

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 17955 BG

Thema

Entwicklung von neuartigen MEA Komponenten für MT DMFC, betrieben bei atmosphärischem Kathodendruck

Berichtszeitraum

01.12.2013 - 30.11.2016

Forschungsvereinigung

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

Nr. 2, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT)

Nr. 3, DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI)

Ulm, 20.02.2017

Dr.V.Gogel / Dr.J.Kerres / Dr.J.-F.Drillet

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 17955 BG

Thema

Entwicklung von neuartigen MEA Komponenten für MT DMFC, betrieben bei atmosphärischem Kathodendruck

Berichtszeitraum

01.12.2013 - 30.11.2016

Forschungsvereinigung

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

Nr. 2, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT)

Nr. 3, DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI)

Ulm, 20.02.2017

Ort, Datum


Dr. V. Gogel / Dr. J. Kerres / Dr. J.-F. Drillet

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

INHALT

1. Zusammenfassung.....	4
2. Darstellung des durch die Förderung erzielten Ergebnisse im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.....	5
2.1 Arbeitspaket 1/ICVT: Entwicklung mikrophasenseparierter Block-co-Polymere.....	5
2.2 Arbeitspaket 2/ICVT: Ionisch vernetzte mikrophasenseparierte Block-co- Polymer-Blendmembranen.....	15
2.3 Arbeitspaket 3/ICVT: Kovalent vernetzte mikrophasenseparierte Blockcopolymer- Blendmembranen.....	18
2.4 Arbeitspaket 4/ICVT: <i>Ex-situ</i> und <i>in-situ</i> Stabilitätstests der Membranen.....	19
2.5 Arbeitspaket 5/DFI: Synthese und elektrochemische Charakterisierung von C- geträgerten PtCr- und PtAu-Katalysatoren.....	23
2.5.1 Auswahl von Kohlenstoff-Trägermaterialien.....	23
2.5.2 Synthese von C-geträgerten Pt und Pt ₃ M (M = Cr, Pd) Katalysatoren.....	23
2.6 Arbeitspaket 6/DFI: Herstellung von ungeträgerten Katalysatoren.....	25
2.7 Arbeitspaket 7/DFI: Charakterisierung der GDE und Halbzellen-Bedingungen.....	25
2.7.1 Pt-Katalysatoren - Charakterisierung mittels RRDE unter Halbzellen- Bedingungen.....	25
2.7.2 Pt-basierte Bimetallkatalysatoren - Charakterisierung mittels RRDE unter Halbzellen-Bedingungen.....	31
2.7.3 Charakterisierung der GDE unter Halbzellen-Bedingungen.....	32
2.8 Arbeitspaket 8/DFI: Charakterisierung der Katalysatoren und GDEs mit XRD, TEM, REM/EDAX, und TGA.....	34
2.8.1 Charakterisierung der Pt/C-Katalysatoren.....	34
2.8.2 Charakterisierung der Bimetall-Katalysatoren.....	37
2.9 Arbeitspaket 9/DFI: Test der Methanolbeständigkeit von DMFC Stack Komponenten....	38
2.9.1 Test in 10 M Methanol bei 150°C und 10 bar.....	39
2.9.2 Test in 2 M Methanol bei 150°C und 7 bar.....	40
2.10 Arbeitspaket 10/DFI: Simulation mit Comsol.....	41
2.11 Arbeitspaket 11/ZSW: Katalysatortintenentwicklung und -Herstellung für Air Brush Verfahren.....	44
2.12 Arbeitspaket 12/TSW: Membran-Screening bei realen Betriebsbedingungen.....	45
2.13 Arbeitspaket 13/ZSW: Herstellung geeigneter MEAs.....	46
2.14 Arbeitspaket 14/ZSW: Screening für Membran/Katalysator-System in Einzelzelltests.....	47
2.15 Arbeitspaket 15/ZSW: Screening und Identifizierung der optimalen Anoden- und Kathoden-GDL.....	52

2.16	Arbeitspaket 16/ZSW: Identifikation und Tests der besten Membran-Katalysator-Kombination.....	54
2.17	Arbeitspaket 17/ZSW: Skalierung der optimalen MEAs von 25 cm ² auf 100 cm ² Aktivfläche.....	56
2.18	Arbeitspaket 18/ZSW: Parameterstudie zur Ermittlung eines an die Anforderungen angepassten Kathoden-Flowfielddesigns mittels FEM-Modellierung der Kräfteverteilung.....	61
2.19	Arbeitspaket 19/ZSW: CFD-Modellierung der bestgeeigneten Designs aus der FEM-Parameterstudie zur Ermittlung eines Kathodenflowfields mit niedrigem Druckabfall und gleichmäßiger Medienverteilung.....	65
2.20	Arbeitspaket 20/ZSW: Entwicklung und Herstellung von neuartigen Bipolarplatten (BPP) für eine optimale Abstützung der MEA, Sauerstoffversorgung der Kathode und Wasserdampfabfuhr.....	76
2.21	Arbeitspaket 21/ZSW: Herstellung eines 5-zelligen Stacks zur Design-Verifizierung.....	79
2.22	Arbeitspaket 22/ZSW: Validierungsmessungen mittels Neutronenradiographie.....	80
2.23	Arbeitspaket 23/ZSW: Design-Adaptierung und Herstellung eines Werkzeugs für eine Bipolarplattenherstellung nach dem Prägeverfahren.....	82
3.	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	84
4.	Verwendung der Zuwendung.....	85
5.	Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	85
6.	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	85
7.	Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen.....	86
8.	Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transfer-konzepts.....	86

1. Zusammenfassung

Die Entwicklung von MT (Mitteltemperatur) DMFC-Brennstoffzellen (100-150°C) stellt eine Herausforderung dar. Wegen Überschreitung des Wassersiedepunktes werden in dem Fall normalerweise anoden- und kathodenseitig über atmosphärische Drücke notwendig. Das macht das System signifikant teurer und schwerer. Insbesondere ist die Luftkompression sehr kostenintensiv.

Um die Vorteile des MT-DMFC (vor allem hohe Zell-Leistung) auszuschöpfen und die Luftversorgung zu optimieren, sollten im Rahmen dieses IGF-Vorhabens neuartige Zell-Komponenten entwickelt werden, die den harten Betriebsbedingungen gewachsen sind.

Es wurde neuartiger Bimetall-Katalysator Pt3Pd/GNP 500 für die Sauerstoffreduktionsreaktion (SRR) entwickelt, der viel stabiler gegenüber der elektrochemischen Kohlenstoff-Oxydation als kommerzielle Katalysatoren ist. Gleichzeitig zeigte der neuartige Katalysator gegenüber SRR signifikante selektive Eigenschaften, wodurch Methanol-Permeation von der Anode zu Kathode verringert wird. Die Kathoden-Leistung war dabei weitgehend identisch mit der für die Kommerziell-Katalysator basierte Kathode.

Die Membranen für die MT-DMFC, betrieben bei atmosphärischem Luftdruck, wurden auf der Basis von Polymeren hergestellt, die im IGF-Vorhaben 16593 BG entwickelt wurden. Diese Membranen zeichnen sich durch einen geringen Gehalt des umweltschädlichen Fluors aus und sind signifikant preiswerter als kommerzielle Nafion- Membranen. Die neuartigen Membranen präsentierten hohe Leistungsfähigkeit bei den angestrebten Betriebsbedingungen; sie zeigten aber etwas geringere chemische und thermische Stabilität im Vergleich zu Nafion- Membranen. Durch Modellierung wurden Kathoden-Bipolarplatten mit neuartigem Design entwickelt, die den MT DMFC Betrieb bei 100-130°C und atmosphärischem Luftdruck ermöglichen.

Die hohe Leistungsfähigkeit der entwickelten Zell-Komponenten bei 130°C und atmosphärischem Luftdruck wurde in einem 4-Zeller Stack mit 10x10 cm² Aktivfläche erwiesen. Alle Zellen zeigten sehr hohe Leistungshomogenität. Bei 100°C wurde ein kosten- und leistungsdegradationsreduzierenden Betriebspunkt gefunden, wo der MT DMFC-Betrieb auf der Anode und Kathode bei atmosphärischem Druck möglich ist.

2. Darstellung des durch die Förderung erzielten Ergebnisse im Einzelnen mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Gesamt: Das Projektziel wurde in vollem Umfang erreicht.

2.1 Arbeitspaket 1/ICVT: Entwicklung mikrophasenseparierter Block-co-Polymere

Basierend auf bereits getätigten Arbeiten [^{1,2}] sollten am ICVT mikrophasenseparierte Block-co-Polymere entwickelt werden. Dabei wurden zunächst die hydrophilen und die hydrophoben Blöcke separat synthetisiert, wobei die Blocklängen der Blöcke dahingehend systematisch variiert werden sollen, um die für die Mitteltemperatur-DMFC notwendigen Eigenschaften (chemische Stabilität, möglichst niedrige Methanol-Aufnahme verbunden mit möglichst hoher Protonenleitfähigkeit, möglichst niedrige Methanol-Permeabilität) zu erzielen. In einem zweiten Schritt sollen die hydrophilen und die hydrophoben Blöcke zu Block-co-Polymeren durch Polykondensation zusammengefügt werden.

In der Abbildung 1 ist die Synthese der Block-co-Polymere dargestellt. Dabei sollen die hydrophilen und die hydrophoben Blöcke aus chemisch besonders stabilen Monomeren zusammengefügt werden. Die Polykondensationsreaktion soll mit AA- und BB-Monomeren durchgeführt werden, das heißt mit Bis(thio)phenolen als AA-Monomeren (z. B. 4,4'-Diphenol, 4,4'-Dithiophenol, TBBT, Bisphenol AF, Bisphenol S, 4,4'-Dihydroxydiphenylphenylphosphinoxid) und Di- oder Perfluoroaromaten als BB-Monomere (Decafluorbiphenyl, p-Perfluorxylyl, 4,4'-Difluorodiphenylsulfon, 4,4'-Difluorodiphenylphenylphosphinoxid und ihre sulfonierten Analoga, z. B. 4,4'-Difluoro-3,3'-Na-Disulfonatodiphenylsulfon).

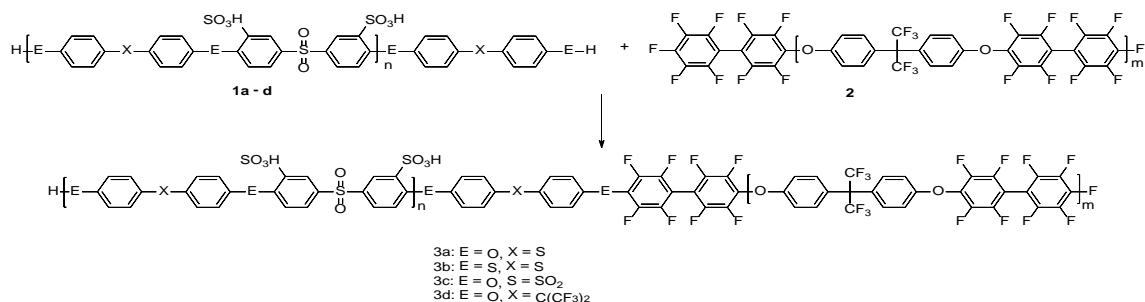


Abbildung 1: Block-co-Polymer-Synthese

¹ F. Schönberger, J. Kerres; Novel Multiblock-co-Ionomers as Potential PEM Materials, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **45** (22) (2007) 5237

² K. Krajinovic, T.Kaz, T.Haering, V.Gogel, J. Kerres; Highly Sulfonated Multiblock-co-Polymers for Direct Methanol Fuel Cells, Fuel Cells **11** (6) (2011) 787

▪ Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

Im laufenden Projekt wurden Arylpolymerer basierend auf Perfluoro-*p*-xylyl (PFX) als Aufbaueinheit der Block-co-Polymerer hergestellt^[3]. PFX wurde ausgewählt, weil das Molekül über mehrere C-F-Bindungen verfügt und dadurch die Durchführung von nukleophilen Substitutionsreaktionen im perfluorierten Ring bzw. eine kovalente Verknüpfung der PFX-Einheiten im Polymergerüst ermöglicht (Abbildung 2). Eine elektrophile Substitutionsreaktion wie die Sulfonierung ist im Polymergerüst neben dem PFX-Baustein realisierbar. Dank des hohen perfluorierten Anteils im Polymer wurde mit einer höheren elektronenziehenden Eigenschaft gerechnet und eine erhöhte Acidität der SO₃H-Gruppe bzw. eine bessere Leitfähigkeit erwartet.

Im ersten Schritt wurde das Polykondensationsprodukt (pPFX) aus Perfluoro-*p*-xylyl und 4,4'-Dihydroxy-biphenyl **4** bzw. Bisphenol-AF **5** hergestellt. Dazu wurde ein random Copolymer **9** aus PFX, 4,4'-Dihydroxy-biphenyl **4** und Decafluorbiphenyl **6** erfolgreich synthetisiert (Abbildung 3).

Alle Polymerer **7**, **8** und **9** wurden durch ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie charakterisiert und die lineare Molekülstruktur aller Polymerer durch ¹⁹F-NMR Untersuchung bestätigt. Laut TGA-Messung konnte festgestellt werden, dass die Polymerer sehr hohe thermische Stabilität aufweisen, was ihre Anwendung in der Brennstoffzelle begünstigt (Siehe Tabelle 1).

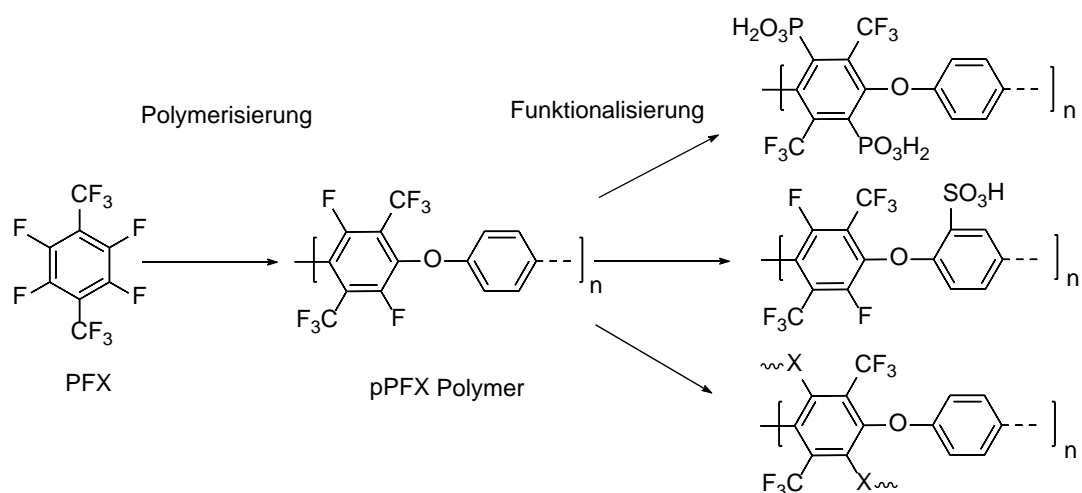


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Polymerisierung und Funktionalisierung des Perfluoro-*p*-xylyls (PFX)

³ I. Hajdok, V. Atanasov, J. Kerres, Perfluoro-*p*-xylene as a new unique monomer for highly stable arylene main-chain ionomers applicable to low-T and high-T fuel cell membranes, *Polymers*, **7** (2015), 1066

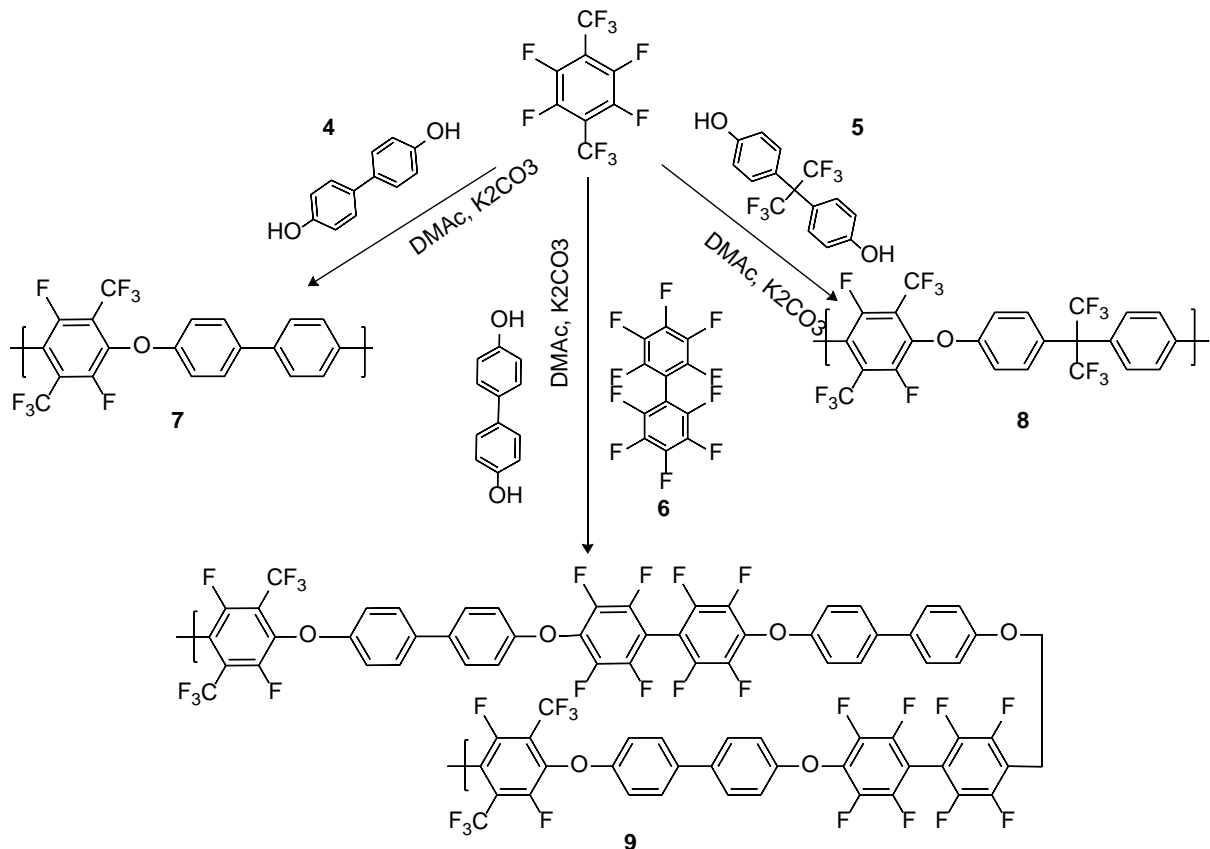


Abbildung 3: Synthese der Polymere pPFX 7, 8 und 9

Durch die hohe Zerfallstemperatur (T_{dekomp}) wird erwartet, dass die nach der Sulfonierung funktionalisierten Polymere auch noch hohe thermische Stabilität zeigen.

Tabelle 1: TGA Werte von 7, 8 und 9

	7	8	9
$T_{\text{dekomp}} (^{\circ}\text{C})$	509	490	525

Zuverlässige Ergebnisse für die mittlere Molmassenverteilung konnten nur bei Polymeren **7** und **8** geliefert werden, für das Polymer **9** konnte wegen der schlechten Löslichkeit keine Molmassenverteilung bestimmt werden. Die mittlere Molmassenverteilung hat bei **7** $M_w = 18,2$ kD und bei **8** $M_w = 51$ kD gezeigt.

Die hergestellten pPFX-Verbindungen wurden sulfoniert (Abbildung 4). Die Phosphonierung des Polymers **7** wurde erfolgreich durchgeführt, leider weist das erhaltene Polymer sehr schlechte Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln auf. Deswegen wurde das phosphonierte Polymer nicht weiter untersucht.

Die erfolgreiche Sulfonierung wurde durch ^1H -, ^{13}C - und 2D HSQC-NMR Spektroskopie bestätigt. Aus der 2D HSQC-Messung konnte die Anwesenheit der drei verschiedenen Protonen (a, b und c, Abbildung 5) im Aromaten bestätigt werden (Abbildung 6). Wie erwartet, zeigen TGA-Messungen hohe Zerfallstemperaturen und damit gute thermische Stabilitäten der sulfonierten Polymeren (spPFX, Tabelle 2).

Tabelle 2: TGA Werte von 10, 11 und 12

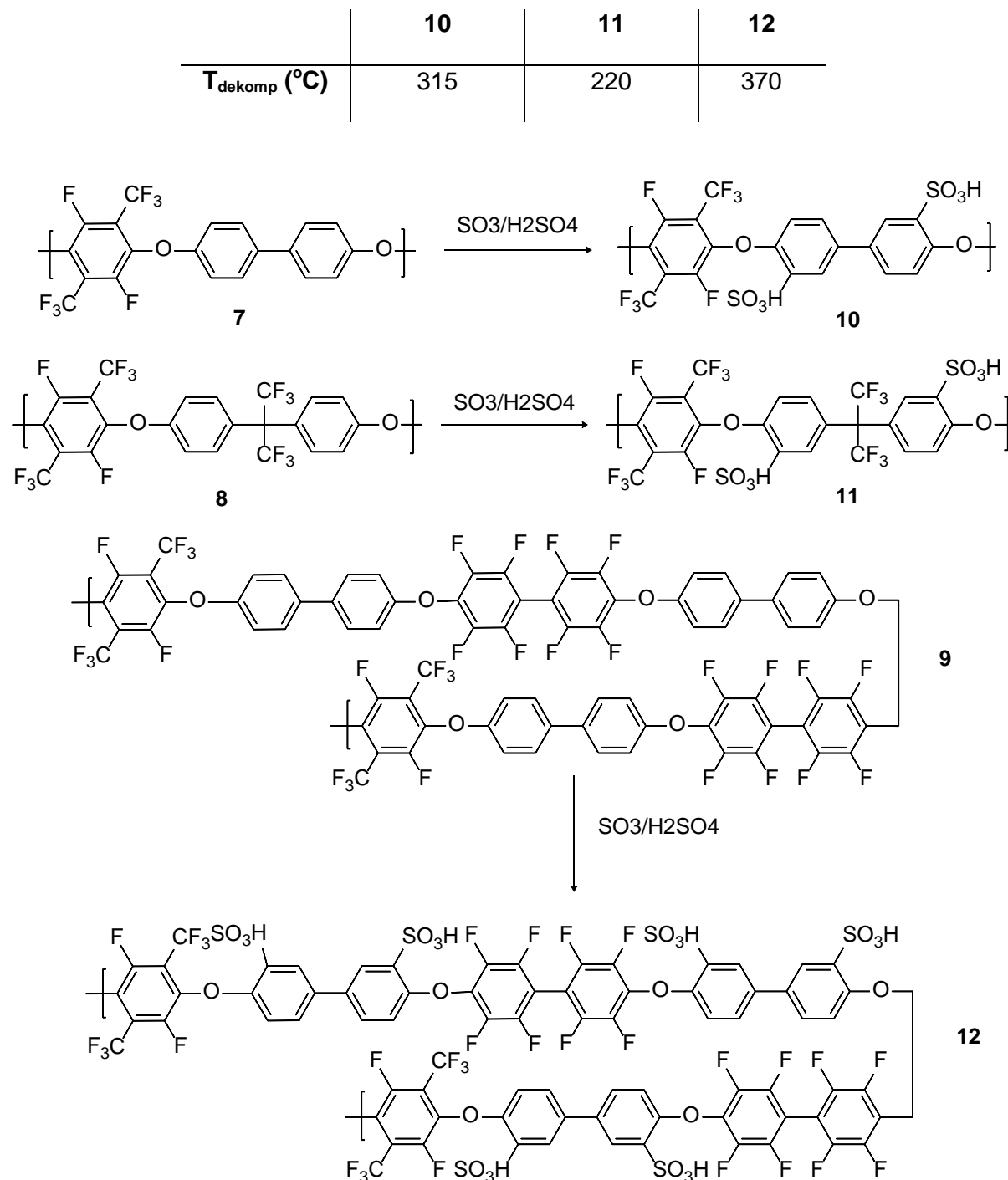


Abbildung 4: Synthese der sulfonierten Polymeren spPFX 10, 11 und 12

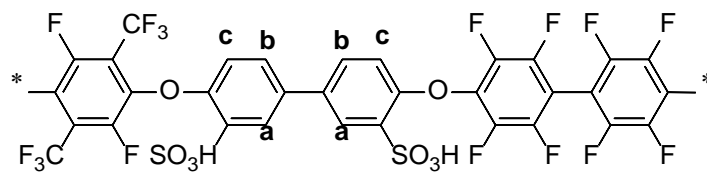
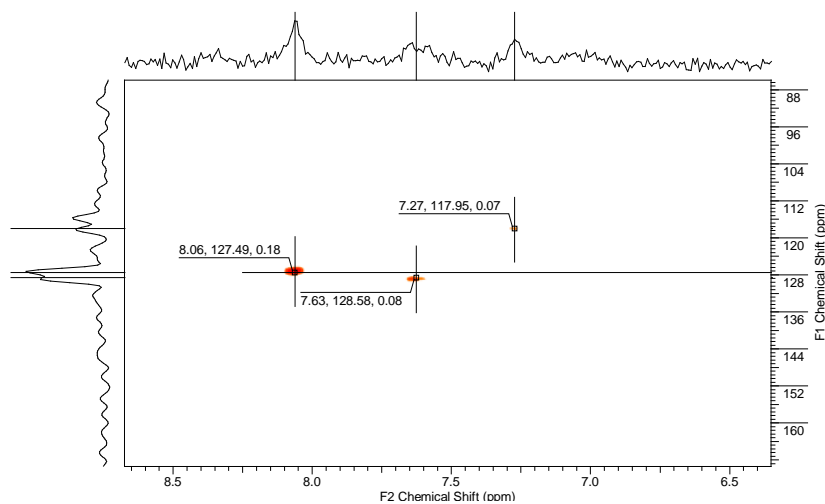
Abbildung 5: ¹H-NMR aktive Positionen im spPFX 12

Abbildung 6: 2D HSQC-Messung von spPFX 12

Die höchste thermische Stabilität hat spPFX **12**. Die Polyelektrolyte weisen folgende Ionenaustauscherkapazitäten $IEC_{\text{direkt}} = 2,43 \text{ meq/g}$ für **10**, $IEC_{\text{direkt}} = 2,01 \text{ meq/g}$ für **11** und $IEC_{\text{direkt}} = 1,39 \text{ meq/g}$ für **12** auf. Die beiden Polymere **10** und **11** sind wasserlöslich, aus diesem Grund können diese nicht in einer Methanol-Wasser-Brennstoffzelle eingesetzt werden. Das spPFX **12** ist nicht wasserlöslich, weist die höchste thermische Stabilität auf und zeigt dazu gute Filmbildungseigenschaften. Deswegen wurde das spPFX **12** trotz niedrigeren IEC_{direkt} Wertes als mögliche Säurekomponente für die Herstellung von Blendmembranen ausgewählt.

Fazit: Die neuartigen mikrophasenseparierten Block-co-Polymere konnten synthetisiert werden; das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

Zusätzlich gegenüber Antrag durchgeführte Arbeiten

Synthese von sulfoniertem, teilfluoriertem Poly(aryl)polymer als Säurekomponente in Säureüberschuss-Blendmembranen

Da vorhergehende Arbeiten gezeigt haben, dass Säure-Base-Blendmembranen aus einem teilfluorierten sulfonierten Poly(arylether) aus Decafluorbiphenyl und Bisphenol AF, genannt SFS001, und dem teilfluorierten Polybenzimidazol F₆PBI eine gute Performance in

Niedertemperatur-Direktmethanolbrennstoffzellen präsentieren^[4], wurde dieser Säure-Base-Blend auch für die Verwendung in der Mitteltemperatur-Direktmethanol-Brennstoffzelle in diesem Projekt ausgesucht. Im Säure-Base-Blend sorgen die Sulfonsäuregruppen des SFS001 für die ionische Vernetzung mit den basischen Gruppen des F₆PBI und für die Protonenleitung. Das F₆PBI erhöht dabei die mechanische und chemische Stabilität des Blends, wie schon für viele Typen von Säure-Base-Blends gezeigt werden konnte^[5,6,7,8,9,10,11,12]. Zum besseren Feintuning der Methanol-Permeabilität werden anorganische Additive beigemischt. Dies wurde für die SFS-F₆PBI Säureüberschuss-Blendmembran untersucht.

▪ Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

In vorausgegangenen Projekten wurde eine Säureüberschuss-Blendmembran aus SFS und F₆PBI (Abbildung 7) mit besserer Protonenleitfähigkeit als Nafion 212 entwickelt und auf Methanol-Permeabilität untersucht.

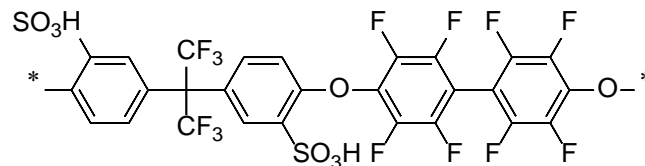


Abbildung 7: Teilfluoriertes, sulfoniertes Poly(aryl)polymer SFS

Das nicht sulfonierte **SFS (PFS)** wird aus Bisphenol AF und Decafluorbiphenyl mittels Polykondensation hergestellt. Die Molmassenverteilung kann dabei durch das molare Mischungsverhältnis $r = n(\text{Decafluorbiphenyl})/n(\text{Bisphenol AF})$ variiert werden. Die optimalen Molmassen $M_w \sim 70.000$ Da wurden mit einem Mischungsverhältnis von $r = 0,992$ erzielt. Das PFS wird anschließend mit rauchender Schwefelsäure (60%) sulfoniert. In Tabelle 3 werden die wichtigsten Eigenschaften von PFS und SFS aufgelistet.

⁴ F. Schönberger, A. Chromik, J. Kerres, Partially Fluorinated Poly(arylene ether)s: Investigation of the Dependence of Monomeric Structures on Polymerisability and Degradation during Sulfonation, *Polymer*, **51**(19) (2010), 4299

⁵ J. Kerres, A. Ullrich, Th. Häring, M. Baldauf, U. Gebhardt, W. Preidel, Preparation, Characterization, and Fuel Cell Application of New Acid-Base Blend Membranes., *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, **3** (2000) 229

⁶ J. Kerres, C.-M. Tang, C. Graf, Improvement of Properties of Polyetherketone Ionomer Membranes by Blending and Cross-Linking, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(16) (2004), 4571

⁷ J. A. Kerres, Blended and Cross-Linked Ionomer Membranes for the Application in Membrane Fuel Cells. *Fuel Cells*, **5**(2) (2005), 230

⁸ J. A. Kerres, D. Xing, F. Schönberger, Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes From Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44** (2006) 2311

⁹ F. Schönberger, M. Hein, J. Kerres, Preparation and Characterisation of Sulfonated Partially Fluorinated Statistical Arylene Main-Chain Co-Ionomers and Their Blends with PBI. *Solid State Ionics*, **178** (7-10) (2007), 547

¹⁰ A. Katzfuß, K. Krajinovic, A. Chromik, J. Kerres, Partially Fluorinated Sulfonated Poly(arylene)sulfones Blended With Polybenzimidazole. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49** (2011) 1919

¹¹ A. Chromik, J. A. Kerres, Degradation Studies on Acid-Base Blends for Both LT and Intermediate T Fuel Cells. *Solid State Ionics*, **252** (2013) 140

¹² A. Chromik, A. R. dos Santos, T. Turek, U. Kunz, T. Häring, J. Kerres, Stability of Acid-Excess Acid-Base Blend Membranes in All-Vanadium Redox-Flow Batteries, *J. Memb. Sci.*, **476** (2015) 148

Tabelle 3: Eigenschaften von PFS und SFS

Name	M _w [kDa]	M _n [kDa]	PDI	⊘ Kettenlänge	IEC _{theo}	⊘ IEC _{total}	TGA _{decomp}
PFS	70-90	45-55	1,6-1,7	55	-	-	480°C
SFS	210-300	100-150	2,0-2,7	115	2,44	2,31	300°C

Das teilfluorierte, sulfonierte Poly(aryl)polymer SFS weist auf Grund des hohen IEC-Wertes von 2,3 eine hohe Affinität zu Wasser und wässrigen Lösungen auf. Deswegen eignet sich reines SFS nicht als Membran in einer mit wässrigem Methanol betriebenen DMFC. Durch das bereits angeführte Blenden des SFS mit F₆PBI, das zur ionischen Vernetzung in der Membran führt, kann die Wasseraufnahme/Quellung auf akzeptable Werte zurückgeführt werden.

Synthese von Multiblock-co-Polymeren

Im Projekt wurde ein weiterer Typ von protonenleitfähigen Ionomermembranen, basierend auf Multiblock-co-Polymeren, synthetisiert und auf Methanol-Permeabilität untersucht.

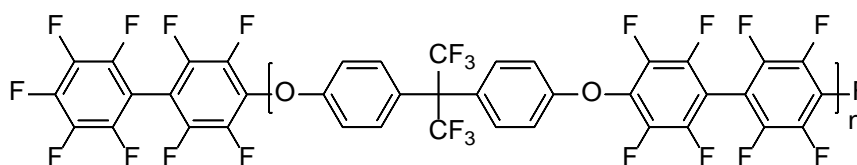
Multiblock-co-Polymere sind miteinander linear verknüpfte Homopolymere, die aus hydrophilen (A) und hydrophoben (B) Blöcken bzw. Oligomeren aufgebaut sind (Abbildung 8). Durch die Unverträglichkeit zwischen A- und B-Blöcken kommt es zur Mikro- oder Nanophasenseparation in der Membranmatrix, wobei die Größe der Nano/Mikrophasen und damit die Eigenschaften (insbesondere Protonenleitfähigkeit und Wasseraufnahme/Quellung) der daraus hergestellten Ionomermembranen durch eine Variation der Blocklängen beider Blöcke gezielt variiert werden können. Aus diesem Grunde sind solche Multiblock-co-Polymere sehr interessant für den Einsatz in Direkt Methanol Brennstoffzellen.



Abbildung 8: Multiblock-co-Polymere

▪ Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

Für den hydrophoben Block (B) wurde das aus Kapitel 2.1.2 bekannte teilfluorierte Poly(aryl)polymer PFS ausgesucht. Dieses wurde in zwei verschiedenen Kettenlängen synthetisiert (Tabelle 4). Um eine Verknüpfung mit dem hydrophilen Block zu gewährleisten wurde das PFS zum Schluss der Reaktion mit einem Zehntel Äquivalent an Decafluorbiphenyl versetzt.



Molecular Weight: 964,45

Abbildung 9: F-terminiertes, teilfluoriertes Poly(aryl)polymer PFS

Tabelle 4: Eigenschaften von PFS

Name	Mischungsverhältnis r	Theor. Kettenlänge	M _w [kDa]	M _n [kDa]	PDI	Berechnete Kettenlänge
PFSj10	0,9355	15	27,8	16,9	1,6	17
PFSj11	0,8181	5	8,6	4,5	1,9	5

Als hydrophiler Block wurde das teilfluorierte, sulfonierte Poly(arylsulfon)-Ionomer **SJB** ausgesucht. Dieses wurde aus Dinatrium-5,5'-sulfonyl-bis(2-fluorophenylsulfonat) und Bisphenol AF unter Polykondensationsbedingungen dargestellt (Abbildung 10). Der Aufbau von Ionomeren aus sulfonierten Monomeren ermöglicht einen gleichmäßigeren Sulfonierungsgrad gegenüber einer nachträglichen Sulfonierung mit Oleum.

Die erfolgreiche Synthese wurde mittels NMR-Spektroskopie bestätigt. Anhand unterschiedlicher Signalintensitäten und Chemischer-Verschiebungen im ¹H-NMR Spektrum können die Kettenlängen der Blöcke berechnet werden und mit den Ergebnissen aus GPC-Messungen verglichen werden.

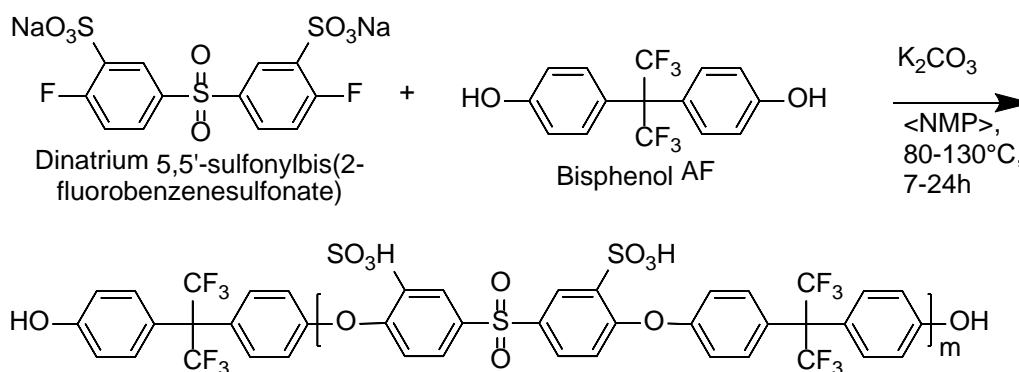
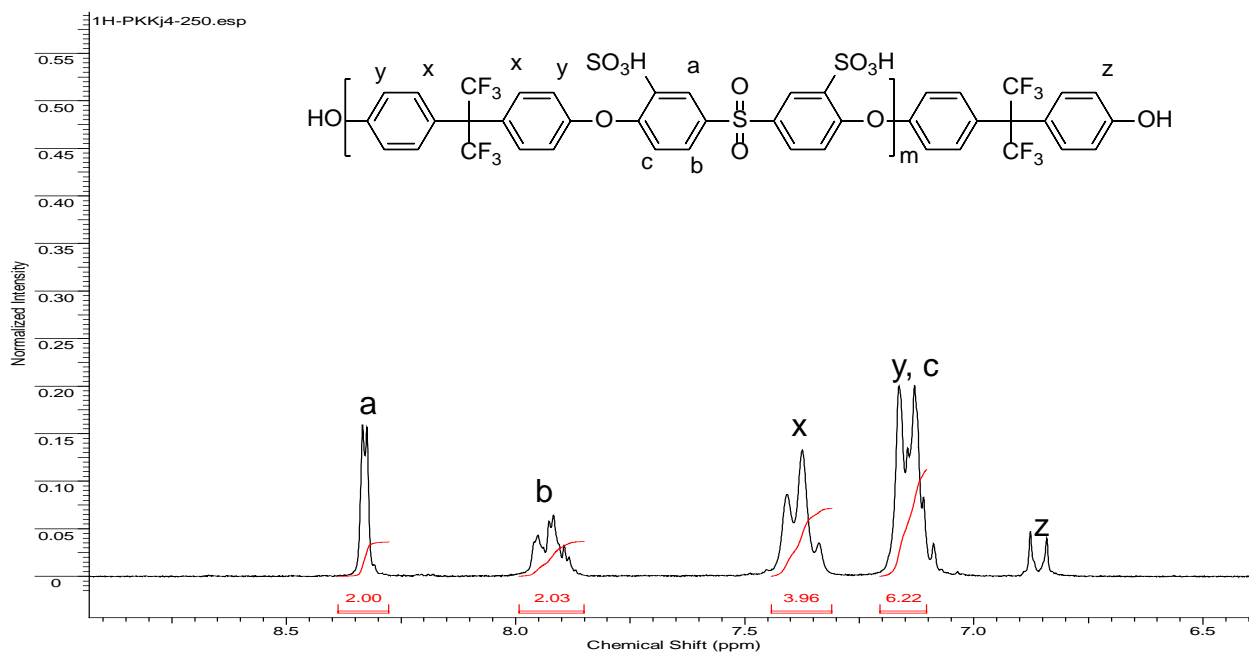


Abbildung 10: Polykondensation zum OH-terminiertem, hydrophilem Block SJB

Abbildung 11 zeigt ein Protonen NMR Spektrum als Beispiel.

Abbildung 11: ¹H NMR Spektrum vom SJB

In einer protonenleitenden Membran sollte der hydrophile Anteil im Überschuss vorliegen, deswegen wurden vier verschiedenen theoretischen Kettenlängen für den hydrophilen Block ausgesucht, die höher als die des hydrophoben Blocks sind. Leider ist das sulfonierte Monomer nicht reaktiv genug, deswegen konnten die gewünschten Blocklängen nicht erzielt werden (Tabelle 5). Auch die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure-Gruppen schwankt mit den Kettenlängen. Der theoretische IEC Wert von 1,91 meq/g konnte nicht erreicht werden.

Tabelle 5: Eigenschaften von SJB

Name	Mischungs- verhältnis r	Theor. Kettenlänge	M _w [kDa]	M _n [kDa]	PD I	Berechnete Kettenlänge GPC/NMR	IEC _{tot} [meq/g]	T _{SO₃H} onset [°C]
SJB1	0,9920	125	17,3	11,0	1,6	11 / 8	0,77	302
SJB2	0,9802	50	14,9	8,9	1,7	9 / 7	0,93	178
SJB3	0,9718	35	12,2	8,2	1,5	8 / 6	1,49	273
SJB4	0,9608	25	7,3	5,4	1,4	5 / 5	1,41	193

Die beiden hydrophoben Blöcke und die vier hydrophilen Blöcke wurden miteinander unter Polykondensation verknüpft. Die monomodale Molmassenverteilung im GPC Spektrum zeigt eine erfolgreiche Verknüpfung der hydrophilen und hydrophoben Blöcke (Abbildung 12).

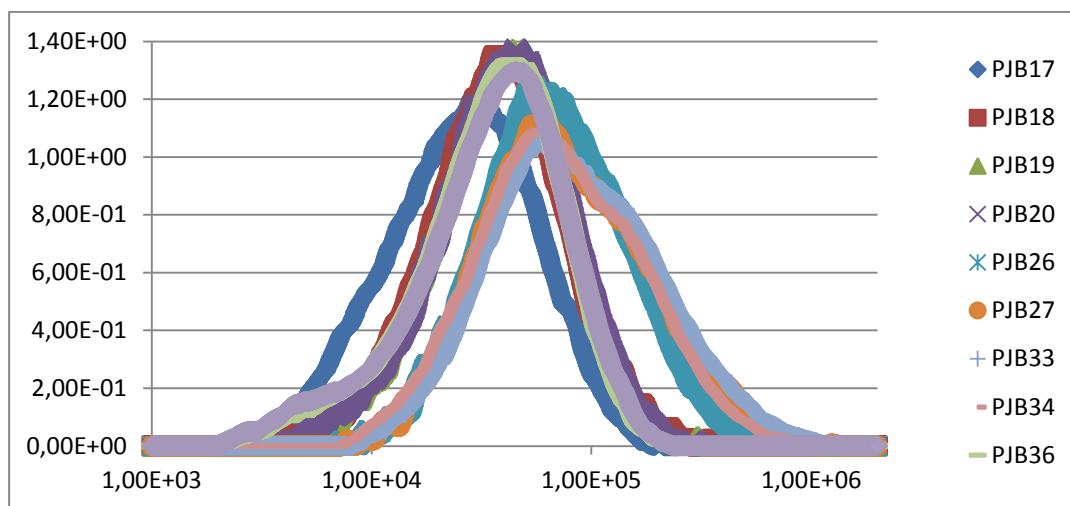


Abbildung 12: Molmassenverteilung der Multiblock-co-Polymeren

Die synthetisierten Kombinationen können der Tabelle 6 entnommen werden. Die Anzahl der Blöcke wurde aus der GPC-Messung (M_n) berechnet, da die endständigen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nicht sichtbar oder durch andere Signale überlappt sind.

Tabelle 6: Eigenschaften von Multiblock-co-Polymeren PJB

Name	Blocklänge PFS + SJB	M_w [kDa]	M_n [kDa]	PDI	Anzahl der Blöcke	IEC_{tot} [meq/g]
PJB17	5 + 5	33,9	19,5	1,7	4	1,21
PJB18	5 + 6	47,9	29,2	1,6	5	1,42
PJB19	5 + 7	49,9	30,8	1,6	5	0,96
PJB20	5 + 8	48,9	30,2	1,6	4	1,29
PJB26	18 + 8	90,6	52,3	1,8	4	0,54
PJB27	18 + 7	112,3	55,8	2,0	4	0,30
PJB28	18 + 6	vernetzt	-	-	-	1,13
PJB29	18 + 5	vernetzt	-	-	-	1,22
PJB33	18 + 8	121,0	58,7	2,1	4	0,55
PJB34	18 + 7	97,3	48,5	2,0	4	0,89
PJB36	5 + 8	44,1	24,2	1,8	3	1,07
PJB38	5 + 7	44,4	22,5	2,0	3	1,03

2.2 Arbeitspaket 2/ICVT: Ionisch vernetzte mikrophasenseparierte Block- co-Polymer-Blendmembranen

In diesem Arbeitspaket wurden diejenigen Block-co-Polymere mit für Mitteltemperatur-DMFC maßgeschneiderten Eigenschaften mit geeigneten basischen Polymeren (vorzugsweise mit hochstabilen Polybenzimidazolen) geblendet werden, um diese bei den angestrebten DMFC-Betriebstemperaturen von 130°C zu stabilisieren und möglichst auch ihre Methanol-Permeabilität zu reduzieren. Die ionisch vernetzten Block-co-Polymer-Blendmembranen sind in Abbildung 13 schematisch dargestellt.

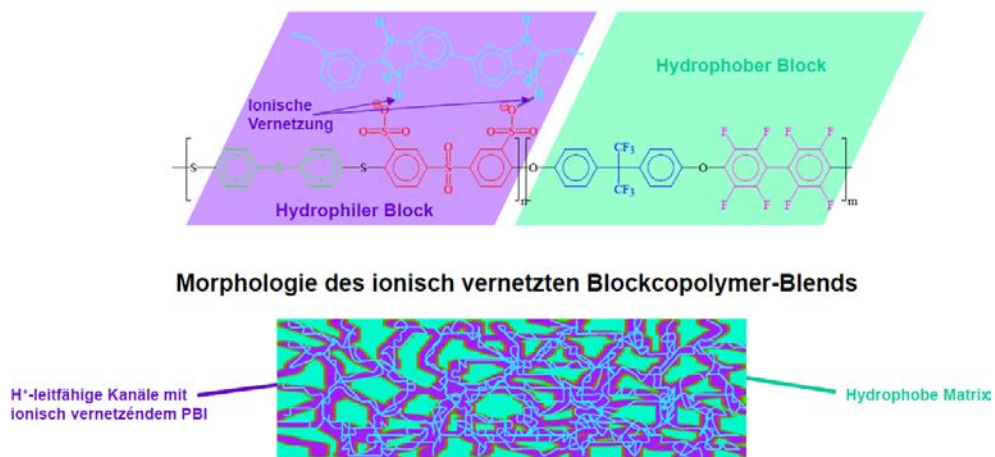


Abbildung 13: Schema der Morphologie einer ionisch vernetzten Block-co-Polymer-Membrane

▪ Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Die in AP1 synthetisierten sulfonierten Polymere, Block-co-Polymere und Multiblock-co-polymere wurden durch Blenden mit basischen Polymeren wie F₆PBI ionisch vernetzt. Diese Membranen sollten in der Brennstoffzelle getestet werden.

Dank der guten Filmbildungseigenschaften des random Copolymers spPFX **12** wurde es als Säurekomponente für die Säureüberschuss-Blendmembran ausgesucht. Bei den Vorversuchen der Membranherstellung wurde festgestellt, dass die Säureüberschuss-Blendmembran mit einer Zusammensetzung von 80wt% zu 20wt% von Säurepolymer spPFX **12** zu F₆PBI die beste mechanische Stabilität aufweist. Die Leitfähigkeitsmessung der Blendmembran wurde bei 90% relativer Feuchte im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 130 °C durchgeführt und die erhaltenen Werte mit denen vom Nafion 212 verglichen. Im unteren Temperaturbereich zwischen 30 - 60 °C zeigte die Blendmembran niedrigere Leitfähigkeit als Nafion. Im höheren Temperaturbereich wurde ähnliche Leitfähigkeit wie bei Nafion 212 gefunden (Abbildung 14). Um eine mechanisch stabile Membran zu erhalten, wurde die Membrandicke auf 200 µm erhöht. Die hergestellte Membran weist immer noch eine hohe Ionenaustauscher-Kapazität mit einem Wert von IEC_{direkt} = 1,33 meq/g auf. Die thermische Stabilität hat sich im Gegensatz zum

reinen Polymer **12** (spPFX) erhöht und beträgt $T_{\text{dekomp}} = 425 \text{ °C}$, das mit dem nichtsulfo­nierten Polymer pPFX **9** vergleichbar ist.

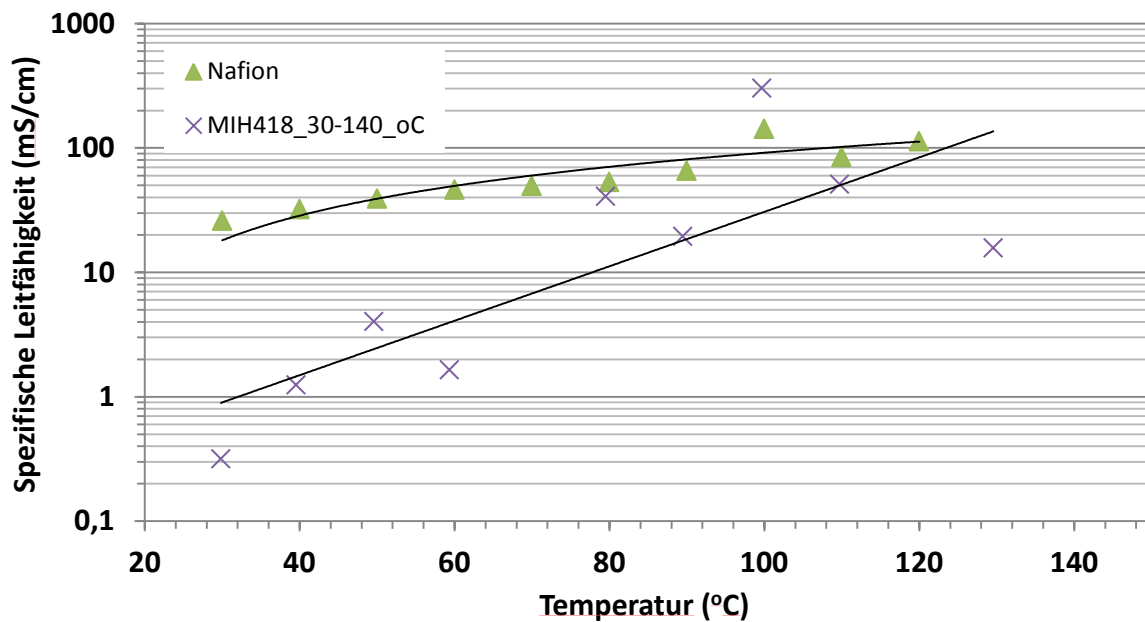


Abbildung 14: Leitfähigkeit der Säureüberschuss-Blendmembran MIH418

Da die Leitfähigkeit der Säureüberschuss-Blendmembran spPFX-F₆PBI im Vergleich zu Nafion keine Verbesserung gezeigt hat (Abbildung 14), wurde diese nicht weiter untersucht.

Fazit: die Ionisch vernetzten mikrophasenseparierten Block-co-Polymer-Blendmembranen wurden erfolgreich hergestellt und charakterisiert; das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

Zusätzlich gegenüber Antrag durchgeführte Arbeiten

Untersuchungen zu Säureüberschussmembranen mit Montmorillonit (MM)- Additiv

Durch die Beimischung von anorganischen Komponenten wie Montmorillonit (Schichtsilikat) kann die Methanol-Permeabilität erniedrigt werden. Leider sind solche Zusätze selbst nicht protonenleitend, weshalb nur kleine Mengen zugesetzt werden können (Tabelle 7). Um Montmorillonit protonenleitfähig zu machen, wurde das Schichtsilikat sowohl mit Mercaptopropyltrimethoxysilan als auch mit Chitosan behandelt^[13].

¹³ C.H. Rhee, H.K. Kim, H.Chang, J.S. Lee; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1691-1697

Tabelle 7: Zusammensetzung der Säureüberschuss-Blendmembran (SFS-F6PBI)

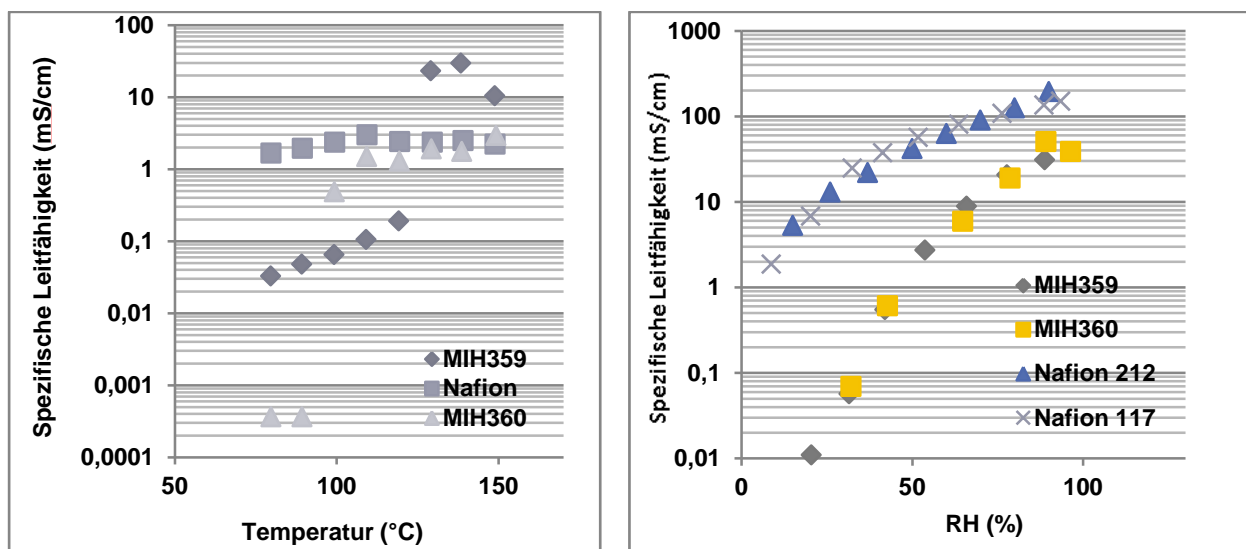
	SFS	IEC _{SFS}	F ₆ PBI	P ₆ PBI in wt%	MM/ Silane	MM/Chitosan
MIH359	5,099	2,54	0,7138	14		
MIH360	5,069	2,54	0,7096	14	5%	
MIH373	4,906	2,54	0,6864	14		5%

Tabelle 8: Vergleich der IEC Werte von SFS-F6PBI und Nafion

Membran	MM	Spec.Leitföh. (Ohm*cm)	Wasserabsorption				IEC _{direkt}	IEC _{total}
			25 °C	40 °C	60 °C	90 °C		
MIH359		20,07	29,8 8	32,3 2	34,15	38,4 1	1,23	1,74
MIH360	X	19,42	32,2 3	33,8 8	37,72	38,8 4	1,23	1,99
MIH373	X	12,25	26,6 7	30,0	33,33	37,7 8		
N112		5,86					0,86	0,88
N1135		7,75					0,83	0,84
N117		6,59					0,90	0,92

Die hergestellten mit Montmorillonit behandelten Membranen weisen höhere IEC_{direkt} Werte als Nafion auf (Tabelle 8). Die Protonenleitfähigkeit der MM enthaltenden und nicht enthaltenden Membran wurden bei unterschiedlicher relativer Feuchte (RF) zwischen 80-150 °C bzw. bei 120 °C im Bereich von 90-0 % RF bestimmt (Abbildung 15).

Obwohl die Ionenaustauscher-Kapazitäten der mit MM behandelten Membran deutlich bessere Werte zeigen, ist die Leitfähigkeit geringer als bei Nafion. Ähnliche Leitfähigkeitswerten wie Nafion wurden erst bei höheren Temperaturen bzw. bei höheren relativen Feuchten gemessen.



(A)

(B)

Abbildung 15: Leitfähigkeitsmessung von MM enthaltenden und nicht enthaltenden Säureüberschuss-Blendmembranen. A) RF = 20%, Temp. = 80 – 150 °C; B) Temp. = 120 °C, RF = 90 – 0%

2.3 Arbeitspaket 3/ICVT: Kovalent vernetzte mikrophasenseparierte Blockcopolymer-Blendmembranen

In die Block-co-Polymere sollen Vernetzungsgruppen eingeführt werden, um diese während der Membranbildung kovalent zu vernetzen und damit die Membran-Mikrostruktur permanent zu fixieren. Beispiele für Vernetzungsgruppen sind Sulfinatgruppen, die mit Dihalogenalkanen oder Perfluoroaromaten unter Sulfinat-S-Alkylierung vernetzt werden können. Andere Vernetzungsgruppen sind Vinylgruppen, die über verschiedene Methoden in die Polymere eingeführt werden können, beispielsweise durch Lithierung, gefolgt von Reaktion mit ungesättigte Gruppen enthaltenden Halogensilanen oder mit Allylchlorid etc.^[14]. Eine dritte Methode betrifft die Einführung von Pentafluorstyrol in OH-Seitengruppen enthaltende Block-co-Polymere, gefolgt von der radikalischen Vernetzung der Pentafluorstyrol-terminierten Kettensegmente während der Membranherstellung beispielsweise durch Zugabe von Peroxiden zur Polymerlösung.

¹⁴ J. A. Kerres, A. J. van Zyl; Development of New Ionomer Blend Membranes, Their Characterization and Their Application in the Perstractive Separation of Alkenes from Alkene-Alkane Mixtures, J. Appl. Polym. Sci. **74** (1999) 428

Fazit: die Verfahren zur Herstellung der kovalent vernetzten mikrophasenseparierten Blockcopolymer-Blendmembranen wurden entwickelt, die Membranen konnten aber nicht hergestellt werden; das Ziel dieses Arbeitspakets wurde teilweise erreicht.

Zusätzlich gegenüber Antrag durchgeführte Arbeiten

Die zur Stack-Herstellung ausgesuchte SFS-F₆PBI Säureüberschuss-Blendmembran wurde zusätzlich mit Decafluorbiphenyl versetzt und während der Trocknung bei 130°C im Vakuum vernetzt. Diese Maßnahme ist nur bei geringeren Molmassen von SFS notwendig. Bei Molmassen (M_w) über 300.000 Da ist es nicht erforderlich, da die Säureüberschuss-Blendmembran mechanisch und chemisch stabil ist.

2.4 Arbeitspaket 4/ICVT: *Ex-situ* und *in-situ* Stabilitätstests der Membranen

Die Membranen sollen *ex-situ* und *in-situ* Stabilitätstests unterworfen werden, um ihre Langzeitstabilität zu ermitteln:

Ex-situ Stabilitätstests: die Membranen werden einer Behandlung in oxidierendem Medium zugeführt. Oxidierendes Medium ist dabei entweder eine 5%ige H₂O₂-Lösung bei 60°C oder Fentons Reagenz (3% H₂O₂, 4 ppm Fe²⁺, 68°C). Nach unterschiedlichen Verweilzeiten im oxidierenden Medium werden die verbleibenden ungelösten Membranrückstände unterschiedlichen Charakterisierungsverfahren unterworfen (s. u.).

In-situ Stabilitätstests: die Membranen werden in einer DMFC unterschiedlichen Betriebsbedingungen unterworfen. Danach werden sie mit unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden untersucht.

Charakterisierung vor/nach Ex- oder in-situ Test: (a) GPC: der Molekulargewichts- und Molekulargewichtsverteilungsabbau durch den oxidierenden Test wird ermittelt. Dies ist nur möglich, sollten die Membranreste nach den Tests noch in DMAc löslich sein; (b) FTIR: chemische Veränderungen der Membranen durch die oxidierenden Tests werden durch FTIR ermittelt. Dafür ist das für das Projekt zu beschaffende FTIR notwendig; (c) TGA-FTIR: Veränderungen der thermischen Stabilität durch die oxidierenden Tests können mit TGA-FTIR-Kopplungsuntersuchungen ermittelt werden. Durch die Kopplung mit FTIR kann insbesondere ermittelt werden, ob die Abspaltungstemperatur der protonenleitfähigen Gruppen sich ändert. Eine Änderung der Abspaltungstemperatur deutet hin auf chemische Veränderungen (Oxidation) der Polymerhauptketten der Membranen; (d) NMR: die Änderung der NMR-Spektren der Polymere durch die oxidierenden Tests wird ermittelt. Veränderungen der NMR-Spektren deuten hin auf chemische Veränderungen (Oxidation) der Polymerhauptketten der Membranen; (e) Kapillar-Viskosimetrie: die Änderung der Viskosität von Lösungen der

Membranen durch die oxidierenden Tests wird bestimmt. Die Viskosität der Lösungen kann sich ändern durch Polymerkettenabbau und/oder chemische Veränderung (Oxidation) der Polymerhauptketten. Für diese Untersuchungen ist das für das Projekt zu beschaffende Kapillar-Viskosimeter notwendig.

▪ **Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse**

Die Resistenz der SFS basierter Säureüberschuss-Blendmembran wurde gegenüber ex-situ Radikalabbau (Fenton-Test, FT) und in-situ Brennstoffzellenprüfstand (BzT) getestet [¹⁵].

Fenton-Test: Die Fenton-Lösung (3 Gew.% H₂O₂ mit 4 ppmFe²⁺) wurde als Hydroxid-Radikalquelle verwendet, um den Abbau der Membran bei 68 °C und in einem Intervall von 1 bis zu 6 Stunden zu bestimmen. Der Abbau des Molekulargewichtes wurde durch Size-Exclusion-Chromatographie (SEC) vor und nach dem FT bestimmt (Abbildung 16). Ein Molekulargewichtsabbau von ca. 150 auf 11 kDa wurde gefunden.

Wenn man jedoch eine ähnliche Untersuchung auf die gleichen Membranen vor und nach dem BzT durchgeführt (in-situ Test) hat, findet man, dass die Membranen eine gewisse Stabilität aufweisen (Abbildung 17).

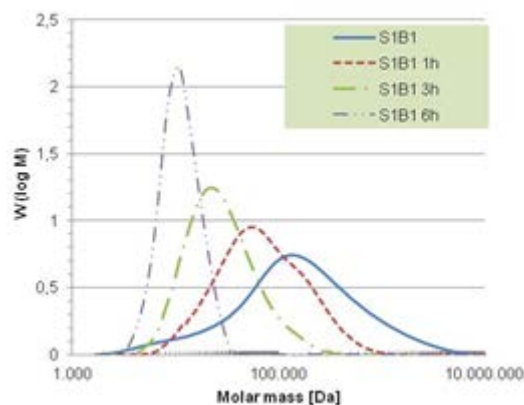


Abbildung 16: Molekulargewichtsverteilungen nach unterschiedlichen H₂O₂-Lagerzeiten

Das SEC Profil (A) vor (blaue Linie) und nach (schwarze Linie) BzT zeigt einen kleinen Molekulargewicht-Abbau für die SFS-F₆PBI Blendmembran. Die Kennlinien (B) überlappen sich und bleiben über die ganze Messzeit stabil (bis zu 186 h).

¹⁵ A. Chromik , J.A. Kerres "Degradation studies on acid–base blends for both LT and intermediate T fuel cells" Solid State Ionics 252 (2013) 140–151.

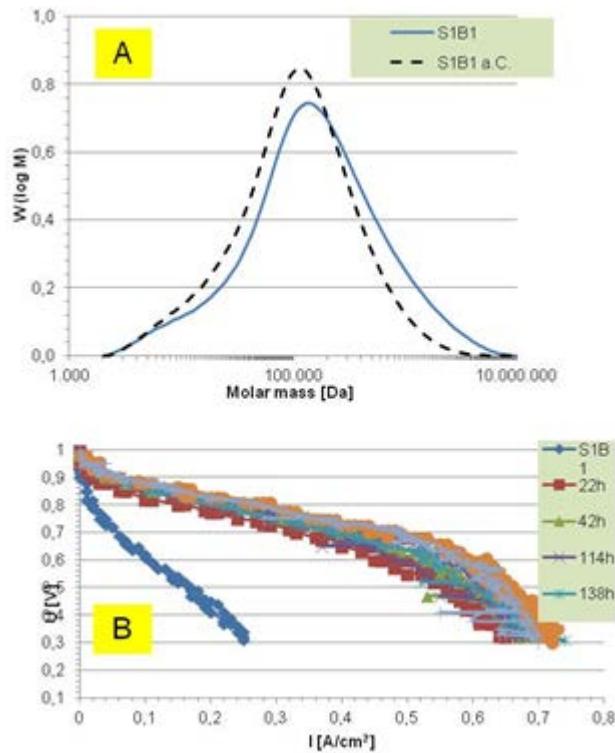


Abbildung 17: SEC Profile (A) und BzT Kennlinien (B).

Fazit: die *ex-situ* und *in-situ* Stabilitätstests der SFS basierten Blendmembranen wurde mittels der Untersuchung des Molekulargewicht-Abbaus erfolgreich durchgeführt; das Ziel des Arbeitspaketes wurde teilweise erreicht.

Zusätzlich gegenüber Antrag durchgeführte Arbeiten

Bereitstellung von Ionomer-Komponenten (Homo-Iomere und Block-co-Iomere), die *in-situ* bei der Katalysator-Tintenherstellung verwendet werden können

Alle hier synthetisierten funktionalisierten Polymere können theoretisch als Iomere in der Katalysator-Tintenherstellung verwendet werden. Um sie in der Praxis verwenden zu können, müssen sie sich in nicht toxischen und nicht den Katalysator vergiftenden Lösungsmitteln lösen können. Dafür ist am besten, wenn es geht, Wasser zu verwenden.

▪ **Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse**

Das teilfluorierte, sulfonierte Poly(aryl)polymer **SFS** eignet sich sehr gut als Ionomer für die Katalysator-Tintenherstellung, da es sich als Wasser basierte Suspension präparieren lässt. Dazu wurde eine Konzentrationsreihe für Wasser/Isopropanol-Gemisch aufgestellt, in welchem SFS sich löst. Abbildung 18 zeigt die maximale Konzentration an SFS, welches sich in einem 50/50 Isopropanol-Wasser Gemisch löst.

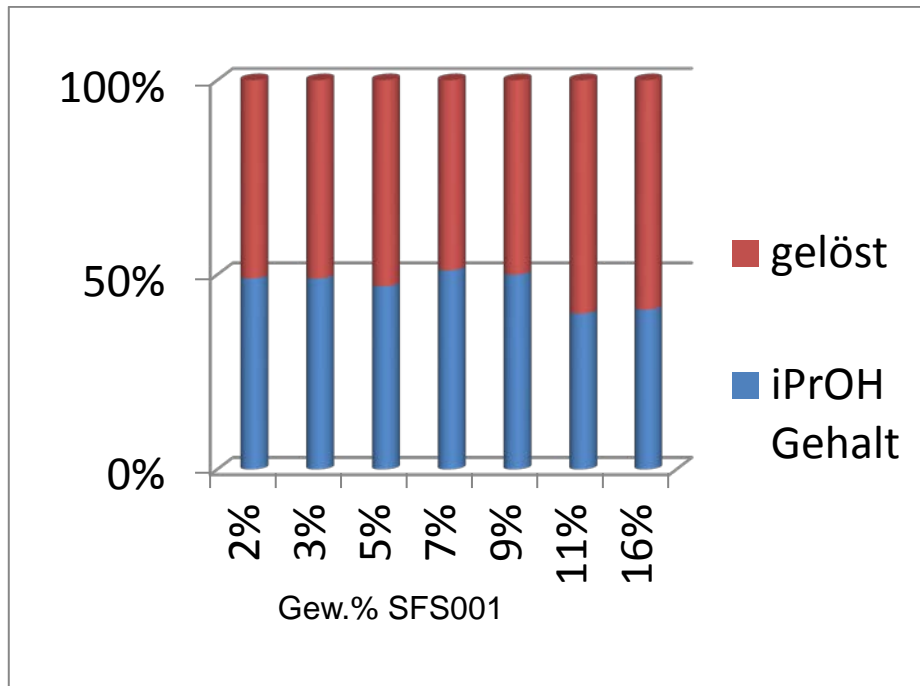


Abbildung 18: Konzentrationsreihe

In der Regel sind konzentrierte SFS-Lösungen stark viskos und lassen sich schlechter mit anderen Komponenten mischen und auf der Membran verteilen, deswegen werden relativ niedrig konzentrierte Lösungen hergestellt. Abbildung 19 zeigt den Gehalt (min. 6 Gew.%) an Isopropanol, der notwendig ist, um eine klare und homogene 3 Gew.-%-ige Lösung herstellen zu können.

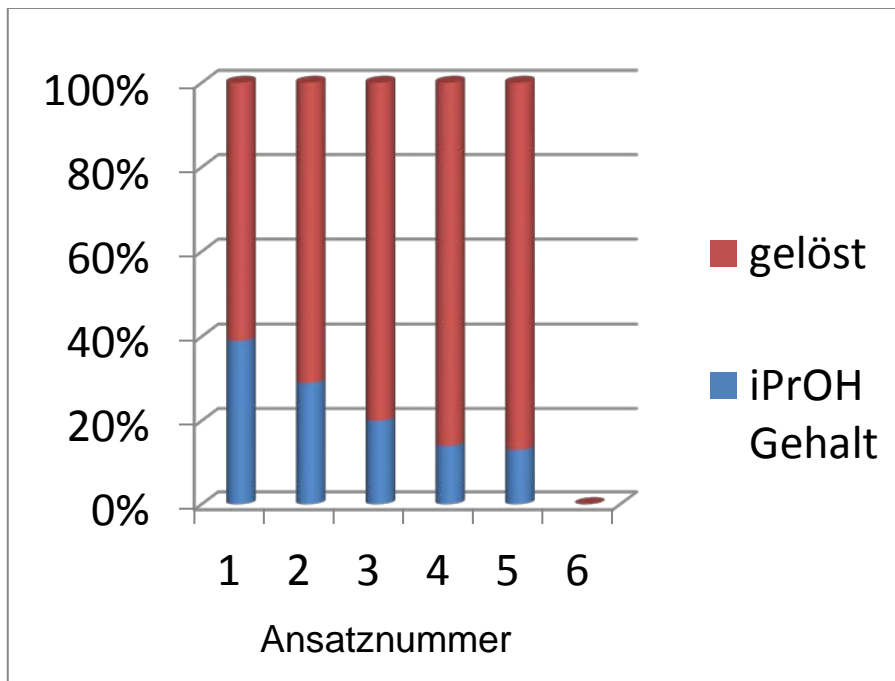


Abbildung 19: Zum SFS-Lösen notwendiger Anteil an Isopropanol

2.5 Arbeitspaket 5/DFI: Synthese und elektrochemische Charakterisierung von C-geträgerten PtCr- und PtAu-Katalysatoren

- Durchgeführte Arbeiten und Erzielte Ergebnisse

2.5.1 Auswahl von Kohlenstoff-Trägermaterialien

Die Wechselwirkungen der Kohlenstoffträgermaterialien mit dem Katalysator sind komplex und derzeit noch nicht vollständig verstanden. Da die elektrische Leitfähigkeit vieler Oxid-Katalysatoren allein nicht hoch genug ist, muss, insbesondere für die ORR, ein Kohlenstoffmaterial beigemischt werden. Zusätzlich sorgt das Kohlenstoffmaterial für eine gute Dispersion der Katalysatorpartikel und verhindert deren Agglomeration. Die Kohlenstoffe beeinflussen die Aktivität, Stabilität und Transporteigenschaften der gesamten Elektrodenstruktur. Allerdings sind die meisten kommerziell erhältlichen Materialien, insbesondere die Ruße, in hoch konzentrierten alkalischen Lösungen und bei hohen elektrochemischen Potenzialen vor allem während des Ladens leider nicht stabil. Sie korrodieren oberhalb von 0,4 V. Desto höher die BET-Oberfläche bzw. geringer der Graphitisierungsgrad des Materials ist, desto schneller geschieht dies [16]. Daher scheint ein Kompromiss zwischen Größe der Oberfläche und Graphitisierungsgrad die beste Strategie für die Auswahl eines geeigneten Trägermaterials zu sein. Für diese Studie wurden fünf kommerziell erhältliche Ruße, mesoporöse Kohlenstoffe und Graphite untersucht (siehe Liste in Tabelle 9).

2.5.2 Synthese von C-geträgerten Pt und Pt₃M (M = Cr, Pd) Katalysatoren

Im Berichtszeitraum wurde zunächst Pt aus H₂PtCl₆·6H₂O in Formaldehyd bei 80°C auf verschiedenen kommerziell erhältlichen Kohlenstoffsubstraten wie Vulcan XC72R (Cabot), HSAG₃₀₀ (Timcal), OMC (ACS), GNP₁₀ (ACS) und GNP₅₀₀ (Aldrich) reduktiv abgeschieden. Der Versuchsaufbau für weitere Schritte der Katalysatorherstellung ist in der Abbildung 20 dargestellt. Die Katalysatorbeladung wurde beim Träger-Screening auf 40 Gew.% festgelegt. Die Katalysatorbeladung wurde beim Träger-Screening auf 40 Gew.% festgelegt. Zur Herstellung von Pt₃Cr wurden die entsprechenden Mengen an Hexachloroplatinsäure (H₂PtCl₆·6H₂O, Alfa Aesar) und Chrom(III)-Nitrat-Hydrat (CrN₃O₉·xH₂O, Alfa Aesar) verwendet. In ähnlicher Weise wurden die entsprechenden Mengen an Hexachloroplatinsäure (H₂PtCl₆·6H₂O, Alfa Aesar) und Palladium(II) Nitrat-Hydrat (Pd(NO₃)₂·xH₂O, Sigma Aldrich) zur Herstellung von Pt₃Pd verwendet. Die jeweilige Katalysatormenge betrug in etwa 1 g pro Ansatz. Es wurden zusätzlich jeweils 1 g Pt/Vulcan, Pt/OMC, Pt₃Cr/Vulcan, Pt₃Cr/OMC, Pt₃Cr/GNP₅₀₀, Pt₃Pd/Vulcan und Pt₃Pd/GNP₅₀₀ mit 40 Gew.% Pt hergestellt und zwecks Untersuchung in der DMFC an das ZSW verschickt.

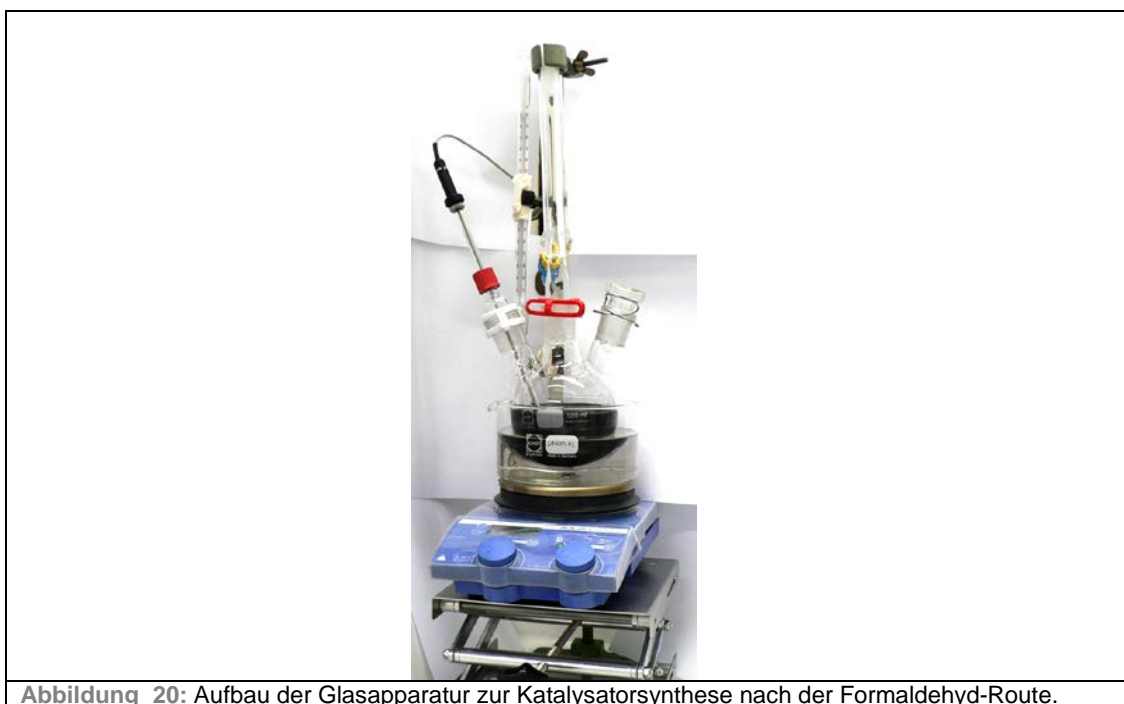
¹⁶E. Fabbri, A. Haberer, K. Waltar, R. Kotz and T. J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (11), 3800 (2014). - S. C. Ball, S. L. Hudson, D. Thompsett and B. Theobald, *J. Power Sources*, 171 (1), 18 (2007)

Tabelle 9: BET-Oberfläche, mittlere Porengröße und Partikelgröße der verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffe (Herstellerangaben).

Art des Kohlenstoffs	Abkürzung	BET Oberfläche (m ² /g)	Mittlere Porengröße (nm)	Mittlere Partikelgröße (nm)	Hersteller / kosten
Ruß	Vulcan	240	2	50	Cabot corp. / 1\$/g
Graphit mit hoher Oberfläche	HSAG	250	-	15	TIMCAL / 3\$/g
Geordneter, mesoporöser Kohlenstoff	OMC	1000	3,9-5,5	500-5000	ACS Material® / 300\$/g
Graphitische Nanopartikel	GNP ₁₀	660-720	-	10	ACS Material® / 200\$/g
Graphitische Nanopartikel	GNP ₅₀₀	100	< 2	50	Sigma Aldrich Corp./ 20\$/g

Am DFI wurde die elektrochemische Aktivität und die Korrosionsbeständigkeit der unlegierten 40 Gew.% Pt-Katalysatoren mit Hilfe der rotierenden Ring-Scheibenelektrode (RRDE) in 0,5 M H₂SO₄ bei Raumtemperatur untersucht.

Zum Vergleich wurden auch zwei kommerzielle 40 Gew.% Pt/C benchmark-Katalysatoren von QuinTech e.K. (Johnson Matthey, Pt/C_{JM}) und Heraeus (Pt/C_{Heraeus}) bezogen. Alle Experimente wurden mit Reinstwasser (> 18,18 MΩ cm, Ultra purelab, ELGA) durchgeführt.

**Abbildung 20:** Aufbau der Glasapparatur zur Katalysatorsynthese nach der Formaldehyd-Route.

Fazit: Auf verschiedenen Kohlenstoff-Trägermaterialien wurden erfolgreich Pt, Pt₃Cr & Pt₃Pd Katalysatorpartikel über eine einfach handhabbare Abscheidungsmethode aus Fomaldehyd abgeschieden. Das Verfahren wurde erweitert, um die gleiche reproduzierbare Katalysatorqualität auch im größeren Maßstab von max. 2 g pro Ansatz zu erzielen. Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

2.6 Arbeitspaket 6/DFI: Herstellung von ungeträgerten Katalysatoren

- Durchgeführte Arbeiten und Erzielte Ergebnisse

In diesem Arbeitspaket wurden ungeträgerte PtRu-Katalysatoren für die DMFC-Anode hergestellt. Ziel war es, die Schichtdicke bzw. die Transportwege zu reduzieren, und als Folge hiervon die Zelleistung zu steigern. Als mögliche Probleme können jedoch der CO₂-Abtransport bei zu hohen Stromdichten bzw. die Agglomeration der Katalysatorpartikeln sowie eine nur geringe Langzeitaktivität auftreten.

Die ungeträgerte Pt-Legierung wurde mit Hilfe einer konventionellen, nasschemischen Reduktion einer äquimolaren 1:1 Mischung aus Hexachloroplatinsäure (H₂PtCl₆·6H₂O, Alfa Aesar) und Rutheniumchlorid (RuCl₃·xH₂O, Merck) durch langsame Zugabe einer 0,2 M NaBH₄-Lösung unter Argon bei 22°C hergestellt. Es wurde dabei ein heftiges Brausen sowie eine schwarze Verfärbung der Lösung beobachtet. Nach 5-minütigem Rühren wurde der Feststoffanteil abfiltriert, in ein 50 ml Gefäß umgefüllt und durch Gefriertrocknung bei -55°C unter Vakuum bei 1,4 mbar für 16 h getrocknet. Hierbei wurde ein feines PtRu-Pulver erhalten. Das Gefriertrocknen diente dazu, die Agglomeration der Katalysator-Partikel zu verhindern. Die jeweilige Katalysatormenge pro Ansatz betrug in etwa 250 mg. Später wurde die Methode erweitert und auch größere Mengen von bis zu 1g pro Ansatz hergestellt. Es wurden zusätzlich jeweils 1 g PtRu (1:1) hergestellt und an das ZSW zur Untersuchung in der DMFC verschickt.

Fazit: Ungeträgerte bimetallische PtRu-Pulverproben wurden mit bis zu 1 g pro Ansatz über eine nasschemische Reduktionsmethode erfolgreich hergestellt. Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

2.7 Arbeitspaket 7/DFI: Charakterisierung der GDE unter Halbzellen-Bedingungen

- Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

2.7.1 Pt-Katalysatoren - Charakterisierung mittels RRDE unter Halbzellen-Bedingungen

Für die Charakterisierung der Pt-Katalysatoren mittels RRDE wurde eine kommerzielle Zelle mit Dreielektrodenanordnung verwendet (Abbildung 21). Bei den RRDE-Messungen wurde die Aktivität von 40 Gew.% Pt/C für die ORR in O₂-gesättigter 0,5 M H₂SO₄ untersucht. Die Katalysator-Beladung auf der Glaskohle (GC) Scheiben-Elektrode betrug dabei jeweils 80 ±10 µg_{Pt} cm⁻².

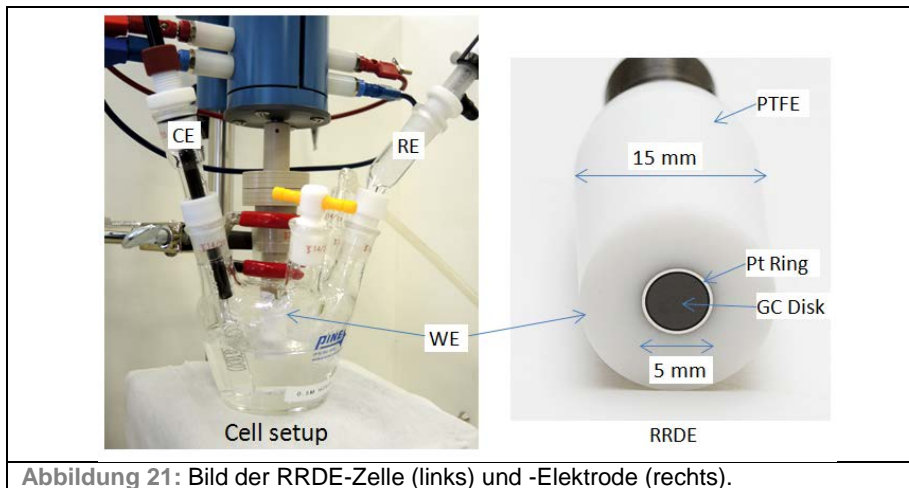
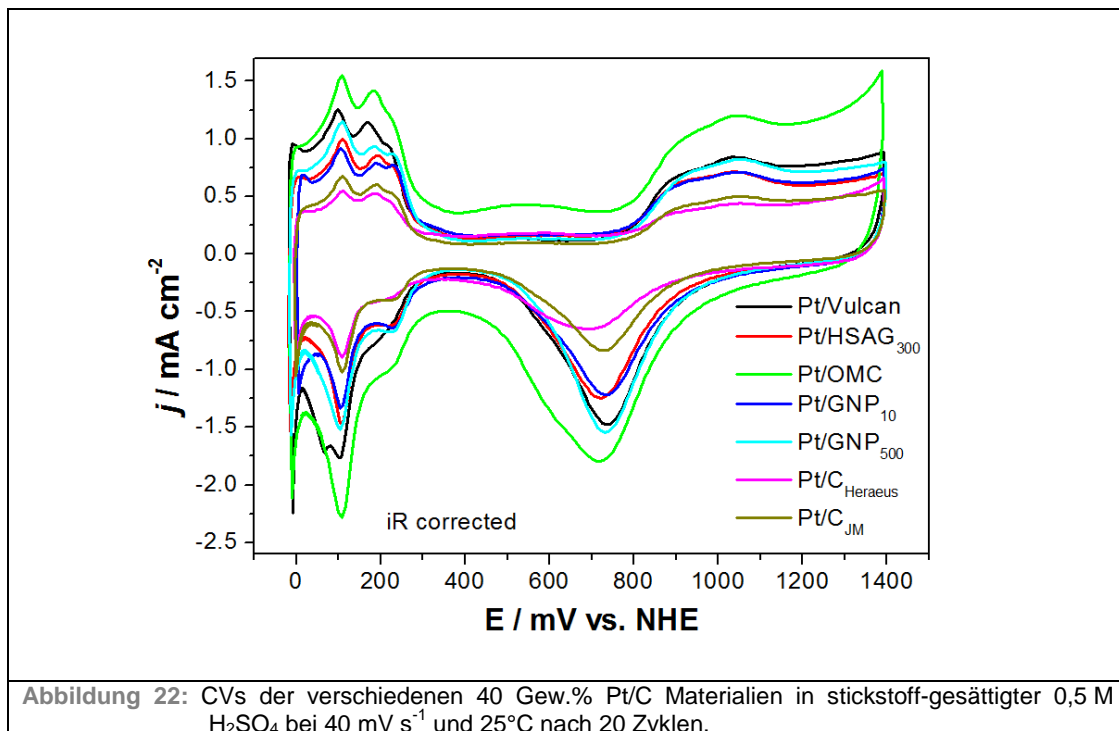


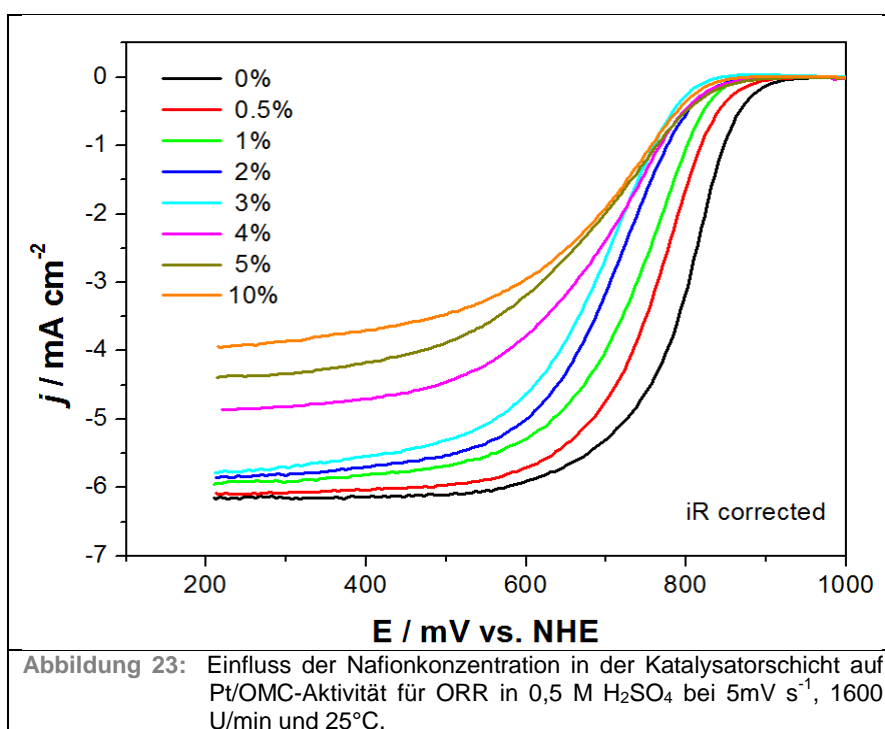
Abbildung 22 zeigt die zyklischen Voltammogramme der fünf am DFI hergestellten und von zwei kommerziellen 40 Gew.% Pt/C Katalysatoren.



In allen CVs sind die für Pt charakteristischen Bereiche bzw. Peaks für die H₂ bzw. O₂ Adsorption/Desorption und der Doppelschichtbereich erkennbar. Die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) der Katalysatoren wurde durch Integration des Wasserstoffdesorptionspeaks ermittelt (siehe Tabelle 10). Mit 34,3 m²/g_{Pt} wies der Pt/OMC-Katalysator den höchsten ECSA-Wert und die höchste Doppelschichtkapazität auf. Dies ergibt sich aus der geringsten Größe der abgeschiedenen Pt-Partikel (3,11 nm, TEM Messung) bzw. der größten spezifischen BET-Oberfläche des Kohlenstoffträgers aller untersuchten Systeme. Während im CV bei der Pt/OH-Bildung an Pt/Vulcan, Pt/HSAG₃₀₀, Pt/GNP₁₀ und Pt/GNP₅₀₀ ähnliche Startpotenziale beobachtet werden, beginnt die Pt/OMC-Oxidation bereits bei niedrigeren Werten. Zusätzlich wird beim Pt/OMC, verglichen mit Pt/Vulcan und Pt/GNP₅₀₀, im

kathodischen Halbzyklus eine positive Verschiebung des Halbwellenpotentials von etwa 30 mV für die Pt-OH-Reduktion beobachtet, was die Aktivität für die ORR positiv beeinflussen könnte. Interessanterweise ist die Doppelschichtkapazität aller Systeme, mit Ausnahme der von Pt/OMC, ziemlich ähnlich, was ein Hinweis auf eine ähnliche elektrochemische Aktivität der unterschiedlichen Kohlenstoffoberflächen ist. Die unterschiedlichen Ladungsdichten die innerhalb des Wasserstoffbereichs bestimmt wurden, insbesondere die der kommerziellen Proben, spiegeln eine hohe Diskrepanz in der Katalysatorzugänglichkeit wider, obwohl die Pt-Beladung der untersuchten Systeme beinahe identisch ist. Die Pt-Teilchengrößen sind es jedoch nicht (siehe Tabelle 10). Dies legt nahe, dass die beiden kommerziellen Katalysatormaterialien durch unterschiedliche Verfahren hergestellt wurden und/oder verschiedene Vor- oder Nachbehandlungen erfuhren, bei denen aktiven Zentren blockiert wurden. Eines der bekannten Probleme hierbei ist die Abscheidung von amorphem Kohlenstoff auf den Pt-Partikel [17].

Ein wichtiger Aspekt bei der Evaluierung und Interpretation von ORR-Experimenten sowie den Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen ist der Einfluss des Anteils des Bindemittels in der Reaktionsschicht der Elektrode – wie es die Voltammogramme in Abbildung 23 für das Pt/OMC-System deutlich zeigen.

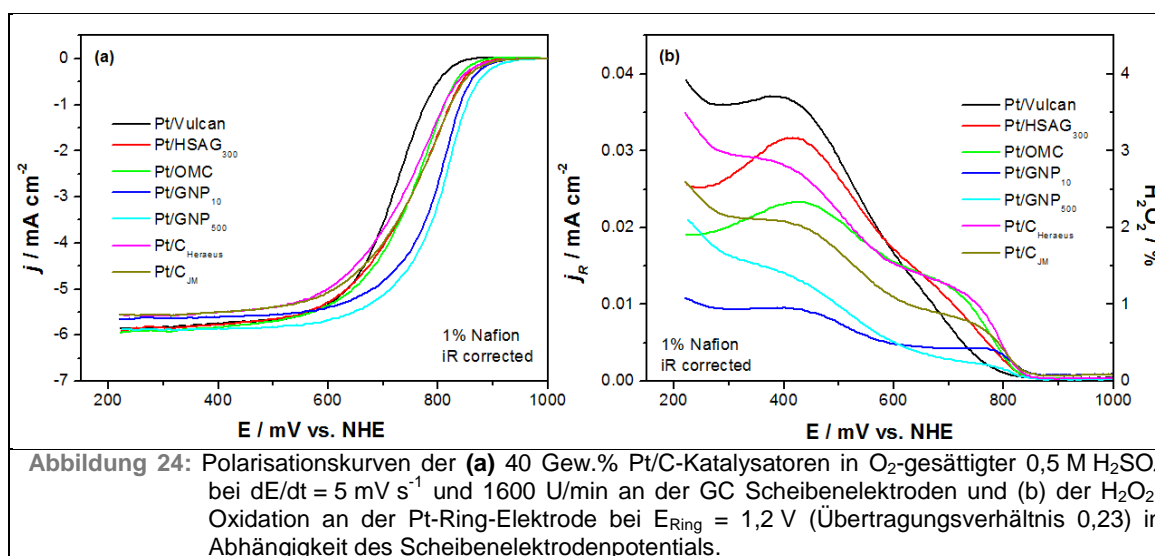


Interessanterweise wird nicht nur der Massentransport-kontrollierte Bereich, sondern auch das Startpotential für die ORR und der kinetisch kontrollierte Bereich des Voltammogramms stark durch die Konzentration des Bindematerials Nafion beeinflusst. Ein großer Unterschied von 2,3 mA cm⁻² im Grenzstrom und eine Potentialdifferenz von 86 mV @ 0,5 mA cm⁻² wurde am Pt/OMC-Katalysator zwischen den Proben mit 0 und 10 Gew.% Nafion-Bindemittel gemessen.

¹⁷ C. Galeano, J.C. Meier, V. Peinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Lu, K. J. J. Mayrhofer, F. Schüth, J. Am. Chem. Soc. 134, 20457–20465, (2012)

An dieser Stelle ist anzumerken, dass eine Bindemittelkonzentration von bis zu 30 Gew.% in technischen Gasdiffusionselektroden üblich ist. Zur Bestimmung der inhärenten kinetischen Parameter sollte wenn möglich daher auf Bindemittel verzichtet werden. Allerdings wird die Adhäsionsaffinität von Kohlenstoff am GC-Substrat durch Van-der-Waals-Kräfte angetrieben, die mit zunehmender Partikelgröße abnehmen [18].

Die meisten untersuchten Pulvermaterialien, mit Ausnahme von Pt/OMC, lösten sich ohne Bindematerial bei hoher Rotationsgeschwindigkeit vom GC-Substrat. Der beste Kompromiss hinsichtlich der Adhäsionsqualität, des Bindemittelgehalts und des elektrochemischen Verhaltens wurde mit 1 Gew.% Nafion erzielt. Abbildung 24 zeigt die Linear Sweep Voltammogramme (LSV) der Pt/C-Katalysatoren für die ORR in sauerstoffgesättigtem H_2SO_4 Elektrolyten.



Im kinetik-kontrollierten Bereich wurde die ORR-Aktivität beim Halbwellenpotential^[19] untersucht. Der GNP-geträgerte Katalysator zeigt hier die beste Leistung bei $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Basierend auf dem Halbwellenpotential ergibt sich folgende Rangfolge für die Aktivität: $\text{Pt/GNP}_{500} > \text{Pt/GNP}_{10} \gg \text{Pt/HSAG}_{300} = \text{Pt/C}_{\text{JM}} > \text{Pt/OMC} > \text{Pt/C}_{\text{Heraeus}} > \text{Pt/Vulcan}$. Beim Pt/GNP_{500} wurde ein im Vergleich zu Pt/Vulcan um etwa 85 mV geringes Potenzial für die ORR bestimmt (s. Tabelle 10). Diese Variationen können auf Unterschiede in der Oberflächenaktivierung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche, der Porengröße und deren Verteilung auf dem Kohlenstoff-Träger sowie auf die Zugänglichkeit der aktiven Zentren bzw. auf die Affinität für die H_2O_2 -Bildung des Pt-Katalysatoren zurückgeführt werden.

¹⁸ Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan and J. Israelachvili, The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly, *Nature Materials* 7, 527 - 538 (2008)

¹⁹ C. Wang, L. Ma, L. Liao, S. Bai, R. Long, M. Zuo, Y. Xiong, A unique platinum-graphene hybrid structure for high activity and durability in oxygen reduction reaction, *Scientific Reports* 3, (2013) 1

Das in einem 2-Elektronen Reduktionsschritt an der Scheibe gebildete H_2O_2 wurde über den Oxidationsstrom an der bei 1,2 V polarisierten Ringelektrode detektiert [20].

Die prozentuellen Werte für ein Scheibenpotential von 0,3 V bei 1600 U/min sind in Tabelle 10 aufgelistet. Je niedriger die H_2O_2 -Konzentration, desto höher die effektive ORR-Rate.

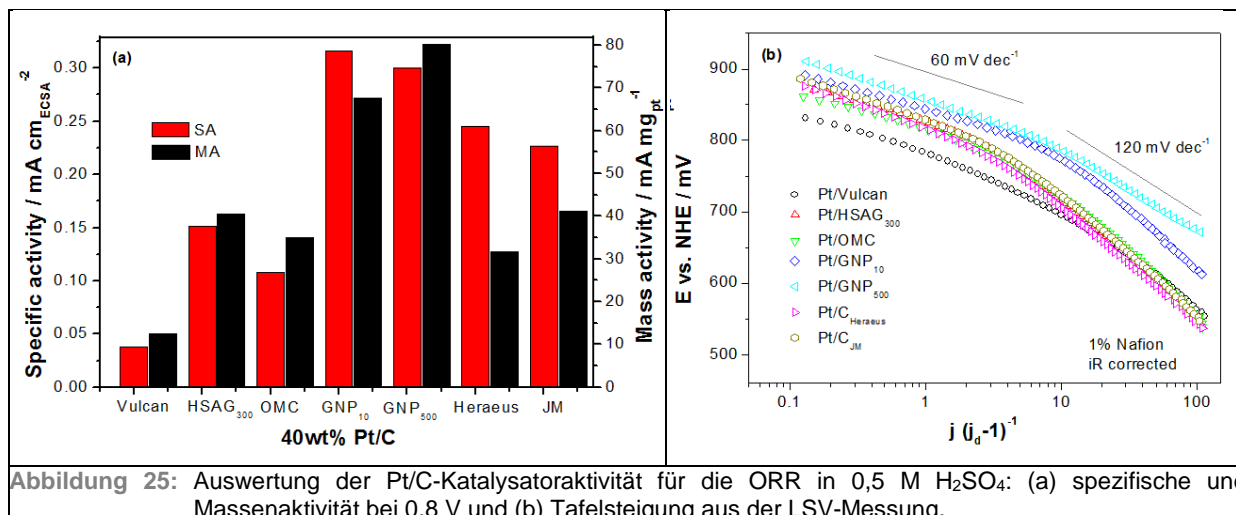


Abbildung 25: Auswertung der Pt/C-Katalysatoraktivität für die ORR in 0,5 M H_2SO_4 : (a) spezifische und Massenaktivität bei 0,8 V und (b) Tafelsteigung aus der LSV-Messung.

Die spezifischen Aktivitäten der verschiedenen kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren wurden durch Normierung des Stroms auf die Pt-Beladung (massenspezifische Aktivität, MA) bzw. ECSA-Werten (elektrochemisch oberflächenspezifische Aktivität, SA) bei 0,8 V ermittelt. Wie erwartet, besitzen die GNP-Systeme die höchsten MA- und SA-Werte unter den untersuchten Pt/C-Systemen. Da die Katalysatorbeladung der GC-Elektroden für alle Systeme identisch ist, zeigt die massenspezifische Aktivität den gleichen Trend wie bei den CV-Messungen. Es muss hier aber erneut darauf hingewiesen werden, dass die im Balkendiagramm in Abbildung 25a dargestellten Werte durch die Anwesenheit von 1% Nafion beeinflusst sind. Im Fall von Pt/OMC wurde für das Nafion-freie System ein dreifach höherer Wert ermittelt als mit 1% Nafion-Bindermaterial in der Reaktionsschicht.

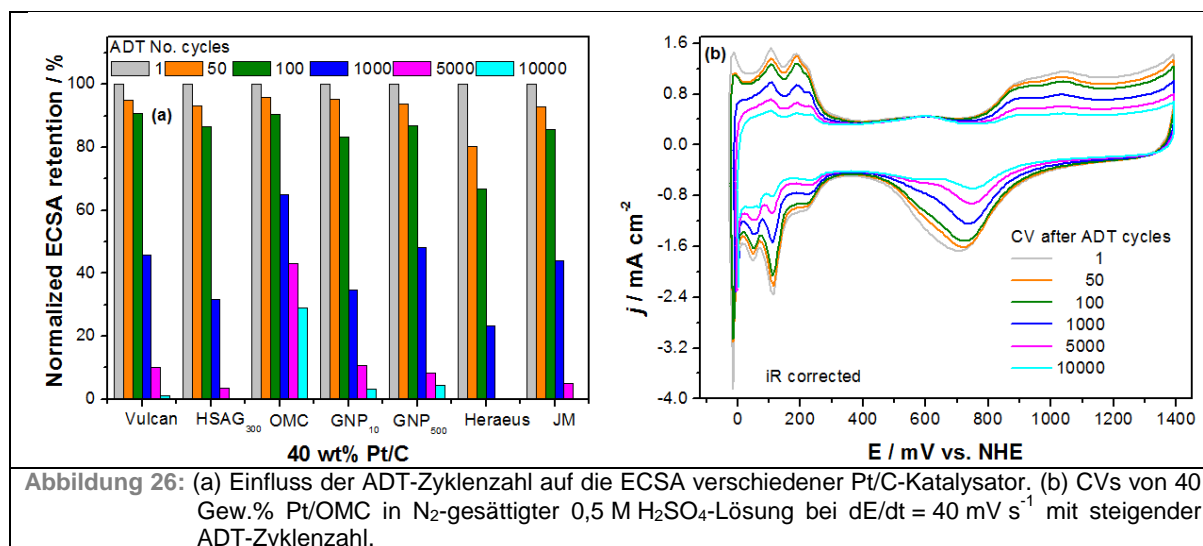
Die Tafelsteigungen für die ORR wurden aus der linearen Auftragung des Scheibenpotentials gegen die logarithmische Auftragung des um den Diffusionsgrenzstrom j_D korrigierten Stroms ($j/(j_D-1)$) im kinetischen und gemischt kinetisch-/massentransport kontrollierten Bereich des LSV erhalten (s. Abbildung 25b). Für jede Probe können zwei verschiedene Steigungen (niedrige Überspannung/Stromdichte bzw. hohe Überspannung/Stromdichte) identifiziert werden, wobei typische Werte im Bereich von 60 und 120 mV dec^{-1} erhalten wurden (siehe Tabelle 10). Bei hohen Potentialen, d. h. im Kinetik-kontrollierten Regime, sind die Tafelsteigungen bis auf die kommerziellen Systeme nahezu identisch (60 mV dec^{-1}) und unabhängig von Kohlenstoffträgertyp.

²⁰ U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt-Vulcan carbon catalyst-a thin-film rotating ring-disk electrode study, J. Electroanalytical Chem. **495** (2001) 134–145

Hieraus kann geschlossen werden, dass der ORR-Reaktionspfad und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei den verschiedenen Arten der hier untersuchten Pt-Katalysatoren die gleichen sind.

Der Unterschied in Überspannung zugunsten der GNP-geträgerten Katalysatoren wird hier auf den höheren Graphitierungsgrad (s. XRD Diagramm in Abbildung 31) bzw. einen kleineren Ladungstransfer-Widerstand des GNP-Trägers zurückgeführt.

Abbildung 26a zeigt das Abnahmeverhalten der elektrochemisch aktiven Elektrodenoberfläche der verschiedenen Pt/C-Katalysatoren nach einer definierten Anzahl von ADT-Zyklen.



Die Oberflächen wurden dabei auf den anfänglichen ESCA-Wert (100%) normiert. Während der Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche der selbst hergestellten Pt/C-Katalysatoren und des kommerziellen Pt/C_{JM}-Katalysators nach 100 Zyklen nur etwa 10-18% beträgt, wird beim Pt/C_{Heraeus}-Katalysator bereits ein dramatischer Verlust von etwa 30% beobachtet. Nach 1000 Zyklen sank die ECSA auf 55% für Pt/Vulcan, 69% für Pt/HSAG₃₀₀, 34% für Pt/OMC, 64% für Pt/GNP₁₀, 52% für Pt/GNP₅₀₀, 77% für Pt/C_{Heraeus} und 55% für Pt/C_{JM}. Nach 10.000 Zyklen weist nur Pt/OMC einen erwähnenswerten ECSA-Wert von 29% auf, während die Werte für Pt/GNP₁₀, und Pt/GNP₅₀₀-Werte auf 3 bzw. 5% sinken. Unter allen untersuchten Systemen scheint der Kohlenstoff mit geordneter mesoporöser Struktur (OMC) am stabilste gegen Korrosion zu sein. Abbildung 26b zeigt das elektrochemische Verhalten des Pt/OMC-Systems im Verlauf des beschleunigten ADT-Tests. Da die Stromdichte im Doppelschichtbereich nur mäßig beeinflusst wurde, kann angenommen werden, dass der ECSA-Verlust vornehmlich aus der Abnahme der Pt-Oberfläche durch Migration, Oswald-Reifung, Koaleszenz, Auflösung, Ausfällung und Ablösung des Pt vom OMC-Trägermaterial resultiert. Obwohl der Pt/OMC-Katalysator die besten Ergebnisse hinsichtlich Stabilität aufwies wurde das aktivste System, nämlich das Pt/GNP₅₀₀ von Sigma Aldrich, für die weiteren Experimente mit den Bimetall-Katalysatoren ausgewählt. Außerdem waren die Preise für das durch „hard template“ hergestellte OMC-Material so hoch (300\$/g) im Vergleich zum GNP₅₀₀ (20\$/g), dass dessen Einsatz im DMFC-Stack am ZSW ausgeschlossen wurde.

Tabelle 10: Zusammenfassung der physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen Pt/C-Katalysatoren

System	Pt d_{mittel} (nm)	Tafel steigung (mV dec^{-1})	H_2O_2^* (%)	ECSA Beginn ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	SA @ 0,8 V (mA cm^{-2})	MA @ 0,8 V (mA g^{-1})	ECSA Ende [#] (%)
Pt/Vulcan	4,2	62-109	3,6	30,36	0,040	12,38	1,1
Pt/HSAG ₃₀₀	6,5	60-103	2,6	26,69	0,151	40,51	0,2
Pt/OMC	3,1	60-120	1,9	32,29	0,108	34,89	29
Pt/GNP ₁₀	4,2	57-125	1,0	21,43	0,315	67,65	4,8
Pt/GNP ₅₀₀	4,4	60-120	1,6	26,69	0,300	80,13	2,6
Pt/C _{Heraeus}	4,8	70-122	3,1	12,93	0,245	31,67	0
Pt/C _{JM}	5,1	64-129	2,2	18,17	0,226	41,16	0,3

* Prozentualer Anteil der H_2O_2 -Bildung während ORR bei 0,3 V, 1600 rpm
Erhalt nach 10.000 Zyklen Stabilitätstest

2.7.2 Pt-basierte Bimetallkatalysatoren - Charakterisierung mittels RRDE unter Halbzellen-Bedingungen

Abbildung 27 zeigt die Polarisationskurven der verschiedenen Katalysatoren für die ORR bei einem Potentialvorschub von 5 mV s^{-1} und bei 1600 U/min. Die Aktivität der legierten und nicht legierten Pt-Katalysatoren für die ORR ist offenbar abhängig vom Typ des Kohlenstoffs und dem zweiten Metallelement (Pd oder Cr). Die GNP₅₀₀-geträgerten Bimetallkatalysatoren zeigen eine deutliche Verschiebung zu höheren positiven Potentialen im Vergleich zu den Vulcan-geträgerten Bimetallkatalysatoren. Auch kann eine Erhöhung der Katalysatoraktivität durch die Gegenwart des Pd bzw. Cr in der Pt-Struktur beobachtet werden. Die besten Ergebnisse wurden mit Pt₃Pd/GNP₅₀₀ (100 mV geringere Überspannung als Pt/Vulcan) erzielt, gefolgt von Pt₃Cr/GNP₅₀₀ (59 mV), Pt₃Pd/Vulcan (58 mV), Pt₃Cr/Vulcan (40 mV) und Pt/GNP₅₀₀ (28 mV). Verglichen mit dem Pt/C-Katalysator wurde für Pt₃Pd/GNP₅₀₀ eine ca. um den Faktor 10 höhere oberflächenspezifische und massenspezifische Aktivität ermittelt. Der Pt₃Cr/GNP₅₀₀-Katalysator zeigt eine um den Faktor 8 höhere massenspezifische Aktivität im Vergleich zu Pt/Vulcan. Zudem zeigen die auf den Graphitnanopartikel-geträgerten Katalysatoren eine höhere Stabilität als die der Vulcan-geträgerten Katalysatoren (siehe Tabelle 11). Der höchste ECSA-Restwert von 30% nach 10.000 ADT-Zyklen wurde mit Pt₃Pd/GNP₅₀₀ erreicht.

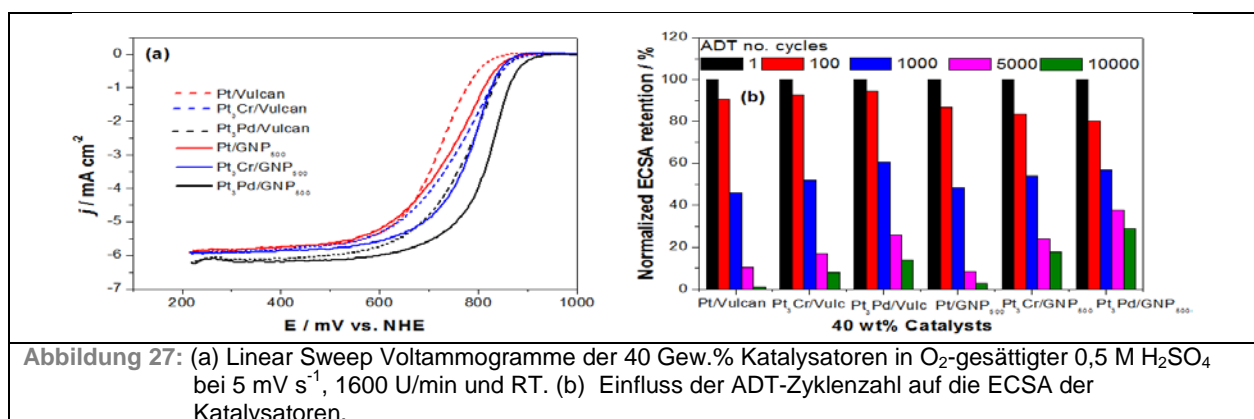


Tabelle 11: Auflistung ausgewählter Ergebnisse zu den elektrochemischen Untersuchungen an verschiedenen 40 Gew.% bimetallicen Katalysatoren.

System	SA @ 0,8 V (mA cm ⁻²)	MA @ 0,8 V (mA mg _{Pt} ⁻¹)	ECSA Ende [§] (%)
Pt/Vulcan	0,040	12,38	1,1
Pt₃Cr/Vulcan	0,139	53,08	8
Pt₃Pd/Vulcan	0,178	61,86	14
Pt/GNP₅₀₀	0,300	80,13	4,5
Pt₃Cr/GNP₅₀₀	0,318	68,71	17
Pt₃Pd/GNP₅₀₀	0,374	122,81	29
§ Nach 5000 Zyklen (0,4 – 1,4 V @ 1,0 V/s)			

Durch das Legieren von Pt insbesondere mit Pd und die Anwendung des GNP-Kohlenstoffs als Trägermaterial konnte eine beträchtliche Steigerung der Pt-Aktivität (x 10) sowie der Stabilität im Vergleich zum Pt/Vulcan-Standardmaterial erzielt werden.

2.7.3 Charakterisierung der GDE unter Halbzellen-Bedingungen

- Durchgeführte Arbeiten und Erzielte Ergebnisse

In diesem Arbeitspaket wurde die Aktivität und Stabilität der im AP5 besten getesteten Katalysatoren für die ORR unter GDE-Bedingungen bei Raumtemperatur ermittelt bzw. mit den Ergebnissen eines kommerziellen Katalysators verglichen. In der Abbildung 28 sind die einzelnen Schritte der GDE- Herstellung präsentiert. Folgende Systeme wurden untersucht: (1) Pt/GNP₅₀₀, (2) Pt/OMC, (3) Pt/Vulcan und (4) Pt/C_(JM). Die ersten Versuche wurden mit Pt/C auf einer kommerziellen Gasdiffusionslage (GDL) (H2315 IX91, Freudenberg) durchgeführt. Zunächst wurde eine Suspension aus Pt/C, 10% Nafion und 20% PTFE in einer 1:1 Mischung aus H₂O und 2-Propanol hergestellt und mit Hilfe einer ultraschallunterstützten Beschichtungsanlage (USI, inc.) nach Optimierung der Pasten-Zusammensetzung sowie der Sprühparameter auf die Gasdiffusionsschicht (GDL) gesprüht.

Ein optimales Sprühergebnis wurde mit einem Feststoffanteil von ca. 3 Gew.% in der Suspension erhalten. Die beste Schichtqualität wurde bei ca. 130 mbar (ca. 2 psi) für den Luftdruck, 0,2 ml min⁻¹ für die Flussrate und 40°C für die Substrattemperatur erzielt.

Die ersten GDEs (36 cm²) wurden mit 1 mg_{Pt} cm⁻² Pt/Vulcan (40 Gew.% Pt) erfolgreich beschichtet und anschließend für 2 Stunden bei 80°C getrocknet. Das elektrochemische Verhalten der mit den Pt/C-Katalysatoren beschichteten Elektroden wurde in einer speziellen Zelle für Gasdiffusionselektroden in O₂-gesättigter 0,5 M H₂SO₄ untersucht.

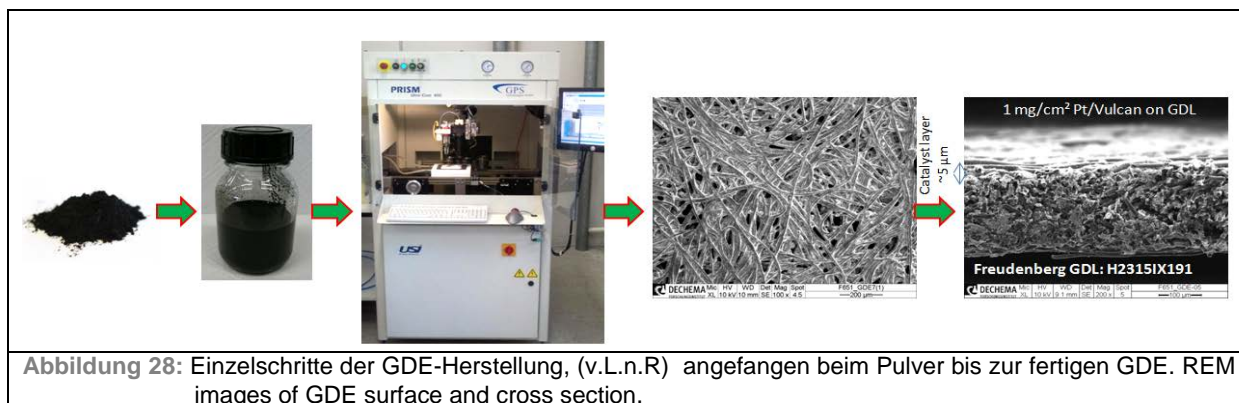
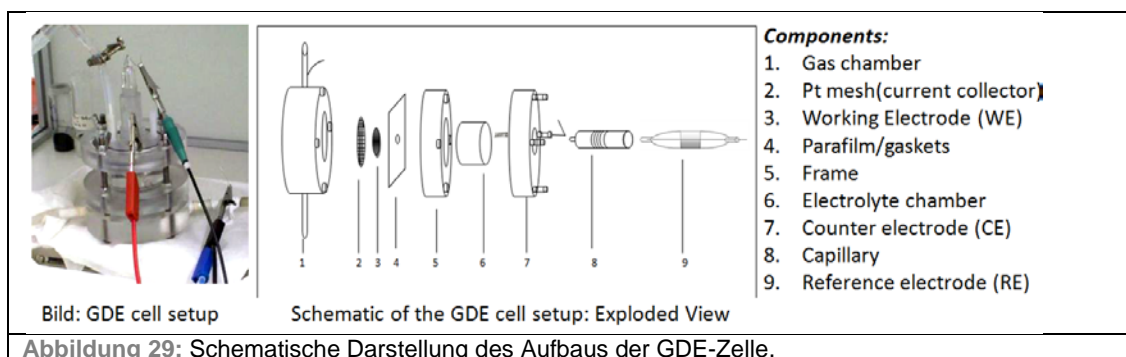


Abbildung 29 zeigt eine schematische Zeichnung der Zellenanordnung, die mit einem Pt-Draht, einer reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE) und einer $0,5 \text{ cm}^2$ GDE als Gegen-, Referenz- und Arbeitselektrode aufgebaut wurde.



Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 30 und in Tabelle 12 dargestellt. Die (i) oberflächenspezifische und (ii) gravimetrische Aktivität der jeweiligen GDEs für ORR wurde bei 800 mV ermittelt und nahm folgendermaßen ab:

- (i) $\text{Pt/GNP}_{500} \gg \text{Pt/OMC} > \text{Pt/Vulcan} > \text{Pt/C}_{\text{JM}}$
- (ii) $\text{Pt/GNP}_{500} > \text{Pt/Vulcan} > \text{Pt/OMC} > \text{Pt/C}_{\text{JM}}$

Der Pt/GNP_{500} Katalysator mit 40 Gew.% Pt wies sowohl die höchste Aktivität als auch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit auf. Während des beschleunigten Degradationstests (5000 Zyklen zwischen 0,4 und 1,4 V bei 1 Vs^{-1} in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und bei RT) zeigte das Pt/OMC -System mit 67% Rest-ECSA die beste Korrosionsbeständigkeit, gefolgt von Pt/GNP_{500} (61,2%), Pt/Vulcan (51,2%) und Pt/C_{JM} (40,1%).

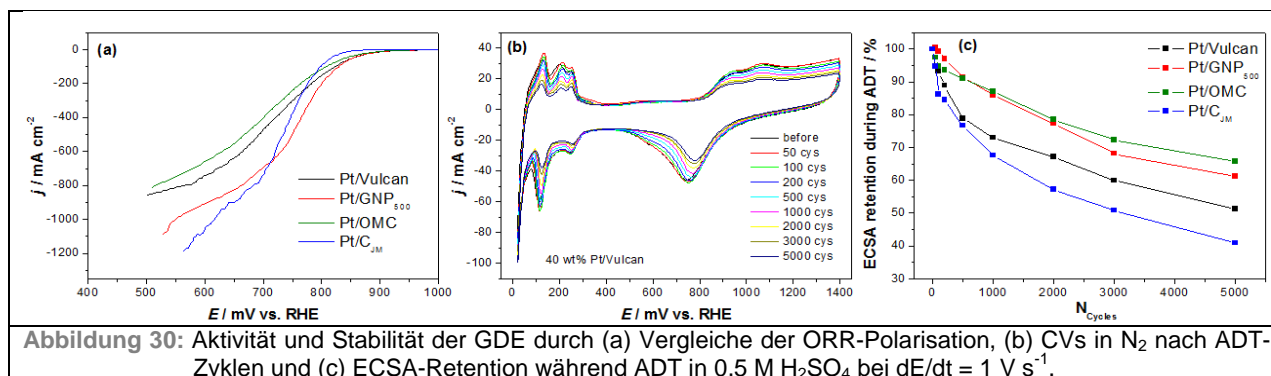


Tabelle 12: Zusammenfassung der elektrochemischen Eigenschaften der GDE-Systeme

System	SA ⁺ @ 0,8 V (mA cm ⁻²)	MA ⁺ @ 0,8 V (mA mg _{Pt} ⁻¹)	ECSA Ende [§] (%)
Pt/Vulcan	43,01	154	51,2
Pt/OMC	64,13	118	67
Pt/GNP ₅₀₀	95,79	205	61,2
Pt/C _{JM}	32,11	97	40,1

+ Oberflächen- und massenspezifische Aktivität für ORR
§ Nach 5000 Zyklen (0,4 – 1,4 V @ 1,0 V/s)

Analog zu den RRDE-Untersuchungen zeigte die Pt/GNP500-GDE die höchste ORR-Aktivität und die Pt/OMC-GDE die beste Korrosionsbeständigkeit, die Rest-ECSA betrug nach 5000 ADT-Zyklen noch 61% im Vergleich zu „nur“ 40%. Es wird vermutet, dass die Zugabe von 20 Gew.% PTFE in die Paste das Korrosionsverhalten der GDE positiv beeinflusst.

Fazit: Alle beantragte Pt- und Bimetall-Katalysatoren wurden unter Halbzellen-Bedingungen umfangreich charakterisiert. Somit wurde das Ziel des Arbeitspakets erreicht.

2.8 Arbeitspaket 8/DFI: Charakterisierung der Katalysatoren und GDEs mit XRD, TEM, REM/EDAX, und TGA

- Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

2.8.1 Charakterisierung der Pt/C-Katalysatoren

Die Pt/C-Katalysatoren wurden mit Hilfe von XRD, TEM und TGA charakterisiert. Der Einfluss des Kohlenstoff-Substrats auf die Pt-Stabilität der GDEs wurde mit Hilfe von REM und EDAX-Analysen nach den ADT-Tests untersucht. Hierzu wurde die Pt-Konzentration der mit dem Elektrolyten benetzten Fläche (aktive Elektrodenmitte) mit der der nicht benetzten (inaktiven Elektrodenrand) verglichen. In allen XRD-Profilen wurden die für Pt typischen (111), (200), (220), (311) Reflexe identifiziert (s. Abbildung 31).

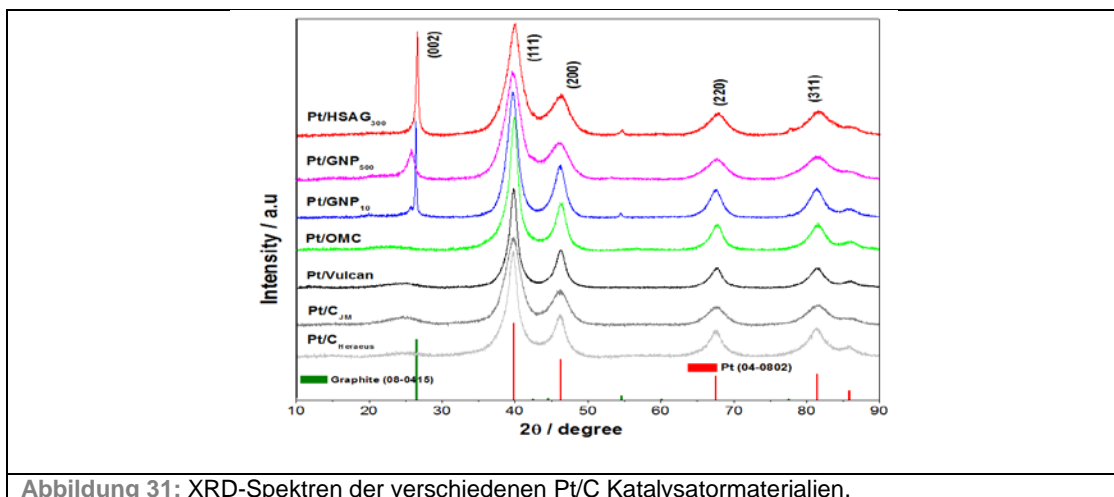


Abbildung 31: XRD-Spektren der verschiedenen Pt/C Katalysatormaterialien.

Für die auf graphitischem GNP und HSAG300 geträgerten Proben kann zusätzlich ein scharfer Reflex im Bereich um $2\theta=23,5-26,45^\circ$ beobachtet werden, der durch die (002) Reflexion von kristallinen Domänen in Kohlenstoffmaterial induziert wird. Die breiten, weniger ausgeprägten Reflexe im selben Bereich, die an den anderen Kohlenstoffsystemen beobachtet werden, sind ein Hinweis auf die amorphe Natur der Ruß-Kohlenstoffe.

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität der Kohlenstoffe bzw. des Pt-Anteils in den Pt/C Katalysatormaterialien wurden TGA-Messungen in Luft bis zu einer Temperatur von 1200°C durchgeführt (s. Abbildung 32).

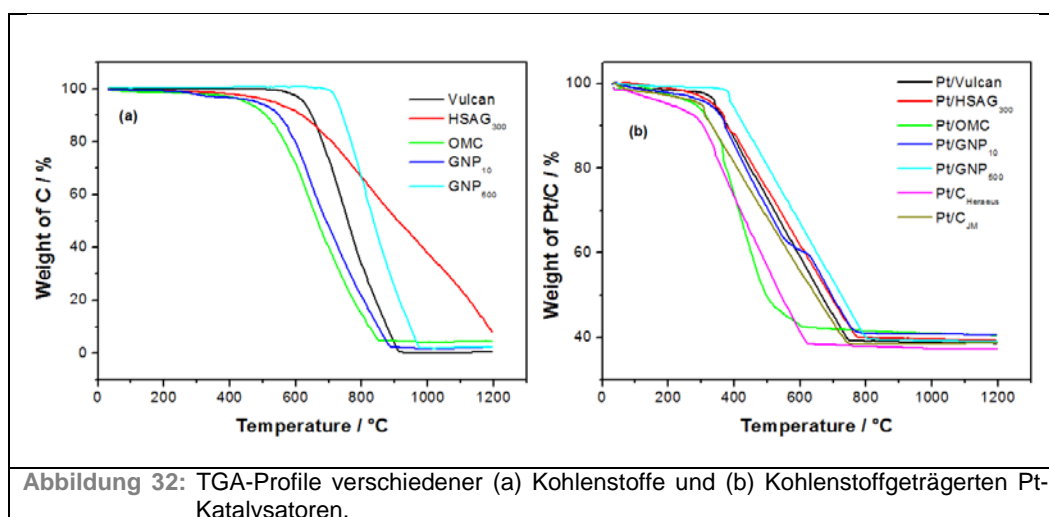


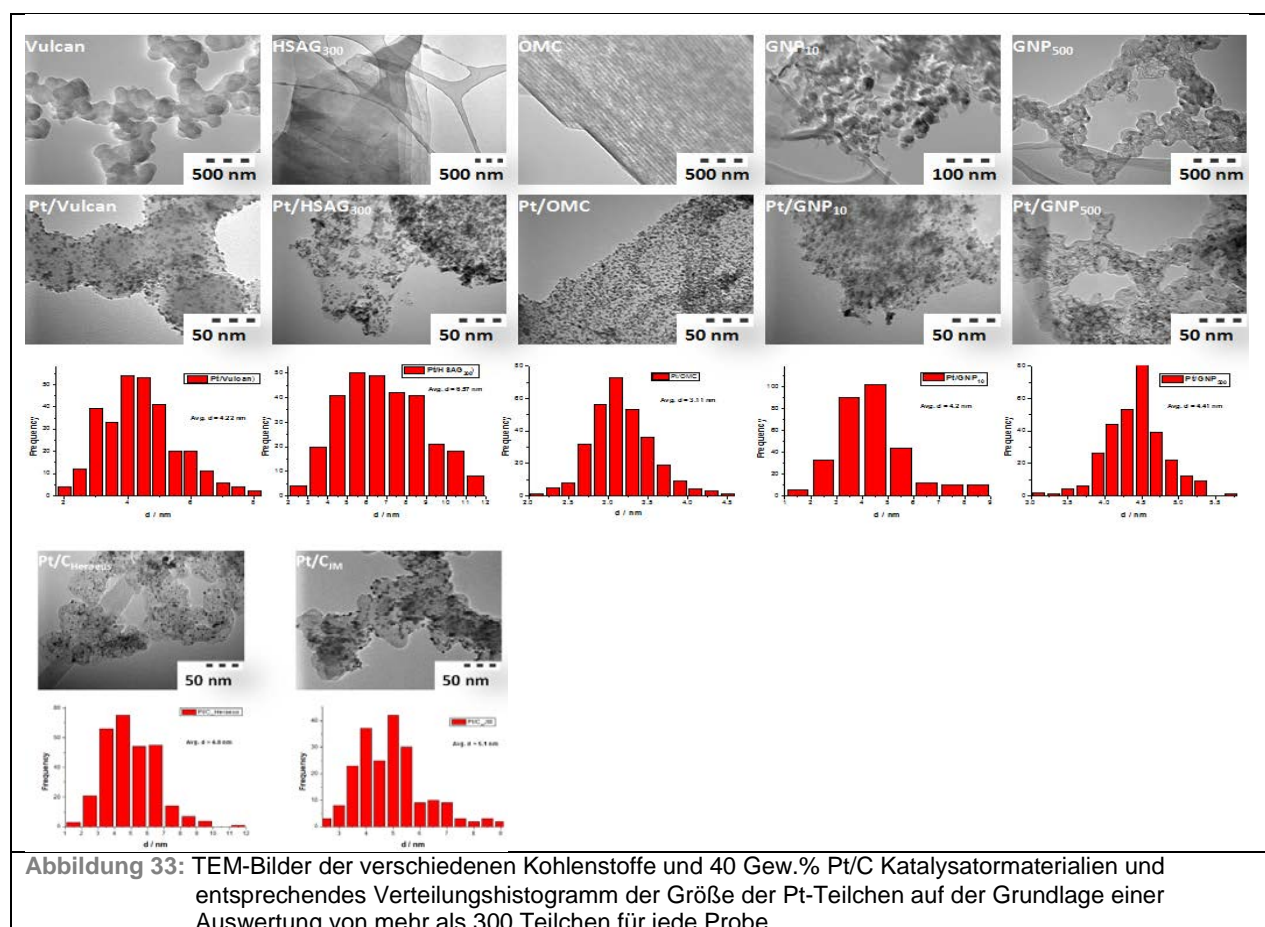
Abbildung 32: TGA-Profilе verschiedener (a) Kohlenstoffe und (b) Kohlenstoffgeträgerten Pt-Katalysatoren.

Bei Temperaturen unterhalb 300°C wurde kein wesentlicher Gewichtsverlust bei den reinen Kohlenstoffmaterialien beobachtet. Die Temperaturen, bei denen ein Gewichtsverlust von 10% registriert wurde, betragen etwa 640, 618, 505, 550 und 742°C für Vulcan, HSAG₃₀₀, OMC, GNP₁₀ bzw. GNP₅₀₀. Nach erfolgter Pt-Abscheidung auf den Kohlenstoffsubstraten verschieben sich diese Temperaturen jedoch signifikant um etwa 175-300°C in Richtung niedrigerer Temperatur für alle Systeme. Offensichtlich begünstigt die Anwesenheit von Pt-Nanopartikeln die Kohlenstoffoxidation. Tabelle 13 fasst die Temperaturen, bei denen ein Gewichtsverlust von 10% (T_{90}) bzw. 90% (T_{10}) verzeichnet wurde sowie die Steigung des Verlaufs des Gewichtsverlusts für die verschiedenen Systeme zusammen. Das Plateau, das für die Pt/C Systeme bei etwa 40% beobachtet wird, ist ein Hinweis auf eine vollständige Kohlenstoffverbrennung. Hieraus wurde die effektive Pt-Menge auf den verschiedenen Kohlenstoffsubstraten bestimmt. Die Werte mit etwa $40 \pm 0,8$ Gew.% stimmen sehr gut mit der nominellen Pt-Beladung von 40 Gew.% überein.

Tabelle 13: Temperaturen für 10% (T_{90}) bzw. 90% Gewichtsverlust (T_{10}) und relative Änderung des Gewichts bei den TGA-Messungen der reinen Kohlenstoffe und Pt/C-Pulver.

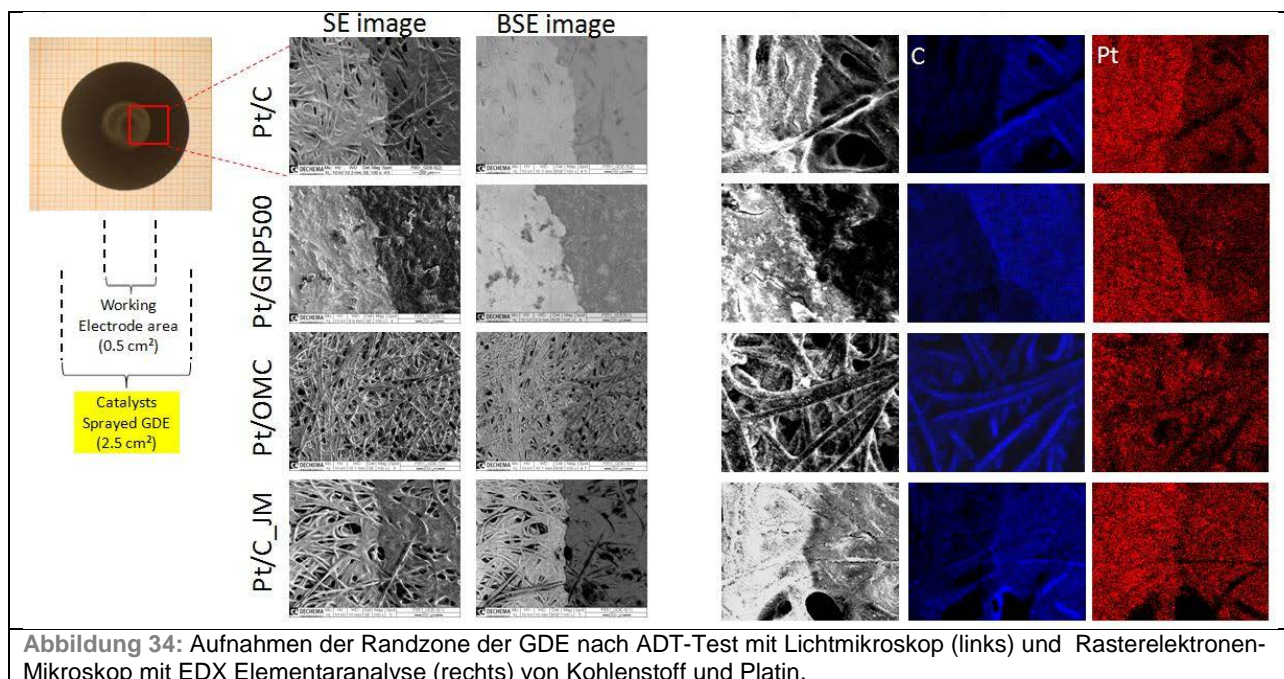
Kohlenstoffsystem	$T_{90\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	Relativer Gewichtsverlust	Katalysator-System	$T_{90\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	ΔT (°C)	$\Delta T_{90\%}$ (°C)	Relativer Gewichtsverlust
Vulcan	640	877	-0,37	Pt/Vulcan	374	660	286	266	-0,27
HSAG₃₀₀	618	1182	-0,14	Pt/HSAG₃₀₀	378	693	315	240	-0,13
OMC	505	820	-0,28	Pt/OMC	330	494	164	175	-0,25
GNP₁₀	550	850	-0,28	Pt/GNP₁₀	374	694	320	176	-0,11
GNP₅₀₀	742	946	-0,40	Pt/GNP₅₀₀	427	727	300	315	-0,13
				Pt/C_{Heraeus}	302	542	240	-	-0,17
				Pt/C_{JM}	326	646	320	-	-0,14

Die Abbildung 33 zeigt TEM Aufnahmen der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien ohne und mit 40 Gew.% Pt sowie entsprechende Histogramme der Pt-Teilchengrößenverteilung.



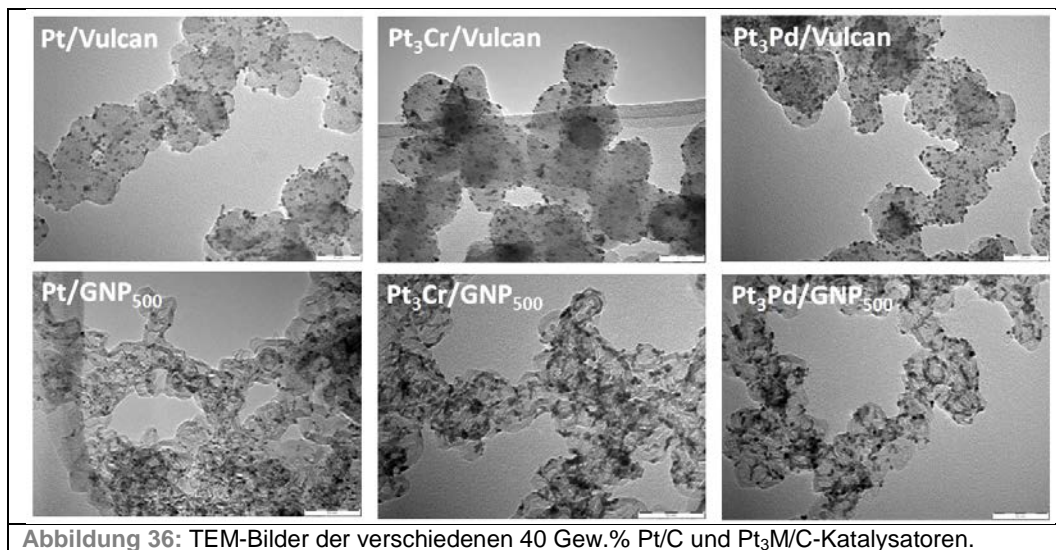
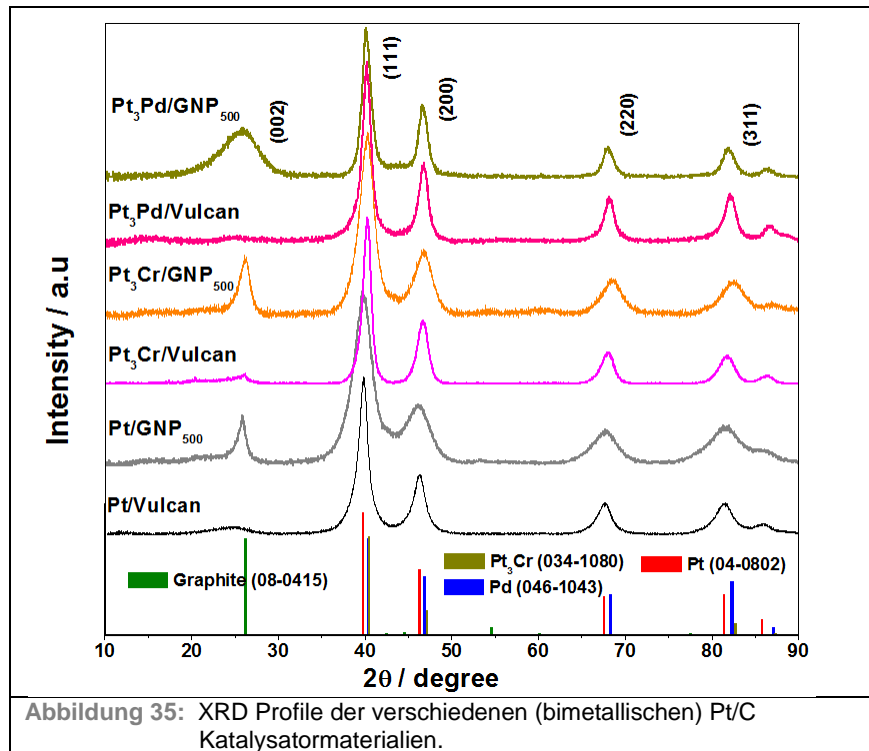
Die untersuchten Kohlenstoffe unterscheiden sich stark in ihrer Morphologie voneinander. Überraschenderweise zeigen die TEM Aufnahmen des GNP₅₀₀ eine signifikante Veränderung der Struktur nach der Pt-Abscheidung bei 80°C. Auf den Vulcan-, OMC- und GNP₅₀₀-Substraten sind die Pt-Partikel gleichmäßig dispergiert, wohingegen auf HSAG₃₀₀ und GNP₁₀ größere Katalysatoragglomerate sichtbar sind. Die mittlere Teilchengröße der verschiedenen Pt/C-Systeme ist in Tabelle 10 zusammengefasst. Basierend auf einer vergleichenden Gaußschen Kurvenanpassung der verschiedenen Histogramme wurde die folgende Reihenfolge in Bezug auf die Qualität der Teilchengrößenverteilung ermittelt: Pt/OMC > Pt/GNP₅₀₀ > Pt/GNP₁₀ > Pt/Vulcan > Pt/HSAG₃₀₀.

Nach den ADT-Tests wurde mit Ausnahme der Pt/OMC-GDE eine massive Pt-Anreicherung der elektrochemisch aktiven GDE-Oberfläche im Vergleich zum Elektrodenrand festgestellt (s. Abbildung 34), der nicht mit Elektrolyten benetzt wurde.



2.8.2 Charakterisierung der Bimetall-Katalysatoren

Die in Abbildung 35 für Pt₃Pd/C beobachteten Reflexe bei $2\theta = 39,5^\circ$, $46,09^\circ$, $67,55^\circ$ und $81,25^\circ$ stimmen gut mit denen Beugungsmustern für kubisch flächenzentriertes Pt bzw. Pd überein. Die geringe Verschiebung der Beugungswinkel von etwa $0,7$ bis $0,96^\circ$ ist mit der Änderung des Pt-Pt-Abstandes nach dem Legieren mit Cr- und Pd verbunden. TEM Aufnahmen der Pt, Pt₃Cr, Pt₃Pd Nanopartikel auf Vulcan und GNP₅₀₀ sind in Abbildung 36 gezeigt wobei eine höhere Dispersionsqualität auf dem Vulcan-Träger erzielt wurde. Die Partikelgrößenverteilung der Pt₃Pd-Legierung (3.0 - 5.0 nm) ist geringer als die der Pt₃Cr Partikel (2.0 - 10.0 nm).



Fazit: Alle beantragten Katalysator-Systeme und GDEs wurden durch unterschiedliche physikalische Methoden (XRD, TEM, REM/EDAX, und TGA) umfangreich charakterisiert. Das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.9 Arbeitspaket 9/DFI: Test der Methanolbeständigkeit von DMFC Stack-Komponenten

- Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

In diesem Arbeitspaket wurde die Methanolbeständigkeit der aussichtreichen Polymermembranen (2x7mm) von ICVT zunächst in 10 M Methanol bei 150°C und 10 bar für 1000 h untersucht. Da die ersten Tests unter extremen Bedingungen durchgeführt und beide Polymerproben sehr stark angegriffen wurden, wurde die zweite Messreihe unter milderen Bedingungen mit 2 M Methanol bei 7 bar, 150°C für 1000 h durchgeführt. Um die zeitlichen Änderungen genauer zu verfolgen, wurde alle 250 h jeweils eine Probe aus dem Reaktor herausgenommen und hinsichtlich ihrer gravimetrischen, optischen und mechanische Eigenschaften untersucht. Im Berichtszeitraum wurden zwei unterschiedliche Polymermembran-Typen untersucht: SFS von ICVT, Stuttgart und Nafion 115. In Abbildung 37 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.

2.9.1 Test in 10 M Methanol bei 150°C und 10 bar

SFS (86% SFS - 14% F6PBI; MIH 431A): Nach 250 h waren die SFS-Membran-Proben stark gequollen. Es wurde eine Vergrößerung der Fläche der mit Methanol/Wasser imprägnierten Proben um das 6fache im Vergleich zum Trockenzustand vor dem Experiment gemessen. Das Wiegen der Probe war aufgrund der zu geringen mechanischen Festigkeit nicht möglich. Nach 1000 h war die SFS-Membran zusätzlich deformiert, war aber noch nicht vollständig aufgelöst. Die Proben konnten ebenfalls nicht gewogen werden. Eine Farbänderung der Membran und der Lösung wurde nicht festgestellt. Die SFS-Membran schien etwa beständiger als die Nafion115 Membran zu sein.

Die Nafion 115 Membran war nach 250h nicht nur gequollen, sie hatte auch keine definierte Geometrie mehr und war mechanisch sehr instabil. Ein großer Teil hatte sich aufgelöst. Die Proben konnten nicht gewogen werden. Der Test wurde hiernach abgebrochen.

Abbildung 38: Membran-Bilder vor und nach dem Korrosionstest in 10 M CH₃OH.

2.9.2 Test in 2 M Methanol bei 150°C und 7 bar

SFS: (86% SFS - 14% F6PBI; MJB29_70 μm). Nach den ersten 250 h wurde bereits eine Verminderung des Membrangewichtes von 60% nach Trocknung (80°C für 1 h) festgestellt. Danach sank die Masse jeweils um ca. 8% jede weitere 250 h. Interessanterweise schrumpfte die SFS-Membran vor allem in der Breite (ca. 3 mm) und weniger in der Länge (nur ca. 1 mm) pro 250 h. Eine Farbänderung der Membran und entsprechende deutliche Verfärbung der ursprünglich farblosen methanolischen Lösung lässt jedoch auf eine chemische Instabilität der Membran in Methanol schließen. Nach 1000 h wurden im feuchten Zustand keine wesentlichen weiteren Veränderungen hinsichtlich Geometrie, Quellverhalten und Biegsamkeit beobachtet. Nach diesem Experiment konnten die jeweiligen Proben gewogen werden.

Nafion 115: Nach dem Test war die Membran aufgequollen und aufgeweicht. Die mechanische Festigkeit ließ deutlich nach. Im trockenen Zustand wurde ein ca. 10 prozentiger Gewichtsverlust alle 250 h ermittelt. Im feuchten Zustand wurde alle 250h eine Zunahme in der Länge von ca. 5 mm gemessen. Nach 250 h wurde eine insgesamt ca. 3,2-fache Vergrößerung der Fläche (von 2x7 mm auf 4x11,5 mm) beobachtet. Die Farbe der Membran sowie der Lösung blieb dennoch unverändert.

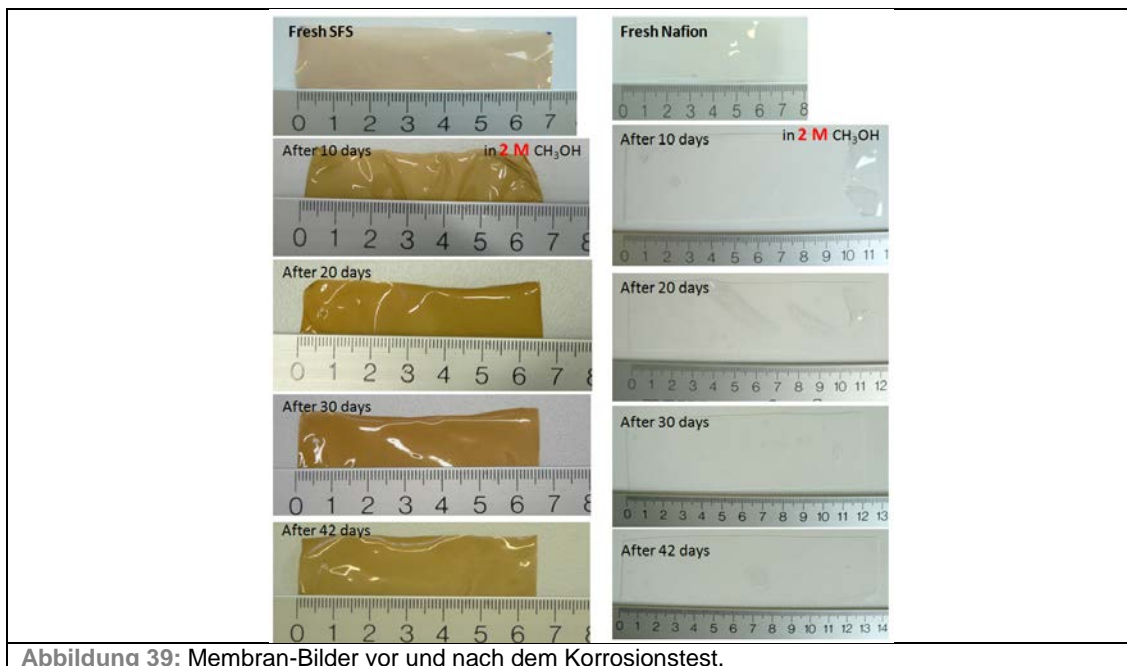
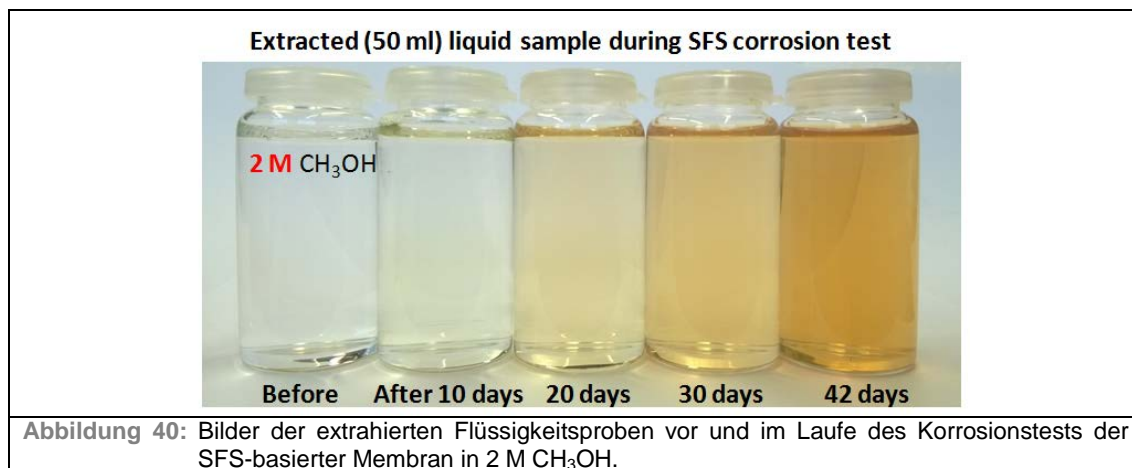


Abbildung 39: Membran-Bilder vor und nach dem Korrosionstest.



Die chemische Stabilität von Nafion 115 in 2 M CH₃OH bei 150°C, 7 bar für 1000h war größer als die von SFS-basierter Membran. Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.

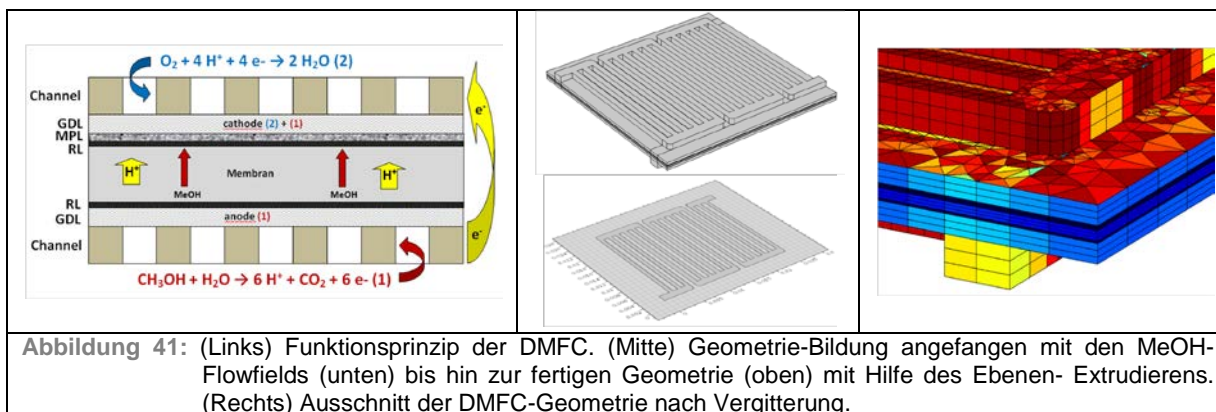
Fazit: Die chemische und thermische Stabilität der aussichtreichen ICVT- Membran wurde bei harten Bedingungen ausführlich getestet. Als Referenz diente kommerzielle Nafion 115-Membran. Das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.10 Arbeitspaket 10/DFI: Simulation mit Comsol

- Durchgeführte Arbeiten und Erzielte Ergebnisse

Ziel war es ein vereinfachtes 3D-Modell einer Direktmethanol-Brennstoffzelle mit COMSOL-Multiphysics abzubilden.

Zunächst wurde die Geometrie der 23 x 23 mm-DFI Laborzelle samt Membran-Elektroden-Einheit (MEE) und Versorgungskanälen (*Flowfields*) realitätstreu nachgebildet und anschließend mit "free triangular" bzw nach dem 3D-Extrudieren mit 253.020 „Tetrahedron“ Elementen vergittert und das Modell hinsichtlich seiner Qualität geprüft (Abbildung 41). Zur Vereinfachung wurde der Methanol-Crossover zuerst nicht implementiert. Erst nach Anwendung einer ausgeklügelten Vergitterungstechnik fing das Modell an zu konvergieren. Anschließend wurde der Einfluss des O₂-Partialdrucks auf das U-I-Verhalten der Zelle bei 80°C und Umgebungsdruck untersucht. Erwartungsgemäß erwies sich der Betrieb mit Luft deutlich ungünstiger (ca. 50%) als der mit reinem Sauerstoff.

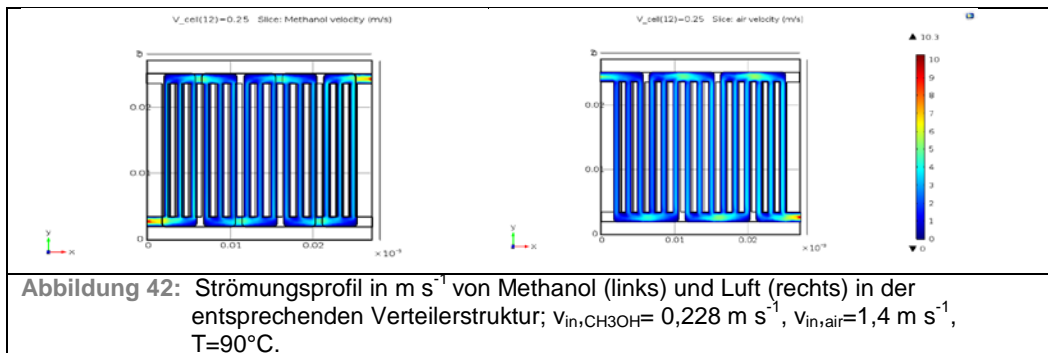


Die für das Model zugrunde gelegten Gleichungen zur Beschreibung der unterschiedlichen physikalischen und elektrochemischen Vorgänge sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Liste der verwendeten Gleichungen und entsprechende Abkürzungen

Electronic/Ionic charge balance	Ohm's law	$I = \sigma \Delta \cdot V$	c = concentration (mol m^{-3}) D = diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) F = Faraday constant (C mol^{-1}) i_a = anodic current density (A m^{-2}) i_0 = exchange current density (A m^{-2}) I = current (A) N_i = charge transport in electrolyte ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) p = pressure (Pa) u = velocity (m s^{-1}) V = potential (V) z = number of electron (-) α = symetrie factor (-) η = dynamic viscosity (Pa · s) η_a = anodic overpotential (V) ε_p = porosity (-) κ = permeability (m^2) Φ = potential in electrolyte (V) ρ = density (kg m^{-3}) σ = conductivity (S m^{-1}) II = Tensor
Charge transfer kinetics for $\eta \ll$	Butler-Volmer	$i_a = i_0 \cdot \left(\frac{c_{\text{meoh}}}{c_{\text{meoh,ref}}}\right) \exp\left(\frac{\alpha_a a}{R \cdot T} F \cdot \eta_a\right)$ with $i_0 = F k_0 c_{\text{ox}}^\alpha c_{\text{red}}^{(1-\alpha)}$	
Charge transfer kinetics for $\eta \gg$	Tafel	$i_{\text{loc}} = i_0 10^{\eta/A_0}, i_{\text{oc}} = -i_0 10^{\eta/A_0}$	
Concentration dependency of i_0		$i_0 = i_{0,\text{MORo}} \cdot \left(\frac{r f c_s \cdot c_{\text{wMeOH}_g}}{c_{\text{MeOH,ref}}}\right)$	
Charge transport in electrolyte	Nernst-Planck	$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \Phi + c_i u$	
Coupled mass transport in free channel and porous electrode	Navier-Stokes	$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot [-\eta(\nabla u + \nabla u^T) + pI] = -\rho(u \cdot \nabla)u$	
	Brinkman	$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \left[-\eta \frac{\eta}{\varepsilon_p} (\nabla u + \nabla u^T) + pI\right] = -\frac{\eta}{k} u$	
Mass balances in gas phase in gas channels and porous electrodes	Fick	$-\nabla \cdot (-D \cdot \nabla c + c \cdot u) = 0$	
	Maxwell-Stefan	$-\nabla \cdot \left[-\rho \omega_j \sum_{j=1}^N D_{ij} \left(\frac{M}{M_j} (\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla p}{p}) + (x_j - \omega_j \frac{\nabla p}{p})\right)\right] + \omega_j \rho u = 0$	

In der zweiten Projektphase wurde der Methanol-Crossover implementiert. Die ersten Ergebnisse werden im Folgenden erläutert. In Abbildung 42 ist die Auswertung der strömungsdynamischen Verhältnisse in der Methanol- bzw. Luft-Verteilerstruktur bei Eingangsparametern von $0,228 \text{ m s}^{-1}$ (10 ml min^{-1}) und $1,4 \text{ m s}^{-1}$ (62 ml min^{-1}) dargestellt.



Die Konzentrationsprofile der Edukte und Produkte über die jeweiligen Verteilerstrukturen für eine Zellspannung von $0,25 \text{ V}$ und entsprechende Stromdichte von ca. $1,7 \text{ A cm}^{-2}$ sind in Abbildung 43 zu sehen. Während die Methanolkonzentration an der Anode nahezu unverändert bleibt, findet im kathodischen Gasstrom eine starke Anreicherung an Wasser von $0,1$ bis auf $0,75 \text{ Gew.}\%$ statt, was mit großer Wahrscheinlichkeit zur Flutung bzw. Einbruch der Zellspannung im Austrittsbereich führt.

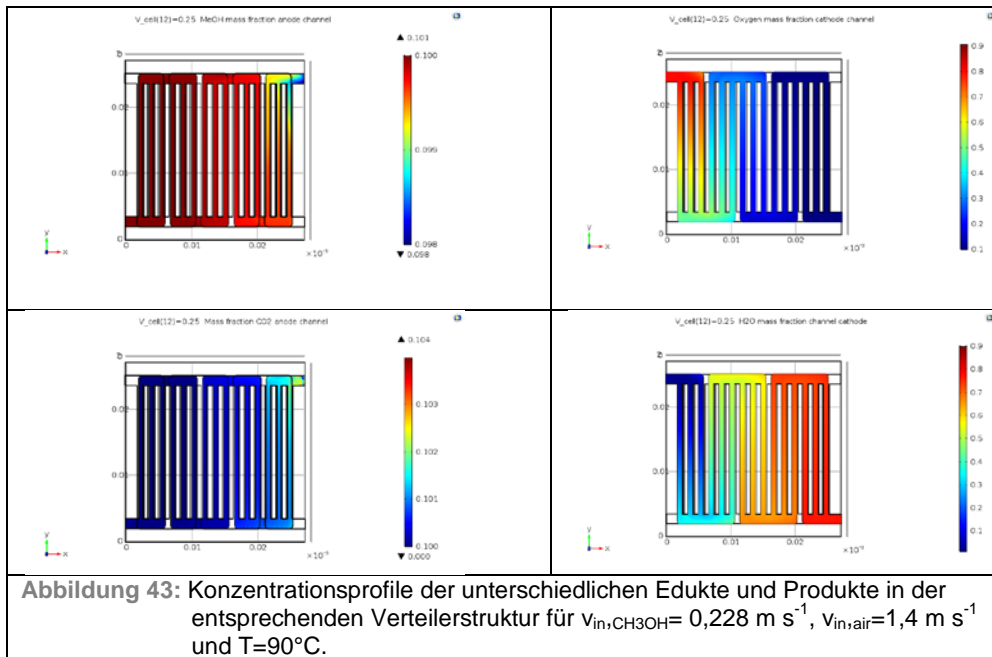


Abbildung 43: Konzentrationsprofile der unterschiedlichen Edukte und Produkte in der entsprechenden Verteilerstruktur für $v_{in,CH_3OH} = 0,228 \text{ m s}^{-1}$, $v_{in,air} = 1,4 \text{ m s}^{-1}$ und $T = 90^\circ\text{C}$.

In der nächsten Versuchsreihe wurde die kathodische Durchflussgeschwindigkeit zwischen 1,1 und $1,4 \text{ m s}^{-1}$ variiert. Wie vermutet, sank die Zelleistung mit abnehmender Flussrate kontinuierlich (s. Abbildung 44).

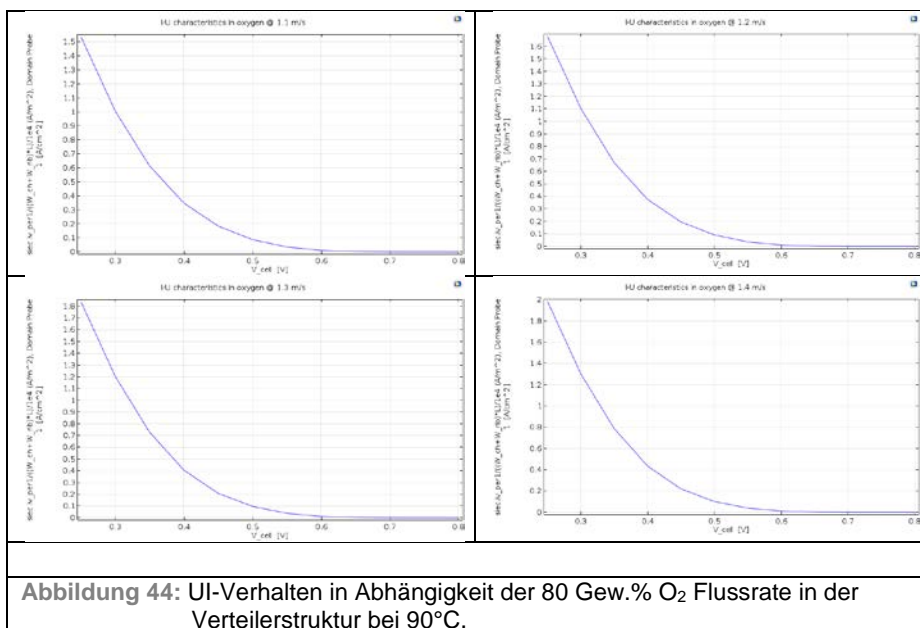
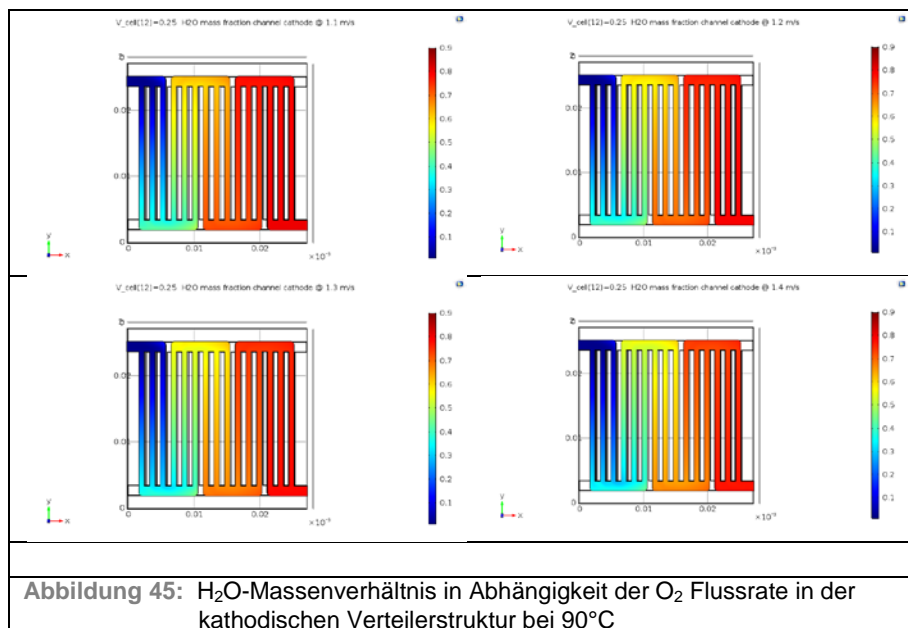


Abbildung 44: UI-Verhalten in Abhängigkeit der 80 Gew.% O₂ Flussrate in der Verteilerstruktur bei 90°C.

Die entsprechenden Wasserkonzentrationsprofile sind in Abb. 45 dargestellt. Es ist eine deutliche Korrelation zwischen der Wasserkonzentration und Zelleistung erkennbar. Bei höheren Flussraten oxygen wird mehr Wasser aus den Verteilerkanälen ausgetragen und dadurch die Bildung der 3-Phasengrenze in der Reaktionsschicht begünstigt.



In der Praxis wurde die DMFC-Zelle mit der gemischten parallelen/seriellen Kanalstruktur bei Durchflussmengen größer als 200 ml min^{-1} betrieben, was einer Geschwindigkeit von ca. $4,5 \text{ m s}^{-1}$ entspricht. Bei Luftströmungen höher als $1,4 \text{ m s}^{-1}$ konvergierte das DMFC-Modell allerdings nicht mehr, da die Strömungen in den turbulenten Bereich übergingen. Das Modell der DMFC-Zelle ist mit der am DFI zu Verfügung stehenden Version für hohe Strömungsgeschwindigkeiten leider nicht lösbar.

Fazit: in Projektzeitraum wurde ein DMFC-Modell mit COMSOL Multiphysics weiterentwickelt. Die Anschaffung eines Zusatzmoduls wird im Nachfolgeprojekt angestrebt, um die Differentialgleichungen im turbulenten Regime lösen und das Modell validieren zu können. Eine weitere Anpassung der jeweiligen Parameter sowie die Implementierung des elektrochemischen Drags gehören zu den nächsten Aufgaben. Das Ziel des Arbeitspaketes wurde somit erreicht.

2.11 Arbeitspaket 11/ZSW: Katalysatorentwicklungen und -Herstellung für Air Brush Verfahren

- Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

Die erfolgreiche Zusammensetzung der Anodenkatalysatorsuspension wurde aus dem vorangegangenen Projekt des Vorhabens Nr.16593 BG zuerst übernommen. Dabei wurde überwiegend kommerzieller ungetragener PtRu Katalysator verwendet. Außerdem wurde im Rahmen des Projektes eine auf der von DFI entwickeltem und hergestelltem ungetragem PtRu Katalysator basierte Anodenkatalysatorsuspension erstellt. Für die MT-DMFC-Kathode wurden Katalysatorsuspensionen entwickelt, die folgende geträgerte Pt/C Katalysatoren von der Forschungsstelle 3 DFI beinhalten:

- 40% Pt/Vulcan XC-72

- 40% Pt/GNP500 (GNP500 – graphitized nanopowder, particle size < 500 nm)
- 40% Pt/OMC (ordered mesoporous carbon, particle size= 0.5-5µm)
- 40% Pt₃Cr/ Vulcan XC-72
- 40% Pt₃Cr/GNP500
- 40% Pt₃Cr/OMC
- 40% Pt₃Pd/Vulcan XC-72
- 40% Pt₃Pd/GNP500

Alle Kathodensuspensionen ließen sich unproblematisch in der Kathoden- katalysatorschicht per Air Brush Verfahren verarbeiten. Diese wurden anfangs direkt auf die bewehrte Nafion 115-Membran aufgesprüht. Dabei wurde gute Schichtqualität und Haftung zur Membran erreicht.

Fazit: die Katalysatortintenentwicklung und -Herstellung für Air Brush Verfahren wurde erfolgreich für die zahlreichen Katalysator-Suspensionen durchgeführt; das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.12 Arbeitspaket 12/TSW: Membran-Screening bei realen Betriebsbedingungen

- Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

Im Projektzeitraum wurden über 20 SFS basierten Membranen von Forschungsstelle 2 auf ihre Eignung durch Impedanzmessungen bei realen Betriebsbedingungen (130°C, p_{Anode}=2,8 bar abs., p_{Kathode}=1 bar abs.) getestet.

In der Tabelle 15 sind die Messergebnisse der Protonen-Leitfähigkeit von einigen viel versprechenden Membranen dargestellt.

Tabelle 15: Spezifische Membran-Leitfähigkeit bei 130°C, p(Anode)=2,8 bar abs., p(Kathode)=1 bar abs.

Membran	Spez. Widerstand, Ohm*cm	Spez. Leitfähigkeit, mS*cm ⁻¹	Membrandicke, µm
Nafion 115	16,8	59	125
MVG, SFS-11,8% F6PBI	57	17,4	35
MIH 359, SFS-14% F6PBI	101	9,9	50

MIH 431, SFS- 14%F6PBI	595	1,7	45
MJB 32, SFS- 14%F6PBI	114	8,8	70
MJB 46-4, SFS- 14%F6PBI	280	3,6	60
MJB 68-2, SFS- 14%F6PBI +5%LiBr	443	2,2	70

Man sieht, dass die spezifische Protonenleitfähigkeit der neuartigen Membranen im Wasser/Luft Umgebung signifikant geringer als diese für die kommerzielle Nafion 115- Membran ist. Es wurde gezeigt (Tabelle 15), dass die Membran-Leitfähigkeit sehr stark vom subjektiven Faktor (Hersteller) und Zusammensetzung abhängig ist. Mit sinkendem F6PBI-Gehalt steigt die spezifische Membran-Leitfähigkeit. Die besten Ergebnisse wurden für die SFS basierte Membran mit 11,8 Gew.% F6PBI- Anteil erzielt.

Fazit: Es wurden Leitfähigkeitsmessungen an von ICVT gelieferten Membranproben bei realen Betriebsbedingungen durchgeführt; das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.13 Arbeitspaket 13/ZSW: Herstellung geeigneter MEAs

- Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse
 - Mit dem DFI PtRu-Katalysator auf der Anode wurde eine Nafion 115-basierte MEA hergestellt; als Referenz für die Kathode wurde 40%Pt/C Katalysator (Heraeus) eingesetzt
 - Es wurden zahlreiche Nafion 115 basierte MEAs mit unterschiedlichen Kathodenkompositionen (s. AP 11) hergestellt; die Anodenzusammensetzung wurde dabei konstant gehalten: kommerzielle PtRu Legierung, ungeträgert, 5% SFS als Binder.
 - Die Katalysator-Belegung wurde für alle MEAs konstant gehalten und betrug für die Anode 3 mg PtRu/cm², für die Kathode 1mg Pt(oder Legierung)/cm².
 - Alle Kathoden wurden mit 20% Nafion- Lösung von Du Pont präpariert und besaßen eine gute Schichtqualität mit ausreichender Haftung zu Nafion 115 Membran und zu ICVT-Membranen.
 - Die DFI-Anode, gebunden mit 5% SFS-Ionomer, hatte ebenso sehr gute Schichtqualität

Fazit: Es wurden zahlreiche Nafion 115 basierte MEAs mit unterschiedlichen Anoden und Kathoden-Katalysatoren hergestellt. Für aussichtreiche Katalysatoren wurden ICVT-Membranen basierte MEAs hergestellt. Das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.14 Arbeitspaket 14/ZSW: Screening für Membran/Katalysator-System in Einzelzelltests

- Durchgeführte Arbeiten
 - Die wichtigsten Erkenntnisse wurden mittels der Strom-Spannung (I-U)-Kennlinien und Methanol-Crossover-Messungen bei $T=130^{\circ}\text{C}$ gewonnen. Bei Bedarf wurden grundlegende Untersuchungen in der Halbzelle gegen eine Pt-Referenzelektrode ausgeführt.
 - Es wurde eine neue Betriebsstrategie entwickelt, um höhere Leistung und geringere MeOH-Crossover durch die MEA zu erzielen.
 - Es wurde ein einfaches und effektives Verfahren für die Herstellung der reproduzierbaren superdünnen ($\leq 20\text{-}30\mu$) Membranen entwickelt und erfolgreich getestet.
- Erzielte Ergebnisse

Es wurde zunächst eine neue Betriebsstrategie entwickelt, um eine höhere Leistung und ein geringeres MeOH-Crossover durch die MEA zu erzielen. Dabei wurde die Zufuhr der MeOH-Lösung nicht durch die übliche Durchfluss-Variation, sondern mittels der Konzentrationsänderung der MeOH-Lösung bei nahe konstantem Flüssigkeitsstrom durchgeführt. Das stöchiometrische Koeffizient λ wurde dabei wie vorher bei 2 gelassen. Im Folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse aus der Analyse der I-U-Kennlinien bei 130°C , $p_{\text{k}}=1\text{ bar}$, $\lambda(\text{MeOH})=2$ und $\lambda(\text{Luft})=4$ zusammengefasst.

- Dank dem neuartigen Betriebsverfahren wurde eine „normale“ Form der I-U-Kennlinien im ganzem Strom-Spannungs-Bereich wiederhergestellt.
- Die höchste elektrische Leistung wurde für Nafion 115 basierte MEA mit der Tanaka 32%Pt₃Co/C Kathodenkatalysator erreicht: ca. 0,36V @600 mA/cm²
- Die Leistung von MEAs mit ICVT-Membranen konnte signifikant verbessert werden: 0,215V@600 mA/cm² vs. 0,065V@600 mA/cm²
- Die Aktivität der DFI-PtRu-Anode, gemessen in der Halbzelle, ist mit der für die Tanaka-PtRu-Anode vergleichbar; die MEA mit der DFI-PtRu-Anode hat aber im Vollzelle wesentlich schwächere Leistung als MEA mit der Tanaka-PtRu-Anode gezeigt (0,106@600 mA/cm² vs. 0,28V@600 mA/cm²), was wahrscheinlich mit unterschiedlichem Wasserhaushalt in der Zelle zu tun hat.
- Die beste Leistung aus MEAs mit DFI-Kathoden hat Nafion 115-basierte MEA mit 40% Pt/OMC kathodenseitig erwiesen (0,272V@600 mA/cm²). Der OMC-Katalysator-Träger hat aber neben Vorteile auch Nachteile, die im DFI-Beitrag diskutiert werden; ein der wesentlichen Nachteile sind dessen zu hohe Anschaffungskosten.

Einer der Schwerpunkte der Katalysator-Entwicklung für die MT-DMFC-Kathode war in dem Projekt die Auswahl des geeigneten Carbon-basierten Katalysator-Trägers. In Abbildung 46 sind die I-U-Kennlinien von MEAs mit unterschiedlichen kathodenseitigen DFI Pt- Katalysatoren dargestellt.

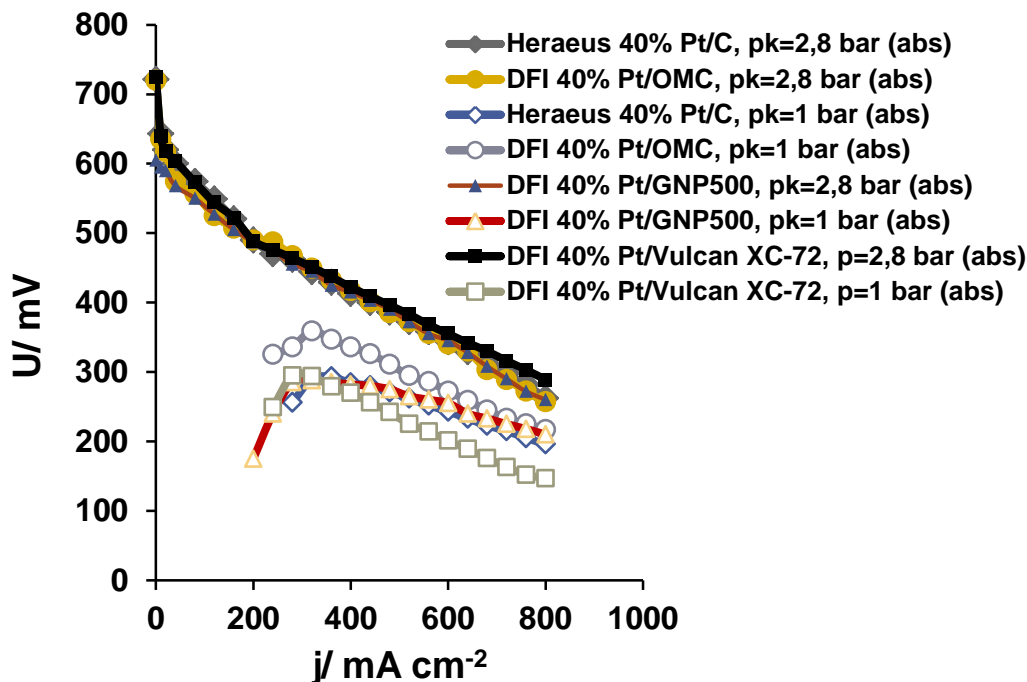


Abbildung 46: I-U-Kennlinien für MEAs mit unterschiedlichen Katalysator-Trägern.
 $T = 130^{\circ}\text{C}$, Membran: Nafion 115,
 Anode: $3 \text{ mg PtRu}/\text{cm}^2$, Kathode: $1 \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$,
 $c(\text{MeOH}) = 1 \text{ M}$, $p_a = 2,8 \text{ bar (abs)}$,
 $\lambda(\text{MeOH}) = 2$, $\lambda(\text{Luft}) = 4$

Man stellt fest, dass der Katalysator-Träger keinen signifikanten Einfluss auf die MEA-Leistung bei gleichem anoden- und kathodenseitigem Druck von 2,8 bar (abs) hat. Die I-U-Kennlinien bei dem atmosphärischen kathodenseitigen Druck wurden in dem Fall nach üblichem Verfahren mit konstanter Methanol-Konzentration von 1M aufgenommen, so dass die Membran im Kleinstrombereich durch den Wassermangel austrocknete und zum Spannungszusammenbruch kam. Im Hochstrombereich bei $j > 300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ konnte man signifikante Leistungsunterschiede zwischen MEAs mit unterschiedlichen Katalysator-Trägern beobachten. Der Vulcan basierte Katalysator mit relativ hoher spezifischer Oberfläche hat bei diesen harten Betriebsbedingungen die geringste Aktivität gezeigt, was mit ungünstigem kathodenseitigen Wasserhaushalt begründet werden könnte. Die OMC und GNP 500 basierte DFI-Katalysatoren und der kommerzielle Pt-Katalysator von Fa. Heraeus haben bei $j > 600 \text{ mA}/\text{cm}^2$ identische Leistung erwiesen.

Der Einfluss des Luftdrucks auf die MEA-Leistung ist ähnlich für alle untersuchten Katalysator-Systeme. In Abbildung 47 sind I-U-Kennlinien für MEAs mit Pt_3Cr -Legierung Bimetall-Katalysatoren kathodenseitig gezeigt.

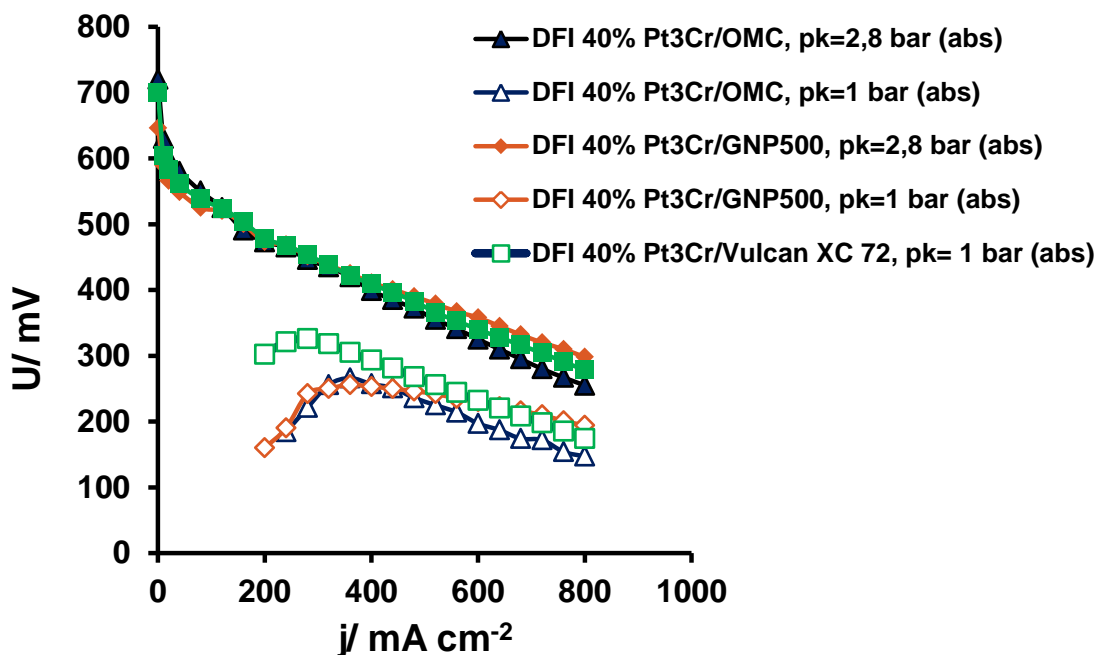


Abbildung 47: I-U-Kennlinien für MEAs mit Pt₃Cr-Bimaterial-Katalysator und unterschiedlichen Katalysator-Trägern. T= 130°C, Membran: Nafion 115, Anode: 3 mg PtRu/cm², Kathode: 1 mg Pt/cm², c(MeOH)= 1M, p_a= 2,8 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Die Katalysator-Systeme mit Pt₃Cr-Legierung sind wegen Cr-Gehalt signifikant preiswerter als reiner Pt-Katalysator. Die zeigten aber (s. Abbildung 47) etwas geringere als entsprechende Pt-basierte Katalysatoren (s. Abbildung 46) Leistung und sind dazu anfälliger gegenüber Korrosion. In Abbildung 48 sind typische I-U-Kennlinien für MEAs mit den anderen Bimetall (Pt₃Pd)-Katalysatoren präsentiert. Die OMC basierten Katalysatoren wurden in dem Fall nicht für den Test an ZSW geliefert, da diese keine signifikante Leistungsverbesserung gegenüber GNP 500 basierte Katalysatoren versprechen und viel kostenintensiver sind. Für die Untersuchung an MEAs mit Pt₃Pd- Katalysatoren wurde oben beschriebene neuartige Betriebsstrategie verwendet, die Anodenversorgung mittels des Methanol/Wasser-Gemisches mit stromabhängiger Methanol-Konzentration ($c(\text{MeOH}) = f(j)$) vorsieht. Aus Abbildung 48 ist zu erkennen, dass diese Betriebsstrategie für die MT-DMFC mit druckarmer Kathode (pk= 1 bar abs.) sehr hilfreich ist: dank dem Verfahren wird anomale Form der I-U-Kennlinien (s. Abbildung 48, Kurve mit quadratischer füllungsloser brauner Markierung) wieder normal (Kurve mit quadratischer füllungsloser grüner Markierung), da die Membran in ganzem Strombereich genug feucht bleibt.

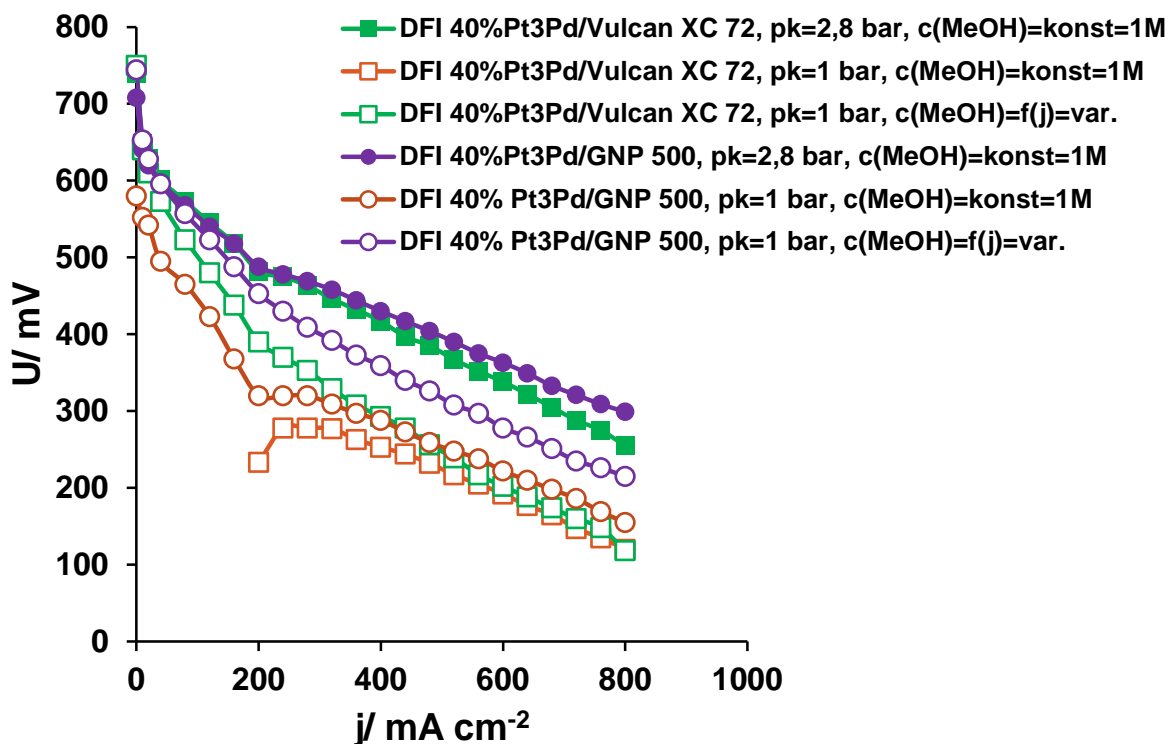


Abbildung 48: I-U-Kennlinien für MEAs mit DFI Pt₃Pd-Bimetall-Katalysator und unterschiedlichen Katalysator-Trägern.
 T= 130°C, Membran: Nafion 115,
 Anode: 3 mg PtRu/cm², Kathode: 1 mg Pt/cm²,
 $p_a=2,8$ bar (abs), $\lambda(\text{MeOH})=2$, $\lambda(\text{Luft})=4$

Die MEA-Leistung steigt signifikant im ganzem Strombereich, was unter anderem mit geringerer MeOH-Permeation durch die Membran zu tun hat.

Die beste Leistung bei $p_k=1$ bar abs. wurde für MEA mit GNP 500 basiertem Katalysator erzielt (Abbildung 48, Kurve mit violetter kreisförmiger füllungsloser Markierung). Die MEA-Leistung ist am besten durch die Leistung/ Stromdichte (P/j)- Diagramme zu quantifizieren (Abbildung 49). Aus dieser Abbildung sieht man, dass die maximale Leistung der MEA mit GNP 500 basiertem Katalysator auf der Kathode ca. 170 mW/cm² beträgt. Die MeOH-Permeation j_{cr} ist nicht nur durch die Membran limitiert, sondern auch von dem Kathoden-Katalysatorsystem abhängig. Für den GNP 500 basierten Pt₃Pd- Katalysator ist j_{cr} etwas höher (s. Abbildung 49) als für den Vulcan basierten Katalysator. Der Grund dafür kann vielfältig sein und der kann z.B. an Katalysatoraktivität, Katalysatorschichtdicke und Katalysatorporosität liegen.

Der Pt₃Pd- Katalysator verfügt eine wichtige für das DMFC-System Eigenschaft: Selektivität gegenüber Sauerstoffreduktion-Reaktion (SRR). Das heißt, dass diese Legierung sehr aktiv gegenüber SRR und weniger aktiv gegenüber Methanoloxidation-Reaktion (MOR) ist. Die Abbildung 50 demonstriert die Selektivität des Pt₃Pd-Katalysators für die beiden Katalysator-Träger. Man merkt, dass j_{cr} für die Pt-Katalysatoren signifikant höher als für die Pt₃Pd-Katalysatoren ist.

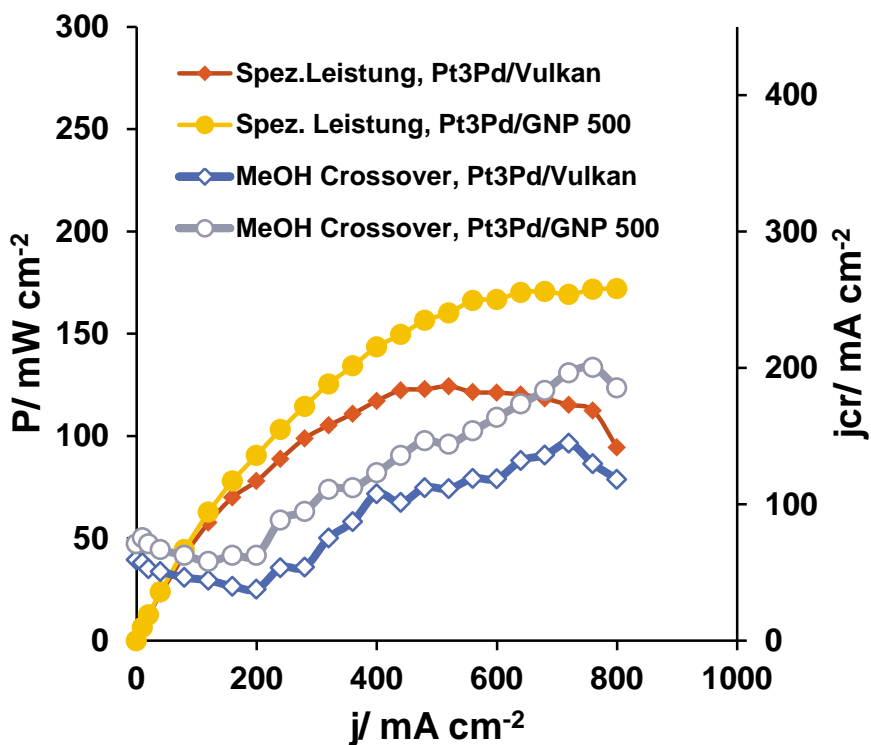


Abbildung 49: Leistung (P) und MeOH-Permeation (jcr) für MEAs mit Pt3Pd bimetall-Katalysator und unterschiedlichen Katalysator-Trägern
 T= 130°C, Membran: Nafion 115,
 Anode: 3 mg PtRu/cm², Kathode: 1 mg Pt3Pd/cm²,
 pa= 2,8 bar (abs); c(MeOH) = f(j)
 λ(MeOH)=2, λ(Luft)= 4

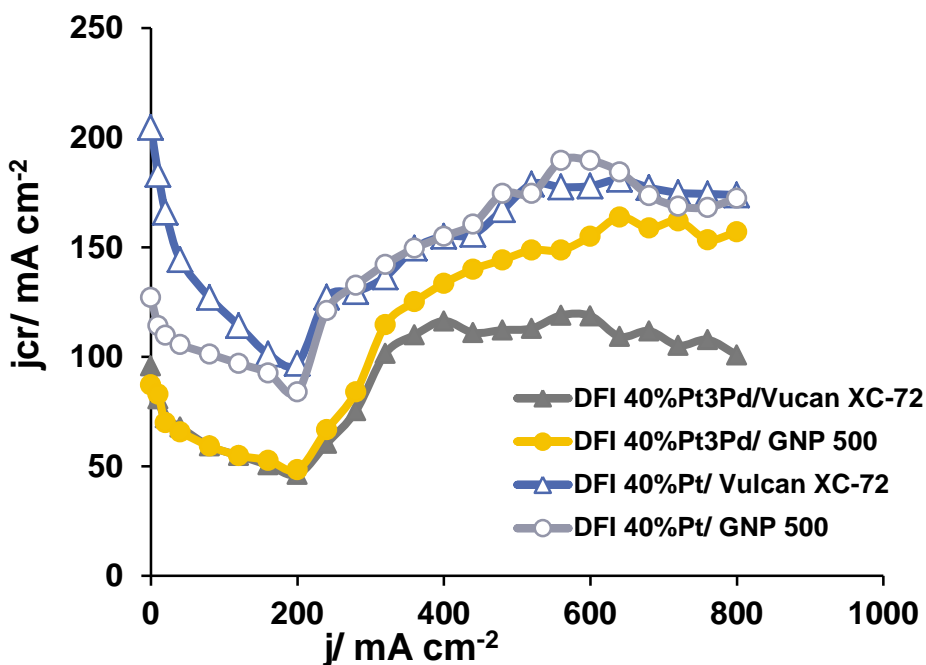


Abbildung 50: Vergleich der MeOH-Permeation (jcr) für MEAs mit Pt- und Pt3Pd- Katalysator und unterschiedlichen Katalysator-Trägern
 T= 130°C, Membran: Nafion 115,
 Anode: 3 mg PtRu/cm², Kathode: 1 mg Pt/cm², c(MeOH) = f(j),
 pa= 2,8 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Fazit: Screening für Membran/Katalysator-Systeme in Einzelzelltests bei angestrebten Betriebsbedingungen hat gezeigt, dass für die Anode der kommerzielle ungeträgerte PtRu Katalysator für MT-DMFC am besten geeignet ist. Für die Kathode hat sich von DFI entwickelter, hergestellter und gelieferter Bimetall- Pt3Pd/GNP 500- Katalysator als beste erwiesen. Das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.15 Arbeitspaket 15/ZSW: Screening und Identifizierung der optimalen Anoden- und Kathoden-GDLs

- Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

Die Gasdiffusionslagen (GDLs) für die MT-DMFC, wie für jede Brennstoffzellen- System, spielen entscheidende Rolle. Diese sind in der MT-DMFC für die optimale Medienversorgung, elektrische Kontaktierung und Wasser-Management zuständig.

In dem Anodenbereich kontrollieren die GDLs homogene Zufuhr des Methanol /Wasser-Gemisches und Abfuhr von Kohlendioxid als Reaktionsproduktes in der Katalysatorschicht. Die Auswahl von GDLs für die DMFC-Anode aus kommerziellen Produkten ist ziemlich begrenzt, da diese normalerweise für den Gastransport in der Wasserstoff-Anwendung konfiguriert sind. Deswegen wurde für die MT-DMFC-Anode eine GDL vom Firma SGL Carbon GmbH mit der Bezeichnung 10 BB ausgewählt, die sich in dem vorigen IGF-Vorhaben 16593 BG bewährt hat. Diese GDL ist ca. 380µ dick und sie besitzt s.g. Microlayer (MPL) aus Kohlen-Pulver mit 5% PTFE-Gehalt.

Für die MT-DMFC-Kathode wurden Untersuchungen zur Identifizierung der optimalen Kathoden-GDLs von Firma Freudenberg durchgeführt, die im Vorhaben 16593 BG und 16594 N beteiligt war.

In der Tabelle 16 sind die wichtigsten Daten für die Charakterisierung der ausgewählten Freudenberg-GDLs dargestellt.

Tabelle 16: Charakterisierungsdaten für die Freudenberg-GDLs

GDL Bezeichnung	Substrat PTFE-Gehalt, Gew.%	MPL PTFE-Gehalt, Gew.%	Dicke, µm
H2315	-	ohne MPL	180
H2315 I3 C4	+/8	+/20	250
H2315 C4	-	+/20	250
H2315 I6	+/8	ohne MPL	180

Diese systematische GDLs-Auswahl lässt Aussagen darüber treffen, welcher Einfluss die GDL-Gestaltung auf die GDL-Eigenschaften und MEA-Leistung hat.

Die Abbildung 51 präsentiert die Untersuchungsergebnisse der Luftdurchlässigkeit an unterschiedlichen GDLs mittels des Gurley-Densometers.

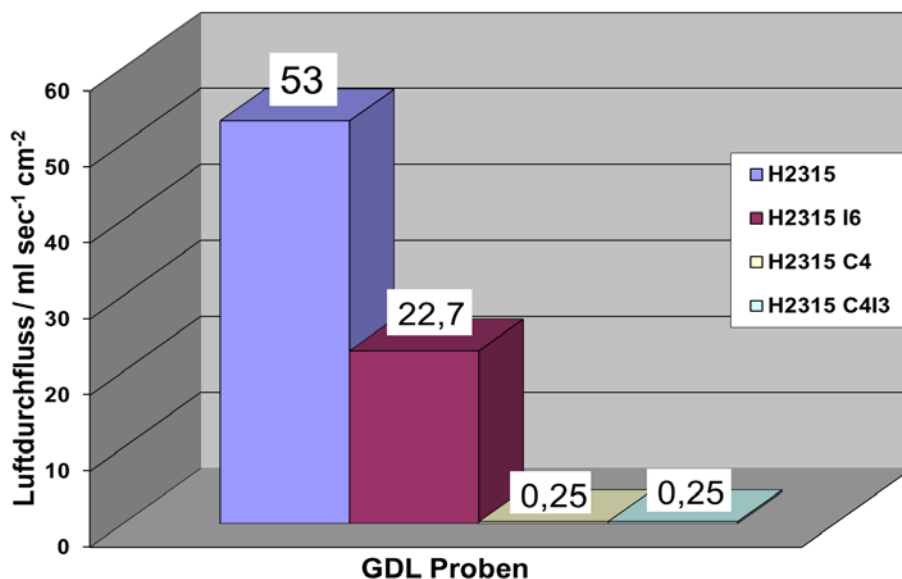


Abbildung 51: Luftdurchlässigkeit von Freudenberg-GDLs

Man sieht, dass die höchste Luftdurchlässigkeit bei atmosphärischem Luftdruck GDL H2315 aufweist. Hydrophobierung des GDL-Substrates (H2315 I6) oder insbesondere die Ausstattung der GDLs mit einer MPL (H2315 I3 C4, H2315 C4) reduziert die Luftdurchlässigkeit. Die ausreichende GDL-Luftdurchlässigkeit ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Leistungsfähigkeit der GDLs in der Brennstoffzelle. Abbildung 52 zeigt I-U-Kennlinien für MEAs mit obigen GDLs kathodenseitig in MT DMFC (T=130°C) unter Luftdruck von 4 bar abs., bei welchem relativ viel flüssiges Wasser vorhanden ist.

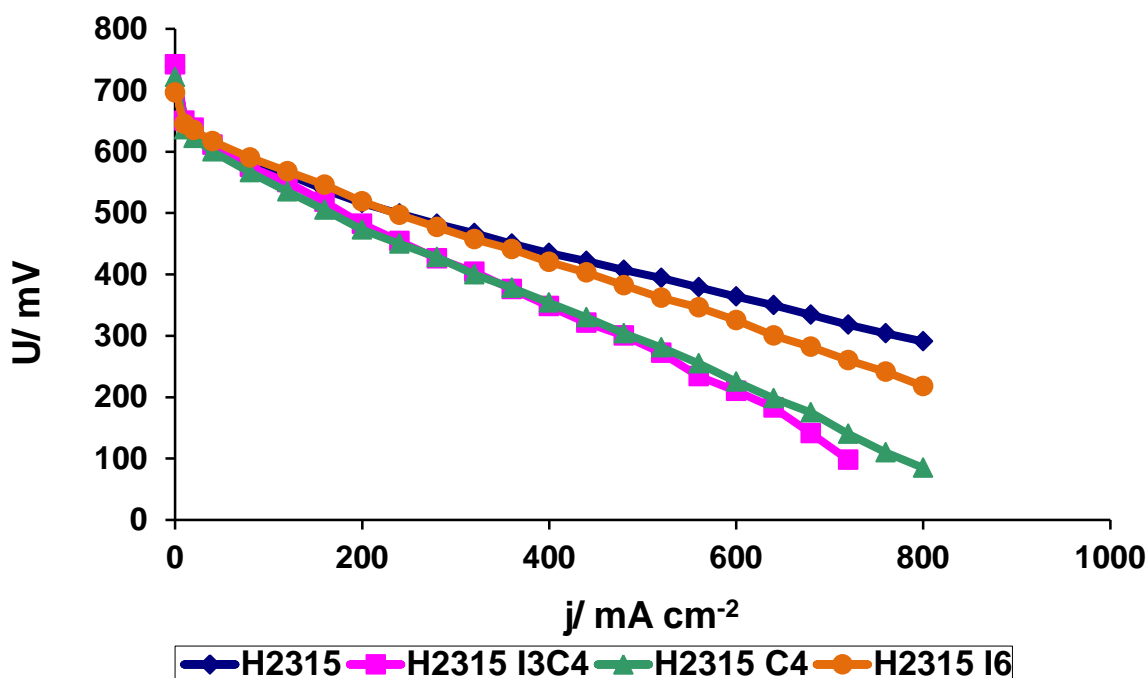


Abbildung 52: I-U-Kennlinien für MEAs mit Freudenberg-GDLs (kathodenseitig)
 T= 130°C, Membran: Nafion 115, Anode: 3 mg PtRu/cm², Kathode: 1 mg Pt/cm²,
 c(MeOH)= 1 M, p_a= 2,8 bar (abs), p_k= 4 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Es wird festgestellt, dass GDL H2315 mit einfachster Struktur die beste Leistung (auch im Hochstrombereich) bewirkt. Unter atmosphärischem Luftdruck ist der Unterschied zwischen GDLs signifikant geringer (Abbildung 53), da das Wasser im Kathodenraum bei $T=130^{\circ}\text{C}$ nur in Dampfform präsent ist. Während alleinige Hydrophobierung des GDL-Substrates (H2315 I6) die MEA-Leistung signifikant beeinträchtigt, die zusätzliche MPL-Anbringung (H2315 I3 C4) verbessert deren Leistung (Abbildung 53, quadratische Pink-Markierung). Für besseres Verständnis muss hier berücksichtigt werden, dass in GDL bei der Betriebsbedingungen zwei entgegengerichtete Prozesse stattfinden: Wasserdampf-Abfuhr und Luft-Zufuhr. Das MPL wirkt normalerweise positiv auf die Sauerstoff-Versorgung der Kathode. Die einfachste GDL-Struktur (H2315) bietet auch bei atmosphärischem Luftdruck die besten Ergebnisse (Abbildung 53, rhombische dunkel-blaue Markierung).

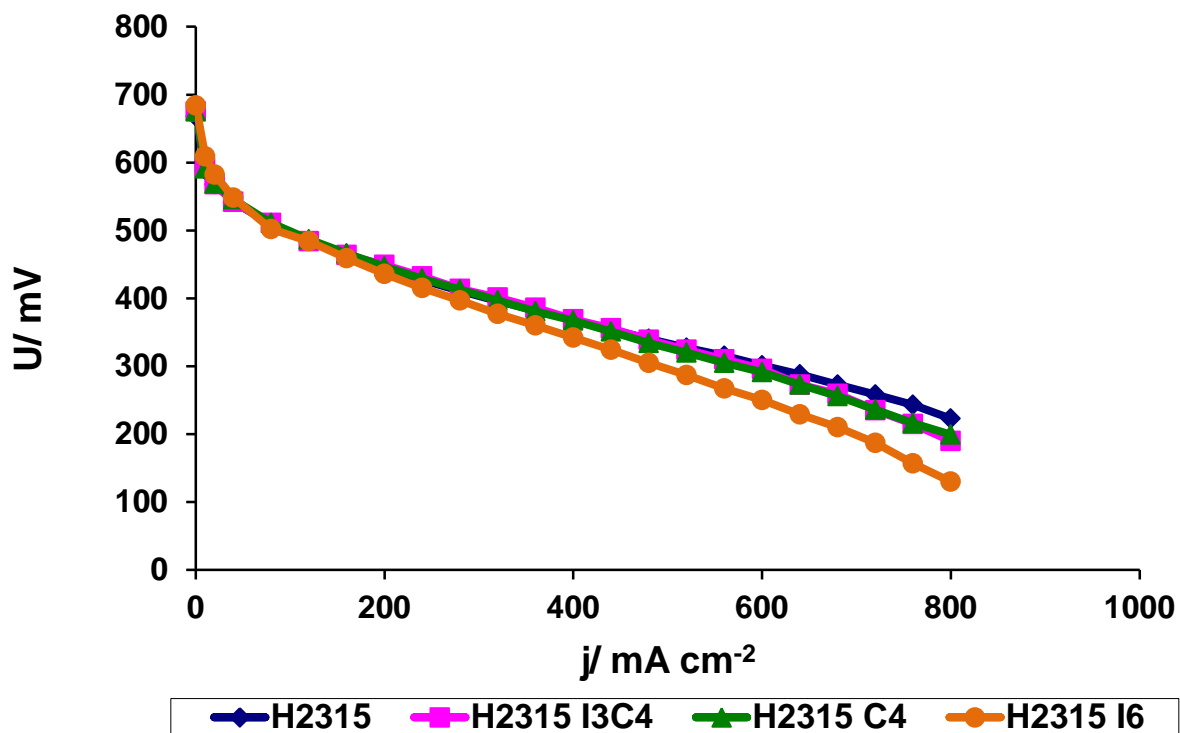


Abbildung 53: I-U-Kennlinien für MEAs mit Freudenberg-GDLs

$T = 130^{\circ}\text{C}$, Membran: Nafion 115, Anode: $3 \text{ mg PtRu}/\text{cm}^2$, Kathode: $1 \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$
 $c(\text{MeOH}) = 1 \text{ M}$, $p_a = 2,8 \text{ bar (abs)}$, $p_k = 1 \text{ bar (abs)}$, $\lambda(\text{MeOH}) = 2$ (@ $j = 800 \text{ mA}/\text{cm}^2$),
 $\lambda(\text{Luft}) = 6$ (@ $j = 800 \text{ mA}/\text{cm}^2$)

Fazit: Untersuchung der Freudenberg-GDLs in MT-DMFC hat ergeben, dass die beste Leistung bei atmosphärischem Luftdruck GDL H2315 mit einfachstem Aufbau bietet. Das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.16 Arbeitspaket 16/ZSW: Identifikation und Tests der besten Membran-Katalysator-Kombination

- Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

Im AP 12, AP 14 und AP 15 wurde festgestellt, dass folgende MEA-Komponenten vielversprechend sind:

Membran: SFS-11,8%F6PBI (ICVT)

Anodenkatalysator: PtRu-Black (Johnson Matthey)

Kathodenkatalysator: Pt₃Pd/ GNP 500 (DFI)

Anoden-Ionomer: 5% SFS (ICVT)

Kathoden-Ionomer: 30% Nafion (Sigma-Aldrich)

Anoden-GDL: SGL 10BB (SGL Carbon Group)

Kathoden-GDL: H2315 (Freudenberg SE)

Die Abbildung 54 präsentiert I-U-Kennlinien für MEAs mit 25 cm² Aktivfläche, präparierten aus dieser Komponenten. Dabei wurde im AP 14 beschriebene neuartige Betriebsstrategie verwendet.

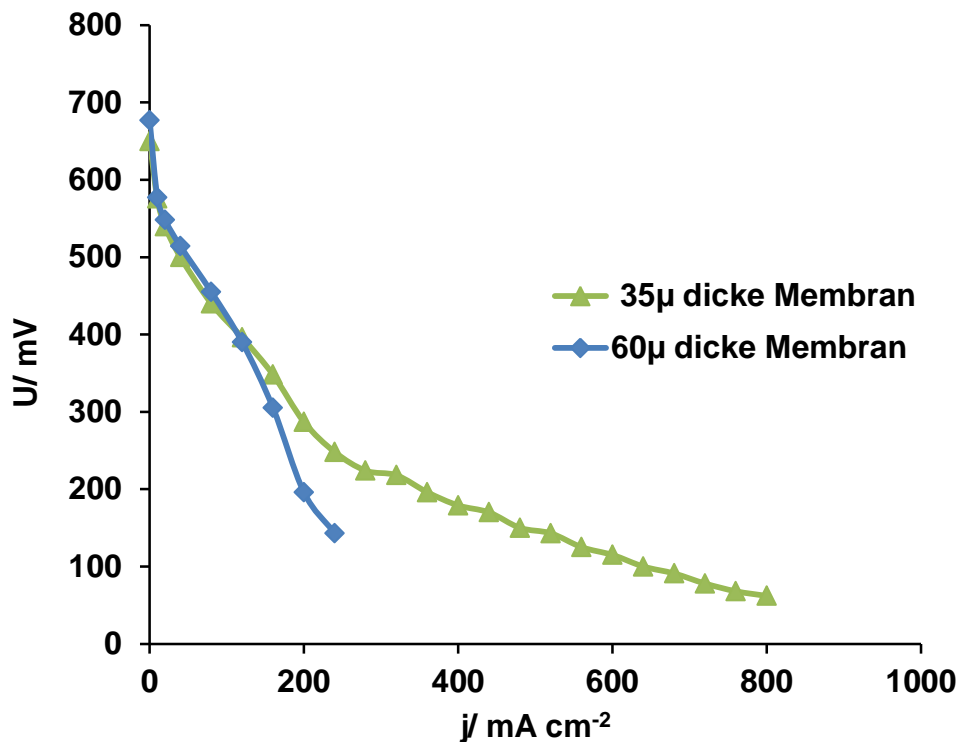


Abbildung 54: I-U-Kennlinien für MEAs mit projektbezogenen Komponenten
T= 130°C, Membran: SFS-11,8%F6PBI, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
Kathode: 1 mg Pt₃Pd/cm², c(MeOH)= f(j), p_a= 2,8 bar (abs),
p_k= 1 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Man merkt, dass die MEA-Leistung sehr stark von der Membran- Dicke abhängig ist. Während man für MEA mit 35µ dicker ICVT Membran I-U- Kennlinie im ganzen üblichen Stromdichte-Bereich aufnehmen konnte, war es für MEA mit 60µ dicker Membran nicht möglich. Die MEA mit dünner Membran hat akzeptable Leistung gezeigt, aber sie besitzt keine ausreichende mechanische Stabilität. Wie spätere Untersuchungen (s. AP 17) zeigten, die geringe Leistung von MEA mit der dickeren Membran überwiegt am Design von Fow Field.

Fazit: Die besten MEA-Komponenten für MT-DMFC, betrieben bei atmosphärischem Luftdruck, wurden identifiziert und getestet. Das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.17 Skalierung der optimalen MEAs von 25 cm² auf 100 cm² Aktivfläche/AP17-ZSW

- Durchgeführte Arbeiten
 - Herstellung und Vermessung von mehreren Zellen sowohl mit 25 cm² als auch mit 100 cm² Aktivfläche (z.B. mit Nafion115- und ICVT-Membranen)
- Erzielte Ergebnisse
 - Vollständiger Nachweis der Skalierbarkeit unter Verwendung von aus dem Prägwerkzeug stammenden Bipolarplatten

In den ersten Versuchen mit konstanter Methanol-Konzentration von 1M zeigte sich bei Einsatz der Referenz-Bipolarplatte (V0) eine teilweise drastische Abweichung zwischen den Daten der 25 cm² und der 100 cm² MEA (Abbildung 55).

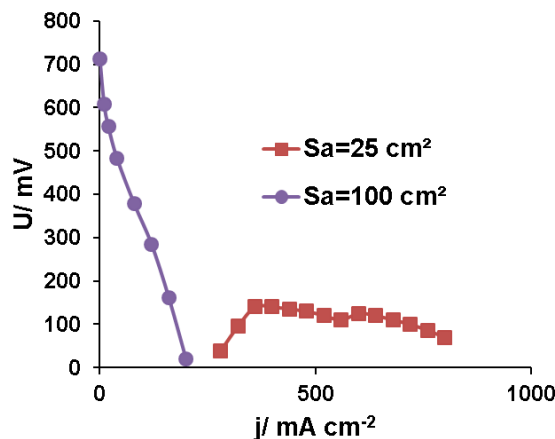


Abbildung 55: I-U-Kennlinien für MEAs auf Nafion-Basis mit 25 und 100 cm² Aktivfläche (BPP V0)
 T= 130°C, Membran: Nafion 115, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
 Kathode: 1 mg Pt/cm², c(MeOH)= 1 M, p_a= 2,8 bar (abs),
 p_k= 1 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Wie aus den durchgeführten Simulationen entnehmbar ist, liegt die niedrige erzielbare Leistung mit hoher Wahrscheinlichkeit wesentlich im hohen Wasserdampfübertritt von der Anoden- auf die Kathodenseite und der daraus resultierenden niedrigen O₂-Konzentrationen am Kathodenkatalysator begründet.

Im Projektverlauf wurde sowohl die Betriebsstrategie angepasst (Einsatz stärker verdünnter Methanollösung bei niedrigen Stromdichten) als auch das kathodenseitige Flowfield optimiert. Der Effekt der geänderten Betriebsstrategie zeigt in Verbindung mit einem erhöhten λ-Wert und dem Einsatz einer projektbezogenen MEA eine Verbesserung der Kennlinien im Anlaufbereich, jedoch ebenfalls eine bei einer Stromdichte von 200 mA/cm² bereits weitgehend eingebrochene Zellspannung (Abbildung 56).

Beim Übergang auf optimierte Kathodenflowfields konnten demgegenüber deutliche Verbesserungen hinsichtlich Leistung und Skalierbarkeit erzielt werden. Beispielhaft sind in der folgenden Abbildung 57 I-U-Kennlinien unter Verwendung der Projekt-Membran SFS-14%F6PBI und des optimierten Flowfield (V1) wiedergegeben.

Während bei einem kathodenseitigen Druck von 4 bar (abs) bereits vergleichbare Kennlinien resultieren, wurden bei einem kathodenseitigen Druck von 1 bar (abs) skalierbare Ergebnisse lediglich im Stromdichtebereich bis zu 150 mA/cm² gefunden. Bei höheren Stromdichten ist ein teilweise deutlicher Unterschied zwischen beiden Kennlinien erkennbar. Die Ursache hierfür dürfte neben möglichen Unterschieden im ohm'schen Widerstand noch in einem zu diesem Zeitpunkt nur teilweise optimierten Stofftransport bestehen.

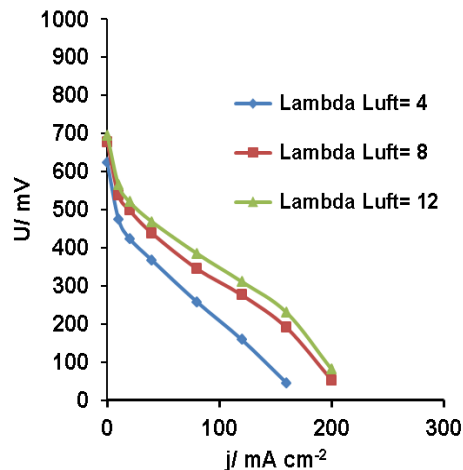


Abbildung 56: I-U-Kennlinien für MEAs auf SFS-11,8%F6PBI-Membran (35µm)-Basis mit 100 cm² Aktivfläche (BPP V0)

T= 130°C, Membran: SFS-11,8%F6PBI, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
Kathode: 1 mg Pt/cm², c(MeOH)= f(j), p_a= 2,8 bar (abs),
p_k= 1 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

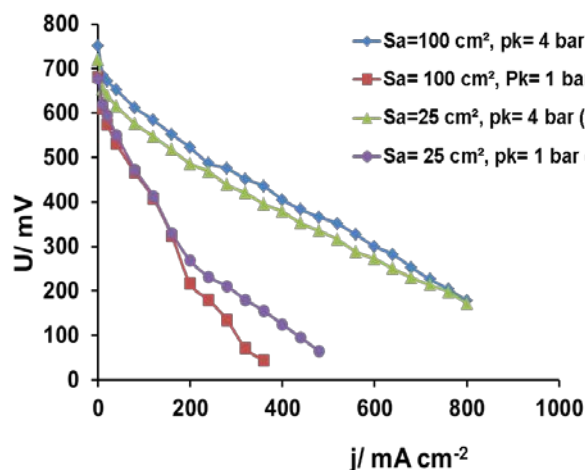


Abbildung 57: I-U-Kennlinien für MEAs auf SFS-Basis mit 25 und 100 cm² Aktivfläche (BPP V1)

T= 130°C, Membran: SFS-14%F6PBI, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
Kathode: 1 mg Pt₃Co/cm², c(MeOH)= 1 M, p_a= 2,8 bar (abs),
p_k=var., λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Weitere Vergleichsmessungen wurden in der Anschlussphase des Projekts an dem Verifizierungs-Stack mit 4 Zellen unter Einsatz von aus dem Prägwerkzeug stammenden Bipolarplatten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 58 zusammengefasst. Es zeigt

sich, dass gegenüber den Messungen unter Verwendung der 25 cm² Geometrie eine deutliche Steigerung der Leistung sowohl hinsichtlich des Spannungsniveaus als auch hinsichtlich der fahrbaren Stromdichte erzielt werden konnte, was einer mehr als vollständigen Skalierbarkeit der Messergebnisse entspricht.

In der Abbildung 59 ist die ausführliche Darstellung der Stack-Leistung bei 130°C gegeben.

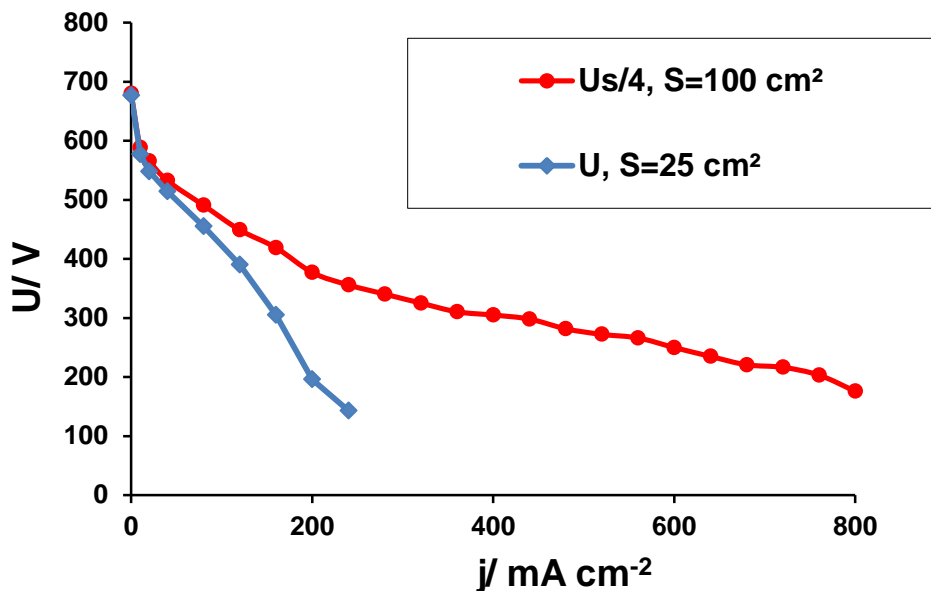


Abbildung 58: I-U-Kennlinien für projektbezogene MEAs mit 25 und 100 cm² Aktivfläche.

T= 130°C, Membran: SFS-11,8%F6PBI, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
Kathode: 1 mg Pt₃Pd/cm², c(MeOH)= f(j), pa= 2,8 bar (abs),
pk= 1 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

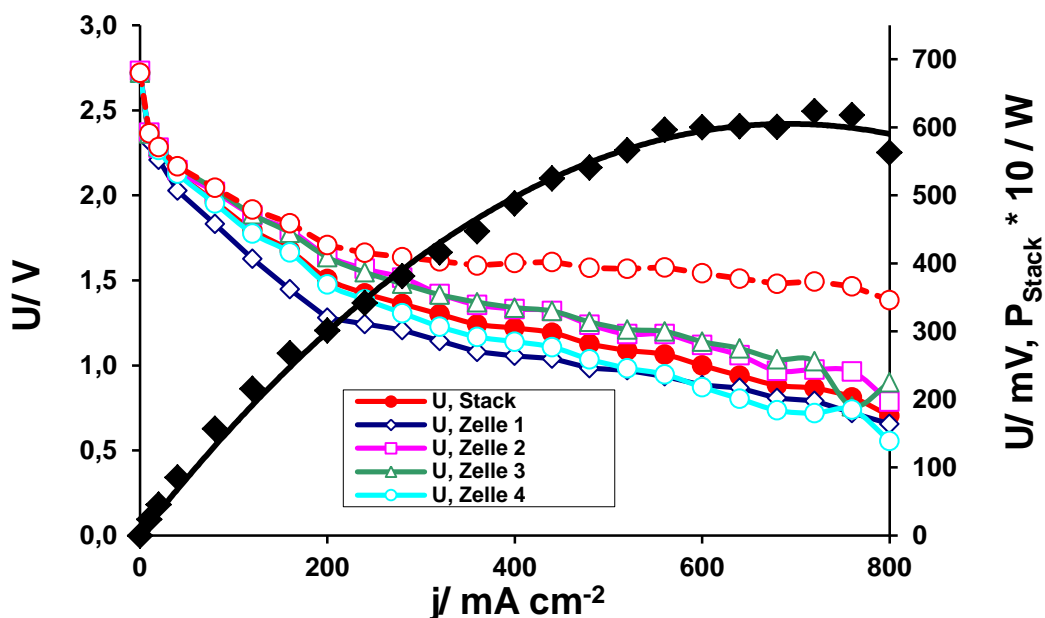


Abbildung 59: I-U-Kennlinien für 4-Zeller Stack mit 100 cm² Aktivfläche.

T= 130°C, Membran: SFS-11,8%F6PBI, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
Kathode: 1 mg Pt₃Pd/cm², c(MeOH)= f(j), pa= 2,8 bar (abs),
pk= 1 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Man stellt fest, dass die Leistung von einzelnen Zellen im 4-Zeller Stack gegenüber dem 5-Zeller Stack aus dem IGF-Vorhaben 16594 N relativ hohe Homogenität aufweist. Der 4-Zeller

Stack hat die maximale Leistung von ca. 15W pro Zelle gezeigt. Mittels Reduzierung des inneren Widerstandes kann weitere Leistungssteigerung erzielt werden. Der Betrieb vom 4-Zeller Stack im galvanostatischen Modus bei 130°C ist in der Abbildung 60 präsentiert.

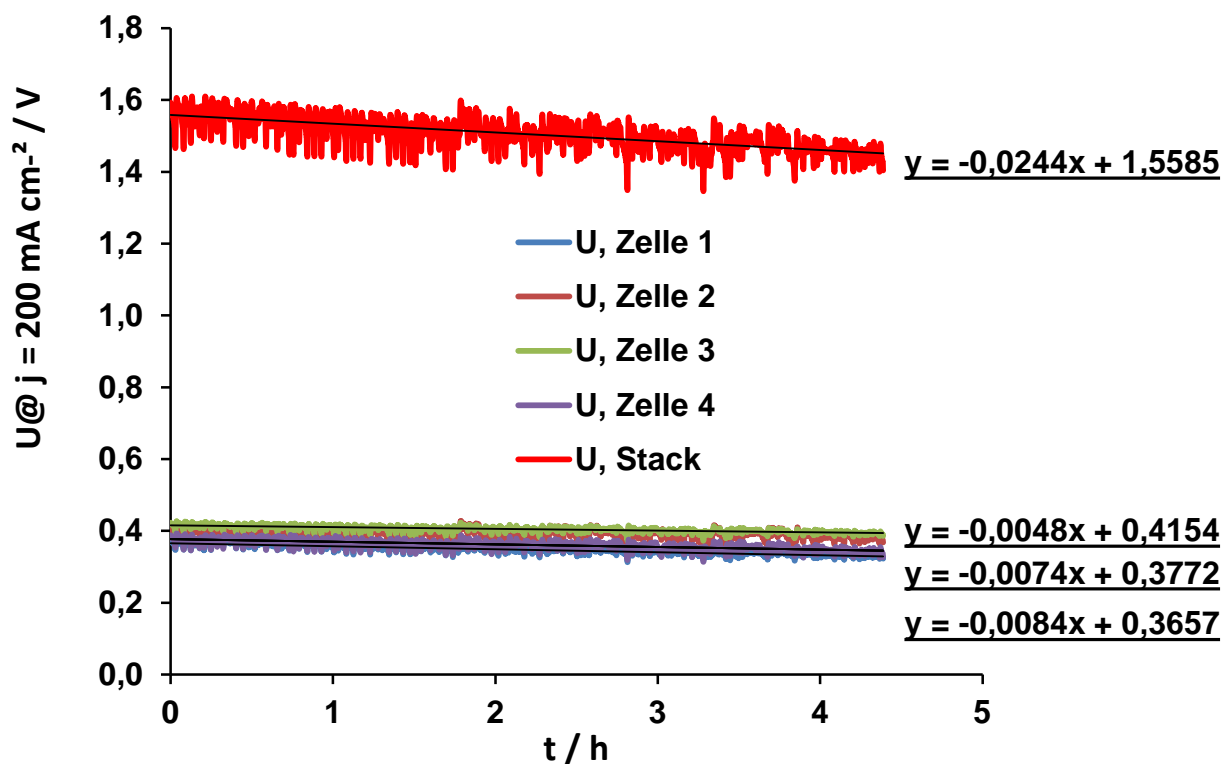


Abbildung 60: Galvanostatischer Betrieb vom 4-Zeller Stack mit 100 cm² Aktivfläche.
 T= 130°C, Membran: SFS-11,8%F6PBI, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
 Kathode: 1 mg Pt₃Pd/cm², c(MeOH)= f(j), p_a= 2,8 bar (abs),
 p_k= 1 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Man merkt, dass die Spannungsdegradation (SD) bei $j=200 \text{ mA/cm}^2$ ist stark von der Position der Zelle im Stack abhängig ist. Die mittigen Zellen 2 und 3 zeigten signifikant geringere SD (ca. 5mV/h), als die Rand-Zellen 1 und 4 (ca. 8 mV/h). Die Ursache dafür kann z.B. an Temperaturdifferenz zwischen der Stack-Mitte und Stack-Rand liegen. Die Schwankungsamplitude(SA) der Stack-Spannung ist relativ hoch und beträgt ca. 100 mV. Der Hauptgrund dafür ist die Stack-Temperaturschwankungen, die von vielen Faktoren abhängig sind: z.B. natürliche Temperaturregler-Schwankungen, Kondensat-Bildung im Stack- Kühlkreislauf und andere.

Um den Stack-Betrieb möglichst stabiler und preiswerter zu machen, wurde ausprobiert den Stack bei 100°C zu betreiben. Dabei wurde nicht nur auf kathodenseitigen sondern auch auf anodenseitigen Überdruck verzichtet. Man sieht (Abbildung 61), dass der Betrieb möglich ist und die SA der Stack-Spannung um ca. Faktor 10 reduziert werden kann und diese bei $j=160 \text{ mA/cm}^2$ nur ca. 10 mV beträgt. Die Zell-Position im Stack spielt in dem Fall praktisch keine Rolle mehr und die SD ist für alle Zellen identisch (ca. 5 mV/h).

Dank dem Betrieb mit eingebauter Betriebspause im so genannten „On-Off“ Modus kann die SD weiter signifikant gesenkt werden (Abbildung 62).

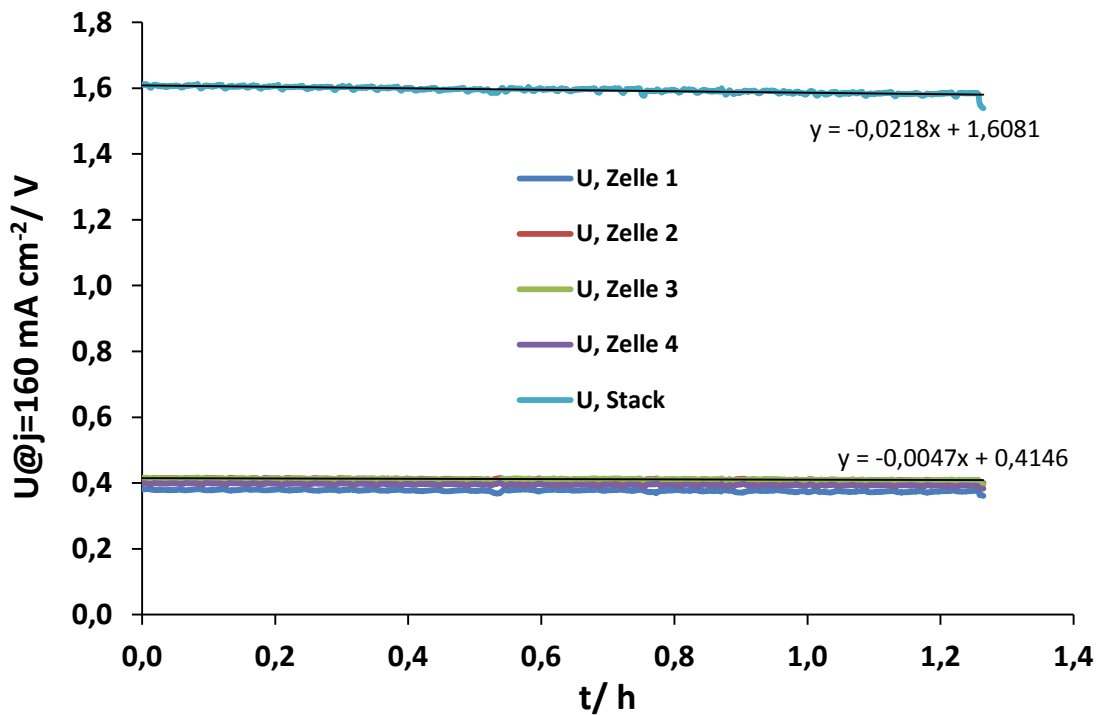


Abbildung 61: Galvanostatischer Betrieb vom 4-Zeller Stack mit 100 cm² Aktivfläche.
 T= 100°C, Membran: SFS-11,8%F6PBI, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
 Kathode: 1 mg Pt₃Pd/cm², c(MeOH)= f(j), p_a= 1 bar (abs),
 p_k= 1 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

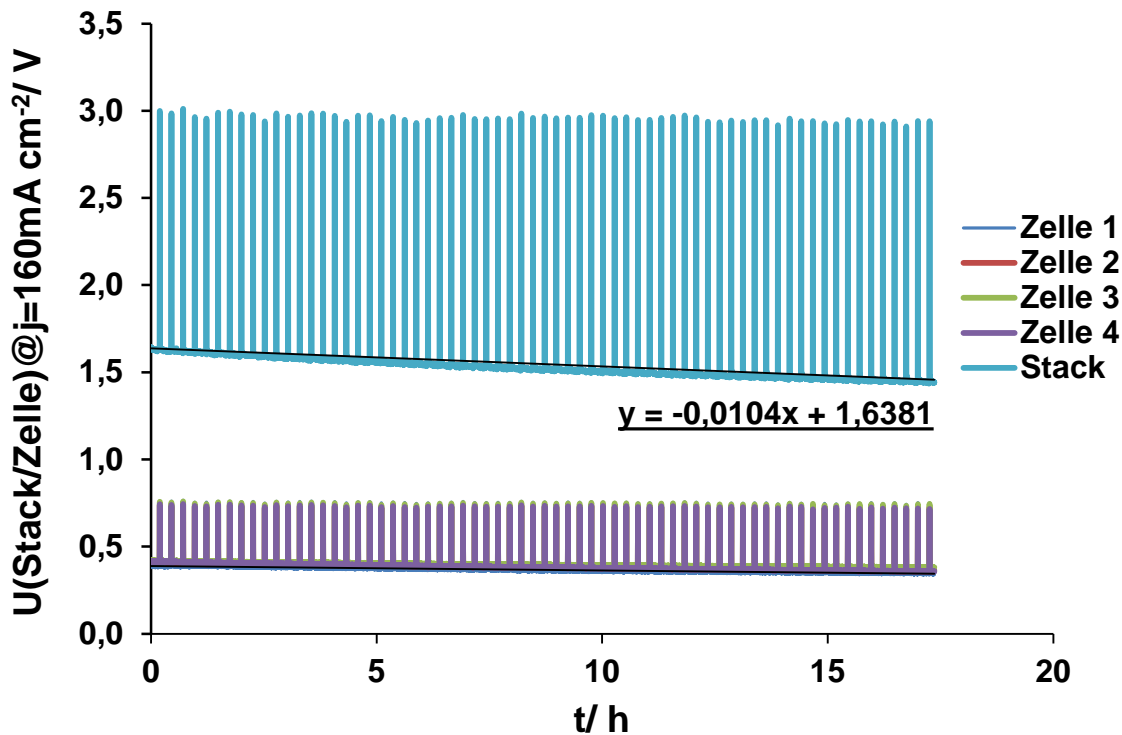


Abbildung 62: Galvanostatischer Betrieb vom 4-Zeller Stack mit 100 cm² Aktivfläche im „On-Off“-Modus.
 T= 100°C, Membran: SFS-11,8%F6PBI, Anode: 3 mg PtRu/cm²,
 Kathode: 1 mg Pt₃Pd/cm², c(MeOH)= f(j), p_a= 1 bar (abs),
 p_k= 1 bar (abs), λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Aus der Abbildung 62 folgt, dass alle 15 Minuten folgende Betriebspause von nur 10 Sekunden eine Halbierung der SD vom Stack bewirken kann.

Fazit: Das Ziel des Arbeitspakets wurde übertroffen.

2.18 Parameterstudie zur Ermittlung eines an die Anforderungen angepassten Kathoden-Flowfielddesigns mittels FEM-Modellierung der Kräfteverteilung/AP18-ZSW

■ Zielstellung

Im Rahmen dieses Arbeitspakets sollen für einen Zellbetrieb mit dauerhaft erhöhten Druckdifferenzen geeignete Grundgeometrien ermittelt werden. Ausgehend von dem bei niedrigen Druckdifferenzen bewährten Basisdesign werden hierzu in einer Parameterstudie Kanal-Steg-Geometrien untersucht und auf ihre Eignung zur MEA-Stützung bei Differenzdrücken im Bereich von 1 bis 4 bar bewertet und die sich hierbei als bestgeeignet herausstellende Geometrien identifiziert.

■ Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurde eine für die Untersuchung der Fragestellung geeignete Grund-Geometrie sowie entsprechende Variationen erarbeitet und diese mittels FEM-Modellierung hinsichtlich der zu erwartenden Belastung für die Membran und die GDL untersucht. Weiterhin wurde ermittelt, inwieweit eine Rest-Anpresskraft der anodenseitigen GDL erwartbar ist. Im Einzelnen wurden die Spannungs- und Kräfteverteilungen, welche bei unterschiedlichen Geometrien auf die GDL wirken, untersucht. Dazu wurden die Auswirkungen verschiedener Flowfield- Kanalbreiten auf die Höhe der GDL-Eindringung in den Kanal für zwei verschiedene GDL-Typen untersucht. Zudem wurden diese Auswirkungen für unterschiedliche Betriebsdrücke auf der Kathodenseite betrachtet.

■ Erzielte Ergebnisse

Für die beschriebene FEM-Studie wurden folgende Randbedingungen identifiziert:

- Auswahl von 2 GDL-Typen
 - Standard-GDL (ähnlich SGL 25 BC)
 - „harte“ GDL (ähnlich Toray TGP 90)
- Membran mit einer Dicke von 50 μm
- Verpressung im Stegbereich mit 1 MPa
- Untersuchte Kanalbreiten: 0,3; 0,45; 0,6; 0,9; 1,5 mm

In einer hier nicht dargestellten Vorstudie wurde der Einfluss der gewählten Stegbreite auf die Ergebnisse der Kanalbreitenvariation untersucht. Hierbei wurde erwartungsgemäß unter dem Ansatz einer gleichen flächenspezifischen Stegverpressung kein relevanter Einfluss der Stegbreite ermittelt. Entsprechend erfolgt die Auswahl sinnvoller Stegbreiten über die weiter unten dargestellte Betrachtung von Druckabfällen und Reaktandenkonzentrationen mittels CFD-

Simulation, während die Identifikation bestgeeigneter Kanalbreiten über die hier dargestellte FEM-Studie erfolgt.

Weiterhin wurde –ebenfalls mit negativem Ergebnis- der Einfluss der Konstellation „Kathodenkanal gegenüber Anoden-Steg“ geprüft. Damit ist es ausreichend, im Rahmen der Studie die Konstellation einer symmetrischen Kanal-Steganordnung unter Variation der Kanalbreite zu betrachten.

In der Ergebnisdarstellung der FEM-Studie für verschiedene Kanalbreiten sind die resultierenden Spannungen im Bereich von 0 – 2 MPa wiedergegeben (Abbildung 63). Dargestellt werden der Referenzfall ($\Delta p_{\text{An-Ka}} = 0 \text{ bar}$) sowie zwei Druckdifferenzwerte: $\Delta p_{\text{An-Ka}} = 3 \text{ bar}$ sowie der Auslegungsgrenzfall ($\Delta p_{\text{An-Ka}} = 5 \text{ bar}$).

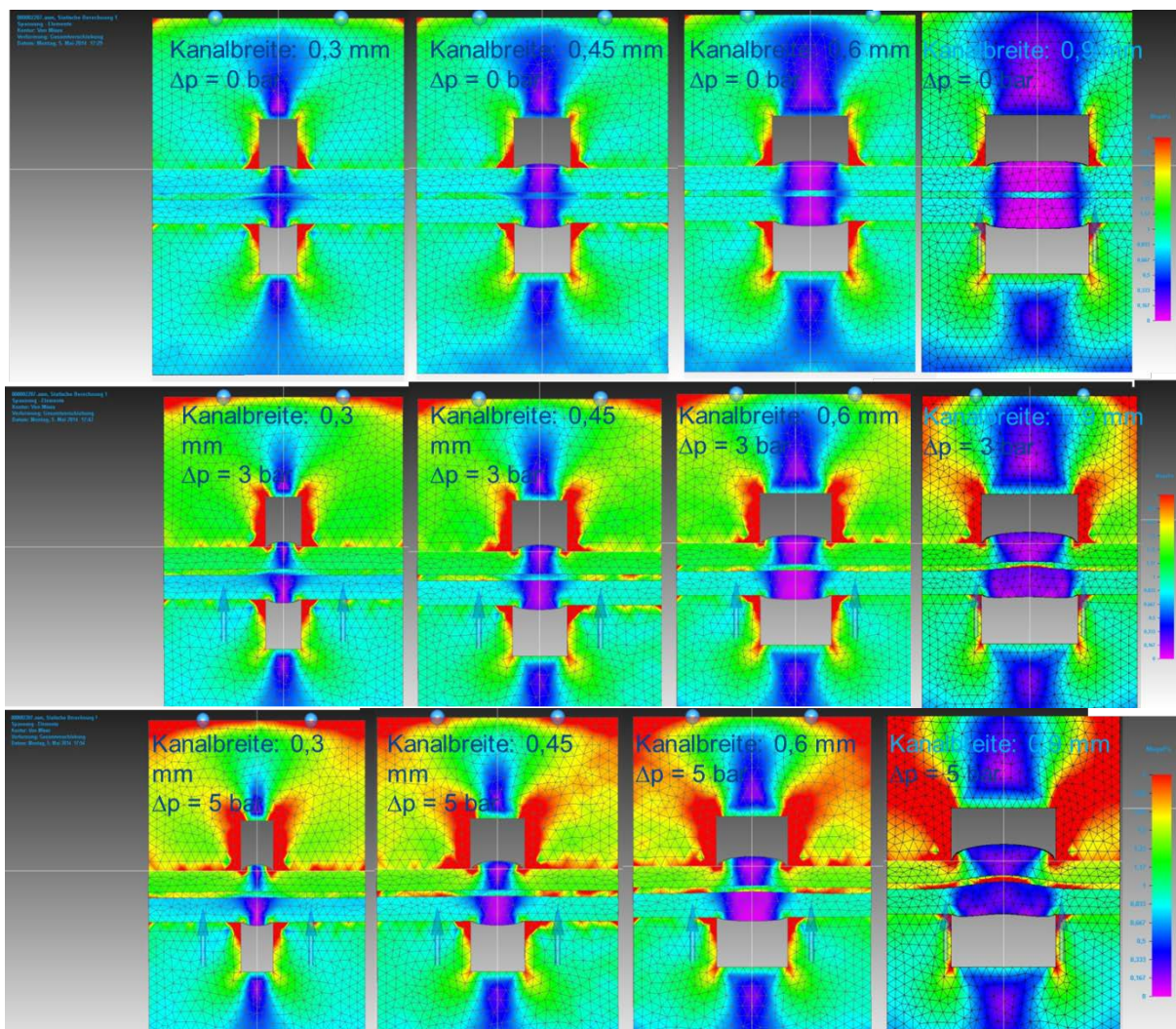


Abbildung 63: Resultierende Spannungsverteilungen für die Standard-GDL bei 0, 3 und 5 bar Differenzdruck

Aus Abbildung 63 ist entnehmbar, dass die GDL im Referenzfall ($\Delta p_{\text{An-Ka}} = 0 \text{ bar}$) beginnend bei 0,6 mm und voll ausgebildet bei 0,9 mm Kanalbreite nur noch einer sehr geringen Spannung unterliegt. Aus dieser Betrachtung folgt eine sinnvolle Kanalbreite unterhalb von 0,9 mm. Die Betrachtung der Membran-Verspannung als lokale Spitzenwerte im Kanalbereich (Biegungs- und in Folge Dehnungsbeanspruchung) wird bei einer Druckdifferenz $\Delta p_{\text{An-Ka}} = 3 \text{ bar}$ bei einem Kanaldurchmesser von 0,9 mm sowie bei $\Delta p_{\text{An-Ka}} = 5 \text{ bar}$ bei einem Kanaldurchmesser von 0,6 mm erkennbar.

Damit sollte bei Einsatz einer Standard-GDL der Kanaldurchmesser nicht mehr als 0,6 mm betragen. In den folgenden Abbildungen 64-66 werden Ergebnisse für eine „harte“ GDL im Vergleich zu einer Standard-GDL gegenübergestellt.

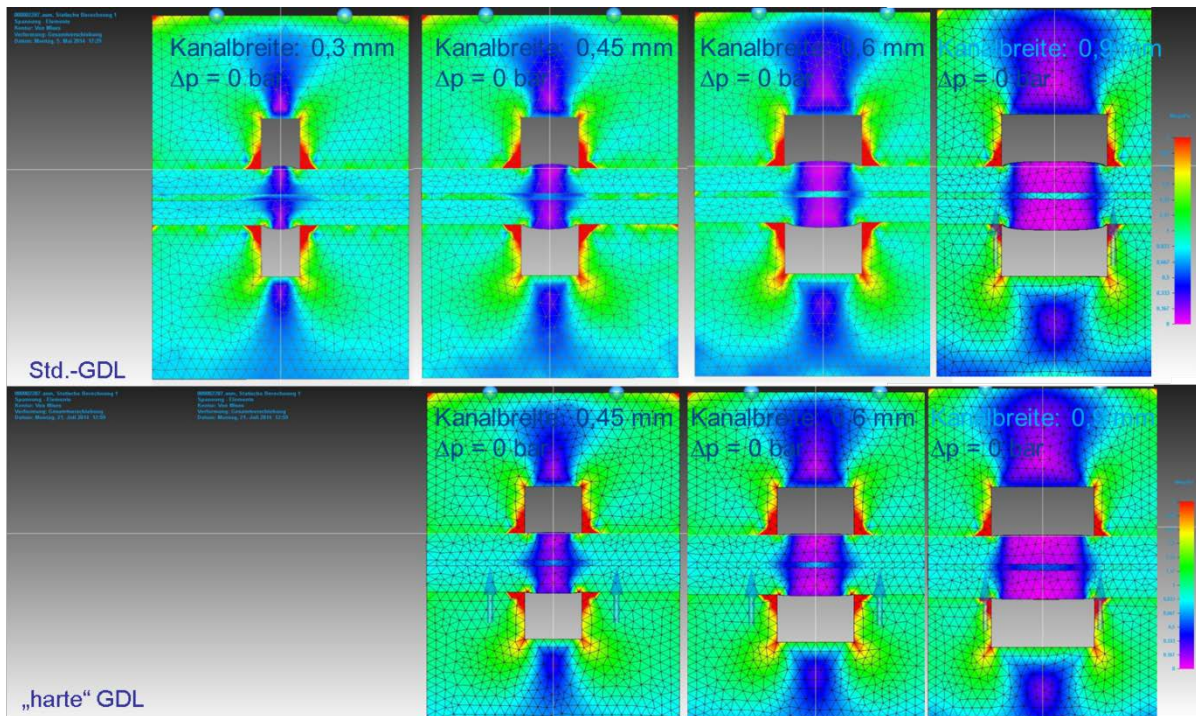


Abbildung 64: Resultierende Spannungsverteilungen für die Standard-GDL und die „harte“ GDL bei 0 bar Differenzdruck

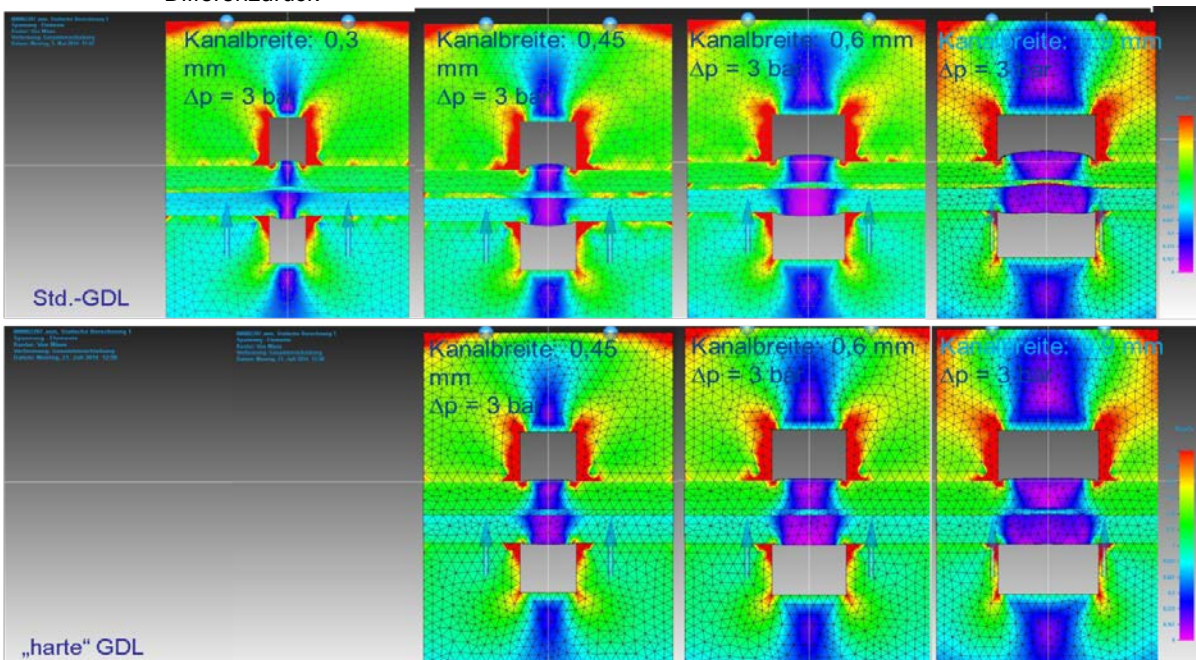


Abbildung 65: Resultierende Spannungsverteilungen für die Standard-GDL und die „harte“ GDL bei 3 bar Differenzdruck

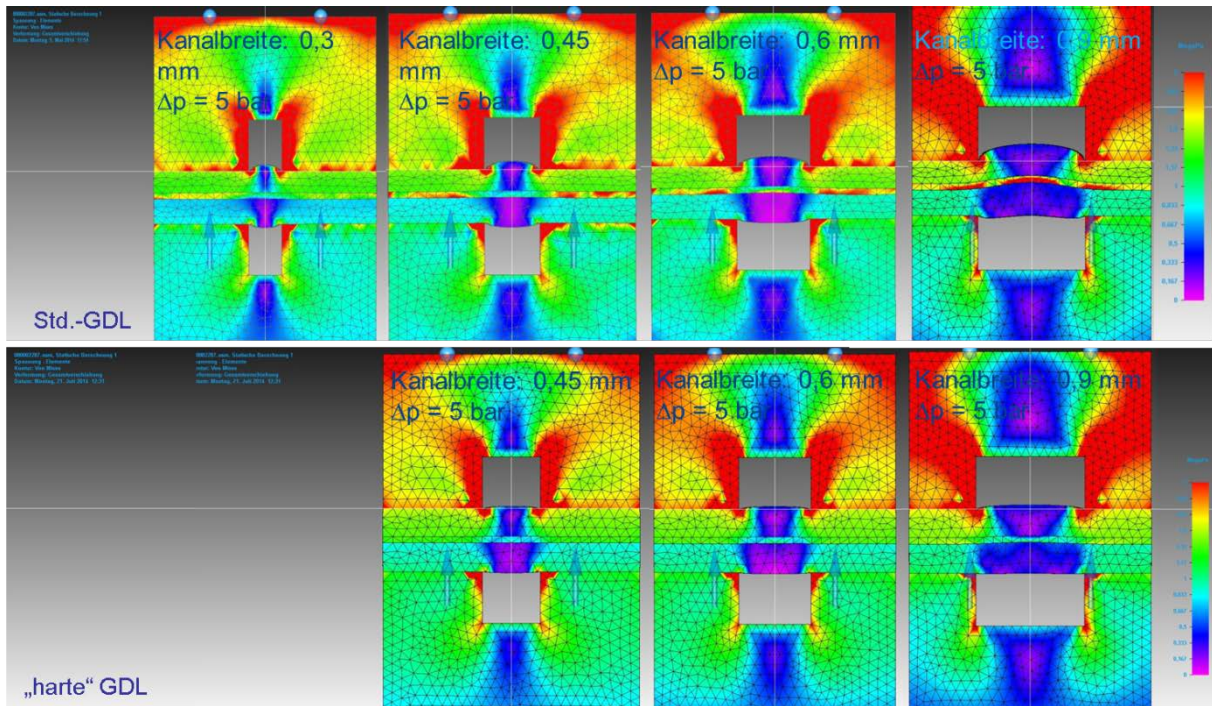


Abbildung 66: Resultierende Spannungsverteilungen für die Standard-GDL und die „harte“ GDL bei 5 bar Differenzdruck

Ein Vergleich der im Kanalbereich innerhalb der Membran auftretenden Spannungen zeigt bei der maximalen Druckdifferenz $\Delta p_{\text{ka}} = 5 \text{ bar}$ ein beginnendes lokales Maximum im Kanalbereich ab einer Kanalbreite von 0,9 mm für die harte GDL gegenüber 0,6 mm für die Standard-GDL.

Ergänzend wurde im Rahmen der FEM-Studie der Einfluss der GDL-Dicke für die harte GDL anhand der Dicken 235 μm und 350 μm untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen 67-68 zusammengefasst.

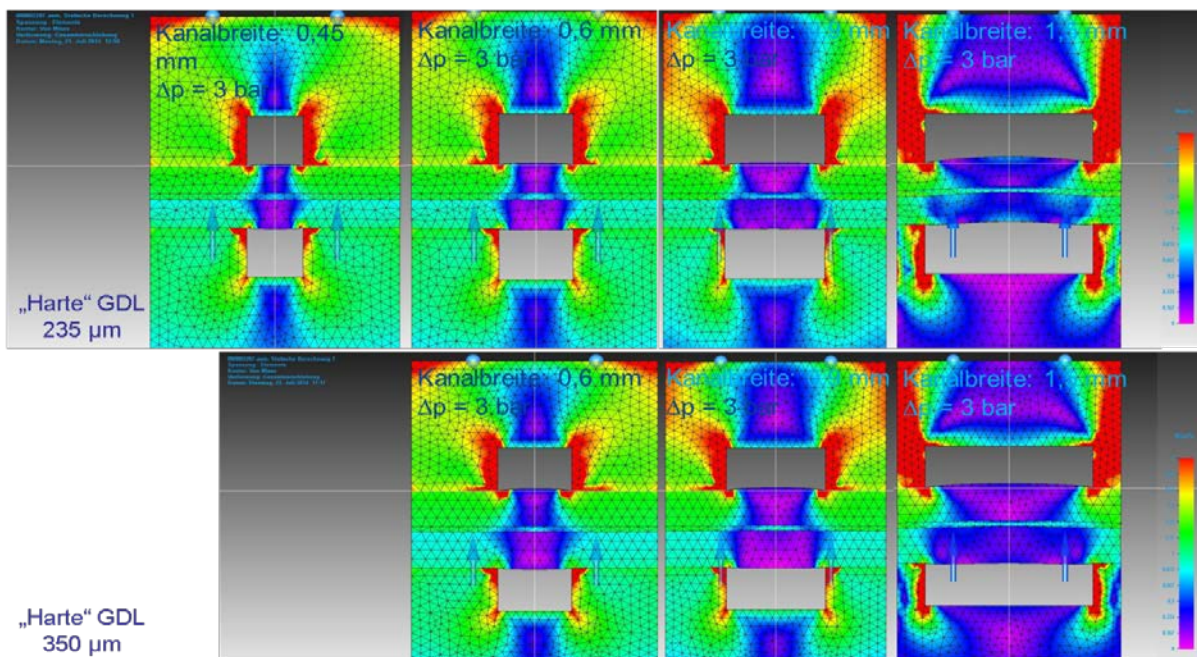


Abbildung 67: Resultierende Spannungsverteilungen für die „harte“ GDL bei 3 bar Differenzdruck und unterschiedlichen GDL-Dicken

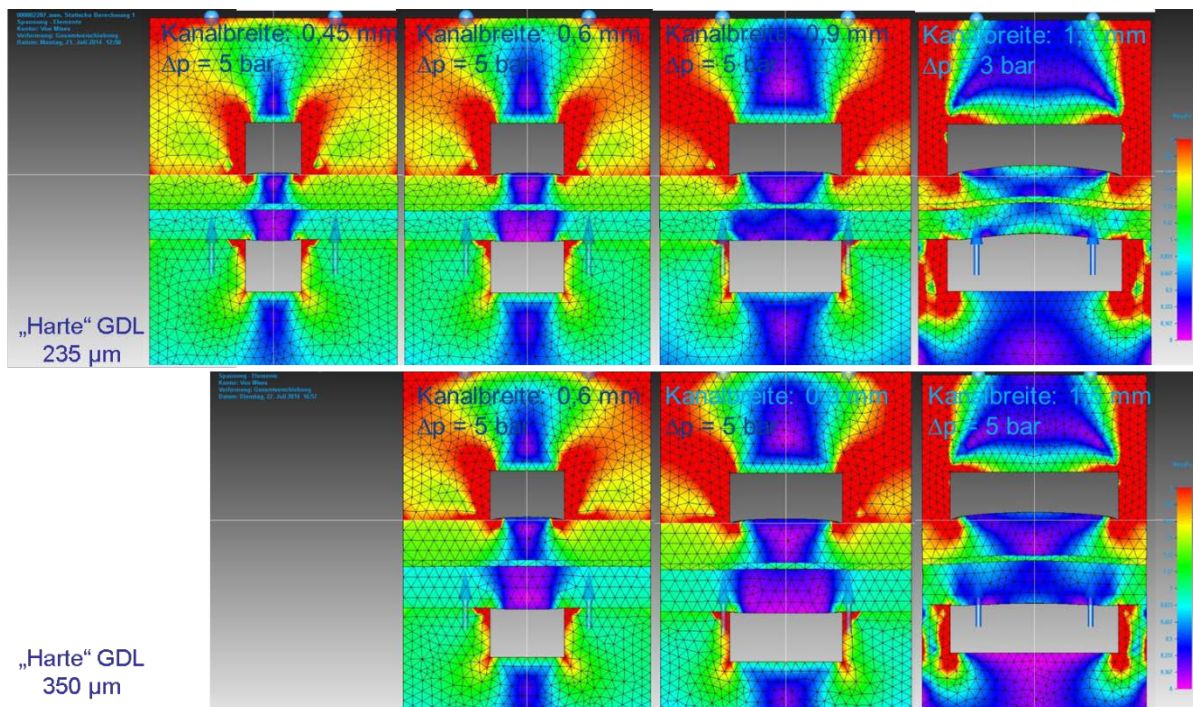


Abbildung 68: Resultierende Spannungsverteilungen für die „harte“ GDL bei 5 bar Differenzdruck und unterschiedlichen GDL-Dicken

Damit zeigt sich unter mechanischen Gesichtspunkten ein deutlicher Vorteil der harten GDL gegenüber der Standard-GDL sowie der dickeren gegenüber der dünneren GDL. Andererseits ist die harte GDL standardmäßig weder mit einer mikroporösen Schicht noch mit Teflonierung lieferbar, weshalb für die weiteren Untersuchungen eine Standard-GDL ausgewählt wurde.

Fazit: Als Gesamtergebnis der FEM-Studie wurde die maximale Kanalbreite unter dem Einsatz einer Standard-GDL für die weitere Verteilerfeldauslegung mit 0,6 mm definiert. Weitere funktionale Zusammenhänge zwischen maximaler Kanalbreite, Druckdifferenz und GDL-Daten wurden erarbeitet. Das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.19 CFD-Modellierung der bestgeeigneten Designs aus der FEM-Parameterstudie zur Ermittlung eines Kathodenflowields mit niedrigem Druckabfall und gleichmäßiger Medienverteilung/AP19-ZSW

■ Zielstellung

Im Rahmen dieses Arbeitspakets sollen ausgehend von den in AP 18 ermittelten und in Abschnitt 1.6 dargestellten Ergebnissen für einen Zellbetrieb mit dauerhaft erhöhten Druckdifferenzen und damit besonders einer atmosphärennahe betriebenen Kathode geeignete Medienverteilerfelder ermittelt werden.

■ Durchgeführte Arbeiten

Ausgehend von dem bei niedrigen Druckdifferenzen und erhöhtem Betriebsdruck im Vorläuferprojekt ermittelten Basisdesign werden hierzu in einer CFD-gestützten Studie Anoden- und Kathoden-Medienverteilerfelder untersucht und die sich hierbei als bestgeeignet

herausstellende Grund-Geometrie identifiziert und diese hinsichtlich ihrer erwartbaren Betriebsergebnisse optimiert. Diese Arbeiten werden sowohl für das Anoden- als auch für das Kathodenverteilerfeld durchgeführt.

■ Erzielte Ergebnisse

Anodenflowfield

Für das anodenseitige Verteilerfeld liegen bereits aus dem Vorläuferprojekt (FKZ 16594 N/1) Ergebnisse vor, welche unter dem Einsatz der im Rahmen dieses Projekts verwendeten GDL SGL 10 BB zu einer auf hohem Konzentrationsniveau sehr gleichmäßigen Methanolkonzentrationsverteilung führte (siehe Abbildung 69).

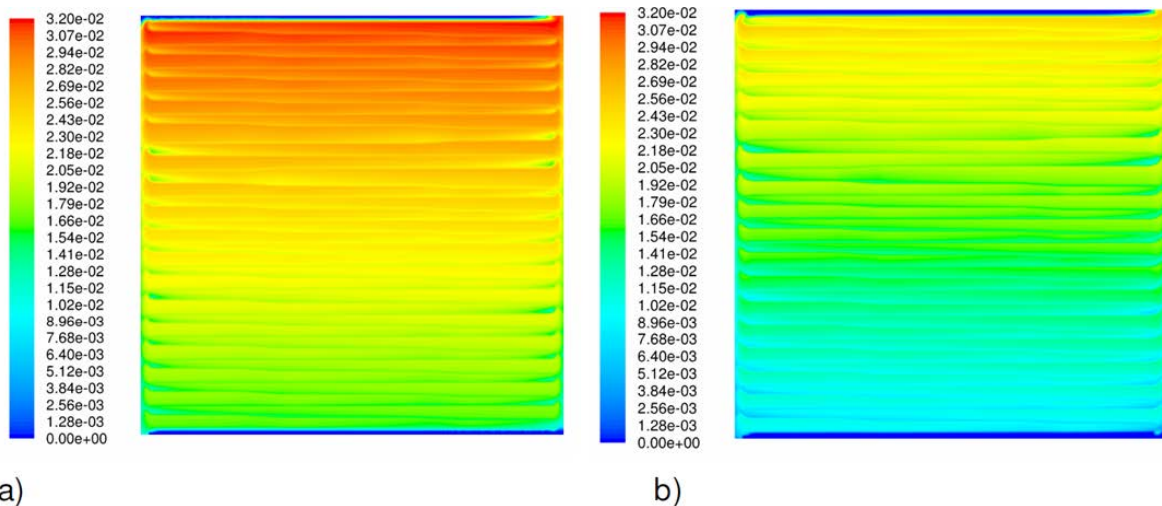
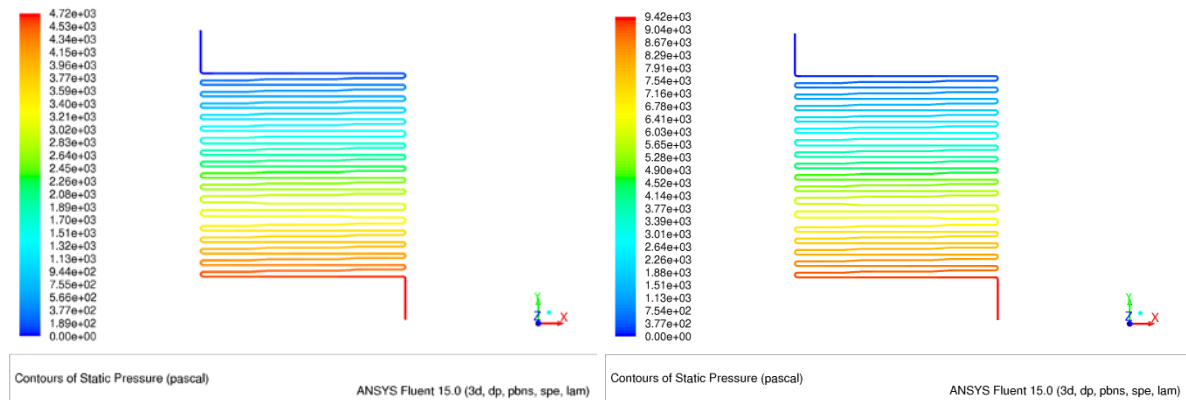
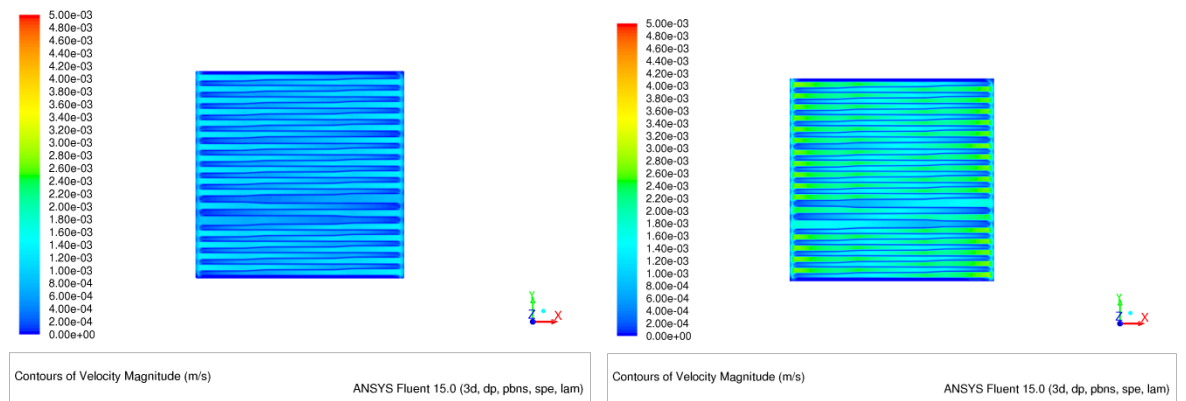


Abbildung 69: Methanol-Konzentrationsverteilung (Massen-%-Anteile) mit optimiertem Anodenflowfield in der Katalysatorschicht bei $i = 200 \text{ mA/cm}^2$ (a) und $i = 600 \text{ mA/cm}^2$ (b)

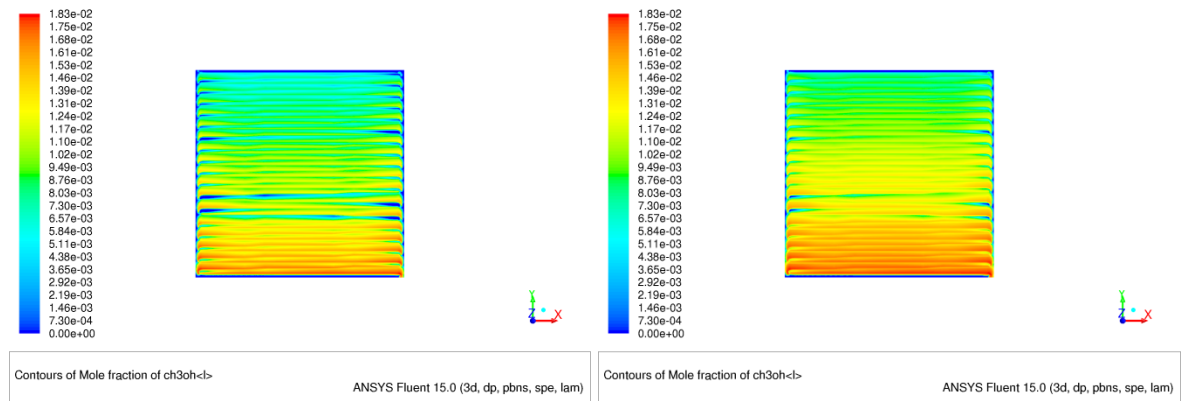
Das der abgebildeten Verteilerfeldgeometrie zugrunde liegende Design wurde zum Patent angemeldet (DE 102012 109080.7 "Medienverteilerfeldplatte mit erhöhter, homogener Stromdichteverteilung für eine Brennstoffzelle und eine solche enthaltende Brennstoffzelle"). Die ursprünglich verwendete Kanaltiefe betrug 1 mm. Im Rahmen des durchgeführten Projekts wurden die Rechnungen für eine heute übliche und verfügbare Standard-GDL (SGL 25 BC) wiederholt. In Abbildungen 70(a)-74(a) sind die resultierenden Druckabfälle, Strömungsgeschwindigkeiten und Reaktandenkonzentrationen wiedergegeben. Es zeigt sich insbesondere, dass die Reaktandenkonzentrationsverteilung bei der Ausgangskanaltiefe von 1 mm insbesondere in der Reaktionsschicht (Abbildung 74 a) ungleichmäßig ist und das Auftreten von Verarmungszonen zu beobachten ist. Aus diesem Grund wurde eine Kanaltiefenanpassung (0,7 mm anstelle von 1 mm) vorgenommen und die entsprechenden Simulationen erneut durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 70 b) bis Abbildung 74 b) dargestellt.



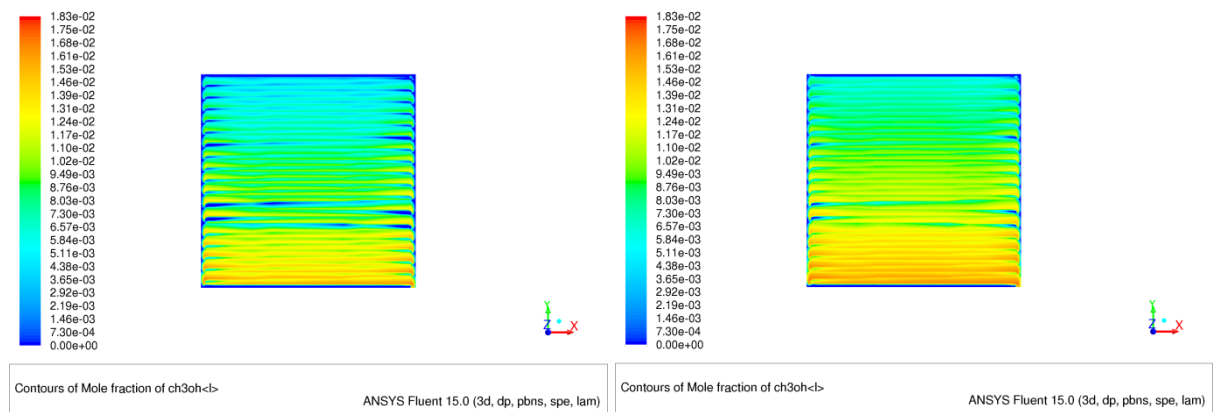
a) b)
Abbildung 70: Druckverteilung bei einer Kanaltiefe von 1 mm (a) sowie bei einer Kanaltiefe von 0,7 mm (b)



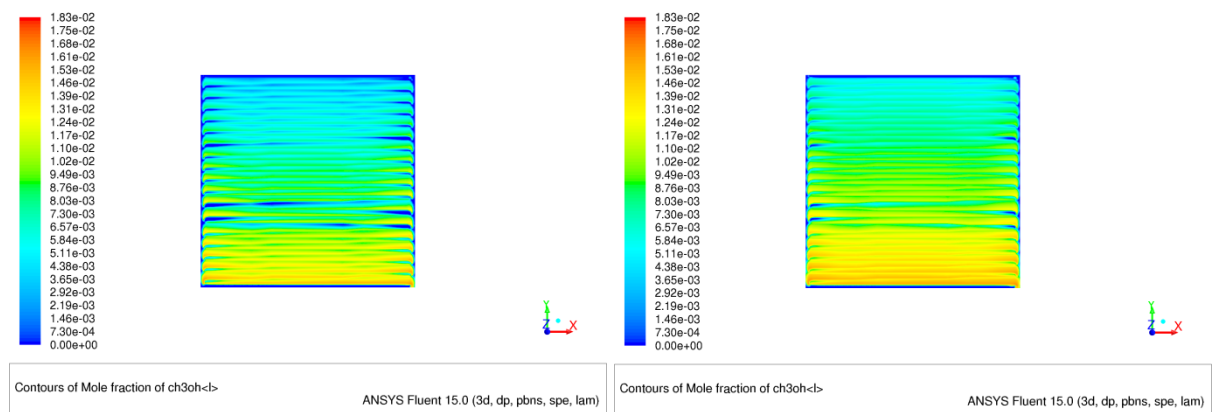
a) b)
Abbildung 71: Geschwindigkeitsverteilung im GDL-Substrat bei einer Kanaltiefe von 1 mm (a) sowie bei einer Kanaltiefe von 0,7 mm (b)



a) b)
Abbildung 72: Methanol-Konzentrationsverteilung im GDL-Substrat bei einer Kanaltiefe von 1 mm (a) sowie bei einer Kanaltiefe von 0,7 mm (b)



a) b)
Abbildung 73: Methanol-Konzentrationsverteilung im GDL-MPL bei einer Kanaltiefe von 1 mm (a) sowie bei einer Kanaltiefe von 0,7 mm (b)



a) b)
Abbildung 74: Methanol-Konzentrationsverteilung in der Reaktionsschicht bei einer Kanaltiefe von 1 mm (a) sowie bei einer Kanaltiefe von 0,7 mm (b)

Es zeigt sich, dass mittels der durchgeführten Geometrieanpassung eine vollständige Einsetzbarkeit der heute verfügbaren Standard-GDL SGL 25 BC erreicht werden konnte.

Kathode

Der überwiegende Teil der für dieses Projekt erforderlichen Anpassungsarbeiten war auf der Kathodenseite zu leisten.

Der Grund hierfür besteht in der systemtechnisch sehr attraktiven, jedoch für die DMFC-Zelle in mehrfacher Hinsicht herausfordernden Betriebsweise mit einem hohen anodenseitigen und einem niedrigen kathodenseitigen Betriebsdruck:

- 1) Hohe kathodenseitige Drucklast durch Differenzdruck Anode-Kathode
- 2) Hohe Wasserdampf-Diffusion/Permeation von Anode zur Kathode
- 3) Niedriger O_2 -Partialdruck auf der Kathode durch atmosphärennahen Betrieb.

Dem Faktor 1) wurde, wie oben beschrieben, durch eine geeignete Kanalbreitenauslegung (bevorzugte und gleichzeitig maximale Kanalbreite von 0,6 mm) Rechnung getragen. Die Faktoren 2) und 3) beeinflussen den an der kathodenseitigen verfügbaren O_2 -Partialdruck. Ziel ist es, selbigen mittels einer geeigneten Verteilerfeld-Anordnung zu maximieren.

In einem ersten Schritt wurden aufgrund theoretischer Überlegungen zum Verhältnis von kanallängenspezifischen zum Gesamtdruckabfall über die Zelle die Grundgeometrien eines vielfach parallelisierten Verteilerfeldes mit zwei Umlenkungen als zielführend identifiziert. Ausgehend von einer Basisauslegung mit 0,6 mm Kanalbreite (Referenz-Flowfield), welches zunächst mittels CFD-Modellierung untersucht wurde, wurden zunächst zwei Fälle (V-förmige Kanalstruktur („Optimierung 1“) und schmale Kanalstruktur (0,4 mm Kanalbreite, im Folgenden nicht näher betrachtet) mit gegenüber dem Standarddesign verringerten Kathodenkanalquerschnitten betrachtet. In beiden Fällen zeigten die Simulationsbetrachtungen gute Ergebnisse hinsichtlich der Reaktandenkonzentration, welche jedoch mit einem erheblich über dem Zielwert von 100 bis 200 mbar liegenden Druckabfall verbunden waren. Daraufhin wurde eine möglicherweise geeignete modifizierte Grundgeometrie ermittelt, welche zum Ziel hat, bei einem noch niedrigen Druckabfall eine hohe und möglichst gleichmäßige Reaktandenkonzentration zu erreichen.

In den folgenden Abbildungen werden die Ergebnisse der Flowfieldvarianten:

- Basis: 23-er Mäander mit rechteckigen Querschnitten und 0,5 mm Kanaltiefe
- Optimierung 1: 23-er Mäander mit V-Profil, durchströmt von kleinen zu großen Querschnitten
- Optimierung 2.0: Wie Basis, jedoch jeder 2. Kanal im Zu- und Abstrom geblockt. Im Zustrom die geraden, im Abstrom die ungeraden Kanalnummern
- Optimierung 2.1: Wie Optimierung 1, jedoch ebenfalls jeder 2. Kanal im Zu- und Abstrom geblockt. Im Zustrom die geraden, im Abstrom die ungeraden Kanalnummern dargestellt.

Für die Durchführung der Simulationen wurden die folgenden Randbedingungen angesetzt:

Simulationsparameter:

- $P = 2,0 \text{ bar}_i$
- $T = 130 \text{ °C}$;
- trockene Luft (O_2 , N_2)
- $i = 600 \text{ mA/cm}^2$
- $X_{\text{Kathode}} = 0,5$
- Drag-Koeffizient (H_2O pro Proton) = 6 als zusätzlicher Wasserdampfquellterm

GDL-Daten

- SGL 25 BC
- 108 μm Substrat
(Permeab.: $2,42 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ in plane(z); $2,87 \cdot 10^{-12}$ through plane (x,y); $\varepsilon = 0,76$)
- 80 μm MPL
(Permeab.: $4,88 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ in und through plane; $\varepsilon = 0,53$)

Reaktionsschicht

- Dicke: $8 \mu\text{m}$
- Strukturparameter entsprechend der MPL

Die entsprechenden Simulationsergebnisse sind in den folgenden Abbildungen (75,76) wiedergegeben:

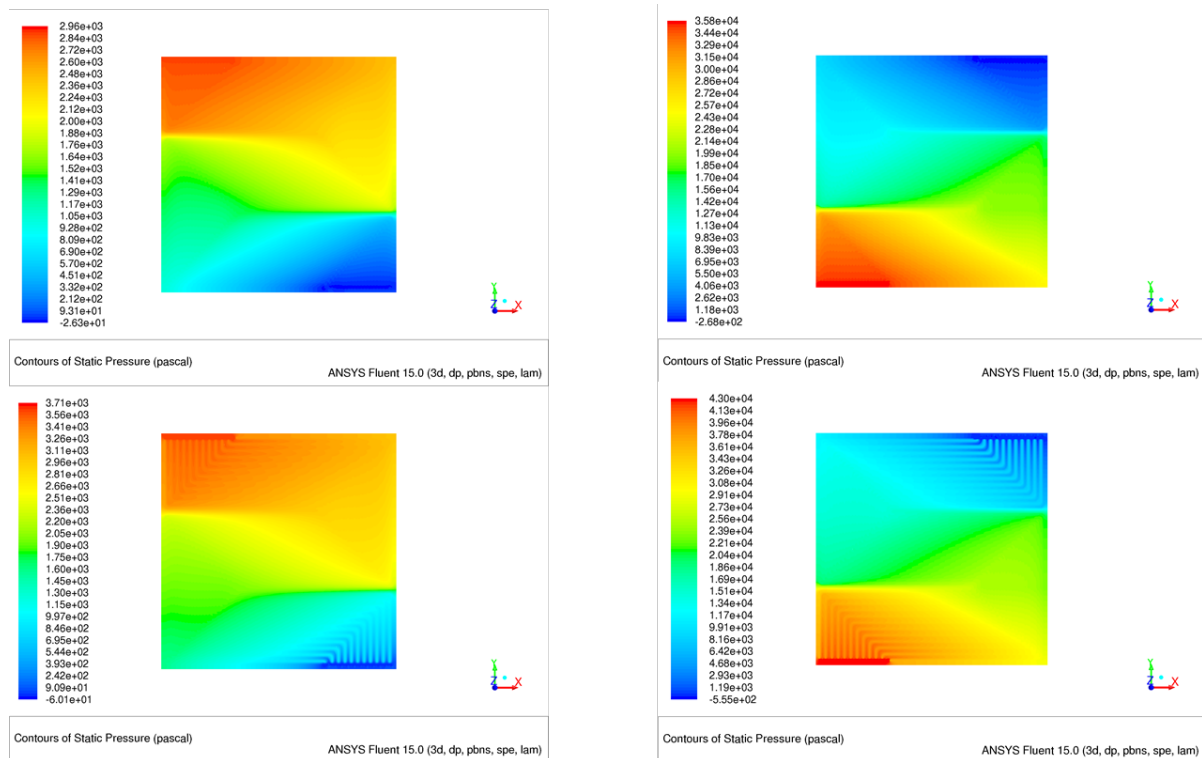


Abbildung 75: Kathodenseitige Druckabfälle für verschiedene Verteilerfeldvarianten: links oben = Basis, links unten = Optimierung 2.0, rechts oben = Optimierung 1, rechts unten = Optimierung 2.1

Es zeigt sich, dass durch den Ersatz der rechteckigen Grundgeometrie („Basis“) durch eine V-förmige Kanalgeometrie mit entsprechend vermindertem Kanalquerschnitt eine erhebliche Steigerung des Druckabfalls in der Zelle (358 mbar für „Optimierung 1“ gegenüber 29,6 mbar „Basis“) auftritt. Die zusätzlich angebrachten ausgangs- bzw. ausgangs- und eingangsseitig angebrachten Strömungsverengungen führen nur zu einer geringen zusätzlichen Steigerung des Druckabfalls gegenüber den jeweiligen Grundvariante (z.B. 430 mbar bei „Optimierung 2“ gegenüber 358 mbar bei „Optimierung 1“). In Abbildung 76 sind die entsprechenden Sauerstoff-Konzentrationsverteilungen in der Kathoden-Katalysatorschicht wiedergegeben.

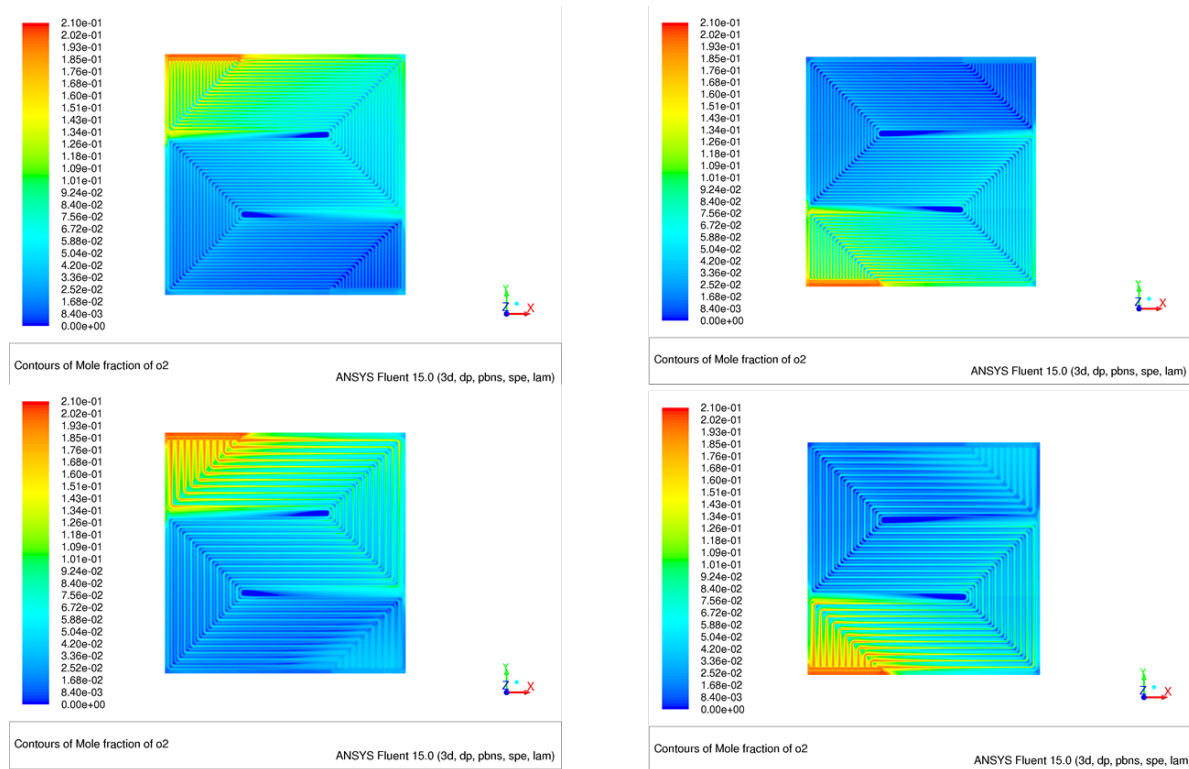


Abbildung 76: O₂-Konzentrationsverteilung in der Kathoden-Katalysatorebene für verschiedene Verteilerfeldvarianten: links oben = Basis, links unten = Optimierung 2.0, rechts oben = Optimierung 1, rechts unten = Optimierung 2.1

Man stellt fest, dass bei den optimierten Varianten eine deutlich erhöhte Sauerstoffkonzentration vor allem in den eingangs- und ausgangsnahen Bereichen erreicht werden kann. Aus diesem Grund wurden weitere Simulationsrechnungen mit unterschiedlichen Abständen und Tiefen der Einschnürungen betrachtet. Die zugehörigen Randbedingungen wurden wie folgt gewählt:

- Kanalbreiten 0.4 und 0.6 mm (dargestellt)
- Stegreiten 1 und 0.8 mm (dargestellt)
- Kanaltiefe 0.8 mm
- Aktivfläche 99.8 cm²
- Stromdichte 0.6 A/cm²
- Druck 1 bar_a
- Temperatur 403 K T = 130°C
- X_{Kathode} 50%
- trockene Gase
- ε_{Kat} 0.55
- ε_{MPL} 0.55
- ε_{Substrat} 0.70
- (k_{X,Y})_{Kat} 6.9x10⁻¹² m²
- (k_{X,Y})_{MPL} 6.9x10⁻¹² m²

- $(k_{x,y})_{\text{Substrate}} \quad 2.22 \times 10^{-11} \text{ m}^2$
- $(k_z)_{\text{Kat}} \quad 6.9 \times 10^{-12} \text{ m}^2$
- $(k_z)_{\text{MPL}} \quad 6.9 \times 10^{-12} \text{ m}^2$
- $(k_z)_{\text{Substrat}} \quad 2.22 \times 10^{-11} \text{ m}^2$

In den folgenden Abbildungen (77,78) sind die entsprechenden Ergebnisse für einen Abstand der Einschnürungen von 2 cm („Optimierung 2.2.“: Wie Optimierung 2.0, jedoch jeder 2. Kanal in regelmäßigen Abschnitten querschnittsverengt) für die Einschnürungstiefen von 90 und 75 % dargestellt.

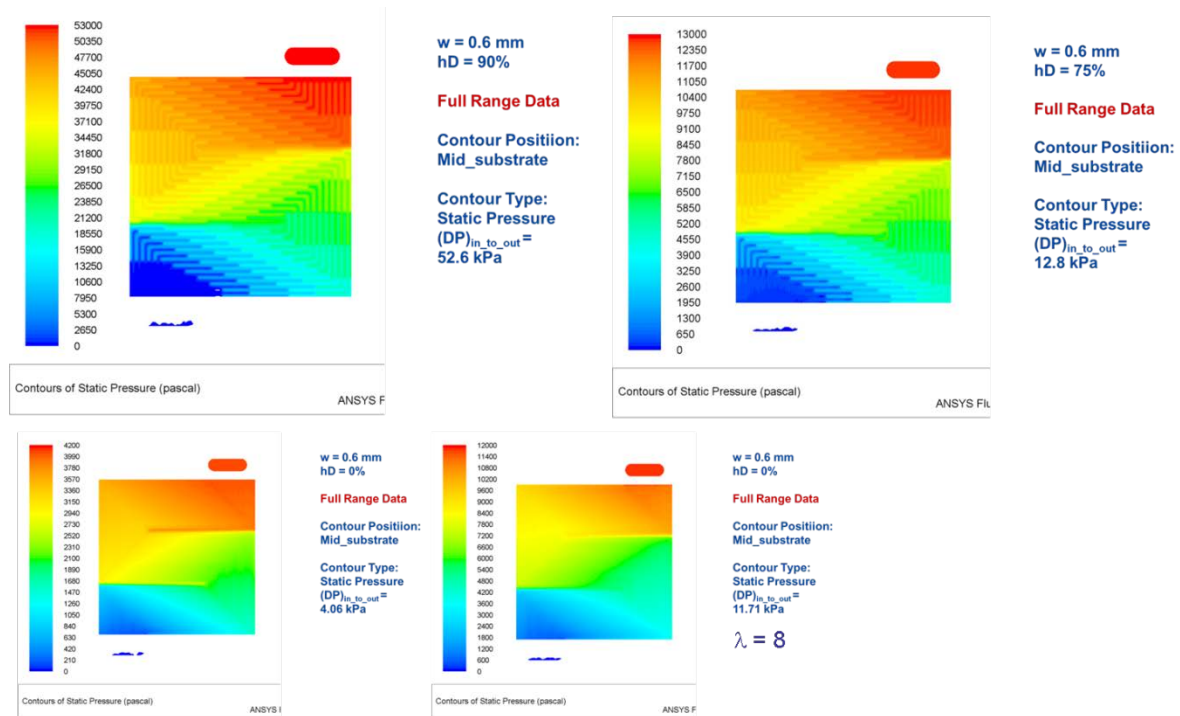


Abbildung 77: Kathodenseitige Druckabfälle für verschiedene Verteilerfeldvarianten „Optimierung 2.2.“: links = 90 % Einschnürungstiefe, rechts oben = 75 %, rechts unten = Referenzflowfield (ohne Einschnürungen, $\lambda = 8$)

Es zeigt sich (Abbildung 77), dass die Erhöhung der Einschnürungstiefe von 75 auf 90% zu einem drastischen Anstieg des Druckabfalls von 130 auf 530 mbar führt, was nur durch einen entsprechend erwartbaren Leistungsanstieg zu rechtfertigen wäre. Ergänzend wird das Verhalten des Referenzflowfields bei einem drastisch erhöhten Stoichiometriefaktor ($\lambda = 8$ anstelle von $\lambda = 2$) betrachtet. In diesem Fall ergibt sich mit 120 mbar ein vergleichbarer Druckabfall wie bei Optimierung 2.2 mit 75 % Einschnürungstiefe ($\Delta p = 130 \text{ mbar}$).

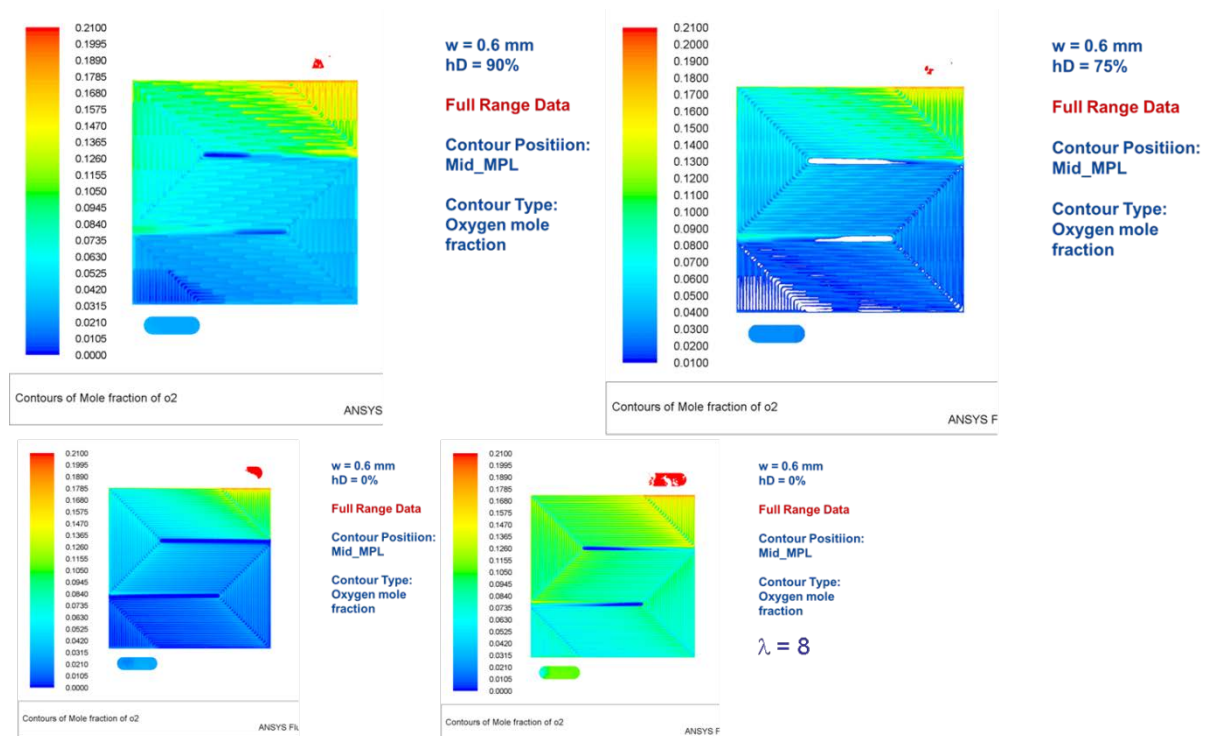


Abbildung 78: O_2 -Konzentrationsverteilung in der Kathoden-MPL-Ebene für verschiedene Verteilerfeldvarianten: links oben= 90 % Einschnürungstiefe, rechts oben = 75 %, links unten = Referenzflowfield (ohne Einschnürungen, $\lambda = 2$), rechts unten = Referenzflowfield (ohne Einschnürungen, $\lambda = 8$)

Aus der Abbildung 78 folgt, dass die O_2 -Konzentration in allen Fällen gegenüber dem Referenzfall deutlich erhöht ist. Am stärksten fällt diese Erhöhung bei dem Referenzflowfield mit $\lambda = 8$ aus. Hier wäre jedoch gegenüber mit Referenzfall mit einem ca. 12-fach erhöhtem Hilfsenergiebedarf für die Luftverdichtung zu rechnen, sowie auch gegenüber dem Fall „Optimierung 2.2 mit 75 % Einschnürungstiefe“ immer noch mit einem fast 4-fach erhöhten Hilfsenergiebedarf.

Da der Fall „Optimierung 2.2 mit 90 % Einschnürungstiefe“ ebenfalls zu einem etwa 12-fach erhöhten Hilfsenergiebedarf führt, werden diese Fälle trotz einer erheblichen Erhöhung der lokalen Sauerstoffkonzentration im MPL-Bereich nicht weiter betrachtet und die weitere Optimierung basierend auf der Grundgeometrie „Optimierung 2.2 mit 75 % Einschnürungstiefe“ durchgeführt.

In der folgenden Abbildung 79 wird der Gradient in Richtung Kanal→GDL-Substrat→MPL dargestellt.

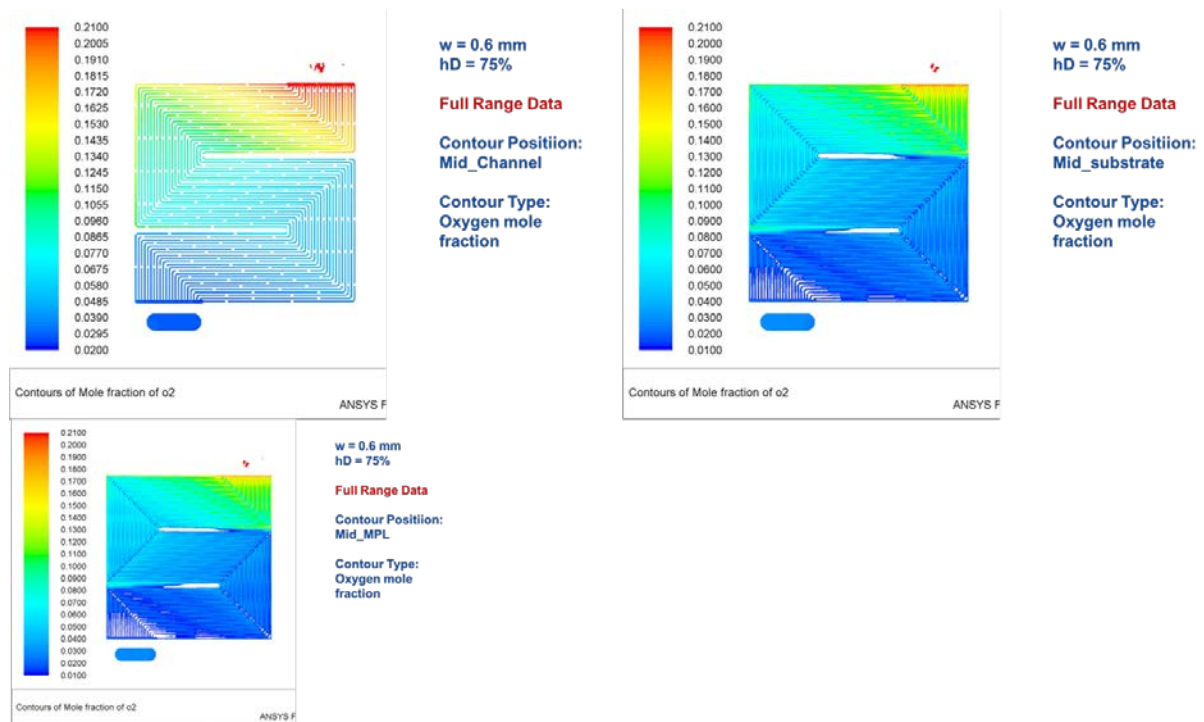


Abbildung 79: O₂-Konzentrationsverteilung in der Kathodenkanal-, GDL-Substrat- und MPL-Ebene

Aus Abbildung 80 ist zu entnehmen, dass die lokale Sauerstoffkonzentration auch im Kanalbereich ausgangsseitig stark erniedrigt ist. So ist im Bereich der letzten Umlenkung im Kanal eine O₂-Konzentration von etwa 6,5 %, im GDL-Substrat eine solche von ca. 3 % und im MPL-Bereich eine Konzentration von etwa 2,5 % zu beobachten. Diese Konzentrationen stehen in ursächlichem Zusammenhang mit dem hohen Wasser(dampf)transport von der Kathode zur Anode (e-drag + Diffusion). Der gewählte Optimierungsansatz besteht daher in der Gewährleistung einer möglichst hohen konvektiven Stegüberströmung, um so trotz eines gegenläufigen Wasserdampfstroms auch im Substratbereich der GDL eine möglichst hohe O₂-Konzentration zu gewährleisten. Wie Abbildung 50 entnommen werden kann, wird insbesondere im ausgangsnahen Bereich eine erhöhte Stegüberströmung im Geschwindigkeitsbereich zwischen 15 und 25 cm/sec erreicht.

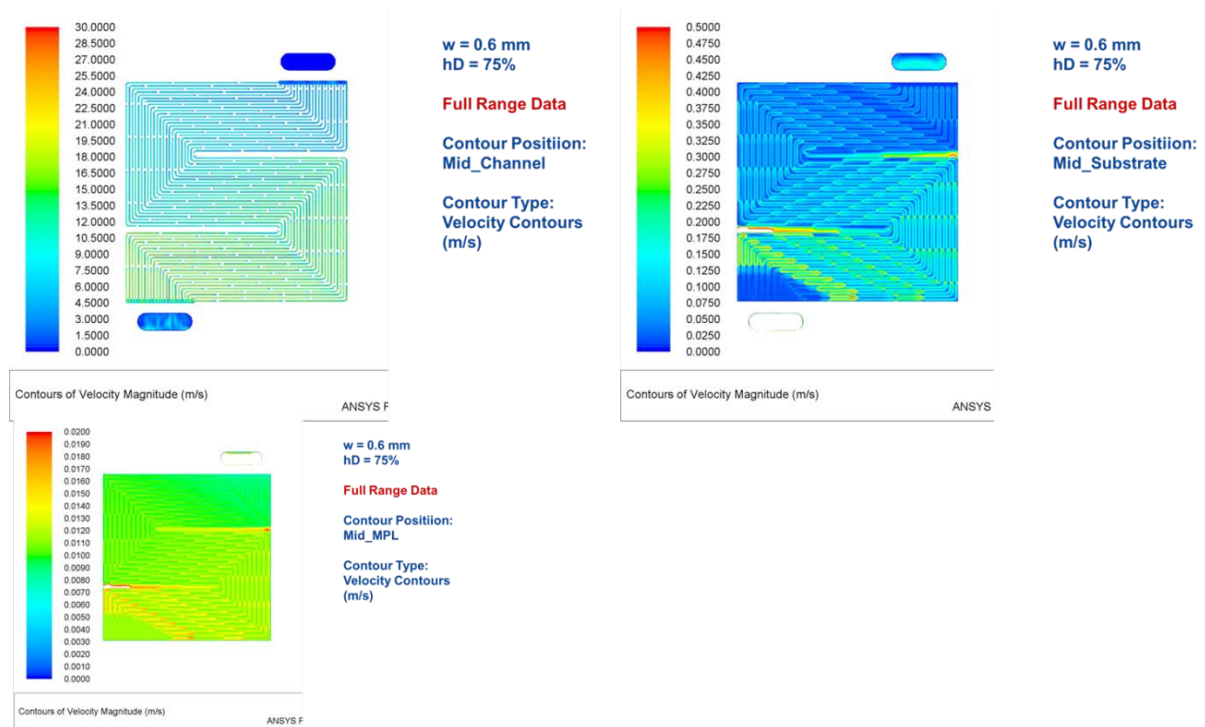


Abbildung 80: O₂-Konzentrationsverteilung in der Kathodenkanal-, GDL-Substrat- und MPL-Ebene

Da die Strömungsgeschwindigkeit über die gesamte Strecke zwischen den Einschnürungen sehr gleichmäßig ist, ist voraussichtlich eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den Einschnürungen und damit eine weitere Verminderung des Druckabfalls möglich. Basierend auf den dargestellten Ergebnissen wurden daher folgende Ansätze für die weitere Optimierung gewählt:

- Beschränkung der Einschnürungen auf ca. 2/3 des Verteilerfelds
- Festlegung auf 75% Einschnürungshöhe
- Verdoppelung des Einschnürungsabstands
- Integration existierender Lösungen zur Konzentrationsverbesserung im umlenkungsnahen Bereich des Mäandergrenzstegs

In den folgenden Abbildungen (81,82) sind die Simulationen dieses Auslegungsfalls im Vergleich zu „Optimierung 2.2“ wiedergegeben.

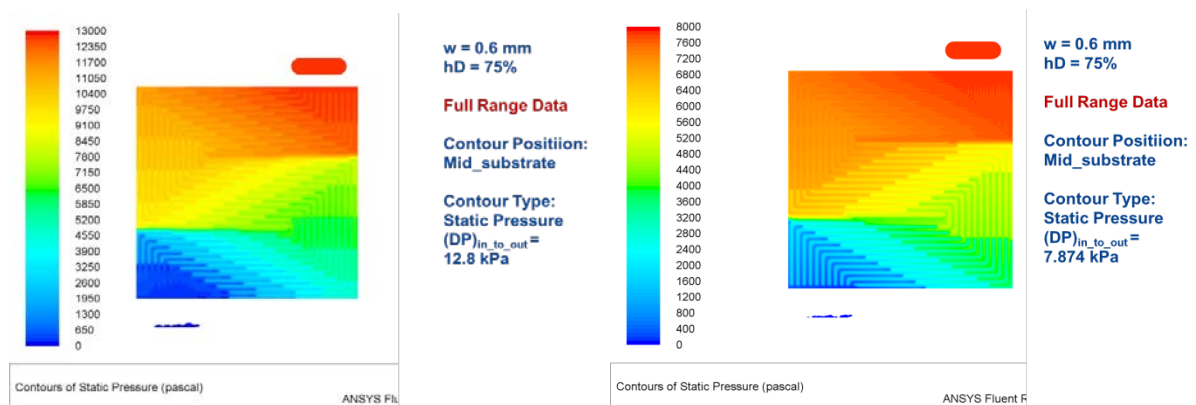


Abbildung 81: Kathodenseitige Druckabfälle für die Verteilerfeldvarianten „Optimierung 2.2“ (links) sowie für den Auslegungsfall (rechts)

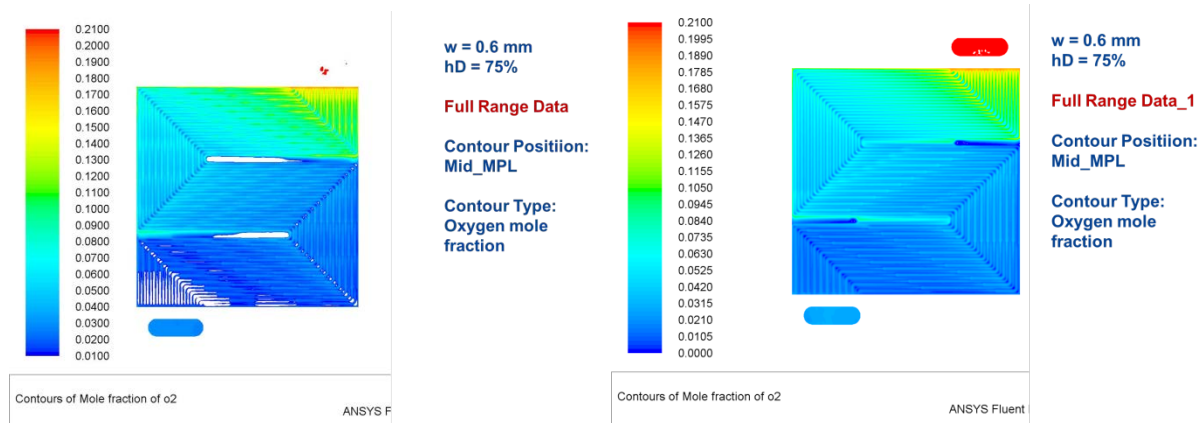


Abbildung 82: O₂-Konzentrationsverteilung in der Kathoden-MPL-Ebene für die Verteilerfeldvarianten „Optimierung 2.2“ (links) sowie für den Auslegungsfall (rechts)

Die aus den Abbildungen entnehmbaren Simulationsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 17: Simulationsergebnisse für den Referenzfall, Optimierung 2.2 und den Auslegungsfall

	c(O ₂) min Substrat / % *	c(O ₂) max MPL / %	c(O ₂) min MPL / %	Δp Zelle / mbar	Δp Zelle / mbar +
Referenz	1	3,5	1	40,6	31
Optimierung 2.2	2	3,7	1,5	128	95
Auslegungsversion	1,8	4	1,5	78,7	70

* = Zwischen Parallelkanälen, in Höhe zweiter Umlenkung, ohne Mäandergrenzstege
 + = Am Beginn der Einschnürungen bei der Auslegungsversion

Es zeigt sich dass die hinsichtlich Druckabfall optimierte Auslegungsversion gegenüber der entsprechenden Daten für „Optimierung 2.2“ bei vergleichbarer Sauerstoffkonzentration in der MPL einen wesentlich verminderten Druckabfall (Faktor 0,61) aufweist.

Basierend auf dem simulierten Design „Auslegungsversion“ wurde die finale CAD-Zeichnung, die Musterfräsungen sowie nach Adaption das Werkzeug und die ersten Musterplatten erstellt bzw. hergestellt.

Fazit: Mittels der CFD-Modellierung verschiedener Anoden- und Kathodendesigns wurde eine optimierte anoden- und kathodenseitige Verteilerfeldgeometrie erarbeitet. Das Ziel des Arbeitspakets wurde erreicht.

2.20 Entwicklung und Herstellung von neuartigen Bipolarplatten (BPP) für eine optimale Abstützung der MEA, Sauerstoffversorgung der Kathode und Wasserdampfabfuhr/AP20-ZSW

■ Durchgeführte Arbeiten

- Anhand der Ergebnissen der CFD-Modellierung wurden neuartige Kathoden-BPP entwickelt und hergestellt

- Die neuen Kathoden-BPP wurde in 100 cm² 1-Zell-Stacks mit einer kommerziellen MEA ausführlich charakterisiert und getestet

- Erzielte Ergebnisse

Es wurde festgestellt, dass die neuartigen BPP-Designs durch eine gemäß den in AP18 erzielten Ergebnissen gewählten niedrigen Kanalbreite eine zuverlässige kathodenseitige Abstützung der MEA erzielen.

Die erste der eingesetzten neuen BPP-Varianten (V1) zeigte eine gegenüber der Referenz-BPP deutlich verbesserte Leistung, wies jedoch einen relativ hohen Druckabfall auf (ca. 620 mbar @ 2 NI/min). Die experimentell ermittelten Ergebnisse sind in Abbildung 83 dargestellt.

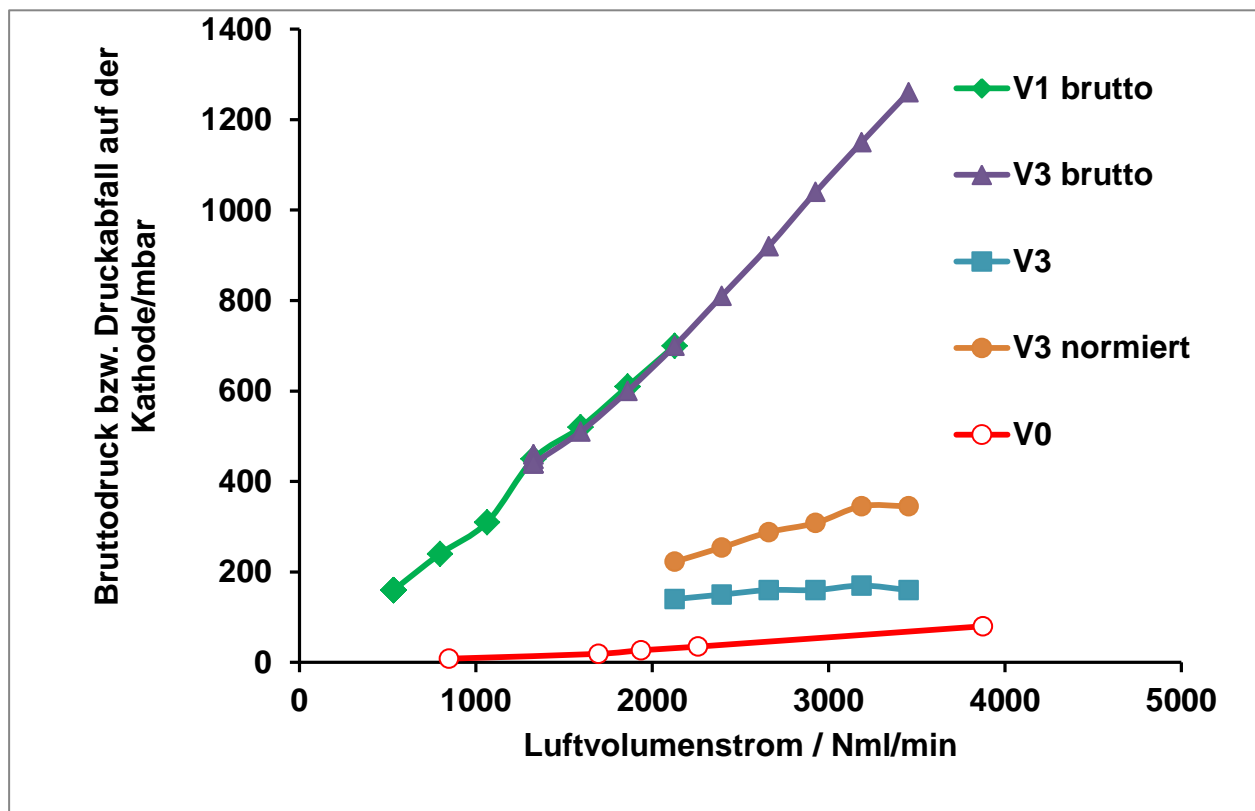


Abbildung 83: Experimentell ermittelte Druckabfallkennlinien für die Referenz- (V0) sowie die optimierten Kathoden-Bipolarplatten (V1, V3)
 T= 130°C, MEA: kommerziell, c(MeOH)= 1 M, pk= 1 bar (abs)

Die hergestellten BPP-Varianten V1 und V3 wurden hinsichtlich des Druckabfalls charakterisiert. Hierbei zeigte die Variante V3 gegenüber V1 einen wesentlich verminderten und nur mäßig über der Referenzvariante V0 liegenden Druckabfall (ca. 200mbar @ 2 NI/min). Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurde die Variante V3 für weitere Tests ausgewählt. Die relevanten experimentell ermittelten Strom-Spannungskennlinien sind in Abbildung 84 und Abbildung 85 zusammengefasst.

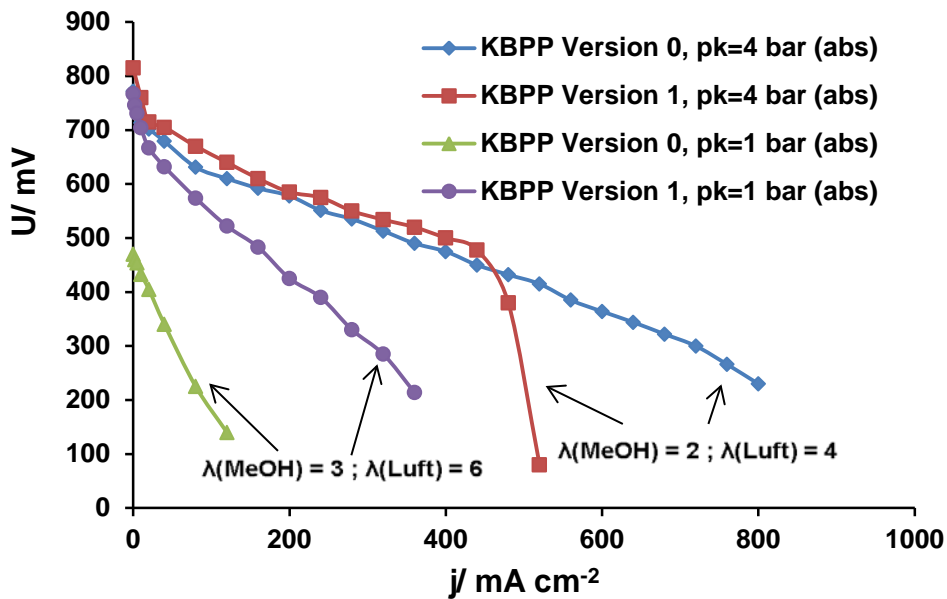


Abbildung 84: I-U-Kennlinien bei Einsatz der Referenz- (V0) sowie der optimierten Bipolarplatte (V1) für Messungen bei atmosphärischem Druck sowie bei 4 bar_a
 T= 130°C, MEA: kommerziell, c(MeOH)= 1 M, p_a= 2,8 bar_a

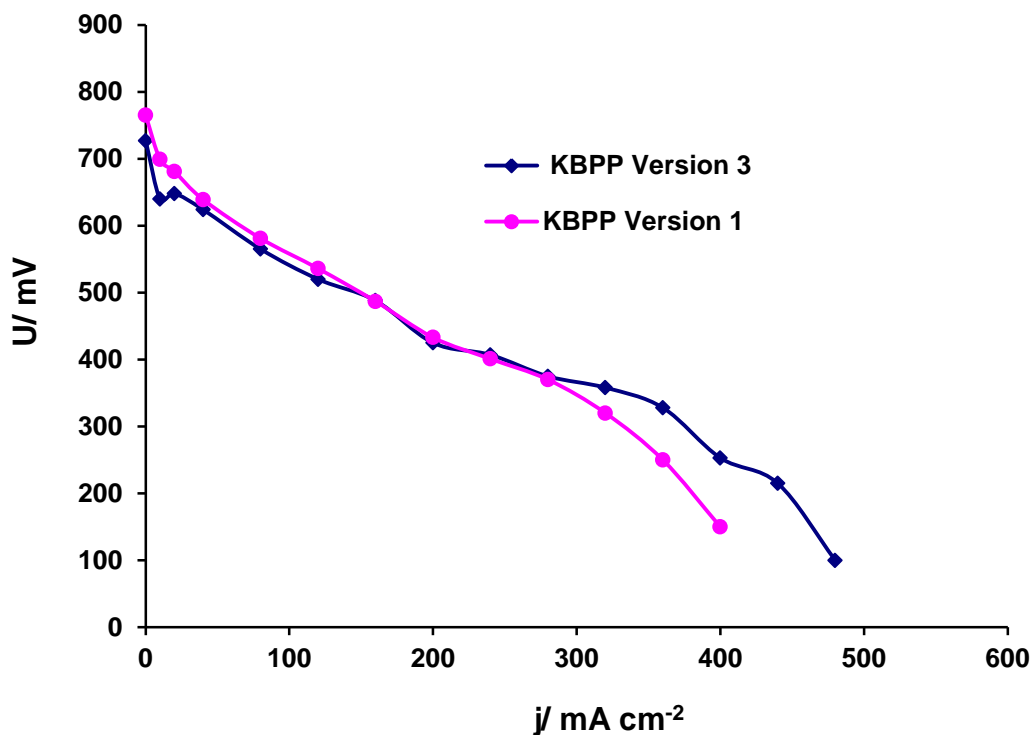


Abbildung 85: I-U-Kennlinien bei Einsatz der optimierten Bipolarplatten (V1 und V3) bei atmosphärischem Luftdruck
 T= 130°C, MEA: kommerziell, c(MeOH)= 1 M, p_a= 2,8 bar_a, p_k= 1 bar_a, λ(MeOH)= 2, λ(Luft)= 4

Die Testergebnisse zeigten eine vergleichbare Leistung mit den Bipolarplatten in den Versionen V1 und V3. Aufgrund des niedrigeren Druckabfalls der Version V3 wurde diese für die zeitlich parallel laufende weitere Betrachtung in den Simulationen ausgewählt. In diesen erfolgte eine weitere Optimierung hinsichtlich Leistung und Druckabfall (AP 19, siehe oben).

Basierend auf dem ebendort beschriebenen simulierten Design „Auslegungsversion“ wurde die finale CAD-Zeichnung, die Musterfräsungen sowie nach Adaption das Werkzeug und die ersten Musterplatten erstellt bzw. hergestellt.

Fazit: Ausgehend von den Modellierungs- und Versuchsergebnissen (AP 19) wurde eine optimierte Anoden- und Kathodenverteilerfeldgeometrie (CAD) erarbeitet. Entsprechende Musterplatten sowie das Werkzeug zur Herstellung von Bipolarplatten wurde erstellt. Über den ursprünglichen Projektplan hinaus wurden erste Musterplatten geprägt und ein 4-zelliger Stack hergestellt. Das Ziel des Arbeitspakets wurde übertroffen.

2.21 Herstellung eines 5-zelligen Stacks zur Design-Verifizierung/AP21-ZSW

■ Erzielte Ergebnisse

- Es wurde festgestellt, dass ein neuartiges BPP-Design mit einer Kanalbreite von maximal 0,6 mm eine zuverlässige kathodenseitige Abstützung der MEA bietet.
- Die Sauerstoffversorgung der Kathode wird bei $p_k=1$ bar (abs) und $T=130^\circ\text{C}$ mit neuem BPP-Design signifikant besser als mit BPP aus dem Vorlaufprojekt.
- Der Betrieb mit kathodenseitig atmosphärischem Druck ist problemlos möglich. Es gibt eine normale Ruhespannung und die Aufnahme der I-U-Kennlinie ist unproblematisch möglich.
- Die Ergebnisse sind vollständig von 25 cm^2 auf 100 cm^2 Aktivfläche skalierbar. Darüber hinaus ist eine deutliche Spannungszunahme gegenüber den entsprechenden Daten mit 25 cm^2 Aktivfläche feststellbar.
- Die optimale Betriebstemperatur liegt mit neuer BPP bei ca. 100°C

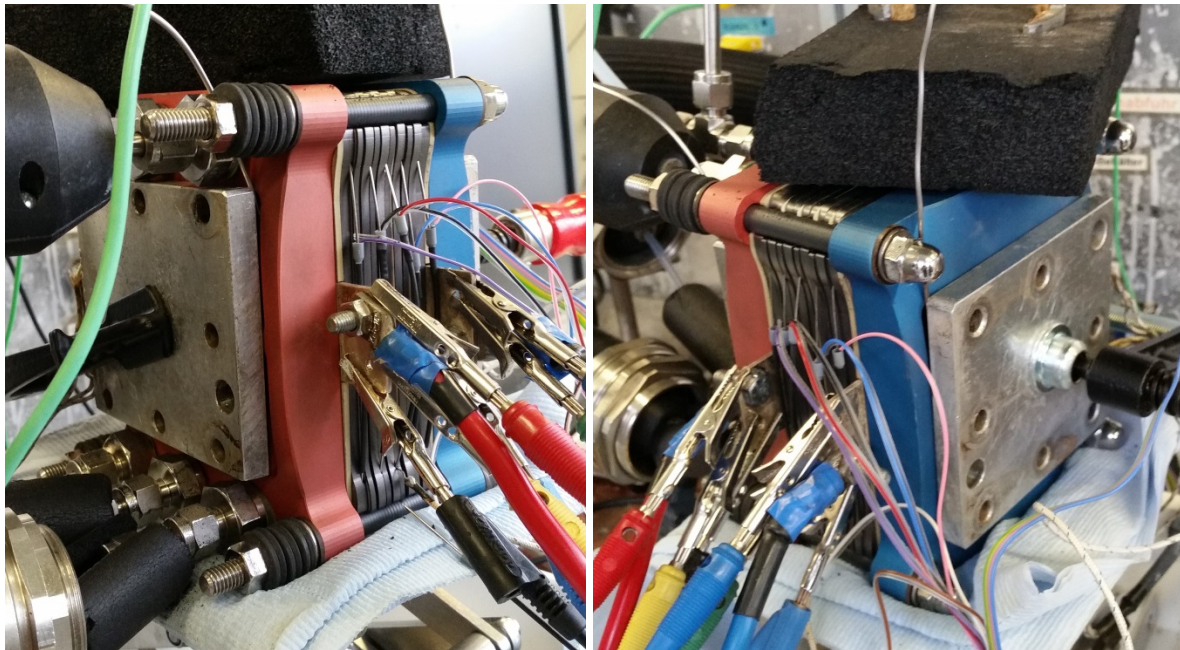
Aus Verfügbarkeitsgründen von Zellkomponenten erfolgte eine kostenneutrale Verlängerung des Projekts. Infolge dieser Verlängerung konnten nach Validierungsmessungen in der 100 cm^2 -Umgebung in Abweichung zum ursprünglichen Projektplan innerhalb der Projektlaufzeit nicht nur die Werkzeugherstellung erfolgen, sondern auch erste Muster-Bipolarplatten erstellt und diese zum Aufbau des Validierungsstacks eingesetzt werden.

Entsprechend dem Projektantrag wurde im AP 21 der Aufbau und Test eines 5-Zeller-Stacks mit 100 cm^2 -Aktivfläche geplant. Aus den Aktivitäten im AP 17 wurden folgende Komponenten für den Stack hergestellt:

- 5 MEAs mit ICVT-Membranen (SFS-11,8%F6PBI, 60-70 μ dick) und DFI Pt3Pd/GNP 500 Kathodenkatalysatoren

- GDLs 10BB für die Anode und H2315 für die Kathode (Zugschnitt).

Da der Dichtigkeitstest im aufgebauten 5-Zell-Stack zeigte, dass eine der MEAs undicht war, wurde der Validierungsstack selbst aufgrund der gegebenen Membran-Verfügbarkeit als 4-Zell-Stack mit der im Projekt entwickelten Membran SFS-F6PBI (11,8% PBI) unter Einsatz eines ebenfalls im Projekt vom Projektpartner DFI entwickelten Katalysators aufgebaut. Als Anodenkatalysator wurde ein kommerziell erhältlicher Katalysator verwendet. Der aufgebaute Stack ist in Abbildung 86 wiedergegeben.



a) b)
Abbildung 86: 4-zelliger Validierungsstack mit geprägten Kathoden-BPP im Test a) Medienanschluss-Seite, b) Rückseite

Die Strom-Spannungs- sowie die Strom-Leistungs-Kennlinie ist in Abbildung 33 wiedergegeben. Aus den durchgeführten Messungen ergibt sich, dass die Leistung der einzelnen Zellen deutlich über den bisher ermittelten Daten liegt, und dass sich die I-U-Kennlinien bis zu einer Stromdichte von 800 mA/cm^2 aufnehmen ließen.

Dieses Ergebnis bestätigt, dass das Flow-Field Design der Bipolarplatten bei den geforderten Betriebsbedingungen eine entscheidende Rolle für die Stack-Leistung spielt. Zusammenfassend wurden die Projektziele im Hinblick auf die Entwicklung eines mehrzelligen Stacks, welcher unter den im Projekt definierten Betriebsbedingungen betriebsfähig ist, vollständig erreicht.

Im Projektrahmen konnten noch Dauertests durchgeführt werden, welche eine deutlich verminderte Degradation gegenüber den entsprechenden Daten im Vorläuferprojekt zeigten (Abbildung 60-62).

Fazit: Ausgehend von den in AP 20 bereitgestellten Platten wurde ein 4-zelliger Stack hergestellt und mit sehr guten Ergebnissen betrieben. Das Ziel des Arbeitspakets wurde bis auf den membranverfügbarkeitsbedingte Aufbau von 4 anstelle von 5 Zellen vollständig erreicht.

2.22 Validierungsmessungen mittels Neutronenradiographie / AP22-ZSW

- Durchgeführte Arbeiten
 - Eine für die Durchführung von neutronenradiographischen Messungen geeignete Einzelzelle wurde aufgebaut und untersucht.
- Erzielte Ergebnisse

Die Versuche wurden unter Variation des anodenseitigen Umsatzgrades ($\lambda = 1,3$ bis $\lambda = 10$) durchgeführt. Die übrigen Randbedingungen wurden wie folgt gesetzt:

$i = 0,35 \text{ A/cm}^2$, $T = 80^\circ\text{C}$, $1 \text{ mol CH}_3\text{OH}$, $\lambda_{\text{Anode}} = \text{var}$, $\lambda_{\text{Kathode}} = 10$

Hierbei konnten sowohl die Austragsfähigkeit für Produktgase und damit die Eignung des Anodenverteilerfeldes nachgewiesen als auch eine sehr starke Abhängigkeit des CO_2 -Anteils im anodenseitigen Verteilerfeld von dem gewählten Umsatzgrad gezeigt werden. Im oberen Drittel des Verteilerfeldes wurde bei λ -Werten unterhalb von 2 ein sehr hoher Gasanteil (CO_2) nachgewiesen. Aus diesem Grund wurde die Betriebsführung hinsichtlich der Einstellung von λ -Werten überarbeitet, indem für niedrigere Stromdichten eine stärker verdünnte CH_3OH -Lösung für die Versorgung der Anode eingesetzt wird (s.Punkt 2.14 des Berichtes).

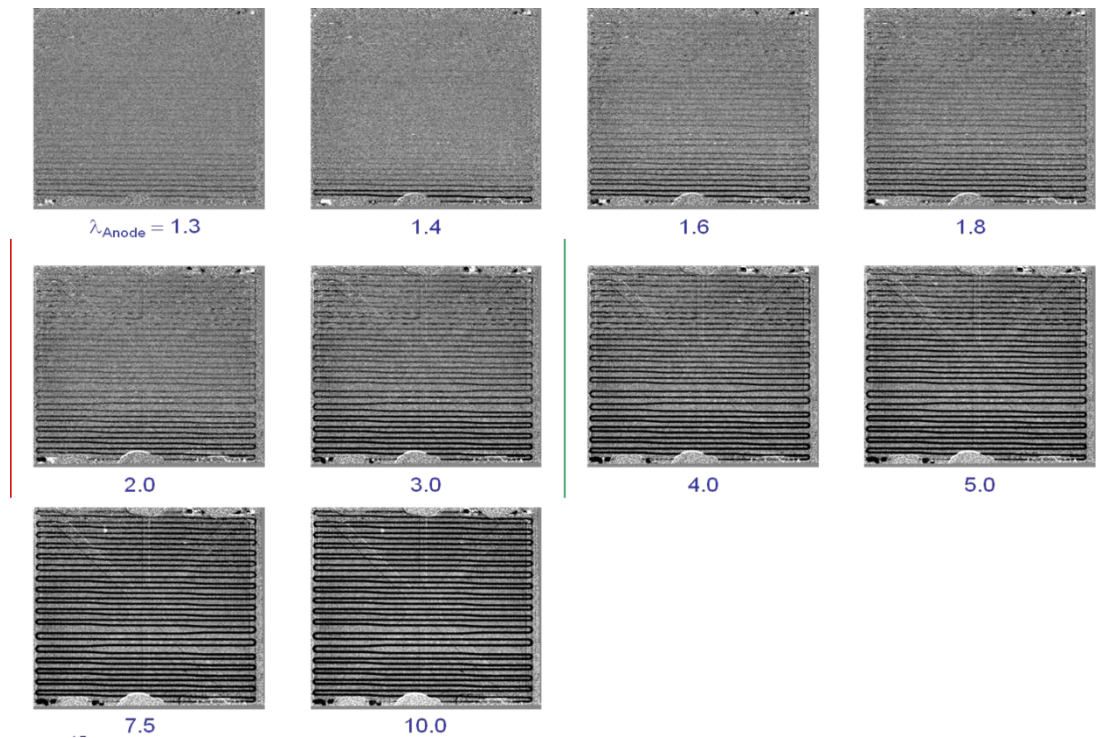


Abbildung 87: Validierungsmessungen der anodenseitigen Strömungsverteilung mittels Neutronenradiographie

Die in Abbildung 87 sichtbaren Ergebnisse sind in der Tabelle 18 zusammengefasst

Tabelle 18: Strömungsklassifizierung und Volumenverhältnis $\text{CO}_2/\text{Lösung}$ in Abhängigkeit von der Anodenstoichiometrie bei 1 molarer Methanollösung

λ (1 mol CH_3OH) aus NR		$\text{VCO}_2/\text{VLsg.}$
> 5	fast ausschließlich Flüssigphase	4,3
4 - 5	erkennbare Gasanteile im letzten Drittel	5,4
2 - 3	Pfropfenströmung im letzten Drittel	11
1,6 – 2	hoher Gasanteil nach dem ersten Drittel	13,8
< 1,6	nach dem ersten Fünftel kaum noch Wasser sichtbar	

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Neutronen-Radiographie-Daten und der aus einer theoretischen Betrachtung resultierenden Volumenverhältnisabschätzung Gas/Flüssigkeit. Weiterhin zeigt sich ein auch bei hohem Gasanteil eine im oberen Teil der Zelle sehr gleichmäßige Restflüssigkeitsverteilung resultiert, was die Eignung des gewählten Anodenverteilerfeldes vollumfänglich bestätigt. Da das Verhältnis Gas/Flüssigkeit ausschließlich von den Betriebsbedingungen (insbesondere Druck, Temperatur, Stoichiometriefaktor) und nicht von der Verteilerfeldgeometrie abhängt, ist aufgrund des experimentell verifizierten hohen Gasanteils bei niedrigen CH_3OH -Stoichiometrien generell ein Stoichiometriefaktor von mindestens 2 zu empfehlen. Hilfsweise kann besonders bei geringeren Stromdichten auch eine stärkere Verdünnung des Methanols ($c < 1 \text{ mol/l}$) empfohlen werden.

Fazit: Mittels der in diesem AP durchgeführten Messungen wurde das Anodenverteilerfeld hinsichtlich der Funktion validiert und wesentliche Erkenntnisse zum Anfall und zur Verteilung von CO_2 auf der Anodenseite gewonnen. Darüber hinaus wurde aus den Ergebnissen ein verbessertes Betriebskonzept für die Anodenseite erarbeitet. Das Ziel des Arbeitspakets wurde vollständig erreicht.

2.23 Design-Adaptierung und Herstellung eines Werkzeugs für eine Bipolarplattenherstellung nach dem Prägeverfahren / AP23-ZSW

- Durchgeführte Arbeiten
 - Anbieterauswahl, Design-Anpassung
 - Erzielte Ergebnisse
 - Ein unter technischen und kommerziellen Aspekten geeigneter Anbieter für die Werkzeugherstellung wurde identifiziert.
 - Die für eine gefräste Platte vorliegende Geometrie wurde an Anforderungen einer geprägten Platte angepasst.
 - Über zwei Musterprägungen wurde eine hinreichende Form-Genauigkeit der geprägten Platte erreicht.
 - Aus dem zweiten Musterplattensatz wurden für den Verifizierungsstack verwendbare Bipolarplatten hergestellt.

Nach einer erfolgreichen Erprobung des Grundmusters V3 ein Einzelzellen erfolgte die Feinanpassung mittels ergänzender Simulationen (vgl. AP 19, s. oben). Die aus dieser Simulation resultierende Konstellation wurde für die finale CAD-Zeichnung, die Musterfräsungen sowie nach entsprechender Adaption (z.B. Entformschrägen, Kantenradien, resultierende Geometrieanpassungen) für die Werkzeugherstellung verwendet. Aufgrund der sich zum Zeitpunkt der Werkzeug-Bestellfähigkeit ergebenden Situation (Ausscheiden des Anbieters Schunk wegen Geschäftsfeldaufgabe) wurde die Bestellung des Werkzeugs bei dem ohnehin preisgünstigeren Anbieter (Eisenhuth) in Auftrag gegeben. Dank der erforderlichen und bewilligten kostenneutralen Verlängerung sowie dem fortgeschrittenen Stand bei der Durchführung der Simulationen war es möglich, für die in AP 21 berichtete Herstellung des Verifizierungs-Stacks bereits erste mittels des Präge-Werkzeugs hergestellte Musterplatten zu verwenden.

Hierzu wurde zunächst ein erstes Muster der geprägten Kathoden-Platte vermessen und gefundene Abweichungen seitens des BPP-Herstellers korrigiert. Aus dem in Folge

hergestellten zweiten Mustersatz wurde anschließend der in AP 21 (s. oben) berichtete Verifizierungs-Stack hergestellt.

Fazit: Ausgehend von den in AP 20 bereitgestellten Platten wurde ein 4-zelliger Stack hergestellt und mit sehr guten Ergebnissen betrieben. Das Ziel des Arbeitspakets wurde bis auf den membranverfügbarkeitsbedingte Aufbau von 4 anstelle von 5 Zellen vollständig erreicht.

3. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Alle einzelnen Ergebnisse waren sehr nützlich, um notwendige Komponente für Aufbau eines Muster-Stacks des neuartigen leistungsfähigen MT-DMFC-Systems liefern zu können.

Die Arbeiten zur Entwicklung einer neuartigen Betriebsstrategie sind insbesondere für die späteren Anwendungsmöglichkeiten von größter Bedeutung.

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

Das wirtschaftliche Nutzen der erzielten Ergebnisse besteht vor allem darin, dass die im Rahmen des Vorhabens entwickelte neuartige leistungsfähige MEA für MT DMFC, betrieben bei atmosphärischem Luftdruck, insbesondere durch KMU wie z.B. SFC herstellen lässt und in einem neuartigen System integriert werden könnte.

Dadurch könnten neue Märkte erschlossen werden und es wird die Steigerung von Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von KMU fördern.

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

4. Verwendung der Zuwendung

Für die durchgeführten Arbeiten im Bewilligungszeitraum wurde wissenschaftlich-technisches Personal (A1) wie folgt eingesetzt:

ZSW- 30,9 PM

ICVT- 30 PM

DFI- 33,3 PM

Für das Vorhaben 17955 BG wurden folgende Geräte angeschafft:

ZSW- Einsatzset zur Herstellung von Bipolarplatten für 18620,00 EUR

ICVT- FT IR-Spektrometer für 13770,00 EUR

DFI- Bi-Potentiostat mit Ring-Scheibenelektroden-Apparatur für 12437,47 EUR

Es wurden folgende Leistungen der Dritten in Anspruch genommen:

ZSW- Fräsearbeiten an DMFC Bipolarplatten für 1000,00 EUR

ICVT- 1D- und 2D-NMR-Messungen für EUR

Elementaranalysenmessungen für EUR

DFI- keine

5. Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstellen innerhalb des Bewilligungszeitraumes entsprechen dem Forschungsantrag und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Durchgeführte Transfermaßnahmen	Zeitangabe	Ort
PA-Sitzung	31.01.2014	ZSW/Ulm
PA-Sitzung	24.07.2014	ICVT/ Stuttgart
PA-Sitzung	11.03.2015	ZSW / Ulm
PA-Sitzung	21.10.2015	ZSW / Ulm
PA-Sitzung	15.03.2016	ZSW / Ulm
14.UECT, Poster	23.06.2014	Ulm
7. Workshop AiF BZ-Allianz, Vortrag	06.-07.05.2014	ZBT / Duisburg
9. Workshop AIF BZ-Allianz, Vortrag	21.06.2016	ZBT/Duisburg
15.UECT, Poster	24.07.2016	Blaubeuren
ECS Prime 2016, Poster	2016	Honolulu/USA
3.Stiftungstag DFI, Poster	10.12.2014	Frankfurt am Main
ACHEMA Congress 2015, Vortrag	15.-19.06.2015	Frankfurt am Main
ECS Conference 2015, Vortrag	26.-31.07.2015	Glasgow/ UK

4.Stiftungstag DFI, Poster	09.12.2015	Frankfurt am Main
GDCh Electrochemistry 2016, Poster	26.-28.09.2016	Goslar
COMSOL conference 2016	12.-14.10.2016	München
5.Stiftungstag DFI, Poster	07.12.2016	Frankfurt am Main

7. Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

1. Imre Hajdok, Vladimir Atanasov, Jochen Kerres, *Polymers* **2015**, 7, 1066-1087; doi:10.3390/polym7061066
2. F.Mack, V.Gogel, V.Atanasov, L.Jörissen, J.Kerres, 14.UECT **2014**, Poster
3. V.Gogel, L.Jörissen, M.Sakthivel, J.-F.Drillet, 15.UECT **2016**, Poster
4. Johannes Bender, ECS Prime **2016**, Honolulu, Poster
5. Mariappan Sakthivel, Jean-Francois Drillet, 3.Stiftungstag DFI **2014**, Poster
6. Mariappan Sakthivel, Jean-Francois Drillet, ACHEMA Congress **2015**, Vortrag
7. Mariappan Sakthivel, Jean-Francois Drillet, ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV **2015**, Vortrag
8. Mariappan Sakthivel, Jean-Francois Drillet, 4.Stiftungstag DFI **2015**, Poster
9. Mariappan Sakthivel, Jean-Francois Drillet, GDCh Electrochemistry **2016**, Poster
10. Jean-Francois Drillet, COMSOL conference **2016**, Vortrag
11. Mariappan Sakthivel, Jean-Francois Drillet, 5.Stiftungstag DFI **2016**, Poster
12. Mariappan Sakthivel, Jean-Francois Drillet, *Carbon*, **2017** (Submitted)

8. Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transfer-konzepts

Das vorgeschlagene Konzept des Transfers der erzielten Forschungsergebnisse in die Praxis wurde schon laut dem Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft teilweise realisiert. Das aktualisierte Transfer-Konzept ist realisierbar eingeschätzt.