

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1. Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl Energietechnik (UDE), Duisburg
2. Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH (ZBT), Duisburg
3. Zentrum für Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Ulm
4. DECHEMA Forschungsinstitut (DFI), Frankfurt

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 **16594 N / 1**

***Entwicklung und Bau eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen-Stacks und eines
Direktmethanol-Brennstoffzellen-Stacks unter Verwendung von neuartigen
protonenleitenden Mitteltemperatur-Membranen***

(Bewilligungszeitraum: 01.09.2010 - 31.08.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

Duisburg

Ort, Datum

Dr. Falko Mahlendorf

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

1 Zusammenfassung und abschließende Bewertung

Zielstellung des MT-PEMFC-Clusters war es, innovative Materialien und Verfahren für die im Mitteltemperaturbereich (MT) von 100 – 150 °C arbeitenden Brennstoffzellen zu entwickeln. Im Projektverlauf wurden Funktionsmuster entwickelt, die sowohl mit Methanol als auch mit Wasserstoff als Brennstoff betrieben wurden.

Die wichtigsten Vorteile von Brennstoffzellen im MT-Betriebsbereich sind vereinfachtes Wassermanagement, effektive Kühlung gegen Umgebungstemperatur und tolerante Katalysatoren gegen Schadgase. Die im Rahmen des Cluster aufzubauenden Mitteltemperaturbrennstoffzellen basieren auf innovativen Polymermembranen, die Stabilität gegenüber flüssigem Wasser und gleichzeitig gute Protonenleitfähigkeit bei reduzierter Feuchte aufweisen sollen.

Brennstoffzellen, die in diesem Temperaturbereich arbeiten, sind bislang weder Stand der Technik noch Stand der Forschung und Entwicklung. Die Niedertemperaturpolymerbrennstoffzellen NT-PEMFC arbeitet bei 20 – 80 °C und die Hochtemperaturpolymerbrennstoffzelle HT-PEMFC bei 150 – 200 °C. Bisher verfügbare Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, die Methanol statt Wasserstoff als Brennstoff umsetzen, können bis 110 °C betrieben werden.

Das Ziel des Clusters sollte in vier Teilprojekten erreicht werden, in denen die notwendigen Arbeiten bezüglich Membranentwicklung (TP1), Katalysatorentwicklung (TP2), Entwicklung von Beschichtungsverfahren zur MEA-Herstellung (TP3) und Stackentwicklung (TP4) für die Entwicklung von MT-Brennstoffzellen erfolgten.

Neue Membranmaterialien und Katalysatormaterialien für den MT-Bereich wurden in zwei Teilprojekten (TPs) der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG entwickelt.

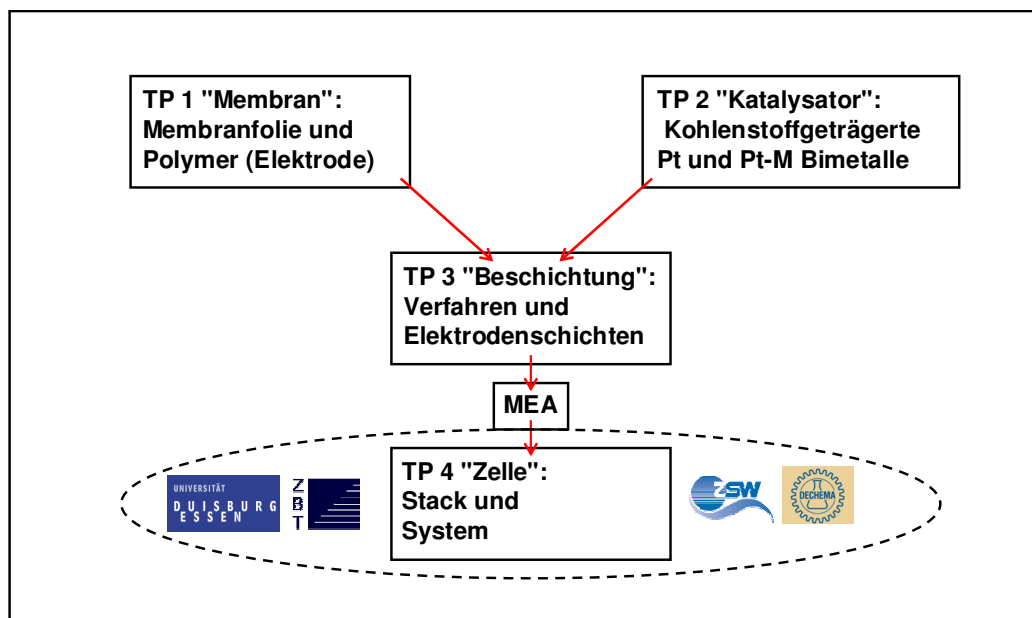


Abbildung 1: Vernetzung der Teilprojekte innerhalb des Clusters

Im vorliegenden Teilprojekt 4 des Clusters sollte die Leistungsfähigkeit der im TP3 entwickelten Mitteltemperatur-Membranen in zwei unterschiedlichen Brennstoffzellen Funktionsmustern demonstriert werden: eines mit Wasserstoff bzw. Reformat und Luft betriebenen PEM-Stacks (MT-PEMFC) und eines mit flüssigem

Methanol/Wasser und Luft betriebenen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Stacks (MT-DMFC).

Um diese Ziele zu erreichen, wurden von den Forschungsstellen 1 (UDE) und 2 (ZBT) Zell- und Stacktechnologien für MT-PEM Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) entwickelt, wobei u.a. spezifische konstruktive, werkstoffbezogene und verfahrenstechnische Probleme zu lösen waren. Ausgehend von einer detaillierten Berechnung der Stoff- und Energiebilanzen des aufzubauenden MT-PEM Stacks erfolgten die Modellierung der für das innovative Kühl- und Befeuchtungskonzept benötigten Bipolarplatten und des gesamten MT-PEM Stacks. Die entwickelten Designvarianten wurden experimentell charakterisiert und bewertet. Im Anschluss wurde ein MT-PEM Funktionsmuster konstruiert, aufgebaut und betrieben, um das Potenzial dieser neuen Entwicklungslinie zu demonstrieren. Im MT-PEM Funktionsmuster kamen kommerzielle Membran-Elektroden-Einheiten zum Einsatz, da die in TP 1 bzw. TP 3 des Clusters entwickelten MEA's nicht in ausreichender Zahl zur Verfügung gestellt werden konnten.

Die Forschungsstelle 3 (ZSW) beschäftigte sich federführend mit Modellierung und Konstruktion des aufzubauenden DMFC Funktionsmusters. Hierzu werden auf Basis bestehender Stackkonzepte die Strömungsverhältnisse im Stack modelliert und daraus Konstruktionsvorschläge abgeleitet. Die Konstruktionen werden in Erprobungsmuster umgesetzt und zu einem Stack unter Verwendung von Aktivkomponenten, die durch Verbundpartner bereitgestellt werden, verbaut. Es erfolgte eine Prinzipauslegung eines Systems mit einer DC-Nettoleistung von 1 kW. Aufgrund der hohen Membrankosten wurden durch die Forschungsstelle 4 (DECHEMA Forschungsinstitut DFI, seit dem 01. März 2012; vorher Karl-Winnacker-Institut, KWI) Voruntersuchungen an ausgewählten MEAs in einer neu aufgebauten 10 x 10 cm²-Einzelzelle vorgenommen. Das DFI war außerdem bei den Entwicklungsarbeiten für den MT-DMFC Stack mit Untersuchungen von Komponenten im Hinblick auf den Zusammenbau des DMFC Stacks beim ZSW sowie die Erstellung eines Stofftransport-Modells der Anode beteiligt.

Abschließende Bewertung:

Das Ziel des Vorhabens wurde (teilweise) erreicht.

2 Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

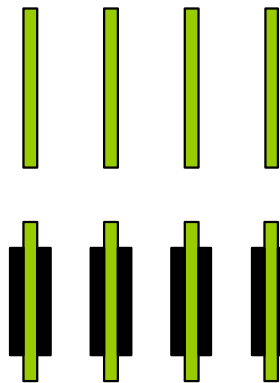
Mitteltemperatur-PEM Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen im Bereich von 100 – 150 °C weisen in verschiedenen Marktsegmenten ein hohes Einsatzpotential auf. Im Automobilbereich wird z.B. eine Betriebstemperatur der Brennstoffzelle im Bereich von 120 °C favorisiert, da in diesem Fall die Kühlung über ggf. unter Druck stehendem Wasser realisiert und bestehende Komponenten (Motorkühler etc.) verwendet werden können. Die Abwärme steht auf einem Temperaturniveau von bis zu 90 °C zur Verfügung und ist somit hervorragend geeignet zur Nutzwärmeauskopplung für dezentrale Brennstoffzellen Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen, z.B. in Ein- und Mehrfamilienhäusern.

Im MT-PEMFC-Cluster war eine 4-Säulen-Strategie geplant, die auf vier verschiedenen Membrankonzepten basiert:

1. Phosphonierte Polymermembranen und Phosphonsäure/H₃PO₄-Hybridmembranen für MT-PEMFC und MT-DMFC im T-Bereich 90 – 130 °C;
2. Säureüberschuss-Säure-Base-Blendmembranen und saure und basische Mikrophasen enthaltende Blockcopolymermembranen für MT-DMFC unter erhöhtem Druck im T-Bereich 80 – 150 °C;
3. Basenüberschuss-Base-Säure-Blendmembranen, die mit H₃PO₄ und ggf. niedermolekularer Phosphonsäure dotiert sind, für MT-PEMFC im T-Bereich 90 – 200 °C;
4. Komposite aus sulfonimidierten Polymeren mit ionischen Flüssigkeiten, für MT-PEMFC im T-Bereich 100 – 150 °C.

Im Teilprojekt 4 A wurde durch den Kompetenzverbund der Projektpartner Lehrstuhl Energietechnik der Universität Duisburg-Essen (UDE) und des Zentrums für Brennstoffzellentechnik (ZBT) erstmalig ein MT-PEMFC Funktionsmuster auf der Basis eines innovativen Kühl- und Befeuchtungskonzept realisiert. Im MT-PEM Funktionsmuster wurden allerdings kommerzielle Membran-Elektroden-Einheiten verwendet, da die in TP 1 bzw. TP 3 des Clusters entwickelten MEA`s einerseits den Stabilitätsanforderungen noch nicht genügten und auch nicht in der benötigten Menge bereitgestellt werden konnten.

Im vorliegenden Forschungsvorhaben soll darüber hinaus im Teilprojekt 4 B eine Mitteltemperatur-Direktmethanol-Brennstoffzelle (MT-DMFC) entwickelt werden, deren Betriebstemperatur im Bereich von 100 – 150 °C liegt und die mit Flüssigbrennstoff (1 – 4 molare Methanol/Wasser-Mischung) betrieben werden kann. Durch Verwendung des flüssigen Brennstoffs Methanol/Wasser bedarf es weder einer Befeuchtung noch einer externen Kühlung und man erhält eine beträchtliche Vereinfachung des Gesamtsystems. Das Teilprojekt 4 B wurde von den Projektpartnern Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) und dem DECHEMA Forschungsinstitut (DFI) bearbeitet.



**TP 1: Membranentwicklung
(Vier-Säulen-Strategie)**

TP 2: Katalysatorentwicklung

**TP 3: Entwicklung von
Membran-Elektroden-
Einheiten (MEA)**

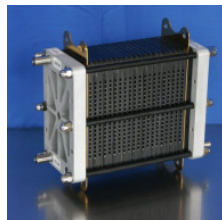
TP 4: MT Stackentwicklung (UDE, ZBT, ZSW, KWI)

Teilprojekt 4A: MT-PEMFC (UDE, ZBT)

Teilprojekt 4B: MT-DMFC (ZSW, KWI)

Arbeitspakete A1 bis A9

Arbeitspakete B1 bis B9



**MT-PEMFC
Funktionsmuster**



**MT-DMFC
Funktionsmuster**

**Arbeitspaket A10 bzw. B10:
Gemeinsame Technologiebewertung**

Abbildung 2: Aufgabenverteilung innerhalb des Teilprojekt 4

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Projektziele und Ergebnisse Punkt für Punkt gegenübergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Projektarbeiten, welche für das Erreichen der Projektziele durchgeführt wurden, ist im anschließenden Kapitel 3 dargestellt.

Teilprojekt 4 A (FS 1: UDE und FS 2: ZBT)

Entwicklung eines Mitteltemperatur-Polymermembran-Brennstoffzellen-Stacks (MT-PEM) auf der Basis eines innovativen Kühl- und Befeuchtungskonzeptes unter Verwendung von neuartigen protonenleitenden Membranen

Nr.	Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	erzieltes Projektergebnis	Zielsetzung erreicht?
1	Simulation 300 W H ₂ /Luft MT-PEM-Stack (UDE)	Die Berechnung der Stoff- und Energiebilanzen für das im Rahmen des Projektes aufzubauende 300 W MT-PEM Funktionsmuster erfolgte mit einem verfahrenstechnischen Simulationsprogramm. Aus der Simulation konnten die Partialdrücke von Wasserdampf, Wasserstoff und Luft in Abhängigkeit der MT-PEM-Betriebstemperatur, des Betriebsdrucks und dem Temperaturniveau der Wärmeauskopplung erhalten werden. Ebenso wurden die Wasserstoff-, Wasserdampf- und Luftvolumenströme berechnet.	ja
2	Auswahl und Beschaffung der Peripheriekomponenten (ZBT)	In enger Rückkopplung zu den Simulationsergebnissen aus Nr. 1 erfolgten in diesem Arbeitspaket die Dimensionierung, Auswahl und Beschaffung der zentralen Peripheriekomponenten des aufzubauenden MT-PEM Systems. Diese beinhalten u.a. Ventile, Sensoren, Pumpen für die Dosierung der Eduktgase Wasserstoff und Luft sowie Membranpumpen für die Zirkulation des Kühl- und Befeuchtungswassers und der Reaktionsgase.	ja
3	Grundkonstruktion MT-PEM Stack (UDE; ZBT)	Für die Entwicklung eines optimierten Bipolarplatten-Flowfields des Mitteltemperaturstacks wurde im ersten Schritt ein gut handhabbares Bipolarplatten-Flowfield-Design erstellt. Im Anschluss wurden 2 unterschiedliche Konzepte zur Einbringung des benötigten Wassers in die Verdampfungszonen der Bipolarplatten erarbeitet. Im Projektverlauf wurden beide Konzepte sowohl simulativ (Matlab, Comsol Multiphysics) als auch experimentell untersucht.	ja
4	Aufbau und Vermessung MT-PEM Kurzstacks (ZBT)	Bipolarplatten wurden gemäß der Grundkonstruktionen für Konzept Eins und Zwei angefertigt, Konzept Eins als Neukonstruktion, Konzept Zwei aufbauend auf dem ZBT-Standard-Design. Dichtungen wurden auf die MEA unterschiedlicher Herkunft abgestimmt und appliziert. In der neu aufgebauten Testvorrichtung wurden die Stacks in Betrieb genommen und untersucht.	ja

5	Charakterisierung MT-PEM MEA`s und Bestimmung der CO-Toleranz (UDE)	Aus Membranen von Nafion, 3M und Aquivion wurden vom ZBT im Rahmen des TP 3 MEA`s gefertigt und an der UDE bei 110 bis 120 °C unter einem Druck von 2,5 bar(abs.) mit H ₂ /Luft elektrochemisch charakterisiert. Ausgewählte MEAs wurden mit H ₂ /CO-Mischungen vermessen und die Leistungsfähigkeit der MEA`s unter CO Belastung ermittelt.	ja
6	Detailkonstruktion MT-PEM-Stack (UDE, ZBT)	Gemäß den vorangegangenen Simulationsaktivitäten der UDE und der experimentell gewonnenen Erfahrungen wurden die beiden Konzepte für den Stackaufbau final konstruiert (ZBT). Die notwendigen Bauteile zur Integration der neuartigen Befeuchtungs- und Kühlvorrichtungen wurden konstruiert sowie Dichtungskonzepte entworfen.	ja
7	Aufbau MT-PEM Stack-Funktionsmuster (ZBT)	Die notwendige Menge Bipolarplattenrohlingen wurde heiß gepresst, Gasverteilstrukturen gefräßt, Dichtungsmaterialien Laser geschnitten oder mittels Dispersionsverfahren aufgebracht. Aufnahmen für die Ultraschallbefeuchter wurden ebenfalls integriert. Der Stack wurde mit NT-MEA bestückt, gestapelt, verspannt. Die Gashutzen wurden gebaut, der Ultraschallbefeuchter integriert. Die Testvorrichtung wurde für den Stackbetrieb erweitert, notwendige Peripherie und Sensorik integriert.	ja
8	Betrieb MT-PEM-Stack (ZBT)	Der Stack wurde über einen Zeitraum von ca. 20 h unter Variation verschiedener Parameter betrieben. Wertvolle Erfahrungen bezüglich Betriebsverhalten, Leistungsdichte, Start- und Regelverhalten, Verteilung der Einzelspannungen des vollständig neu entwickelten MT-Konzepts wurden gewonnen und ausgewertet. Die Erfahrungen sind von großer Bedeutung für weitere MT-Forschungsaktivitäten, lassen sich jedoch nicht vollständig übertragen, da der Betrieb in einem anderen Temperaturbereich stattfand.	Ziel teilweise
9	Post-Mortem Analyse MT-PEM Stack (UDE)	Das auf dem Kühlkonzept Eins basierende und am ZBT aufgebaute MT-PEM Stack-Funktionsmuster wurde im Anschluss an seinen Laborbetrieb auseinandergelöst und die Brennstoffzellen-Komponenten in Bezug auf Alterungserscheinungen untersucht. Korrosionsschäden waren nur im Gasverteiler am anodischen Wasserstoffaustritt zu erkennen, und zwar im Bereich der Schweißnähte der einzelnen Metallplatten des Gasverteilers. Die Bipolarplatten mit den aufgelegten MEA`s, den GDL`s und den	ja

		applizierten Silikondichtungen wurden bei der Demontage des MT-PEM Stacks visuell inspiziert. Es konnten keinerlei Auffälligkeiten festgestellt werden, die eine Korrelation zur Leistungsfähigkeit einzelner MEA`s erlauben würde.	
10	Gemeinsame abschließende Technologiebewertung (UDE, ZBT, ZSW, DFI)	Im Projektverlauf standen UDE (vorkommerzielle) Mitteltemperatur-MEA`s zur Charakterisierung zur Verfügung, die ebenfalls mit hoher Gasfeuchte betrieben werden mussten. Die bei Temperaturen von 110 °C und 120 °C und Betriebsdrücken von 2,5 bar(abs) erzielten Leistungsdichten liegen im Bereich von 0,25 W/cm ² . Dies entspricht in etwa den typischen Leistungsdichten, die heute bei HT-PEM Brennstoffzellen realisiert werden. Erheblicher Weiterentwicklungsbedarf besteht allerdings im Bereich von robusten Mitteltemperaturmembranen, mit denen bei niedriger Gasfeuchte eine hohe Leistungsfähigkeit realisiert werden kann.	ja

Teilprojekt 4 B (FS 3: ZSW und FS 4: DFI)

Entwicklung und Bau eines Mitteltemperatur-Direktmethanol-Brennstoffzellen-Stacks (MT-DMFC) mit flüssiger Brennstoff-Versorgung

Nr.	Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	erzieltes Projektergebnis	Zielsetzung erreicht?
1	Entwicklung eines MT-DMFC-Stacks im Druckbetrieb mit flüssiger Brennstoff-Versorgung ohne separaten Kühlkreislauf (ZSW)	Aufbauend auf einem Standarddesign wurde sowohl für die Anode als auch für die Kathode eine Optimierung der Flowfields durchgeführt. Auf der Anodenseite wurde nach Identifikation eines DMFC-Basisflowfields und einer Variationsrechnung über verschiedene Flowfieldgeometrien ein optimiertes Flowfield erarbeitet und der Betrieb mit erheblich verbesserten Kenndaten (Umsatzgrad, Zellspannung) verifiziert. Das Kathodenflowfield wurde ebenfalls hinsichtlich der erzielbaren Umsatzgrade gegenüber der Standardgeometrie verbessert. Insgesamt wurde ein hinsichtlich Temperaturfestigkeit, Druck und Betriebseigenschaften optimiertes DMFC-Stackdesign erstellt und an Einzelzellen und Kurzstacks erfolgreich erprobt.	ja

2	Elektrischer Betriebspunkt der Einzelzelle > 500 mV bei 500 mA/cm ² (ZSW)	Der angegebene Betriebspunkt wurde weitgehend erreicht.	ja (teilweise)
3	Druckfeste Bauweise (ZSW)	Der hergestellte 5-Zell-Stack war bis zu einem Überdruck von 4 bar ohne Einschränkungen druckfest.	ja
4	Experimentelle Ermittlung der optimalen Einfahr- und Betriebsbedingungen (ZSW)	Die optimale Einfahr- und Betriebsbedingungen wurden experimentell identifiziert und festgehalten.	ja
5	Erkenntnisse über Langzeitstabilität und Degradation der MEAs (ZSW)	Es wurden zahlreiche Standzeittests durchgeführt, welche ein teilweise befriedigendes, teilweise verbesserungsfähiges Stabilitätsverhalten zeigten. Die Erkenntnisse über MEA-Degradation wurden überwiegend durch eine dauerhafte galvanostatische Belastung mit 600 mA/cm ² bei 130 °C gewonnen.	ja
6	Bau der 10 x 10 cm ² Einzelzelle und MEA-Tests (ZSW)	Dieses Arbeitspaket wurde am ZSW durchgeführt.	ja
7	Methanolbeständigkeit der Komponenten (DFI)	Die Korrosionsuntersuchungen wurde in 10 M Methanol bei 150 °C durchgeführt. Von allen untersuchten Proben hat sich die Advent-Folie als das korrosionsbeständigste Dichtungsmaterial für eine Anwendung in der MT-DMFC erwiesen. Bei den Lez.Vit-, Viton- und Aptiv-Proben wurde eine relativ hohe Gewichtsabnahme (13-40%) nach dem Test gemessen, was auf eine relativ niedrige Korrosionsbeständigkeit dieser Materialien gegenüber Methanol schließen lässt. Die Kapton, Loctit, Dirko und Otto-Dichtungsmaterialien haben sich schnell aufgelöst. Die Pembrain- und Wellmann-Proben wurden ebenso als nicht geeignete Dichtungsmaterialien bzw. Klebstoff für eine Anwendung in der DMFC beurteilt.	Ja
8	MEA-Screening (DFI)	In diesem Arbeitspaket wurden vorwiegend MEA mit nicht- bzw. teilfluorierten Membranen vom ICVT hinsichtlich ihres Leistungsverhaltens in der 5 cm ² DMFC charakterisiert. Dabei schnitt die MEA mit der teilfluorierten SFS-PBI Membran 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 vernünftige Strom-Spannungskennlinie an MEA mit verstärkten Polymer-Strukturen weder	Ja

		vom ICVT noch vom IPF aufgenommen werden.	
9	Optimierung der GDL hinsichtlich des MeOH-Crossovers (DFI)	Der Einfluss der Katalysatorbeladung an der Anode und die Art der Polymermembran auf den Methanolcrossover wurden untersucht. Niedrige Methanolkonzentrationen ($< 1 \text{ M}$), hohe PtRu-Beladung (2 mgcm^{-2}) bzw. Pt-Konzentration (50%) sowie hohe Stromdichten erwiesen sich als sehr wirksame Einflussgröße zur Senkung des MeOH-Crossovers. MEA mit nicht- als auch mit teilfluorierter Membran zeigten im Vergleich zu Nafion117 ähnliche oder höhere Grenzströme.	Ja
10	Modell zur Beschreibung des Methanoltransports in der GDL-Anode (DFI)	In diesem Arbeitspaket wurde ein vereinfachtes mathematisches 3D-Modell zur Abschätzung des Methanoltransports innerhalb der GDL-Anode in Abhängigkeit der Eingangskonzentration, der Stromdichte und des Volumenstroms bei Betriebstemperaturen bis zu 150°C in COMSOL multiphysics implementiert. Die Geometrie der $23 \times 23 \text{ mm}$ -DFI Laborzelle wurde realitätstreu nachgebildet und die jeweiligen Variablen bzw. Parameter aus eigenen Messungen bzw. aus der Literatur für die Modellierung herangezogen. Die ersten Simulationsergebnisse wurden in Form von Strom-Spannungskurven sowie Konzentrationsprofilen erhalten, wobei der Metanol-Crossover noch implementiert werden soll. An dem Modell und dessen Validierung wird noch weiter gearbeitet.	Teilweise

3 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der FS 1 und FS 2

Im Folgenden sind die einzelnen Schritte des Projektablaufs hinsichtlich der erarbeiteten Ergebnisse und Ziele des Teilprojekt 4 A „Entwicklung eines Mitteltemperatur-Polymermembran-Brennstoffzellen-Stacks (MT-PEM) auf der Basis eines innovativen Kühl- und Befeuchtungskonzeptes unter Verwendung von neuartigen protonenleitenden Membranen“ der FS 1 (UDE) und FS 2 (ZBT) dargestellt.

3.1 Innovatives Betriebskonzept für Mitteltemperatur-PEM

Auf Grund der Betriebstemperatur von 100 – 150 °C bei der Mitteltemperatur-PEM Technologie ist eine ausgeglichene Befeuchtung der Membran extrem wichtig, damit partielle Austrocknung (Bildung von „Hot-spots“) vermieden wird. Bisherige Betriebsstrategien von MT-PEM Zellen auf der Basis von modifizierten perfluorierten Membranen sehen häufig einen Druckbetrieb (2 – 3 bar_{abs}) vor, wobei die Eduktgase Wasserstoff und Luft bei ca. 80 – 90 °C befeuchtet werden [KAN, GAI].

Im vorliegenden Projekt wurde daher ein völlig neuartiges Verfahren zur Kühlung und Befeuchtung von MT-PEM Brennstoffzellen entwickelt. Die Grundüberlegung bestand in der Kühlung des MT-PEM Stacks durch verdampfendes flüssiges Wasser, wobei der Wasserdampf gleichzeitig für die Befeuchtung der Membran sorgt.

Die prinzipielle Betriebsweise des neuen MT-PEM Stacks ist in Abbildung 3 skizziert. Um das gewünschte Temperaturniveau zu halten, muss die Reaktionswärme kontinuierlich abgeführt werden. Auf der Anodenseite wird daher Wasserstoff mit im Kreislauf geführtem, flüssigem Wasser gemischt und dem Wasserstoffeintritt des MT-Stacks zugeführt. Im Kopfbereich jeder Bipolarplatte befindet sich eine Verdampfungszone, in der das flüssige Wasser durch Wärmeaufnahme zum größten Teil verdampft. Die Verdampfungszone stellen daher Temperatursenken dar. Das Wasserstoff/Wasserdampf Gemisch strömt durch die Bipolarplattenkanäle, wobei der Großteil des Wasserstoffs an der Anode elektrochemisch reagiert und weiteres gasförmiges Reaktionswasser gebildet wird. Am Wasserstoffaustritt liegt somit ein Gemisch aus Wasserdampf und Restwasserstoff vor. Dieses Gasgemisch wird anschließend einem Wärmetauscher (Kondensator) zugeführt, in dem der Wasserdampf größtenteils wieder verflüssigt wird und Nutzwärme auf einem Temperaturniveau von > 70 °C ausgekoppelt werden kann. Das verflüssigte Wasser (und Restwasserstoff mit 100 % relativer Feuchte) wird mittels einer Zirkulationspumpe im Kreis geführt.

Sollen Anode und Kathode der Zelle durch verdampfendes Wasser gekühlt werden, kann ein ähnlicher Luft/Wasser Kreislauf zusätzlich auf der Kathodenseite realisiert werden. Auch hier kann in den Kopfbereich jeder Bipolarplatte eine Verdampfungszone integriert werden, in der das flüssige Wasser zum größten Teil verdampft wird. Die Gestaltung der Verdampfungszone bildete einen Schwerpunkt der Projektarbeit. Bei reinem Wasserstoffbetrieb wird der elektrochemisch nicht umgesetzte Wasserstoff zusammen mit dem flüssigen Wasser rezirkuliert. Bei Reformbetrieb wird das anodische Abgas, welches neben H₂ noch CO₂ und im ppm-Bereich CO enthält, dem Brenner des Wasserdampfreformers zugeführt.

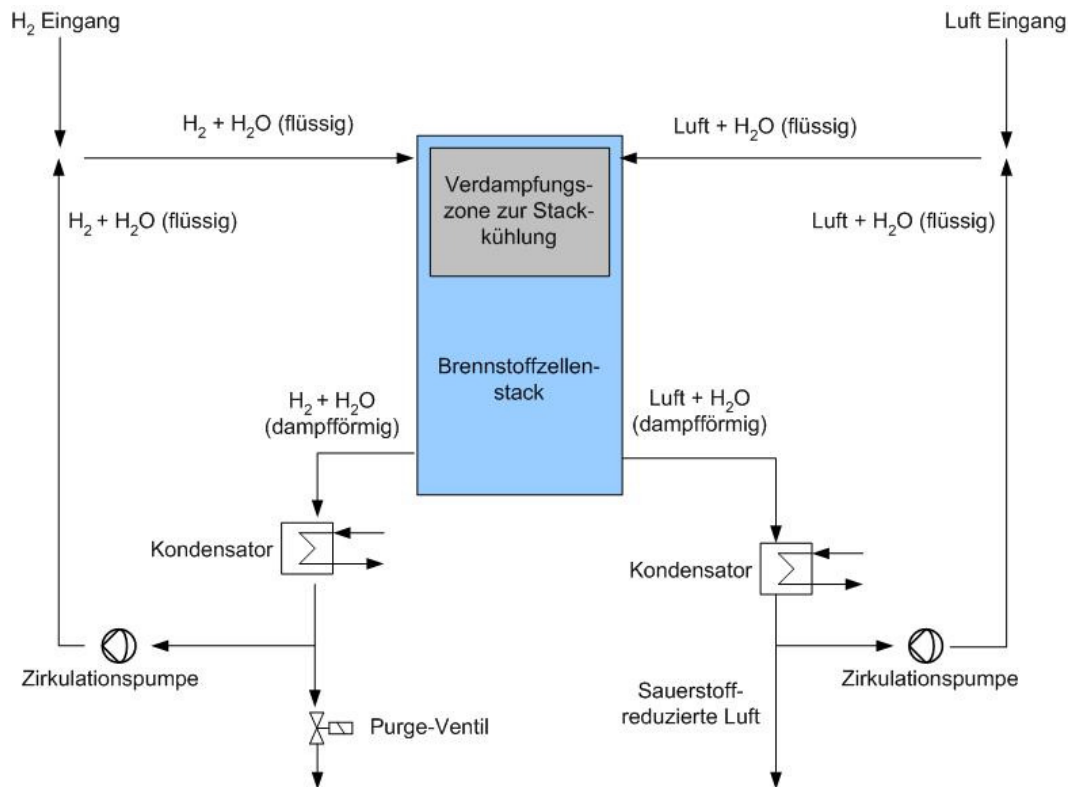


Abbildung 3: Schematische Darstellung des neuen MT-PEM Brennstoffzellen Betriebskonzeptes

Das neue Kühl- und Befeuchtungskonzept kann nur bei PEM Brennstoffzellen Betriebstemperaturen über 100 °C eingesetzt werden, da dann das zugeführte Wasser vollständig in die Dampfphase übergehen kann und es zu keiner Blockade der Bipolarplattenkanäle und der Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer, GDL) durch Wassertröpfchen kommen kann.

Im Projektablauf beschäftigte sich UDE in enger Absprache mit ZBT federführend mit einer detaillierten Berechnung der Stoff- und Energiebilanzen des aufzubauenden MT-PEM Stacks. Im Anschluss erfolgte die Simulation der Wasserverdampfung und Modellierung der für das innovative Kühl- und Befeuchtungskonzept benötigten Bipolarplatten. Zusammen mit ZBT wurden mehrere Designvarianten entwickelt, von denen zwei vom ZBT experimentell untersucht wurden. Den Abschluss der Arbeiten bildeten die Detailkonstruktion, die Fertigung und der Test eines MT-PEM Funktionsmusters.

3.2 Durchgeführte Arbeiten der UDE (FS 1)

3.2.1 Simulation 300 W H₂/Luft Mitteltemperatur-PEM-Stack

Zu Projektbeginn erfolgte die Berechnung der Stoff- und Energiebilanzen mit einem verfahrenstechnischen Simulationsprogramm für das im weiteren Projektverlauf aufzubauende 300 W MT-PEM Brennstoffzellen Funktionsmuster.

Aus der Simulation konnten als wesentliche Systemkennndaten die anodischen und kathodischen Partialdrücke von Wasserdampf, Wasserstoff und Luft in Abhängigkeit der MT-PEM-Betriebstemperatur (100 °C bis 150 °C), des Betriebsdrucks (1,2 bar bis

1,5 bar) und dem Temperaturniveau der Wärmeauskopplung erhalten werden. Ebenso wurden die Wasserstoff-, Wasserdampf- und Luftvolumenströme des aufzubauenden 300 W_{el} MT-PEM Funktionsmusters berechnet und der in verschiedenen Betriebspunkten zu rezirkulierende Wasserstoff- und Wassermassenstrom sowie die erforderlichen Kühlleistungen und ihre Verteilung auf die Prozessströme bestimmt.

Nachstehend werden die Ergebnisse zur Anode beispielhaft dargestellt. Anodenseitig werden drei Stoffströme zugeführt. Zum einen der Wasser-Rezirkulationsstrom zur Verdampfungskühlung in der anodenseitigen Verdampfungszone der monopolaren Bipolarplatte, zum anderen ein trockener Wasserstoffstrom zur elektrochemischen Umsetzung in der Zelle sowie ein vollständig gesättigter Wasserstoff-Rezirkulationsstrom. Eine grundlegende Voraussetzung innerhalb der Simulation ist die vollständige Rezirkulation des H₂O- und des H₂-Stroms mit 100 % rel. Feuchte. In der anodenseitigen Verdampfungszone des Stacks soll, äquivalent zur Kathodenseite, eine Kühlleistung von insgesamt 150_{th} Watt realisiert werden.

Einen Überblick über die wesentlichen Volumenströme und Partialdrücke bei charakteristischen Betriebspunkten der Anode verschafft die folgende Tabelle.

		120 °C 1,3 bar T _K =70 °C	120 °C 1,3 bar T _K =80 °C	120 °C 1,5 bar T _K =80 °C
Volumenströme				
<i>Zelleingang</i>				
H ₂ (trocken)	[l/min]	3,74	3,74	3,24
H ₂ *(gesättigt)	[l/min]	30,35	37,47	33,95
H ₂ O	(gasförmig)	4,31	4,51	4,49
	(flüssig)	[ml/min]	3,18	3,35
<i>Kondensatorausgang</i>				
H ₂ (trocken)	[l/min]	0,00	0,00	0,00
H ₂ *(gesättigt)	[l/min]	31,31	39,88	30,59
H ₂ O (flüssig)	[ml/min]	3,18	3,35	3,34
Partialdrücke				
<i>Zelleingang</i>		[mbar]		
H ₂		886,6	743,2	929,2
H ₂ O		413,4	556,8	570,8
<i>Kondensatorausgang</i>		[mbar]		
H ₂		813,8	657,5	857,1
H ₂ O		286,2	442,5	442,9

Tabelle 1: Überblick über Volumenströme und Partialdrücke bei charakteristischen Betriebspunkten
*: umfasst H₂ und H₂O-Anteil zur Sättigung

3.2.2 Grundkonstruktion Mitteltemperatur-PEM-Stack

Auf der Grundlage der Erfahrungen am ZBT mit luft- und wassergekühlten NT-PEM Stacks wurden Designkonzepte für einen MT-PEM Stack im Leistungsbereich von 300 W_{el} erstellt. Für die Entwicklung eines optimierten Bipolarplatten-Flowfields des Mitteltemperaturstacks wurde im ersten Design-Schritt sowohl für die Simulation als auch für die experimentelle Durchführung ein gut handhabbares Bipolarplatten-Flowfield-Design erstellt (Abbildung 4). Für die Modellbildung wurde zunächst auf die Simulationsumgebung Matlab[®] zurückgegriffen.

Der aufzubauende MT-PEM Stack soll aus 22 Zellen bestehen und eine Leistung von ca. $300 W_{el}$ aufweisen ($14 W_{el}$ pro Zelle). Der Betriebspunkt liegt bei einem Druck von 1,3 bar(abs), einer Temperatur von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, einer Kondensationstemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer anodischen Kühlleistung von $150 W_{th}$. Jede Bipolarplatte weist 25 Gaskanäle auf (Gaskanalbreite: 2 mm, Gaskanaltiefe: 2 mm, Gaskanalquerschnitt: 4 mm^2 , Stegbreite: 2 mm). Die aktive Fläche beträgt 100 cm^2 und die Stromdichte wurde zu 200 mA/cm^2 angesetzt.

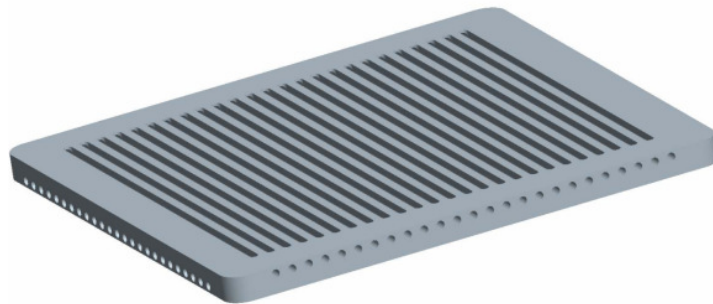


Abbildung 4: 3D-Modell einer Bipolarplatte des aufzubauenden MT-PEM Stacks (ZBT)

Außerdem wurden drei verschiedene Konzepte zur Einbringung des benötigten Wassers in die Verdampfungszonen der Bipolarplatten erarbeitet:

- Das Konzept I basiert auf der Direktverdampfung von Wasser im Flowfield mittels Eindüsung durch Ultraschall.

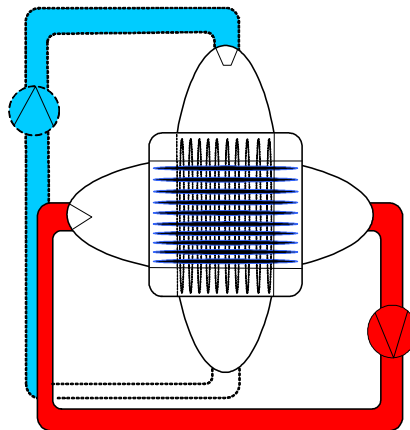


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Kühlkonzepts I, mit offener Anode und Kathode, H_2O -Ultraschallbedüsung und Zirkulationsgebläse (UDE/ZBT)

- Für die Umsetzung des alternativen Kühlkonzepts II wurde die Zufuhr des Wassers über die Rückseite des Flowfields mittels durch am ZBT mit Laserstrahl eingebrachter Kapillarkanäle ausgewählt (Abbildung 6).

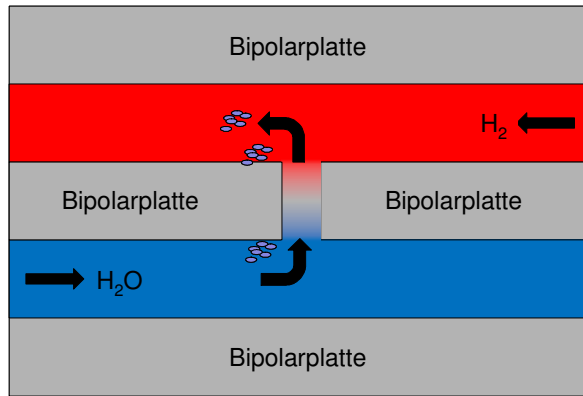


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Kühlkonzepts II

- Bei einer dritten Variante wird die Verdampfungszone an den Rand der Platte verlagert. Dazu war vorgesehen, die Platte über den aktiven Bereich um 10 mm zu verbreitern, um eine Zone zur Verdampfung des Wassers außerhalb der Zelle aufzuspannen. Über Wärmeleitung in der Platte kann die erzeugte Abwärme des Stacks aus der Reaktionszone abgeführt werden.

Im Projektverlauf wurden die Konzepte I und II zur Einbringung von flüssigem Wasser in die Verdampfungszone von UDE und ZBT sowohl simulativ als auch experimentell untersucht. Die Variante III konnte aus zeitlichen Gründen nicht weiter verfolgt werden.

3.2.3 Modellierung Kühlkonzept Eins: Wassereindüsung mit Ultraschallzerstäubung

Von der UDE wurde im ersten Schritt eine Berechnung der Tröpfchenverdampfung als Funktion der Tröpfchengröße und der Strömungsgeschwindigkeit in Einkanalstrukturen vorgenommen. Hierfür wurden Simulationsprogramme in Excel und in Matlab erstellt. In das Simulations-Modell wurden die in Kap. 3.2.2 genannten Designparameter (Kanalgeometrie, Kanalzahl, etc.) des Bipolarplatten-Flowfields integriert.

Für eine homogene Temperaturverteilung wird eine Flugstrecke über den gesamten Gaskanal der Bipolarplatte (100 mm) angestrebt. Ein Tropfen verlässt den Ultraschallzerstäuber mit einer Eigengeschwindigkeit von etwa 2 m/s und wird in Folge dessen durch das ihn überströmende Fluid beschleunigt. Die Eintrittsgeschwindigkeit des anodenseitigen Gasstromes beträgt 12,5 m/s, während sich die kathodenseitige Eintrittsgeschwindigkeit des Gases auf 5,4 m/s beläuft. Für eine homogene Wärmeverteilung innerhalb der Bipolarplatte ist eine Verdampfung über die komplette Gaskanallänge anzustreben. Dies kann durch eine Anpassung der Betriebsparameter Tropfengeschwindigkeit und Tropfengröße erreicht werden.

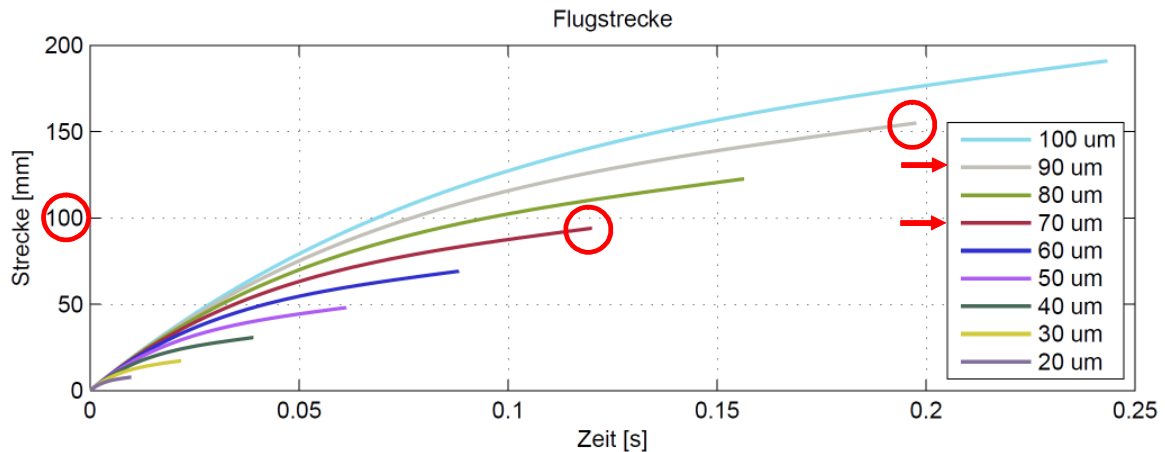


Abbildung 7: Flugstrecke und Flugzeit für verschiedene Tropfendurchmesser bei einer Tropfengeschwindigkeit von 2 m/s (Anode)

Im Abbildung 7 ist die zurückgelegte Strecke im anodischen Gaskanal für Tropfendurchmesser von 20 µm bis 100 µm, die sich mit einem Ultraschallzerstäuber realisieren lassen, in Abhängigkeit der Flugzeit aufgetragen. Die Graphik verdeutlicht, dass über die Tropfengröße die Länge der Verdampfungszone beeinflussbar ist. Bei einer Tropfengeschwindigkeit von 2 m/s erfolgt der komplette Phasenübergang in der zur Verfügung stehenden Kanallänge von 100 mm bei Tropfendurchmessern bis maximal 70 µm.

Eine Variation der Tropfengeschwindigkeiten von 0,5 bis 2,0 m/s bei einem konstanten Tropfendurchmesser von 90 µm ist in Abbildung 8 wiedergegeben. Die Abbildung zeigt, dass bei Erniedrigung der Tropfengeschwindigkeit auf 1 m/s auch Wasserpartikel mit einem Durchmesser von 90 µm noch innerhalb der Kanallänge von 100 mm verdampfen.

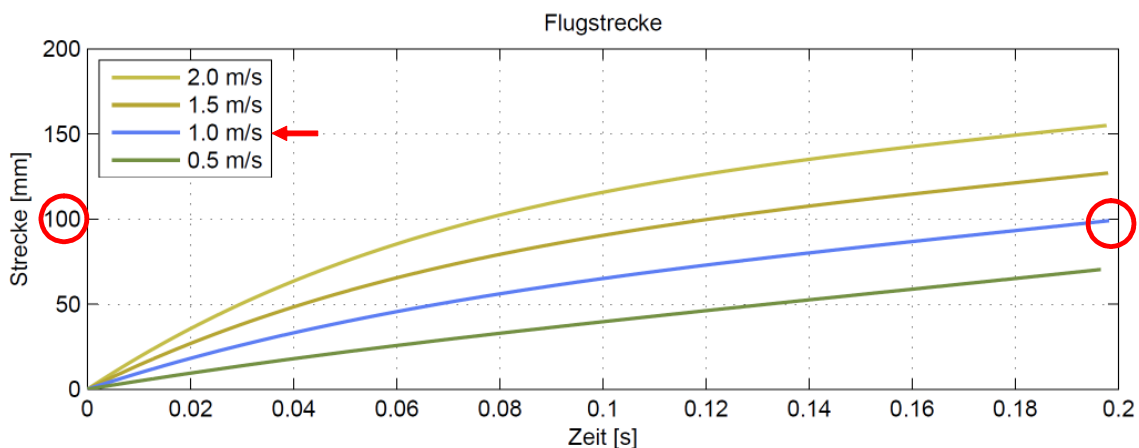


Abbildung 8: Flugstrecke und Flugzeit für verschiedene Tropfengeschwindigkeiten bei einem Tropfendurchmesser von 90 µm (Anode)

Im Projektverlauf zeichnete sich ab, dass eine Weiterführung der Simulationen mit der Simulationsumgebung Matlab auf Grund der stark wachsenden Komplexität und der Wechselwirkungen der Betriebsparameter und Prozessgrößen an seine Grenzen

stößt. Es wurden daher weitere Simulationen mit Hilfe der CFD-Software-Umgebung Comsol Multiphysics durchgeführt. Diese CFD-Simulationsumgebung ermöglicht die Untersuchung von Fluidströmen in Mehrkanalstrukturen sowie in Mäanderstrukturen. Hierbei war auch eine Einbindung der Wärmeübergänge zwischen Bipolarplatten und Fluidströmen (Eduktgase und H₂O-Aerosol) angestrebt.

Im Rahmen der Simulation wurden zwei Module von Comsol Multiphysics gekoppelt. Das erste Modul „Heat Transfer“ dient zur Berechnung des konjugierten Wärmeübergangs innerhalb der Kanäle der Bipolarplatten, und das zweite Modul „Particle Tracing for Fluid Flow“ führt zur Berechnung des Partikelverlaufs und des Verdampfungsvorgangs.

Das erste Simulationsmodell basiert auf zwei Kanälen. Dabei wurde für zwei Kanäle eine gesamte Wärmemenge von 0,55 W über die aktive Fläche der Bipolarplatte eingebunden. Der Wärmeaustausch zwischen den Bipolarplatten-Oberflächen und der umgebenden Luft wurde berücksichtigt. Der Wärmeübergangskoeffizient von Luft bei 293,15 K wurde zu 5 W/(m² K) angenommen. Innerhalb der Bipolarplattenkanäle strömt zunächst nur Wasserstoff mit einer Anfangstemperatur von 353 K und einer Geschwindigkeit von 0,33 m/s. Dann wurde unter gleichen Randbedingungen die Eintrittsgeschwindigkeit von Wasserstoff verdoppelt, um den Temperaturverlauf zu vergleichen.

Abbildung 9 zeigt die 3D-Temperaturverteilung in der 2-Kanal Bipolarplatte. Es ist zu erkennen, dass der Einströmbereich wesentlich kühler als der Ausgangsbereich ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass am Eingang der Wasserstoff seine geringste Temperatur aufweist und über die Länge des Kanals erwärmt wird.

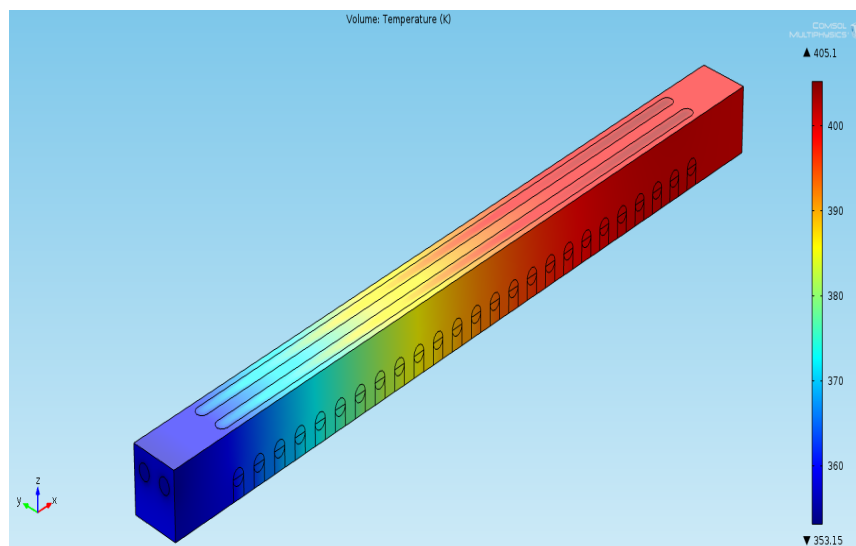


Abbildung 9: 3D-Temperaturprofil innerhalb einer 2-Kanal Bipolarplatte mit einer Geschwindigkeit von Wasserstoff von 0,33 m/s

In einem weiteren Simulationsdurchlauf wurde die Einströmgeschwindigkeit des Wasserstoffs auf 0,66 m/s erhöht. Abbildung 10 zeigt die 3D-Temperaturverteilung innerhalb der 2-Kanal Bipolarplatte. Es ist zu erkennen, dass eine Verdoppelung der Wasserstoffmenge lediglich eine Verminderung der Endtemperatur von 3,65 °C bewirkt.

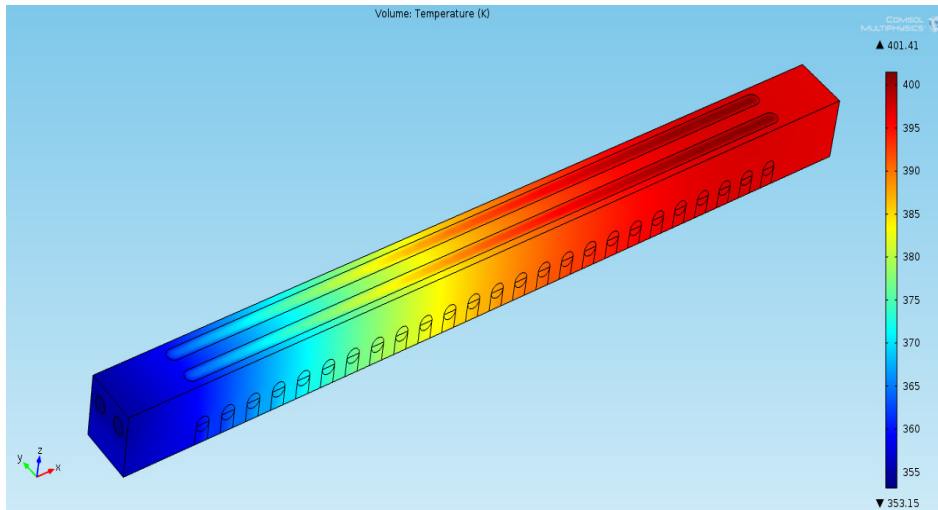


Abbildung 10: 3D-Temperaturprofil innerhalb einer 2-Kanal Bipolarplatte mit einer Geschwindigkeit von Wasserstoff von 0,66 m/s

Das zweite Simulationsmodell umfasst die ganze Bipolarplatte mit 25 Kanälen. Hier wurde die Wärmequelle entsprechend der Anzahl der Kanäle angepasst. Die dazu eingebundene Wärmemenge beträgt 6,82 W. Die anderen Randbedingungen sind identisch wie beim ersten Modell. Die Ergebnisse der Temperaturverteilung bei einer Wasserstoff Geschwindigkeit von 0,33 m/s sind in der folgenden Abbildung 11 dargestellt.

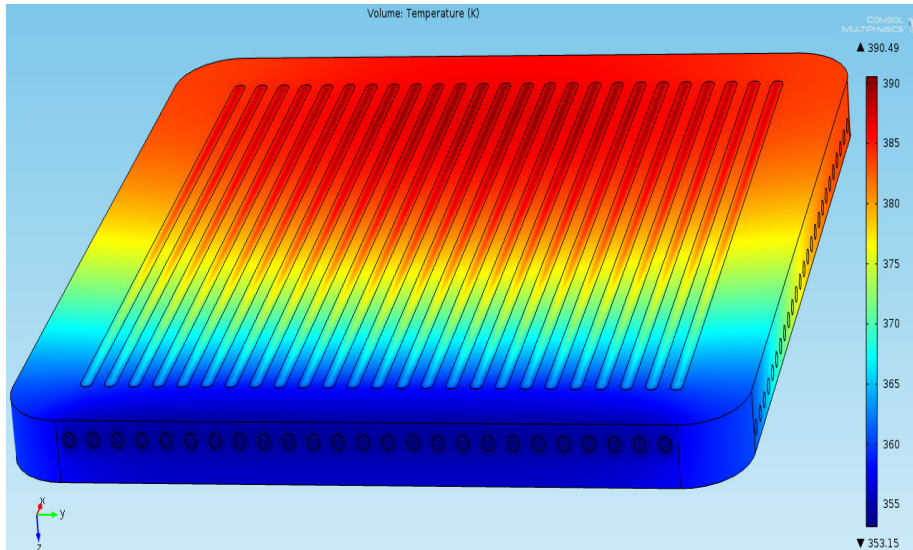


Abbildung 11: 3D-Temperaturprofil innerhalb der gesamten Bipolarplatte mit einer Geschwindigkeit des Wasserstoffs von 0,33 m/s

Mit Hilfe des zweiten Moduls „Particle Tracing for Fluid Flow“ von Comsol Multiphysics wurde das Simulationsmodell erweitert. Hierbei werden Wasserpartikel in die Kanäle der Bipolarplatte eingeströmt und die in die Platte eingebrachte Wärme führt zur Verdunstung dieses Partikels. Für die zwei Kanal-Bipolarplatte wird in jedem Kanal ein Wasserpartikel mit dem Durchmesser von $4 \cdot 10^{-6}$ m, einer Geschwindigkeit von 0,33 m/s und bei einer Temperatur von 353,15 K eingeströmt.

Die folgende Abbildung 12 und Abbildung 13 zeigen zu verschiedenen Zeitpunkten die Flugbahn der Wasserpartikel mit den entsprechenden Temperaturen. Obwohl die Stoffströme von Wasserstoff und Wasser gemischt werden, somit ein mehrphasiger Stoffstrom erzeugt wurde, war es nicht möglich mit Comsol Multiphysics einen mehrphasigen Stofftransport zu simulieren. Daher konnte auch kein konvektiver Stoffübergang abgebildet werden. Ein weiteres Problem bei der Modellierung des Verdampfungsvorgangs liegt in der mathematischen Betrachtung der Partikelgeometrie bei Comsol. Die Partikelgeometrie wird in dem Modul „Particle Tracing for Fluid Flow“ als Punktmasse betrachtet. Somit ist es nicht möglich, die Abnahme der Masse bzw. des Radius eines Wassertropfens durch Verdunstung/Verdampfung über die Flugstrecke zu simulieren.

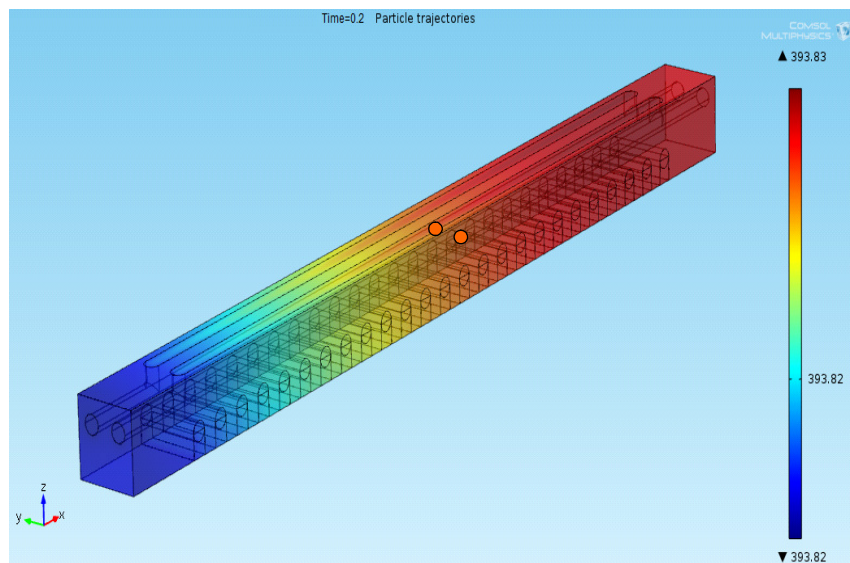


Abbildung 12: Flugbahn von Wasserpartikeln mit Wasserstoff zum Zeitpunkt $T = 0,2$ s mit entsprechender Temperatur

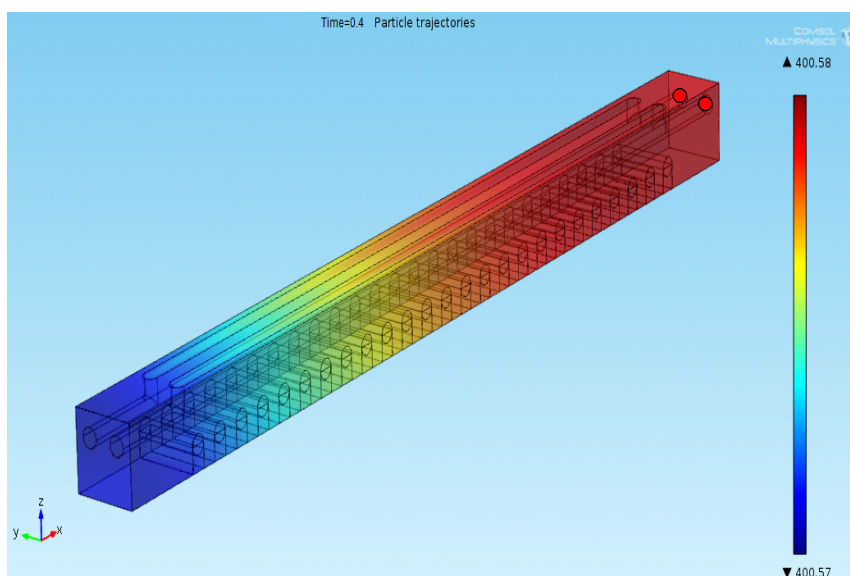


Abbildung 13: Flugbahn von Wasserpartikeln mit Wasserstoff zum Zeitpunkt $T = 0,4$ s mit entsprechender Temperatur

3.2.4 Modellierung Kühlkonzept Zwei: Wasser-Direkteindüsung

Die Idee dieses Kühlkonzepts besteht darin flüssiges Wasser direkt in die Gaskanalstruktur der Anode/Kathode der Bipolarplatte einzuspritzen. Die Kühlung des MT-PEM Stacks erfolgt durch die Verdampfung des Wassers, indem der Umgebung die benötigte Verdampfungsenthalpie zum Phasenwechsel entzogen wird. Gleichzeitig wird das verdampfte Wasser durch den im Kanal strömenden Luft-/Wasserstoffstrom aufgenommen und befeuchtet diesen. Zur Umsetzung der Modell- und Simulationsbildung wird eine Bipolarhalbplatte betrachtet, in der die Wassereinbringung anodenseitig realisiert wird.

Ausgangspunkt war ein am ZBT vorhandenes Bipolar-Plattendesign, welches für den Aufbau eines wassergekühlten Stacks verwendet wird. Die Bipolarhalbplatte soll mit einer Bohrung versehen werden, die es ermöglicht, eine bestimmte Menge an Wasser vom Wasser-Flowfield in einen Kanal des H₂-Flowfields einzubringen. Abbildung 14 zeigt die Gaskanalstruktur (obere Bildreihe) und die Wasserkanalstruktur (untere Bildreihe).

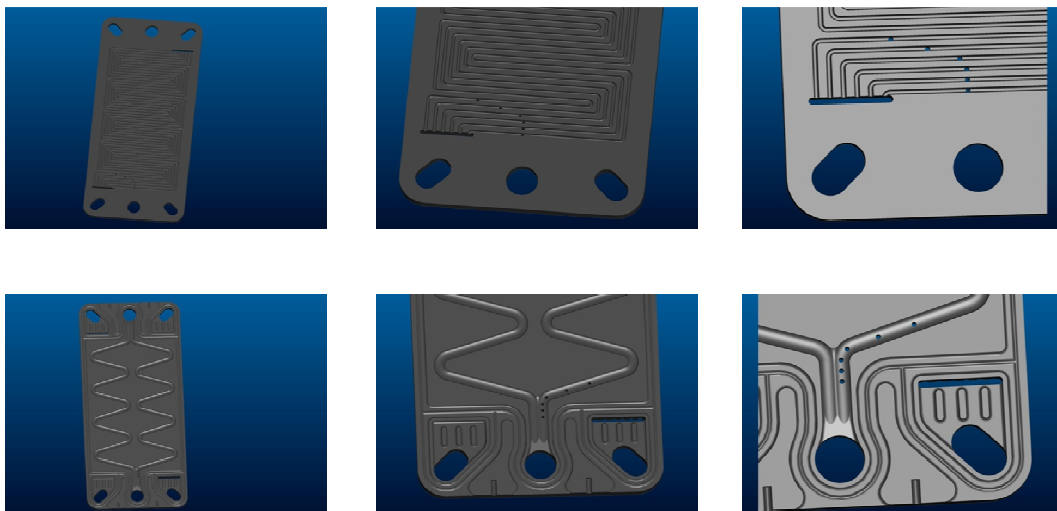


Abbildung 14: Bipolarplatte mit Durchgangslöchern (ZBT)

Für die Modellbildung wurden zunächst die für die Simulation benötigten Parameter in Abhängigkeit der Betriebsparameter des Stacks ermittelt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen aufgelistet.

Tabelle 2: Ermittelte Werte für eine Kühlleistung von 13,6 [W] (skaliert).

Parameter	Werte
Kühlleistung durch Verdampfung (skaliert)	13,6 [W]
Bohrungsdurchmesser	0,1 [mm]
Enthalpie für Phasenwechsel	2352 [kJ/kg]
Geforderter Volumenstrom des eingebrachten Wassers im Gaskanal	6•10 ⁻⁶ [kg/s]
Druck im Gaskanal	1,3 [bar]

Druck im Wasserkanal	1,311 [bar]
Temperatur des fl. Wassers im Kanal	80 °C

Die Berechnung des Lochkreisdurchmessers wie auch die Modellbildung und Simulation wurden anodenseitig betrachtet, da das anzuwendende Kühl- und Befeuchtungskonzept bevorzugt auf der Anodenseite realisiert werden soll. Die Bestimmung des Lochkreisdurchmessers basiert auf Grundlage des Gesetzes von Hagen-Poiseuille. Dadurch ergibt sich, dass die Druckdifferenz Δp von 0,011 bar zwischen dem Anfang und Ende des Kanals zur Wassereinbringung, maßgebend für die zur Kühlung benötigte Wassermenge ist. Das berechnete Ergebnis gilt somit auch für die kathodenseitige Betrachtung. Unter realen Bedingungen führen auftretende Reibungsverluste wahrscheinlich zu einem größeren Δp .

Zweidimensionale Modellierung

Zur Veranschaulichung des Strömungsverhaltens, wurde die Wassereinbringung in den Gaskanal in der Simulationsumgebung Comsol Multiphysics simuliert. Die Simulation erfolgte zunächst in einem zweidimensionalen Modell. Die Wassereinbringung in den Gaskanal wurde durch folgende Geometrie (Abbildung 15) und den in Tabelle 3 aufgeführten Randbedingungen realisiert:

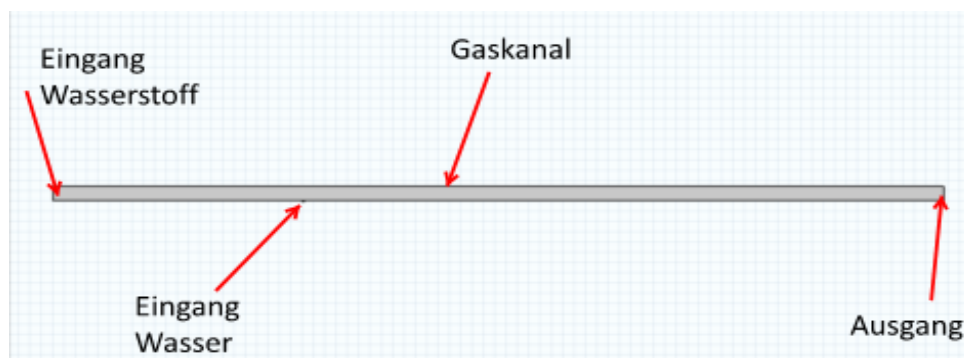


Abbildung 15: 2-D Darstellung des Gaskanals mit Wassereinbringung

Tabelle 3: Randbedingungen für das Modell zur Einbringung des Wassers

Randbedingung	Wert	Einheit
Eingangsgeschwindigkeit des Wasserstoffstroms	0,33	[s]
Eingangsgeschwindigkeit des eingebrachten Wassers in den Wasserkanal	0,76	[s]
Ausgangsbedingungen am Gaskanalausgang	1,3	[bar]
Temperatur im System	353,15	[K]
Volumenanteil Wasser am Gaskanaleingang	0	

Volumenanteil Wasser am Wasserkanaleingang	1	
--	---	--

Die in Abbildung 16 dargestellten Bilder zeigen den farblich abgebildeten Flächenanteil des Wasserstoffes in Bezug zur gesamt zur Verfügung stehenden Kanalfläche (s. Legende). Je roter der Bereich dargestellt wird, desto höher ist der in der zweidimensionalen Geometrie belegte Flächenanteil von Wasserstoff. Der blaue Bereich entspricht dem eingenommenen Flächenanteil des eingebrachten Wassers in die vorerst komplette Wasserstoffdomäne.

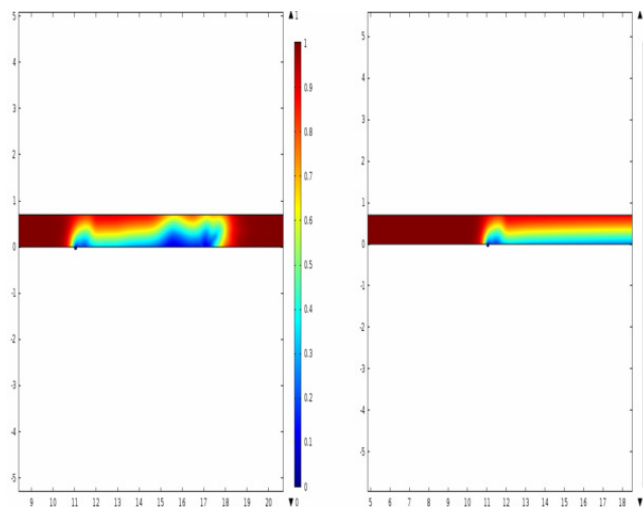


Abbildung 16: Verteilung von Wasserstoff und Wasser nach 0.03 s (linkes Bild) und nach 0.08 s (rechtes Bild)

Das eingebrachte Wasser wird durch die Gasströmung umgelenkt. Ein Zerfließen bzw. Zerwellen ist zu erkennen. Nach 0,03 s $0.03 [s]$ stellt sich ein stationärer Zustand (Bild rechts) ein. Die Erkenntnisse aus der zweidimensionalen Simulation wurden im dreidimensionalen Modell ebenfalls umgesetzt.

Dreidimensionale Modellierung

Im nächsten Schritt wurde die Bipolarhalbplatte dreidimensional modelliert, um das Temperaturverhalten während des Betriebes möglichst realistisch darstellen zu können. Ziel war es, folgende temperaturbeeinflussende Faktoren mit in die Simulation einfließen zu lassen:

- Zufuhr der Reaktionswärme aus der Membran in die Bipolarhalbplatte
- Zufuhr des Wasserstoffstroms im Gaskanal
- Einbringung des Wassers in den Wasserstoffkanal.

Eine von außen auftretende Konvektionsströmung wurde in dem Modell nicht betrachtet, um die Modellbildung nicht zu komplex zu gestalten und um die erforderliche Rechenzeit möglichst gering zu halten.

Die reale Geometrie der ZBT Bipolarhalbplatte musste vereinfacht werden, um sie in der Comsol Simulationsumgebung verwenden zu können (Abbildung 17). Die in

Comsol erzeugte Geometrie ist im Vergleich zur Originalstruktur eckiger. Dies führt zu höheren Druck- und Geschwindigkeitsverlusten in der Simulation. Im Gegenzug erzeugt man eine einfacher zu vernetzende Geometrie mit reduzierter Rechenzeit.

Bei den im Folgenden gezeigten Simulationsergebnissen wurde die Eingangstemperatur der Bipolarhalbplatte auf 353,15 K gesetzt. Somit entsprach die Eingangstemperatur der Bipolarhalbplatte den Eingangstemperaturen des Wasserstoff- und Wasserstroms. Die Simulationsdauer wurde auf 100 Sekunden festgelegt, um so zu gewährleisten, dass der Verdampfungsvorgang dargestellt werden kann.

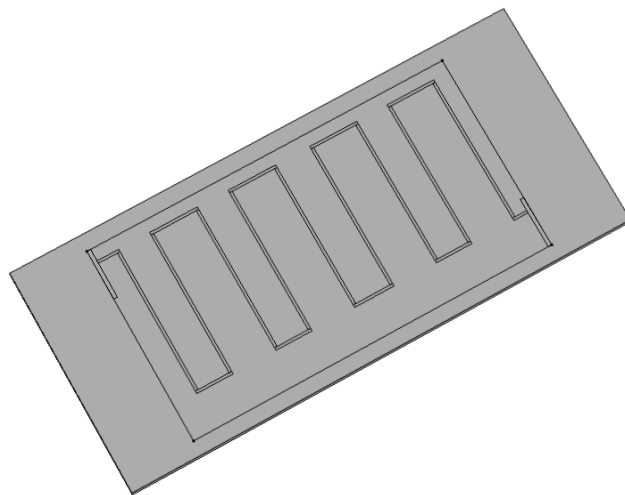


Abbildung 17: In Comsol erzeugte Geometrie der Bipolarhalbplatte

Die Simulation konnte bis zu einer Dauer von 93 Sekunden berechnet werden. Daraufhin trat ein Konvergenzproblem im Solver auf, was zu einem vorzeitigen Berechnungsabbruch führte. Die durchgeführten Simulationen waren mit Laufzeiten bis zu 129 Stunden sehr rechenzeitintensiv. Abbildung 18 stellt die Wasserausbreitung in der Gaskanalstruktur nach 48 und 93 Sekunden dar. Die sich mittig in Abbildung 18 befindende Legende stellt den vorhandenen Volumenanteil von Wasserstoff in der Gaskanalstruktur dar. Der dunkelrote Anteil entspricht einem in der Kanalstruktur vorhandenen Wasserstoffanteil von eins. Der dunkelblaue Anteil entspricht einem Wasserstoffvolumenanteil von null und somit einem Wasseranteil von eins. Zu erkennen ist, dass der Wasseranteil sich mit zunehmender Simulationszeit ausbreitet und den Wasserstoff im Gaskanal verdrängt.

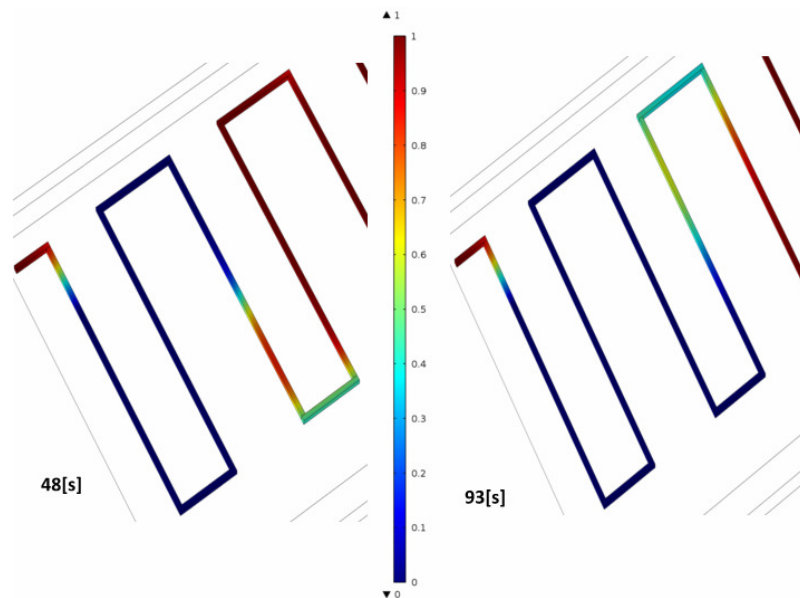


Abbildung 18: Wasserstoffvolumenanteil nach 48 und 93 Sekunden

Abbildung 19 stellt den Beginn der Verdampfung und die Temperaturverteilung innerhalb der Bipolarhalbplatte nach 48 Sekunden dar:

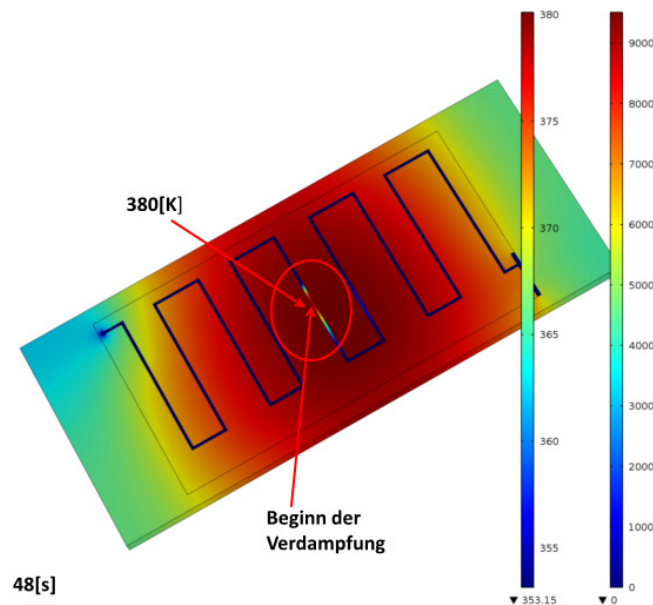


Abbildung 19: Temperaturverteilung nach 48 Sekunden

Die Verdampfung beginnt in der Mitte der Bipolarhalbplatte nach einer Simulationsdauer von 48 Sekunden. Die Mitte der Bipolarhalbplatte ist der Bereich der höchsten Temperatur. Somit beginnt dort als erstes die Verdampfung. Abbildung 20 und Abbildung 21 zeigen die weiteren Temperaturentwicklungen und die Verlagerungen der Verdampfungszonen innerhalb der Bipolarhalbplatte nach 68 und 93 Sekunden:

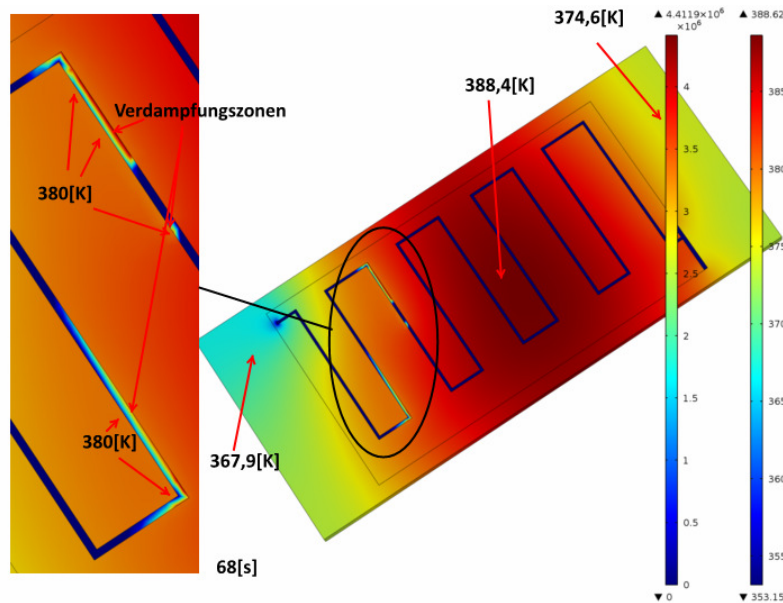


Abbildung 20: Temperaturverteilung nach 68 Sekunden

In Abbildung 19 bis Abbildung 21 ist zu erkennen, dass sich die Verdampfungszonen zur Position der Wassereinbringung hin verlagern. Dies ist auf das Erwärmungsverhalten der Platte zurückzuführen. Die Temperaturerhöhung breitet sich von der Plattenmitte nach außen hin aus, dementsprechend entstehen die äußeren Verdampfungszonen später. Die Temperaturbereiche, in denen die Verdampfung stattfindet, liegen bei ca. 380 K und bleiben während der Verdampfung konstant. Dadurch entstehen kühlere Bereiche im Plattenmaterial in der Nähe des Kanals. Die Temperatur in der Plattenmitte nimmt während der gesamten Simulationsdauer zu.

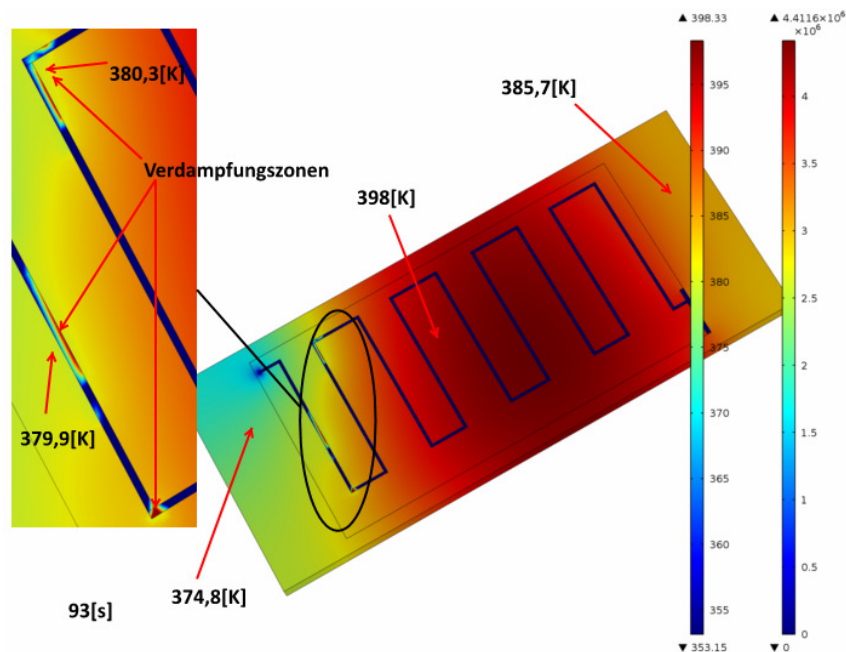


Abbildung 21: Temperaturverteilung nach 93 Sekunden

Zur Verdeutlichung der Temperaturentwicklung und der qualitativen Einschätzung über die Auswirkungen des einströmenden Wasserstoffes und des Wassers bei den Eingangstemperaturen von 378,15 K und 353,15 K sowie den entstehenden Verdampfungszonen innerhalb der Bipolarhalbplatte dient Abbildung 22.

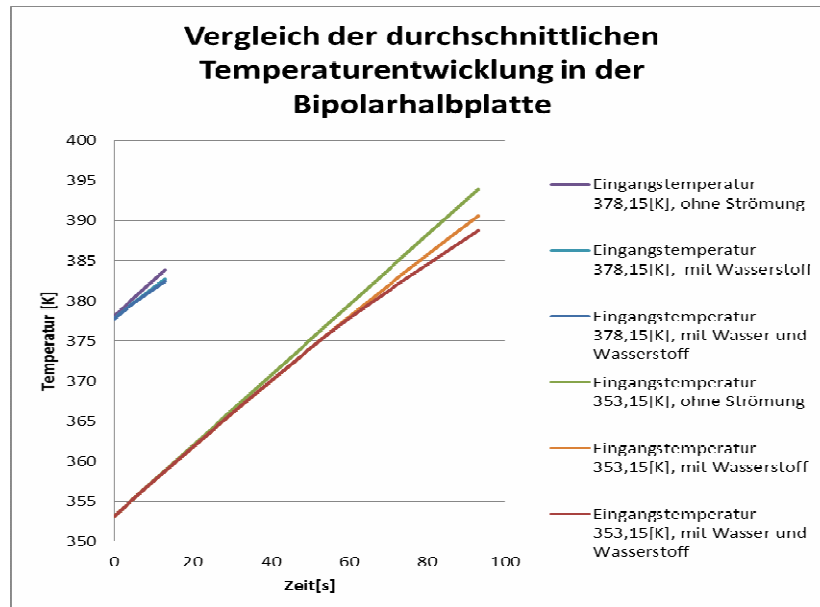


Abbildung 22: Vergleich der durchschnittlichen Temperaturentwicklung innerhalb der Bipolarhalbplatte

Zusätzlich wurden die durchschnittlichen Temperaturentwicklungen innerhalb der Platte, einmal ohne vorhandene Strömung und ein anderes Mal nur mit der Wasserstoffströmung im Gaskanal, simuliert. Bei allen Simulationen wurde die Reaktionswärme in Höhe von 13,6 W über das Reaktionsflowfield in die Bipolarhalbplatte zugeführt. Die Simulationsdurchführungen bei den Eingangstemperaturen in Höhe von 378,15 K und 353,15 K zeigen, dass die Temperaturentwicklung der Platte mit Strömung geringer ist als ohne Strömung. Die Simulationsdauer von 13 Sekunden stellt den entstehenden Temperaturunterschied nur begrenzt dar. Die Temperaturentwicklung innerhalb der Platte, in welcher nur eine Wasserstoffströmung im Gaskanal vorhanden ist, ist kaum höher als die Temperaturentwicklung mit Wasserzuführung und einsetzender Verdampfung. Zu erwarten wäre, dass sich bei fortschreitender Simulationsdauer ein verstärkter Temperaturunterschied bemerkbar machen würde.

Die Simulationsdurchführungen bei der Eingangstemperatur in Höhe von 353,15 K zeigen den sich entwickelnden Temperaturunterschied besser auf. Dies ist auf die längere Simulationsdauer und auf die damit größere Menge an eingebrachtem Wasser zurückzuführen. Zu erkennen ist, dass die Temperaturunterschiede bei reiner Wasserstoffströmung im Vergleich zur Strömung mit eingebrachtem Wasser oberhalb einer Plattentemperatur in Höhe von ca. 380 K erst deutlich werden. Ausschlaggebend ist dafür die einsetzende Verdampfung des eingebrachten Wassers. Generell führt die Einbringung von Wasser in die Gaskanalstruktur zu einem niedrigeren Temperaturniveau innerhalb der durchgeführten Simulationen. Es konnte jedoch nicht gezeigt werden, ob ein Temperaturniveau im MT-Bereich gehalten werden kann. Die Wassereinbringung in nur einen Gaskanal reicht

wahrscheinlich nicht aus, um den Temperaturanstieg der Bipolarhalbplatte und somit des MT-Stacks unterdrücken zu können. Die beiden Simulationen zeigen, dass die Verdampfung durch Variation der Betriebstemperatur zeitlich und örtlich verändert werden kann. Das Einbringen von Wasser bei höheren Temperaturen führt dazu, dass sich zügiger eine Verdampfungszone entwickelt. Die entstehenden Verdampfungsbereiche innerhalb der Kanalstruktur verlagern sich dazu mehr in die Nähe der Wassereinbringung. Es kann davon ausgegangen werden, dass Plattentemperaturen, welche über der Verdampfungstemperatur des eingebrachten Wassers liegen, zu einer entstehenden Verdampfungszone im Übergangsbereich Gas-/Wasserkanal führen würden. Dadurch würde eine lokale Wärmesenke erzeugt werden und eine ungleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Bipolarhalbplatte verstärken. Die durchgeführten Simulationen zeigen, dass sich drei Temperaturbereiche innerhalb der Bipolarhalbplatte bilden. Das höchste Temperaturniveau ist in der Plattenmitte zu verzeichnen. Das niedrigste Temperaturniveau ist im Bereich der Wasserstoffeinbringung vorzufinden. Das sich dazwischen befindende Temperaturniveau liegt im Bereich des Gaskanalausganges innerhalb der Platte.

Eine Variation von unterschiedlichen Randbedingungen, wie z.B. der Platteneingangstemperatur, war aufgrund von Konvergenzproblemen nur begrenzt möglich. Die Simulation von höheren Wassereingangsgeschwindigkeiten und somit von größeren Volumenströmen, konnte aufgrund von auftretenden Konvergenzproblemen nicht ausgeführt werden.

Validierung der Simulationsergebnisse des Kühlkonzeptes Zwei am ZBT

In Zusammenarbeit mit dem ZBT erfolgte die technische Umsetzung der vorgestellten Kühlmethode. Zuerst wurde vom ZBT die Brennstoffzelle als Einzelzelle angefertigt und die Bipolarhalbplatte mit einer Bohrung versehen. Die Bohrung wurde im Bereich des Gaskanaleinganges, wie beim Simulationsmodell, durchgeführt. Der Durchmesser der Bohrung beträgt 0,1 mm und verbindet die Wasserkühlnut mit der Gaskanalstruktur. Zudem wurde die Wasserkühlseite der Bipolarhalbplatte bearbeitet (siehe Abbildung 23).

Die Nutstruktur wurde für das von außen eingebrachte Wasser bis zur eingefügten Bohrung durchgängig gelassen. Nach der Bohrung wurde die Kanalstruktur mit Spezialkleber aufgefüllt und verschlossen. Die gegenüberliegende Nutstruktur wurde komplett verschlossen. Anders als in der Simulation, erfolgte der Einsatz der mit der Bohrung versehenen Bipolarhalbplatte auf der Kathodenseite. Eine neuartige Membran sollte in dieser Einzelzelle zum Einsatz kommen, um die Brennstoffzelle im MT-Betriebsbereich bei 120 °C betreiben zu können. Diese neue Membran stand bei den Messungen jedoch leider nicht zur Verfügung. Es kam somit eine herkömmliche NT-Membran zum Einsatz, welche nur den Betrieb der Brennstoffzelle in einem Temperaturbereich unter 100 °C ermöglichte.

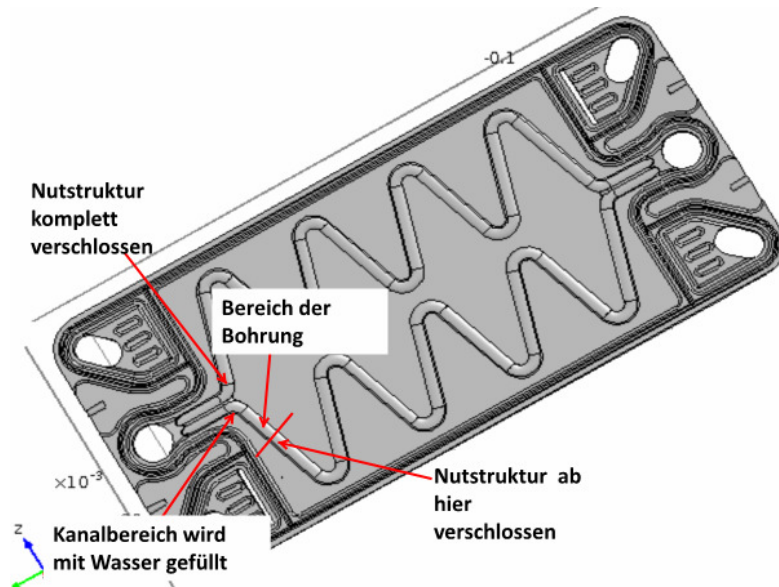


Abbildung 23: Bearbeitete Wasserkühlnut der Bipolarhalbplatte

Die Inbetriebnahme der Brennstoffzelle erfolgte in einem dafür vorgesehenen Versuchsstand des ZBT. Abbildung 24 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Die Einzelzelle ist von den beiden Stromabnehmern bedeckt. Verspannt wird die Einzelzelle über die beiden Endplatten. Zwischen den Endplatten und den Stromabnehmern werden zur Isolierung Kunststoffplatten eingesetzt. Die beiden Endplatten sind mit Heizpatronen versehen, um eine höhere Betriebstemperatur der Einzelzelle zu erzielen. Die Einzelzelle wurde am Rand mit drei Temperatursensoren (Oben, Mitte, Unten) versehen, um das Temperaturverhalten der Bipolarhalbplatte im Betrieb messen zu können. Die Zuführung und Dosierung der erwünschten Luft-, Wasserstoff- und Wassermenge wurde über Massenflussregler realisiert. Die Position der Wasserzufuhr liegt in der Höhe des Temperatursensors „Temperatur Oben“.

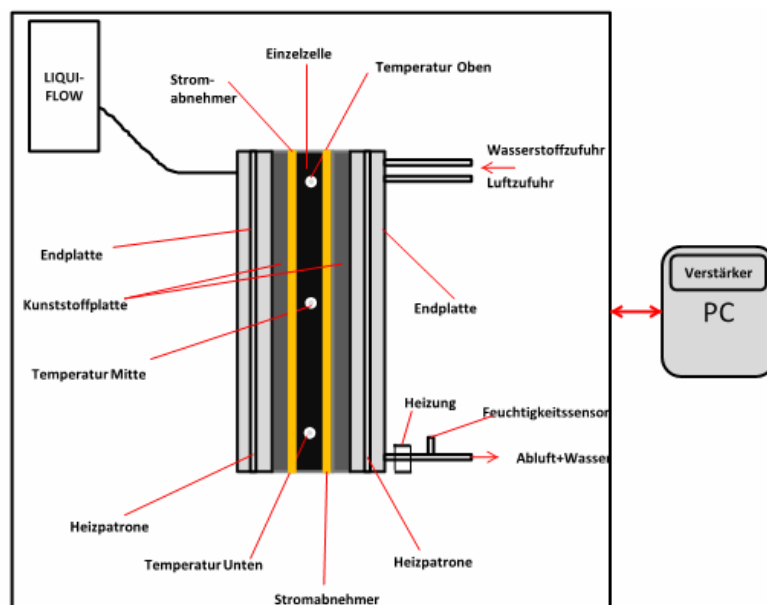


Abbildung 24: Schematischer Versuchsaufbau

Bei der Versuchsdurchführung wichen die Versuchsbedingungen von den Simulationsbedingungen ab. Die folgenden Punkte führen die Abweichungen auf:

- Der angedachte Betriebsdruck in Höhe von 1,3 bar konnte nicht erreicht werden, da es nicht möglich war, ein höheres Druckniveau zu erzeugen. Die Einzelzelle wurde somit bei Umgebungsdruck betrieben.
- Die einzubringende Wassermenge, sowie die Dosierung der Wasserstoffzufuhr stimmten nicht mit den Simulationsbedingungen überein.
- Die Temperatur des zugeführten Wasserstoff- und Luftstroms lag bei Umgebungstemperatur.

Die durchgeführten Experimente bestanden aus zwei Betriebsbereichen. Der erste Betriebsbereich erfolgte mit einer konstant zugeführten Wassermenge in das Brennstoffzellensystem. Der zweite Betriebsbereich fand ohne Wasserzufuhr statt. Alle anderen veränderlichen Betriebsbedingungen wurden während der gesamten Versuchsphase konstant gehalten. Die in den Betriebsbereichen mit und ohne Wasserzufuhr gemessenen Daten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Gemessene Betriebsparameter während der Versuchsphase

	Betriebsbereich mit Wasserzufuhr	Betriebsbereich ohne Wasserzufuhr
Zugeführte Wassermenge	10 [ml/min]	0,1 [ml/min]
Zugeführter Wasserstoffstrom	0,15 [ml/min]	0,15 [ml/min]
Zugeführter Luftstrom	0,85 [ml/min]	0,85 [ml/min]
Erzeugte elektrische Leistung	8,83 [W]	0,19 [W]
Temperatur Oben	59,8 °C	69,4 °C
Temperatur Mitte	64,0 °C	75,4 °C
Temperatur Unten	61,4 °C	71,7 °C
Heizpatrone Kathoden- und Anodenseite	Konstante Heizleistung	

Abbildung 25 zeigt die elektrische Leistung der Brennstoffzelle mit und ohne Wasserzufuhr (Diagramm ist von rechts nach links zu lesen). Die erzeugte elektrische Leistung lag mit Wasserzufuhr bei 8,83 W. Nach dem Stoppen der Wasserzufuhr brach die Zellspannung ein, so dass keine elektrischer Strom mehr gezogen werden konnte. Ebenfalls war eine Temperaturzunahme von ca. 10 °C bei allen drei Temperatursensoren zu verzeichnen. Dies wird auf die Wärmezufuhr der Heizpatronen zurückgeführt, da diese während der Versuchsdauer dem Brennstoffzellensystem eine konstante Heizleistung zuführten.

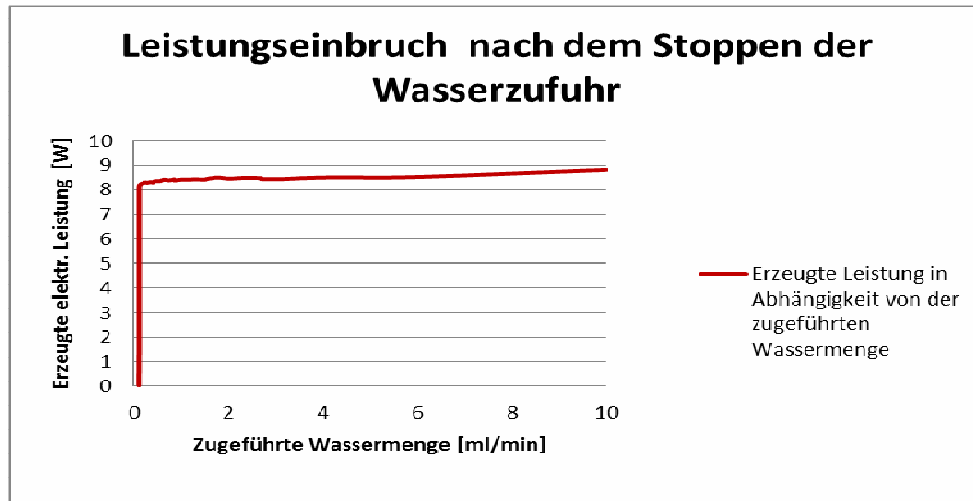


Abbildung 25: Elektrische Leistung der Brennstoffzelle mit und ohne Wasserzufuhr

Durch die Validierung konnte gezeigt werden, dass die Wassereinbringung nach dem Kühlkonzept Zwei als Befeuchtungskonzept einsetzbar ist. Während der Wasserzufuhr war ein einwandfreies Arbeiten der Brennstoffzelle zu verzeichnen. Das Beenden der Wasserzufuhr führte nach kurzer Verzögerung zu einem Austrocknen der Membran und zum Stoppen der elektrischen Leistungserzeugung.

Die Validierung konnte allerdings nur unter abweichenden Betriebsbedingungen durchgeführt werden. Da die Betriebstemperatur sich im NT-Bereich befand, kann davon ausgegangen werden, dass eine Verdampfung des eingebrachten Wassers nicht stattfand. Die Temperaturwerte der angebrachten Temperatursensoren lagen unterhalb der Verdampfungstemperatur von Wasser, so dass vorhandene Verdampfungszonen auszuschließen sind. Qualitativ stimmt die Temperaturverteilung in der Bipolarhalbplatte mit den Temperaturverteilungen in den durchgeführten Simulationen überein. Der mittlere Bereich der Bipolarhalbplatte wies, wie in der Simulation, die höchste Temperatur auf. In der Position des Gaskanaleingangs war das niedrigste Temperaturniveau vorhanden. Der Bereich des Gaskanalausganges wies, wie in der Simulation, ein in der Mitte liegendes Temperaturniveau auf.

3.2.5 Charakterisierung MT-MEA`s und Bestimmung der CO-Toleranz

Im vorliegenden Projekt sollten sowohl vorkommerzielle Mitteltemperatur-MEA Muster als auch die im Rahmen des MT-Clusters von den Projektpartnern im Teilprojekt 3 entwickelten MEA`s mit reinem Wasserstoff und mit Reformatgas charakterisiert werden. In Abstimmung mit den Projektpartnern wurden die in TP 1 bzw. TP 3 des Clusters entwickelten MEA`s bei HIAT und ZBT im Rahmen des TP 3 in Einzelzellen vermessen.

Aus Membranen von Nafion, 3M und Aquivion wurden vom ZBT im Rahmen des TP 3 MEA`s gefertigt und an der UDE bei 110 bis 120 °C unter einem Druck von 2,5 bar(abs.) mit H₂/Luft elektrochemisch charakterisiert. Hierfür wurde ein am Lehrstuhl Energietechnik vorhandener NT-PEM-Einzelzellen Teststand erweitert. Die Untersuchungen wurden in einer ölbadtemperierten 25 cm² Testzelle durchgeführt. Die Herstellung der MEA`s erfolgte durch Verpressen der Membranen mit kommerziellen Gasdiffusionselektroden (z.B. von Solvicore) in einer Heißpresse bei

ca. 140 °C. Die folgende Abbildung 26 zeigt die bei 110 °C und 70 % relativer Feuchte erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven. Die 30 µm dicke 3M Membran weist über einen weiten Stromdichtebereich die höchste Zelleistung auf.

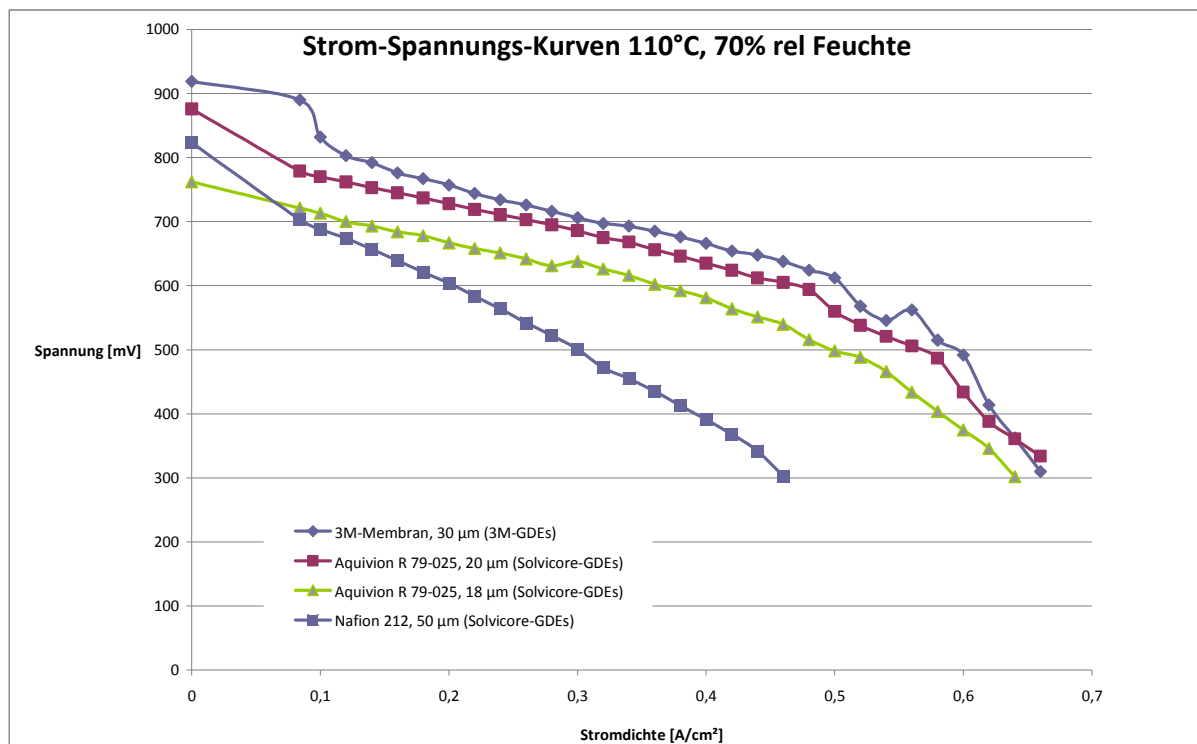


Abbildung 26: Bei 110 °C und 2,5 bar(abs.) mit Wasserstoff / Luft aufgenommene Strom-Spannungs-Kurven

Die entsprechenden Ergebnisse bei einer Zelltemperatur von 120 °C sind in Abbildung 27 dargestellt. Wiederum zeigen die 3M Membran und die Aquivion R79-02S Membran die höchste Zelleistung. Die erzielbaren Leistungsdichten bei einer typischen Zellspannung von 600 mV liegen im Bereich von 0,25 W/cm² und sind bei den untersuchten Betriebstemperaturen (110 °C und 120 °C) fast identisch.

Es ist bekannt, dass die bei 150 bis 200 °C betriebenen HT-PEM Zellen eine Kohlenmonoxid-Toleranz von bis zu ca. 3-5 % aufweisen, während NT-PEM Zellen bereits durch wenige ppm CO irreversibel deaktiviert werden. Die Anforderungen an die erforderliche Reinheit des Brenngases und somit an das Reformierungsmodul im Hinblick auf einen langzeitstabilen Betrieb von Mitteltemperatur PEM-Brennstoffzellen sind bisher nicht systematisch untersucht worden. Vor diesem Hintergrund umfassten die Arbeiten am Lehrstuhl Energietechnik die experimentelle Bestimmung der MT-PEM-spezifischen Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid. Bei den Experimenten wurde eine CO-Konzentration von 1 % gewählt, da dies ungefähr der Austrittskonzentration im Reformat nach der Niedertemperatur-Shiftstufe entspricht. Bei ausreichender CO-Toleranz im Bereich von 1 % könnte dann die Feinreinigungsstufe (Selektive Oxidation oder Selektive Methanisierung) entfallen bzw. kleiner gestaltet werden.

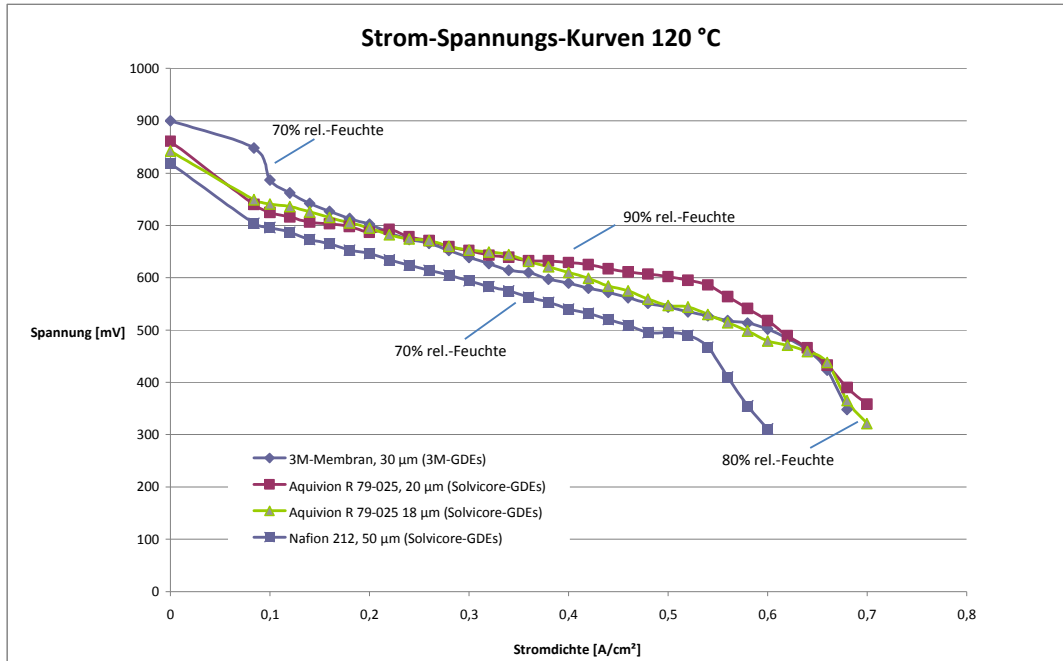


Abbildung 27: Bei 120 °C und 2,5 bar(abs.) mit Wasserstoff / Luft aufgenommene Strom-Spannungs-Kurven

Ausgewählte MEA's wurden bei 110 °C und 120 °C mit H₂/CO-Mischungen vermessen um die Leistungsfähigkeit der MEA's unter CO Belastung zu ermitteln. Die in Abbildung 28 wiedergegebenen Messkurven (120 °C) verdeutlichen jedoch, dass durch Zumischung von 1 % CO zum Wasserstoff bei allen untersuchten Membran-Elektroden-Einheiten eine starke Leistungsdegradation auftritt. Die Aquivion MEA zeigt zudem unter CO-Beaufschlagung ein ungewöhnlich niedriges Ruhepotential. Bei einer Temperatur von 110 °C wurden noch geringere Leistungsdaten beobachtet.

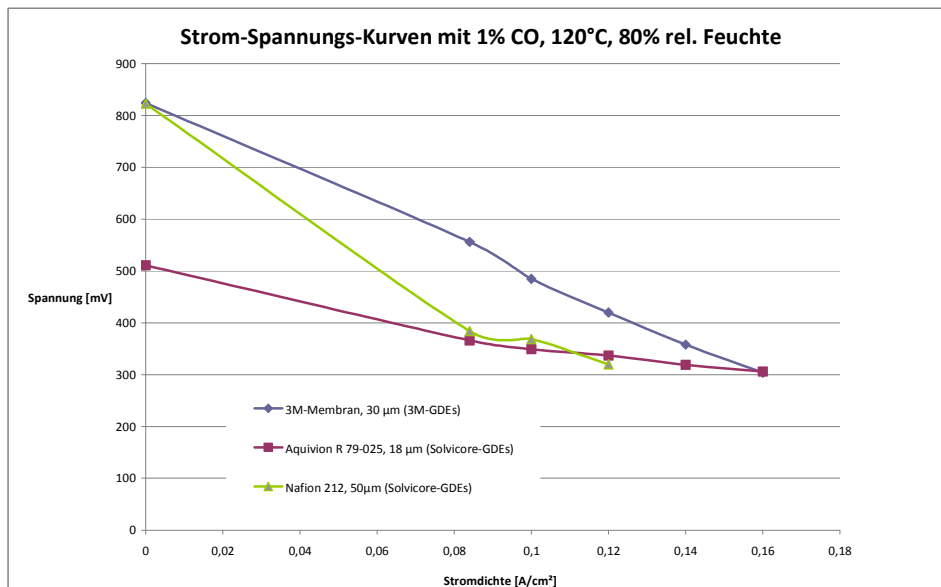


Abbildung 28: Bei 120 °C und 2,5 bar(abs.) mit 1 % CO, 99 % Wasserstoff / Luft aufgenommene Strom-Spannungs-Kurven

3.3 Durchgeführte Arbeiten am ZBT (FS 2)

Die Hauptaufgaben des ZBT war es, mit den im Projekt entwickelten neuartigen und von der Uni Duisburg-Essen evaluierten MT-MEA (Membran-Elektroden-Einheiten) ein Brennstoffzellensystem von 300 W_{el} aufzubauen, zu testen und zu betreiben.

In enger Abstimmung mit UDE floss die Erfahrung des ZBT im Bereich der Entwicklung von Flowfields, der Konstruktion von ein- und mehrzelligen Brennstoffzellenstacks, sowie deren Betrieb ein. Dabei war es von großem Vorteil, dass das ZBT ausgewiesene Expertise im Bereich Materialentwicklung für Bipolarplatten und Dichtungskonzepte für Brennstoffzellen besitzt. Zusätzlich waren die Erfahrungen im Bereich von Peripherie-Komponenten für Brennstoffzellen-System und der Entwurf von Brennstoffzellen basierten Gesamtsystemen und deren Betrieb unerlässlich.

Vom ZBT wurden unterschiedliche Konzepte für mögliche MT-Brennstoffzellen entwickelt, konstruiert und gefertigt. Für deren Betrieb wurden Peripheriekomponenten ausgelegt, beschafft oder gebaut. Die aufgebauten Laborsysteme wurden betrieben.

Um die Arbeiten auch ohne MT-MEA aus dem Projekt durchführen zu können, wurde auf MEA aus dem NT-Bereich oder auf am ZBT aus MT-Membranen projektfremder Hersteller gefertigte MT-MEA zurückgegriffen und für die Konstruktion, Entwurf von Dichtungssystemen und für erste Probeläufen als Platzhalter eingesetzt.

3.3.1 AP2: Auswahl und Beschaffung Peripheriekomponenten

Für den Betrieb des nach einem neuartigen Konzept entwickelten Brennstoffzellensystems waren die Peripheriekomponenten auszulegen, zu konstruieren oder zu beschaffen. Dabei ist der Tatsache Rechnung zu tragen, dass durch die Verwendung neuartiger Membran-Elektrodeneinheiten im mittleren Temperaturbereich alternative Kühl- und Befeuchtungskonzepte sich auch in der Auswahl zusätzlicher Peripheriekomponenten widerspiegeln.

Die notwendigen Komponenten lassen sich aus Abbildung 3 entnehmen. Die Zahl der einzelnen Bauteile kann je nach Verschaltungskonzept (1 oder 2) noch variieren.

- 1 oder 2 Ultraschallzerstäuber (Lechler)
- 2 Wasserpumpen
- Zirkulationsgebläse (ZBT)
- Gebläse/Membranpumpen (Luft)
- Kondensatoren
- Wärmeübertrager

Befeuchtung und Kühlung

Kernpunkt der Entwicklung eines MT-PEM-Brennstoffzellen-Systems ist die technische Ausgestaltung der Kühlung und Befeuchtung der neuartigen MT-MEA. Zum einen muss die Befeuchtung der MEA gewährleistet sein, zum anderen muss die Abwärme der Brennstoffzelle sicher abgeführt werden können. Das Wasser wird

in flüssiger Form in den Stack eingeleitet und durch Verdampfung die Energiemenge ΔH_v aus dem System entzogen, die in einem Kondensator außerhalb der Brennstoffzelle wieder frei gesetzt wird.

Anders als bei NT-MEA, wo die Befeuchtung meist extern über den Transport durch eines oder beider Speisegase geschieht, muss beim hier bearbeiteten Konzept die Feuchtigkeit in flüssiger Form mit der MEA in Kontakt gebracht werden. Denn der stark endotherme Prozess der Wasserverdampfung mit Phasensprung von flüssig nach gasförmig soll zur Aufnahme der Brennstoffzellen-Abwärme genutzt werden. Genaue Vorberechnungen und Simulationen sind in der Forschungsstelle 1 durchgeführt und dokumentiert worden, s. 3.2.1.

ZBT hat in anderen Projekten bereits Erfahrungen mit Befeuchungskonzepten für NT-MEA gesammelt, insbesondere der Ultraschallbefeuchtung, bei der mittels hochfeiner Zerstäubung und Mischung mit Gas ein Aerosol-Nebel entsteht. Dieser beinhaltet winzige Tröpfchen größtenteils noch nicht in die Gasphase übergegangenen Wassers. Aufgrund des Tröpfchenspektrums mit sehr fein verteilten Tröpfchen kann davon ausgegangen werden, dass das Wasser im Gas über geeignet zu gestaltende Kanalstrukturen weit in den Stack getragen werden, um die MEA mit flüssigem Wasser in Kontakt zu bringen. Den theoretischen und simulativen Unterbau für die Mechanismen bei der Verdampfung liefern auch hier die Untersuchungen der FS 1.

Nachteilig ist die Agglomeration des Wasseraerosols durch die Oberflächenspannung außerhalb des Stacks und im Flowfield. Dadurch können Einlasskanäle verstopft werden. Außerdem kann es bei der PBOO basierten Membran, die vom ICVT Universität Stuttgart entwickelt wird, zur Auswaschung der Phosphorsäure auf der Membran und die Austragung des Katalysators kommen. Diese Effekte konnten nicht untersucht werden, weil keine PBOO-basierten Membranen zum Einsatz kamen.

Die Hochdruckbedüsung, die schon während der Antragstellung als eine Befeuchtungsmöglichkeit angedacht war, wurde aus verschiedenen Gründen bereits zu Beginn des Projektes verworfen. Zum einen wird aufgrund der angedachten offenen Bauweise und der damit einher gehenden Dichtungsproblematik eine drucklose Zuführung der Medien angestrebt. Außerdem bedeutet der Einsatz einer Hochdruckpumpe einen hohen apparativen und energetischen Aufwand, der der Gesamteffizienz des Systems nicht zuträglich ist.

Ultraschallbefeuchtung

Ein großer Vorteil der Ultraschallverdüsung ist die geringe Energieaufnahme zur Zerstäubung des flüssigen Wassers.

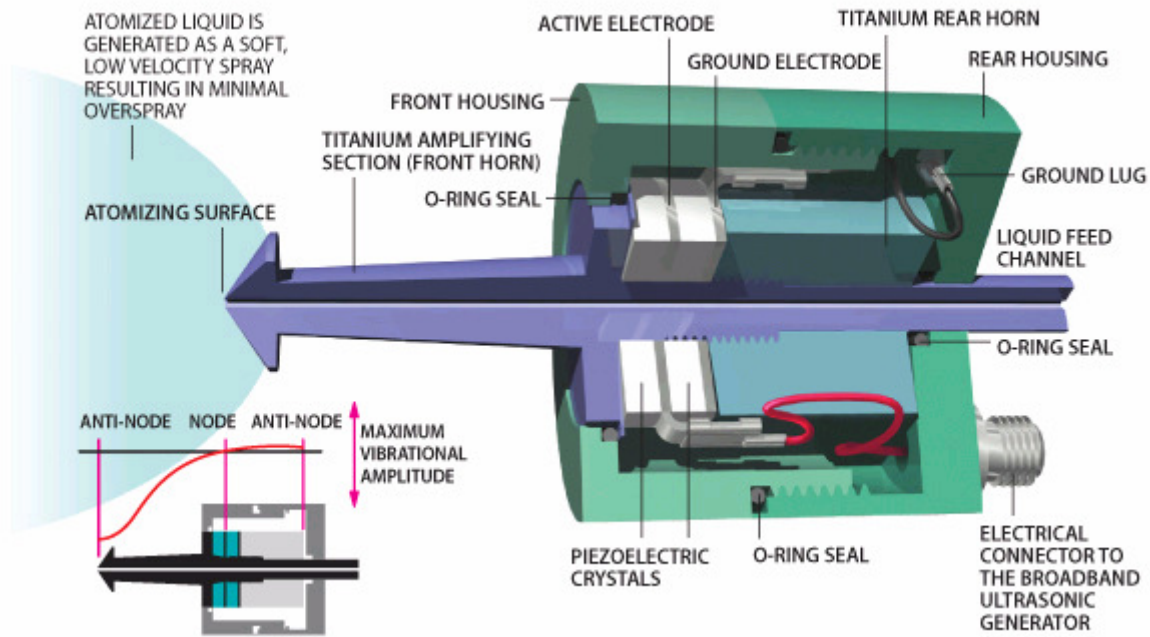


Abbildung 29: Ultraschalldüse; Quelle: Sono Tek

Die Düse (Abbildung 29) erzeugt mit Hilfe von Ultraschall einen Nebel aus Wasser. Ein gerichteter Druckluftstrahl mit leicht erhöhtem Druck dient dazu, einen kontrollierten, genau fokussierbaren Sprühstrahl zu erzeugen. Druckluft von üblicherweise 1 psi wird in die Diffusionskammer der Luftummantelung eingelassen und erzeugt einen gleichmäßigen Luftstrom entlang des Stammes der Düse. Der mit Hilfe von Ultraschall an der Spitze des Stammes erzeugte Nebel wird sofort vom Luftstrom mitgerissen. Ein justierbarer Mechanismus zur Fokussierung des Strahls erlaubt eine vollständige Kontrolle der Sprühbreite. Die äußere Begrenzung des Sprühstrahls ist bogenförmig. Die Breite des Bogens kann durch Herein- bzw. Herausdrehen am Fokussiermechanismus eingestellt werden. Der Abstand zwischen Düse und Substrat kann so variiert werden, dass er fast gleich 0 oder bis zu ca. 5 cm beträgt.



Abbildung 30: Ultraschalldüse im Betrieb

In Abbildung 30 ist die Ultraschalldüse der Firma Lechler während des Betriebs mit VE-Wasser und Luft als Trägermedium abgebildet. Wie oben beschrieben sieht man deutlich die Agglomeration des Wassers am Düsenausgang, was durch Temperierung der Düse teilweise zu vermeiden ist.



Abbildung 31: Ultraschalldüsen der Firma Lechler mit Oszillator; Quelle: Lechler

In Abbildung 31 ist die Ultraschalldüse bzw. der Zerstäuber Typ US1 der Firma Lechler abgebildet. Ein piezokeramisches Element wandelt elektrische Wellen in mechanische Schwingungen um. Die drucklos auf den Schwingkörper aufgebrachte Flüssigkeit bildet Kapillarwellen, aus denen feinste Tropfen abgenebelt werden. Die Vorteile liegen beim geringen Energieaufwand, der gleichmäßigen Zerstäubung von bis zu 1 l/h und der hohen Betriebssicherheit. Jeder Zerstäuber wird mit einem Oszillator angesteuert und hat eine Arbeitsfrequenz von 100 kHz.

Obwohl die Anschaffung der Ultraschalldüsen der Firma Lechler nicht bewilligt wurde und auch die Beschaffung aus anderen Mitteln aufgrund der Einstellung der Produktion des Gerätes nicht mehr möglich war, konnte durch Überlassung zweier Geräte durch einen früheren Projektpartner die Untersuchungen fortgesetzt werden.

Auswahl und Beschaffung Bipolarplattenmaterial (ZBT)

Eine wesentliche Komponente beim Bau eines Brennstoffzellenstacks stellt die Bipolarplatte dar. Einerseits ist sie zuständig für die Verteilung und Abführung der Reaktionsmedien, andererseits muss sie gute thermische und elektrische Leitfähigkeit aufweisen bei ausreichender thermischer und chemischer Widerstandsfähigkeit.

Im behandelten Projekt sind für die Wahl des Bipolarplattenmaterials zwei Parameter von besonderer Bedeutung. Zum einen muss das Bipolarplattenmaterial dem hier geforderten Temperaturbereich von mindestens 120 °C widerstehen. Herkömmliches Bipolarplattenmaterial für NTPEM-Brennstoffzellen ist für diesen Einsatzzweck nicht geeignet. Demzufolge kommt nur ein Material in Frage, das für HTPEM-Anwendungen entwickelt wurde. Am ZBT wird an der Entwicklung von Compoundmaterialien bestehend aus Polyphenylensulfid (PPS), Graphit und Russ auch für den erhöhten Temperaturbereich bis zu 180 °C gearbeitet. In einem am ZBT entwickelten mehrstufigen Heißpressverfahren wurde eine ausreichende Zahl von Plattenrohlinge (s. Abbildung 32) gefertigt. Das Material hat sich in durchgeführten Tests bezüglich Gasdichtigkeit, elektrischer Gasdichtigkeit und mechanischer Festigkeit als geeignet herausgestellt.

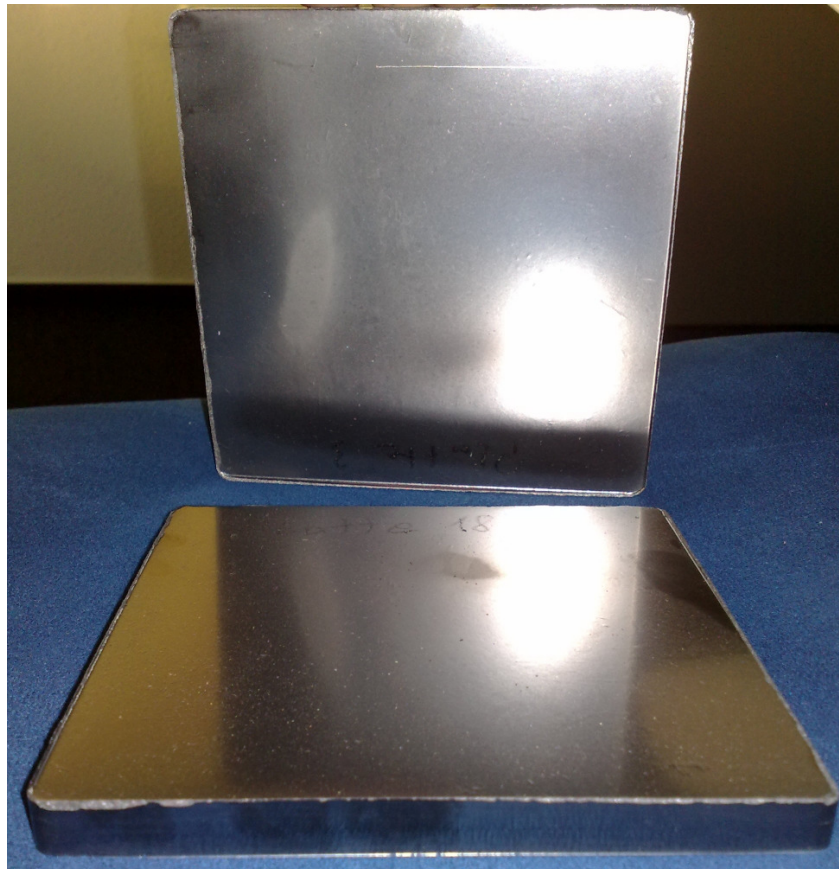


Abbildung 32: Bipolarplattenrohlinge aus PPS, Graphit und Ruß, 140 mm x 140 mm

Aufgrund der gleichzeitig angestrebten guten Bearbeitbarkeit konnte die in anderen Projektphasen entwickelte Flowfieldstruktur mittels einer Microfräse eingebracht werden. Detailaufnahmen von der vollständig gefertigten Bipolarplatte finden sich in den folgenden Kapiteln.

3.3.2 AP4: Aufbau und Vermessung MT-PEM-Kurzstacks Konzept I und II

Die beiden in Zusammenarbeit mit der Forschungsstelle 1 entwickelten Konzepte I und II wurden in diesem Arbeitspaket am ZBT final konstruiert, gefertigt, als 1-Zeller aufgebaut und in Teststandumgebungen integriert. Anschließend wurden diese in Betrieb genommen und vermessen.

Konzept I wurde von ZBT gänzlich neu konstruiert, da im konzipierten Design nicht auf vorhandene Konzepte zurückgegriffen werden konnte. Zudem war es notwendig einen neuartigen Teststand aufzubauen, der eine variable Verspannung des Stacks ermöglicht.

Konzept II basiert auf einem am ZBT etablierten Design für wassergekühlte Stacks, das für die besondere Art der Wassereinbringung adaptiert wurde. Gemäß den Simulationsergebnissen von Forschungsstelle I wurde die notwendigen Modifikationen vorgenommen.

3.3.2.1 Konzept I

In diesem Arbeitspaket wurde parallel zu den Aktivitäten bezüglich des 1-Zeller-Aufbaus eine Testvorrichtung für das neuartige MT-Stack-Design unter Berücksichtigung der gegenüber NTPEM- oder HTPEM-Brennstoffzellen geänderten Anforderungen an größtmögliche Flexibilität und Reproduzierbarkeit um- bzw. aufgebaut.

Aus vom ZBT hergestelltem Compound-Material wurden die Bipolarplattenrohlinge für den aufzubauenden MT-Stack heißgepresst. In die Plattenrohlinge wurde eine Gasverteilstruktur fräsbearbeitend eingebracht. Die Materialien wurden bezüglich ihrer Homogenität und Gasdichtigkeit auch nach der Fräsbearbeitung getestet.

Verschiedene Dichtungsmaterialien und Methoden zum Auftragen des Dichtungsmaterials wurden getestet. Das Dichtungsmaterial wurde dann maschinell mit einem Dispenser auf die Bipolarplatten aufgetragen.

Mit den gefertigten Bipolarplatten wurden erste Shortstacks unter Verwendung von projektfremden MEA im konzipierten Design aufgebaut und auf Dichtigkeit geprüft. Im bereits modifizierten bzw. neu aufgebauten Teststand wurde erste Systemtests absolviert und Strom-/Spannungskurven aufgenommen.

Des Weiteren wurde mit den Erkenntnissen der Simulationen der Forschungsstelle 1 die Fertigung der Hutzen für die Befeuchtungsgehäuse vorgenommen.

3.3.2.2 Teststandertüchtigung für Konzept I

Um verschiedene Konzepte und Stack-Designs testen zu können, wurde zunächst eine Teststandumgebung gebaut und in Betrieb genommen, die einen schnellen Einbau ermöglicht, aber auch die Möglichkeit bietet, verschiedene Parameter, wie vor allem den Anpressdruck, variieren zu können.

Weitere Vorteile, die eine solche Einrichtung bietet, sind:

- schnelle Montierbarkeit verschiedener Designs von BPP, MEA und Dichtungen,
- gleichermaßen geeignet für Einzeller und Mehrzeller,
- Temperierbarkeit der Endplatten,
- variabler und stufenlos einstellbarer Anpressdruck,
- flächig gleichmäßige Verteilung der Anpresskraft,
- hohe Reproduzierbarkeit bezüglich der Versuchsparameter. In Abbildung 33 ist die pneumatisch betriebene Presse dieses Versuchsaufbaus dargestellt.

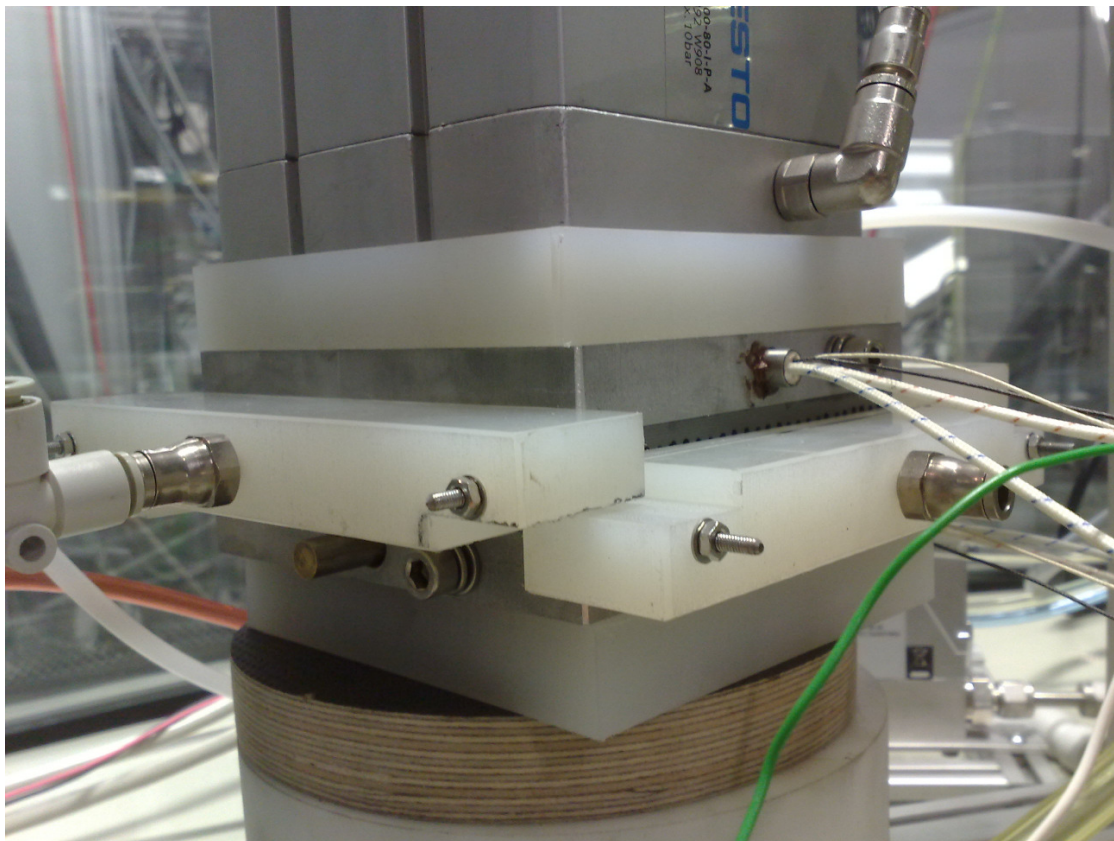


Abbildung 33: Messpresse

Für den Einzeller erfolgt die Zuführung der Speisegase über Leitungen und Gasverteilstücke aus Teflon. Erkennbar sind die elektrischen Anschlüsse für die Heizpatronen der Endplattenbeheizung und der Hydraulikzylinder (oben).

Dem ZBT steht damit eine druckvariable Testapparatur für die verschiedenen MT-Konzepte zur Verfügung.

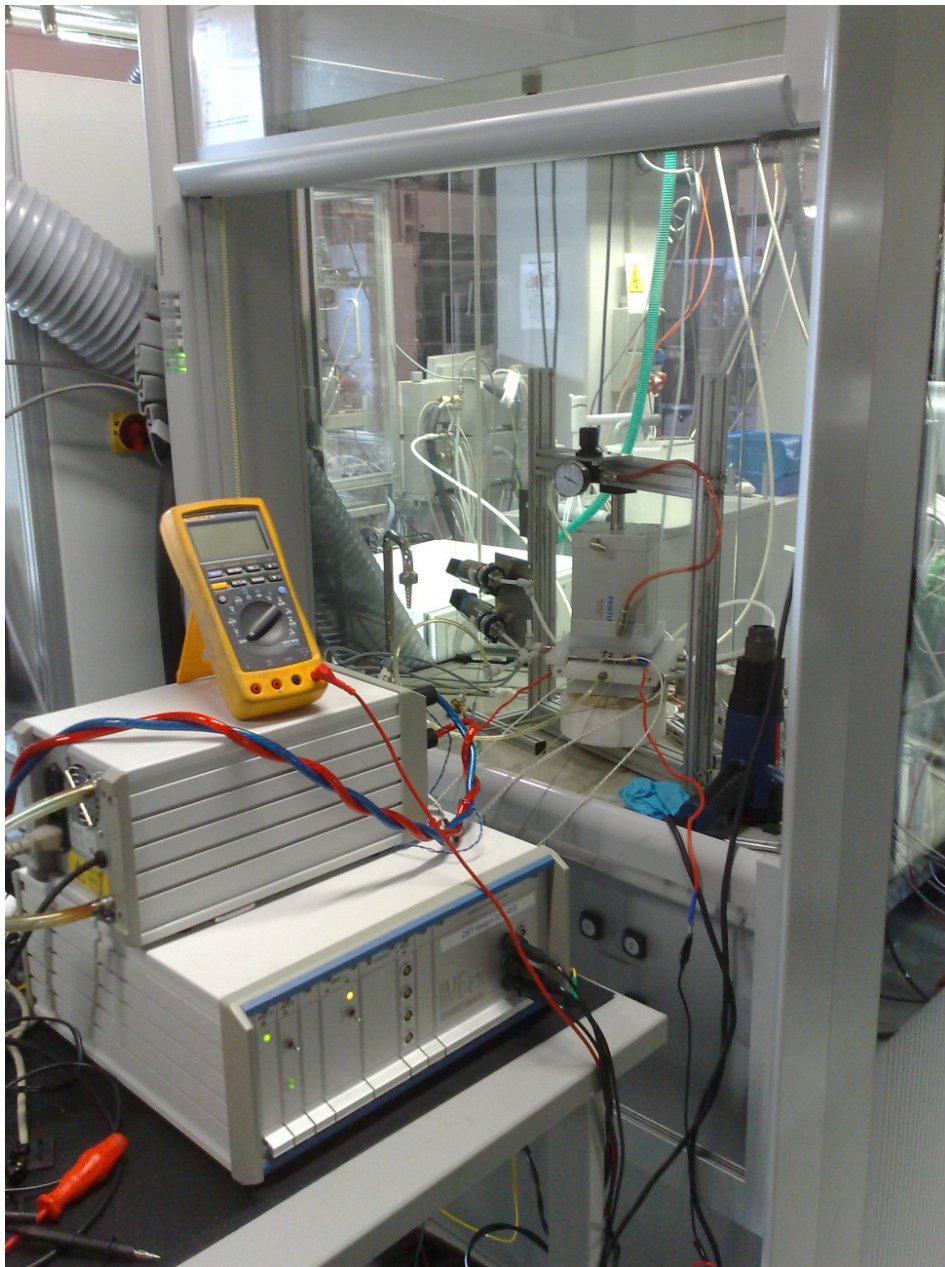


Abbildung 34: Messpresse im Teststand, im Vordergrund Impedanzmessinstrumentarium

In Abbildung 34 ist die Integration der Messpresse in einen fahrbaren Teststand zu erkennen. Im Vordergrund sind weitere elektrochemische Messinstrumente zur Impedanzmessung angeordnet. In Ermangelung von MT-MEA aus dem Projekt wurden verschiedene MEA von Fremdherstellern getestet. Damit konnte die Funktionsweise der Apparatur erfolgreich getestet werden.

3.3.2.3 Kraft-Weg-Verhalten Konzept I

Da das Kraft-Weg-Verhalten der neu entwickelten Bipolarplatten im Zusammenspiel mit Dichtungen und MEA noch nicht bekannt war, wurden Versuche bezüglich des optimalen Anpressdruckes durchgeführt, s Abbildung 35.

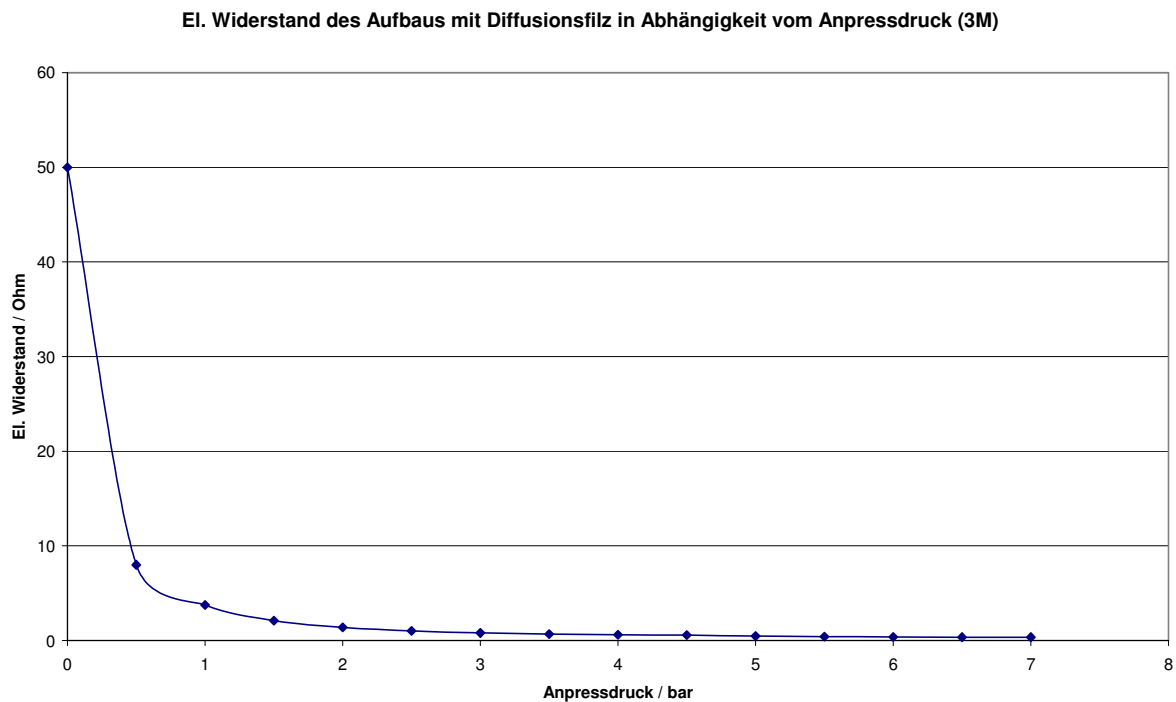


Abbildung 35: EI. Widerstand des Zellstapels mit Diffusionsfilz abhängig vom Anpressdruck

In Abbildung 35 ist der Widerstand des Stapels bestehend aus Bipolarplatte und Diffusionsfilz als Funktion des Anpressdruckes dargestellt. gute Leitfähigkeiten lassen sich ab 2-3 bar erzielen. Aufgrund der Variabilität der Messvorrichtung kann für neu eingesetzte MEA schnell und flexibel das jeweilige Kraft-Weg-Verhalten untersucht werden.

3.3.2.4 Vermessung verschiedener MEA im Konzept I

Nach der Inbetriebnahme der Presse und Fertigung, Zusammenbau, Ermittlung Anpresskraft konnten erste Einzeller im neuen Konzept im Betrieb untersucht werden. Als Prüflinge wurden von Teilprojekt 3 verschiedene MEA im konzipierten Design zur Verfügung gestellt.

In Abbildung 36 ist die U/I-Kennlinie einer MEA basierend auf dem Typ Solvay/Aquivion mit einer Dicke von 50 μm dargestellt und darauf aufgelegter Gasdiffusionselektrode (GDE) draufgelegt. Die Speisegase wurden mittels Hohlkammerbefeuchtern zu nahezu 100 % befeuchtet und der Brennstoffzelle drucklos zugeführt.

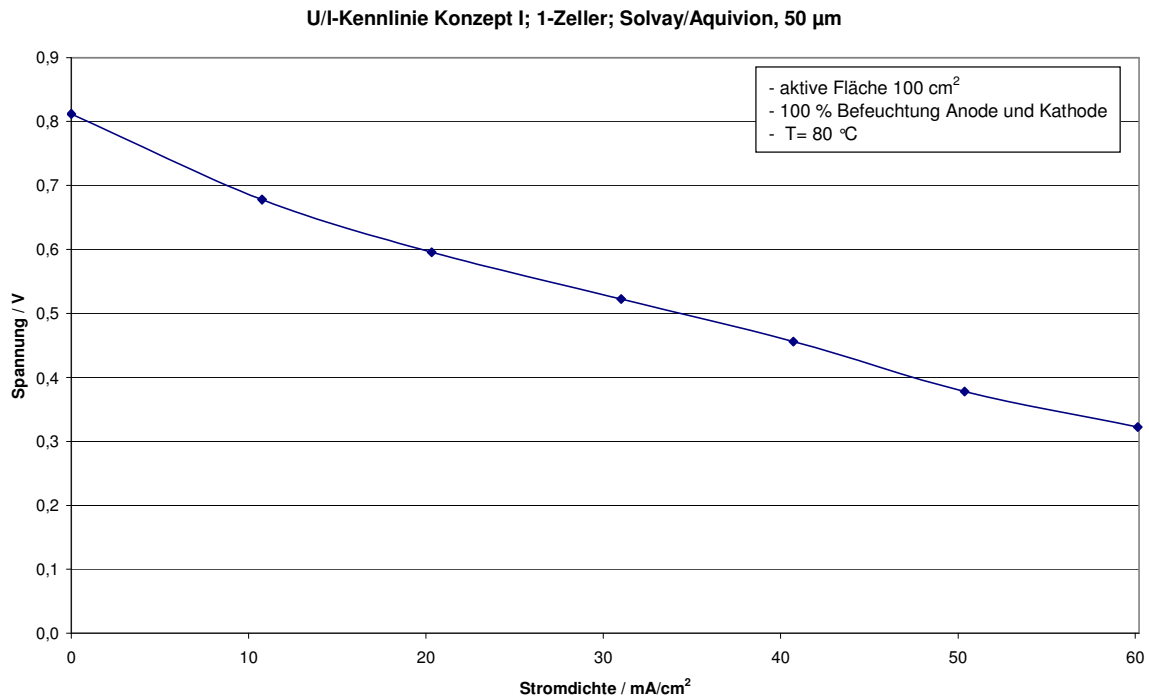


Abbildung 36: Solvay/Aquivion MEA

Die max. Stromdichte beträgt lediglich 60 mA/cm^2 , was auf die hohe Dicke der Membran von $50 \mu\text{m}$ zurückzuführen ist. Die Ergebnisse wurden durch Untersuchungen in TP3 bestätigt. Demzufolge ist die unbefriedigende Leistung nicht auf Defizite im Versuchsaufbau oder dem Design der Brennstoffzelle zurückzuführen. Um dieses zu bestätigen wurde in einem weiteren Versuch eine Niedertemperatur-MEA von 3M eingebaut. In Abbildung 37 ist die UI-Kennlinie dargestellt.

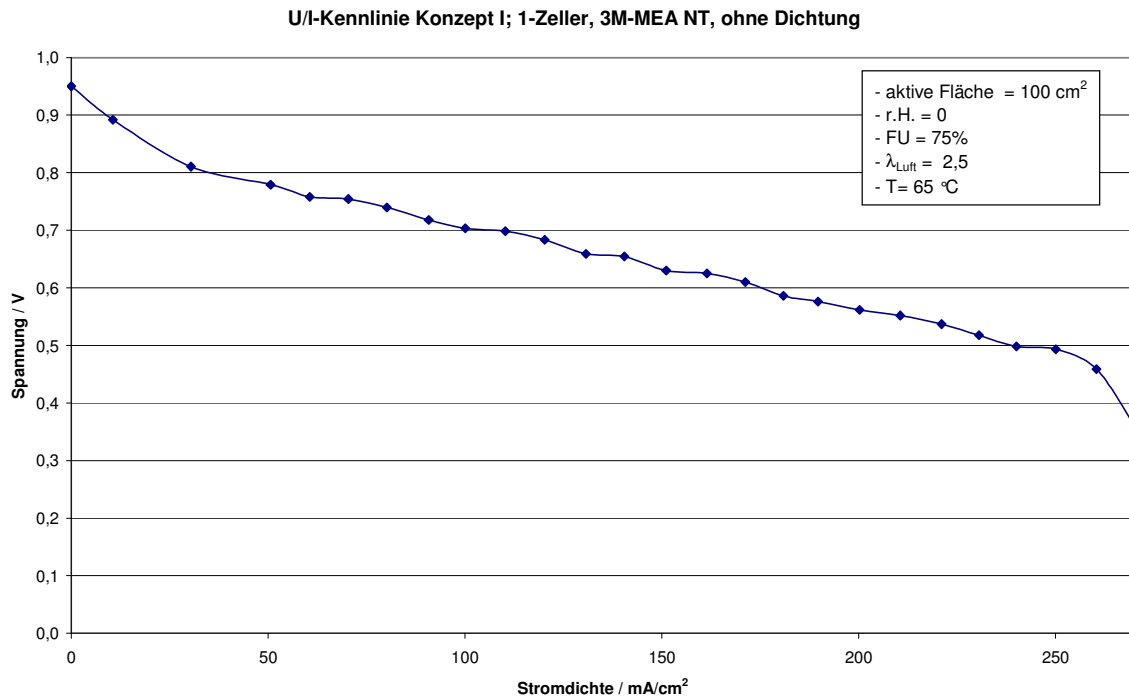


Abbildung 37: U/I-Kennlinie einer 3M-MEA als 1-Zeller im der pneumatischen Messapparatur

Wie deutlich zu erkennen, zeigt sich diese MEA deutlich leistungsfähiger als die MEA auf Basis von Solvay/Aquivion. Mit einer Stromdichte von ca. 250 mA/cm² erreicht der Aufbau eine Leistung in der Größenordnung des ZBT-Standards mit entsprechender MEA. Angesichts der Tatsache, dass die Komponenten wie Dichtungen, MEA und GDL (gas diffusion layer) noch nicht optimal aufeinander abgestimmt sind und die MEA unbefeuchtet betrieben wurde, ist dieses ein akzeptables Ergebnis.

Grundsätzlich zeigte sich der eingerichtete Versuchsaufbau als geeignet, entweder mit in den anderen Teilprojekten entwickelten MEA oder mit kommerziell erhältlichen NT-MEA, das neuartige MT-Konzept in Betrieb zu nehmen und zu testen.

3.3.2.5 Mechanischer Aufbau Konzept II

Die theoretischen Grundlagen für den Aufbau des Konzeptes II wurden in Kap. 3.2.4 bereits ausführlich erläutert. Der grundlegende Unterschied zu Konzept I besteht in der Tatsache, dass ein vorhandenes Stack-Design adaptiert werden kann, um das neue Konzept der Kühlung und Befeuchtung der Brennstoffzelle mit flüssigem Wasser für Mitteltemperatur-MEA zu realisieren. Konträr zu Konzept I wird hier nicht über mechanische Zerstäubung und Eintrag über die Gasseite auf die aktiven Bereich der Brennstoffzelle die Befeuchtung und Kühlung realisiert, sondern über den flüssigen Eintrag über die Kühlstruktur eines vorhandenen Designs.

Ausgehend vom berechneten Durchmesser sollte in das am ZBT etablierte Wasserkühlungsdesign mit 50 cm² aktiver Fläche eine Bohrung von einem Kühlkanal durch die Platte in die Gasverteilstuktur der aktiven Seite (Kathode) eingebracht.

Mit Hilfe einer Pumpe kann dann über den Weg des Kühlwassers das Wasser zunächst zur Bohrung transportiert werden. Aufgrund des Druckunterschiedes von Flüssig- zu Gasseite wird das Wasser beim Austritt fein zerstäubt und kommt mit der MEA und den Gasdiffusionslagen in Kontakt.

Um zu verhindern, dass Wasser tiefer in die Kühlkanäle gelangt, wurden diese in Flussrichtung hinter den Bohrungen mit Silikon abgedichtet, s. Abbildung 38.



Abbildung 38: ZBT-Standard-Design, Wasserkühlseite mit Silikonabdichtungen

Nach dem geschilderten Konzept wurde am ZBT ein 1-Zeller mit Niedertemperatur-MEA aufgebaut und in ein Teststand eingebaut. Zur elektrischen Beheizung wurden in die Endplatten Heizpatronen integriert. Eine Pumpe zur Aufbringung des in Kap. 3.2.4 berechneten Druckes und der zur Kühlung notwendigen Wassermenge wurde beschafft und ebenfalls in den Teststand eingebaut.

3.3.2.6 Vermessung von NT-MEA in Konzept II

In Abbildung 39 ist die U/I-Kennlinie des 1-Zellers mit NT-MEA im Teststand am ZBT dargestellt.

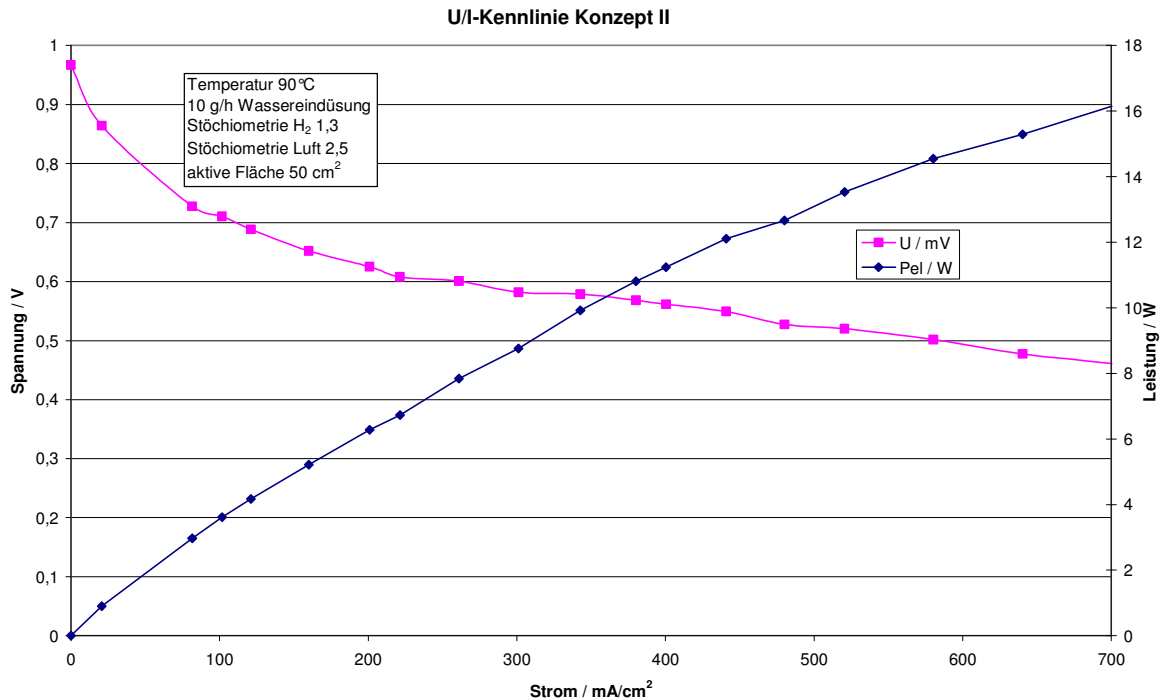


Abbildung 39: U/I-Kennlinie des Konzeptes II

Die prinzipielle Tauglichkeit des Konzeptes konnte dargestellt werden wie der U/I-Kennlinie entnommen werden kann. Die Leistungsdichte entspricht der Größenordnung nach dem ursprünglichen Standard-Design mit konventioneller Flüssigkühlung und externer Befeuchtung der Gase.

Jedoch ist dieses Konzept nicht weiter verfolgt worden, da bei der relativ kleinen aktiven Fläche des ZBT-Standarddesign es aus fertigungstechnischen Gründen nicht möglich ist, die Anzahl der Durchtrittslöcher im geforderten kleinen Durchmesser zu fertigen.

Außerdem fehlen wesentliche Erkenntnisse beim Verhalten des Konzeptes beim Betrieb über 100°C, der aufgrund des ersatzweisen Einsatzes von NT-MEA nicht erfolgen konnten.

3.3.3 AP7: Aufbau MT-PEM-Stack Konzept I im Bereich über 100 W_{el}

Die in Arbeitspaket 6 durchgeführte detaillierte Konstruktion diente als Ausgangsbasis für den Aufbau des MT-PEM-Stack-Funktionsmuster im Bereich über 100 W_{el}. Zunächst wurde die Anzahl der benötigten Bipolarplatten im Heißpressverfahren gefertigt und fräzbearbeitend mit der notwendigen Gasverteilstruktur ausgestattet, s. Abbildung 40. Mit dem im vorangegangenen

Arbeitspaket getesteten maschinellen Dispenser-Verfahren wurden Doppeldichtungsbahnen aus Silikon aufgebracht.

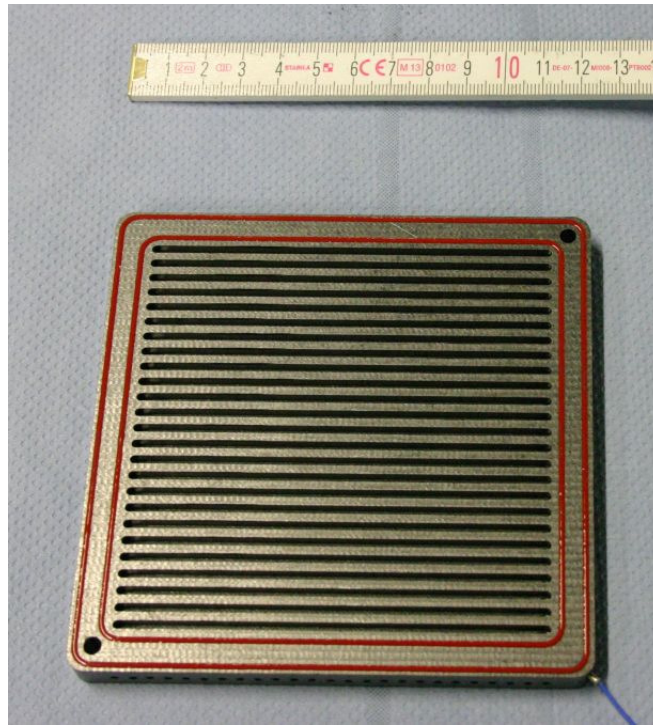


Abbildung 40: Bipolarplatte mit nach dem Dispenser-Verfahren aufgetragenen Silikon-Dichtungen

Seitlich wurden Bohrungen eingebracht, um das Eintreten der Speisegase und der Wassertropfen zu ermöglichen, s. auch Abbildung 42. Gut erkennbar ist das kammförmige Flow Field, das eine möglichst gradlinige Führung des Gas-Tröpfchen-Aerosols gewährleisten soll.

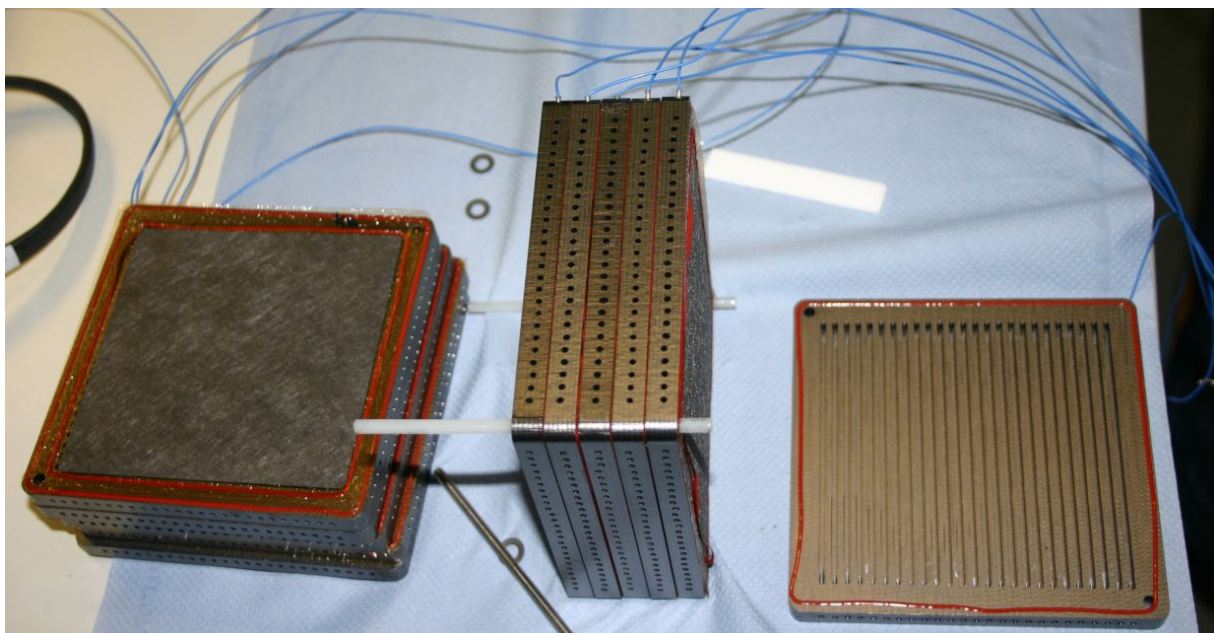


Abbildung 41: Demontierter Stack bei Versuchsende

In Abbildung 41 ist die Flow Field-Seite, eine Seitenansicht und die Gasdiffusionslage (GDL) zu erkennen. Das erkennbare dünne Silikonröhrchen dient als Montagehilfe zur besseren Assemblierung. Das Foto wurde nach der Demontage aufgenommen.



Abbildung 42: Seitenansicht MT-Stack

Abbildung 42 zeigt den komplett aufgebauten MT-Stack mit 10 aktiven Zellen.

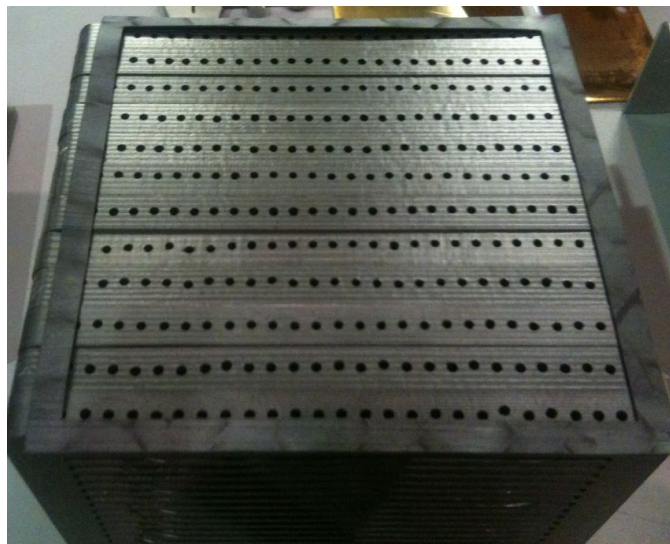


Abbildung 43: Seitenansicht mit aufgelegter Laser cut Dichtung

In Abbildung 43 ist eine Flanke des Stacks mit aufgelegter Laser geschnittener Dichtung aus Fluorkarbon-Kautschuk (FKM) zu erkennen.

Neben dem Aufbau des Stacks mussten auch die Gashutzen für die flächig möglichst gleichmäßige Verteilung der Speisegase gefertigt werden.

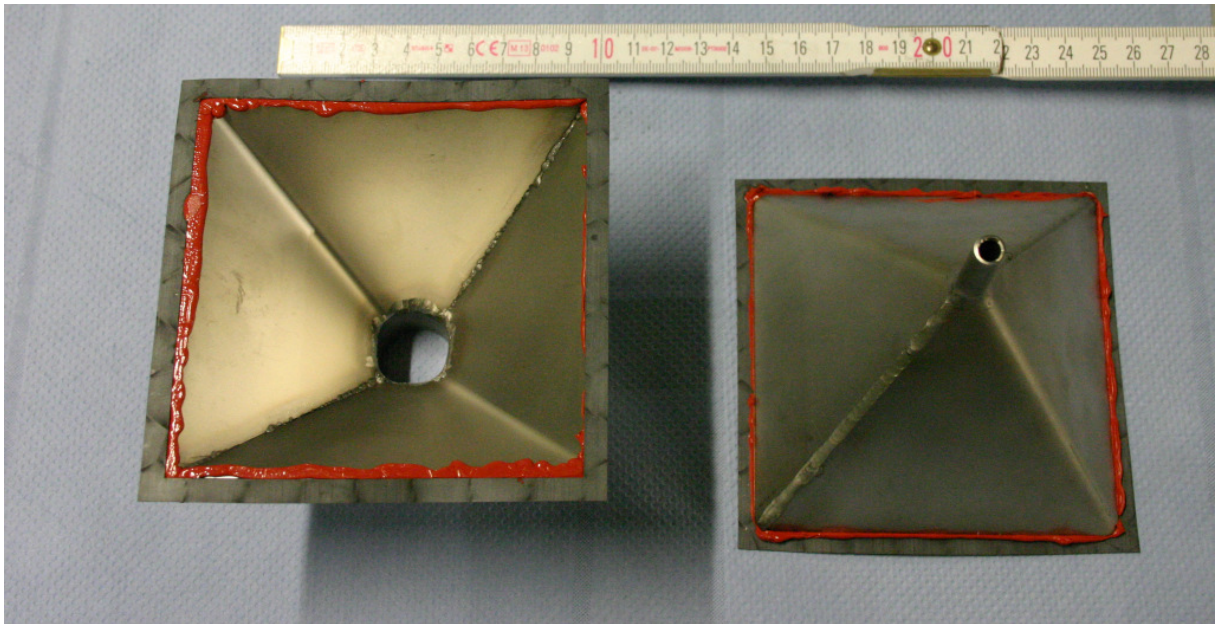


Abbildung 44: Gashutzen mit Dichtung und Silikonverklebung (rot)

Die Hutzen wurden als Schweißkonstruktion ausgeführt und aus Edelstahlblechen zur Vermeidung von Korrosion ausgeführt. In Abbildung 44 sind die Hutzen mit aufgeklebten Dichtungen zu sehen.



Abbildung 45: Seitenansicht mit aufgesetzter Gashutze

In Abbildung 45 ist eine Gashutze positioniert auf der Flanke des Stacks abgebildet.



Abbildung 46: voll montierter Stack mit Gashutzen und Blechverklebung

Um die Hutzen fest auf dem Stack zu befestigen, wurden Klemmbleche angefertigt, mit deren Hilfe die Gashutzen in ihrer Position mit Gewindestangen fixiert wurden, s. Abbildung 46 und Abbildung 47.

3.3.4 AP8: Betrieb des Funktionsmusters

Aufgabe dieses Arbeitspaket war die Inbetriebnahme des im vorangegangenen Arbeitspaket aufgebauten Funktionsmusters unter Integration der notwendigen Peripheriekomponenten. Im Betrieb sollten dann wichtige Erkenntnisse bezüglich der grundsätzlichen Tauglichkeit des Konzeptes, des Aufheizverhaltens, der Leistungsentfaltung und erste Erfahrungen bezüglich Betriebsstrategien entwickelt werden.

Einschränkend muss erwähnt werden, dass das Funktionsmuster nicht mit MT-MEA aus dem Projekt bestückt wurde, da diese zum Zeitpunkt nicht in ausreichender Menge, Größe und Leistungsfähigkeit zur Verfügung standen. Wie schon im vorangegangenen Kapitel erläutert, wurde deswegen auf kommerziell erhältliche NT-MEA zurückgegriffen. Damit lassen sich zwar wichtige Aspekte des Konzeptes experimentell untersuchen, jedoch bestehen weitreichende Einschränkungen in der

Tatsache, dass NT-MEA nicht dauerhaft über 80°C betrieben werden sollten. Demzufolge kann das Konzept der Ultraschallbefeuchtung nicht im anfänglich spezifizierten Temperaturfenster geprüft werden. Dadurch kommt möglicherweise der Effekt der Verdampfungskühlung nicht in dem Maße zum Tragen, wie es der Grundidee des MT-Konzeptes entspricht.

Jedoch kann der grundsätzliche Betrieb des MT-Konzeptes mit quasi offenen Elektroden und Ultraschallbefeuchtung überprüft werden und als Ausgangsbasis für weitere Entwicklungen dienen, wenn zukünftig leistungsfähige MT-MEA zur Verfügung stehen.

Im folgenden werden die durchgeführten Arbeiten und die dabei gewonnenen Erfahrungen dargestellt.

Inbetriebnahme

Zur Inbetriebnahme wurde der aufgebaute 10-Zeller-Stack in die pneumatische Testvorrichtung Versuchsstand eingebaut, s. Abbildung 47. Im Bild sind die beiden Ansaughutzen für Anode (links) und Kathode (rechts) zu erkennen. In der rechten Bildhälfte ist der Ultraschallbefeuchter für die Kathode zu erkennen.

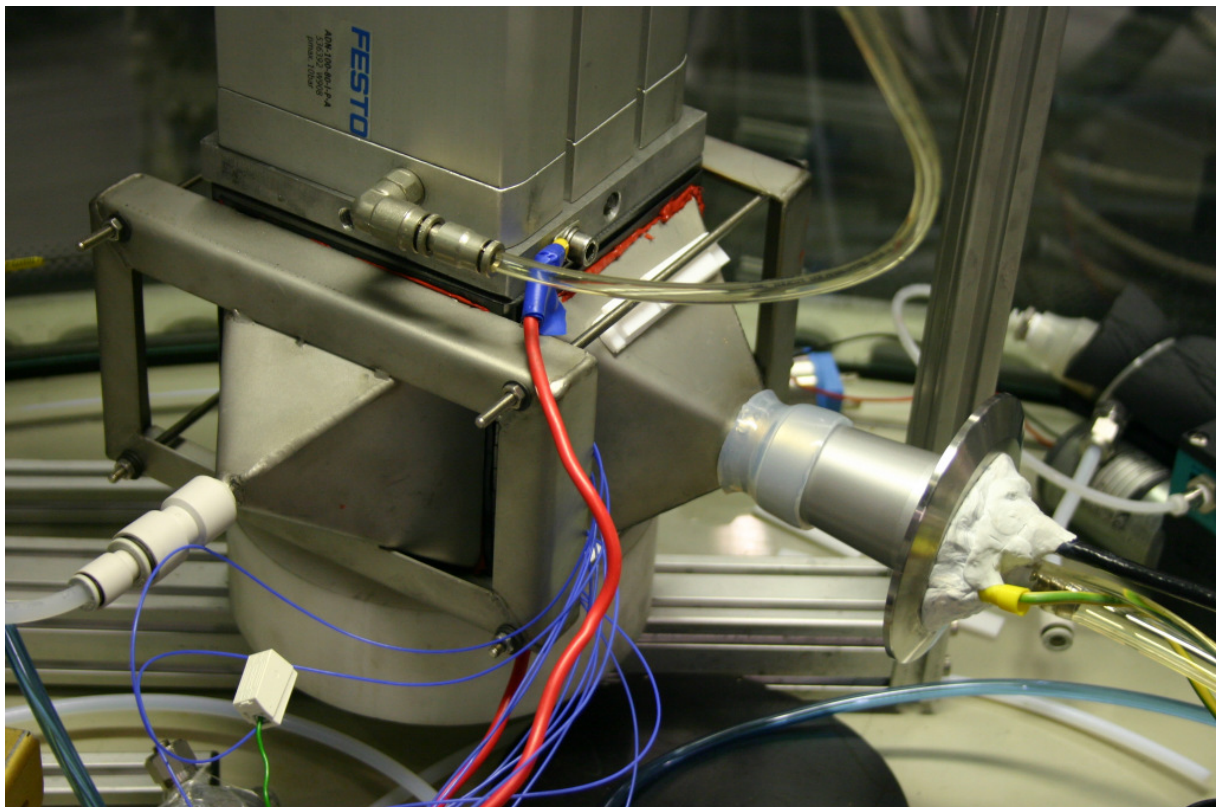


Abbildung 47: 10-Zeller mit Ansaughutzen und Befeuchter im Teststand

Der aufgebrachte Anpressdruck beträgt 6 bar und stellt einen guten Kompromiss zwischen Dichtigkeit und elektrischer Leitfähigkeit dar. Dieser Zusammenhang war in Kap. 3.3.2 bereits erläutert worden.

Die Befeuchtung wurde in die Zufuhr der Kathodenluft integriert, da auf der Kathodenseite der Volumenstrom zum Transport der Wassertropfen wesentlich größer als auf der Anode ist.

Um eine möglichst präzise und reproduzierbare Versorgung mit den notwendigen Speisegasen Luft und Wasserstoff zu gewährleisten, erfolgte die Dosierung anstelle der für das Gesamtsystem vorgesehenen Pumpen und Gebläse zunächst mit elektronischen Massenflussreglern.

Nach der Beaufschlagung des Stacks mit Luft und Wasserstoff konnte zunächst festgestellt werden, dass alle 10 Einzelspannung eine Leerlaufspannung von ca. 0,9 V erreichten, was darauf schließen lässt, dass im Leerlauf eine Versorgung aller Zellen gewährleistet wird und keine größeren Undichtigkeiten von Zelle zu Zelle vorhanden sind.

Allmählich wurde dann unter Beobachtung der Einzelspannungen der Strom erhöht, wodurch sich durch die damit einhergehende Wärmeproduktion eine Temperaturerhöhung des Stacks einstellte. Gleichzeitig wurde Wasser zudosiert, um den notwendigen Feuchtegrad der MEA sicherzustellen und eine Überhitzung des Stacks zu verhindern.

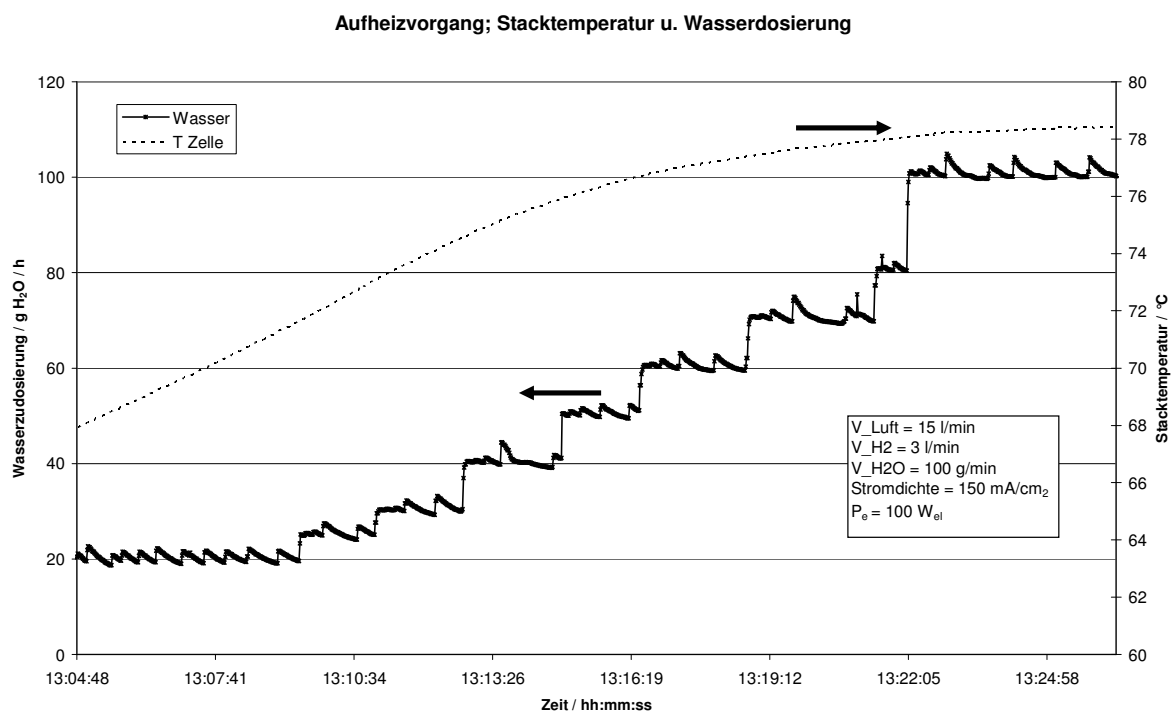


Abbildung 48: Aufheizvorgang und Regelverhalten des 10-Zellers

In Abbildung 48 ist dargestellt, wie sich die Stacktemperatur erhöht, bei einer Wassermenge von 100 g/h jedoch asymptotisch in einen Betriebstemperatur von 78 °C übergeht. Ein wichtiges Kriterium für die Umsetzbarkeit des Konzeptes war die Frage, ob die entstehende Abwärme hinreichend aus dem Stack abgeführt

werden kann. Damit eng verbunden ist auch die Frage, wie sich das Regelverhalten des Stacks darstellt.

Die Bemessung der Wassermenge wird so gewählt, dass bei der herrschenden Temperatur theoretisch eine 100%ige Befeuchtung des Kathodenluftstromes möglich ist.

Da sich dieser Betriebspunkt bei ca 75°C-78°C als stabil erwies, konnte eine erste Stromspannungskurve aufgenommen werden, s. Abbildung 49. Die Stöchiometrie lag auf der Kathodenseite bei 3, auf der Anodenseite bei 5. Die maximale Stromdichte betrug über 250 mA/cm² bei einer Spannung von knapp 5 V, was einer Einzelspannung von 500 mV pro Zelle entspricht. Der typische Verlauf ist gut erkennbar. Im Vergleich zu einer Stromspannungskurve im ZBT-Standarddesign mit NT-MEA von 3M wird jedoch nicht das Leistungsniveau erreicht, das bei mehr als der doppelten Stromdichte liegt. Die elektrische Leistung betrug maximal 123 W_{el.}.

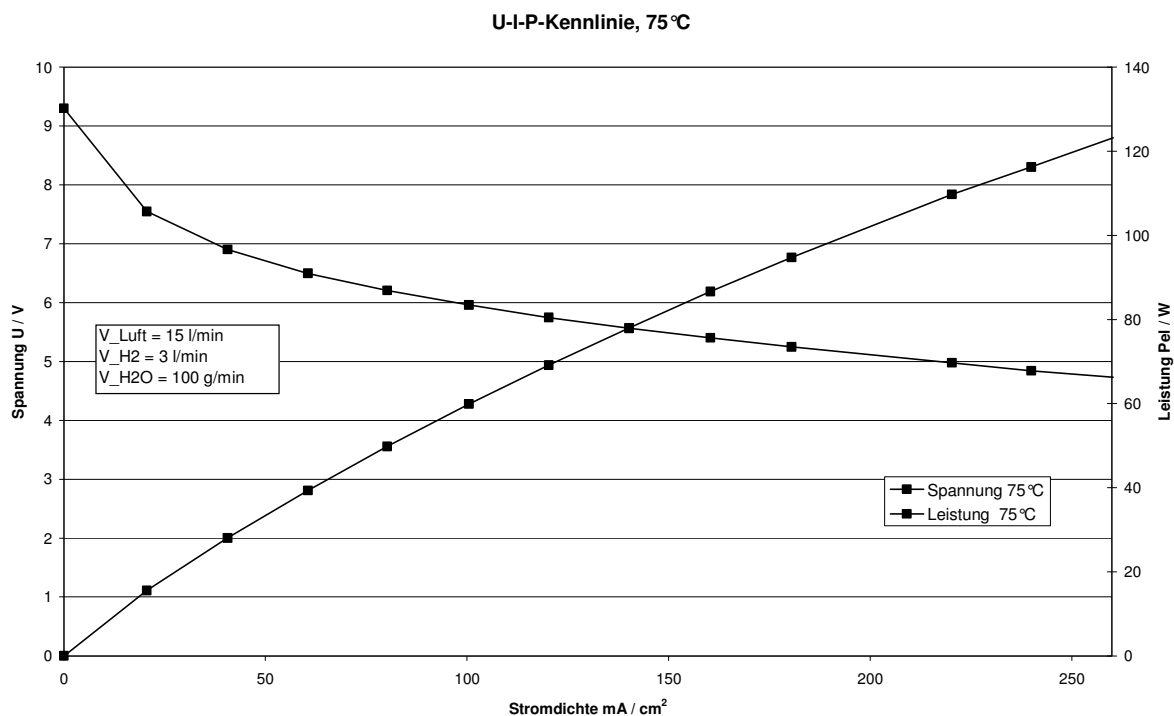


Abbildung 49: U-I-P-Kennlinie bei 75°C

Da der ursprünglich vorgesehene Temperaturbereich 120°C mit NT-MEA nicht realisierbar war, wurde die maximale Betriebstemperatur auf 95°C beschränkt. Eine bei 95°C aufgenommene Strom-/Spannungs- und Strom-/Leistungskurve ist denjenigen bei 75°C in Abbildung 50 gegenüber gestellt. Im unteren Bereich ist zu erkennen, dass die Leistungsfähigkeit bei 95°C höher liegt, ab einer Stromdichte von 210 mA/cm² kehrt sich dieser Effekt jedoch um.

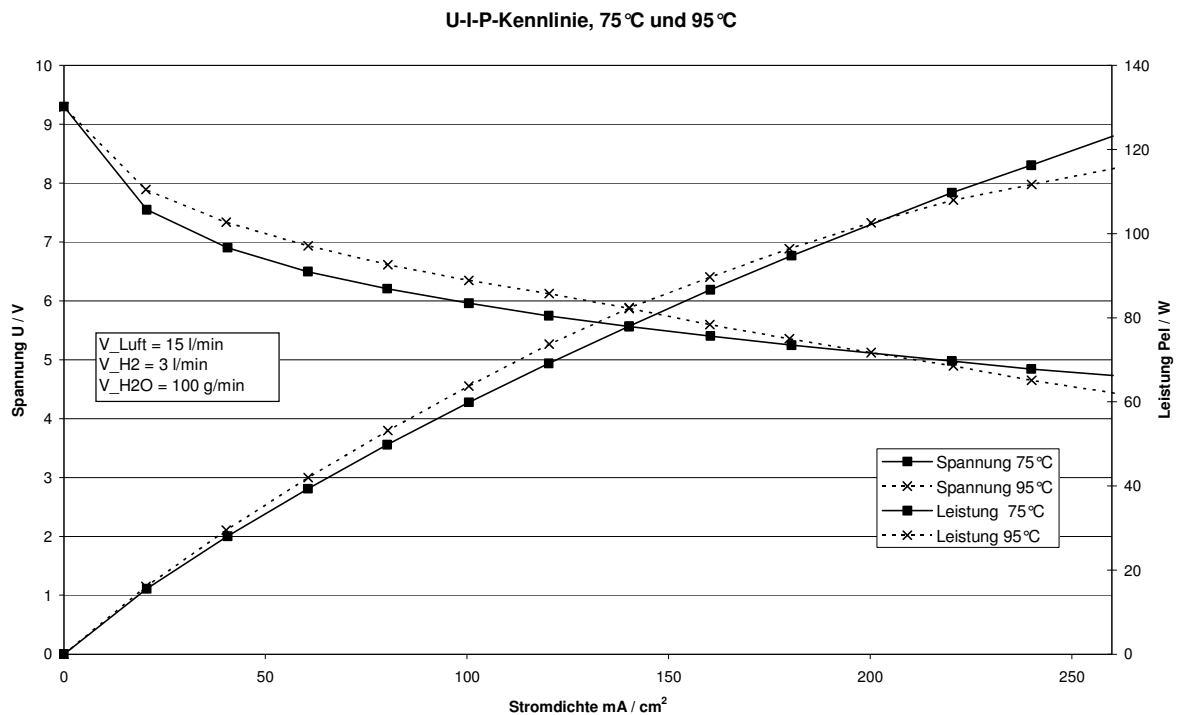


Abbildung 50: Gegenüberstellung U-I-Kennlinie bei 75°C und 95°C

Die Ursache für die Verschlechterung kann in der möglicherweise schlechteren Protonenleitfähigkeit liegen. Denn aufgrund der höheren Temperatur und der konstant gehaltenen Wassermenge steigt die Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasser überproportional an. Damit verringert sich die relative Feuchte und verursacht ein größeres Feuchtigkeitsgefälle, wodurch es zu einem kontinuierlichen Austrocknen der Membran kommen kann.

Dauerbetrieb

In einem Dauerbetrieb über einen Zeitraum von 3 Stunden wurde die zeitliche Stabilität des Stacks untersucht. In Abbildung 51 ist der zeitliche Verlauf von Spannung, Strom und Leistung und der Stacktemperatur dargestellt.

Es ist gut zu erkennen, dass sich die Stacktemperatur konstant auf ca. 75°C stabilisiert. Daraus lässt schließen, dass sich die frei werdende Abwärme über die Kühlung durch das Luft/Tröpfchen-Aerosol abführen lässt. Auch ist die Befeuchtung der MEA offensichtlich ausreichend. Andererseits sind auch leichte Fluktuationen in der Gesamtspannung zu erkennen.

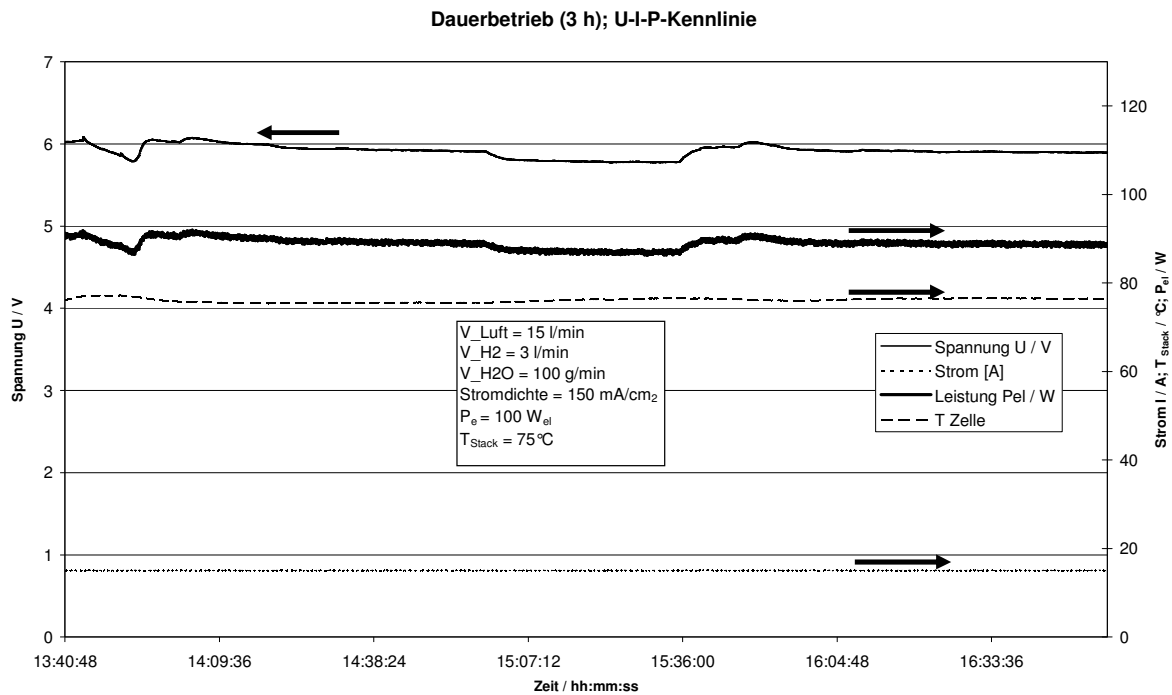


Abbildung 51: Dauerversuch des 10-Zeller-Stacks über 3 Stunden

Um diese Schwankungen genauer zu untersuchen wurden die Einzelspannungen des 10-Zellers im oben beschriebenen Dauerversuch graphisch detaillierter dargestellt, s. Abbildung 52.

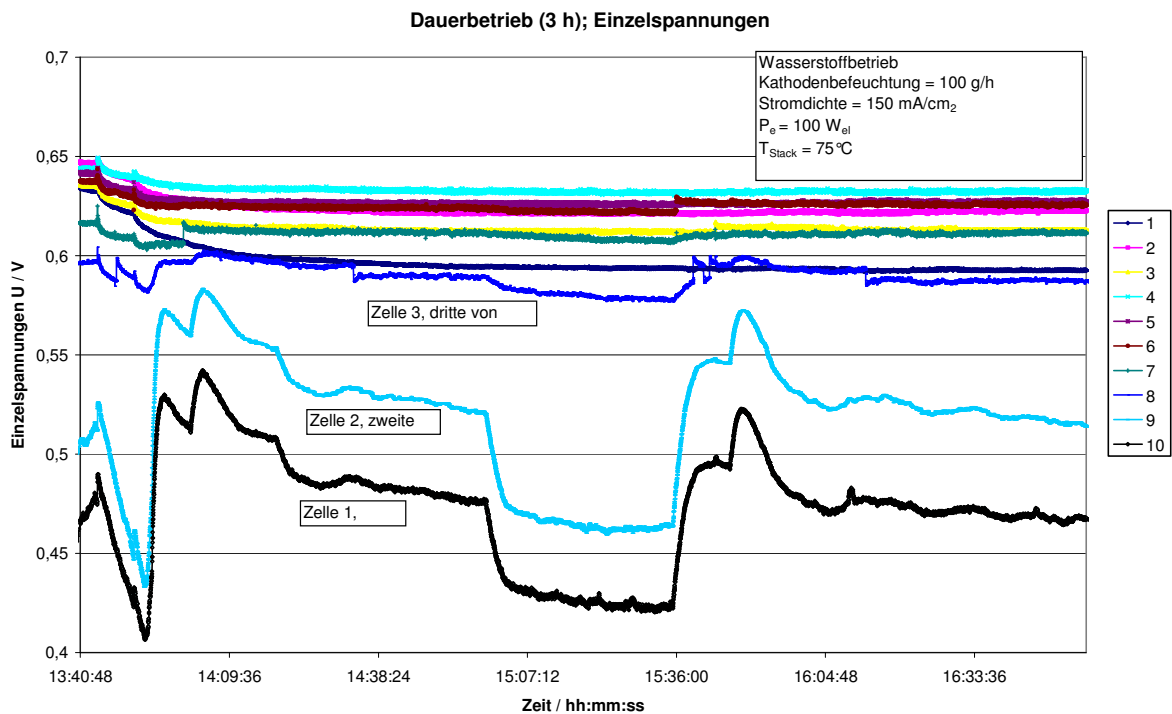


Abbildung 52: Verteilung der Einzelspannungen im Dauertest über 3 Stunden

Deutlich zu erkennen ist, dass die Zellen Nr. 1, 2 und 3 die geringsten Spannungen und große zeitliche Schwankungen zeigt.

Die restlichen 7 Zellen liegen relativ homogen in einem Bereich von 590 bis ca. 630 mV. Es sind auch kaum zeitlichen Schwankungen zu konstatieren. Auffällig ist dabei, dass Zelle 1 die räumlich unterste Zelle ist, gefolgt von Zelle 2 und Zelle 3.

Der Abfall der drei schwächsten Zellen gegenüber dem Rest lässt sich möglicherweise durch eine Agglomeration der Aerosoltropfen im Bereich des Eintritts in die Gaskanäle erklären. Denn es ist anzunehmen, dass der Strom aus Luft und mitgerissenen Tropfen auf die Seitenflanke des Stacks prallt und zwar ein großer Teil der Tropfen auf Stromfadenbahnen in die Gaskanäle gelangt, jedoch auch Tropfen auf die Seitenfläche und Stege prallen und es aufgrund der Oberflächenspannung zu einer Filmbildung kommt. Aufgrund von Gravitation bewegt sich dieser Film nach unten und verschließt den Eintritt in die Gaskanäle. Aus diesem Grund verschlechtert sich die Versorgung mit Frischgas. Aufgrund des sehr geringen Druckverlustes kann der Wasserfilm nicht von der Kathodenluft durchbrochen werden und diese sucht sich deswegen den Weg in Kanäle, wo sich kein hinderndes Wasser befindet.

Als Gegenmaßnahme zur Vermeidung des Wasserfilms auf den Einlässen zu den unteren Zellen wurde der Stack gedreht, so dass sich keine Wasseransammlungen im unteren Bereich bilden konnten. Aufgrund der konstruktiven Gegebenheiten der Messvorrichtung war es lediglich möglich, den Aufbau um 45° zu drehen, s. Abbildung 53. Jedoch konnte eine deutliche Verbesserung erzielt werden.

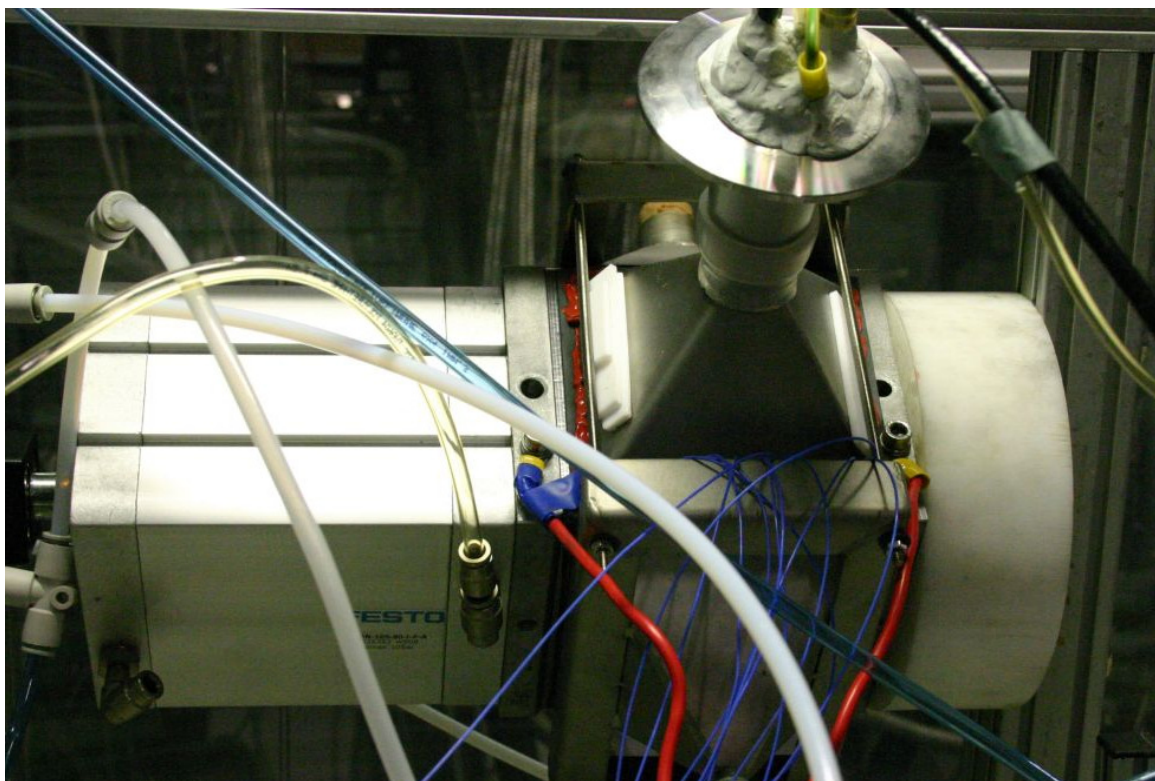


Abbildung 53: um 45° gedrehter Versuchsaufbau

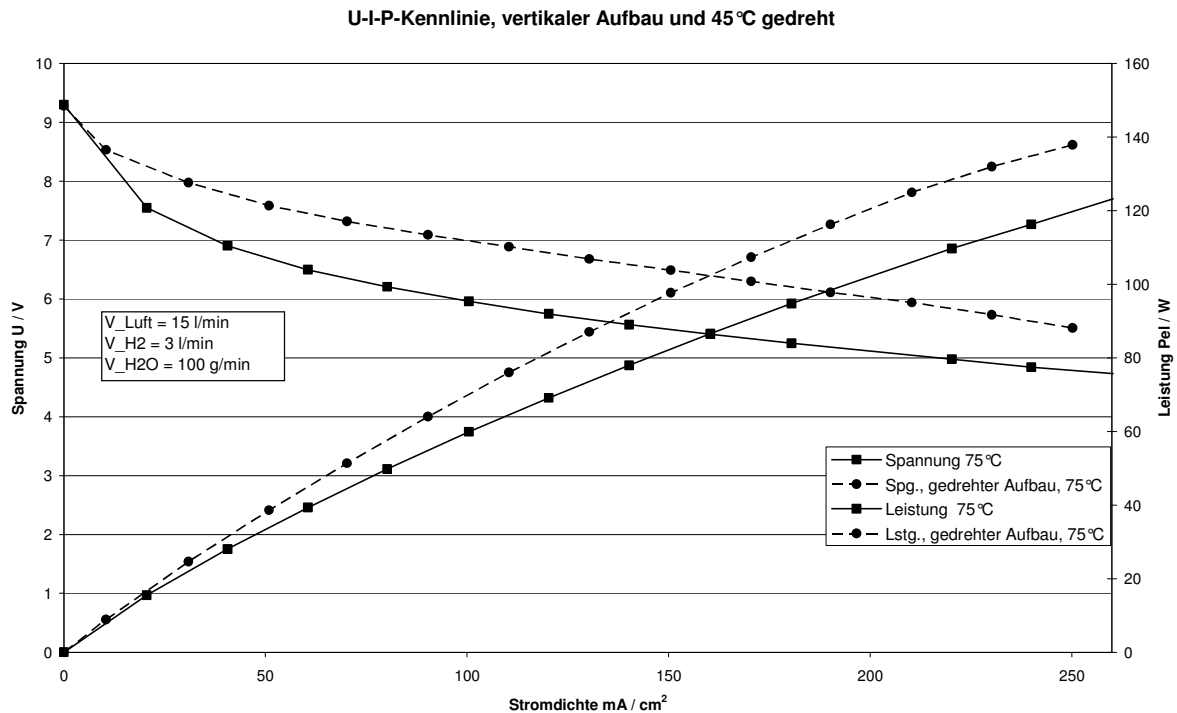


Abbildung 54: Vergleich U-I-P-Kennlinie vertikaler Aufbau und 45° gedrehter Aufbau

In Abbildung 54 sind die Strom-Spannungs- bzw. die Strom-/Leistungskennlinien der ursprünglichen und der um 45° gedrehten Version gegenüber gestellt. Klar zu erkennen ist, dass eine klare Verbesserung eingetreten ist. Sowohl die Strom-/Spannungskurve als auch die Strom-/Leistungskurve liegen um bis zu 20 W_{el} bzw. 1000 mV höher. Es kann angenommen werden, dass die Verteilung des Wassers in die Kanäle gleichmäßiger erfolgt und gewisse Mengen Wasser nicht nur durch den Gasstrom sondern auch durch die Gravitation vermehrt in die Kanäle gezwungen werden. Dieses führt zu einer homogeneren Befeuchtung aller Zellen und der Verstopfungseffekt in den unteren Zellen wird gemindert.

Einzelspannungen, Aufbau um 45° gedreht

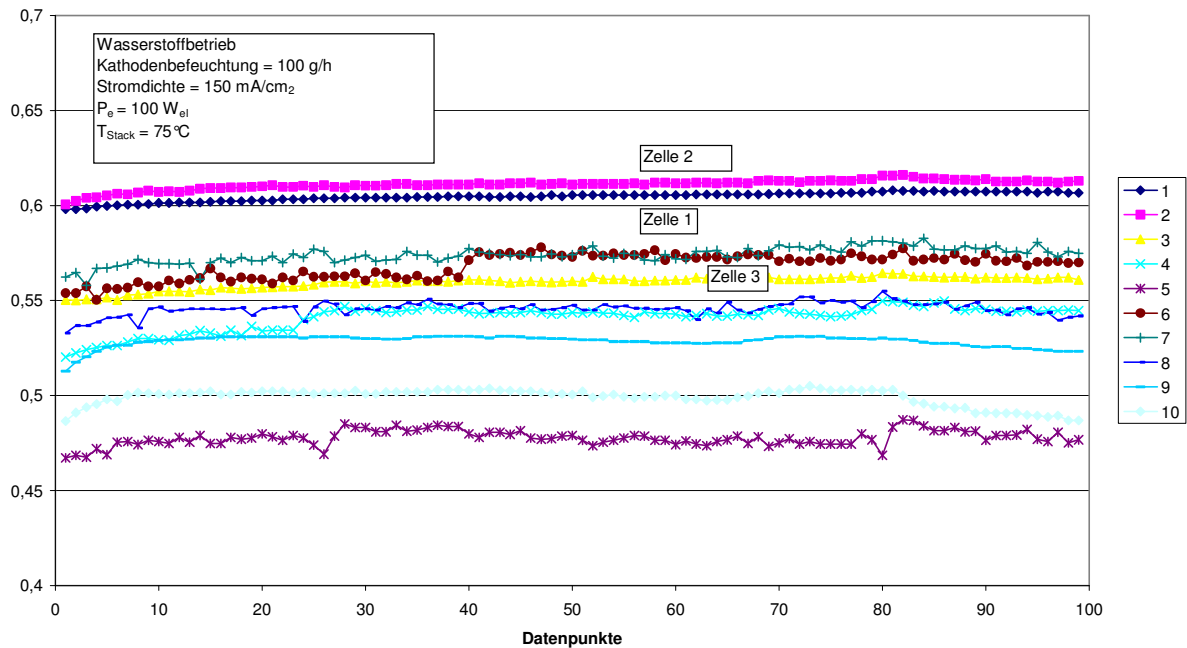


Abbildung 55: Einzelspannung des um 45° Aufbaus

Leider konnte kein Dauerversuch mit dem gedrehtem MT-Stack mehr durchgeführt werden, da sich möglicherweise bereits eine Schädigung der NT-MEA im Betrieb bei erhöhter Temperatur bei 95 °C oder durch lokale Unterversorgung (fuel starvation) im vorangegangenen Dauerversuch ergeben hat. Die aufgelöste Darstellung der Einzelspannungen war deswegen nur über 100 Datenpunkte in einem Zeitraum weniger Minuten möglich und ist daher nicht mit dem vorangegangenen Dauerversuch vergleichbar. Lediglich die qualitative Verbesserung ist konstatierbar.

Betrieb mit Reformatgas

Ein Ziel der Entwicklung eines Stacks bestückt mit MT-MEA war auch den Betrieb mit Reformatgas zu ermöglichen. Dazu wurde der aufgebaute Stack mit einer Reformattypischen Zusammensetzung von 70% H₂ und 30% CO₂ betrieben. Dabei musste jedoch schon nach sehr kurzer Zeit festgestellt werden, dass ein konstanter Betrieb nicht möglich war.

Erklärung dafür kann die Tatsache sein, dass aufgrund des extrem niedrigen Druckverlustes in der Zelle ein geringer Anteil von CO₂ bereits ausreicht, um den Wasserstoff-Partialdruck abzusenken, so dass keine ausreichende Spannung aufgebaut wird.

Außerdem ist es möglich, dass durch den Betrieb bei 95 °C bereits eine Schädigung von MEA, Dichtungen oder GDE eingetreten ist.

3.3.5 Post-Mortem Analyse MT-PEM Stack

Das auf dem Kühlkonzept Eins basierende und am ZBT aufgebaute MT-PEM Stack-Funktionsmuster wurde im Anschluss an seinen Laborbetrieb auseinandergelöst und die Brennstoffzellen-Komponenten in Bezug auf Alterungserscheinungen untersucht. Zu diesem Zweck wurden MEA's, Dichtungen, Bipolarplatten und die Endplatten visuell inspiziert. Ziel der Untersuchungen war die Korrelation der möglichen Alterung der Komponenten mit dem Betriebsverhalten des MT-PEM Stacks.

Die Gesamtlaufzeit des 10-zelligen MT-PEM Stacks betrug ca. 20 Stunden bei Temperaturen zwischen 75 und 95 °C. Abbildung 56 zeigt den MT-PEM Stack im Teststand des ZBT, links vor und rechts nach der Demontage der Gasverteiler. Vorne rechts ist jeweils der kathodische Gasverteiler mit der Ultraschalldüse und vorne links der Gasverteiler für den Wasserstoffeintritt zu sehen. Im rechten Teil der Abbildung 56 ist zusätzlich der demontierte Gasverteiler am Wasserstoffausgang gut zu erkennen. Alle Gasverteiler wurden aus Edelstahl gefertigt.

Korrosionsschäden waren nur im Gasverteiler am anodischen Wasserstoffaustritt zu erkennen (Abbildung 57, links), und zwar im Bereich der Schweißnähte der einzelnen Metallplatten des Gasverteilers. Der Anodenausgang wurde in den Experimenten mit einem für Wasserstoff teildurchlässigen Material aus nachwachsenden Rohstoffen verschlossen. Der am Anodeneintritt trockene Wasserstoff nimmt beim Durchströmen der Zellen Feuchte aus der Polymermembran auf. Offensichtlich wurden beim Schweißen der Metallteile des Gasverteilers Schweißzusätze verwendet, die diesen korrosiven Bedingungen nicht standhalten.

Die Stromabnehmerplatten wiesen keine Korrosionserscheinungen auf (Abbildung 57, rechts).

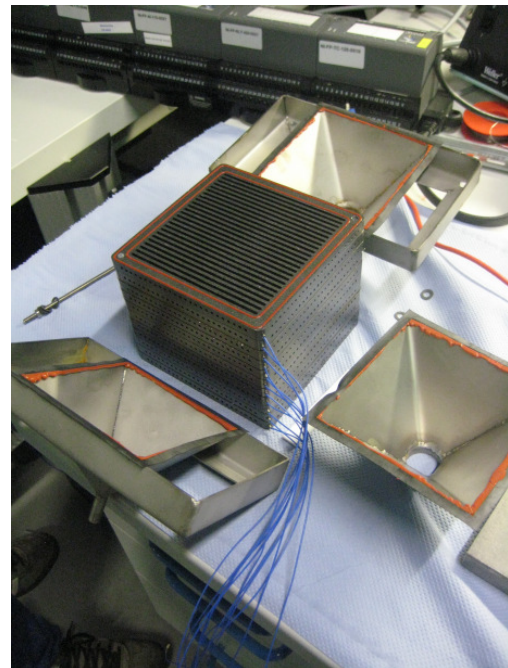


Abbildung 56: Links: MT-PEM Stack im Teststand des ZBT vor der Demontage
Rechts: MT-PEM Stack mit demontierten Gasverteilern

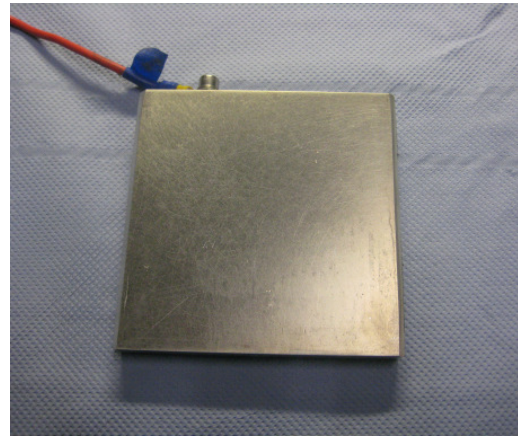
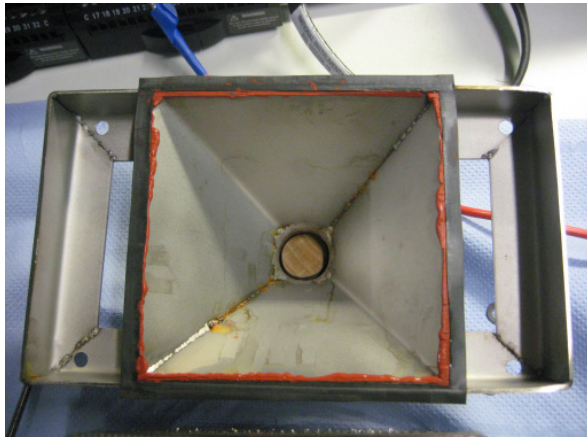


Abbildung 57: Links: Gasverteiler am Wasserstoffausgang mit Korrosionserscheinungen
Rechts: Stromabnehmerplatte

Die Bipolarplatten mit den aufgelegten Membran-Elektroden-Einheiten (MEA), den Gasdiffusionsschichten (GDL) und den applizierten Silikondichtungen wurden bei der Demontage des MT-PEM Stacks ebenfalls visuell inspiziert (Abbildung 58). Hier konnten keinerlei Auffälligkeiten festgestellt werden, die eine Korrelation zur Leistungsfähigkeit einzelner MEA`s erlauben würde.

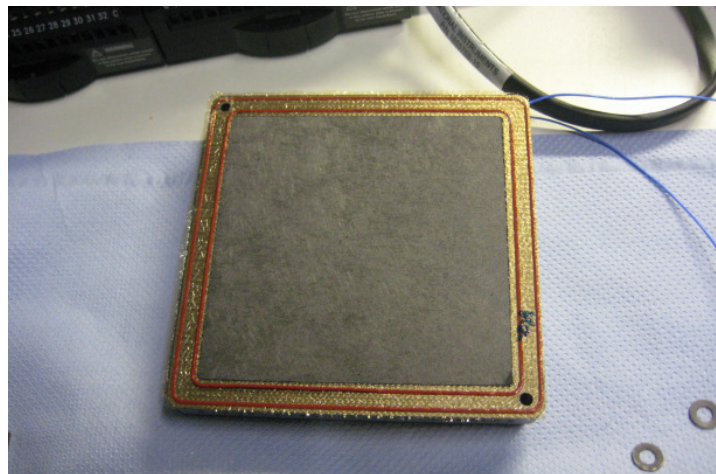


Abbildung 58: Bipolarplatte mit MEA, GDL und Silikondichtungen

4 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der FS 3 und FS 4

Im Folgenden sind die einzelnen Schritte des Projektablaufs hinsichtlich der erarbeiteten Ergebnisse und Ziele des Teilprojekt 4 B „Entwicklung und Bau eines Mitteltemperatur-Direktmethanol-Brennstoffzellen-Stacks (MT-DMFC) mit flüssiger Brennstoff-Versorgung“ der FS 3 (ZSW) und FS 4 (DFI) dargestellt.

4.1 Entwicklung eines Mitteltemperatur-DMFC-Stacks

Die Forschungsstelle 3 (ZSW) beschäftigte sich federführend mit Modellierung und Konstruktion des aufzubauenden DMFC Funktionsmusters. Hierzu werden auf Basis bestehender Stackkonzepte die Strömungsverhältnisse im Stack modelliert und daraus Konstruktionsvorschläge abgeleitet. Die Konstruktionen werden in Erprobungsmuster umgesetzt und zu einem Stack unter Verwendung von Aktivkomponenten, die durch Verbundpartner bereitgestellt werden, verbaut. Es erfolgte eine Prinzipauslegung eines Systems mit einer DC-Nettoleistung von 1 kW. Aufgrund der hohen Membrankosten wurden durch die Forschungsstelle 4 (DECHEMA Forschungsinstitut DFI, seit dem 01. März 2012; vorher Karl-Winnacker-Institut, KWI) Voruntersuchungen an ausgewählten MEAs in einer neu aufgebauten 10 x 10 cm²-Einzelzelle vorgenommen. Das DFI war außerdem bei den Entwicklungsarbeiten für den MT-DMFC Stack mit Untersuchungen von Komponenten im Hinblick auf den Zusammenbau des DMFC Stacks beim ZSW sowie die Erstellung eines Stofftransport-Modells der Anode beteiligt.

4.1.1 Durchgeführte Arbeiten des ZSW (FS 3)

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Mitteltemperatur-DMFC-Stacks (5 Zeller), in dem die im Verbundvorhaben entwickelten innovativen Membran-Elektroden-Einheiten eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wurde eine innovative Konstruktion des MT-DMFC-Stacks entwickelt, die trotz der über den Siedepunkten von Methanol (65 °C) und Wasser (100 °C) gelegenen Betriebstemperaturen (100 - 150°C) mit flüssigem Brennstoff versorgt wird. Die im Betrieb aufgebauten Drücke wurden bei der Konstruktion der Komponenten berücksichtigt. Die Gestaltung der Elektrolytmembran und GDLs auf Anoden- und Kathodenseite wurde derart ausgeführt, dass ein möglichst niedriger Wassertransport von Anode zur Kathode erfolgt, und somit kathodenseitig wenig mehr als das entstehende Produktwasser ausgetragen wird. Das thermische Management erfolgt praktisch ausschließlich über den flüssigen Brennstoffkreislauf sowie über die Verdampfung von Produktwasser auf der Kathode.

4.1.1.1 Simulation und Optimierung des Anodenflowfields

Zu Projektbeginn wurden zunächst experimentell sinnvolle Betriebsparameter für den Stack identifiziert (T=130°C, Anode: Umsatzgrad 50%, 1 molare CH₃OH-Lösung, Druck > Siedepunktspannung (p_a= 2,8 bar abs.), Kathode: Luft unbefeuchtet, Umsatzgrad ≤ 25 %, Druck 4 bar abs.).

Weiterhin erfolgte die Definition geeigneter Basisflowfields für die Anoden- und die Kathodenseite. Für die Anodenseite wurde ein Serpentinflowfield mit abgestufter Kanaltiefe sowie für die Kathode ein Serpentinflowfield mit geringem Druckabfall

identifiziert. Die Strömungs- und Konzentrationsverteilungen bei Einsatz flüssiger Medien unterscheiden sich erheblich von derjenigen bei gasförmigen Medien. Ausgehend von den oben genannten Betriebsbedingungen und Basisdesigns erfolgte daher zunächst eine Strömungsmodellierung der anodenseitigen Medienverteiler mittels der Software Fluent™. Die folgenden Abbildungen zeigen die ermittelte Druck- und Geschwindigkeitsverteilungen der Methanollösung im Kanalbereich bei $T = 130\text{ °C}$ und einer Strömung von 8 ml Methanollösung pro Minute und pro Zelle.

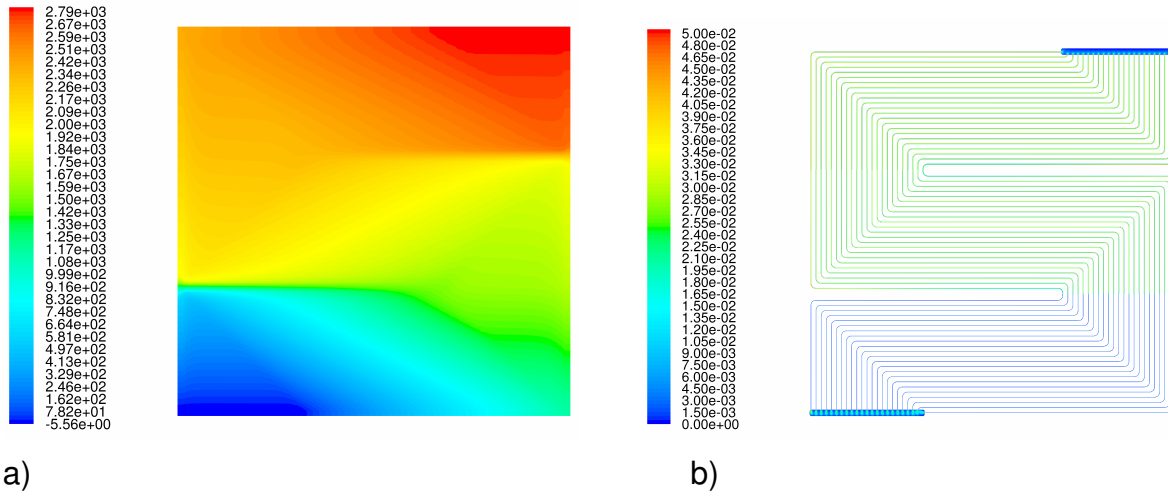


Abbildung 59: Anodenseitige Druckverteilung (Pa) in der Gasdiffusionslage a) und Geschwindigkeitsverteilung (m/sec) in den anodenseitigen Kanälen b) bei den oben genannten Betriebsparametern

Es zeigt sich, dass bei prinzipieller Eignung des gewählten Medienverteilerfelds und angemessenem Druckabfall eine sehr geringe Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen, insbesondere nahe dem Auslassbereich erwartet wird. Die zu erwartende Methanol-Konzentrationsverteilungen bei einer Stromdichte von 200 und 600 mA/cm^2 sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

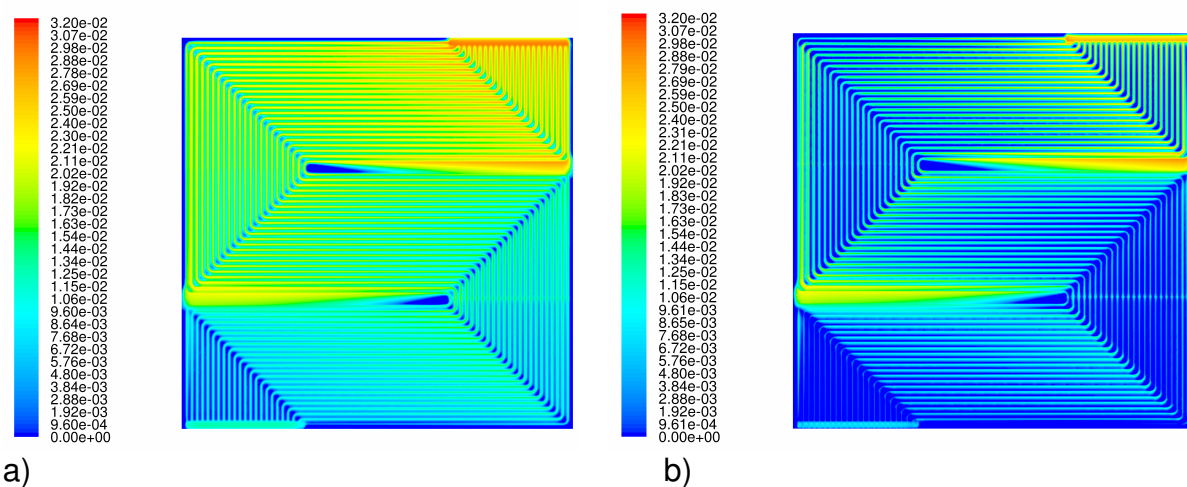


Abbildung 60: Methanol-Konzentrationsverteilung (Massen-%-Anteile) mit Standard-Anodenflowfield in der Katalysatorschicht bei $i = 200\text{ mA/cm}^2$ (a) und 600 mA/cm^2 (b)

Es zeigt sich, dass bei einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 nur wenige und kleine Verarmungszonen vorliegen, während bei 600 mA/cm^2 insbesondere im letzten Drittel des Verteilerfeldes großflächige Methanol-Verarmungszonen zu beobachten sind. Aus diesem Grund sowie wegen der sich trotz sehr kleiner Einzelkanal-Querschnittsflächen ergebenden niedrigen Strömungsgeschwindigkeit von *tw.* weniger als einem cm pro Sekunde wurde eine Optimierung des Anodenverteilerfeldes durchgeführt. Der Grundansatz bestand in einer Verringerung des Parallelisierungsgrades gepaart mit einer gezielten Anpassung der Stegbreite.

Hierzu wurde eine Parameterstudie mit unterschiedlichen Stegbreiten durchgeführt und die sich einstellenden Konzentrationsverteilungen modellmäßig ermittelt. Eine exemplarische Methanolkonzentrationsverteilung ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

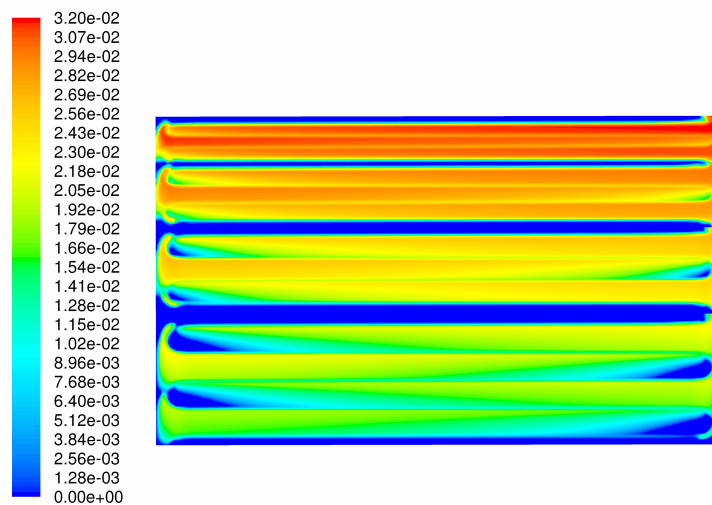


Abbildung 61: Methanol-Konzentrationsverteilung (Massen-%-Anteile) bei einer gezielten Variation der Stegbreite in der Katalysatorschicht bei $i = 600 \text{ mA/cm}^2$

Es zeigt sich, dass eine leichte und an die Position angepasste Verbreiterung der Stege zu einer weitgehend gleichmäßigen Methanol-Konzentrationsverteilung führt. Ausgehend von den Ergebnissen dieser Studie wurde ein optimiertes Verteilerfeld mit geringem Parallelisierungsgrad entworfen und ebenfalls einer Strömungsmodellierung unterzogen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

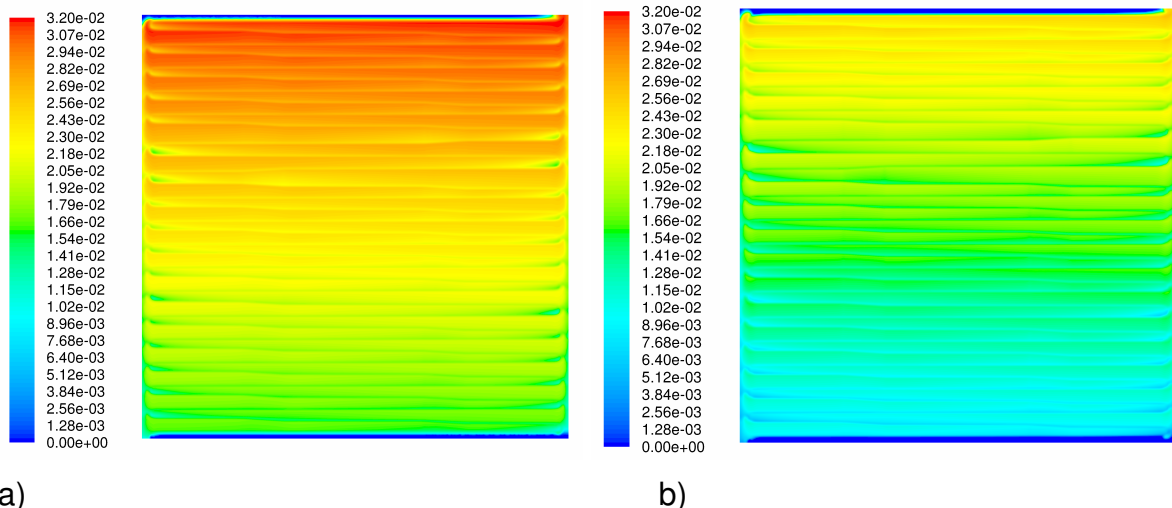


Abbildung 62: Methanol-Konzentrationsverteilung (Massen-%-Anteile) mit optimiertem Anodenflowfield in der Katalysatorschicht bei $i = 200 \text{ mA/cm}^2$ (a) und 600 mA/cm^2 (b)

Wie der Vergleich der Konzentrationsverteilungen in Abbildung 60 und Abbildung 61 zeigt, konnte durch die Neuauslegung und Optimierung des Gasverteilerfeldes eine sehr erhebliche Erhöhung sowohl der Reaktandenkonzentration als auch der Gleichmäßigkeit der Reaktandenverteilung erreicht werden.

Eine Betrachtung der zu erwartenden längenspezifischen Druckabfälle zeigt, dass auch eine erhebliche Verbesserung hinsichtlich der Gasaustragsfähigkeit zu erwarten ist. Bei flüssigen Medien ist ein erhöhter Druckabfall energetisch weitaus weniger kritisch als bei gasförmigen Medien; daher kann das Medienverteilerfeld im Regelfall mit erster Priorität auf einen ausreichend hohen spezifischer Druckabfall als Voraussetzung für ein günstiges Gasaustragsverhalten ausgelegt werden. In Abbildung 63 ist die resultierende Druckverteilung im neuen Verteilerfeld bei einer Stromdichte von 600 mA/cm^2 wiedergegeben.

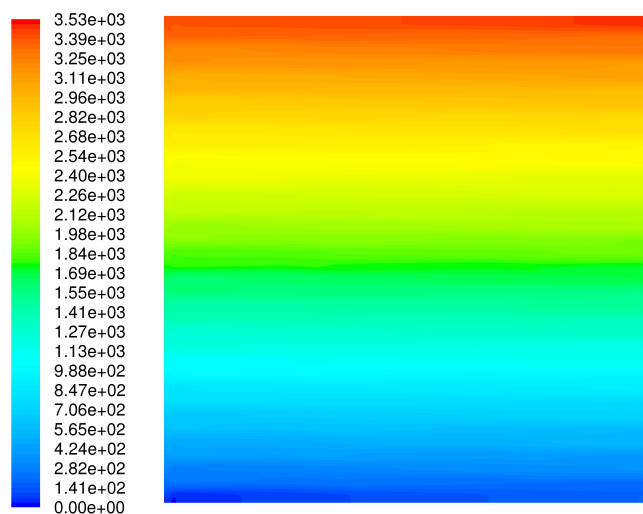


Abbildung 63: Anodenseitige Druckverteilung (Pa) in der Gasdiffusionslage bei 600 mA/cm^2 sowie in am Abschnittsbeginn genannten Betriebsparametern

Wie Vergleich der in Abbildung 59 und Abbildung 63 wiedergegebenen Druckabfälle zeigt, konnte der Druckabfall von ca. 9 auf 35 mbar erhöht werden, was in Verbindung mit einer für einen Gasaustrag günstigen Kanalgeometrie auch hier eine drastische Verbesserung gegenüber dem Basisflowfield erwarten lässt.

Die relevanten Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Druckgradienten über FF	Δp @ 200 mA/cm ² [Pa]	Δp @ 600 mA/cm ² [Pa]
Basisflowfield	305	934
Optimiertes Flowfield	1010	3530

Geschwindigkeiten im Kanal	v (GDL) @ 200 mA/cm ² [cm/sec]	v (GDL) @ 600 mA/cm ² [cm/sec]
Basisflowfield	< 0,05	< 0,16
Optimiertes Flowfield	<= 0,36	<= 1,0

Tabelle 5: Vergleich von Druckgradienten und Strömungsgeschwindigkeiten für Basis- und optimiertes Anodenflowfield

Insgesamt lassen die durchgeführten Auslegungsarbeiten eine wesentliche Verbesserung der Zelleistung gegenüber dem Basisdesign erwarten.

4.1.1.2 Experimentelle Erprobung des Anodenflowfields im 100 cm²-Design

Die experimentellen Ergebnisse der Erprobung des Anodenflowfields sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben. Die zeigen die an verschiedenen Geometrien und Versuchsbedingungen gemessenen Strom-Spannungskennlinien im Vergleich.

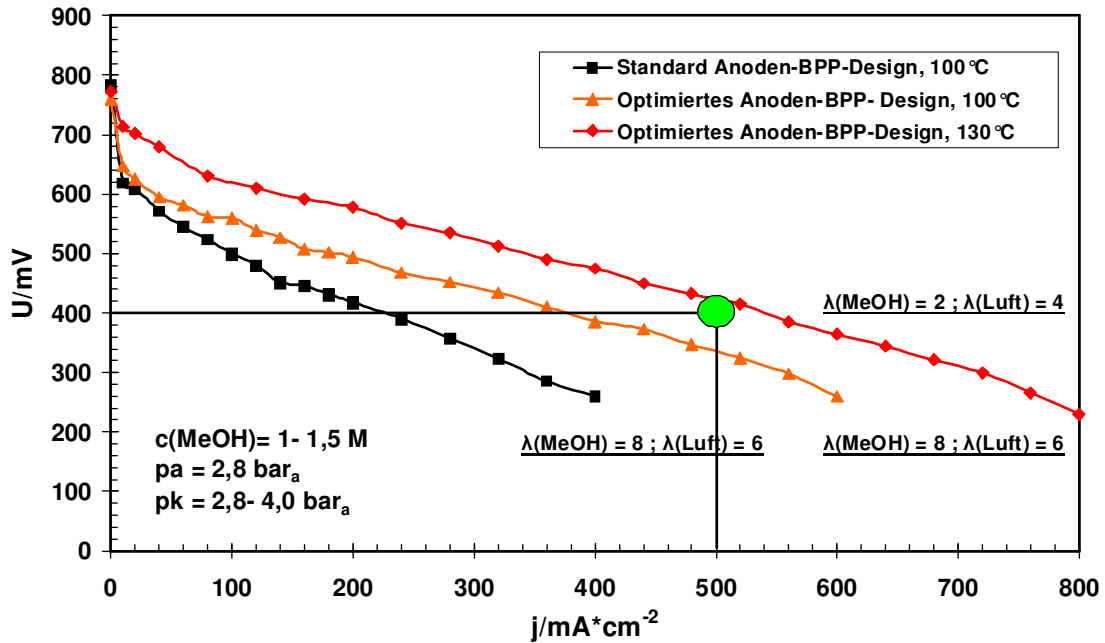


Abbildung 64: Strom-Spannungskennlinien an 100 cm²-Zellen im Standard- sowie im optimierten Anodenflowfelddesign (kommerzielle MEA)

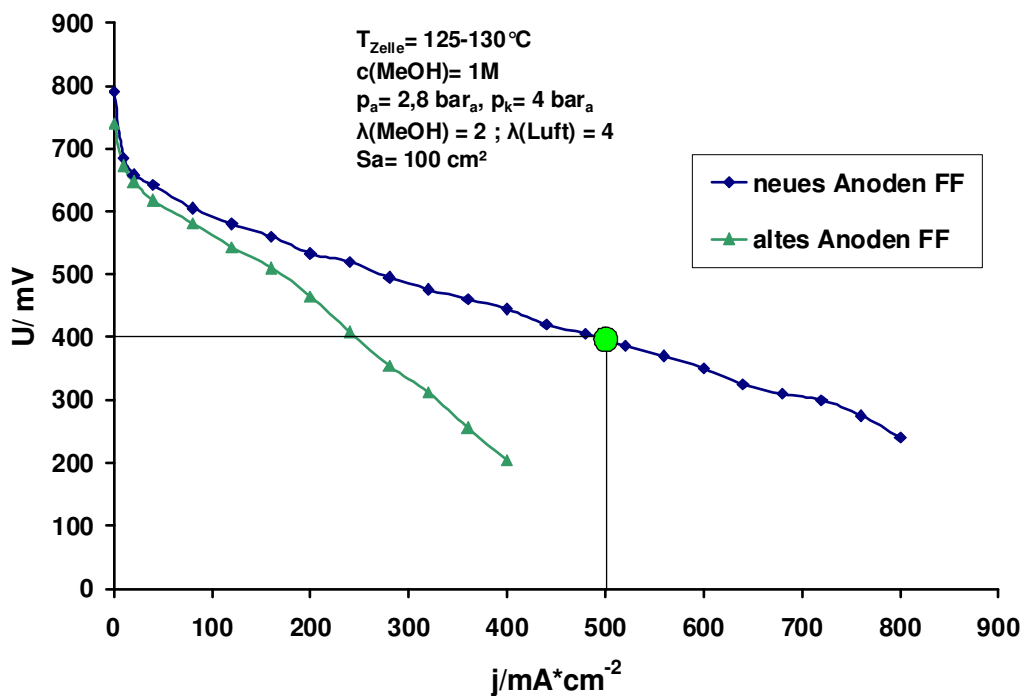


Abbildung 65: Strom-Spannungskennlinien an 100 cm²-Zellen im Standard- sowie im optimierten Anodenflowfelddesign (ZSW MEA)

Es zeigt sich, dass die Optimierung der anodenseitigen Flowfieldgeometrien sowohl bei kommerziellen MEAs als auch bei im Rahmen des Projekts hergestellten ZSW-MEAs zu einer sehr erheblichen Leistungssteigerung führt. Diese entspricht in der Stromdichte bei einer Zellspannung von 400 mV einem Faktor von 1,6 bei kommerziellen MEAs sowie einer Erhöhung um einen Faktor 2 bei ZSW-MEAs.

Ein wesentlicher Betriebsparameter ist auch der sinnvoll fahrbare Umsatzgrad von Brennstoffzellen. Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich der entsprechenden Umsatzkennlinien in der Standard- sowie in der optimierten Anodenflowfieldgeometrie.

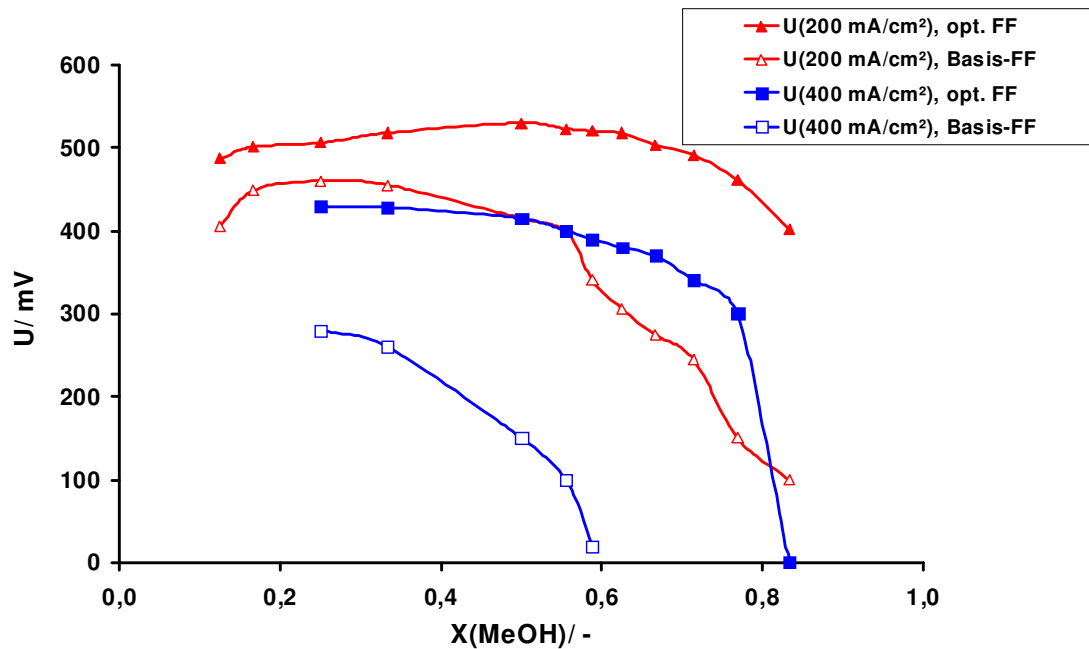


Abbildung 66: Methanol-Umsatzkennlinien am 100 cm²-Zellen im Standard- sowie im optimierten Anodenflowfielddesign bei Stromdichten von 200 und 400 mA/cm²

Der Vergleich der Kennlinien zeigt sowohl eine erhebliche Erhöhung der Zellspannung als auch sinnvoll einstellbarer Umsatzgrade. Bei Einsatz der optimierten Flowfieldgeometrie können Umsatzgrade im Bereich von 0,6 - 0,7 eingestellt werden, während bei der Standardgeometrie lediglich Werte im Bereich von 0,4 - 0,6 fahrbar sind. Darüber hinaus zeigt das optimierte Flowfield teilweise höhere Spannungswerte bei 400 mA/cm² als das Basis-Flowfield bei 200 mA/cm².

Die an der Anodenseite durchgeführten Optimierungsarbeiten wirken sich auch auf die kathodenseitig fahrbaren Umsatzgrade aus, wie Abbildung 67 entnommen werden kann.

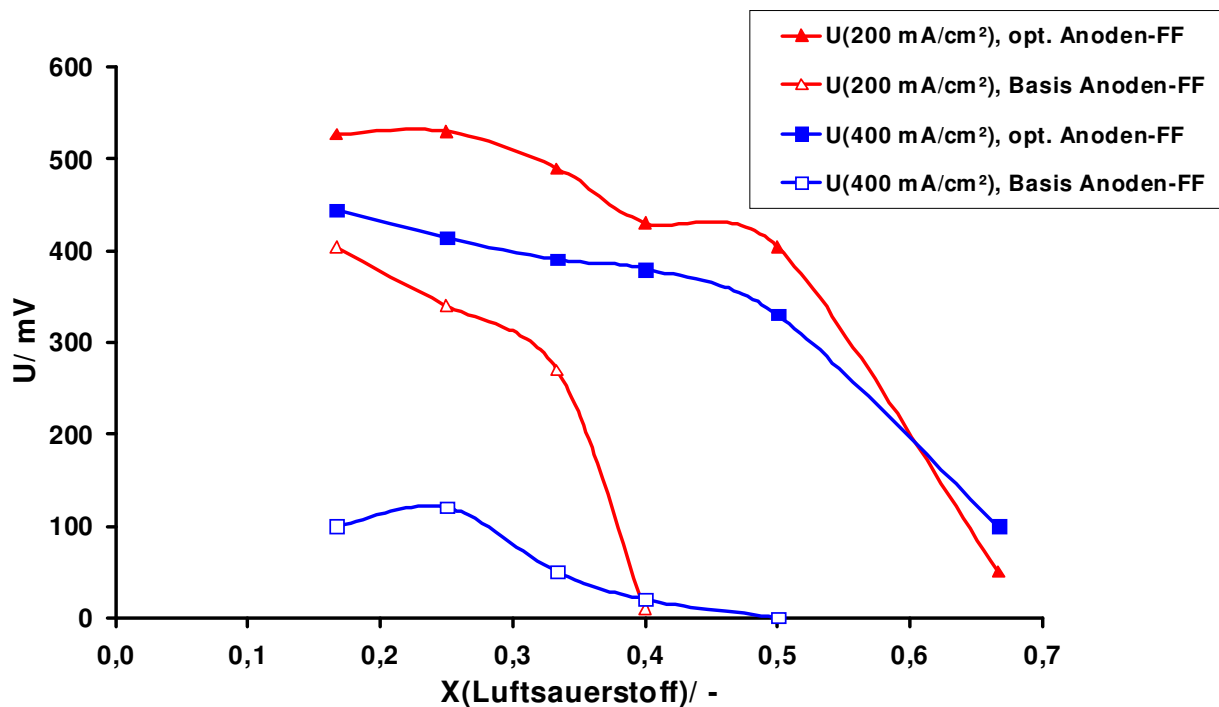


Abbildung 67: Luft(O₂)-Umsatzkennlinien am 100 cm²-Zellen im Standard- sowie im optimierten Anodenflowfielddesign bei Stromdichten von 200 und 400 mA/cm²

Der Vergleich der Kennlinien zeigt auch hier eine erhebliche Erhöhung der Zellspannung und sinnvoll einstellbarer Umsatzgrade. Bei Einsatz der anodenseitig optimierten Flowfieldgeometrie können kathodenseitig Umsatzgrade im Bereich von 0,4 - 0,5 eingestellt werden, während bei der Standardgeometrie lediglich Werte im Bereich von 0,2 bis maximal 0,35 fahrbar sind. Diese Steigerung hat erhebliche Bedeutung für die Energiebilanz und damit den Wirkungsgrad des Gesamtsystems (näheres siehe Abschnitt 4.1.1.6).

Ergänzend wurde die Skalierbarkeit der Ergebnisse von Laborzellen auf die für den Einsatz im Stack vorgesehene Geometrie mit einer Aktivfläche von 100 cm² untersucht. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

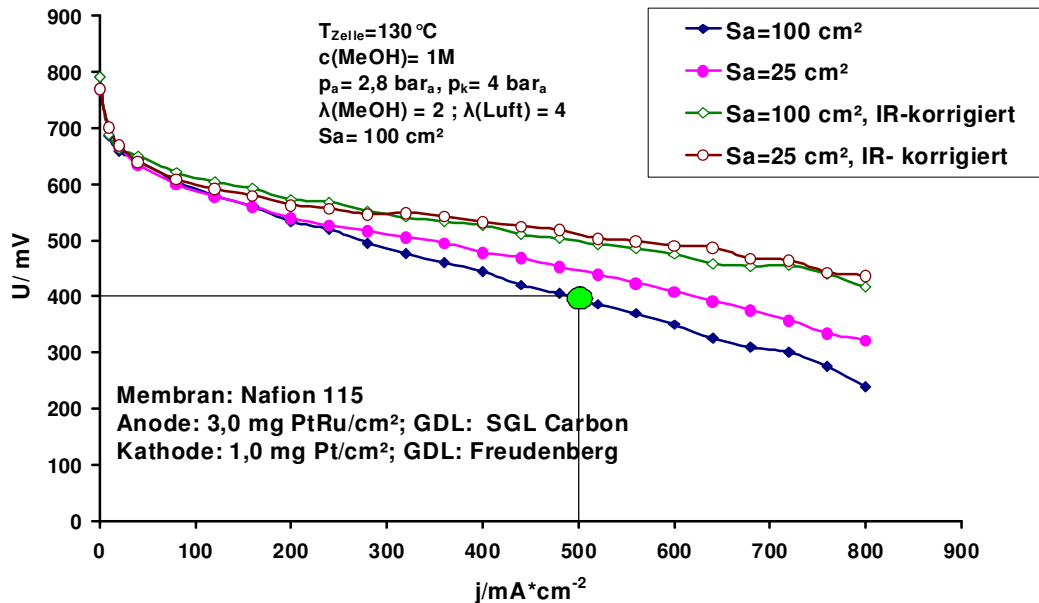


Abbildung 68: Strom-Spannungskennlinien an 25 cm² Laborzellen sowie an 100 cm²-Zellen im optimierten Anodenflowfelddesign (ZSW MEA)

Es zeigt sich eine praktisch vollständige Skalierbarkeit bei der Betrachtung der IR-freien Kennlinie. Festzustellen ist noch eine leichte Erhöhung des ohm'schen Widerstandsbeitrags bei der 100 cm²-Zelle gegenüber der Laborzelle. Dieser Unterschied dürfte auf dem noch zu niedrigen Verpressungsgrad der MEA in der 100 cm²-Zelle beruhen und durch eine entsprechende Verpressungsanpassung leicht beherrschbar sein.

Zusammenfassend lassen sich die aus den Modellierungsarbeiten erwartbaren Verbesserungen an der Anodenseite experimentell vollumfänglich bestätigen, auch wenn ein exakter experimenteller Nachweis z.B. von der modellierungsseitig vorhergesagten erhöhten Methanolkonzentration an der anodenseitigen Katalysatorschicht wegen des diesbezüglichen exzessiv hohen Aufwands nicht geführt werden konnte. Die Modellierungsergebnisse lassen jedoch genau die Effekte auf die Zell-Leistung (Umsatzgrad- und Zellspannungserhöhung) erwarten, die sich im experimentellen Vergleich gezeigt haben. Die Arbeiten haben darüber hinaus die Tauglichkeit des gewählten Modellierungsansatzes einer Halbzellmodellierung unter Ansatz einer konstanten Stromdichte für die Zelloptimierung klar gezeigt. In Stichworten wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Volle Betriebsfähigkeit bei $\lambda = 2$ (CH₃OH) und $\lambda = 2 - 3$ (Luft)
- Massive Verbesserung der Umsatzkennlinien
- Erhöhung der Stromdichte bei gleicher Zellspannung um Faktor 1,6 - >2 (@ 400 mV) im Vergleich zum Standardflowfield

4.1.1.3 Materialauswahl für die Stackkomponenten

Zunächst erfolgte die Auswahl geeigneter Bipolarplatten, welche neben einer hohen mechanischen Beständigkeit auch für die geforderten Betriebstemperaturen von bis zu 150 °C geeignet sein müssen. Als Ausgangsmaterialien wurden Schunk-Bipolarplatten in einer für hohe Betriebstemperaturen modifizierten Ausführung als Bipolarplattenmaterial sowie Viton, alternativ PTFE als potentiell geeignete Dichtungsmaterialien für den geplanten DMFC-Stack ausgewählt.

Im Rahmen dieser Aktivität wurden vom DFI Druckauslagerungstests durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren wie folgt:

Versuchsdauer: 1.000 h
 Temperatur: 150 °C
 Druck: 5 bar
 Medium: 10 M Methanollösung

Im Rahmen dieser Versuchsreihe stellten sich die folgenden Beständigkeiten heraus:

- kommerzielle HT-PEMFC-Membran: ++
- PEEK: ++
- PEEK mit Heißsiegelkleber: ++
- Viton-Plattenmaterial: +

Einzelheiten dieser Versuche sind im Abschnitt 4.2.2 wiedergegeben.

Ergänzend dazu wurden am ZSW Klebeversuche mit verschiedenen Material-Kleber-Kombinationen eingesetzt. Im Einzelnen wurden folgende Kombinationen mit den genannten Ergebnissen untersucht:

Material/Kleber	Polysiloxan	2-Komponenten-Epoxidharz	lösemittelbasiert	Silikonkleber
PEEK	++	--*	O ⁺	++ [°]
PAR		--*		
HT-PEMFC-Membran		--*		
Nafion 115		(+) [#]		
PEN	-			
PVDF	++			++

* keine bis schlechte Haftung auf Kunststoffmaterial

gute Haftung des Klebers

+ gute Haftung mit HT-PEMFC-Membran, jedoch nach 1 Woche in H₂O Auflösungserscheinungen

° Kleber alleine wird aufgelöst, jedoch stabile Klebungen

Tabelle 6: Übersichtstabelle der durchgeführten Verklebungsversuche

Die PVDF-Folie mit Heißsiegel-Laminatkleber kann durch das Heißpressen bei 170°C an die Membran oder MEA angebracht werden; entsprechende Verfahren wurden am ZSW entwickelt. In Zellversuchen hat sich eine ausreichende Zelldichtigkeit mit der PVDF- Randverstärkung bei p(Luft)= 3 bara ergeben. Ziel der

Randverstärkungsherstellung ist eine am Übergangsbereich der Randverstärkung möglichst faltenlose und glatte MEA.

Ein Kontrollversuch mit einer aus dem Projekt stammenden sPSU-Membran und nachträglicher Beschichtung mit ZSW-Standardelektroden zeigte keine Degradation der I-U-Kennlinie nach Ankleben der Randverstärkung (s. Abbildung 69). Weiterhin war bei der mit Randverstärkung nach Klebverfahren ein deutlich verringertes Methanol-crossover feststellbar. Lediglich die Haftung zwischen Elektrode und behandelter Membran hat sich durch die Anbringung der Randverstärkung verringert. Damit ist insgesamt eine Einsetzbarkeit des identifizierten Beschichtungsverfahrens gegeben.

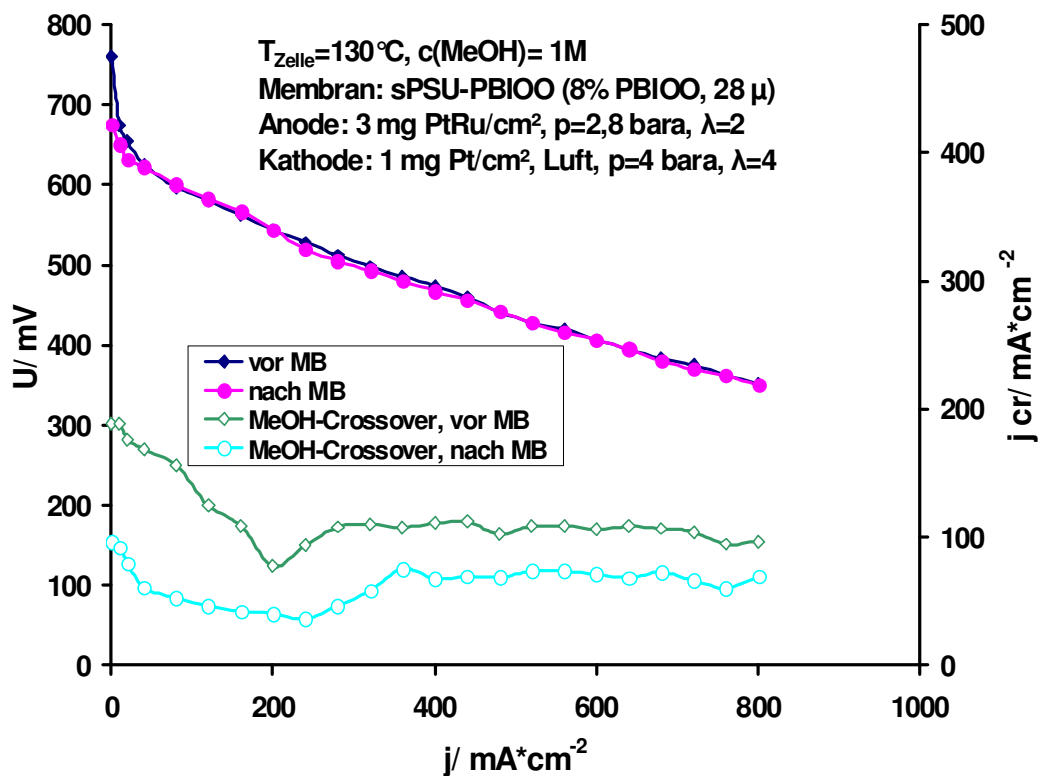


Abbildung 69: I-U-Kennlinien und Methanolcrossover einer randverstärkten und nicht randverstärkten sPSU-PBIOO-Membran

Zusammenfassend hat sich durch die am DFI durchgeführten Beständigkeitsversuche PVDF-Folie (70 μ) mit Heißsiegel-Laminatkleber als aussichtreichstes Material für die MEA-Randverstärkung herausgestellt.

4.1.1.4 Ergebnisse zum Verspannungskonzept des DMFC-Stacks

Aus den benannten Betriebsanforderungen des DMFC-Stacks ergeben sich a) die Notwendigkeit einer metallfreien Mediendurchführung sowie b) erhöhte Anforderungen an die Steifigkeit der Endplatte bei hohen Temperaturen. Aus der temperaturerhöhungsbedingten Reduktion des E-Moduls der Endplatte ergibt sich eine Verdoppelung der Durchbiegung, welche durch eine modifizierte Endplatte mit erhöhter Steifigkeit ausgeglichen wurde.

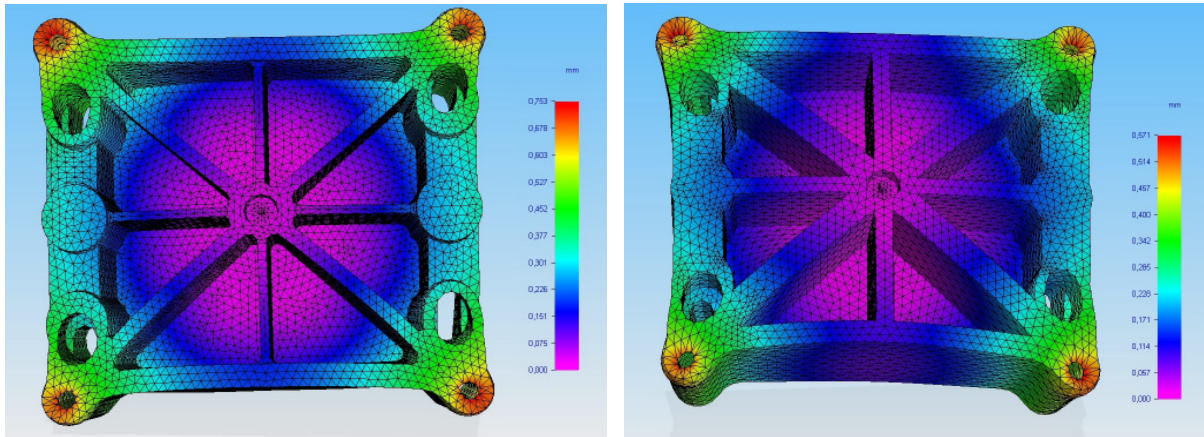


Abbildung 70: Durchbiegung der kathodenseitigen Endplatte bei 150 °C a) Referenzplatte b) optimierte Version für DMFC

Die experimentelle Erprobung der aus den FEM-Rechnungen hervorgegangenen Endplatte zeigte eine hinreichende Steifigkeit im montierten Zustand. Andererseits war bei einer Einsatzdauer über einen längeren Zeitraum eine Kriechneigung mit resultierender Durchbiegung zu beobachten, weshalb in einer erneuten Auslegung a) ein Design im Hinblick auf nochmals verminderte Biegekräfte erfolgte. Weiterhin wurde ein anderer hochtemperaturfester Kunststoff (PPSU) ausgewählt, welcher aufgrund eines wesentlich höher liegenden Glaspunkts derartige Effekte nicht mehr erwarten lässt. Letztendlich hat sich durch die erforderlichen Modifikationen eine nochmals erhöhte Dicke der Kunststoffendplatte von 5 cm ergeben, so dass der in Fällen geringerer thermischer Beanspruchung resultierende Gewichtsvorteil nicht mehr zum Tragen kommt.

Aus diesem Grund wurde in einer abschließenden Iteration ein Hybriddesign der Endplatte gewählt, bei dem der Hauptteil der Platte aus einer hochfesten Aluminiumlegierung und der medienberührte Teil aus einem neu konstruierten PPSU-Einsatz besteht. Die Konstruktion sowie die sich im Auslegungsfall ergebenden Verspannungen und Durchbiegungen der Platte sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

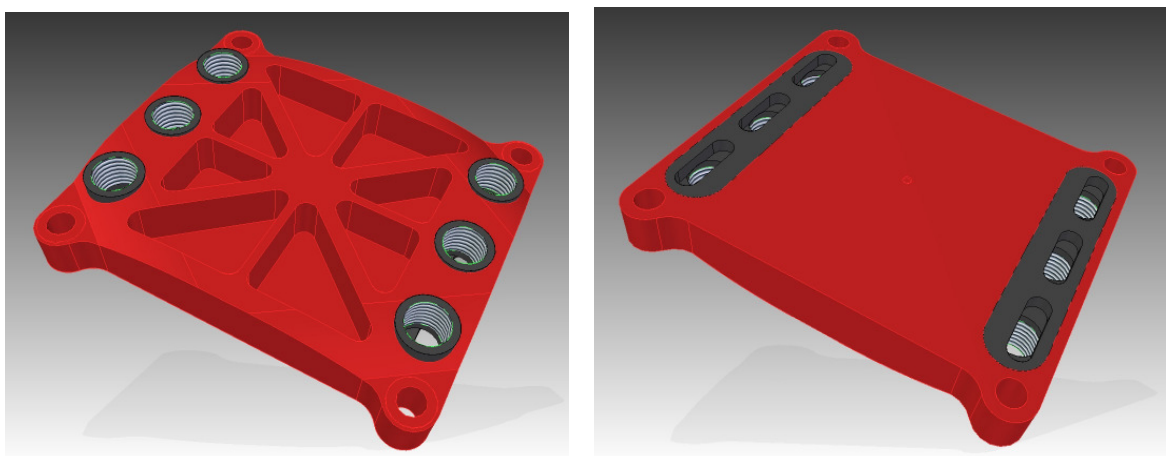


Abbildung 71: Finales Design der kathodenseitigen Endplatte (Aluminiumlegierung mit PPSU-Kunststoffeinsatz zur Mediendurchführung)

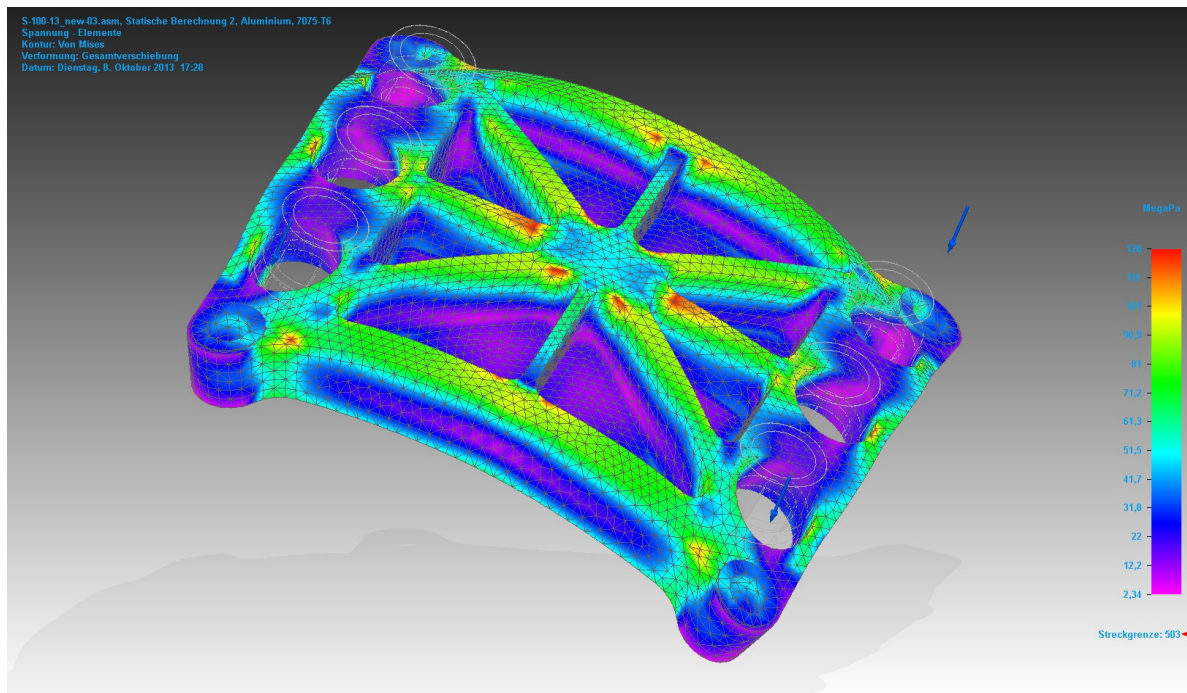


Abbildung 72: Spannungsverteilung der kathodenseitigen Endplatte im Lastfall (Endversion, Gesamtkraft 15,6 kN)

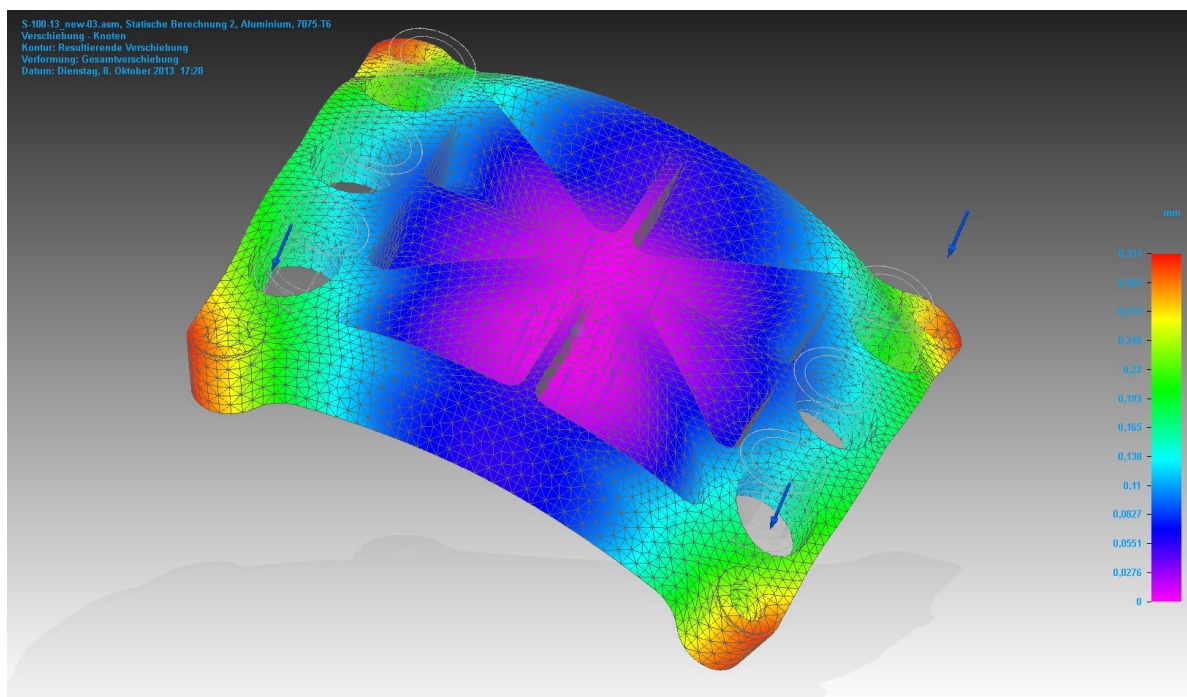


Abbildung 73: Verformung der kathodenseitigen Endplatte im Lastfall (Endversion, Gesamtkraft 15,6 kN)

Es zeigt sich, dass mit der gewählten Verbundkonstruktion bei einer Plattendicke von lediglich 20 mm und einem Gesamtgewicht von 512 g pro Platte eine sehr verformungssteife und temperaturfeste Endplatte konstruiert werden konnte.

4.1.1.5 Komponentenherstellung, Aufbau und Betrieb des 5-zelligen Verifizierungsstacks

Nach Abschluss der Konstruktionsarbeiten wurden alle Komponenten gefertigt und assembliert. Abbildung 74 zeigt den zusammengebauten 5-Zell-Stack in der Testumgebung.

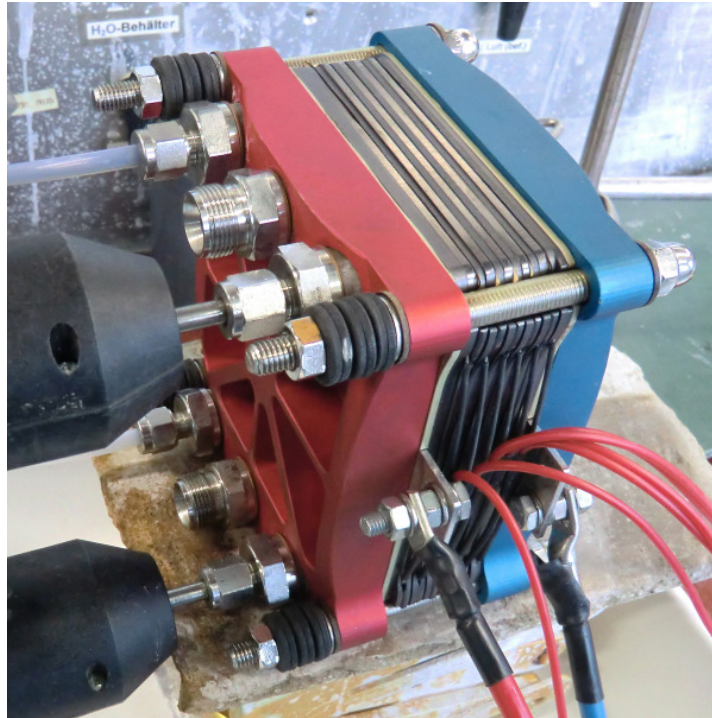


Abbildung 74: 5-Zell-Verifizierungsstack zum Betrieb bei Temperaturen bis zu 4 bar und 150 °C

Die gemessenen Strom-Spannungskennlinien für verschiedene kathodenseitige Umsatzgrade sind in Abbildung 75 wiedergegeben.

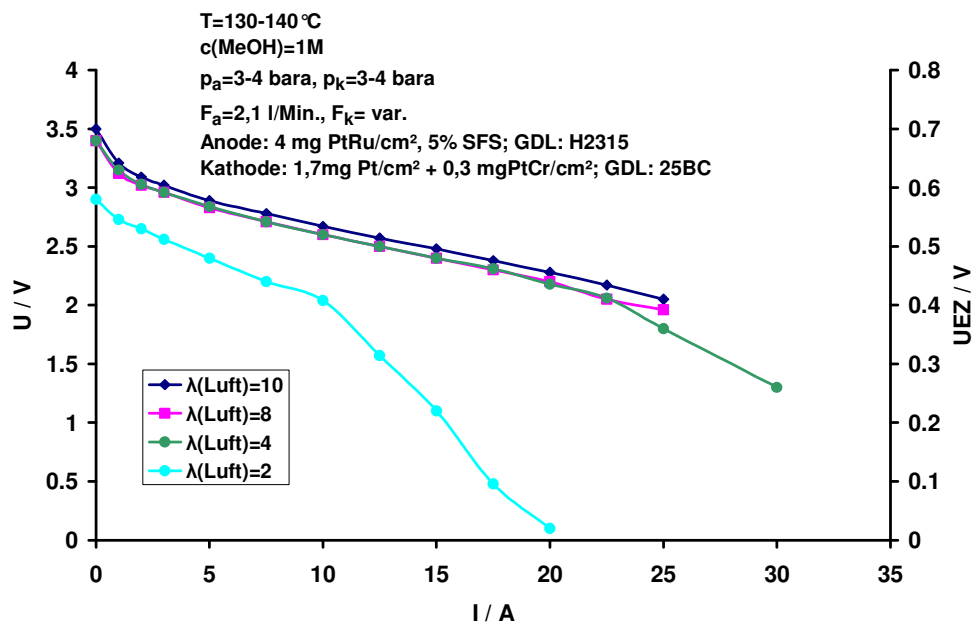


Abbildung 75: Strom-Spannungskennlinien des 5-Zell-Verifizierungsstacks für verschiedene Luftumsatzgrade

Die Zellen wurden randzellenseitig mit kommerziellen MEAs sowie in den drei mittleren Zellen mit im Rahmen des Projekts hergestellten SFS-Membran und am ZSW hergestellten Elektroden bestückt. Aus experimentellen Gründen wurden die Strom-Spannungskennlinien mit konstanten Medienströmen aufgenommen. Die angegebenen λ -Werte beziehen sich auf eine Stromstärke von 20 A. Es zeigt sich eine nur sehr geringe Abhängigkeit der Zellspannung vom Luftumsatz für Umsatzgrade zwischen 10 und 25 %. Bei höheren Umsatzgraden reduziert sich die Strom-Spannungskennlinie aufgrund von Stofftransporteffekten.

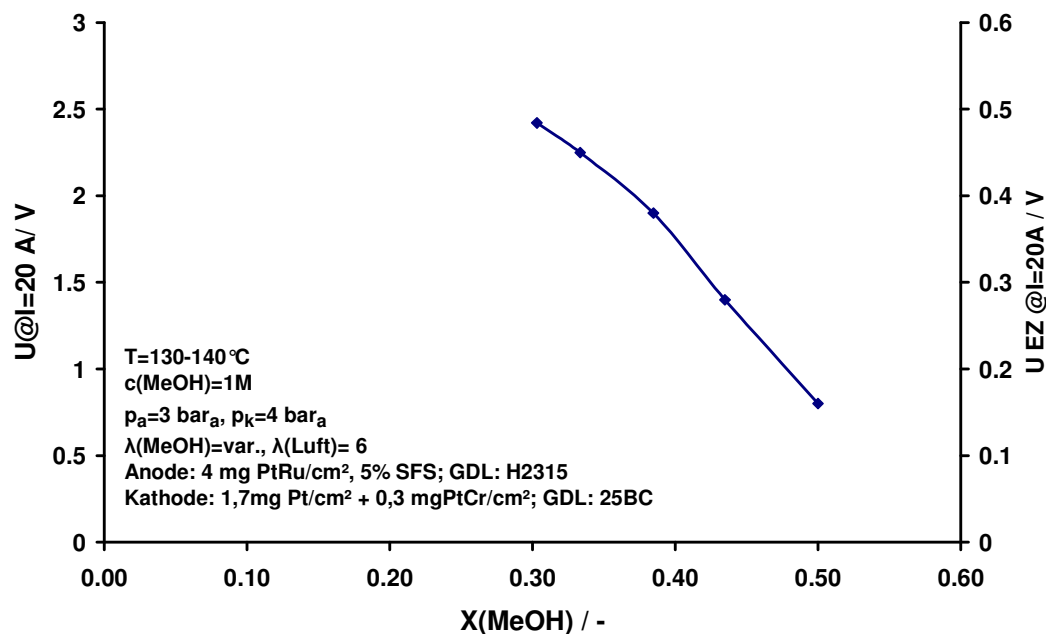


Abbildung 76: Anodenseitige Umsatzkennlinien des 5-Zell-Verifizierungsstacks

Die anodenseitige Umsatzkennlinie zeigt eine zunächst leichte und mit höherem Umsatzgrad stärker werdende Spannungsabhängigkeit. Umsatzgrade zwischen 0,3 und 0,38 können mit relativ geringen Abfällen der Zellspannung eingestellt werden.

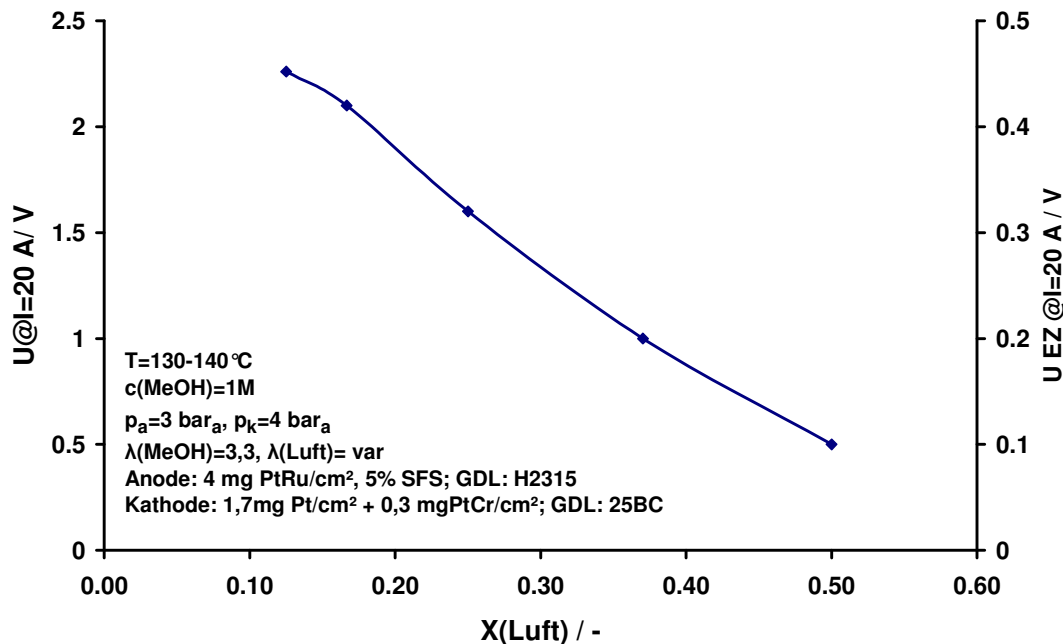


Abbildung 77: Kathodenseitige Umsatzkennlinien des 5-Zell-Verifizierungsstacks

Die kathodenseitige Umsatzkennlinie zeigt ebenfalls zunächst eine leichte und mit höherem Umsatzgrad stärker werdende Spannungsabhängigkeit. Umsatzgrade zwischen 0,1 und 0,25 können mit relativ geringen Abfällen der Zellspannung eingestellt werden. Ein Betrieb des Stackes ist bis zu einem Umsatzgrad von 0,5 möglich, jedoch ist die mittlere Zellspannung dabei nur noch unzureichend niedrig. Hervorzuheben ist hier, dass die Umsatzkennlinie wesentlich von Effekten wie dem Hydrophobierungsgrad der Luftpolektrode und der verwendeten GDL anhängt und sich aus den gemessenen Kennlinien im Vergleich zu den mit anderen MEAs gemessenen Einzelzellkennlinien (z.B. Abbildung 67) ein noch bestehendes Optimierungspotential ergibt.

In der folgenden Abbildung ist eine Strom-Spannungskennlinie der Zelle 3 (SFS-Membran und ZSW-Elektroden) wiedergegeben.

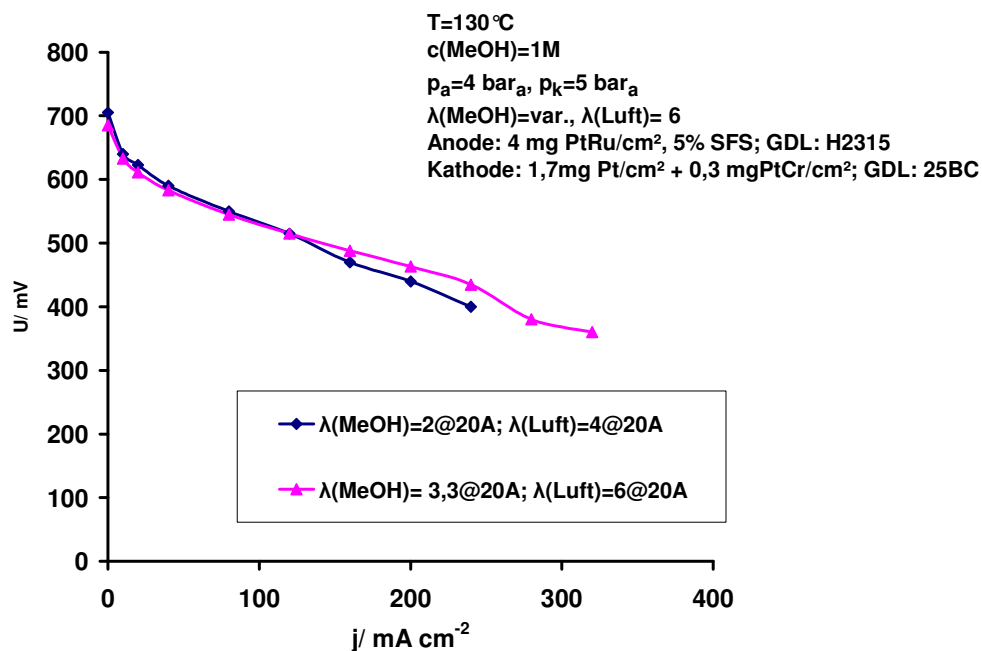


Abbildung 78: Strom-Spannungskennlinie der Zelle 3 (SFS-Membran und ZSW-Elektroden) des 5-Zell-Verifizierungsstacks

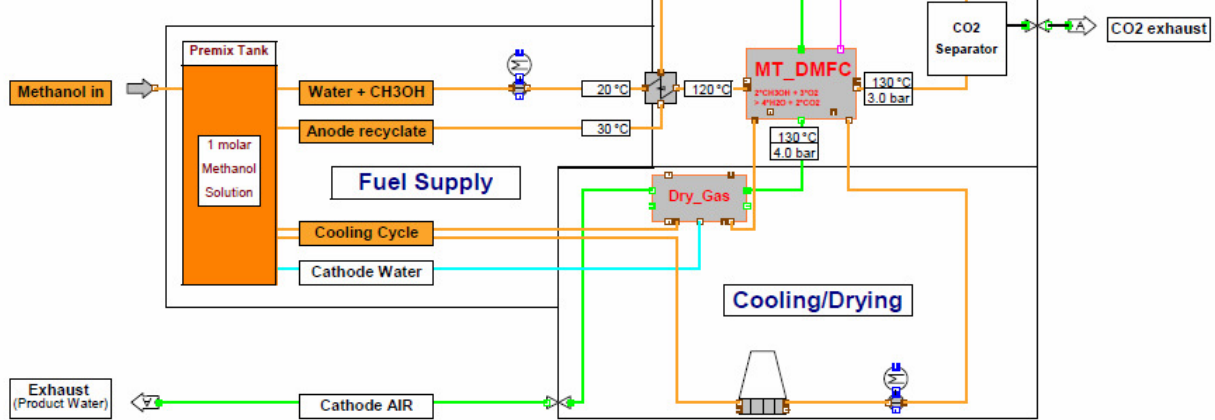
Die an dieser Zelle ermittelten Daten sind am ehesten mit den am DFI gemessenen Einzelzelldaten (Abbildung 94, MEA12) vergleichbar. Eine vollständige Vergleichbarkeit der Daten ist aufgrund unterschiedlicher Kathodenkatalysatoren nicht gegeben; es kann jedoch sicher auf eine vergleichbare oder sogar höhere Leistungsfähigkeit der im Stack getesteten MEA im Vergleich zur Laborzellenanordnung geschlossen werden. Damit ist auch im 5-Zell-Stack eine Übertragbarkeit der Laborzell-Leistung auf die Leistung der MEA im Stack nachgewiesen.

4.1.1.6 Systemstudie zu einem 1 kW DMFC-System

Das Ziel der Systemstudie besteht in den folgenden Punkten:

- Erstellung eines System-Layouts
- Modellierung des DMFC-Systems an verschiedenen Betriebspunkten
- Verfahrenstechnische Modellierung zur Identifizierung von Optimierungspotenzialen für das Gesamtsystem
- Identifikation günstiger Komponenten und Betriebsbereiche
- Prinzipauslegung eines Systems mit einer DC-Nettoleistung (unregelt) von 1 kW
- Ermittlung der erforderlichen Nebenaggregate

Für die Auslegung eines 1 kW-DMFC-Systems wurde unter Verwendung der Software IPSEPro zunächst ein Systemlayout erstellt und daran anschließend eine gezielte



Ergänzend erfolgte eine Betrachtung sicherheitsrelevanter Anforderungen (Druckbehälterverordnung, EU-Konformitätserklärung, Zulassungs- und Prüfbestimmungen).

Für das 1 kW DMFC-System wurde das in der folgenden Abbildung wiedergegebene Layout erstellt:

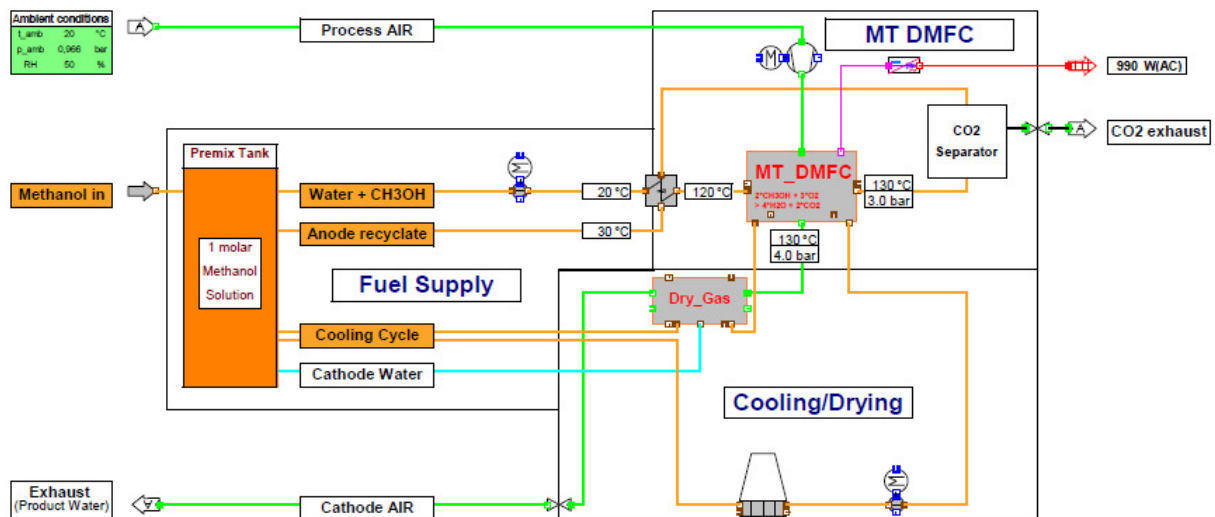


Abbildung 79: System-Layout für ein 1 kW DMFC-System

Der Grundaufbau des Systems zeichnet sich durch die folgenden Eigenschaften aus:

- Luftverdichtung mit Option einer Expansionseinheit zur Energierückgewinnung
- Methanol-Premix-Tank mit Wasserrückgewinnung und CH_3OH -Dosierung
- Separater Kühlkreis aus Premix (zur besseren Systembilanzierung).

In der Systemstudie wurde das Verhalten der Stoffe unabhängig voneinander betrachtet (ideales Gas). Es sind keine binären Gemische berücksichtigt. Aufgrund des geringen Methanolanteils im Brennstoff werden für den Phasenwechsel die Stoffwerte von Wasser angenommen. Im Falle der DMFC - Kühlung mittels Verdampfung wird nur Wasser als Wärmeträger berücksichtigt (Methanoleinfluss ist vernachlässigt). Des Weiteren ist die zu fördernden Methanollösung vereinfacht als Einphasig betrachtet - der Einfluss der entstehenden Gase (CO_2 , Methanol- und Wasserdampf) sind für die Medienführung vernachlässigt.

Im Rahmen der Systemstudie wurden die folgenden Parameter variiert:

- H₂O crossover / H₂O prod.
- CH₃OH crossover
- Methanolumsatz
- Luftumsatz
- Zellspannung
- Betriebsdruck Kathode

Die Parametervariationen bestehen aus drei Variationssätzen mit zwei unterschiedlichen Parametermatrizen. Ausgehend von den Standardparametern in Tabelle 7 wurde jeweils nur ein einzelner Parameter variiert (s. Tabelle 8 und Tabelle 9). Ausgenommen hiervon ist der Kathodendruck für die Variationen in Tabelle 9 (zu jedem Druck wurde die experimentell ermittelte Zellspannung vorgegeben). Mit Hilfe der ersten umfangreichen Parametermatrix wurden die kritischen Parameter identifiziert. In der zweiten Parametermatrix wurden der Reaktandenumsatz und der Druck sowie die Effizienz des Luftkompressors auf der Kathodenseite variiert. Zudem sind Strom und Spannung entsprechend experimentell ermittelten Daten Kathodendruckabhängig implementiert. Im letzten Variationssatz 20130312 wurde jeweils ohne und mit Verdampfungskühlung durchvariiert.

Tabelle 7: Standardparameter

Variationssatz	20130226	20130304	20130312
Stack			
Stacktemperatur	130 °C	131,2 °C	131,2 °C
Druck am Kathodenauslass	4 bara	4 bara	4 bara
Druck am Anodenauslass	3 bara	2,8 bara	2,8 bara
X_O ₂ (Umsatzrate Sauerstoff)	0,5	0,5	0,5
X_CH ₃ OH (Umsatzrate Methanol)	0,5	0,5	0,5
Zellspannung	400	422 ¹	422 ¹
Stromdichte	517	600 ¹	600 ¹
H ₂ O_co / product water (crossover)	0,98 ²	0,98 ²	0,98 ²
CH ₃ OH_co (crossover)	65 ³ mA/cm ²	65 ³ mA/cm ²	65 ³ mA/cm ²

¹Spannungsmessung für $i = 600 \text{ mA/cm}^2$; $X_{O_2} = 0.125$; $X_{CH_3OH} = 0.5$; Druck Anode = 2.8 bara;

² Cross Over; Wasser: Festgelegt über Verhältniss von Wasser über die Membran (H₂O_co) zu Produktwasser aus der Reaktion, entsprechend Messungen: 40ml/h auskondensiertes Wasser (Bedingungen: 1-Zeller 350mV; 600mA/cm²; 25 cm² aktive Fläche (15 A); $X_{O_2} = 0.25$; $X_{MeOH} = 0.5$; 1 molar MeOH Lösung);

Zellen in Stack	50	50	50
System			
Systemleistung	1000 W(AC)	1173 W(AC)	1173 W(AC)
η_{DC_AC}	96,8 %	93,8 %	93,8 %
Methanollösung (Premix-Tank)	1,0 molar	1,0 molar	1,0 molar
Druck (Premix-Tank)	3 bara	2,8 bara	2,8 bara
CO2 Abscheidungsrate (am Anodenauslass)	90 %	90 %	90 %
Temperatur des Methanoltanks	30 °C	30 °C	30 °C
Min. Kühlmitteltemperatur (nach Kühlturm)	30 °C	30 °C	30 °C
Umgebungsbedingungen (Luft)	t = 20 °C; p = 0,966 bar; RH = 50 %		
$\eta_{\text{Luftkompressor}}$	88 % ⁴	88% ⁴	88 % ⁴
$\eta_{\text{Turbine (Turbolader)}}$	37 % ⁵	37 % ^{iv)}	37 % ^{iv)}
Variationen			
Parametermatrix	I	II	II
Kühlung mit Verdampfung berücksichtigt	nein	nein	ja
<i>Kursive Werte können durch Änderung anderer Parameter variieren</i>			

Tabelle 8: Parametermatrix I (Variationen 20130226)

X_O2	X_CH3OH	Druck Kathode	Druck Anode	η_{el}	U_{cell}	H2O über Membran	MeOH über Membran	Betriebs-temperaturen	Air Compr. Efficiency	
(Umsatz)	(Umsatz)	(bara)	(bara)	%	(V)	--	mA/cm ²	(°C)	(%)	
0.5	0.5	4	3	--	0.4	0.98	65	130	88 ($\eta_s = 85$)	Standard
0.25	0.2	3	2	30	0.5	0.8	50	150	79 ($\eta_s = 65$)	
0.4	0.4	2		40		1.2	100		49 ($\eta_s = 85$)	
0.6	0.6	1				1.5				
0.7	0.8									

³ Cross Over; Methanol: Entsprechend Messungen (von Viktor) 65mA/cm² (Bedingungen: 400 mV; 500 mA/cm²; 100 cm² aktive Fläche; X_O2 = 0.25; X_MeOH = 0.5; 1 molar MeOH Lösung);

⁴ Wirkungsgrade; Berechnung: $\eta = dh/P_{el}$ mit dh =: Enthalpieänderung des geförderten Mediums;

⁵ Turbine (Turbolader); $\eta = P_{mech}/(P_{el}+P_{mech})$ mit P_{el} =: Motorleistung am Luftkompressor; $\eta_{mech} = 90\%$; $\eta_{isentrop} = 85\%$; P_{mech} =: Antriebsleistung an der Welle; Zusätzliche Annahmen für die : Energie, die aus Kathodenforluft (Turbine) für Prozessluftzuführung (Kompressor) rückgewonnen wird: 80% der Enthalpie im Turbineneinlass wird entzogen (--> drain.h = 0.2 * feed.h) bzw., es wird minimal bis auf 10 mbar über dem Umgebungsdruck am Turbinenauslass entspannt;

Tabelle 9: Parametermatrix II (Variationen 20130304 und 20130312)*

X_O2	Druck Kathode	Air Compr. Efficiency	
(Umsatz)	(bara)	(%)	
0.5	4 (422 mV) ¹	86	Standard
0.6	2 (388 mV) ¹	79	
0.25	1.3 (388 mV) ¹		
	1(370 mV) ¹		

*Standardwerte: 130 °C; 2.8 bara (Anode);
0.5 X_CH3OH; 600 mA/cm²; 0.98 Water_{co};
65 mA/cm² MeOH_{co};

Wegen der großen Zahl der durchgeführten Variationen wurden für die Darstellung der Ergebnisse besonders relevante Fälle ausgewählt. Diese Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

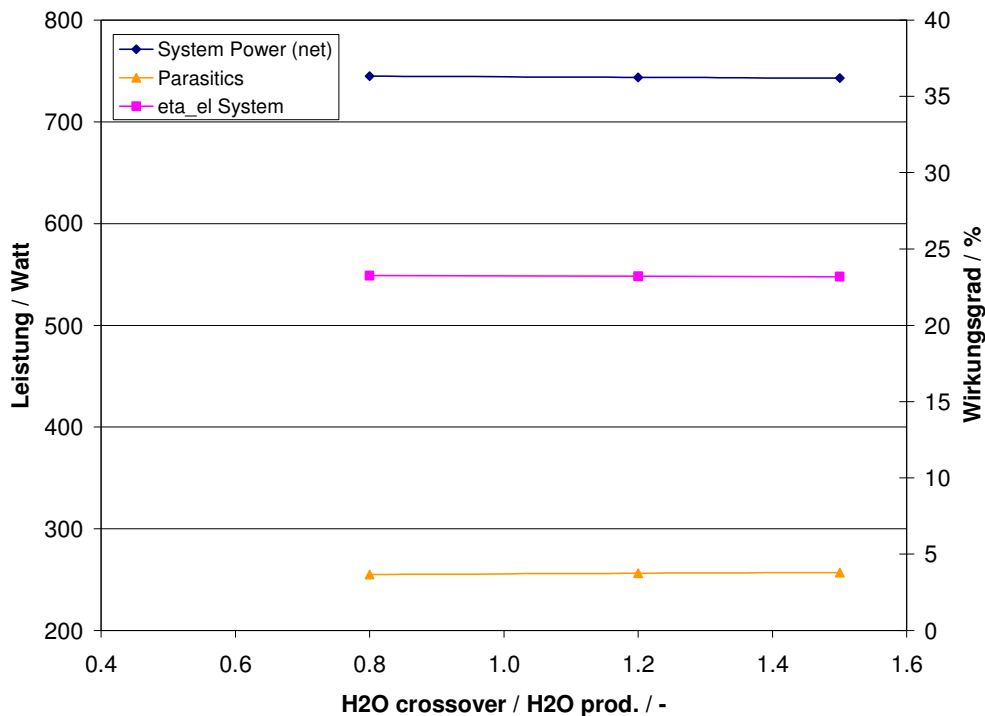


Abbildung 80: Einfluss des Verhältnisses von H₂O-crossover zum produzierten H₂O (Parametersatz aus Variation 20130226)

Es zeigt sich, dass ein Anstieg des H₂O-crossovers im Verhältnis zur in der Brennstoffzelle produzierten Wassermenge vernachlässigbar ist. Ein deutlicherer Effekt auf den Systemwirkungsgrad geht vom Methanol-crossover aus, wie der folgenden Abbildung entnommen werden kann.

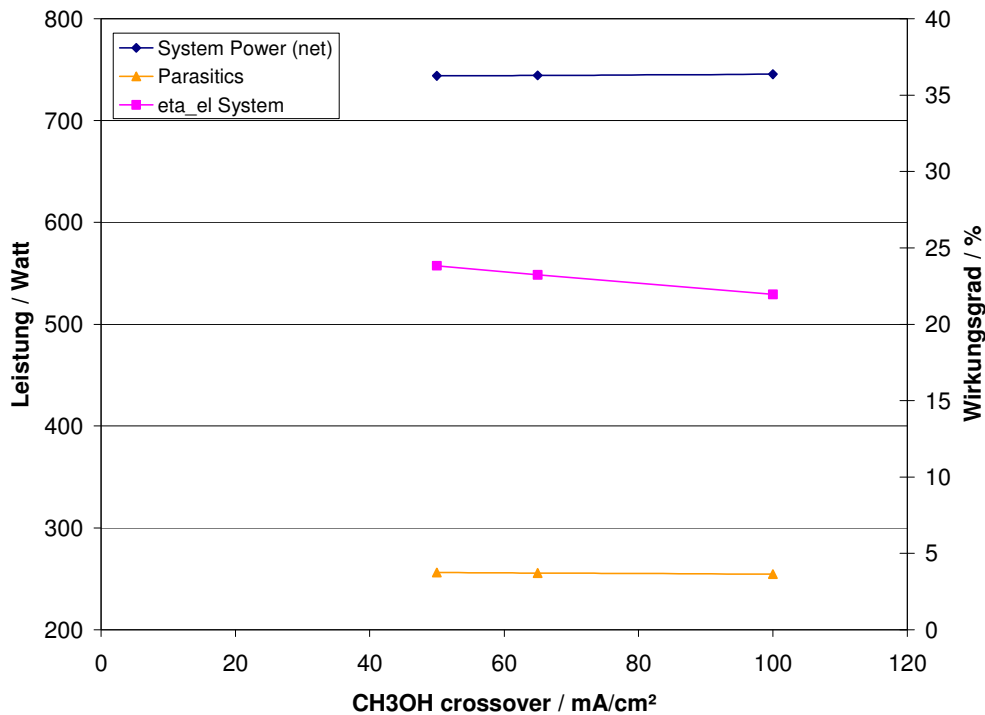


Abbildung 81: Einfluss des Methanol-crossover auf Hilfsenergiebedarf und Systemwirkungsgrad (Parametersatz aus Variation 20130226)

Es zeigt sich, dass eine Variation des Methanol-crossovers um einen Faktor 2 (von 50 auf 100 mA/cm²) zu einem Abfall des Systemwirkungsgrads um etwa 2 Prozentpunkte führt. Deutlichere Effekte sind hinsichtlich des eingestellten anodenseitigen Umsatzgrades zu erwarten. Abbildung 82 zeigt die Ergebnisse der entsprechenden Variation.

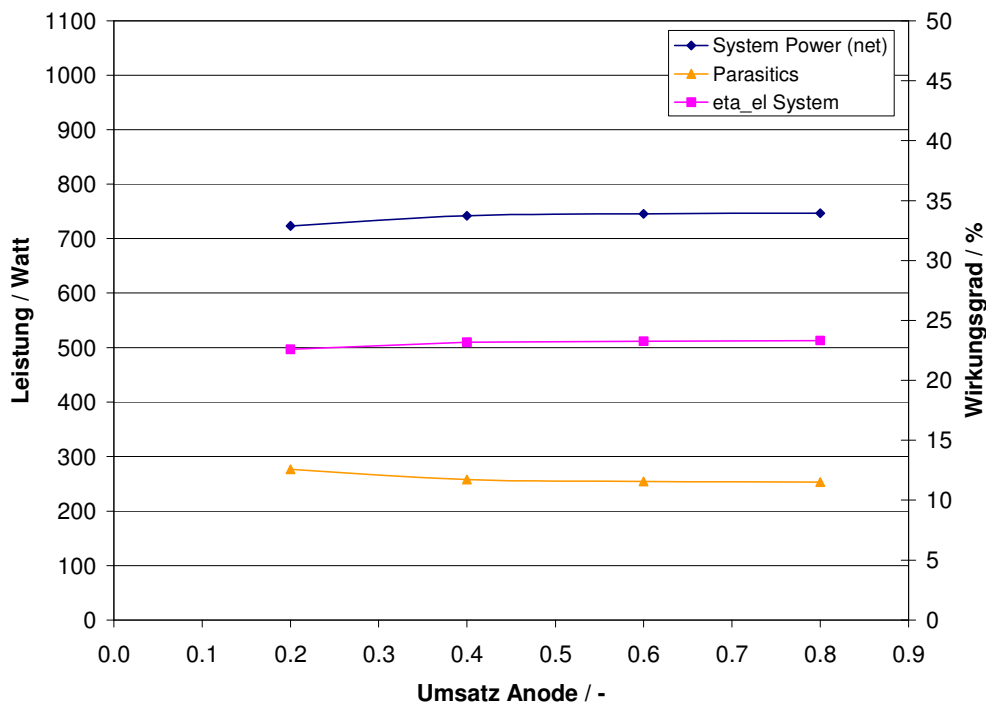


Abbildung 82: Einfluss des Methanolumsatzes auf Hilfsenergiebedarf und Systemwirkungsgrad (Parametersatz aus Variation 20130226)

Als von entscheidender Bedeutung für Systemleistung und -wirkungsgrad hat sich jedoch der kathoden(luft)seitige Umsatzgrad herausgestellt. Abbildung 83 zeigt auch hier exemplarisch den Zusammenhang zwischen (durch den Kathodenkompressor variierenden) Hilfsenergiebedarf, Systemleistung und Anlagenwirkungsgrad.

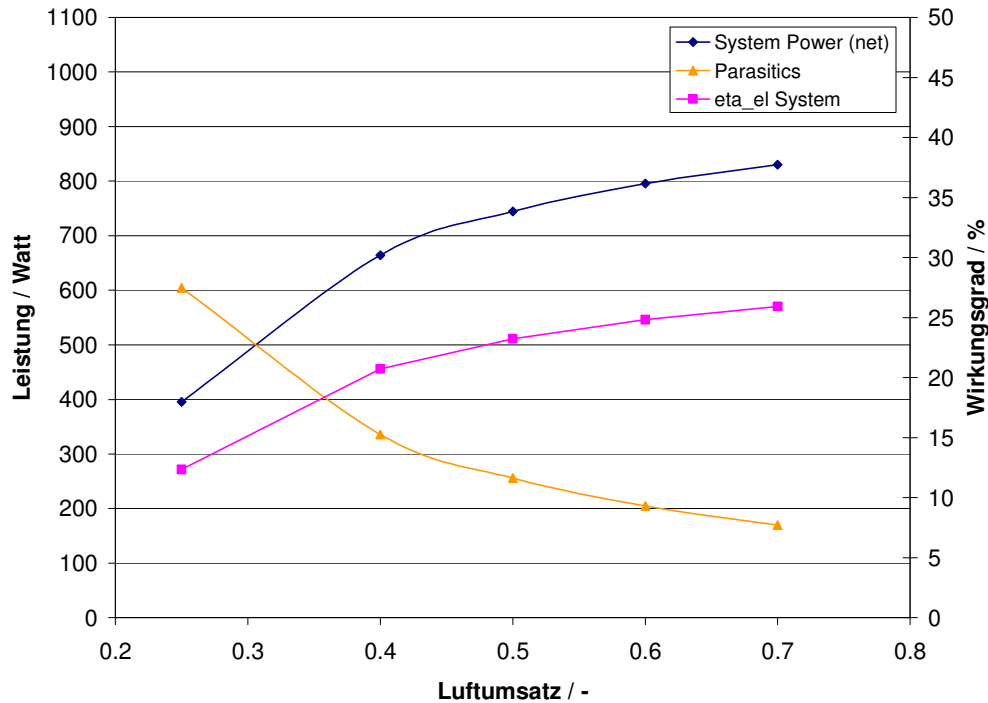


Abbildung 83: Einfluß des Luftumsatzes auf Hilfsenergiebedarf und Systemwirkungsgrad (Parametersatz aus Variation 20130226)

Es zeigt sich, dass eine Erhöhung des Stoichiometriefaktors besonders bei Umsatzgraden von weniger als 40 % ($\lambda = 2,5$) die Systemnettogleistung und damit den Systemwirkungsgrad sehr erheblich vermindert. Grundsätzlich kann hier durch eine Verminderung des kathodenseitigen Betriebsdrucks Abhilfe geschaffen werden. Die Ergebnisse der entsprechenden Variation sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

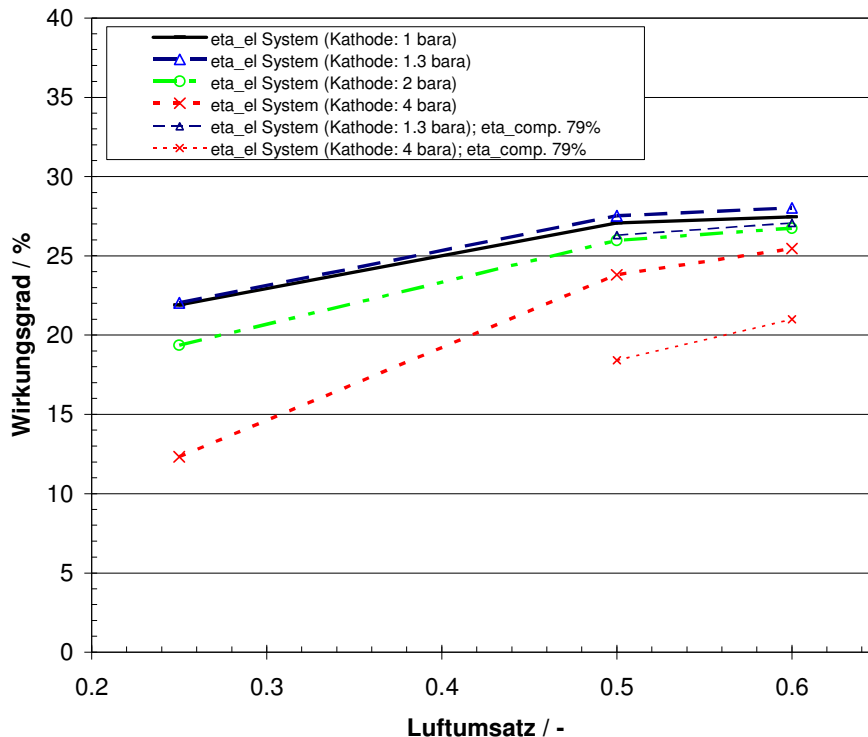


Abbildung 84: Einfluss des Luftumsatzes auf den Systemwirkungsgrad bei verschiedenen Betriebsdrucken (Parametersatz aus Variation 20130304)

Es zeigt sich, dass der Einfluss des Luftumsatzes bei Betriebsdrucken von bis zu 2 bara deutlich geringer als bei 4 bara ausfällt. Weiterhin ist bei auch bei einem Umsatz von 50 % oder mehr eine geringe Zunahme des Systemwirkungsgrads zu beobachten, welche bei einem Umsatz von 40 % oder weniger noch deutlicher ausfällt. Der Einfluss der Zellspannung bei variierendem Betriebsdruck ist in dieser Simulation mit Daten aus Tabelle 9 berücksichtigt und führt zu einem maximalem Systemwirkungsgrad bei einem Umsatzgrad von $\geq 50\%$ und einem kathodenseitigen Betriebsdruck von 1,3 bara. Werte bis 2 bara zeigen einen praktisch unveränderten Wirkungsgrad, während dieser zu höheren Drucken weiter abnimmt. Da sich in den experimentellen Ergebnissen ein Umsatzgrad von 25 bis 40 % hinsichtlich der erzielbaren Zellspannung als günstig herausgestellt hat sowie der Kompressorswirkungsgrad in der durchgeführten Simulation eher günstig angenommen wurde, sollte in einem künftigen System eine Kombination eines erhöhten anodenseitigen Drucks zur Erhöhung der Betriebstemperatur verbunden mit einem nur wenig erhöhtem kathodenseitigen Betriebsdruck angestrebt werden, um ein einfaches System mit gleichzeitig hoher Leistungsdichte bei einem gleichzeitig hohem Systemwirkungsgrad zu erhalten. Der Einfluss der Zellspannung auf Systemleistung und Wirkungsgrad ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben.

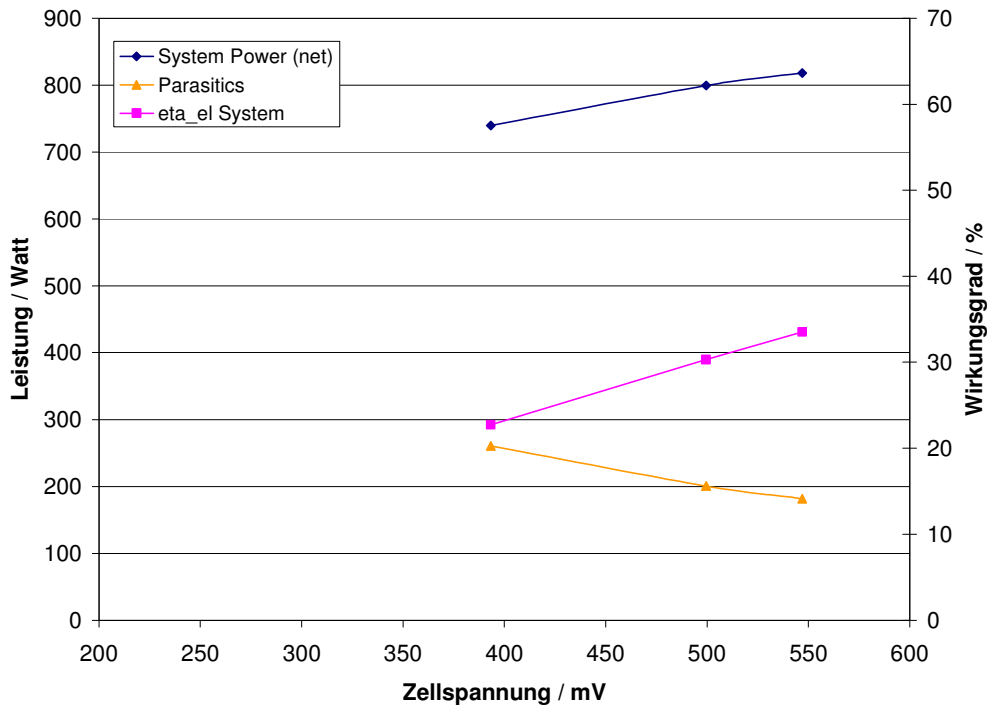


Abbildung 85: Einfluss der Zellspannung auf den Systemwirkungsgrad (Parametersatz aus Variation 20130226)

Es zeigt sich in der Gesamtbetrachtung, dass bei den im genannten Parametersatz (Variation 20130226) geltenden Rahmenbedingungen bei einer Zellspannung 400 mV ein Wirkungsgrad von ca. 22,5 % und bei einer angenommenen Zellspannung von 500 mV ein Wirkungsgrad von ca. 30 % erzielbar ist.

4.1.1.7 Auswahl der Nebenaggregate und Betrachtung sicherheitsrelevante Aspekte

Die Auswahl der erforderlichen Nebenaggregate richtet sich nach den ermittelten Betriebsbedingungen. Diese sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Entsprechende Komponenten wurden vorausgewählt und hinsichtlich ihres Energiebedarfs mittels herstellerseitig bereitgestellter Kennlinien bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Liste des Energiebedarfs erforderlicher Nebenaggregate

Nebenaggregat	Energiebedarf	Bauraum (l)
Luftkompressor	(374 W) 235 W	182
Turbine (Turbolader)	--	ca. 3
Anodenpumpe	4.5 W	0.49
Kühlmittelpumpe	16 W	0.49
Methanolfumpe	0.4 W	0.05

Für eine kommerzielle Umsetzung des Systems ist die für stationäre Brennstoffzellen-Energiesysteme gültige Norm DIN EN 62282-3-100 (VDE 0130-3-100):2012-12 bzw. EN 62282-3-100:2012 anzuwenden. Zur Druckausrüstung gehörende Behälter, z. B. Tanks und vergleichbare Behälter, die nicht von nationalen Druckbehälterverordnungen eingestuft werden, sind ebenfalls nach dieser Norm zu konstruieren. Es ist zu prüfen, ob der Methanolöslungstank gemäß der vierzehnten Verordnung zum Geräte- und Produktsicherheitsgesetz (14. GPSGV) unter „Druckgeräte“ nach Artikel 3 Abs. 1 der Richtlinie 97/23/EG fällt. Die Methanolzuführung über ein Leitungssystem oder einen integrierten Tank ist nicht berücksichtigt. Wird ein interner Tank verwendet, müssen die entsprechenden sicherheitsrelevanten Anforderungen gesondert betrachtet werden. Die Durchführung einer FMEA gemäß EN 60812:2006 kann zur Vermeidung von Fehlern zur Erhöhung der technischen Zuverlässigkeit und Sicherheit beitragen und wird für die detaillierte Systemauslegung empfohlen.

4.2 Durchgeführte Arbeiten des DFI (FS 4)

Das Hauptziel des Teilprojekts 4 B gemeinsam mit ZSW war die Entwicklung eines Mitteltemperatur-DMFC-Stacks. Eine Aufgabe des DFI bestand darin, einige Voruntersuchungen für die DMFC durchzuführen. Das DFI war außerdem am Test der Methanol-Beständigkeit von Komponenten sowie an der Erstellung eines Modells zur Beschreibung des Methanoltransports beteiligt. Im Projektzeitraum wurden die folgenden Arbeiten durchgeführt.

4.2.1 AP B5: Bau der 10x10 cm² Einzelzelle und MEA-Tests

Dieses Arbeitspaket wurde am ZSW Ulm durchgeführt.

Die 10 x 10 cm² Einzelzelle sollte alle Merkmale des 5-Zeller-Stacks beinhalten und wurde deswegen als 1-Zeller Stack mit entsprechenden Zell-Komponenten (Bipolarplatten, Anschlüsse, Dichtungen, Endplatten) konzipiert. Der Zellaufbau und die Ergebnisse des Zelltestes sind in Kapitel 4.1 ausführlich dargestellt.

4.2.2 AP B6: Methanolbeständigkeit der Komponenten

Die Auswahl der Materialien ist für das Erreichen der Projektziele von zentraler Bedeutung, denn bei hohen Methanol-Konzentrationen und Betriebstemperaturen können Korrosionserscheinungen der unterschiedlichen Komponenten wie z. B. der Membranen, Dichtungen und Randverstärkung eher auftreten und den Betrieb beeinträchtigen. Aus diesem Grund sollten diese Komponenten in 10 M Methanol bei 150 °C und 5 bar mindestens 1.000 Stunden lang auf ihre Korrosionsbeständigkeit und ihr Quellverhalten getestet werden. Hierzu wurde ein Reaktor aus hochlegiertem Stahl mit einem Fassungsvermögen von 1.5 l und einer Drucktoleranz von bis zu 70 bar der Fa. Paar Instrumenten dementsprechend modifiziert. Vor dem Korrosionstest wurden die zu untersuchenden Proben gewogen, in der Länge vermessen und mikroskopiert. Zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit wurden diese Proben in Zeitabständen von ca. 7 Tage wieder optisch und gravimetrisch charakterisiert und einem Zug-Belastungstest unterzogen.

In Abbildung 86 ist der experimentelle Aufbau des Korrosionsversuches dargestellt. Im Bild sind der Korrosionsreaktor und das Thermostat zu sehen. Die Proben wurden mit einem hochtemperaturbeständigen Draht aus einer Edelstahl-Nickellegierung in der Mitte des Reaktors eingehängt und in die Methanollösung getaucht. Zur Vermeidung eines explosiven Gasgemisches wurde der Gasraum des Reaktors vor Beginn des Experiments für 20 min mit Stickstoff gespült.



Abbildung 86: Reaktor zur Durchführung der Korrosionstests mit (rechts) Dichtungsmaterialien

Im ersten Korrosionsversuch wurden die von ZSW zur Verfügung gestellten Dichtungsmaterialien LEZ-Vit 75, Kapton-Folie, Loctite 5399 und Viton von Eisenhuth getestet. In Abbildung 87 sind die mit einem Lichtmikroskop aufgenommenen Bilder der Dichtungsmaterialien vor und nach Behandlung in 10 M CH_3OH bei 150 °C für ca. 41 Tage (ca. 1.000 h) dargestellt. Bei der Kapton-Folie hat eine starke Korrosion des Werkstoffes bereits nach einer Woche stattgefunden (Sprödigkeit nahm zu) und nach zwei Wochen war das Material vollkommen aufgelöst. Das Dichtungsmaterial Loctite 5399 korrodierte ebenso innerhalb von zwei Wochen (die Brüchigkeit nahm zu). Bei den weiteren Dichtungsmaterialien LEZ-Vit 75 und Viton von Eisenhuth wurde eine flächige Korrosion beobachtet.

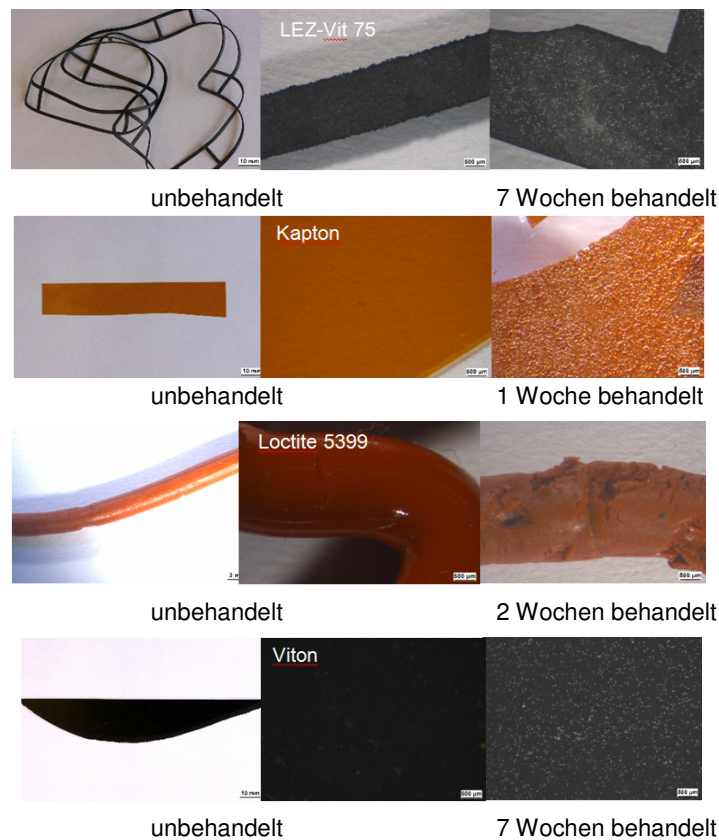


Abbildung 87: Bilder unterschiedlicher Dichtungsmaterialien vor und nach dem Korrosionstest

In einer zweiten Untersuchungsreihe wurden die Dichtungsmaterialien Advent, Ottoseal, Dirko-HT und Aptive-1000 analog zur ersten Versuchsreihe bei 150 °C und 5 bar in 10 M Methanol 41 Tage lang auf ihre Korrosionsbeständigkeit getestet. Hierbei wurden die Ottoseal- und Dirko HAT-Proben nach 1 Woche bzw. nach 2 Wochen in dem Reaktor völlig korrodiert. Daher wurden an diesen Materialien keine weiteren Zugversuche und gravimetrische Gewichtsbestimmungen durchgeführt. Nach dem Korrosionsversuch schienen die Dichtungsmaterialien Advent und Aptiv 1000 optisch unverändert. Die mikroskopischen Aufnahmen dieses Materials in Abbildung 88 zeigen keine Deformationen bzw. Veränderungen.

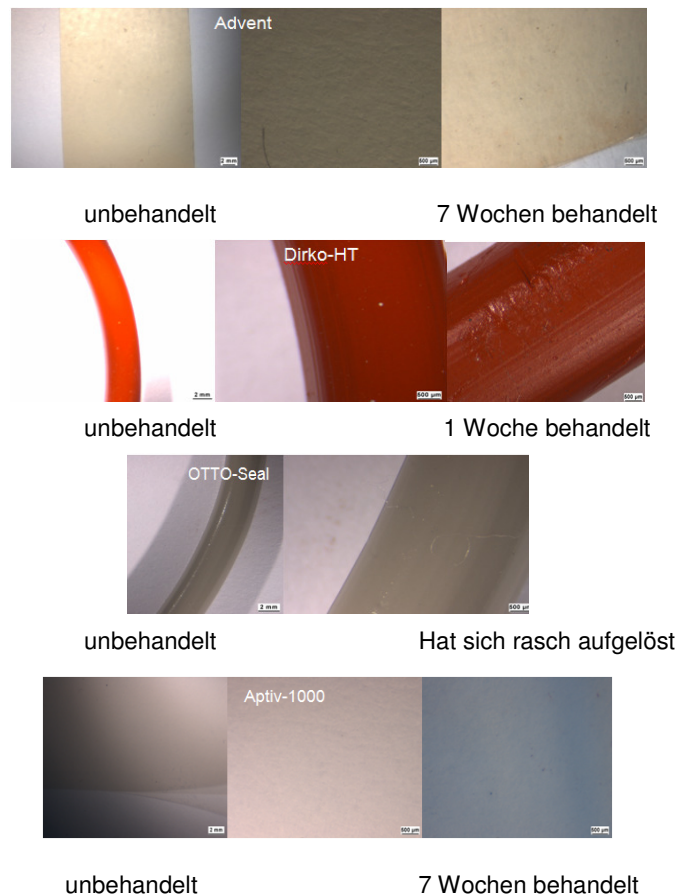


Abbildung 88: Bilder der Dichtungsmaterialien vor und nach dem Korrosionstest

Die Untersuchungen der Zugfestigkeit der jeweiligen Proben wurden mit Hilfe einer Erichsen-Wuppertal-Maschine (Typ AP 4000) durchgeführt. Hierbei wird die Zugkraft in Newton F [N] vorgegeben und die Längenänderung S [mm] gemessen. Aus der gemessenen Kraft dividiert durch Probenfläche erhält man die Zugspannung $\sigma = F/A$ [MPa]. Die Längenänderungsdifferenz ΔS dividiert durch die Ausgangslänge S_0 (30 mm) multipliziert mit 100% ergibt die prozentuale Dehnung $\varepsilon = \Delta S/S_0 \cdot 100\%$. Durch Auftragung von Spannung gegen prozentuale Dehnung erhält man aus der Geradesteigung das Young Modul E . Die Ausgangslänge bei allen Proben betrug 30 mm. Die Auswertungen der Zugversuche aller unbehandelten Dichtungsmaterialien haben gezeigt, dass die prozentuale Dehnung ε in folgender Reihenfolge abnimmt: Lez-Vit-75 < Viton-Eisenhuth < Advent-Folie < Aptiv-1000. Da die Proben unterschiedlich dick bzw. schwer waren, konnte kein direkter Vergleich der Proben

untereinander durchgeführt werden. Aus Übersichtsgründen werden die Ergebnisse der zahlreichen Versuche in diesen Bericht nicht detailliert aufgeführt, sondern nur qualitativ kommentiert. Aufgrund einer starken Sprödigkeit der Aptiv-Folie nach 5 Woche konnte an diesem Material kein Zugversuch vorgenommen werden. Bei der Viton-Probe wurde nach Behandlung in Methanol eine um etwa 19% höhere Dehnung beobachtet, was auf ein Aufweichen des Materials hindeutet. Bei der Lez-Vit-Probe wurde eine erhebliche Härtezunahme beobachtet. Das Zugverhalten der Adventfolie blieb nahezu unverändert.

Anschließend wurden die Dichtungsmaterialien PEN-180 °C, PEEK-180 °C, PEN-165 °C, PEEK-200 °C, PVDF-165 °C, PEEK-Silicon-397, PEEK-Silicon-397-angeschliffen, Silicon-Klebstoff-392 (dünn) und Silicon-Klebstoff-397(dick) auf ihre Korrosionsbeständigkeit getestet. Die Proben vor dem Korrosionstest sind in Abbildung 89 zu sehen.

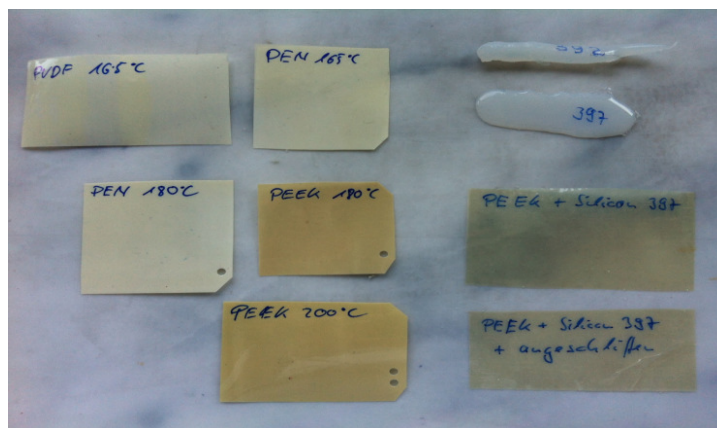
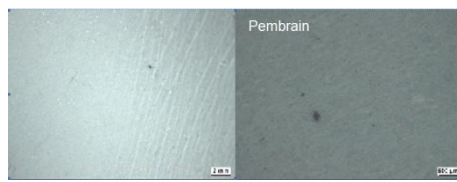


Abbildung 89: Dichtungsmaterialien vor dem Korrosionstest

Zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit wurden die Proben in Zeitabständen von ca. 100 Stunden aus dem Methanol-Bad genommen und optisch inspiziert. Bei den Proben PEN-180 °C, PEN-165 °C, Silicon-Klebstoff-392 (dünn) und Silicon-Klebstoff-397(dick) hat bereits nach einer Woche eine starke Korrosion des Werkstoffes stattgefunden. Diese Materialien haben sich entweder vollkommen aufgelöst oder ihre Struktur wurde sehr stark angegriffen. Daher konnten keine Bilder von diesen Materialien nach der Behandlung aufgenommen werden. Diese Proben (PEN-180 °C, PEN-165 °C, Silicon-Klebstoff-392 (dünn) und Silicon-Klebstoff-397(dick)) wurden deshalb als nicht korrosionsbeständige Dichtungsmaterial für eine Anwendung in der DMFC eingestuft. Die anderen 5 Proben (PEEK-180 °C, PEEK-200 °C, PVDF-165 °C, PEEK-Silicon-397, PEEK-Silicon-397-angeschliffen) haben sich nach 6 Wochen in 10 M Methanol bei 150 °C und 5 bar als korrosionsbeständig erwiesen. Da die Probenmenge bzw. Oberfläche zu gering war, konnten leider keine Zugversuche durchgeführt werden.

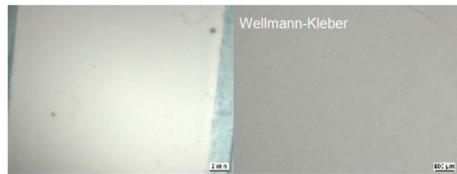
In einem weiteren Korrosionsversuch wurden eine Pembrain-Dichtung (SolviCore) und ein Wellmann-Kleber auf Glas getestet. In Abbildung 90 sind die mit einem Lichtmikroskop aufgenommenen Bilder der Dichtungsmaterialien mit und ohne

Klebstoff vor und nach einer 14-tägigen Behandlung in 10 M CH₃OH bei 150°C dargestellt.



unbehandelt

Das Material hat sich nach 1 Woche aufgelöst



unbehandelt



Nach 2 Woche

Abbildung 90: Bilder von Dichtungs- bzw. Kleber-Materialien vor bzw. nach dem Korrosionstest

Bei der Pembrain-Dichtung hat eine starke Korrosion des Werkstoffes bereits nach einer Woche stattgefunden und dabei hat sich das Material vollkommen aufgelöst. Daher konnten keine Bilder vom Material nach der Behandlung gemacht werden. Der Wellmann-Kleber auf Glas korrodierte ebenso innerhalb von zwei Wochen (Brüchigkeit nahm zu). Bei diesem Material wurden eine flächige Korrosion auf der Probenoberfläche und die Abheftung des Materials vom Glas beobachtet.

Fazit: Von allen untersuchten Proben hat sich die Advent-Folie als das korrosionsbeständigste Dichtungsmaterial für eine Anwendung in der MT-DMFC erwiesen. Bei den Lez.Vit-, Viton- und Aptiv-Proben wurde eine relativ hohe Gewichtsabnahme (13-40%) nach dem Test gemessen, was auf eine relativ niedrige Korrosionsbeständigkeit dieser Materialien gegenüber Methanol schließen lässt. Die Kapton, Loctit, Dirko und Otto-Dichtungsmaterialien haben sich schnell aufgelöst und sind als Dichtungsmaterial für eine MT-DMFC definitiv ungeeignet. Die in dieser Arbeit untersuchten Pembrain- und Wellmann-Proben wurden ebenso als nicht geeignete Dichtungsmaterial bzw. Klebstoff für eine Anwendung in der DMFC beurteilt.

4.2.3 AP B7: MEA-Screening

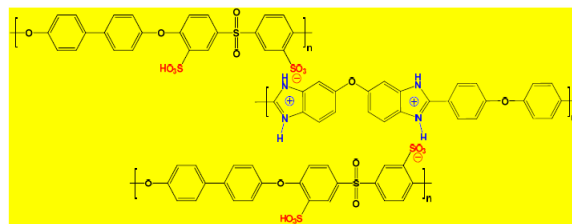
Anhand der Ergebnisse im Arbeitspaket AP B5 und B6 sowie von mikroskopischen Untersuchungen mit REM und optischer Beurteilung der Grenzfläche Membran-Elektroden sollte eine MEA- bzw. Membran-Vorauswahl getroffen werden. Aus diesem Screening heraus sollten die zwei leistungsfähigsten MEAs selektiert werden. Zur Verwendung für den MT-DMFC-Stack, der am ZSW aufgebaut wird, wurden jeweils 3 MEAs in den Abmessungen 11,5 x 12,5 cm² mit einer aktiven Fläche von 10 x 10 cm benötigt. Da eine Herstellung bzw. Lieferung der Membranen in dieser Größe weder vom ICVT Stuttgart noch vom IPF Dresden (Teilprojekt 1 im Cluster) während dem Projektzeitraum möglich war, wurden die Tests am DFI mit kleineren Einheiten ausschließlich in der 5 cm²-DMFC Laborzelle durchgeführt. Es wurde

neben einer kommerziell erhältlichen Nafion117-Membran, unterschiedliche teil-fluorierte bzw. nicht fluorierte Polymermembranen hinsichtlich Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien, Gas- und Methanol-Durchlässigkeit sowie Effizienz bzw. Widerstand in der 5 cm²-DMFC untersucht.

4.2.3.1 MEA mit Säureüberschuss-Blendmembran (ICVT)

1) MEA mit SAC064(PSU)-PBI00 Membran

In Abbildung 91 ist die chemische Strukturformel der im ICVT der Uni Stuttgart (TP1) hergestellten nicht-fluorierten Säureüberschuss-Blendmembran (SPSU-PBI) dargestellt. Das SPSU-PBI-Polymer wird durch Zusammenmischen der Polymere des sauren, sulfonierten Polysulfon (SPSU) und des basischen Polybenzimidazol (PBI00) hergestellt. Diese Membranen wurden anschließend entweder in 10%-iger HCl oder in 0,5 N H₂SO₄ behandelt und im Einzelfall noch protoniert. Am DFI wurde zuerst der Einfluss der Zelltemperatur auf die Strom-Spannungskennlinien in der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) bei unterschiedlichen Drücken (1-3 bar) und Medien (O₂/Luft) an zwei MEA mit ca. 50 µm SPSU-PBI-Blendmembranen untersucht.



MEA 3: 2 mg cm⁻² PtRu-V/TGP-H-60 /// SAC064-(SPSU)-PBI00 HCl /// 1,6 mg cm⁻² Pt-V/CX190
MEA 4: 2 mg cm⁻² PtRu-V/TGP-H-60 /// SAC064-(SPSU)-PBI00 H₂SO₄ /// 1,6 mg cm⁻² Pt-V/CX190
 Elektroden mit 10Gew.% Nafion + 20 Gew.% PTFE; V: Vulcan; TGP-H-60: Toray Papier 20% PTFE;
 CH231513-CX190: Freudenberg GDE mit mikroporösen Schicht (MPL)

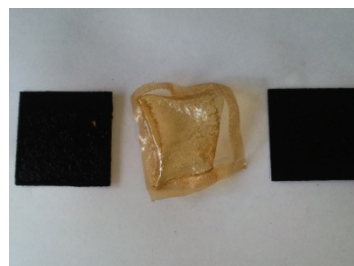
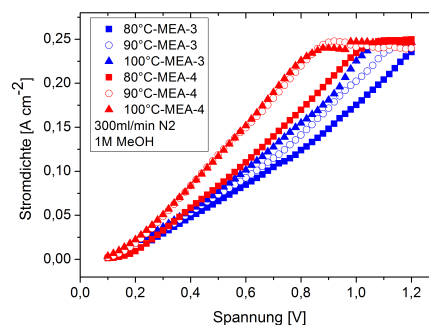
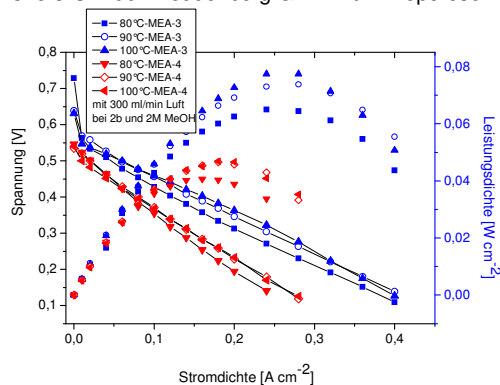


Abbildung 91: Von oben nach unten: Strukturformel der SPSU-PBI Säureüberschuss-Blend-Membran; Zusammensetzung der jeweiligen MEA, U-j-Verhalten in 2M MeOH/Luft bei 80°C & 2bar, Methanolpermeation in 1M MeOH/N₂ bei 80°C & 1,2bar; MEA3 nach DMFC-Test

Erwartungsgemäß stieg die Zelleistung mit zunehmender Temperatur an. Die höchste Leistung wurde mit der MEA3 (HCl behandelte Membran) erzielt und lag bei 100°C erstaunlicherweise sowohl mit Sauerstoff als auch mit Luft bei dem gleichen Wert von ca. 80 mW cm⁻². Trotz höherem Widerstand (270 mΩ vs. 170 mΩ für MEA4 bei 100°C) wies die MEA3 mit einer in HCl behandelten Membran eine höhere Aktivität auf, als die MEA4 mit einer in H₂SO₄ behandelten Membran. Mit Luft und bei 3 bar und 110°C konnte eine maximale Zelleistung von ca. 90 mW/cm² erreicht werden. Leider wurde beim Zellausbau stets eine Auflösung des Membranrandes beobachtet, was auf eine unzureichende Beständigkeit dieser Membranen hindeutet.

Zur Bestimmung des Methanol-Crossovers (Fluss von Methanol von der Anode durch die Membran zur Kathode), wurde die Zelle im Elektrolysemodus (Umpolung) betrieben. Hierbei wird die Pt-Elektrode (ehem. Kathode) statt mit Luft/Sauerstoff mit Stickstoff und die Pt-Ru-Elektrode (ehem. Anode) üblicherweise mit 1M Methanol versorgt [6]. Die Konzentration des an der Pt-Anode oxidierten Methanols entspricht dabei der Grenzstromdichte der Zelle. Wie in Abbildung 91 zu sehen ist, liegen alle bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Grenzstromdichten für beide MEAs bei ca. 250 mA cm⁻². Dies zeigt, dass der Methanol-Crossover nicht von der Zelltemperatur und der Art der Membranbehandlung abhängt. Dagegen erscheint im kinetik-kontrollierten Bereich der Einfluss des Ohmschen Widerstands bei MEA3 größer zu sein als bei MEA4 (Steigung der Gerade ist flacher), was auf den deutlich höheren Widerstand von 550 mΩ im Vergleich zu 200 mΩ für MEA4 zurückzuführen ist. Um eine mechanische Verletzung der jeweiligen SPSU-PBI-Membrane in der Brennstoffzelle auszuschließen, wurde die Temperatur- und Methanolbeständigkeit dieser Membranen in einem Edelstahlbehälter nach derselben Prozedur wie in AP B6 beschrieben untersucht. Diese Membranen haben leider den Test in 10 M Methanol bei 150 °C nicht überstanden. Nach bereits 4 Tagen waren sie komplett aufgelöst. Die Verbindungen zwischen den SPSU- und PBI-Membranen, die über Säure-Base-Wechselwirkung ionisch miteinander verknüpft sind, brechen bereits bei einer Temperatur von 70°C auf. Mit zunehmender Temperatur, vor allem bei Temperaturen über 100°C trocknet die Blendmembran immer mehr aus. Das saure Polymer liegt in der Blende mit 8% im Überschuss vor, daher wird Wasser für eine gute Protonenleitfähigkeit benötigt. Zusätzlich quillt das Polymer bei hohen Temperaturen in Methanol stark, was die mechanische Stabilität der Membran beeinträchtigt.

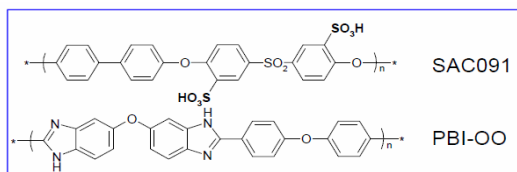
Abbildung 91 zeigt ein Bild der MEA3 nach einem zweiwöchigen Test im DMFC-Messstand, bei dem eine maximale Temperatur von 130°C bzw. eine Methanolkonzentration von 2 molar angewendet wurde. Nach Zellausbau ist eine Auflösung des Membranrandes deutlich sichtbar, was auf eine unzureichende Beständigkeit dieser nicht perfluorierten Polymermembranen in Methanol hindeutet. Im Gegensatz zu den bisher getesteten MEAs mit einer Nafion117-Membran trennten sich bereits nach ein paar Minuten die Elektroden von der Membran ab. Dies weist auf eine unzureichende Qualität der Kontaktierung der MEA-Komponente

⁶ X. Ren et al., J. Electrochem. Soc. 147 (2) (2000) 466-474

hin. In TP4 ist ein DMFC-Betrieb 1M bis zu 10M Methanol bei 120-150°C (Mitteltemperatur-DMFC) angestrebt.

2) MEA mit SAC091-PBIOO Membran

Die nächste Messreihe wurde der elektrochemischen Charakterisierung zweier MEA mit nicht-fluorierten SAC-PBI Membranen gewidmet, wobei die MEA23 mit einer mechanisch verstärkten Membran bestückt wurde. Diese Membranen bestehen aus einem sauren hochstabilen Trägerpolymer (SAC091), das aus einem Aryl-Monomer stammt und zum ICVT-Portofolio gehört, und einem basischen PBI-OO Polymer, die über eine ionische HSO₃-NH-Bindung verbunden sind.



MEA 23: 1 mg cm⁻² Pt-V/TGP-H-60 /// SAC091-(SPSU)-PBIOO 7% /// 1 mg cm⁻² Pt-V/TGP-H-60

MEA 26: 2 mg cm⁻² PtRu_{Hispec}/TGP-H-60 /// SAC091-(SPSU)-PBIOO 7% /// 2 mg cm⁻² Pt-V/CX190

Elektroden mit 10Gew.% Nafion + 20 Gew.% PTFE; V: Vulcan; TGP-H-60: Toray Papier 20% PTFE;

CH231513-CX190: Freudenberg GDE mit mikroporösen Schicht (MPL)

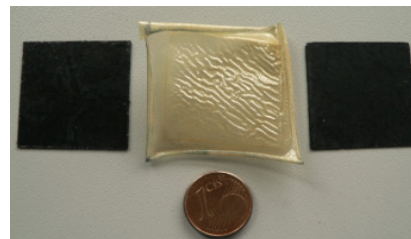
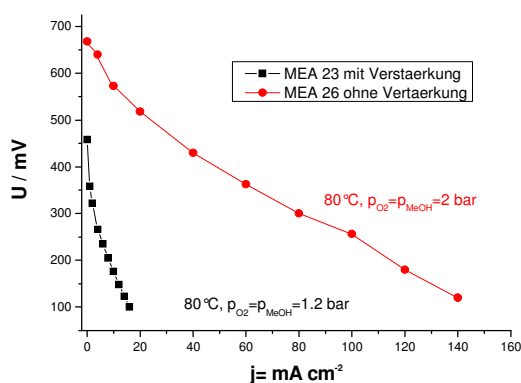


Abbildung 92: (Von oben nach unten) Strukturformel der SPS-PBI-Membran vom ICVT Stuttgart; MEA-Zusammensetzung, U-j-Kurven von 2 MEA mit nicht-fluorierten Membranen in der 5 cm² DMFC und MEA mit nicht-fluorierter Membran nach dem Test in der DMFC

Abgesehen von den sehr hohen Widerstandswerten (bis zu 2 Ω / 7 cm²; zum Vergleich MEA mit Nafion ca. 100 mΩ bei 80°C), konnte aufgrund der Gasundichtigkeit leider keine vernünftige Strom-Spannungskennlinie an der MEA mit verstärkten Polymer-Strukturen weder vom ICVT (MEA23 in Abbildung 92) noch vom IPF (MEA24 in Abbildung 93) aufgenommen werden. Laut Hersteller sind diese Undichtigkeiten auf die zu dünnen Polymerschichten zurückzuführen. Auch bei der MEA mit der nicht-verstärkten Membran wurde mit Sauerstoff eine maximale Leistungsdichte von nur ca. 30 mW cm⁻² ermittelt.

Auffällig ist vor allem die leichte, saubere Trennung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) nach dem Test, die auf eine schlechte Kontaktierung der Membran mit den Elektroden hindeutet (siehe Abbildung 92 & Abbildung 93). Als Bindermaterial wurde

hierbei 1 mg cm^{-2} Nafion vor dem Heißpressen verwendet. In der Regel bleiben die jeweiligen Reaktionsschichten auf der Membran haften.

4.2.3.2 MEA mit Teil-fluorierter Blockcopolymer-Membran (IPF)

Zur Erhöhung der mechanischen Langzeitstabilität und Verringerung der Quellung der Polymermembranen wurde Verstärkungsgewebe aus PEEK oder PET am IPF Dresden eingesetzt. Auf der Blockcopolymer Membran in Abbildung 93 ist das Verstärkungsgewebe gut erkennbar.

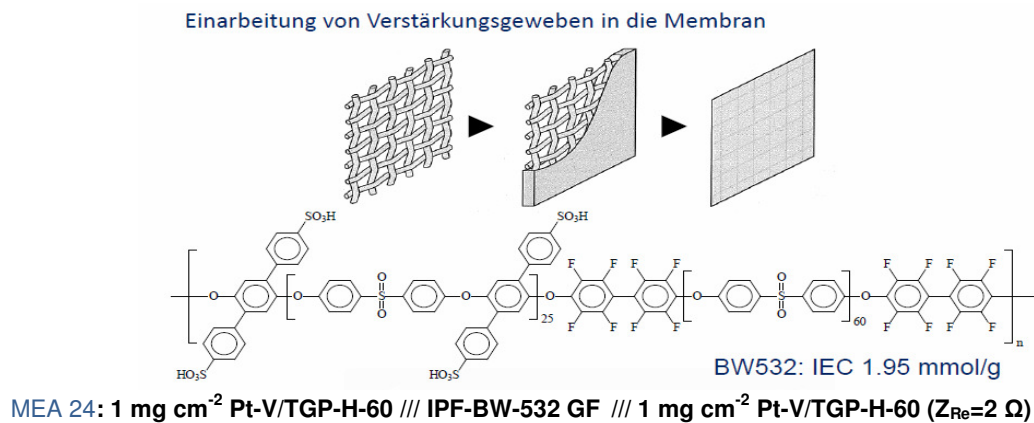


Abbildung 93: MEA24 mit sulfonierter bloc-copolymer Membran (IPF) nach dem Test in der 5 cm^2 -DMFC

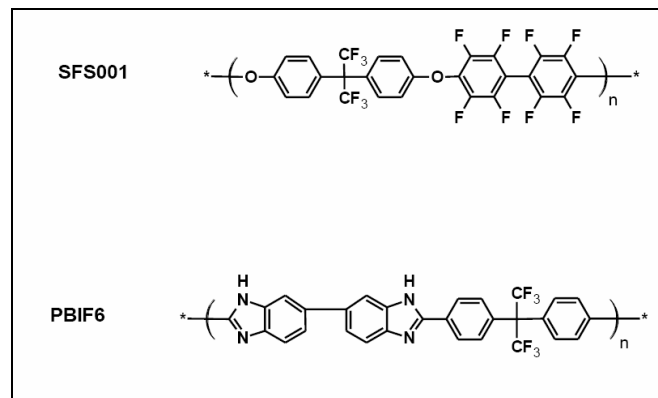
Wie im vorherigen Abschnitt 4.2.3.2 bereits erwähnt konnte aufgrund von Undichtigkeiten leider keine Strom-Spannungskurven aufgenommen werden.

4.2.3.3 MEA mit teil-fluorierter SFS-PBI-Membran (ICVT)

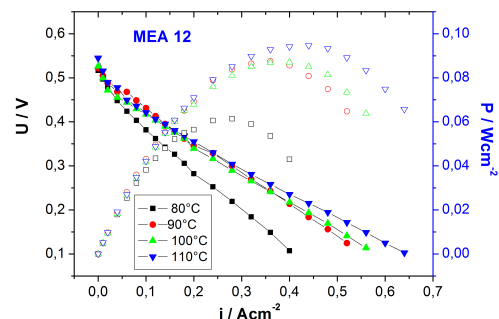
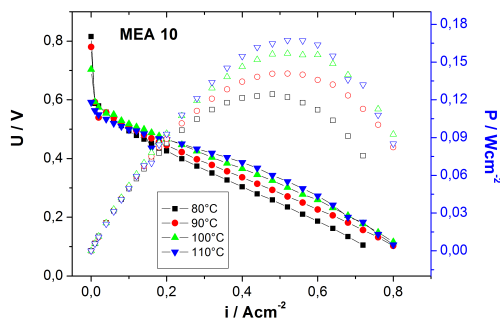
Im nächsten Experiment wurden zwei weitere MEAs anhand von Strom-Spannungskennlinien in der DMFC charakterisiert. MEA12 wurde mit einer teilfluorierten SFS-PBI-Blendmembran mit 13,5% PBI-Gehalt hergestellt und MEA10 mit einer Nafion-117 Membran als Vergleichssystem. Das SFS-PBI-Polymer wurde durch Zusammenmischen der Polymere des sauren-teilfluorierten (SFS-SO₃H) und des basischen Polybenzimidazol (PBI) hergestellt, die „nur“ über Säure-Base-Wechselwirkung ionisch miteinander verknüpft werden, wobei das erste für die hohe

Protonenleitfähigkeit und das letzere für die chemische und mechanische Stabilität des Polymers sorgt.

Die Pt-Beladung der jeweiligen Elektroden betrug dabei 2 und 3,3 mg cm⁻² für die Anode bzw. Kathode. Die Paste enthielt 10 Gew.% Nafion als Ionomer und 20 Gew.% PTFE als Bindermittel. Diese wurde bei ca. 60 °C auf ein Kohlenstoffpapier (Anode: TGP-H-60 mit 20% PTFE und Kathode: GDL-Freudenberg-CH2315I3X190) maschinell gesprüht. Zwecks Kontaktierung wurden vor dem Heißpressen der MEA die Elektroden mit 1 mg cm⁻² Nafion beschichtet. Im Vergleich zu den früheren Säureüberschuss-Blendmembranen konnte hier eine optimale Bindung der Elektroden mit der Membran und somit eine höhere mechanische Stabilität der MEA erzielt werden. Die Anode wurde mit einer 2 M CH₃OH-Lösung (10 ml min⁻¹) und die Kathode entweder mit Sauerstoff (400 ml min⁻¹) oder Luft (600 ml min⁻¹) versorgt. Zur Reduzierung des Methanol-Crossovers wurde bei allen Messungen der Anodendruck um 0,1 bar geringer gehalten als der Kathodendruck. In Abbildung 94 sind Stromdichte-Spannungskurven von MEA12 und MEA10 bei unterschiedlichen Temperaturen, mit Luft bei einem Druck von 2 bar dargestellt. Erstaunlicherweise wurden in dieser Messreihe höhere Messwerte beim Betrieb mit Luft im Vergleich zum Sauerstoffbetrieb erhalten. Die maximale Leistung für MEA12 und MEA10 beim Betrieb mit Luft bei 110 °C/ 2 bar lag bei ca. 97 mW cm⁻² bzw. 172 mW cm⁻².



MEA 10: 2 mg Pt cm⁻² PtRu-V/TCP-H-60 /// Nafion117 /// 3,3 mg Pt cm⁻² Pt/Vulcan/CX190
MEA 12: 2 mg Pt cm⁻² PtRu-V/TCP-H-60 /// SFS-PBI 13,5% /// 3,3 mg Pt cm⁻² Pt/Vulcan/CX190
 Elektroden mit 10 Gew.% Nafion + 20 Gew.% PTFE; V: Vulcan; TGP-H-60: Toray Papier 20% PTFE;
 CH2315I3-CX190: Freudenberg GDE mit mikroporösen Schicht (MPL)



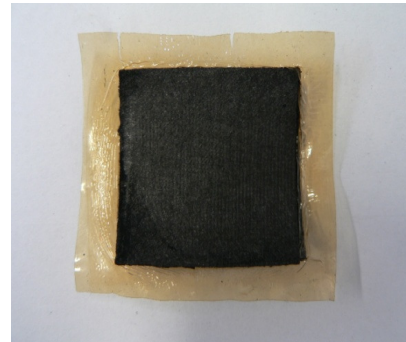
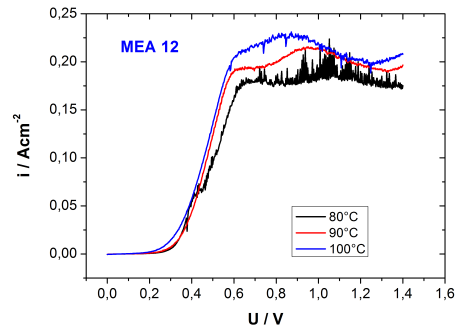
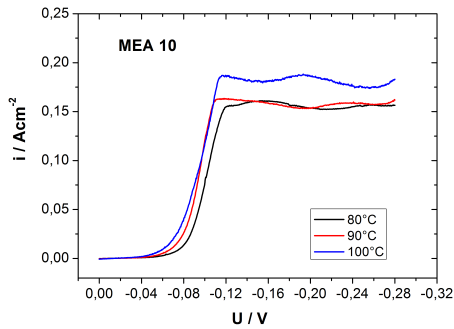


Abbildung 94: (von oben nach unten) Strukturformel des ICVT-Polymers; MEA-Zusammensetzung; U-I-Kurven mit 2 M MeOH / Luft, bei 2 bar & unterschiedlichen Temperaturen; MeOH-Permeation mit 1 M MeOH/N₂ bei 1,2 bar und 80°C; 5 cm²-Laborzelle und MEA12 nach dem Test

Zur Evaluierung des Methanol-Crossovers bei MEA12 und MEA10 wurde die Laborzelle in den Elektrolysis-Modus umgepolt und die Methanol-Elektrode mit 1 M MeOH (10 ml min⁻¹) bzw. die Luft-Elektrode mit Stickstoff (300 ml min⁻¹) versorgt. Die Voltammogramme wurden bei $dE/dt=1\text{mVs}^{-1}$ in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen. Die in Abbildung 94 gezeigten Grenzstrom-Werte stellen die Methanoloxidation an Pt/C (Luft-Elektrode) dar, was ein Maß für die Methanol-Permeation durch die Polymermembran ist. Die MEA mit der von ICVT hergestellte Membran weist eine leicht höhere Methanolpermeation im Vergleich zu der MEA mit einer Nafion-Membran auf. Diese nimmt in beiden Systemen mit steigender Temperatur zu.

Fazit: Bei diesen Messreihen schnitt die MEA mit der teilfluorierten SFS-PBI Membran vom ICVT deutlich besser ab als die MEA mit nicht-fluorierten Membranen. Auch wenn dabei Nafion immer noch als Ionomer in den Elektroden bzw. als ionische Verbindung zur Membran verwendet wurde und bei 110°C noch stabil erscheint, wird nach Ersatzmaterialien gesucht, die gleichzeitig einen Betrieb bei höheren Temperaturen von bis zu 150°C und eine gute und stabile Elektroden-Membran-Kontaktierung erlauben (siehe Arbeiten am ZSW).

4.2.4 AP B8: Optimierung der GDL hinsichtlich MeOH Crossover

Zur Optimierung der GDL wurde der Einfluss der Betriebstemperatur, der Katalysatorbeladung und der MeOH-Ausgangskonzentration auf den Methanol-Crossover systematisch untersucht. Mit steigender Temperatur nimmt die Steigung di/dU der Kurven in Abbildung 95 (A) zu, was vorwiegend auf eine Zunahme der

Membranleitfähigkeit zurückzuführen ist. Oberhalb von 40 °C stellt sich ein Grenzstrom bei ca. 240 mA cm⁻² ein, der der maximalen Methanol-Durchlässigkeit der Nafion117-Membran bei einer Methanol-Ausgangskonzentration von 1 M entspricht. Interessanterweise hat die Variation der Pt-Beladungsmenge (1-3 mg_{Pt} cm⁻²), welche in direktem Zusammenhang mit der GDL-Dicke und somit mit dem Methanol-Transport steht, keine nennenswerte Auswirkung auf den Grenzstrom (siehe Abbildung 95). Auch eine zu erwartende Erhöhung des Grenzstroms mit steigender MeOH-Konzentration blieb aus. Nur die Verwendung niedriger Methanolkonzentrationen wie z.B. 0,5 M oder niedrige Temperaturen (<60 °C) können den Methanol-Crossover deutlich absenken. Um den Methanol-Übergang von der Anode zur Kathode weiter zu reduzieren, soll der Arbeitspunkt im DMFC-Modus womöglich bei hohen Stromdichten eingestellt werden.

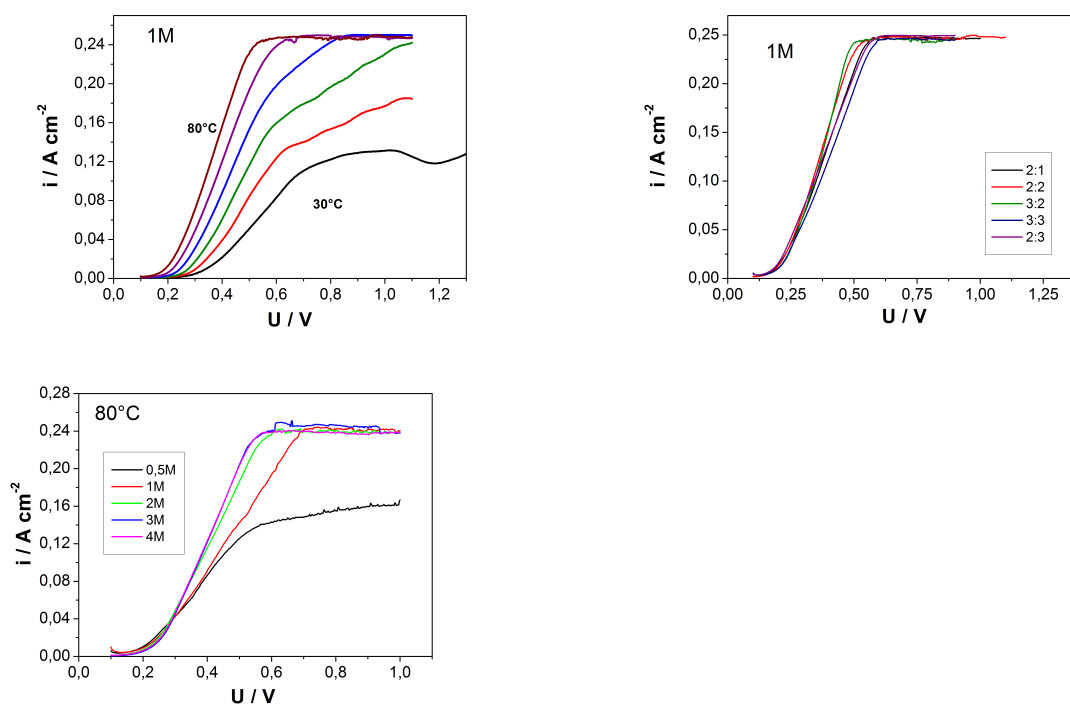


Abbildung 95: Einfluss der Temperatur und der Elektrodenbeladung (beide Messreihen mit 1 M CH₃OH) und der Methanol-Konzentration auf das Methanolpermeations-Verhalten einer MEA mit einer Nafion117-Membran, 2 mg_{Pt} cm⁻² auf TGP-H-60, $\dot{V}_{\text{MeOH}} = 10 \text{ ml min}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 700 \text{ ml min}^{-1}$, $p = 1,2 \text{ bar}$, Startpotential 100mV, $dU/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$

4.2.5 AP B9: Modell zur Beschreibung des Methanoltransports in der GDL-Anode

In diesem Arbeitspaket wurde ein vereinfachtes mathematisches 3D-Modell zur Abschätzung des Methanoltransports innerhalb der GDL-Anode und des Methanol-Crossovers von der Anode zur Kathode in Abhängigkeit der Eingangskonzentration, der Stromdichte und des Volumenstroms bei Betriebstemperaturen bis zu 150 °C entwickelt. Als Validierungsparameter sollten experimentelle Daten der Methanolpermeations-Untersuchungen aus AP B8 dienen. Zunächst wurde die Geometrie der 23 x 23 mm-DFI Laborzelle in der Software COMSOL multiphysics realitätstreu nachgebildet (siehe Abbildung 96 Abbildung 97) und anschließend mit

einer Mischung aus "free triangular", "quadrilateral" und "free tetrahedral" Elementen vergittert und hinsichtlich ihre Qualität folgendermaßen geprüft.

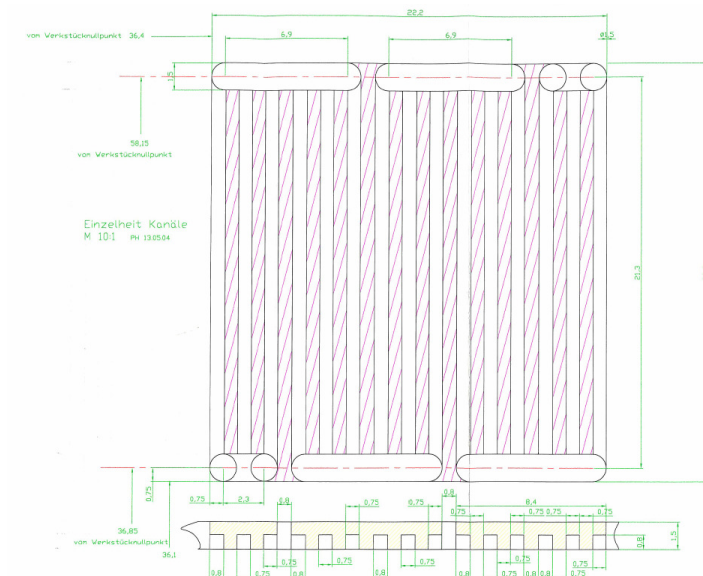


Abbildung 96: Zeichnung der Gas- bzw. Methanol-Verteilerstruktur der 5 cm²-DMFC

Die in Comsol definierte Netzqualität bezieht sich in der 3D-darstellung auf Tetraeder und ist für das DMFC-Modell in Abbildung 97 dargestellt. Eine Netzqualität von 1 bedeutet ein gleichförmiger Tetraeder. Da für die Schichten im Inneren der Brennstoffzelle (Polymerelektrolytmembran und Reaktionschichten) Hexaeder zur Vernetzung verwendet wurden, kann hier keine Aussage darüber getroffen werden, ob das Netz fein genug ist, um die Physik aufzulösen. Deshalb wurden hier noch mehrere Netzgrößen getestet, um sicher zu gehen, dass die Ergebnisse nicht Netzunabhängig sind.

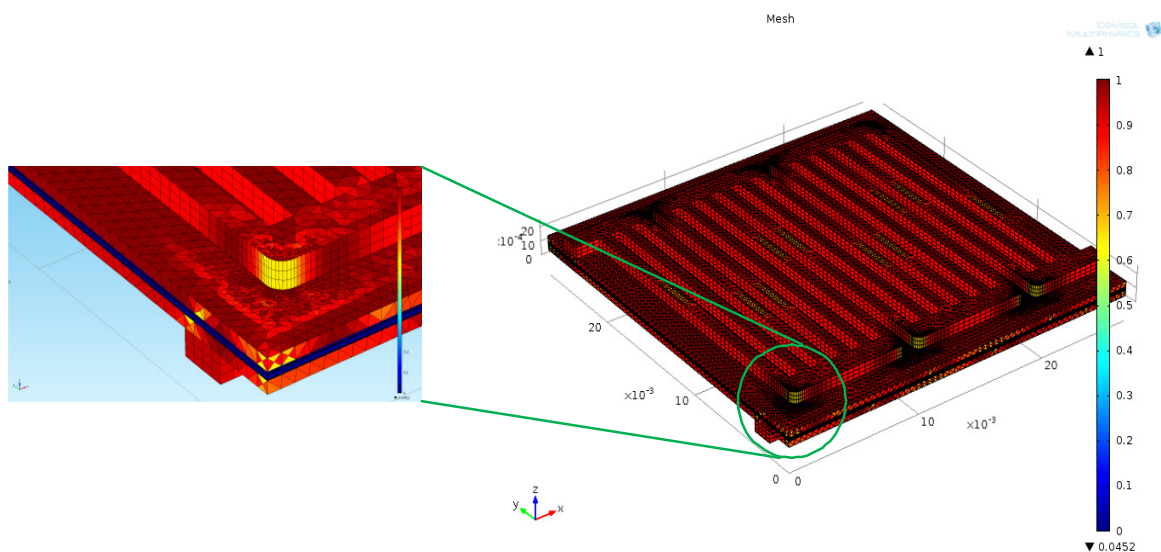


Abbildung 97: Netzqualität des DMFC-Modells mit 3 fachen Serpentin-Strömungsfeldern; (oben) Kathode, (unten) Anode, (Mitte) GDE-Anode//Nafion117//GDE-Kathode; Achsenbeschriftung in m.

Anschließend wurde eine Literaturrecherche über Standardgröße wie z.B. Diffusionskoeffizienten, Austauschstromdichte und ionische Leitfähigkeit durchgeführt. In Anbetracht der zahlreichen bzw. zum Teil widersprüchlichen Angaben wurde eine enge Anzahl an Publikationen mit namenhaften Autoren ausgewählt. Die im Modell verwendeten Parameter sowie Daten sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Cell geometry data					
L	0.023[m]	Cell length	H_M	100e-6[m]	Membrane thickness
H_ch	0.8e-3[m]	Channel height	H_RLc	50e-6[m]	reaction layer cathode thickness
W_ch	0.8e-3[m]	Channel width	H_MPLc	50e-6[m]	mpl cathode thickness
W_Tch	1.5e-3[m]	Width transversal channel	H_GDLc	380e-6[m]	Gas diffusion layer cathode
W_rib	0.8e-3[m]	Rib width	L_ch_tot_av	0.133[m]	average channel length
H_GDLa	380e-6[m]	GDL width	V_ch_total	248e-9[m^3]	total channel volume
H_RLa	50e-6[m]	reaction layer anode	MEA_width	0.027[m]	MEA dimension
MEA_length	0.027[m]	MEA dimension			
Porosity / Permeability / Conductivity / Viscosity					
eps_l	0.3		eps_M	0.413	1M MeOH; membrane porosity
eps_GDLc	0.4	GDL cathode porosity	eps_GDLa	0.4	GDL anode porosity
eps_MPLc	0.2	mpl cathodeporosity			
eps_RLc	1-eps_GDLc-eps_MPLc	Open volume fraction for gas diffusion in porous	eps_RLa	1-eps_l-eps_GDLa	Open volume fraction for gas diffusion in porous electrodes
kappa_MPLc	kappa_GDLc/5	MPL cathode permeability			
kappa_GDLc	1.18e-11[m^2]	GDL cathode permeability	kappa_GDLa	1.18e-11[m^2]	GDL anode permeability
kappa_RLc	kappa_GDLc/5 RL	RL cathode permeability	kappa_RLa	kappa_GDLa/5	RL anode permeability
sigma_GDLc	222[S/m]	GDL cathode electric	sigma_GDLa	222[S/m]	GDL anode electric conductivity
sigma_m	9.825[S/m]	Membrane conductivity	R_Mem	0.16[ohm*cm^2]	Specific. mem. N117 resistance
sigma_MPL	222[S/m]	GDL electric conductivity			
mu_cathode	2.46e-5[Pa*s]	viscosity fluid cathode	mu_anode	1.19e-5[Pa*s]	viscosity fluid anode
Initial conditions					
wO2_in	0.228	Inlet O2 mass fraction	wMeOH_in	0.4	Inlet MeOH mass fraction anode
wH2Oc_in	0.023	Inlet H2O mass fraction	wH2Oa_in	0.4	Inlet H2O mass fraction anode
U_in_cathode	0.5[m/s]	Inlet flow velocity cathode	U_in_anode	0.5[m/s]	Inlet flow velocity anode
			v_average	0.088[m/s]	methanol velocity @ 10ml/min
Binary diffusion coefficients					
D_MeOH_H2O	9.15e-5*(T/307.1[K])^1.75[m^2/s]				MeOH_H2O binary diffusion coefficient
D_N2_H2O	2.56e-5*(T/307.15[K])^1.75[m^2/s]				N2-H2O Binary diffusion coefficient
D_O2_N2	2.2e-5*(T/293.2[K])^1.75[m^2/s]				O2-N2 binary diffusion coefficient
D_O2_H2O	2.82e-5*(T/308.1[K])^1.75[m^2/s]				O2-H2O binary diffusion coefficient
D_CO2_H2O	1.97e-9*(T/298[K])^6.5[m^2/s]				CO2_H2O binary diffusion coefficient [1]
D_CO2_MeOH	4.75e-9*(T/293[K])^3.6[m^2/s]				CO2_MeOH binary diffusion coefficient [1]
Reference values p; T; c					
T	180+273.15[K]	Cell temperature	V_cell	0.9 [V]	Cell voltage
p_ref	101e3[Pa]	Reference pressure	E0_ref	0.9[V]	Equilibrium potential at
cO2_ref	40.88[mol/m^3]	Oxygen ref. concentration	cMeOH_ref	1000[mol/m^3]	Methanol reference
Tafel slope / alpha / i0					
Tafel_ORR	-118[mV]	Tafel slope ORR	Tafel_MOR	115[mV]	Tafel slope MeOH oxy [2]
alpha_c	0.875	Cathodic transfer coef. [3] [4]	alpha_a	0.239	anodic transfer coefficient [3] [4]
i0_ORR	0.04222[A/m^2]	Exchange current density ORR at 80°C [3] [4]	i0_MOR	94.25[A/m^2]	Exch. cur. density MOR 80°C [3][4]
Molar mass / Constant					
MO2	0.032[kg/mol]	Oxygen molar mass	MeOH	0.032[kg/mol]	Methanol molar mass
MN2	0.028[kg/mol]	Nitrogen molar mass	MH2O	0.018[kg/mol]	Water molar mass
R	8.31447[J/mol*K]	Gas constant	MCO2	0.044[kg/mol]	Carbon dioxide molar mass
References:					
[1] M.J.W. Frank, J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij; J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 297					
[2] S.Lj. Gojkovic, T.R. Vidakovic, D.R. Durovic; Electrochim. Acta 48 (2003) 3607					
[3] X. Ren, T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld; J. Electrochem. Soc. 147 (2) (2000) 466					
[4] Z.H. Wang, C.Y. Wang, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A508					

Tabelle 11: Parameter für das DMFC-Modell mit Comsol

Anschließend wurden die grundlegenden mathematischen Gleichungen zur Beschreibung der Reaktionskinetik und des Stofftransports innerhalb der unterschiedlichen Schichten festgelegt. Als Basis diente das in der COMSOL-Bibliothek existierende HT-PEM-Modell für das H₂/O₂-System, welches für die DMFC-Brennstoffzelle erweitert wurde. Die ersten vorläufigen Ergebnisse sind in Abbildung 98 und Abbildung 99 dargestellt. Hierbei muss noch der Methanol-Crossover implementiert werden.

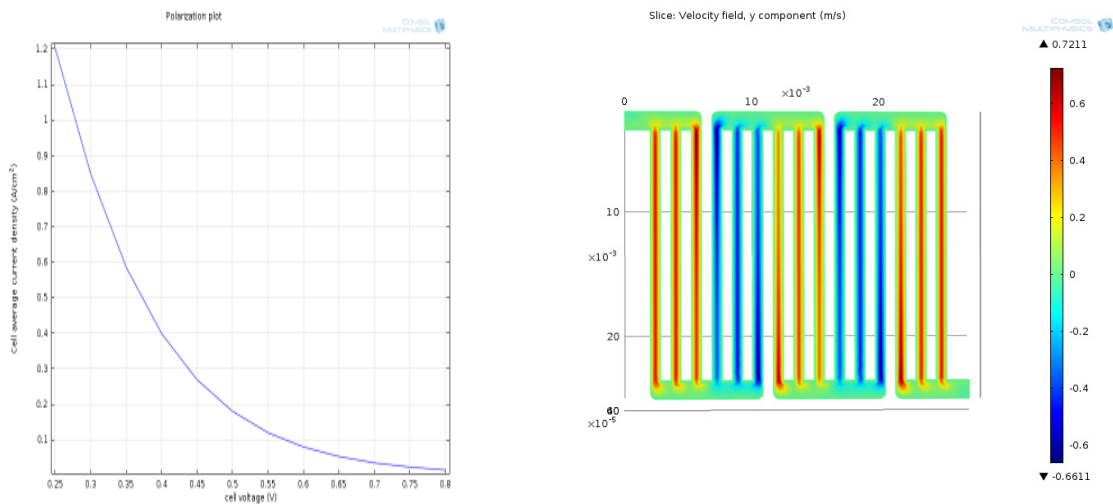


Abbildung 98: (Links) i-U-Kurve bei 80°C und atm. Druck wobei die Zellspannung in Volt auf der X-Achse und die Stromdichte in A/cm² auf der Y-Achse aufgetragen sind. (Rechts) Strömungsprofil der 35%-igen MeOH-Lösung in der Y-Richtung der Anoden-Verteilerstruktur (inlet oben links)

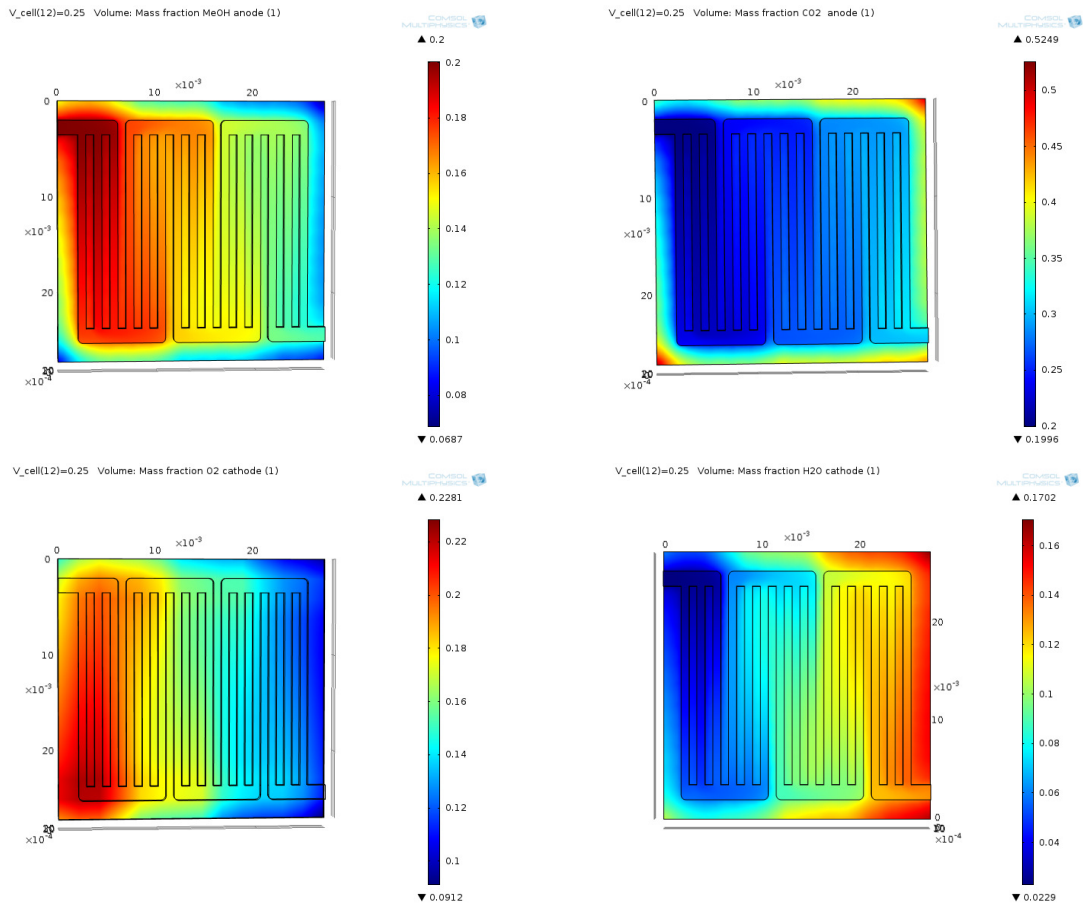


Abbildung 99: Konzentrationsprofil in der Verteilerstruktur von (oben) Methanol und CO_2 an der Anode und (unten) O_2 und H_2O an der Kathode bei 0,25 V und 80°C ; Inlet für beide Kreisläufe oben Links

5 Gemeinsame abschließende Technologiebewertung

In einem gemeinsamen Arbeitspaket der vier am Teilprojekt 4 beteiligten Forschungsstellen UDE, ZBT, ZSW und DFI erfolgte eine Bewertung des im Cluster erreichten Entwicklungsstandes der Mitteltemperatur Membran-Elektroden-Einheiten und der Stacktechnologie (MT-PEMFC und MT-DMFC).

Auf Grund der Betriebstemperatur von 100 – 150 °C bei der **Mitteltemperatur-PEMFC** Technologie ist eine ausgeglichene Befeuchtung der Membran extrem wichtig, damit partielle Austrocknung (Bildung von „Hot-spots“) vermieden wird. Bisherige Betriebsstrategien von MT-PEM Zellen auf der Basis von modifizierten perfluorierten Membranen sehen häufig einen Druckbetrieb (2 – 3 bar_{abs}) vor, wobei die Eduktgase Wasserstoff und Luft bei ca. 80 – 90 °C befeuchtet werden.

Im Projektverlauf standen UDE (vorkommerzielle) Mitteltemperatur-MEA`s zur Charakterisierung zur Verfügung, die ebenfalls mit hoher Gasfeuchte betrieben werden mussten (siehe Kapitel 3.2.3). Die bei Temperaturen von 110 °C und 120 °C und Betriebsdrücken von 2,5 bar(abs) erzielten Leistungsdichten liegen im Bereich von 0,25 W/cm². Dies entspricht in etwa den typischen Leistungsdichten, die heute bei HT-PEM Brennstoffzellen realisiert werden (vgl. Abbildung 100).

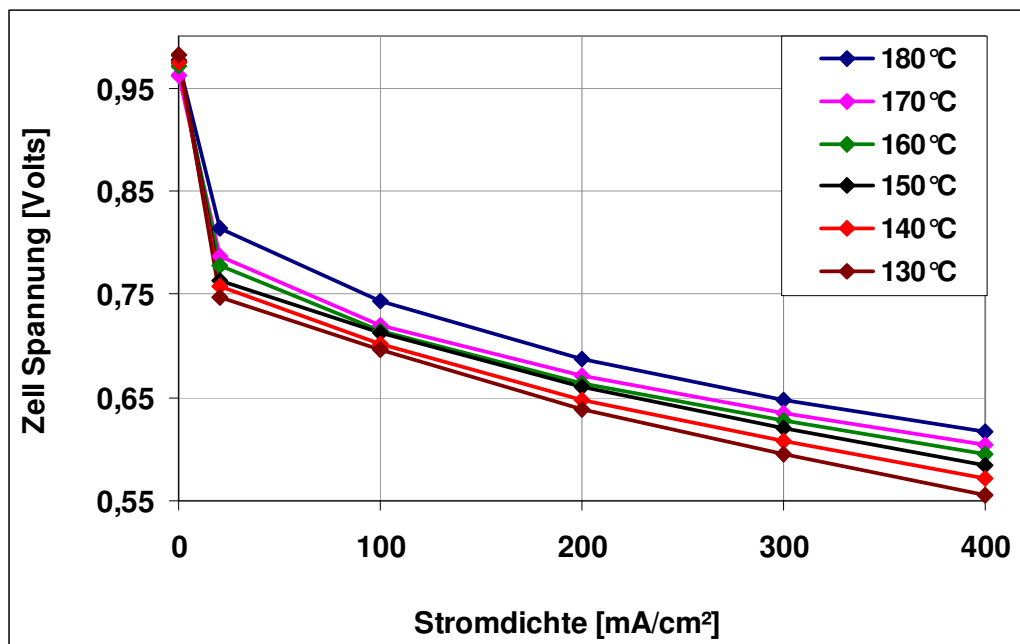


Abbildung 100: Typische Leistungsdaten von HT-PEM Brennstoffzellen in Abhängigkeit von der Temperatur bei Umgebungsdruck, H₂/Luft: 1,35/2,5 (Quelle: ZBT)

Die Leistungsdichten von NT-PEM Brennstoffzellen bei 80 °C liegen dagegen je nach Betriebsdruck im Bereich von 0,5 bis 0,7 W/cm² (Abbildung 101).

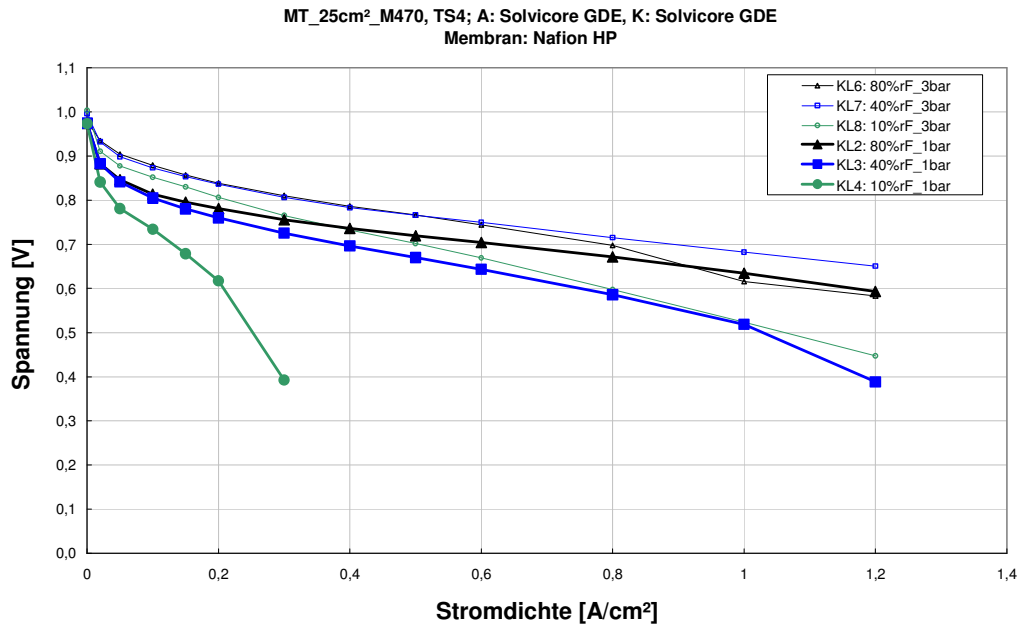


Abbildung 101: Typische Leistungsdaten von NT-PEM Brennstoffzellen am Beispiel einer Nafion HP Membran mit Solvicore GDEs bei 80 °C (Quelle: ZBT)

Für das innovative MT-PEMFC Stackkonzept, das im vorliegenden Projekt erstmalig realisiert wurde, werden jedoch Mitteltemperaturmembranen benötigt, die mit niedriger Befeuchtung und somit bei niedrigen Betriebsdrücken betrieben werden können. Erheblicher Weiterentwicklungsbedarf besteht somit im Bereich von robusten Mitteltemperaturmembranen, mit denen bei niedriger Gasfeuchte eine hohe Leistungsfähigkeit realisiert werden kann.

Bei der Membran-Entwicklung im Bereich MT-DMFC bestand der Grundgedanke in der Anpassung der Membranen an die harten MT-DMFC-Bedingungen ($T=100-150^{\circ}\text{C}$, $p=3-4\text{ bar abs}$, $c(\text{meOH})=1-4\text{ M}$), ohne die Leistungsfähigkeit und akzeptable MeOH-Permeation zu vernachlässigen. Dieses Ziel konnte hinsichtlich einer erhöhten chemischen und Temperaturbeständigkeit der neu entwickelten Membranen erreicht werden. Ein Kennlinienvergleich mit anderen Hochtemperatur-Membrankonzepten kann Abbildung 102 entnommen werden.

Neben den im Projektrahmen erhaltenen DMFC-Kennlinien sind drei weitere Kennlinienarten in Abbildung 102 aufgeführt. Zunächst sind im entwickelten MT-DMFC-Stackdesign ermittelte Kennlinien kommerzieller MEA-Hersteller für $T = 70^{\circ}$ und $T = 130^{\circ}\text{C}$ enthalten. Diese zeigen das Potential des entwickelten DMFC-Stacks sowie der Technologie auf, welche bei $T = 130^{\circ}\text{C}$ Kennlinien vergleichbar zu kommerziellen PBI-basierten HT-PEMFC aufweisen. Mit dem entwickelten MT-DMFC-Stack können auch die im Rahmen des Projekts entwickelten Membranen mit niedrigerer Überstoichiometrie ($\lambda_{\text{Anode}} = 2$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 4$) betrieben werden. Die mit N105-Membranen aufgenommenen Kennlinien zeigen das Einsatzpotential der DMFC-Technologie, sind jedoch nicht direkt vergleichbar, da die hier eingesetzte N105-Membran nur eine geringe Stabilität in DMFC-Umgebungen aufweist. Somit liegen die im Rahmen des Projekts entwickelten DMFC-Membranen in einem mit kommerziellen Membranen vergleichbaren Leistungsbereich, erreichen jedoch noch nicht die Bestwerte von Vergleichsmembranen. Daher besteht im Bereich der MT-

DMFC Membran-Elektroden-Einheiten noch erheblicher Weiterentwicklungsbedarf. Dieser betrifft die Bereiche Leistungsfähigkeit und Robustheit sowie -aus Systemwirkungsgradgründen- eine verbesserte Betriebsfähigkeit bei niedrigeren Kathodendrücken. Insgesamt wurde im MT-DMFC-Membranbereich eine erfolgreiche Produktentwicklung durchgeführt, welche die Potenziale und Anforderungen zu einem ausgereiften MT-DMFC-System aufzeigt.

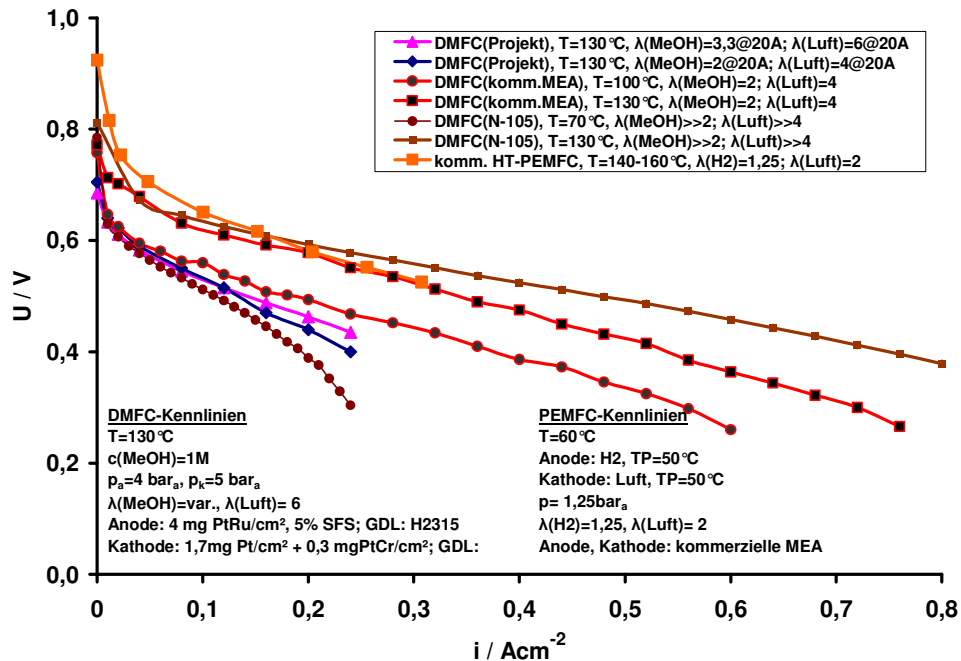


Abbildung 102: I-U-Kennlinien verschiedener MT-DMFC-Konzepte sowie einer PBI-basierten HT-PEMFC-Membran (Quelle: ZSW)

Die im Rahmen des Projektclusters erreichten Entwicklungsstände hinsichtlich der Stack-Technologie im Bereich MT-DMFC sind im Rahmen einer Produktentwicklung weit gediehen. Der entwickelte Stack hat sich als uneingeschränkt druckfest und mit systemseitig günstigen Betriebsparametern betreiben lassen. Weiterhin haben sich die an Laborzellen erzielten Ergebnisse auf den Stackbereich hochskalieren lassen. In Abbildung 103 sind am 5-zelligen Stack resultierende Strom-Spannungskennlinien für verschiedene Luftumsatzgrade wiedergegeben.

Derartig aufgebaute MT-DMFC-Brennstoffzellen besitzen ein erhebliches Innovationspotenzial gegenüber bestehenden Lösungen. Die Machbarkeit sowie die hohe Leistungsfähigkeit dieses technologischen Ansatzes konnte erfolgreich demonstriert werden. Ausstehend ist noch der Schritt von spanabhebend bearbeiteten zu geprägten Platten, welche eine weitere Steigerung der Reproduzierbarkeit sowie eine schnelle Übertragbarkeit in Produkte erlauben.

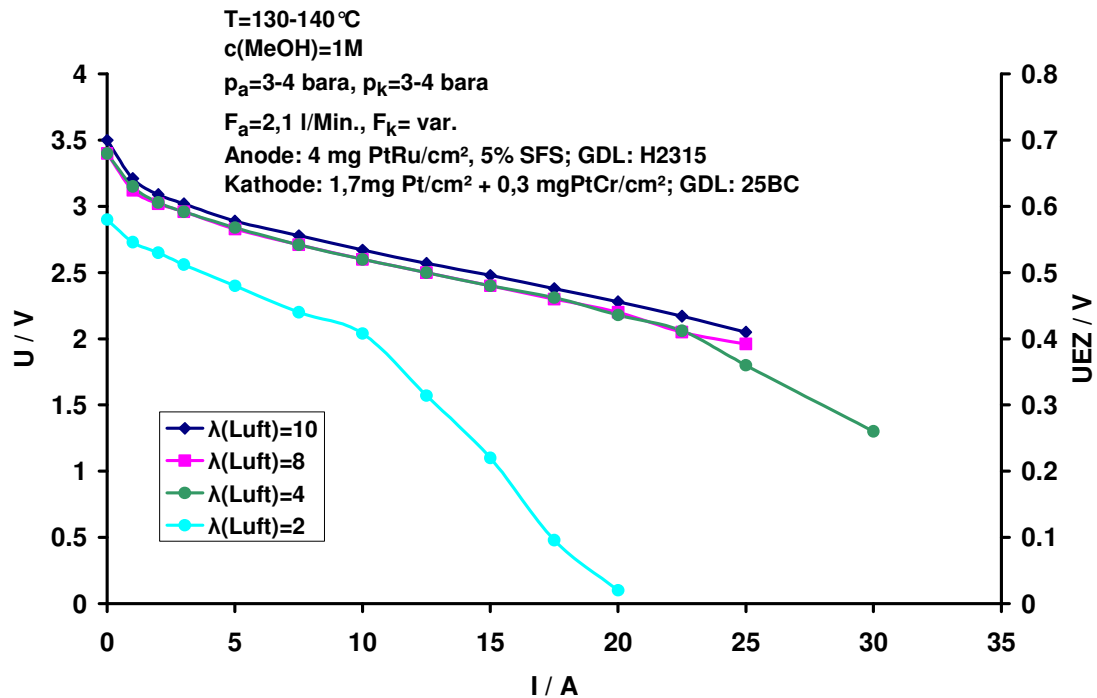


Abbildung 103: Strom-Spannungskennlinien einer im Projekt entwickelten MEA im 5-Zell-Verifizierungsstack für verschiedene Luftumsatzgrade

Insgesamt besteht noch ein Weiterentwicklungsbedarf -wie im Bereich der MT-PEMFC- im Bereich von leistungsfähigeren und gleichzeitig robusten DMFC-Mitteltemperaturmembranen, die mit niedrigem Kathodendruck betrieben werden können und so weiter gesteigerte Systemwirkungsgrade und einen einfacheren Systemaufbau erlauben.

6 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Mit der MT-PEM-Technologie erschließen sich auf Grund der Betriebstemperaturen von 100 -150 °C innovative Möglichkeiten zur konstruktiven Gestaltung von äußerst kompakten MT-PEM Brennstoffzellen. Die zuvor dargestellten Forschungsergebnisse liefern einen Beitrag zur Nutzung von Mitteltemperatur PEM-Brennstoffzellen zur Strom- und Wärmebereitstellung. Technologische Weiterentwicklungen, wie sie im vorliegenden Vorhaben durchgeführt wurden, dienen dazu, die werkstoffliche und Technologiebasis für Brennstoffzellen-Systeme so zu erweitern, dass sich das Leistungs- und Applikationsspektrum gegenüber dem Stand der Technik ausweiten lässt. Der **wissenschaftlich-technische Nutzen** der erzielten Ergebnisse besteht insbesondere im Aufbau von MT-PEMFC und MT-DMFC Einzelzellen und Stack-Funktionsmustern, in denen Mitteltemperatur Membran-Elektroden-Einheiten eingesetzt wurden.

Bei der MT-PEMFC lag der Schwerpunkt des Vorhabens auf der Realisierung eines neuartigen Verfahrens zur Befeuchtung und Kühlung von MT-PEM Brennstoffzellen. Der Grundgedanke bestand in der Kühlung des MT-PEM Stacks durch verdampfendes flüssiges Wasser, wobei der Wasserdampf gleichzeitig für die Befeuchtung der Membran sorgt. Derartig aufgebaute MT-PEM Brennstoffzellen besitzen ein deutliches Innovationspotenzial gegenüber bestehenden Lösungen. Die Machbarkeit dieses technologischen Ansatzes konnte im Projektverlauf demonstriert werden. Erheblicher Weiterentwicklungsbedarf besteht jedoch noch im Bereich von leistungsfähigen und gleichzeitig robusten Mitteltemperaturmembranen, die mit niedriger Befeuchtung betrieben werden können. Prinzipiell kann mit einer MT-PEMFC auf Basis des neuen Kühl- und Befeutzungskonzeptes auch Wärme auf einem Temperaturniveau im Bereich von 70 – 90 °C, das ideal für die Nutzung zu Heizungszwecken ist, zur Verfügung gestellt werden. In automotiven Anwendungen könnte die anfallende Abwärme des Brennstoffzellen-Systems auch bei sommerlichen Außenbedingungen im Bereich von 50 °C gut abgeführt werden. Die Ergebnisse des Projektes liefern somit eine Produktvorentwicklung, die die Potenziale und Anforderungen zu einem ausgereiften MT-PEMFC System aufzeigen.

Bei der MT-DMFC lag der Fokus des Vorhabens auf Entwicklung neuartiger Membranen mit erhöhter chemischer und thermischer Stabilität sowie auf der Entwicklung von an die Anforderungen von MT-DMFC angepasster Stacktechnologie. Bei der Membran-Entwicklung bestand der Grundgedanke in der Anpassung der Membranen an die harten MT-DMFC-Bedingungen ($T=100-150\text{ °C}$, $p=3-4\text{ bar abs}$, $c(\text{meOH})=1-4\text{M}$), ohne die Leistungsfähigkeit und akzeptable MeOH-Permeation zu vernachlässigen. Dieses Ziel konnte hinsichtlich einer erhöhten chemischen und Temperaturbeständigkeit der neu entwickelten Membranen erreicht werden. Bei der Entwicklung neuartiger Stacktechnologie wurden schwerpunktmäßig die Punkte „Flowfielddesign für die Methanolseite“, „geeignete Anpassung des Kathodenflowfields“ sowie das „Verspannungskonzept unter Berücksichtigung erhöhter Temperatur- und Druckanforderungen“ bearbeitet. Derartig aufgebaute MT-DMFC-Brennstoffzellen besitzen ein erhebliches Innovationspotenzial gegenüber bestehenden Lösungen. Die Machbarkeit sowie die hohe Leistungsfähigkeit dieses technologischen Ansatzes konnte im Projektverlauf demonstriert werden. Die entwickelte DMFC-Technologie erlaubt es, die an Laborzellen gemessenen Leistungsparameter weitestgehend auf eine entsprechende Stack-Leistung zu übertragen. Erheblicher Weiterentwicklungsbedarf besteht -wie im Bereich der MT-

PEMFC- noch im Bereich von leistungsfähigeren und gleichzeitig robusten DMFC-Mitteltemperaturmembranen, die mit niedrigem Kathodendruck betrieben werden können. Die Ergebnisse des Projektes im Bereich der MT-DMFC liefern somit eine weit gediehene Produktentwicklung im DMFC-Stackbereich sowie eine Produktvorentwicklung im Membranbereich, welche die Potenziale und Anforderungen zu einem ausgereiften MT-DMFC-System aufzeigen. Die durchgeführte Systemstudie für ein 1-kW-MT-DMFC-System zeigt die sensitiven Parameter und erlaubt so eine an die Leistungsfähigkeit der verwendeten MT-DMFC-Stacks angepasste Wahl von Betriebsparametern mit einem möglichst hohen Systemwirkungsgrad sowie die Auslegung künftiger Membran- und Stacktechnologie auf systemtechnisch effiziente Betriebspunkte.

Der **wirtschaftliche Nutzen** der im vorliegenden Vorhaben erzielten Resultate adressiert daher in erster Linie kleine und mittelständische Unternehmen aus der Brennstoffzellenbranche. Die demonstrierten MT-PEM Betriebskonzepte erlauben prinzipiell den Aufbau von kompakten und kostengünstigen Mitteltemperatur Brennstoffzellen und dienen somit der Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von KMU. Hierfür muss die MT-PEM Technologie allerdings noch konsequent weiterentwickelt werden. Sowohl die Mitteltemperatur PEMFC und DMFC-Brennstoffzellen, die benötigten Peripheriekomponenten sowie auch die daraus aufgebauten Gesamtsysteme werden in der Regel von KMU gefertigt, die über keine nennenswerten eigenen Forschungskapazitäten und Finanzierungsmittel verfügen. Hierbei sind vor allem spezialisierte Systemintegratoren zu nennen, die neue Technologien äußerst flexibel und schnell in Produkte umzusetzen in der Lage sind.

7 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

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

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

Tabelle: 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 A2: Innovationstag Mittelstand (BMW, AIF) A3: Hannover Messe A4: Messe F-Cell	Mai 2011, Mai 2012, April 2013 Juli 2012 April 2011, April 2012, April 2013 September 2011
Maßnahme B: Vorträge und Poster auf internationalen Fachkonferenzen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des MT-PEMFC-Clusters	B1: Vortrag Hydrogen + Fuel Cells 2011 Konferenz, Vancouver B2: Vortrag beim „ISE Annual Meeting“. Prag B3: Vortrag 3rd Carisma International Conference 2012, Copenhagen B4: Vortrag „Electrochemistry“ Konferenz 2012, München	Mai 2011 August 2012 September 2012 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	fortlaufend, ab Juli 2011
Maßnahme D: Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des MT-PEMFC-Clusters	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PBA; Übersenden von Projektübersichten	Diverse Gespräche mit Automobilunternehmen, fortlaufend (ZBT)
Maßnahme E: Information von Verbänden	Institutionalisierter Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zum Stand der Arbeiten; Übersenden von Projektübersichten	Beteiligung an den Sitzungen - des VDMA AK BZ (2011 ff.) - Netz. BZ NRW

			- Netz. NRW (2010 und folgend)
Maßnahme F Projektbegleitender Ausschuss	Kontinuierliche Diskussion von Ausrichtung, Stand der Arbeiten und Detailergebnissen durch die Mitglieder des PBA	F1: Vorstellung des Projekt und der Ziele; Diskussion der geplanten Arbeiten F2: Vorstellung der Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens F3: Vorstellung der Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens F4: Abschlusspräsentation und Diskussion der Ergebnisse	23.11.2010 FEM 30.11.2011 Dechema 09.11.2012 Dechema 05.06.2013 Uni Stuttgart

Noch geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit

Tabelle: Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit			
Maßnahme	Ziel	Aktivität	Datum/Zeitraum
Maßnahme G:	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum MT- PEMFC-Cluster, vor allem von kmU	G1: Vorträge und Poster auf der "AIF- Brennstoffzellen-Allianz" G2: Hannover Messe	Mai 2014 April 2014
Maßnahme H: Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Information von Studierenden vor ihrem Eintritt ins Berufsleben	H1: Frau Prof. Heinzel et al., Univ. Duisburg-Essen / ZBT Duisburg H2: Herr Prof. Tillmetz et al., Univ. Ulm / ZSW Ulm	fortlaufend, ab Oktober 2013
Maßnahme I: Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des MT-PEMFC- Clusters	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PBA; Übersenden von Projektübersichten	Diverse Gespräche mit Automobilunterne- hmen, fortlaufend ab Oktober 2013
Maßnahme J: Veröffentlichung des Abschlussberichtes	Ergebnistransfer in die Industrie	J1: Der Abschlussbericht des Projekt wird auf der Homepage des IUTA und des DFI veröffentlicht.	Innerhalb von 6 Monaten nach Projektende

8 Veröffentlichungen und gewerbliche Schutzrechte

Im Projektverlauf gehaltene Vorträge

1. Peter Beckhaus
Operating PEM Fuel Cells on Higher Temperatures - Opportunities and Challenges, Hydrogen + Fuel Cells 2011: International Conference + Exhibition, Vancouver, 15.-18. Mai 2011.
2. F. Mahlendorf, M.Sc C. Hütten, Dipl.-Ing. C. Heßke, Dipl.-Ing. S. Souzani
Innovative MT-PEM-Brennstoffzelle: Erste Simulationsergebnisse zur konstruktiven Gestaltung von Bipolarplatten, 4. Workshop AiF – Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg 3. + 4. Mai 2011.
3. J. Scholta
Entwicklung eines MT-DMFC-Stacks, 4. Workshop AiF – Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg 3. + 4. Mai 2011.
4. 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.
5. 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.
6. L. Wülbeck, F. Mahlendorf, C. Heßke, S. Souzani, P. Beckhaus
Simulationsergebnisse und erste experimentelle Resultate bei der Entwicklung eines MT-PEMFC-Stack, 5. Workshop AiF – Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg 22. + 23. Mai 2012.
7. J. Schultz, M. Messerschmidt, V. Gogel, W. Tillmetz
Simulationsergebnisse und erste experimentelle Resultate bei der Entwicklung eines MT-PEMFC-Stack, 5. Workshop AiF – Brennstoffzellenallianz, ZBT - Duisburg 22. + 23. Mai 2012.
8. 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.
9. 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.
10. 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.

An der FS 1 (UDE) wurden im Projektverlauf folgende Bachelor- und Masterarbeiten durchgeführt:

1. Christoph Hütten, *Berechnung der Stoff- und Energiebilanzen für das Design der Bipolarplatten eines neuartigen MT-PEM-Brennstoffzellenstacks*, Universität Duisburg-Essen, Mai 2011.
2. Carsten Reschke, *Modellierung und Simulation des Phasenübergangs von H₂O-Aerosolen in Matlab / Simulink*, Universität Duisburg-Essen, Mai 2012.
3. Noutsu Monou Serge, *Modellbildung und Simulation eines innovativen Kühl- und Befeuchtungskonzepts für Mitteltemperatur PEM-Brennstoffzellen*, Universität Duisburg-Essen, Mai 2013.
4. Carsten Hümpel, *Modell- und Simulationsbasierter Entwurf eines innovativen Konzepts zur Kühlung einer Mitteltemperatur Brennstoffzelle*, Universität Duisburg-Essen, November 2013.
5. Lena Wimmer, *Charakterisierung von MT-PEM MEA`s in Einzelzellen und Bestimmung der CO-Toleranz*, Universität Duisburg-Essen, Ende 2013.

Von der FS 3 (ZSW) erfolgte am 23.08.2013 eine Deutsche Patentanmeldung mit der Nummer 102012 109080.7 und dem Titel:

"Medienverteilerfeldplatte mit erhöhter, homogener Stromdichteverteilung für eine Brennstoffzelle und eine solche enthaltende Brennstoffzelle"

9 Verwendung der Zuwendung

9.1 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1 (FS 1)	Universität Duisburg-Essen (UDE) Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik Lehrstuhl Energietechnik Lotharstr. 1 47057 Duisburg
Leiter der Forschungsstelle Projektleiter	Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl Dr. rer. nat. Falko Mahlendorf
Forschungsstelle 2 (FS 2)	Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH (ZBT) Carl-Benz-Str. 201 47057 Duisburg
Leiter der Forschungsstelle Projektleiter	Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl Dipl.-Ing. Christian Heßke
Forschungsstelle 3 (FS 3)	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff- Forschung Baden-Württemberg (ZSW) Helmholtzstr. 8 89081 Ulm
Leiter der Forschungsstelle Projektleiter:	Prof. Dr. Werner Tillmetz Dr. Viktor Gogel
Forschungsstelle 4 (FS 4)	DECHEMA Forschungsinstitut (DFI) Theodor Heuss Allee 25 D-60486 Frankfurt am Main
Leiter der Forschungsstelle: Projektleiter:	Prof. Dr. M. Schütze Dr.-Ing. Jean-Francois Drillet

9.2 Forschungsstelle 1 (UDE)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der von der UDE durchgeführten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) über 35 Monate zu 100 % der regulären Arbeitszeit durchgeführt.

	2010	2011	2012	2013
HPA A (in MM)	4	14	10	6
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	360	980	980	

Dieser Einsatz liegt innerhalb des Umfangs des bewilligten Einzelfinanzierungsplans der Forschungsstelle, zuzüglich des genehmigten Aufstockungsantrages vom 20.08.2010, und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich dargestellt.

Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von Forschungsstelle 1 keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen.

9.3 Forschungsstelle 2 (ZBT)

	2010	2011	2012	2013
HPA A (in MM)	3,5	12	10,5	4
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	300	1200	500	300

9.4 Forschungsstelle 3 (ZSW)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der vom ZSW durchgeführten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) über 30 Monate zu 100 % der regulären Arbeitszeit durchgeführt.

	2010	2011	2012	2013
HPA A (in MM)	3	10	11	6
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	–	–	–	–

Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von Forschungsstelle 3 keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen.

9.5 Forschungsstelle 4 (DFI)

	2010	2011	2012	2013
HPA A (in MM)	1,1	4,8	4,4	0,67
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	-	-	-	-

10 Förderhinweis und Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 16594 N / 1 der Forschungsstellen

- Universität Duisburg-Essen, Duisburg,
- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH, Duisburg,
- Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Ulm,
- DECHEMA Forschungsinstitut, Frankfurt am Main

wurde über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungseinrichtungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei gedankt.

Die Forschungsstellen danken außerdem den Teilnehmern aus der Wirtschaft für die Diskussionsbereitschaft und aktive Teilnahme an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses, sowie die Unterstützung durch Sach- und Dienstleistungen.

11 Unterschriften

Forschungsstelle 1 (UDE)

Projektleiter FS 1
Universität Duisburg-Essen

Duisburg, den 10.12.2013

Ort, Datum

Dr. Falko Mahlendorf

Name und Unterschrift des Projektleiters

Forschungsstelle 2 (ZBT)

Projektleiter FS 2
Zentrum für Brennstoffzellen Technik
ZBT GmbH

Duisburg, den 10.12.2013

Ort, Datum

Dipl.-Ing. Christian Heßke

Name und Unterschrift des Projektleiters

Forschungsstelle 3 (ZSW)

Projektleiter FS 3
Zentrum für Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Ulm, den 10.12.2013

Ort, Datum

Dr. Viktor Gogel

Name und Unterschrift des Projektleiters

Forschungsstelle 4 (DFI)

Projektleiter FS 4
DECHEMA Forschungsinstitut

Frankfurt, den 10.12.2013

Ort, Datum

Dr.-Ing. Jean-Francois Drillet

Name und Unterschrift des Projektleiters