Luftfeuchtigkeit gelagert werden.

5.1.2 Gasdiffusionsschichten

Bei Gasdiffusionsschichten wird maßgeblich die Art des Materials unterschieden. Es wurden Kohlenstoffgewebe wie auch auf Kohlenstoffvliese basierende GDLs verarbeitet.

5.1.2.1 Kohlenstoffgewebe

Die im IEF-3 verwendeten GDLs werden dort durch die Verarbeitung von kommerziell erhältlichem Kohlenstoffgewebe gefertigt. Bei dem Kohlenstoffgewebe handelt es sich

um ein, auf Basis von Polyacrylnitrilfasern, gewobenes und anschließend pyrolysiertes Produkt (→ AvCarb[®] 1071HCB, Fa. Ballard, technische Daten siehe Anhang Tabelle 9.16). Da das Gewebe eine grobe Oberflächenstruktur aufweist, wird es einseitig mit einer Microlayer versehen. Bei der Microlayer handelt es sich um eine, im Vergleich zum eigentlichen Gewebe, deutlich dünnere Schicht, bestehend aus Ruß des Typs XC72R und dem Polytetrafluorethylen Dyneon[™] TF 5032 der Fa. Dyneon. Als Suspensionsmittel wird eine Mischung aus 1-Propanol und VE-Wasser verwendet.

Die trockene Microlayer besteht aus 60 Gew.-% Ruß und 40 Gew.-% PTFE. Das Aufbringen der Microlayer geschieht über eine Ruß- und PTFE-haltige Suspension mittels Rakeln. Die Dicke der Microlayer beträgt ca. 80 µm, die des Kohlenstoff-Gewebes ca. 350 µm. Im Anhang befinden sich die von der Fa. Ballard zugänglichen Daten des Gewebes AvCarb[®] 1071HCB. Die so fabrizierte GDL wird für die Anode wie auch für die Kathode verwendet. Die Microlayer (Digitalaufnahme siehe Anhang Abbildung 9.6) weist eine gewisse Rissigkeit auf. Hierauf wird später noch eingegangen.

5.1.2.2 Kohlenstoffvliese

Die auf Kohlenstoffvliesen basierenden Gasdiffusionsschichten wurden von der Fa. Freudenberg bezogen. Es handelt sich um Produkte mit und ohne Microlayer. Im Vergleich zu den oben beschriebenen, auf Kohlenstoffgewebe basierenden GDLs, sind diese um etwa 1/3 dünner und besitzen - auch ohne Microlayer - eine glattere und dichtere Oberfläche. Eine Beschichtung mit Katalysator ist hierbei auch ohne eine zusätzlich applizierte Microlayer möglich.

Die verfügbaren technischen Daten der verwendeten Gasdiffusionsschichten sind dem Anhang beigelegt (siehe Tabelle 9.4). Über die Zusammensetzung der Microlayer ist jedoch nichts bekannt. Die Microlayer zeigt eine geringere Rissigkeit, als dies bei der auf Kohlenstoffgewebe basierenden und mit Microlayer ausgestatteten GDL zu erkennen ist (Digitalaufnahme siehe Anhang Abbildung 9.7). Außerdem ist, wie noch in Kapitel 5.2.1 gezeigt wird, bei diesen Produkten eine gleichmäßigere Dicke über die Fläche zu beobachten.

5.1.3 Katalysatorschichten

Die verwendeten Katalysatorschichten werden vorwiegend über das Rakelverfahren hergestellt. Hierbei wird eine ausreichend viskose Suspension mittels eines Rakels über einem Substrat verteilt. Die Edelmetallbelegung bzw. die Dicke der so hergestellten Katalysatorschicht ist zum einen von der Viskosität und dem Feststoffgehalt und zum anderen von dem gewählten Rakelspalt abhängig. Die Herstellung erfolgt durch die Zugabe von Suspensionsmitteln zu dem Katalysatorpulver und anschließender Suspendierung mittels eines geeigneten Verfahrens. Vorrangig ist hierbei das Erreichen einer bestimmten Mindestviskosität. Nur so lässt sich die Katalysatorsuspension verarbeiten, ohne zum einen zu stark zu verlaufen, und somit die durch den Rakel vorgegebene geometrische Form zu verlieren, und zum anderen nicht in den Support einzudringen. Bei einer zu hohen Viskosität lässt sich die Suspension nicht mehr zufriedenstellend über den Support verteilen. Dies tritt ebenso auf, wenn der Anteil an 1-

bzw. 2-Propanol zu gering wird - die Katalysatorsuspension benetzt dabei den Support nicht mehr. Durch das Hinzugeben eines geeigneten Tensids kann dieses Verhalten aber umgangen werden.

5.1.3.1 Anodische Katalysatorschichten

Für die anodischen Katalysatorschichten wurde fast ausschließlich der Katalysator HiSPEC™ 10000 von der Fa. Johnson Matthey Fuel Cells verwendet. Es handelt sich dabei um 60 Gew.-% Platin/Ruthenium im Atomverhältnis 1:1, aufgebracht auf Ruß des Typs XC72R. Da das Augenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Seite der Kathode liegt, wurden vorwiegend maschinell hergestellte Elektroden einer Fertigungscharge und somit auch einer Katalysatorcharge verwendet. Dieses erleichtert die Diskussion im Rahmen von Messungen zur Reproduzierbarkeit. Die Katalysatoren besitzen nach dem Datenblatt der Fa. Johnson Matthey Fuel Cells die im Anhang aufgeführten Spezifikationen (siehe Tabelle 9.20). Alternativ wurde auch noch ein 70 Gew.-% Katalysator mit der Bezeichnung HiSPEC™ 12100 verwendet [175], [176]. Sämtliche aufgeführten Spezifikationen der unterschiedlichen Katalysatoren bzw. der verwendeten Chargen liegen innerhalb der von Johnson Matthey Fuel Cell vorgegebenen minimalen bzw. maximalen Grenzwerte [178].

5.1.3.2 Kathodische Katalysatorschichten

Für die kathodische Katalysatorschicht wurde überwiegend der Katalysator HiSPEC™ 9000 ebenfalls von der Fa. Johnson Matthey Fuel Cells verwendet. Es handelt sich dabei um 60 Gew.-% Platin aufgebracht auf Ruß des Typs XC72R [175], [176]. Es wurde für alle Versuche Katalysator einer Charge verwendet. Auch hier wurden für Reproduzierbarkeitsmessungen, maschinell gefertigte Elektroden verwendet.

Außerdem wurden auch die Katalysatoren HiSPEC™ 9100, HiSPEC™ 13100, HiSPEC™ 4000 und HiSPEC™ 1000, ebenfalls alle Produkte der Fa. Johnson Matthey Fuel Cells, verwendet. Erstere ist von der Edelmetallbelegung des Rußes mit HiSPEC™ 9000 identisch, besitzt jedoch eine andere Rußart. Diese wird in dem Datenblatt mit AC bezeichnet. Ein Rückschluss auf die genaue Art ist nicht möglich. Sehr wahrscheinlich ist es, dass es sich hierbei um einen Ruß mit einer höheren Oberfläche als bei XC72R handelt. In Versuchen konnte festgestellt werden, dass Ruße mit höherer spezifischer Oberfläche mehr Lösemittel benötigen, um eine Suspension mit der gewünschten Viskosität herzustellen, als dies bei Rußen mit niedrigerer spezifischer Oberfläche, wie auch bei XC72R, notwendig ist. Da bei der Herstellung der Katalysatorsuspension im Fall des HiSPEC™ 9100 deutlich mehr Suspensionsmittel verwendet werden muss, um eine ausreichende Viskosität zu erhalten, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um einen solchen Ruß, mit einer höheren spezifischen Oberfläche, handelt. Bei HiSPEC™ 13100 handelt es sich um einen Katalysator mit 70 Gew.-% Platin-Belegung. Auch hierbei wird der Ruß als AC bezeichnet. Es lässt sich auch bei diesem Ruß vermuten, dass es sich hier wiederum um einen Ruß mit einer höheren spezifischen Oberfläche handelt. HiSPEC™ 4000 besitzt eine 40 Gew.-% Platin-Belegung, hierbei lt. Datenblatt auf dem Ruß XC72R. Bei HiSPEC™ 1000 handelt es sich um Schwarzmetall, also reine, feinste verteilte Platin-Partikel [175], [176]. Im An-

hang sind die Spezifikation der angesprochenen Katalysatoren aufgeführt (siehe Tabelle 9.21).

5.1.4 Hilfsstoffe, Betriebsmittel

Für die Herstellung der Katalysator- und Microlayersuspension werden als Löse- bzw. als Suspensionsmittel 1-Propanol, 2-Propanol und Wasser verwendet. Ebenso Methanol und Wasser für die Betriebslösungen der Teststände. Von 1-, 2-Propanol und Methanol wird die Qualitätsstufe „zur Analyse“ bezogen. Das verwendete Wasser wird mittels einer Wasseraufbereitungsanlage im IEF-3 hergestellt und besitzt eine Leitfähigkeit von $< 0,4 \mu\text{S}/\text{cm}^2$. Es handelt sich hierbei um sehr sauberes Wasser mit nur noch einem verschwindend geringen Anteil an Ionen und entspricht den Anforderungen der Wasserreinheit für elektrochemische Laboratorien [186], [187]. Ionen können zu einer Schädigung der Membran, genauer zu einem Verlust der ionischen Leitfähigkeit führen [33], [180], [181]. Für eine Überprüfung wurden das verwendete Wasser und Methanol in der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) mittels des Analyseverfahrens Atomemissionsspektalanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) auf Ionen überprüft. Die gefundenen Konzentrationen an Ionen liegen unter den in den Spezifikationen aufgeführten Werten.

Eine vollständige Verhinderung des Eintrags von Ionen ist aber letztendlich nicht möglich, so beinhalten, wie anhand der im Anhang aufgenommenen Daten der eben beschriebenen Katalysatoren ersichtlich ist, auch diese bereits quantifizierbare ionische Verunreinigungen, Ebenso lassen sich auch in der verwendeten Nafion[®]-Dispersionen wie auch in frisch protonierten Polymerelektrolytmembranen Ionen nachweisen¹⁵.

5.2 Herstellungsverfahren

Es werden nun die Verfahren und die genauen Vorgehensweisen bei der Herstellung der oben genannten Komponenten GDL, GDE und MEA der Direkt-Methanol Brennstoffzelle beschrieben. Die in Kapitel 6 beschriebenen asymmetrischen Strukturen werden basierend auf den hier beschriebenen Gasdiffusionsschichten, Katalysatorschichten bzw. Katalysatorsuspensionen, gefertigt.

5.2.1 Gasdiffusionsschichten

Die Herstellung der auf Kohlenstoffgewebe basierenden Gasdiffusionsschichten erfolgt am IEF-3 mit Hilfe der dort vorhandenen Beschichtungsanlage Deskcoater der Fa. Coatema (siehe Anhang Abbildung 9.13). Der Deskcoater erlaubt Beschichtungsbreiten von bis zu 45 cm bei variablen Beschichtungslängen. Das zu beschichtende Substrat wird hierfür auf der Seite der Abwicklung auch wieder aufgewickelt und entsprechend am Ende des Deskcoaters umgelenkt. Typischerweise werden in einem Arbeitsschritt ca. 30 m hydrophobisierten Kohlenstoffgewebes mit der Microlayer-Suspension be-

¹⁵ Ergebnisse der Zentralabteilung Chemische Analyse (ZCH) des Forschungszentrums von im Rahmen der Arbeit in Auftrag gegebene Analysen von Nafion[®]-Membranen und Nafion[®]-Dispersion LQ-1115.

schichtet. Für die Herstellung einer Gasdiffusionsschicht sind die folgenden Arbeitsschritte notwendig:

- *Hydrophobisierung des Kohlenstoffgewebes mittels Tränken des Gewebes in einer verdünnten, wässrigen PTFE-haltigen Dispersion mit anschließender Trocknung.*
- *Sintern des hydrophobisierten Gewebes bei 350 °C. Hierbei schmelzen die PTFE-Partikel auf und bilden ein Netzwerk in dem Kohlenstoffgewebe.*
- *Aufbringen einer Microlayer. Hierfür wird eine wässrige-propanolische Suspension aus Ruß XC72R und PTFE-Dispersion angesetzt. Nach der Suspendierung mit einer Dispergierscheibe wird die Suspension mittels eines Rakels auf das hydrophobisierte Gewebe aufgebracht und anschließend getrocknet.*

Bei der PTFE-Dispersion handelt sich um eine wässrige Dispersion mit 60 Gew.-% Feststoffgehalt und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 160 nm [183] (technische Daten siehe Tabelle 9.15). Die Herstellung einer Microlayer ohne den Zusatz von PTFE ist nicht möglich, da hierbei die trockene Microlayer eine zu geringe mechanische Stabilität aufweist.

Die am IEF-3 gefertigten Gasdiffusionsschichten werden zum Verbrauch auf Vorrat gehalten und besitzen die im Anhang in der Tabelle 9.18 aufgeführten Parameter.

Bereits das Kohlenstoffgewebe weist eine nicht völlig gleichmäßige Schichtdicke auf. Dieses ist bereits aus dem betreffenden Datenblatt erkenntlich (280 - 432 μm) [179]. Diese Unregelmäßigkeit überträgt sich auch auf die Katalysatorschichten (siehe Abbildung 5.5).

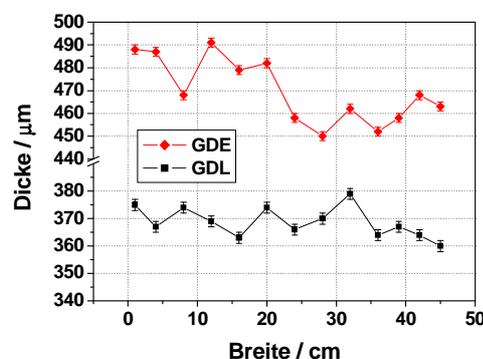


Abbildung 5.5: Dickenprofil einer auf Kohlenstoffgewebe basierenden Gasdiffusionsschicht und Gasdiffusionselektrode

Die Variation in der Dicke - unabhängig ob es sich um die GDL oder die GDE handelt - kann bei einer Breite von 40 cm ca. 10 bis 20 μm betragen kann. Da die für die Herstellung der MEA verwendeten Elektroden deutlich kürzer als 40 cm sind, ist davon auszugehen, dass bei solchen Stücken die Variation der Schichtdicke nicht so hoch einzuschätzen ist.

Werden hingegen die kommerziell erhältlichen aus Kohlenstoffvlies fabrizierten GDLs betrachtet, so ergibt sich hier ein deutlich homogeneres Verhalten bezüglich der Dicken (siehe Abbildung 5.6).

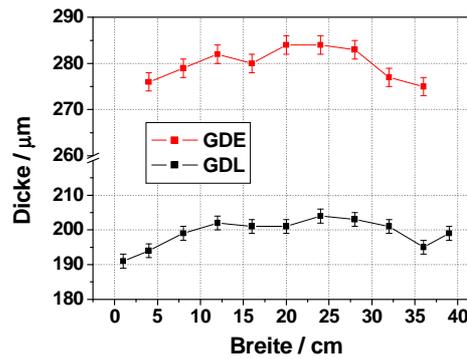


Abbildung 5.6: Dickenprofil einer auf Kohlenstoffvlies basierenden Gasdiffusionsschicht und -elektrode

Die auf Kohlenstoffvlies basierende GDL weist eine, im Vergleich zu den auf Kohlenstoffgewebe basierenden GDL, gleichmäßigere Dicke auf. Nach Angaben des Herstellers sollen die Beschichtungen mit Katalysator erst 5 cm von den Rändern entfernt beginnen. Entsprechend ist auch die Homogenität bezüglich der Schichtdicken der applizierten Katalysatorschicht hier höher, als bei den auf Kohlenstoffgewebe basierenden GDLs.

5.2.2 Katalysatorschichten

Abhängig von den gewünschten bzw. bevorzugten Beschichtungsverfahren müssen die Katalysatorsuspensionen unterschiedliche Viskositäten aufweisen. Dies ist der vorrangige Parameter bei der Herstellung der Suspensionen. Es wird eine Edelmetallbellegung von 2 mg/cm^2 angestrebt. Der Ansatz der Katalysatorsuspensionen wurde entsprechend hierauf optimiert.

5.2.2.1 Katalysator-Suspensionen

Die Katalysatorsuspensionen enthalten, neben dem eigentlichen Katalysator und Suspensionsmittel, auch ein ionisch leitendes Polymer um die protonische Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht zu gewährleisten. Das hierfür verwendete Ionomer wird als Dispersion hinzugegeben. Zum Suspendieren des Katalysators wird 1-, 2-Propanol und Wasser verwendet. Gegebenfalls können noch Additive hinzugegeben werden. Der Ansatz erfolgt nach dem in der Abbildung 5.7 aufgeführten Schema.

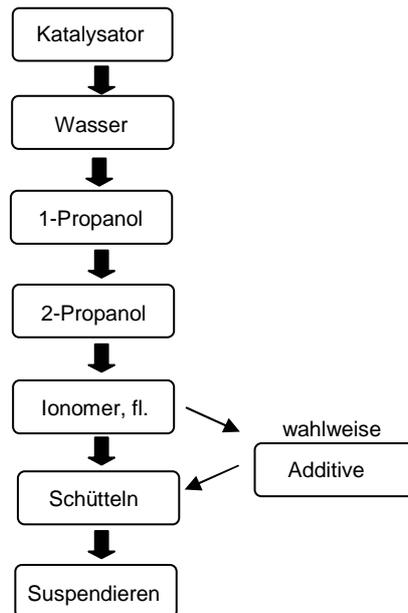


Abbildung 5.7: Vorgehensweise bei der Herstellung einer Katalysatorsuspension

Der Katalysator und die Ionomerdispersion werden eingewogen, die restlichen Bestandteile werden volumetrisch abgemessen. Da die verwendeten Edelmetall-Katalysatoren chemisch sehr reaktiv sind, neigen sie dazu, brennbare Lösemittel, solange der Katalysator nicht vollständig hiermit benetzt ist, zu entzünden. Es wird daher zuerst das Wasser hinzugegeben, gegebenenfalls - vor allem bei größeren Ansätzen (Kostenfaktor bei Verunglückung) - wird vor der Zugabe der organischen Lösemittel Argon als Schutzgas in das Ansatzgefäß eingeleitet.

Bei der verwendeten Ionomer-Suspension handelt es sich um das Produkt LQ-1115 der Fa. Ion Power. Es handelt sich um eine 15 Gew.-% Suspension aus sulfoniertem Polytetrafluorethylen mit einem zu Nafion[®] identischen chemischen Aufbau. Das Suspensionsmittel besteht nach Information aus dem Datenblatt zu 40 Gew.-% 2-Propanol und 45 Gew.-% Wasser [188] (siehe Anhang Tabelle 9.19). Der Feststoffgehalt der verwendeten Charge wurde mit Hilfe einer Trocknungswaage am IEF-3 in regelmäßigen Abständen überprüft. Mit Hilfe einer Trocknungswaage lassen sich die Feststoffanteile in Dispersionen oder Suspensionen bestimmen.

Nachdem die Bestandteile der Suspension in der angegebenen Reihenfolge hinzugefügt wurden, wird das Ansatzgefäß auf einem elektrischen Rüttler für ungefähr 30 sec vorgemischt. Anschließend findet die eigentliche Suspendierung statt. Hierbei steigt die Viskosität auf den angestrebten Wert an. Hierfür wird das Hochgeschwindigkeitsdispergiergerät Miccra D-8 mit dem Dispergierwerkzeug DS-8/P der Fa. ART-Labortechnik verwendet (siehe Anhang Abbildung 9.8). Das Dispergierwerkzeug funktioniert nach dem Rotor-Stator Prinzip. Die Geschwindigkeit kann von 10500 bis 39000 min^{-1} , entsprechend den Einstellung A bis G variiert werden. Bei der höchsten Umdrehungsgeschwindigkeit beträgt die Umfangsgeschwindigkeit des DS-8/P 11,8 m/s [190]. Für die Herstellung von Standard-Suspensionen wird jeweils 1 min auf der Einstellung A, B, und C suspendiert. Dies entspricht einer Umdrehungszahl von 10500, 17800 bzw. 19000 min^{-1} .

Typische Katalysatoreinwaagen bewegen sich im Bereich von 1 bis 4 g. Hierfür werden zwei unterschiedliche, aus Glas gefertigte Ansatzgefäße verwendet. Beide haben annähernd den gleichen Durchmesser. Dies wird hier angemerkt, da die resultierende Viskosität auch von der Geometrie des Gefäßes, in dem sich das zu suspendierende Gemisch befindet, abhängig ist [177]. Um diesen Einfluss möglichst klein zu halten, werden zwei Gefäße mit ähnlicher Geometrie verwendet (siehe Anhang Abbildung 9.9).

Werden Katalysatorschichten auf der Beschichtungsanlage Deskcoater hergestellt, so unterscheidet sich der Ansatz der Katalysatorsuspension durch die Verwendung eines größeren Dispergierwerkzeuges und eines entsprechend größeren Ansatzgefäßes, welches durch ein Stempel-System fast komplett entleert werden kann. Typische Katalysatoreinwaagen liegen hier im Bereich von 10 bis 50 g. Bei den Ansätzen von 1 bis 4 g Katalysatormasse verbleibt dagegen bis zu 50 % in dem Gefäß bzw. an dem Rakel haften. Die Suspensionen der in Kapitel 5.1.3.1 und 5.1.3.2 aufgeführten Katalysatoren wurden wie in der Tabelle 9.22 des Anhangs aufgeführt sind, angesetzt. Mit den hier beschriebenen Ansätzen lassen sich, mit dem gewählten Dispergierverfahren, Suspensionen herstellen, welche gut für eine Applikation mittels der Rakeltechnik geeignet sind. Die dort aufgeführten Ansätze, weisen nach der Dispergierung eine Viskosität von 400 bis 600 $mPa \cdot s$ bei einer Scherrate von $80 s^{-1}$ auf.

In die Katalysatorsuspension für die kathodische Katalysatorschicht wird PTFE mit hinzugefügt. Der Grund hierfür ist eine eher verbesserte Betriebstabilität hin zu niedrigeren Luftvolumenströmen [191]. Dies ist im IEF-3 eine Standardprozedur bei der Elektrodenherstellung.

Für eine Versuchsreihe wurde auch ein Magnetrührer für die Dispergierung verwendet. Hierfür werden die Katalysatoransätze > 48 h auf dem Magnetrührer gerührt. Die Viskosität steigt in dieser Zeit auf eine für die Beschichtung durch Rakeln geeignete Höhe an. Eine Anpassung des Volumens an Suspensionsmittel ist somit nicht notwendig. Sollen Katalysatorschichten durch Sprühen hergestellt werden, so muss hierfür die Suspension angepasst werden. Um die notwendigen, niedriger viskosen Suspensionen zu erhalten, wird das Volumen an Suspensionsmittel erhöht.

5.2.2.2 Beschichtungsverfahren

Um die bei den Beschichtungsverfahren und unterschiedlichen Möglichkeiten bezüglich der weiteren Verarbeitung zur MEA verwendeten Begrifflichkeiten verständlich zu erklären, ist eine Übersicht in der Abbildung 5.8 gegeben.

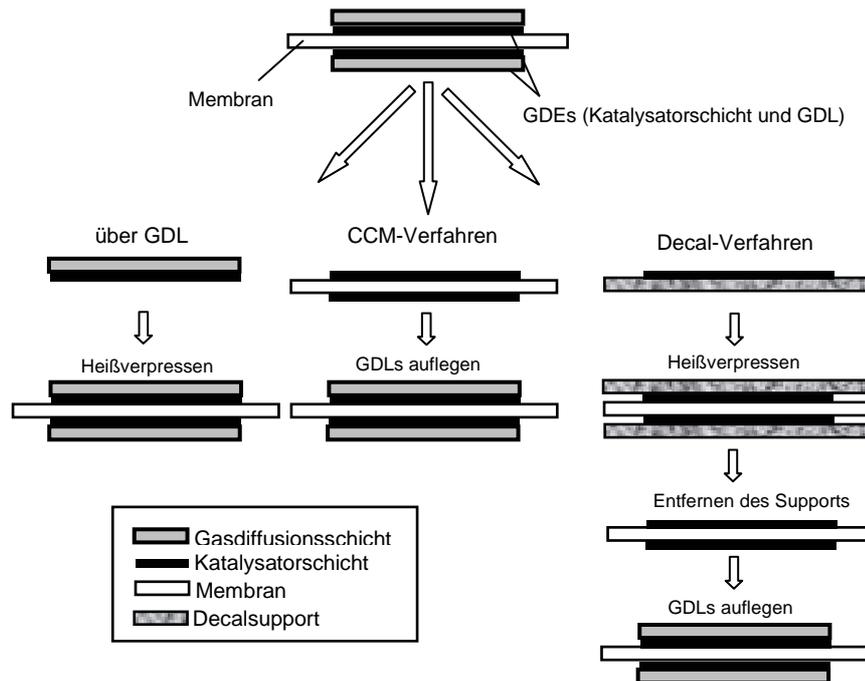


Abbildung 5.8: Unterschiedliche Möglichkeiten der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten

Membran-Elektroden-Einheiten können über eine Beschichtung der GDL mit Katalysator und anschließendes Heißverpressen mit der Membran gefertigt werden. Eine andere Möglichkeit ist es, die Membran direkt mit Katalysator zu beschichten (CCM = Catalyst-Coated-Membran). Hierbei werden die GDLs beim Einbau in die Testzelle oder den Stack aufgelegt und durch die dort notwendige Anpresskraft mit der Katalysatorschicht kontaktiert. Als weitere Methode besteht die Möglichkeit, die Katalysatorschicht auf einen geeigneten Support zu beschichten und diese dann durch Heißverpressen auf die Membran zu übertragen. Hierbei wird also auf indirektem Weg eine CCM hergestellt. Diese Methode wird als Decal-Verfahren bezeichnet. Der Support muss die Eigenschaften besitzen, keine zu große Verbindung mit der Katalysatorschicht einzugehen (teflonisiertes Papier, Glasfasergewebe etc.). Auch hier werden die GDLs bei Einbau der CCM in eine Zelle oder Stack einfach aufgelegt und entsprechend durch die Kraft beim Verschrauben der Zelle oder des Stacks mit dem Flow-Field kontaktiert.

Die Herstellung der im Rahmen der Arbeit verwendeten Katalysatorschichten geschieht durch die Beschichtung von Gasdiffusionsschichten mit Katalysatorsuspension. Die direkte Beschichtung einer Nafion[®]-Membran ist aufgrund der starken Quellung, hervorgerufen durch polare Lösemittel, nicht ohne weiteres möglich. Zwar ist es machbar, auf polare Lösemittel zu verzichten - hierfür wird das zugesetzte Nafion durch Abdampfen des Lösemittels in eine feste Form gebracht und anschließend mit einem unpolaren Lösemittel und Katalysator zu einer Suspension verarbeitet [15]. Hierbei treten dann jedoch Probleme mit der Benetzbarkeit der Suspension mit der zu beschichtenden Membran auf. Für kleine Elektrodenflächen ist dieses Verfahren zwar geeignet, bietet jedoch keine Vorteile gegenüber den herkömmlichen, indirekten Beschichtungsverfahren [37, pp. 33-38]. Ebenso ist es möglich, polare Lösemittel enthaltende Suspensionen zu verwenden, wenn die Membran vorgeheizt und geeignet - z. B. durch eine Va-

kuumansaugvorrichtung- fixiert wird. Dieses Verfahren ist jedoch aufwendig und z. Z. nur auf die Herstellung von kleinen Elektrodenflächen beschränkt. Auch hierbei ist gegenüber den klassischen Verfahren kein Vorteil zu beobachten [182]. Auch wurde auf die angesprochene Decal-Technik weitgehend verzichtet.

Zuerst wird nun die Herstellung von Katalysatorschichten mittels der Rakeltechnik beschrieben, anschließend auch die Herstellung solcher Schichten mittels des Sprühverfahrens.

5.2.2.2.1 Beschichtungsverfahren Rakeln

Im direkten Anschluss an die Suspendierung erfolgt der Beschichtungsvorgang auf dem Beschichtungsgerät Erichsen Coatmaster 509 MC (siehe Anhang Abbildung 9.10). Hiermit können Beschichtungen mit einer Geometrie von max. ca. 25 x 40 cm bei variabler Beschichtungsgeschwindigkeit von 2,5 mm/s bis 80 mm/s durchgeführt werden.

Die Rakel besitzen, an einer oder auch an allen vier Längsseiten eingearbeitet, Spalte unterschiedlicher Tiefe, oder aber der gewünschte Beschichtungsspalt wird mittels so genannter Fühlerlehrenbänder¹⁶ unterschiedlicher Stärke vorgegeben. Um die angestrebte Katalysatorbelegung von 2 mg/cm² zu erreichen, wird für die eben beschriebenen Katalysatorsuspensionen ein Rakelspalt von 200 µm benötigt. Das Substrat liegt hierbei auf einer Glasplatte und der Rakel wird mit gleichmäßiger Geschwindigkeit darüber geführt. Anders als beim Deskcoater, wo das Substrat unter den Rakel geführt und anschließend frei schwebend in die integrierte Trocknungsstrecke gefahren wird. Beim Coatmaster muss für die Trocknung dagegen die noch feuchte Katalysatorschicht manuell in einen Trocknungsofen überführt werden. Die Trocknungsgeschwindigkeiten und die Bedingungen (Abdampfen des Suspensionsmittels einseitig ↔ beidseitig) sind bei den beiden Beschichtungsvorgängen unterschiedlich.

Für jeden der hier beschriebenen Ansätze wurden Schichten mit unterschiedlichen Rakelspalten hergestellt. Die Variation des Rakelspalt betrug in der Regel 50, 100, 150, 200 und 300 µm. In der Abbildung 5.9 sind für die angesprochenen Katalysatoransätze die Abhängigkeit der Edelmetallbelegung von dem Rakelspalt dargestellt. Die Beschichtung des Substrats mit Katalysator erfolgte mittels des Erichsen Coatmaster 509 MC

¹⁶ Fühlerlehrenbänder dienen in mechanischen Werkstätten u. a. zur Überprüfung und der Einstellung von Spaltabständen.

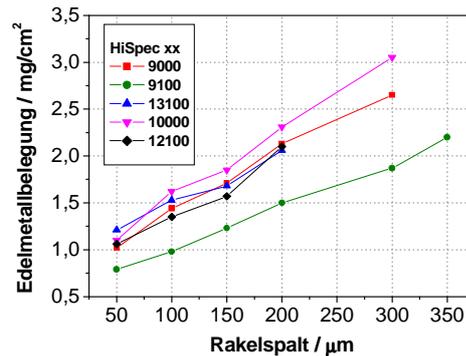


Abbildung 5.9: Edelmetallbelegung unterschiedlicher Katalysatoren in Abhängigkeit des Rakelspaltes

Bis auf den Katalysator HiSPEC™ 9100 verhalten sich die restlichen in der Abbildung aufgeführten Katalysatoren recht ähnlich, d. h. um die gewünschte Edelmetallbelegung zu erhalten, ist hier ein Rakelspalt von 200 μm notwendig. Bei HiSPEC™ 9100 gelingt die Herstellung von Katalysatorschichten mit Belegungen von 2 mg/cm^2 nur mit einem Rakelspalt von 300 μm . Die mit diesem Katalysator hergestellten Suspensionen benötigen ein größeres Volumen an Suspensionsmittel um eine für das Rakeln geeignete Viskosität aufzuweisen. Entsprechend geringer ist das resultierende Verhältnis von Feststoff und Suspensionsmittel und entsprechend höher muss der Rakelspalt gewählt werden. Der bei HiSPEC™ 9100 verwendete Ruß besitzt offensichtlich eine höhere spezifische Oberfläche als der bei HiSPEC™ 9000 verwendete Ruß vom Typ XC72. Dies lässt sich aus Versuchen schließen, bei denen Suspensionen unter Verwendung von unterschiedlichen Rußen hergestellt wurden.

Abbildung 5.10 zeigt die Edelmetallbelegung als Funktion der tatsächlichen Katalysatorschichtdicken.

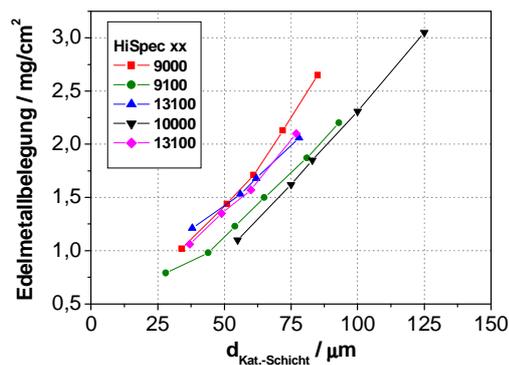


Abbildung 5.10: Edelmetallbelegung und Dicke der Katalysatorschichten unterschiedlicher Katalysatoren

Es handelt sich hierbei um die unverpressten Schichtdicken. In Kapitel 5.2.3 wird noch auf die Abnahme der Schichtdicken beim Pressvorgang bei der Assemblierung zur MEA eingegangen.

5.2.2.2 Beschichtungsverfahren Sprühen

Sollen Katalysatorschichten mittels des Sprühverfahrens hergestellt werden, so müssen die entsprechenden Katalysatorsuspensionen eine wesentlich geringere Viskosität aufweisen. Entsprechend wird für die Herstellung dieser Suspensionen mehr 1- und 2-Propanol verwendet. Hierdurch wird das Verhältnis Feststoff zu Flüssigkeit in der Suspension stark verringert. Katalysatorbelegungen von 2 mg/cm^2 lassen sich daher nur durch 10 bis 15 aufeinander folgende Sprühvorgänge realisieren. Gegebenenfalls muss zwischen den einzelnen Sprühvorgängen die bereits aufgebrauchte Katalysatormenge durch Auswiegen bestimmt werden. Dieses Verfahren wird deshalb für die Herstellung von Katalysatorschichten nicht verwendet. Jedoch lassen sich mit dem Sprühverfahren gut dünne Katalysatorschichten oder gegebenenfalls auch dünne Schichten aus anorganischen Additiven aufbringen. Als Sprühpistole wird ein Modell verwendet, welches aus dem Modellbaubereich kommt. Anstelle von Druckluft wird Stickstoff als Treibmittel verwendet. Dies reduziert auch eine mögliche Entzündung der verwendeten brennbaren Suspensionsmittel beim Abdampfen von der gesprühten Katalysatorschicht.

In der Regel werden die Gasdiffusionselektroden vor der Assemblierung zur MEA mit Nafion[®]-Dispersion übersprüht. Es wird hierbei eine Nafion[®]-Belegung von um die 1 mg/cm^2 angestrebt. Der Grund hierfür ist, dass hierdurch ein besserer Kontakt mit der Membran entsteht [192]. Untersuchungen haben ergeben, dass bei Katalysatorschichten, welche in einer wasserstoffbetriebenen PEFC Brennstoffzelle eingesetzt werden, bei der Herstellung auf die Nafion[®]-Zugabe in die Katalysatorsuspension verzichtet werden kann, wenn diese Schichten anschließend mit Nafion übersprüht werden. Im Vergleich zu Katalysatorschichten für die DMFC, besitzen die für die PEFC verwendeten Katalysatorschichten nur gut $\frac{1}{4}$ der Edelmetallbelegung und damit auch entsprechend dünnere Schichtdicken. Im Falle von DMFC-Elektroden ist es nicht möglich den gleichen Effekt nur durch ein nachträgliches Übersprühen mit Nafion[®] zu erreichen.

5.2.3 Assemblierung zur Membran-Elektroden-Einheit

Die Assemblierung zur Membran-Elektroden-Einheit, also des Verbundes von Anode, Membran und Kathode geschieht mittels elektrisch beheizter Heißpressen. Hierfür werden die entsprechenden Elektroden in die gewünschte Größe gebracht und dazwischen eine Nafion[®]-Membran platziert. Der lockere Verbund dieser drei Teile wird zwischen zwei aus Edelstahl gefertigte Platten gelegt und diese anschließend in eine der im IEF-3 vorhandenen Handpressen eingeschoben. Um hierbei einen Kontakt der Elektroden und der Membran mit dem Edelstahl zu vermeiden, werden noch zusätzlich zwei dünne PTFE-Folien als Schutz dazwischengelegt. Anode und Kathode werden manuell möglichst exakt übereinander positioniert. In der Abbildung 5.11 ist dieser Vorgang schematisch abgebildet.

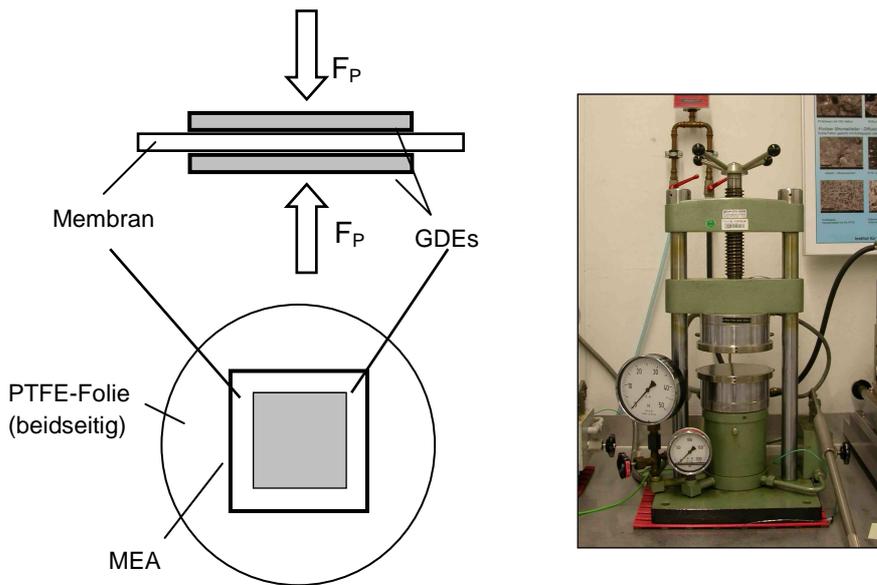


Abbildung 5.11: Schema des Pressvorgangs der MEA (links) und die verwendete Heißpresse (rechts)

Die im IEF-3 verwendeten Standardbedingungen für die Assemblierung einer MEA betragen 130 °C bei einer Presskraft von $0,5\text{ kN/cm}^2$ und einer Zeit von 3 min. Der Aufheizvorgang dauert 30 min. Innerhalb dieser Zeit haben sich die Pressplatten auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach der Beendigung des Pressvorgangs, werden die nun fertigen MEAs bis auf mindestens 40 °C abgekühlt und dann entnommen. Ein zu frühes Entnehmen führt zu einer nachträglichen Wellung der MEA.

Die jeweilige Elektroden werden mittels einer Stanzform in den Abmaßen $42\times 42\text{ mm}$ aus der GDE herausgestanzt. Es ist hiermit möglich Elektroden mit deutlich glatteren Kanten herzustellen, als dies durch das Ausschneiden mit Hilfe eines Skalpells und einer Schablone zu bewerkstelligen ist.

Es wurde bereits angesprochen, dass die Katalysatorschichten mehr oder weniger rissig sind. Durch das Verpressen derselbigen mit der Membran verändert sich die Oberfläche und der Rissanteil reduziert sich signifikant. Eine Beurteilung des Rissanteils ohne den Pressvorgang mit einzubeziehen, erscheint daher als nicht sinnvoll. Dies wird in Kapitel 7 anhand von Mikroskopaufnahmen noch gezeigt werden.

Ebenso kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Dicke der gesamten Gasdiffusionselektrode und damit natürlich auch der Katalysatorschichten. In der folgenden Abbildung ist dieses Verhalten, beispielhaft für den Katalysator HiSPEC™ 9000, einmal auf Kohlenstoffgewebe und einmal auf Kohlenstoffvlies aufgebracht, gezeigt.

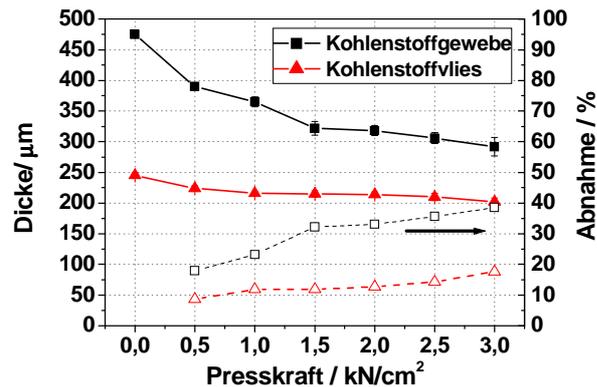


Abbildung 5.12: Abnahme der Dicke von auf Kohlenstoffvlies bzw. -gewebe basierenden Gasdiffusions-elektroden in Abhängigkeit der Presskraft

Es ist zu erkennen, dass die Dicke der auf dem Gewebe basierenden GDE deutlich stärker abnimmt, als dies auf der vliesbasierten zu beobachten ist. Das Gewebe ist offensichtlich stärker kompressibel.

Wird nur die Abnahme der Dicke der Katalysatorschicht betrachtet, so ist zu erkennen, dass die Dicke der Katalysatorschicht auch schon bei einer Standard-Presskraft von 0,5 kN/cm², stark abnimmt. Bei höheren Presskräften stagniert die Abnahme der Schichtdicke (siehe Abbildung 5.13). Die Abnahme der Katalysatorschichtdicke ist weitestgehend von dem verwendeten Support unabhängig.

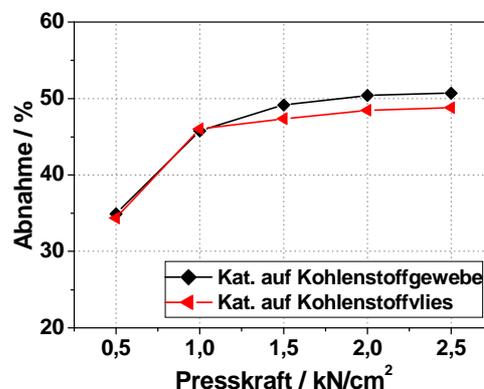


Abbildung 5.13: Abnahme der Dicke der Katalysatorschicht von auf Kohlenstoffvlies bzw. -gewebe basierenden Gasdiffusionselektroden in Abhängigkeit der Presskraft

Bei den auf Kohlenstoffgewebe basierenden GDEs ist mit zunehmender Presskraft eine Vergrößerung der Dimensionen zu beobachten. Sollen solche MEAs in eine Testzelle eingebaut werden, so ist dies zu berücksichtigen und die GDEs sind vor dem Verpressen entsprechend kleiner zu dimensionieren. Bei diesem Verhalten ist auch eine Abhängigkeit von der Temperatur beim Pressvorgang beobachtbar. So ist bei Raumtemperatur die Zunahme der Abmaße erst bei höheren Presskräften messbar. Allerdings kommt es hierbei nicht zu einem festen Verbund zwischen der Membran und der Katalysatorschicht.

Bei den auf Vlies basierenden GDEs wird das Vlies ab einer Presskraft von 3 kN/cm^2 zerstört. Es ist nur eine minimale Zunahme der Abmaße in Abhängigkeit der Presskraft zu beobachten

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die verwendeten Materialien und die Verarbeitung dieser Materialien zu den benötigten Baueinheiten beschrieben. Wenn bestimmte Eigenschaften für die Verarbeitung von Bedeutung sind, so wurde hierauf hingewiesen. Dies trifft besonders für die Quellung der verwendeten Nafion[®]-Membranen bei einer Exposition von Wasser / Methanol-Lösungen zu. Die Quellung erschwert auch die Möglichkeit, die Katalysatorschicht direkt auf die Membran zu applizieren.

Die Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten bezüglich der Applikation der Katalysatorschicht kann über unterschiedliche Routen erfolgen. Für die Arbeit wird vorwiegend das am weitesten verbreitete Verfahren für die Herstellung der MEAs angewandt: Herstellung einer Gasdiffusionselektrode und anschließendes Heißverpressen mit der Membran. Als vorwiegendes Applikationsverfahren der Katalysatoren wird der Auftrag durch Rakeln gewählt.

Das verwendete Kohlenstoffgewebe weist eine größere Rauigkeit auf als die hier beschriebenen Kohlenstoffvliese. Die Rauigkeit setzt sich bei der Beschichtung der auf dem Kohlenstoffgewebe basierenden GDL mit dem aufgetragenen Katalysator fort. Die Assemblierung zur MEA führt zu einer Reduzierung der Dicke der jeweiligen Elektrode. Dies ist bei dem Kohlenstoffgewebe stärker ausgeprägt als bei den Kohlenstoffvliesen. Die Abnahme der Katalysatorschichtdicke ist bei beiden Materialien dagegen vergleichbar.

6 Asymmetrische Elektroden-Strukturen

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die theoretischen Grundlagen, verwendete Messtechnik und Materialien beschrieben wurden, wird nun auf das in der Aufgabenstellung bereits skizzierte Konzept des asymmetrischen Schichtaufbaus eingegangen. Es werden zuerst das Konzept der asymmetrischen Strukturierung und die darin vermuteten Vorteile dargelegt. Im Anschluss hieran werden Aussagen über die Realisierbarkeit der asymmetrischen Strukturen gemacht.

Um die Auswirkungen der hier beschriebenen Modifikationen zu beurteilen, wird dann das Verhalten der so hergestellten MEAs unter den genannten Randbedingungen im DMFC-Betrieb bestimmt. Und dann in Kapitel 7 mit dem Verhalten der, im IEF-3 dem Stand der Technik entsprechenden, MEAs verglichen.

Bei der Baueinheit Membran-Elektroden-Einheit lässt sich eine Symmetrie bzw. Asymmetrie auf zwei Arten beschreiben. Dies wird in der Abbildung 6.1 verdeutlicht. Zum einen in einer, im linken Bild der Abbildung dargestellten, vertikalen Orientierung. Hierfür wird die MEA von der Seite betrachtet. Zum anderen, wie im rechten Bild der Abbildung dargestellt, ist es möglich, die Symmetrie bzw. Asymmetrie in lateraler Orientierung, also in der Fläche liegend zu betrachten.

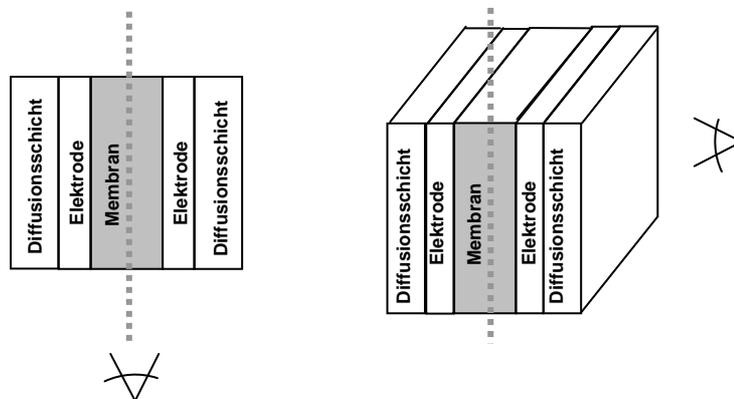


Abbildung 6.1: Die Symmetrie einer Membran-Elektroden-Einheit in vertikaler (links) und lateraler Orientierung (rechts) mit Andeutung der Blickrichtung

Bleibt der Unterschied des auf Anode und Kathode verwendeten Katalysators bezüglich der Art des Edelmetalls, Pt versus Pt-Ru, unberücksichtigt, so sind die am IEF-3 hergestellten MEAs symmetrisch, da auch die Gasdiffusionsschichten auf der Anode wie auf der Kathode identisch und ihre Oberflächen homogen ausgeführt sind.

Die Herstellung einer asymmetrischen Struktur kann somit über eine Änderung des Schichtaufbaus einer der Katalysatorschichten oder der Gasdiffusionselektrode als Ganzes erfolgen (siehe Abbildung 6.2).

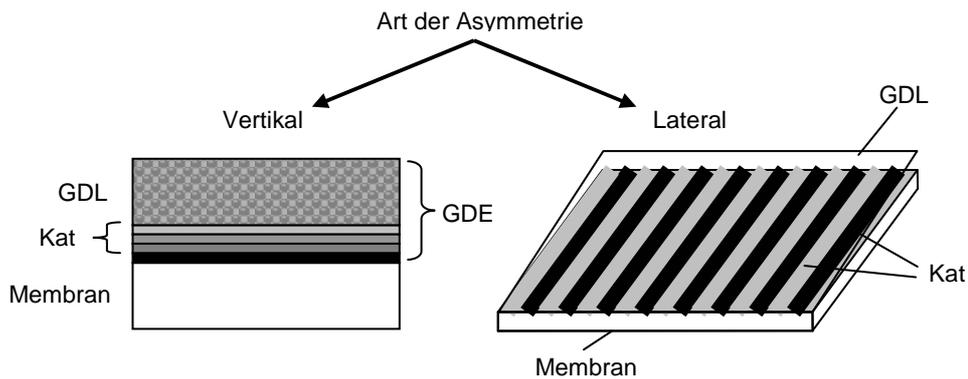


Abbildung 6.2: Visualisierung der möglichen asymmetrischen Gestaltung von Gasdiffusionselektroden

Die asymmetrische Gestaltung erfolgt dabei, wie bereits in der Aufgabenstellung beschrieben, auf der Seite der Kathode.

6.1 Mögliche Konzepte

Wie eben beschrieben, kann die Herstellung einer Asymmetrie in lateraler oder vertikaler Orientierung geschehen. Die in dieser Arbeit ausgewählten Konzepte der Modifikationen der Gasdiffusionselektroden richten sich nach dem Stand des Wissens bezüglich der dort ablaufenden Vorgänge.

6.1.1 Theoretische Überlegungen

Wird in der Kathode einer DMFC der Stofftransport betrachtet, so ergeben sich die in der Abbildung 6.3 skizzierten Stoffströme.

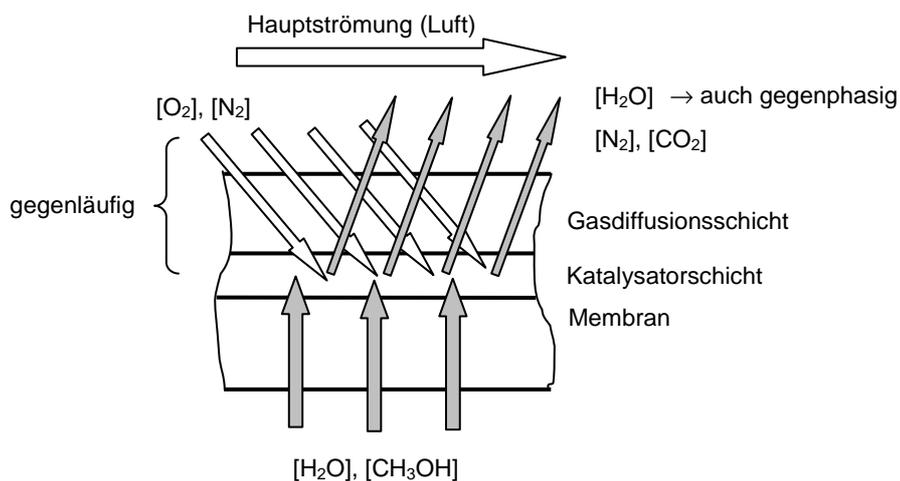


Abbildung 6.3: Strömungsrichtungen der Reaktanden auf der Kathode

Es kommt auf der Anode (hier nicht dargestellt), wie auch auf der Kathode zu einem gegenläufigen An- und Abtransport der Reaktanden und Produkte. Auf der Anode unter Strombelastung auch zu einer gegenphasigen Strömung (\rightarrow CO_2 -Entwicklung), d. h. die Medienströmung setzt sich aus unterschiedlichen Phasen (flüssig \leftrightarrow gasförmig) zusammen.

Auf der Kathode kann eine gegenphasige Strömung ebenfalls auftreten. Dieses ist von den Betriebsbedingungen abhängig. Wird auf der Kathode die Masse des nur durch den EOD verursachten Wasseranfalls betrachtet und hierfür rechnerisch der benötigten Luftvolumenstrom bestimmt, bei dem bei konstanter Zelltemperatur gerade noch ein vollständiger gasförmiger Wasseraustrag stattfindet, so zeigt sich, dass es nicht möglich ist, eine DMFC bei einem EOD von über 1 unter Berücksichtigung des maximal erlaubten Luftvolumenstroms bezüglich der Vorgabe der Wasserautarkie, bei einem Taupunkt von beispielhaft $48,8\text{ °C}$ ¹⁷, rein gasförmig zu betreiben. Dieses Verhalten ist in der Abbildung 6.4 dargestellt.

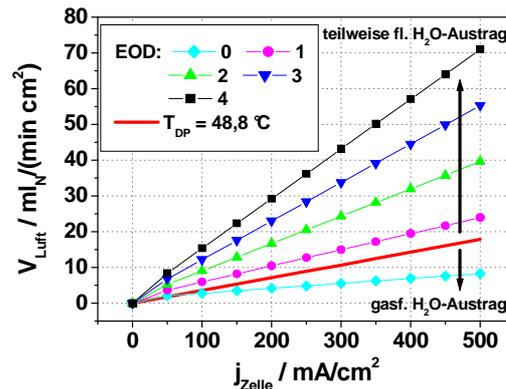


Abbildung 6.4: Minimaler Luftvolumenstrom für einen rein gasförmigen Wasseraustrag in Abhängigkeit des EOD bei T_{Gas} von 70 °C (zum Vergleich: max. erlaubter V_{Luft} für Wasserautarkie bei $T_{\text{DP}} = 48,8\text{ °C}$)

Es ist zu erkennen, dass es nur bei einem EOD von unter 1 möglich wäre, das auf der Kathode anfallende Wasser, unter der vorgegebenen Randbedingung, rein gasförmig aus der Zelle auszutragen (\rightarrow In Kapitel 3 wurden Literaturwerte des EOD bei 70 °C und Nafion als Membranmaterial von rund 2,5 angegeben). Eine Reduzierung des EOD führt somit zu einem günstigeren Verhalten bezüglich des anfallenden Wassers.

Natürlich ist ebenso, hier nicht dargestellt, zu höheren Betriebstemperaturen hin, ein Betrieb mit vollständig gasförmigem Wasser bereits bei niedrigeren Luftvolumenströmen möglich. Der Anstieg des EOD mit der Temperatur und, wie im Kapitel 7 noch gezeigt wird, auch die Wasserpermeation, überwiegen dabei nicht die steigende Aufnahmekapazität der Luft für Wasser.

Im Folgenden werden nun die Vorgänge auf der Seite der Kathode betrachtet. Es kann versucht werden die eben beschriebene Problematik mit zwei unterschiedlichen Herangehensweisen zu optimieren. Zum einen kann versucht werden, den An- bzw. den Abtransport der Edukte und Produkte zu verbessern. Hierfür muss eine für den Flüssigkeits- und eine für den Gastransport optimale Struktur in die Kathode integriert werden. Und zum anderen kann versucht werden, den Anfall der abzutransportierenden Komponenten zu reduzieren. Dieses ist bei den bei der Reaktion in der Katalysatorschicht entstehenden Edukten nicht möglich, jedoch bei der Wasser- und Methanol-

¹⁷ Projektierte Taupunkttemperatur für die Auslegung des Kondensators im Rahmen des Projektes „Ameise“, Version 3.3.am IEF-3

permeation und möglicherweise auch bei dem durch den EOD verursachten Wasseranfall.

Erstes Szenario

Ist der Aufbau der Schichten symmetrisch und somit nicht auf den Transport der unterschiedlichen Reaktanden abgestimmt, so teilen sich die an- und abzutransportierenden Stoffe die gleichen Strukturen und können sich somit gegenseitig behindern. Die abzutransportierenden Edukte werden dabei möglicherweise nicht zufriedenstellend abtransportiert und können sich dadurch entsprechend in der Gasdiffusionsschicht bzw. in der Elektrode anreichern. Mit der möglichen Folge einer reduzierten Versorgung der Kathode mit Sauerstoff und damit auch einer Reduzierung der elektrochemischen Leistung (Stichwort → Elektroden-Flooding). Dieses kann nur zutreffen, wenn die Versorgung mit Sauerstoff für die Geschwindigkeit der Gesamt-Reaktion, also der resultierenden Zellspannung bei vorgegebener Strombelastung der DMFC, bestimmend ist. Liegt die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion dagegen bei der Oxidation des Methanols auf der Anode, so ist es möglich, dass trotz einer teilweisen Blockierung des Sauerstoffantransportes in die kathodische Katalysatorschicht, die Versorgung mit Sauerstoff dennoch ausreichend gewährleistet ist.

Zweites Szenario

Die zweite Überlegung ist die, dass das auf der Kathode anfallende Wasser, durch eine wasserabstossende oder wasserdichtere Schicht als „normal“ nicht aus der kathodischen Katalysatorschicht oder der Gasdiffusionsschicht herausgelassen wird. Es muss dabei dafür gesorgt werden, den Konzentrationsgradienten zwischen der Anode und der Kathode zu reduzieren und möglicherweise, da es sich bei dem EOD um eine aktive „Wasserpumpe“ handelt, der auch bei ausgeglichenen Konzentrationsgradienten weiter Wasser auf die Kathode fördert [85], [86], durch Rückpermeation das Wasser wieder auf die Anode zurück zu fördern. Hierfür muss die Schicht so „dicht“ sein, dass sich dort ein größerer hydraulischer Druck aufbauen kann als er auf der Anode vorhanden ist. Ansonsten wäre eine Rückpermeation des Wassers nicht möglich.

Nochmals zusammengefasst lassen sich die Gründe für die Modifikation der Elektroden wie folgt darstellen.

- (1) *Verbesserung des Abtransportes des entstehenden und des durch die Membran transportierten Wassers.*
- (2) *Reduzierung des von der Anode zur Kathode transportierten Wassers und Methanols.*
- (3) *Möglicherweise verbesserte Betriebsstabilität.*

Als Randbedingung darf die resultierende elektrochemische Leistung der modifizierten Elektroden nicht geringer sein als ohne die asymmetrischen Modifikationen.

In der Abbildung 6.5 sind die drei gewählten Konzepte bezüglich einer asymmetrischen Gestaltung in vertikaler Orientierung dargestellt. Hierdurch soll versucht werden, den Anfall von Wasser und auch Methanol auf der Kathode zu reduzieren.

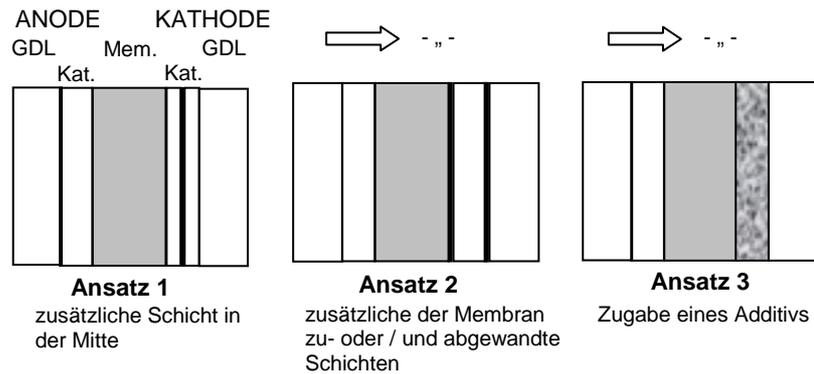


Abbildung 6.5: Ausbildung einer Asymmetrie der Membran-Elektroden-Einheit in vertikaler Orientierung

Dies geschieht wie im Ansatz 1 und 2 skizziert, durch das Einbringen einer zusätzlichen funktionalen Schicht; bei Ansatz 1 durch eine mittlere Schicht und bei Ansatz 2 durch eine oder zwei der Membran bzw. der Gasdiffusionsschicht zugewandte Schichten. In Ansatz 3 wird der Katalysatorschicht ein zusätzliches homogen verteiltes Additiv hinzugefügt.

Bei Ansatz 3 wird das Additiv vor der Dispergierung der Katalysatorsuspension hinzugegeben. Für die Herstellung von Ansatz 2 wird die GDL vor oder / und nach der Beschichtung mit einer Suspension des gewünschten Additivs übersprüht. Und bei Ansatz 1 erfolgt das Einbringen der mittleren Schicht durch eine Sprühbeschichtung zwischen zwei Rakelvorgängen oder durch dreimaliges Rakeln.

Als Additiv für die funktionale Schicht in Ansatz 1 und 2 und das homogen verteilte Additiv in Ansatz 3, werden Graphit bzw. PTFE gewählt, also beides hydrophobe Stoffe.

In der Abbildung 6.6 ist nun das grundlegende Konzept bezüglich einer asymmetrischen Gestaltung in lateraler Orientierung dargestellt.

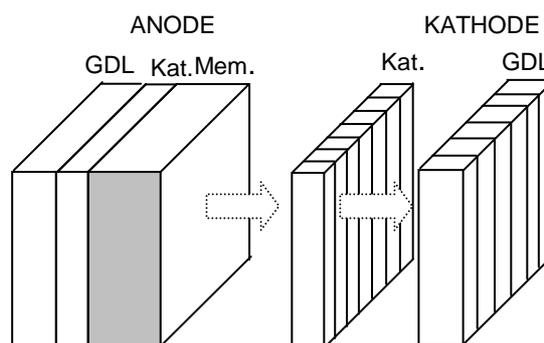


Abbildung 6.6: Ausbildung einer Asymmetrie der Membran-Elektroden-Einheit in lateraler Orientierung

In diesem Konzept soll versucht werden, spezielle Pfade für den Antransport von Gas und den Abtransport von Wasser einzubauen. Hierfür muss die Katalysatorschicht bzw. die Gasdiffusionselektrode strukturiert ausgeführt werden. Dies kann z. B. durch Stanzen oder durch Beschichtungen wie Sprühen oder Rakeln von Katalysatorsuspensionen unter Zuhilfenahme einer Schablone geschehen.

6.1.2 Realisierbarkeit

Im Folgenden werden die oben beschriebenen Konzepte auf ihre Realisierbarkeit hin überprüft. Die Schichten bzw. die Strukturen werden dabei mit den in Kapitel 5 beschriebenen Verfahren und Materialien hergestellt.

6.1.2.1 Rakeln

Mittels des Beschichtungsverfahrens Rakeln und unter der Verwendung hierfür geeigneter Katalysatorsuspensionen, ist es möglich, Katalysatorschichten mit Edelmetallbelegungen von $0,5$ bis 2 mg/cm^2 reproduzierbar herzustellen¹⁸. Die Herstellung von strukturierten Schichten unter der Zuhilfenahme einer Schablone mit diesem Auftragsverfahren ist jedoch nicht möglich. Die Strukturen der Katalysatorschichten, ob feucht oder bereits getrocknet, bleiben nach der Entfernung der Schablone nicht erhalten. Dies ist beispielhaft in der Abbildung 6.7 zu erkennen.

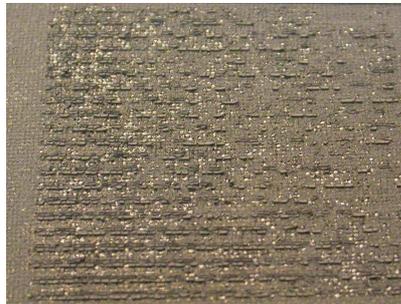


Abbildung 6.7: Mittels Schablone und Rakeltechnik hergestellte Katalysatorschicht (Abmaße $42 \times 42 \text{ mm}$)

Problematisch ist das Anhaften der Katalysatorsuspension an der Schablone selber. Bei der Entfernung der Schablone bleibt entsprechend Katalysatorsuspension hieran haften. Auch der Zusatz eines Tensids, welches zwar auf der GDL für eine deutlich bessere Benetzung sorgt, hilft nicht, diese Problematik zu umgehen. Wird die Katalysatorsuspension getrocknet ohne die Schablone davor zu entfernen, so wird diese bei der Entfernung der Schablone, weitgehend zerstört. Die Herstellung einer MEA mit solchen Schichten ist nicht sinnvoll.

Generell neigen feine Strukturen aus Katalysator auf Geweben dazu, unter mechanischem Einfluss abzubrockeln. Ebenso ist dieses bei den Schichten an den Schnitt- oder Stanzkanten zu beobachten und besonders bei Beschichtungen von auf Kohlenstoffvlies basierenden GDLs (siehe Anhang Abbildung 9.14). Bei Beschichtungen von auf Kohlenstoffgewebe basierenden GDLs ist dieses Verhalten dagegen nicht so ausgeprägt. Das Übersprühen der Katalysatorschicht mit Nafion mindert den Effekt des Abbröckelns nicht.

6.1.2.2 Sprühen

Es ist zu aufwendig, Katalysatorschichten mit der angestrebten Edelmetallbelegung von 2 mg/cm^2 allein durch Sprühen herzustellen. Dieses Verfahren ist aber geeignet,

¹⁸ Eine Edelmetallbelegung von über 2 mg/cm^2 wird nicht angestrebt.

um dünnere Katalysatorschichten oder eines der oben genannten Additive in dünnen Schichten zu verarbeiten. Schwierig wird hierbei jedoch das Einstellen der gewünschten Belegung. Bis zum Erreichen des gewünschten Ergebnisses sind mehrere Versuche notwendig.

6.1.2.3 Stanzen

Bei der Beschreibung der Herstellung von MEAs wurde bereits die Stanztechnik für die Herstellung der Elektroden angesprochen. Es lassen sich neben diesen, doch recht „großen“ Stanzformen, mittels der Stanztechnik auch geometrische Formen mit Strukturen von 1 bis 2 mm herstellen. So werden die im IEF-3 verwendeten DMFC Flow-Fields in Stack-Abmaßen durch Stanzen von Graphitfolien hergestellt [32, pp. 44-45]. Es wurden entsprechende Stanzformen mit einer äußeren Geometrie von 42 x 42 mm beschafft. Dies entspricht den Abmaßen der Elektroden für die MEAs die in den in Kapitel 4 beschriebenen Testständen, verwendet werden. Die so hergestellten Elektrodenstücke werden für die Assemblierung zur MEA manuell auf der Membran platziert. Wahlweise kann die gegenüberliegende Elektrode aus einem Stück oder aber auch aus mehreren Teilen bestehen. Das Abbröckeln an den Kanten ist bei auf Kohlenstoffgewebe basierenden GDLs von der Quantität her akzeptabel, bei auf Vlies basierenden Schichten dagegen nicht. Somit kam letzteres nicht zur Verwendung.

6.2 Asymmetrische Gasdiffusionselektroden

Es werden nun die hergestellten Proben beschrieben. Zum Vergleich werden zuerst die Daten der charakterisierten Standard-Gasdiffusionselektroden gezeigt. Das Verhalten dieser wird dann mit dem derjenigen mit asymmetrischem Charakter, in Kapitel 7 verglichen und bewertet. Als Membranmaterial wurde Nafion[®] 115 verwendet.

6.2.1 Standard-Gasdiffusionselektroden

Anode und Kathode basieren auf Kohlenstoffgewebe der Fa. Ballard, mit einer im IEF-3 aufgetragenen Microlayer als Support für die Katalysatorschicht. Als Katalysator für die Anode wurde HiSPEC[™] 10000 und für die Kathode HiSPEC[™] 9000 verwendet. Der Nafiongehalt in der Katalysatorschicht beträgt auf der Anode 30 Gew.-% und auf der Kathode 28 Gew.-%. Der kathodischen Katalysatorschicht wurden 6 Gew.-% PTFE mit hinzugefügt. Die verwendeten Gasdiffusionsschichten auf Anode und Kathode unterscheiden sich nicht voneinander. Es handelt sich dabei um die am IEF-3 verwendeten Standard-GDLs. Die Presskraft bei dem Heißpressvorgang für die MEA-Assemblierung beträgt 0,5 kN/cm² für 3 min bei einer Temperatur von 130 °C.

Die verwendeten Gasdiffusionselektroden sind vorwiegend mit Hilfe der Beschichtungsanlage Deskcoater hergestellt - zum Teil auch mit dem Tischrakel Erichsen Co-atmaster 509 MC. Die Edelmetallbelegung beträgt pro Elektrode um die 2 mg/cm². Alle Elektroden wurden vor dem Heißverpressen mit Nafion[®] übersprüht. Dies geschieht manuell mittels einer Sprühpistole. Die angestrebte Belegung betrug 1 mg/cm², was in der Regel auch gut erreicht werden konnte.

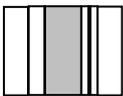
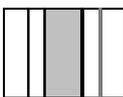
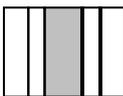
In Kapitel 7 wird ein möglicher Einfluss der vorhandenen Variation in der Edelmetallbelagung und der Herstellung von Elektroden durch Hand- und Maschinenbeschichtung diskutiert.

6.2.2 Asymmetrische Gasdiffusionselektroden

Der asymmetrische Aufbau kann lateral oder vertikal erfolgen.

Bezüglich der vertikalen Strukturierung wurden folgende, in der Tabelle 6.1 aufgeführten Konzepte verwendet.

Tabelle 6.1: Elektroden-Konzepte mit vertikaler Strukturierung

Lfd.-Nr.	Visualisierung	Konzept	Womit	Wie
1		Zwischenschicht	PTFE / Nafion	sprühen / rakeln
2		Einseitige zusätzliche Schicht zwischen Membran-Kat.-Schicht bzw. Kat.-Schicht-GDL	PTFE / Nafion	sprühen
3		Beidseitige zusätzliche Schicht (zwischen Membran-Kat. und Kat.-GDL)	PTFE / Nafion	sprühen
4		In der Katalysatorschicht homogen verteiltes Additiv	PTFE (160 nm) Graphit GFG 5 (5-6 µm) Graphit GFG 50 (45-55 µm)	Variation des Gewichtsanteils mit 6, 12, 18 und 24 Gew.-%

Mit diesen Konzepten soll untersucht werden ob sich die Wasser- und Methanolpermeation, aber auch der durch den EOD verursachte Wasseranfall auf der Kathode reduzieren lässt.

Wie schon angesprochen, ist eine direkte Herstellung von lateral strukturierten Katalysatorschichten handwerklich nicht möglich, sehr wohl aber mittels der Stanztechnik. Mit dem bereits gezeigten Stanzwerkzeug, lassen sich die so hergestellten Strukturen zu einer GDE kombinieren und anschließend durch Heißverpressen zur MEA assemblieren.

Um den Einfluss einer lateralen Strukturierung auf den Wassertransport und die Methanolpermeation zu bestimmen und einen klar erfassbaren Unterschied zu den verwendeten Standard-Gasdiffusionselektroden zu erhalten, wurde bei dieser Art des asymmetrischen Aufbaus ein Teil der Elektrode durch eine nicht mit Katalysator beschichtete Gasdiffusionsschicht ersetzt. An der letzteren findet keine elektrochemische Reaktion statt, ebenso kein durch den EOD verursachter Wasseranfall. Die Reduzierung der elektrochemisch aktiven Fläche muss bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigt werden. (→ Berechnung der nur auf die katalytisch aktive Fläche normierten elektrochemischen Leistung). Die hergestellten Proben sind in der Tabelle 6.2 beschrieben.

Tabelle 6.2: Elektroden-Konzepte mit lateraler Strukturierung

Lfd.-Nr.	Konzept		Wo	Was	Aktive / inaktive Fläche	
	Anode	Kathode			cm ²	%
1			A / K	Standard	17,64	100
2			A	Standard	17,64	100
			K	GDE	7,56	43
				GDL	10,08	57
3			A / K	GDE offen	10,08	57
					7,56	43

Legende  GDE  GDL  offen

6.3 Zusammenfassung

Mit den hier beschriebenen Modifikationen der Elektroden soll untersucht werden, ob und inwieweit sich der Wasser- und Methanoltransport, aber auch die Betriebsstabilität der hergestellten asymmetrischen MEAs beeinflussen lassen. Die diesbezüglichen Ergebnisse für diese modifizierten Elektroden, werden dann mit dem der Standard-Elektroden verglichen.

Für die Modifikation der Elektroden werden das Einbringen einer homogen verteilten, hydrophoben Komponente, (Graphit bzw. PTFE); das Einfügen einer der Membran zugewandten, einer in der Mitte der Katalysatorschicht liegenden und einer beidseitig der Elektrode aufgetragenen Schicht aus Nafion und PTFE untersucht.

Für eine laterale Strukturierung wird die aktive Fläche gegen eine inaktive, nicht mit Katalysator beschichtete Gasdiffusionsschicht ausgetauscht. Dies geschieht vorrangig auf der Kathode, aber auch auf der Anode, um einen Einfluss derselben zu ermitteln. Die dafür benötigten Elektrodengeometrien werden durch Stanzen hergestellt.

Wie erwähnt, darf die elektrochemische Leistung der modifizierten Elektroden nicht niedriger als die der Standard-Elektroden, bzw. der daraus gefertigten MEAs sein. Der Einsatz in einem DMFC-System ist sonst nicht sinnvoll.

7 Ergebnisse

Zuerst werden im Kapitel 7.1 die Ergebnisse der Messung der Wasserpermeation, in Kapitel 7.2 die Ergebnisse der rein elektrochemischen Charakterisierungen ohne die Bestimmung des Wasseraustrags und der Methanolpermeation gezeigt. Anschließend, in Kapitel 7.3, neben der Bestimmung der elektrochemischen Performance auch die des Wasseraustrags und der Methanolpermeation von symmetrischen und in Kapitel 7.4 die Ergebnisse der Charakterisierungen der mit asymmetrischem Charakter hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten.

7.1 Wasserpermeation im stromlosen Zustand

Bei den, mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchsaufbau, vermessenen Proben handelt es sich um unterschiedlich dicke Membranen und um Membran-Elektroden-Einheiten und Membranen mit nur einer aufgebrachtten Elektrode.

7.1.1 Membranen unterschiedlicher Dicke

Es wurde die Wasserpermeation von Nafion[®]-Membranen 1135, 115 und 117, welche im trockenen Zustand Dicken von 89, 127 und 183 μm aufweisen, bestimmt. Es ergibt sich die in Abbildung 7.1 dargestellte Abhängigkeit der Wasserpermeation vom Luftvolumenstrom.

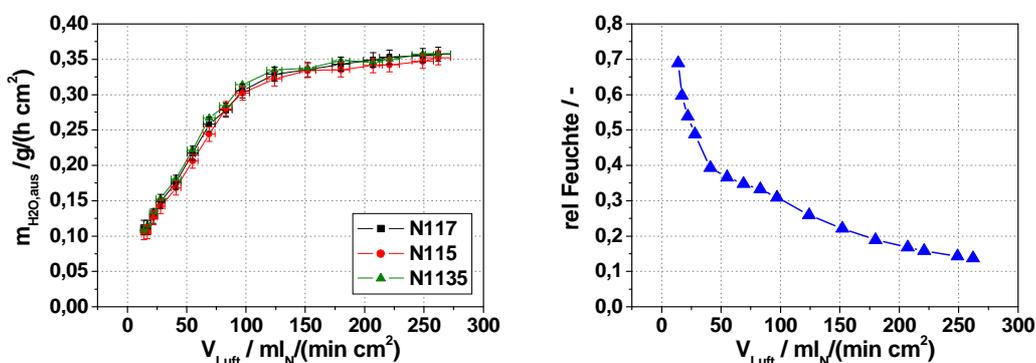


Abbildung 7.1: Wasserpermeation von Nafion[®] 1135, 115 und 117 (links) und relative Feuchte (rechts) als Funktion des Volumenstroms Luft ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Wasserpermeation nimmt mit steigendem Volumenstrom zu. Bei höheren Volumenströmen flacht sich der Anstieg ab. Noch höhere Volumenströme waren nicht möglich, da hierbei die gewünschte Temperierung der Luft in der Testzelle nicht mehr sichergestellt werden konnte. Zwischen den unterschiedlich dicken Membranen ist kein Unterschied in der Wasserpermeation erkennbar. Die Wasserpermeation wird entsprechend nur durch die Aufnahmekapazität der Luft bestimmt. Das heißt, die unterschiedlich dicken Membranen können immer ausreichend Wasser an der luftüberströmten Seite bereitstellen. Trotz dessen, dass die Permeation von Wasser durch unterschiedlich dicke Membranen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten erfolgt, ist die Ge-

schwindigkeit der Permeation für die untersuchten Membrandicken nicht der limitierende Parameter.

Die relative Feuchte des Luftstroms kann bei der gradientenbestimmten Wasserpermeation 100 % nicht überschreiten (siehe Abbildung 7.1, rechts). Dies wäre nur bei einem aktiven Wassertransport möglich. Sie nimmt mit steigendem Luftvolumenstrom ab. Es wird hierbei die Verweilzeit der Luft in der Testzelle immer geringer und damit die Zeit für den Übergang des Wassers von der Membran in die Luft.

7.1.2 Temperaturabhängigkeit der Wasserpermeation

Die Wasserpermeation nimmt mit der Temperatur zu (siehe Abbildung 7.2). Messungen bei Zelltemperaturen über 60 °C waren nicht möglich, da ab dieser Temperatur die Zellen Undichtigkeiten aufwiesen.

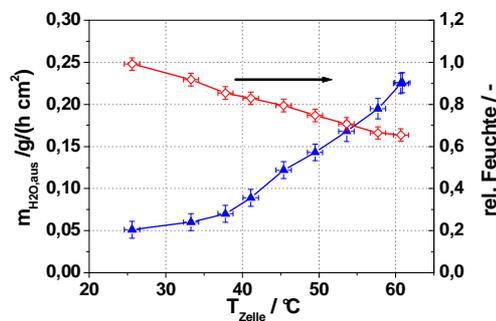


Abbildung 7.2: Temperaturabhängigkeit der Wasserpermeation von Nafion® 115
($V_{\text{Luft}} = 50 \text{ ml}/(\text{min cm}^2)$)

Die relative Feuchte sinkt mit der Temperatur, da die zunehmende Aufnahmekapazität der Luft für Wasser stärker steigt, als sich die Wasserpermeation erhöht.

7.1.3 Membran-Elektroden-Einheiten

Es wurde die Wasserpermeation der in der Tabelle 7.1 aufgeführten MEAs bestimmt. Als Membran wurde hierbei Nafion® 115 verwendet.

Tabelle 7.1: Übersicht der untersuchten Proben

Anode (Wasserseite)	Kathode (Luftseite)	Bemerkung
GDE	GDE	Standard-GDEs (Gewebe)
GDE	GDE	Standard-GDEs / erhöhte Presskraft
GDE	keine	Standard-GDE
keine	GDE	Standard-GDE
GDE	GDE	Vlies
GDE	keine	Vlies
keine	GDE	Vlies

Es handelt sich bei den hier gezeigten Messungen und auch den folgenden, jeweils um die Mittelwerte von mindestens 4 Proben.

In der Abbildung 7.3 ist die Wasserpermeation in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms von auf Gewebe als Material für die GDE basierenden MEAs dargestellt. Die Presskraft bei der Assemblierung betrug $0,5 \text{ kN/cm}^2$ und $2,0 \text{ kN/cm}^2$. Für einen besseren Vergleich ist auch der Verlauf der Wasserpermeation einer Nafion[®] 115 Membran mit dargestellt.

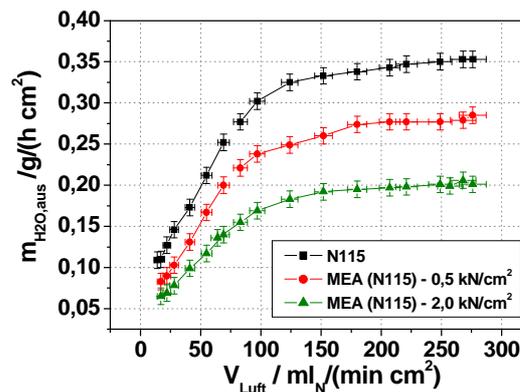


Abbildung 7.3: Wasserpermeation von mit unterschiedlicher Presskraft assemblierten Standard-MEAs als Funktion des Luftvolumenstroms ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion[®] 115)

Das Aufbringen von Gasdiffusionselektroden reduziert die Permeabilität der Membran bzw. der MEA. Diese Reduzierung lässt sich mit der Presskraft noch verstärken.

Wird anstelle von Gewebe als Material für die GDL das in Kapitel 5 beschriebene Vlies verwendet, so ergibt sich der in Abbildung 7.4 gezeigte Verlauf der Wasserpermeation.

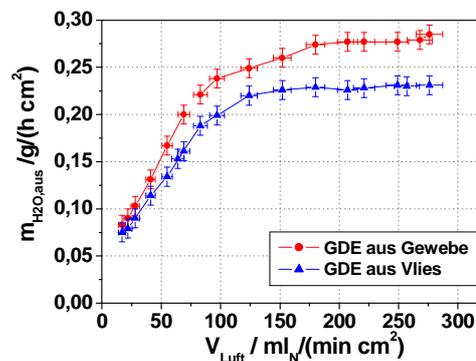


Abbildung 7.4: Wasserpermeation von MEAs mit auf Gewebe und auf Vlies basierenden Elektroden als Funktion des Luftvolumenstroms ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion[®] 115, $F_{\text{Press}} = 0,5 \text{ kN/cm}^2$)

Es ist zu erkennen, dass MEAs mit Vlies gegenüber den auf Gewebe basierenden MEAs, eine reduzierte Wasserpermeation aufweisen. Die Wasserpermeation lässt sich somit durch die Wahl des Basismaterials für die GDE beeinflussen.

Wird eine GDE nur einseitig auf Nafion[®] aufgebracht und die Seite mit der GDE einmal der Anode (Flüssigkeit) und zum anderen der Kathode (Luft) zugewandt, so ergeben sich bei der Verwendung von Kohlenstoffgewebe die in der Abbildung 7.5 (links) ge-

zeigten Verläufe der Wasserpermeation. Zum Vergleich ist der Verlauf der Wasserpermeation einer Nafion® 115 Membran mit dargestellt.

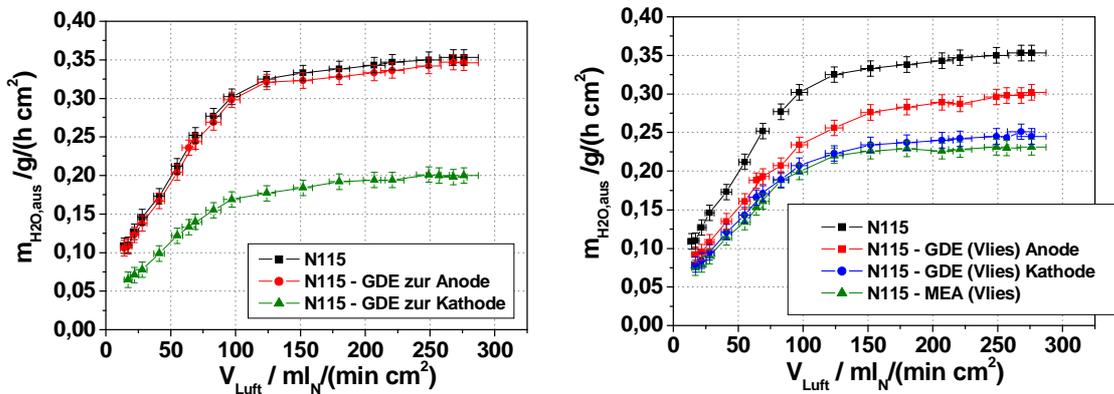


Abbildung 7.5: Wasserpermeation als Funktion des Luftvolumenstroms von einseitig mit Standard-Elektroden bzw. Vlies versehenen Nafion® 115 Membran. Unterschiedliche Orientierung der Elektroden in der Testzelle (60 °C, $F_{\text{Press}} = 0,5 \text{ kN/cm}^2$)

Es ist ersichtlich, dass wenn die Elektrode dem Wasser zugewandt wird, die Wasserpermeation die der Membran entspricht. Erst wenn die Elektrode der Luft zugewandt ist, wird eine reduzierte Wasserpermeation gemessen. Die Membran wird trotz der aufgetragenen Elektrode noch ausreichend mit Wasser versorgt.

Wird der eben beschriebene Versuch mit Vlies durchgeführt, so zeigt sich, dass die Wasserpermeation bei Ausrichtung der Elektrode zur Luftseite denen der auf Kohlenstoffgewebe basierenden entspricht. Bei der Orientierung des Vlieses zur Anode tritt eine verminderte Wasserpermeation auf (siehe Abbildung 7.5, rechts). Im Gegensatz zu den in Abbildung 7.5 gezeigten Ergebnissen, lässt sich mit Vlies auf der Anode die Wasserpermeation vermindern. Die Membran wird hierbei nicht mit der Menge an Wasser versorgt, wie sie aufgrund des Konzentrationsgefälles zwischen der Anode und der Kathode durch die Membran transportiert werden könnte.

Wird dem Wasser auf der Anode ein Tensid zugesetzt, so führt dies zu einer vollständigen Benetzung des Vlieses (siehe Abbildung 7.6)

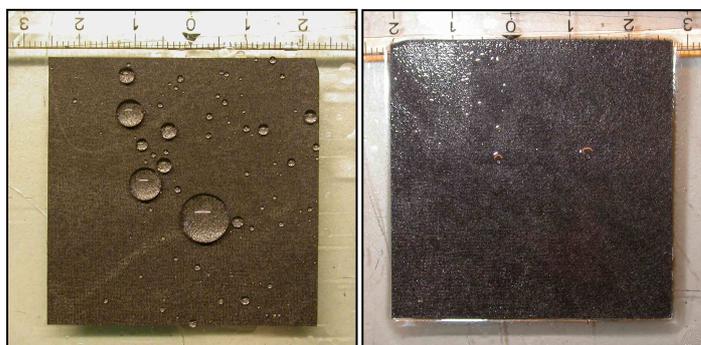


Abbildung 7.6: Benetzungsversuch an Kohlenstoffvlies (links: Wasser, rechts: Wasser mit Tensid)

Die Wasserpermeation in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms (siehe Abbildung 7.7) entspricht wieder der einer Membran.

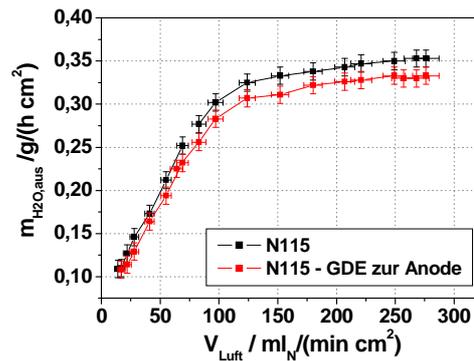


Abbildung 7.7: Wasserpermeation von Nafion® 115 und einer mit Vlies auf der Anode versehenen Nafion® 115 bei Tensidzusatz in der wässrigen Lösung (60 °C, Nafion® 115)

Wie in Kapitel 5 beschrieben, sind die auf der Anode am IEF-3 verwendeten, auf Kohlenstoffgewebe basierenden, GDLs hydrophobisiert. In unbenutztem Zustand perlt von diesen das Wasser zwar ab, wird dem Wasser jedoch Methanol zugegeben, so werden die Schichten nach kurzer Zeit benetzt. Dieser Vorgang wird durch höhere Temperaturen begünstigt. Mit dem verwendeten Vlies-Material verhält es sich ebenso. Den Messergebnissen folgend, lassen die auf Gewebe basierenden GDEs von Beginn an ausreichend Wasser durch, um auf der Anode nicht die Wasserpermeation zu vermindern.

7.1.4 Einfluss von Methanol auf die Wasserpermeation

Wird dem Wasser Methanol mit einer Konzentration von 1 bis 3 mol/l zugesetzt, so konnte kein Anstieg der Wasserpermeation beobachtet werden. Trotz der Tatsache, dass der Zusatz von Methanol zum Wasser, zu einer zusätzlichen Quellung der Membran führt. Auch diese Beobachtung unterstützt den Schluss, dass die Dicke der Membran nicht die Wasserpermeation beeinflusst.

7.1.5 Reproduzierbarkeit der Messungen

Für die eben vorgenommene Bewertung der Ergebnisse ist, neben der Fehlerbetrachtung, die Reproduzierbarkeit von Bedeutung. Es ist aus der Abbildung 7.8 erkennbar, dass die Wasserpermeation von drei identischen Proben in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms innerhalb der ermittelten Standardabweichung liegt.

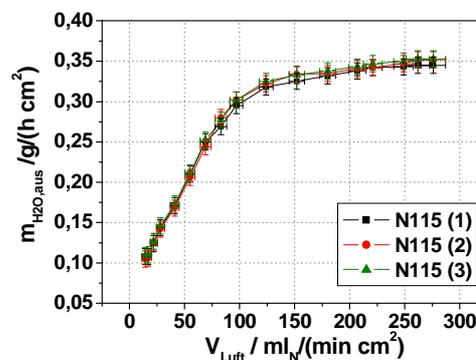


Abbildung 7.8: Wasserpermeation von drei Proben in Abhängigkeit von V_{Luft} (60 °C, Nafion® 115)

Die Qualität der Messungen genügt damit den Ansprüchen an die Reproduzierbarkeit.

7.1.6 Zusammenfassung

Es zeigt sich, dass verschieden dicke Membranen keine unterschiedliche Wasserpermeation aufweisen. Werden mit Elektroden versehene Proben vermessen, so führt dies zu einer reduzierten Wasserpermeation. Werden die GDEs mit einer höheren Presskraft auf die Membran gebracht, so reduziert sich hierdurch nochmals die Permeation von Wasser. Bei einer nur auf einer Seite mit einer auf Kohlenstoffgewebe basierenden GDE versehenen Probe, führt die GDE auf der Anode zu der gleichen Permeabilität wie bei einer Membran ohne Elektrode. Wird Vlies als Material für die GDE verwendet, so zeigt sich, dass dieses auch der Anode zugewandt, zu einer Verminderung der Wasserpermeation führt, jedoch nur solange es nicht vollständig benetzt wird, wie der Zusatz des Tensids zum die Anode überströmten Wasser gezeigt hat.

Zu niedrigeren Volumenströmen nimmt die Verweilzeit in der Testzelle zu und der Luft bleibt eine bessere Möglichkeit zur Aufnahme des Wassers. Entsprechend kommt es zu einem Anstieg der relativen Feuchte in der die Kathode überströmenden Luft.

Ein Einfluss von wässrigen Lösungen mit einer Konzentration von 1 bis 3 mol/l an Methanol konnte nicht beobachtet werden.

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die in der verwendeten Plexiglastestzelle herrschenden Strömungsbedingungen denen einer DMFC-Testzelle recht nahe kommen.

7.2 Elektrochemische Leistung

Es werden nun die Ergebnisse der Messungen der elektrochemischen Leistung ohne die Bestimmung des Wasseraustrags und der Methanolpermeation gezeigt. Zuerst werden Messungen zur Reproduzierbarkeit gezeigt. Anschließend der Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren und das Verhalten unterschiedlich dicker Membranen auf die Lage der Strom-Spannungs-Kennlinie. Der Einfluss der Edelmetallbelegung und ausgewählter Herstellungsparameter werden dann im Anschluss gezeigt.

Die verwendeten Volumenströme auf Anode und Kathode orientieren sich dabei nicht an den geforderten Parametern, welche für das Aufrechterhalten einer Wasserautarkie erforderlich wären. Sie entsprechen einem Lambda von 4,4 auf der Kathode und 4,2 auf der Anode, jeweils auf eine Stromdichte von 500 mA/cm^2 ¹⁹ bezogen. Zu niedriger Stromdichte erhöht sich somit der stöchiometrische Überschuss an Sauerstoff und Methanol.

In Teilen überschneiden sich die hier gezeigten Ergebnisse mit denen unter Punkt 7.3. So bei dem Einfluss der Membrandicke auf die elektrochemische Leistung. Unter Punkt

¹⁹ Es sollten eigentlich ein Lambda von je 4,0 auf Anode und Kathode bei 500 mA/cm^2 vorgegeben sein. Es handelt sich hier um einen fehlerhaft programmierten Eingangsparameter.

7.3 erfolgt aber die Fokussierung auf die Unterschiede bezüglich des Wasseraustrags und der Methanolpermeation.

7.2.1 Reproduzierbarkeitsmessungen

Um die erhaltenen Ergebnisse bewerten zu können, wurden immer wieder aus Standard-Elektroden gefertigte MEAs elektrochemisch charakterisiert. Hierbei wurden teilweise Elektroden gleicher Fertigungscharge und unterschiedlicher Fertigungschargen für die Herstellung der MEA verwendet. Das Aufbringen der Katalysatorschichten auf die Gasdiffusionsschicht geschah hierbei vorwiegend maschinell mittels des Deskcoaters.

Werden alle diese Messungen in einem Diagramm aufgetragen, so ergibt sich die in Abbildung 7.9 (rechts) gezeigte Kurvenschar. In der Abbildung ist für eine bessere Übersicht nur der für ein DMFC-System relevante Stromdichtebereich skaliert. Das vollständige Diagramm ist dem Anhang beigelegt (siehe Abbildung 9.15). Auf der x-Achse ist auch das sich bei der entsprechenden Stromdichte einstellende λ mit aufgetragen.

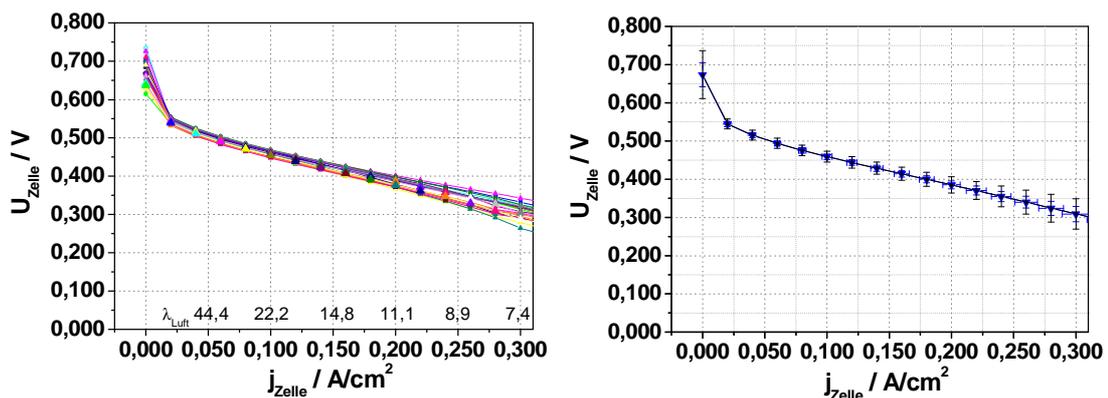


Abbildung 7.9: Strom-Spannungs-Kennlinien von 21 Standard-MEAs (links) und deren Mittelwerte mit einfacher und doppelter Standard-Abw. (rechts) (70°C , Nafion[®] 115, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $\lambda_{\text{A}} = 4,2$ und $\lambda_{\text{K}} = 4,4$ @ 500 mA/cm^2)

Bei der hier verwendeten Kombination von HiSpec[™] 10000 für die Anode und HiSpec[™] 9000 für die Kathode handelt es sich um die bis Ende 2006 im IEF-3 verwendeten Standard-Katalysatoren. Da die Zellspannung einer Einzelzelle in einem DMFC-System nicht unter 350 mV fallen darf, sind Stromdichten bei Zellspannungen kleiner als 350 mV somit ohne Relevanz. Unterhalb dieser Stromdichten zeigen die MEAs einer Stichprobe aus 21 Proben eine gute Reproduzierbarkeit (siehe Abbildung 7.9, rechts). Die einfache Standardabweichung beträgt bei 100 mA/cm^2 7 mV bei einer Zellspannung von 460 mV und bei 150 mA/cm^2 8 mV bei einer Zellspannung von 422 mV . Die Reproduzierbarkeit bis zu 200 mA/cm^2 ist hinreichend gut. Bei einer Zellspannung von $> 350 \text{ mV}$ und der dabei herrschenden Stromdichte ist der Punkt der

maximalen Leistung P_{Max} der am IEF-3 verwendeten MEAs noch nicht erreicht²⁰. Die maximale Leistung ist somit nicht als eine charakteristische Größe anzusehen.

Die angestrebte Edelmetallbelegung von 2 mg/cm^2 ist nicht bei allen vermessenen MEAs exakt erreicht. Wird der Mittelwert der jeweiligen anodischen bzw. kathodischen Belegung ermittelt und die einfache Standardabweichung bestimmt, so beträgt die mittlere Edelmetallbelegung auf der Anode um $2,3 \text{ mg/cm}^2$ bei einer Standardabweichung von $\pm 0,4 \text{ mg/cm}^2$ und auf der Kathode $2,1 \text{ mg/cm}^2$ bei einer Standardabweichung von $\pm 0,3 \text{ mg/cm}^2$. Ebenso konnte beim Übersprühen der Elektroden mit Nafion[®] nicht immer die angestrebte Belegung von 1 mg/cm^2 exakt erreicht werden (Mittelwert aller vermessenen Elektroden von $1,0$ bei $\pm 0,3 \text{ mg/cm}^2$). Eine Korrelation der ermittelten Schwankung der Edelmetallbelegung mit dem Verlauf der Strom-Spannungskennlinie ist nicht zu erkennen. In Kapitel 7.2.3.3 wird noch auf die Auswirkungen auf die Performance bei einer Variation der Edelmetallbelegung eingegangen. Des Weiteren ist ebenfalls kein Einfluss bezüglich einer maschinellen Elektrodenherstellung mit der Beschichtungsanlage Deskcoater oder mittels des Tischrakels Erichsen MC509 zu erkennen (siehe Anhang Abbildung 9.16). Ein nach diesem Parameter sortiertes Diagramm ist dem Anhang beigefügt.

7.2.2 Materialien

7.2.2.1 Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren

In der Arbeit von Schlumbohm [193, pp. 171-176] wurde mittels der statistischen Versuchsplanung der maßgebliche Einfluss bei der Entwicklung von Katalysatordispersio- nen in der Art des verwendeten Katalysators identifiziert. In der Abbildung 7.10 ist die elektrochemische Spannung in Abhängigkeit der Stromdichte von MEAs mit unter- schiedlichen Katalysatoren für die Kathode abgebildet. Die Leistungssteigerung spie- gelt ungefähr die Entwicklung der MEA-Herstellung der letzten 5 Jahre am IEF-3 wie- der. Werden die Messungen der MEAs mit jeweils gleichem Katalysator gemittelt, so ergeben sich die folgenden Verläufe der Strom-Spannungs-Kennlinien (Abbildung 7.10, rechts).

²⁰ Bei Zellen mit schlechter Performance ist dies natürlich möglich. Die elektrochemische Leistung läge hierbei deutlich unter denen der zurzeit im IEF-3 verwendeten Standard-MEAs.

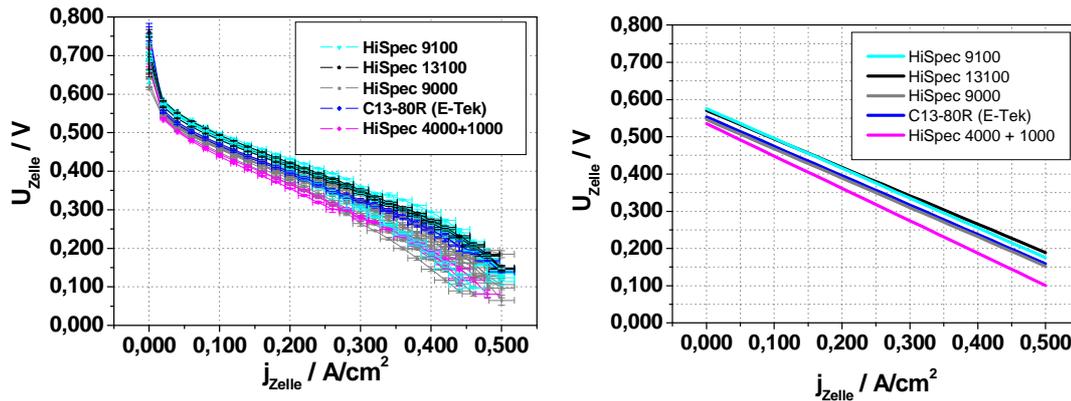


Abbildung 7.10: Strom-Spannungs-Kennlinien unterschiedlicher Katalysatoren für die Kathode. Rechts: gemittelte Werte (70 °C, Nafion[®] 115, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

Durch die Verwendung eines anderen Katalysators kann die Leistung gesteigert werden. Grob lässt sich die Tendenz erkennen, dass die Leistungsfähigkeit mit Anstieg des Edelmetallanteils ansteigt. Wie bereits erwähnt, werden von den Katalysatorherstellern auf Ruß geträgerte Katalysatoren mit einem Edelmetallanteil von 60 bis 80 Gew.-% für die Anwendung in einer DMFC empfohlen. Der Nafionanteil in der Katalysatorschicht beträgt je nach Katalysator 20 bis 30 Gew.-%. Es sei hier gleich angemerkt, dass Untersuchungen der Variation des Nafionanteils in der anodischen Katalysatorschicht, bei der relevanten Stromdichte im Bereich von 15 bis 40 Gew.-%, zu keinem signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Leistungen geführt haben [194], [195].

Eine Beeinflussung der Leistung durch die Verwendung anderer Katalysatoren auf der Anode ist auch möglich [193, pp. 171-176]. Es wird hierauf nicht weiter eingegangen.

In [122] wurden anstelle von Kohlenstoffgeweben als Material für die GDL auch Vliese aus Kohlenstoff verwendet. Die Lage der UI-Kennlinien in dem für ein System relevanten Stromdichtebereich unterscheidet sich bei den verwendeten Materialien nicht signifikant. Allerdings lassen sich aus Vliese hergestellte Elektroden handwerklich besser handhaben als auf Gewebe basierende Elektroden. Bei aus Gewebe gefertigten Elektroden ist eine exakte Positionierung auf der Membran schwieriger als bei Vliesen. Wobei als Nachteil bei den Vliesen die Katalysatorschichten beim Stanzen oder Schneiden leichter abbröckeln, als dieses auf Geweben als Support zu beobachten ist.

7.2.2.2 Einfluss unterschiedlich dicker Membranen

Untersucht wurden MEAs mit den Membranen Nafion[®] 112, 1135, 115 und 117 (Membrandicken von 51, 89, 127, 183 μm). Bei den in Abbildung 7.11 gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien handelt es sich um die Mittelwerte von jeweils mindestens drei charakterisierten MEAs pro Membrantyp.

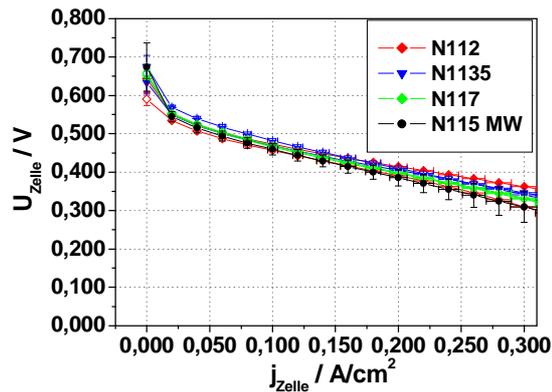


Abbildung 7.11: Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs bei der Verwendung unterschiedlich dicker Membranen (70 °C, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A=4,2$ und $\lambda_K=4,4$ @ 500 mA/cm²)

Im relevanten Stromdichtebereich ist kein Einfluss der Membrandicke auf die Zellspannung zu erkennen. Bei höheren Stromdichten scheinen dünnere Membranen eher einen Vorteil zu besitzen. Eine Abbildung, in der die vollständige Stromdichteveriation gezeigt wird, ist dem Anhang beigefügt (siehe Abbildung 9.17). Dünnere Membranen weisen einen geringeren ionischen Widerstand auf. Dieses kann als Erklärung angeführt werden, da bei hohen Stromdichten eine Limitierung der Leistung durch die abnehmende Leitfähigkeit erfolgt. Auf Unterschiede in der Methanolpermeation oder im Wasseraustrag wird in Kapitel 7.3.3.1 eingegangen.

7.2.3 Herstellungsbedingungen

Bezüglich der Herstellungsbedingungen wurden der Einfluss der Dispergiermethode und der Einfluss der Presskraft bei der Assemblierung der Elektroden zur MEA untersucht.

7.2.3.1 Einfluss unterschiedlicher Dispergiermethoden

In [197], [198], [199], [200], [201], [202] wird der Einfluss des Dispergierverfahrens und des für die Herstellung der Katalysatorsuspension verwendeten Dispersionsmittels auf die resultierende elektrochemische Leistung der hergestellten Katalysatorschichten untersucht. Es wird gezeigt, dass die Auswahl des Dispersionsmittels und des Dispergierverfahrens einen Einfluss auf die elektrochemische Leistung der so hergestellten MEA hat. In Schlumbohm [177] und Vahlenkamp [182] konnte dieses nicht verifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Leistungen von MEAs mit kathodischen Katalysatorschichten die aus Dispersionen, welche durch Hochgeschwindigkeitsdispergieren, einem Magnetrührer und auch gänzlich ohne Dispergierung hergestellt wurden, untersucht. Hierbei unterscheiden sich die dort auftretenden Scherkräfte stark voneinander [193, pp. 27-36].

Bei der Herstellung von Katalysatorsuspensionen gänzlich ohne ein Dispergierverfahren musste, um eine Suspension mit ausreichend hoher Viskosität zu erhalten, das Volumen an Suspensionsmittel reduziert und außerdem 18 Gew.-% eines Graphits mit

hinzugegeben werden. Bei den durch Hochgeschwindigkeitsdispargierung hergestellten Suspensionen wurde einmal mit der maximalen möglichen Drehzahl von 39000 min^{-1} anstelle von sonst maximal 18000 min^{-1} dispergiert. Für die Dispergierung mittels eines Magnetrührers musste die Suspension 3 Tage gerührt werden, um eine ausreichende Viskosität zu erhalten.

Die so hergestellten Katalysatorschichten führen, als MEA verarbeitet, zu den in Abbildung 7.12 gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien.

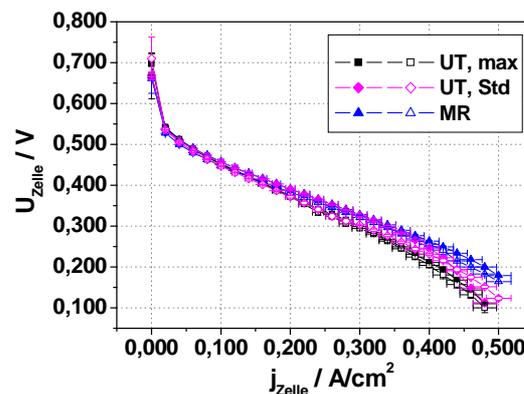


Abbildung 7.12: Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs bei der Verwendung von mit unterschiedlichen Dispergiermethoden hergestellten Katalysatorsuspensionen (Kathode) ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion[®] 115, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $\lambda_{\text{A}}=4,2$ und $\lambda_{\text{K}}=4,4$ @ 500 mA/cm^2)

Es ist wiederum kein signifikanter Unterschied in der Lage der Strom-Spannungskennlinien zwischen den mit unterschiedlichen Dispergierv Verfahren hergestellten Kathoden zu erkennen.

Die Kennlinien der gänzlich ohne eine zusätzliche Suspendierung hergestellten MEAs werden erst gezeigt, wenn es um einen möglichen Einfluss von Additiven in der Katalysatorschicht geht. Bis zu einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 sind diese jedoch mit den hier gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien vergleichbar.

7.2.3.2 Einfluss der Presskraft bei der MEA-Assemblierung

Die am IEF-3 angewandten Standard-Bedingungen für das Heißverpressen der Elektroden mit den Membranen zur MEA betragen $130 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Presskraft von $0,5 \text{ kN/cm}^2$ für 3 min. Wie in Kapitel 5 gezeigt, nimmt die Schichtdicke der Katalysatorschicht, wie auch die der Gasdiffusionsschicht, mit zunehmendem Pressdruck ab. Ebenso nimmt mit steigender Presskraft die Luftdurchlässigkeit der Schichten ab. Bereits bei einer unter Standardbedingungen verpressten, auf Kohlenstoffgewebe oder auf -Vlies basierenden Gasdiffusionselektrode, sinkt im Vergleich zur unverpressten, die Luftpermeabilität um 75 %. Was prozentual viel erscheint, relativiert sich, wenn überschlagen wird, wieviel Luft während des Betriebs der kathodischen Katalysatorschicht zugeführt werden muss. Bezogen auf die Permeabilität für Luft nach dem Verpressen, ist die GDE immer noch um ein vielfaches durchlässiger, als notwendig, um die Katalysatorschicht mit Sauerstoff zu versorgen. Außerdem handelt es sich bei der Messung der Luftpermeabilität um eine Konvektion, bei der die Luft die Probe orthogo-

nal durchströmt. Bei der GDE einer MEA ist das Abströmen der Luft durch die Elektrode aufgrund der sich anschließenden Membran dagegen nicht möglich.

Nach einer zunächst starken Abnahme der Luftpermeabilität (siehe Abbildung 7.13), schwächt sich die weitere Abnahme mit zunehmender Presskraft ab. Eine Presskraft über 3 kN/cm^2 führt zu einer Ablösung von Katalysatorschicht und Microlayer von der GDL auf die PTFE- oder FEP-Folie, zwischen die die Probe gelegt ist. Die verwendeten Folien verhindern einen direkten Kontakt der Elektrode mit den aus Edelstahl bestehenden Pressplatten. Wie in Kapitel 5 bemerkt, ist eine Assemblierung von auf Geweben basierenden GDEs zur MEA nur bis zu einer Presskraft von 3 kN/cm^2 möglich. Dies entspricht bereits dem 6-fachen der Standard-Presskraft.

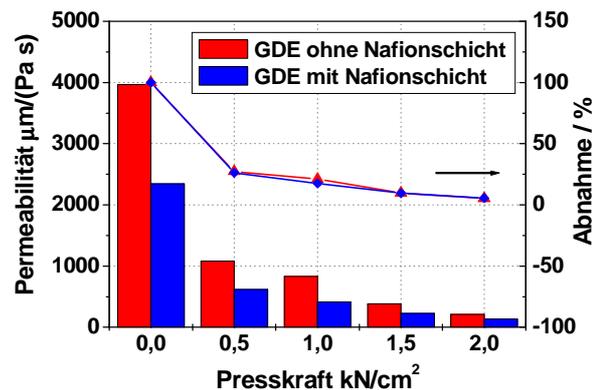


Abbildung 7.13: Abnahme der Luftpermeabilität in Abhängigkeit der Presskraft bei der Assemblierung

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der mit unterschiedlichen Presskräften assemblierten MEAs wird in der Abbildung 7.14 gezeigt.

Eine Presskraft von $1,5 \text{ kN/cm}^2$ führt bis $0,150 \text{ A/cm}^2$ zu einer vergleichbaren und bei höheren Stromdichten zu einer verbesserten Zellspannung gegenüber den mit Standard-Bedingungen assemblierten MEAs. Die mit $3,0 \text{ kN/cm}^2$ assemblierten MEAs zeigen dagegen eine deutlich geringere Leistung (siehe Abbildung 7.14). Dem Anhang ist eine Abbildung mit der gesamten Stromdichteveriation (siehe Abbildung 9.18) beigelegt. Eine mögliche Auswirkung der erhöhten Presskraft auf Wasseraustrag und Methanolpermeation wird in Kapitel 7.3 gezeigt.

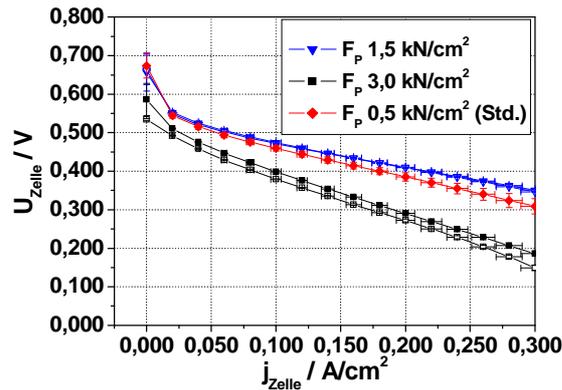


Abbildung 7.14: Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs die bei unterschiedlichen Presskräften assembliert wurden (Kathode) (70 °C, Nafion[®] 115, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)

Auf Kohlenstoffgewebe basierende Gasdiffusionsschichten bzw. die dort aufgetragenen Microlayer, wie auch die hierauf aufgetragenen Katalysatorschichten, weisen eine mehr oder weniger rissige Oberfläche auf. Wird eine Nafion[®]-Membran einseitig mit einer Gasdiffusionselektrode verpresst und die Katalysatorschicht durch die Membran hindurch betrachtet, so zeigt sich, dass die Risse annähernd vollständig verschwinden (siehe Abbildung 7.15). Die auf den unteren Aufnahmen erkennbaren linienförmigen Strukturen rühren von der Oberfläche einer bei dem Verpressen zwischen Membran und der metallischen Pressplatte gelegten PTFE-Folie her.

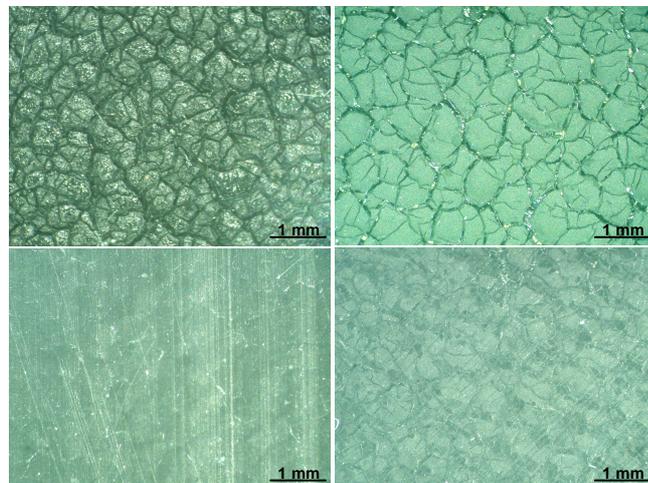


Abbildung 7.15: Risse in den Katalysatorschichten vor (oben) und nach (unten) dem einseitigen Verpressen mit Nafion[®]115 unter Std.-Bedingungen. Links mit Nafion[®] übersprühte Elektrode, rechts nicht übersprüht. (jeweils identischer Bildausschnitt; 20-fache Vergrößerung; Katalysator Hispec[™] 9000)

Dieses Verhalten ist auch beim Verpressen der Elektroden auf ein Perfluorethylenpropylen-Copolymer (FEP) zu erkennen (siehe Anhang Abbildung 9.19). Bei FEP handelt es sich zwar um einen thermoplastischen Kunststoff, mit jedoch vorwiegend duroplastischen Eigenschaften, d. h. dass dieses, im Vergleich zu Nafion[®], deutlich geringere Fließigenschaften aufweist. Das bei der Verwendung von Nafion[®] mögliche Eindringen des Polymers in die Risse und eine hierdurch verursachte Fehlinterpretation ist hierbei nicht zu erwarten.

Die Anteile an Rissen als Qualitätskriterium heranzuziehen ist somit fraglich. Dies ebenso unter dem Gesichtspunkt, dass sich die glatte Oberfläche der Nafion[®]-Membran bei dem Verpressen und auch während des Betriebs verändert. Werden nach der Herstellung einer MEA durch Heißverpressen die Elektroden von der Membran entfernt, so weist diese eine strukturierte Oberfläche auf. Die Glasübergangstemperatur bei der ein Polymer eine hohe Bereitschaft zur Verformung aufweist, liegt bei Nafion[®] in der protonierten Form im Bereich von 105 bis 123 °C [204]. Diese Temperatur wird bei dem Heißverpressen bei der MEA-Assemblierung überschritten. Unterhalb dieser Temperatur findet kein ausreichender Verbund zwischen der Elektrode und Membran statt.

Membranen, die in einer MEA im DMFC-Stack betrieben wurden, weisen nach dem Ausbau und der Entfernung der Elektroden eine noch stärker ausgeprägte strukturierte Oberfläche auf. Neben dem Abdruck der GDL, ist hierbei auch die auf der Anode verwendete Strömungsverteilungsstruktur eingepreßt (siehe Anhang Abbildung 9.20). Die Glasübergangstemperatur von Nafion verringert sich auch bei der Anwesenheit von Wasser in dem Polymer [203]. In dem Kapitel 7.4 wird auf den Rissanteil jedoch, im Kontext der Zugabe von Additiven, noch einmal eingegangen.

7.2.3.3 Einfluss unterschiedlicher Edelmetall-Belegungen

Wird auf der Kathode unter Verwendung von HiSpec[™] 9000 die Edelmetallbelegung der Elektroden variiert, so führt dies bei einer Reduzierung der Edelmetallbelegung zu einer Verschiebung der Strom-Spannungs-Kennlinie zu niedrigeren Spannungen hin (siehe Abbildung 7.16).

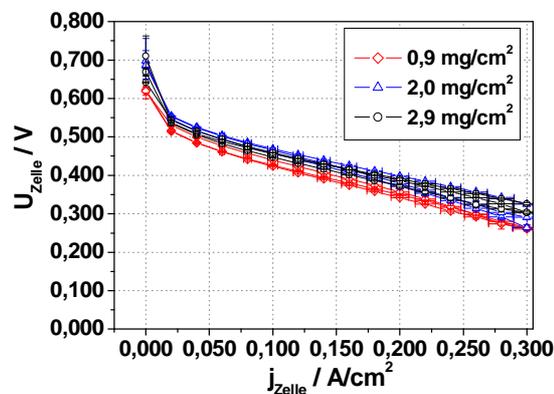


Abbildung 7.16: Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit Variation der Edelmetallbelegung der Kathode (70 °C, Std.-Anode, Nafion[®] 115, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

Bei höheren Belegungen ($> 2 \text{ mg/cm}^2$) ist eine Erhöhung der Zellspannung bei konstanter Stromdichte dagegen nicht zu beobachten (vollständige Stromdichteveriation siehe Anhang Abbildung 9.22). Das Gleiche Verhalten gilt auch für die Katalysatorbelegung auf der Anode [193, pp. 171-176].

7.2.4 Variation der Betriebsparameter

7.2.4.1 Einfluss der Betriebstemperatur

Bei der einzigen Variation von Betriebsparametern bei der rein elektrochemischen Charakterisierung im Zeitraum der Arbeit, handelt es sich um die Umstellung der Zelltemperatur von 80 °C auf 70 °C. Die Umstellung an den Testständen wurde vorgenommen, weil eine Temperatur von 70 °C der sich einstellenden Stacktemperatur der im IEF-3 konstruierten DMFC-Systeme näher kommt.

Es ist bei den Messungen mit den hier verwendeten Testständen kein signifikanter Unterschied auf die Lage der Strom-Spannungs-Kennlinien zwischen einer Zelltemperatur von 80 °C und 70 °C zu erkennen (siehe Abbildung 7.17).

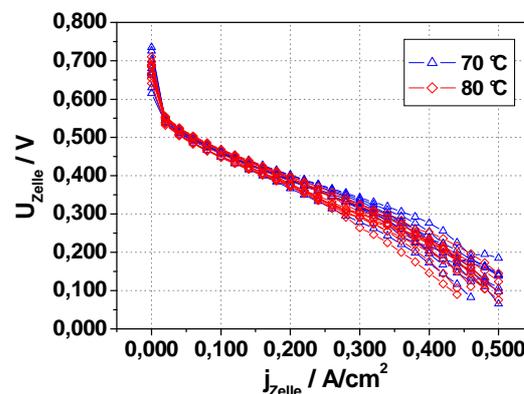


Abbildung 7.17: Strom-Spannungs-Kennlinien bei 70 °C bzw. 80 °C charakterisierter MEAs (Std.-MEAs, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

Normalerweise lässt sich bei chemischen und auch elektrochemischen Reaktionen immer eine Temperaturabhängigkeit erkennen [196]. So ist die Wasserpermeation und wie später noch gezeigt wird, auch die Methanolpermeation deutlich von der Temperatur abhängig. Möglicherweise kompensieren gegenläufige Effekte hier den Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie. So ist es möglich, dass eine Erhöhung der Methanolpermeation und eine damit verbundene Erhöhung der Mischpotentialbildung auf der Kathode, eine mit der Temperatur steigende Erhöhung der elektrochemischen Reaktion kompensiert.

7.2.5 Zusammenfassung

Die von der Stromdichte abhängige Zellspannung ist im Stromdichtebereich der für ein DMFC-System relevant ist, bei gegebenen Katalysatoren für die Anode und die Kathode, invariant gegenüber den Dicken der für die Membran-Elektroden-Einheiten verwendeten Membranen, dem Dispergiervorgang bei der Herstellung der Katalysatorsuspension und der untersuchten Presskraftvariationen bei der Assemblierung der Elektroden und Membranen zur MEA. Dagegen zeigt sich aber sehr wohl ein Einfluss von der Art des verwendeten Katalysators auf die elektrochemische Performance und bei einer Reduzierung der Edelmetallbelegung der Elektroden. Eine Erhöhung der Edelmetallbelegung auf über 2mg/cm² führt zu keiner weiteren Steigerung der elektrochemischen Leistung.

Wären die beiden zuletzt genannten Einflüsse nicht vorhanden, so würde dies die Annahme unterstützen, dass eine nicht der MEA zuzuordnende Limitierung der elektrochemischen Performance vorläge. So zum Beispiel eine hervorgerufene Limitierung über die verwendete Testzelle oder über die Betriebsbedingungen, wie die Überströmung mit den Betriebsmitteln oder die Methanol- bzw. Sauerstoffkonzentration auf der Anode und Kathode.

Die Risse in den Katalysatorschichten verschwinden weitgehend nach dem Heißverpressen der Elektrode mit der Membran. Ob der Rissanteil der Elektrode daher als Qualitätsmerkmal heranzuziehen ist, ist damit fraglich, zumal auch die Membran nach dem Verpressen und im Betrieb sich in ihrer Oberflächenstruktur verändert.

7.3 Elektrochemische Leistung, Wasseraustrag und Methanolpermeation von symmetrischen MEAs

7.3.1 Reproduzierbarkeit

Bezüglich der Parameter Methanolpermeation, Wasseraustrag und Zellspannung zeigen die Messungen eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit (siehe Abbildung 7.18). Auf den Verlauf der Messkurven wird erst später eingegangen.

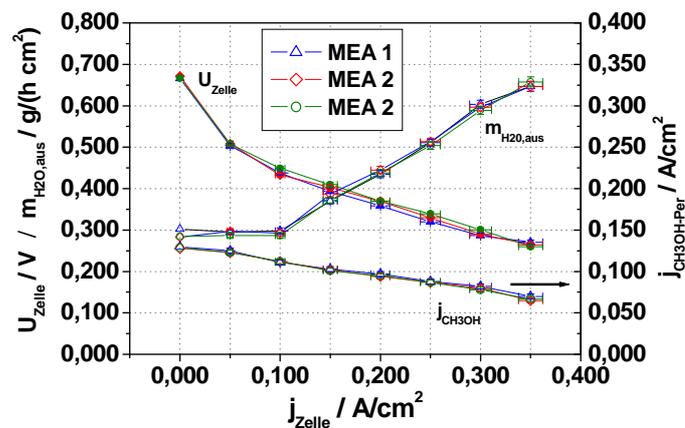


Abbildung 7.18: Zellspannung, Methanolpermeation und Wasseraustrag von 3 Proben in Abhängigkeit der Stromdichte (Std.-GDEs, Nafion® 115, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = \lambda_K = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Die Messungen zeigen eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit bezüglich der Parameter Methanolpermeation, Wasseraustrag und Zellspannung. Auf den Verlauf der Messkurven wird erst später eingegangen.

Für einen Vergleich von Messwerten ist es notwendig, die Messwerte immer nach der identischen Vorgehensweise aufzunehmen. So lässt sich bei der Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie nur durch eine Variation der Messzeit pro eingestellte Stromdichte die Lage der Zellspannung verschieben (siehe Abbildung 7.19, links).

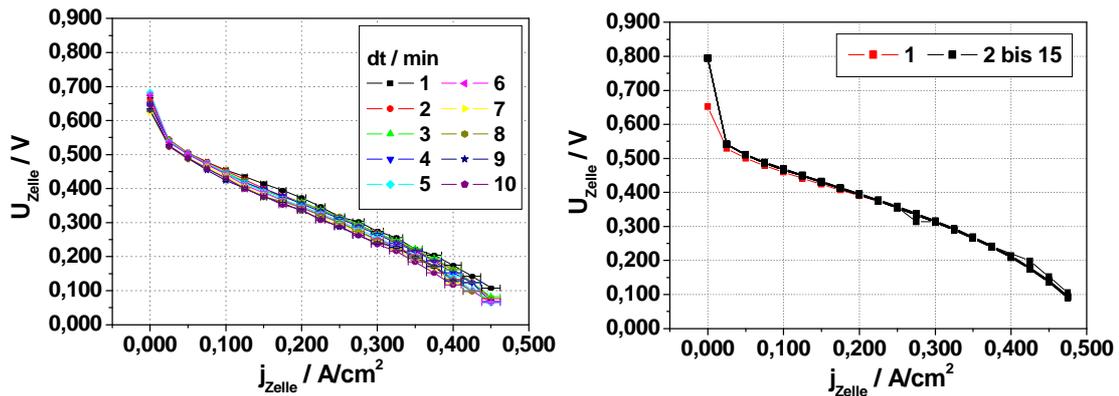


Abbildung 7.19: Zellspannung bei der Variation der Haltezeit pro vorgegebener Stromdichte (links). Aufnahme von 15 UI-Kennlinien mit konstanter Haltezeit pro vorgegebener Stromdichte (rechts) (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = \lambda_K = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Werden nacheinander Strom-Spannungs-Kennlinien mit identischen Messzeiten für die jeweils vorgegebene Stromdichte aufgenommen, so liegen die Kennlinien übereinander (siehe Abbildung 7.19, rechts). Nur die erste Kennlinie weicht in ihrer Lage, vor allem bei der Ruheklemmspannung ab, Grund hierfür ist eine andere Vorgeschichte der Messung. Die zeitlichen Abstände der Aufnahme der übrigen UI-Kennlinien sind dann identisch. Ohne genaue Angaben bezüglich der Vorgehensweise bei der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien, ist es nicht möglich diese untereinander zu vergleichen.

7.3.1.1 Bestimmung der Methanolpermeation über die CO₂-Entwicklung

Die Bestimmung des auf die Kathode permeierten Methanols geschieht über die Messung des bei der Oxidation entstehenden Kohlendioxid. Da auch auf der Anode unter Strombelastung Kohlendioxid entwickelt wird und dieses, wie in Kapitel 3 beschrieben, durch die Membran permeieren kann, muss bekannt sein, ob dieses auf der Kathode die Bestimmung der Methanolpermeation beeinflusst. Bei Versuchen bei denen die Anode einer feuchten bzw. gequollenen MEA mit reinem Kohlendioxid beaufschlagt wurde, konnte auf der Kathode kein CO₂-Signal detektiert werden (siehe Anhang Abbildung 9.24). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das auf der Kathode gemessene Kohlendioxid nur durch das permeierte Methanol verursacht wird.

Des Weiteren wird von einem vollständigen Umsatz des auf die Kathode permeierten Methanols zu Kohlendioxid ausgegangen. Um diese Annahme zu überprüfen wurde der Sauerstoffgehalt im über die Kathode strömenden Gasstrom sukzessive von 20 auf 100 Vol-% erhöht. Würde nicht alles Methanol umgesetzt, so sollte sich mit steigendem Sauerstoffanteil der Umsatz an Methanol erhöhen. Es konnte kein Anstieg des CO₂-Signals gemessen werden (siehe Anhang Abbildung 9.25).

7.3.2 Variation der Betriebsparameter

7.3.2.1 Einfluss der Vorbefeuchtung des Luftvolumenstroms

Wird im stromlosen Betrieb der in die Testzelle eingehende Luftvolumenstrom mit der Menge an Wasser befeuchtet, welcher der aktuellen Wasserpermeation entspricht, so lässt sich die Wasserpermeation vollständig zurückdrängen (siehe Abbildung 7.20). Durch die Vorbefeuchtung wird der Konzentrationsgradient für Wasser auf der Kathode ausgeglichen.

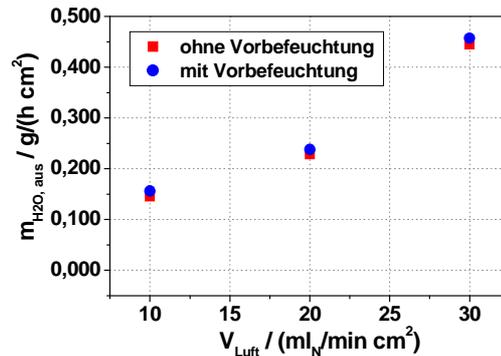


Abbildung 7.20: Wasseraustrag mit und ohne Vorbefeuchtung des eintretenden Luftvolumenstroms (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, λ_A= 4,0 @ 500 mA/cm²)

Es wird bei dem Versuch dem Luftvolumenstrom der Massenstrom an Wasser hinzugegeben, der der aktuellen Wasserpermeation entspricht. Dies führt zu keinem erhöhten Wasseraustrag, entsprechend ist die Permeation zum Erliegen gekommen. Auch die Methanolpermeation, hier nicht gezeigt, sinkt mit der Vorbefeuchtung um etwa 1/5. Die Ruhespannung wird hierdurch nicht beeinflusst.

Wird unter Strombelastung die in die Zelle eintretende Luft vorbefeuchtet, so zeigt sich auch hierbei kein Einfluss auf die Zellspannung (siehe Abbildung 7.21).

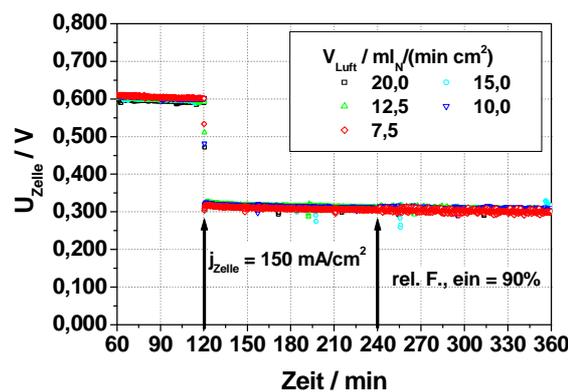


Abbildung 7.21: Einfluss der Vorbefeuchtung des Luftvolumenstroms auf die Zellspannung (j_{Zelle} = 150 mA/cm², Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, λ_A= 4,0 @ 500 mA/cm²)

Da hierbei als Strömungsverteilungsstruktur ein 1-fach Mäander verwendet wurde, zeigt sich auch bei niedrigen Luftvolumenströmen eine über die Messzeit sehr konstante Zellspannung.

7.3.2.2 Einfluss der Überströmung der Kathode

Für die geforderte Wasserautarkie ist auf der Kathode, je nach Auslegungspunkt, ein maximales Lambda von 2,2 bis 3,0 erforderlich. Des Weiteren sind die im System auftretenden Strombelastungen in der Regel unterhalb 200 mA/cm^2 . Die Methanolpermeation bei einer 1 M Methanol-Lösung und der Verwendung von Nafion® 115 als Membran liegt hierbei stromdichteabhängig im Bereich von $70\text{-}120 \text{ mA/cm}^2$. Wird nun der sich tatsächlich einstellende Sauerstoffüberschuss berechnet, so ergibt sich der in Abbildung 7.22 gezeigte Verlauf von Lambda und Gamma.

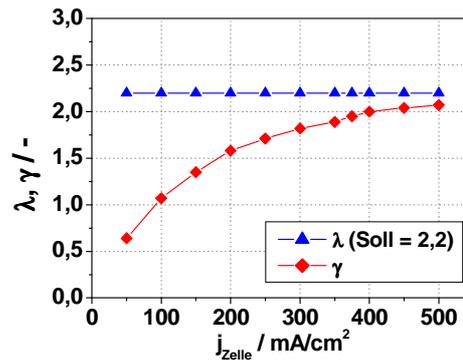


Abbildung 7.22: γ in Abhängigkeit der Stromdichte unter Berücksichtigung der Methanolpermeation bei einem λ von 2,2 (entspricht einem wasserautarken Betrieb bei einem T_{DP} von $48,8 \text{ }^\circ\text{C}$)

Es ist zu erkennen, dass bei niedrigen Stromdichten der vorhandene Luftüberschuss unter eins fällt. Ein Betrieb der Brennstoffzelle ist hier nicht mehr möglich. Dies trifft allerdings nur zu, wenn die Methanolpermeation bei der Vorgabe der Luftvolumenströme nicht mit berücksichtigt wird.

Als Konsequenz muss, auch bei einem DMFC-System die Messung der Methanolpermeation erfolgen, um diese bei der Nachführung des Luftvolumenstroms mit zu berücksichtigen. Alternativ ließe sich einmalig die Methanolpermeation in Abhängigkeit der Methanolkonzentration in der anodischen Betriebslösung und der aktuellen Stromdichte bestimmen und dieses Verhalten anschließend für die Steuerung des Luftvolumenstroms des DMFC-Systems in einem Kennfeld hinterlegen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass sich die Methanolpermeation über die Betriebszeit, bzw. über die Lebensdauer des Systems, nicht verändert.

In der Abbildung 7.23 ist die gemessene Wasser- und Methanolpermeation als Funktion des Luftvolumenstroms für Wasser und einer 1 M Methanol-Lösung dargestellt.

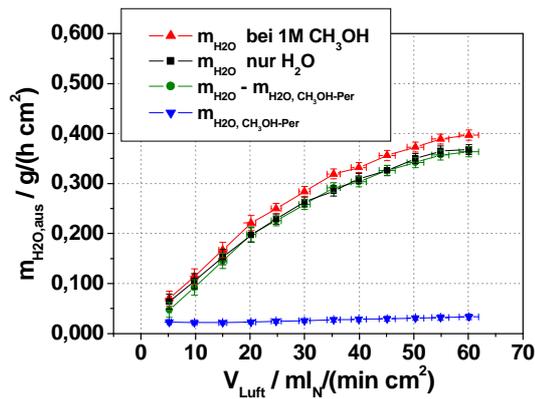


Abbildung 7.23: Wasser- und Methanolpermeation einer Standard-MEA mit Wasser bzw. einer 1 M Methanol-Lösung auf der Anode in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $V_{Pumpe} = 0,200$ ml/min)

Die Wasserpermeation folgt deutlich dem ansteigenden Volumenstrom. Bei der Methanolpermeation ist dieses Verhalten dagegen nicht so stark ausgeprägt. Da das Methanol sofort auf der Kathode oxidiert wird, bleibt der Konzentrationsgradient zwischen der Anode und der Kathode unverändert. Der größte Wasseraustrag tritt bei der 1 M Methanol-Lösung auf. Wird von dieser Kurve der Anteil des durch die Methanolpermeation entstehenden Wassers subtrahiert, so zeigt sich kein Unterschied mehr in der Höhe der Wasserpermeation. Die Exposition der Membran mit einer 1 M Methanol-Lösung führt somit nicht zu einer Änderung der Wasserpermeation. Dieses Verhalten ist auch erkennbar, wenn die Anode einer MEA zuerst nur mit Wasser überströmt wird und anschließend mit einer 1 M Methanol-Lösung (siehe Anhang Abbildung 9.23).

Wird bei der Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie die Methanolpermeation mit bestimmt, so zeigt sich, dass die Methanolpermeation mit steigender Stromdichte abnimmt (siehe Abbildung 7.24). Bezogen auf den Luftvolumenstrom kommt es bei sinkendem Volumenstrom zu einer leichten Abnahme. Die Methanolpermeation ist jedoch maßgeblich von der aktuellen Stromdichte abhängig. Das die anodische Katalysator-schicht erreichende Methanol wird dort im zunehmenden Maße zu Protonen und Kohlendioxid umgesetzt und kann entsprechend nicht mehr durch die Membran permeieren. Bei höherer Methanolkonzentrationen der anodischen Betriebslösung nimmt diese Abhängigkeit ab, da der Methanolumsatz auf der Anode, bei steigender Methanolpermeation, gleich bleibt (siehe Anhang Abbildung 9.27). Die elektrochemische Performance ist bei höheren Methanolkonzentrationen niedriger, allerdings ist aufgrund der höheren Methanolpermeation die Sauerstoffstöchiometrie auf der Kathode niedriger. Würde die Methanolkonzentration in Abhängigkeit der Stromdichte geregelt werden, könnte die Methanolpermeation bei einer ausreichenden Versorgung der Anode minimiert werden.

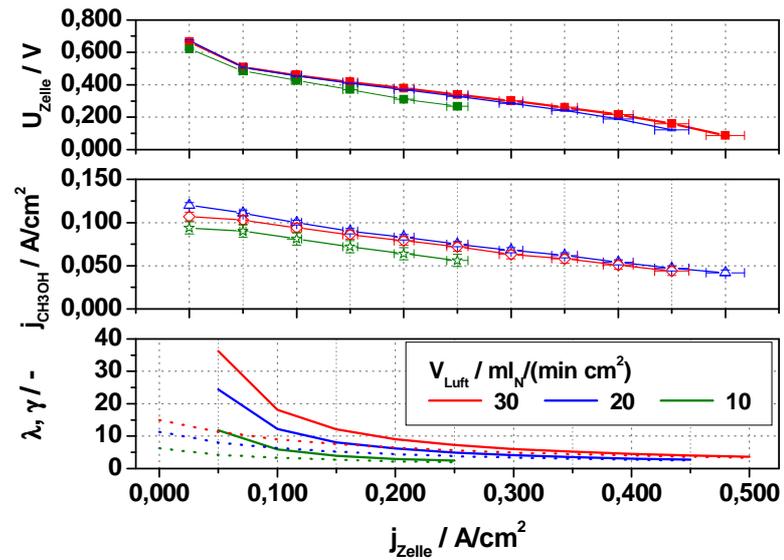


Abbildung 7.24: Zellspannung, Methanolpermeation, λ und γ in Abhängigkeit der Stromdichte bei drei unterschiedlichen Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Die Zellspannung ist bei den beiden höheren Volumenströmen annähernd identisch, wobei bei 20 ml_N/(min cm²) eine Strombelastung mit 500 mA/cm² nicht mehr möglich ist. Bei 10 ml_N/(min cm²) beträgt die maximale Strombelastung nur noch 250 mA/cm². Der Unterschied zwischen λ und γ ist bei niedrigen Stromdichten am größten, da hier das Verhältnis des permeierenden Methanols zur aktuellen Stromdichte am höchsten ist. Mit zunehmender Stromdichte nähern sich die Kurven dann an. Bei einem Luftvolumenstrom von 10 ml_N/(min cm²) bricht die Zellspannung bei einem λ von 2,4 und einem γ von 1,9, bei 20 ml_N/(min cm²) bei einem λ von 2,7 und einem γ von 2,5 ein.

Der Wasseraustrag wird mit zunehmender Stromdichte trotz der unterschiedlichen Volumenströme ähnlich (siehe Abbildung 7.25). Unterhalb der Stromdichte bei der die Kurven zusammenlaufen, ist der Wasseraustrag von dem Luftvolumenstrom abhängig und bei niedrigerem Volumenstrom geringer.

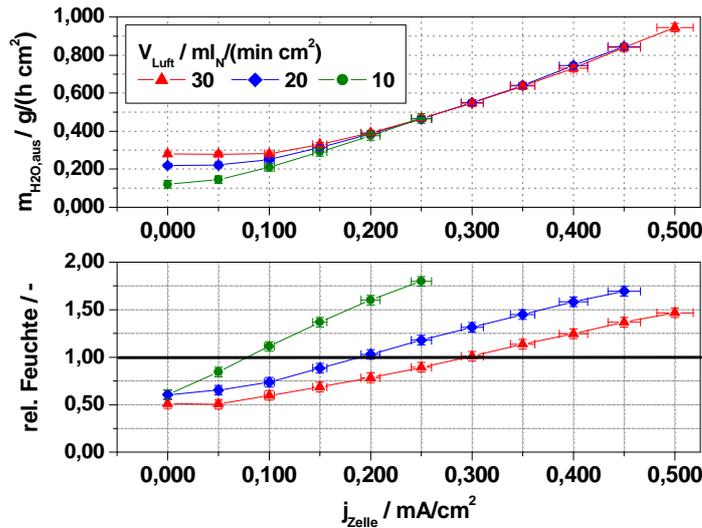


Abbildung 7.25: Wasseraustrag (oben) und resultierende relative Feuchte (unten) in Abhängigkeit der Stromdichte bei drei unterschiedlichen Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, λ_A= 4,0 @ 500 mA/cm²)

Bei der Betrachtung der relativen Feuchte bezogen auf die Zelltemperatur (untere Abbildung) ist zu erkennen, dass hier der Wert 1 bei niedrigen Volumenströmen früher überschritten wird. Wie schon gezeigt, ist hier die Wasserpermeation aufgrund des ausgeglichenen Konzentrationsgradienten zum Erliegen gekommen.

Für die Berechnung des resultierenden elektroosmotischen Drags müssen vom Gesamt-Wasseraustrag noch das durch die Methanolpermeation und die elektrochemische Reaktion entstehende Wasser abgezogen werden. Der Wasseraustrag lässt sich in Beachtung der Massenbilanz mit der Formel (7.1) bestimmen.

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{z_e \cdot F} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot j_{Zelle} + \frac{1}{3} \cdot j_{CH_3OH-Per.} + j_{Zelle} \cdot EOD \right) + \dot{m}_{H_2O,Permeation} \quad (7.1)$$

Da die Wasserpermeation durch einen Konzentrationsgradienten verursacht wird, darf dieser für die Bestimmung des EOD nicht mehr vorhanden sein. Unter der Annahme $\dot{m}_{H_2O,Permeation} \rightarrow 0$ ergibt sich für die Bestimmung des EOD:

$$EOD = \frac{\dot{m}_{H_2O} \cdot F}{M_{H_2O} \cdot j} - 0,5 - \frac{1}{3} \cdot \frac{j_{CH_3OH-Per.}}{j} \quad (7.2)$$

Wird aus den Messkurven nun der EOD bestimmt, so ergeben sich die in Abbildung 7.26 gezeigten Verläufe. Zur besseren Übersichtlichkeit wird der Wasseraustrag nochmals mit in dem Diagramm angegeben.

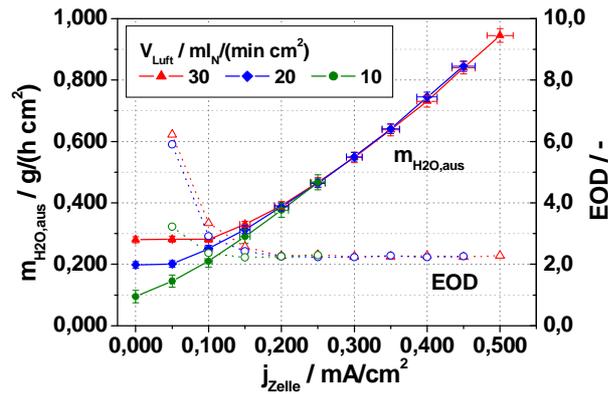


Abbildung 7.26: Elektroosmotische Drags in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Der EOD läuft mit zunehmender Strombelastung auf einen konstanten Wert zu. Erst ab hier wird nur der durch den EOD verursachte Wasseraustrag gemessen. Davor kommt es zu einer Überlagerung von EOD und Wasserpermeation. Da bei niedrigeren Luftvolumenströmen die maximale Wasserbeladung der Luft für Wasserdampf geringer ist, wird der Punkt der vollständigen Zurückdrängung der Wasserpermeation hier früher erreicht.

7.3.2.3 Einfluss der Überströmung der Anode

Die Zellspannung durch die Variation der Überströmung wird im gewählten Parameterbereich nicht beeinflusst (siehe Abbildung 7.27). Nur bei 0,100 ml/(min cm²) bricht die Zellspannung bei 400 mA/cm² ein. Die Methanolpermeation ist dagegen von der Überströmung abhängig und sinkt mit abnehmendem Volumenstrom. Die Methanolstöchiometrie auf der Anode vermindert sich durch die Methanolpermeation dabei im gleichen Maße wie auf der Kathode.

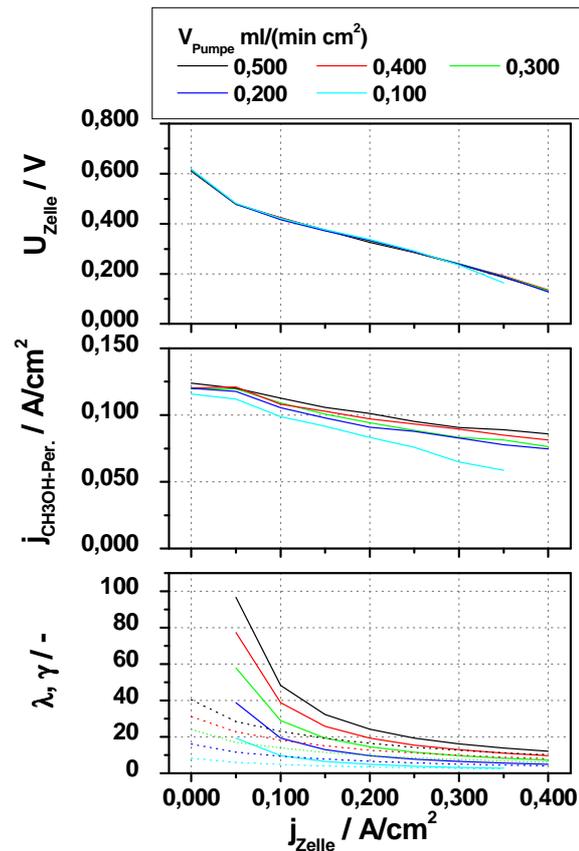


Abbildung 7.27: Zellspannung, Methanolpermeation, λ und γ in Abhängigkeit der Stromdichte bis 400 mA/cm^2 bei Variation des Volumenstroms auf der Anode (Std.-MEA, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, Luft, 1 bara, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, $\lambda_K = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)

Mit zunehmender Strombelastung und abnehmendem Volumenstrom auf der Anode erhöht sich dort das Verhältnis von Gas zur Flüssigkeit (siehe Anhang Abbildung 9.21). Jedoch zeigt sich hierdurch kein Einfluss auf die Zellspannung. Mit einer Reduzierung der Methanolpermeation verringert sich der Anfall von Wasser auf der Kathode geringfügig.

7.3.2.4 Einfluss der Betriebstemperatur

Der Einfluss der Betriebstemperatur auf Zellspannung, Methanol- bzw. Wasserpermeation und den Wasseraustrag wird in Abbildung 7.28 gezeigt. Die Betriebstemperatur wurde hierbei zwischen 40 und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert.

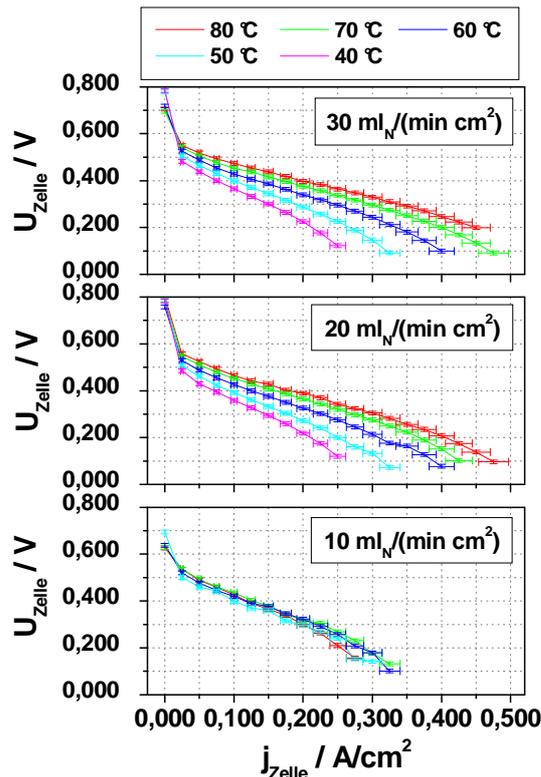


Abbildung 7.28: Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte bei 40 bis 80 °C bei drei unterschiedlichen Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$, Messzeit pro dj = 5 min)

Bei höheren Stromdichten ist bei 30 und 20 ml_N/(min cm²) zwischen 70 und 80 °C ein Unterschied in der Zellspannung zu erkennen. Dieses Verhalten steht erstmals im Widerspruch zu den in Kapitel 7.2.4.1 vorgestellten Messungen. Allerdings setzen sich in dem eben genannten Kapitel die gezeigten Messkurven aus den Mittelwerten von drei nacheinander aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien zusammen. Werden hier die einzelnen UI-Kennlinien betrachtet, so zeigt sich, dass die Schwankungen in der Zellspannung bei höheren Stromdichten zunehmen (siehe Anhang Abbildung 9.26). Entsprechend werden bei der Mittelwertbildung die Standardabweichungen größer. Eine Aussage, ob ein Unterschied in der Zellspannung zwischen 70 und 80 °C, besonders bei höheren Stromdichten, vorliegt, kann nicht vorgenommen werden. Zu niedrigerem Luftvolumenstrom werden temperaturabhängige Unterschiede in der Zellspannung geringer. Bei V_{Luft} von 10 ml_N/(min cm²) ist ein Betrieb bei 40 °C nicht mehr möglich.

Die Methanolpermeation sinkt mit abnehmender Temperatur (siehe Abbildung 7.29). Hier ist ein signifikanter Unterschied in der Höhe der Methanolpermeation zwischen 70 und 80 °C zu erkennen. Ebenso laufen die Kurven bei höheren Stromdichten bei konstantem Volumenstrom aufeinander zu.

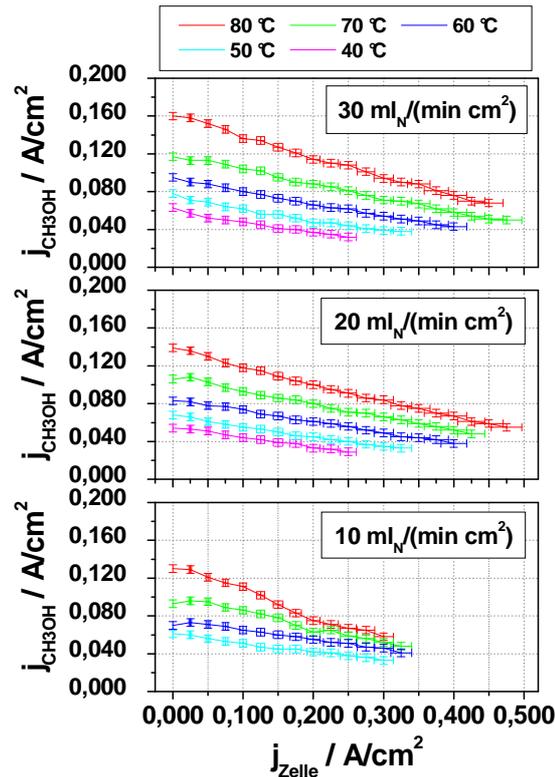


Abbildung 7.29: Verlauf der Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte bei 40 bis 80 °C bei drei unterschiedlichen Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)

Der Verlauf von Wasserpermeation und Wasseraustrag in dem für ein DMFC-System relevanten Temperaturbereich von 60 bis 80 °C ist in der Abbildung 7.30 dargestellt.

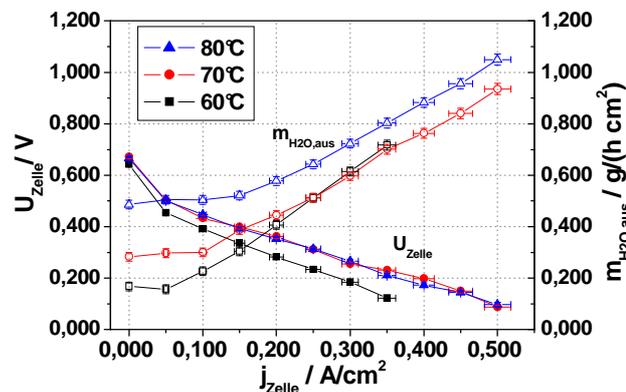


Abbildung 7.30: Verlauf der Zellspannung und des Wasseraustrags in Abhängigkeit der Stromdichte bei 60, 70 und 80 °C (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $\lambda_K = \lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)

Mit zunehmender Temperatur nehmen Wasserpermeation und Wasseraustrag zu. Der Übergang von der Wasserpermeation zu dem durch den EOD bestimmten Wasseraustrag verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Stromdichten hin (\rightarrow Verschiebung des Plateaus). Die Sättigung der Luft mit Wasserdampf wird bei höheren Temperaturen erst später erreicht, entsprechend wird, trotz der mit der Temperatur steigenden Wasserpermeation, der Konzentrationsgradient erst später zurückgedrängt.

Ein Unterschied des EOD zwischen 60 °C und 70 °C ist im Rahmen der Messunsicherheit nicht festzustellen (siehe Abbildung 7.31). Der EOD wurde bei 80 °C mit 2,8, der bei 70 °C bzw. 60 °C mit 2,2 bestimmt.

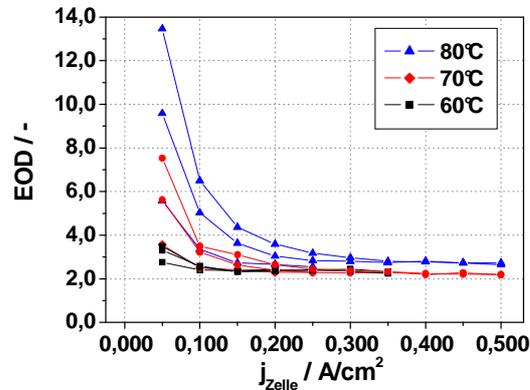


Abbildung 7.31: Elektroosmotische Drags in Abhängigkeit der Temperatur und Stromdichte (V_{Luft} jeweils 10, 20 und 30 $\text{ml}_N/(\text{min cm}^2)$, Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $\lambda_K = \lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)

Die Stromdichte, bei der eine Übersättigung der Luft beginnt, verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Stromdichten (siehe Abbildung 7.32).

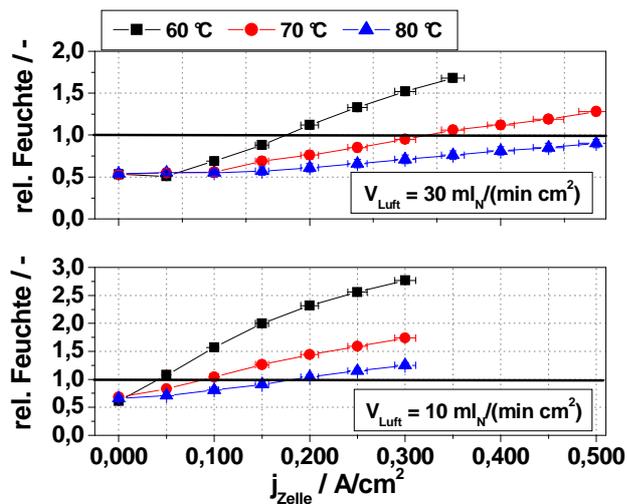


Abbildung 7.32: Relative Feuchten in Abhängigkeit der Temperatur und Stromdichte (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $\lambda_K = \lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)

Die mit der Temperatur steigende Aufnahmekapazität der Luft für Wasser wiegt stärker als der Anstieg des EOD und der durch die Methanolpermeation verursachten Wasserproduktion.

7.3.3 Materialien

7.3.3.1 Einfluss unterschiedlich dicker Membranen

In Kapitel 7.1.1 wurde bei unterschiedlich dicken Membranen - ohne aufgebrauchte Elektroden - kein Unterschied in der reinen Wasserpermeation in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms festgestellt. Dieses ist auch zu beobachten, wenn die Wasserper-

meation von mit unterschiedlich dicken Membranen hergestellten MEAs, in einer Standard-Testzelle bestimmt wird (siehe Abbildung 7.33). Es wird aber eine von den Membrandicken abhängige Methanolpermeation gemessen.

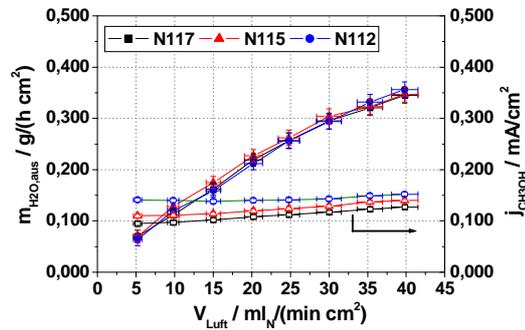


Abbildung 7.33: Verlauf der Wasser- und Methanolpermeation in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms von MEAs mit Nafion® 117, 115 und 112 als Membran (Std.-GDEs, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Auch unter Strombelastung unterscheiden sich die Wasserausträge der aus verschiedenen dicken Membranen hergestellten MEAs nur unwesentlich (siehe Abbildung 7.34). Der EOD ist damit nicht von den Membrandicken abhängig.

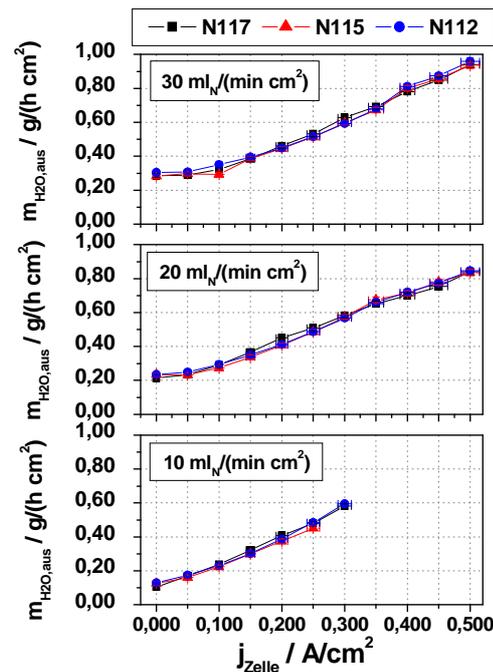


Abbildung 7.34: Verlauf des Wasseraustrags in Abhängigkeit der Stromdichte bei drei Luftvolumenströmen von MEAs mit Nafion® 117, 115 und 112 als Membran (Std.-GDEs, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Bei höheren Stromdichten konnte in Kapitel 7.2.2.2 bei unterschiedlich dicken Nafion®-Membranen ein Vorteil von dünneren Membranen beobachtet werden. Kein Einfluss der Membrandicke war jedoch erkennbar bei Stromdichten, bei denen die Zellspannung über 350 mV liegt. Bei dem Verlauf der Methanolpermeation unter Strombelastung, ist zu erkennen, dass die von den Membrandicken abhängigen Unterschiede mit zunehmender Stromdichte verschwinden (siehe Abbildung 7.35).

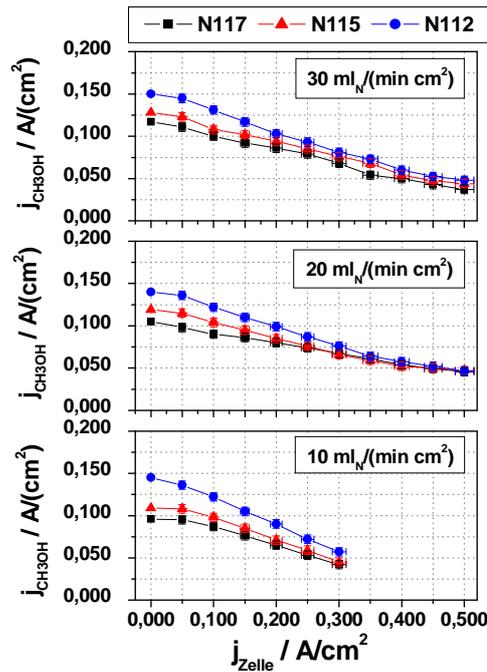


Abbildung 7.35: Verlauf der Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte bei drei Luftvolumenströmen von MEAs mit Nafion[®] 117, 115 und 112 als Membran (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

7.3.3.2 Einfluss unterschiedlicher Materialien für die Gasdiffusionsschicht

Die bislang gezeigten Ergebnisse der Wasserpermeation und des Wasseraustrags wurden an Membran-Elektroden-Einheiten mit auf Kohlenstoffgewebe basierenden GDLs vorgenommen. Es wird nun der Einfluss bei der Verwendung von Kohlenstoffvlies anstelle von Kohlenstoffgewebe auf Wasserpermeation und Wasseraustrag untersucht.

Des Weiteren wurden eine kommerziell erhältliche MEA (Typ A), mit Vlies anstelle von Gewebe als Material für die GDL (MEA Typ A) und eine nicht-kommerzielle MEA (Typ B) welche, wie am IEF-3, Kohlenstoffgewebe als Basismaterial für die Gasdiffusionselektroden verwendet, untersucht. Bei den verwendeten Membranen handelt es sich im Fall der kommerziell verfügbaren MEA um Nafion[®] 115 (Auskunft des Herstellers) bei der nicht-kommerziell erhältlichen MEA vermutlich ebenfalls um Nafion[®] 115. Hersteller und Typ dürfen aufgrund von Geheimhaltungsvereinbarungen nicht genannt werden.

Im Vergleich zur Standard-MEA ergeben sich bei der MEA Typ A deutlich erhöhte Wasserausträge bei gleicher Methanolpermeation und Zellspannung (siehe Abbildung 7.36). Durch die Verwendung eines anderen Materials als Träger für die Katalysatorschicht kommt es also zu einer Erhöhung des Wasseranfalls auf der Kathode und damit auch des elektroosmotischen Drags.

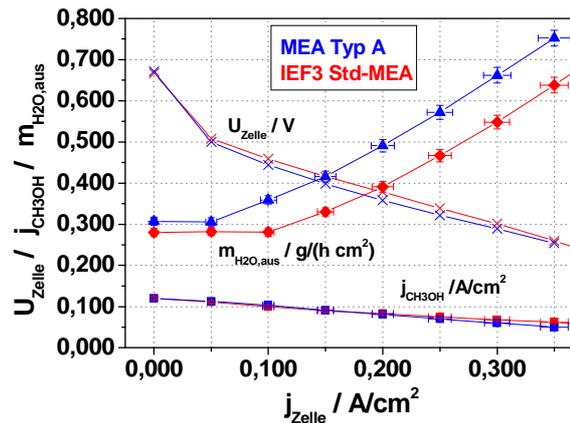


Abbildung 7.36: Zellspannung, Wasseraustrag und Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte einer MEA Typ A und einer IEF-3 Std-MEA (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_K = \lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Die Abhängigkeit des EOD von der Temperatur ergibt für die MEA Typ A den in Abbildung 7.37 gezeigten Verlauf.

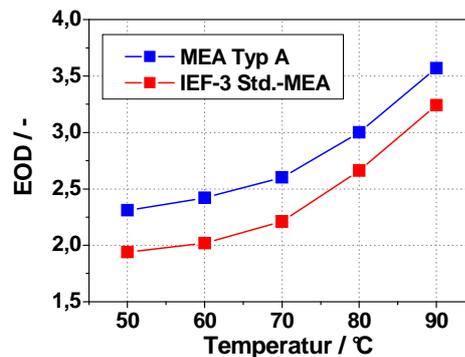


Abbildung 7.37: Verlauf des elektroosmotischen Drags der MEA Typ A und IEF-3 Std.-MEA in Abhängigkeit der Temperatur

Da das gleiche Membranmaterial verwendet wurde, lässt sich vermuten, dass entweder der EOD nicht ausschließlich von dem Material bestimmt wird, sondern dass es entweder zu einer Rückpermeation von Wasser durch die Membran kommt, oder aber die Versorgung der Membran mit Wasser beeinflusst wird.

Eine Beeinflussung der Versorgung der Membran wäre nur auf der Seite der Anode möglich. Die Membran würde hierbei nicht so viel Wasser erreichen, wie durch sie transportiert werden könnte. Läge der Einfluss dagegen auf der Seite der Kathode, so müsste die dort verwendete Gasdiffusionselektrode unterschiedlich viel Wasser durchlassen. Unter der Annahme eines konstanten elektroosmotischen Drags, müsste hierbei Wasser von der Kathode zurück auf die Anode gelangen oder aber bei einem nicht-konstanten EOD, dieser durch den Aufbau eines höheren hydraulischen Druckes auf der Kathode vermindert werden.

Während sich die Methanolpermeation nicht unterscheidet, zeigen Wasseraustrag und Zellspannung von MEA Typ B eine Reduzierung im Vergleich zur Standard-MEA (siehe

Abbildung 7.38). Der EOD beträgt bei der MEA Typ B 1,4 im Vergleich zu 2,2 bei den IEF-3 Standard-MEAs.

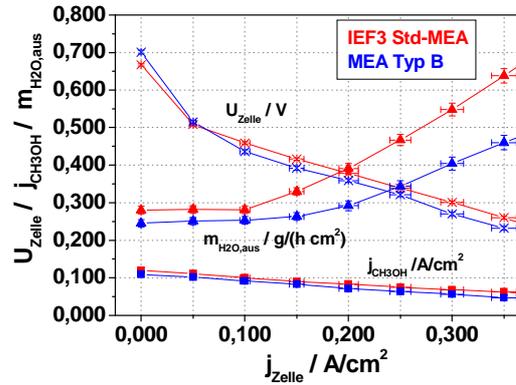


Abbildung 7.38: Zellspannung, Wasseraustrag und Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte einer MEA Typ B und einer IEF-3 Std.-MEA (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_K = \lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Der Wasseraustrag lässt sich also durch die Wahl der für die GDL verwendeten Materialien so beeinflussen, dass sowohl höhere als auch niedrigere Werte erreichbar sind. Entsprechend verschiebt sich auch die Stromdichte, bei der die relative Feuchte einen Wert von 1 überschreitet (siehe Abbildung 7.39).

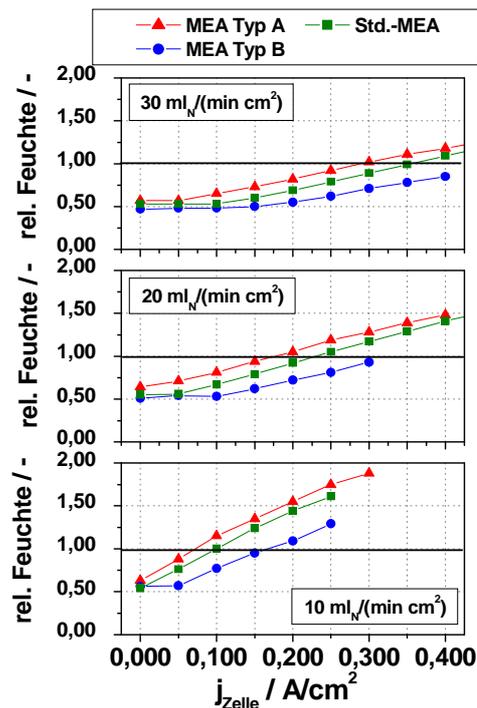


Abbildung 7.39: Relative Feuchte in Abhängigkeit der Stromdichte für Std.-MEA, MEA Typ A und MEA Typ B (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm²)

Es ist zu erkennen, wie sich der vom Volumenstrom und der Stromdichte abhängige Punkt, an dem die relativen Feuchten einen Wert von eins überschreiten, in Abhängigkeit der unterschiedlichen Wasserausträge der Proben verschiebt. So ist bei MEA Typ B bei 10 ml_N/(min cm²) ein Betrieb im untersättigten Bereich noch zu deutlich

höheren Stromdichten möglich. Ebenso ist hierbei beim Verlauf des Wasseraustrags mit steigender Stromdichte anfänglich noch ein Plateau zu erkennen.

Wird der Einfluss von Vlies als Material für die GDL auf den Wasseraustrag auf der Anode bzw. der Kathode in Abhängigkeit der Stromdichte untersucht, so ergeben sich die in Abbildung 7.40 gezeigten Verläufe. Brechen die Kurven mit fortschreitender Stromdichte ab, so war hier keine höhere Strombelastung möglich. Zum Vergleich sind die bereits gezeigten Ergebnisse mit in das Diagramm aufgenommen.

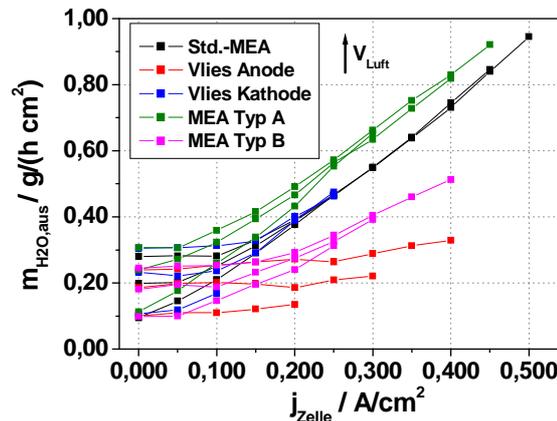


Abbildung 7.40: Wasseraustrag in Abhängigkeit der Stromdichte für verschiedene Materialien auf Anode und Kathode (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,0$ @ 500 mA/cm², $v_{\text{Luft}} = 10, 20$ und 30 ml_N/(min cm²))

Während die Verwendung des in Kapitel 5 beschriebenen Vlies-Materials auf der Kathode im Vergleich zu den Standard-MEAs zu keiner Änderung des Wasseraustrags führt, zeigt sich bei der Verwendung von Vlies-Material auf der Anode eine noch deutlichere Reduzierung des Wasseraustrags, als bei den Proben der MEA Typ B beobachtet wurde. Aufgrund der geringen elektrochemischen Belastbarkeit, ist die Bestimmung des EOD dort aber nicht möglich. Auffällig ist der sehr flache Verlauf des Wasseraustrags in Abhängigkeit der Stromdichte. Die hier nicht gezeigte Kombination von Vlies auf der Anode und Kathode führt ebenfalls zu keinen höher belastbaren MEAs.

Wird der anodischen Betriebslösung ein Tensid zugesetzt, so zeigt sich bei MEAs, mit Vlies als Material für die GDL auf der Anode, analog zu der in Kapitel 7.1 gemachten Beobachtung, eine Erhöhung des Wasseraustrags.

Wird für die in Abbildung 7.40 gezeigten Proben der Verlauf der Wasserpermeation in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms bestimmt, so ist auch hier eine Reduzierung der Wasserpermeation bei der Verwendung von Vlies als GDL für die Anode und bei der MEA Typ B zu erkennen (siehe Abbildung 7.41).

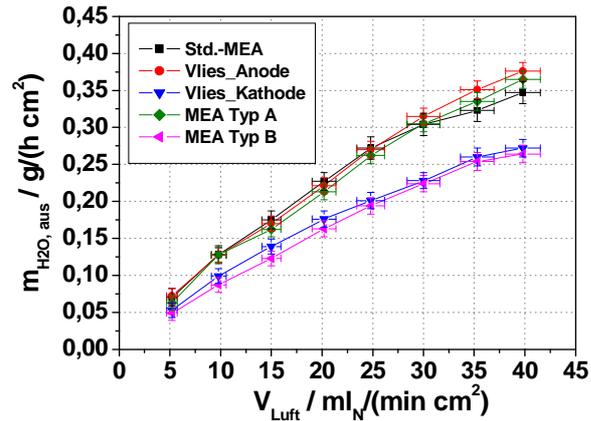


Abbildung 7.41: Wasserpermeation von unterschiedlichen MEAs in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms (70°C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH)

Dieses Verhalten ist konsistent mit den in Kapitel 7.1 gemachten Messungen.

7.3.4 Einfluss der Presskraft bei der MEA-Assemblierung

Es wurde hier lediglich der Einfluss einer höheren Presskraft auf den Wasseraustrag untersucht. In Kapitel 7.2.3.2 konnte anhand von Messdaten gezeigt werden, dass die Presskraft bei der Assemblierung einer MEA bis zu einer Presskraft von 2 kN/cm² zu keinem Einfluss auf die elektrochemische Leistung führt. Höhere Presskräfte sind nicht mehr sinnvoll, da es dann zu einer Verzerrung der Elektrodenoberfläche auf der Membran kommt.

Der Wasseraustrag sowie die Wasserpermeation lassen sich durch eine Erhöhung der Presskraft von 0,5 auf 2 kN/cm² bei der Assemblierung erniedrigen (siehe Abbildung 7.42, linke Abbildung). Die Methanolpermeation bleibt davon unbeeinflusst.

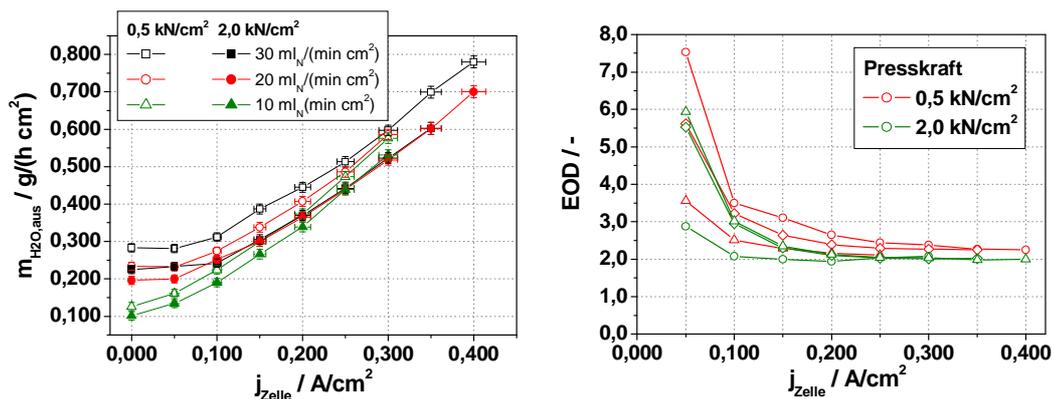


Abbildung 7.42: Wasseraustrag und elektroosmotischer Drag in Abhängigkeit der Stromdichte von mit unterschiedlicher Presskraft assemblierten MEAs bei drei Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4$ @ 500 mA/cm²)

Entsprechend reduziert sich auch der der EOD (siehe Abbildung 7.42, rechte Abbildung).

Bei den hier dargestellten Messungen wurde die gesamte MEA mit der erhöhten Presskraft assembliert, also Anode wie Kathode. Es ist natürlich auch möglich, zuerst

nur eine Elektrode mit einer höheren Presskraft auf die Membran zu bringen und anschließend in einem zweiten Pressvorgang die andere Elektrode mit einer niedrigeren Presskraft zu assemblieren. Es zeigt sich hierbei, dass sich der Wasseraustrag nur durch eine auf der Anode mit erhöhter Presskraft aufgebrachte Elektrode reduzieren lässt.

In der sich in Kapitel 8 anschließenden Diskussion wird auf diese Änderung des EOD und der Wasserpermeation und deren Auswirkung auf das Wassermanagement der DMFC eingegangen.

7.3.5 Einfluss unterschiedlicher Strömungsverteilungsstrukturen

Bei der Beschreibung der Strömungsverteilungsstrukturen wurde bereits auf die Unterschiede bezüglich der auftretenden Druckverluste eingegangen. Diese sind im Mäander deutlich höher als in der Füßchen-Struktur. Des Weiteren unterscheiden sich die Strukturen in ihrem Verhältnis der offenen zu der geschlossenen Fläche.

Es zeigt sich, dass die Verwendung des 1-fach Mäanders zu einer höheren Zellspannung führt (siehe Abbildung 7.43).

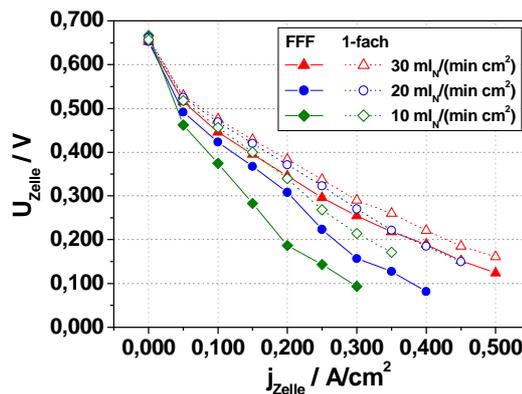


Abbildung 7.43: Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien bei drei Luftvolumenströmen bei der Verwendung eines FFF bzw. eines 1-fach Mäanders (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $\lambda_{\text{A}} = 4$ @ 500 mA/cm^2)

Ebenso ist bei dem 1-fachen Mäander im Gegensatz zu der Füßchen-Struktur auch ein stabiler Zellbetrieb mit γ -Werten von bis unter 2 möglich (siehe Abbildung 7.44).

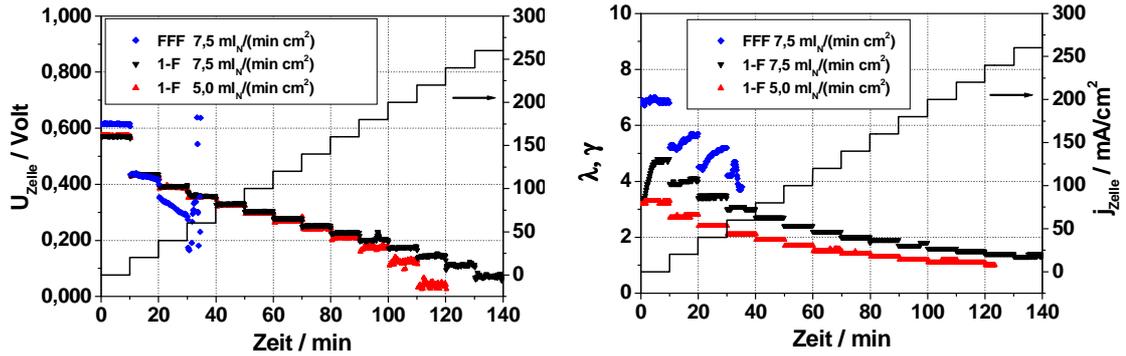


Abbildung 7.44: Stabilität der Zellspannung (links) und resultierendes λ und γ (rechts) bei niedrigen Luftvolumenströmen und unterschiedlichen Strömungsverteilungsstrukturen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$), $d_j = 20 \text{ mA/cm}^2$ bei $dt = 10 \text{ min}$)

Ob es sich hierbei um den Effekt einer besseren Versorgung mit Sauerstoff handelt oder aber ein Einfluss der unterschiedlichen Geometrie auf die elektrische Kontaktierung der Elektrode mit der Strömungsverteilungsstruktur und deren Einfluss auf den Ab- bzw. Antransport der Elektronen besteht, ist unklar.

Es lässt sich feststellen, dass die, überwiegend wegen ihres geringen Druckverlustes verwendete, Füßchen-Struktur, nicht für einen Betrieb bei niedrigen Volumenströmen geeignet ist.

Ebenso sind auch Wasserpermeation und Wasseraustrag von der verwendeten Strömungsverteilungsstruktur abhängig (siehe Abbildung 7.45)

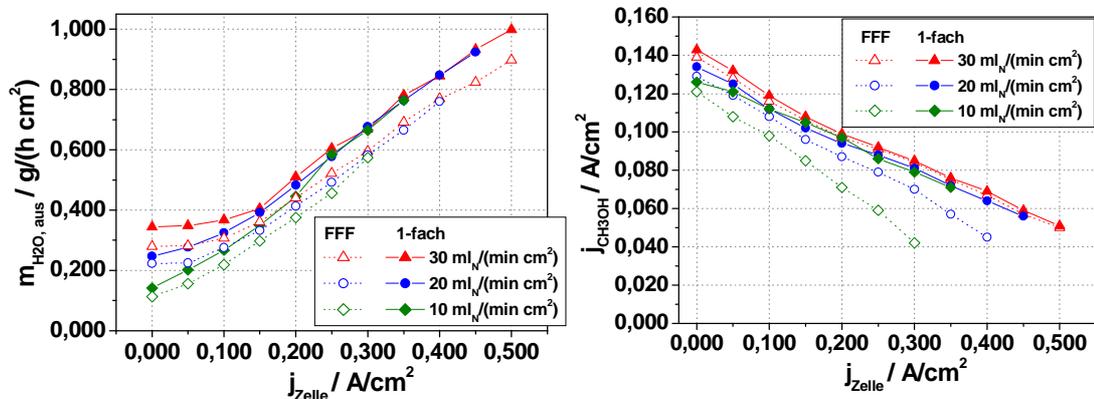


Abbildung 7.45: Wasseraustrag (links) und Methanolpermeation (rechts) bei drei Luftvolumenströmen bei der Verwendung eines FFF und eines 1-fach Mäanders (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)

Beides ist bei der Verwendung eines 1-fachen Mäanders höher als bei der Verwendung einer Füßchen-Struktur. Wobei die Unterschiede in der Wasserpermeation bei niedrigen Volumenströmen geringer werden. Die Methanolpermeation ist bei dem 1-fach Mäander nicht so stark von dem Luftvolumenstrom abhängig und auf der Höhe derer des Füßchen Flow-Field bei dem höchsten Volumenstrom. Der 3-fach Mäander verhält sich ebenso wie der 1-fach Mäander.

7.3.6 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass der Wasseraustrag ab einer bestimmten Stromdichte unabhängig vom Luftvolumenstrom wird und ab dort vom elektroosmotischen Drag (EOD) bestimmt wird. Je nach Luftvolumenstrom kann dabei die relative Feuchte größer oder kleiner 100 % betragen. Des Weiteren lässt sich der EOD durch die Verwendung von anderen Materialien als Träger für die Katalysatorschicht beeinflussen. Ebenso führt eine erhöhte Presskraft bei der Assemblierung der MEA zu einer Reduzierung des Wasseraustrags. Diese Beeinflussung findet auf der Seite der Anode statt. Die Überströmung der Anode hat ebenfalls einen, wenn auch geringen und nur bei niedrigen Stromdichten signifikanten, Einfluss auf den Wassertransport durch die Membran. Die reine Wasserpermeation lässt sich durch eine Vorbefeuchtung des in die Zelle eintretenden Luftvolumenstroms bis zum Stillstand reduzieren.

Unterschiedlich dicke Membranen besitzen zwar eine von der Dicke abhängige Methanolpermeation, jedoch keinen unterschiedlichen EOD. Ebenso zeigen sie, wie schon in Kapitel 7.1 festgestellt, auch mit aufgelegten Strömungsverteilungsstrukturen, keine Unterschiede in der Wasserpermeation

Die Stabilität der Zellspannung, vor allem bei niedrigen Volumenströmen ist maßgeblich von der Geometrie der Strömungsverteilungsstruktur abhängig. So zeigt sich bei der Verwendung eines 1-fach-Mäanders die höchste Stabilität und auch eine höhere elektrochemische Leistung. Allerdings ist hierbei auch der Druckverlust am größten, der in Bezug auf ein, mit einem Gebläse ausgestattetes DMFC-System, inakzeptabel hoch ist.

7.4 Elektrochemische Leistung, Wasseraustrag und Methanolpermeation von asymmetrischen Schichten

Abweichend zu der bisherigen Gliederung, werden hierbei auch Resultate der elektrochemischen Charakterisierung ohne die gleichzeitige Bestimmung des Wasseraustrags und der Methanolpermeation gezeigt.

7.4.1 Zusätzliche PTFE-Schicht

In der Abbildung 7.46 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs der beschriebenen kathodischen Katalysatorschichten, die auf der Membran zugewandten Seite mit einer PTFE-Partikel und Nafion[®]-Dispersion enthaltenen Lösung übersprüht wurden, dargestellt. Das Übersprühen erfolgte mit einer PTFE-Belegung von 0,9, 2,0 und 4,0 mg/cm². Die Belegung mit Nafion[®] beträgt bei den Proben je 1 mg/cm².

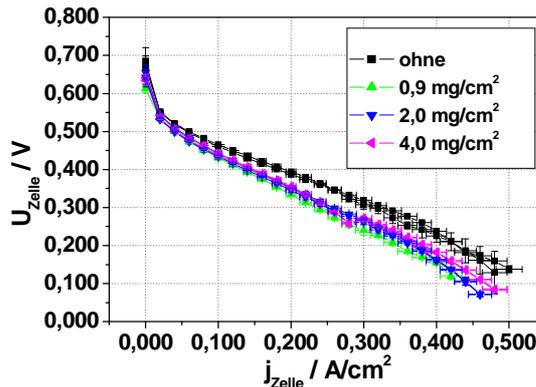


Abbildung 7.46: Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit unterschiedlichen PTFE/Nafion[®]-Belegungen übersprühten Kathoden (80 °C, Nafion[®] 115, Std.-Anode, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,2$ u. $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

Eine zusätzliche Schicht PTFE führt zu einer Reduzierung der Zellspannung über den gesamten Stromdichtebereich. Die Reduzierung ist unabhängig von der Belegung an PTFE. Eine Änderung der Wasser-, Methanolpermeation und des Wasseraustrags konnten hier nicht gemessen werden.

7.4.2 Funktionale Zwischenschichten

Das Einbringen einer PTFE/Nafion[®]-Schicht mit einer Belegung von 2 mg/cm² PTFE und wiederum mit einer Belegung von 1 mg/cm² mit Nafion[®] in die Mitte der kathodischen Katalysatorschicht, führt zu keinem Einfluss auf die Lage der Strom-Spannungs-Kennlinie (siehe Abbildung 7.47).

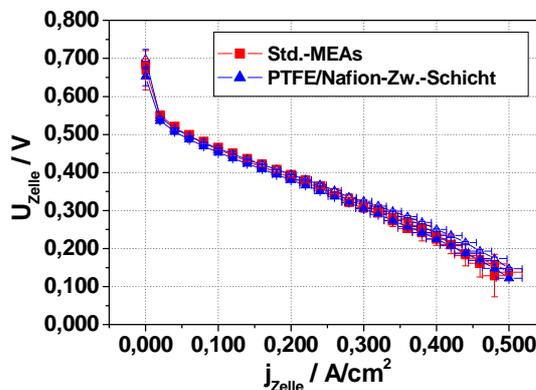


Abbildung 7.47: Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit PTFE/Nafion[®]-Zwischenschicht in der Kathode (80 °C, Nafion[®] 115, Std.-Anode, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,2$ u. $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

Auch dieser Ansatz führt nicht zu einer Reduzierung der Wasser- oder Methanolpermeation, was aufgrund der in Kapitel 7.3 gezeigten Ergebnisse auch unwahrscheinlich anzunehmen ist, da die Möglichkeit der Beeinflussung des Wassertransportes vorrangig auf der Seite der Anode liegt.

7.4.3 Modifizierte Gasdiffusionsschichten (Graphit / PTFE-Variation)

Die homogene Zugabe von Graphit mit Partikeldurchmessern von $5\ \mu\text{m}$, bzw. von PTFE-Partikeln in die kathodische Katalysatorschicht, führt bezüglich der elektrochemischen Charakterisierung zu den in der Abbildung 7.48 dargestellten Ergebnissen.

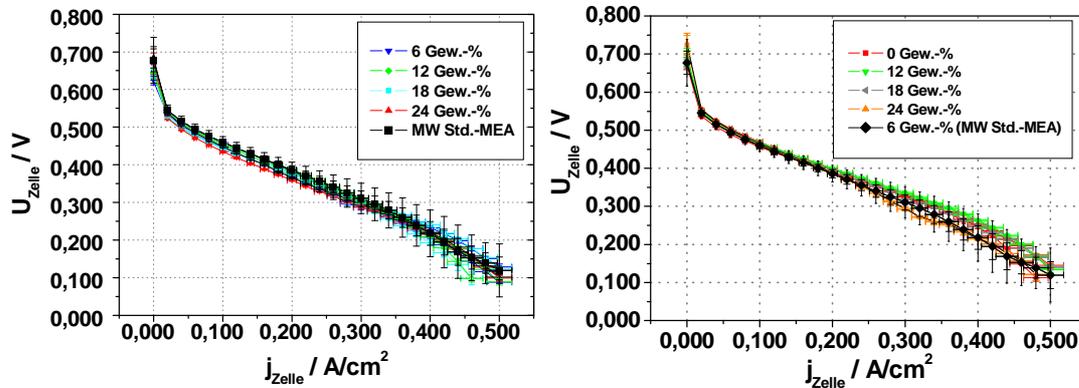


Abbildung 7.48: Strom-Spannungs-Kennlinien bei Variation des Anteils an Graphit GFG5 (links) bzw. PTFE (rechts) in der kathodischen Katalysatorschicht ($70\ \text{°C}$, Std.-Anode, Nafion[®] 115, Luft, 1 bara, 1 M CH_3OH , $\lambda_{\text{A}} = 4,2$ und $\lambda_{\text{K}} = 4,4$ @ $500\ \text{mA/cm}^2$)

Erst die Zugabe von 24 Gew.-% Graphit führt auch im relevanten Stromdichtebereich zu einer leichten Erniedrigung der Lage der UI-Kennlinien. Ansonsten ist bei den übrigen Konzentrationen und ebenso bei der Zugabe von PTFE kein Einfluss zu erkennen. Ebenso zeigen die so hergestellten MEAs keine veränderte Wasser- und Methanolpermeation und entsprechend keine Unterschiede im EOD (nicht mit abgebildet).

Es lässt sich aber durch die Variation des Anteils an Graphit in der Katalysatorschicht der Rissanteil reduzieren. Nehmen die Anteile an Rissen bei Katalysatorschichten ohne Additive mit ansteigendem Rakelspalt bzw. der daraus resultierenden zunehmenden Schichtdicke zu (siehe Abbildung 7.49, linkes Diagramm), so lässt sich der Anteil an Rissen durch die Zugabe von Graphit oder auch, in geringerem Maße, durch die Zugabe von PTFE reduzieren (Abbildung 7.49, rechtes Diagramm).

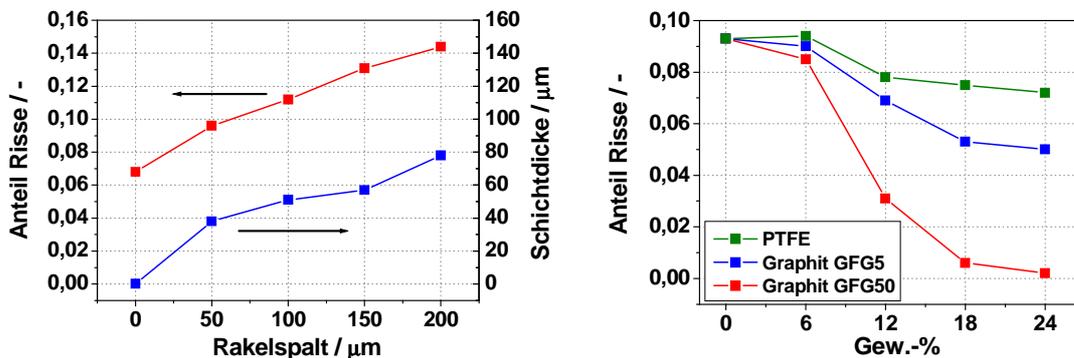


Abbildung 7.49: Rissanteil in Abhängigkeit des Rakelspalt von Std.-Katalysatorschichten (links) und Rissanteile in Abhängigkeit der Zugabe der beschriebenen Additive (rechts)

Wie in dem rechten Diagramm zu erkennen ist, reduziert sich der Anteil an Rissen durch die Zugabe des „groben“ Graphit GFG5 (Partikelgröße 45 bis $50\ \mu\text{m}$) am stärksten. Bei 24 Gew.-% sind faktisch keine Risse mehr zu erkennen. Ebenso kommt

es bei der Zugabe des feineren Graphits GFG5 und ebenfalls bei der Zugabe von hohen Anteilen an PTFE zu einer Reduzierung der Risse der Katalysatorschicht. Ein Einfluss der Risse auf einen der gemessenen Parameter (U-I-Kennlinie, Wasseraustrag oder Methanolpermeation) ist jedoch nicht zu erkennen.

Die Risse in den Katalysatorschichten und auch in der am IEF-3 hergestellten Gasdiffusionselektrode entstehen erst beim Trocknen der Schichten. Im feuchten Zustand sind die Schichten noch frei von Rissen. Aus der Betonverarbeitung ist das Auftreten von Trocknungsrisse bei einem zu schnellen Trocknungsvorgang bekannt. Ebenfalls sind aus der Natur Trocknungs- oder Schrumpfrisse bekannt, welche beim Trocknen der durch Sedimentation im Wasser entstanden Bodenschichten auftreten; dabei kommt es bei feinporigen und feinkörnigen Böden zu stark ausgeprägten Schrumpfungen und entsprechend zu einer starken Rissbildung [205].

In Kapitel 7.2.3.1 wurde auch angesprochen, dass sich Katalysatorschichten auch ohne eine Dispergierung bzw. nur durch kurzes Umschütteln herstellen lassen. Der Katalysatorsuspension musste jedoch 18 Gew.-% des Graphits mit Partikeldurchmesser von 45-50 μm zugegeben werden, um eine für das Rakeln ausreichend viskose Suspension zu erhalten. Die Lage der Strom-Spannungs-Kennlinien der so hergestellten MEAs liegt, wie in Abbildung 7.50 zu erkennen, im Rahmen der Schwankungen der Standard-MEAs.

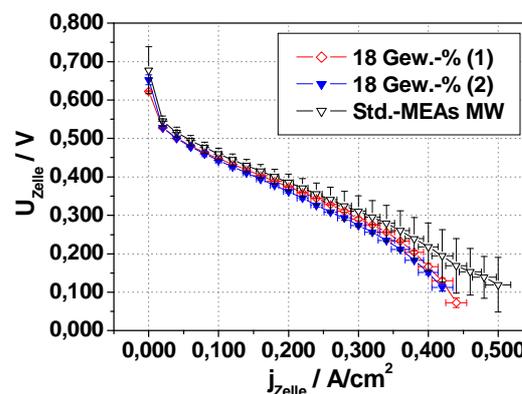


Abbildung 7.50: Lage der Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit einer kathodischen Katalysatorschicht, welche mit und ohne Dispergierung der Katalysatorsuspension hergestellt wurde (70 °C, Std.-Anode, Nafion[®] 115, Luft, 1 bara, 1 M CH₃OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

Dieses ist interessant, da vermutet wird, dass der Verarbeitung der Katalysatorsuspension ein großer Einfluss auf die resultierende Leistung zukommt. So soll die 3-Phasenzone, an der Elektronen-, Ionenleiter und Edukt (Porosität) zusammentreffen, nur durch eine gute Homogenisierung der einzelnen Funktionsträger optimal ausgebildet werden [46, pp. 478-481].

7.4.4 Laterale Modifizierte Gasdiffusionsschichten

Die laterale Modifizierung der kathodischen Katalysatorschicht führte zu keinen Auswirkungen auf den Wassertransport oder die Methanolpermeation. Bezüglich des Wassertransportes konnte bereits gezeigt werden, dass sich dieser nur von der Seite der

Anode beeinflussen lässt. Auch konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit flüssigen Wassers nicht die elektrochemische Leistung beeinflusst. Die Notwendigkeit, dass auf der Kathode anfallende Wasser besser abzutransportieren, ist somit nicht vorhanden. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass Risse bei dem Heißverpressen verschwinden, d. h. dass sich die Struktur der Katalysatorschicht verändert. Sind die lateralen Strukturen nicht entsprechend groß, ist davon auszugehen, dass die Strukturen nicht erhalten bleiben.

7.4.5 Zusammenfassung

Durch eine asymmetrische Gestaltung der Elektroden (Kathode), durch das Aufbringen einer zusätzlichen PTFE-Schicht oder das homogene Einbringen von Graphit oder PTFE-Partikeln in die kathodische Katalysatorschicht, lässt sich zwar die elektrochemische Leistung häufig nicht beeinflussen bzw. verschlechtern, beides hat kaum Auswirkungen auf Wasser- und Methanolpermeation und den durch den EOD verursachten Wasseraustrag. Die so produzierten Modifikationen der Kathode scheinen nicht auszureichen, um bezüglich des Wassertransportes eine Änderung hervorzurufen. Letzteres ist analog den in Kapitel 7.3 gemachten Beobachtungen. Da die bisherigen Ergebnisse keinen Einfluss des Wasseranfalls auf der Kathode erkennen lassen, ist dies auch nicht zwangsläufig notwendig.

8 Diskussion und Schlussfolgerungen

Um ein Direkt-Methanol Brennstoffzellensystem wasserautark betreiben zu können ist es notwendig, dass das bei der Methanoxidation verbrauchte Wasser auf der Anode durch einen Teil des auf der Kathode bei der Sauerstoffreduktion entstehenden Reaktionswassers ersetzt wird. Da mehr Wasser entsteht als verbraucht wird, außerdem Methanol durch die Membran zur Kathode permeiert und dort ebenfalls zu Wasser oxidiert wird, muss dieses, abzüglich des auf der Anode zu ersetzenden Wassers, über den Luftvolumenstrom ausgetragen werden. In der Summe dürfen so pro oxidiertem Mol an Methanol auf Anode oder Kathode zwei Mol Wasser über die Luft ausgetragen werden. Alles weitere in dem Luftvolumenstrom der Kathode enthaltene Wasser muss auskondensiert und der anodischen Betriebslösung zugeführt werden.

Da die Kondensationsleistung von Kondensatoren von der Umgebungstemperatur abhängt und die Wasseraufnahmekapazität der Luft mit der Temperatur ansteigt, muss der den Kondensator verlassende Luftvolumenstrom mit steigender Umgebungstemperatur geringer werden, da ansonsten mehr Wasser als erlaubt das System verlassen würde. Mit der Reduzierung des Luftvolumenstroms wird entsprechend auch der Sauerstoffüberschuss mit dem die Kathode einer DMFC-Zelle versorgt wird, geringer.

Die Protonenleitung des verwendeten Membranpolymers basiert auf einem Leitfähigkeitsmechanismus, der die Anwesenheit von Wasser voraussetzt. Da auf der Anode wässrige Methanol-Lösungen verwendet werden, kommt es zu der Ausbildung eines Konzentrationsgradienten zwischen der Anode und der luftüberströmten Kathode und damit zu einer Permeation von Wasser durch die Membran. Unter Strombelastung der Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) kommt es auf der Kathode noch zu einer, durch den elektroosmotischen Drag (EOD) hervorgerufenen, weiteren Quelle für Wasser. Bei dem EOD handelt es sich um einen an den Transport der Protonen durch die Membran angekoppelten Transport von Wassermolekülen. Es handelt sich hierbei um einen aktiven Transportmechanismus. Als Triebkraft fungiert hierbei das elektrische Feld zwischen Anode und Kathode (\rightarrow Vgl. Elektroosmose). Werden die sechs, bei der Oxidation eines Moleküls Methanol entstehenden Protonen, von je einem Wassermolekül hydratisiert und mittransportiert, so besitzt der EOD den Wert 1.

Das auf der Kathode anfallende Wasser besteht somit aus einer Überlagerung von Wasser aus unterschiedlichen Quellen, wobei der EOD bei den IEF-3 Standard-MEAs den größten Anteil darstellt (bei einem gemessenen EOD von 2,2 bei 70 °C).

Von der Systemtechnik wird ein vollständig gasförmiger Austrag des anfallenden Wassers bevorzugt. Wird nun das Lambda bestimmt, bei dem der gemessene Wasseranfall bei einem EOD von 2,2 gerade noch gasförmig ausgetragen werden kann, so ergibt sich ein Wert von 5,1. Er ist deutlich über dem Lambda-Wert von 2,3, wie er in der Aufgabenstellung bei einem Taupunkt von 48,8 °C gefordert wird, um einen wasserautarken Betrieb zu ermöglichen. Um das Wasser hierbei gasförmig abzutransportieren, ist eine Reduzierung des EOD auf 0,7 notwendig.

Es konnte gezeigt werden, dass die Permeation von Wasser durch die verwendeten Nafion[®]-Membranen nicht von deren Dicke abhängt. Die Transportgeschwindigkeit des Wassers durch die Membranen ist somit immer ausreichend hoch. Die Wasserpermeation ist von der temperaturabhängigen Aufnahmekapazität und der Verweilzeit der die Kathode überstreichenden Luft abhängig. Die Permeation steigt mit der Temperatur und mit zunehmendem Luftvolumenstrom an, wobei zu hohen Volumenströmen eine konstante Wasserpermeation zu beobachten ist. Hierbei handelt es sich um eine Limitierung der Aufnahme von Wasser durch die Luft. Die Abhängigkeit der Methanolpermeation vom Luftvolumenstrom ist im Vergleich zur Wasserpermeation weniger stark ausgeprägt und deutlich von der Dicke der verwendeten Membranen abhängig. Es besteht auch eine deutliche Abhängigkeit von der Methanol-Konzentration. Eine Erhöhung der Wasserpermeation durch die Anwesenheit von Methanol, welches auch in geringen Konzentrationen zu einer stärkeren Quellung der Membran führt, konnte nicht beobachtet werden.

Elektroden auf der Membran reduzieren die Wasserpermeation im Vergleich zu der reinen Membranen. Eine Erhöhung der Presskraft bei der Assemblierung zur MEA führt zu einer weiteren Reduktion der Wasserpermeation. Werden Standard-Elektroden nur auf einer Seite der Membran aufgebracht und die Wasserpermeation bestimmt, wenn die Elektrode einmal der Kathode und einmal der Anode zugewandt ist, so zeigte sich, dass diese bei der Verwendung von auf Kohlenstoffgewebe basierenden IEF-3 Elektroden nur von der Elektrode auf der Kathode abhängt. Werden dagegen auf Kohlenstoffvlies basierende Elektroden verwendet, so kommt es auch bei der Ausrichtung der Elektrode zur Anode hin zu einer Verringerung der Wasserpermeation, welche aber durch den Zusatz eines Tensids zum Wasser erhöht werden kann. Es kommt somit zu einer Reduzierung der Wasserversorgung der Membran, die durch eine bessere Benetzbarkeit der Elektrode wieder erhöht werden kann. Eine Beeinflussung der Wasserpermeation ist somit sowohl auf der Seite der Anode wie der Kathode möglich. Des Weiteren lässt sich die Wasserpermeation durch eine Befeuchtung des in die Zelle eintretenden Luftvolumenstroms bis zum Erliegen reduzieren, da hierbei der Konzentrationsgradient zwischen der Anode und der Kathode ausgeglichen wird.

Bei der Bestimmung des Wasseraustrags unter Strombelastung ist erkennbar, dass ab einer bestimmten Stromdichte der Wasseraustrag auf der Kathode unabhängig vom Luftvolumenstrom wird (siehe Abbildung 8.1). Ab diesem Punkt bestimmt nun der EOD den Wasseraustrag. Solange der Wasseraustrag konstant verläuft beträgt die relative Feuchte in der Zelle immer unter 100 %. Durch den in diesen Bereich steigenden Anteil der anderen Wasserquellen wird der Gradient für die Wasserpermeation verringert und kommt vollständig zum Erliegen. Mit steigender Stromdichte steigt nun der Wasseraustrag an. Werden hierzu die relativen Feuchten berechnet, so zeigt sich, dass, nachdem die Wasserpermeation vollständig zurückgedrängt wurde, diese einen Wert von 100 % überschreiten können. Es liegt hierbei flüssiges Wasser auf der Kathode vor. Die Stromdichte, ab der dieser Wert überschritten wird, ist vom Luftvolumenstrom und der

Zelltemperatur abhängig und wird bei niedrigeren Volumenströmen, bzw. Zelltemperaturen bereits bei niedrigeren Stromdichten erreicht.

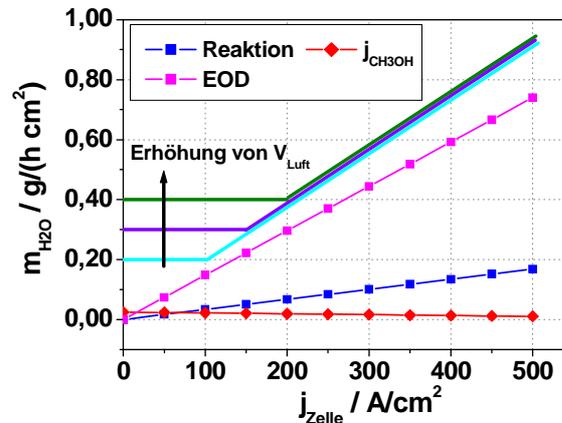


Abbildung 8.1: Verlauf des Wasseraustrags in Abhängigkeit der Stromdichte bei unterschiedlichen Volumenströmen (IEF-3 Std.-MEA, EOD = 2,2)

Da der Wasseraustrag nicht zwangsläufig zu einer vollständigen Sättigung der Luft führen muss, besonders bei höheren Temperaturen und Volumenströmen, kann die relative Feuchte auch in dem vom EOD dominierten Bereich des Wasseraustrags unter 100 % betragen. Im Bereich der für die Wasserautarkie notwendigen niedrigen Luftvolumenströme ist bei den IEF-3 Standard-MEAs die Luft schon mit Wasserdampf gesättigt. Wie gezeigt wurde, ist hierbei der Bereich des mit steigender Stromdichte anfänglich konstanten Wasseraustrags klein. Entsprechend früh dominiert auch der EOD den Wasseraustrag.

Würde nur die reine Wasserpermeation der Membran-Elektroden-Einheiten beeinflusst werden, so würde sich der Punkt an dem der EOD den Wasseraustrag bestimmt und es damit zu einem Anfall von flüssigem Wasser kommen kann, nur zu geringeren Stromdichten verschieben (siehe Abbildung 8.2, links). Eine Reduzierung des Wasseraustrags ist nur durch die Beeinflussung des EOD selber möglich. (siehe Abbildung 8.2, rechts). Für den angestrebten Betrieb mit nur gasförmigem Wasser muss der Punkt bzw. die Stromdichte, ab der der EOD den Wasseraustrag bestimmt, zu höheren Stromdichten hin verschoben werden. Entsprechend muss hierfür der EOD reduziert werden. Die maximale Stromdichte mit der die Zelle belastet werden darf, muss unterhalb derer liegen, ab der der Wasseraustrag ansteigt, um eine relative Feuchte von unter 100 % zu gewährleisten.

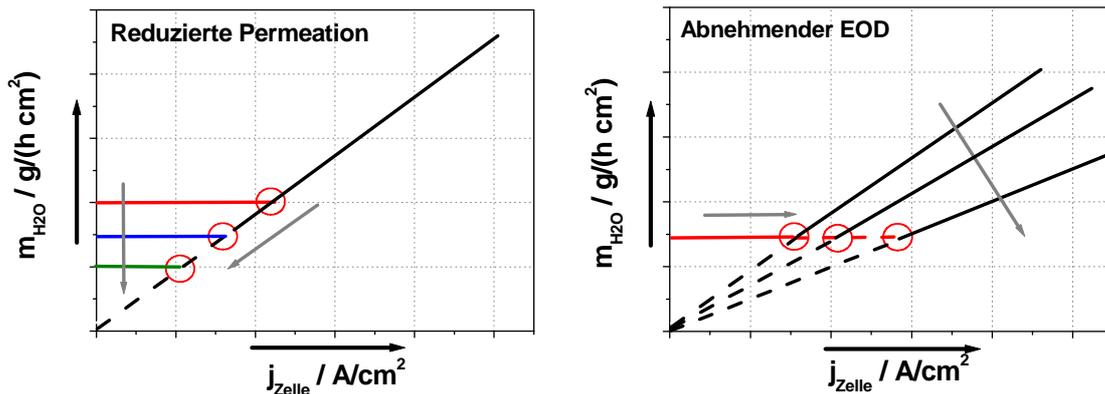


Abbildung 8.2: Einfluss auf den Wasseraustrag in Abhängigkeit der Stromdichte bei einer Reduzierung der Wasserpermeation (links) bzw. einer Reduzierung des EOD (rechts)

Durch die Verwendung unterschiedlicher Materialien für die Gasdiffusionsschichten konnte gezeigt werden, dass sich die Wasserpermeation wie auch der EOD, unter Beibehaltung des Membranmaterials, beeinflussen lässt. So kann durch die Verwendung von für Wasser undurchlässigeren Materials auf der Anode der EOD reduziert werden. Ebenso lässt sich der Wasseraustrag durch eine Erhöhung der Presskraft bei der Assemblierung der Elektroden und Membran zu einer MEA ändern. Der Einfluss der Reduzierung des Wassertransportes durch die Membran geschieht dabei vorwiegend auf der Seite der Anode. Die in der Aufgabenstellung gemachte Annahme, dass der Wasseraustrag sich über eine Modifikation der Kathode beeinflussen lässt, konnte nicht bestätigt werden. Entsprechend sind diesbezügliche Modifikationen nicht notwendig. Ebenso konnte auf der Kathode kein Einfluss eines übermäßigen Wasseranfalls auf die Zellspannung beobachtet werden.

Es lässt sich bezüglich der elektrochemischen Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten feststellen, dass eine automatisierte Messung im Sinne von immer identischen Messabläufen Voraussetzung für Vergleiche ist. Ist die exakte Vorgehensweise bei den erfolgten Charakterisierungen nicht bekannt, so lassen sich Messwerte, streng genommen, nicht miteinander vergleichen. Ein Vergleich ist auch nicht möglich, wenn die Art der verwendeten Testzelle, speziell die verwendete Strömungsverteilungsstruktur, nicht bekannt ist, da diese die elektrochemische Performance und auch die Methanolpermeation und den Wasseraustrag beeinflusst.

Die Betriebsstabilität der Zellspannung über die Zeit bei vorgegebener Stromdichte, wird maßgeblich durch die auf der Kathode verwendete Strömungsverteilungsstruktur beeinflusst. Bei einem 1-fach Mäander ist ein stabiler Betrieb in dem Bereich der geforderten Luftvolumenströme (unter Berücksichtigung der Methanolpermeation) bezüglich der geforderten Vorgaben der Wasserautarkie möglich. Dieser allerdings nur unter einem hohen Druckverlust.

Weder unterschiedliche Membrandicken, noch die Erhöhung der Presskraft bei der Assemblierung von GDEs mit der Membran von $0,5 \text{ kN}/\text{cm}^2$ auf $2 \text{ kN}/\text{cm}^2$ zeigen einen Einfluss auf die Zellspannung im für ein DMFC-System relevanten Stromdichtebereich.

Auch sind die hier angewandten Verfahren zur Dispergierung der Katalysatorsuspensionen ohne einen erkennbaren Einfluss im relevanten Stromdichtebereich. So kann bei dem Zusatz von Graphit in eine Katalysatorsuspension, um eine für die Beschichtung mittels Rakeln ausreichend viskose Suspension zu erhalten, auch gänzlich auf eine Dispergierung verzichtet werden.

Unterschiedlich dicke Membranen weisen zwar eine unterschiedlich hohe Methanolpermeation auf, zeigen jedoch, neben der gleichen Wasserpermeation, keinen Unterschied im EOD. Der an den Protonentransport gekoppelte Wassertransport durch die Membranen sollte auch nicht von deren Dicken abhängen. Die Methanolpermeation unterschiedlich dicker Membranen ist dagegen von den Membrandicken abhängig. Mit zunehmender Stromdichte erfolgt bei Methanolkonzentrationen bis 1,5 mol/l eine Angleichung der Methanolpermeation der unterschiedlich dicken Membranen. Dies zeigt, dass es zu einer abnehmenden Versorgung der anodischen Katalysatorschicht mit Methanol kommt. Bei der Verwendung von Methanolkonzentrationen über 1,5 mol/l ist dann ein nicht mehr von der Stromdichte abhängiger Verlauf der Methanolpermeation zu beobachten.

Durch die hergestellten Proben mit Graphit oder PTFE in der kathodischen Katalysatorschicht, konnte keine Beeinflussung des Wasseraustrags und der Methanolpermeation und auch keine Reduzierung der elektrochemischen Leistung (Ausgenommen der Zusatz von 24 Gew.-% Graphit) festgestellt werden. Mit zunehmendem Anteil der Additive lässt sich der Rissanteil der Katalysatorschichten stark reduzieren. Aufnahmen von Nafion und FEP mit einseitig verpressten Elektroden zeigen jedoch, dass die Risse in der Katalysatorschicht bereits durch den Pressvorgang stark reduziert werden oder gänzlich verschwinden. Durch das Aufbringen einer der Membran zugewandten PTFE-haltigen Schicht wurde die Lage der bei den Proben resultierenden UI-Kennlinien jedoch negativ beeinflusst. Nicht jedoch durch eine in der Mitte der kathodischen Katalysatorschicht eingebrachte Schicht. Auch bei diesen Proben konnte keine Beeinflussung des Wassertransportes festgestellt werden.

Es lässt sich feststellen, dass eine große Bandbreite an Änderungen zu keiner signifikanten Änderung der elektrochemischen Leistung führt. Maßgeblich wird diese durch die verwendeten Katalysatoren bestimmt. Der Wasseraustrag auf der Kathode lässt sich dagegen beeinflussen, indem der Membran über die Anode nicht soviel Wasser zugeführt wird, wie transportiert werden kann. So beträgt auch die Höhe des EOD bei einer mit Wasserstoff betriebenen Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle um die 1. Anstelle von flüssigem Wasser auf der Anode, werden hierbei die Gasströme auf Anode und Kathode befeuchtet. Nafion[®] nimmt hierbei nicht soviel Wasser aus der Gasphase auf, wie aus der flüssigen Phase.

Bei der Identifizierung von entsprechenden Materialien als Gasdiffusionsschicht auf der Anode ist auf mögliche Alterung zu achten, da, wenn die Benetzbarkeit des Materials sich erhöht, der Wasseraustrag sich ebenfalls erhöht. So ist visuell bei Elektroden auf der Anode eine Änderung in der Benetzbarkeit nach dem DMFC-Betrieb zu erkennen.

Würde die Methanolkonzentration in Abhängigkeit der Stromdichte geregelt werden, könnte zum einen die Methanolpermeation bei einer noch ausreichenden Versorgung der Anode minimiert werden und zum anderen wäre dann ein Betrieb unter konstanten γ möglich. Des Weiteren kann die Robustheit der Membran-Elektroden-Einheiten gegenüber vielfältiger Einflüsse bei deren Herstellung verwendet werden. So ist es nicht entscheidend, welche exakte Zusammensetzung die Katalysatorsuspensionen aufweisen, sondern allein ihre gute Verarbeitbarkeit.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ist es möglich, den Wasseranfall auf der Kathode wie gewollt zu verringern. Sie zeigen damit einen Beitrag, der zur Optimierung der Membran-Elektroden-Einheiten von zukünftigen Direkt-Methanol Brennstoffzellensystemen verwendet werden kann.

9 Anhang

9.1 Tabellen

Tabelle 9.1: Thermodynamische Daten für Wasser und Methanol (aus [206], [207])

Stoff	Cp° J/(K mol)	S° J/(K mol)	Δ _f H° kJ/mol	Δ _c G° kJ/mol
Wasser (l) (298,15 K)	75,3	69,95	- 285,83	-
Wasser (l) (373,2 K)	76,1	86,89	- 283,45	-
Methanol (g) (298,15 K)	44,1	239,87	- 201,00	- 763,68
Kohlendioxid (298,15 K)	37,1	213,79	- 393,5	-
Sauerstoff (298,15 K)	29,2	205,15	0	-

Tabelle 9.2: Antoine-Konstanten für die Berechnung der Dampfdrücke von Wasser und Methanol

Antoine-Konstanten	Wasser	Methanol
A / n	7,11048	7,20277
B / K	1680,59	1580,08
C / K	- 43,932	- 33,65
Temperaturbereich / K	323 bis 393	263 bis 327

(Antoine-Gleichung in der Form: $T \log p = A \cdot C - B + A \cdot T - \log C$)

Tabelle 9.3: Dampf-Flüssigkeitsgewicht des Gemisches Methanol/Wasser (aus [209])

T / °C	x ₂ ' (CH ₃ OH), fl.	x ₂ '' (CH ₃ OH), gas
100,00	0,000004	0,000041
100,00	0,000006	0,000045
100,00	0,000050	0,000450
99,95	0,000422	0,00357
99,25	0,005779	0,04546
95,02	0,0335	0,2199
90,25	0,075	0,367
86,48	0,1192	0,4775
79,15	0,2646	0,6184
75,20	0,4092	0,7305
71,80	0,5813	0,8196
69,10	0,7218	0,8542
66,50	0,8808	0,9417
64,95	0,9657	0,9569
64,70	0,9871	0,9778

Tabelle 9.4: Technische Daten von kommerziell erhältlichen Gasdiffusionsschichten [214], [215]

Hersteller	Freudenberg			SGL Carbon			
	Typ	H2315-T10A	H2315 I6	H2315 I3 C1	GDL 10 BC	GDL 25 BC	GDL 35 BC
		Hydrophobisiert		Hydrophobisiert + ML	Hydrophobisiert + Microlayer (ML)		
Dicke @ 0,025 MPa/ μm	210	210	260	420	235	325	
Flächengewicht / g/m^2	105	115	145	135	86	110	
Porosität				82	80	80	
Elektr. Widerstand, in-plane @ 0,6 MPa / $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	15	10	15	k. A	k. A	k. A	
Elektr. Widerstand, through plane	1 Ohm	1 Ohm	0,8 Ohm	<16 mOhm cm^2	<12 mOhm cm^2	<15 mOhm cm^2	
Luftpermeabilität, through-plane / $\text{l/m}^2 \text{ s}$	340	160	3	1450	1000	1500	
Luftpermeabilität, in-plane / μm^2	4	2	2	k. A	k. A	k. A	

Tabelle 9.5: In dem Teststand zur Bestimmung der Wasserpermeation verwendete Komponenten

Messstelle	Was	Funktion	Hersteller	Modell / Typ	Ansteuerung und Auslesen
P 01	Schlauchpumpe	Wasserversorgung Anode	Ismatec	BV-GE 898	Manuell
MFC 01	Massendurchflussregler	Luftversorgung Kathode	Brooks	5850S / BC1HA1AB2AA1A1 0-1 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$, Luft	RS232
QIR I-24 / TIR I-26	Feuchte und Temperatur	Messung der relativen Feuchte	Vaisala	HMT337	RS232
WT A01 / WT K01	Thermostat	Erwärmung Wasser / Beheizung Testzelle	Haake	B3 / DC30	Manuell
WT K02	Temperaturregelung der Heizbänder / Heizbänder	Überhitzung des die Zelle verlassenden Wassers	Horst	Temperaturregler HT-30 / Heizbänder HBS	Manuell

Tabelle 9.6: In dem Teststand zur Bestimmung der CH₃OH- und H₂O-Permeation verwendete Komponenten

Messstelle	Was	Funktion	Hersteller	Modell / Typ	Ansteuerung und Auslesen
P A01	Schlauchpumpe	CH ₃ OH/H ₂ O-Versorgung Anode	Ismatec	Reglo-Digital	RS232
MFC 01 (Luft) MFC 02 (O ₂) MFC 03 (N ₂)	Massendurchflussregler	Luftversorgung Kathode (Wahlweise Gasgemisch Sauerstoff, Stickstoff)	Bronkhorst	Luft: F-201C-FA-33-Z 50 l _N /min CO ₂ O ₂ : F-202-FA-33-V, 20 l _N /h CH ₄ N ₂ : F-202-FA-33-V, 20 l _N /h N ₂	Flow-Bus / RS232
MFM 01	Massendurchflussmesser	Erfassung des die Anlage verlassenden Gasstroms	Bronkhorst	F-111C-HA-33-V, 150 l _N /h H ₂	Flow-Bus / RS232
LMFC 01	Massendurchflussmesser (Flüssigkeiten)	Befeuchtung des Gasstroms	Bronkhorst	F-201C-FA-33-Z	Flow-Bus / RS232
CEM 01	Verdampfer	Verdampfung des zudosierten Wassers / Vorerwärmung des Gasstroms	Bronkhorst	W-202-330-P 50 g/h H ₂ O, 115 l _N /h Mix	Flow-Bus / RS232
EL 01	Elektronische Last	Belastung der MEA mit Strom	Uniwatt	EL500s	Analog, ein / aus *)
QIR I-19	Spannungsmessung	Erfassung der Zellspannung	Meilhaus	Messwerterfassungskarte ME2600 PCI	Analog, ein *)
QIR I-24 / TIR I-26	Feuchte und Temperatur	Messung der relativen Feuchte	Vaisala	HMT337	Analog, aus *)
QIR I-6	CO ₂ -Sensor	Messung der CO ₂ -Konzentration	Vaisala	GMP221	Analog, aus *)
WT A01	Thermostat	Vorwärmung Betriebslösung Anode	Haake	B3 / DC30	-
WT K01	Temperaturregelung der Testzelle	Einstellung und Regelung der gewünschten Zelltemperatur	IEF-3	Model Serie 2	Analog, ein *)
WT K02 WT K03	Temperaturregelung der Heizbänder / Heizbänder	Verdampfung und Überhitzung des die Zelle verlassenden Wassers	Horst	Temperaturregler HT-30 / Heizbänder HBS	Manuell
WT K02	Kryostat	Kühlmittel Wasserkondensator	Haake	K15 / DC1	-
TIR 01 TIR 02 TIR 03 TIR 04	Temperatur	T _{A, Vorerwärmung} T _{Zelle} T _{K, Vorerwärmung} T _{Überhitzung}	Pössel / Meilhaus	NiCrNi (Typ K) USB-TC08 Thermologger	USB-Schnittstelle

*) Aufnahme über Meilhaus Messkarte PCI 2600i

Tabelle 9.7: Erfasste Messwerte der Messwernerfassung

Kanal Nr.	Was	Einheit	Kanal Nr.	Was	Einheit
1	Messphase	-	13	T, CEM	°C
2	Prüfstand	-	14	Last, soll	A/cm ²
3	Datum	tt:mm:jjjj	15	U, Zelle	V
4	Zeit, abs.	hh:mm:ss	16	T, CH ₃ OH-Vorw.	°C
5	Zeit, rel.	sec	17	T, Anode	°C
6	Zeit, rel.,1	min	18	T, Kathode	°C
7	V _{Pumpe}	ml/(min cm ²)	19	T, Zelle	°C
8	MFC, Luft	ml _N /(min cm ²)	20	T, Feuchtesensor	Volt
9	MFC, O ₂	ml _N /(min cm ²)	21	Rel. Feuchte	Volt
10	MFC, N ₂	ml _N /(min cm ²)	22	[CO ₂]	Volt
11	LMFC	g/(h cm ²)	23	Druck	Volt
12	MFM	ml _N /(min cm ²)	24	Last, aus	Volt

Tabelle 9.8: Aus den Messwerten der Tabelle 9.7 berechnete Parameter

Kanal Nr.	Was	Einheit	Kanal Nr.	Was	Einheit
25	T, Feuchtesensor	°C	38	[O ₂], aus	-
26	rel. Feuchte	%	39	η, Faraday	-
27	[CO ₂]	%	40	η, Spannung	-
28	Druck	bara	41	η, Gesamt	-
29	Last, ist	A/cm ²	42	C (CH ₃ OH), ein	mol/l
30	Leistung Zelle	W/cm ²	43	λ, CH ₃ OH, ein	-
31	Masse, H ₂ O, aus	g/(h cm ²)	44	λ CH ₃ OH, aus	-
32	rel. Feuchte (T _{ZELLE})	-	45	C (CH ₃ OH), aus	mol/l
33	rel. Feuchte, ein (T _{ZELLE})	-	46	m, H ₂ O, netto	g/(h cm ²)
34	Permeation CH ₃ OH	A/cm ²	47	Rel. Feuchte (T _{ZELLE_VOR})	%
35	λ, O ₂ , ein	-	48	T, Zelle, vor	°C
36	λ, O ₂ , aus	-	49	λ, Luft, vor	-
37	[O ₂], ein	-	50	EOD	-

Tabelle 9.9: Spezifikationen des für die Flow-Fields verwendeten Graphits (SGL) [212], [213]

Parameter	Einheit	BBP 4	PPG 86
Binder	-	Phenolic Resin	Polypropylen
Rohdichte	g/cm ³	1,97	1,97
Biegefestigkeit	N/mm ²	40	40
E-Modul (aus Biegeversuch)	N/mm ²	14000	14000
Druckfestigkeit	N/mm ²	76	76
Wärmeleitfähigkeit ²⁾	W/m K	20	20
Wärmeausdehnungskoeffizient ¹⁾	1/K 10 ⁻⁶	3,2	3,2
Spezifischer elektrischer Widerstand ¹⁾	μΩ m	50	50
Spezifischer elektrischer Widerstand ²⁾	μΩ m	240	240
Elektrischer Widerstand ²⁾	μΩ cm ²	5	5
Permeabilitätskoeffizient (Luft) ²⁾	cm ² /s	5 × 10 ⁻⁶	5 × 10 ⁻⁶
Empfohlene max. Betriebstemperatur	°C	≤ 180	≤ 180

¹⁾ in-plane; ²⁾ through-plane

Tabelle 9.10: Technische Daten des verwendeten Feuchtesensors HMT330 (aus [210])

Hersteller	Vaisala Oyj
Messbereich der relativen Feuchte	0...100 % relative Feuchte
Messbereich Genauigkeit (inkl. Nichtlinearität, Hysterese, Wiederholbarkeit) (Vaisala HUMICAP® 180-Sensor für allgemeine Anwendungen)	± 1 % rel. Feuchte (0...90 % rel. Feuchte) ± 1,7 % rel. Feuchte (90...100 % rel. Feuchte) bei - 20...+ 40 °C ± (1,0 + 0,8 % v. MW) % rel. Feuchte bei - 40...+ 180 °C ± (1,5 + 1,5 % v. MW) % rel. Feuchte
Unsicherheit der Werkskalibrierung* (+ 20 °C) (* Definiert als ± 2 Standardabweichungsgrenzen)	0...40 % rel. Feuchte ±0,6 % rel. Feuchte 40...97 % rel. Feuchte ±1,0 % rel. Feuchte
Ansprechzeit (T90) bei + 20 °C in ruhender Luft mit Edelstahlnetzfilter	20 sec
Temperatur - Messbereich	HMT338 - 70...+ 180 °C
Genauigkeit der Temperaturmessung bei + 20 °C	± 0,2 °C
Betriebstemperaturbereich	Messsonden wie Messbereiche Elektronik - 40...+ 60 °C
Betriebsfeuchtebereich	0...100 % rel. Feuchte, nicht kondensierend
Gehäusematerial	G-AISI 10 Mg (DIN 1725)
Gehäuseschutzart	IP65
Versorgungsspannung	24 VDC/VAC
Ausgänge	2 Analogausgänge Stromausgang 0...20 mA, 4...20 mA Spannungsausgang 0...1 V, 0...5 V, 0...10 V Genauigkeit der Analogausgänge bei + 20 °C ± 0,05 % v. Ew. Temperaturabhängigkeit d. Analogausgänge ± 0,005 % v. Ew. / °C
Versorgungsspannung	Betriebsspannungsbereich 10...35 VDC, 24 VAC
EMV gem. EN61326-1	1997 + Anh 1:1998 + Anh 2: 2001

Tabelle 9.11: Technische Daten des verwendeten Kohlendioxidsensors GMT221 (aus [211])

Hersteller	Vaisala Oyj
Messbereich	0...10 Vol.-%
Genauigkeit (bei +25 °C gegen zertifizierte Werksreferenzen (inkl. Wiederholbarkeit und Kalibrierungsgenauigkeit))	< ± [0,02 % CO ₂ + 2 % v. MW]
Nichtlinearität	< ± 1 % v. Ew.
Temperaturabhängigkeit	± 0,1 % v. Ew. / °C
Druckabhängigkeit	± 0,15 % v. MW. / hPa
Langzeitstabilität	< ± 5 % v. Ew. / 2 Jahre
Ansprechzeit (T63)	20 s
Aufwärmzeit volle Genauigkeit	30 s 15 min
Sensor	Vaisala CARBOCAP™
Analogausgänge	0...20 mA, 4...20 mA, 0...10 V
Auflösung der Analogsignale	0,03 % v. Ew.
Versorgungsspannung	24 VDC/VAC
Leistungsaufnahme	< 4 W
Betriebstemperaturbereich	- 20...+ 60 °C
Betriebsfeuchtebereich	0...100 % rel. Feuchte, nicht kondensierend
Gehäusematerial	Zentraleinheit ABS-Kunststoff Sonde PC-Kunststoff
Gehäuseschutzart	IP65
EMV gem. EN61326-1	1997 + Anh1:1998 + Anh2:2001
Gewicht:	280 g

Tabelle 9.12: Die in den automatisierten UI-Testständen verwendeten Komponenten

Messstelle	Was	Funktion	Hersteller	Modell / Typ	Ansteuerung und Auslesen
P 01	Schlauchpumpe	CH ₃ OH/H ₂ O-Versorgung Anode	Ismatec	Reglo-Digital	RS232
MFC 01	Massen-durchfluss-	Luftversorgung Kathode	Brooks	5850S/BC1HA1AB2AA1A1 0-1 l _v /min, Luft	RS232
EL 01	Elektronische Last	Belastung der MEA mit Strom	Kepeco	Bipolarer Verstärker BOP 20-20M	RS232
QIR 01	Spannungsmessung	Erfassung der Zellspannung	Uniwatt	Multimeter Hexagon 720 (mit RS232 Schnittstelle)	RS232
WT K01	Temperaturregelung	Einstellung und Regelung der gewünschten Zelltemperatur	IEF-3	Serie 2	RS232
TIR 02	Temperatur	Messung der Zelltemperatur	Pössel / Uniwatt	NiCrNi (Typ K) Multimeter Hexagon 720 (mit RS232 Schnittstelle)	RS232

Tabelle 9.13: Technische Daten der Mikrometerschraube Microstat MS 25 der Fa. Cadar (aus [166])

Hersteller	Cadar Measurmented Solutions
Typ	Microstat MS 25
Messbereich	max. 25 mm
Durchmesser / Fläche des Messkopfes	8 mm / 50 mm ²
Auflösung	0,001 mm
Genauigkeit	± 0,002 mm
Wiederholbarkeit	± 0,001 mm
Anpressdruck	8 N
Messwerterfassung	Optisch über Referenzglasmaßstäbe

Tabelle 9.14: Technische Daten von Nafion[®]-Membranen (aus [171])

Parameter	Typische Werte		Testmethode
Tensile Modulus	MPa		ASTM D 882
50% RH, 23 °C	249	-	
Water soaked, 23 °C	114	-	
Water soaked, 100 °C	64	-	
Tensile Strength, max.	MPa / MD	MPa / TD	ASTM D 882
50% RH, 23 °C	43	32	
Water soaked, 23 °C	34	26	
Water soaked, 100 °C	25	24	
Elongation at break	% / MD	% / TD	ASTM D 882
50% RH, 23 °C	225	310	
Water soaked, 23 °C	200	275	
Water soaked, 100 °C	180	240	
Tear Resistance - Initial	g/mm / MD / TD	-	ASTM D 1004
50% RH, 23 °C	6000	-	
Water soaked, 23 °C	3500	-	
Water soaked, 100 °C	3000	-	
Tear Resistance - Propagating	g/mm / MD	g/mm / TD	ASTM D 1922
50% RH, 23 °C	> 100	> 150	
Water soaked, 23 °C	92	104	
Water soaked, 100 °C	74	84	
Spez. density / g/cm ³	1,98	-	

MD = Maschine Direction, TD = Transverse Direction

Tabelle 9.15: Technische Daten der PTFE-Dispersion Dyneon™ TF5032 (Fa. Dyneon) [183]

Parameter	Einheit	Wert	Methode
Feststoffgehalt	%	60	ISO 12086
Art des Tensid	-	Nicht-Ionisch	-
Tensid (basierend auf PTFE-Gehalt)	%	5	ISO 12086
mittlerer Partikeldurchmesser	Nm	160	ISO/DIN 133321
pH-Wert	-	10	ISO 1148
Viskosität	mPa s	9	DIN 54453, Z1, D= 4000 s ⁻¹
Dichte	g/cm ³	1,5	DIN 51757

Tabelle 9.16: Technische Daten des Kohlenstoffgewebes AvCarb® 1071HCB (Fa. Ballard) [179]

Parameter	Einheit	Wert
Mittlere Dicke / @0,7 N/cm ²	µm	356
Mittlere Dicke / @5,1 N/cm ²	µm	319
Mittleres Flächengewicht	g/m ²	123
Reißfestigkeit / MD *)	lbf	17,73
Reißfestigkeit / CMD *)	lbf	4,92
Rohdichte	g/cm ³	0,35
Elektr. Widerstand / Through-Plane	mOhm cm ²	7,7
Luftpermeabilität / Through-Plane	Gurley (sec/100 cc)	1,3
Luftpermeabilität / In-Plane	Gurley (sec/100 cc)	8,7
Kohlenstoff-Gehalt	%	99,5
Gewebebindung	Leinwandbindung	

*) MD = machine direction ; CMD = cross machine direction

Tabelle 9.17: Für die Herstellung der Gasdiffusionsschicht verwendete Dispersionen [216], [217]

Was	PTFE TF5032 (60 Gew.-%) / g	VE-H2O ml	1-Propanol / H2O (8:1) / ml	Ruß XC72R g	Verarbeitung
Dispersion für die Hydrophobisierung von Kohlenstoffgewebe	208	4792	-	-	mischen
Suspension für die Herstellung der Microlayer	5,92	-	180	8	Suspendierung mit dem Disolver

Tabelle 9.18: typische Parameter der u. a. im IEF-3 hergestellten Gasdiffusionsschichten (GDL)

Parameter	Einheit	Werte	Bemerkung
Dicke	µm ¹⁾	380-400	
Flächengewicht C-Gewebe + Microlayer	mg/cm ²	15,8 - 16,2	
PTFE	mg/cm ²	0,6	Hydrophobisierung des Gewebes
Ruß	mg/cm ²	2,9 - 3,0	in der Microlayer
PTFE	mg/cm ²	2,0 - 2,3	in der Microlayer

¹⁾ mittlere Dicke der verwendeten Chargen fertig konfektionierter GDL

Tabelle 9.19: Technische Daten der Nafion®-Dispersion Liquion-1115 (Fa. Ion Power) [188]

Parameter	Einheit	Wert
Nafion-Gehalt	Gew.-%	15
Äquivalentgewicht	g/mol	1100
Wasser	Gew.-%	45
2-Propanol	Gew.-%	40
Dichte	g/cm ³	1,0
Elektrische Leitfähigkeit	Ohm-cm	880 (DC) / 330 (AC)

Tabelle 9.20: Daten der für die Anode verwendeten Katalysatoren [175], [176], [178]

Bezeichnung	Einheit	HiSPEC™ 10000	HiSPEC™ 10000	HiSPEC™ 12100
Produkt-Beschreibung (Johnson & Matthey)	-	60 Gew.-% Pt-Ru auf XC72R	60 Gew.-% Pt-Ru auf XC72R	70 Gew.-% Pt-Ru auf AC01
Platin	Gew.-%	40,15	39,45	47,490
Ruthenium	Gew.-%	20,13	20,12	23,300
Platin	Atom-%	50,82	50,39	-
Ruthenium	Atom-%	49,18	49,61	-
Feuchte	Gew.-%	n.d.	1,26	0,59
hydrolysierbares Chlorid	ppm	522	132	399
Kristallitgröße (XRD)	nm	2,6	2,45	2,4
Gitterkonstante	nm	k. A.	k. A.	0,386
Verunreinigungen (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb)	ppm	140	218	244

Sämtliche aufgeführten Spezifikationen liegen innerhalb der Vorgaben von Johnson Matthey Fuel Cell

Tabelle 9.21: Daten der für die Kathode verwendeten Katalysatoren [175], [176], [178]

Bezeichnung	Einheit	HiSPEC™ 1000	HiSPEC™ 4000	HiSPEC™ 9000	HiSPEC™ 9100	HiSPEC™ 13100
Produkt-Beschreibung (Johnson & Matthey)		Pt Black (Schwarzmetall)	40 Gew.-% Pt / XC72R	60 Gew.-% Pt / XC72R	60 Gew.-% Pt / AC01	70 Gew.-% Pt / AC01
Platin	Gew.-%	97,32	38,74	59,97	56,68	71,19
Feuchte	Gew.-%	0,35	1,33	1,27	1,50	1,04
hydrolysierbares Chlorid	ppm	n. d.	142	187	200	212
Kristallitgröße (XRD)	nm	k. A.	3,54	k. A.	2,45	3,7
akt. Oberfläche (CO-Adsorption)	m ² /g	27,7 (BET-Surface)	62,02	46,97	93,84	65
Verunreinigungen (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb)	ppm	154	202	297	106	29

Sämtliche aufgeführten Spezifikationen liegen innerhalb der Vorgaben von Johnson Matthey Fuel Cell

Tabelle 9.22: Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoransätze bzw. -schichten

Bezeichnung	HiSPEC™ 10000	HiSPEC™ 12100	HiSPEC™ 9000	HiSPEC™ 9100	HiSPEC™ 13100	HiSPEC™ 4000/1000
Typ	60 Gew.-% PtRu	70 Gew.-% PtRu	60 Gew.-% Pt	60 Gew.-% Pt	70 Gew.-% Pt	HS 1000: 41,2 HS 4000: 58,8 64 Gew.-% Pt
Kat. / Gew.-%	69,8	70,0	66,2	66,3	65,7	0,660
Edelmetall / Gew.-%	42,1	49,6	39,9	38,1	47,2	42,3 HS1000 27,0 HS4000 15,3
Kohle / Gew.-%	27,6	20,5	26,3	28,1	18,4	23,7
Nafion LQ-1115/ Gew.-%	30,2	30,0	27,1	27,8	28,3	27,8
PTFE / Gew.-%	-	-	6,7	5,9	6,0	6,2

9.2 Abbildungen

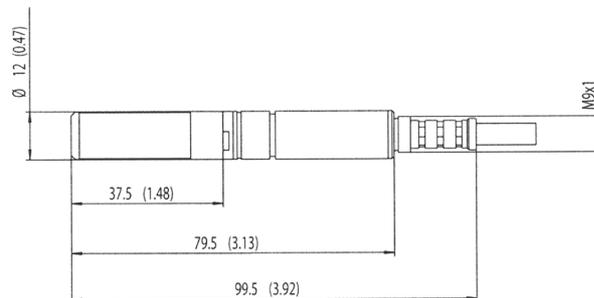


Abbildung 9.1: Technische Zeichnung des Feuchte-Sensors Vaisala HMT337 (aus [210])

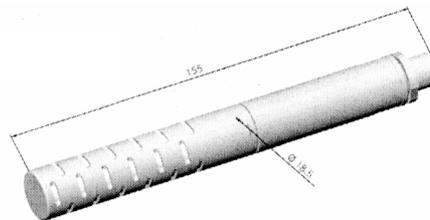


Abbildung 9.2: Technische Zeichnung des Kohlendioxid-Sensors Vaisala GMP222 (aus [211])



Abbildung 9.3: Messkammer für die Bestimmung der CO₂-Konzentration incl. des CO₂-Sensors GMP 221

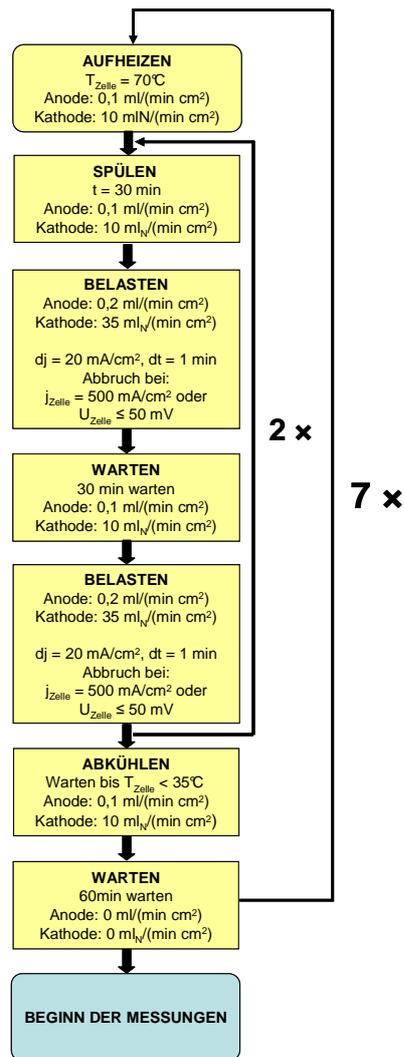
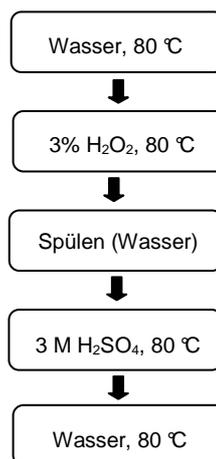


Abbildung 9.4: Ablaufplan des verwendeten Einfahrprozesses

Abbildung 9.5: Vorgehensweise bei der Überführung von Nafion[®]-Membranen in ihre protonierte Form

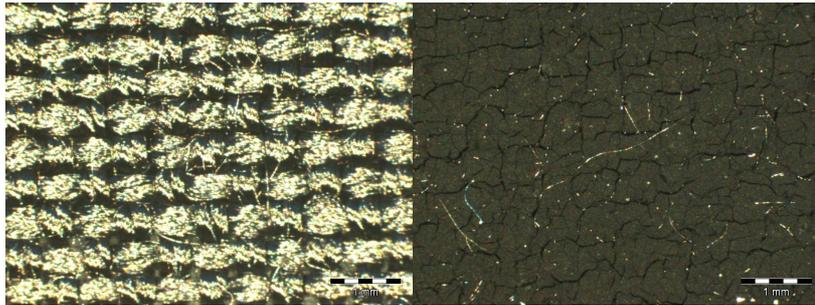


Abbildung 9.6: Gasdiffusionsschicht aus Kohlenstoffgewebe (Ballard). Links ohne, rechts mit Microlayer

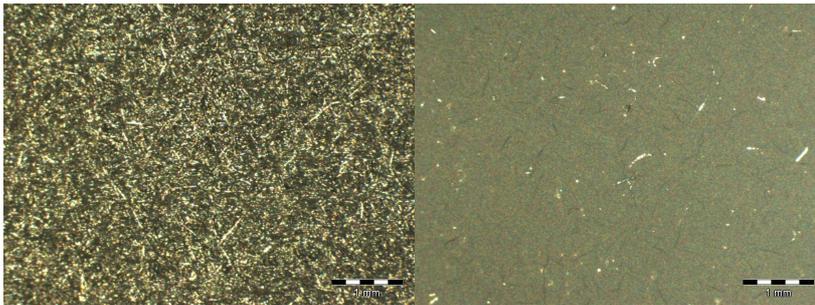


Abbildung 9.7: Gasdiffusionsschichten aus Kohlenstoffvlies (Freudenberg) Links ohne, rechts mit Microlayer



Abbildung 9.8: Dispergiergerät Micra DS-8 (rechts) und Dispergierwerkzeug DS-8/P (links) (aus [189])



Abbildung 9.9: Verwendete Ansatzgefäße (linkes Gefäß: $d_{\text{innen}} = 25 \text{ mm}$, $V = 20 \text{ ml}$; rechtes Gefäß: $d_{\text{innen}} = 18 \text{ mm}$, $V = 8 \text{ ml}$)



Abbildung 9.10: Beschichtungsgerät Erichsen Coatmaster 509 MC

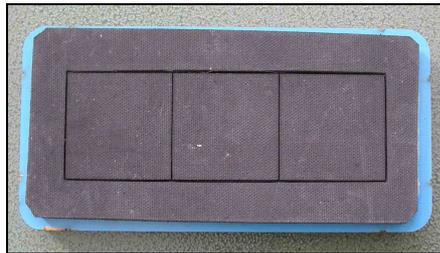


Abbildung 9.11: Stanzform für drei Elektroden in den Abmaßen 42 × 42 mm

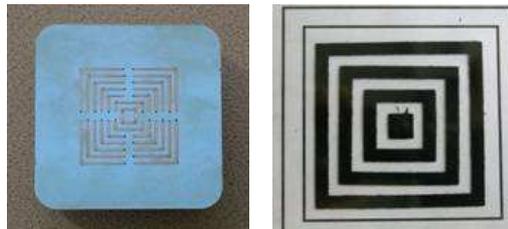


Abbildung 9.12: Stanzmesser für die Herstellung von rechteckigen Elektrodengeometrien (Links: Rückseite des Stanzmessers; Rechts: ausgestanzte GDEs)

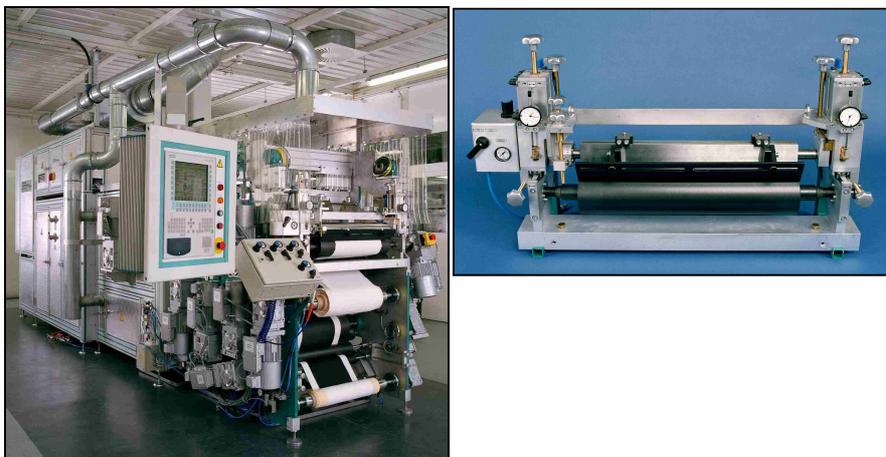


Abbildung 9.13: Beschichtungsanlage Deskcoater der Fa. Coatema (rechts: Detailansicht Rakel-Auftragswerk)

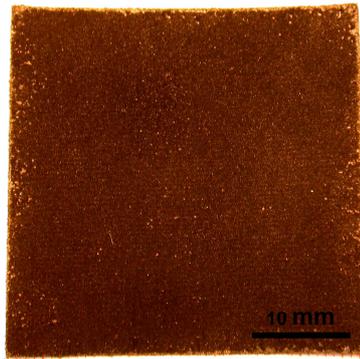


Abbildung 9.14: Abbröckelnde Katalysatorschicht von einer auf Vlies basierenden GDE (Abmaße 42x42mm)

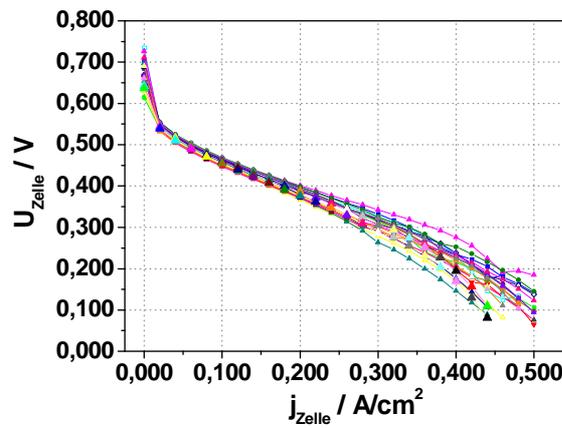


Abbildung 9.15: Strom-Spannungs-Kennlinien von 21 Standard-MEAs (Nafion[®] 115, 70 °C, 1 M CH₃OH, Luft, 1 bara, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

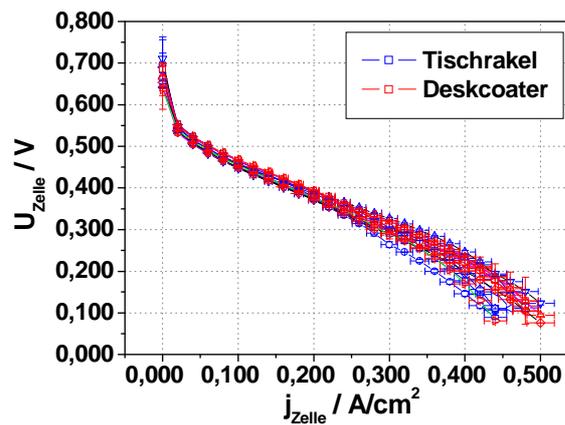


Abbildung 9.16: Strom-Spannungs-Kennlinien von Standard-MEAs. Herstellung der Kathoden mittels des Tischrakels bzw. des Deskcoaters (jeweils 7 Proben, Nafion[®] 115, 70 °C, 1 M CH₃OH, Luft, 1 bara, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

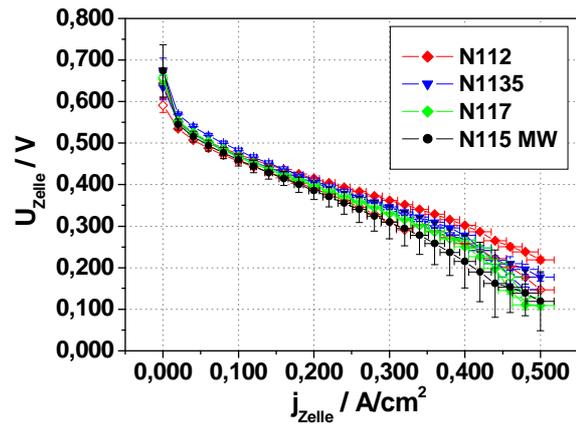


Abbildung 9.17: Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs bei der Verwendung unterschiedlich dicker Nafion[®]-Membranen (70 °C, 1 M CH₃OH, Luft, 1 bara, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

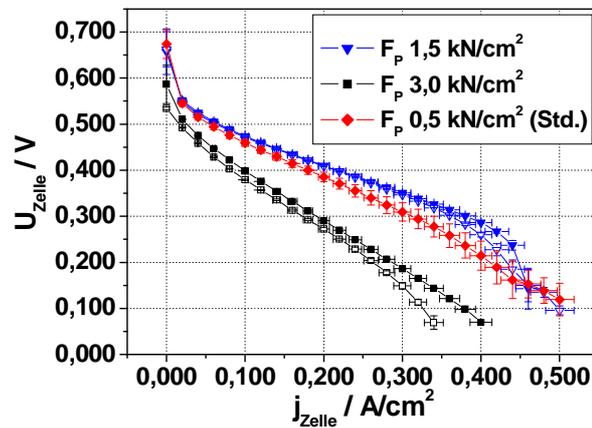


Abbildung 9.18: Strom-Spannungs-Kennlinien der mit unterschiedlichen Presskräften assemblierten MEAs (Kathode) (70 °C, Nafion[®] 115, 1 M CH₃OH, Luft, 1 bara, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm²)

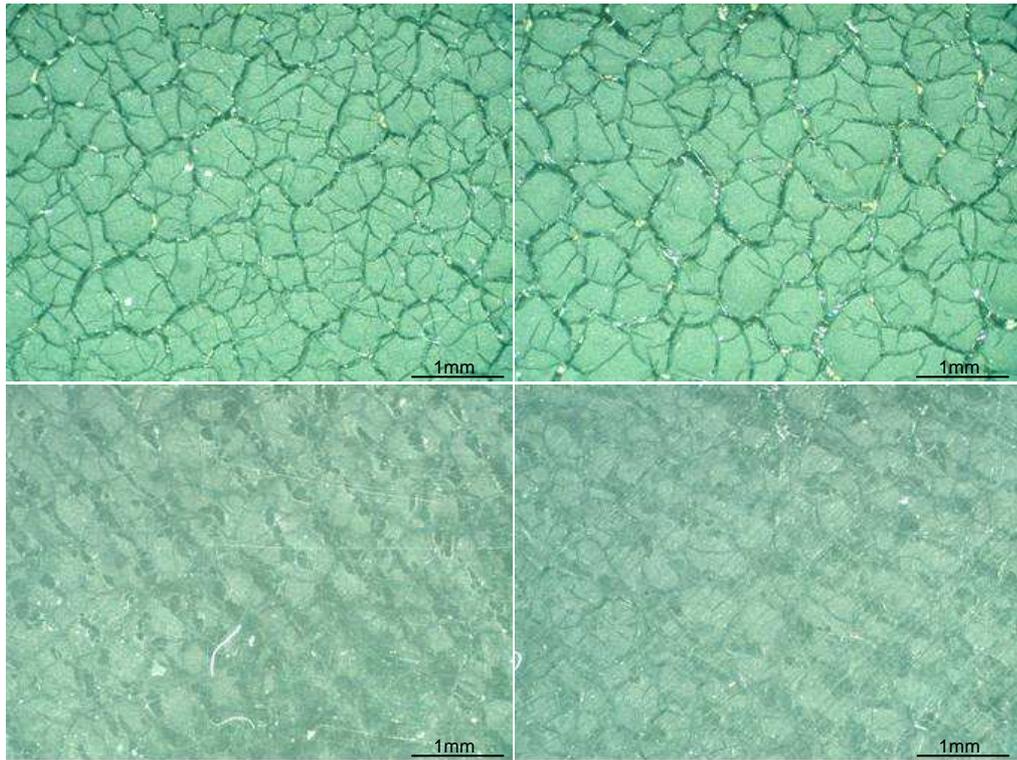


Abbildung 9.19: Risse in den Katalysatorschichten vor (oben) und nach (unten) dem einseitigen Verpressen mit FEP unter Std.-Bedingungen. 2 verschiedene Proben. (jeweils identischer Bildausschnitt; 20-fache Vergrößerung; Katalysator Hispec™ 9000)

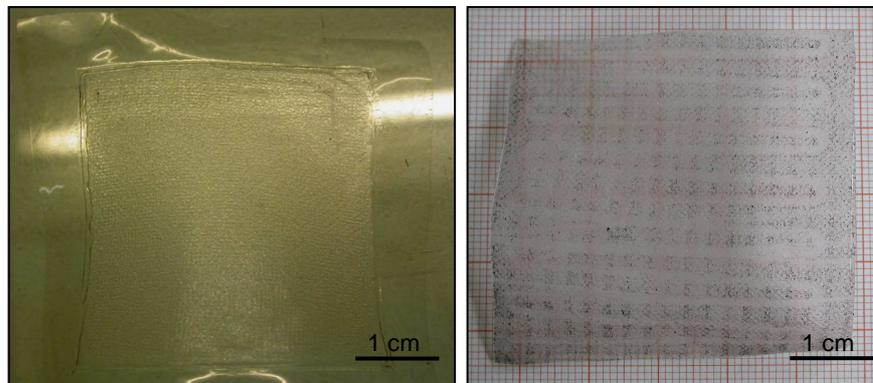


Abbildung 9.20: Abdruck einer GDE auf einer Membran (Links) und einer gebrauchten Membran nach dem Betrieb in einem DMFC-Stack (Rechts) (jeweils Nafion® 115)

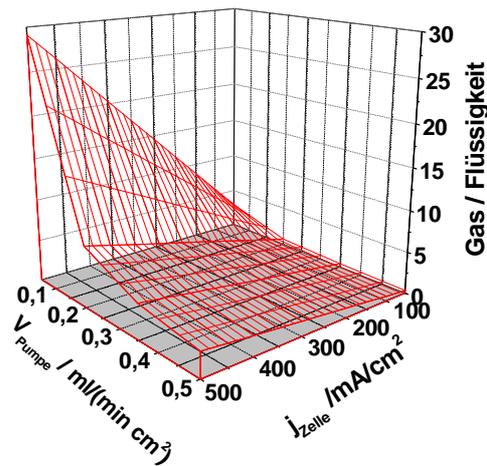


Abbildung 9.21: Verhältnis von Gas / Flüssigkeit auf der Anode in Abhängigkeit von der Überströmung und der Stromdichte bei $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 \text{ mol/l}$

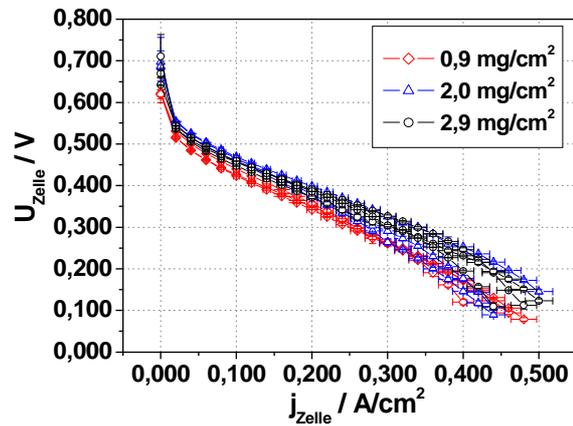


Abbildung 9.22: Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit Variation der Edelmetallbelegung der Kathode (70 °C, Std.-Anode, Nafion® 115, 1 M CH_3OH , Luft, 1 bara, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm^2)

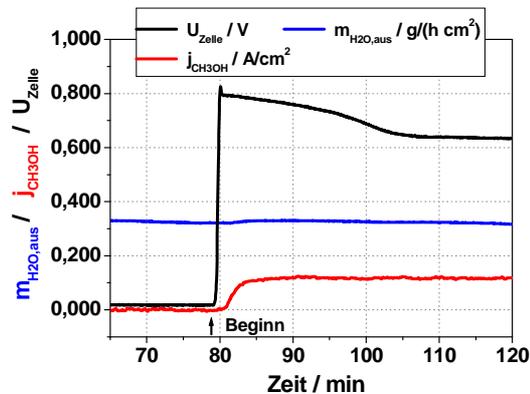


Abbildung 9.23: Wasser-, Methanolpermeation und Zellspannung bei Exposition einer MEA mit Wasser bzw. einer 1 M CH_3OH (70 °C, Nafion® 115, Luft, 1 bara, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm^2)

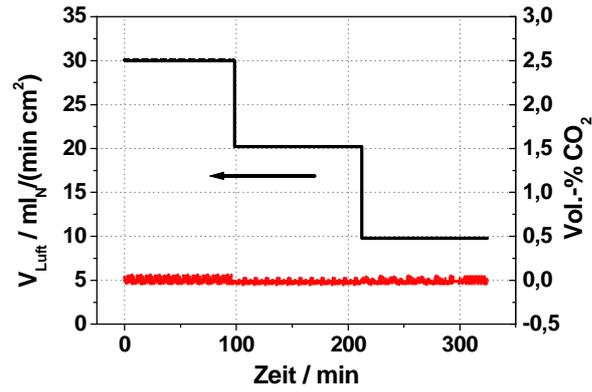


Abbildung 9.24: Kohlendioxid-Permeation durch eine mit Wasser gequollene Nafion[®] 115-Membran, versehen mit Std.-GDEs (70 °C, 1 bara)

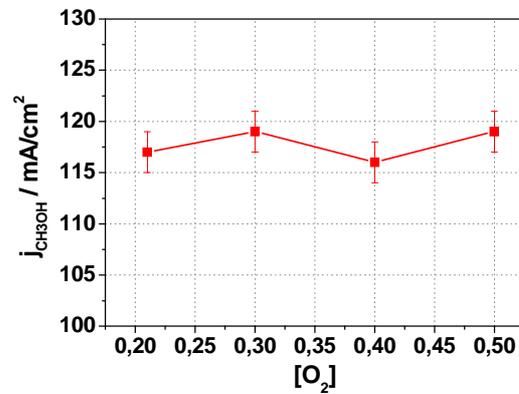


Abbildung 9.25: Methanolpermeation durch eine Standard-MEA unter Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration (70 °C, 1 M CH_3OH , $V_{\text{Gas}} = 20 \text{ ml}_N / (\text{min cm}^2)$, Nafion[®] 115, Std.-GDEs)

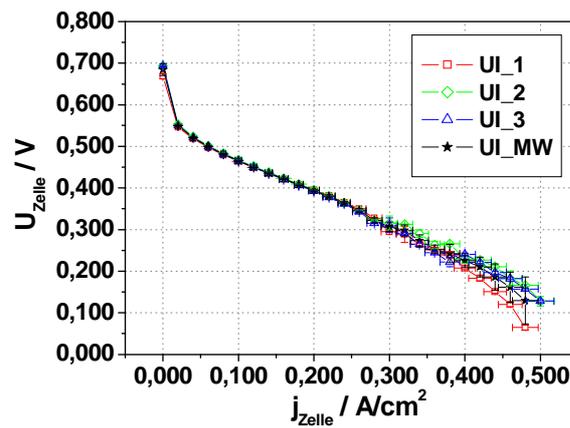


Abbildung 9.26: Verläufe der für die Mittelwertbildung aufgenommenen 3 Strom-Spannungs-Kennlinien (70 °C, Std.-MEA, 1 M CH_3OH , Luft, 1 bara, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4$ @ 500 mA/cm^2 , MEA 47)

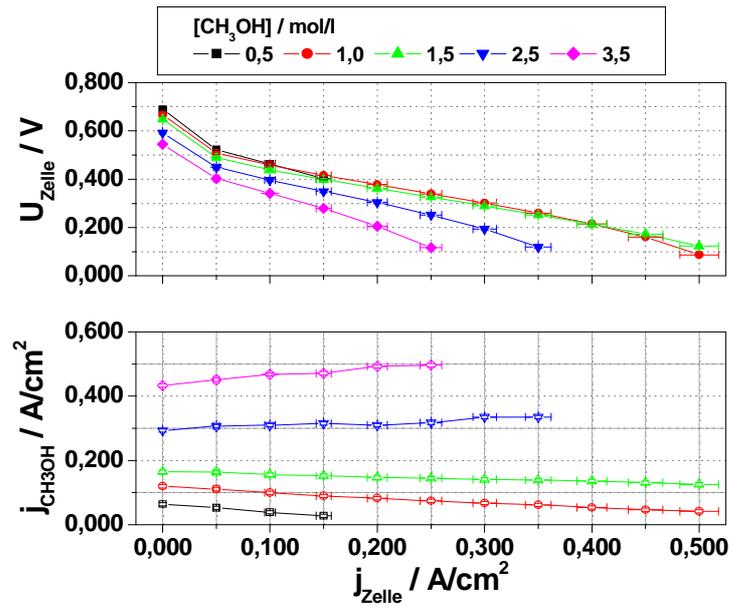


Abbildung 9.27: Zellspannung und Methanolpermeation in Abhängigkeit der Methanolkonzentration (70 °C, 1 M CH₃OH, V_{Gas} = 30 ml/(min cm²), Nafion® 115, Std.-GDEs)

9.3 Akronyme, Formelzeichen, Indizes

Akronyme

BZ	Brennstoffzelle
CEM	Controlled Evaporation and Mixing, Flüssigkeitsdosiersystem mit geregelter Verdampfung
DMFC	Direkt-Methanol Brennstoffzelle
EMK	elektromotorische Kraft
EOD	elektroosmotischer Drag
EW	Äquivalentgewicht
FEP	Perfluorethylenpropylen-Copolymer
F	Kraft
FF	Flow-Field, Strömungsverteilungsstruktur
FFF	Füßchen-Flow-Field
FPI	Fabry-Perot-Interferometer
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionsschicht
ICP-OES	Atomemissionsspektalanalyse; Anregung mittels induktiv gekoppeltem Plasma
IEA	Internationale Energieagentur
IEF-3	Institut für Energietechnik 3 (bis 2006: IWV-3)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IWV-3	Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Kat	Katalysator
LMFM	Liquid Mass Flow Meter (Massenstromdurchflussmesser für Flüssigkeiten)
MD	Machine direction
ML	Microlayer
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
meq	Milli-Äquivalente
MFC	Mass Flow Controller (Massenstromdurchflussregler)
MFM	Mass Flow Meter (Massenstromdurchflussmesser)
ML	Microlayer
NDIR	Nicht-dispersive-IR-Absorption
PFSA	perfluorosulfonic acid polymer, sulfoniertes perfluoriertes Polymer
PAN	Polyacrylnitril
PBI	Polybenzimidazol
PEFC	Polymerelektrolyt Brennstoffzellen
PEMFC	Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen
ppm	Parts per Million
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
PVDF	Polyvinylidendifluorid
SHE	Standard-Hydrogen-Elektrode, Standard-Wasserstoff-Elektrode
s-PTFE	sulfoniertes Polytetrafluorethylen
TD	Transverse Direction
UI	Strom-Spannungs(-Kennlinie)

VBA	Visual-Basic Script
VE	vollentsalztes (Wasser)
WMO	Weltorganisation für Meteorologie
XC72R	Bezeichnung einer Ruß-Modifikation
ZAT	Zentralabteilung Technologie
ZCH	Zentralabteilung für chemische Analysen

Formelzeichen

a	-	Standardaktivität der Komponente i
c	mol/l	Konzentration
D	m ² /s	Diffusion
E	V	Potenzial
E_{th}^0	V	Heizwertspannung
E_{Rh}	V	Ruhepotential oder Ruheklemmspannung
F	As/mol	Faraday Konstante
G	J/mol	freie Reaktionsenthalpie oder Gibbs-Enthalpie
H_R	kJ/mol	Reaktionsenthalpie
j	A/cm ²	Stromdichte
L	m/(Pa s)	Permeabilität
\dot{m}_i	g/s	Massenstrom der Komponente i
\dot{n}_i	mol/s	Molenstrom der Komponente i
p	bara	Druck (absolut)
P	W/cm ²	Elektrische Leistung
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R	J/(mol K)	allgemeine Gaskonstante
R_i	J/(kg K)	spezifische Gaskonstante der Komponente i
S	1/ Pa	Sorption
S	J/K	Entropie
t	S	Zeit
T	K oder °C	Temperatur
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
X	-	Beladung
Z_e	-	Anzahl der übertragenen Elektronen
σ	-	Volumenanteil
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
η	-	Wirkungsgrad
η	(N s)/m ²	dynamische Viskosität
λ	-	Stöchiometrie der Reaktanden ohne Berücksichtigung der CH ₃ OH-Permeation
γ	-	Stöchiometrie der Reaktanden mit Berücksichtigung der CH ₃ OH-Permeation

Indizes

CH_3OH	Methanol
F	Faraday
<i>fl.</i>	flüssig
<i>gasf.</i>	gasförmig
<i>ges.</i>	gesamt
H_2O	Wasser
i	Laufvariable
L	Luft
n	Laufvariable
R	Reaktion
<i>Rh.</i>	Ruhepotential
s	Sättigung
<i>th.</i>	Theoretisch
W	Wasser
Z	Zelle
0	Standardbedingungen

9.4 Verwendete Formeln

Volumenstrom Luft

$$\dot{V}_{\text{Luft}} = \frac{j_Z \cdot t \cdot R \cdot T \cdot \lambda_{\text{Luft}} \cdot v_{\text{O}_2}}{z_e \cdot F \cdot \rho_{\text{Luft}} \cdot \sigma_{\text{O}_2}} \quad (9.1)$$

Volumenstrom Methanol

$$\dot{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{j_Z \cdot t \cdot \lambda_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot v_{\text{CH}_3\text{OH}}}{z_e \cdot F \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (9.2)$$

Molenstrom Kohlendioxid auf der Kathode (Methanolpermeation)

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{j_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot t \cdot v_{\text{CO}_2}}{z_e \cdot F} \quad (9.3)$$

Berechnung der Methanolpermeation durch Messung der Konzentration an Kohlendioxid im Gasstrom auf der Kathode ohne Strombelastung der MEA

$$j_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\sigma_{\text{CO}_2} \cdot \dot{V}_{\text{Luft}}}{\left(1 + \frac{\sigma_{\text{CO}_2}}{2}\right)} \cdot \left(\frac{z_e \cdot F \cdot p}{t \cdot R \cdot T}\right) \quad (9.4)$$

Berechnung der Methanolpermeation durch Messung der Konzentration an Kohlendioxid im Gasstrom auf der Kathode unter Strombelastung der MEA

$$j_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\sigma_{\text{CO}_2} \cdot \left(\dot{V}_{\text{Luft}} - \frac{j_Z \cdot t \cdot R \cdot T}{4 \cdot F \cdot p}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma_{\text{CO}_2}}{2}\right)} \cdot \left(\frac{z_e \cdot F \cdot p}{t \cdot R \cdot T}\right) \quad (9.5)$$

Luft-Stöchiometrie mit Berücksichtigung der Methanolpermeation

$$\gamma_{\text{Luft}} = \frac{z_e \cdot F \cdot \rho_{\text{Luft}} \cdot \sigma_{\text{Luft}} \cdot \dot{V}_{\text{Luft}}}{(j_Z + j_{\text{CH}_3\text{OH}}) \cdot t \cdot R \cdot T \cdot v_{\text{O}_2}} \quad (9.6)$$

Methanol-Stöchiometrie mit Berücksichtigung der Methanolpermeation

$$\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{z_e \cdot F \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \dot{V}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(j_Z + j_{\text{CH}_3\text{OH}}) \cdot t \cdot v_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (9.7)$$

Berechnung Luft-Stöchiometrie bei der das auf der Kathode anfallende Wasser noch vollständig gasförmig ausgetragen werden kann

$$\lambda_{\text{Luft, min d.}} = \frac{\sigma_{\text{Luft}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 4}{0,622 \cdot \left(\frac{p_s}{p - p_s}\right) \cdot M_{\text{Luft}}} \cdot \left(EOD + \frac{j_{\text{CH}_3\text{OH}}}{3 \cdot j_Z} + \frac{1}{2}\right) \quad (9.8)$$

Massenstrom Wasser an der Kathode

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} \cdot j_Z}{F} \cdot \left(0,5 + \frac{1}{3} \cdot \frac{j_{CH_3OH-Per}}{j_Z} + EOD \right) + \dot{m}_{H_2O, Permeation} \quad (9.9)$$

Elektroosmotischer Drag bei Wasserpermeation ~ 0

$$EOD = \frac{\dot{m}_{H_2O} \cdot F}{M_{H_2O} \cdot j_Z} - 0,5 - \frac{1}{3} \cdot \frac{j_{CH_3OH-Per}}{j} \quad (9.10)$$

Relative Feuchte

$$\varphi = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \quad (9.11)$$

Wasserbeladung von Luft

$$X = \frac{\dot{m}_W}{\dot{m}_L} = \frac{R_L}{R_W} \cdot \frac{p_W}{p - p_W} = 0,622 \cdot \frac{p_W}{p - p_W} \quad (9.12)$$

Maximale Wasserbeladung von Luft in Abhängigkeit der Temperatur

$$X_S(T, p) = 0,622 \cdot \frac{p_S(T)}{p - p_S(T)} \quad (9.13)$$

Berechnung des Wasserdampfdrucks aus Wasseraustrag und Volumenstrom

$$p_W = \frac{p \cdot \dot{m}_W \cdot R_W \cdot T_N}{p_N \cdot \dot{V}_N + \dot{m}_W \cdot R_W \cdot T_N} \quad (9.14)$$

9.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Verfahren für die Herstellung von Elektroden [120], [121].....	35
Tabelle 3.2:	Änderungen der im Bilanzraum umgesetzten und transportierten Stoffströme.....	41
Tabelle 3.3:	Ausgewählte Charakteristika, die für eine Beschreibung einer DMFC herangezogen werden.....	50
Tabelle 4.1:	Genauigkeiten der im Teststand verwendeten Komponenten.....	62
Tabelle 4.2:	Das bei den Messungen verwendete Messprotokoll.....	69
Tabelle 4.3:	Genauigkeiten der im Teststand verwendeten Komponenten.....	70
Tabelle 4.4:	Messbedingungen der automatisierten Teststände.....	72
Tabelle 5.1:	Dicke und Flächengewicht der verwendeten Nafion [®] -Membranen [171].....	77
Tabelle 5.2:	Änderungen der Dicke und der Abmaße von Nafion [®] bei der Aufnahme von Wasser [171].....	78
Tabelle 6.1:	Elektroden-Konzepte mit vertikaler Strukturierung.....	102
Tabelle 6.2:	Elektroden-Konzepte mit lateraler Strukturierung.....	103
Tabelle 7.1:	Übersicht der untersuchten Proben.....	106
Tabelle 9.1:	Thermodynamische Daten für Wasser und Methanol (aus [206], [207]).....	151
Tabelle 9.2:	Antoine-Konstanten für die Berechnung der Dampfdrücke von Wasser und Methanol.....	151
Tabelle 9.3:	Dampf-Flüssigkeitsgewicht des Gemisches Methanol/Wasser (aus [209]).....	151
Tabelle 9.4:	Technische Daten von kommerziell erhältlichen Gasdiffusionsschichten [214], [215].....	152
Tabelle 9.5:	In dem Teststand zur Bestimmung der Wasserpermeation verwendete Komponenten.....	152
Tabelle 9.6:	In dem Teststand zur Bestimmung der CH ₃ OH- und H ₂ O-Permeation verwendete Komponenten.....	153
Tabelle 9.7:	Erfasste Messwerte der Messwerterfassung.....	154
Tabelle 9.8:	Aus den Messwerten der Tabelle 9.7 berechnete Parameter.....	154
Tabelle 9.9:	Spezifikationen des für die Flow-Fields verwendeten Graphits (SGL) [212], [213].....	154
Tabelle 9.10:	Technische Daten des verwendeten Feuchtesensors HMT330 (aus [210]).....	155
Tabelle 9.11:	Technische Daten des verwendeten Kohlendioxidsensors GMT221 (aus [211]).....	155
Tabelle 9.12:	Die in den automatisierten UI-Testständen verwendeten Komponenten.....	156
Tabelle 9.13:	Technische Daten der Mikrometerschraube Microstat MS 25 der Fa. Cadar (aus [166]).....	156
Tabelle 9.14:	Technische Daten von Nafion [®] -Membranen (aus [171]).....	156
Tabelle 9.15:	Technische Daten der PTFE-Dispersion Dyneon [™] TF5032 (Fa. Dyneon) [183].....	157
Tabelle 9.16:	Technische Daten des Kohlenstoffgewebes AvCarb [®] 1071HCB (Fa. Ballard) [179].....	157
Tabelle 9.17:	Für die Herstellung der Gasdiffusionsschicht verwendete Dispersionen [216], [217].....	157
Tabelle 9.18:	typische Parameter der u. a. im IEF-3 hergestellten Gasdiffusionsschichten (GDL).....	157
Tabelle 9.19:	Technische Daten der Nafion [®] -Dispersion Liquion-1115 (Fa. Ion Power) [188].....	157
Tabelle 9.20:	Daten der für die Anode verwendeten Katalysatoren [175], [176], [178].....	158
Tabelle 9.21:	Daten der für die Kathode verwendeten Katalysatoren [175], [176], [178].....	158
Tabelle 9.22:	Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoransätze bzw. -schichten.....	158

9.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Quellen und Senken von Wasser bei einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle	8
Abbildung 2.2:	Verfahrensschema eines Direkt-Methanol Brennstoffzellensystems	9
Abbildung 2.3:	Maximale Wasseraufnahmekapazität für drei Volumenströme in Abhängigkeit der Gastemperatur... 11	
Abbildung 2.4:	Maximale Luftvolumenströme für einen wasserautarken Betriebs in Abhängigkeit der Stromdichte für drei Kondensatoraustrittstemperaturen	12
Abbildung 2.5:	Maximale Luftvolumenströme für einen wasserautarken Betrieb in Abhängigkeit der Stromdichte für drei Kondensatoraustrittstemperaturen mit Berücksichtigung der Methanolpermeation	12
Abbildung 2.6:	Stöchiometrischer Sauerstoffüberschuss (λ) ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation	13
Abbildung 2.7:	Mögliche laterale und vertikale Gradierungen der Elektroden	15
Abbildung 3.1:	Schematischer Aufbau der Membran-Elektroden-Einheit einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle	18
Abbildung 3.2:	Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle.....	21
Abbildung 3.3:	Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungskurve einer DMFC (oben). Korrespondierender Spannungs-, Faradayscher- und Zellwirkungsgrad (unten)	22
Abbildung 3.4:	Anteile der Überspannungsverluste einer Strom-Spannungs-Kennlinie.....	24
Abbildung 3.5:	Strukturformel von Nafion [®] (aus [44]).....	25
Abbildung 3.6:	Modell eines Sulfonsäure-Clusters (aus [46]).....	26
Abbildung 3.7:	Protonische Leitfähigkeit von Nafion [®] 117 als Funktion der rel. Feuchte (T = 86 °C) [77]	27
Abbildung 3.8:	Protonische Leitfähigkeit von Nafion [®] 117 als Funktion der Temperatur (rel. Feuchte = 100 %) [77]. 28	
Abbildung 3.9:	Im DMFC-Betrieb gemessene Werte des elektroosmotischen Drags (Quellen: Lit. 1 Ren et al. [82], Lit. 2 Dohle et al. [83], Lit. 3 Kang et al. [84] ($c(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 \text{ mol/l}$)	31
Abbildung 3.10:	Maximal mögliche Methankonzentration in Abhängigkeit des elektroosmotischen Drags	32
Abbildung 3.11:	Anteile des auf der Kathode anfallenden Wasser in Abhängigkeit der Stromdichte	32
Abbildung 3.12:	Definition einer Stoffbilanz (aus [124])	39
Abbildung 3.13:	In den Bilanzraum einer DMFC-Einzelzelle zu- bzw. abgeführte Stoffströme	40
Abbildung 3.14:	In den Bilanzraum einer DMFC-Einzelzelle umgesetzte und transportierte Stoffströme	40
Abbildung 3.15:	Löslichkeit von Luft und Kohlendioxid in Wasser als Funktion der Temperatur [134], [137]	43
Abbildung 3.16:	Permeabilitäten von Gasen einer Nafion [®] -Membran ($1 \text{ Barrer} = 7,5005 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s Pa}$; aus [144]).....	43
Abbildung 3.17:	Verhältnis von Kohlendioxid zur fl. Phase in Abhängigkeit von $\lambda_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ($c(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 \text{ mol/l}$)	44
Abbildung 3.18:	Stoffmengenanteil des in der flüssigen Phase gelösten Kohlendioxids bezogen auf das gesamte entstehende Kohlendioxid bei $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 \text{ mol/l}$	44
Abbildung 3.19:	Über die Luft bzw. über das auf der Anode entstehende Kohlendioxid ausgetragenes gasförmiges Wasser ($\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$)	45
Abbildung 3.20:	Über das auf der Anode entstehende Kohlendioxid ausgetragener Massenstrom an Methanol ($c(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 \text{ mol/l}$).....	45
Abbildung 3.21:	Maximale Wasserbeladung von Luft als Funktion der Temperatur	47
Abbildung 4.1:	Verfahrensfleißbild des Teststands für die Bestimmung der Wasserpermeation	59
Abbildung 4.2:	Zeichnung der verwendeten Plexiglaszelle (eine Hälfte)	60
Abbildung 4.3:	Auf- und Seitenansicht der der Probe zugewandten Teile der Plexiglaszelle.....	61
Abbildung 4.4:	Verfahrensfleißbild des Teststandes für die Bestimmung der elektrochemischen Leistung incl. Wasseraustrag und Methanolpermeation.....	63
Abbildung 4.5:	Zusammenstellzeichnung der Standard-Testzelle mit Dichtung und MEA (aus [13])	66
Abbildung 4.6:	Fotografische Abbildung eines Füßchen-Flow-Field.....	67
Abbildung 4.7:	Fotografische Abbildung einer 1-fach Mäander Struktur.....	68
Abbildung 4.8:	Druckverluste eines 1-fach Mäander- und einer 1:1:1 Füßchen-Strömungsverteilungs-struktur	68
Abbildung 4.9:	Verfahrensfleißbild des Teststand-Konzeptes für die Bestimmung der elektrochem. Leistung	71
Abbildung 4.10:	Bestimmung des Rissanteils von Katalysatorschichten (links: Originalaufnahme, rechts: nach Tonwertzuordnung).....	74

Abbildung 5.1:	Protonische Leitfähigkeit von Nafion®-Membranen in Abhängigkeit der Membrandicke.....	78
Abbildung 5.2:	Zunahme der Masse von Nafion® 115 in Abhängigkeit der Konzentration an Methanol.....	79
Abbildung 5.3:	Ungequollene (links) und eine mit Wasser gequollene (rechts) Nafion® 115 Membran.....	79
Abbildung 5.4:	Dickenprofil von Nafion® 115 mit den Abmaßen 6×25 cm (1 cm Raster pro Messpunkt).....	80
Abbildung 5.5:	Dickenprofil einer auf Kohlenstoffgewebe basierenden Gasdiffusionsschicht und Gasdiffusionselektrode.....	84
Abbildung 5.6:	Dickenprofil einer auf Kohlenstoffvlies basierenden Gasdiffusionsschicht und -elektrode.....	85
Abbildung 5.7:	Vorgehensweise bei der Herstellung einer Katalysatorsuspension.....	86
Abbildung 5.8:	Unterschiedliche Möglichkeiten der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten.....	88
Abbildung 5.9:	Edelmetallbelegung unterschiedlicher Katalysatoren in Abhängigkeit des Rakelspaltes.....	90
Abbildung 5.10:	Edelmetallbelegung und Dicke der Katalysatorschichten unterschiedlicher Katalysatoren.....	90
Abbildung 5.11:	Schema des Pressvorgangs der MEA (links) und die verwendete Heißpresse (rechts).....	92
Abbildung 5.12:	Abnahme der Dicke von auf Kohlenstoffvlies bzw. -gewebe basierenden Gasdiffusionselektroden in Abhängigkeit der Presskraft.....	93
Abbildung 5.13:	Abnahme der Dicke der Katalysatorschicht von auf Kohlenstoffvlies bzw. -gewebe basierenden Gasdiffusionselektroden in Abhängigkeit der Presskraft.....	93
Abbildung 6.1:	Die Symmetrie einer Membran-Elektroden-Einheit in vertikaler (links) und lateraler Orientierung (rechts) mit Andeutung der Blickrichtung.....	95
Abbildung 6.2:	Visualisierung der möglichen asymmetrischen Gestaltung von Gasdiffusionselektroden.....	96
Abbildung 6.3:	Strömungsrichtungen der Reaktanden auf der Kathode.....	96
Abbildung 6.4:	Minimaler Luftvolumenstrom für einen rein gasförmigen Wasseraustrag in Abhängigkeit des EOD bei T_{Gas} von 70 °C (zum Vergleich: max. erlaubter V_{Luft} für Wasserautarkie bei $T_{\text{DP}} = 48,8$ °C).....	97
Abbildung 6.5:	Ausbildung einer Asymmetrie der Membran-Elektroden-Einheit in vertikaler Orientierung.....	99
Abbildung 6.6:	Ausbildung einer Asymmetrie der Membran-Elektroden-Einheit in lateraler Orientierung.....	99
Abbildung 6.7:	Mittels Schablone und Rakeltechnik hergestellte Katalysatorschicht (Abmaße 42×42 mm).....	100
Abbildung 7.1:	Wasserpermeation von Nafion® 1135, 115 und 117 (links) und relative Feuchte (rechts) als Funktion des Volumenstroms Luft ($T = 50$ °C).....	105
Abbildung 7.2:	Temperaturabhängigkeit der Wasserpermeation von Nafion® 115 ($V_{\text{Luft}} = 50$ ml/(min cm ²)).....	106
Abbildung 7.3:	Wasserpermeation von mit unterschiedlicher Presskraft assemblierten Standard-MEAs als Funktion des Luftvolumenstroms (60 °C, Nafion®115).....	107
Abbildung 7.4:	Wasserpermeation von MEAs mit auf Gewebe und auf Vlies basierenden Elektroden als Funktion des Luftvolumenstroms (60 °C, Nafion®115, $F_{\text{Press}} = 0,5$ kN/cm ²).....	107
Abbildung 7.5:	Wasserpermeation als Funktion des Luftvolumenstroms von einseitig mit Standard-Elektroden bzw. Vlies versehenen Nafion® 115 Membran. Unterschiedliche Orientierung der Elektroden in der Testzelle (60 °C, $F_{\text{Press}} = 0,5$ kN/cm ²).....	108
Abbildung 7.6:	Benetzungsversuch an Kohlenstoffvlies (links: Wasser, rechts: Wasser mit Tensid).....	108
Abbildung 7.7:	Wasserpermeation von Nafion® 115 und einer mit Vlies auf der Anode versehenen Nafion® 115 bei Tensidzusatz in der wässrigen Lösung (60 °C, Nafion® 115).....	109
Abbildung 7.8:	Wasserpermeation von drei Proben in Abhängigkeit von V_{Luft} (60 °C, Nafion®115).....	109
Abbildung 7.9:	Strom-Spannungs-Kennlinien von 21 Standard-MEAs (links) und deren Mittelwerte mit einfacher und doppelter Standard-Abw. (rechts) (70 °C, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500$ mA/cm ²).....	111
Abbildung 7.10:	Strom-Spannungs-Kennlinien unterschiedlicher Katalysatoren für die Kathode. Rechts: gemittelte Werte (70 °C, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500$ mA/cm ²).....	113
Abbildung 7.11:	Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs bei der Verwendung unterschiedlich dicker Membranen (70 °C, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500$ mA/cm ²).....	114
Abbildung 7.12:	Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs bei der Verwendung von mit unterschiedlichen Dispergiermethoden hergestellten Katalysatorsuspensionen (Kathode) (70 °C, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500$ mA/cm ²).....	115
Abbildung 7.13:	Abnahme der Luftpermeabilität in Abhängigkeit der Presskraft bei der Assemblierung.....	116

Abbildung 7.14:	Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs die bei unterschiedlichen Presskräften assembliert wurden (Kathode) (70 °C, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 117
Abbildung 7.15:	Risse in den Katalysatorschichten vor (oben) und nach (unten) dem einseitigen Verpressen mit Nafion® 115 unter Std.-Bedingungen. Links mit Nafion® übersprühte Elektrode, rechts nicht übersprüht. (jeweils identischer Bildausschnitt; 20-fache Vergrößerung; Katalysator Hispec™ 9000) 117
Abbildung 7.16:	Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit Variation der Edelmetallbelegung der Kathode (70 °C, Std.-Anode, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 118
Abbildung 7.17:	Strom-Spannungs-Kennlinien bei 70 °C bzw. 80 °C cha rakterisierter MEAs (Std.-MEAs, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 119
Abbildung 7.18:	Zellspannung, Methanolpermeation und Wasseraustrag von 3 Proben in Abhängigkeit der Stromdichte (Std.-GDEs, Nafion® 115, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = \lambda_K = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 120
Abbildung 7.19:	Zellspannung bei der Variation der Haltezeit pro vorgegebener Stromdichte (links). Aufnahme von 15 UI-Kennlinien mit konstanter Haltezeit pro vorgegebener Stromdichte (rechts) (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = \lambda_K = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 121
Abbildung 7.20:	Wasseraustrag mit und ohne Vorbefeuchtung des eintretenden Luftvolumenstroms (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 122
Abbildung 7.21:	Einfluss der Vorbefeuchtung des Luftvolumenstroms auf die Zellspannung ($j_{\text{Zelle}} = 150 \text{ mA/cm}^2$, Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 122
Abbildung 7.22:	γ in Abhängigkeit der Stromdichte unter Berücksichtigung der Methanolpermeation bei einem λ von 2,2 (entspricht einem wasserautarken Betrieb bei einem T_{DP} von 48,8 °C) 123
Abbildung 7.23:	Wasser- und Methanolpermeation einer Standard-MEA mit Wasser bzw. einer 1 M Methanol-Lösung auf der Anode in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $V_{\text{Pumpe}} = 0,200 \text{ ml/min}$) 124
Abbildung 7.24:	Zellspannung, Methanolpermeation, λ und γ in Abhängigkeit der Stromdichte bei drei unterschiedlichen Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 125
Abbildung 7.25:	Wasseraustrag (oben) und resultierende relative Feuchte (unten) in Abhängigkeit der Stromdichte bei drei unterschiedlichen Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 126
Abbildung 7.26:	Elektroosmotische Drags in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 127
Abbildung 7.27:	Zellspannung, Methanolpermeation, λ und γ in Abhängigkeit der Stromdichte bis 400 mA/cm ² bei Variation des Volumenstroms ander Anode (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_K = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 128
Abbildung 7.28:	Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte bei 40 bis 80 °C bei drei unterschiedlichen Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$, Messzeit pro dj = 5 min) 129
Abbildung 7.29:	Verlauf der Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte bei 40 bis 80°C bei drei unterschiedlichen Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 130
Abbildung 7.30:	Verlauf der Zellspannung und des Wasseraustrags in Abhängigkeit der Stromdichte bei 60, 70 und 80 °C (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_K = \lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 130
Abbildung 7.31:	Elektroosmotische Drags in Abhängigkeit der Temperatur und Stromdichte (V_{Luft} jeweils 10, 20 und 30 ml _N /(min cm ²), Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_K = \lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 131
Abbildung 7.32:	Relative Feuchten in Abhängigkeit der Temperatur und Stromdichte (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_K = \lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 131
Abbildung 7.33:	Verlauf der Wasser- und Methanolpermeation in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms von MEAs mit Nafion® 117, 115 und 112 als Membran (Std.-GDEs, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$) 132

Abbildung 7.34:	Verlauf des Wasseraustrags in Abhängigkeit der Stromdichte bei drei Luftvolumenströmen von MEAs mit Nafion® 117, 115 und 112 als Membran (Std.-GDEs, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$).....	132
Abbildung 7.35:	Verlauf der Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte bei drei Luftvolumenströmen von MEAs mit Nafion® 117, 115 und 112 als Membran (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$).....	133
Abbildung 7.36:	Zellspannung, Wasseraustrag und Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte einer MEA Typ A und einer IEF-3 Std.-MEA (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_K = \lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$).....	134
Abbildung 7.37:	Verlauf des elektroosmotischen Drags der MEA Typ A und IEF-3 Std.-MEA in Abhängigkeit der Temperatur	134
Abbildung 7.38:	Zellspannung, Wasseraustrag und Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stromdichte einer MEA Typ B und einer IEF-3 Std.-MEA (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_K = \lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$).....	135
Abbildung 7.39:	Relative Feuchte in Abhängigkeit der Stromdichte für Std.-MEA, MEA Typ A und MEA Typ B (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	135
Abbildung 7.40:	Wasseraustrag in Abhängigkeit der Stromdichte für verschiedene Materialien auf Anode und Kathode (70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,0 @ 500 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{Luft}} = 10, 20 \text{ und } 30 \text{ ml/(min cm}^2)$).....	136
Abbildung 7.41:	Wasserpermeation von unterschiedlichen MEAs in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms (70°C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH).....	137
Abbildung 7.42:	Wasseraustrag und elektroosmotischer Drag in Abhängigkeit der Stromdichte von mit unterschiedlicher Presskraft assemblierten MEAs bei drei Luftvolumenströmen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	137
Abbildung 7.43:	Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien bei drei Luftvolumenströmen bei der Verwendung eines FFF bzw. eines 1-fach Mäanders (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)... ..	138
Abbildung 7.44:	Stabilität der Zellspannung (links) und resultierendes λ und γ (rechts) bei niedrigen Luftvolumenströmen und unterschiedlichen Strömungsverteilungsstrukturen (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$, $d_j = 20 \text{ mA/cm}^2$ bei $dt = 10 \text{ min}$)	139
Abbildung 7.45:	Wasseraustrag (links) und Methanolpermeation (rechts) bei drei Luftvolumenströmen bei der Verwendung eines FFF und eines 1-fach Mäanders (Std.-MEA, 70 °C, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	139
Abbildung 7.46:	Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit unterschiedlichen PTFE/Nafion®-Belegungen übersprühten Kathoden (80 °C, Nafion® 115, Std.-Anode, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2 \text{ u. } \lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$).....	141
Abbildung 7.47:	Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit PTFE/Nafion®-Zwischenschicht in der Kathode (80 °C, Nafion® 115, Std.-Anode, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2 \text{ u. } \lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	141
Abbildung 7.48:	Strom-Spannungs-Kennlinien bei Variation des Anteils an Graphit GFG5 (links) bzw. PTFE (rechts) in der kathodischen Katalysatorschicht (70 °C, Std.-Anode, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2 \text{ und } \lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	142
Abbildung 7.49:	Rissanteil in Abhängigkeit des Rakelspaltes von Std.-Katalysatorschichten (links) und Rissanteile in Abhängigkeit der Zugabe der beschriebenen Additive (rechts).....	142
Abbildung 7.50:	Lage der Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit einer kathodischen Katalysatorschicht, welche mit und ohne Dispergierung der Katalysatorsuspension hergestellt wurde (70 °C, Std.-Anode, Nafion® 115, Luft, 1 bara, 1 M CH ₃ OH, $\lambda_A = 4,2 \text{ und } \lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$).....	143
Abbildung 8.1:	Verlauf des Wasseraustrags in Abhängigkeit der Stromdichte bei unterschiedlichen Volumenströmen (IEF-3 Std.-MEA, EOD = 2,2)	147
Abbildung 8.2:	Einfluss auf den Wasseraustrag in Abhängigkeit der Stromdichte bei einer Reduzierung der Wasserpermeation (links) bzw. einer Reduzierung des EOD (rechts).....	148
Abbildung 9.1:	Technische Zeichnung des Feuchte-Sensors Vaisala HMT337 (aus [210])	159
Abbildung 9.2:	Technische Zeichnung des Kohlendioxid-Sensors Vaisala GMP222 (aus [211])	159
Abbildung 9.3:	Messkammer für die Bestimmung der CO ₂ -Konzentration incl. des CO ₂ -Sensors GMP 221.....	159
Abbildung 9.4:	Ablaufplan des verwendeten Einfahrprozesses	160

Abbildung 9.5:	Vorgehensweise bei der Überführung von Nafion [®] -Membranen in ihre protonierte Form	160
Abbildung 9.6:	Gasdiffusionsschicht aus Kohlenstoffgewebe (Ballard). Links ohne, rechts mit Microlayer	161
Abbildung 9.7:	Gasdiffusionsschichten aus Kohlenstoffvlies (Freudenberg) Links ohne, rechts mit Microlayer	161
Abbildung 9.8:	Dispergiergerät Micra DS-8 (rechts) und Dispergierwerkzeug DS-8/P (links) (aus [189])	161
Abbildung 9.9:	Verwendete Ansatzgefäße (linkes Gefäß: $d_{\text{innen}} = 25 \text{ mm}$, $V = 20 \text{ ml}$; rechtes Gefäß: $d_{\text{innen}} = 18 \text{ mm}$, $V = 8 \text{ ml}$)	161
Abbildung 9.10:	Beschichtungsgerät Erichsen Coatmaster 509 MC	162
Abbildung 9.11:	Stanzform für drei Elektroden in den Abmaßen $42 \times 42 \text{ mm}$	162
Abbildung 9.12:	Stanzmesser für die Herstellung von rechteckigen Elektrodengeometrien (Links: Rückseite des Stanzmessers; Rechts: ausgestanzte GDEs)	162
Abbildung 9.13:	Beschichtungsanlage Deskcoater der Fa. Coatema (rechts: Detailansicht Rakel-Auftragswerk)	162
Abbildung 9.14:	Abbröckelnde Katalysatorschicht von einer auf Vlies basierenden GDE (Abmaße $42 \times 42 \text{ mm}$)	163
Abbildung 9.15:	Strom-Spannungs-Kennlinien von 21 Standard-MEAs (Nafion [®] 115, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, Luft, 1 bara , $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	163
Abbildung 9.16:	Strom-Spannungs-Kennlinien von Standard-MEAs. Herstellung der Kathoden mittels des Tischrakels bzw. des Deskcoaters (jeweils 7 Proben, Nafion [®] 115, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, Luft, 1 bara , $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	163
Abbildung 9.17:	Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs bei der Verwendung unterschiedlich dicker Nafion [®] -Membranen ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, Luft, 1 bara , $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	164
Abbildung 9.18:	Strom-Spannungs-Kennlinien der mit unterschiedlichen Presskräften assemblierten MEAs (Kathode) ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion [®] 115, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, Luft, 1 bara , $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	164
Abbildung 9.19:	Risse in den Katalysatorschichten vor (oben) und nach (unten) dem einseitigen Verpressen mit FEP unter Std.-Bedingungen. 2 verschiedene Proben. (jeweils identischer Bildausschnitt; 20-fache Vergrößerung; Katalysator Hispec [™] 9000)	165
Abbildung 9.20:	Abdruck einer GDE auf einer Membran (Links) und einer gebrauchten Membran nach dem Betrieb in einem DMFC-Stack (Rechts) (jeweils Nafion [®] 115)	165
Abbildung 9.21:	Verhältnis von Gas / Flüssigkeit auf der Anode in Abhängigkeit von der Überströmung und der Stromdichte bei $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 \text{ mol/l}$	166
Abbildung 9.22:	Strom-Spannungs-Kennlinien von MEAs mit Variation der Edelmetallbelegung der Kathode ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, Std.-Anode, Nafion [®] 115, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, Luft, 1 bara , $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	166
Abbildung 9.23:	Wasser-, Methanolpermeation und Zellspannung bei Exposition einer MEA mit Wasser bzw. einer $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion [®] 115, Luft, 1 bara , $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$)	166
Abbildung 9.24:	Kohlendioxid-Permeation durch eine mit Wasser gequollene Nafion [®] 115-Membran, versehen mit Std.-GDEs ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bara)	167
Abbildung 9.25:	Methanolpermeation durch eine Standard-MEA unter Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, $V_{\text{Gas}} = 20 \text{ ml}_N/(\text{min cm}^2)$, Nafion [®] 115, Std.-GDEs)	167
Abbildung 9.26:	Verläufe der für die Mittelwertbildung aufgenommenen 3 Strom-Spannungs-Kennlinien ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, Std.-MEA, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, Luft, 1 bara , $\lambda_A = 4,2$ und $\lambda_K = 4,4 @ 500 \text{ mA/cm}^2$, MEA 47)	167
Abbildung 9.27:	Zellspannung und Methanolpermeation in Abhängigkeit der Methanolkonzentration ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, $V_{\text{Gas}} = 30 \text{ ml}_N/(\text{min cm}^2)$, Nafion [®] 115, Std.-GDEs)	168

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen Personen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr. Eckhard Spohr, meinem Betreuer der vorliegenden Arbeit am Institut für Energieforschung 3 und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser von der Universität Paderborn.

Des Weiteren möchte ich mich bei dem Leiter des IEF-3, Herrn Prof. Dr. Detlef Stolten für die Möglichkeit bedanken, die Dissertation im Institut anzufertigen. Herrn Jürgen Mergel, dem Leiter der Abteilung Energiewandler Niedertemperatur danke sehr ich für die Unterstützung der experimentellen Arbeiten.

Außerdem bedanke ich mich bei Christian Trappmann, Martin Wannert und Anne Benzulla, mit denen ich den größten Teil der Zeit während meiner Arbeit an der Dissertation gemeinsam im Büro verbringen konnte. Ebenso bedanke ich mich sehr für ihre Hilfe und Diskussion bei Dr. Markus Stähler, Dr. Martin Müller, Ayhan Egmen, Rudolf Dahl, Denise Kalkreuth und Donka Macherey.

Meinem Bruder Velten danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit und meinen Eltern für die Unterstützung während der Zeit der Promotion.

Ebenso sei allen ein Dankeschön ausgesprochen, die nicht namentlich Erwähnung fanden, aber zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change: Fourth Assessment Report, AR4. Working Group I Report "The Physical Science Basis" Februar 2007; Working Group II Report "Impacts, Adaptation and Vulnerability" April 2007; Working Group III Report "Mitigation of Climate Change". Mai 2007. Erhältlich im Internet unter: <http://www.ipcc.ch/>
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report. Februar 2007, Erhältlich im Internet unter: <http://www.ipcc.ch/SPM2feb07.pdf>
- [3] China erzeugt 2010 mehr Kohlendioxid als USA. In: Spiegel Online, 08. November 2006, Erhältlich im Internet unter: <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/0,1518,447223,00.html>
- [4] Regierungserklärung des Bundesumweltministers Sigmar Gabriel: Klimapolitik der Bundesregierung nach den Beschlüssen des Europäischen Rates Klimaagenda 2020. Deutscher Bundestag 26.04.2007, erhältlich im Internet unter: http://www.bundesregierung.de/nn_66558/Content/DE/Artikel/2007/04/2007-04-26-regierungserklaerung-bm-gabriel.html
- [5] Gasprom pumpt zusätzliches Gas für Europa durch die Ukraine. In: Süddeutsche Zeitung vom 02. Januar 2006
- [6] Russland klemmt wichtigste Öl-Ader nach Deutschland ab. In: Spiegel Online, 08. Januar 2007, Erhältlich im Internet unter: <http://www.spiegel.de/wirtschaft/0,1518,458347,00.html>
- [7] Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2005. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stand: 21. Februar 2007
- [8] Artikel Kohlekraftwerk. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 9. Juni 2008, 13:16 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Kohlekraftwerk&oldid=47054866>
- [9] Energiedaten Tabelle 20 - Erneuerbare Energien, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Arbeitsgruppe: Erneuerbare Energie-Statistik, Stand 15.03.2007
- [10] Energiedaten Tabelle 6 - Endenergieverbrauch nach Energieträgern: Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen, Stand: Dez. 2006
- [11] Wick, H.: Moderne Akkus für die Autoindustrie. In: Neue Zürcher Zeitung, 14. März 2007
- [12] Grünweg, T., Pander J.: Neu aufgeladen. In: Spiegel Online, 08. Januar 2007, Erhältlich im Internet unter: <http://www.spiegel.de/auto/aktuell/0,1518,457725,00.html>
- [13] Artikel Mercedes-Benz NECAR. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 1. Juni 2008, 07:14 UTC. URL: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Mercedes-Benz_NECAR&oldid=46742539
- [14] Wie private Haushalte die Umwelt nutzen - Höherer Energieverbrauch trotz Effizienzsteigerung. Pressekonferenz, Statistisches Bundesamt, 14. November 2006, Berlin
- [15] Produktübersicht auf der Homepage der Fa. Smart Fuel Cell: <http://www.fofy.de/>. Abgerufen im Mai 2007
- [16] IWV-3: Dokumentation - Charakterisierung des SFC 50 Systems. Interner Bericht, Forschungszentrum Jülich GmbH, IWV-3, 2005
- [17] Hannover Messe: Jülich bringt Forschung zur Anwendung. Pressemitteilung, Forschungszentrum Jülich GmbH, 18. April 2007, Erhältlich im Internet unter: <http://www.fz-juelich.de/portal/index.php?cmd=show&mid=585&index=163>
- [18] Klimawandel belebt Binnennachfrage: Pressemitteilung Ergebnisse der GfK-Studie "Einfluss des Klimawandels auf den Konsum", GfK Aktiengesellschaft, 2. April 2007
- [19] Grünweg, T.: Auf dem Weg in die Wirklichkeit. In: Spiegel Online, 17. November 2005, Erhältlich im Internet unter: <http://www.spiegel.de/auto/aktuell/0,1518,384396,00.html>

- [20] Harms, F.: Lautlos in die Zukunft. In: Spiegel Online, 21. Juli 2006, Erhältlich im Internet unter: <http://www.spiegel.de/auto/werkstatt/0,1518,427959,00.html>
- [21] Wüst, C.: AUTOMOBILE: Knallgas im Irrgarten. In: Der Spiegel, (38/2002), 16.09.2002
- [22] Brennstoffzellen für Autos: Entwickler haben noch einige Hürden zu nehmen. Erhältlich im Internet unter: <http://www.initiative-brennstoffzelle.de/de/ibz/live/nachrichten/detail/267.html>, Initiative Brennstoffzelle, 01. Juni 2007
- [23] Waldermann, A.: Ökobranche begräbt Hoffnung auf Meeres-Windparks. In: Spiegel Online, 01. Mai 2007, Erhältlich im Internet unter: <http://www.spiegel.de/wirtschaft/0,1518,478947,00.html>
- [24] Vision auf dem Abstellgleis. In: Der Spiegel (45/1996), 04.11.1996
- [25] Wüst, C.: Der Kampf um die Rohstoffe (Teil IV): Bohrtürme zu Pflugscharen. In: Spiegel (16/2006), 15.04.2006
- [26] Hawranek, D.: Märchen aus 1001 PS. In: Der Spiegel (7/2007), 12.02.2007
- [27] Daten- und Rechenmodell: Energieverbrauch und Schadstoffemissionen des motorisierten Verkehrs in Deutschland 1960-2030: Institut für Energie und Umweltforschung Heidelberg GmbH, Heidelberg, 30. November 2005
- [28] Artikel Energieeinsparverordnung. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 9. Juli 2008, 08:00 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Energieeinsparverordnung&oldid=48173876>
- [29] Artikel Brennstoffzelle. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 10. Juli 2008, 13:17 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Brennstoffzelle&oldid=48224719>
- [30] Ledjeff-Hey, K., Mahlendorf, F., Roes, J.: Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung, 2. Auflage, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001
- [31] Müller, M.: Entwicklung und Optimierung von Direktmethanol-Brennstoffzellenstapeln. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 51, Jülich, 2006
- [32] IEF-3 Report 2007 - Von den Grundlagen bis zum System. Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energieforschung, Brennstoffzellen (IEF-3), Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 63, Zentralbibliothek Verlag, 2007
- [33] Kelly, M. J., Fafilek, G., Besenhard, J. O.: Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes. *Journal of Power Sources*, 145, 2005, 249-252
- [34] Chen, W. C., Xin, Q., Sun, G., Yang, S., Zhou, Z., Mao, Q., Sun, P.: Effects of dissolved iron and chromium on the performance of direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 52, 2007, 7115-7120
- [35] Informationen von der Homepage der Fa. Smart Fuel Cell, <http://www.smartfuelcell.de/>
- [36] Nölke, M.: Entwicklung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems der Leistungsklasse kleiner 5 kW. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 64, Jülich, 2007
- [37] Stähler, M.: Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugs- und Referenzelektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 47, Jülich, 2006
- [38] Bossel, U.: The birth of the fuel cell 1835-1845. Publiziert vom European Fuel Cell Forum, Offset und Dissertationsdruck Jürgen Kinzel, 2000
- [39] Artikel Gemini-Programm. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 16. Juni 2008, 10:42 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Gemini-Programm&oldid=47305880>
- [40] Müller, E.: Die elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 28, 1922, 101-106
- [41] Ciprois, G., Batzold, J., Liebermann, M.: Recent Developments in methanol-air fuel cells. *Advances in Energy Conversion Engineering*, 1967, 357-365
- [42] Haecker, W., Jahnke, H., Schönborn, M.: Moderne Brennstoffzellensysteme. *Metalloberflächen*, 24, 1970, 185-194
- [43] Atkins, P. W.: *Physical chemistry*, Oxford university press, sixth edition, 1999, Chapter 10

- [44] Nafion. In: Wikipedia, The Free Encyclopedia, Bearbeitungsstand: 7 Juli 2008, 05:44 UTC, <<http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Nafion&oldid=224079602>
- [45] Ledjeff-Hey, K.; Mahlendorf, F.; Roes, J.: Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung, 2. Auflage, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001
- [46] Hamann, C. H., Vielstich, W.: Elektrochemie. 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998
- [47] Elias, H.-G.: Makromoleküle – Band 1 – Grundlagen. 5. Auflage, Hüthing u. Wepf Verlag, Heidelberg, 1990, 32-33
- [48] Näser, K.-H., Lempe, D., Regen, O.: Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. 19. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
- [49] Scott, K., Jackson, C., Argyropoulos, P.: A semi empirical model of the direct methanol fuel cell. Part II. Parametric analysis. *Journal of Power Sources*, 161, 2006, 885-892
- [50] Jung, G.-B., Su, A., Tu, C.-H., Wenig, F.-B.: Effect of Operating Parameters on the DMFC Performance. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2, 2005, 81-85
- [51] Justi, E. W., Winsel, A. W.: Kalte Verbrennung – Fuel Cell. Franz Steiner Verlag GmbH, Wiesbaden, 1962, 26-29
- [52] Hamann, C. H., Vielstich W.: Elektrochemie. 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005, 375-382
- [53] U.S. Department Of Energy: 2005 Annual Merit Review Proceedings – Fuel Cells; J. DMFC and SOFC: DMFC Prototype Demonstration for Consumer Electronics Applications, Sievers, B., http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review05_fuelcells.html#dmfc
- [54] Informationen von der Homepage der Fa. Fumatech. URL: <http://fumatech.com/Startseite/Produkte>, abgerufen am 18 Juni 2007
- [55] Ma, S., Skou, E.: CO₂ permeability in Nafion® EW1100 at elevated temperature. *Solid State Ionics*, 178, 2007, 615-619
- [56] Neburchilov V., Martin, J., Wang, H., Zhang, J.: A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. In: *Journal of Power Sources*, 169, 2007, 221-238
- [57] Saarinen V., Kreuer, K. D., Schuster M., Merkle R., Maier, J.: On the swelling properties of proton conducting membranes for direct methanol fuel cell. In: *Solid State Ionics*, 178, 2007, 533-537
- [58] Datenblatt: DuPont Nafion PFSA Membranes N-115, N-117, NE-1110: DuPont, DFC101.1006, 2006
- [59] Datenblatt : DuPont Nafion PFSA Membranes NRE-211 and NRE-212 : DuPont, DFC201.1006, 2006
- [60] Affoune, A. M., Yamada, A., Umeda, M.: Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments. *Journal of Power Sources*, 148, 2008, 9-17
- [61] Staude, E.: Membranen und Membranprozesse. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992
- [62] Artikel Pervaporation. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 11. Juli 2007, 10:02 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Pervaporation&oldid=34258454>
- [63] Artikel Permeation. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 25. Juli 2007, 21:45 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Permeation&oldid=34800689>
- [64] Fang, S.-M., Stern, S. A., Frisch, H. L.: A "Free Volume" model of permeation of gas and liquid mixtures through polymeric membranes. *Chemical Engineering Science*, 30, 1975, 773-780
- [65] Comyn J. (Editor): Polymer Permeability. Elsevier Applied Science Publishers LTD, New York, 1995, 43-50
- [66] Majsztrik, P. W., Satterfield, M. B. Bocarsly, A. B., Benziger, J. B: Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes. *Journal of Membrane Science*, 301, 2007, 93-106
- [67] J.-S. Jiang, J.-S., Greenberg, D. B., Fried, J. R.: Pervaporation of methanol from a triglyme solution using a Nafion membrane: 2. Concentration polarization. *Journal of Membrane Science*, 132, 1997, 263-271

- [68] Kato, S., Naghama, K., Noritomi, H., Asai, H.: Permeation rates of aqueous alcohol solutions in pervaporation through Nafion membranes. *Journal of Membrane Science*, 72, 1992, 31-41
- [69] Dimitrova, P., Friedrich, K. A., Vogt, B., Stimming, U.: Transport properties of ionomer composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 532, 2002, 75-83
- [70] Pivovar, B. S.: An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. *Polymer*, 47, 2006, 4194-4202
- [71] Kreuer, K.-D., Paddison, S. J., Spohr, E., Schuster, M.: Transport on proton conductors for Fuel-Cell Application: Simulation, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chemical Reviews*, 104, 2004, 4637-4678
- [72] Ise, M., Kreuer, K. D., Maier, J.: Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study. *Solid State Ionics* 125, 1999, 213-223
- [73] Xie, G., Okada T.: Water transport behaviour in Nafion 117 Membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (9), 1995, 3057-3062
- [74] Evan, C. E., Noble, R. D., Nazeri-Thompson, S., Nazeri, B., Koval, C. A.: Role of conditioning on water uptake and hydraulic permeability of Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science*, 279, 2006, 521-528
- [75] Schonert, M.: Untersuchungen am IEF-3, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2007
- [76] Meier, F., Denz, S., Wellrer, A., Eigenberger, G.: Analysis of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)-Performance via FTIR Spectroscopy of Cathode Exhaust. *Fuel Cells*, 3 (4), 2003, 161-168
- [77] Veldhuisen, M.: Analyse und experimentelle Bestimmung der protonischen Leitfähigkeit von Polymermembranen in Abhängigkeit von Temperatur und Feuchte; Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, Forschungszentrum Jülich, IWV-3, 2004
- [78] Stenina I. A., Sístat, P., Rebrov, A. I., Pourcelly, G., Yaroslavtsev, A. B.: Ion mobility in Nafion-117 membranes. *Desalination*, 170, 2004, 49-57
- [79] Iyer, S. T., Nandan, D., Venkataramani, B.: Alkaline earth metal ion-proton-exchange equilibria on Nafion-117 and Dowex 50W X8 in aqueous solutions at 298 ± 1 K. *Reactive & Functional Polymers*, 29, 1996, 51-57
- [80] Müller, M., Schonert, M.: Untersuchungen am IEF-3, Forschungszentrum Jülich GmbH, IWV-3, 2004
- [81] Ren, X., Gottesfeld, S.: Electroosmotic Drag of Water in Poly(perfluorosulfonic acid) Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (1), 2001, A87-A93
- [82] Ren, X., Henderson, W., Gottesfeld, S.: Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (9), 1997, L267-L270
- [83] Dohle, H., Divisek, J., Mergel, J., Oetjen, H. F., Zingler, C., Stolten, D.: Recent developments of the measurement of the methanol permeation in a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 105, 2002, 274-282
- [84] Kang, S., Lee, S. J., Chang, H.: Mass Balance in a Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (11), 2007, B1179-B1185
- [85] Xie, G., Okada, T.: Pumping effects in water movement accompanying cation transport across Nafion 117 membranes. *Electrochimica Acta*, 41, 9, 1996, 1569-1571
- [86] Buie, C. R., Posner, J. D., Fabian, T., Cha, S.-W., Kim, D., Prinz, F. B., Eaton, J. K., Santiago, J. G.: Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping. *Journal of Power Sources*, 161, 2006, 191-202
- [87] Ge, S., Yi, B., Ming, P.: Experimental Determination of Electro-Osmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (8), 2006, A143-A1450
- [88] Gebert, M.: Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 30, Zentralbibliothek Verlag*, 2004,

- [89] Fitzer, E.: Kohlenstofffasern durch Pyrolyse. *Makromolekulare Chemie Rapid Communication*, 3, 1982, 357-364
- [90] Artikel Chloralkali-Elektrolyse. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 25. Juni 2008, 19:19 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Chloralkali-Elektrolyse&oldid=47669262>
- [91] Silva, R. F., De Francesco, M., Pozio, A.: Tangential and normal conductivities of Nafion® membranes used in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 134, 2004, 18-26
- [92] Cahan, B. D., Wainright, J. S.: AC Impedance investigation of Proton Conduction in Nafion™. *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (12), 1993, L185-L186
- [93] Sane, Y., Ekdunge, P., Simonsson, D.: Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (4), 1996, 1254-1259
- [94] Slade, S., Campbell, S. A., Ralph, T. R., Walsh, F. C.: Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (12), 2002, A1556-A1564
- [95] Tieke, B.: *Makromolekulare Chemie*. VCH, Weinheim, 1997, 39
- [96] Peled, E., Duvdevani, T., Melman, A.: A Novel Proton-Conducting Membrane. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1 (5), 1998, 210-211
- [97] Blum, A., Duvdevani, T., Philosoph, M., Rudo, E., Peled E.: Water-neutral micro direct-methanol fuel cell (DMFC) for portable applications. *Journal of Power Sources*, 117, 2003, 22-25
- [98] Peled E., Blum, A., Aharon, A., Philosoph, M., Lavi, Y.: Novel Approach to Recycling Water and Reducing Water Loss in DMFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (12), 2003, A268-A271
- [99] Peled, E., Livshits, V., Rakhman M., Aharon, A., Philosoph, M., Duvdevani, T.: 0.5 W/cm² Direct Methanol-Air Fuel Cell. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (12), 2004, A507-A510
- [100] Reichman, S., Duvdevani, T., Aharon, A., Philosoph, M., Goldonitsky D., Peled, E.: A novel PTFE-based proton-conductive membrane, *Journal of Power Sources*, 153, 2006, 228-233
- [101] *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Volume VI, Chapter VI-8: Ruthenium. Marcel Dekker Inc., New York, 1976
- [102] Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H. Wilkinson, D. P.: A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 155, 2006, 95-110
- [103] Wissler, M.: Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources*, 156, 2006, 142-150
- [104] Dicks, A. L.: The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156, 2006, 128-141
- [105] Watanabe M., Motoo, S.: Electrocatalysis by Ad-Atoms, Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60, 1975, 267-273
- [106] Scott, K., Argyropoulos, P., Yiannopoulos, P., Taama, W. M.: Electrochemical and gas evolution characteristics of direct methanol fuel cells with stainless steel mesh flow beds. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 2001, 823-832,
- [107] Williams, K. R., Kucernak, A. R., Barnett, C. J., Burstein, G. T.: Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Catalysis Today*, 38, 1997, 425-437
- [108] Nouel, K. M., Fedkiw, P. S.: Nafion®-based composite polymer electrolyte membranes. *Electrochimica Acta*, 43 (16-17), 1998, 2381-2397
- [109] Sungpet A.: Reduction of alcohol permeation through Nafion® by polypyrrole. *Journal of Membrane Science*, 226, 2003, 131-134
- [110] Hamann, C. H., Vielstich W.: *Elektrochemie*. 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005, 550-551
- [111] Hogarth, M. P., Ralph, T. R.: Catalysis for Low Temperature Fuel Cells – Part III: Challenges for the direct methanol fuel cell. *Platinum Metals Review*, 46 (4), 2002, 146-164

- [112] Gattrell, M., MacDougall, B.: Reaction mechanisms of the O₂ reduction/evolution reaction. Handbook of Fuel Cells, Vol. 2, Chapter 30. John Wiley & Sons Ltd., 2003
- [113] Zehl, G., Bogdanoff, P., Dorbandt, I., Fichter, S., Wippermann, K., Hartnig, C.: Carbon supported Ru-Se as methanol tolerant catalysts for DMFC cathode. Part I: preparation and characterization of catalysts. Journal of Applied Electrochemistry, 37, 2007, 1475-1484
- [114] Wippermann, K., Richter, B., Klafki, K., Mergel, J., Zehl, G., Dorbandt, I., Bogdanoff, P., Fichter, S., Kaytakoglu, S.: Carbon supported Ru-Se as methanol tolerant catalysts for DMFC cathode. Part II: preparation and characterization of MEAs. Journal of Applied Electrochemistry, 37, 2007, 1399-1411
- [115] Cheng, H., Yuan, W., Scott, K.: The influence of a new fabrication procedure on the catalytic activity of ruthenium-selenium catalysts. Electrochimica Acta, 52, 2006, 466-473
- [116] Ralph, T. R., Hogarth, M. P.: Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Platinum Metals Rev., 46 (1), 2002, 3-14
- [117] Markovic, N. M., Gasteiger, H. A., Ross Jr., P. N.: Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(hkl) Disk Studies. The Journal of Physical Chemistry, 99 (11), 1995, 3411-3415
- [118] Informationen von der Homepage der Fa. Johnson Matthey Fuel Cells URL: <http://www.johnsonmattheyfuelcells.com/html/products.html>. Abgerufen am 14. August 2007
- [119] Informationen von der Homepage der E-TEK Division bzw. BASF Fuel Cell Inc. URL: <http://www.etek-inc.com/standard/index.php>. Abgerufen am 14. August 2007
- [120] Kocha, S. S.: Principles of MEA preparation. Handbook of Fuel Cells, Volume 3, Part 1, Chapter 43. John Wiley & Sons Ltd., 2003
- [121] Gülzow, E., Reissner R., Weisshaar, S., Kaz, T.: Progress in DMFC development using the dry spraying preparation technique. Fuel Cells, 3 (1-2), 2003, 48-51
- [122] Macherey, D.: Optimierung von Anoden für die Direkt-Methanol Brennstoffzelle. Diplomarbeit, Forschungszentrum Jülich, IEF-3 Jülich, Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, August 2007
- [123] Hamann, C. H., Vielstich W.: Elektrochemie. 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005, 32-35
- [124] Hütte (Hrsg.): Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften. 31. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2000
- [125] Deluca, N. W., Elabd, Y. A.: Polymer Electrolyte Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell: A Review. Journal of Polymer Science: Part: B Polymer Physics, 44, 2006, 2001-2225
- [126] Jagur-Grodzinski, J.: Polymeric materials for fuel cells: concise review. Polymers or advanced technologies, 18, 2007, 785-799
- [127] Sambandam, S., Ramani, V.: SPEEK/functionized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. Journal of Power Sources, 170, 2007, 259-267
- [128] Jung, H.-Y., Park, J.-K.: Blend membranes based on sulfonated poly(ether etherketone) and poly(vinylidene fluoride) for high performance direct methanol fuel cell. Electrochimica Acta, 52, 2007, 7464-7468
- [129] Wang, S., Wang, Y., Wu, H.: A methanol barrier polymer electrolyte membrane in direct methanol fuel cells. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 5, 2002, 251-254
- [130] Jung, D.H., Cho, S.Y., Peck, D.H., Shin, D.R., Kim, J.S: Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, 106, 2002, 173-177
- [131] Atkins P. W.: Physikalische Chemie. 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006, 841-848
- [132] Kreuer, K. D.: On the development of proton conducting membranes for hydrogen and methanol fuel cells. Journal of Membrane Science, 185, 2001, 29-39
- [133] Jörissen, L., Gogel, V., Kerres, J., Garche, J.: New membranes for direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources 105, 2002, 267-273

- [134] Battino, R., Rettich, T. R., Tominaga, T.: The Solubility of Nitrogen and Air in Liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13 (2), 1984, 563-600
- [135] Silva, V. S., Ruffmann, B., Vetter, S., Boaventura, M., Mendes, A. M., Madeira, L. M., Nunes, S. P.: Mass transport of direct methanol fuel cell species in sulfonated poly(ether ether ketone) membrane. *Electrochimica Acta*, 51, 2006, 3699-3706
- [136] Ma, S., Odgaard, M., Skou, E.: Carbon dioxide permeability of proton exchange membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 176, 2005, 2923-2927
- [137] Perry, R. H., Green, D. W.: *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7. Edition, McGraw-Hill, 1997
- [138] Xia, J., Jödecke, M., Kamps, A. P.-S., Maurer, G.: Solubility of CO₂ in (CH₃OH + H₂O). *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49, 2004, 1756-1759
- [139] Fabiani, C., Teghil, R., Scibona, G.: Gas permeability of wet cation exchange membranes. *Gas Separation & Purification*, 4, 1990, 182-184
- [140] Sicherheitsdatenblatt von Methanol. Berufsgenossenschaft Chemie, Branchenspezifisches Gefahrstoff-informationssystem der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, <http://www.gischem.de/> http://www.gischem.de/download/01_8-000067-56-1-000000_1_1_1.PDF. Abgerufen Januar 2008
- [141] Motupally, S. Becker, A. J., Weidner, J. W.: Water transport in Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers Used to Recycle Anhydrous HCl. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (5), D63-D71, 2002
- [142] Liu, F., Lu, G., Wang, C.-Y.: Low Crossover of methanol and water through thin membranes in direct methanol fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (3), A543-A553
- [143] Xu, C., Zhao, T. S.: In Situ measurements of water crossover through the membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 168, 143-153, 2006
- [144] Aus: Homepage der Fa. Ion Power, Quelle: DuPont, <http://www.ion-power.com/member-resources.php#>. Gas Permeability of Nafion®-Membranes, Abgerufen am 18. September 2007
- [145] Wilhelm, J.: Mündliche Mitteilung, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, Januar 2008
- [146] Park, G.-S, Pak, C., Chung, Y.-S., Kim, J.-R., Woo, S. J., Lee, Y.-H., Kim, K. Chang, H. Seung, D.: Decomposition of Pt-Ru anode catalysts in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 176, 2008, 484-489
- [147] Baehr, H.D.: *Thermodynamik – Eine Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik*. 9. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1996, 208-222
- [148] Müller, M., Egmen, A.: Charakterisierung des Smart Fuel Cell SFC A 50 DMFC-System. Interner Bericht, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2005
- [149] Müller, M.: Einfluss von Ruthenium in der kathodischen Katalysatorschicht einer DMFC, Vorstellung der Untersuchungen im Rahmen einer internen Besprechung, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, Jülich, 2007
- [150] Oi, Z., Kaufman, A.: Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs. *Journal of Power Sources*, 110, 2002, 177-185
- [151] Janßen, H.: Mündliche Mitteilung, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, Januar 2008
- [152] Stähler, M.: Vorstellung von Ergebnissen im Rahmen des Jour-Fixe. Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2007
- [153] Han, J., Liu, H.: Real time measurements of methanol crossover in a DMFC. *Journal of Power Sources*, 164, 2007, 166-173
- [154] Hikita, S., Yamane, K., Nakajima, Y.: Measurements of methanol crossover in direct methanol fuel cell, *JSAE Review*, 22, 2001, 151-156
- [155] Yang, H., Zhao, T. S.: Effect of anode flow field design on the performance of liquid feed direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50, 2005, 3243-3252

- [156] Jung, G.-B., Su, A., Tu, C.-H., Lin, Y.-T., Wenig, F.-B., Chan, S.-H.: Effects of cathode flow fields on direct methanol fuel cell-simulation study. *Journal of Power Sources*, 171, 2007, 212-217
- [157] Han, J., Liu, H.: Real time measurements of methanol crossover in a DMFC, *Journal of Power Sources*, 164, 2007, 166-173
- [158] Dohle, H., Divisek, J., Mergel, J., Oetjen, H. F., Zingler, C., Stolten, D.: Recent developments of the measurements of the methanol permeation in a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 105, 2002, 274-282
- [159] Papula, L.: *Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Vieweg-Verlag, 3. Auflage, 1990
- [160] Stefener, M.: *Elektrodenstruktur von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen*. Shaker-Verlag, Aachen 2004
- [161] Stähler, M.: Interner Bericht: Sicherheitsbeurteilung bezüglich des Gefährdungspotentials der Wasserstoffentwicklung bei Spannungsumkehr einer 17,64 cm² DMFC-Testzelle. Forschungszentrum Jülich GmbH, IWV-3, 2005
- [162] Vaisala Instruments Katalog 2006: Vaisala HUMICAP[®] Sensortechnologie – beständige Genauigkeit in der Feuchtemessung. Vaisala Instruments Katalog B210435 rev. A, 2006, 6-7
- [163] Vaisala Instruments Katalog 2006: Vaisala CARBOCAP[™] Sensortechnologie für stabile CO₂-Messungen. Vaisala Instruments Katalog B210435 rev. A, 2006, 92-93
- [164] Müller, M.: Arbeitsanweisung: AAW Einfahrprozedur für DMFC-Zellen. Interne Arbeitsanweisung, Forschungszentrum Jülich GmbH, IWV-3, 2003
- [165] Arbeitsanweisung: AAW Zusammenbau Messzelle DMFC-Langzeitversuch. Interne Arbeitsanweisung, Forschungszentrum Jülich GmbH, IWV-3, 2003
- [166] Betriebsanleitung: Rexim Werkzeug GmbH: Microstat MS 25. Ohne Jahr
- [167] Macherey, D.: Untersuchungen von Gasdiffusionselektroden für die Direkt-Methanol Brennstoffzelle, Praxissemesterbericht, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, 2006
- [168] Informationen von der Homepage der Fa. Gurley Precision Instruments, <http://www.gpi-test.com/Manual.htm>, abgerufen am 02.11.2007
- [169] Schonert, M.: Untersuchungen der Viskosität und resultierenden Edelmetallbelegungen bei Beschichtungen mit dem Deskcoater. Interne Präsentation, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, Jülich, 2005
- [170] Artikel Mil. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 5. Oktober 2007, 09:28 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Mil&oldid=37484007> (Abgerufen: 21. November 2007, 10:11 UTC)
- [171] Datenblatt: DuPont Nafion[®] PFSA Membranes N-112, NE-1135, N115, N-117, NE-1110, NAE101(Feb 2004)
- [172] Elliot, J. A., Hanna, S., Elliot, A. M. S., Cooley, G. E.: The swelling behaviour of perfluorinated Ionomer membranes in ethanol/water mixtures. *Polymer*, 42, 2001, 2251-2253
- [173] Hietala, S., Maunu, S., L., Sundholm, F.: Sorption and diffusion of methanol and water in PVDF-g-PSSA and Nafion[®] 117 polymer electrolyte membranes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 3277-3284
- [174] Gates, C. M., Newmann, J.: Equilibrium and diffusion of methanol and water in a Nafion 117 membrane. *AIChE Journal*, 46 (10), 2000, 2076-2085
- [175] Datenblatt: Catalyst Specifications: HiSPEC[™] Fuel Cell Catalysts 2006, Johnson Matthey Fuel Cells, 2006
- [176] Datenblatt: Customer Specification: HiSPEC[™] Fuel Cell Catalysts 2003, Johnson Matthey Fuel Cells, 2003
- [177] Schlumbohm, C.: Stabilitäts- und Strukturmodifikation in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 48, 2006

- [178] Datenblätter der verwendeten Katalysatorchargen HISPEC™1000, 4000, 9000, 9100, 10000, 12100, 13100, Johnson Matthey Fuel Cells, 2000-2006
- [179] Datenblatt: AvCarb® 1071HCB and 2002HD Carbon Fabric / Cloth - Gas Diffusions Substrate for Fuel Cells. Ballard Material Products Inc., SPC5100168-OA, 2006
- [180] Okada, T: Effect of ionic contaminants, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, Chapter 48. John Wiley and Sons, Ltd., 2003, 627.
- [181] Kelly, M. J., Egger, B., Fafilek, G., Besenhard, J. O., Kronberger, H., Nauer, G. E.: Conductivity of polymer electrolyte membranes by impedance spectroscopy with microelectrodes. Solid State Ionics, 176, 2005, 2111-2114
- [182] Vahlenkamp, M.: Herstellung von Anoden nach dem Decalverfahren unter Variation des Dispergiervfahrens, Praxissemesterarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2007
- [183] Datenblatt: Dyneon™ TF 5032 PTFE, Dyneon GmbH, 98-0504-0473-4, issued: 6/00
- [184] Datenblatt: Amberjet™ 1200 H - Industrial Grade Strong Acid Cation Exchanger, Rohm and Haas, PDS 0348 A - Apr. 07 - 2/2
- [185] Datenblatt: Amberlite® IRA95 free base , Sigma-Aldrich, Online-Katalog, 2007
- [186] ISO 3696: 1987: Spezifikationen der Internationalen Organization für Standardization für Wasser für den Laborbedarf
- [187] ASTM D1193-91: American Society for Testing and Materials. Standardspezifikationen für aufbereitetes Wasser
- [188] Product Bulletin - Liquion™ Nafion® Containing Solutions, Ion Power, Inc., May 2003 Datenblatt: LIQUION™ - LQ-1115 der Fa. Ion Power Inc., 2006
- [189] Abbildungen von der Homepage der Fa. ART-moderne Labortechnik. www.micra.com, November 2007
- [190] Katalog: Laboratory Technology der Fa. ART-moderne Labortechnik. Abrufbar unter: <http://www.micra.com/img/cat2006-art-complete-web-english.pdf>
- [191] Schmitz, H.: Mündliche Mitteilung und Präsentation im Rahmen einer Abteilungsbesprechung. Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2004
- [192] Dohle, H.: Mündliche Mitteilung. Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2005
- [193] Schlumbohm, C: Stabilitäts- und Strukturmodifikation in Katalysatordispersionen der Direktmethanol-brennstoffzelle. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 48, 2006
- [194] Wicher, T.: Optimierung des Ionomeranteils in der Anode einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle, Vortrag in Rahmen des Jour-Fixe, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2006
- [195] Nehr, S.: Anodische Elektrodenschichten für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, Praxissemesterarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2007
- [196] Atkins, W.: Physical Chemistry. Oxford, University Press, sixth edition, 1999
- [197] Uchida, M., Aoyama, Y., Eda N., Ohta, A.: New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells. J. Electrochem. Soc., 142 (2), 1995. 463-468
- [198] Uchida M., Aoyama Y., Eda N., Ohta, A.: Investigation of the Microstructure in the Catalyst Layer and Effects of Both Perfluorosulfonate Ionomer and PTFE-Loaded Carbon on the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells. J. Electrochem. Soc., 142 (12), 1995, 4143-4149
- [199] Kim, J.-H., Ha, H. Y., Oh I.-H., Hong, S.-A., Lee, H.-I.: Influence of the solvent in anode catalyst ink on the performance of a direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources 135, 2004, 29-35
- [200] Song, S.Q., Liang, Z.X., Zhou, W.J., Sun, G. Q., Xin, Q., Stergiopoulos, V., Tsiakaras, P.: Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance. Journal of Power Sources 145, 2005, 495-501
- [201] Wang, Z., Liu, Y., Linkov, V. M.: The influence of catalyst layer morphology on the electrochemical performance of DMFC anode. Journal of Power Sources 160, 2006, 326-333

- [202] Lim, C., Allen, R.G., Scott, K.: Effect of dispersion methods of an unsupported Pt-Ru black anode catalyst on the power performance of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 161, 2006, 11-18
- [203] Corti, H. C., Nores-Pondal, F., Buera Pilar, M.: Low temperature thermal properties of Nafion 117 membranes in water and methanol-water mixtures. *Journal of Power Sources*, 161, 2006, 799-805
- [204] Grot, W.: Fluorinated Ionomers. *Plastic Design Library*, William Andrew Publishing, 2008, 71
- [205] Artikel Schrumpfung (Boden). In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 17. Mai 2008, 01:04 UTC. URL: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Schrumpfung_%28Boden%29&oldid=46134965
- [206] Gurvich, L. V., Iorish, V. S., Yungman, V. S., Dorofeeva, O. V.: Thermodynamic Properties as Function of Temperature. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition, 2006, 5-43 - 5-65
- [207] National Institute of Standards and Technology: Methyl alcohol. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=methanol&Units=SI&cTG=on&cTC=on&cTP=on>, abgerufen Januar 2008
- [208] Landolt-Börnstein: Vapor Pressure and Antoine Constants for oxygen containing organic compounds. Landolt-Börnstein, New Series, Group IV: Physical Chemistry, Volume 20, Subvolume B, Springer Verlag, Heidelberg, 2000
- [209] Landolt-Börnstein: Thermodynamic Equilibria of Boiling Mixtures. New Series, Group IV: Physical Chemistry, Volume 20, Subvolume B, Springer Verlag, Heidelberg, 2000
- [210] Vaisala Instruments Katalog 2006: Serie HMT330 Feuchte- und Temperaturmesswertgeber für Industrieanwendungen. Vaisala Instruments, Katalog B210435 rev. A, 16-23
- [211] Vaisala Instruments Katalog 2006: Serie GMT220 CO₂-Messwertgeber für Industrieanwendungen. Vaisala Instruments Katalog, B210435 rev. A, 96-97
- [212] Datenblatt: Sigracet - BBP - Bipolar Plate - BBP4 (Phenolic Resin), SGL Carbon Group, DS FC 003 - BBP 4 - Rev01, 2004
- [213] Datenblatt: Sigracet - BBP - Bipolar Plate - PPG 86 (Polypropylene), SGL Carbon Group, DS FC 002 - PPG 86 - Rev01, 2004
- [214] Datenblatt: Freudenberg Gas Diffusion Layers for PEMFC and DMFC selected product properties, Freudenberg, ohne Datum
- [215] Datenblätter: SGL Gas Diffusion Layers - GDL 10 BC, GDL 25 BC, GDL 35 BC, SGL Technologies GmbH, 2006
- [216] Arbeitsanweisung (AAW): Teflonisierung mit dem Deskcoater, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 26.05.2007
- [217] Arbeitsanweisung (AAW): Herstellen von Diffusionsschichten für die Ekopec Stacks mit dem Deskcoater, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEF-3, 2003

