

Abschlussbericht

1. Allgemeine Angaben

1.1 DFG-Geschäftszeichen

JU 201/12-1

1.2 Antragsteller

Prof. K. Jüttner (im Ruhestand), Prof. R. Dittmeyer

1.3 Institut/Lehrstuhl

DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut
Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

1.4 Aus DFG-Mitteln bezahlte wissenschaftliche Mitarbeiter

Dr.-Ing. J.-F. Drillet (01.01.2007-31.10.2007)
MSc. Dipl.-Ing.(FH) H. Bueb (01.03.2008-31.04.2009)

1.5 Thema

Kohlenstoff-Nanoröhren als Katalysatorträger für die DMFC-Anode

1.6 Berichtszeitraum, Förderzeitraum

01.01.2007 - 31.04.2009

1.7 Fachgebiet, Arbeitsrichtung

Technische Chemie, Elektrochemie, Elektrokatalyse, Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC)

1.8 Verwertungsfelder

Energiewandler für portable, stationäre und mobile Anwendungen

1.9 Am Projekt beteiligte Kooperationspartner

In diesem Projekt wurden Kohlenstoff-Nanoröhren von Dr. S. Roth (Max-Planck-Institut für Festkörperphysik in Stuttgart) und nicht fluorierte Membranen von Dr. J. Kerres (Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart) bezogen (siehe Auftrag an Dritte im Antrag). Darüber hinaus fand im Rahmen von zahlreichen Projekttreffen ein intensiver wissenschaftlicher Austausch statt, der durch mehrere gemeinsame Publikationen und Vorträge belegt ist.

2 Zusammenfassung

2.1 Darstellung der wesentlichen Ergebnisse

Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) ist auf Grund des hohen Energieinhalts von Methanol, des einfachen Systemdesigns und der niedrigen Betriebstemperatur ein attraktiver Energiewandler für tragbare, mobile und stationäre Anwendungen. Eine breite Einführung dieser Technologie auf dem Markt ist u. a. wegen der noch zu geringen elektrischen Leistung, der hohen Kosten und der mangelnden Infrastruktur für die Methanolversorgung allerdings noch nicht in Sicht. Die geringe Leistung ist zum einem auf die niedrige Kinetik der Methanoxidation an Platin und zum anderen auf den Methanol-Crossover von der Anode zur Kathode durch die Polymeraustauschmembran zurückzuführen. Ziel dieses Vorhabens war es, die Leistung der DMFC durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren als Katalysatorträger in der Anode sowie von protonenleitfähigen Hochtemperaturmembranen zu steigern. Die jeweiligen Arbeitsschritte lassen sich in drei Bereiche unterteilen.

In der ersten Projektphase wurde der Einfluss der Reinigung und Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs) des MPI Stuttgart auf deren Eigenschaften als Katalysatorträger in der DMFC-Anode untersucht. Das Rohmaterial ist ein heterogenes Gemisch bestehend aus Kohlenstoff-Nanoröhren, amorphem Kohlenstoff sowie Restkatalysator und muss deshalb gereinigt und im Hinblick auf die Katalysator-Abscheidung funktionalisiert werden. Hierzu wurden drei chemische Behandlungen vorgenommen: 1.) Oxidation in Luft bei 300 °C, 2.) Behandlung in konzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur und 3.) Oxidation in Luft bei 300 °C und anschließend Behandlung in konzentrierter Salzsäure. Durch die Behandlung in heißer Luft konnte der amorphe Kohlenstoffanteil im Rohmaterial von ursprünglich 63 % auf 53 % reduziert werden. Nach der Behandlung in konzentrierter Salpetersäure sank der vom Herstellungsprozess übrig gebliebene Nickel-Katalysatoranteil um ca. 2 % auf 4,4 %. Die Behandlung in Salzsäure trug zu keiner weiteren Reinigung des Rohmaterials bei. Die für die Methanoxidation vorgesehenen Katalysatoren Pt und PtRu wurden durch eine chemische Imprägnierungsmethode auf den SWCNTs abgeschieden. Analog zur herkömmlichen Gasdiffusionselektrode wurde hierbei ein kommerzielles Kohlenstoffpapier (TGP-H-60, Toray) als Substrat bzw. als Gasdiffusionsschicht verwendet, das mit der Katalysatorpaste besprüht wurde. Die Pt- und PtRu-SWCNTs/C-Anoden wurden anschließend in der Halbzelle bei Raumtemperatur hinsichtlich ihrer Aktivität für die Methanoxidation untersucht. Hierbei zeichneten sich alle Systeme durch ein ähnliches Verhalten aus. Daraufhin wurde die auf SWCNTs basierende, selbst hergestellte Anode mit einer kommerziellen Nafion117-Membran und einer Pt-Vulcan/C-Kathode zu einer Membran-Elektroden-Einheit (MEE) verpresst und bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen in der DMFC charakterisiert. Mit einer Pt-Katalysatorbeladung von nur 1 mg cm⁻² sowohl in der Anode als auch in der Kathode konnten Leistungsdichten von bis zu 150 mW cm⁻² bei 80 °C und 2 bar_{abs} in 2M CH₃OH/O₂ erreicht werden. Dies entspricht einer um ca. 10 bis 15 % höheren Leistung im Vergleich zu einer MEE mit einer optimierten, selbst hergestellten PtRu-Vulcan-Anode. Es konnte damit gezeigt werden, dass die Reinigung und Funktionalisierung der Kohlenstoff-Nanoröhren in 300 °C heißer Luft bzw. in konzentrierter Salpetersäure wesentlich zur Erhöhung der DMFC-Leistung beitrug.

In der zweiten Projektphase wurden Experimente mit protonenleitfähigen Hochtemperaturmembranen der Universität Stuttgart durchgeführt. Im Gegensatz zu den herkömmlichen perfluorierten Nafion-Membranen, die in der Regel nur bis 80 °C betrieben werden können, ist damit prinzipiell eine Betriebstemperatur bis zu 110 °C möglich. Infolgedessen ist ein höherer Wirkungsgrad bedingt durch eine schnellere Kinetik der Methanoxidation zu erwarten. Zudem sind die Herstellungskosten der protonenleitfähigen Blendmembranen

geringer als die der Nafion117-Membranen. In diesem Projekt wurden drei unterschiedliche Membrantypen untersucht:

- 1.) Ionisch vernetzte Blendmembran (Typ 504) bestehend aus dem sulfonierten sauren Polymer Polyethersulfon (PEK) und dem basischen Polymer Polybenzimidazol (PBI)
- 2.) Ionisch vernetzte Blendmembran vom Typ 504, dotiert mit Zirkoniumphosphat-Nanopartikeln (Typ 504ZrP)
- 3.) Kovalent vernetzte Blendmembran bestehend aus PEK und dem sulfonierten Polymer Polyethersulfon (PSU), ebenfalls mit Zirkoniumphosphat-Nanopartikeln dotiert (Typ A1418ZrP)

Die DMFC-Experimente wurden hauptsächlich mit kommerziellen Elektrodenmaterialien der Fa. ElectroChem (Vertrieb durch Quintech GmbH) mit jeweils 1 mg cm^{-2} Pt sowohl an der Anode als auch an der Kathode durchgeführt. Als Hauptschwierigkeiten stellten sich zunächst die Herstellung der MEEs und insbesondere die Ermittlung der Parameter des Pressvorganges heraus. Nach zahlreichen Versuchen wurden die Parameter des auf Nafion basierenden Systems einfach übernommen, da mit anderen Pressparametern keine zufriedenstellende Haftung zwischen Gasdiffusionselektrode und Blendmembran erzielt werden konnte. Um die Qualität der Membran/Elektroden-Verbindung zu steigern, wurden beide Elektroden vor dem Heißpressen mit einer bis zu 10 mg cm^{-2} dicken Nafionschicht besprüht. Auch hier wurde keine deutliche Verbesserung der Haftung im Vergleich zu der konventionellen Methode, bei der die Gasdiffusionselektrode mit 1 mg cm^{-2} Nafion belegt worden war, beobachtet. Die unterschiedlichen MEEs wurden anschließend auf ihre Leistung, Methanolpermeation und Impedanz in der DMFC untersucht. Zuerst wurden die Blendmembranen 504, 504ZrP und A1418ZrP mit Pt als Anodenkatalysator untersucht. Die MEA mit einer ionisch vernetzten, dotierten Blendmembran 504ZrP erwies sich mit 35 mW cm^{-2} bei 2 bar Methanol- und Sauerstoffdruck und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ als das leistungsstärkste System. Daraufhin wurde dieser Membrantyp für die Messreihen mit PtRu als Anodenkatalysator verwendet. Bei denselben Bedingungen konnte dabei eine maximale Leistungsdichte von 84 mW cm^{-2} erzielt werden. Zum Vergleich wurden mit einer konventionellen MEE Leistungsdichten bis zu 100 mW cm^{-2} erzielt, allerdings bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und 2 bar. Die in dieser Arbeit untersuchten nicht fluorierten Blendmembranen konnten bis zu einer Temperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ getestet werden. Höhere Temperaturen wirkten sich eher negativ auf ihre Leistung aus, da vermutlich Degeneration oder Wasserdefizit eintrat.

Im letzten Projektabschnitt wurde eine neuartige Elektrodenstruktur ausschließlich auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren entwickelt. Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich in bekannter Weise durch ein Sedimentationsverfahren zu einer vliesartigen Struktur verarbeiten (Buckypaper). In dieser Arbeit wurde eine komplette Elektrode auf der Basis von SWCNTs durch ein reines Sedimentationsverfahren hergestellt. Die entwickelte selbsttragende Elektrode bestand aus einer hydrophoben Diffusionsschicht aus SWCNTs und einer eher hydrophilen Reaktionsschicht aus PtRu-SWCNT Katalysatorsubstrat. Dadurch konnte die Dicke der Elektrode von $300 \text{ }\mu\text{m}$ auf ca. $100 \text{ }\mu\text{m}$ reduziert werden. Die neue Elektrodenstruktur wurde als Anode für die DMFC optimiert und mit einer kommerziellen Kathode PtRu-VulcanXC72R/C getestet. Standardmessungen wurden mit PtRu als Katalysator und Nafion117 als Protonenaustauscher-Membran bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die auf Basis von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren selbsttragende Elektrode wurde mittels Chronopotentiometrie (CA), Polarisationskurven, elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und Linear Sweep Voltammetrie (LSV) in der Halbzelle und in der DMFC charakterisiert. Die ersten in der DMFC registrierten Leistungen fielen allerdings weniger gut aus und blieben deutlich unter den Erwartungen. Dies wurde mit der noch zu geringen Porosität der Reaktionsschicht, der schlechten Katalysatorverteilung sowie der nicht adäquaten Methanolverteilerstruktur begründet.

2.2 Ausblick auf künftige Arbeiten und Beschreibung möglicher Anwendungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Kenntnisse über den Einsatz von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren sowie von einigen nicht fluorierten Mitteltemperatur-Membranen gewonnen, die für die Weiterentwicklung der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle und insbesondere der DMFC von großer Bedeutung sind. Dank dieser Erfahrung im Umgang mit neuartigen Katalysatorträgern und innovativen Membranen konnte sich das Karl-Winnacker-Institut als kompetenter und attraktiver Partner für weitere Forschungsvorhaben auf diesem Gebiet etablieren. Drei neue Forschungsanträge wurden bereits bei der DFG und AIF eingereicht, bei denen der Bau von H₂- und DMFC-Stacks mit Mitteltemperatur-Membranen und neuartigen Katalysatorträgern und die Entwicklung eines Ladegerätes für portable Anwendungen auf der Basis einer μ -DMFC und einer Li-Ionen-Batterie geplant sind.

3 Arbeits- und Ergebnisbericht

3.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) ist auf Grund des hohen Energieinhalts von Methanol, des einfachen Systemdesigns und der niedrigen Betriebstemperatur ein attraktiver Energiewandler für tragbare, mobile und stationäre Anwendungen. Eine breite Einführung dieser Technologie auf dem Markt ist u. a. wegen der noch zu geringen elektrischen Leistung, der hohen Kosten und der mangelnden Infrastruktur für die Methanolversorgung allerdings noch nicht in Sicht. Die geringe Leistung ist zum einen auf die niedrige Kinetik der Methanoloxidation an Platin und zum anderen auf den Methanol-Crossover von der Anode zur Kathode durch die Polymeraustauschmembran zurückzuführen. Ziel dieses Vorhabens war es, die Leistung der DMFC durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren als Katalysatorträger in der Anode sowie von protonenleitfähigen Mitteltemperatur-Membranen zu steigern.

Die Kinetik der Methanoloxidation sollte zum einen durch die Verwendung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren als Katalysatorträger und zum anderen durch den Betrieb der DMFC bei Temperaturen zwischen 100–130 °C erhöht werden. Kohlenstoff-Nanoröhren besitzen eine höhere Leitfähigkeit und eine höhere spezifische Oberfläche und Korrosionsbeständigkeit als der herkömmliche Katalysatorträger Kohlenstoff-VulcanXC72 und wurden deshalb als viel versprechend eingestuft. Zum Zeitpunkt der Antragstellung (vor ca. drei Jahren) fiel die Leistung von Elektroden mit neuartigen Katalysatorträgern, sei es mit einwandigen (SWCNT) oder mehrwandigen (MWCNT) Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) in den Publikationen immer noch wenig zufrieden stellend aus. Diese hängt sehr eng mit der Reinigung und Funktionalisierung der CNTs zusammen, die für die Abscheidung des Katalysators eine entscheidende Rolle spielen. In diesem Vorhaben wurde deshalb eine intensive Kooperation mit Herrn Dr. S. Roth vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart angestrebt, der die Herstellung, Reinigung, Funktionalisierung und Charakterisierung der CNTs mit Raman, NFTIR und ICP übernahm. Die darauf folgende Katalysatorabscheidung, Herstellung sowie elektrochemische Charakterisierung der Elektroden in der Halbzelle und in der DMFC sowie die TEM- und REM/EDAX-Analyse fanden im KWI statt. In der ersten Projektphase sollte Pt bzw. PtRu chemisch auf die SWCNTs abgeschieden und auf eine Gasdiffusionsschicht aus Kohlenstofffasern (Toray-Papier) gesprüht werden. Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich außerdem durch ein Sedimentationsverfahren zu einer vliesartigen Struktur (Buckypaper) leicht verarbeiten, die als Gasdiffusionsschicht fungieren kann. Hierbei können mechanisch stabile dünne Schichten hergestellt werden. Weiterhin sollte getestet werden, ob mit dieser Methode die Herstellung einer kompletten selbsttragenden Elektrode samt Reaktionsschicht auf der Basis

von SWCNTs realisierbar ist. Durch diese Konstruktionsweise sollte die Anode dünner werden. Somit könnten die Diffusionswege für die Reaktanden und der elektrische Widerstand deutlich reduziert und die Leistung der DMFC entsprechend erhöht werden.

Nicht fluorierte Membranen können im Gegensatz zu den herkömmlichen fluorierten Membranen, wie z. B. Nafion von DuPont bei Temperaturen höher als 80°C betrieben werden und dadurch zur Steigerung des DMFC-Wirkungsgrades beitragen. Diese weisen in der Regel gegenüber Nafion117-Membranen eine geringere Methanolpermeation aber auch eine niedrigere ionische Leitfähigkeit auf. Um die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen, werden diese Systeme u. a. mit metallischen Oxiden, Phosphaten versehen. Diese nicht fluorierten Membranen sind allerdings wenig kompatibel mit den Elektroden, was häufig die Verwendung von Nafion als Binder erfordert. Außerdem leiden sie vor allem immer noch an unzureichender Langzeitstabilität. In diesem Vorhaben sollten drei nicht fluorierte Membranen der Universität Stuttgart bei Betriebstemperaturen von 80 bis 130 °C auf ionische Leitfähigkeit, Methanolpermeation und Verhalten in der DMFC untersucht werden.

3.2 Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

Folgende Abweichungen vom Arbeitsplan wurden vorgenommen: Im Projektantrag wurde die Verwendung von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre (MWCNTs) beabsichtigt. Zu Beginn des Projektes wurden am MPI Stuttgart Versuche zur Herstellung von Buckypaper unternommen. Es stellte sich aber heraus, dass MWCNTs weniger geeignet für die Herstellung von Buckypaper sind als die einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs). Deshalb wurden die entsprechenden Arbeitspakete mit (SWCNTs) durchgeführt. Aus organisatorischen Gründen wurde das Arbeitspaket mit der Mitteltemperatur-Membran vor die Entwicklung der selbsttragenden Elektrode gezogen. Diese Arbeiten nahmen sehr viel Zeit in Anspruch, so dass weniger Zeit als ursprünglich geplant für die Herstellung der selbsttragenden Elektrode zur Verfügung stand.

3.3 Darstellung der erzielten Ergebnisse

3.3.1 Herstellung und Charakterisierung von Pt-SWCNT/C und PtRuSWCNT/C in der Halbzelle und der DMFC

Die wesentlichen Ergebnisse dieses Projektteils wurden bereits in einer deutschsprachigen Fachzeitschrift publiziert¹. Eine ausführlichere Version wurde mittlerweile in Englisch angefertigt und vor kurzem eingereicht². In diesem Projektabschnitt wurde der Einfluss der Reinigung und Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs) auf die elektrochemischen und morphologischen Eigenschaften der DMFC-Anode untersucht. Eine ausführliche Zusammenfassung der Ergebnisse ist dem Abschnitt 2.1, 2. Absatz zu entnehmen. Die im Projektantrag anvisierte Leistung von 150 mW cm⁻² mit O₂ wurde erreicht. Im Luftbetrieb wurde ca. 100 mW cm⁻² gemessen. Dies entspricht einer Steigerung von ca. 50 % gegenüber den damaligen Literaturangaben im Vergleich zu den Systemen mit Vulcan als Katalysatorträger. Carmo et al.³ gaben eine Leistung von 100 mW cm⁻² für eine PtRu-SWCNT/C Anode mit einer Pt-Beladung von 0,4 mg cm⁻² an. In der Zwischenzeit wurden in der Fachliteratur weitere Ergebnisse über den Einsatz von CNTs in der DMFC-Anode publiziert. E. Yoo et al.⁴ untersuchten den Einfluss der CNT-Oberfläche auf die Methanoloxidation und fanden heraus, dass PtRu-Partikel auf defektfreien CNTs weniger Überspannung für die CO-Oxidation besitzen, was zu einer Steigerung der Zelleistung

¹ J-F. Drillet, H. Bueb, R. Dittmeyer, U. Dettlaff, S. Roth, *Chemie Ingenieur Technik* **80** (11), 2008, 1711.

² J-F. Drillet, H. Bueb, R. Dittmeyer, U. Dettlaff, S. Roth, *J. Electrochem. Soc.*, submitted.

³ M. Carmo, V.A. Paganina, J.M. Rosolen, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* **142** (1–2), 2005, 169.

⁴ E. Yoo, T. Okada, T. Kizuka, J. Nakamura, *J. Power Sources* **180**, 2008, 221.

führte. Hierbei wurden mit $0,36 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ an der Anode vergleichbare Leistungen erzielt. Tomassin et al.⁵ konnten die Methanolpermeation von Nafion-Membranen um 60% senken, indem sie bei der Herstellung der Membran MWCNTs zumischten. Eine deutliche Verringerung der Überspannung wurde von Niu et al.⁶ durch Behandlung von CNTs in KOH bei der Methanoloxidation erzielt. Das direkte Wachstum von CNTs auf der Gasdiffusionsschicht mit Hilfe der mikrowelleninduzierten „Plasma Chemical Vapor Deposition“ stellt mittlerweile einen sehr viel versprechenden Ansatz dar, der von Wang et al.⁷ erfolgreich eingesetzt wurde.

3.3.2 Herstellung und Test von Pt bzw. PtRu-SWCNT/HT-Membran/ Pt-VulcanXC72R in der DMFC

Die mit Blendmembranen hergestellten MEEs sollen einen DMFC-Betrieb von 100-130°C ermöglichen, was im Vergleich zum 80°C-Betrieb zu einer Erhöhung der Methanolkinetik bzw. der Leistungsdichte führen soll. In diesem Vorhaben wurden drei nicht-fluorierte Membranen der Universität Stuttgart hinsichtlich ionischer Leitfähigkeit, Methanolpermeation und Verhalten in der DMFC untersucht. Die genaue Zusammensetzung dieser Membranen ist in der Zusammenfassung zu finden. In Tabelle 1 sind die Herstellerdaten aufgelistet.

	504 (sPEK-PBI)	504 (sPEK-PBI+ZrP)	A1418 (sPEK-PSU+ZrP)
Widerstand [$\Omega \text{ cm}$]	32,5	19,4	10,03
Dicke δ [μm]	95	62	76
Ionenaustauscherkapazität [meq g^{-1}]	1,24	1,23	1,59
Wasseraufnahme bei 25°C [%]	30	34,9	31,64
Wasseraufnahme bei 40°C [%]	37	41,9	35,00
Wasseraufnahme bei 60°C [%]	37	43,4	48,33
Wasseraufnahme bei 90°C [%]	60	74,4	53,87

Tabelle 1: Herstellerdaten

Zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit wurde die Impedanzspektroskopie herangezogen. Die zu untersuchende Membran wurde zunächst in einer 2 M H_2SO_4 Lösung konditioniert und anschließend zwischen zwei Goldelektroden ($A = 0,785 \text{ cm}^2$) eingespannt. Die Messungen fanden im Frequenzbereich zwischen 10 kHz und 100 MHz und bei Raumtemperatur statt. Die spezifische ionische Leitfähigkeit σ wurde folgendermaßen berechnet:

$$\sigma = \frac{d}{A \cdot R_E}$$

wobei d die Dicke der Membran und R_E den Membranwiderstand bei $f = 10 \text{ MHz}$ darstellt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Impedanzmessungen sowie einige relevante Daten der in diesem Projekt untersuchten Membranen aufgelistet. Bei Raumtemperatur zeigt Nafion mit 42 mS cm^{-1} die höchste Leitfähigkeit, gefolgt von der kovalent vernetzten Membran mit $17,4 \text{ mS cm}^{-1}$.

	Nafion117	504	504ZrP	A1418ZrP
Elektrolytwiderstand R_E [Ω]	0,514	1,151	0,917	0,558
Spez. ionische Leitfähigkeit σ [mS cm^{-1}]	42,1	10,5	8,6	17,4

Tabelle 2: Spezifische ionische Leitfähigkeit unterschiedlicher Blendmembranen.

⁵ J.-M. Tomassin, J. Kollar, G. Caldarella, A. Germani, R. Jerome, C. Detrembleur, *J. Mem. Sci.* **303**, 2007, 252.

⁶ J.J. Niu, J.N. Wang, *Electrochim. Acta* **53**, 2008, 8058.

⁷ C.H. Wang, H.-Y. Du, Y.-T. Tsai, C.-J. Huang, K.H. Chen, H.-C. Shih, *J. Power Sources* **171**, 2007, 55.

Im nächsten Schritt wurden die Blendmembranen zusammen mit zwei kommerziellen Elektroden zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) gepresst. Die Herstellung der MEEs erfolgte in einer Heißpresse der Fa. Vogt GmbH 4 Minuten lang bei 130 °C und 6 bar. Um den Kontakt zwischen der Gasdiffusionselektrode und der Membran zu verbessern, wurden die Gasdiffusionselektroden standardmäßig mit 1 mg cm⁻² Nafion besprüht. Anschließend wurden die MEEs in die DMFC eingebaut und anhand von Polarisationskurven, Impedanzspektren und Methanolpermeations-Experimenten charakterisiert. Nach dem Ausbau der DMFC wurde festgestellt, dass die jeweiligen Reaktionsschichten von der Blendmembran vollständig losgelöst waren, was für eine schlechte Verbindung der Membran mit den Elektroden spricht. Um eine bessere Haftung zu erzielen, wurden zum einen Pressversuche bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck durchgeführt und zum anderen die Nafion-Beladung von 1 bis auf 10 mg cm⁻² erhöht. Erst bei 12 bar konnte eine zufrieden stellende Verbindung erzielt werden (siehe Abb. 1, Bild e). Allerdings konnte mit dieser MEE keine Stromspannungskurve aufgenommen werden. Womöglich wurde die Morphologie der Elektrode durch den hohen Druck derart zerstört, dass der An- und Abtransport der Reaktanden nicht mehr möglich war. Zum Vergleich steht eine MEE mit einer Nafion117-Membran (Bild a). Weder der erhöhte Druck bzw. die hohen Temperaturen noch die hohe Nafion-Beladung konnten zu einer wesentlichen Steigerung der MEE-Qualität führen. Daraufhin wurden die für die Nafion-Membran üblichen Pressparameter 6 bar, 130 °C sowie die Ionomerbeladung von 1 mg cm⁻² Nafion verwendet.

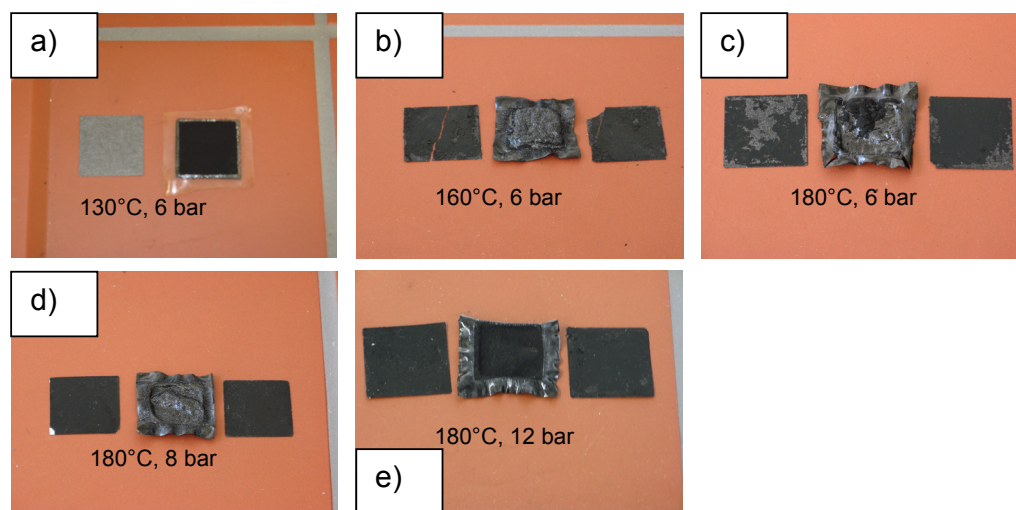


Abbildung 1: Einfluss der Pressparameter auf die Qualität der Elektroden-Membran-Verbindung unterschiedlicher Systeme: a) MEE mit einer Nafion117-Membran und (b-e) MEEs mit einer ionisch vernetzten Blendmembran 504. Die Pressparameter sind den Bildern (a-e) zu entnehmen.

Als nächster Arbeitsschritt wurden die unterschiedlichen Membranen zu MEEs verbaut und in der DMFC auf Leistung getestet. Das Temperaturverhalten einer MEE mit einer Blendmembran vom Typ 504 ist in Abbildung 2a abgebildet. Hierbei wurde bei 90 °C eine maximale Leistungsdichte von 23 mW cm⁻² bei einer Stromdichte von 0,12 A cm⁻² erreicht. Bei 100 °C und 110 °C Betriebstemperatur wurde ein Leistungseinbruch beobachtet. Scheffler et al.⁸ und Qi et al.⁹ führen den Leistungsabfall der Nafion-Membran im H₂-Betrieb bei höheren Temperaturen als 80 °C auf den unzureichenden Grad der Befeuchtung zurück. Da die Leitfähigkeit der ionisch vernetzten Blendmembranen auch durch Sulfonsäure-Gruppen hervorgerufen wird, scheint der limitierende Faktor ebenfalls der Befeuchtungsgrad zu sein. Das Austrocknen der Membran führt dazu, dass die Sulfonsäure-Gruppen nicht

⁸ R. Scheffler, A. Huth, G. Hübner, M. Wark, J. Caro, *Chemie Ingenieur Technik* **79** (8), 2007, 1175.

⁹ Q. Li., R. He, J. O. Jensen, J. Bjerrum, *Chem. Mater.* **15**, 2003, 4896.

mehr dissoziieren und somit die ionische Leitfähigkeit der Membran abnimmt. Zur verbesserten Feuchtigkeitsspeicherung entwickelten Kerres et al.¹⁰ Blendmembranen mit Zirkoniumphosphat-Nanopartikeln vom Typ 504ZrP (siehe Tabelle 1).

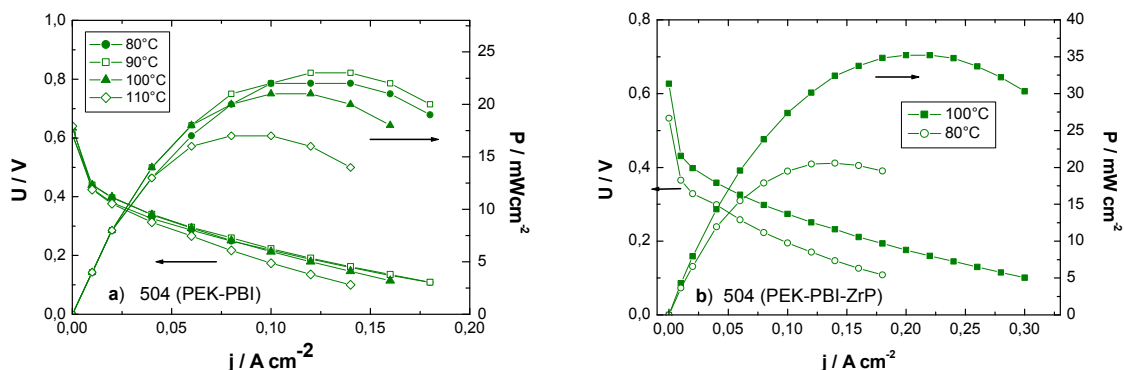


Abbildung 2: U-j und P-j Kennlinien von MEEs mit einer a) 504 und b) 504ZrP Blendmembran bei unterschiedlichen Temperaturen im DMFC Modus bei 2 bar_{abs} Sauerstoff- und Methanoldruck. Katalysatorbeladung an der Anode und Kathode: 1 mg cm⁻² Pt.

Diese Membran zeigt hier eine um ca. 30 % höhere Leistung bei 100 °C im Vergleich zum Experiment bei 80 °C (siehe Abb. 2b). Es konnte mit diesem Membrantyp dennoch keine Messung bei 110 °C durchgeführt werden. Als nächstes System wurde eine MEE mit einer kovalent vernetzten Blendmembran vom Typ A1418ZrP untersucht. Im Gegensatz zu den ionisch vernetzten Blendmembranen verfügen diese über eine etwas höhere ionische Leitfähigkeit (siehe Tabelle 2). Sie sind jedoch mechanisch und chemisch relativ instabil¹¹. Im Unterschied zu der nicht dotierten Blendmembran 504, dies geht aus Abbildung 5 hervor, wurde eine Leistungssteigerung bei 110 °C-Betriebstemperatur erzielt. Mit ca. 17 mW cm⁻² fiel diese Leistung jedoch um ca. die Hälfte geringer aus als die der MEE mit einer ZrP-dotierten PEK-PBI-Membran. Als bestes System, allerdings bei einer Betriebstemperatur von 80 °C, erwies sich mit ca. 50 mW cm⁻² die MEE mit der Nafion117-Membran (siehe Abb. 3b).

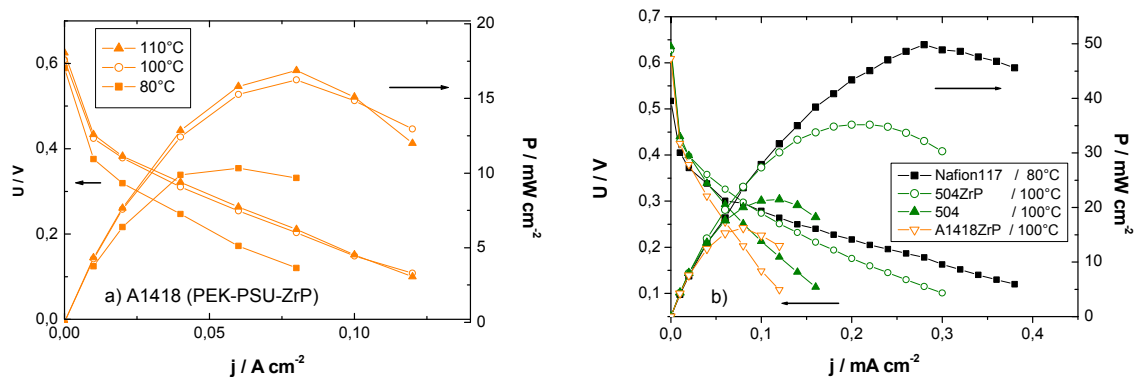


Abbildung 3: U-j und P-j Kennlinien unterschiedlicher MEEs mit kommerziellen Elektroden bei 2 bar_{abs} Methanol- und O₂-Druck. Die Pt-Beladung an der Anode und Kathode betrug für alle Systeme 1 mg cm⁻² Pt.

Zur in-situ Bestimmung der Methanolpermeation in der DMFC wurde die Methode nach Ren et al.¹² herangezogen. Die Zelle wurde dabei in den Elektrolyse-Modus umgepolt und die

¹⁰ J. A. Kerres, *Fuel Cells* 5 (2), 2005, 230.

¹¹ J. Kerres, *J. Mem. Sci.* 185, 2001, 3.

¹² X. Ren, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 147 (1), 2000, 92.

Luftelektrode mit Stickstoff gespeist. An dieser Elektrode wird das durch die Membran diffundierende Methanol oxidiert. Bei höheren Überspannungen entsteht in der Regel ein Grenzstrom, der ein Maß für die Methanolpermeation darstellt (siehe Abb. 4). Demzufolge ergibt sich eine steigende Methanoldurchlässigkeit für die Membranen in der Reihenfolge A1418ZrP<504<504ZrP<Nafion117. Wie erwartet ist die Methanol-Permeabilität der Blendmembranen deutlich geringer als die der Nafion117-Membran.

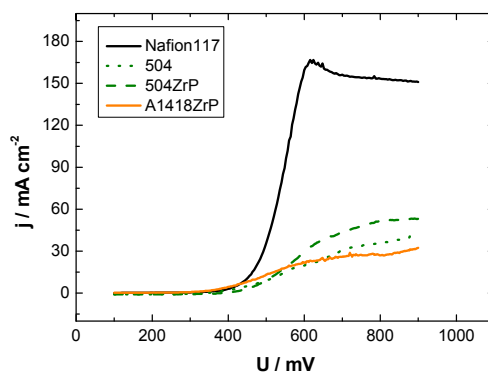


Abbildung 4: Permeationsmessungen unterschiedlicher MEEs. Anoden- & Kathodenkatalysator: 1 mg cm^{-2} Pt-VulcanXC72R/C. Parameter: $1 \text{ M CH}_3\text{OH} / \text{N}_2$, $1,2 \text{ bar}_{\text{abs}}$, 80°C , $dU/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Dotierung der Blendmembranen mit ZrP bei Temperaturen von $100\text{-}110^\circ\text{C}$ eine Steigerung der Zelleistung zufolge hat, was vermutlich auf die höhere Wasseraufnahme zurückzuführen ist. Zudem haben diese Blendmembranen eine deutlich geringere Methanolpermeabilität als die Nafion117-Membran. In Anbetracht der niedrigen Methanolpermeations- und der in Tabelle 2 aufgeführten hohen Leitfähigkeitswerte würde man eine mit der Nafion-MEE vergleichbare oder sogar höhere Leistung in der DMFC erwarten. Warum dies nicht der Fall ist, bleibt weiterhin unklar.

Bei den weiteren Untersuchungen wurde PtRu als Anodenkatalysator eingesetzt. Aus zeitlichen Gründen wurden diese auf das effizienteste System, nämlich 504Zr beschränkt. Da Messungen bei höheren Temperaturen als 100°C schlecht reproduzierbar waren, wurde bis zu einer maximalen Betriebstemperatur von 100°C gemessen. Die Zellspannung bzw. -leistung hängt nicht nur von der Zelltemperatur, sondern auch vom Betriebsdruck und den Medien ab. Die Druckabhängigkeit einer MEE mit einer ionisch vernetzten Blendmembran 504ZrP ist für $T=80^\circ\text{C}$ und $T=100^\circ\text{C}$ in Abbildung 5 dargestellt. Bei 100°C und 3 bar wurde mit Sauerstoff eine maximale Leistungsdichte von ca. 105 mW cm^{-2} gemessen. Die MEEs wurden auch systematisch mit Luft getestet. Es wurde dabei ca. eine Halbierung der Werte, die mit Sauerstoff erzielt wurden, registriert.

Abbildung 6 zeigt die U-j und P-j Kennlinien einer MEE mit einer ionisch vernetzten Blendmembran 504ZrP bei 2 bar, 80°C und 100°C . Es wurde dabei eine maximale Leistungsdichte von 79 bzw. 84 mW cm^{-2} berechnet. Analog zu den Messungen mit Pt als Anodenkatalysator wurde die höchste Leistung mit einer auf Nafion basierenden MEE bei 80°C erzielt. Zur Bestimmung des Elektrolytwiderstandes R_E und des Polarisationswiderstandes R_P bei den jeweiligen Temperaturen wurden Impedanzmessungen bei den entsprechenden Frequenzen f_{00} und f_0 durchgeführt.

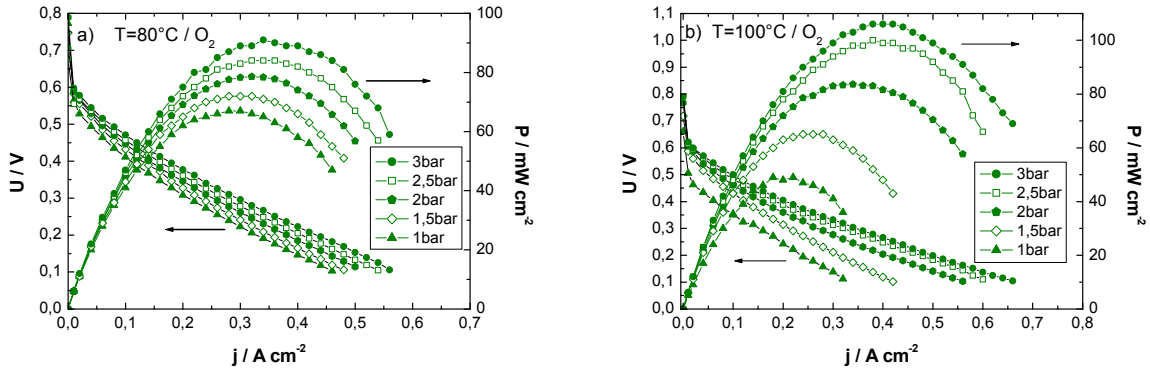


Abbildung 5: Druckverhalten einer MEE mit einer 504ZrP-Membran, 1 mg cm^{-2} PtRu-Vulcan/C an der Anode und 1 mg cm^{-2} Pt-Vulcan/C an der Kathode. Als Reaktanden wurden 2 M Methanol und Sauerstoff bei a) 80°C und b) 100°C verwendet.

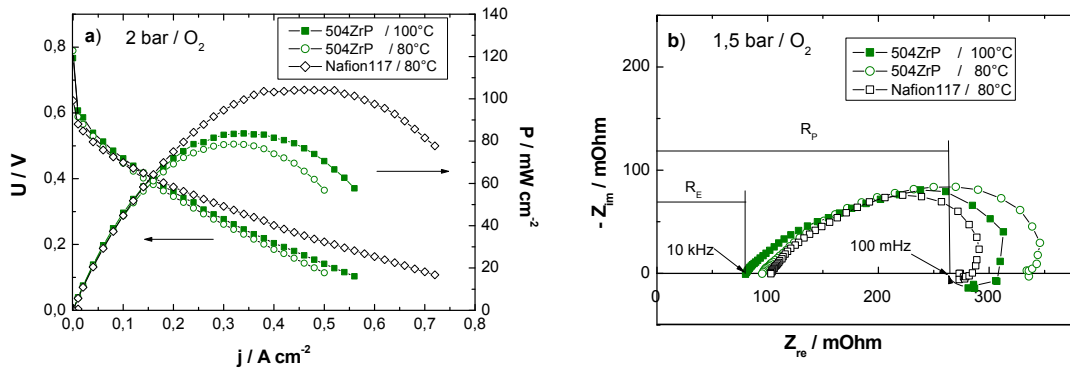


Abbildung 6: Einfluss der Temperatur auf die a) U-j & P-j-Kennlinien und auf das b) Impedanz-Verhalten einer MEE mit einer 504ZrP-Membran, 1 mg cm^{-2} PtRu-Vulcan/C-Anode und 1 mg cm^{-2} Pt-Vulcan/C-Kathode. Als Vergleichssystem sind Messungen mit einer Nafion-basierenden MEE eingefügt.

Die Ermittlung des Elektrolytwiderstandes R_E und des Polarisationswiderstandes R_P ist in Abbildung 5b beispielhaft aufgezeichnet. Zur Bestimmung der R_P -Werte wurde der induktive Halbkreis bis zur X-Achse extrapoliert. Dieser Halbkreis wird auf die Relaxation des Katalysators bei der Oxidation von Zwischenprodukten während der Methanoloxidation zurückgeführt¹³. Zur Veranschaulichung sind die jeweiligen R_E - und R_P -Werte in Tabelle 3 eingetragen.

	504ZrP		Nafion117
	80 °C	100 °C	80 °C
R_E / [mΩ]	95	80	103
R_P / [mΩ]	340	260	264

Tabelle 3: Auflistung der R_E - und R_P -Widerstände aus Abb. 5b

Bei 100°C wurden die kleinsten ohmschen R_E - bzw. R_P -Werte von 60 bzw. 260 mΩ für die Blendmembran erhalten. Die Nafion-Membran hingegen weist einen etwas höheren R_E -Wert, einen vergleichbaren R_P -Wert und einen kapazitiven Halbkreis mit dem kleinsten Durchmesser auf, der für eine Ein-Elektrontransfer-Reaktion als Durchtrittswiderstand R_D

¹³ J. T. Müller, P. M. Urban, W. F. Hölderich, *J. Power Sources* **84**, 1999, 157.

bezeichnet wird. Dieser wird hier mit dem Widerstand der Methanoxidation assoziiert¹⁴. Je kleiner dieser Halbkreis, umso schneller verläuft die jeweilige Reaktion. Die in Abbildung 5a gezeigten Leistungsprofile bestätigen diese Annahme.

Einige Versuche wurden mit SWCNT als Katalysatorträger in der Anode durchgeführt. Leider konnte im Vergleich zum Vulcan keine bessere Haftung der Elektrode an den Blendmembranen erreicht werden. Im Gegenteil, die ziemlich niedrigen Leistungswerte der MEE9 in Tabelle 4 sprechen eher für eine noch schlechtere Kompatibilität der Elektrode mit der Membran. Tabelle 4 zeigt die Leistungen der in diesem Vorhaben getesteten MEE-Systeme im Überblick.

System	Anode	Kathode	Polymerelektrolyt	Leistung / mW cm ⁻² bei 2 bar			
				Sauerstoff		Luft	
				80°C	100°C	80°C	100°C
MEE 1	Pt-Vulcan	Pt-Vulcan	Nafion117	50	n. v.	33	n. v.
MEE 2	Pt-Vulcan	-	sPEKs-PBI	22	21	5	5
MEE 3	Pt-Vulcan	-	sPEKs-PBI+ZrP	20	35	n. v.	16
MEE 4	Pt-Vulcan	-	sPEKs-PSU	12	17	8	9
MEE 5	PtRu-Vulcan	-	Nafion117	100	n. v.	64	n. v.
MEE 6	PtRu-Vulcan	-	sPEKs-PBI	n. v.	30	n. v.	n. v.
MEE 7	PtRu-Vulcan	-	sPEKs-PBI+ZrP	79	84	21*	22*
MEE 8	PtRu-Vulcan	-	sPEKs-PSU+ZrP	23	26	10***	n. v.
MEE 9	PtRu-SWCNT	-	sPEKs-PBI+ZrP	22**	n. v.	n. v.	n. v.

* Degeneration der Blendmembran

n.v. nicht vorhanden

** bei 1,2bar

*** bei 1,2bar wegen Degeneration Blendmembran

Tabelle 4: Leistungsdichten der untersuchten MEEs bei 2bar.

Kerres et al.¹⁵ geben eine maximale Leistungsdichte von 240 mW cm⁻² für eine MEE mit einer sulfonierten, ionisch vernetzten Blendmembranen 504 an, was umgerechnet auf 1 Gramm Pt eine spezifische Leistung von ca. 45 mW cm⁻² ausmacht (T_{Zelle}=110 °C, C_{MeOH}= 1 mol l⁻¹, p_{Luft}= 3 bar, p_m= 1.5 bar, Anode: 5,4 mg cm⁻² PtRu, Kathode 6,4 mg cm⁻² Pt-black). Dies entspricht in etwa den Werten des in dieser Arbeit mit ZrP dotierten 504 Systems. Neburchilov et al.¹⁶ haben einen Übersichtsartikel publiziert, in dem sie Eigenschaften von fluorierten und nicht-fluorierten Membranen, wie z. B. Methanolpermeation, ionische Leitfähigkeit, thermische Stabilität sowie maximale Leistungsdichte in der DMFC aufgelistet und verglichen haben. Am besten schnitt eine mit ZrP dotierte Nafion117-Membran ab, die bei 150 °C eine Leistung von 260 mW cm⁻² erbrachte.

Mit der Zeit wurde in dieser Arbeit eine Verschlechterung der Leistungswerte der auf Blendmembranen basierenden MEEs festgestellt. Diese konnte auf eine Änderung der Materialstruktur zurückgeführt werden. Nach einigen Wochen in der DMFC hatten sich auf der ursprünglich glatten Oberfläche aller Blendmembranen zahlreiche Kanäle (siehe Abb. 7) gebildet, die für eine Verringerung der Kontaktfläche mit den Elektroden und eine entsprechende Steigerung des ohmschen Widerstandes sorgten. Diese Kanälchen sind offensichtlich auf eine Degradation des Polymers bzw. eine unzureichende Methanolbeständigkeit zurückzuführen.

¹⁴ J.-F. Drillet, *Dissertation*, ISBN 978-3-8322-7899-1, Shaker Verlag Aachen, 2009.

¹⁵ J. Kerres, W. Zhang, L. Jörissen, V. Gogel, *J. New Mater. Electrochem. Sys.* **5**, 2004, 97.

¹⁶ V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* **169**, 2007, 221.

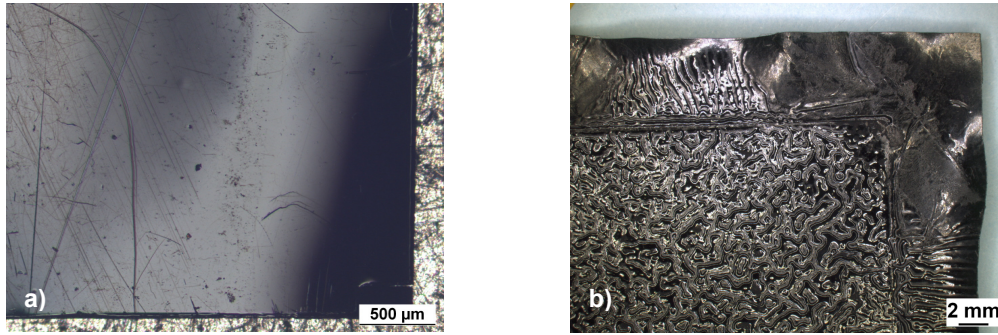


Abbildung 7: Lichtmikroskopaufnahme einer Blendmembran 504ZrP a) vor dem Betrieb und b) nach ca. 80 Stunden Betrieb in der DMFC (80-100 °C, 1-3 bar, 2 M Methanollösung).

3.3.3 Entwicklung und Charakterisierung einer selbsttragenden PtRu-SWCNT-Elektrode

In der letzten Arbeitsphase wurde eine selbsttragende Elektrode entwickelt, die ausschließlich auf Basis von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren bestand. Das Hauptziel dieses Arbeitspakets bestand darin, die Elektrodendicke auf ca. 100 µm zu reduzieren und somit die Transportwege innerhalb der Reaktionsschicht zu minimieren. Hierzu machte man sich die Bündelfähigkeit der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren zunutze. Durch Sedimentation lassen sich SWCNT mit Hilfe einer Tensid-Lösung leicht in Form eines so genannten Buckypapers bringen. Problematisch sind jedoch metallische Bestandteile wie z. B. Katalysator-Partikel, die diese Prozedur in der Regel beeinträchtigen. Zur Herstellung der selbsttragenden Elektrode wurde ein einfaches Verfahren entwickelt, das im Wesentlichen aus drei Schritten besteht: 1) Herstellung einer homogenen Suspension, 2) Filtration und 3) Wärmebehandlung. Im Folgenden wird die Herstellung der jeweiligen Suspensionen für die unterschiedlichen Schichten näher beschrieben:

- a.) Diffusionsschicht (DS) aus SWCNT1 und 20 Gew.-% PTFE: Es wurden 40 mg SWCNT in 40 ml einer 1 Gew.-%igen Tensidlösung (Natrium n-dodecyl sulfat 99%, Alfa Aesar GmbH) vorgelegt und 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Danach wurden die SWCNTs 5 Minuten mit Hochleistungultraschall unter Eiskühlung dispergiert. Dann wurden der Dispersion 27 mg einer 30Gew.-%igen Teflonlösung hinzugegeben und die Mischung anschließend 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt.
- b.) Reaktionsschicht (RS) aus PtRu-SWCNT3, 20 Gew.% PTFE und 10 Gew.% Nafion: Es wurden 62 mg PtRu-SWCNT (PtRu:SWCNT 60:100, Pt:Ru 1:1at.) in 40 ml einer 1 Gew.-%igen Tensidlösung (Natrium n-dodecyl sulfat 99%) vorgelegt und 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Danach wurden die SWCNTs 2 mal 5 Minuten lang mit Hochleistungultraschall unter Eiskühlung dispergiert. Nach Zugabe von 40 mg einer 30Gew.-%igen wässrigen Teflonlösung und 120 mg einer 5Gew.-%igen Nafion-Lösung wurde die Dispersion abermals 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

Der Herstellungsprozess der selbsttragenden Elektrode wurde durch eine sukzessive Filtration der jeweiligen Suspensionen (ca. 15 min für die DS und 2 Stunden für die RS) vorgenommen. In Abbildung 8 ist das verwendete Filtrationsgefäß der Fa. Sartorius mit einer Vakuumpumpe der Fa. KNF GmbH im Einsatz zu sehen. Die schwarze Suspension aus SWCNT wurde durch eine Filtermembran aus gemischten Celluloseester-Fasern mit 0,4µm-Porengröße (Millipore GmbH) abfiltriert. Im dritten Schritt wurde der erhaltene Filterkuchen an Luft getrocknet und anschließend im Trockenschrank bei 130°C gesintert.

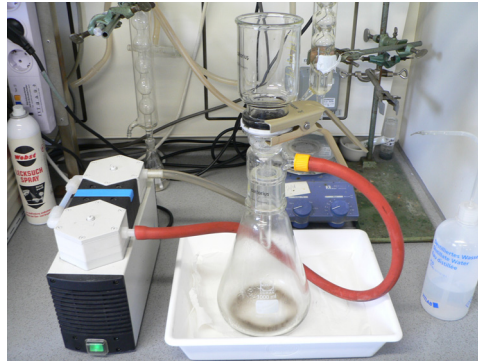


Abbildung 8: Vakuumfiltrationseinheit zur Herstellung der selbsttragenden Elektroden

Der Trocknungs- und Sinterungsschritt gestaltete sich schwierig, da beide Schichten unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten besitzen, was ein Zusammenrollen der Elektrode bewirkte. Um dies zu verhindern, wurde die Elektrode nach Abziehen von der Filtermembran zwischen zwei Papiere gelegt und mit einem Gitter beschwert. Nach dem Sintern musste die Elektrode noch feucht gehalten werden, da das Material spröde war. Dennoch bietet diese Methode interessante Ansätze für eine schnelle und reproduzierbare Herstellung der Diffusions- und Reaktionsschicht. Durch die Vakuumfiltrationstechnik und mit Hilfe einer ziemlich rudimentären Apparatur war es möglich, die Reaktionsschicht in einem Schritt auf die Diffusionsschicht aufzubringen, was weder mit dem Siebdruck- noch mit dem Sprühverfahren möglich ist. Außerdem verläuft diese Technik emissionsfrei und ist kaum mit Materialverlust behaftet.

Abbildung 9 zeigt eine Mikroskopaufnahme samt Elementaranalyse einer selbsttragenden Elektrode. Die Dicke der Reaktionsschicht beträgt $45\ \mu\text{m}$ und die der Trägerschicht $49\ \mu\text{m}$. Die relative Elementkonzentration wird von einer Farbskala von schwarz, blau, grün, gelb bis rot angegeben, wobei rot die maximale Konzentration des analysierten Elements darstellt. Pt und Ru wurden ausschließlich in der Reaktionsschicht detektiert und sind bis auf ein paar Stellen regelmäßig verteilt. Die hohe Sauerstoffkonzentration in der Reaktionsschicht lässt darauf schließen, dass Ruthenium in oxidiert Form vorlag. Der Kohlenstoffanteil in der Trägerschicht ist erwartungsgemäß größer als der in der Reaktionsschicht. Unvollständig dispergierte Kohlenstoffpartikel sind als rote Flecken zu erkennen.

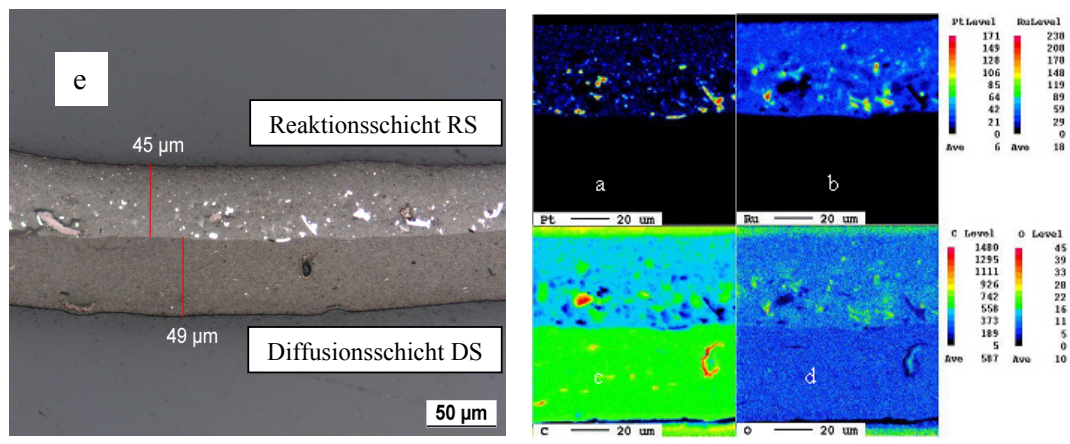


Abbildung 9: Querschliff einer selbsttragenden PtRu-SWCNT/SWCNT-Elektrode mit Elementar-Analyse.

Auffällig sind vor allem die relativ kleinen Poren bzw. die hohe Dichte der Diffusionsschicht (Buckypaper) aus SWCNT in Abb. 10 a) im Vergleich zu der eines herkömmlichen Kohlenstofffaser-Papiers in Abb. 10 b).

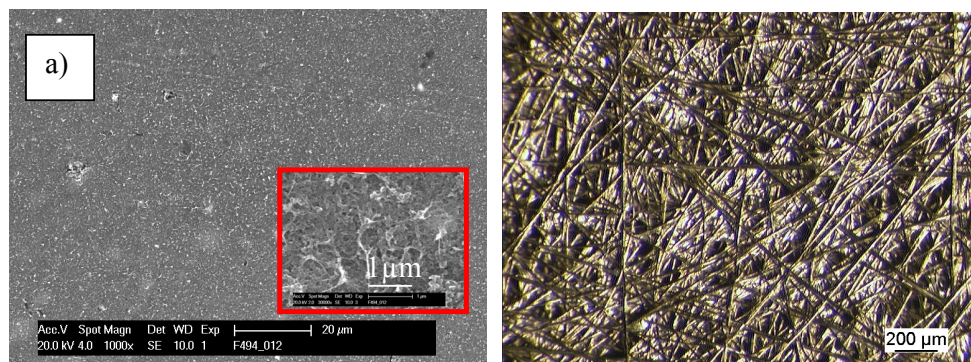


Abbildung 10: a) REM-Aufnahme der Trägerschicht einer aus SWCNTs hergestellten, selbsttragenden Elektrode; b) Lichtbildmikroskop einer kommerziellen, teflonierten Kohlenstoffpapier-Gasdiffusionselektrode (TGHP-H-60, Toray GmbH).

Die elektrochemische Aktivität der Verbundelektrode hinsichtlich der Methanoxidation wurde zunächst anhand der zyklischen Voltammetrie in der Halbzelle ermittelt. Hierbei wurde die Arbeitselektrode abwechselnd anodisch ($dE/dt > 0$) bzw. kathodisch ($dE/dt < 0$) mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von 40 mV s^{-1} zwischen zwei Grenzpotenzialen E_{\min} und E_{\max} polarisiert. Diese Potenzialwerte waren so gewählt, dass keine Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung an der Arbeitselektrode einsetzte. Da eine direkte Messung der Elektroden gegen das Elektrolytpotential generell nicht möglich ist, diente eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) als Referenzelektrode. In Abbildung 11 sind typische zyklische Voltammogramme (CV) von PtRu in a) reiner Schwefelsäure und b) methanolhaltiger Schwefelsäure zu sehen, wobei die Methanoxidation üblicherweise bei 450-500 mV einsetzt. Bei zu hohen Polarisationspotentialen lösen sich die Ru-Partikel mit der Zeit auf und das Voltammogramm nähert sich dem Profil des reinen Platins. Im anodischen Verlauf wurden Stromdichten bis zu 150 mA cm^{-2} gemessen, was zunächst für eine gute Funktionsfähigkeit der in diesem Vorhaben entwickelten, neuartigen Verbundelektrode spricht.

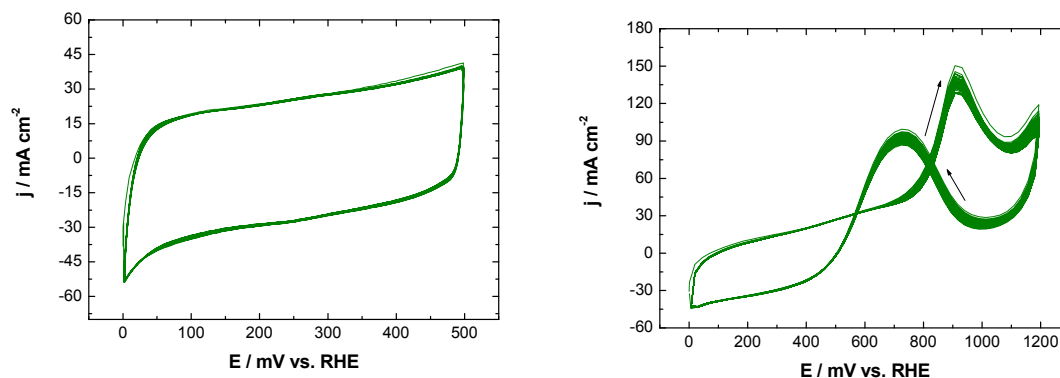


Abbildung 11: 50 CVs einer PtRu-SWCNT3/SWCNT1 selbsttragenden Elektrode in a) 1 M H_2SO_4 and b) 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ M CH}_3\text{OH}$ bei 40 mV s^{-1} und 25°C .

Im nächsten Schritt wurde die selbsttragende Anode mit einer Nafion117-Membran und einer kommerziellen Pt-Vulcan/C-Kathode zu einer MEE verpresst. Die unterschiedlichen

Schichten sind in Abbildung 12 deutlich zu erkennen. Die selbsttragende Elektrode zeichnet sich dabei durch ihre sehr dünne Schicht und ihre gute Verbindung zur Membran aus.

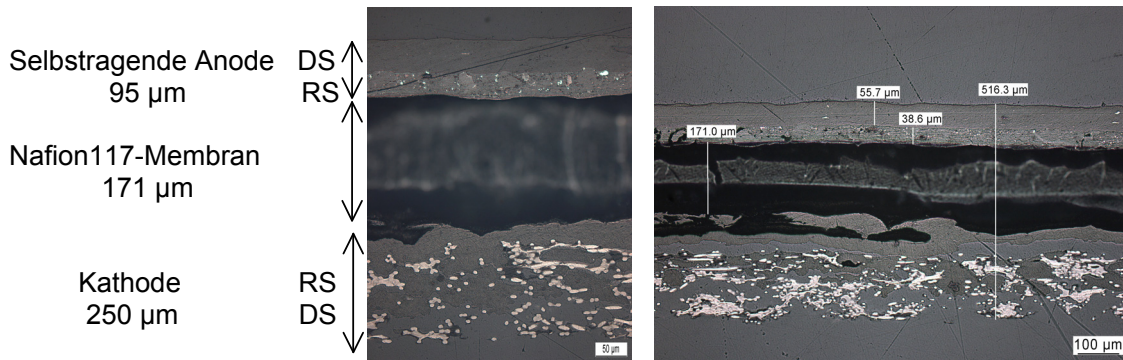


Abbildung 12: Querschnitt einer MEE mit einer selbsttragenden PtSWCNT/SWCNT-Anode

Anschließend wurde die MEE in der DMFC bei 80 °C und unterschiedlichen Drücken untersucht. Im Vergleich zum Betrieb in der Halbzelle fielen die Leistungswerte in der DMFC diesmal sehr niedrig aus und blieben unterhalb von 6 mW cm⁻² (siehe Abb. 13). Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Im Gegensatz zu den Untersuchungen in der Halbzelle, wo die Reaktionsschicht dem Elektrolyten zugewandt ist, muss das Methanol in der DMFC-Konfiguration erst durch die Träger- bzw. Diffusionsschicht diffundieren, um an die Reaktionsschicht zu gelangen. Wie bei den Methanolpermeationsuntersuchungen in Abbildung 14a zu sehen ist, liegt der Grenzstrom der Methanoloxidation bei der MEE mit der selbsttragenden Elektrode mit ca. 45 mA cm⁻² deutlich unterhalb des Wertes, der an der konventionellen MEE gemessen wurde. Der Methanoltransport in der selbsttragenden Elektrode war offensichtlich stark gehemmt und generierte zusätzliche Verluste, die sich in Form von Transport- bzw. Konzentrationsüberspannungen negativ auf das Widerstands- bzw. Leistungsprofil der DMFC niederschlugen. Bei hohen Frequenzen wurde ein ausgesprochen hoher ohmscher Widerstand von ca. 0,8 Ω gemessen, der die postulierte Annahme belegt. Dies könnte aber auch an der mechanisch nicht sehr stabilen Elektrodenstruktur liegen, die zum Teil in die Methanolverteiler-Kanäle eindrang und die Methanolversorgung erschwerte.

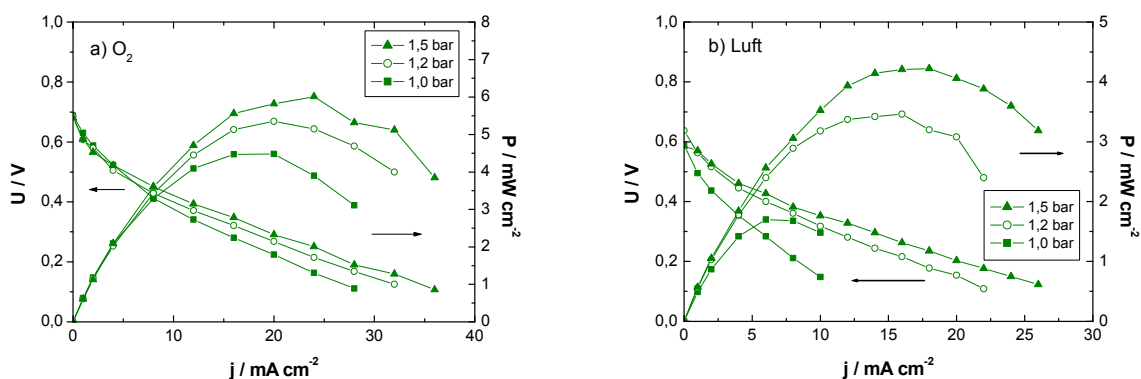


Abbildung 13: Polarisationen einer MEE in der DMFC mit einer PtRu-SWCNT3/SWCNT1-Verbindelektrode mit a) O₂ und b) Luft bei verschiedenen Drücken und 80°C.

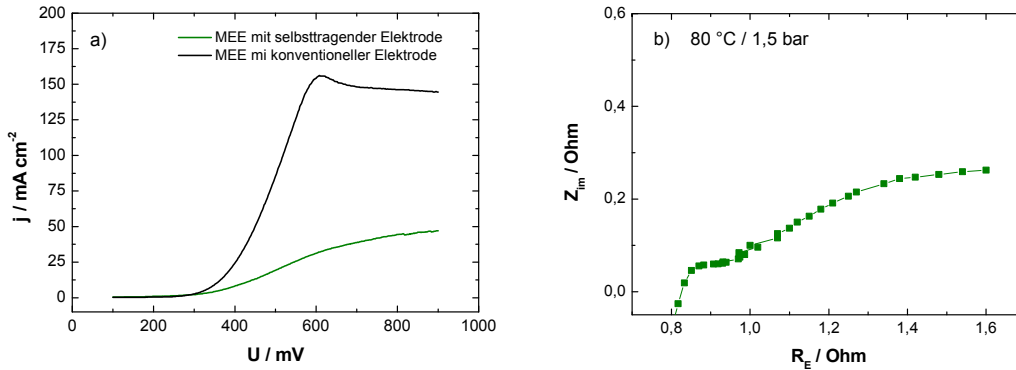


Abbildung 14: a) Methanolpermeation ($1\text{M CH}_3\text{OH/N}_2$, 5 mV s^{-1} , $1,2\text{ bar}$, 80 °C) und b) Impedanzmessung ($2\text{ M CH}_3\text{OH/O}_2$, $1,5\text{bar}$, 80 °C , 50 mA) an einer MEE mit einer selbsttragenden Elektrode.

Eine ähnliche selbsttragende Elektrodenstruktur wurde von Kaempgen et al.¹⁷ für die Anode und Kathode der Phosphorsäure-Brennstoffzelle entwickelt, wobei hier die Reaktionsschicht durch Reduktion des Prekursors in H_2 bei 100 °C auf der hydrophilen Schicht des gefertigten Buckypapers vorgenommen wurde. Die auf selbsttragenden Elektroden basierende MEE zeigte hinsichtlich der H_2 -Oxidation bzw. O_2 -Reduktion eine etwas kleinere Aktivität als eine MEE mit kommerziellen Elektroden. C.-L. Ku hat die elektrochemische Platin-Abscheidung in einer Ethylenglycol/Schwefelsäure-Lösung auf unterschiedlichen Buckypapers untersucht¹⁸. Das Pt/SWCNT+MWCNT-System wies dabei die größte katalytische Oberfläche auf. Die Aktivität hinsichtlich Methanol- oder H_2 -oxidation wurde allerdings nicht untersucht.

3.4 Ausblick auf zukünftige Arbeiten

In diesem Vorhaben wurden die Arbeiten auf die Optimierung der Anode und des Polymerelektrolyten der DMFC fokussiert. Beim ersten Schwerpunkt wurden zwei Strategien verfolgt. Die eine setzte auf die Substitution des herkömmlichen Katalysatorträgers Kohlenstoff-Vulcan durch einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und erwies sich als vielversprechend. Es sollte weiter untersucht werden, ob ein höherer SWCNT-Anteil als 48% im Trägermaterial sowie der Einsatz solcher Katalysatorträger-Strukturen auch in der Kathode vorteilhaft sind. Zur Bestimmung der Korrosionsrate sind Langzeituntersuchungen erforderlich. Die andere setzte auf eine selbsttragende Anode auf der Basis von SWCNTs. Nach zahlreichen Versuchen gelang die Herstellung einer ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ -dünnen selbsttragenden Elektrode auf der Basis von SWCNTs, deren Aktivität hinsichtlich der Methanoxidation in der Halbzelle nachgewiesen wurde. Aus zeitlichen Gründen konnte die Tauglichkeit der neuartigen Anode in der DMFC aber noch nicht demonstriert werden. Beim Ausbau der Laborzelle wurde auf der selbsttragenden Elektrodenseite eine Quellung der Nafion-Membran festgestellt, die für eine Verstopfung der Methanol-Verteilerstruktur und eine schlechte Kontaktierung der Elektrode verantwortlich sein könnte. Hier sind weitere Optimierungsmaßnahmen erforderlich, wie z. B. die Anpassung der Kanalgeometrie an die dünne selbsttragende Elektrode. Bei dem Test nicht fluorierter Membranen wurde auch in dieser Arbeit noch kein Durchbruch erzielt. Dies lag im Wesentlichen an der schlechten Kompatibilität der Polymermembranen mit den Elektrodenmaterialien. Zur Erweiterung der Drei-Phasen-Zone und zur Erhöhung der Verbindungsqualität wurden Polymerpasten entwickelt, die noch getestet werden sollten. Es sollte auch untersucht werden, ob eine direkte Beschichtung der Membran mit der Katalysatorschicht bessere Ergebnisse liefert.

¹⁷ M. Kaempgen, M. Lebert, S. Roth, M. Soehn, N. Nicoloso, *J. Power Sources* **180**, 2008, 755.

¹⁸ C.-L. Ku, *Master Thesis*, The Florida State University College of Engineering, 2007.

3.5 Interdisziplinäre Weiterentwicklung

Die in dieser Arbeit verwendeten einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren haben nach geeigneter Behandlung gute Eigenschaften als Katalysatorträger in der DMFC-Anode gezeigt. Weitere Tests in anderen Brennstoffzellen, wie z. B. in der Wasserstoff-Brennstoffzelle wären auch von Interesse.

3.6 Verwertungspotenzial

Die in diesem Vorhaben erhaltenen Ergebnisse werden als Basis für Nachfolgeprojekte dienen. Es wurde bereits ein DFG-AiF-Cluster über das Thema „Mitteltemperatur-Membranen“ und ein AiF-Vorhaben mit dem Schwerpunkt „ μ -DMFC“ beantragt. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sollen in technische Anwendungen münden.

3.7 Beteiligte Wissenschaftler

Dr.-Ing. J.-F. Drillet bearbeitete die 1. Phase des Projektes (01.01.2007 – 31.10.2007), bei der die Substitution von VulcanXC72R durch SWCNTs als Trägermaterial in der DMFC-Anode vorgenommen wurde. Herr MSc. Dipl.-Ing.(FH) H. Bueb bearbeitete die 2. und 3. Phase (01.03.2008 – 31.03.2009) zur Untersuchung der HT-Membranen und zur Entwicklung einer selbsttragenden Elektrode auf der Basis von SWCNTs für die DMFC-Anode.

4 Publikationen

4.1 Publikationen in Fachzeitschriften

[1] J.-F. Drillet, H. Bueb, R. Dittmeyer, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth
„Einfluss der Reinigung und Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren auf deren katalytische Eigenschaften in der Direct Methanol Fuel Cell-Anode“
Chemie Ingenieur Technik **11**, 2008, 1711-1718.

[2] J.-F. Drillet, H. Bueb, R. Dittmeyer, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth
“Efficient SWCNT-based anode for DMFC applications”
Journal of the Electrochemical Society, submitted.

4.2 Kongressbeiträge

Poster

J.-F. Drillet, H. Bueb, R. Dittmeyer, K. Jüttner
“Influence of the functionalization of carbon nanotubes on Pt activity for methanol oxidation in the DMFC”
Jahrestreffen Reaktionstechnik 2008, Würzburg, 18-20 Mai 2008.

Vorträge

J.-F. Drillet, U. Dettlaff, R. Dittmeyer, K. Jüttner, S. Roth
“Preparation and Characterisation of single-wall carbon nanotubes for the DMFC anode”
8th European Symposium on Electrochemical Engineering (im Rahmen der CHISA 2008), 24-28 August 2008, Prag, Tschechische Republik.

J.-F. Drillet, U. Dettlaff, R. Dittmeyer, K. Jüttner, S. Roth
“Preparation and characterisation of single-wall carbon nanotubes for the DMFC anode“
59th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 7-12 September
2008, Sevilla, Spanien.