

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, HIAT gGmbH Hydrogen and Informatics Institute of Applied Technologies,

Nr. 2, fem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie,

Nr. 3, FILK Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH,

Nr. 4, DECHEMA-Forschungsinstitut,

Nr. 5, ZSW Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg,

Nr. 6, ZBT Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH,

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16593 BG**

**Entwicklung von effizienten Beschichtungstechnologien und leistungsfähigen
Elektrodenschichten für neuartige MT-PEM-Brennstoffzellen**

(Bevilligungszeitraum: 01.06.2010 – 31.08.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

INHALT

1. Zusammenfassung	3
2. Gegenüberstellung Arbeiten/ Ergebnisse.....	5
3. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten	99
4. Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen.....	100
5. Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzepts.....	102

1. ZUSAMMENFASSUNG

Mitteltemperatur-Brennstoffzellen (MT-PEMFC, Betriebsfenster 90-150°C) existieren bislang vor allem mangels geeigneter protonenleitender Polymere für die Elektroden sowie entsprechender Membranen noch nicht.

-Im Rahmen dieses Clusters beschäftigten sich sechs Forschungsstellen im Teilprojekt 3 (TP3) mit der Aufgabe, aus Materialien, die für die Mitteltemperaturanwendungen (PEMFC und DMFC) geeignet erscheinen, verfahrenstechnisch optimierte Kernkomponenten, wie Gasdiffusionselektroden (GDE) und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) zu entwickeln und umfassend zu charakterisieren. Unterschiedliche Beschichtungstechnologien wurden hierfür herangezogen und optimiert. Die hierfür notwendigen Membranen und Polymere wurden von den Partnern des Clusters in TP1 entwickelt. Die entsprechend notwendigen Katalysatoren dagegen wurden von den Partnern in TP2 entwickelt. Auch wurde ein neuartiger Ansatz mittels ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyte in Betracht gezogen.

-Die anvisierten Projektziele bezüglich der PEMFC konnten nur zum Teil erreicht werden, da die gelieferten Materialien aus TP1 nicht für den gesamten gewünschten Temperaturbereich, sondern nur bis etwa 100°C oder erst ab 140°C geeignet waren. Damit funktionierten die Materialien entweder besser für den NT- Bereich oder für den HT- Bereich, je nachdem, wie die Zusammensetzung der Polymere gewählt wurde. Bei ca. 160°C zeigten mit Phosphorsäure gedopte (HT-ähnliche) Blendmembranen noch die besten Leistungsdichten (300 mW/cm²). Aus verfahrenstechnischer Sicht war durchweg keine direkte Beschichtung der Membranen mit Katalysatorschichten möglich, da Phosphorsäure gedopte Membranen im stark gequollenen Zustand vorlagen. Alle erfolgreichen Ansätze wurden daher über die Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDE) realisiert. Dabei konnte erfolgreich gezeigt werden, dass aus wässrigen Elektrolyten eine 3-dimensionale elektrochemische Abscheidung von nano-skalgigen Pt-Partikeln auf Gasdiffusionselektroden mittels Pulse-Plating-Technik möglich ist. Die Menge, Größe und Verteilung der Katalysatorpartikel erfolgt dabei sehr definiert und mit großer Reproduzierbarkeit. Die Leistungsfähigkeit wird durch die erstaunlich hohen gemessenen Stromdichten während der Halbzellen-Untersuchungen dokumentiert. Und dies bereits mit einem Platingehalt auf der GDL von ca. 0,2 mg/cm² Platin. Das entspricht 1/10 der heute üblichen Katalysatormenge.

Fazit: Es konnte gezeigt werden, dass eine 3-dimensionale elektrochemische Abscheidung von dispersen Pt-Partikeln auf ein Kohlenstoff-Substrat durchaus möglich ist. Dies wurde durch die erstaunlich hohen gemessenen Stromdichten während der Halbzellen-Untersuchungen z.B. an GDE56 belegt. Die Herstellungsschritte der GDE hierbei waren:

1) PEG Beschichtung 2) 1xMPL coating und 3) Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min.

-Bezüglich der Anwendung DMFC, wo die Elektroden mittels der air brush Technik direkt auf die Membran aufgebracht wurden, wurden die Leistungsziele des Vorhabens teilweise erreicht. Sehr gute Ergebnisse wurden mit projekteigenen, sehr dünnen Membranen und mit Elektroden auf Basis von Nafion ($j = 500 \text{ mA/cm}^2$ bei $U = 0,4 \text{ V}$) erreicht, wobei die Projektziele z.T. sogar übertroffen wurden. Allerdings zeigten auch hier die beiden genutzten Membrantypen bei der Skalierung noch Probleme mit der Homogenität, die sich durch Undichtigkeiten bei Zelltemperaturen oberhalb von 100°C bemerkbar machten. Ein weiterer

MEA-Typ mit projekteigenen Elektroden lieferte eine Stromdichte von 400 mA/cm^2 bei einer Zellspannung von $0,4 \text{ V}$ und zeichnete sich gegenüber dem kommerziellen Standard durch einen deutlich geringeren Methanol-Crossover und zudem einen geringeren Luftüberschussbedarf aus. Mit derartigen MEAs wurde für TP4 ein 5-Zeller-DMFC-Stack gebaut und erfolgreich getestet.

Die geplanten Arbeiten im Bereich der ionischen Flüssigkeiten konnten aus Mangel an Materialien nur in unzureichendem Umfang durchgeführt werden.

Neben dem Siebdruckverfahren wurde im Rahmen dieses Projekts ein ultraschallbasierter Sprühbeschichtungsprozess zur Herstellung von homogenen und definiert porösen Elektroden erfolgreich entwickelt und eingesetzt. Anhand der experimentellen Ergebnisse konnte mit Hilfe der Materialien aus TP1 und TP2 eine engere Auswahl der Materialien getroffen werden, aus denen der Aufbau der Stacks für TP4 ausgeführt werden sollte. Da die Materialien jedoch in nicht ausreichender Menge zur Verfügung standen, konnte kein PEMFC-Stack mit projekteigenen MEAs betrieben werden.

Als weitere Beschichtungsverfahren für die Beschichtung ausgewählter Gasdiffusionslagen wurden in diesem Projekt die Profiltrakeltechnik und das Tiefdruck-Verfahren eingesetzt. Hierfür wurden die Zusammensetzung der Katalysatorpasten optimiert und die rheologischen Eigenschaften dieser Pasten ermittelt, so dass sich taugliche Beschichtungsverfahren ableiten ließen. Diese Arbeiten wurden durch Oberflächen- und Strukturanalysen unterstützt. Neben den vielen Arbeiten zur Schichtenentwicklung und zu anschließenden experimentellen Untersuchungen wurde die Dreiphasengrenze der Kathodenkatalysatorschicht modelliert. Dieses Modell konnte zu umfangreichen Berechnungen genutzt werden und erlaubte in erweiterter Form auch eine Gradierung der Katalysatorschicht.

-Aus Mangel an geeigneten Materialien aus TP1 wurden viele Untersuchungen mit herkömmlichen Brennstoffzellenkomponenten, die aus den Bereichen der NT- sowie HT-PEM-Brennstoffzelle bekannt sind, durchgeführt, wobei hier aber Neuland betreten wurde und systematische Versuchsreihen unter Variation von Druck und Gasfeuchte bei Temperaturen bis zu 120°C erfolgreich durchgeführt werden konnten. Dementsprechend wurden auch die projekteigenen Katalysatoren aus TP2 im Vergleich zu kommerziell verfügbaren Katalysatoren in Kombination mit handelsüblichen Membranen (Basis: PFSA-Polymer) zu MEAs verarbeitet und charakterisiert. In Untersuchungen zum Leistungsverhalten sowie zur beschleunigten Alterung konnte belegt werden, dass die projekteigenen Katalysatoren zum einen eine sehr gute Leistung, zum anderen aber vor allem eine deutlich erhöhte Stabilität im Vergleich zu Standard-Katalysatoren aufweisen. Im Rahmen dieses Projekts wurden zahlreiche Ergebnisse erzielt, die Rückschlüsse auf die Herstellung und Funktionsweise einer Mitteltemperatur-PEM-Brennstoffzelle und entsprechende Anforderungen an die Materialien ergeben. Abschließend ist festzustellen, dass es nun gut funktionierende neuartige Katalysatoren gibt, aber bislang noch keine qualitativ hochwertigen Membranen für den Mitteltemperaturbereich entwickelt werden konnten und die Stabilität aller bislang entwickelten Membranen noch zu verbessern ist. Ebenso konnten von allen neuartigen Materialien bisher nur kleinere Mengen dargestellt

werden, so dass die Tests auf Stackebene bzw. Systemebene (TP4) nur in sehr geringem Umfang durchgeführt werden konnten.

2. GEGENÜBERSTELLUNG ARBEITEN/ ERGEBNISSE

TP3 gesamt: Das Projektziel wurde zum Teil erreicht.

Arbeitspaket 1: Vorarbeiten: Modellierung Prüfpläne, Konstruktion

Arbeitspaket 1.1: Modellierung

1.1.1 Modelling und Simulation elektrochemische GDL-Beschichtung (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Simulationen der elektrochemischen Abscheidung von Katalysatormetallen mit der CAD Software Cell Design® zur Optimierung einer homogenen Beschichtung der GDLs mit Platin und Ruthenium mittels Pulsstromtechnik.

Durchgeführte Arbeiten

Simulationen der elektrochemischen Abscheidung von Katalysatormetallen mit der CAD Software Cell Design® zur Optimierung der Anoden/Katoden-Anordnung in einer neuartigen konstruierten Beschichtungszelle. Dazu erfolgte auch die Festlegung geeigneter Kontaktierungsmöglichkeiten sowie die Wirksamkeit leitender und nichtleitender Blenden zur optimalen Stromverteilung und damit zur homogenen Beschichtung der GDLs in der Größe von 10 x 10 cm mm mit Platin und Ruthenium mittels Pulsstromtechnik.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 3 MM zu 75 % eingesetzt.
 - Es wurden keine Geräte angeschafft
 - Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Durch die Ergebnisse der Simulation konnte eine optimale Anoden/Katoden-Anordnung, geeignete Kontaktierungsmöglichkeiten und der Einsatz von Blenden zur optimalen Stromverteilung sowie der Verbesserung der elektrochemischen Abscheidung, für die geforderte Probengröße der GDLs von 10 x 10 cm ermittelt werden. Damit wurden die Grundlagen geschaffen für die Konstruktion und den Bau einer speziellen Beschichtungszelle zur homogenen Beschichtung der GDLs in dieser Größe mit Platin und Ruthenium mittels Pulsstromtechnik.

1.1.2 Modellierung 3-Phasen-Grenze (Struktur, Zusammensetzung) (ZBT) (Dicke, Dichte)

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten

Ziel der Arbeiten war es, ein einfach aufgebautes und nutzerfreundliches Modell der Kathodenkatalysatorschicht (KKS) einer PEM-Brennstoffzelle zu generieren und aus umfangreichen Berechnungen hiermit die optimale Struktur der KKS abzuleiten.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Für die durchgeführten Arbeiten wurden zwei wissenschaftliche Mitarbeiter in Teilzeit beschäftigt.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) - entfällt

Erzielte Ergebnisse

Zunächst wurde, wie in der Projektbeschreibung vorgesehen, ein Modell nur der Kathoden-Katalysator-Schicht (KKS) in Excel erstellt, welches anschliessend aber um ein Membran- und ein GDS-Modul erweitert wurde, und so letztlich zu einem vollständigen und funktionsfähigen Vollzellen-Modell geführt hat (Modellierungsansatz: Abb. 1, Aufbau und Berechnungsablauf: Abb. 2). Der Einfluss der Anode wurde hierbei generell vernachlässigt.

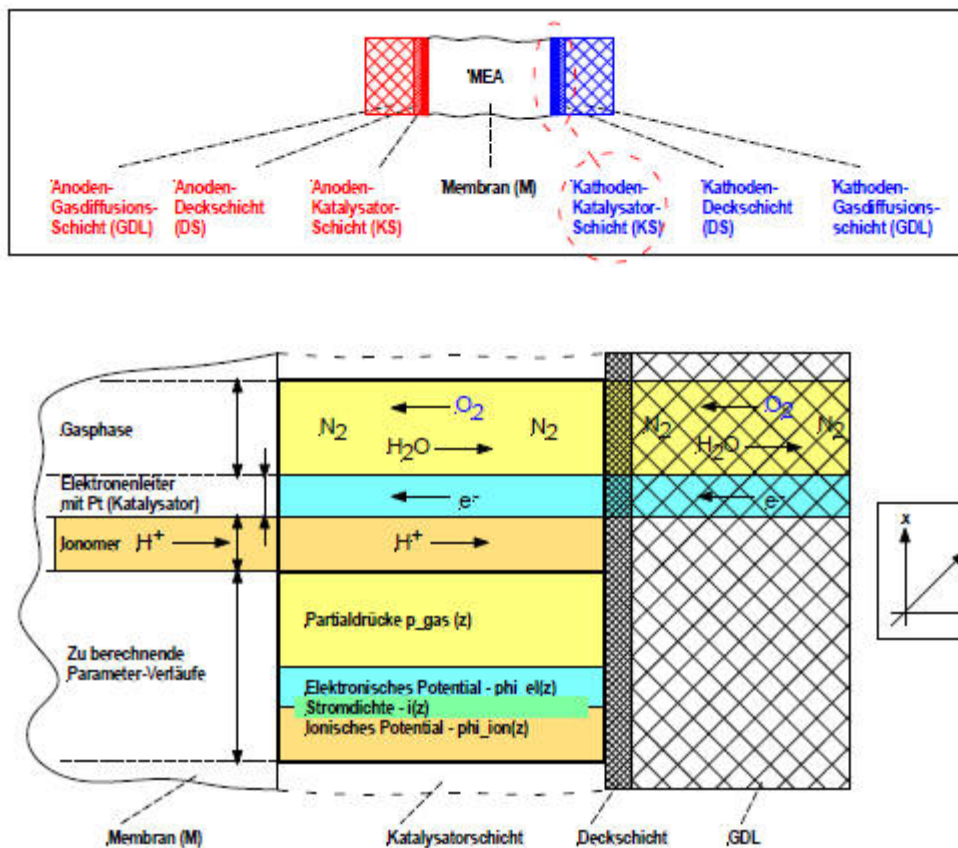


Abbildung 1: Zu AP 1.1.2: Vereinfachter Ansatz zur Modellierung der Kathoden-Katalysatorschicht mit 3 Phasen (schematisch)

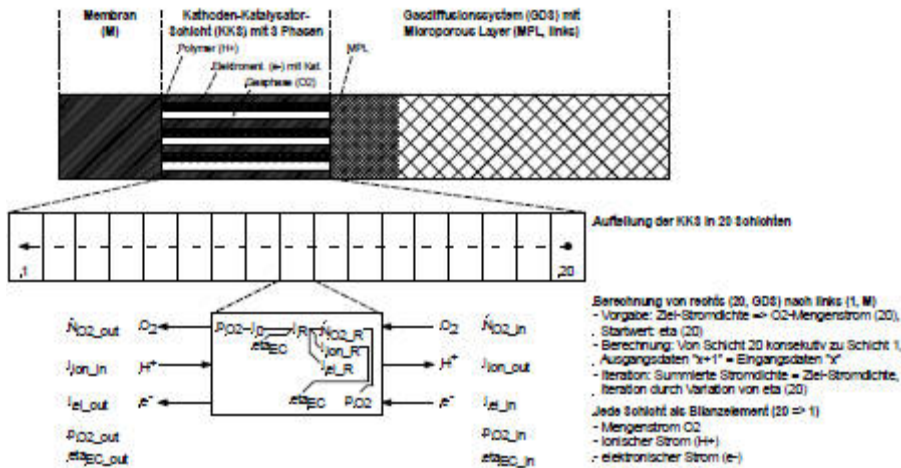


Abbildung 2: Zu AP 1.1.2: Aufbau und Berechnungsablauf des Modells (schematisch)

Berechnete und dabei hinsichtlich des Verlaufs plausible Kennlinien einer Kathoden-Katalysator-Schicht unter "Zuschaltung" von GDS und Zellwiderstand sind beispielhaft in Abb. 3 gezeigt.

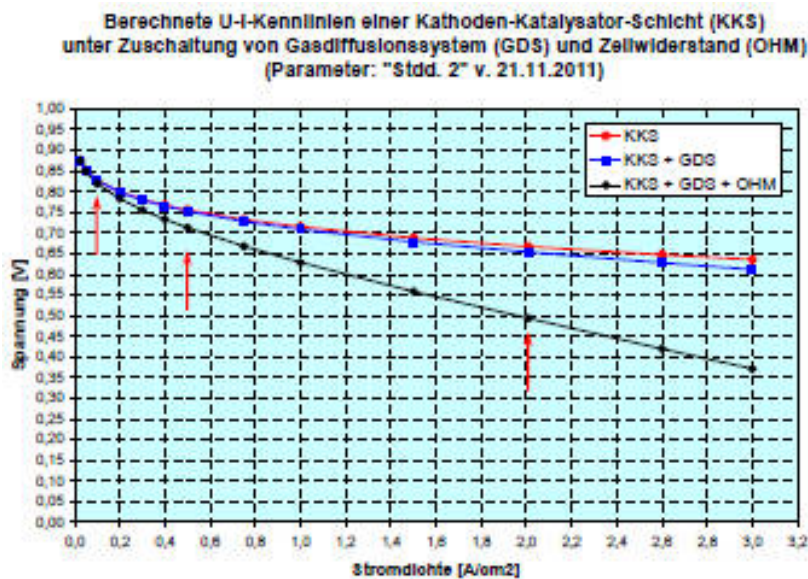


Abbildung 3: Zu AP 1.1.2: Berechnete Kennlinien einer Kathoden-Katalysator-Schicht unter "Zuschaltung" von GDS und Zellwiderstand => Vollzellmodell (schwarze Kurve)

Das Modell berechnet für jeden Datenpunkt (d.h. Betriebspunkt der Kennlinie) für die vorgegebene Stromdichte die wesentlichen Parameterverläufe innerhalb der KKS sowie die dazugehörige Zellspannung (Beispiel in Abb.4 für Stromdichte 2,0 A/cm²).

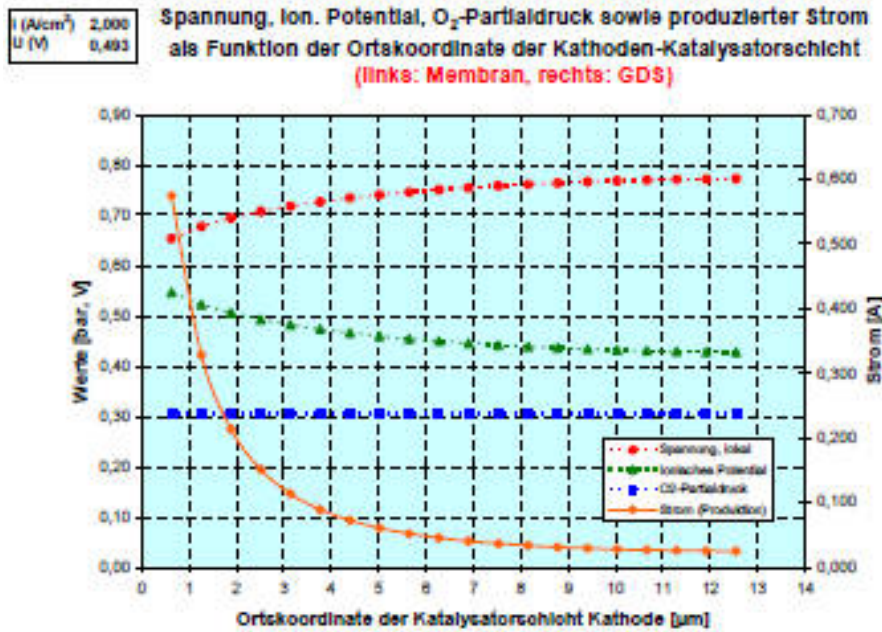


Abbildung 4: Zu AP 1.1.2: Ausgewählte Parameterverläufe innerhalb der Kathoden-Katalysator-Schicht für eine Stromdichte von 2,0 A/cm² (links: Membran, rechts: GDS)

Das entwickelte Modell der Katalysatorschicht wurde daraufhin nochmals erweitert (ursprünglich nicht im Projektplan vorgesehen), um neben einem homogenen Aufbau der Schicht zusätzlich auch eine Gradierung der Kathodenkatalysatorschicht (KKS) zu ermöglichen. Nach erfolgreichem Abschluss dieser zweiten Erweiterung können sowohl der Katalysatortyp bzw. die Pt-Beladung (Pt/C in %) als auch der Polymeranteil (in %) - wie auch beide Größen gleichzeitig - als Funktion der Schichtdicke bzw. der lfd. Nummer der jeweiligen Teilschicht variiert werden. Mit diesem erweiterten Modell wurden plausible Kennlinien sowie Kennlinienscharen unter Variation der Zusammensetzung der Schicht (Beispiel für Variation des Polymeranteils in Abb. 5) und unter Variation der Art der Gradierung (positiver/negativer Gradient etc.) berechnet und die Daten visualisiert sowie vergleichend bewertet.

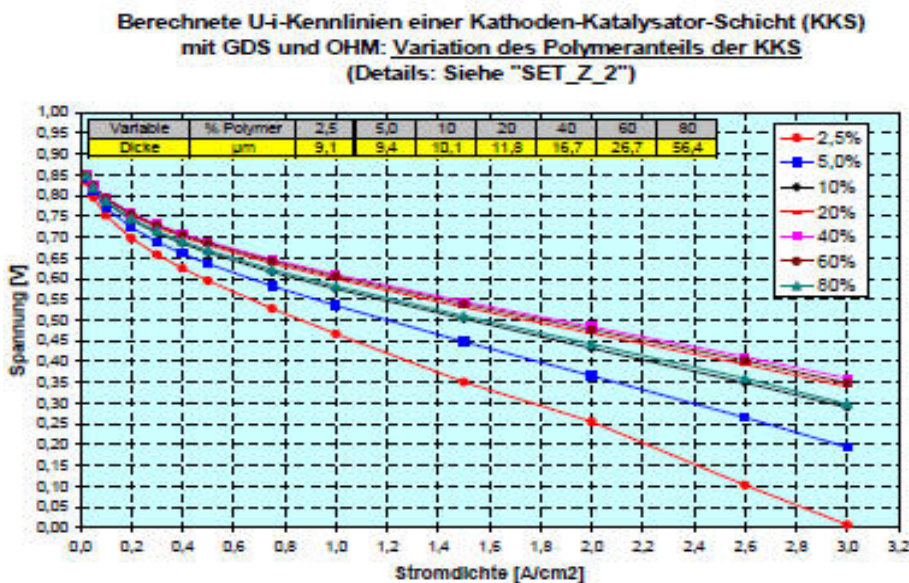


Abbildung 5: Zu AP 1.1.2: Berechnete Vollzell-Kennlinien bei Variation des Polymeranteils in der Katalysatorschicht (homogener Aufbau, ohne Gradienten)

Arbeitspaket 1.2: Ausarbeitung von Prüfplänen

1.2.1, 1.2.2 Ausarbeitung von Prüfplänen (ZBT)

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten

Ziel der Arbeiten zu AP1.2 war es, Prüfpläne zum Einbau, Einfahren und Testen von MEAs sowie Auswerteroutinen zu generieren und mit etablierten Standardverfahren abzustimmen.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Für die durchgeführten Arbeiten wurden zwei wissenschaftliche Mitarbeiter in Teilzeit beschäftigt.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) - entfällt

Erzielte Ergebnisse

Nach Abschluss der Erstellung erster, noch "theoretischer" Versuchsvorschriften für Einfahrprozeduren, Langzeitmessungen und Untersuchungen zur beschleunigten Alterung, u.a. nach Sichtung der entsprechenden Literaturstellen, wurden im Rahmen der Entwicklung von Testverfahren für MEAs im MT-Betrieb bei Temperaturen bis 120°C (80, 100, 120°C) und bei Feuchten von jeweils 80, 40 und 10 % aus der Praxis heraus weitere bzw. modifizierte Vorschriften erarbeitet. Diese umfassen sowohl den Einbau und das Anfahren von NT- und MT-MEAs als auch das (inzwischen automatisierte) Vermessen dieser MEAs im genannten Betriebsbereich. Entsprechend wurde die Software zur Ansteuerung der Teststände (DataSocket) umprogrammiert sowie die Prozeduren zur automatischen Datenauswertung und -Visualisierung (Excel) erweitert.

Arbeitspaket 1.3: Konstruktion und Aufbau Beschichtungszelle (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Konstruktion einer speziellen Beschichtungszelle aus Kunststoff für die elektrochemische Beschichtung mit Platinmetallen für Gasdiffusionsschichten (GDL) mit dem Pulse-Plating-Verfahren

Durchgeführte Arbeiten

Auf Grundlage der erhaltenen Ergebnisse der Simulationen mit der CAD Software Cell Design® (AP 1.1.1, abgeschlossen 2011) wurde die elektrochemische Abscheidung der Katalysatormaterialien, im Hinblick auf eine optimale Auslegung von Anoden/Katodenabständen, Kontaktierung, Einsatz von Blenden und der optimalen Behältergeometrie erfolgreich umgesetzt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 1 MM zu 75 % und ein technischer Mitarbeiter (HPA C) 5 MM zu 35 % eingesetzt.
 - Es wurden keine Geräte angeschafft
 - Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Die Ergebnisse der Simulation mit der CAD Software Cell Design® bildeten die Grundlagen für die erfolgreiche Konstruktion und den Bau einer speziellen Beschichtungszelle zur homogenen Beschichtung von Gasdiffusionslagen (GDL) bis zur eiern Größe von 10 x 10 cm mit Platin und Ruthenium mittels Pulsstromtechnik.

Arbeitspaket 2: Verfahrenstechnische Untersuchungen Beschichtung

Arbeitspaket 2.1: Optimierung Beschichtungsverfahren

2.1.1 Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Beschichtung von GDL- bzw. MPL-Oberflächen (FILK)

und

2.1.2 Bedruckung von GDL- und MPL-Oberflächen mit Elektrodensuspensionen mittels Walzen-Rasterdruck bzw. Spiralapplikator (FILK)

Verwendung der Zuwendung

Durchführung rezeptueller und verfahrenstechnischer Arbeiten bei der Beschichtung von GDL- bzw. MPL-Oberflächen mittels Profilirakel und Tiefdrucktechnik, ausgehend von Siebdruck- bzw. Modellpasten und deren rheologischen Eigenschaften

Durchgeführte Arbeiten

2010:

Im Zusammenspiel mit den entsprechend AP 3.2 durchzuführenden rheologischen Untersuchungen wurden Rezepturen für hochgefüllte Polymerpasten mit den Original-MPL- bzw. Elektrodensuspensionen (HIAT-Muster) ähnlicher Rheologie entwickelt und dementsprechende Pasten hergestellt. Die Elektrodenpasten wurden dabei zunächst als „Dummy-Pasten“ ohne Pt-Katalysator hergestellt und verarbeitet. MPL- und Elektrodenpasten wurden mittels Rakeltechnik auf GDL- bzw. GDS-Material der Fa. Freudenberg beschichtet, wobei Spiral- und Profilirakel im Vergleich eingesetzt wurden. Auswertend wurden die Flächenmassen bestimmt und die erzielten Oberflächen u. a. mittels Streifenlichtprofilometer charakterisiert. Als Vergleichsmaßstab für die Dummy-Dispersionen wurde eine katalysatorhaltige originale Siebdruck Elektrodenpaste von HIAT nach rheologischer Anpassung auf GDS-Material beschichtet. Bezüglich Tiefdruckverfahren wurden durch Rezepturvariationen die Grenzen der Verdruckbarkeit der Pasten untersucht, begleitet durch rheologische Beurteilung der Pasten (s. AP 3.2)

2011:

Ausgehend von Siebdruck-Rezepturen (HIAT) wurden unter Beachtung der rheologischen (Verarbeitbarkeit) und Grenzflächeneigenschaften (Benetzung) Modifikationen an den Druck- bzw. Beschichtungspasten für die GDL- bzw. GDS-Beschichtung vorgenommen. MPL-Pasten für die GDL-Beschichtung weisen als Grundkomponenten Kohlenstoff und PTFE auf, während die Elektrodenpasten zur GDS-Beschichtung Kohlenstoff und Nafion als Hauptbestandteile enthalten und zunächst ohne Pt-Katalysator („Dummy-Paste“) eingesetzt wurden. Auf der anderen Seite wurden die verfahrenstechnischen Bedingungen für die eingesetzten Beschichtungsverfahren - Profilirakeltechnik- bzw. Raster-Tiefdruckapplikation - abgestimmt, um möglichst planare Beschichtungsflächen zu erzielen, die einen hohen Kontakt zwischen MPL und Elektrodenschichten ermöglichen. Die hergestellten Schichten

wurden mittels Streifenlichtprofilometrie charakterisiert und die erzielten Schichtdicken in Abhängigkeit von den Versuchsparametern ermittelt.

2012:

Mit dem Schwerpunkt Minimierung von Trocknungs-Mikrorissen wurden in der GDL-Beschichtung Modifikationen an Rezepturen und Verfahren vorgenommen. Um eine vergleichbare Hydrophobierung der einbezogenen GDL-Materialien verschiedener Hersteller zu gewährleisten, wurde von Roh-GDLs der Hersteller Freudenberg bzw. Toray ausgegangen und die Hydrophobierungen mittels PTFE-Suspension selbst durchgeführt. Die rezepturellen Variationen der MPL-Paste bezogen sich auf den temporären Zusatz von

- Isopropanol, Glycerin, Ethylenglykol, Polyethylenglykol unter dem Aspekt der Beeinflussung des Trocknungsverlaufs (stufenweise bzw. langsame Trocknung)
- Methylcellulose (Einbringung einer im Trocknungsprozess „vermittelnden Phase“ zum Rissausgleich)
- Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Copolymer, verschiedene Typen (Einbringung einer Polymerphase, die nach dem Trocknungsprozess durch weitergeführte Temperatureinwirkung aufschmilzt und einen Film bildet)

für den Verarbeitungsprozess und die Beeinflussung des Trocknungsverhaltens. Bei allen Zusätzen wurde auf eine temporäre Anwesenheit während der Trocknung gezielt. Die Zusätze wurden im nachfolgenden Sinterprozess für den enthaltenen PTFE-Anteil verdampft bzw. degradiert und abgesaugt. Auf der Basis der erfolgreichen Verarbeitung von Dummy-Suspensionen wurde die Beschichtung von GDS-Material (H2315IX91CX321, Freudenberg) mit Pt-haltiger Elektrodenpaste umgesetzt.

Um eine Vergleichbarkeit des Beschichtungsverhaltens von GDL-Materialien verschiedener Hersteller zu gewährleisten, wurden die Substrate als Roh-GDL beschafft und selbst mit Hilfe von PTFE-Dispersionen hydrophobiert

Für FEM wurden mehrere Serien an MPL-Beschichtungen auf GDL-Materialien durchgeführt. Die erste Musterserie (Muster von 6 cm x 6 cm) wies bereits Pt-Abscheidungen auf. Nach der MPL-Beschichtung wurde bei FEM eine weitere Pt-Schicht aufgetragen, so dass die MPL-Schicht beidseitig von elektrochemisch abgeschiedenem Pt eingeschlossen war. GDL-Materialien von Toray (TGP-H-060) und Freudenberg (H2315IX91) wurden in einer zweiten Serie (Größe 12 cm x 12 cm) mit GDL-Beschichtungen verschiedener Rezepturen versehen, wobei die Roh-GDL teilweise mit einer PEG-Vorbeschichtung versehen wurden (Variante zur Verminderung der Rissbildung in den MPLs). Auf die so hergestellten GDS wurde anschließend bei FEM Platin elektrochemisch abgeschieden, bevor die Muster bei der DECHEMA mit der Elektrodenschicht versehen, in MEAs eingebaut und getestet wurden.

2013:

Die Arbeiten zur Beseitigung von Trocknungsrissen in der MPL-Schicht wurden auf dem Wege der Veränderung der Anteile von Zusatzstoffen weitergeführt. Als weiteres hochsiedendes Lösungsmittel wurde 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacetat (Carbitolacetat) eingesetzt und verfahrenstechnische Variationen zur Trocknung durchgeführt.

Es wurden katalysatorhaltige (Pt) Elektrodenpasten auf Basis des in TP1 entwickelten Polymeren PWN hergestellt, rheologisch an den Beschichtungsprozess angepasst und mittels Rakeltechnik auf GDS-Materialien der Firma Freudenberg (H2315IX91CX321) appliziert. Die Muster wurden teilweise bei FEM mit einer bzw. zwei Pt-Schichten (unter der Elektrodenschicht/über der Elektrodenschicht/über und unter der Elektrodenschicht) versehen, wobei die Sputtertechnik zum Einsatz kam, und an HIAT zum Einbau bzw. Testung in MEAs gesendet.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurden wissenschaftliche Mitarbeiter zu 6,43 PM eingesetzt.

Erzielte Ergebnisse

2010:

Die Auflagen mittels Formrakel (Profilrakel) waren gegenüber der Auflage mittels vergleichbarer Spiralrakel ca. 50 % höher, die Beschichtungsflächen waren glatter. Aus den Versuchen wurden Rückschlüsse auf die Verarbeitungsparameter gezogen, so dass künftige Rakelbeschichtungen grundsätzlich mit Profilrakeln bei einer „Standard“-Beschichtungsgeschwindigkeit von 10 mm/s durchgeführt wurden. Als Zwischenergebnis wurden die zur Sicherung der Verarbeitbarkeit mittels Rakel- bzw. Druckverfahren geeigneten Anteilsbereiche in den (Flüssig-) Bestandteilen der Siebdruck- bzw. Druckpastenrezepturen ermittelt. Die mit den 20 µm-, 60 µm- bzw. 100 µm-Profilrakeln beschichtbaren Flächenmassen liegen zwischen 5 g/m² und 23 g/m² Feststoff, wobei die Flächenmassen mittels Arbeitsgeschwindigkeit und Feststoffgehalt der Beschichtungspaste in Grenzen variierbar sind. Im Tiefdruckverfahren wurde mit einer Raster-Tiefdruckwalze mit 25er Raster gearbeitet, die einen Nassauftrag von 60 µm Paste ermöglicht.

2011:

Aus der Vielzahl der untersuchten Rezepturen für die GDL-Beschichtung (MPL-Auftrag) wurden die hinsichtlich Benetzungs- und Verarbeitungseigenschaften für die Beschichtungen am besten geeigneten ermittelt. Als Beschichtungsverfahren für die GDL erwies sich das Profilrakelverfahren als geeignet. Die Beschichtungsgüte und -dicke lassen sich aufgrund der Scherverdünnung (Strukturviskosität) der Paste in gewissen Grenzen durch die Beschichtungsgeschwindigkeit beeinflussen. Das Tiefdruckverfahren erwies sich für GDL-Beschichtung als nicht geeignet. Trotz umfangreicher Variation der Oberflächenspannungen (OFS) der Druckpasten wiesen diese entweder keine ausreichende Benetzung (OFS hoch) auf oder führten zum Aufschäumen der Beschichtung (OFS niedrig), offensichtlich aufgrund der Erzeugung eines Unterdrucks/Einsaugens von Luft im Moment der Trennung des Substrats (GDL) von der Rasterwalze.

Für die GDS-Beschichtung (Elektrodenschicht mit Dummy-Dispersionen) wurden Rezepturen mit guten Benetzungseigenschaften und angepasster Rheologie hergestellt, die zum einen mittels Profil-Rakeltechnik, zum anderen auch mittels Raster-Tiefdrucktechnik verarbeitet wurden. Es ist mit beiden Verfahren möglich, gut benetzende, schaumfreie Beschichtungen zu erzeugen. Die Beschichtungsgüte und -dicke ist auch hier bei der Profilrakelbeschichtung durch die Beschichtungsgeschwindigkeit beeinflussbar. Bei erhöhter Scherung (Rakelgeschwindigkeit) kommt es aufgrund der Strukturviskosität der Paste zur Viskositätserniedrigung und zu einer Erhöhung der aufgetragenen Flächenmasse.

2012:

Durch eigene Hydrophobierung von Roh-GDL-Material wurde eine einheitliche Ausgangsbasis für die MPL- Beschichtung der Substrate verschiedener Hersteller geschaffen. Mittels Rezepturanpassungen und Verfahrensmodifikation konnten Mikrorisse in den MPL-Schichten minimiert aber nicht vollständig beseitigt werden. Die Pt-haltige Elektrodenpaste (Siebdruckpaste von HIAT) konnte nach rheologischer Einstellung (Viskositätssenkung) mit der Rakeltechnik erfolgreich als plane und homogene Beschichtung mit einer Flächenmasse von 1 mg/cm² (PTFE-Gehalt 10 m%) auf das GDS-Material aufgebracht werden.

2013:

Durch den Zusatz von etwa 10 Masseteilen Carbitolacetat zur MPL-Pastenrezeptur (100 Masseteile) und eine stufenweise Trocknung der Beschichtung nach dem Rakelprozess konnte die Qualität der Beschichtung nochmals deutlich verbessert werden. Die verbleibenden Mikrorisse liegen in der Größenordnung von ca. 2-3 µm und treten in deutlich

verminderter Häufigkeit gegenüber der Ausgangsrezeptur und auch gegenüber allen anderen Rezepturvarianten auf. Die Applikation der Platin-haltigen Elektrodenpaste von HIAT mittels Profilrakeltechnik erfolgte nach Einstellung der Viskosität und des Benetzungsverhaltens erfolgreich. Die Testung der an HIAT gesandten und dort in MEAs mit Nafion-Elektrode eingebauten GDEs (zum Teil bei FEM besputtert) konnte aufgrund der im Vorhaben sehr spät erfolgten Bemusterung nur noch teilweise erfolgen (Bereitstellung von PWN aus TP1 erst im letzten Vorhabensabschnitt, HIAT testete zu dem Zeitpunkt auch eigene PWN-Muster). Es konnte im Bearbeitungszeitraum nur noch die MEA mit PWN-Elektrode ohne Pt-Besputterung aus der FILK-Herstellung getestet werden. Im Ergebnis zeigte sich gegenüber der bei HIAT im gleichen Aufbau getesteten mittels Siebdruck hergestellten Elektroden-schicht eine geringfügig niedrigere Leistungsfähigkeit bei prinzipiell parallelem Verlauf der beiden U-I-Kennlinien.

2.1.3 MEA-Herstellung und Charakterisierung (DECHEMA)

Die Optimierung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA), insbesondere im Umgang mit nicht-fluorierten Membranen, ist eine besondere Herausforderung. Die Effizienz der MEA in der Brennstoffzelle hängt im Wesentlichen von der Qualität der jeweiligen Reaktions- bzw. Diffusionsschichten, der jeweiligen Katalysatoraktivität und den Transporteigenschaften, der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit der unterschiedlichen Komponenten und nicht zuletzt von der Verbindung zwischen Membran und Elektroden ab. In diesem Arbeitspaket wurden die Arbeiten auf den Einsatz von Kohlenstoff-Hohlkugeln als neuartiger Katalysatorträger (vom MPI Mülheim, TP2) und von nicht- bzw. teilfluorierten Membran fokussiert. Bei der MEA-Herstellung wurden prinzipiell zwei Strategien verfolgt. Die Eine bestand darin die Membran mit der Katalysator direkt zu beschichten (Catalyst Coated Membran, CCM) und wurde am ZSW verfolgt. Am DFI wurde das Sprühen der Gasdiffusionselektroden mit der Katalysatorpaste (Catalyst Coated Electrode, CCE) und anschließend das Heizpressen der Elektroden mit der Membran vorgezogen. Beide Techniken bieten Vor- und Nachteile, auf die an der Stelle nicht weiter eingegangen wird.

Einsatz von Kohlenstoff-Hohlkugel in die Reaktionsschicht

Hierbei wurde u.a. der Einfluss von Kohlenstoffhohlkugel (Hollow Graphitized Spheres - HGS) als Pt-Katalysatorträger in der Kathode auf die Zelleistung der DMFC untersucht. Die HGS wurden im MPI für Kohlenforschung in Mülheim hergestellt (TP2). In Abbildung 6 ist schematisch der Syntheseweg von HGS dargestellt. Diese Herstellroute besteht aus den folgenden Schritten: (i) Herstellung einer mesoporösen SiO_2 -Schale, (ii) Imprägnierung der mesoporösen Struktur mit Katalysator-Präkursor, (iii) Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase und anschließend Auflösen des SiO_2 -Kerns mit einer HF/HCl-Lösung.

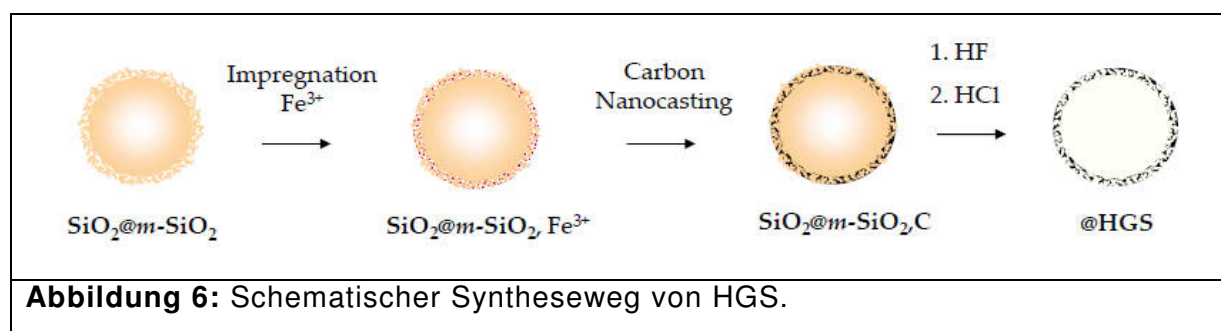


Abbildung 6: Schematischer Syntheseweg von HGS.

In Abbildung 7 sind am MPI aufgenommene TEM-Bilder von unbeladenen und mit Pt beladenen HGS dargestellt.

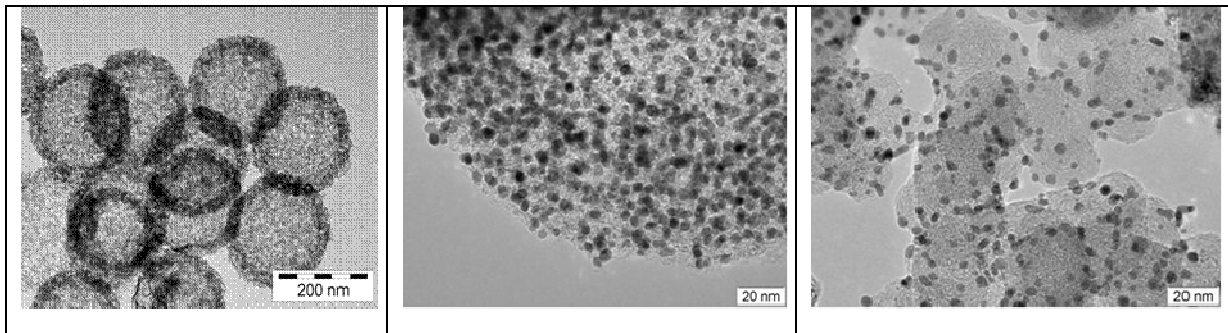


Abbildung 7: TEM-Bilder von (Links) HGS, (Mitte) 30 Gew.% Pt-HGS und (Rechts) 30 Gew.% Pt-Vulcan; Die mittlere Partikelgröße betrug ca. 200 nm für HGS, 4,5 nm für Pt auf HGS und 4,1 nm für Pt auf Vulcan.

Das HGS-Trägermaterial wurde anschließend am DFI mit Hilfe eines nass-chemischen Imprägnier-Verfahrens in Formaldehyd mit ca. 30 Gew.% Pt beladen (TP2) und auf eine Gasdiffusionsschicht (CH2315I3 CX190, Freudenberg GmbH) mit mikroporöser Schicht (MPL) gesprüht. Hierbei wurde die Katalysatorbeladung zwischen $1,6$ und $3,3 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ variiert. Beim nächsten Schritt wurden die jeweiligen Pt-HGS-Kathoden mit einer $2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ PtRu-Anode (Pt:Ru 1:1at) + 10 % Nafion + 20% PTFE auf Toray-TGP-H-60 und einer Polymer-Membran zusammen gepresst (7 bar, 130°C , 4 min) und in einer 5 cm^2 DMFC getestet. Abbildung 8 zeigt eine MEA mit einer SPS-PBI-Membran aus TP1 sowie den DMFC-Teststand. Zum Vergleich wurde eine MEA mit einer herkömmlichen Pt-Vulcan Kathode mit derselben Beladung verwendet. Es wurden Strom-Spannungs-Kennlinien bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken mit Sauerstoff und Luft aufgenommen. Aus Übersichtsgründen werden im Folgenden nur das U-I-Verhalten der MEA mit 2 mg cm^{-2} gezeigt. Ein Überblick über die sonstigen Ergebnisse ist in Tabelle 1 gegeben.

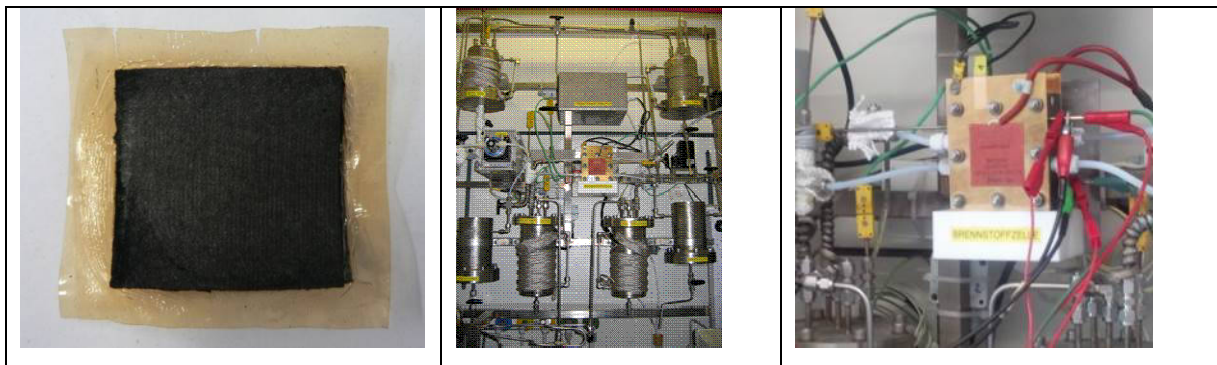


Abbildung 8: (Links) MEA mit einer SFS-PBI-Membran (Ergebnisse wurden in Schlussbericht TP4 präsentiert) und (rechts) DMFC-Messstand.

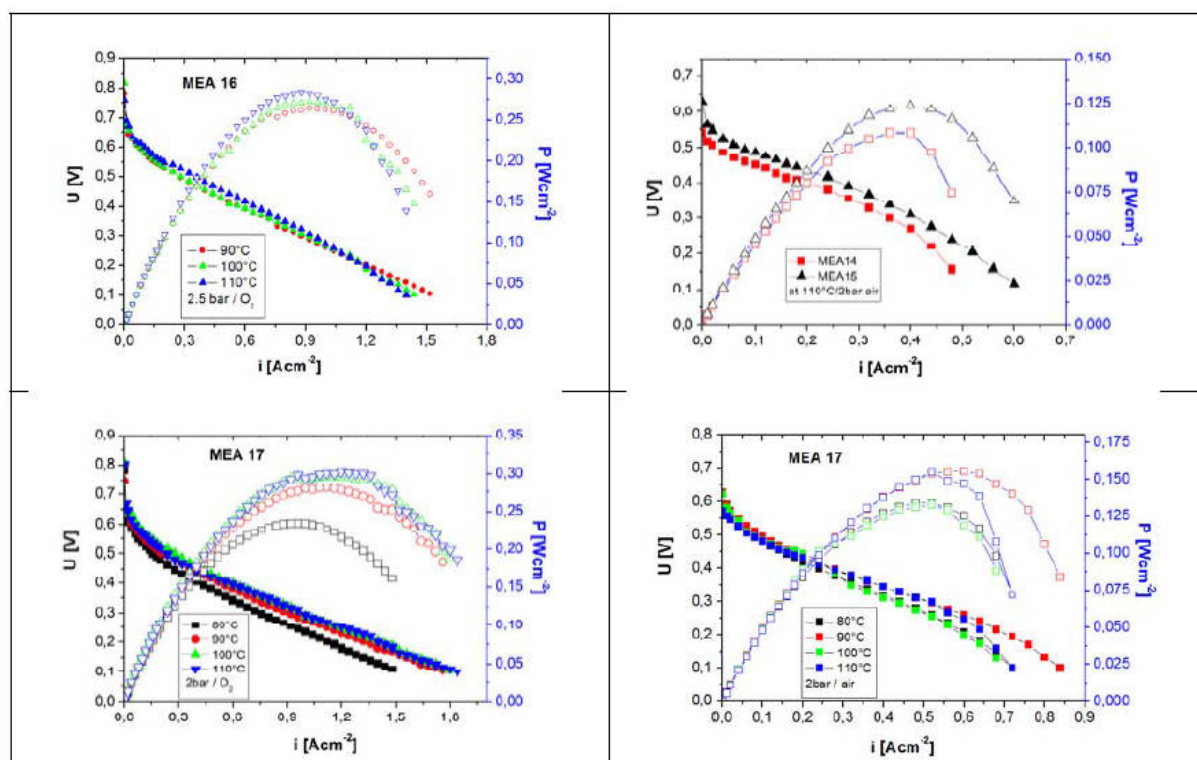


Abbildung 9: UI-Verhalten repräsentativer MEA mit Nafion117 und (Links) Sauerstoff oder (rechts) Luft. Siehe die jeweiligen Elektrodenbeladungen in Tabelle 1.

MEAs/Kathode-Kat. Träger	Pt-Beladung / $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$		$P_{\text{max}} / \text{mW cm}^{-2}$	
	Anode	Kathode	Sauerstoff	Luft
MEA5/HGS	2 (37,5wt%)	1.6 (30wt%)	223	110
MEA6/Vulcan	2 (37,5wt%)	1.6 (30wt%)	200	105
MEA14/HGS	2 (37,5wt%)	2.0 (30wt%)	200	110
MEA15/Vulcan	2 (37,5wt%)	2.0 (30wt%)	220	120
MEA20/HGS	2 (37,5wt%)	3.3 (30wt%)	160	100
MEA10/Vulcan	2 (37,5wt%)	3.3 (30wt%)	250	179
MEA17/ HGS _{850°C}	2* (50wt%)	2.0 (40wt%)	310	160
MEA16 /Vulcan	2* (50wt%)	2.0 (30wt%)	290	140

* MEA mit PtRu-HiSpec12100 als Anoden-Katalysator

Tabelle 1: Zusammenfassung der Zusammensetzung und max. Leistungsdichten der MEAs bei 2 bar und 110°C mit Ausnahme von MEA16 bei 2,5 bar.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung und max. Leistungsdichten der MEA in Abhängigkeit vom Kat-Träger und der Pt-Beladung zusammengefasst. Eine deutliche Verbesserung der Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Pt-Beladung wurde bei MEAs mit HGS und Vulcan bei kleiner bzw. großer-Pt-Beladung erreicht. Die höchste Leistungsdichte aller MEAs wurde mit MEA17 erzielt. Dies kann auch die Erhöhung der Pt-Konzentration und den Einsatz von HISPEC12100 bzw. HGS_{850°C} zurückgeführt werden. Der HGS_{850°C}- Kat-Träger wurde am Max-Planck Institut Mühlheim nach Herstellung bei 850 °C behandelt, um seine Korrosionsanfälligkeit/Degradation zu vermindern.

Optimierung der Elektroden-Membranen-Kontaktierung bei MEA mit nicht-fluorierten Membranen

Zwecks Kontaktierung werden am DFI die Elektroden mit 1 mg cm^{-2} Nafion vor dem Heißpressen mit fluorierten Membranen wie z.B. Nafion117 besprüht. Diese Beladung reicht in der Regel nicht aus, um nicht-fluorierte Membranen zufriedenstellend mit den Elektroden zu kontaktieren. Im Projektzeitraum wurde uns leider keine Ionomer-Paste von den Membran-Herstellern aus TP1 zur Verfügung gestellt, sodass eine Erhöhung des Nafion-Anteils an der Elektroden-Membran-Grenzfläche als die einzige Alternativstrategie erschien, wobei der Einsatz von Nafion bei $T > 100^\circ\text{C}$ bekannterweise problematisch ist. Beschichtungsversuche mit bis zu 10 mg cm^{-2} Nafion wurden mit Säureüberschuss-Blendmembranen durchgeführt. Leider konnte keine Verbesserung der Anbindung erzielt werden.

Fazit: Durch den Einsatz von HGS als Katalysatorträger in die Kathode, wurde, vor allem bei hohen Pt-Konzentrationen (40%), eine Steigerung der Leistungsdichte im Vergleich zu MEA mit einer Pt-Vulcan-Kathode beobachtet. Bei hoher Pt-Beladung ($\geq 2 \text{ mg cm}^{-2}$) allerdings, wiesen die auf HGS basierten Elektroden eine deutlich stärkere Dicke als die auf Vulcan basierten GDE auf, was zur Limitierung des Stofftransports bzw. zum Einbruch der Zelleistung führte. Über die Ergebnisse zu den Tests mit nicht- oder teilfluorierten Membranen wurde im Schlussbericht TP4 ausführlich berichtet. Bis auf ein paar Ausnahmen blieben diese leider deutlich unterhalb der Erwartungen. Dabei schnitt die MEA mit der teilfluorierten SFS-PBI Membran vom ICVT deutlich besser ab als die MEA mit nicht-fluorierten Membranen. Die am DFI erprobten Säure-Überschussmembranen (SPSU-PBIOO) vom ICVT waren nicht methanolbeständig. Aufgrund der Gasundichtigkeit konnte zudem keine aussagekräftige Strom-Spannungskennlinie an MEA mit verstärkten Polymer-Strukturen weder vom ICVT noch vom IPF aufgenommen werden. Es wurde außerdem kein Ionomer als Substitution für Nafion in der Paste bzw. Reaktionsschicht von den TP1-Partnern geliefert.

2.1.4 Verfahrensoptimierung Pulse-Plating (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Die Katalysatormaterialien wurden galvanisch durch Pulse-Plating-Technik optimiert auf den GDLs aufgebracht. Die geeigneten Rahmenbedingungen, sowie ein geeignete Arbeitsfenster für die reproduzierbare Abscheidung in einer am fem entworfenen und konstruierten Beschichtungszelle (AP 1.3) für Proben mit den geforderten Maßen von $10 \times 10 \text{ cm}$ wurden festgelegt.

Durchgeführte Arbeiten

Die Katalysatormaterialien Platin und Ruthenium wurden galvanisch aus wässrigen Elektrolyten unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Prozessparameter, insbesondere nach verschiedenen Vorbehandlung/Aktivierungsmethoden mittels Pulse-Plating-Technik auf die verschiedenen GDLs der Firma Freudenberg in nano-skaliger Form in einer eigens dafür konstruierten Beschichtungszelle aufgebracht. Es wurden Beschichtungen mit Platin und Ruthenium, mit Platin auf Ruthenium und mit Ruthenium auf Platin erfolgreich durchgeführt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 8 MM zu 75 % und ein technischer Mitarbeiter (HPA C) 7 MM zu 35 % eingesetzt.
 - Es wurden keine Geräte angeschafft

- Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Die homogene Verteilung der Katalysatormetalle konnte in der Beschichtungszelle durch die Optimierung der Abscheidebedingungen der Prozessparameter weiter verbessert werden. Damit wurde insbesondere die Verteilung der Metallpartikel in die Tiefe der GDL optimiert. Die Menge an Platin auf der GDL wurde bis auf ca. 0,30 mg/cm² erhöht. Es wurden dann Proben mit einer Größe von 60 x 60 mm am fem beschichtet und bei den Partnern KWI (FS 4) und ZBT (FS 6) getestet. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine sehr aktive (Platinmetall) Katalysatoroberfläche.

2.1.5 Optimierung Partikelgröße und Belegungsichte (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Die galvanischen Abscheideparameter wurden im Hinblick auf ein optimales Arbeitsfenster, basierend auf den Ergebnissen des vorausgegangenen Screenings (AP 2.1.4), für die Abscheidung kleinster Nanopartikel ausgewählt. Im Interesse eines möglichst geringen Edelmetallverbrauchs wurde die aufgebrauchte Katalysatormenge minimiert.

Durchgeführte Arbeiten

Die Katalysatormaterialien Platin und Ruthenium wurden galvanisch aus wässrigen Elektrolyten unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Prozessparameter, insbesondere nach verschiedenen Vorbehandlung/Aktivierungsmethoden mittels Pulse-Plating-Technik auf die verschiedenen GDLs der Firma Freudenberg und Firma Toray in nano-skaliger Form in einer eigens dafür konstruierten Beschichtungszelle aufgebracht. Es wurden Beschichtungen mit Platin und Ruthenium, mit Platin auf Ruthenium und mit Ruthenium auf Platin erfolgreich durchgeführt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 9,5 MM zu 75 % und ein technischer Mitarbeiter (HPA C) 7 MM zu 35 % eingesetzt.
 - Es wurden keine Geräte angeschafft
 - Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Durch die Variation der Elektrolytkomponenten (Metallgehalt, Metallsalze, Zusätze, Zusammen-setzung der Elektrolyte) und der Abscheideparameter, wie z. B. die primären Pulse-Plating Bedingungen (On-, Off- Zeiten, Maximale Pulsstromdichte, etc.) aber auch durch die Variation der Elektrolyttemperatur und der Anordnung von Anode zu Katode, wurden die Abscheidebedingungen im Hinblick auf die Keimbildung und das Keimwachstum der Platin-metalle, sowie die Menge und Verteilung der Katalysatorpartikel auf den Gasdiffusionsschichten modifiziert. Es ist gelungen die singuläre Abscheidung der beiden Platinmetalle auf den Kohlenstoffpapieren zu kontrollieren und die Rahmenbedingungen (Arbeitsfenster) für optimierte Abscheidebedingungen bei der späteren Beschichtung der Gasdiffusionsschichten mit Katalysatorpartikeln, festzulegen.

**Arbeitspaket 2.2: Optimierung der MEA-Assemblierung bestehend aus IL/
Trägerpolymer und GDE (ZBT)**

Die durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse sind unter 5.3.11.ff zusammengetragen, da ein direkter Zusammenhang zwischen den einzelnen Arbeitspaketen besteht.

Arbeitspaket 3: Suspensionen**Arbeitspaket 3.1: Tinten und Pasten****3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 Siebdruckpastenkomponenten/ Siebdruckpastenherstellung/
3.2.1 Optimierung Siebdruckpastenzusammensetzung (HIAT)**

Verwendung der Zuwendung

Der Einfluß der Zusammensetzung der Pasten auf Ihre Verarbeitbarkeit wurde untersucht.

Durchgeführte Arbeiten

2010: Die Komponenten wurden definiert. Herkömmliche Komponenten wurden herangezogen, der Einfluß der Polymerkomponente in der Paste wurde anhand der in Nieder- und Hochtemperaturbereich eingesetzten Komponenten Nafion und Teflon untersucht. Der Zusatz hochsiedender Lösemittel wurde variiert. Siebdruckpasten wurden hergestellt und auf Ihre Siebdruckfähigkeit untersucht. Ein rheologischer Meßplatz wurde aufgebaut und ein Meßprogramm erarbeitet.

2011: Die Komponenten wurden definiert. Herkömmliche Komponenten wurden herangezogen, der Einfluß der Polymerkomponente in der Paste wurde anhand der in Nieder- und Hochtemperaturbereich eingesetzten Komponenten Nafion und Teflon untersucht. Eine Paste auf Basis der Polymere aus TP1 (PBI-OO, SFS028) wurde hergestellt (AP3.1). Die rheologischen Eigenschaften wurden untersucht (AP 3.2).

2012: Die Siebdruckpasten- Komponenten wurden weiter angepasst. Nafion- und Teflon-Dipsersionen wurden mit einem Etek-Katalysator (30% auf Kohle) verarbeitet. Aus Polymeren aus TP1 (SFS01, PWN2010) wurden Dispersionen hergestellt (AP3.1). Diese wurden ebenfalls zur Pastenpräparation eingesetzt. Die rheologischen Eigenschaften wurden untersucht (AP 3.2).

2013: Pasten auf Basis der Polymere aus TP1 wurden hergestellt. PWN-basierte Dispersionen wurden optimiert. Die Lösemittelzusammensetzung wurde der Pastenzusammensetzung angeglichen, ein Gemisch aus Wasser und CA (10:3) wurde zum Dispergieren des phosphonierten Polymers PWN2010 eingesetzt (AP3.1).

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein Dr. Chem zu 13,5 MM eingesetzt.
 - Ein Rheometer (proRheo) wurde angeschafft.
 - Es wurden keine Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

Erzielte Ergebnisse

2010: Pasten mit der Zusammensetzung aus Katalysator Hispec13100, Nafion- bzw. Teflon-Dispersion, Wasser und Polyethylenglycol mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.% ergaben siebdruckfähige Pasten.

Die rheologischen Untersuchungen zeigen eine schnelle Strukturholung der Pasten. Zur Erfassung eines reproduzierbaren Parameters (Viskosität) zur Qualitätskontrolle bedarf es aufgrund der Austrocknung der Pasten eines geschlossenen Meßkörpers sowie einer Vorschichtung von mind. 200 sec.

2011: Pasten mit der Zusammensetzung aus Katalysator Hispec13100, Nafion- bzw. Teflon-Dispersion, Wasser und Polyethylenglycol mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.% ergaben siebdruckfähige Pasten. Die Polymerblend-Paste war ebenfalls siebdruckfähig.

2012: Pasten mit der Zusammensetzung aus Katalysator Etek, Nafion- bzw. Teflon-Dispersion, Wasser und Polyethylenglycol mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.% ergaben siebdruckfähige Pasten. Die Elektroden-Pasten auf Grundlage der TP1-Polymere waren ebenfalls siebdruckfähig.

2013: Pasten auf der Basis der PWN-Dispersionen mit dem Katalysator E-Tek (30% auf Vulkan) ergaben siebdruckfähige Pasten. Das Verhältnis Polymer zu Katalysator wurde auf 10/90 reduziert, als Lösemittel wurden Wasser und CA eingesetzt. Der Feststoffgehalt lag bei 20 Gew.%.

3.1.4 Entwicklung von Lösungsmittelsystemen (ZSW)

Verwendung der Zuwendung

Die Arbeiten am ZSW wurden im Rahmen des Projektes auf die Entwicklung von neuartigen Elektrodenschichten auf den alternativen zu Nafion Membranen für die MT-DMFC fokussiert.

Durchgeführte Arbeiten

Die Eigenschaften einer Katalysatorschicht sind signifikant von der Zusammensetzung der entsprechenden Katalysatorsuspension abhängig. Obwohl die flüssige Phase bei der Verarbeitung der Katalysatorsuspension meistens verloren geht, hat diese einen bedeutsamen Einfluss auf die Schichtqualität und derer Haftung zum Substrat. Besonders gilt es für die Katalysatorschichten, die durch das etablierte am ZSW Air Brush Verfahren hergestellt werden.

Deswegen wurde in dem Arbeitspaket einige Dispersionsmittel und Additive mittels Tropfenverfahren untersucht und deren Einfluss auf die Wassertropfeneigenschaften (Tropfendurchmesser und Tropfenmasse) auf den unterschiedlichen Substratoberflächen festgestellt.

Vor dem Projektstart wurde am ZSW für die DMFC- Anwendung folgende Rezepturen für die Katalysatorsuspension verwendet:

Anode	Kathode	
1 g PtRu-Balck	1g Pt-Black	1g 40% Pt/C
10 g Millipore Wasser	10 g Millipore Wasser	30 g Millipore Wasser
1,17g Nafion Lösung (15%)	0,75 g Nafion-Lösung (15%)	6,67 g Nafion-Lösung (15%)

Tabelle 2: Zusammensetzung der konventionellen ZSW- Katalysatorsuspensionen für die DMFC-Anwendung

- **Vorteile:**

1. Sehr gute Haftung Nafion-Membran/Katalysatorschicht
2. Die Elektroden sind sehr dünn (ca. 20-40 μ) bei höher Katalysatorbelegung (5-6 mg/cm²)

- **Nachteile:**

1. Homogenisierungsdauer ca. 2-3 Tage durch Rühren
2. Bei geringer Relativfeuchte und heißem Sprühtisch (gegen 100°C) ist die Funkenbildung beim Sprühen möglich: dank dem Alkoholanteil in der Nafion-Lösung
3. Die Haftung Membran/Katalysatorschicht für die alternativen ICVT-Membranen oft nicht zufrieden stellend

Für die bessere Verarbeitbarkeit und Prozess-Sicherheit sollte die zu entwickelnde Katalysatorsuspension folgende Anforderungen erfüllen:

- Keine brennbare oder giftige Dispersionsmittel und Additive
- Möglichst kleiner Kontaktwinkel zwischen Suspensionstropfen und Membran durch die Minimierung der Oberflächenspannungen des Wassers
- Relativ geringer Siedepunkt von Dispersionsmittel
- Zeitliche Stabilität der Katalysatorsuspensionen
- Keine negative Auswirkung auf die Katalysatoraktivität und MEA-Degradation
- Geringe Viskosität

Hier sind einige Dispersionsmittel für die Katalysatorsuspensionen, die aktuell in der Literatur diskutiert werden.

Anode:

- Wasser
- Ethylenglykol
- N-methylpyrrolidon (NMP)
- N,N- Dimethylformamid (DMF)
- N,N- Dimethylacetamid (DMA)
- Dimethylsulfoxid (DMSO)

Kathode:

- Wasser
- Ethylenglykol
- NMP
- Acetonitril

Alle diese Dispersionsmittel sind stark polar, hydrophil und die meisten giftig.

Als aussichtreiche wurden im Rahmen des Projektes folgende Dispersionsmittel und Additive untersucht:

- | | |
|-----------|----------------------|
| 1. Wasser | 3. Triton X100 |
| 2. Aceton | 4. Polyethylenglycol |

Als Referenz wurde Isopropanol verwendet.

Die meisten Versuche wurden mittels des Tropfenverfahrens durchgeführt: die Lösungs- bzw. Suspensionstropfen wurden dank einer feinen abgeschliffenen Spritzenkanüle (0,6- 0,8 mm Durchmesser) auf die Substrate mit unterschiedlichen hydrophob/ hydrophilen Eigenschaften aufgetragen, vermessen und ausgewertet.

In der Abbildung 10 sind Ergebnisse derartigen Untersuchungen für die kommerzielle Nafion 115- und aus dem TP1 stammende sPSU-PBIOO- Membran präsentiert.

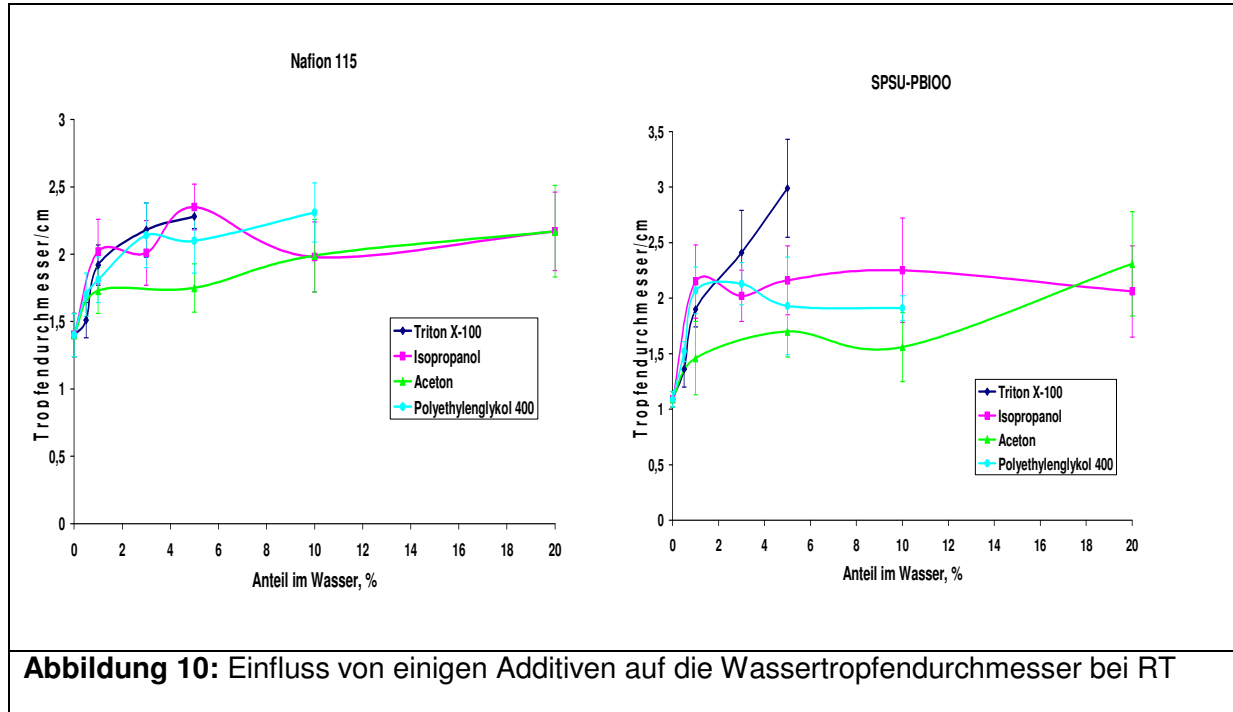
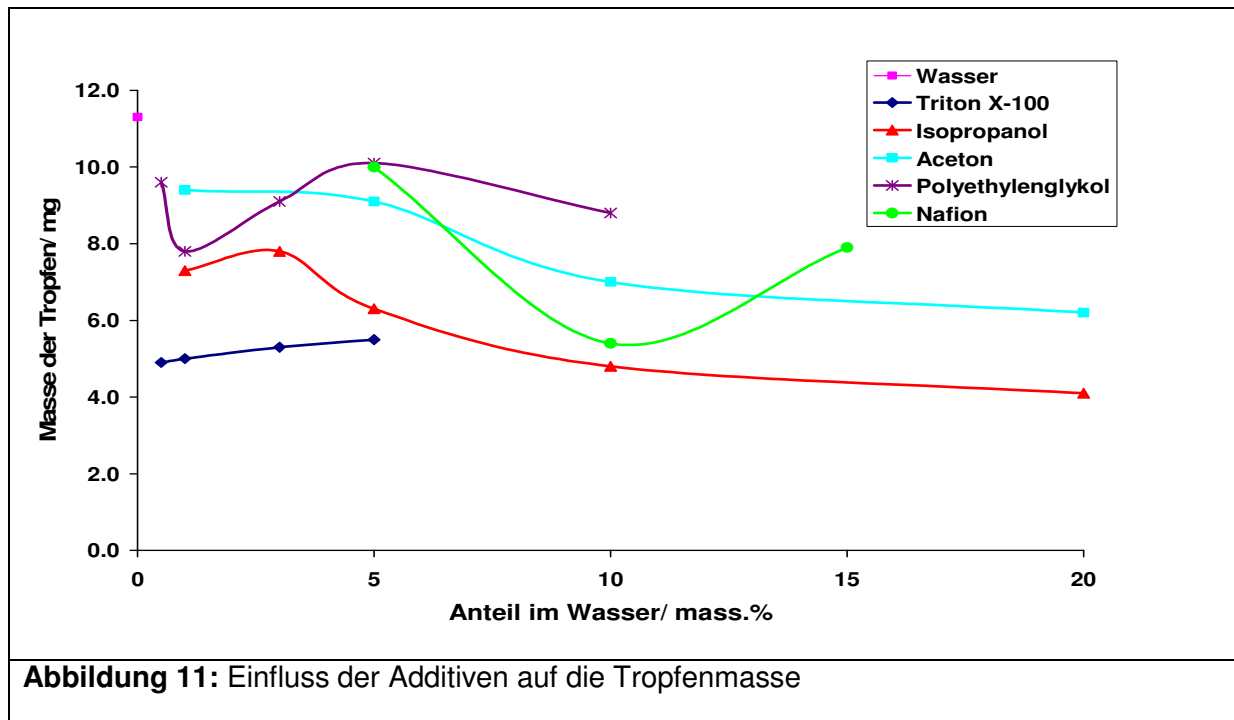


Abbildung 10: Einfluss von einigen Additiven auf die Wassertropfendurchmesser bei RT

Man sieht etwas kleinere Tropfendurchmesser für reines Millipore Wasser auf der sPSU-PBIOO- Membran, was für höhere Membran-Hydrophobie spricht. Der Einfluss von meisten Additiven auf den Tropfendurchmesser ist sehr ähnlich für die beiden Membranenarten und spiegelt in der höheren Membran-Hydrophilie wider. Eine Ausnahme stellt Triton X-100 dar, das signifikant stärker auf die Hydrophilie der TP1-Membran als für Nafion 115 auswirkt.

Für die Katalysatorbeschichtung durch das Sprühverfahren ist es nicht nur die Hydrophilie des Substrates, sondern auch die Größe der versprühten Partikeln wichtig. Der Einfluss der obigen Additiven auf die Tropfenmasse wurde mittels des Wiegens bestimmt und in der Abbildung 11 ist zu sehen. Man merkt, dass Triton X-100 effizienter als die übrigen Additive ist und schon bei sehr kleinen Mengen (<0,5%) die Tropfengröße reduzieren lässt.



Diese Erkenntnisse über die Partikelmaßen der Dispersionsmittel und Additiven können sich relativieren, wenn man die Tropfenmassen in den Modelversuchen und die Masse von mittels der Sprühpistole erzeugten Tropfen vergleicht (Abbildung 12). Die realen Tropfen bei dem Sprühverfahren können über 5.000-fach kleiner als die Modeltropfen sein und sie besitzen dazu eine Menge der kinetischen Energie; damit stellen sie ein komplexeres System dar.

Um den Einfluss der Additiven auf die Verarbeitbarkeit der Katalysatorfarbe festzustellen, wurden die obigen Additive zum Modellsystem auf der Basis von Vulkan XC 72 und 15%-gen Nafion-Lösung als Bindemittel zugegeben, durch das Rühren 2-3 Tage homogenisiert und auf die Nafion 115 Membran mit der gleichen Belegung von 0,2 mg Vulkan XC 72/ cm² versprüht. Dadurch wurde festgestellt, dass mittels der Zugabe von unterschiedlichen Additiven ähnlich homogene Schichten erzeugt werden können.

Zum Beispiel mit 0,5% Triton X-100 oder mit 0,5% Polyethylenglykol können Schichten hergestellt werden, die mit denen bei 20% Aceton in der Suspension vergleichbar sind. Höhere Konzentration von Triton X-100 und Polyethylenglykol führt zu weniger homogenen Schichten. Aus den Ergebnissen folgt, dass für eine neuartige Katalysatorsuspension eine kleine Menge von Triton X-100 oder Polyethylenglykol im Wasser von Vorteil wäre.

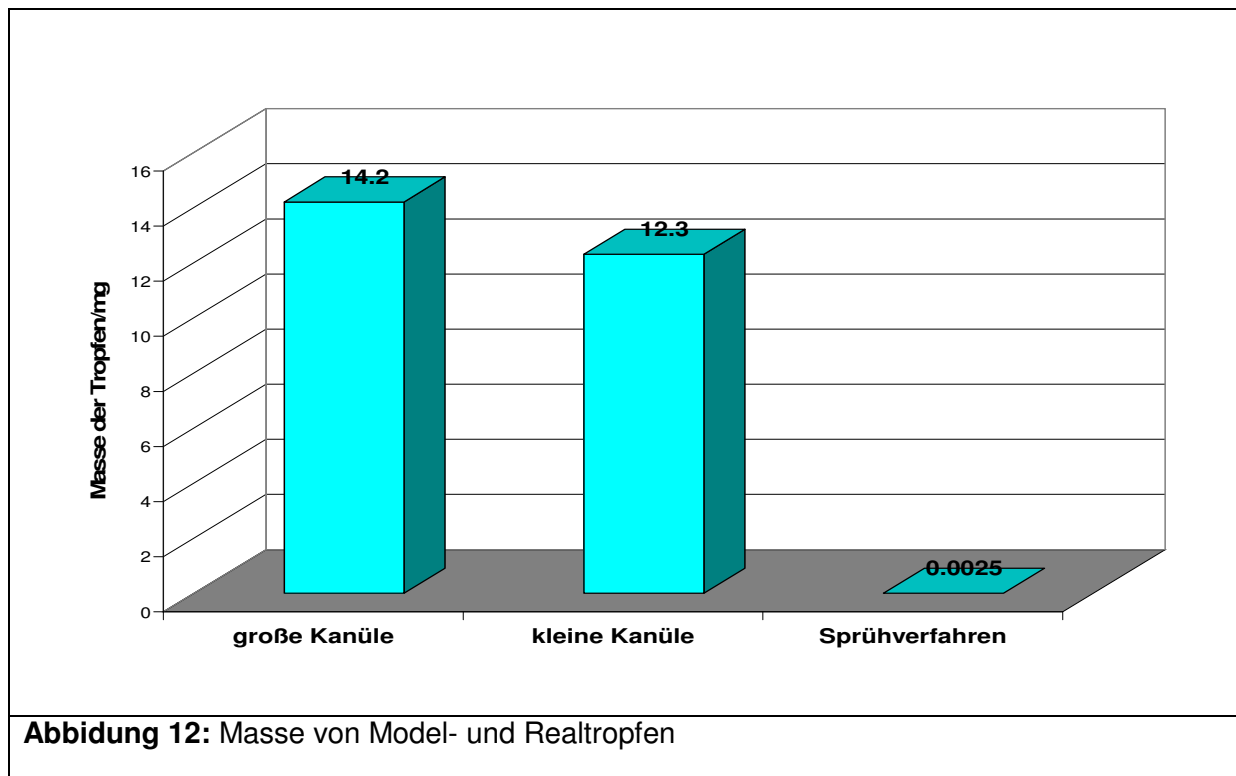


Abbildung 12: Masse von Model- und Realtropfen

3.1.5, 3.1.6 Entwicklung einer neuartigen Anoden- Katalysatorsuspension (ZSW)

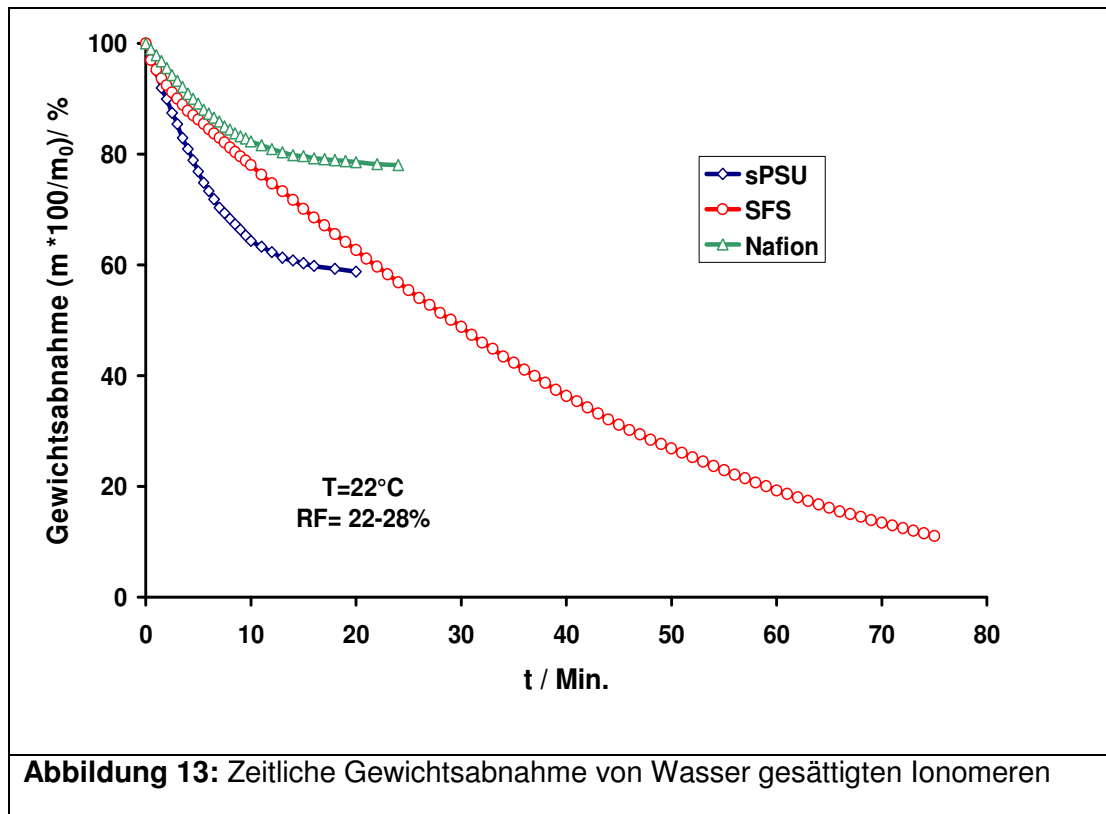
Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten im TP1 wurde als Alternative zum Nafion Ionomer in der Anodenkatalysatorschicht das sulfonierte Polysulfon (sPSU) oder das teilfluorierte sulfonierte Polyether (SFS) vorgeschlagen und geliefert. Neben hoher chemischer und thermischer Stabilität besitzen sPSU und SFS eine hervorragende Protonen- Leitfähigkeit. Diese wurde am ZSW in einer vergoldeten Edelstahl-brennstoffzelle bei den realen Zell-Betriebsbedingungen (130°C, p= 2,8 bar abs.) und bei dem beidseitigen Wasserzufuhr gemessen. Die Protonen-Leitfähigkeit von einigen alternativen Polymeren ist in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Polymer	Membrandicke, µm	Leitfähigkeit in H ₂ O, S* cm-1
Nafion 115	125	0,125
sPSU	190	0,150
sPSU- 6,5% PBIOO	50	0,076
sPSU- 8 % PBIOO	44	0,054
SFS- 14% F6PBI	40	0,027
SFS-18%F6PBI	30	0,010

Tabelle 3: Spezifische Leitfähigkeit der Polymere im Wasser bei 130°C

Die Leitfähigkeit des reinen SFS-Polymers wurde nicht gemessen, da wegen dessen enormen Quellung im Wasser eine kompakte SFS-Membran nicht hergestellt werden konnte.

Diese Eigenschaft ist aus der Abbildung 13 ersichtlich, wo die Wasseraufnahmefähigkeit von sPSU und SFS bei Raumtemperatur (RT) durch die Gewichtsverluste von Wasser gesättigten Ionomeren bestimmt wurde.



Man sieht, dass SFS bei RT über 9-fache Trockenpolymermasse Wasser aufnehmen und abgeben kann. Für sPSU und Nafion ist das nur 0,7- und 0,25-fach entsprechend. Nach der Vernetzung mit dem basischen Polymer PBIOO oder F6PBI sinkt die Leitfähigkeit des Blend-Polymeres mit der steigenden PBIOO- oder F6PBI-Konzentration (s. Tabelle 2). Da die DMFC-Anode am meisten den harten Betriebsbedingungen einer MT-DMFC ($T=100-150^{\circ}\text{C}$, $p=3-5$ bar abs., 1-4 M MeOH) ausgesetzt ist, wurde die Katalysatorsuspensionsrezeptur zuerst für die Anode optimiert. Statt 15%-iger Nafion-Suspension wurden am ZSW entwickelten 2%-ige sPSU – oder 7% SFS- Suspension verwendet.

Der Herstellungsprozess besteht aus folgenden Schritten:

1. Aus dem sPSU wird durch das Auflösen in NMP eine Membran hergestellt.
2. Die sPSU-Membran wird in 0,5 M H_2SO_4 protoniert.
3. Die protonierte sPSU-Membran wird in einer wässrigen 10%-igen Triton X-100 Lösung oder 1:1 Wasser/Isopropanol- Gemisch ca. 5-10 Stunden in einem Ultraschallbad behandelt, bis eine klare Dispersion entsteht. Der Isopropanol-Anteil wird mittels des Abdampfens bei 80°C durch das gleiche Volumen des Millipore- Wassers ersetzt.
4. Das protonierte SFS wird direkt ohne Membran herzustellen in 1:1 Wasser/Isopropanol- Gemisch ca. 5-10 Stunden in einem Ultraschallbad behandelt. Der Isopropanol-Anteil wird ebenso mittels des Abdampfens bei 80°C durch das gleiche Volumen des Millipore- Wassers ersetzt.

Man merkt, dass das Herstellungsverfahren für die SFS-Suspension wesentlich einfacher als diese für die sPSU-Suspension ist. Die mögliche Zusammensetzung für die neuartige Anodenkatalysatorsuspension ist folgende:

1. 1 g PtRu-Balck
2. 10 g Millipore Wasser
3. 2,7 g sPSU (2%-ge Suspension) oder 0,77g SFS (7%-ge Suspension)

3.1.7 Herstellung der Sprühpaste (DECHEMA)

Katalysatorherstellung

Die Herstellung der verschiedenen Katalysatoren wurde in TP2 am DFI durchgeführt. Für die Kathode wurden Pt oder Pt-Legierungen eingesetzt, wobei für den Bau des Stacks in TP4 PtCr-V/C vorgezogen wurde. Der Pt-Katalysator wurde durch Imprägnieren/Reduzieren eines $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Prekursors auf einem Kohlenstoffträger-Material in Formaldehyd bei 80°C eine Stunde lang hergestellt. Als Substrate wurden dabei entweder Vulcan XC72R (V) oder Kohlenstoff-Hohlkugel (HGS) des MPI Mühlheim verwendet. Für die Anode wurde ein bimetallischer $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ -Katalysator (Pt:C = 60:100, ca. 37,5 Gew% Pt) mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und RuCl_2 als Prekursoren nach einem Verfahren von Auer et al.¹ bei 80°C und pH 8,5 hergestellt. Als Vergleich wurde ein kommerzieller PtRu Hispec-Katalysator (50 Gew.% Pt) verwendet. Wie in Abbildung 14 zu erkennen ist, sind die 5-7 nm großen Pt-Nanopartikel sehr gut und gleichmäßig auf dem Vulcan-Träger verteilt. Die Verteilung der PtRu-Partikeln (6-10nm) ist dagegen sowohl beim selbst-hergestellten als auch beim kommerziellen System nicht sehr homogen.

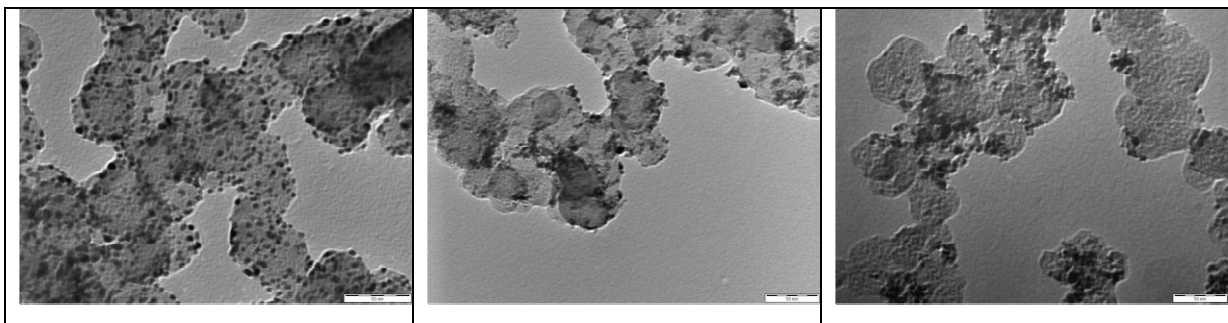


Abbildung 14: TEM-Aufnahme von (links) 37,5 Gew.% Pt/V, (Mitte) 35 Gew.% PtRu/V und (rechts) 50 Gew.% PtRu/HSAG (Hispec 12100).

Pasten-Formulierung

Anschließend wurde eine Paste aus Pt/Vulcan oder Pt/HGS, 10 Gew.% Nafion und 20 Gew.% PTFE (bezogen auf die Pt/C-Masse) in einem Wasser/Isopropanol-Gemisch hergestellt, und auf ein Toray-Papier (TGP-H-60 + 20%PTFE) für die Anode bzw. Freudenberg-Papier (H2315I3CX190) für die Kathode per Hand oder maschinell gesprüht.

Als nächster Schritt wurden Kohlenstoffpapiere beschichtet. Aus finanziellen und Umweltgründen wurde weiterhin der Anteil an Lösemitteln in der Suspension reduziert. Vielversprechende Experimente wurden bereits im ZSW mit einem Tensid (Triton X100) durchgeführt. Ob eine eventuelle Wechselwirkung zwischen dem Tensid und Katalysator stattfindet oder der Stofftransport innerhalb der Reaktions- bzw. Diffusionsschicht dadurch beeinflusst wird, muss allerdings noch geklärt werden. In Tabelle 4 sind die im Berichtszeitraum hergestellten Pasten und deren Zusammensetzung aufgelistet. In der letzten Spalte wurde das Verhältnis Feststoff zu Paste berechnet. Ein Ziel war es aus Kosten-, Sicherheits- sowie Umweltgründen, den Lösemittelanteil in der Paste so gering wie möglich

¹ E. Auer et al. ; U.S. Pat.6,007,934 (1999)

zu halten. In der Vergangenheit wurden die homogensten Pasten für die Handbeschichtung mit einem Wasser:Isopropanol-Massenverhältnis von 1:2 erhalten. Zu Projektende wurde das Isopropanol:Wasser-Verhältnis auf 1:1 und damit der Massenanteil von Isopropanol in der Paste von 60 auf ca. 45% herabgesetzt, was zur Temperatur-Erhöhung der GDE-Vorlage von 50 auf 70°C notwendig machte, um ein schnelles Verdampfen des Lösemittels zu gewährleisten. Bei höheren Temperaturen als 50°C trat allerdings häufig eine Selbstentzündung der GDE ein (siehe Abbildung). Diese wurde durch den hohen Anteil an Katalysator und dessen extrem hoher Aktivität sowie durch den sauerstoffhaltigen Luftstrom zur Formierung des Sprühstrahls begünstigt.

Process	Catalyst + support	5wt% Nafion / Nafion	30wt% PTFE / PTFE	H ₂ O	2-Prop.	Ink	Solid material
Hand	0,8 g 3%	1,6 g / 0,08 g 5,9% / 0,4%	0,53 g / 0,16 g 2% / 0,8%	8 g 29,6%	16 g 59,3%	27 g 100%	1 g 3,7%
1. Prism	5 g 1,6%	10 g / 0,5 g 3,1% / 0,16%	3,3 g / 1 g 1% / 0,32%	100 g 31,4%	200 g 62,8%	318,3 g 100%	6,5 g 2%
2. Prism	1 g 1%	2 g / 0,1 g 2,2% / 0,1%	0,67 g / 0,2 g 0,7% / 0,2%	30 g 32%	60 g 64%	93,7 g 100%	1,3 g 1,4%
3. Prism	1 g 1,6%	2 g / 0,1 g 3,1% / 0,16%	0,67 g / 0,2 g 1% / 0,32 %	30 g 47,1%	30 g 47,1%	63,7 g 100%	1,3 g 2%
5. Prism	0,3 g 1%	0,6 g / 0,03 g 2% / 0,1%	0,2 g / 0,06 g 0,6% / 0,2%	15 g 48,2%	15 g 48,2%	31,1 g 100%	0,39 g 1,2%
6. Prism	0.5 g 2,2%	1 g / 0,05 g 4,6% / 0,23%	0,335 g / 0,1 g 1,5% /0,46%	10 g 45,9%	10 g 45,9%	21,8 g 100%	0,65 g 3%

Tabelle 4: Zusammensetzung der unterschiedlichen Pasten.



Abbildung 15: (Links) Lichtmikroskop-Aufnahme der Toray GDL (TGP-H-60), (Mitte) Bild einer mit Prism450 beschichteten 55x55 mm GDE ($3 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ PtV/CX190) und (rechts) Beispiel für einen misslungenen Sprühvorgang bei dem eine Selbstentzündung der Pt/C-Reaktionssicht stattfand.

Fazit: Für die Herstellung der GDE-Kathode wurde eine chemische Pt-Katalysator-Abscheidung auf dem Kohlenstoffträger-Material vorgenommen. Als Substrate wurden dabei entweder VulcanXC72R (V) oder Kohlenstoff-Hohlkugel (HGS) von MPI Mühlheim verwendet. Anschließend wurde eine Paste aus Pt/Vulcan oder Pt/HGS, 10% Nafion und 20% PTFE in einem 1:2 Wasser:Isopropanol-Gemisch hergestellt und entweder auf ein Toray-Papier (TGP-H-60 + 20%PTFE) oder Freudenberg-Papier (H2315I3CX190) gesprüht. Der Feststoffanteil in der Paste betrug 2-3%. Zu Projektende wurde das Isopropanol:Wasser-Verhältnis auf 1:1 und damit der Massenanteil von Isopropanol in der Paste von 60 auf ca. 45% herabgesetzt.

Arbeitspaket 3.2: Rheologische Eigenschaften

3.2.1 Siebdruckpasten (HIAT)

Dieses Arbeitspaket des HIAT ist unter Arbeitspaket 3.1 „Tinten und Pasten“ zusammengeführt worden, da ein direkter Zusammenhang besteht.

3.2.2 Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften von GDL- bzw. MPL-Beschichtungssuspensionen, Rückschlüsse auf das Verarbeitungsverhalten, Erarbeitung von Rezepturmodifizierungen aus verarbeitungstechnischer Sicht (FILK)

und

3.2.3 Rheologische Charakterisierung Elektroden-Suspensionen (FILK)

Verwendung der Zuwendung

Erarbeitung einer an die Verarbeitungsbedingungen angepassten Untersuchungsprozedur zur Charakterisierung des Fließverhaltens der zur Verarbeitung vorgesehenen Beschichtungs- bzw. Druck-Suspensionen mittels Rotationsviskosimeter und Untersuchung der hergestellten Beschichtungssuspensionen im verarbeitungstechnisch relevanten Scherbereich zur Ableitung und Umsetzung rheologischer/rezeptureller Rückschlüsse

Durchgeführte Arbeiten

2010:

Zur Untersuchung des Fließverhaltens wurde eine Kombination von Oszillations- und Rotations-Rheologie eingesetzt, wobei für die vor und nach dem Rotationsabschnitt liegenden Oszillations-Phasen sehr kleine Verformungen und Frequenzen eingestellt wurden, wodurch die elastischen und viskosen Anteile in der Ruhephase vor bzw. nach der Verarbeitung der Masse dargestellt wurden. Die Rotationsphase simuliert die Scherphase während der Verarbeitung. Sie wurde für alle Rezepturen sowohl mit 100 s^{-1} als auch mit 1000 s^{-1} durchgeführt. Sowohl die von HIAT zur Verfügung gestellten als auch alle selbst hergestellten Pasten wurden nach dieser Untersuchungsprozedur charakterisiert.

Mit der kombinierten Rotations-/ Oszillations-Rheologie wurden die Eigenschaften der bisher bei HIAT im Siebdruckverfahren verarbeiteten Elektrodenpasten (mit Pt-Anteilen) ermittelt. Die Rezepturen wurden durch Modifizierung im Flüssig-Anteil rheologisch verändert, um die Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit zu untersuchen und somit Möglichkeiten der Anpassung an die Verarbeitung mittels Raket- bzw. Tiefdruckapplikation zu erarbeiten.

Mehrfachuntersuchungen der gleichen Paste dienten der Gewinnung von Aussagen zur Veränderung der Fließeigenschaften im Verarbeitungsprozess.

2011:

Die hergestellten Tiefdruck- bzw. Streichbeschichtungspasten (Profilrakeln) für MPL-Beschichtungen wurden mit der kombinierten Rotations-/Oszillationsrheologie untersucht. Neben dem Einfluss der Hauptbestandteile (Kohlenstoff, PTFE, Dispergiermittel) wurde der Einfluss der zugesetzten oberflächenaktiven Substanzen bzw. Entschäumer auf das Fließverhalten und damit auf den Beschichtungsprozess ermittelt. Aufeinanderfolgende Mehrfachuntersuchungen der gleichen Pasten dienten der Ermittlung des Zeiteinflusses im Verarbeitungsprozess (Verdickung der Pasten z. B. bei Verwendung in mehreren Druckzyklen).

Die hergestellten Elektroden-„Dummy“-Suspensionen wurden ebenfalls mit der kombinierten Rotations-/Oszillationsrheologie untersucht. Neben dem Einfluss der Hauptbestandteile (Kohlenstoff, Nafion, Dispergiermittel) wurde der Einfluss der zugesetzten oberflächenaktiven Substanzen bzw. Entschäumer auf das Fließverhalten und damit auf den Beschichtungsprozess ermittelt. Aufeinanderfolgende Mehrfachuntersuchungen der gleichen Pasten dienten der Untersuchung des zeitlichen Einflusses im Verarbeitungsprozess (Verdickung der Pasten z. B. bei Einsatz in mehreren Druckzyklen).

2012:

Die rezepturell modifizierten MPL- bzw. Elektroden-Rakelbeschichtungspasten wurden begleitend zu den verfahrenstechnischen Untersuchungen mit der kombinierten Rotations-/Oszillationsrheologie untersucht. Neben dem Einfluss der rezepturellen Hauptbestandteile wurde die Auswirkung zugesetzter oberflächenaktiver Additive auf das Fließverhalten/den Beschichtungsprozess ermittelt.

2013:

Die Begleitung der verfahrenstechnischen Untersuchungen durch rheologische Untersuchungen nach dem in 2010 festgelegten Prozedere wurde fortgesetzt, wobei in Abhängigkeit von diversen Additiven die „verarbeitungsfähige Rheologie“ der Pasten als Rückschluss aus der Verarbeitbarkeit teilweise nach unten korrigiert werden musste (niedrigere Viskosität).

Die optimierten rheologischen Eigenschaften dienen als Kontroll- bzw. Stellgröße unter dem Gesichtspunkt der Verarbeitbarkeit der Pasten für die ausgewählten Druck- bzw. Beschichtungsverfahren.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurden wissenschaftliche Mitarbeiter zu 3,46 PM eingesetzt.

Erzielte Ergebnisse

2010:

Die erarbeitete Prüfprozedur zur rheologischen Untersuchung erwies sich als geeignet und relevant für die Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens der Pasten.

Ausgehend von Siebdruckrezepturen von HIAT wurden die Dispersionen in Rückkopplung zum Verarbeitungsverhalten mittels Profilrakel bzw. Tiefdruck so modifiziert, dass sie bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} vorzugsweise Viskositäten zwischen 75 bis 200 mPas aufwiesen.

2011 - 2013:

Die rheologischen Eigenschaften der Druck- und Beschichtungspasten wurden in Abhängigkeit von den Rezepturbestandteilen für den verarbeitungstechnisch relevanten Scherbereich nach der festgelegten Methode ermittelt und Einflüsse von rezepturellen Veränderungen auf die Fließeigenschaften der MPL- bzw. Elektrodenpasten detektiert. Sie

dienen als Kontroll- bzw. Stellgröße unter dem Gesichtspunkt der Verarbeitbarkeit der Pasten für die ausgewählten Druck- bzw. Beschichtungsverfahren. Der Bereich der verarbeitbaren Scherviskosität wurde in Abhängigkeit von den Rezepturbestandteilen (oberflächenaktive Substanzen) auf 50 bis 200 mPas erweitert.

Arbeitspaket 4: Herstellung von Elektrodenschichten und Membran-Elektroden-Einheiten

Arbeitspaket 4.1: Membranbeschichtung

4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 Membranbeschichtung (HIAT)

Verwendung der Zuwendung

Die hergestellten Pasten wurden zu Elektroden verdruckt.

Durchgeführte Arbeiten

2010: Die Pasten wurden auf Membran- bzw. unterschiedliche GDL-Materialien gedruckt.

Unterschiedliche Katalysatorbeladungen wurden mittels Siebdruck durch Ein- und Mehrfachdruck bzw. mittels Rakeln durch Variation der Spaltbreite eingestellt.

Die Beladungen wurden durch thermogravimetrische Messungen ermittelt.

2011: Die Pasten wurden auf Membran- bzw. unterschiedliche GDL-Materialien gedruckt (AP 4.1.1). Unterschiedliche Katalysatorbeladungen wurden mittels Siebdruck durch Ein- und Mehrfachdruck bzw. mittels Rakeln durch Variation der Spaltbreite eingestellt (AP 4.1.2).

2012: Die Pasten wurden auf Membran- bzw. unterschiedliche GDL-Materialien gedruckt (AP 4.1.1). Unterschiedliche Katalysatorbeladungen wurden mittels Siebdruck durch Ein- und Mehrfachdruck eingestellt (AP 4.1.2).

Die Beladungen wurden durch thermogravimetrische Messungen ermittelt.

2013: Die PWN-basierten Pasten wurden auf GDL-Materialien (Freudenberg CX-320) gedruckt. Für die Anode wurden GDEs mit einer Beladung von 0,5 mg Pt/cm², für die Kathode wurden GDEs mit einer Beladung von 1,0 mg Pt/cm² hergestellt. Als Referenzmaterialien wurden GDEs mit gleicher Beladung des Katalysators E-Tek und 20 Gew.% Nafion hergestellt.

Die Beladungen wurden durch thermogravimetrische Messungen ermittelt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein Dr. Chem zu 9,3 MM eingesetzt.
 - Eine Tischrakelanlage (Zentner) wurde angeschafft.
 - Es wurden keine Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

Erzielte Ergebnisse

2010: Die mit Phosphorsäure gedopten Membranen lassen sich nicht derart mit Elektrodenpasten bedrucken, daß eine flächendeckende, geschlossene Elektrodenschicht entsteht. Siebdruck- und Rakelversuche zur Einstellung der Beladung wurden auf

unterschiedlichen Gasdiffusionslagen(GDL)-Materialien (Sachleistung des PBA / FCCT Freudenberg) vorgenommen.

Niedrige Beladungen lassen sich mittels Siebdruck durch Einfachdruck herstellen. Bei dem verwendeten Sieb und der oben beschriebenen Paste wurden Beladungen $< 0,5 \text{ mg Pt/cm}^2$ erreicht. Höhere Katalysatorbeladungen können mittels Mehrfachdruck bzw. durch Rakeln erzielt werden. Ab einem Spaltmaß $> 50 \mu\text{m}$ sind Beladungen oberhalb $0,5 \text{ mg Pt/cm}^2$ möglich. Die Beladung hängt dabei nicht nur vom Spaltmaß, sondern auch von der Oberfläche (mit MPL bzw. ohne MPL) des Substrats ab.

2011: Die mit Phosphorsäure gedopten Membranen lassen sich nicht derart mit Elektrodenpasten bedrucken, daß eine flächendeckende, geschlossene Elektrodenschicht entsteht. Die MEA-Herstellung sowohl mit Standard-Pasten als auch mit der Polymerblend-Paste wurde über den Umweg der GDL-Bedruckerung realisiert. Nicht gedopte Membranen des IPF Dresden aus TP1 ließen sich direkt beschichten.

2012: Die mit Phosphorsäure gedopten Membranen lassen sich nicht derart mit Elektrodenpasten bedrucken, daß eine flächendeckende, geschlossene Elektrodenschicht entsteht. Die MEA-Herstellung sowohl mit Standard -Pasten als auch mit der TP1-Polymer-Elektrodenpaste wurde über den Umweg der GDL-Bedruckerung realisiert. Nicht gedopte Membranen des IPF Dresden aus TP1 ließen sich direkt mit Standardpasten beschichten.

2013: Membranmaterialien aus TP1 auf Basis phosphonierter Polymere lassen sich nicht direkt mit Elektroden bedrucken. Nicht mit Phosphorsäure gedopte Membranen sind mechanisch nicht ausreichend stabil, auf mit Phosphorsäure gedopte Materialien entsteht keine homogen deckende Elektrodenschicht. Die MEA-Herstellung erfolgte weiterhin über die Bedruckerung der GDL-Materialien. Subgaskets aus PEN ($25 \mu\text{m}$) wurden beidseitig zur mechanischen Stabilisierung des Randbereichs der MEA integriert. Die GDE überlappte dabei den PEN-Rahmen im Randbereich.

4.1.4, 4.1.5, 4.1.6 Tintenrezeptur- und Sprühpastenherstellung (ZSW)

Dieses Arbeitspaket 4 des ZSW ist in den Arbeitspaketen 5.3.5, 5.3.6, 5.3.7 Elektrochemische Charakterisierung der neuartigen DMFC-Anoden in der Vollzelle (-ZSW-) integriert worden, um die technologischen Zusammenhänge zu bündeln.

Arbeitspaket 4.2: GDL-Beschichtung

4.2.1 Bestimmung der Sprühparameter (DECHEMA)

Um die Anforderung an die Herstellung von GDEs für die DMFC zu erfüllen, wurde ein Sprühbeschichtungsgerät mit Ultraschallkopf (dargestellt in Abbildung 16) erworben. Die Anlage wurde mit Hilfe der Fa. GPS GmbH in Langen in Betrieb genommen.

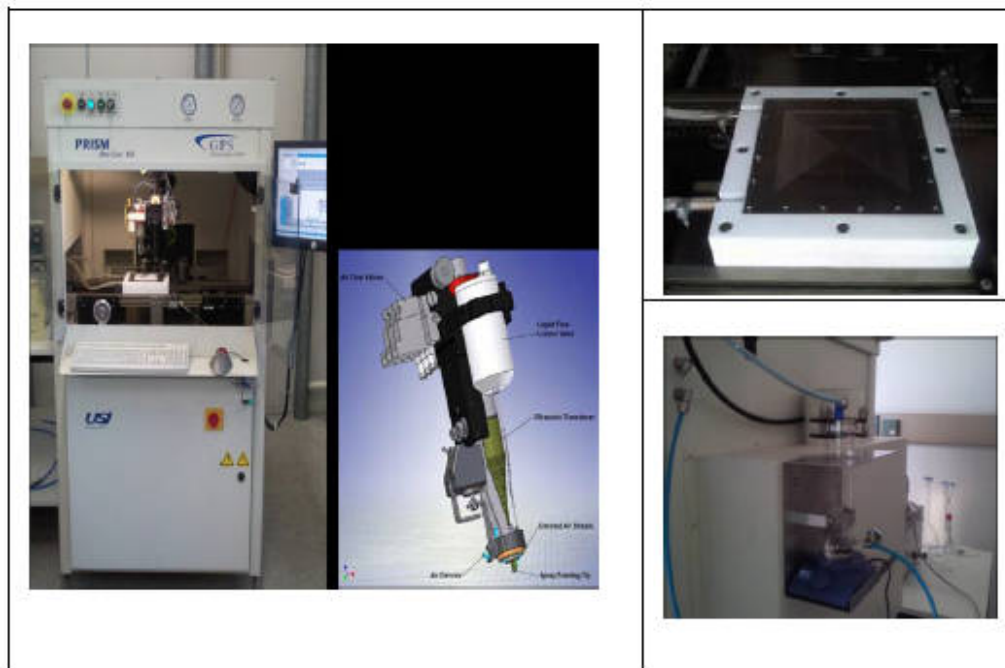


Abbildung 16: Sprühbeschichtungsgerät mit (links) Ultraschallkopf (USI, Prism 450) (oben rechts) Heizplatte und (unten rechts) Glasreservoir.

Die von USI (Ultrasonic Systems, Inc.) patentierte nadellose Ultraschall- Sprühtechnologie hat laut Hersteller die Beschichtungssystemindustrie revolutioniert, in dem sie eine überlegene Alternative zu konventionellen Ultraschallsprühdüsen und traditionellem mit Luft zerstäubenden Sprühnebel-Düsenteknik darstellt. Einer der Hauptvorteile dieser Ultraschall-Sprühtechnik besteht darin, dass die Paste nicht bei hohem Druck, wie bei herkömmlichen Sprühtechniken üblich, sondern bei nur geringem Überdruck (1-5 PSI; 1 PSI = 69 mbar) aus dem Ultraschall-Sprühkopf ausperlt. Der Tintenstrahl wird durch zwei seitlich montierte Schläuche, aus denen Druckluft ausströmt, erzeugt. Laut Hersteller können so GDEs mit einer Pastenausbeute größer als 95% beschichtet und damit einen erheblichen Anteil an Edelmetall-Katalysator gespart werden.

Die nadellose Ultraschall-Sprühtechnologie basiert auf drei Baugruppen: Einem Wandler, einem spannungsabhängigen Ultraschallgenerator und einem unabhängigen Flüssigkeitsapplikator. Die Sprühanlage verfügt über vier Freiheitsgrade und bietet vor allem sehr präzise und reproduzierbare Einstellungsmöglichkeiten bezüglich des Sprühkopfabstandes bzw. –Winkels zum Substrat. Als nennenswerte Parameter sind weiterhin der Luft- bzw. Pastendruck, die Pastenviskosität, die Geschwindigkeit des Sprühkopfs, die Frequenz des Ultraschall-Gerätes, die Pastenmenge sowie die Sintertemperatur zu nennen.

Um während der Beschichtung eine schnelle Verdampfung des Lösungsmittels und Sinterung der Reaktionsschicht zu gewährleisten und dadurch die Bildung einer hochporösen Struktur zu ermöglichen, wurde eine bis zu 80°C beheizbare Probehalterung aus Titan für Gasdiffusionsschichten (GDL) bis zu 100 x 100 mm gebaut. Zur Homogenisierung der Suspension bzw. Tinte wurde ein spezielles Reservoir aus Glas für das Beschichtungsmaterial angefertigt, das auf einen Magnetrührer positioniert wurde (siehe Abbildung 16).

Für die Beschichtung der 55 x 55 mm GDE wurde ein neues Programm erstellt (siehe Abbildung 17). Hierzu wurde eine Fläche von 60 x 60 mm mit dem „Fill“ Prozessbefehl (Prozesskommando) ausgewählt. Es wurden 12 horizontale und 12 vertikale Beschichtungszeilen generiert. Um homogene Schichten zu erhalten, wurde einige Versuche durchgeführt und eine Beschichtungszeile mit einer Breite von 0,4 cm ausgewählt. Der Abstand zwischen zwei Beschichtungszeilen betrug dabei 0,1 cm. Nach der horizontalen Beschichtung wurde eine 4 minütige Sinterungsdauer eingehalten (Wartezeit). Dann wurde

der Sprühkopf um 90° gedreht und dieselbe Anzahl von Beschichtungszeilen auf dem Substrat vertikal beschichtet.

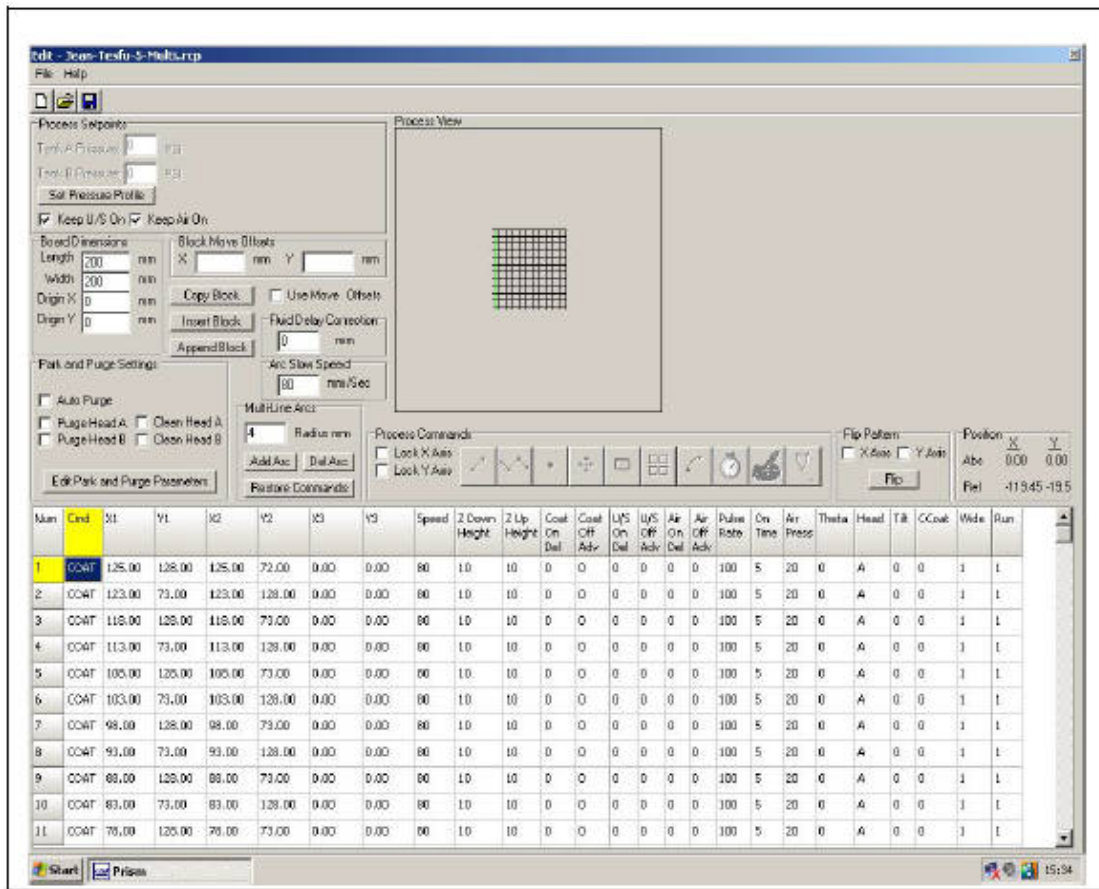


Abbildung 17: Programmierfenster der Ultra-Coat™ Software.

Zur Bestimmung der Sprühparameter wurde aus Kostengründen zuerst eine Suspension ohne Katalysator hergestellt, die aus Kohlenstoff-Vulcan XC72R, 20% PTFE als Bindemittel, 10% Nafion und einem Lösemittelgemisch aus H₂O/Isopropanol bestand. Die Suspension wurde anschließend 15 min im Ultraschallbad behandelt. Um den Einfluss der unterschiedlichen Parameter (Temperatur, Sprühkopfabstand, Reservoirdruck, Pulsrate, Geschwindigkeit, Strahlbreite) auf die Schichtqualität optisch besser beurteilen zu können, wurde die schwarze Tinte auf ein weißes Küchenpapier gesprüht. Eine Übersicht der ersten Beschichtungsversuche ist in Abbildung 18 präsentiert.

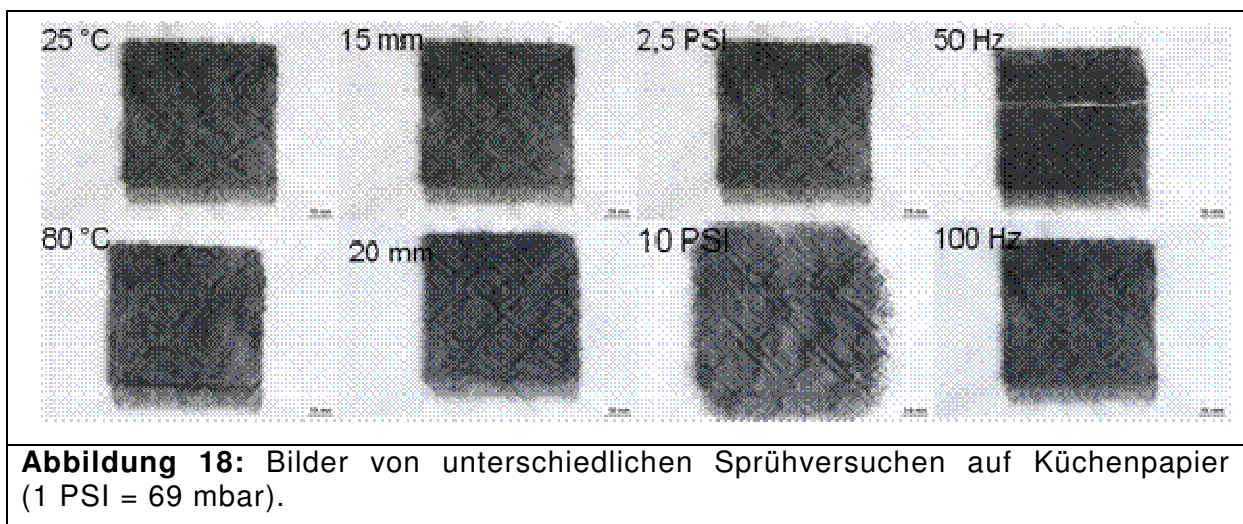
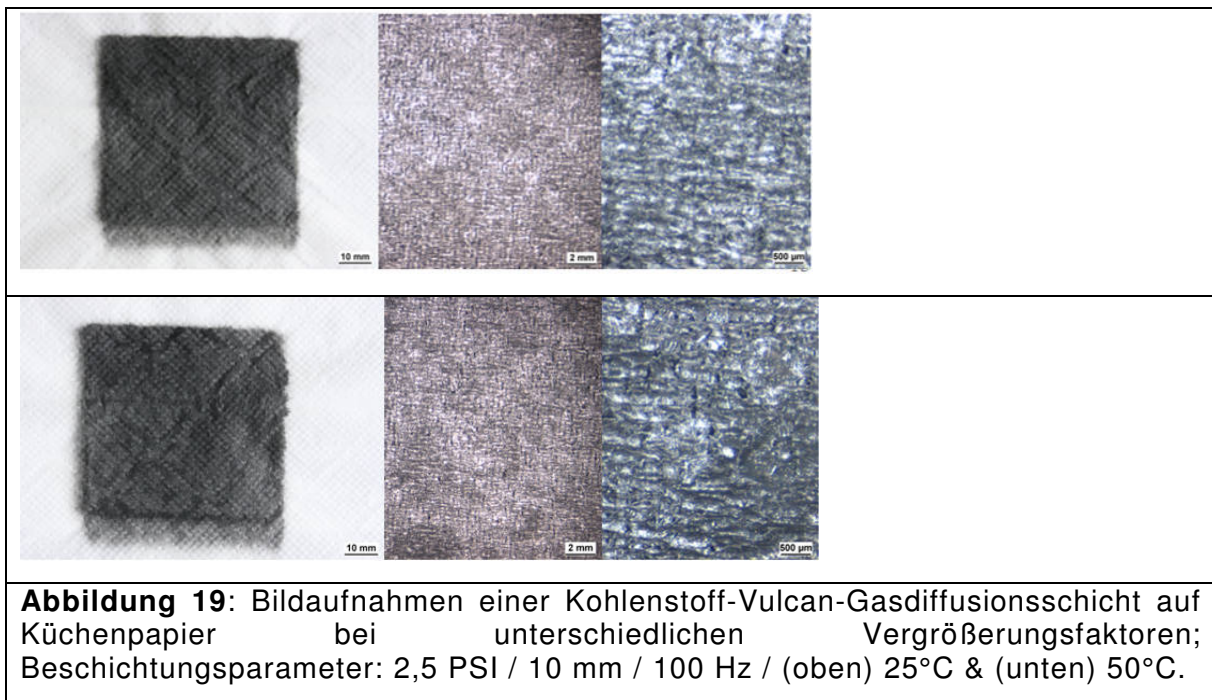


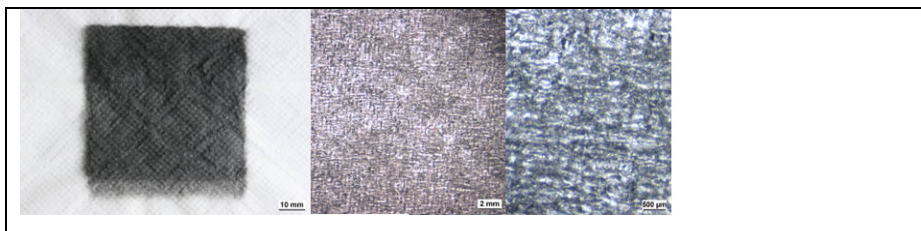
Abbildung 18: Bilder von unterschiedlichen Sprühversuchen auf Küchenpapier (1 PSI = 69 mbar).

Die beste Beschichtungsqualität wurde hierbei bei 2,5 PSI (0,17 bar) Reservoirdruck, 10 mm Sprühkopfabstand, 100 Hz Ventil-Öffnungsfrequenz, 70 mm Vorschubgeschwindigkeit und 50 °C Plattentemperatur erhalten. Die Pastenausbeute ist im Vergleich zum Handsprühen deutlich größer und liegt schätzungsweise über 90%. Mit diesem Verfahren wurden bereits sehr homogene und reproduzierbare Schichten erhalten. Nachfolgend wird der Einfluss der Sprühparameter auf die Schichtqualität anhand von weiteren mikroskopischen Bildern näher beleuchtet.

In Abbildung 19 sind Bilder zweier Proben zu sehen, die mit den gleichen Parametern beschichtet, aber bei unterschiedlichen Temperaturen 25°C und 50°C getrocknet wurden. Auch wenn der Einfluss der Temperatur auf die Schichtqualität auf Anhieb nicht deutlich erkennbar ist, wies die 50°C-Probe eine höhere Homogenität auf (siehe als Vergleich das mittlere Bild in Abbildung 19). Dies wurde auf eine schnellere Verdampfungsrate des Lösungsmittels und einen beschleunigten Sinterprozess des Bindermaterials zurückgeführt.



Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Reservoirdruckes auf die Schichtqualität bei Raumtemperatur untersucht. Dieser wurde von 2,5 PSI / 0,17 bar bis zu 10 PSI / 0,689 bar erhöht. Die durch den Sprühkopf strömende Pastenmenge steht im engen Zusammenhang mit dem Reservoirdruck. Mit steigendem Reservoirdruck wurde eine Verschlechterung der Schichtqualität beobachtet. Als Ursache hierfür wird eine entsprechend verkürzte bzw. unzureichende Ultraschall-Behandlungsdauer im Sprühkopf vermutet, die zum Agglomerieren der Kohlenstoffpartikel führt. Auch die Ränder des Musters sind unscharf (siehe Abbildung 20 Links und Mitte).



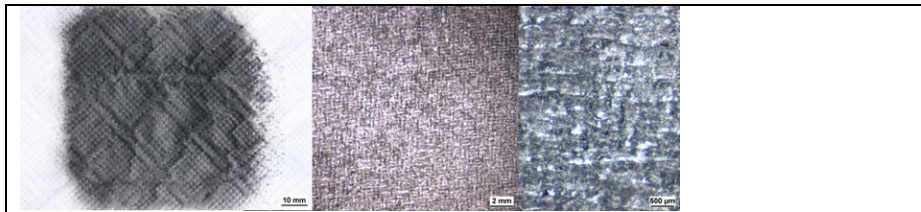


Abbildung 20: Bildaufnahmen einer Kohlenstoff-Vulcan-Gasdiffusionsschicht auf Küchenpapier bei unterschiedlichen Vergrößerungsfaktoren; Beschichtungsparameter: 25°C / 10 mm / 100 Hz / (oben) 2,5 PSI & (unten) 10 PSI.

In Abbildung 21 sind Aufnahmen von Vulcan-Schichten dargestellt, die bei unterschiedlichen Pulsfrequenzen hergestellt wurden. Der Pulserateparameter ist die Beschichtungsfrequenz in Hz, welche die Flussrate der für die Sprühformierungsspitze relevanten Beschichtung bestimmt. Für einen gegebenen Reservoirdruck und eine bestimmte Einschaltzeit des Sprühkopfs (Ventil On-Time) liefert laut Hersteller eine höhere Pulsrate eine größere Menge an Beschichtungsmaterial. Die besten Resultate bezüglich Homogenität und Randschärfe wurden bei 100 Hz erzielt. Diese Frequenz wird übrigens vom Hersteller als Standardwert empfohlen. Die Schichtqualität lässt sich am besten anhand der Partikelverteilung in den mittleren Bildern der jeweiligen Abbildungen beurteilen. Die in Abbildung 21 (unten Mitte) deutlich sichtbaren dunklen Stellen deuten auf eine zu hohe Menge an durchgeschleuster Paste hin.

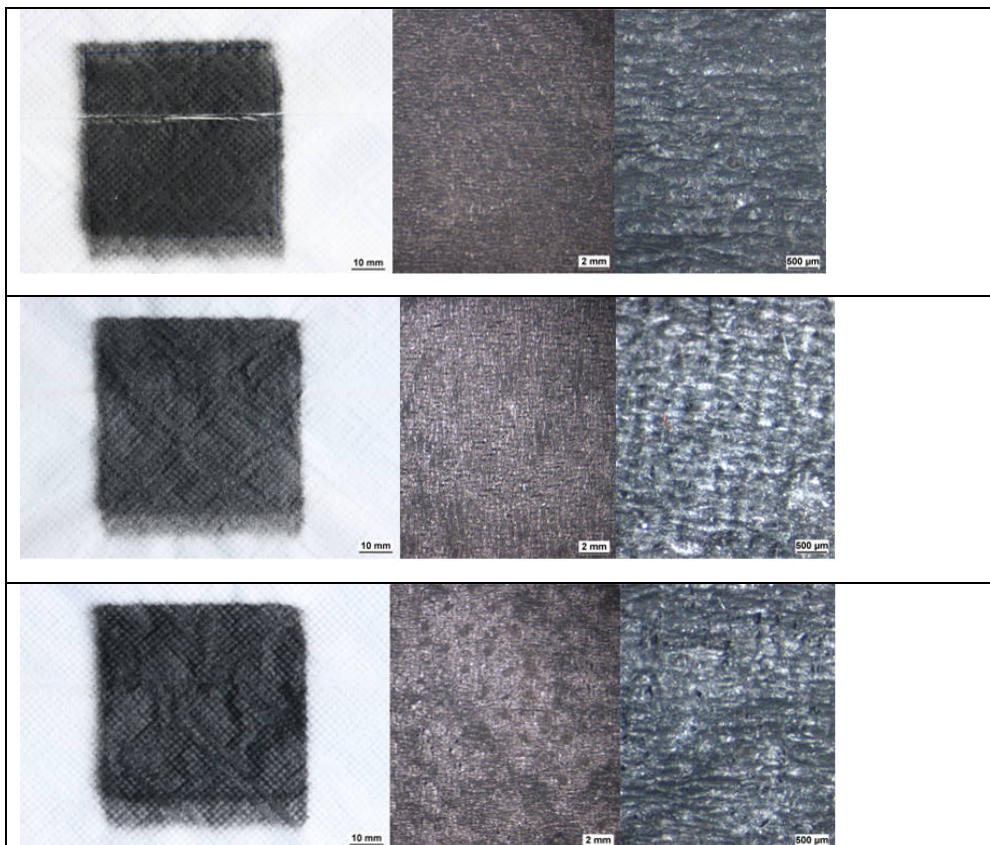


Abbildung 21: Bildaufnahmen einer Kohlenstoff-Vulcan-Gasdiffusionsschicht auf Küchenpapier bei unterschiedlichen Vergrößerungsfaktoren; Beschichtungsparameter: 2,5 PSI / 50°C / 10 mm / (oben) 50 Hz (Mitte) 100 Hz (unten) 120 Hz.

Als letzter Parameter wurde der Einfluss des Abstandes zwischen Sprühkopf und Substrat auf die gewünschte Schichtqualität untersucht. Je kleiner der Abstand ist, umso schmaler wird die Strahlbreite im unteren Bereich bzw. definierter wird das Sprühmuster. Drei verschiedene Positionen zwischen 10 und 20 mm wurden eingestellt, wobei ein zu hoher Abstand zu Materialverlust in die Atmosphäre führen kann. Hier muss außerdem ein Kompromiss zwischen Strahlbreite und Probedimensionen gefunden werden.

In Abbildung 22 ist eine Abhängigkeit der Beschichtungsqualität vom Sprühkopfabstand (die Höhe des Sprühkopfes über dem Substrat) im breiten Luftwellenrichter-Modus erkennbar. Wenn die Beschichtung im breiten Modus läuft, ist die Breite des Sprühmusters zur Höhe des Sprühkopfes über dem Substrat proportional (Angabe vom Hersteller). Dies ist an der Randschärfe und an der Homogenität der gesprühten Tinte auf den Bildern zu erkennen (siehe das Verhältnis der dunkeln zu den hellen Stellen auf den linken und mittleren Bildern der jeweiligen Abbildungen).

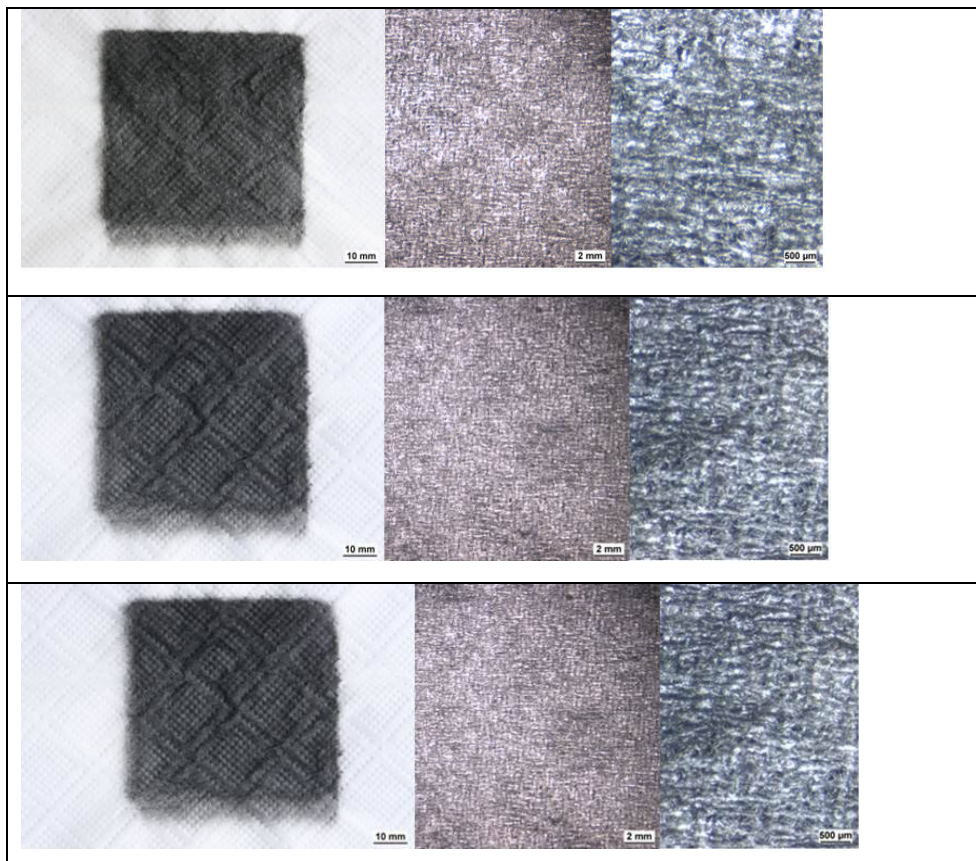


Abbildung 22: Bildaufnahmen einer Kohlenstoff-Vulcan-Gasdiffusionsschicht auf einem Küchenpapier bei unterschiedlichen Vergrößerungsfaktoren; Beschichtungsparameter: 25°C / 2,5 PSI / 100 Hz / (oben) 10 mm (Mitte) 15 mm (unten) 20 mm.

Fazit: Um die Anforderung an die Herstellung von GDEs für die DMFC zu erfüllen, wurde ein Sprühbeschichtungsgerät mit Ultraschallkopf erworben und in Betrieb genommen. Der Einfluss der unterschiedlichen Parameter (Reservoirdruck, Sprühkopfabstand, Pulsrate, Geschwindigkeit, Strahlbreite) auf die Schichtqualität wurde untersucht. Die beste Beschichtungsqualität wurde bei 2,5 PSI (0.17 bar) Reservoirdruck, 10 mm Sprühkopfabstand, 100 Hz Ventil-Öffnungsfrequenz, 70 mm Vorschubgeschwindigkeit und 50 °C Plattentemperatur erhalten. Die Pastenausbeute war im Vergleich zum Handsprühen deutlich größer und lag schätzungsweise über 90%.

4.2.2 Anpassung der Beschichtungsparameter (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Das Wechselspiel von Hydrodynamik und der Ultraschallunterstützung auf die Diffusionsgrenzschichtdicke und damit auf die daraus resultierende Diffusionsgrenzstromdichte bedarf einer Anpassung der Pulsparameter an die Gegebenheiten bei der Abscheidung in einer größeren Beschichtungsanlage.

Durchgeführte Arbeiten

Die Pulsparameter für die galvanische Abscheidung mittels Pulse-Plating-Technik für die eigens dafür konstruierte Beschichtungszelle wurden angepasst.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 1 MM zu 75 % und ein technischer Mitarbeiter (HPA C) 2 MM zu 35 % eingesetzt.
 - Es wurden keine Geräte angeschafft
 - Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Es ist gelungen die Pulsbedingungen und die andern Abscheideparameter in einem relativ breiten Arbeitsfenster festzulegen. Die typischen Abscheidebedingungen sind eine maximale katodische Pulsstromdichte von 60 bis 80 A/cm² und einem Verhältnis von Pulse ON/OFF Zeit zwischen 5-995 ms und 1-999 ms bei einer Frequenz von 1 Hz. Optimal wird der Elektrolyt bei Raumtemperatur mit einem katodischen Strom von 10 Ampere bei einer zu beschichtenden Fläche von 6 x 6 cm betrieben. Die typischen Expositionszeiten sind dann 20 bis 40 Minuten um 0,2 bis ca. 0,3 mg/cm² (Platin) Katalysatormaterial auf den GDLs abzuscheiden.

4.2.3 Elektrochemische Beschichtung –Musterherstellung durch galvanische Abscheidung (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Katalysatormaterial (Platin und Ruthenium) wurde galvanisch durch Pulse-Plating-Technik auf hydrophobierten Gasdiffusionslagen, GDL mit MPL (Mikroporous Layer) bis zu einer Fläche von 10 x 10 cm homogen mit einer optimierten Flächenbelegung aufgetragen und dem Partner ZBT (FS 6) für die anschließende Charakterisierung zur Verfügung gestellt.

Durchgeführte Arbeiten

Die Katalysatormaterialien Platin und Ruthenium wurden galvanisch aus wässrigen Elektrolyten mittels Pulse-Plating-Technik auf Gasdiffusionslagen mit einer mikroporous Layer (MPL) auf einer Fläche von 10 x 10 cm homogen und mit einer sehr guten Reproduzierbarkeit, hinsichtlich Menge, Verteilung und Größe der Katalysatorpartikel erfolgreich aufgebracht und an Partner KWI (FS 4), für die elektrochemische Charakterisierung, und an Partner ZBT (FS 6) für die Charakterisierung in einem Brennstoffzellenmessstand verschickt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 3,5 MM zu 75 % und ein technischer Mitarbeiter (HPA C) 7 MM zu 35 % eingesetzt.

- Es wurden keine Geräte angeschafft
- Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Es ist gelungen hydrophobierten Gasdiffusionslagen (GDL mit MPL), nach einer angepassten Vorbehandlung mit Ultraschallunterstützung und dem Zusatz an geeigneten Netzmitteln, in der Vorbehandlungslösung und im Beschichtungselektrolyten, homogen und mit einer sehr guten Reproduzierbarkeit, hinsichtlich Menge, Verteilung und Größe der Katalysatorpartikel, zu erzeugen und bei den Partnern KWI (FS 4) und ZBT (FS 6) zu charakterisieren. Insbesondere die Beschichtung der Gasdiffusionslagen zur Optimierung der Oberflächentopographie bei Partner FILK (FS 3) hat Probe mit einer herausragender Performance ermöglicht.

Arbeitspaket 4.3: Spezialmodifizierung GDL und MPL (FILK)

4.3.1 Gasphasen-Perfluorierung von Ausgleichsschichten zur Erzielung hydrophober Eigenschaften (FILK)

Verwendung der Zuwendung

Einsatz der Gasphasenfluorierung (GPF) zur Modifizierung der Oberflächenspannung von GDL bzw. GDS (MPL)

Durchgeführte Arbeiten

2010:

Es wurden GDL bzw. verschiedene GDL-Materialien mit MPL-Beschichtung (GDS-Materialien) der Fa. Freudenberg in die Arbeiten zur Gasphasenfluorierung einbezogen. Die Oberflächenaktivierung der Muster wurde im Fluor-Batch Reaktor mit einheitlichen Bedingungen vorgenommen – Gasphasenfluorierung über eine Zeit von 30 s mit einer Konzentration von 3 Vol % - und die Wirkung bei den verschiedenen Materialien verglichen.

2012/2013:

Unmodifizierte Roh-GDL (Fa. Freudenberg, Fa. Toray), hydrophobierte GDL sowie mit oligomerem Polyethylenglykol (PEG) beschichtete GDL wurden mittels Gasphasenfluorierung behandelt, wobei Oxyfluorierung bzw. Perfluorierung zum Einsatz kamen, und die Auswirkungen auf die Oberflächenspannungen der Substrate ermittelt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurden wissenschaftliche Mitarbeiter zu 1,14 PM eingesetzt.

Erzielte Ergebnisse

2010:

Die untersuchten hydrophob eingestellten GDL-Materialien weisen eine sehr niedrige Oberflächenenergie (5,49 mN/m) mit einem verschwindend geringen polaren Anteil (0,12 mN/m) auf. Durch eine Gasphasenfluorierung sind die Oberflächenenergien nur unwesentlich und in der Wirkung indifferent zu beeinflussen.

Die Oberflächenenergien (OFE) der GDS-Materialien (verschiedene Muster der Fa. Freudenberg) besitzen unterschiedliche Ausgangswerte auf insgesamt ebenfalls sehr niedrigem Niveau. Die Oberflächenspannung als Charakteristikum für die Bildung aktiver Oberflächen wurde für alle in die Auswahl einbezogenen Materialien vor allem aufgrund der Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenspannung angehoben. Für das auch im

Ergebnis des AP 5.1.1 und der parallelen Untersuchungen bei den Forschungspartnern ausgewählte Material H2315I3CX190 wurden die höchste Oberflächenenergie (9,51 mN/m) und der im Vergleich mit den anderen Mustern höchste polare Anteil (0,08 mN/m) ermittelt. Im Ergebnis der Gasphasenfluorierung wurde bei nahezu gleichbleibender OFE (9,6 mN/m) der polare Anteil der OFE verdoppelt. Die Ergebnisse wurden an dem auch von den Partnern für die weiteren Untersuchungen ausgewählten Material, das in nachfolgenden Chargen als H2315IX91CX321 bezeichnet wurde, bestätigt

2012/2013:

Die Oberflächenspannung und deren polarer Anteil von Roh-GDL lassen sich mittels Gasphasenfluorierung (als Oxyfluorierung bzw. Perfluorierung je nach Sauerstoffanwesenheit) verändern. Bei einer gegenüber mittels PTFE-Ausrüstung hydrophobierten GDL deutlich verbesserten Benetzbarkeit bei der Beschichtung können so GDL mit hoher Hydrophobie erzeugt werden, was für den Transport von Wasser in der Anwendung von Bedeutung ist. Analog gilt diese Aussage für die Gasphasenfluorierung von GDS, die nachfolgend mit Elektrodenpasten zu beschichten sind. Eine versuchsweise Beschichtung der GDL mit PEG vor der Fluorierung erhöht die Oberflächenspannung und den polaren Anteil des Ausgangsmaterials, wirkt sich aber auf die aus der Fluorierung resultierende OFE nicht aus. Probleme ergaben sich teilweise bei der Messung der Oberflächenspannungen der unbeschichteten GDLs: Die aufgesetzten Messtropfen für die Randwinkelmessung sanken schnell in die offene Faserstruktur der GDL, die Reproduzierbarkeit der bestimmten Werte war auch mit dynamischen Methoden gering. Die verbesserte Benetzbarkeit zeigte sich aber deutlich bei der Beschichtung der fluorierten GDLs.

4.3.2 Untersuchung der Besputterung als Möglichkeit zur Erhöhung der Katalysatorwirksamkeit (FILK)

Verwendung der Zuwendung

Einsatz der Platin-Besputterung zur Aufbringung einer zusätzlichen Mono-Atomlage Katalysator zur Erhöhung der Katalysatorwirksamkeit in der Umgebung der Elektroden-schicht

Durchgeführte Arbeiten

2013:

Aufgrund des hohen Materialwertes des durch Sputtern aufzubringenden Platin-Katalysators sollte das Verfahren erst im Rahmen der Testung der im Rahmen des Gesamtprojekts (TP1) entwickelten Membran- bzw. Elektrodenmaterialien eingeordnet werden. Auch die in diesem Fall auf PWN basierenden Elektrodenmaterialien wurden mit Pt-Katalysator (E-TEK Pt on Vulcan) ausgerüstet. Die Bereitstellung des Elektroden-Basismaterials PWN erst in der letzten Arbeitsphase des Vorhabens führte zu folgenden Konsequenzen:

- Es wurde kein eigenes Target für die Besputterung beschafft, die Muster wurden in Schwäbisch-Gmünd bei FEM besputtert (Sputterzeit 1 s; Schicht 0,4 nm).
- Es wurden vier Muster der Größe 6 cm x 6 cm mit PWN-Elektrode am FILK in Zusammenarbeit mit FEM hergestellt, die den Entwicklungsstand auch im Zusammenwirken von TP1 und TP3 reflektieren sollten. Die Muster besaßen folgenden Aufbau:

A: GDL (H2315IX91, Freudenberg) - PWN-Elektrode
 B: GDL (H2315IX91, Freudenberg) - PWN-Elektrode - Pt-Sputterschicht
 C: GDL (H2315IX91, Freudenberg) - Pt-Sputterschicht - PWN-Elektrode

D: GDL (H2315IX91, Freudenberg) - Pt-Sputterschicht - PWN-Elektrode-Pt-Sputterschicht

Die Muster wurden nach der Herstellung zur Testung in MEAs mit Nafion-Elektrode an HIAT gesandt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurden wissenschaftliche Mitarbeiter zu 0,1 PM eingesetzt.

Erzielte Ergebnisse

2013:

Wie unter 1.1 dargestellt erfolgte aufgrund der zu Ende gehenden Projektzeit bei HIAT nur noch die Testung der Variante A mit dem dort dargestellten Ergebnis. Die Wirksamkeit zusätzlicher Pt-Sputterschicht in der Elektrodenumgebung konnte nicht mehr bewertet werden.

Arbeitspaket 5: Charakterisierung

Arbeitspaket 5.1: Oberflächen GDLs und GDL/MPL-Verbunde

5.1.1 Charakterisierung von GDLs und GDL/MPL-Verbänden durch mikroskopische Verfahren und berührungslose OFM im Ausgangszustand sowie Oberflächenspannungsmessungen (FILK)

und

5.1.2 Charakterisierung von GDLs und GDL/MPL-Verbänden durch mikroskopische Verfahren und berührungslose OFM nach der Ausgleichs- bzw. Elektrodenbeschichtung (FILK)

Verwendung der Zuwendung

Die Oberflächen der Substrate, GDL- bzw. GDS-Materialien, wurden taktil sowie berührungslos mittels optischer Verfahren einschließlich Mikroskopie im Ausgangszustand sowie nach der Beschichtung charakterisiert und die Oberflächenspannungen ermittelt.

Durchgeführte Arbeiten

2010:

Zur Beurteilung der Oberflächeneigenschaften verschiedener kommerziell verfügbarer GDL/MPL-Verbände wurden fünf verschiedene Charakterisierungsverfahren einbezogen und nach Auswertung der Ergebnisse die für die weiteren Untersuchungen zu nutzenden Verfahren ausgewählt:

- Oberflächenspannung (polarer, disperser Anteil)
- Oberflächentopographie
 - taktil mittels Universal Surface Tester UST), Dektak
 - optisch mittels Streifenlichtmikroskop (SLP) und Raster-Elektronenmikroskopie (REM)
 - Rasterkraftmikroskop (AFM)

Die im Rahmen der AP 2.1.1 und 2.1.2 hergestellten versuchsweisen Beschichtungen wurden mittels Streifenlichtprofilometrie, REM und AFM hinsichtlich Oberflächen-Ebenheit, -Rauheit und -Qualität charakterisiert.

2011:

Wie im Ergebnis der Auswertung der Gegenüberstellung verschiedener taktiler und berührungsloser Verfahren zur Oberflächencharakterisierung festgelegt, wurden die Oberflächeneigenschaften der Ausgangsmaterialien GDL bzw. GDS sowie die in der Folge beschichteten Materialien (GDS bzw. GDE) in der Hauptsache zunächst mittels SLP beurteilt. Da bei taktilen Kontrollmessungen das Streifenlicht-Verfahren in den Absolutwerten als zu hoch eingeschätzt werden musste, wurde zusätzlich noch das sogenannte „TRACEiT-Verfahren“ (Fa. INNOWEP, Würzburg) zur Beurteilung der Oberflächentopografie herangezogen. Des Weiteren wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von Oberflächen und Schnitten, insbesondere zur Detektierung von auftretenden Mikrorissen bei der Trocknung von Beschichtungen (hauptsächlich MPL), AFM-Aufnahmen zur morphologischen Beurteilung der Oberflächen ausgewählter Muster und Oberflächenspannungsmessungen in die Charakterisierung einbezogen.

2012/2013:

Die beschichteten Substrate wurden, wie im Vorfeld die Ausgangsmaterialien (GDL Material weiterer Hersteller), zur Bewertung der Planarität und Rauheiten mittels Streifenlichtprofilometrie und TRACEiT-Verfahren beurteilt. Das REM wurde in der Hauptsache zur Beurteilung von Mikrorissen durch die MPL-Trocknung eingesetzt. Zusätzlich wurden Oberflächenspannungsmessungen sowie an ausgewählten Mustern AFM einbezogen.

Für das DECHEMA-Institut wurden an beschichteten Mustern Untersuchungen mittels SLP und TRACEiT-Verfahren durchgeführt und die Ergebnisse kommentiert an den Partner übergeben.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurden wissenschaftliche Mitarbeiter zu 5,73 PM eingesetzt.

Erzielte Ergebnisse

2010:

In Auswertung der Gegenüberstellung der nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Untersuchungsergebnisse wurden für die folgenden Untersuchungen die Streifenlicht-Profilometrie und die Atomic Force Microscopy (AFM), ergänzt durch die REM-Untersuchung als bildgebendem Verfahren als Charakterisierungsmethoden ausgewählt. Diese Verfahren, deren Ergebnisse die höchste Zuverlässigkeit in der Auswertung von Welligkeiten und Rauigkeiten aufwiesen, wurden in der Folge zur Oberflächencharakterisierung sowohl der Substrate als auch der beschichteten Substrate eingesetzt. Schlussfolgernd aus den Untersuchungen wurde ein Vorschlag für die Auswahl des im Fortgang der Arbeiten zugrunde zu legenden GDS-Materials unterbreitet, der sich mit dem Vorschlag der Partnereinrichtungen aufgrund von deren Untersuchungsergebnissen deckte (GDS- Material H2315I3CX190, Freudenberg, später von der Firma als H2315IX91CX321 bezeichnet).

2011:

Die ausgewählten Verfahren erlauben eine präzise Oberflächencharakterisierung. Bei der Substratbeurteilung für die Elektrodenbeschichtung zeigte sich, dass die selbst hergestellten GDS vor der Beschichtung mit Elektroden-„Dummy“-Paste eine Oberfläche mit höherer Rauigkeit und Welligkeit aufwiesen, als die industriell vorbeschichteten GDS. Die Rauigkeit und Welligkeit der hergestellten GDE nach der Beschichtung mit Elektroden-„Dummy“-Paste lagen in der richtigen Größenordnung, erscheinen aber dennoch als zu hoch, da für den Kontakt mit der Membran eine optimal planare Oberfläche erforderlich ist.

2012/2013:

Für die ausgewählten Verfahren wurde eine präzise Oberflächencharakterisierung bestätigt. Die beste Planarität sowie geringste Rauigkeit wurde bei MPL-Beschichtungen mit den Rezepturen MPL-8-2_Iso3 (Isopropanol als zusätzliches Lösungsmittel in der Beschichtungspaste zur Minimierung von Trocknungsrissen) bzw. MPL-8-2_C (Carbitolacetat als Zusatz-Lösungsmittel) erreicht. Rauigkeit und Welligkeit der hergestellten GDS bzw. GDE liegen nach der Beschichtung in der gleichen Größenordnung wie bei den Industriemustern. Die nachfolgende GDS-Beschichtung zur Herstellung von GDE führte zu Oberflächen mit analog niedrigen Rauigkeiten und Welligkeiten.

Arbeitspaket 5.2: Ex-Situ Charakterisierung

5.2.1 Analytische und mikroskopische Charakterisierung (FE-REM) der katalytisch belegten (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Verschiedene Gasdiffusionsschichten, beschichtet mit Pt und Ru, mit Pt auf Ru und Ru auf Pt, wurden im Feldemissionselektronenmikroskop (FE-REM) untersucht und die abgeschiedenen Mengen an Platin und/oder Ruthenium auf der GDL mittels optischer Emissions-Spektralanalyse mit induktiv angekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt.

Durchgeführte Arbeiten

Mittels Feldemissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen (FE-REM) wurde an den am fem beschichteten GDL-Proben zunächst die Größe, und Verteilung der Katalysatorpartikel in Abhängigkeit der Art des Metalls und der Abscheidebedingungen auf den verschiedenen Gasdiffusionsschichten untersucht und dokumentiert. Nach der elektrochemischen Charakterisierung in der Halbzelle beim KWI (FS 4) und den Untersuchungen im Brennstoffzellenteststand beim ZBT (FS 6), wurde am fem die Menge an abgeschiedenen Platinmetallen auf den GDLs mittels der optischen Emissions-Spektralanalyse (ICP-OES) analytisch bestimmt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 3,5 MM zu 75 % und ein technischer Mitarbeiter (HPA D) 20 MM zu 18 % eingesetzt.
 - Geräte: Es wurden keine Geräte angeschafft
 - Leistungen Dritter: Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Mittels der feldemissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (FE-REM) konnten die elektro-chemischen Abscheidebedingungen und weitere prozessrelevante Faktoren, wie die Vorbehandlung und Aktivierungsbedingungen, die Art und Dauer der Nachbehandlung, sowie das Design der Beschichtungszelle im Hinblick auf eine optimierten Größe und Verteilung der Katalysatoren auf der GDL erreicht werden. Elektrochemische Halbzellenuntersuchungen beim KWI (FS 4), Untersuchungen im Brennstoffzellenteststand beim ZBT (FS 6) und die analytische Bestimmung der Menge an abgeschiedener Katalysatormenge (Platin und/oder Ruthenium), ermöglichte eine qualitative und quantitative Zuordnung der Größe, Verteilung und Menge der abgeschiedenen Katalysatorpartikel auf die Leistungsfähigkeit solch beschichteter GDLs in einer Brennstoffzelle.

5.2.2 Halbzellen-Untersuchungen (DECHEMA)

Charakterisierung von am DFI chemisch hergestellten Reaktionsschichten

Die mit der Reaktionsschicht versehenen Gasdiffusionselektroden (GDEs) aus AP4.2.1 wurden in der Halbzelle bei Raumtemperatur auf ihre elektrochemischen Eigenschaften bzw. Aktivität für die Wasserstoff- und Methanoloxidation sowie Sauerstoffreduktion geprüft. Quasi-stationäre sowie stationäre Messmethoden wie linear sweep Voltammetrie (LSV) bzw. Chronopotentiometrie (CE) sollen Auskunft über die elektrochemische Aktivität der neuartigen geträgerten Pt- bzw. der Bimetall-Katalysatoren liefern. In Abbildung 23 ist die elektrochemische Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden (GDE) bestehend aus Pt/VulcanXC72 und Pt/Kohlenstoff-Hohlkugel (HGS) aus TP2 in der Halbzelle dargestellt. Die Katalysatorbeladung und das Katalysator-Substrat-Verhältnis betragen dabei $0,25 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ bzw. 20:100 (17Gew.-% Pt). Wie erwartet wurden höhere Überspannungen für die Methanoloxidation und O_2 -Reduktion im Vergleich zu der H_2 -Oxidation an Pt registriert. Bei der Wasserstoff-Oxidation und der Sauerstoffreduktion wurde eine deutlich höhere Aktivität an der Pt/HS-GDE im Vergleich zu Pt/Vulcan beobachtet. Erstaunlicherweise wiesen beide Systeme eine vergleichbare Aktivität für die Methanoloxidation auf.

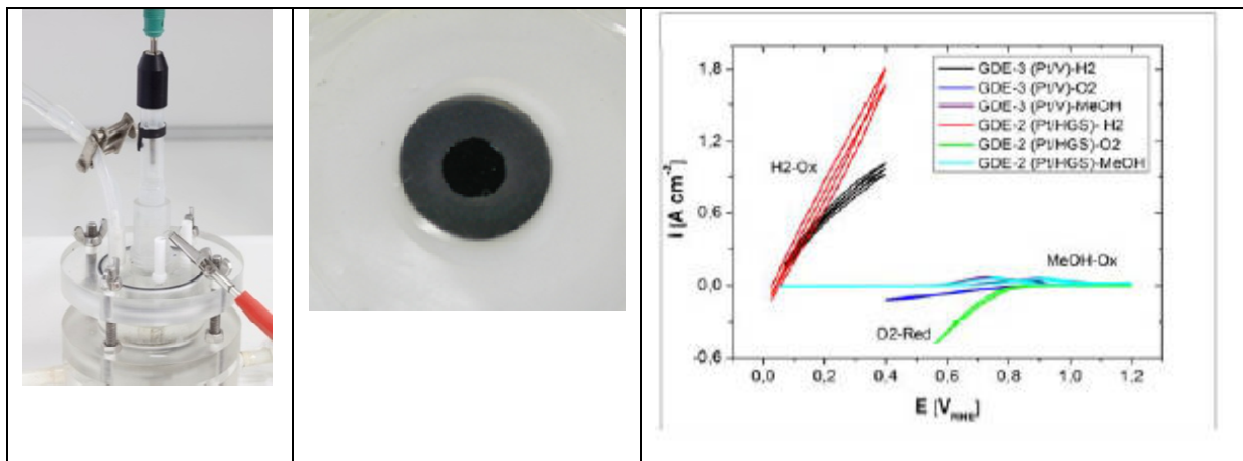


Abbildung 23: (von links nach rechts): Testzelle für GDE; GDE mit Parafilm; CV von $0,25 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ beladener GDL (Pt/Vulcan XC72R (Pt/V) und Pt/Kohlenstoff-Hohlkugel (Pt/HGS) in H_2 und O_2 gesättigter $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sowie in $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH} + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung bei $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Charakterisierung der am fem-Institut elektrochemisch hergestellten Reaktionsschichten

Die ersten Versuche wurden an kommerziellen Gasdiffusionsschichten (GDL) mit mikroporösen Schicht (MPL) der Fa. Freudenberg (H2315I3 CX190) am fem-Institut durchgeführt. Am DFI wurden sie zuerst gewogen und dann hinsichtlich ihrer Hydrophobizität von beiden Seiten (Reaktions- und Gasdiffusionsschicht) durch Benetzung der Elektrodenoberfläche mit einem Wassertropf beurteilt (dargestellt mit den elektrochemischen Abscheidungsparametern in Tabelle 5). Null heißt hydrophil und +3 ist sehr hydrophob. Es ist ersichtlich, dass diese Proben unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. In der Regel, soll die Reaktionsschicht vorwiegend hydrophilen und die Diffusionsschicht vorwiegend hydrophobe Eigenschaften besitzen.

GDEs DFI/fem	Temp. °C	Expositionszeit (sec)	Strom A/dm ²	Reaktionsschicht Hydrophobizität	Gasdiffusionsschicht Hydrophobizität
23/108	75	240	28	+3	+3
24/109	75	240	28	+2	+2
25/127	55	480	56	0	0
26/128	55	240	56	0	+3
27/130	65	480	56	0	+2
28/137	RT	480	56	0	0
29/138	RT	960	56	0	0

Tabelle 5: Parameter zur Herstellung der GDE-Proben (fem-Angaben) und Bewertung ihrer hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften am DFI.

Anschließend wurden die unterschiedlichen GDEs auf ihre Aktivität hinsichtlich der Wasserstoffoxidation, Sauerstoffreduktion und Methanoloxidation unter Halbzellen-Bedingungen bei 25°C geprüft. In Abbildung 24 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Die GDE27 wies sowohl bei der O₂-Reduktion als auch bei der Wasserstoffoxidation die höchste Aktivität auf. Bei allen Systemen tritt bei der H₂-Oxidation allerdings ein für diese Messung außergewöhnlicher Grenzstrom auf, was auf eine Limitierung durch Masstransport schließen lässt. Bei der Methanol-Oxidation schnitt die GDE29 mit ca. 10 mA cm⁻² bei dE/dt = 5 mV s⁻¹ am besten ab, gefolgt von GDE25 und GDE27. REM-Aufnahme der leistungsfähigsten GDE (25, 27, 29) sowie Abscheidungsparameter sind in Abbildung 25 gezeigt.

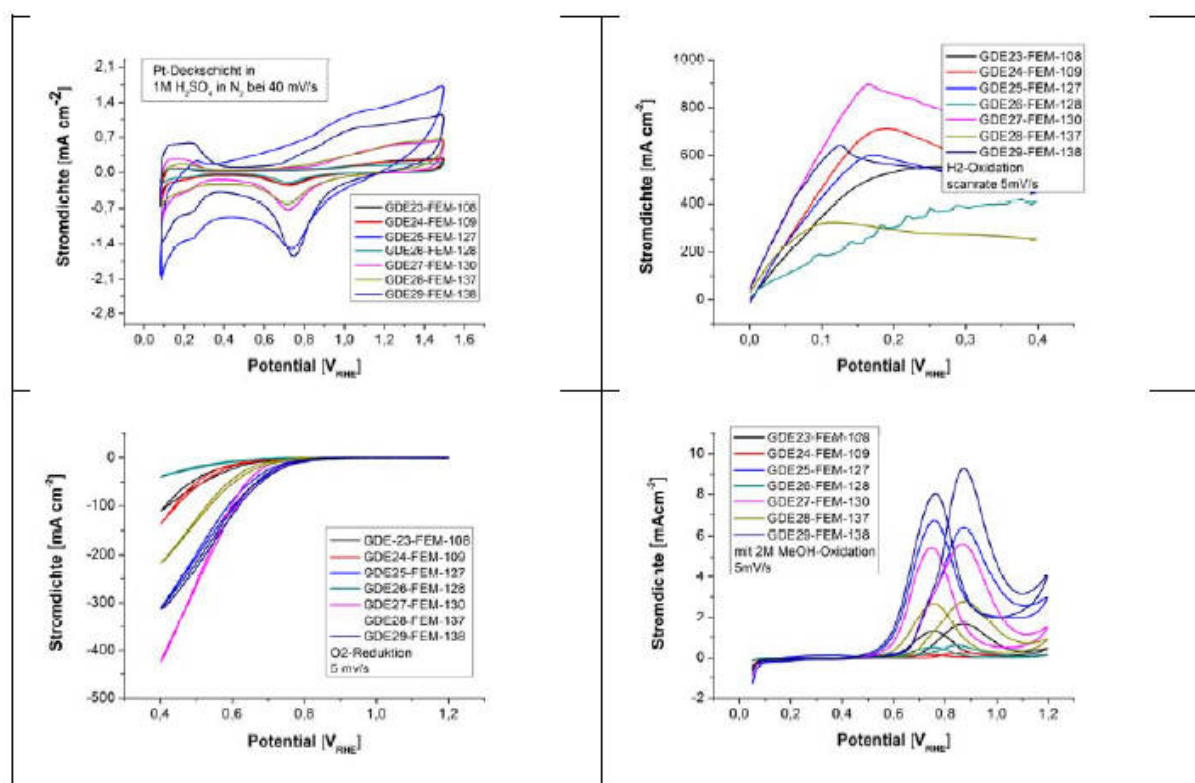
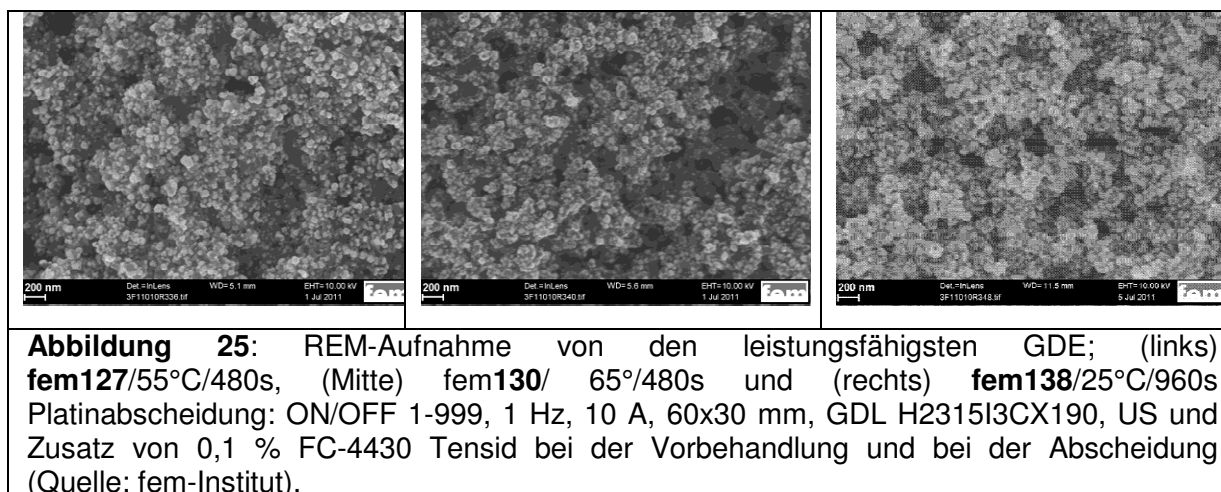


Abbildung 24: U-I-Verhalten unterschiedlicher elektrochemisch abgeschiedener Pt-Schichten auf eine kommerzielle GDL hinsichtlich H₂- bzw. MeOH-Oxidation sowie O₂-Reduktion in 1 M H₂SO₄ bei 5 mV s⁻¹ und 25°C.



Bei der zweiten Versuchsreihe ging es darum herauszufinden, ob das Aufbringen einer mikroporösen Schicht (MPL) auf die Gasdiffusionsschicht (GDL) einen positiven Effekt auf die Pt-Abscheidung bzw. die Aktivität des Katalysators mit sich bringt. Die Herstellungsparameter der jeweiligen Proben sowie eine Abschätzung deren hydrophoben Eigenschaften sind in Tabelle 6 zu finden.

GDEs DFI/fem	Abscheidungsparameter	Hydrophobizität RL	Hydrophobizität GDL
GDE54/209	1) Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min 2) 1xMPL coating	0	3+
GDE55/ H8_2_nF_2f	1) 2xMPL coating 2) Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min	0	0
GDE56/ H8-2_nF-2f- PEG	1) PEG Beschichtung 2) 1xMPL coating 3) Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min	0	2+
GDE57/213	1) Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min	0	2+

Tabelle 6: Daten zur Pt-Abscheidung und hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften der jeweiligen Proben. Substrat 60x60 mm Freudenberg Kohlenstoffpapier H2315 IX91 CX321, Ausgangslösung: 16,5g/l Pt-Salz $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, 70g/l Natriumacetat (NaCH_3COO), 100g/l Natriumcarbonat (Na_2CO_3).

Anschließend wurden die unterschiedlichen GDEs auf ihre Aktivität für die Wasserstoffoxidation (HOR), Sauerstoffreduktion (ORR) und Methanoloxidation (MOR) hin geprüft. In Abbildung 26 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Zum ersten Mal konnten hervorragende Stromdichten bis zu 4 A cm^{-2} bzw. $1,2 \text{ A cm}^{-2}$ bei der HOR bzw. ORR erreicht werden. Die GDE56 wies sowohl bei der O_2 -Reduktion als auch bei der Wasserstoffoxidation die höchste Aktivität auf. Bei der Methanol-Oxidation schnitt die GDE55 mit ca. 60 mAcm^{-2} bei $dE/dt=5\text{mV/s}$ am besten ab, gefolgt von GDE56 mit ca. 30 mAcm^{-2} und GDE54 mit ca. 26 mAcm^{-2} .

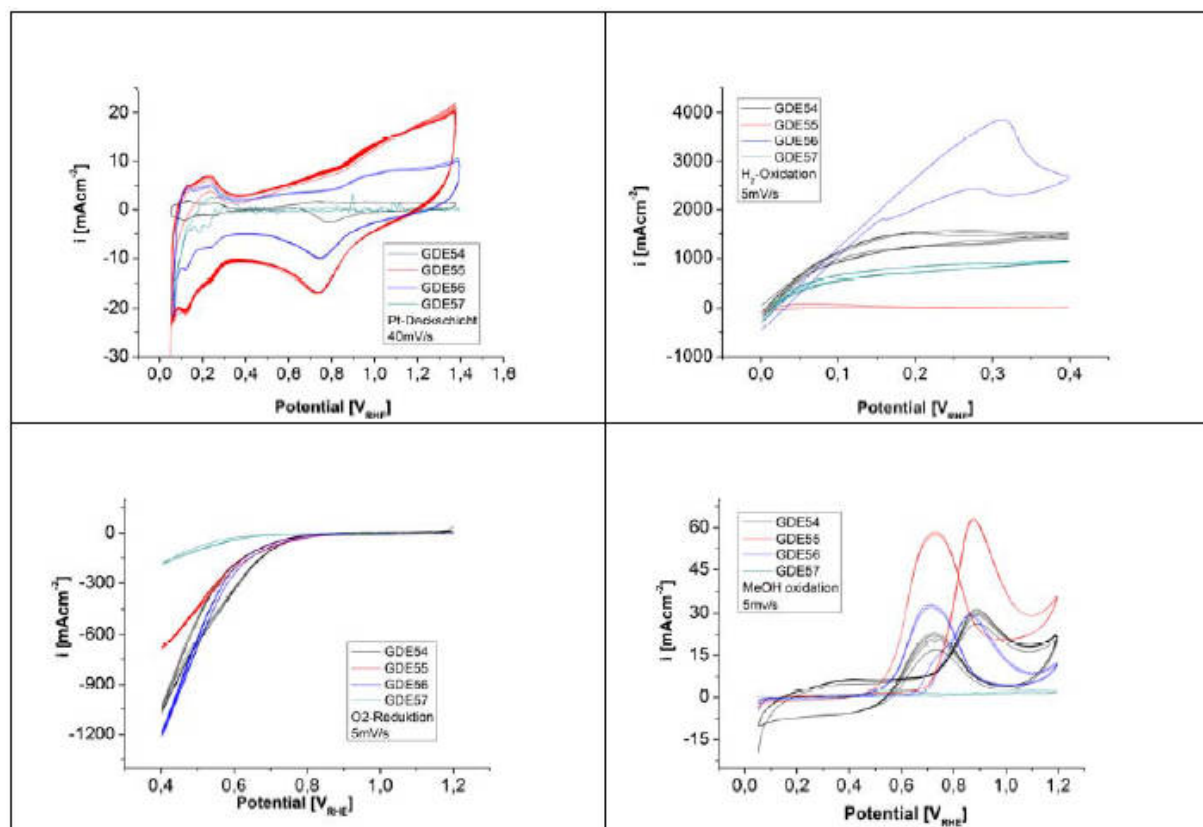
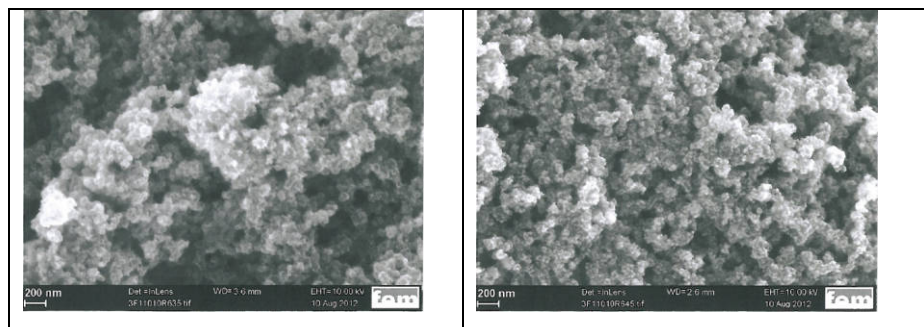
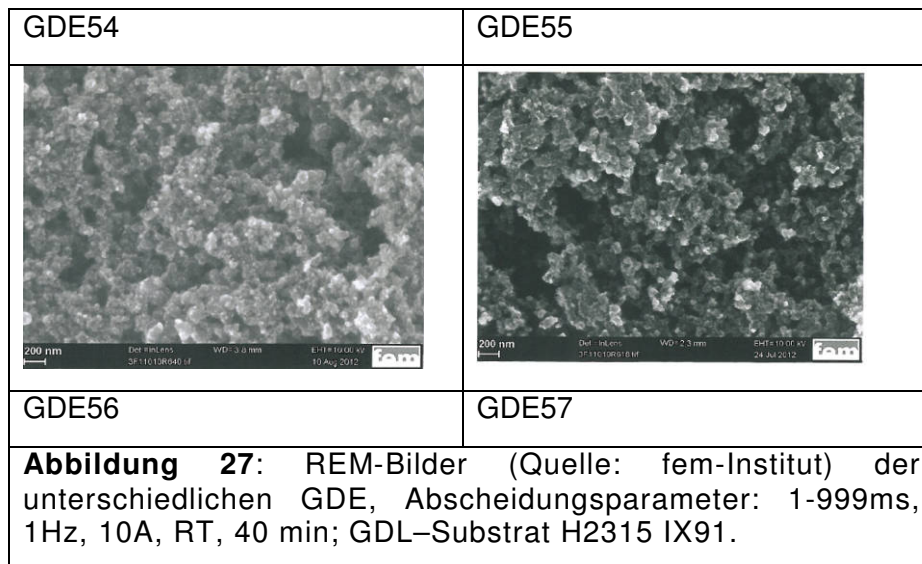


Abbildung 26: U-I-Verhalten unterschiedlicher elektrochemisch abgeschiedener Pt-Schichten hinsichtlich H₂- bzw. MeOH-Oxidation sowie O₂-Reduktion in 1 M H₂SO₄ bei 5 mV s⁻¹ und 25°C. Abscheidungsparameter: Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min. GDL-Substrat H2315 IX91.

Im Vergleich zu den vorigen Messungen an fem-Proben wurde zumindest bei drei GDE eine deutliche Steigerung der Aktivität für H₂-, MeOH-Oxidation sowie O₂-Reduktion festgestellt, was auf eine deutlich höhere abgeschiedene Pt-Menge zurückgeführt wird. Am besten schnitt dabei die GDE56 ab. Bei der GDE55 wurde eine sehr gute bzw. gute Aktivität für die MOR bzw. ORR beobachtet. Die bei der HOR gemessenen Ströme blieben erstaunlicherweise auf einem sehr niedrigen Niveau. Da die Messungen in der GDE-Zelle unter atmosphärischem Druck und bei Raumtemperatur stattfanden, können auch die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften der jeweiligen Schichten eine wichtige Rolle spielen. Der IR-Drop in der GDE-Zelle kann für die jeweiligen Messungen mit einem Elektrolyt/Kontaktwiderstand von ca. $R_E=180-200\text{ m}\Omega$ bestimmt werden. Das Aufbringen einer MPL vor der Pt-Abscheidung erwies sich als die beste Strategie.

Auf den REM-Bildern in Abbildung27 ist eine sehr feine Pt-Verteilung erkennbar, die relativ tief in die GDE-Struktur eindringt.





Fazit: Es konnte gezeigt werden, dass eine 3-dimensionale elektrochemische Abscheidung von dispersen Pt-Partikeln auf ein Kohlenstoff-Substrat durchaus möglich ist. Dies wurde durch die erstaunlich hohen gemessenen Stromdichten während der Halbzellen-Untersuchungen z.B. an GDE56 belegt. Die Herstellungsschritte der GDE hierbei waren: 1) PEG Beschichtung 2) 1xMPL coating und 3) Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min.

5.2.3 REM/EDAX-Analysen (DECHEMA)

REM-Aufnahme einer kommerziellen MPL

Es wurden zuerst REM-Bilder der aus Kohlenstoff-Partikeln bestehenden mikroporösen Schicht (MPL) einer kommerziellen GDL (H231513CX190, Freudenberg GmbH) bei unterschiedlichen Vergrößerungsfaktoren aufgenommen. Abgesehen von den bis zu 2 µm kleinen Löchern wies die kommerzielle MPL eine eindrucksvolle rissfreie Struktur auf, die eine optimale Vorlage für die Reaktionsschicht bietet.

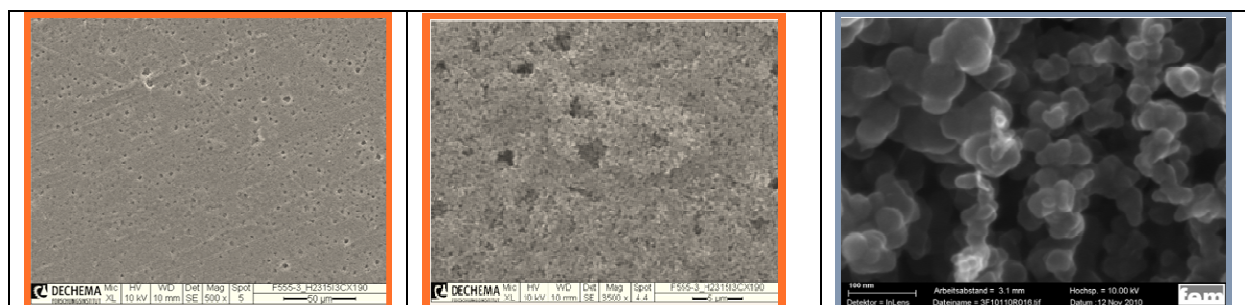


Abbildung 28: REM-Aufnahme einer kommerziellen GDL mit MPL (H231513 CX190, Freudenberg) bei unterschiedlichen Vergrößerungsfaktoren (rechte Aufnahme vom fem-Institut).

Lichtmikroskop-Aufnahmen von einer selbst-hergestellten MPL

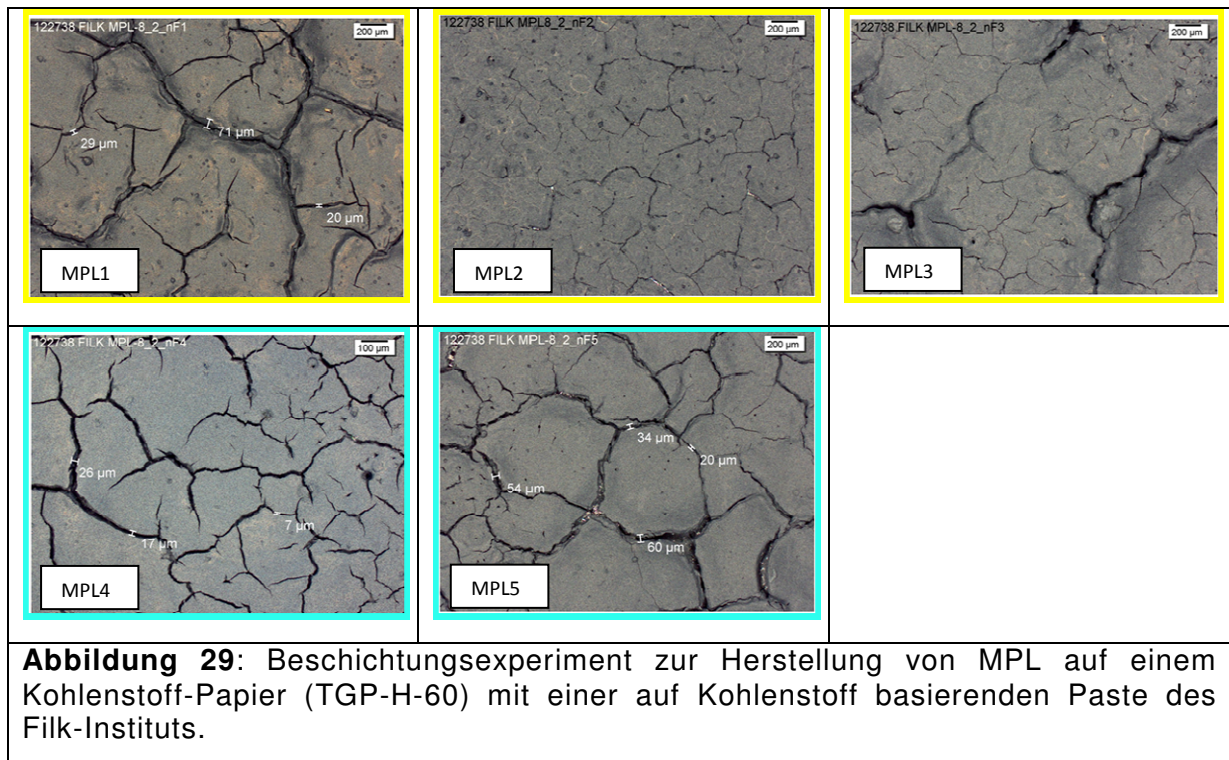
Eine weitere Aufgabe in diesem Projekt bestand darin, eine MPL herzustellen. Hierzu wurde eine im Filk hergestellte Paste (MPL 8-2_nF) mit Hilfe der Ultraschall-Sprühanlage auf 6x6 cm Kohlenstoffpapier (Toray TGP-H-60 + 20%wt PTFE) besprüht und der Einfluss einiger Parameter wie z.B. der Kohlenstoff-Beladung, der Heizplattentemperatur sowie der

Lösemittel-Zusammensetzung auf die Schichtqualität hinsichtlich Homogenität bzw. Rissbildung untersucht. Da die von Filk-Institut gelieferte Paste zu zäh für die Sprühanlage war, wurde bei den ersten drei Proben 80 ml Wasser zu 80 mg Paste gemischt. Bei der zweiten Messreihe (GDL-4/5) wurde 40 ml Isopropanol dazu gegeben. Während der Beschichtung wurde die GDE bei 80 °C bzw. 60 °C gesintert, um eine Verbrennung von Kohlenstoff bei höherer Temperatur zu vermeiden. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Proben	Reservoir- Druck /PSI	Temp.- Heizplatte /°C	C- Beladung /mgcm ⁻²	Lösemittel /ml
MPL-1	2	80	4	80 ml H ₂ O
MPL-2	2	80	1,8	80 ml H ₂ O
MPL-3	2,5	80	3,7	80 ml H ₂ O
MPL-4	7	60	3,3	80 ml H ₂ O + 40 ml Isopropanol
MPL-5	10	60	4,7	80 ml H ₂ O + 40 ml Isopropanol

Tabelle 7: Beschichtungsparameter zur MPL-Herstellung (1 PSI = 69 mbar).

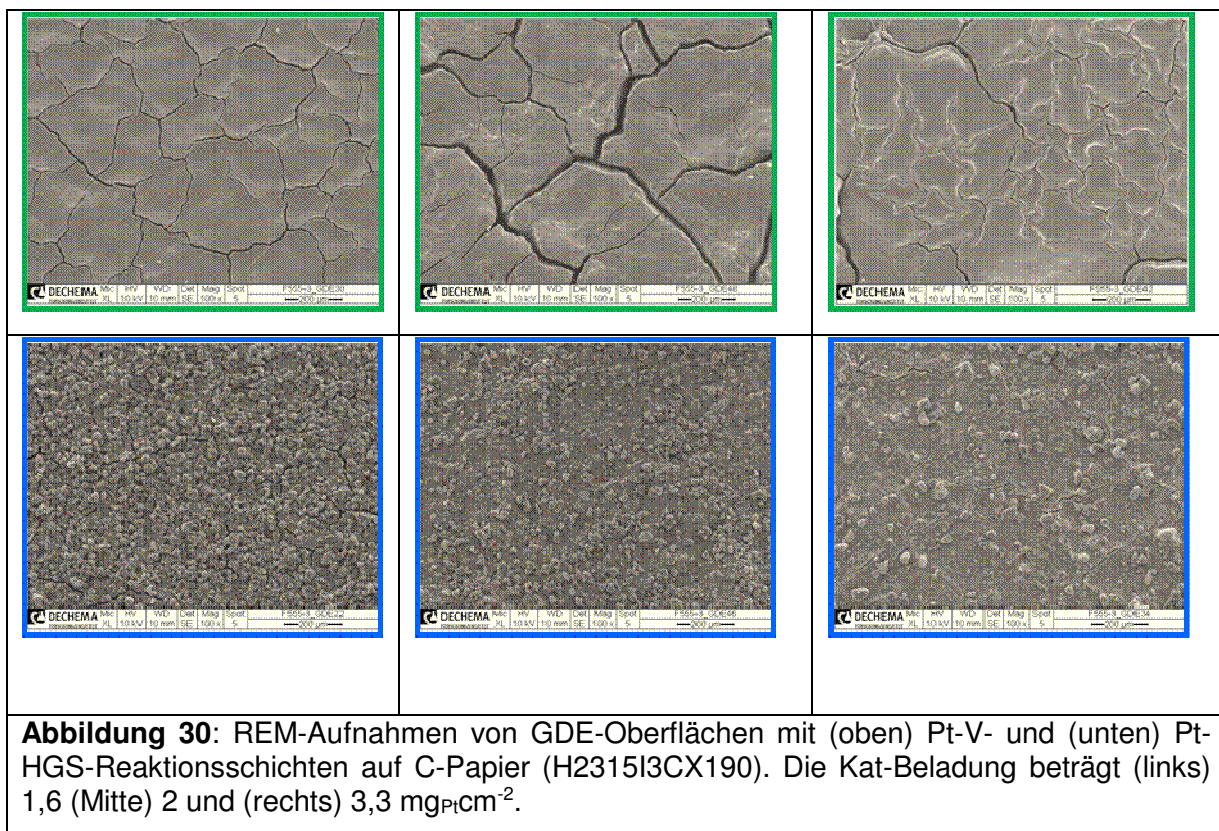
Nach der Beschichtung wurden die Proben mit einem Lichtmikroskop am Filk untersucht bzw. ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 zu sehen.



In dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass die Beladung eine primäre Rolle bei der Rissbildung spielt. Bei einer C-Beladung von 4 mg cm^{-2} konnte auch nach der Zugabe von Isopropanol in der Paste keine rissfreie Diffusionsschicht mit der Sprümaschine erhalten werden. Die beste Qualität wurde bei einer Beladung von „nur“ $1,8 \text{ mg cm}^{-2}$ Kohlenstoff erhalten. Verglichen mit der sehr homogenen und rissfreien MPL von Freudenberg, ist hier ein weiterer Optimierungsbedarf vonnöten.

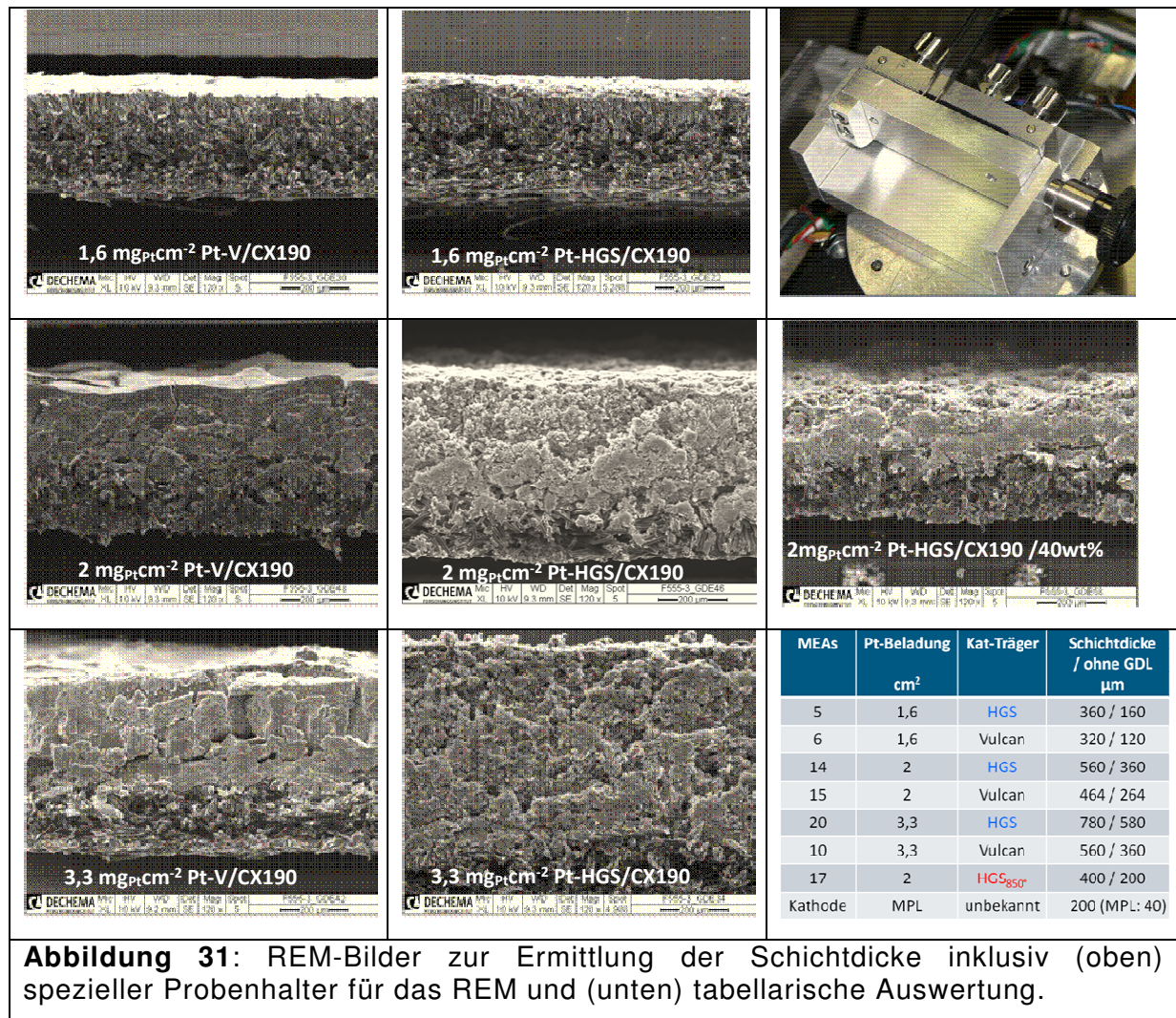
REM-Aufnahme von Pt-C GDE-Kathoden nach dem Sprühen

In Abbildung 30 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche unterschiedlicher GDE-Kathoden mit entweder Vulcan oder HGS als Katalysatorträger in der Reaktionsschicht abgebildet. Die hier verwendete Paste wurde am DFI hergestellt und bestand aus ca. 2,5% Pt-C in einer 1:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ -Lösung mit bezogen auf die Pt-C-Masse 10 Gew.% Nafion und 20Gew.% PTFE. Beide Systeme unterscheiden sich optisch deutlich voneinander. Die GDEs-Oberflächen mit dem Vulcan-Kat-Träger sind ziemlich glatt, weisen jedoch, vor allem bei der GDE mit $2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, sehr große Rissen von bis zu $30\text{-}40 \mu\text{m}$ auf. Die GDE mit HGS dagegen sind mit großen Agglomeraten versehen. Anscheinend muss die Pastenformulierung noch optimiert und die Dispergierbarkeit der HGS-Partikeln mit z.B. einem Ultraschall-Stab erhöht werden. Die Rissbildung ist generell eine große Herausforderung und erscheint nicht so sehr vom GDL-Substrat, sondern viel mehr von der Sprüh- bzw. Sintertechnik abhängig zu sein. Hierbei spielt mit großer Wahrscheinlichkeit das Verdampfen des Lösemittels die entscheidende Rolle und sollte in Zukunft besser kontrolliert werden.



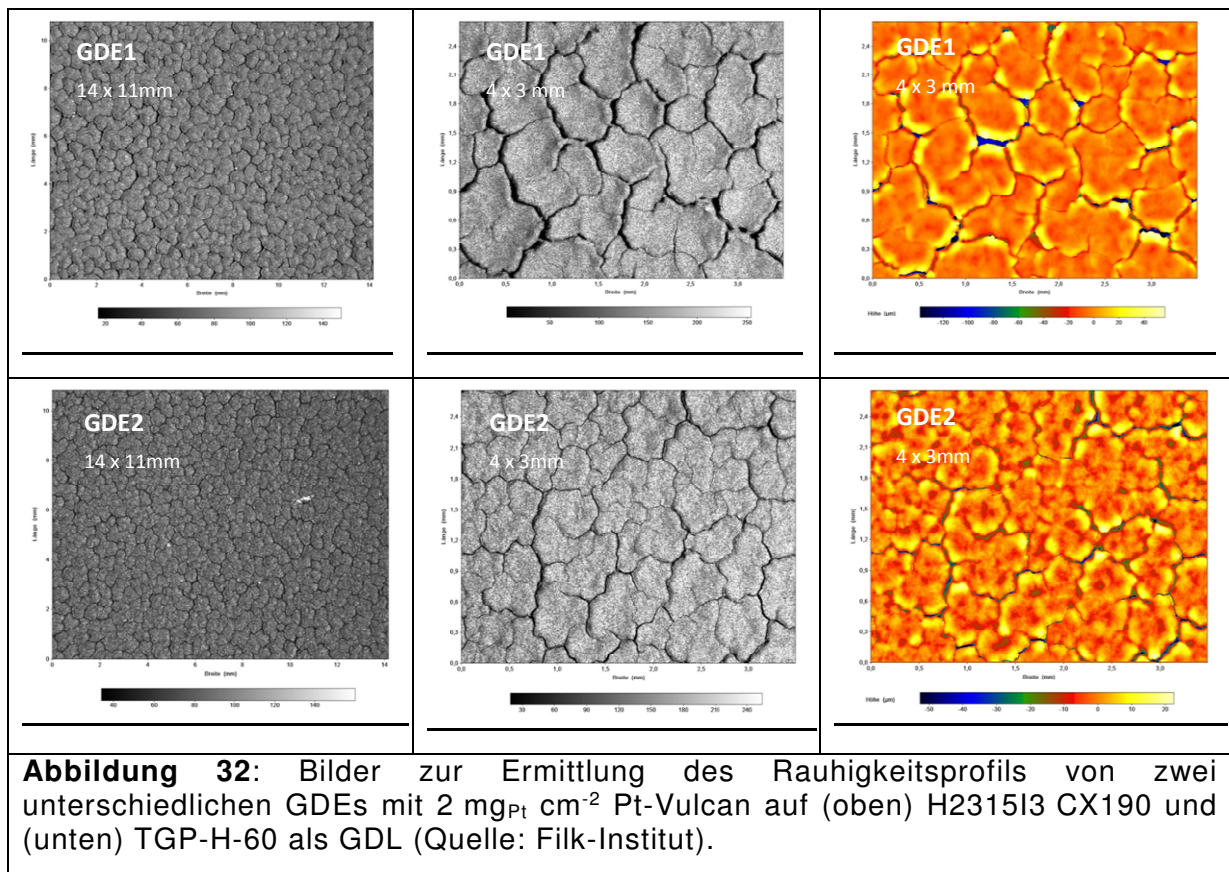
In Abbildung sind REM-Aufnahmen von GDE-Kathoden mit unterschiedlichen Pt-Beladungen und Katalysator-Trägermaterialien dargestellt. Bei GDEs mit HGS als Kat-Träger steigt die Schichtdicke der GDEs von 160 auf $580 \mu\text{m}$ (Faktor 3,6) bei Erhöhung der Pt-Beladung von $1,2$ auf $3,3 \text{ mg cm}^{-2}$ erheblich an. Bei den auf Vulcan basierenden GDEs stieg dagegen die Schichtdicke von „nur“ 120 auf $360 \mu\text{m}$ (Faktor 3) an. Hierbei betrug die Schichtdickdifferenz zwischen der GDEs mit HGS und den GDEs mit Vulcan ca. $40 \mu\text{m}$ bei kleinen bzw. $220 \mu\text{m}$ bei hohen Pt-Beladungen. Dies könnte möglicherweise den

Leistungseinbruch der MEAs mit HGS-Kat-Träger im Vergleich zu MEAs mit Vulcan mit der Erhöhung der Pt-Beladung erklären.



Ermittlung des Rauigkeitsprofils von GDE mittels Streifenlicht-Mikroskopie

Um den Einfluss der GDL auf die Beschichtungsqualität zu untersuchen, wurden 2 mg_{Pt}/cm² Pt-Vulcan auf entweder Toray-Papier (TGP-H-60) für die Anode oder Freudenberg-Papier (H2315I3 CX190) mit mikroporöser Schicht (MPL) für die Kathode gesprüht bzw. gesintert. Wie bereits gezeigt, fallen die Beschaffenheit dieser GDL und damit die Substrate für die Reaktionsschicht sehr unterschiedlich aus, je nachdem, ob sie mit einer MPL versehen sind oder nicht. Das Rauigkeitsprofil der jeweiligen GDEs wurde anschließend mittels Streifenlicht-Mikroskopie am Filk-Institut bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Unterschiede in den R_a bzw. R_z-Werten sind von der zufälligen Auswahl des Messflecks (14x11 mm oder 4x3 mm) abhängig. Kleinere Messflecken arbeiten softwareseitig mit höherer Auflösung, sind aber nicht so repräsentativ für die Gesamtfläche.



In Anbetracht der Bilder in Abbildung 32 und der R-Werte in Tabelle 8 erscheint die Rissigkeit der etwa rauen GDE2 ohne MPL geringer und damit deren Beschichtungsqualität besser zu sein als die der GDE1 mit einer ziemlich glatten MPL.

	$R_a / \mu\text{m}$	$R_z / \mu\text{m}$
GDE1 14x11 mm	15	99
GDE2 14x11 mm	10	66
GDE1 4x3 mm	8	63
GDE2 4x3 mm	4	22

Tabelle 8: Auflistung der Mittenrauwerte R_a und gemittelten Rautiefen R_z von zwei unterschiedlichen Messflecken an GDE1 und GDE2 mittels Lichtstreifen-Mikroskopie (Quelle: Filk-Institut).

REM-Aufnahmen und WDX-Spektren von MEA

Zur Beurteilung der Schichtqualität wurden Querschliffe von der zuvor in der DMFC charakterisierten MEA mit REM untersucht. Wie in Abbildung 33 zu sehen ist, unterscheiden sich die auf Pt-Vulcan und die auf Pt-HGS basierende Kathode optisch deutlich voneinander. Bei der Pt/HGS-Schicht sind große, agglomerierte Partikel zu erkennen. Die Pt/Vulcan-Schicht dagegen scheint viel homogener zu sein. Dies könnte die etwas niedrigere Leistung des Pt/HGS-Systems bei hoher Beladung (MEA14 & 20) im Vergleich zum Pt/Vulcan-System (MEA10 & 15) erklären. Die Schichtdicke ist zudem für den An- und Abtransport der Edukte

und Produkte von großer Bedeutung. Aus den REM-Bildern in Abbildung33 wurden ähnliche Schichtdicken im Bereich von ca. 200 µm für beide Kathoden-Reaktionsschichten bestimmt.

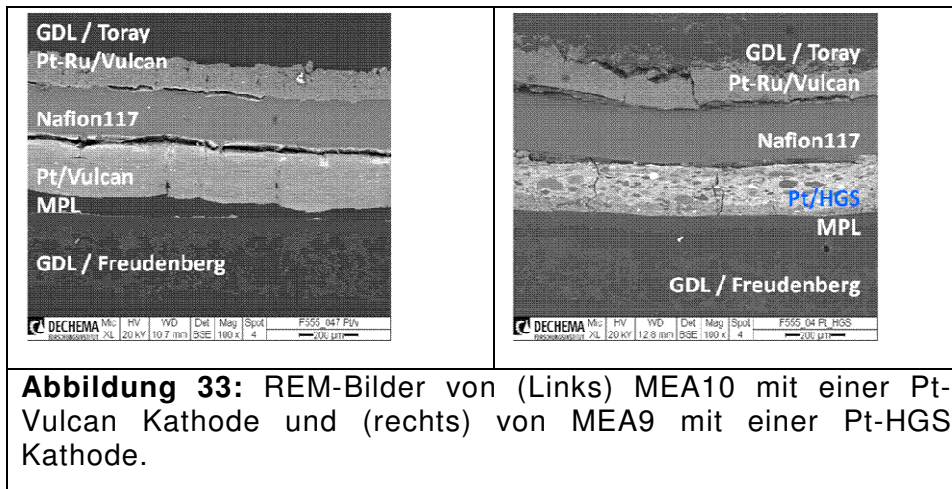


Abbildung 33: REM-Bilder von (Links) MEA10 mit einer Pt-Vulcan Kathode und (rechts) von MEA9 mit einer Pt-HGS Kathode.

Um die Zusammensetzung der Agglomerate bei der Pt-HGS zu bestimmen, wurde die elementspezifische WDX- sowie die EDX-Analyse herangezogen, wobei der größere Messbereich (300x100µm) grün und der kleine Spot (50x25µm) rot markiert ist. Die Befürchtung, dass die dunkleren Stellen kein Platin enthalten hat sich nicht bestätigt. Bei dem im kleinen Spot analysierten Bereich wurde ein 19%-iger Pt-Anteil detektiert, was in etwa der nominellen Pt-Konzentration in der Reaktionsschicht entspricht. Die WDX-Aufnahmen zeigen dennoch, dass die dunkleren Bereiche eine erhöhte Konzentration an Kohlenstoff besitzen.

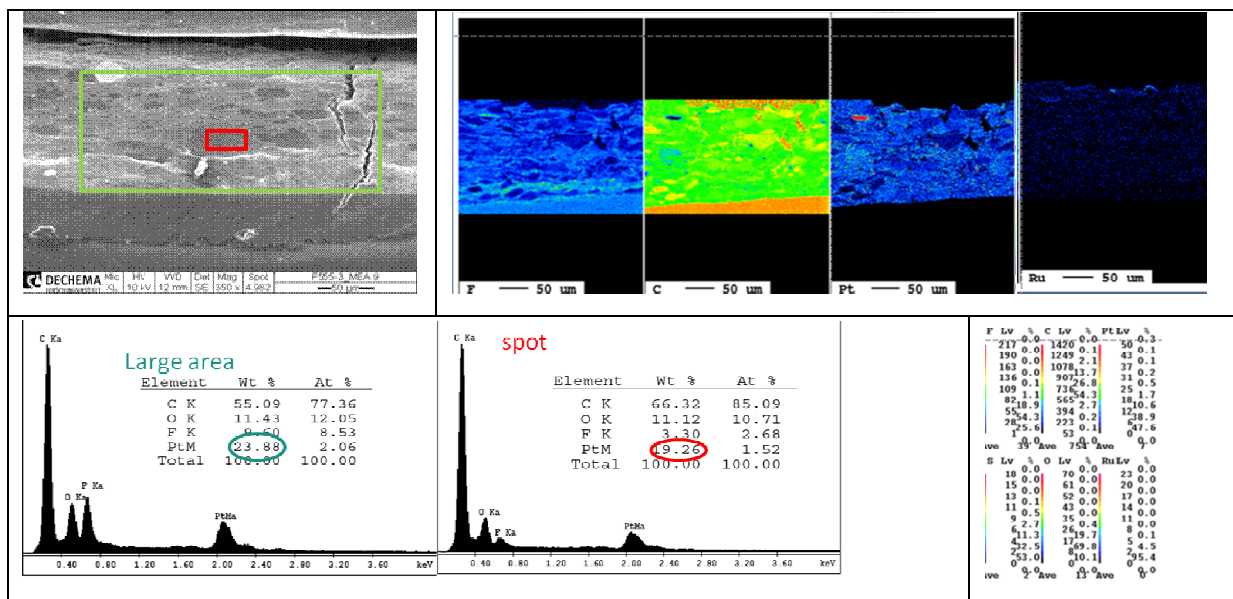


Abbildung 34: WDX- und EDX-Analysen der Pt-HGS Reaktionsschicht.

Fazit: Zur Beurteilung der Qualität, der Dicke und der Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichten wurden Lichtmikroskop-, REM/EDAX- sowie WDX-Analysen herangezogen. Die Sprühtechnik erwies sich als effiziente und reproduzierbare Methode für die GDL-Beschichtung wobei sich eine Rissbildung nach dem Sintern nicht vermeiden ließ. Beim Einsatz von HGS als Katalysatorträger in der Reaktionsschicht wurde eine deutliche Erhöhung der Schichtdicke vor allem bei Beladung > 2 mg cm⁻² und die Bildung von Agglomeraten beobachtet.

5.2.4 Haftung zwischen Elektroden und Membran (ZSW)

Die Haftung zwischen Elektroden und Membran ist eine wichtige MEA-Eigenschaft, die eine direkte Auswirkung auf die MEA-Leistungsfähigkeit und MEA-Degradation haben kann. Im Rahmen des Projektes wurde diese Haftung nur qualitativ nach dem MEA-Betrieb und derer elektrochemischen Charakterisierung abgeschätzt.

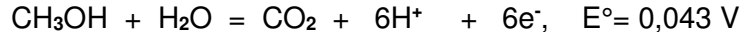
Wenn die Katalysatorschicht nach dem Auseinanderbau der Zelle und Abziehen der GDLs auf der Membranoberfläche bleibt, ist die Haftung Membran/ Elektrode stärker als diese zwischen der Elektrode und GDL. In dem Fall gilt die Haftung Membran/Elektrode als gut. Wenn die Elektroden von der Membran abplatzen und bleiben auf GDLs hängen, ist die Haftung Membran/Elektrode nicht ausreichend. Nach dem Verfahren wurde folgendes festgestellt:

1. Zwischen der Nafion-Membran und den Nafion basierten Elektroden gibt es normalerweise eine gute Haftung.
2. Zwischen der sPSU-8%PBIOO- Membran und Nafion basierten Elektroden wurde keine ausreichende Haftung beobachtet; zwischen sPSU basierter Anode und sPSU-8%PBIOO war dagegen gute Adhäsion.
3. Zwischen SFS-14%F6PBI-Membran und Nafion basierten Elektroden gab es gute Haftung. Ebenfalls gut war sie für die SFS basierte Anode.

Fazit: eine gute Membran/Elektroden- Haftung wird normalerweise beobachtet, wenn die der Membran-Polymer und Elektroden-Ionomer identische Grundstruktur haben oder ähnliche Fragmente (wie z.B. Fluor-Gruppen) besitzen.

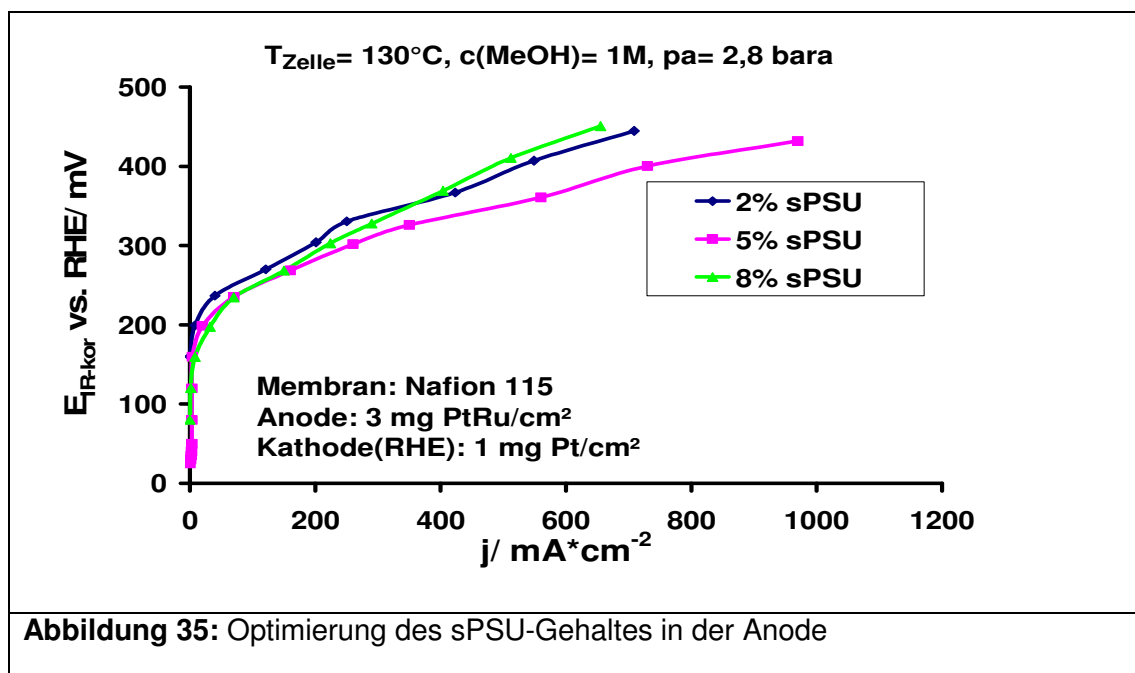
Elektrochemische Charakterisierung der neuartigen DMFC-Anoden in der Halbzelle

Auf der DMFC-Anode läuft die Potential bildende Methanol-Oxidations-Reaktion (MOR) ab:



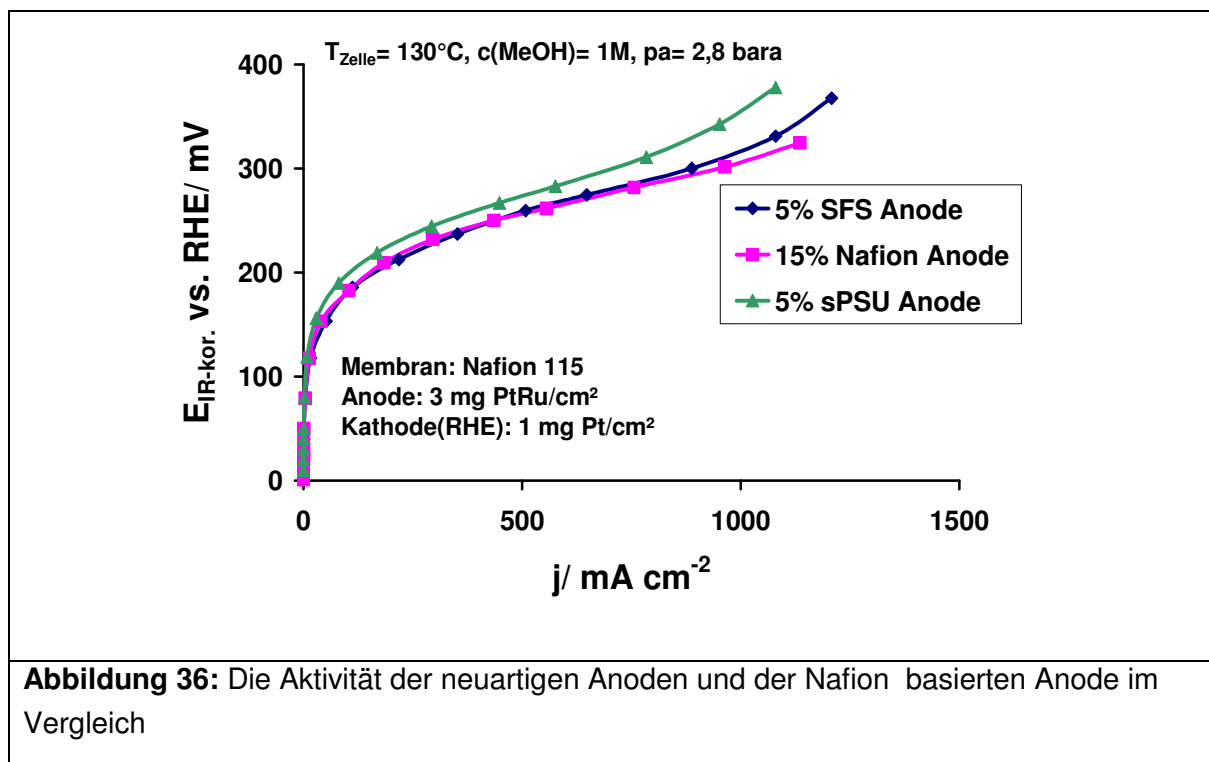
Dadurch werden auf direktem Wege (ohne Methanol-Reformierung) Protonen erzeugt, die dann analog zu PEM- Brennstoffzelle auf der Kathode zu Wasser umgesetzt werden.

Die Anoden wurden elektrochemisch in einer vergoldeten Edelstahlbrennstoffzelle mit der 25 cm² Aktivfläche in der Halbzellmessanordnung charakterisiert. Die Kathode diente dabei als Reversible Hydrogen Electrode (RHE)- Referenzelektrode. Aus der Tabelle 2 folgt, dass für die Nafion basierte Anode der Ionomeranteil 15 gew.% beträgt. Bei der Zusammensetzung wird üblicherweise eine optimale Anoden-Aktivität erreicht. Für die sPSU basierte Anode wurde der sPSU-Anteil mittels der Aufnahme der Potential/Strom (E/I)-Kennlinien optimiert (Abbildung 35).



Die E/I-Kennlinien sind auf die Ohmsche IR-Verluste korrigiert. Im Kleinstrombereich ist die Anodenaktivität fast unabhängig von dem sPSU-Gehalt. Bei höherer MOR-Geschwindigkeit wurde ein Elektrodenaktivitätsoptimum im Bereich von 5 gew.% sPSU gefunden.

In der Abbildung 36 ist die Aktivität von sPSU und SFS basierter Anode mit der für die Nafion basierten Anode verglichen.



Man stellt fest, dass die Aktivität der sPSU-basierten Anode auf der Nafion 115- Membran gegenüber MOR etwas geringer als diese für die Nafion basierte Anode im ganzen Strombereich ist. Die Aktivität der SFS basierten Anode ist im betriebsrelevanten

Strombereich bis ca. 600 mA/cm² identisch mit der für die Referenz-Anode. Bei $j > 700$ mA/cm² sind für die beiden alternativen Anoden Massstransporthemmungen zu beobachten.

Durch die Zyklovoltammetrie und Methanol- Stripping wurde die aktive Oberfläche für MOR bei den alternativen Anoden quantifiziert (Abbildung 37). Es fällt auf, dass die aktive Oberfläche für die Nafion und SFS basierte Anode ist kleiner als bei der sPSU basierten Anode, obwohl die Aktivität der ersten beiden Anode gegenüber MOR signifikant höher ist (Abbildung 36). Dies kann bedeuten, dass für die MOR- Aktivität nicht die Menge von zur Verfügung stehenden Aktivzentren sondern ihre Ausnutzungseffizienz entscheidend ist.

Die Anodenaktivität ist stark von dem Membransubstrat abhängig (Abbildung 38). Zum Beispiel für die SFS basierte Anode ist sie maximal bei der Nafion- Membran; bei den alternativen Membranen aus dem TP1 ist diese etwas schwächer.

Eine mögliche Erklärung dafür wäre die Überlegung, dass die beiden Polyaryl-Membranen (sPSU-8%PBIOO und SFS-14% F6PBI) wesentlich hydrophober als die Nafion-Membran sind und als Folge komplexeres Wasser/Methanol- Management haben können. Trotz des Problems funktioniert die SFS basierte Anode auf der SFS basierten Membran auch im Hochstrombereich ohne signifikante Stofftransporthemmungen.

Die SFS basierte Anode zeigte auf der Nafion 115-Membran sehr stabiles Verhalten beim Dauertest (Abbildung 39) in der Halbzelle mit relativ geringer Degradationsrate von 0,8 mV/h bei $E=0,45$ V in die letzten 10h der Untersuchung. Die Degradationsrate für die Referenz-Anode und für die sPSU basierte Anode betrug 1,8 und 0,9 mV/h bei signifikant höherer Potentiallage von 0,52 und 0,6 V entsprechend.

Auf der SFS basierten Membran zeigte die SFS basierte Anode etwas höhere Degradationsrate von 1,6 mV/h mit der Potentiallage ca. 0,47 mV gegenüber HRE (Abbildung 39). Die Degradationsrate und Potentiallage für das System SFS-Anode/sPSU-8% PBIOO-Membran waren signifikant höher und betrugen 2,6 mV/h und 0,53V entsprechend.

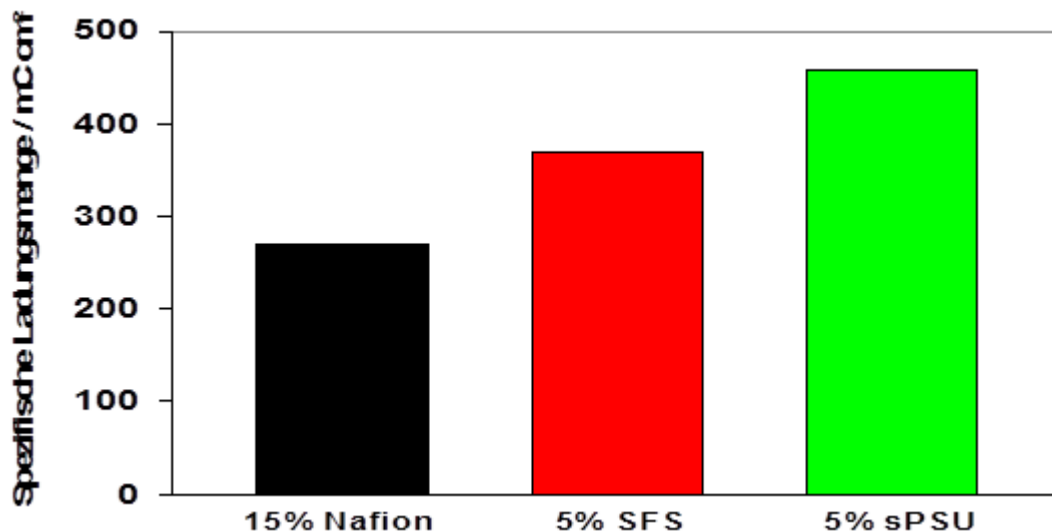


Abbildung 37: Aktive Oberfläche für MOR bei den alternativen Anoden im Bezug zur Nafion basierter Anode

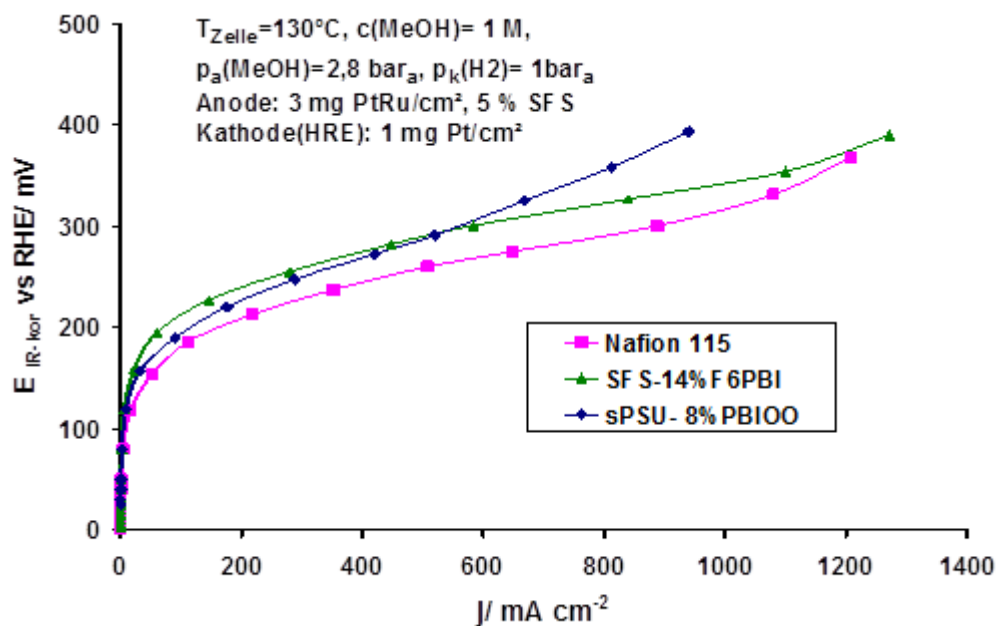


Abbildung 38: Einfluss des Membransubstrates auf die Aktivität der SFS basierten Anode

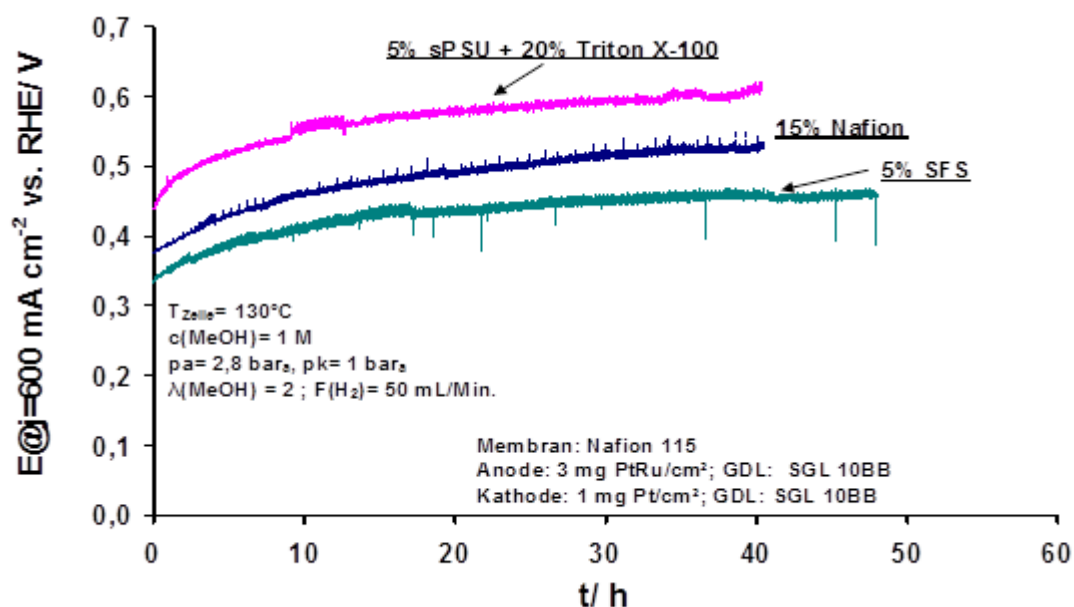


Abbildung 39: Dauertest von alternativen Anoden auf einer Nafion 115 Membran

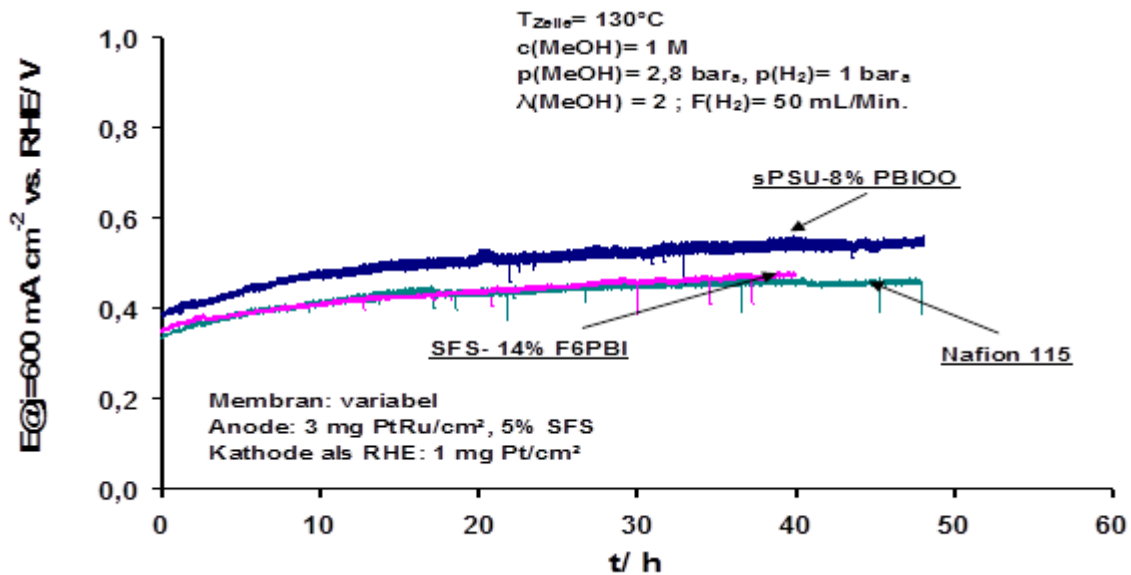


Abbildung 40: Dauertest für die SFS basierte Anode auf den alternativen Membransubstraten

5.2.5, 5.2.6, 5.2.7 Ex-Situ-Charakterisierung: Mechanische, Thermische und Elektrische Eigenschaften (MEAs, GDLs) (ZBT)

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten

Ziel dieser Arbeiten war es, Basiskomponenten von PEM-Brennstoffzellen wie GDLs, GDS und MEAs auf ihre mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften zu untersuchen sowie ihre Eignung für den Brennstoffzelleneinsatz in NT und MT-PEMFC zu bestimmen.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Für die durchgeführten Arbeiten wurden mehrere wissenschaftliche und technische Mitarbeiter in Teilzeit beschäftigt.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) - entfällt

Erzielte Ergebnisse

Es wurden Untersuchungen zur Vermessung der Eigenschaften von GDL, GDS und GDE mit unterschiedlichen Prüflingen durchgeführt, wobei die Messverfahren zur Charakterisierung der mechanischen wie der elektrischen Eigenschaften im Laufe des Projektes weiter optimiert wurden. Abbildung 41 zeigt beispielhaft das Kompressionsverhalten vier unterschiedlicher Gasdiffusionssysteme (GDS) von Freudenberg-FCCT mit Aufnahme von jeweils 3 Runs bzw. Durchläufen, Abbildung 42 dagegen zeigt Daten zum elektrischen Flächenwiderstand unterschiedlicher GDL und GDS von FCCT als Funktion der Flächenpressung.

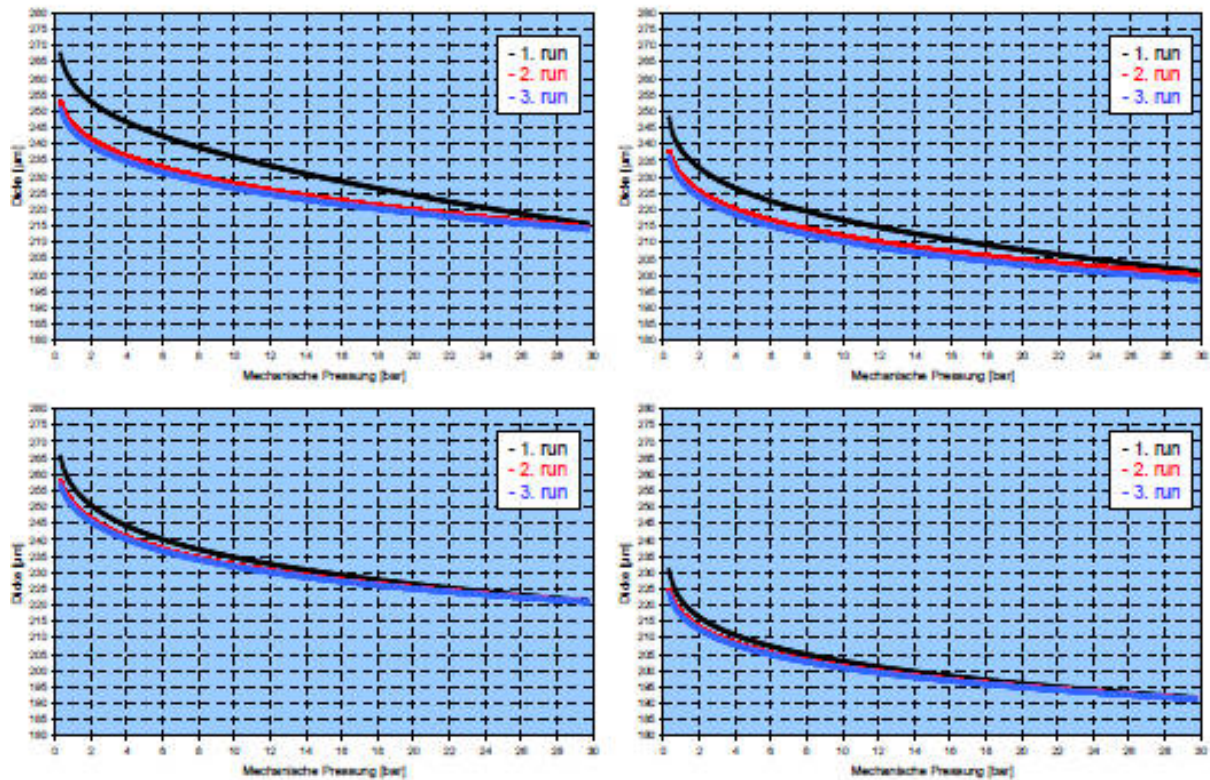


Abbildung 41: Zu AP 5.2.: Kompressionsverhalten vier unterschiedlicher Gasdiffusionssysteme (GDS) von FCCT mit jeweils 3 Runs (links oben: 13C4, rechts oben: IX91_CX320, links unten: CX190, rechts unten: IX91_CX321)

Flächenwiderstand von FCCT-GDL und -GDS
als Funktion der mechanischen Pressung (Druckspannung)
(LKN, FCO; 04.03.11)

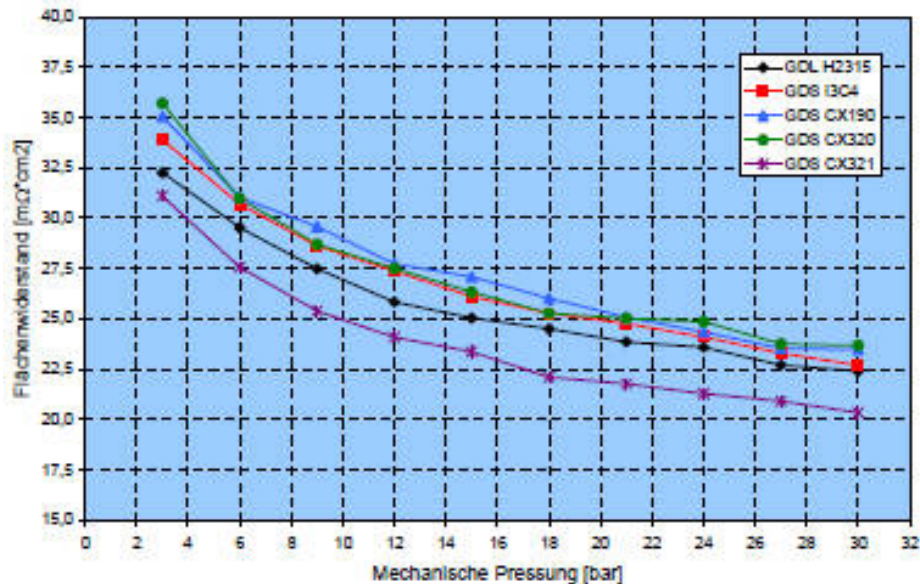


Abbildung 42: Zu AP 5.2.: Flächenwiderstand unterschiedlicher GDL und GDS von FCCT als Funktion der Flächenpressung

Desweiteren wurde zusätzlich zum bereits etablierten Leitfähigkeits-Verfahren "durch die Ebene" (through plane) ein Gerät mit einem entsprechenden Messverfahren entwickelt (ursprünglich nicht im Projektplan vorgesehen), welches auch die Vermessung der elektrischen Leitfähigkeit "in der Ebene" (in plane) erlaubt. Ausserdem wurde ein Messgerät aufgebaut, in Betrieb genommen und weiter optimiert (ursprünglich ebenfalls nicht im Projektplan vorgesehen), welches es ermöglicht, die ionische Leitfähigkeit von Membranen bei flexibel einstellbaren Temperaturen (bis 180°C) und Feuchten (bis 95 %) zunächst einmal "in-plane" zu vermessen. Eine Erweiterung um die Möglichkeit, auch die Leitfähigkeit "durch die Ebene" (through plane) vermessen zu können, ist momentan in Vorbereitung.

5.2.8 Impedanz-Untersuchungen von MEAs (DECHEMA)

Die Polymermembranen wurden nicht wie ursprünglich geplant separat bei Raumtemperatur in einer Extrazelle, sondern als MEA in der DMFC mit Hilfe der Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Diese Technik stellt eine der wichtigsten Methoden zur in-situ Charakterisierung von Brennstoffzellen dar. Als wichtigste technische Information ist in erster Linie die Ermittlung des Elektrolyt-/Kontakt-Widerstandes R_E und des Polarisations-Widerstandes R_P bei den entsprechenden Frequenzen f_∞ bzw. f_0 zu nennen. Die Interpretation bzw. das Anfitzen der Graphen mit einer mathematischen Transferfunktion (Ersatzschaltbild) ist allerdings sehr komplex, da in der DMFC eine Überlagerung der anodischen bzw. kathodischen Methanoxidation und der Sauerstoffreduktion stattfindet. Da beide MEAs bis auf das Trägermaterial des Katalysators der Kathode aus denselben Komponenten bestehen, können die Veränderungen in den EIS-Spektren in erster Näherung auf die temperaturabhängige Leitfähigkeit der Polymermembran von $R_E=80-110\text{ m}\Omega$ bei 80-110°C (linke Abbildung) und den Einsatz von HGS in der Kathoden-Reaktionsschicht von $R_E=40-50\text{ m}\Omega$ (rechte Abbildung) zurückgeführt werden.

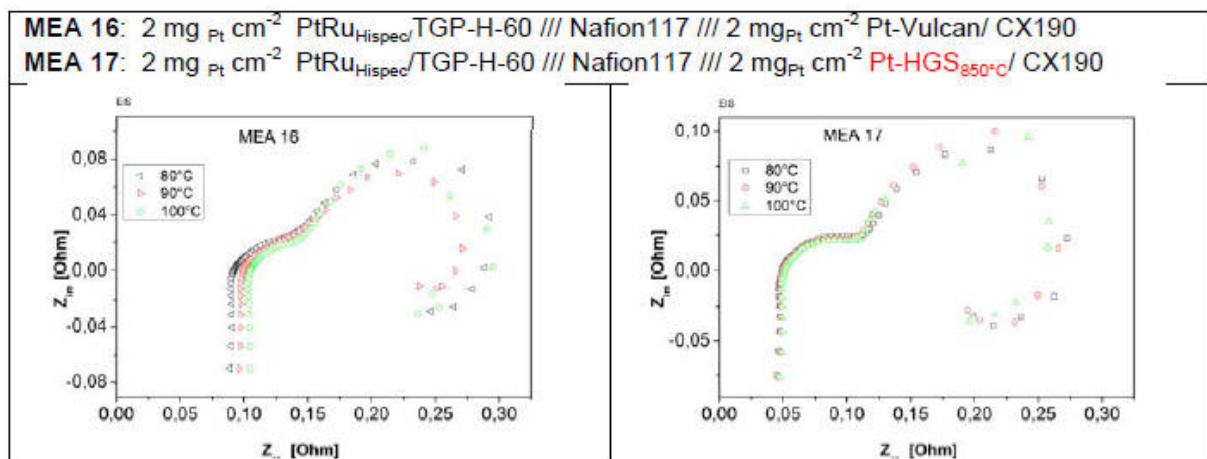


Abbildung 43: Nyquist-Darstellung der Impedanzmessungen an (links) MEA 16 und (rechts) MEA 17 bei 0,5 A und unterschiedlichen Temperaturen. Wechselspannungsamplitude 5 mV rms.

Fazit: Die Impedanzspektroskopie ist eine sehr wertvolle Untersuchungsmethode zur Beurteilung der MEA-Impedanz bzw. des MEA-Widerstandes bei hohen Frequenzen. Es wurde gezeigt, dass das Substituieren von Vulcan durch HGS-Partikel den MEA-Widerstand um ca. die Hälfte verringert. Es bleibt aber unklar, warum die Z_{re} -Werte mit steigender Temperatur zunehmen.

Arbeitspaket 5.3: In-Situ Charakterisierung

5.3.1, 5.3.2, 5.3.3 In-Situ-Charakterisierung (HIAT)

Verwendung der Zuwendung

Es wurden die Elektrodenschichten im Brennstoffzellenbetrieb vermessen.

Durchgeführte Arbeiten

2010: Die hergestellten Elektrodenschichten wurden mit Membranen aus Teilprojekt 1 zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) verbaut und im Brennstoffzellenbetrieb charakterisiert. Messungen wurden von 80°C bis 160°C durchgeführt, um diese mit Ergebnissen der Referenzmaterialien vergleichen zu können.

2011: Die hergestellten Elektrodenschichten wurden mit Membranen aus Teilprojekt 1 zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) verbaut und im Brennstoffzellenbetrieb charakterisiert. Messungen wurden von 80°C bis 160°C durchgeführt, um diese mit Ergebnissen der Referenzmaterialien vergleichen zu können.

2012: Die hergestellten Elektrodenschichten wurden mit den Referenzmembranen Nafion und PBI sowie mit Membranen aus Teilprojekt 1 zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) verbaut und im Brennstoffzellenbetrieb charakterisiert. Messungen wurden von 80°C bis 140°C durchgeführt, um diese mit Ergebnissen der Referenzmaterialien vergleichen zu können.

2013: Membranproben aus TP1 (sulfonierte Polymere vom IPF, sulfonierte und phosphonierte Polymere vom ICVT) wurden als MEAs im Brennstoffzellenbetrieb vermessen. Die Betriebstemperaturen wurden zwischen 80°C und 100°C, die relative Feuchte jeweils zwischen 80%r.h., 40%r.h. und 10%r.h. variiert. Bei höheren Temperaturen stiegen die Innenwiderstände der MEAs aufgrund der Austrocknung derart an, daß eine Messung der Leistung nicht mehr zweckvoll war.

GDEs basierend auf dem Polymer PWN2010 (10 Gew.% Polymer) wurden mit einer kommerziellen Membran (AM-55 / FumaTech) zwischen 110°C und 180°C bei 0% r.h. vermessen.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein Dr. Chem zu 10,2 MM eingesetzt.
 - Es wurden keine Geräte angeschafft.
 - Es wurden keine Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

Erzielte Ergebnisse

2010: Die Teflon-basierten Elektroden zeigen in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich sehr niedrige Leistungen ($< 200 \text{ mW/m}^2$), obwohl diese sich in Versuchen mit Hochtemperaturmembranen (PBI) sehr leistungsfähig zeigten (400 mW/cm^2).

Ein direkter Vergleich zu Messungen mit den Nafion-basierten Elektroden zeigt, daß letztere nicht nur bei Temperaturen unter 100°C, sondern bis 170°C höhere Leistungen erbrachten ($200 - 300 \text{ mW/cm}^2$), auch wenn die absolute Leistung dieser Elektroden bei hohen Temperaturen einbrach. Der innere Widerstand bei 1 kHz der MEA im Betrieb war deutlich geringer, wenn auch höher als bei kommerziellen Nafion-Membranen.

Durch Untersuchungen unterschiedlicher Gasdiffusionslagen konnte ein besonders leistungsfähiges Material identifiziert werden (Leistungssteigerung einer MEA um 75% bei 0,6V und 130°C).

2011: Die Teflon-basierten Elektroden zeigen in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich sehr niedrige Leistungen ($< 200 \text{ mW/m}^2$), obwohl diese sich in Versuchen mit Hochtemperaturmembranen (PBI) sehr leistungsfähig zeigten (300 mW/cm^2).

Ein direkter Vergleich zu Messungen mit den Nafion-basierten Elektroden zeigt, daß letztere nicht nur bei Temperaturen unter 100°C, sondern bis 170°C höhere Leistungen erbrachten ($200 - 300 \text{ mW/cm}^2$), auch wenn die absolute Leistung dieser Elektroden bei hohen Temperaturen einbrach. Auch ein längerer Betrieb (10 h) oberhalb 100°C führte zu Leistungseinbrüchen, diese sind jedoch reversibel. Nicht gedopte Materialien aus TP1 konnten bisher bei über 80°C nicht als erfolgreich getestet werden, da diese austrocknen. Auf Polymerblend als Elektrodenmaterial basierende MEAs zeigten sehr geringe Leistungen.

2012: Grundsätzlich lassen sich die Materialien aus TP1 anhand der Ergebnisse in zwei Kategorien gliedern. Sulfonierte Polymere (Blockcopolymere vom IPF, Blendmaterialien auf Basis sulfonierter Polymere vom ICVT) erbringen als MEA bis 65°C und 80% Befeuchtung gute bis sehr gute Leistungen, welche bei höheren Temperaturen oder niedrigeren Befeuchtungen einbrechen. Mit PBI stabilisierte Blendmembranen auf der Basis phosphonierter Polymere zeigen bei Temperaturen von 140°C teils gute Leistung.

Durch die Entwicklung einer Elektrode auf der Basis eines Polymers aus TP1 konnten mit einer Membran aus TP1 MEAs hergestellt werden, welche im Vergleich zu einer MEA mit Standardelektroden basierend auf Nafion höhere Leistungen zeigten. Temperatur- und Feuchteeinfluß sind jedoch auch bei dieser MEA noch signifikant.

2013: Sämtliche untersuchte sulfonierte Materialien zeigen im Brennstoffzellenbetrieb starke Austrocknung oberhalb 65°C bzw. unterhalb 80%r.h. Befeuchtung. Mit Phosphorsäure gedopte Blendmembranen basierend auf phosphoniertem Polymer und F6-PBI zeigen als MEA mit Elektroden basierend auf phosphoniertem Polymer oberhalb 65°C / unter 80%r.h. bessere Leistungen als vergleichbare Nafion-MEAs, oberhalb 80°C trocknen diese bei einer Befeuchtung von nur 40% r.h. jedoch ebenfalls stark aus.

Mit PWN-basierten Elektroden lassen sich mit einer kommerziellen Membran oberhalb 130°C und ohne Befeuchtung als Brennstoffzellen-MEA mit guter Leistung betreiben.

5.3.4 U/I-Kennlinien (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Hydrophobierten Gasdiffusionslagen (GDL mit MPL), mit Platin und Ruthenium, sowie Platin-Ruthenium-Legierungsschichten, wurden am fem in einem eigenen Brennstoffzellenmesstand der Firma FuelCon (Modell Evaluator C50-LT) mittels Spannungs-Stromkurven charakterisiert.

Durchgeführte Arbeiten

Die hydrophobierten Gasdiffusionslagen wurden am fem mit Platin und Ruthenium und Platin-Ruthenium-Legierungsschichten beschichtet und danach in dem Brennstoffzellenmesstand der Firma FuelCon, Magdeburg, (Modell Evaluator C50-LT) charakterisiert und getestet. Dazu wurden die mit Katalysator beschichteten Gasdiffusionslagen mit einer PEM Membran der Firma baltic FuelCells, Schwerin, zu einer Membranelektrodeneinheit (MEA)

verpresst und in einer geeigneten Testapparatur (quickCONNECTfixture der Firma baltic FuelCells) vermessen und mit kommerziell erhältlichen MEAs verglichen.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 1,5 MM zu 75 % und ein technischer Mitarbeiter (HPA D) 13 MM zu 18 % eingesetzt
 - Es wurden keine Geräte angeschafft
 - Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen Stromspannungskurven, die denen entsprechen, die an kommerziell erhältlichen MEAs aufgenommen wurden. Es konnte damit gezeigt werden, dass auch mit einer verminderten Platinmenge bzw. einer verminderten gesamt Katalysatormenge (Platin und Ruthenium) auf den Gasdiffusionslagen (GDLs), eine Brennstoffzelle (MEA) realisiert werden kann, die mindestens die Leistungsfähigkeit einer kommerziellen Brennstoffzelle (MEA), sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite, hat.

5.3.5, 5.3.6, 5.3.7 Elektrochemische Charakterisierung der neuartigen DMFC-Anoden in der Vollzelle (-ZSW-)

Im Unterschied zur Halbzelle wurde in der Vollzelle auf der Kathodenseite statt Wasserstoff die Druckluft verwendet. Dadurch läuft auf dem Pt-Katalysator der Kathode die Sauerstoff-Reduktion- Reaktion (SRR) ab:



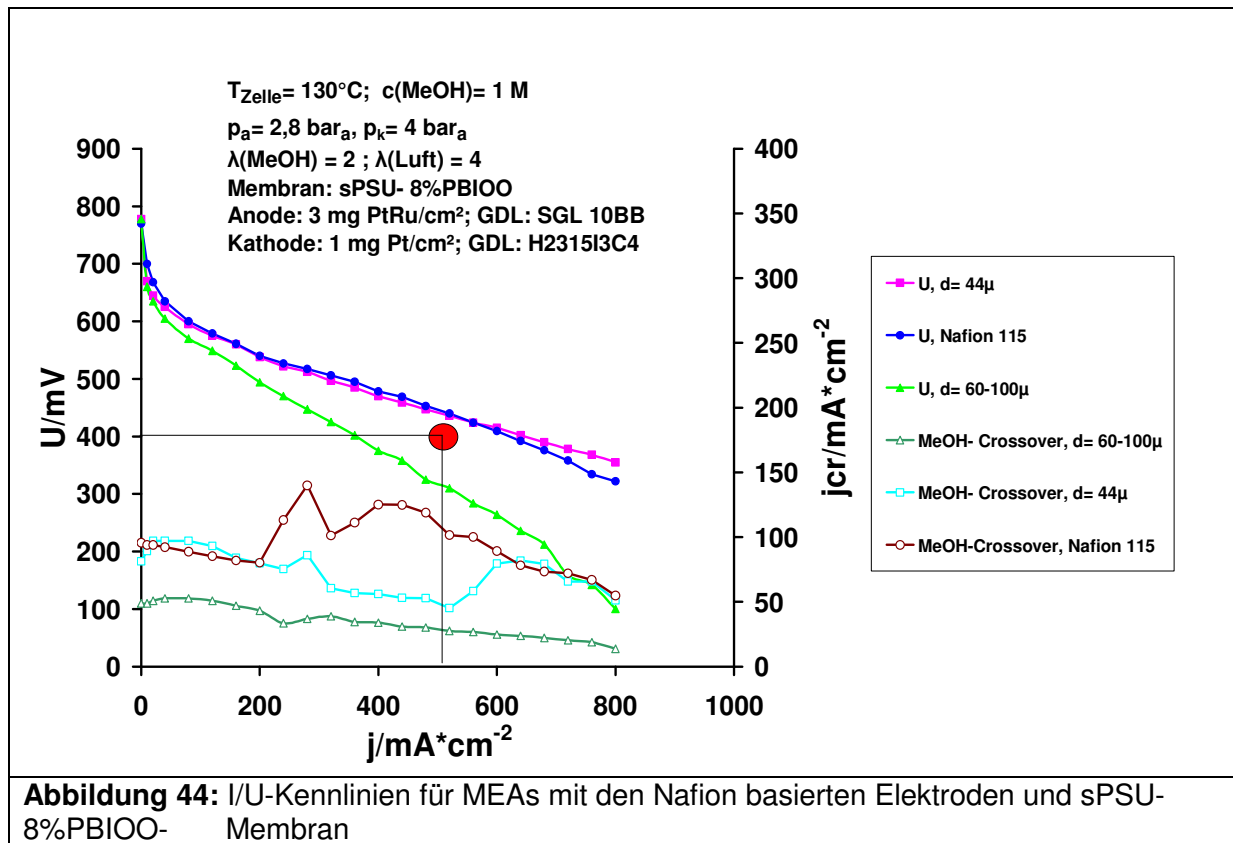
Neben entstehendes Produkt-Wasser gibt's auf der DMFC- Kathode noch andere Wasser-Quellen:

1. Diffusionswasser (durch Diffusion von der Anode zur Kathode)
2. Elektroosmotisches Wasser (wird von Protonen transportiert)
3. MeOH-Crossover-Wasser (dank der parasitären MeOH-Oxidation auf der Kathode)

Der Wasser- Management auf der DMFC-Kathode ist eine Herausforderung für die angewandten Materialien und Komponenten. Dies betrifft vor allem die Kathodenkatalysatorschicht.

MEAs mit den Nafion basierten Elektroden

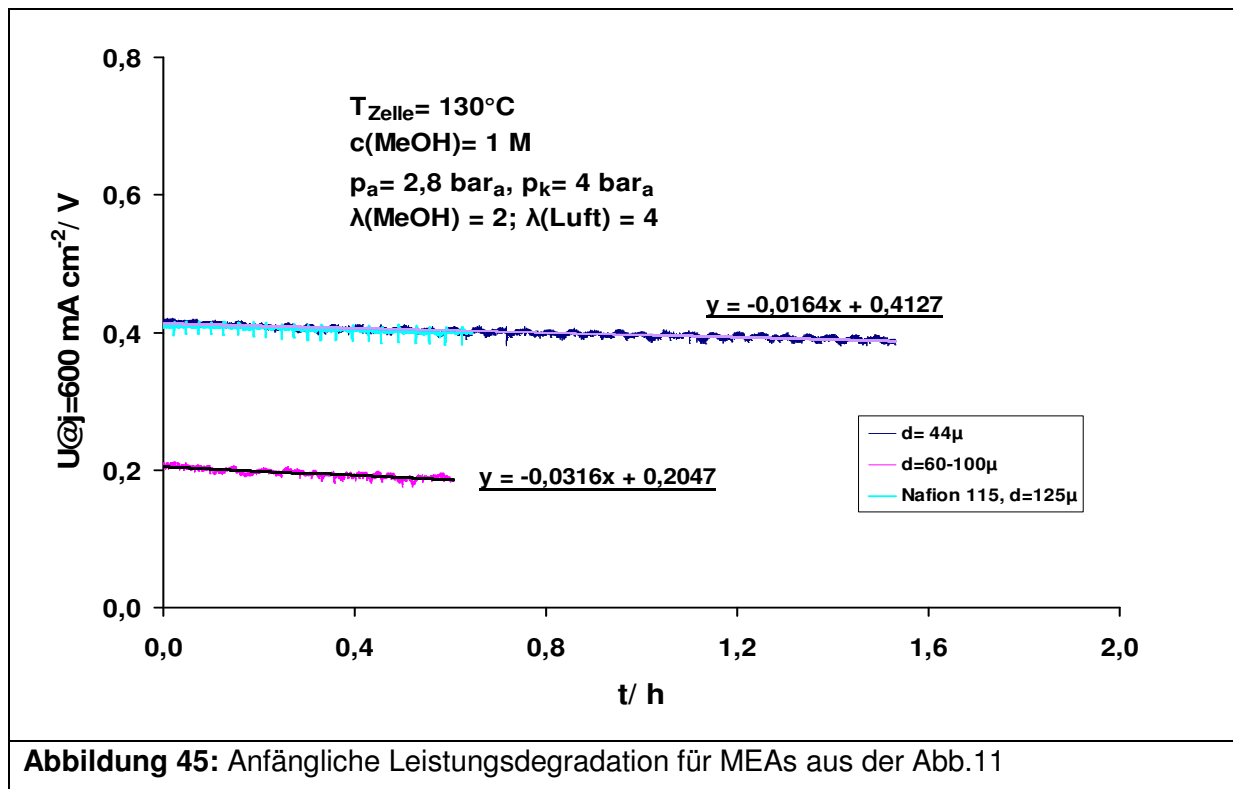
In der Abbildung 44 werden Spannung-Strom (U-I)-Kennlinien für MEAs mit den Nafion basierten Elektroden und sPSU- 8%PBIOO- Membran dargestellt. Als Referenz diente MEA mit der Nafion 115- Membran. Durch einen roten Punkt wird das MEA-Leistungsziel ($j = 500\text{ mA/cm}^2$ bei 0,4V) gekennzeichnet.



Aus der Untersuchung kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Lage der I/U-Kennlinie ist stark von der Dicke der sPSU-8%PBIOO-Membran abhängig: MEA mit dünnerer Membran ($d=44\mu$) zeigte wesentlich höhere Leistung, die mit der für die Nafion 115 basierte MEA vergleichbar ist.
2. Das Leistungsziel wurde damit leicht übertroffen.
3. Die Katalysatorbelegung lag im Ziel-Rahmen
4. Trotz geringer Membran-Dicke bleibt MeOH-Permeation für diese MEA in identischem Bereich, wie für MEA mit der 3-fach dickerer Nafion115-Membran.
5. Die stochiometrischen Koeffiziente λ liegen im günstigen Bereich: $\lambda(\text{MeOH})=2$, $\lambda(\text{Luft})=4$.
6. Auf der Kathode wurde GDL aus vAW von Firma Freudenberg eingesetzt.

Die anfängliche Leistungsdegradation ist für diese 3 MEAs in der Abbildung 45 verglichen.



Für MEAs mit 44μ dicker sPSU-8%PBIOO- Membran und Nafion 115 Membran beträgt die Leistungsdegradation ca. 16 mV/h, während diese für MEA mit der dickeren sPSU-8%PBIOO-Membran ca. um Faktor 2 höher ist. Wenn die Leistungsdegradation in erste Betriebsstunde für die Nafion 115 basierte MEA in der Vollzelle mit der in der Halbzelle verglichen wird, ist diese im gleichen Bereich um 14-16 mV/h. Das kann bedeuten, dass so eine MEA in die erste Betriebsstunde überwiegend durch die Anodenreaktion-Degradation beeinträchtigt wird.

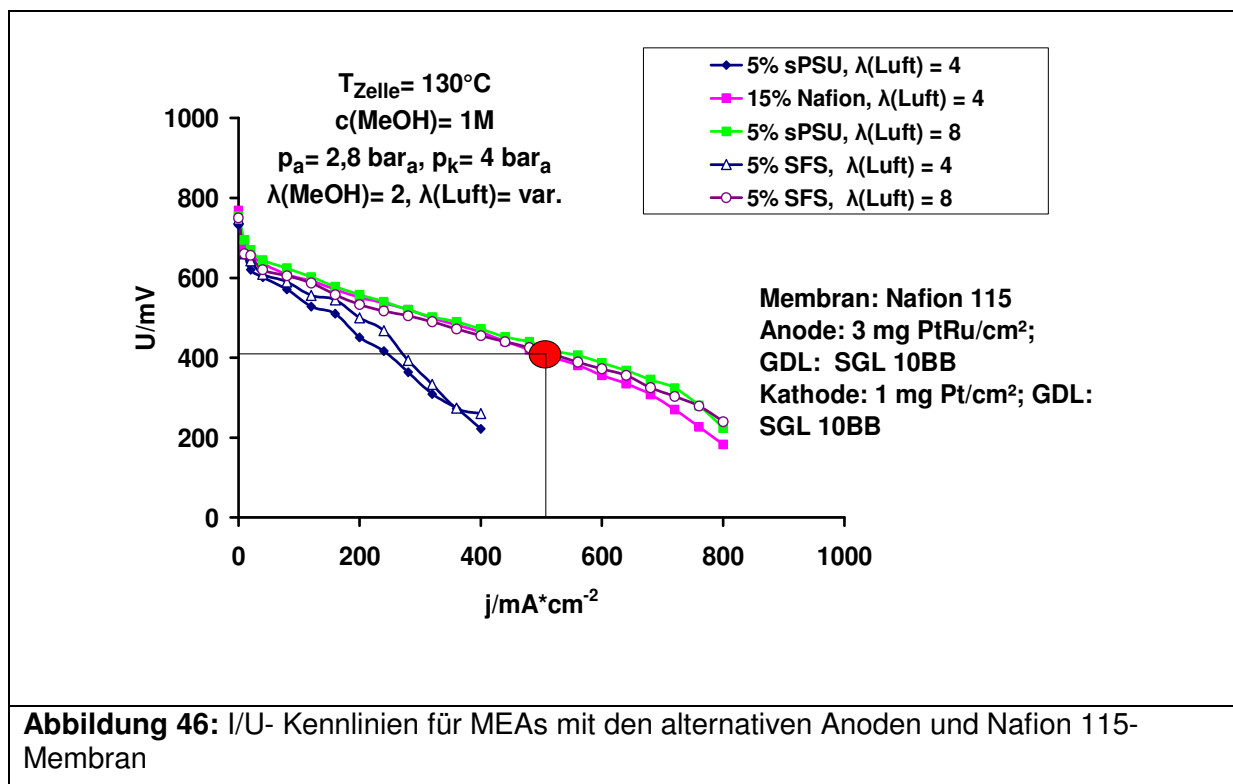
Dasselbe gilt für die MEA mit der dünneren sPSU-8%PBIOO-Membran; bei der MEA mit der dickeren Membran trägt offensichtlich den Kathodenwasserhaushalt zur anfänglichen Leistungsdegradation bei (z.B. durch die Kathodeantrocknung).

MEAs mit den sPSU bzw. SFS basierten Elektroden

Wie schon erwähnt wurde, kann die sPSU bzw. SFS basierte Anodenkatalysator-Suspension mit oder ohne Triton X-100 hergestellt werden.

Dabei kann die Anode bis zu 20 gew.% Triton X-100 enthalten. Dank diesem nicht ionischen Tensid wird die Elektrodenschicht und Membranoberfläche hydrophiler. Laut den ZSW-Untersuchungen scheint der Effekt irreversibel zu sein, trotzdem das Triton X-100 im Wasser gut löslich ist und wahrscheinlich aus der Zelle während des Betriebes ausgespült wird.

Aus den REM-Untersuchungen folgt, dass die sPSU bzw. SFS basierte Anoden wesentlich feinporiger als die Nafion basierte Anode sind, was die Folgen für die MOR und für die MEA-Eigenschaften haben kann. In der Abbildung 46 sind I/U-Kennlinien für die MEAs mit den alternativen Anoden und Nafion 115- Membran präsentiert.



Es fällt auf, dass die MEAs mit den beiden alternativen Anoden die elektrische Leistung der Referenz-MEA erreichen können. Allerdings braucht man dafür etwa doppelt höhere stoichiometrische Koeffizienten für die Luft ($\lambda = 8$). Das deutet auf den signifikanten Wasserüberschuss auf der Kathode. Die Ursache dafür liegt offensichtlich auf der Anode, die zu viel Wasser bzw. Methanol durch die Membran durchlässt. Auf der Abbildung 47 wird MeOH-Permeation für MEAs aus der Abbildung 46 präsentiert, die mittels der IR-Spektroskopie für die Kathoden-Abgase bestimmt wurde. Man merkt deutlich höheren MeOH-Crossover für die MEA mit der sPSU-Anode gegenüber MEAs mit der Nafion oder SFS basierten Anode, was zum Wasserüberschuss auf der Kathode führen kann. Der starke Anstieg der MeOH-Permeation bei höheren Zell- Strömen weist auf ausgeprägte elektroosmotische Effekte für MEAs mit den alternativen Anoden hin.

Der Wasserüberschuss kann durch folgende Maßnahmen reduziert werden:

1. Eine separate Barriere-Schicht auf der Anode oder/und auf der Kathode z.B. Kohlenstoff-Pulver, gebunden durch Ionomer oder PTFE)
2. GDL mit reduziertem PTFE-Anteil für die Kathode, oder erhöhtem- für die Anode.
3. Dünnere Kathodenkatalysatorschicht, oder/und dickere Anodenkatalysator-schicht.
4. Geringerer Ionomer-Gehalt in der Kathodenkatalysatorschicht.
5. Angepasste Membran mit geringerem MeOH- und Wasser-Crossover.

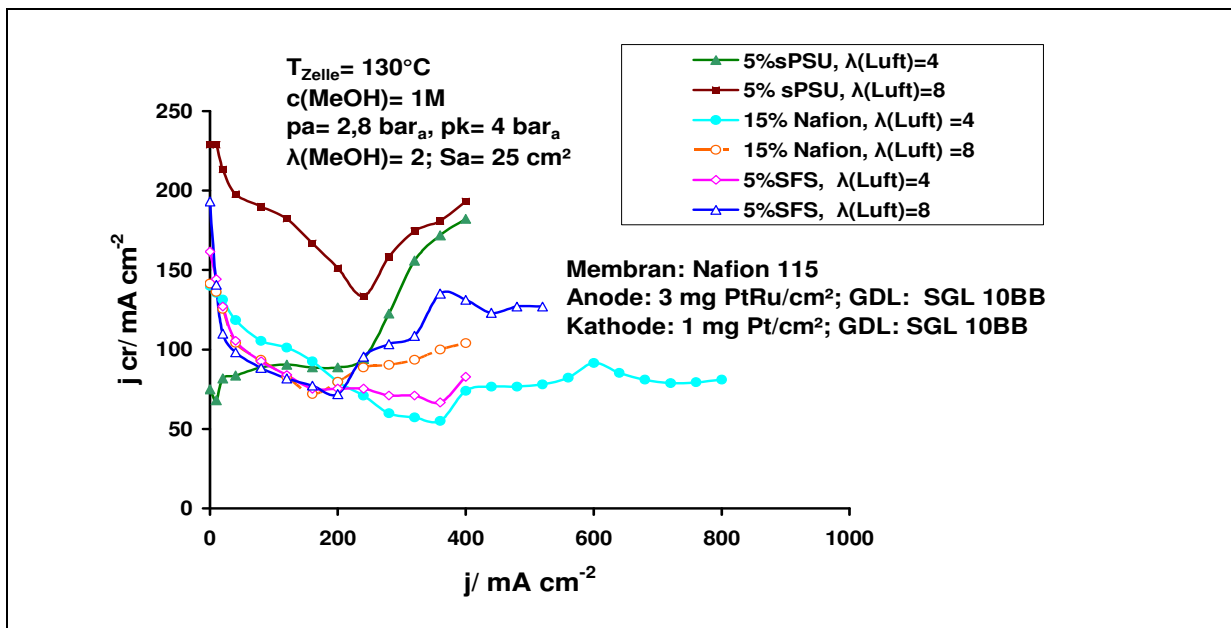


Abbildung 47: MeOH-Permeation für MEAs aus der Abbildung

Die Anwesenheit von Triton X-100 in der sPSU basierten Anode spielt eine wichtige Rolle in der MEA- Funktion (Abbildung 48). Es ist eine gravierende Leistungsdifferenz festzustellen, was vermutlich auf den unterschiedlichen Wasser-management in der Zelle zurückzuführen ist. Die MEA mit Triton-freier sPSU-Anode hat nur unwesentlich erhöhte Impedanz bei $f=1\text{kHz}$ gegenüber der MEA mit der 20%Triton in der Anode; daraus folgt, dass durch die Ohmsche Verluste der Leistungsunterschied nicht zu erklären ist. Der MeOH-Crossover ist für die MEA mit 20% Triton X-100 etwas höher im Klein- und Mittelstrombereich.

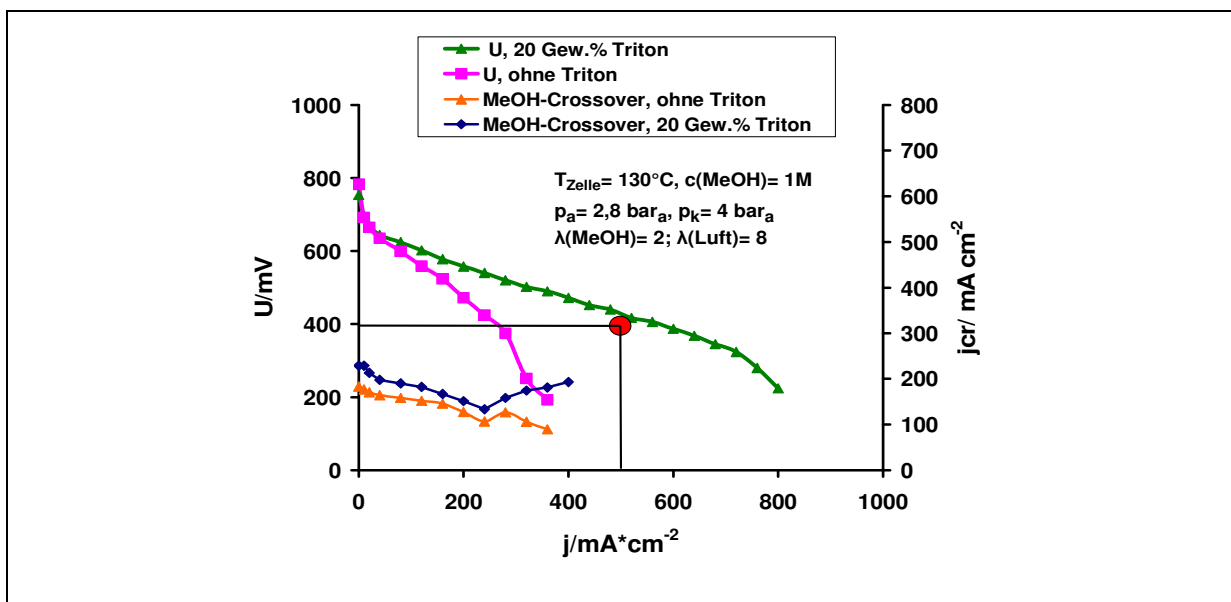
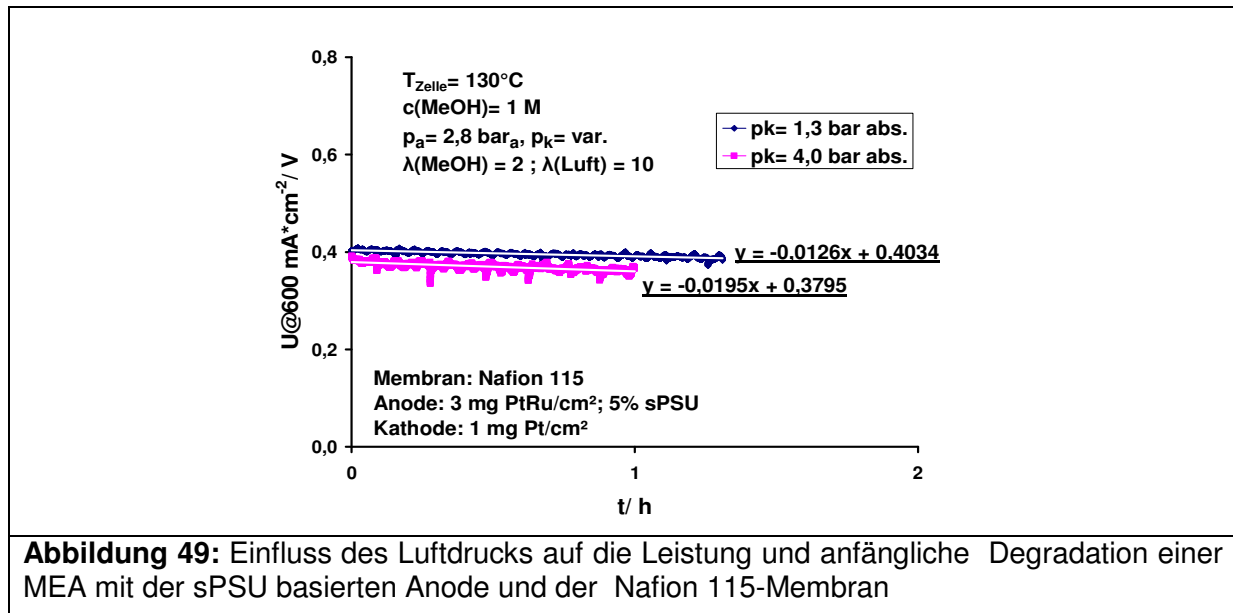


Abbildung 48: Einfluss von Triton X-100 in sPSU-Anode auf Funktion der MEA mit Nafion 15- Membran

Im Hochstrombereich sind grundsätzliche Differenzen in der Abhängigkeit MeOH-Crossover/Stromdichte zu sehen, was wahrscheinlich durch die Unterschiede in der MeOH-Elektrosmose durch die Membran begründet werden könnte.

Der Wasserüberschuss auf der Kathode kann auch eine positive Rolle spielen, wenn die Zelle bei geringerem bzw. atmosphärischem Luftdruck betrieben wird.

In der Abbildung 49 wird die U-t-Abhängigkeit für den galvanostatischen Betrieb einer MEA mit der sPSU basierten Anode und Nafion 115-Membran bei $p(\text{Luft}) = 4$ und $1,3$ bar abs. dargestellt. Man stellt etwas höhere Leistung und geringere Degradation der MEA bei dem Betrieb mit druckarmer Kathode. Identische Ergebnisse wurden für die MEA mit der SFS-basierten Anode erzielt.



Wie gezeigt wurde, beeinträchtigen die alternativen Membranen sPSU-8%PBIOO aus dem Projekt die Aktivität der sPSU und SFS basierten Anoden. Noch stärker ist der negative Effekt in der Vollzelle (Abbildung 50). Die spezifische MEA-Impedanz beträgt in dem Fall ca. $0,08 - 0,1 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, was für gut hydrierte Membran spricht. Die MeOH-Permeation ist eindeutig zu hoch und kann durch die dickeren Membranen reduziert werden. Damit sollte auch den Wasserüberschuss auf der Kathode geringer sein.

Ein Beispiel für eine verbesserte MEA ist in der Abbildung 51 dargestellt. Dabei wurde wie folgt geändert:

1. Die Membrandicke wurde von 28μ bis 60μ ca. verdoppelt.
2. Die Kathodenkatalysatorschicht wurde durch die Verwendung vom ungetragerten Pt-Black-Katalysator signifikant dünner gemacht.
3. Die Pt-Belegung auf der Kathode wurde von 1 bis 3 mg/cm^2 erhöht.
4. Die Kathoden-GDL enthält ca. um Faktor 4 weniger PTFE

Durch diese Maßnahmen konnte das Leistungsziel erreicht werden. Der MeOH-Crossover und die stoichiometrischen Koeffizienten λ sind allerdings immer noch zu hoch geblieben.

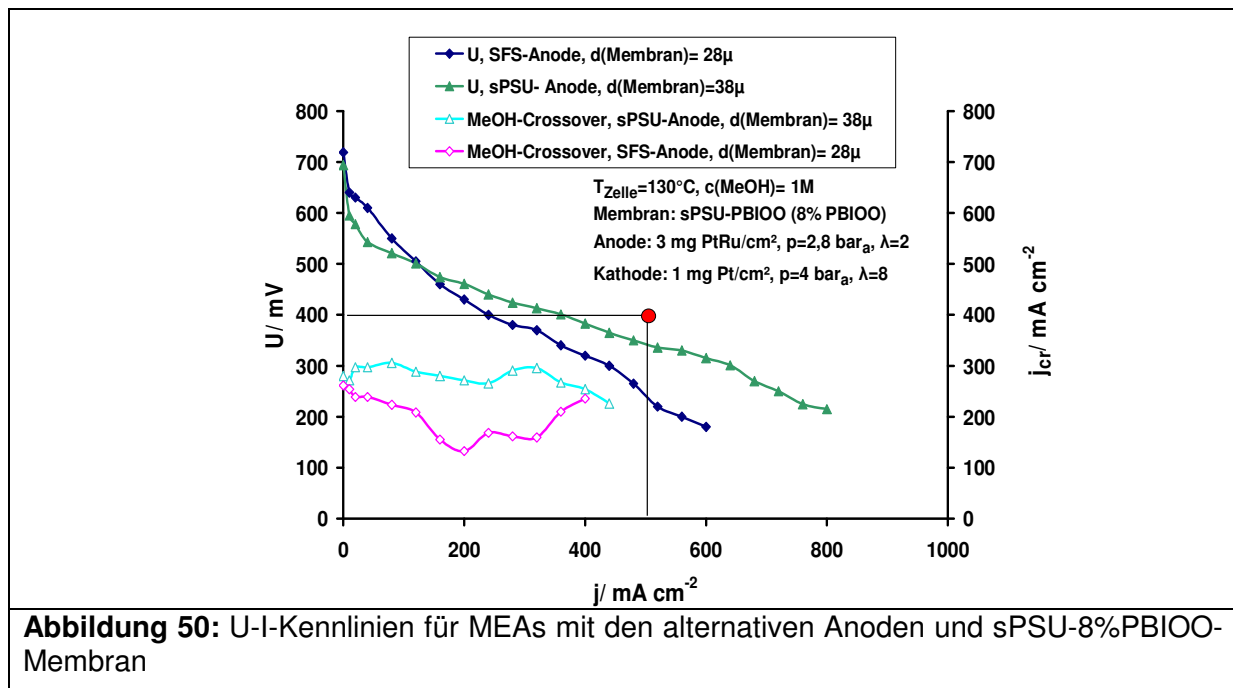


Abbildung 50: U-I-Kennlinien für MEAs mit den alternativen Anoden und sPSU-8%PBIOO-Membran

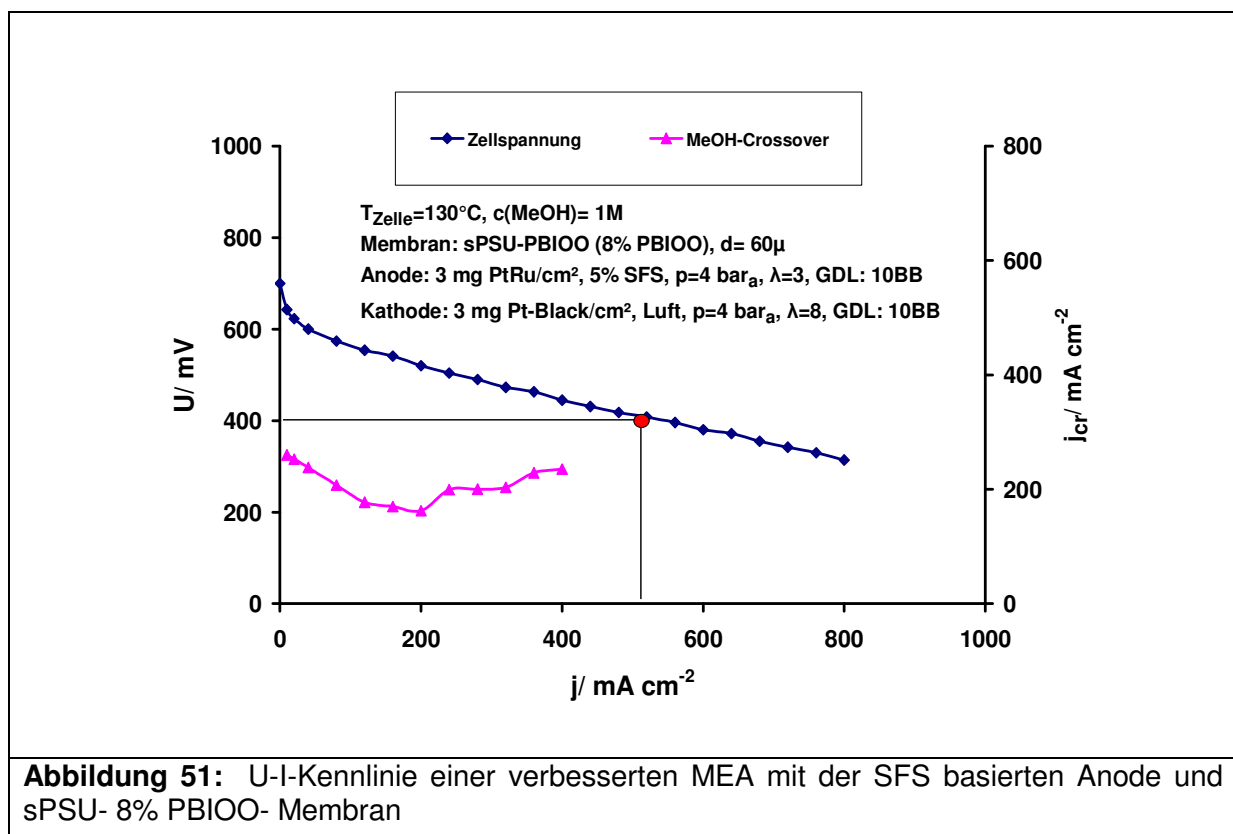
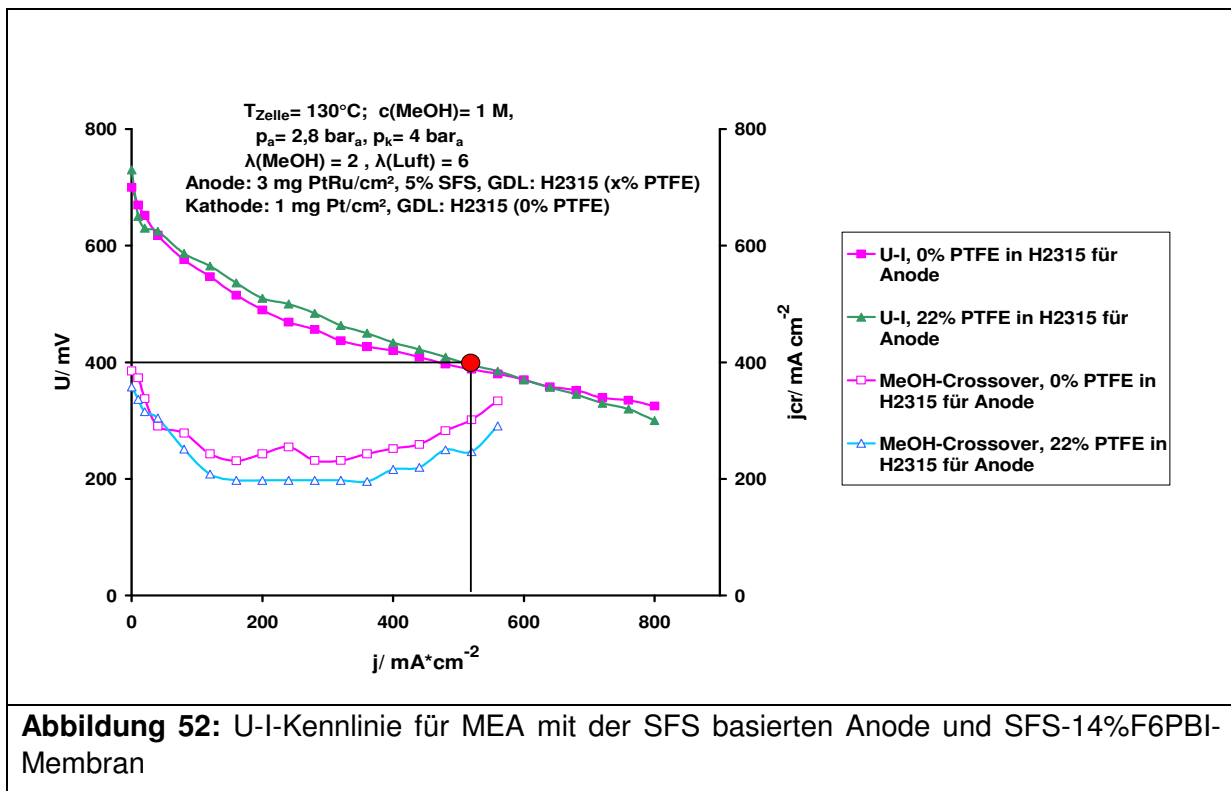


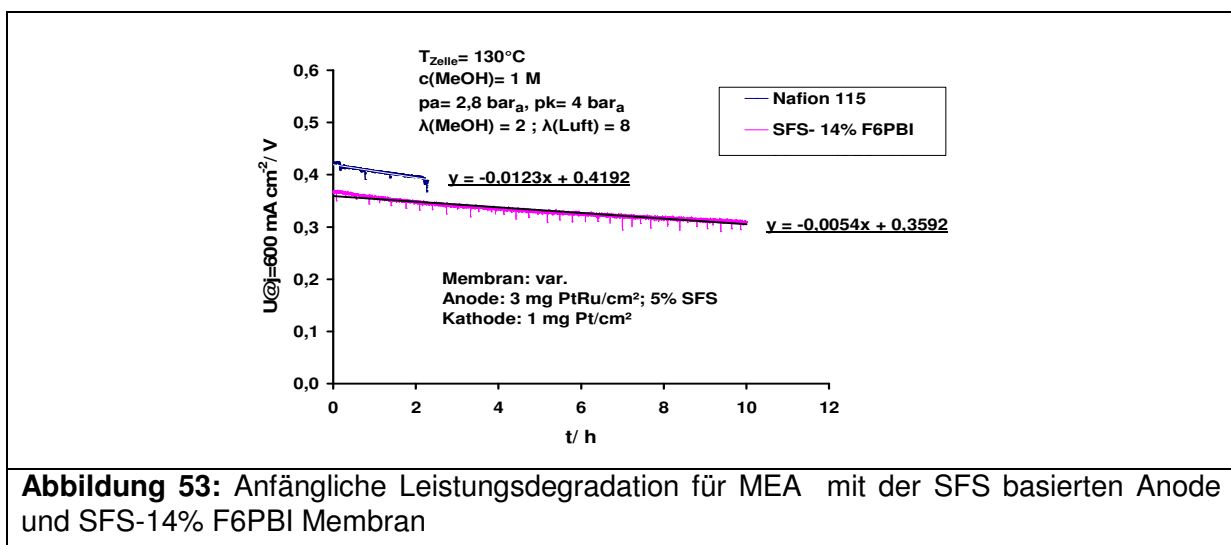
Abbildung 51: U-I-Kennlinie einer verbesserten MEA mit der SFS basierten Anode und sPSU- 8% PBIOO- Membran

Wie schon erwähnt wurde, stellt SFS- 14% F6PBI- Membran eine interessante Alternative zur sPSU-8%PBIOO- Membran dar; diese sollte chemisch und thermisch noch stabiler sein.



In der Abbildung 52 werden U-I- Kennlinien für MEA mit derartiger Membran und SFS basierter Anode dargestellt. Man merkt, dass das Leistungsziel in dem Fall erreichbar ist; die MeOH- Permeation ist aber zu hoch infolge der zu dünnen Membran ($d=40\mu$). Der MeOH-Crossover kann durch die Hydrophobierung der Anoden-GDL reduziert werden; gleichzeitig wird die Form der U-I-Kennlinie leicht verändert. Der stoichiometrische Koeffizient für die Luft kann in dem Fall um Faktor 1,5 geringer ($\lambda(\text{Luft})=6$) als für die adäquate MEA mit der Nafion 115- Membran gehalten werden.

Die anfängliche Leistungsdegradation für diese MEA lag bei ca. 5 mV/h und sie ist damit um ca. Faktor 2,2 geringer als für die Referenz- MEA mit der Nafion 115 Membran (Abbildung 53).



Gestaltung der Kathodenschichten für die MT-DMFC (AP4, AP5 –ZSW-)

Nach dem Projektstart wurde als Kathoden-Referenz-Katalysator 40% Pt/C von Firma Heraeus verwendet (s.Tabelle 2). Durch die Projekt-Partner von DFI und MPI wurden einige neuartige Katalysatoren für die MT-PEM- und MT-DMFC entwickelt, hergestellt und geliefert.

Im Rahmen des Projektes wurden am ZSW die gelieferten Katalysatoren-Proben für die MT-DMFC-Anwendung getestet und charakterisiert. Als Ionomer wurde dabei nur Nafion angewandt. Bedingt durch den Zeit- und Katalysatormaterialmangel wurden die neuartigen Ionomere auf der Kathode nicht eingehend systematisch untersucht. Außerdem ist das Ionomer-Problem auf der Kathode einer MT-DMFC nicht so aktuell wie auf der Anode, da die Kathodenschicht nicht direktem Einfluss vom Methanol ausgesetzt ist. Dank unterschiedlichen Wasserquellen hat die DMFC-Kathode im Gegensatz zur PEM-Kathode normalerweise auch bei den Temperaturen über 100°C immer ausreichend Wasser für deren Funktionsfähigkeit und für die Vorbeugung der Nafion-Ionomer-Degradation. Intensive Kathoden-Befeuchtung verringert H_2O_2 -Konzentration und hiermit die Radikalbildung auf der Kathode.

Folgende Erkenntnisse über die Kathodenschichten mit sPSU bzw. SFS als Ionomer konnten gewonnen werden:

1. Für die gute Haftung zur Membran und Katalysatorschichtqualität mit alternativen Ionomeren sind notwendig:
 - Optimaler Ionomergehalt in der Katalysatorschicht
 - Relativ dünne Katalysatorschicht (<40 μ)
 - Elastische und hydrophile Eigenschaften von trockenen Ionomere und Membranen
2. Aktuell sind die meisten Voraussetzungen nicht erfüllt:
 - Mangelhafte Hydrophilie der trockenen Polyarylsulfone
 - Steife strukturbedingte Eigenschaften der trockenen Polyarylsulfone
 - Kathodenkatalysatorschicht ist zu dick (>70 μ), was zu hohen mechanischen Spannungen im trockenem Zustand führt

Fazit: die notwendige Pt- Belegung (1 mg Pt/cm²) ist mittels der geträgerten Katalysatoren mit dem Pt-Gehalt < = 40 Gew.% und der Polyarylsulfone nicht erreichbar

3. Dünnere Kathode mit 1 mg Pt/cm² ist durch die Verwendung der Katalysatoren mit höherem Pt- Gehalt (>40 Gew.%) möglich
4. Dünnere Kathoden mit höherem Pt-Gehalt führen zur geringeren Aktivität pro 1g Pt und geringerer Leistung

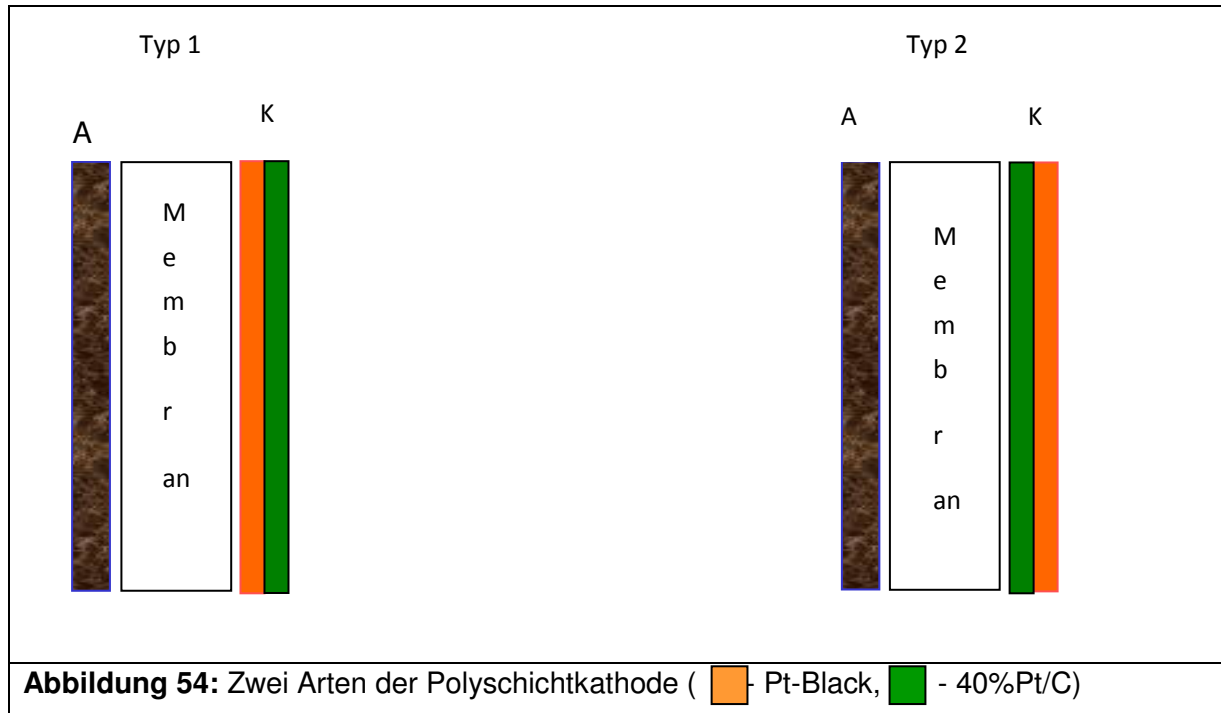
Dies folgt z.B. aus der folgenden Tabelle 9 für die Pt-Partikel-Größe in der Abhängigkeit von dem Pt-Gehalt in dem Katalysator. Die Daten wurden mittels der XRD ermittelt.

Tabelle 9: Abhängigkeit der Pt-Partikel-Größe von dem Pt-Gehalt im Katalysator

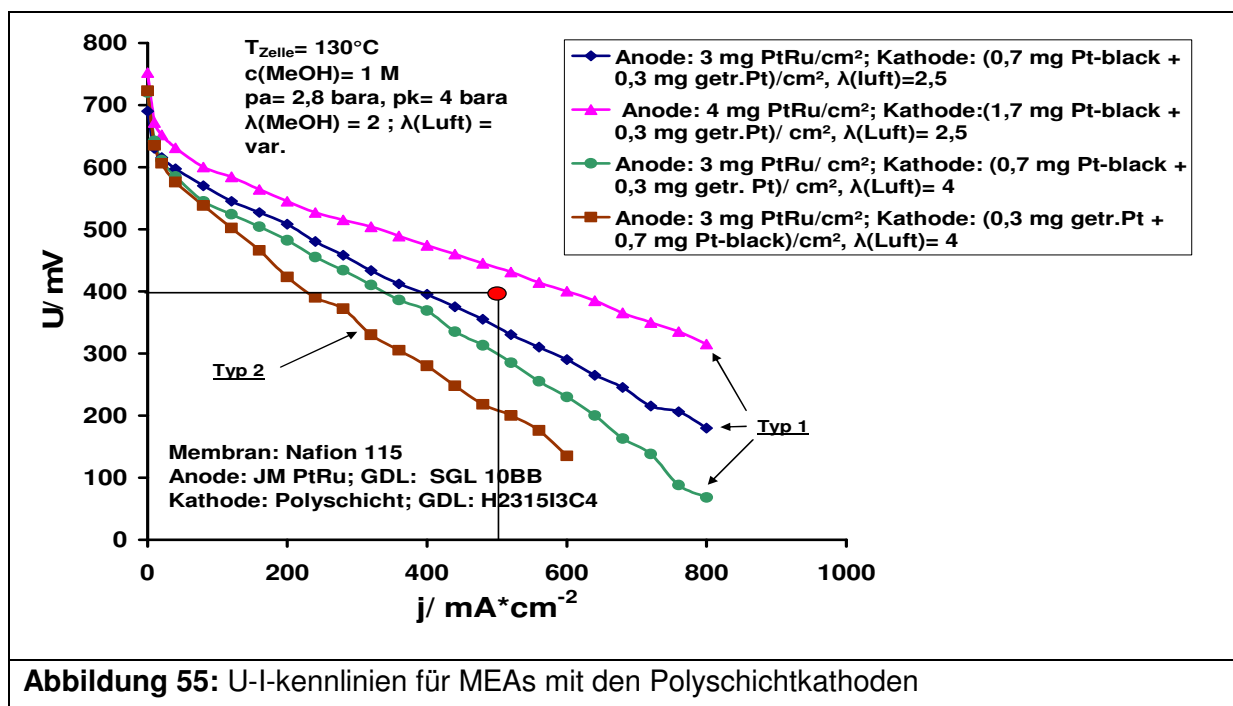
Pt-Gehalt im Katalysator, Gew.%	Pt-Partikel-Größe, nm
10	1,26 ± 0,51
20	1,56 ± 0,33
40	3,32 ± 0,48

Durch die Anwendung von Nafion-Ionomer gibt es derartige Probleme nicht und man kann relativ dicke (>100 μ) Kathodenschichten herstellen. In dem Fall steigt allerdings die Kathodenflutungsgefahr, was den Betrieb mit erhöhten λ (Luft) zur Folge hat.

Um dem Effekt entgegen zu wirken, wurden s.g. Polyschichtkathoden entwickelt und untersucht. In der Abbildung 54 ist eine Skizze von zwei untersuchten Arten der Polyschichtkathode dargestellt.



Das Belegungsverhältnis zwischen beiden Katalysatortypen und damit auch die Kathodendicke kann beliebig variiert werden. In der Versuchsreihe wurde die Kathode mit 0,7 mg Pt/cm² vom Pt-Black und 0,3 mg Pt/cm² vom 40%Pt/C beschichtet. Sonst blieb MEA analog einer Referenz-MEA mit der Nafion 115- Membran. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Abbildung 55 zu sehen.

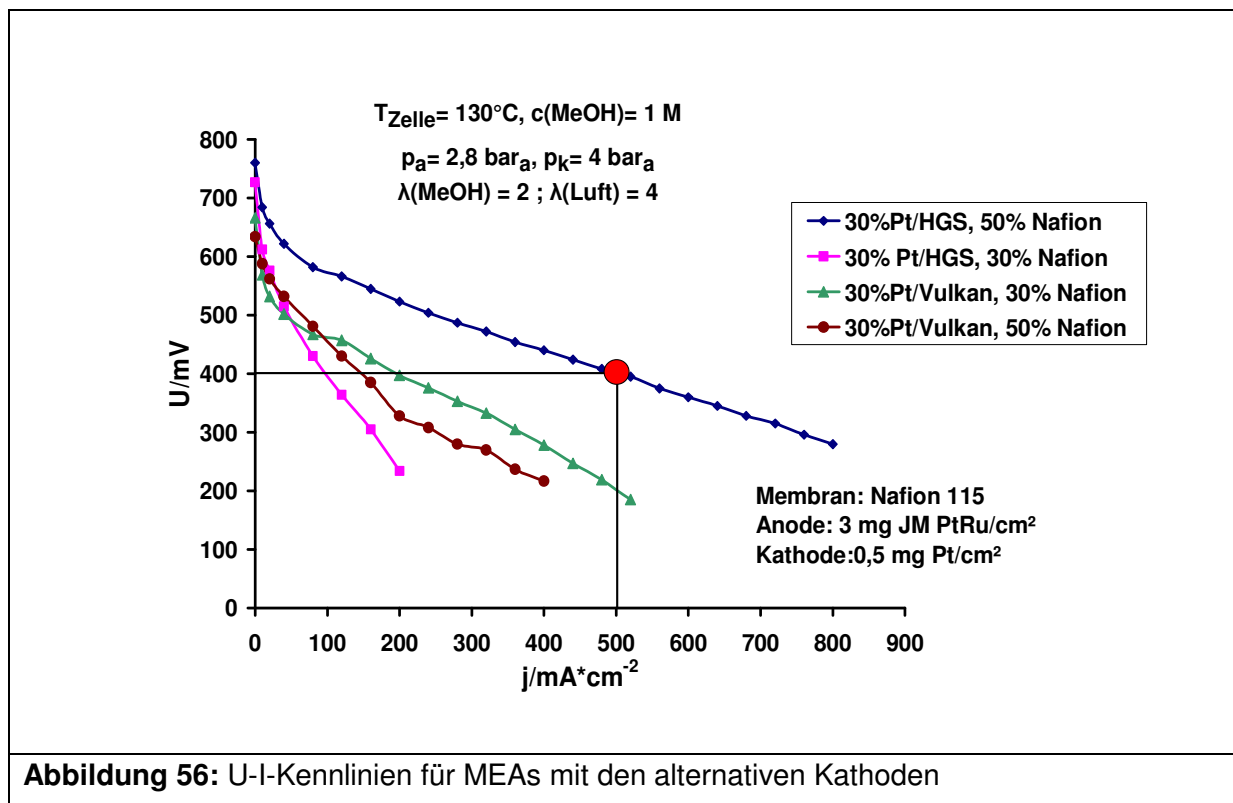


Man stellt deutliche Vorteile vom Typ1-Kathodenaufbau fest. Dieses System bringt bei gleicher Katalysatorbelegung von 1 mg Pt/cm² wesentlich höhere elektrische Leistung bei $\lambda(\text{Luft})=4$ und es kann dazu mit den geringeren $\lambda(\text{Luft})=2,5$ funktionieren. Dabei ist eine weitere Leistungssteigerung zu beobachten. Das Leistungsziel wird allerdings nicht erreicht, was überwiegend auf die geringere spezifische Aktivität von Pt-Black zurückzuführen ist. Durch die verdoppelte Katalysatorbelegung auf der Kathode wird das Leistungsziel unproblematisch übertroffen; der günstige Betrieb mit $\lambda(\text{Luft})=2,5$ bleibt dabei erhalten.

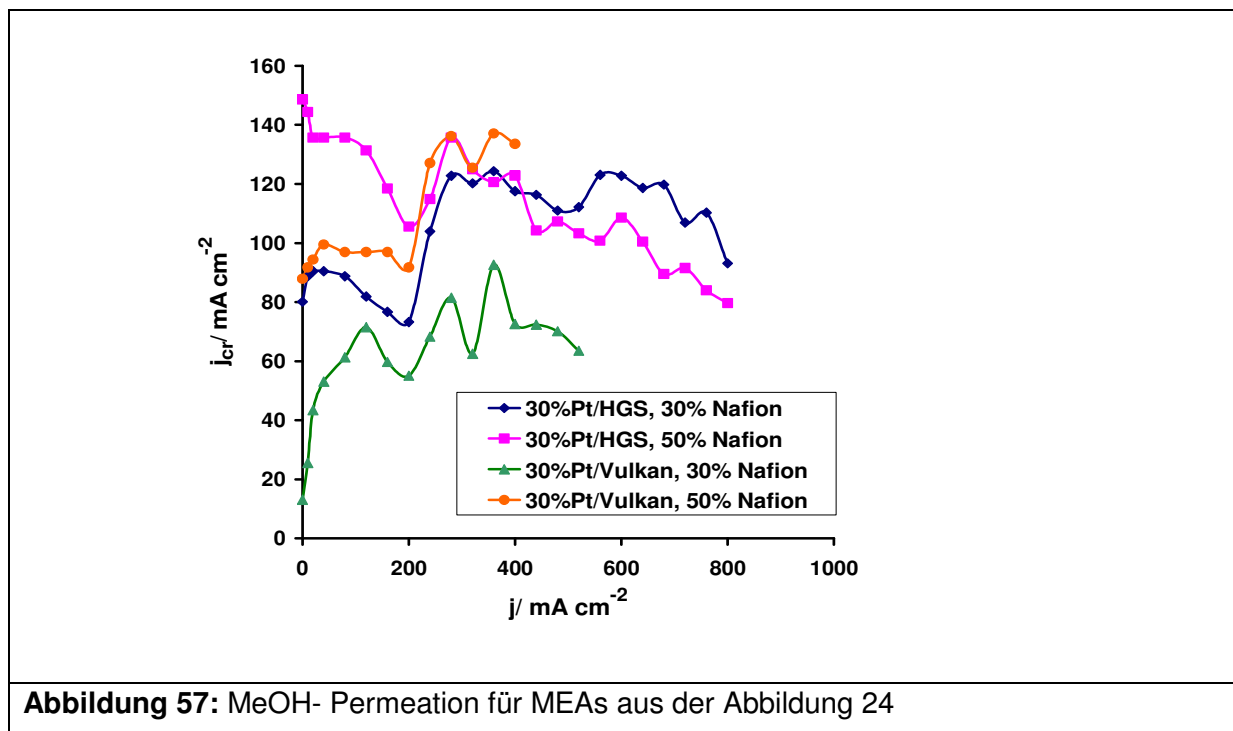
Chronologisch als erste wurden 30% Pt/Vulkan XC-72 und 30% Pt/HGS (hole graphite spheres) von DFI und MPI geliefert.

Das Herstellungsverfahren und die technischen Daten für das Material sind dem DFI-Bericht zu entnehmen.

Es wurden aus den beiden Katalysatoren jeweils 2 Katalysatorsuspensionen und Kathodenkatalysatorschichten mit 30% und 50% Nafion-Ionomer im festen Zustand hergestellt. Die übrigen MEAs-Komponenten blieben wie bei einer Referenz-MEA mit dem 40%Pt/C- Katalysator von Firma Heraeus. Die Charakterisierungsergebnisse der MEAs sind zusammenfassend in der Abbildung 56 präsentiert.



Es wurde eine starke Leistungsabhängigkeit von dem Nafion-Gehalt in der Kathodenschicht festgestellt. Der Pt-Katalysator mit dem HGS-Träger zeigte sehr hohe Aktivität gegenüber SOR: schon mit 0,5 mg Pt/cm² konnte man das Leistungsziel erreichen, was das signifikante Kostenersparnis verspricht. Der DFI-Pt-Katalysator auf der Vulkan XC 72- Basis hat dagegen ziemlich schwache Leistung. Eine wichtige Eigenschaft einer Kathode in der MT-DMFC-Anwendung ist ihre selektive Aktivität gegenüber MOR. In der Abbildung 57 sind die entsprechenden Ergebnisse für die MeOH-Permeation.



Man stellt fest, dass höherer Nafion-Anteil in der Kathodenschicht zur erhöhten MeOH-Permeation infolge der zahlreicheren hydrophilen MeOH-Wege führen kann. Die Form der MeOH-Crossover/Strom-Kennlinie ist komplex und stark von der individuellen Schichtstruktur abhängig.

Laut Untersuchungen der Projektpartner neigt der 30%Pt/HGS- Katalysator zur starken Aktivitätsdegradation während des Betriebes. Deswegen wurde durch DFI und MPI ein alternativer Katalysator mit 40% Pt-Gehalt entwickelt (40%Pt/HGS), wo HGS als Katalysator-Träger thermisch bei 850°C vorbehandelt wurde. Danach ist der Katalysator signifikant stabiler gegenüber der zykelvoltametrischen Belastung geworden. Die entsprechenden I/U-Kennlinien für die MT-DMFC-Anwendung sind in der Abbildung 58 präsentiert. Man merkt, dass die Leistung der MEA mit dem modifizierten Kathoden-Katalysator etwas geringer als für MEA mit dem 30%Pt/HGS ist. Die anfängliche Leistungsdegradation ist dabei um ca. Faktor 3 angestiegen (Abbildung 59). Durch die potentiostatische Zyklisierung der 40%Pt/HGS basierten Kathode bei $E=0-1,4$ V und $v=100$ mV/s konnte die MEA-Leistung und die anfängliche Degradation deutlich verbessert werden (Abbildung 54, grüne Linie).

Als weitere Alternative für den Kathodenkatalysator der MT-DMFC können Bimetallkatalysatoren 40%PtCr/C und 40%PtAu/C sein, die von DFI entwickelt, hergestellt und geliefert wurden. Die Untersuchungsergebnisse in der MT-DMFC-Anwendung sind aus der Abbildung 60 zu entnehmen. Die beiden optimierten MEAs mit den alternativen Kathoden zeigten akzeptable Leistung und Methanol-Crossover. Durch die Variation des Nafion-Gehaltes in der Kathodenschicht wurde festgestellt, dass auf dem 40%PtAu/C basierten Kathode bei Nafion-Gehalt $>30\%$ zur Überflutung neigt; auf dem 40%PtCr/C basierte Kathode ist dagegen relativ unempfindlich zum Nafion-Gehalt, was auf hydrophobe Eigenschaften des Katalysators hinweist.

Diese wichtigen Eigenschaften lassen die MT-DMFC mit geringem stoichiometrischen Koeffizient $\lambda(\text{Luft})=2$ betreiben (Abbildung 61). Die Degradationsrate bleibt dabei auf relativ geringem Niveau bei ca. 2 mV/h.

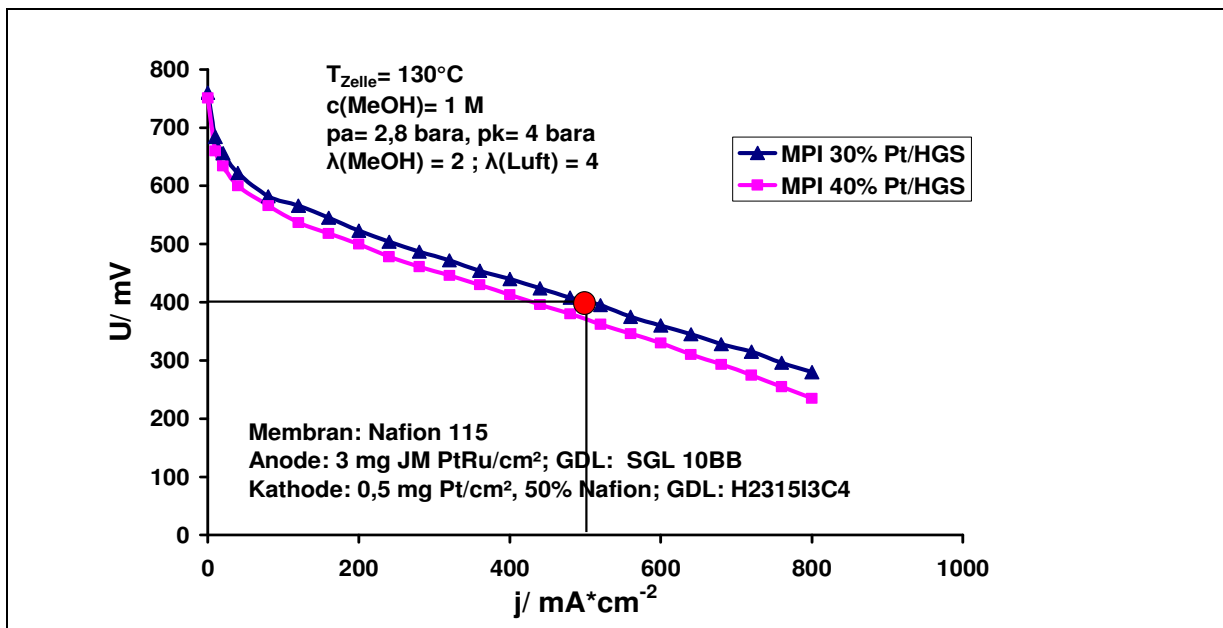


Abbildung 58: Leistung der MEA mit dem modifizierten HGS basierten Katalysator

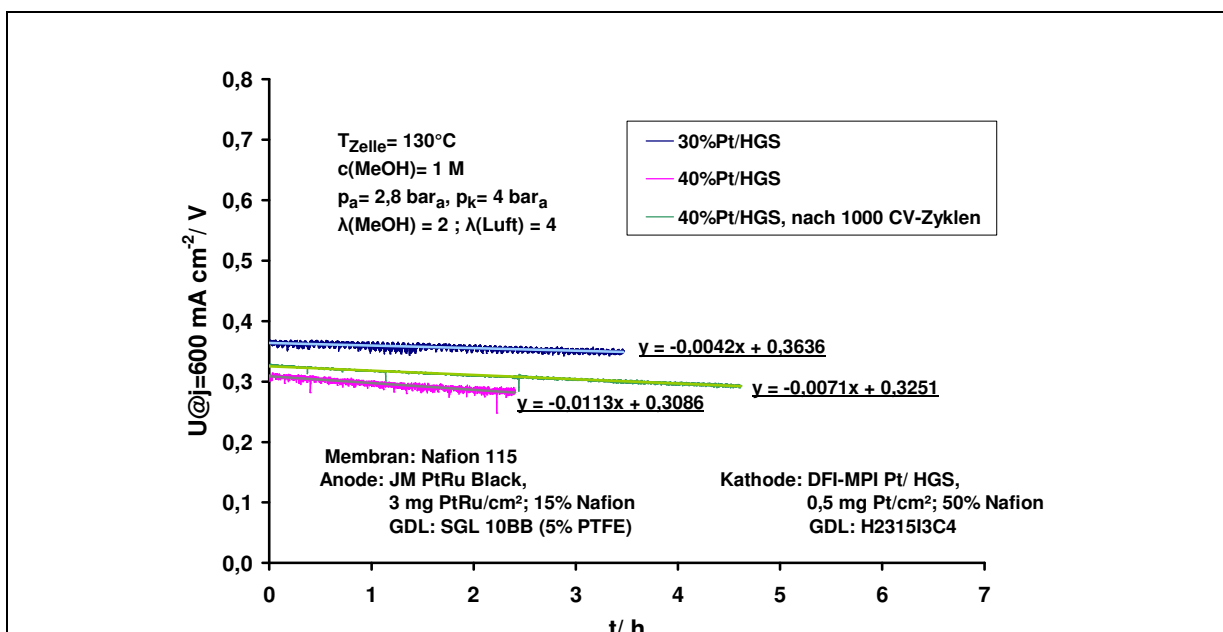


Abbildung 59: Anfängliche Degradation der MEA mit dem modifizierten HGS basierten Katalysator

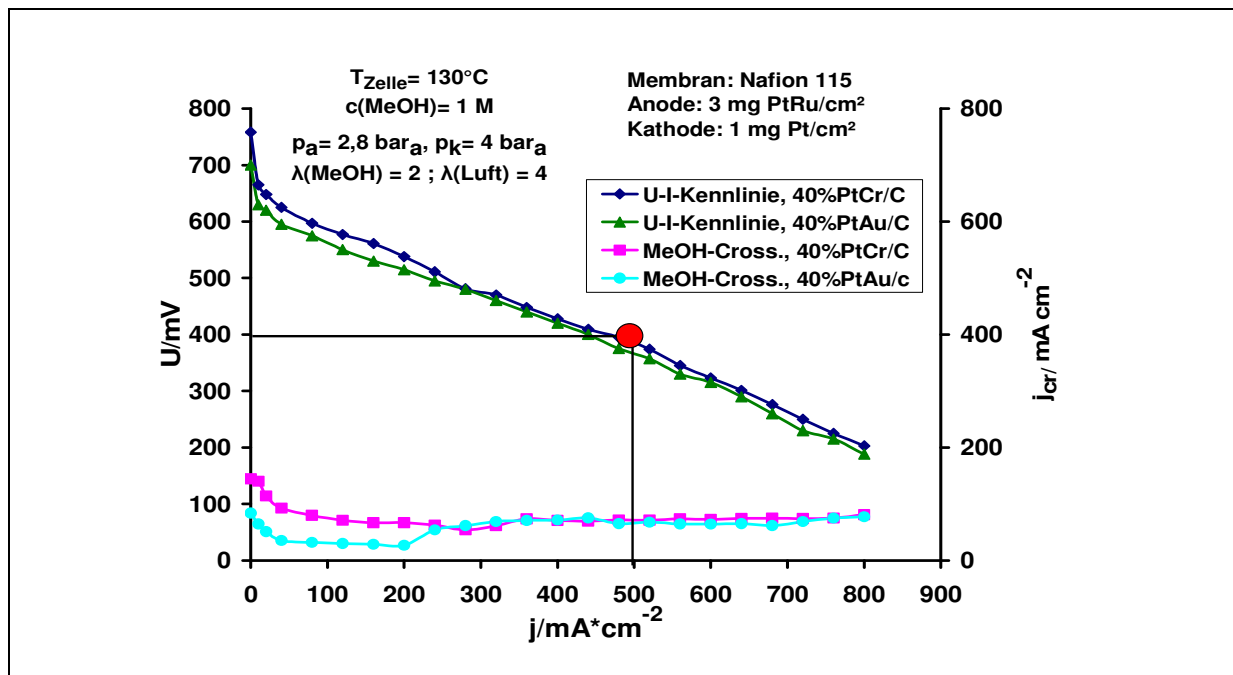


Abbildung 60: U-I-Kennlinien und MeOH-Permeation für MEAs mit den Bimetall-Katalysatoren auf der Kathode

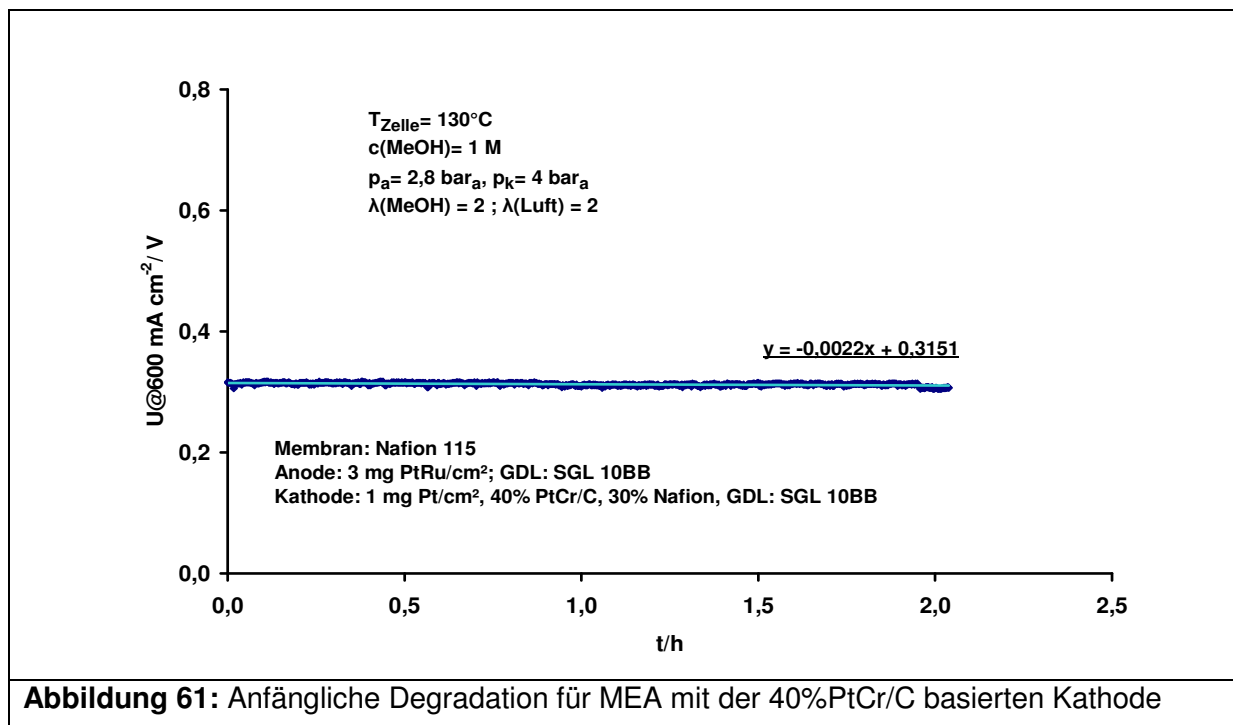


Abbildung 61: Anfängliche Degradation für MEA mit der 40%PtCr/C basierten Kathode

Neuartige MEA aus den TP1- und TP2-Komponenten (-ZSW-)

Basierend auf den Untersuchungsergebnissen wurde für folgende MEA-Komponente als aussichtsreiche entschieden:

1. Membran: SFS- 14%F6PBI
2. Anode: JM PtRu Black mit 5% SFS
3. Kathode: DFI 40%PtCr/C mit 30% Nafion
4. Anoden/Kathoden GDLs: H2315 von Firma Freudenberg

In der Abbildung 62 sind die entsprechenden U-I-Kennlinien für MEA mit der relativ dicker (ca. 100 μ) Membran dargestellt.

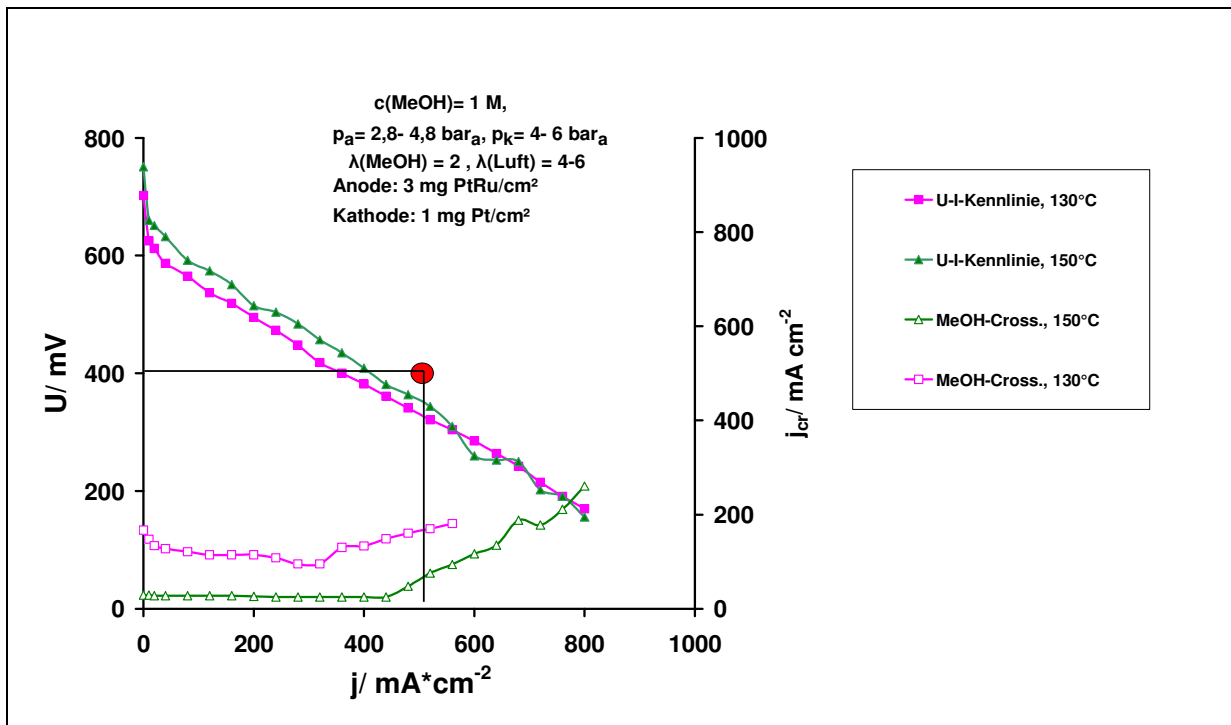


Abbildung 62: U-I-Kennlinien für die neuartige MEA aus den TP1 und TP2-Komponenten

Man merkt, dass die Leistung der Zelle etwas geringer als diese für die Referenz-MEA mit den konventionellen Komponenten ist. Die MeOH-Permeation, besonders bei höherer Zelltemperatur, ist auf relativ geringem Niveau, was bei Nafion-Membran basierter MEA unmöglich wäre: der MeOH-Crossover steigt in dem Fall normalerweise mit der Temperatur stark an. Die anfängliche Leistungsdegradation der neuartigen MEA liegt im mittleren Bereich und beträgt bei 130°C ca. 8 mV/h (Abbildung 63).

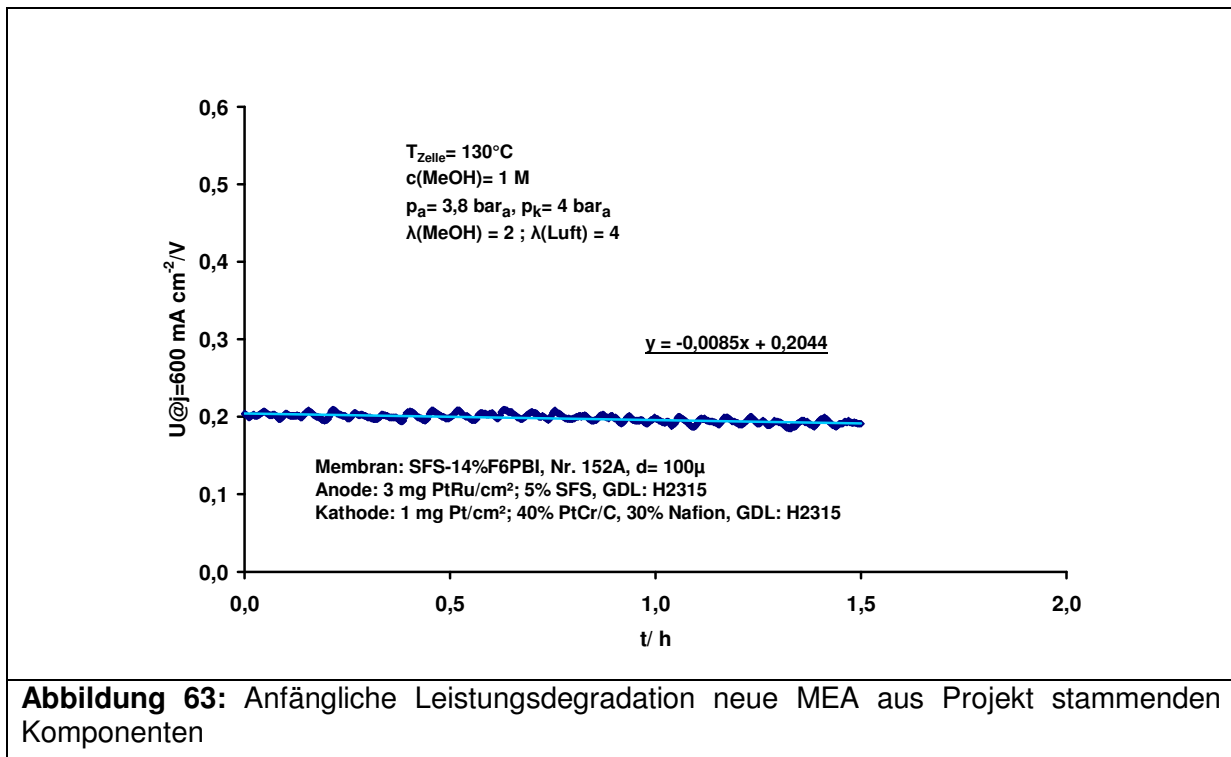


Abbildung 63: Anfängliche Leistungsdegradation neue MEA aus Projekt stammenden Komponenten

In der Abbildung 64 wird U-I-Kennlinie für MEA mit einer dünneren Membran SFS-14%F6PBI($d=40\mu$) präsentiert, die eine neuartige Anode und Standard-Kathode beinhaltet.

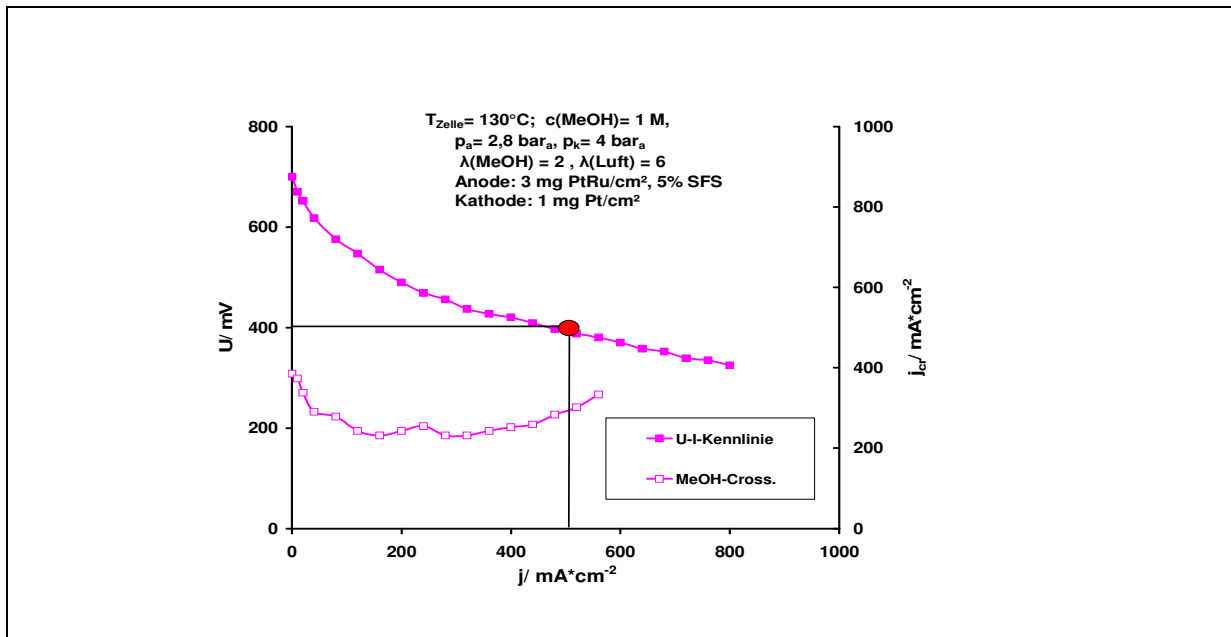


Abbildung 64: U-I-Kennlinie für MEA mit der dünneren (40μ) SFS-14%F6PBI-Membran

In dem Fall wurde das Leistungsziel nahezu erreicht; die MeOH-Permeation ist aber anomal hoch. Die anfängliche Leistungsdegradation betrug ca. 5 mV/h bei relativ hohem $\lambda(\text{Luft})=8$. Mittels der Hydrophobierung der Anoden-GDL konnte der Koeffizient λ auf $\lambda(\text{Luft})=6$ deutlich reduziert werden (Abbildung 65), ohne Leistungsdegradation steigern zu lassen.

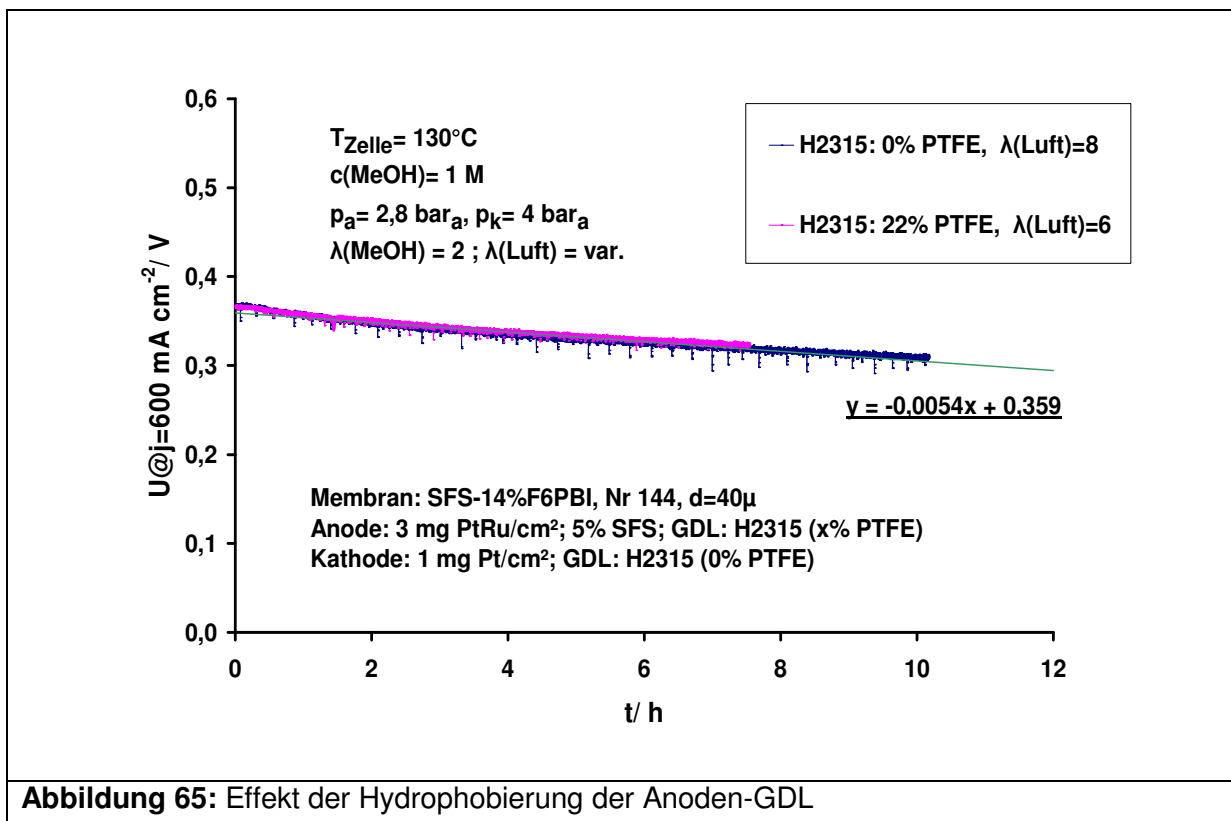


Abbildung 65: Effekt der Hydrophobierung der Anoden-GDL

5.3.8 In-Situ-Charakterisierung: Betriebsverhalten in der Standard-Brennstoffzelle (ZBT)

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten

Zur Bestimmung des Betriebsverhaltens von MT-MEAs sollten zunächst NT-MEAs systematisch charakterisiert werden und zusätzlich die zu verwendende Zellhardware an die Anforderungen hinsichtlich MT-Betriebs bei Temperaturen von bis zu 120°C und Drücken von bis zu 3 bara angepasst werden.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Für die durchgeführten Arbeiten wurden mehrere wissenschaftliche und technische Mitarbeiter und eine wissenschaftliche Hilfskr. in Teilzeit beschäftigt.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) - entfällt

Erzielte Ergebnisse

Um NT- und MT-MEAs in geeigneter Weise charakterisieren zu können, wurde zum einen die wassergekühlte Einzelzelle mit 50 cm² (ZBT-Testzelle 1) in Details optimiert und ergänzend hierzu (ursprünglich nicht im Projektplan vorgesehen) wurden zum anderen neuartige, hochstromdichtetaugliche Flow Fields für die Hochleistungszelle mit 25 cm² Fläche (ZBT-Testzelle 2) entwickelt. Abbildung 66 zeigt beispielhaft einige Design-Zwischenstufen während der Entwicklungszeit der Hochleistungs-Flow Fields für die auf einer BFC-Hardware basierenden Testzelle 2 des ZBT für Kathode und Anode, jeweils als 2-Kanal-Design- und 3-Kanal-Design-Variante.

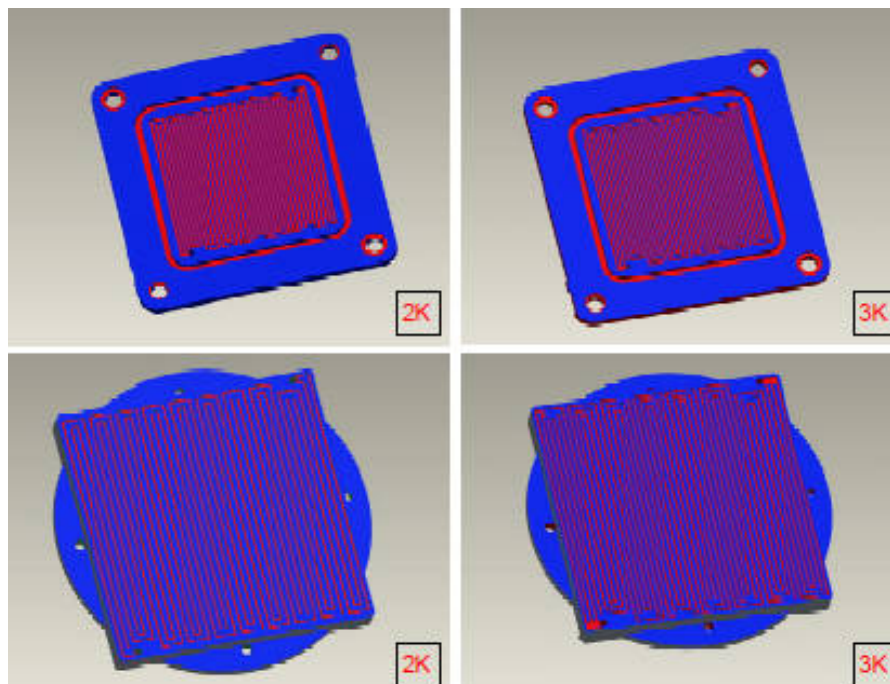


Abbildung 66: Zu AP 5.3.8.: Entwicklung von Hochleistungs-Flow Fields für die auf einer BFC- Hardware basierenden Testzelle 2 des ZBT (25 cm²) - oben: KATHODE - 2-Kanal-Design und 3-Kanal-Design - unten: ANODE - 2-Kanal-Design und 3-Kanal-Design

Abbildung 67 zeigt die nach erfolgreicher Optimierung der Flow Fields bzw. der Zelle erreichten sehr guten Stromdichten und Leistungsdaten im NT-PEMFC-Betrieb. Nach Anpassung der Teststandumgebung und Weiterentwicklung der Teststands-Software wurden systematische Untersuchungen an Benchmark- (Referenz-) MEAs und an projekteigenen MEAs im Betrieb bei Temperaturen von 80°C bis zu 120°C durchgeführt. Hierbei wurden Temperatur, Feuchten und Druck systematisch variiert, wobei pro MEA-Typ grundsätzlich mindestens 2 baugleiche Prüflinge charakterisiert wurden.

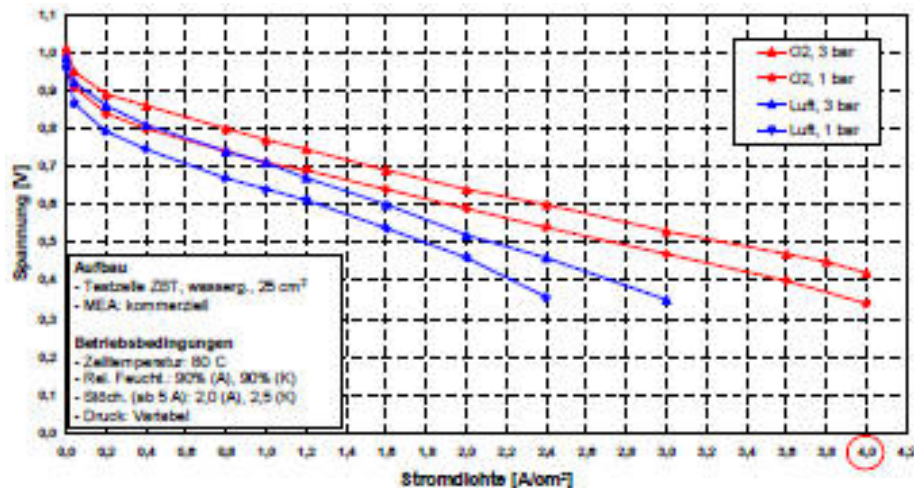


Abbildung 67: Zu AP 5.3.8.: U-i-Kennlinien einer auf kommerziellen Komponenten basierenden MEA in der optimierten Hochleistungs-Testzelle 2 des ZBT (25 cm²) für Luft- und O₂-Betrieb bei verschiedenen Drücken

5.3.9 In-Situ-Charakterisierung: Betriebsverhalten in einer Besonderen Messzelle –BMZ- (ZBT)

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes sollen ausgewählte MT-PEM-MEAs in einer besonderen Messzelle (BMZ) bzw. Gradientenfreien Zelle (GFZ), die den Betrieb und die Untersuchung von MEAs bei nahezu konstanten bzw. gradientenarmen Bedingungen ermöglicht, systematisch untersucht werden.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Für die durchgeführten Arbeiten wurden mehrere wissenschaftliche und technische Mitarbeiter sowie eine wissenschaftliche Hilfskraft in Teilzeit beschäftigt.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) – entfällt

Erzielte Ergebnisse

Für die vorgesehenen Untersuchungen wurde zunächst eine entsprechende Gradientenfreien Zelle (GFZ) ausgelegt, aufgebaut und iterativ optimiert. Abbildung 68 zeigt

den Aufbau der Zelle (GFZ) nach Abschluss der Konstruktion der Zelle, schematisiert als Explosionszeichnung.

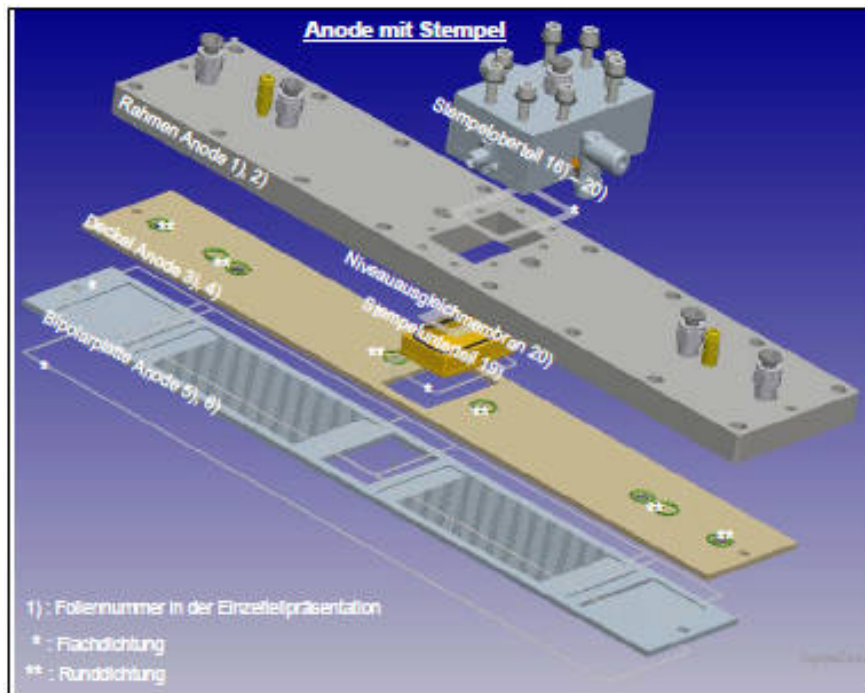


Abbildung 68: Zu AP 5.3.9.: Aufbau der besonderen Messzelle (BMZ) bzw. gradientenfreien Zelle (GFZ) nach Abschluss der Konstruktion der Zelle (Explosionszeichnung)

Nach Abschluss dieser sehr umfangreichen und iterativ fortschreitenden Arbeiten zur Entwicklung und Optimierung der BMZ konnte diese erfolgreich in Betrieb genommen werden. Erste MEAs wurden unter systematischer Variation des O₂-Partialdrucks und der relativen Feuchte auf der Kathodenseite zunächst unter NT-Bedingungen vermessen. Abbildung 69 zeigt beispielhaft Kennlinien der GFZ bei 80°C unter Variation des O₂-Partialdrucks für eine Gasfeuchte von 90%.

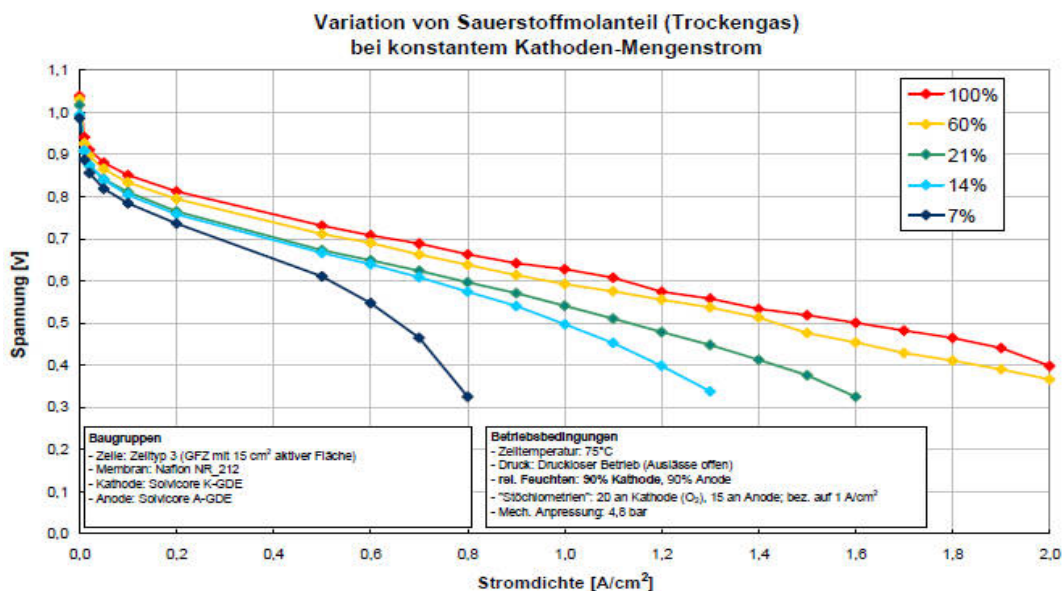


Abbildung 69: Zu AP 5.3.9.: Kennlinien der gradientenfreien Zelle (GFZ) unter Variation der Kathodenbedingungen; Variation des O₂-Partialdrucks (90% relative Feuchte, 80°C)

Im Rahmen möglicher nächster Schritte soll zum einen der Druckbetrieb erprobt werden und zudem die Betriebstemperatur auf bis zu 120°C (MT-Bereich) erhöht werden.

5.3.10 In-Situ-Charakterisierung: Beschleunigte Alterungstests (ZBT)

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten

Um die Stabilität der MEA-Komponenten mit Schwerpunkt auf den Katalysatormaterialien zu untersuchen, sollten beschleunigte Alterungstests erarbeitet und durchgeführt werden.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Für die durchgeführten Arbeiten wurden mehrere wissenschaftliche und technische Mitarbeiter in Teilzeit beschäftigt.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) - entfällt

Erzielte Ergebnisse

Zur Untersuchung des Aktivierungs- und auch des Alterungsverhaltens von Kathoden, die neben Benchmark-Katalysatoren u.a. neuartige Katalysatoren des Projektpartners MPI-K enthalten, wurden gemeinsam mit MPI-K und zusätzlich unterstützt durch das MPI für Eisenforschung (MPI-E) entsprechende "Alterungsprozeduren" erarbeitet und getestet.

Die Prozeduren wurden während der Entwicklung iterativ weiterentwickelt und für die vergleichende Charakterisierung von Standard-Katalysatoren und projekteigenen Katalysatoren (J.M., HGS, N_HCS etc.) verwendet. Hierbei konnte eine deutlich erhöhte Stabilität des HGS-Materials (MPI-K) gegenüber dem kommerziell verfügbaren Standard-Katalysator (J.M.) nachgewiesen werden. Das N_HCS-Material (ebenfalls MPI-K) dagegen zeigte ein mit dem HGS nicht vergleichbares Leistungs- und Alterungsverhalten, wobei sowohl die Leistung etwas niedriger als auch die elektrochemische Stabilität deutlich schlechter waren. Beispielhafte Ergebnisse hierzu sind weiter unten im Text zu Arbeitspaket "SAP 1" aufgeführt.

**2.2, 5.3.11.ff, 5.4 Optim. der MEA-Assemblierung bestehend aus IL/Trägerpolymer und GDE
Umfass. Tests von IL/Trägerpol. mit komm. GDEs in der Einzelz.(ILFC)
Ermittlung der Leistungsdaten für das System IL/Trägerpolymer mit GDE (ZBT)**

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten zum Thema "Ionische Flüssigkeiten (IL)"

Als ein innovatives Standbein der Technologie der ionisch leitfähigen MT-Polymere werden die Ionischen Flüssigkeiten (IF/IL) angesehen. Die Entwicklung entsprechender Materialien wurde seitens der Membranentwicklungs-Partner in TP1 (ICVT, IPF) begonnen, allerdings konnten bislang keine vielversprechenden ionischen Flüssigkeiten hergestellt werden.

Entsprechende, auf IF/IL basierende Membranen hätten dann vom ZBT zu MEAs verarbeitet und im Brennstoffzellenbetrieb getestet werden sollen.

- Dazu benötigt und eingesetzt
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Die Arbeiten konnten nicht im geplanten Umfang durchgeführt werden, daher waren wissenschaftliche und technische Mitarbeiter nur in einem sehr geringen Umfang mit diesem AP befasst.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) - entfällt

Erzielte Ergebnisse

Die bisher am ZBT unter MT-Bedingungen untersuchten, mit kommerziellen Elektroden zu MEAs kombinierten, vorläufigen IF-Membranen (Arbeiten in den AP 2.2, 5.3.) wiesen eine sehr schlechte Leistungsfähigkeit auf, so dass mit dem Folgearbeitspaket 5.4 aus technischen Gründen nicht begonnen werden konnte.

Als "Ausgleich" zu den zu IF geplanten, aber wie beschrieben nicht durchgeführten Tätigkeiten hat das ZBT - zusätzlich zu den in den Arbeitspaketen für das ZBT festgelegten Tätigkeiten - schon in 2011 damit begonnen, zum einen sehr umfangreiche Testreihen zum Betriebsverhalten von NT- und MT-Membranen durchzuführen (Arbeitspaket "SAP_2"), zum anderen Katalysatorschichten und komplette Gasdiffusionselektroden (GDE) sowie Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) auf Basis der projekteigenen Katalysatoren aus TP2 (HGS, N_HCS, beide vom MPI-K) zu entwickeln (Arbeitspaket "SAP_1"), was letztlich zu sehr guten Ergebnissen bzgl. der Leistungsdaten und des Alterungsverhaltens neuartiger, projekteigener Katalysatoren geführt hat.

SAP 1 Sonderarbeitspaket „GDE-Entwicklung für HGS-Katalysatoren“

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten

Wie oben im Text zu 2.2, 5.3.11.ff, 5.4 (ZBT) bereits dargestellt, wurde als "Ausgleich" zu den zu Ionischen Flüssigkeiten geplanten, aber mangels geeigneter Materialien nicht durchgeführten Tätigkeiten seitens des ZBT - zusätzlich zu den in den Arbeitspaketen für das ZBT festgelegten Tätigkeiten - Katalysatorschichten und komplette Gasdiffusionselektroden (GDE) sowie Membran-Elektroden-Einheiten vom MPI-K) entwickelt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Für die durchgeführten Arbeiten wurden mehrere wissenschaftliche und technische Mitarbeiter in Teilzeit beschäftigt.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) - entfällt

Erzielte Ergebnisse

Ein für HGS- und N_HCS-Katalysatoren geeignetes GDE- und MEA-Herstellverfahren konnte erfolgreich entwickelt werden. Die hier durchgeführten Arbeiten haben zudem zu sehr guten Ergebnissen bzgl. der Leistungsdaten und des Alterungsverhaltens neuartiger,

projekteigener Katalysatoren geführt. Abbildung 70 zeigt beispielhaft die mit HGS-Materialien von MPI-K - immer verwendet als Kathoden-Katalysatoren - erzielten sehr guten Leistungsdaten.

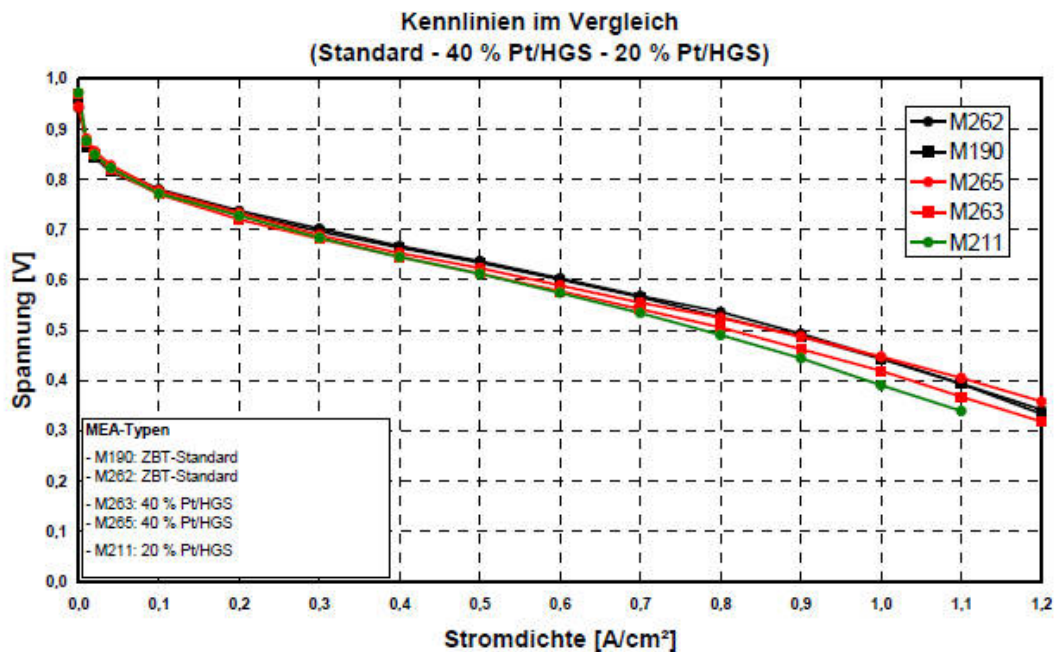


Abbildung 70: Zu AP SAP 1: Kennlinien für MEAs mit 2 unterschiedlichen HGS-Katalysatoren (20 % Pt/HGS, 40 % Pt/HGS) im Vergleich mit dem Standard-Katalysator (Testz. 1)

Ergänzend hierzu zeigt Abbildung 71 das typische Aktivierungs- und Alterungsverhalten einer HGS-Kathode bzw. entsprechenden MEA am Beispiel eines 40 % Pt/HGS-Katalysators.

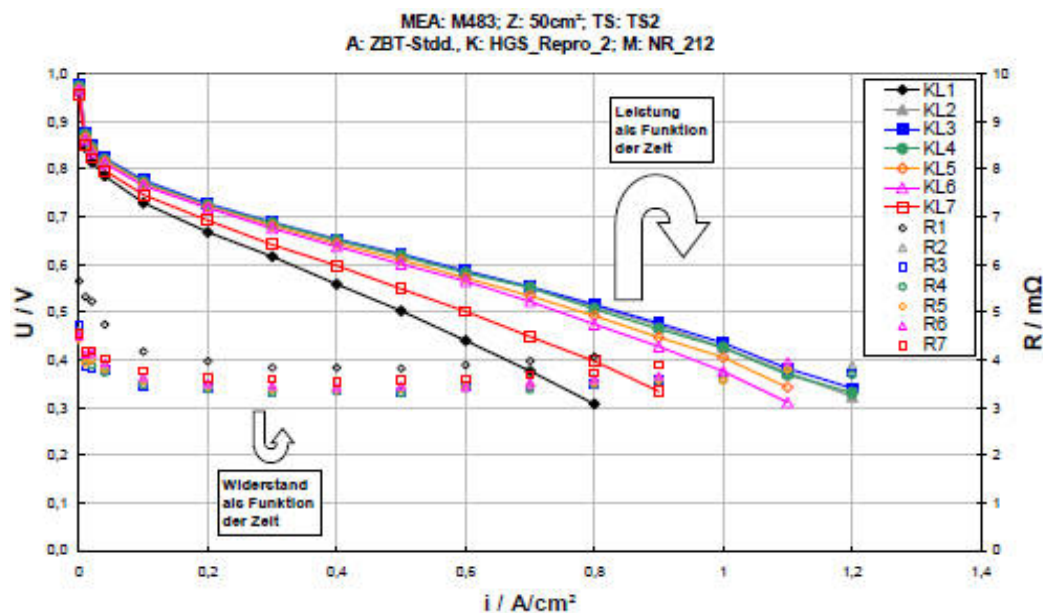


Abbildung 71: Zu AP SAP 1: Typisches Aktivierungs- und Alterungsverhalten einer MEA mit einer HGS-basierten Kathode

Die unterschiedlichen Leistungsfähigkeiten verschiedener Katalysatoren aus der "HGS-Familie" (HGS mit 40 % Pt, N_HCS_850, N_NCS_1000 mit jeweils 40 % Pt) sind in Abbildung 72 vergleichend dargestellt.

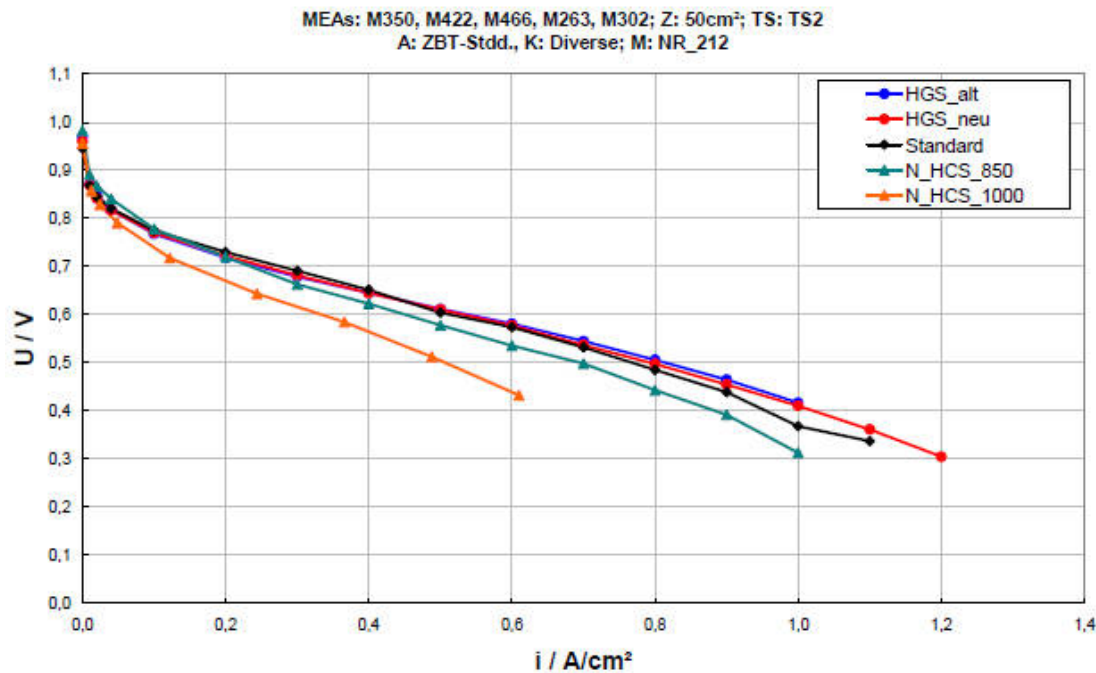


Abbildung 72: Zu AP SAP 1: Leistungsdaten unterschiedlicher HGS- und N_HCS-Katalysatoren im Vergleich (alle MEAs: aktivierter Zustand)

Zudem wurden regelmässig REM- und Impedanzuntersuchungen an HGS-basierten Katalysatoren bzw. MEAs durchgeführt, um deren Strukturen analysieren und ausserdem die spezifischen Verluste im Betrieb quantifizieren zu können (siehe Abb. 73).

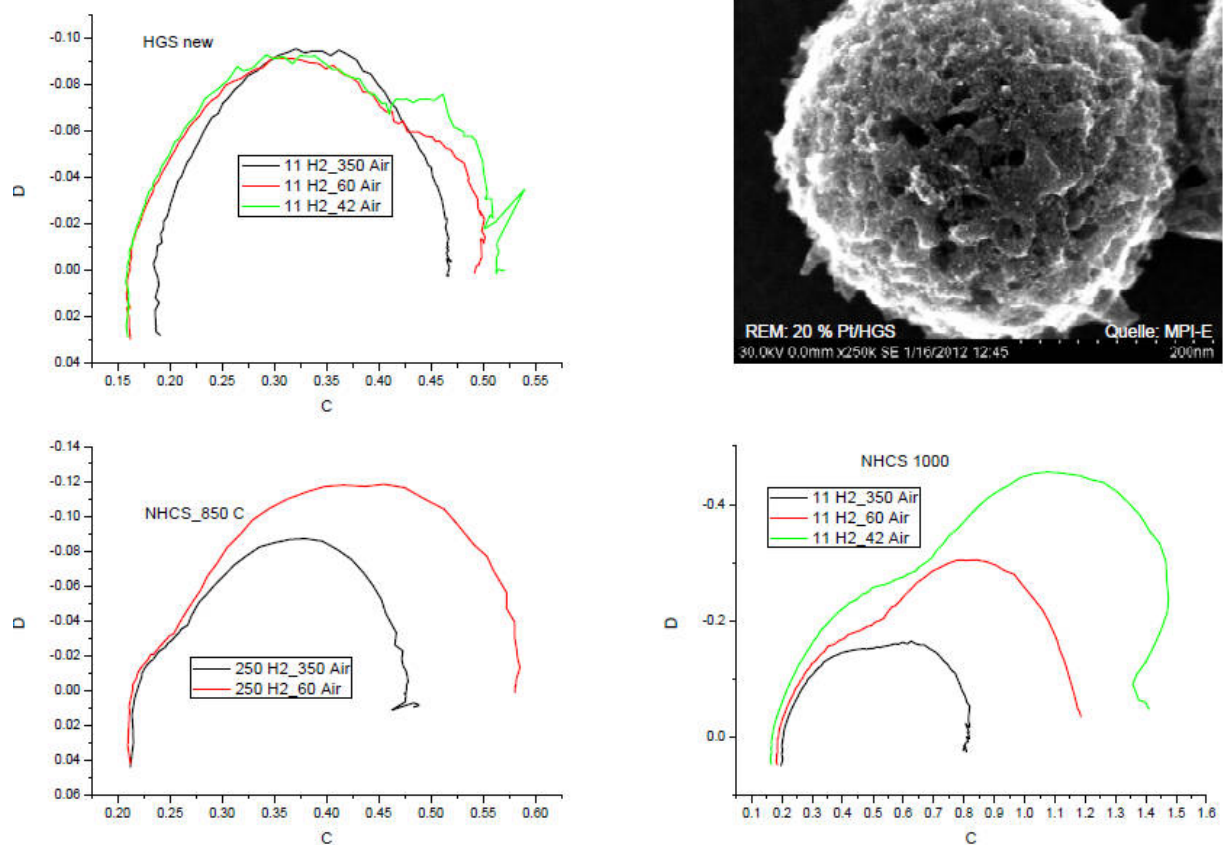


Abbildung 73: Zu AP SAP 1: Impedanz- und REM-Untersuchungen an HGS-Katalysatoren (in-situ-Untersuchungen an MEAs)

SAP 2 **Sonderarbeitspaket "Membran- und MEA-Benchmarking sowie Charakterisierung des Leistungsverhaltens"**

Verwendung der Zuwendung

Durchgeführte Arbeiten

Wie oben im Text zu 2.2, 5.3.11.ff, 5.4 (ZBT) bereits dargestellt, wurde als weiterer "Ausgleich" zu den zu ionischen Flüssigkeiten geplanten, nicht durchgeführten Tätigkeiten seitens des ZBT - erneut zusätzlich zu den in den Arbeitspaketen für das ZBT festgelegten Tätigkeiten - sehr umfangreiche Testreihen zum Betriebsverhalten von NT- und MT-Membranen geplant und durchgeführt.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans) Für die durchgeführten Arbeiten wurden mehrere wissenschaftliche und technische Mitarbeiter in Teilzeit beschäftigt.
 - Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) – entfällt
 - Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) - entfällt

Erzielte Ergebnisse

Es wurden neben recht vielen Membranen, die die Projektpartner ICVT und IPE entwickelt und zur Verfügung gestellt hatten, zahlreiche kommerziell verfügbare Membranen wie z.B.

Nafion 212, Nafion 211, Nafion HP sowie 2 Aquivion-Membranen (30 μm , 20 μm) auf ihre Eignung und Leistungsfähigkeit bei NT- und MT-Bedingungen sowie bei unterschiedlichen Feuchten und Drücken systematisch untersucht. Abbildung 74 zeigt beispielhaft das Leistungsverhalten von 3 unterschiedlichen Membranen bei NT-Bedingungen (80°C) im Betrieb mit relativ trockenen Gasen (40 % rF); hier zeigt sich sehr deutlich das bessere Wassertransportverhalten der beiden dünneren Membrantypen Nafion HP und Aquivion_30 μm gegenüber der mit 50 μm vergleichsweise dicken Nafion 212-Membran.

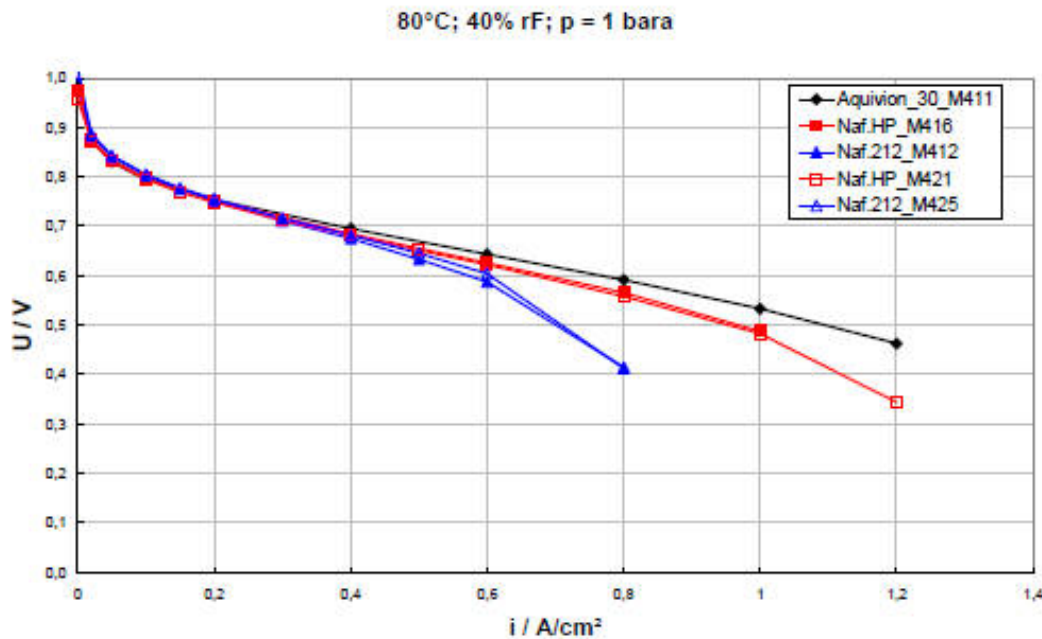


Abbildung 74: Zu AP SAP 2: Betriebsverhalten von unterschiedlichen kommerziellen Membranen bei trockenen Bedingungen im Vergleich (80°C, 1 bara, 40 % rf)

Die Abbildungen 75 und 76 dagegen zeigen das Leistungsverhalten einer Aquivion-R79-02S-Membran (20 μm) bei 80 bzw. 100°C, und zwar jeweils für unterschiedliche Drücke und Gasfeuchten; hierbei konnten bereits sehr hohe Leistungsdichten von etwa 0,56 W/cm² bei 700 mV und bei 80° und von ca. 0,76 W/cm² bei 700 mV bei 100°C erreicht werden.

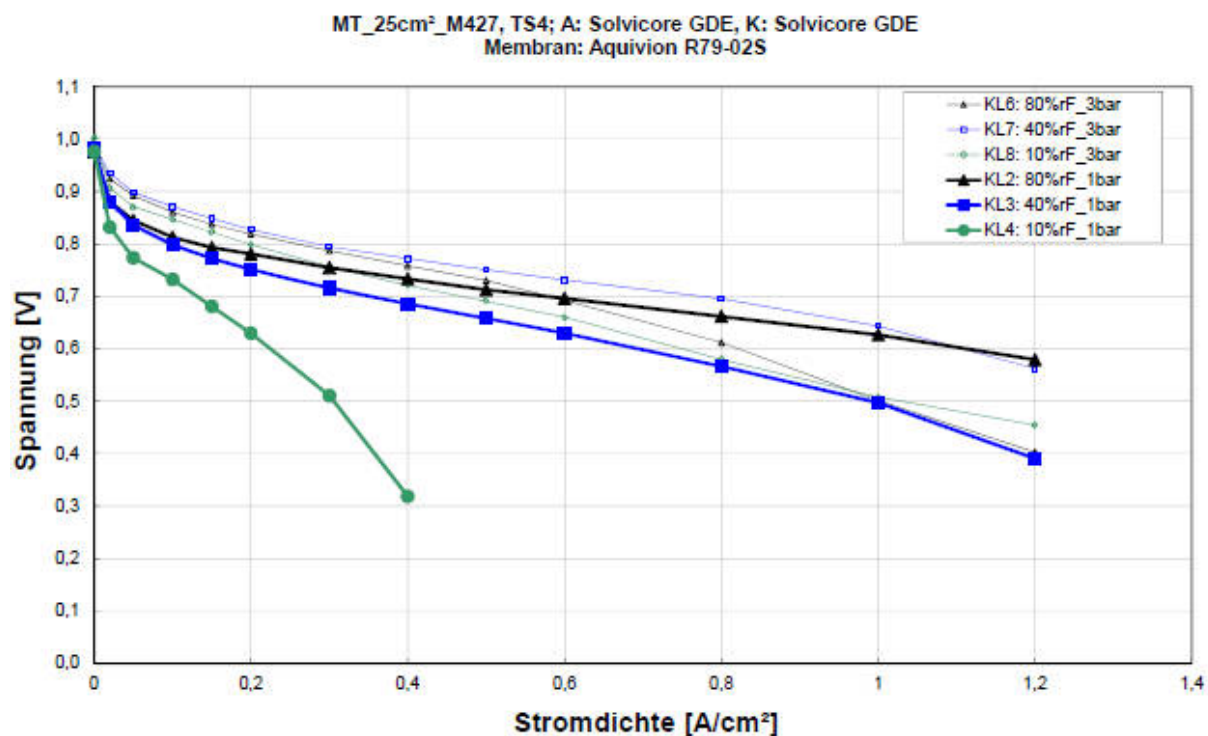


Abbildung 75: Zu AP SAP 2: Betriebsverhalten einer ausgewählten kommerziellen Membran (Aquivion E79-R2S) bei 80°C für unterschiedliche Drücke und Gasfeuchten; **Hinweis:** Werte bei 3 bara und 80 % rF für höhere Stromdichten nicht stabil

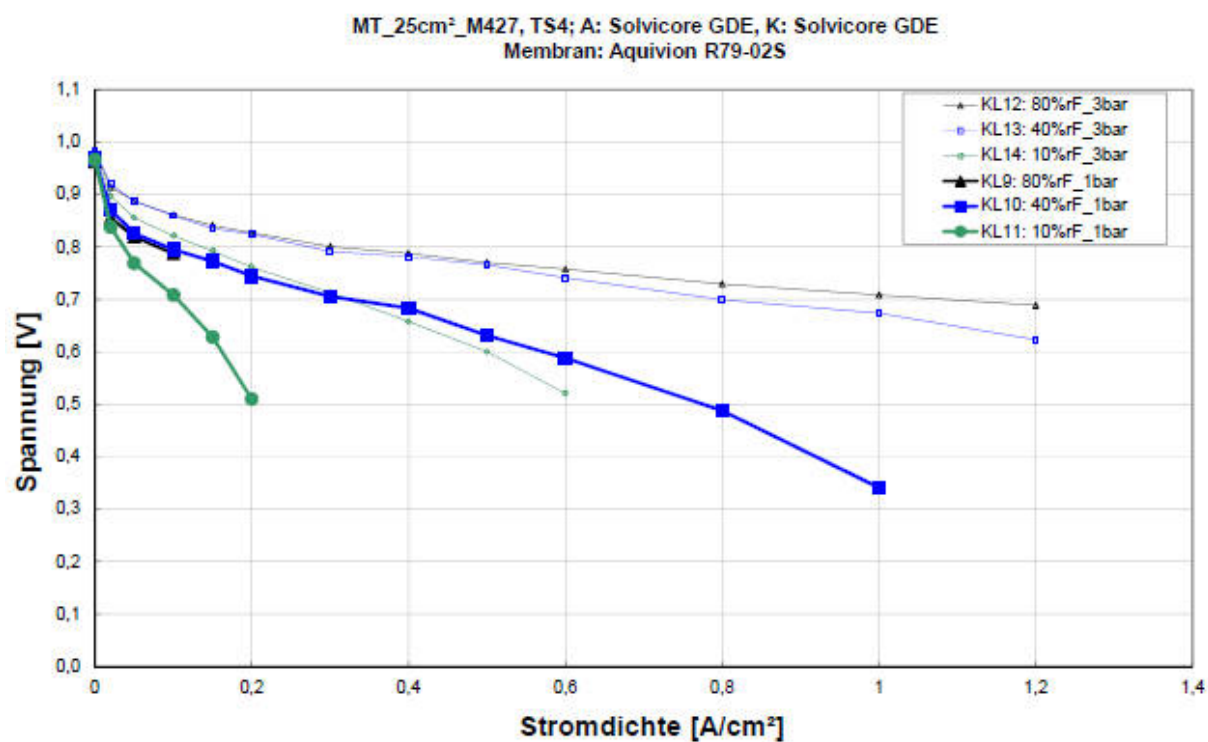


Abbildung 76: Zu AP SAP 2: Betriebsverhalten einer ausgewählten kommerziellen Membran (Aquivion E79-R2S) bei 100°C für unterschiedliche Drücke und Gasfeuchten

Entsprechende Leistungsdaten für die bislang beste projekteigene Membran (ICVT 145) sind in den Abbildungen 77 und 78 dargestellt; diese Membran erreichte Leistungsdichten bei 80°C und 100°C von etwa 0,28 W/cm² bei 700 mV bzw. von etwa 0,14 W/cm² bei 700 mV.

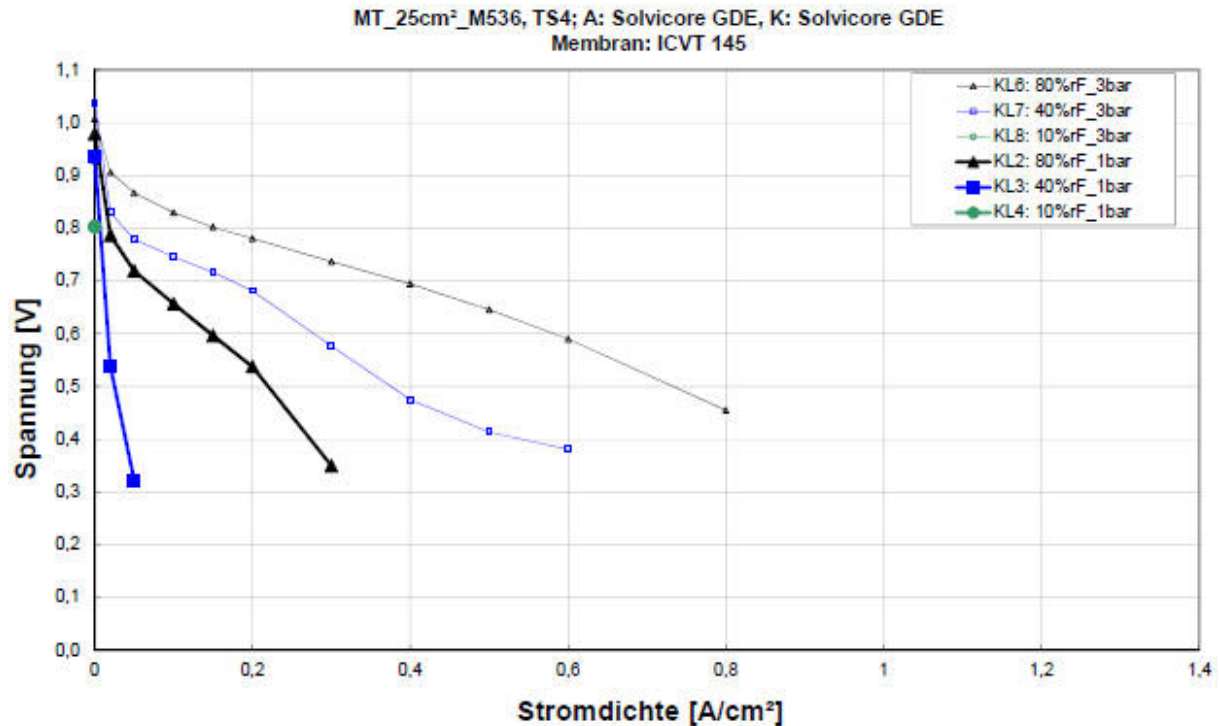


Abbildung 77: Zu AP SAP 2: Betriebsverhalten der besten projekteigenen Membran (ICVT 145) bei 80°C für unterschiedliche Drücke und Gasfeuchten

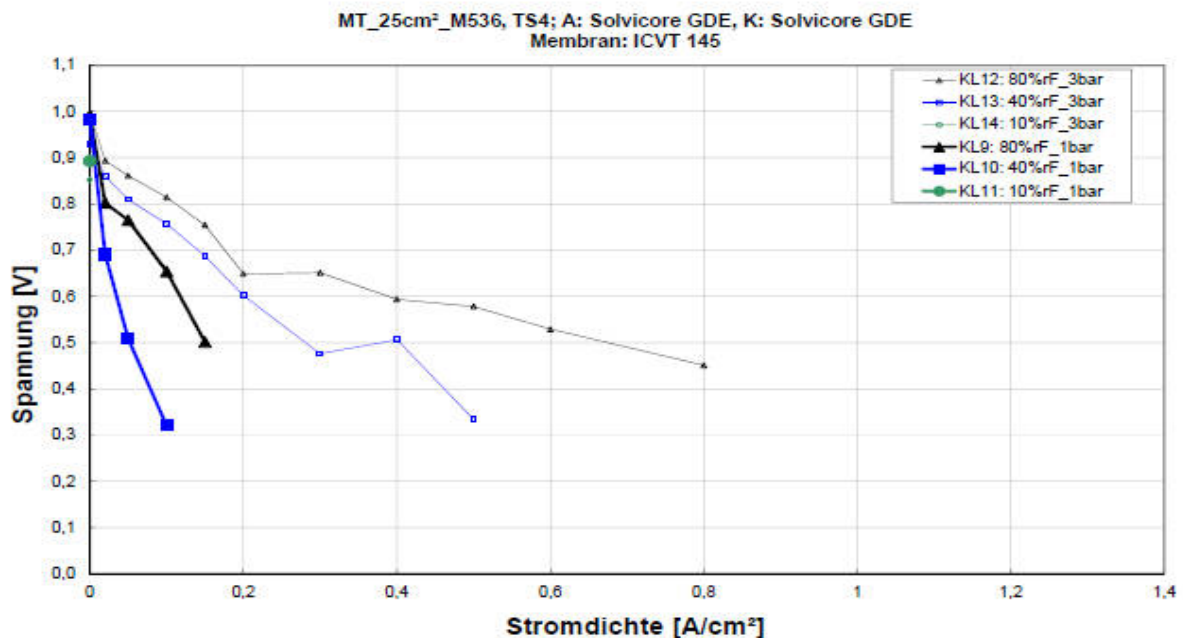


Abbildung 78: Zu AP SAP 2: Betriebsverhalten der besten projekteigenen Membran (ICVT 145) bei 100°C für unterschiedliche Drücke und Gasfeuchten

Desweiteren wurde am ZBT ein Beschichtungsverfahren entwickelt, um die vom Projektpartner FEM entwickelten, galvanisch beschichteten und damit bereits den Katalysator Pt enthaltenden GDE mit Polymer zu "aktivieren". Abbildung 79 zeigt Leistungsdaten unterschiedlicher FEM-GDE-basierter MEAs, wobei hier zum einen Polymertyp und -Menge und zum andern auch der Betriebsdruck variiert wurde; hierbei konnten maximale Leistungsdichten von etwa $0,05 \text{ W/cm}^2$ bei 500 mV (1 bara) und von ca. $0,14 \text{ W/cm}^2$ bei 500 mV (3 bara) erreicht werden.

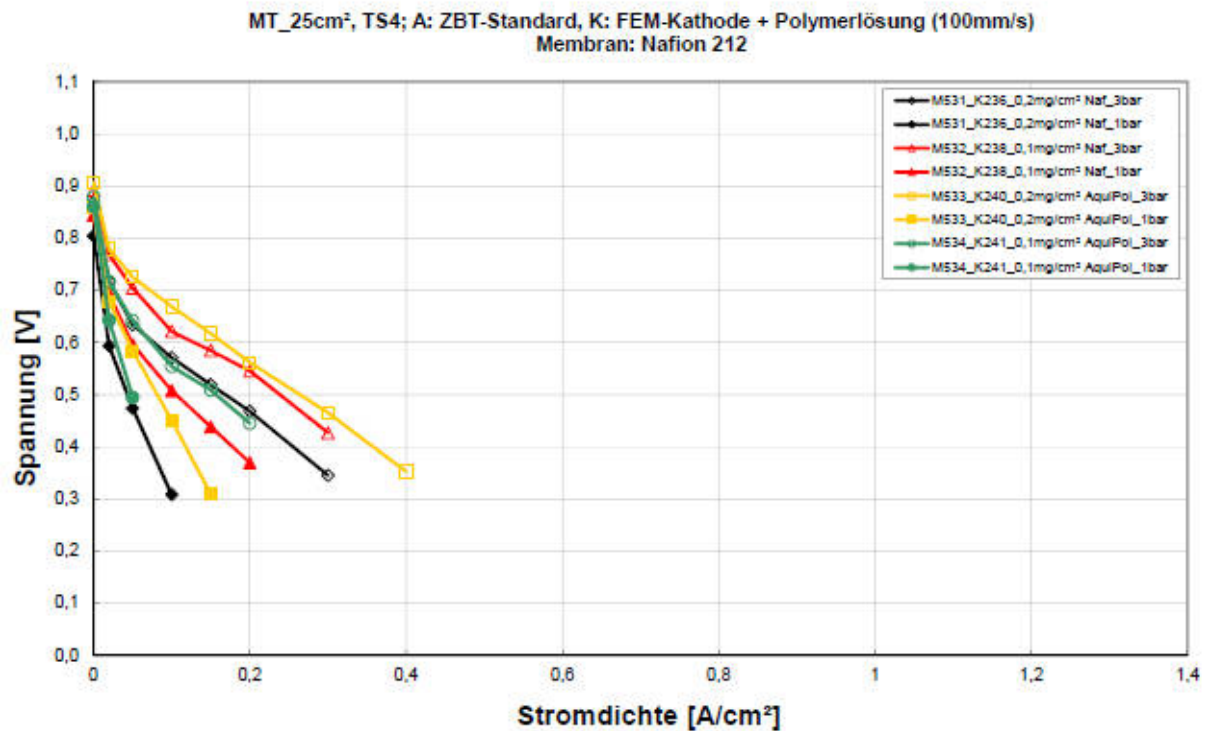


Abbildung 79: Zu AP SAP 2: Kennlinien von unterschiedlichen MEAs mit elektrochemisch beschichteten FEM-Kathoden unter Variation der Art und Menge des aufgespritzten Aktivierungs-Polymers bei 80°C und 1 bara

Arbeitspaket 6: Skalierung und Validierung

Arbeitspaket 6.1: Skalierung

6.1.1 Skalierung Siebdruck (HIAT)

Dieses Arbeitspaket ist unter 5.3 HIAT zusammengeführt worden.

6.1.2 Skalierung des Sprühverfahrens auf die GDL (DECHEMA)

In diesem Vorhaben war eine Beschichtung von Gasdiffusionselektroden für das Teilprojekt 4 „Stack-Entwicklung“ geplant, wo $10 \times 10 \text{ cm}$ -Elektroden zum Bau des DMFC-Stacks benötigt werden. Durch Umschalten des Ultraschall-Sprühkopfes von Dünn- auf Breit-Strahl-Modus ist laut Hersteller eine Beschichtung von bis zu $50 \times 50 \text{ cm}$ großen Elektroden durchaus unproblematisch. Hierzu sollten die im AP4.2 aufgelisteten Sprühparameter auf die neue Elektrodengröße angepasst werden. Da zum Zeitpunkt der Berichterstattung bzw. bis zum Projektende noch keine passende Membrane in der notwendigen Größe bei TP4 zu

Verfügung stand, wurden aus Kostengründen nach Rücksprache mit dem ZSW keine Beschichtungsversuche mit 10x10cm Elektroden am DFI durchgeführt. Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der am DFI durchgeführten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) durchgeführt.

DFI	2010	2011	2012	2013
HPA A (in MM)	5,2	11,6	2,7	3,52
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	-	-	-	-

Dieser Einsatz liegt innerhalb des Umfangs des bewilligten Einzelfinanzierungsplans der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich dargestellt. Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von Forschungsstelle 4 keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen.

6.1.3 MEA-Skalierung (-ZSW-)

Für den Stack- Aufbau sollten die aussichtreichen MEAs von 25 cm² auf 100 cm² Aktivfläche skaliert werden. Bei der MEA-Skalierung entstand ein grundsätzliches Problem der Membrangasdichtigkeit. Schon für MEAs mit der 25 cm² Aktivfläche konnte das Problem identifiziert werden (Abbildung 80). Man konnte für die MEA mit der Membran Nr. 56 (28µ) in dem stromlosen Zustand am Anoden-Auslass einzelne Luftblasen beobachten, das Ruhepotential sank und die U-I-Kennlinie war unstabil und zeigte deutlich geringere Leistung.

Bei der MEA-Skalierung ist dieser Effekt viel stärker ausgeprägt und er lässt oft keine U-I-Kennlinie- Aufnahme. In der Abbildung 81 werden U-I-Kennlinien für die MEA mit der 100 cm² Aktivfläche und sPSU-8%PBIOO- Membran direkt nach der Konditionierungsphase und zum nächsten Tag dargestellt. Zum Vergleich sind U-I-Kennlinien für die entsprechende 25 cm²- MEA beigefügt. Man merkt, dass die Spannungslage der 100 cm²- MEA signifikant geringer als für die 25cm²-MEA ist.

Dies ist überwiegend auf die ca. um Faktor 3 höheren inneren Widerstände in der 100 cm²- Zelle zurückzuführen. Zum nächsten Tag zeigte skalierte MEA ca. um Faktor 1,5 geringere Leistung und die Undichtigkeit gegenüber der Luft.

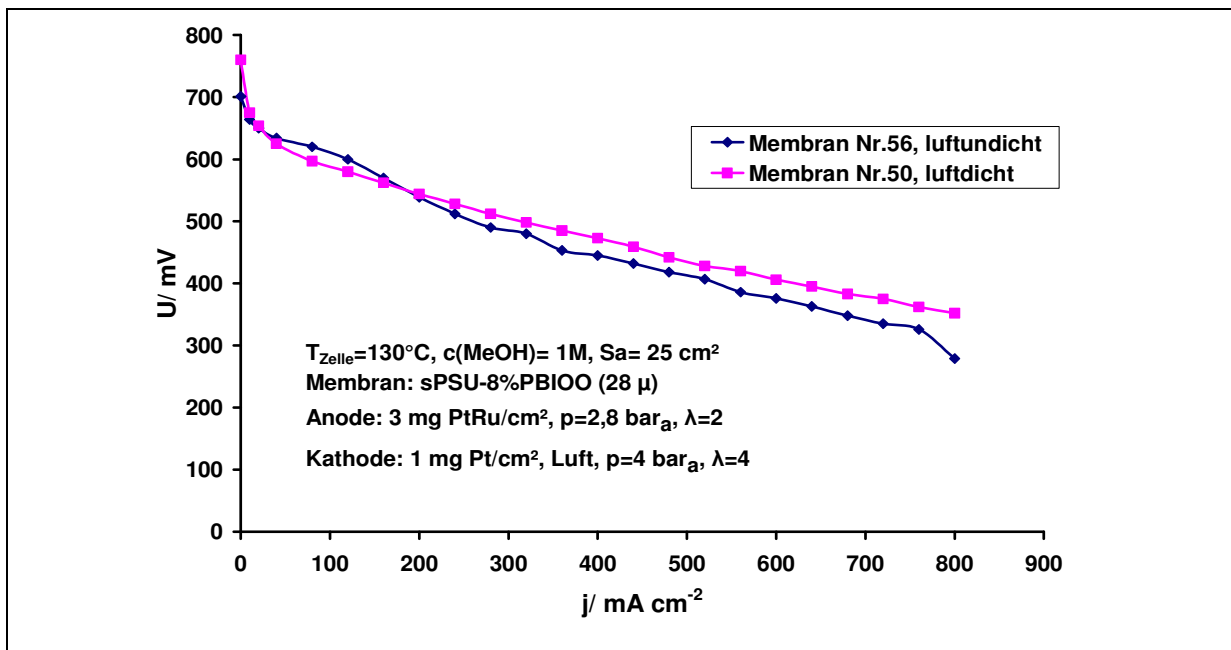


Abbildung 80: Effekt der Luft- Permeation durch die Membran sPSU-8%PBIOO

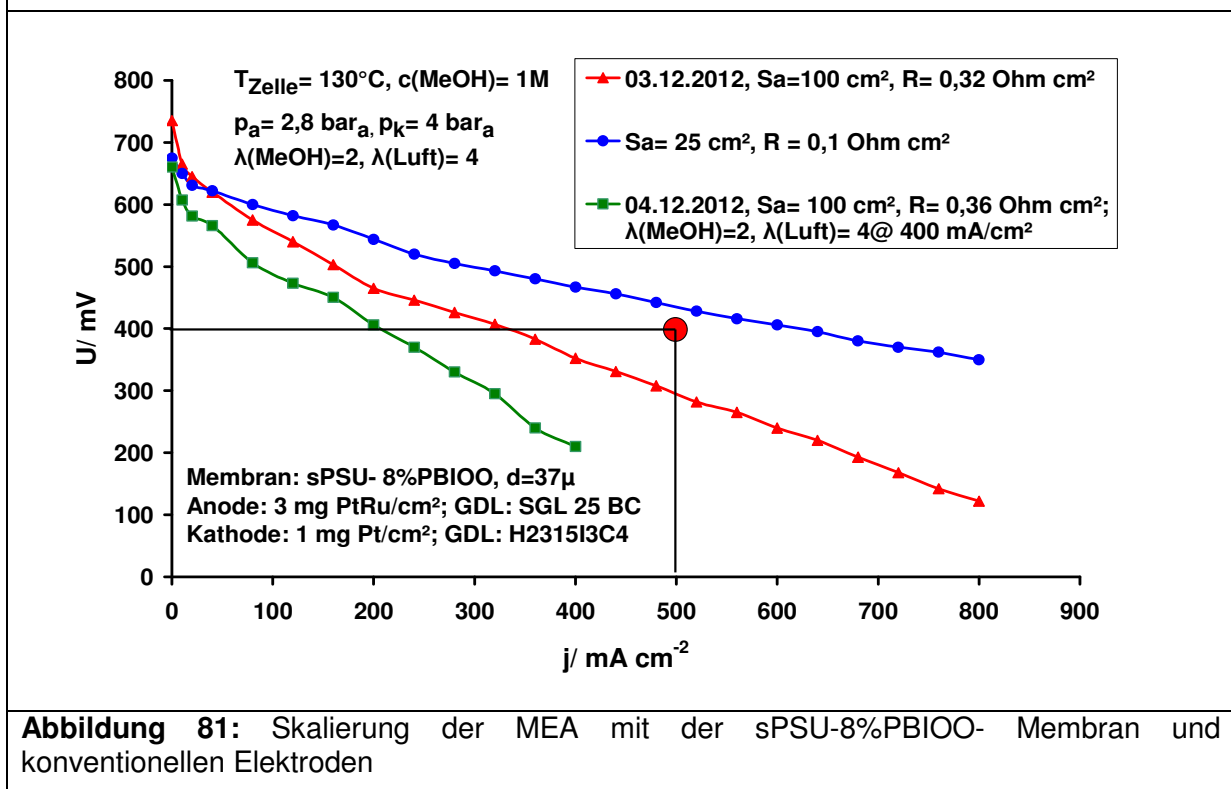


Abbildung 81: Skalierung der MEA mit der sPSU-8%PBIOO- Membran und konventionellen Elektroden

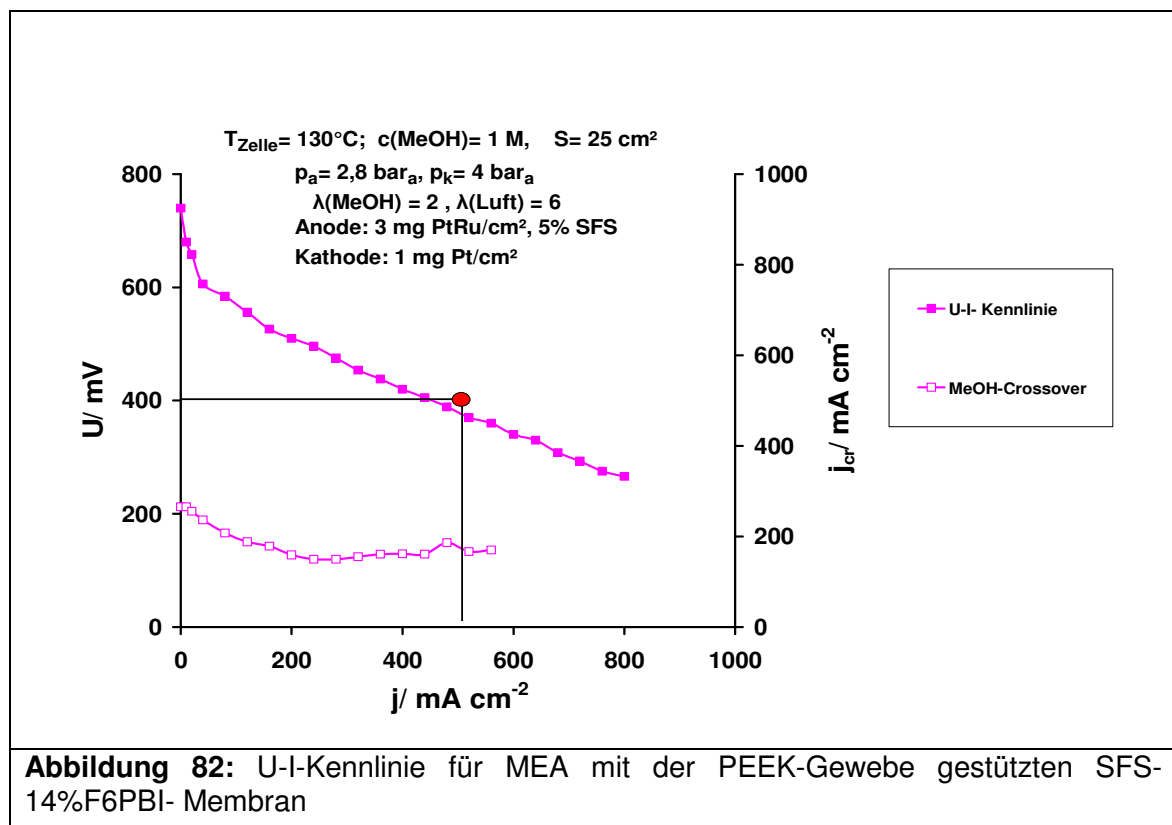
Analoge Undichtigkeitseffekte wurden für mehrere 100 cm^2 - MEAs mit den sPSU-8%PBIOO und SFS- 14%F6PBI- Membranen festgestellt. Besonders unter dem Luftdruck eingesetzte dünnere Membranen bis zu 40μ neigen zur Undichtigkeit.

Deswegen wurde am ICVT eine Versuchs-Reihe gestartet, um die Membran- Undichtigkeit zu reduzieren bzw. zu beseitigen. Dafür wurden folgende Maßnahmen getroffen:

1. Die Membran-Dicke wurde von $30\text{-}40\mu$ auf ca. $80\text{-}100\mu$ erhöht.
2. Es wurden mit PEEK-Gewebe gestützte Membranen entwickelt und hergestellt.
3. Bei $30\text{-}40\mu$ dicken SFS-F6PBI- Membranen wurde der F6PBI- Anteil erhöht.

Alle 3 Arten der neuartigen Membranen wurden am ZSW zuerst auf ihre Gasdichtigkeit bei den realen Betriebsbedingungen getestet. Die entsprechenden Erkenntnisse daraus sind:

1. Dickere SFS-14%F6PBI- Membranen sind normalerweise im trockenen Zustand wie die dünneren Membranen gasundicht; nach dem Betrieb anodenseitig mit heißem Wasser bei $T=130^{\circ}\text{C}$ quellen die Membranen und werden langsam immer gasdichter. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der MEA mit der ca. 100μ dicken SFS-14%F6PBI- Membran wurden bereits präsentiert.
2. Die Gasdichtigkeit der mit PEEK-Gewebe gestützten Membranen ist ohne weiteres nicht gegeben. Durch die Vorbehandlung der PEEK-Gewebe mit den Schwefelsäure-Dämpfen findet ihre oberflächliche Sulfonierung und Hydrophilierung statt, wodurch die Haftung zwischen dem Membran-Material und der PEEK-Gewebe verbessert wird. Danach ist die Gasdichtigkeit dieses Membran-System gegeben. Die U-I-Kennlinie der MEA mit so einer Membran ist in der Abbildung 82 dargestellt.



Diese MEA zeigte eine akzeptable Leistung bei relativ hoher MeOH-Permeation. Durch eine weitere System-Optimierung ist die Leistungsverbesserung und die Reduzierung der MeOH-Permeation möglich.

3. Die Vorversuche mit den ca. 30μ dicken SFS-F6PBI-Membranen bei dem F6PBI-Gehalt von 16,18 und 20% haben ergeben, dass diese auch bei längerem Betrieb im heißem Wasser nicht ausreichend gasdicht sind.

Arbeitspaket 6.2: Validierung, Reproduzierbarkeit und Potential für Upscale (FILK)

Verwendung der Zuwendung

Die Beschichtungen mittels Profiltrakel und Tiefdruckverfahren wurden im Sinne eines Upscales auf größere Substratflächen angewendet.

Durchgeführte Arbeiten

Entsprechend den mittels Profiltrakel bzw. Tiefdruckwerk möglichen Beschichtungsbreiten wurden Beschichtungen in A4-Mustergöße vorgenommen.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - 0,31 wissenschaftliches Personal

Erzielte Ergebnisse

2012/2013:

Die vergrößerten Beschichtungsflächen stellen erhöhte Anforderungen an die Vorbereitung der Substrate (gleichmäßige Hydrophobierung) sowie an die Homogenität der Beschichtungspasten, um Oberflächenungleichmäßigkeiten zu vermeiden. Bei Beachtung dieser Voraussetzungen sind mit der Profiltrakelbeschichtung von MPL- bzw. Elektrodenpasten gleichmäßige Beschichtungen in größerer Fläche erzielbar. Diese Aussage relativiert sich für die Elektrodenbeschichtung, da hier aufgrund der in der Projektlaufzeit späten Bereitstellung kleiner Mengen des in TP1 neu entwickelten protonenleitenden Polymeren nur die unter 1.3, Arbeitspaket 4.3.2 beschriebenen Muster der Größe 6 cm x 6 cm hergestellt werden konnten. Zur Elektrodenbeschichtung im vergrößerten Maßstab (A4-Muster) konnten deshalb nur die erwähnten Dummy-Dispersionen ohne Katalysator und auf Basis von Nafion als protonenleitendem Polymer getestet werden. Aufgrund der guten Verarbeitbarkeit der neu entwickelten Elektrodenmassen im Kleinmaßstab werden für ein erfolgreiches upscaling aber durchaus gute Chancen eingeschätzt. Da die Verarbeitung von Dummy-Dispersionen als Simulation der Elektrodenbeschichtung im Tiefdruckverfahren erfolgreich verlief, erscheint auch die Anwendung des Druckverfahrens für ein upscaling der Elektrodenbeschichtung aussichtsreich.

Arbeitspaket 7: Recycling (FEM)

Arbeitspaket 7.1: Untersuchungen zur Recycling der Elektrodenmaterialien (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Alternativ zu Extraktion mit Säuren für die Hydrometallurgie wurde die Extraktion von Platin und Ruthenium von den Gasdiffusionslagen durch elektrochemisch erzeugtes Chlor untersucht.

Durchgeführte Arbeiten

Es wurden gebrauchten PEM-Elektroden, kommerziell gefertigt, und Gasdiffusionslagen mit Katalysatormaterial unterschiedlicher Menge am fem hergestellt, in chlorhaltigen Elektrolyten anodisch behandelt und die Aktivität der Extraktion mittels ICP Messungen charakterisiert und verifiziert. Als inerte Hilfselektroden wurde Glass-Carbon-Stäbe (SIGRADUR®) der Firma HTW, Thierhaupten, verwendet.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 1,5 MM zu 75 % und ein technischer Mitarbeiter (HPA C) 5 MM zu 35 % eingesetzt.
 - Es wurden keine Geräte angeschafft
 - Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Im Vergleich zu Extraktion mit Säuren ergaben die Versuche zur anodischen Auflösung der Platinmetalle (Platin und Ruthenium) auf den Gasdiffusionslagen mittels elektrochemisch erzeugtem Chlor, keine signifikanten Vorteile. Insbesondere sind geringe Mengen an Platin auf der Gasdiffusionslage bzw. im Kohlenstoff/Platingemisch elektrochemisch anodisch nicht mehr extrahierbar, mittels ICP (chemisch in Säuregemisch gelöst) aber bis zu durchaus geringeren Mengen (Faktor 10 bis 100) noch auflösbar und auch nachweisbar.

Arbeitspaket 8: Auswertung und Berichterstattung

Arbeitspaket 8.1: Auswertung und Berichterstellung Charakterisierung (ZBT)

Dieses Arbeitspaket wurde durchlaufend berücksichtigt. Es wird an dieser Stelle nicht separat aufgeführt.

Arbeitspaket 8.2: Ergebnisdarstellung und Dokumentation (FEM)

Verwendung der Zuwendung

Auswertung von Messungen und Ergebnissen hinsichtlich der elektrochemischen Abscheidung der Platinmetalle sowie der abgeschiedenen Katalysatornanopartikeln auf den Gasdiffusions-schichten.

Durchgeführte Arbeiten

Koordination und Projektmanagement am fem, Versuchsdokumentation, Auswertung und Bewertung der erhaltenen Ergebnisse insbesondere der Größe, Menge und Verteilung der Katalysatormetalle. Kontakte zum PA und weiterer interessierter Personen. Zusammenfassung der projektbezogenen Arbeiten und Vorstellung in Form von Präsentationen.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter (HPA A) 4,5 MM zu 75 % eingesetzt
 - Geräte: Es wurden keine Geräte angeschafft
 - Leistungen Dritter: Es wurden keinen Leistungen Dritter in Anspruch genommen

Erzielte Ergebnisse

Die Ergebnisse der projektbezogenen Arbeiten wurden zusammengefasst, bewertet und in Form von Präsentationen vorgestellt.

Arbeitspaket 9: Skalierung und Validierung

9.1 Projektkoordination (HIAT)

Verwendung der Zuwendung Koordination des Teilpaketes 3

Durchgeführte Arbeiten

2010: Koordination kick-off meeting, Organisation vAW – Sachleistung, gemeinsamer Vortrag PBA-Sitzung am fem/Schwäbisch-Gmünd

2011: Vorträge PA-Sitzungen, Erstellung Zwischenbericht, Organisation vAW – Sachleistungen.

2012: Vorträge PA-Sitzungen, Erstellung Zwischenbericht, Organisation vAW – Sachleistungen.

2013: Vorträge PA-Sitzungen, Erstellung Zwischenbericht, Organisation vAW – Sachleistungen, Erstellung Abschlußbericht.

- Dazu benötigt und eingesetzt:
 - Es wurde ein Dr. Chem zu 3,0 MM eingesetzt.
 - Es wurden keine Geräte angeschafft.
 - Es wurden keine Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags (-ZSW-)

Nr.	Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	erzieltes Projektergebnis	Zielsetzung erreicht?
1	Entwicklung reproduzierbarer MT-spezifischen Beschichtungsverfahren für leistungsfähige Katalysatorschichten auf Membranen	Das etablierte am ZSW Air-Brush Sprühverfahren wurde an den Anforderungen der MT-DMFC angepasst , z.B. durch die optimierte Katalysator-Suspensionen; die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist sehr gut	ja
2	Temperaturstabilität der Beschichtungen	Dank neuartigem SFS Ionomer aus TP1 als protonenleitendes Bindemittel sind die Beschichtungen thermisch extrem stabil	ja
3	Stabilität der Beschichtungen gegen flüssiges Wasser	Der neuartige SFS Ionomer aus TP1 quellt stark im flüssigen Wasser, wodurch seine hohe protonische Leitfähigkeit erreicht wird; die Elektrode mit 5 % SFS bleibt aber sehr stabil	ja

		in der Wasser-Methanol-Lösung bei 130°C	
4	Angepasste Polymere als Additiv in der Beschichtung	Aus zwei alternativen Polymeren (sPSU und SFS) als protonenleitende Bindemittel wurde der SFS wegen seiner höheren thermischen und chemischen Stabilität favorisiert	ja
5	Hohe Leistungsfähigkeit der Zelle	Die hohe Leistungsfähigkeit der DMFC-Zelle wurde bei 130°C mit Standard-materialien und mir den Komponenten aus TP1 und TP2 eindeutig bewiesen	ja
6	Vollständige Dokumentation der Beschichtungsverfahren	Jede Beschichtung wurde sorgfältig protokolliert	ja
7	Vollständige Charak- terisierung der Schichten bzgl. Schichtstruktur, Partikelgröße, Edel- metallgehalte und chem. Zusammensetzung der Schichten	Die aussichtsreichen Katalysatorschich-ten wurden ausführlich untersucht und charakterisiert	ja
8	Reproduzierbarkeit der MEA-Assemblierung	Aus der langjährigen ZSW- Erfahrung an der MEA-Assemblierung folgt eine sehr gute und zuverlässige MEA- Reproduzierbarkeit bei den gleichen Herstellungsbedingungen; systematische Versuche aus dem Zeitmangel könnten im Rahmen des Projektes nicht durchgeführt werden	teilweise
9	Vollständige elektrochemische Charakterisierung der MEAs in Einzelzellen	Die DMFC-MEAs wurden vollständig (i-U-Kennlinien, Impedanz, Zyklovolt-ammetrie) elektrochemisch in einer 25 cm ² Einzelzelle charakterisiert	ja
10	Hohe Lebensdauer der MEAs für vorgegebene Zielgrößen	Die verwendeten Komponenten für die Herstellung von neuartigen MEAs lassen eine sehr hohe	teilweise

		Lebensdauer erwarten; die Versuche mit anfänglicher MEA-Leistungsdegradation zeigten bei der kontinuierlichen galvanostatischen Belastung von 600 mA/cm ² Werte im Bereich von 5-10 mV/h; die 2-tägigen Dauerversuche wurden nur für eine neuartige Anode in einer Halbzelle durchgeführt	
11	Benchmarking der entwickelten Verfahren auf Basis gleicher Grundmaterialien	Es wurden eine manuelle Sprühtechnik auf der Membran und automatisierte Sprühverfahren auf den GDLs auf Basis von DFI-Katalysatoren verglichen; die Ergebnisse zeigten nahezu identische MEA-Leistung	ja
12	Gewährleistung der Skalierbarkeit der zu testenden Verfahren	Skalierbarkeit des manuellen Sprühverfahrens ist unproblematisch möglich und gegeben	ja
13	Sicherstellung der Möglichkeit, ausgewählte Verfahren zu Automatisieren	Die Atomatisierung des manuellen Sprühverfahrens ist grundsätzlich möglich; z.B. bei DFI und ZBT werden für die GDLs-Beschichtung die kommerziellen Sprüh-Anlagen verwendet.	ja

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags (-DECHEMA-)

Nr.	Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	erzielte Projektergebnisse	Zielsetzung erreicht?
1	Bestimmung der Sprühparameter	Um die Anforderung an die Herstellung von GDEs für die DMFC zu erfüllen, wurde ein Sprühbeschichtungsgerät mit Ultraschallkopf vom Typ Prim450 der Fa. USI, inc. erworben. Die Anlage wurde in Betrieb genommen und die Sprühparameter für die GDL-Beschichtung (Catalyst Electrode Coating CCE) optimiert. Die beste Beschichtungsqualität wurde bei 2,5 PSI (0.17 bar) Reservoirdruck, 10 mm Sprühkopf-Abstand, 100 Hz Ventil-	ja

		Öffnungsfrequenz, 70 mm Vorschubgeschwindigkeit und 50 °C Plattentemperatur erhalten. Die Pastenausbeute war im Vergleich zum Handsprühen deutlich größer und lag schätzungsweise über 90%.	
2	Herstellung der Sprühpaste	Es wurden unterschiedlichen Pasten aus Pt/Vulcan, PtCr/Vulcan, PtRu/Vulcan oder Pt/HGS mit 10 Gew.% Nafion und 20 Gew.% PTFE in einem 1:2 Wasser zu Isopropanol-Gemisch hergestellt und entweder auf ein Toray-Papier (TGP-H-60 + 20%PTFE) oder Freudenberg-Papier (H2315I3CX190) gesprüht. Der Feststoffanteil in der Paste betrug idealerweise 2-3%. Zu Projektende konnte das Isopropanol:Wasser-Verhältnis auf 1:1 und damit der Massenanteil von Isopropanol in der Paste von 60 auf ca. 45% herabgesetzt werden.	ja
3	Halbzellen-Untersuchungen	Im Berichtszeitraum wurden hauptsächlich elektrochemisch abgeschiedene nanodisperse Pt-Partikel auf GDL mit MPL vom fem-Institut hinsichtlich ihrer Aktivität für die H ₂ - und MeOH-Oxidation sowie O ₂ -Reduktion in 1 M H ₂ SO ₄ bei 25°C untersucht. Die besten Ergebnisse wurden mit einer bei FILK selbst aufgebrauchten mikroporösen Kohlenstoff-Schicht (MPL) auf Toray-Papier erhalten. Die Herstellungsschritte der GDE hierbei waren: 1) PEG Beschichtung 2) 1xMPL coating und 3) Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min	ja
4	REM/EDAX-Analysen	Zur Beurteilung der Qualität der unterschiedlichen Schichten wurden Lichtmikroskop-, REM/EDAX- sowie WDX-Analysen herangezogen. Die Sprühtechnik erwies sich als effiziente und reproduzierbare Methode für die GDL-Beschichtung wobei sich eine Rissbildung nach dem Sintern nicht vermeiden lies. Beim Einsatz von HGS als Katalysatorträger in der Reaktionsschicht wurde eine deutliche Erhöhung der Schichtdicke vor allem bei Beladung > 2 mg cm ⁻² und die Bildung von Agglomeraten beobachtet.	ja
5	MEA-Herstellung und	Durch den Einsatz von HGS als Katalysatorträger in die Kathode, wurde, vor	Teilweise

	Charakterisierung	<p>allem bei hohen Pt-Konzentrationen (40%), eine Steigerung der Leistungsdichte im Vergleich zu MEA mit einer Pt-Vulcan-Kathode beobachtet. Bei hoher Pt-Beladung ($\geq 2 \text{ mg cm}^{-2}$) allerdings, wiesen die auf HGS basierten Elektroden eine deutlich stärkere Dicke als die auf Vulcan basierten GDE auf, was zur Limitierung des Stofftransports bzw. zum Einbruch der Zelleistung führte. Über die Ergebnisse zu den Tests mit nicht- oder teilfluorierten Membranen wurde im Schlussbericht TP4 ausführlich berichtet. Bis auf ein paar Ausnahmen blieb die MEA-Leistung deutlich unterhalb der Erwartungen. Dabei schnitt die MEA mit der teilfluorierten SFS-PBI Membran vom ICVT deutlich besser ab als die MEA mit nicht-fluorierten Membranen. Die am DFI erprobten Säure-Überschussmembranen (SPSU-PBIOO) vom ICVT waren nicht methanolbeständig. Aufgrund der Gasundichtigkeit konnte zudem keine aussagekräftige Strom-Spannungskennlinie an MEA mit verstärkten Polymer-Strukturen weder vom ICVT noch vom IPF aufgenommen werden. Es wurde außerdem keine Ionomer als Substitution für Nafion in der Paste bzw. Reaktionsschicht von den TP1-Partnern geliefert.</p>	
6	Skalierung des Sprühverfahrens auf die GDL	<p>Da zum Zeitpunkt der Berichterstattung bzw. bis zum Projektende noch keine passende Membrane in der notwendigen Größe bei TP4 zu Verfügung stand, wurden, nach Rücksprache mit ZSW, aus Kostengründen keine Beschichtungsversuche mit 10x10 cm Elektroden am DFI durchgeführt.</p>	nein

3. DARSTELLUNG DES WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN UND WIRTSCHAFTLICHEN NUTZENS DER ERZIELTEN ERGEBNISSE INSBESONDERE FÜR KMU SOWIE IHREN INNOVATIVEN BEITRAG UND IHRE INDUSTRIELLEN ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Zeitraums dieser Berichtserstattung dem begutachten und bewilligten Forschungsantrag und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig. Sie wiesen im Verhältnis zu den erzielten Ergebnissen einen angemessenen Umfang auf.

Die Arbeiten waren notwendig, um reproduzierbare Beschichtungsergebnisse auf der Basis der Einstellung/Kontrolle der rheologischen und Grenzflächeneigenschaften der Beschichtungspasten bzw. Substrate zu gewährleisten und das Upscale-Potential der eingesetzten Verfahren zu untersuchen. Die Arbeiten zur Definition der Betriebsparameter sind insbesondere für die gezielte Entwicklung der späteren Anwendung von größter Bedeutung.

Die vorliegenden Forschungsergebnisse liefern einen wichtigen Beitrag für das Verständnis der elektrochemischen und physikalischen Prozesse in MT DMFC Anwendung.

Das wirtschaftliche Nutzen der erzielten Ergebnisse besteht vor allem darin, dass diese eine neuartige leistungsfähige MEA für MT DMFC insbesondere durch KMU herstellen lassen. Dadurch wird die Steigerung von Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von KMU gesichert.

Die neu entwickelte MEA für die MT DMFC kann für den Bau von MT-DMFC-Stacks verwendet werden, was neue Anwendungsmöglichkeiten von DMFC-Technologie für mobile und stationäre Energieversorgung öffnet.

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Durchgeführte Transfermaßnahmen	Zeitangabe	Ort
PA-Sitzung	23.11.2010	fem/Schwäbisch Gmünd
PA-Sitzung	02.05.2011	ZBT / Duisburg
PA-Sitzung	30.11.2011	DECHEMA / Frankfurt
5. Workshop AiF BZ-Allianz	22.-23.05.2012	ZBT / Duisburg
63. ISE-Jahrestagung (Poster)	19.-24.08.2012	Prag/CZ
3rd Carisma International Conference	03.09.2012	Kopenhagen
GDCh-Tagung „Electrochemistry“	17-19.09.2012	München
PA-Sitzung	08.11.2012	DECHEMA / Frankfurt
DECHEMA Fortbildungstag	04.12.2012	DECHEMA / Frankfurt
PA-Sitzung	28.02.2013	IPF / Dresden

6. Workshop AiF BZ-Allianz	23.-24.04.2013	ZBT / Duisburg
PA-Sitzung	05.06.2013	DECHEMA / Frankfurt

4. ZUSAMMENSTELLUNG ALLER ARBEITEN, DIE IM ZUSAMMENHANG MIT DEM IGF-VORHABEN VERÖFFENTLICHT WURDEN ODER IN KÜRZE VERÖFFENTLICHT WERDEN SOLLEN

1. A. Carlsson, F.Mack, D.Kunz, V.Gogel
New catalyst ink for MT-DMFC fuel cells, 4. Workshop AiF- Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg 3. + 4. Mai 2011.
2. M. Baumgärtner, J.-F. Drillet, V. Gogel, J. Kerres, M. Langer, F. Mahlendorf, J. Meier-Haack, V. Peinecke, B. Ruffmann, J. Scholta, G. Schöppe, F. Schüth
Development of mid temperature PEM membranes, catalysts and MEAs in the frame of the MT-PEMFC-Cluster project, Carisma 2012 - 3rd Carisma International Conference, Copenhagen, Sept. 3, 2012.
3. F.Mack, A.Carlsson, V.Gogel, L.Jörissen
Katalysatorintinen-Entwicklung für die MT-DMFC, 5. Workshop AiF- Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg 22. + 23. Mai 2012.
4. F.Mack, A.Carlsson, V.Gogel, L.Jörissen
Entwicklung einer neuartigen Mitteltemperatur (100-150°C)-DMFC, DFI- Frankfurt am Main, 1. Stiftungstag, 13. Dezember 2012
5. V.Gogel, F.Mack, L.Jörissen, J.Kerres
Neuartige MEA für die MT-DMFC, 6. Workshop AiF – Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg 24. April 2013.
6. F.Mack, V.Gogel, L.Jörissen, J.Kerres
Novel anode based on sulfonated polysulfone for medium temperature direct methanol fuel cells, J.Power Sources, 2013, V.239, P.651
7. F.Mack, V.Gogel, L.Jörissen, J.Kerres
High performance anode based on a partially fluorinated sulfonated polyether for Direct Methanol Fuel Cells operating at 130 °C, 2013, J.Power Sources, submitted
8. T. Tesfu-Zeru, J.-F. Drillet
„Parameteroptimierung einer automatischen Sprühanlage für die Beschichtung von Gasdiffusionselektroden“
4. Workshop AiF – Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg 3. + 4. Mai 2011.
9. M. Baumgärtner, J.-F. Drillet, V. Gogel, J. Kerres, M. Langer, F. Mahlendorf, J. Meier-Haack, V. Peinecke, B. Ruffmann, J. Scholta, G. Schöppe, F. Schüth
“Development of mid temperature PEM membranes, catalysts and MEAs in the frame of the MT-PEMFC-Cluster project”
Carisma 2012 - 3rd Carisma International Conference, Copenhagen (DK) 3. Sept. 2012.

10. T. Tesfu-Zeru, J.-F. Drillet
„Test von MEA mit Pt/HGS(Hohlkugel-Kohlenstoff) als Kathodenmaterial in einer 5 cm² MT-DMFC (80-120°C)“
5. Workshop AiF – Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg
22. + 23. Mai 2012.
11. T. Tesfu-Zeru, J.-F. Drillet (Poster)
“Effect of hollow graphitized spheres supported Pt cathode catalyst on MEA performance in a Middle Temperature DMFC”
ISE Annual Meeting, Prag
19.-24. August 2012.
12. T. Tesfu-Zeru, J.-F. Drillet
“Effect of hollow graphitized spheres supported Pt cathode catalyst on MEA performance in a Middle Temperature DMFC”
“Electrochemistry“ Konferenz, München
17.-19. September 2012.
13. J.-F. Drillet
„Effiziente Beschichtungstechnologien und leistungsfähigen Elektrodenschichten“
Workshop „Material-innovationen in der Wasserstoff & Brennstoffzellen-Technologie“
der Hessen-Agentur am DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt a.M.
10. Dezember 2012.

Diplomarbeiten

An der FS 5 (ZSW) wurde im Projektverlauf folgende Diplomarbeit durchgeführt:

1. Florian Mack, Entwicklung neuartiger Katalysatorschichten für die Mitteltemperatur (MT)-DMFC, ZSW, Ulm, März 2012.

5. EINSCHÄTZUNG DER REALISIERBARKEIT DES VORGESCHLAGENEN UND GGF. AKTUALISIERTEN TRANSFER-KONZEPTS

Die Erfolgchancen für die Verwertung der erzielten Forschungsergebnisse in der Praxis werden aufgrund des hohen innovativen Potenzials des Vorhabens und aufgrund der vorhandenen Kenntnisse der Forschungsstellen als hoch eingeschätzt.

Im Folgenden wird eine tabellarische Übersicht über die planmäßig durchgeführten Transfermaßnahmen gegeben:

Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit			
Maßnahme	Ziel	Aktivität	Datum/Zeitraum
Maßnahme A: Präsentationen auf Messen und Workshops	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum MT-PEMFC-Cluster, vor allem von kmU	A1: Vorträge und Poster auf den "AIF-Brennstoffzellen-Allianz" Workshops	Mai 2011, Mai 2012, April 2013
Maßnahme B: Vorträge und Poster auf internationalen Fachkonferenzen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des MT-PEMFC-Clusters	B1: Poster, 13th UECT, Ulm B2: Poster, 6th International Conference PBFC Ulm B3: Vortrag 3rd Carisma International Conference 2012, Copenhagen	Juli 2012 Juni 2013 September 2012
Maßnahme C: Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Information von Studierenden vor ihrem Eintritt ins Berufsleben	C1: Frau Prof. Heinzl et al., Univ. Duisburg-Essen / ZBT Duisburg C2: Herr Prof. Tillmetz et al., Univ. Ulm / ZSW Ulm/WBZU Ulm	fortlaufend, ab Juli 2011
Maßnahme D Projektbegleitender Ausschuss	Kontinuierliche Diskussion von Ausrichtung, Stand der Arbeiten und Detailergebnissen durch die Mitglieder des PBA	D1: Vorstellung des Projektes und der Ziele; Diskussion der geplanten Arbeiten D2: Vorstellung der Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens D3: Vorstellung der Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens D4: Abschlusspräsentation und Diskussion der	23.11.2010 FEM 30.11.2011 Dechema 09.11.2012 Dechema 05.06.2013

		Ergebnisse	Uni Stuttgart
--	--	------------	---------------

Noch geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit

Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit			
Maßnahme	Ziel	Aktivität	Datum/Zeitraum
Maßnahme E:	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum MT-PEMFC-Cluster, vor allem von kmU	E1: Poster auf UECT	Juli 2014
Maßnahme F: Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des MT-PEMFC-Clusters	F1: Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PBA; Übersenden von Projektübersichten	Diverse Gespräche mit Automobilunternehmen, fortlaufend ab Oktober 2013
Maßnahme G: Veröffentlichung des Schlussberichtes	Ergebnistransfer in die Industrie	G1: Der Schlussbericht des Projektes wird auf der Homepage des IUTA veröffentlicht.	Innerhalb von 6 Monaten nach Projektende
Maßnahme H: Publikation der Ergebnisse in Fachzeitschriften	Ergebnistransfer in die Industrie	H1: Publikation der relevanten Ergebnisse in Journal of Power Sources	Innerhalb von 1 Jahr nach Projektende