

Schlussbericht zum Vorhaben

Brennspiritus für Brennstoffzellen

Teilprojekt 1

Elektrochemische Untersuchungen

Förderkennzeichen: 22003507

*C. Cremers, D. Bayer, J. Tübke
Fraunhofer Institut für chemische Technologie ICT
Angewandte Elektrochemie
Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7
76327 Pfinztal*

März 2010

**Verbundprojekt:
Teilvorhaben 1:
FKZ:**

**Brennspiritus für Brennstoffzellen
Elektrochemische Untersuchungen
22003507**

- Schlussbericht -

I. Kurze Darstellung zu

1. Aufgabenstellung

Ziel dieses Teilvorhabens ist es, das elektrochemische Verhalten von möglichen Vergällungsmitteln und ihren Einfluss auf die anodische Oxidation von Bioethanol zu untersuchen. Auf der Basis der Untersuchungen sollen im Rahmen des Verbundprojekts Vergällungsmittel ausgewählt werden, die die Leistung einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (DEFC) nicht beeinflussen. Die ausgewählten Substanzen könnten dann Bioethanol zugesetzt werden um so Brennspiritus für Brennstoffzellen herzustellen; damit stünde ein freiverkäuflicher und nachhaltiger Energieträger für Brennstoffzellen zur Verfügung.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Brennstoffzellen stellen ein wichtiges System für die zukünftige Energieversorgung dar. Da in ihnen die chemische Energie des Brennstoffs direkt in elektrische Energie umgewandelt wird, können hohe Wirkungsgrad erzielt werden. Neben den hohen erzielbaren Wirkungsgraden sind die im Vergleich zu Batterien überragenden spezifischen Energiedichten der Energieträger ein wichtiger Vorteil. Allgemein werden langfristig hohe Zuwachsraten im Marktsegment der Mikroenergieversorgung bzw. Mikrobrennstoffzellen sowie für Brennstoffzellen höherer Leistungsklassen erwartet. Die heutigen kommerziellen Brennstoffzellen arbeiten hauptsächlich mit Wasserstoff und Methanol als Brennstoff. Beide Brennstoffe zeigen aber gravierende Nachteile, so ist beispielsweise für Wasserstoff weder die ökologisch nachhaltige Produktion noch die Speicherung zufriedenstellend gelöst. Methanol ist toxisch, weist für einen flüssigen Brennstoff eine hohe Flüchtigkeit auf und wird derzeit vorwiegend aus Erdgas gewonnen. Für beide Brennstoffe ist die Frage einer flächendeckenden Infrastruktur noch offen.

Hier bietet Ethanol unter den Aspekten nachhaltige Produktion, geringe Toxizität, einfache Handhabung und hohe Verfügbarkeit eine Alternative. Im Gegensatz zu reinem Ethanol ist Brennspiritus (vergällter Ethanol) bereits heute flä-

chendeckend und preiswert verfügbar, was ihn insbesondere für den Einsatz als Brennstoff für Brennstoffzellen unabhängig von Leistung und Größe interessant macht. Um den Ethanol ungenießbar zumachen und ihn so als Brennspiritus verkaufen zu können, werden ihm Vergällungsmittel zugesetzt. Es ist allerdings zu vermuten, dass viele übliche Vergällungsmittel die Leistung einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle beeinträchtigen könnten. Um Brennspiritus als Energieträger für Brennstoffzellen nutzen zu können, dürfen die eingesetzten Vergällungsmittel den Betrieb der Brennstoffzelle nicht beeinträchtigen.

3. *Planung und Ablauf des Vorhabens*

Für die Auswahl, Untersuchung, Charakterisierung und Herstellung von brennstoffzellentauglichem Biobrennspiritus sind Projektpartner mit spezifischen Kenntnissen in den Bereichen Produktion, Lebensmittelrecht, Toxikologie, Analytik und Elektrochemie erforderlich. Aufgaben mit grundlegendem Charakter und wissenschaftlicher Bedeutung im Bereich der Auswahl und Charakterisierung von potentiellen Vergällungsmittel sowie die Analytik des eingesetzten Bioethanols, Brennspiritus und von Elektrolytlösungen werden von der Südzucker AG und Aufgaben mit grundlegender, wissenschaftlicher Bedeutung im Bereich der Elektrokatalyse und der Elektrochemie werden durch das Fraunhofer ICT bearbeitet. Die Projektkoordination erfolgt durch die Südzucker AG und die Projektdokumentation durch das Fraunhofer ICT.

Im Rahmen des vorgeschlagenen Vorhabens sollen konventionelle, aber auch alternative neue Vergällungsmittel auf ihr elektrochemisches Verhalten geprüft werden, um ein geeignetes Vergällungsmittel für den Einsatz in einer DEFC auszuwählen. Grob teilen sich die Arbeiten in die Vorgabe potentieller Vergällungsmittel auf der Basis toxikologischer Bestimmung, sowie der Analyse der flüssigen Reaktionsprodukte durch die Südzucker AG und die elektrochemischen Untersuchungen durch das ICT.

Die Arbeiten werden in fünf Arbeitspaketen verteilt auf beide Projektpartner durchgeführt.

Tabelle 1 und 2 zeigen die durch die Südzucker AG und das Fraunhofer ICT zu bearbeitende Arbeitspakete und den geplanten Personaleinsatz in Mannmonaten.

Die Projektlaufzeit erstreckt sich über zwei Jahre.

Tabelle 1: Übersicht über die Arbeitsinhalte der Südzucker AG

AP	Arbeitsinhalt	MM
1	Projektkoordination	1
2.1	Auswahl und Vorgabe potentieller Vergällungsmittel	1
2.2	Charakterisierung und Beurteilung potentieller Vergällungsmittel	2
2.3	Chemische Analyse der Reaktionsprodukte	3
	Gesamtzahl der Mitarbeiter-Monate	7

Tabelle 2: Übersicht über die Arbeitsinhalte des Fraunhofer ICT

AP	Arbeitsinhalt	MM
3	Bioethanol und Brennspritus	
3.1	Elektrochemische Untersuchung zur Elektrokatalyse von Bioethanol und Brennspritus im Vergleich zu reinem Ethanol	5
4	Vergällungsmittel	
4.1	Elektrochemische Charakterisierung verschiedener Vergällungsmittel	10
4.2	Elektrolyse verschiedener Vergällungsmittel	4
4.3	Untersuchung zum Konzentrationseinfluss der Vergällungsmittel	4
4.4	Elektrochemische Charakterisierung des modifizierten Brennspritus	6
5	Projektdokumentation	1
	Gesamtzahl der Mitarbeiter-Monate	30

4. *wissenschaftlichem und technischem Stand, an den angeknüpft wurde*

Über das elektrochemische Verhalten von Vergällungsmitteln bei der anodischen Ethanoloxidation ist nichts bekannt. Es ist jedoch zu vermuten, dass einige der bisher als Vergällungsmittel zugelassenen Substanzen nicht für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignet sind. So besteht bei Ketonen, wie dem oft für die vollständige Vergällung eingesetzten Methyl-Ethyl-Keton die Gefahr, dass sie die in den Brennstoffzellen eingesetzten Polymerelektrolytmembranen angreifen. Diese Substanzklasse wurde daher hier nicht weiter betrachtet. Bei anderen Substanzen ist davon auszugehen, dass sie starke Adsorptionseffekte zeigen und so zur Vergiftung der Katalysatoroberfläche führen. Es gilt also das elektrochemische Verhalten von Vergällungsmitteln zu untersuchen und geeignete Vergällungsmittel für den Betrieb in Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen zu identifizieren. Die Untersuchungen sollen grundlegend an Platin als Modellkatalysator durchgeführt werden. Ist ein

geeignetes Vergällungsmittel identifiziert, soll dessen Untersuchung auf gängige Katalysatormaterialien wie z.B. PtSn oder PtRu ausgeweitet werden.

Die Umsetzung der Vergällungsmittel wird sowohl in Reinform in einem geeigneten Grundelektrolyten, als auch in einer geeigneten Mischung mit (Bio-) Ethanol elektrochemisch untersucht. Hierbei werden zykelvoltammetrische und chronoamperometrische Messungen durchgeführt, wobei gerade letztere Aufschluss über den Langzeitverlauf der Umsetzung und somit über eventuelle schleichende Vergiftungserscheinungen am Katalysator geben. Die während der anodischen Oxidation gebildeten Zwischen- und Endprodukte sollen mittels differentieller elektrochemischer Massenspektroskopie (DEMS), sowie an elektrolysierten Proben mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) identifiziert werden.

5. *Zusammenarbeit mit anderen Stellen*

Die Projektaufgaben werden gemeinschaftlich von den Projektpartnern Fraunhofer ICT und Südzucker AG durchgeführt. Hierbei werden Fragestellungen, die die Auswahl und Charakterisierung der in Frage kommenden Vergällungsmittel sowie die Analytik von Bioethanol, Brennspritus und Elektrolytslösungen betreffen von der Südzucker AG bearbeitet, während der Bereich Elektrokatalyse und Elektrochemie dieser Substanzen am Fraunhofer ICT bearbeitet wird. Die Südzucker AG übernimmt die Projektkoordination, das Fraunhofer ICT die Projektdokumentation. Siehe hierzu auch Gliederungspunkt I.3.

II. Eingehende Darstellung

1. *der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele*

Die Arbeiten am Fraunhofer ICT wurden im ersten Halbjahr der Projektlaufzeit durch einen größeren Brand behindert. Die dadurch entstandene temporäre Verzögerung konnte aber im weiteren Verlauf des Projektes wieder aufgeholt werden. Die Arbeiten im ersten Halbjahr fokussierten sich vornehmlich auf Vorarbeiten zum eigentlichen Projektziel, die aber nötig waren, um eine wissenschaftlich fundierte Basis für die zügige Erreichung des Projektziels zu schaffen.

Hierzu zählte die Untersuchung der Sensitivität der Oxidation von Ethanol an Platin auf den Einfluss von Natriumionen. Zu diesem Thema waren Hinweise in der Literatur zu Direkt-Methanol-Brennstoffzellen gefunden worden, die auf eine Herabsetzung der Aktivität von Platin- und Platinlegierungskatalysatoren schließen ließen. Der Einfluss der Natriumionen auf die Elektrokatalyse des Ethanols ist für das Projektziel relevant, da der für die Untersuchung zu verwendende Bioethanol als Naturprodukt meist auch Natriumionen enthält. Der Einfluss der Natriumionen wurde in einem Konzentrationsbereich von 100 ppm bis 10.000 ppm im Grundelektrolyten als auch in Ethanol enthaltenen Lösungen untersucht und ergab im sauren wie auch im alkalischen Medium keine Beeinträchtigung für die Umsetzung des Ethanols am Platin (vergleiche Abbildung 1).

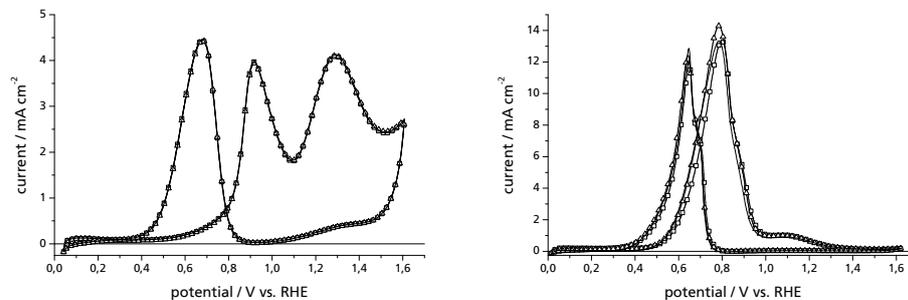


Abbildung 1: Zyklovoltammogramme von 1 M Ethanol (Linie), 1 M Ethanol + 100 ppm Na^+ (Quadrate) und 1 M Ethanol + 10.000 ppm Na^+ (Dreiecke) in 0,5 M H_2SO_4 (links) und 0,1 M KOH (rechts). Vorschubgeschwindigkeit 50 mV s^{-1} , jeweils 20. Zyklus, Raumtemperatur.

Weiterhin ist in Abbildung 1 zu erkennen, dass die erzielten Stromdichten im Alkalischen wesentlich höher sind als in saurem Medium. Diese Tatsache ist mittlerweile in der Literatur bekannt und hat dazu geführt, dass von Seiten anderer Stellen erhebliche Entwicklungsleistungen in diesem Bereich betrieben werden (siehe hierzu Gliederungspunkt II.5). Im weiteren Verlauf des Projekts wurde wegen der prinzipiellen Vorteile der Ethanolumsetzung im alkalischen Medium auch die Elektrokatalyse der Vergällungsmittel in diesem Medium betrachtet.

Im Zuge der Untersuchungen in alkalischem Medium zeigte sich weiterhin, dass Gold, das im Säuren als Material für inaktive Ableitelektroden genutzt

wurde, im Alkalischen für die Ethanoloxidation eine gewisse Aktivität besitzt (Abbildung 2).

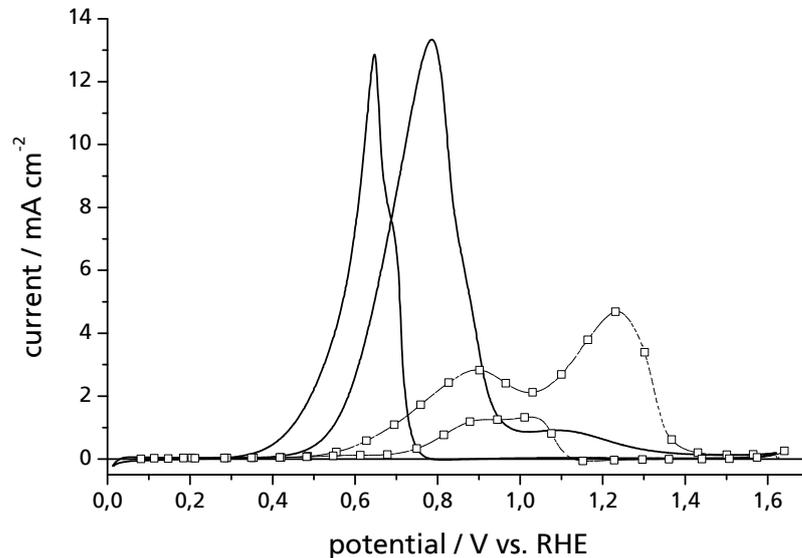


Abbildung 2: Elektrochemische Aktivität von Platin (Linie) und Gold (Quadrate) in 1 M Ethanol / 0,1 M KOH. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Aufgrund dieser Tatsache musste ein alternatives Material für die Ableit-elektrode bestimmt werden. Im Rahmen der Arbeiten wurden Glaskohle und Titan untersucht, die sich beide als elektrochemisch geeignet erwiesen. Titan weist zudem gegenüber Glaskohle eine bessere Verarbeitbarkeit auf. Abbil-dung 3 zeigt die elektrochemische Aktivität von Titan in alkalischer Ethanol-lösung, die im Gegensatz zu Gold nur im μ A-Bereich liegt.

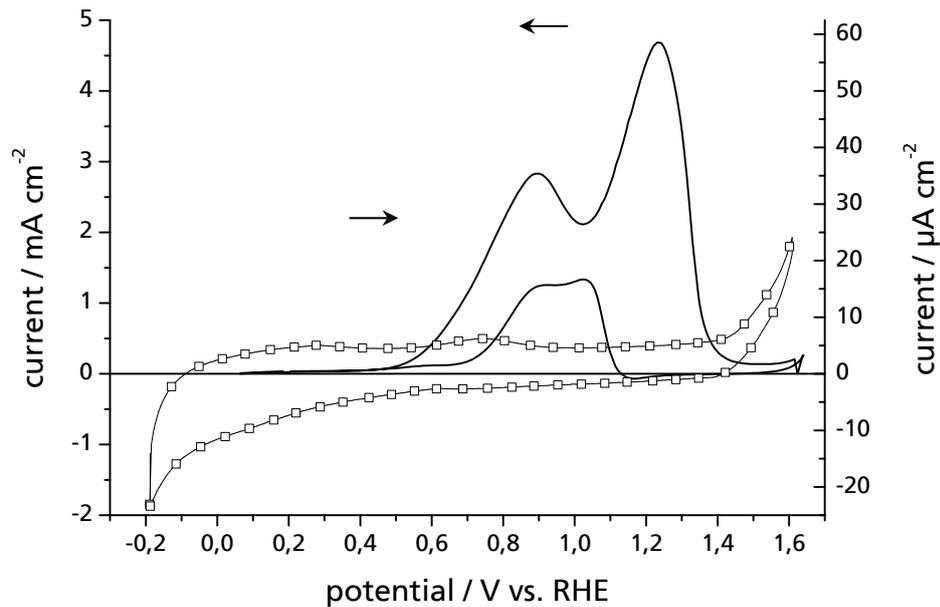


Abbildung 3: Elektrochemische Aktivität von Gold (Linie) und Titan (Quadrate) in 1 M Ethanol / 0,1 M KOH. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Im zweiten Halbjahr der Projektlaufzeit wurden von der Südzucker AG zwei Kandidaten für potentielle Vergällungsmittel ausgewählt und für Versuchszwecke dem Fraunhofer ICT zur Verfügung gestellt. Es handelt sich hierbei um Fuselöl aus der Bioethanolproduktion und technisch verfügbaren Ethyl-tert-butylether (ETBE). Beim Fuselöl handelt es sich um ein Gemisch höher siedender Substanzen, das bei der Bioethanoldestillation als bisher ungenutztes Nebenprodukt anfällt. Es ähnelt damit den für die vollständige Vergällung von Ethanol zugelassenen Naturprodukten Schellack und Fichtenkoloophonium. Da Fuselöl bei der Bioethanolproduktion anfällt wäre seine Nutzung ökologisch wie ökonomisch vorteilhaft. Schellack und Fichtenkoloophonium sind für die vollständige Vergällung Ethanol zu 7 Gew.-% bzw. 1 Gew.-% zuzusetzen. Für das Fuselöl wurde im Rahmen der Tests von einem Mittelwert von 5 Gew.-% ausgegangen. ETBE ist bereits als Vergällungsmittel im Rahmen der unvollständigen Vergällung speziell zur Handhabung von Ethanol zur ETBE Herstellung zugelassen. Hier reicht eine Zusatz von etwa 0.1 Gew.-%. Für die geplante Anwendung ist jedoch eine vollständige Vergällung erforderlich, die ggf. durch einen höheren Zusatz des Vergällungsmittels oder die Kombination mit einem Zusatzstoff erreicht werden kann. Für die Untersuchungen wurde daher

gleichfalls von einem erforderlichen Zusatz von 5 Gew.-% ETBE ausgegangen.

Bei der Überprüfung der Löslichkeit wurde festgestellt, dass Fuselöl in wässrigem Medium nur schwer löslich ist. Daher wurde für die Untersuchungen jeweils der wässrige Extrakt einer Fuselöl-Elektrolyt-Mischung verwendet.

Abbildung 4 zeigt das elektrochemische Verhalten von Fuselöl in 0,5 M Schwefelsäure. Die Konzentration 2,3 g Fuselöl pro Liter 0,5 M H_2SO_4 (wässriger Auszug) resultieren aus der Annahme einer Ethanoleinsatzkonzentration von 1 mol/l ($M_{W \text{ Ethanol}}: 46,07 \text{ g/mol}$).

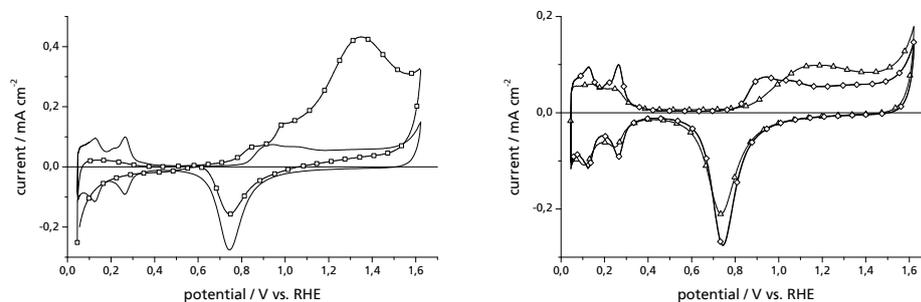


Abbildung 4: Zykl voltammogramme von 0,5 M H_2SO_4 und Fuselöl in 0,5 M H_2SO_4 an Platin. Links: 0,5 H_2SO_4 (Linie) und 0,23 Gew.-% Fuselöl in 0,5 M H_2SO_4 (wässriger Auszug, Quadrate), je 10. Zyklus. Rechts: 0,5 M H_2SO_4 (schwarze Linie) und 1. Zyklus (Dreiecke) bzw. 20. Zyklus (Rauten) nach der Fuselölmessung in 0,5 M H_2SO_4 .

Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, Raumtemperatur.

Wie in Abbildung 4 links zu erkennen ist, adsorbiert Fuselöl stark an Platin. Dies zeigt sich in der Unterdrückung der Wasserstoffad- und -desorptionspeaks bei niedrigen Potentialen. Zudem zeigt sich, dass Fuselöl ab einem Potential von etwa 0,65 V gegen RHE oxidiert werden kann. Das Maximum des Oxidationsstroms befindet sich zwischen 1,3 und 1,4 V gegen RHE. Da in einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle bei Berücksichtigung der Kathodenüberspannung für nutzbare Zellspannungen über 0,2 V lediglich anodische Oxidationspotentiale bis etwa 0,6 V gegen RHE realisiert werden können, liegt die Vermutung nahe, dass sich Fuselöl in einer DEFC anreichern könnte. Zudem zeigt sich auch in Abbildung 4 rechts, dass Fuselöl die Platinoberfläche in einem

gewissen Maße vergiftet. Nach dem Kontakt mit Fuselöl während der Messung benötigt die Platinelektrode 20 Potentialzyklen, bevor alle FuselöladSORbate von der Oberfläche entfernt sind und sich das Grundbild in Schwefelsäure wieder eingestellt hat.

In Abbildung 5 ist das elektrochemische Verhalten einer Mischung von Fuselöl und Ethanol dem von reinem Ethanol jeweils in 0,5 M H_2SO_4 gegenübergestellt.

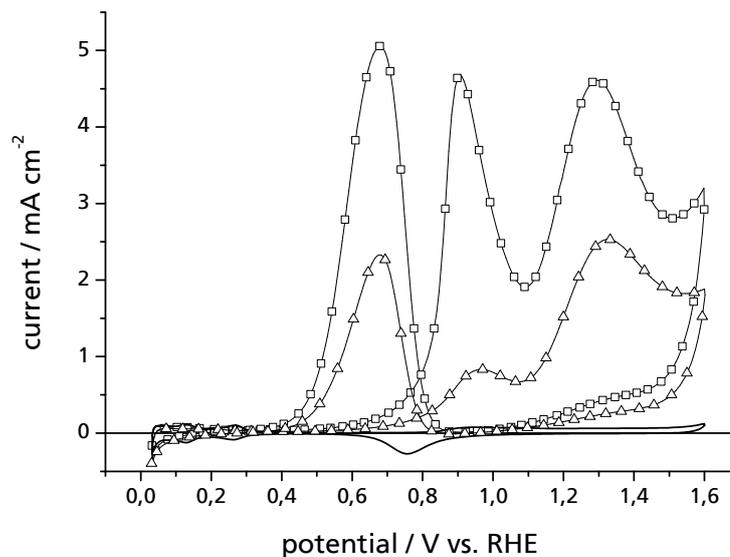


Abbildung 5: Elektrochemische Aktivität von Platin in 0,5 M H_2SO_4 (Linie), 1 M Ethanol in 0,5 M H_2SO_4 (Quadrate) und 1 M Ethanol / 5 Gew.-% Fuselöl (Dreiecke). Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s, jeweils 20. Zyklus, Raumtemperatur.

Die Ethanol / Fuselöl-Mischung zeigt in Schwefelsäure deutlich geringere Stromdichten als reiner Ethanol. Dies trifft insbesondere für die Bereiche geringer Potentiale und den ersten Oxidationspeak im Potentialhinlauf zu. Auch das Onsetpotential für die Oxidation wird von 0,39 V gegen RHE für reinen Ethanol auf 0,64 V gegen RHE für die Ethanol / Fuselöl-Mischung verschoben.

In Abbildung 6 ist die elektrochemische Aktivität von Fuselöl in alkalischer Lösung an Platin dargestellt.

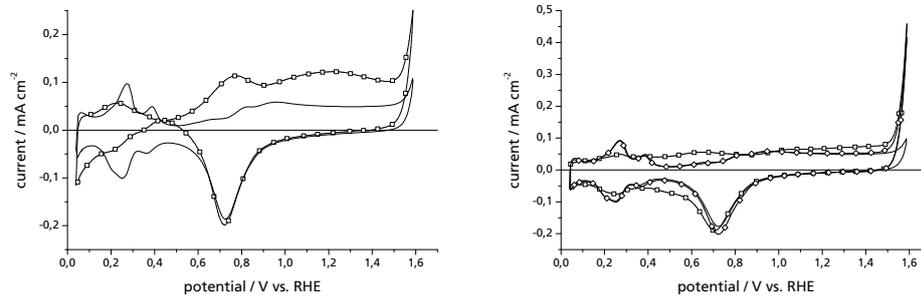


Abbildung 6: Zyklovoltammogramme von 0,1 M KOH und Fuselöl in 0,1 M KOH an Platin. Links: 0,1 KOH (Linie) und 0,23 Gew.-% Fuselöl in 0,1 M KOH (wässriger Auszug, Quadrate), je 20. Zyklus. Rechts: 0,1 M KOH (schwarze Linie) und 1. Zyklus (Dreiecke) bzw. 20. Zyklus (Rauten) nach der Fuselölmessung in 0,1 M KOH. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, Raumtemperatur.

Wie in Abbildung 6 links zu sehen, wird Fuselöl in alkalischem Medium ab ca. 0,45 V gegen RHE oxidiert. Auch hier sind die Wasserstoffadsorptions- und -desorptionsbereiche weitgehend aufgrund von adsorbierten Fuselölbestandteilen unterdrückt. In Abbildung 6 rechts wird deutlich, dass eine gewisse Verunreinigung durch den Kontakt mit Fuselöl dauerhaft bestehen bleibt. Selbst nach 20 Potentialzyklen stellt sich das Grundbild von Platin in 0,1 M KOH nicht wieder ein. Bei etwa 1,5 V gegen RHE setzt dauerhaft ein starker Oxidationsstrom ein, vermutlich aufgrund von Sauerstoffentwicklung, die an sauberem Platin in 0,1 M KOH erst bei 1,6 V gegen RHE erfolgt. Dadurch erscheint auch der Reduktionspeak der Platinoxidschicht bei ca. 0,7 V gegen RHE im Potentialrücklauf für die mit Fuselöl belegte Elektrode vergrößert und leicht verschoben.

Der Einfluss von Fuselöl auf die Ethanoloxidation wird in Abbildung 7 deutlich.

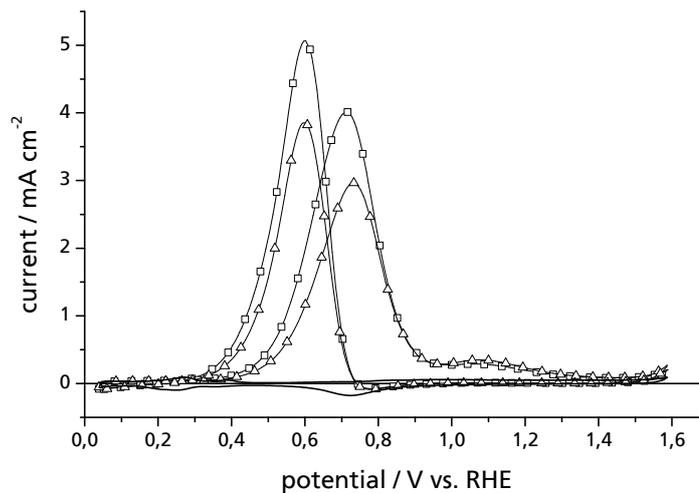


Abbildung 7: Elektrochemische Aktivität von Platin in 0,1 M KOH (Linie), 1 M Ethanol in 0,1 M KOH (Quadrate) und 1 M Ethanol / 5 Gew.-% Fuselöl (Dreiecke). Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, jeweils 20. Zyklus, Raumtemperatur.

Wie auch im sauren Medium sind die Stromdichten für die Ethanol / Fuselöl-Mischung signifikant geringer als für reines Ethanol in 0,1 M KOH. Während das Onsetpotential für die Oxidation von reinem Ethanol in 0,1 M KOH bei etwa 0,2 V gegen RHE liegt, beginnt die Oxidation der Ethanol / Fuselöl-Mischung erst bei 0,42 V gegen RHE.

Durch seine geringe Löslichkeit in wässrigen Elektrolyten, die hohen benötigten Oxidationspotentiale und die starke negative Beeinflussung der Ethanoloxidation im sauren wie auch im alkalischen Medium erscheint Fuselöl ungeeignet für die Verwendung als Vergällungsmittel für DEFC.

Im Gegensatz zum Fuselöl ist ETBE ausreichend in wässrigen Medien löslich, um den Versuchsbedingungen entsprechende Lösungen herzustellen. In Abbildung 8 wird das elektrochemische Verhalten von reinem ETBE in 0,5 M H₂SO₄ sowie einer Mischung aus Ethanol / ETBE im Vergleich zu reinem Ethanol in 0,5 M H₂SO₄ gezeigt.

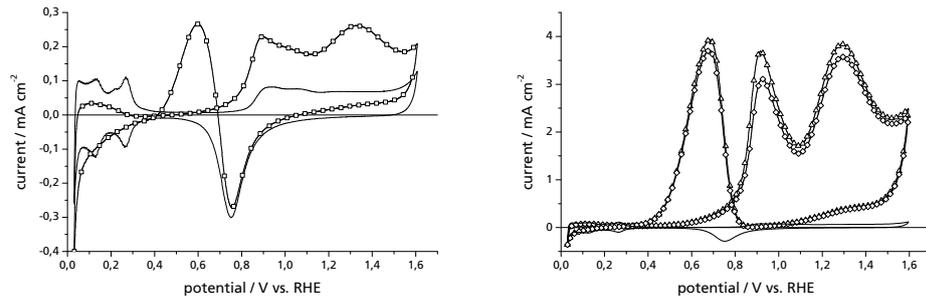


Abbildung 8: Links: Zyklovoltammogramme von 0,5 M H_2SO_4 (Linie) und 1 Gew.-% ETBE in 0,5 M H_2SO_4 (Quadrate) an Platin. Rechts: 0,5 M H_2SO_4 (Linie), 1 M Ethanol in 0,5 M H_2SO_4 (Dreiecke) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE in 0,5 M H_2SO_4 (Rauten) an Platin. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Wie in Abbildung 8 links zu erkennen ist, beginnt die Oxidation von ETBE in Schwefelsäure bei etwa 0,45 V gegen RHE. Der Wasserstoffbereich am Platin ist auch im Fall von ETBE durch Adsorption unterdrückt. Diese Adsorption ist jedoch reversibel, die Elektrode lässt sich durch zyklieren im Grundelektrolyten wieder vollständig von ETBE-Rückständen befreien. Wie in Abbildung 8 rechts zu sehen ist, wird die Oxidation von Ethanol durch die Anwesenheit von ETBE nur in geringem Maße unterdrückt. Auch das Onsetpotential für die Oxidation ist für Ethanol sowie für die Ethanol / ETBE-Mischung mit 0,38 V gegen RHE gleich.

Die elektrochemische Aktivität von ETBE in Kalilauge wird in Abbildung 9 gezeigt.

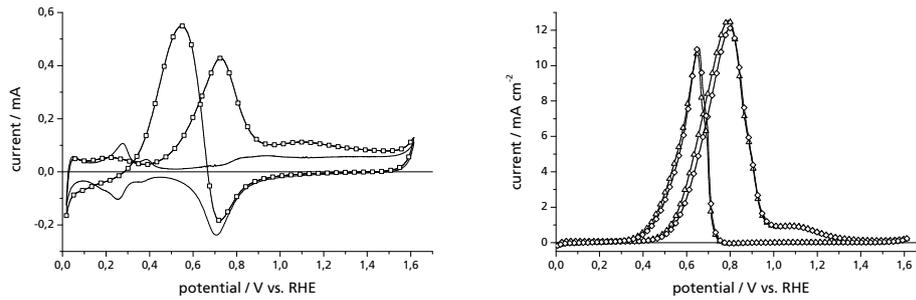


Abbildung 9: Links: Zyklovoltammogramme von 0,1 M KOH (Linie) und 1 Gew.-% ETBE in 0,1 M KOH (Quadrate) an Platin. Rechts: 1 M Ethanol in 0,1 M KOH (Dreiecke) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE in 0,1 M KOH (Rauten) an Platin. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Wie Abbildung 9 links zeigt, sieht das Zyklovoltammogramm von ETBE dem von Ethanol sehr ähnlich. Die Oxidation von ETBE beginnt bei etwa 0,4 V gegen RHE. Auch in 0,1 M KOH lässt sich die Platinelektrode durch wiederholtes Zyklieren des Potentials im Grundelektrolyten rückstandslos vom ETBE befreien. Das elektrochemische Verhalten von 1 M Ethanol und einer Mischung von 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE bezogen auf den Ethanol in 0,1 M KOH wird in Abbildung 9 rechts gezeigt. Die Abweichung in den Stromdichten zwischen mit ETBE versetztem und reinem Ethanol ist sogar noch geringer als in Schwefelsäure. Die Onsetpotentiale für die Oxidation liegt in beiden Fällen bei etwa 0,2 V gegen RHE.

Das zeitabhängige Oxidationsverhalten bei konstantem Potential wurde in chronoamperometrischen Messungen untersucht. Abbildung 10 zeigt die potentiostatische Messung bei 0,7 V gegen RHE.

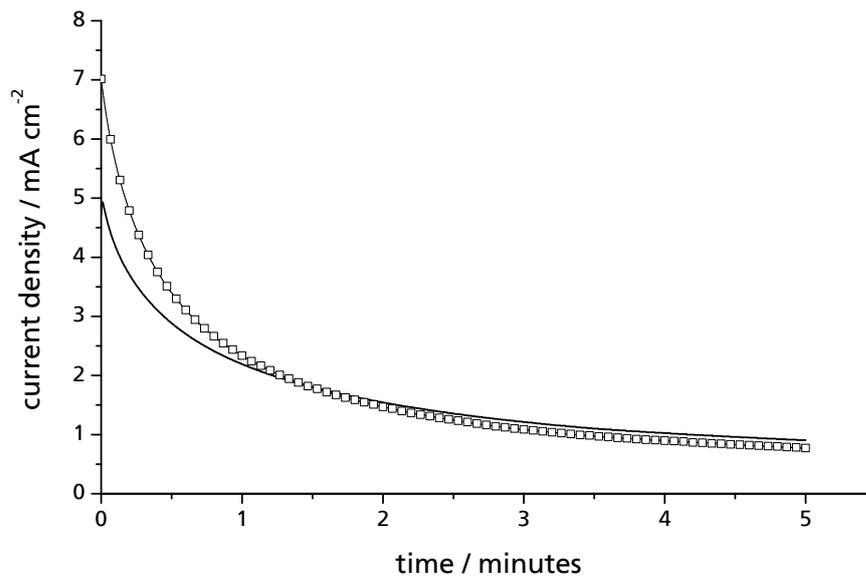


Abbildung 10: Chronoamperometrische Messung bei 0,7 V gegen RHE, 300 Sekunden. 1 M Ethanol in 0,1 M KOH (Linie) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE in 0,1 M KOH (Quadrate). Raumtemperatur.

Wie Abbildung 10 zeigt, ist das zeitabhängige Verhalten der potentiostatischen Oxidation von Ethanol und der Ethanol / ETBE-Mischung durchaus vergleichbar. Die Stromdichte für die Ethanol / ETBE-Mischung ist zu Beginn der Oxidation höher als die von reinem Ethanol, jedoch ist der Abfall der Stromdichte dann etwas stärker als der von reinem Ethanol, so dass nach 300 Sekunden ähnliche Stromdichten erreicht werden.

Da sowohl das elektrochemische Verhalten von ETBE selbst, als auch das elektrochemische Verhalten von ETBE in einer Mischung mit Ethanol in saurem und alkalischem Medium vielversprechend waren, wurde die Zusammensetzung der volatilen Reaktionsprodukte der ETBE-Oxidation mittels differentieller elektrochemischer Massenspektroskopie (DEMS) untersucht. In Abbildung 11 sind der Faraday-Strom und die charakteristischen Ionenströme für die Masse zu Ladungs-Verhältnisse $m/z = 29$ (Acetaldehyd, CHO^+ -Fragment), $m/z = 32$ (Sauerstoff, O_2^+), $m/z = 44$ (Acetaldehyd, CH_3CHO^+ und Kohlendioxid, CO_2^+) und $m/z = 22$ (Kohlendioxid, CO_2^{++}) für die Umsetzung von 1 Gew.-% ETBE in 0,5 M H_2SO_4 gezeigt.

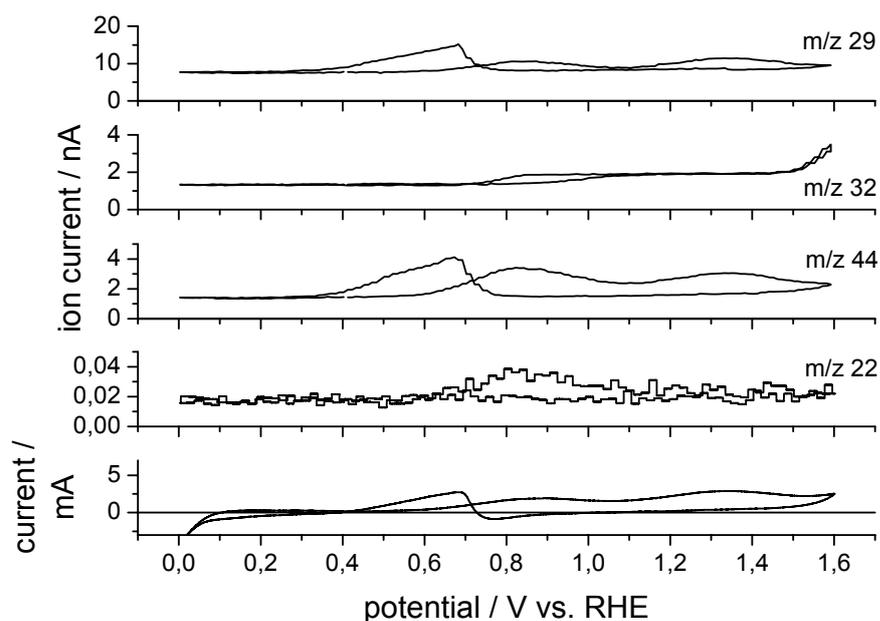


Abbildung 11: Faraday-Strom und Ionenströme für $m/z = 29$, $m/z = 32$, $m/z = 44$ und $m/z = 22$ bei der Umsetzung von 1 Gew.-% ETBE in 0,5 M H_2SO_4 . Vorschubgeschwindigkeit 10 mV / s, Raumtemperatur.

Wie in Abbildung 11 zu sehen ist, fallen bei der Oxidation von ETBE dieselben Reaktionsprodukte wie bei der Oxidation von Ethanol an, nämlich Acetaldehyd und Kohlendioxid. Die Essigsäure, ein weiteres Produkt der Ethanoloxidation, kann aufgrund ihrer geringen Volatilität nicht mittels DEMS nachgewiesen werden. Für ETBE wird weiterhin ab einem Potential von etwa 0,8 V gegen RHE Sauerstoff gefunden, der vermutlich aus der Oxidation von Peroxiden stammt, die der technische ETBE speziell nach längerer Lagerung als Verunreinigung enthält.

Dass bei der Oxidation von ETBE die gleichen Produkte wie bei der Oxidation von Ethanol entstehen, deutet darauf hin, dass die Etherbindung im ETBE gespalten wird. Der Ethanolanteil wird entsprechend oxidiert, während der tert-Butanol-Anteil elektrochemisch inaktiv bleibt. Die Inaktivität von tert-Butanol wurde in einer elektrochemischen Messung bestätigt (Abbildung 12).

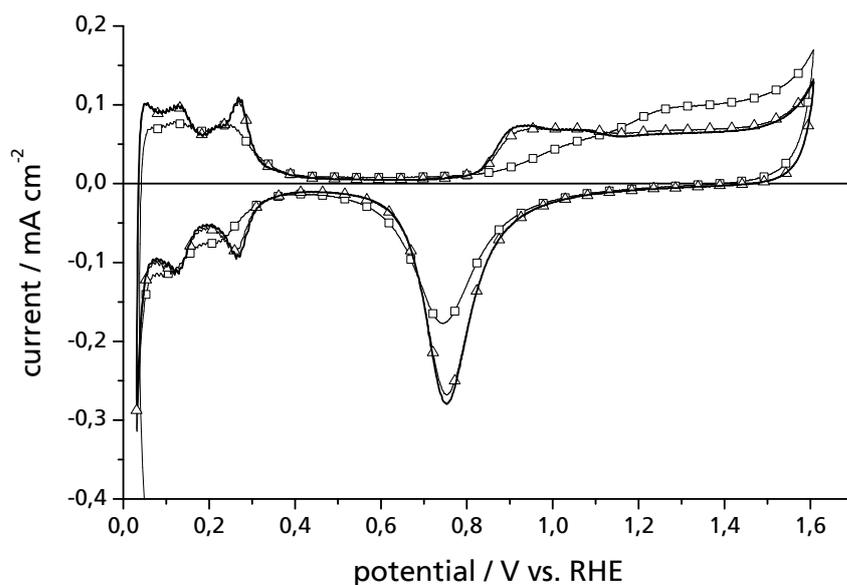


Abbildung 12: Elektrochemische Aktivität von 0,1 Gew.-% tert-Butanol in 0,5 M H_2SO_4 (1. Zyklus Quadrate, 30. Zyklus Dreiecke) und Grundbild in 0,5 M H_2SO_4 (Linie). Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, Raumtemperatur.

Wie in Abbildung 12 zu sehen, zeigt tert-Butanol lediglich schwache Adsorptionseffekte am Platin, die jedoch bei vermehrtem Zyklieren des Anodenpotentials in der tert-Butanol-Lösung nicht zu einer Umsetzung führen, sodass das Grundbild wieder erhalten wird.

Weiterhin wurden DEMS-Messungen an analysenreinem ETBE der Firma Merck vorgenommen, die die gleichen Reaktionsprodukte aufwiesen. Somit kann auch eine etwaige Verunreinigung des verwendeten technischen ETBE durch Ethanol als alleinige Quelle für die gefundenen Reaktionsprodukte ausgeschlossen werden.

Abbildung 13 zeigt eine DEMS-Messung von 1 Gew.-% ETBE in 0,1 M KOH.

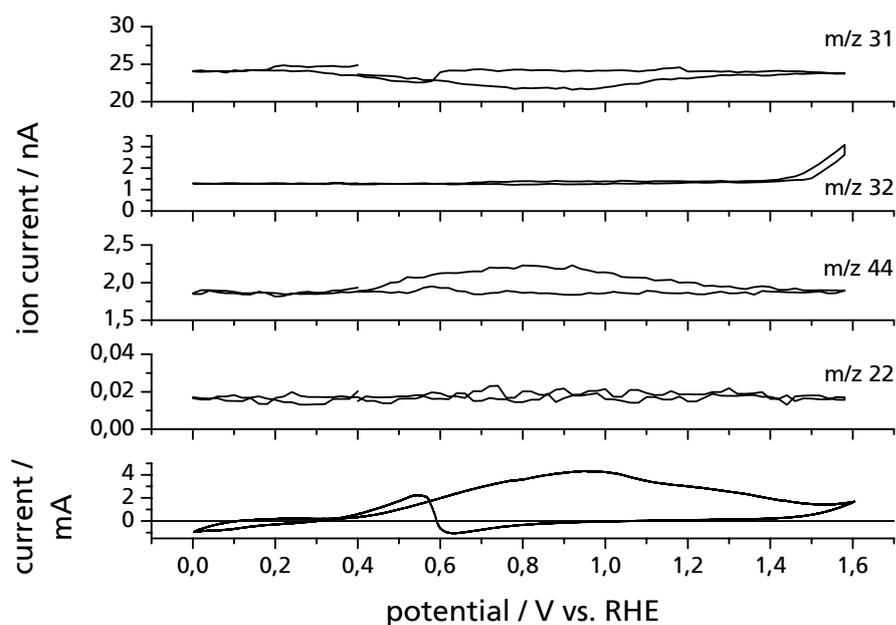


Abbildung 13: Faraday-Strom und Ionenströme für m/z 31, m/z 32, m/z 44 und m/z 22 bei der Umsetzung von 1 Gew.-% ETBE in 0,1 M KOH. Vorschubgeschwindigkeit 10 mV / s, Raumtemperatur.

Die in Abbildung 13 dargestellten Ionenströme entsprechen dem Umsatz des Ethanolanteils von ETBE ($m/z=31$, CH_2OH^+ -Fragment), Sauerstoff ($m/z=32$, O_2^+), Acetaldehyd und Kohlendioxid ($m/z=44$, CH_3CHO^+ und CO_2^+) und Kohlendioxid ($m/z=22$, CO_2^{++}). Im Alkalischen wird hauptsächlich Acetaldehyd unter Verbrauch des Ethanolanteils aus dem ETBE gebildet. Das für Kohlendioxid spezifische Signal $m/z=22$ zeigt keine deutliche Zunahme mit dem Faraday-Strom. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass die Signalintensität durch Carbonatisierung von gebildetem CO_2 im alkalischen Medium schlechter ist als im Sauren. Weiterhin können wie auch im Sauren leichte Spuren von Sauerstoff detektiert werden, die vermutlich aus der Oxidation von Peroxiden stammen.

Um auch einen Aufschluss über die nichtflüchtigen Bestandteile bei der ETBE-Oxidation zu bekommen, wurden Proben am Fraunhofer ICT über längere Zeit potentiostatisch unter Rührung elektrolysiert, anschließend eingefroren und zur Südzucker AG zum Zweck der GC/MS-Analyse überstellt.

Tabelle 3 zeigt einen Überblick über die bei der Südzucker AG durchgeführten Analysen und Ergebnisse.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC/MS-Analysen der ETBE-Proben bei der Südzucker AG.

Komponente	Einheit	200804021	200804020	200804022	200804023
Vergällungsmittel		ETBE	ETBE	ETBE	ETBE
Lösungsmittel		0,5 M H ₂ SO ₄	0,5 M H ₂ SO ₄	0,1 M KOH	0,1 M KOH
Elektrolysedauer		0 sec.	1,5 h	0 sec.	24 h
Ladung		-	4,2 mC	-	110 mC
Acetaldehyd	mg/kg	44	21	21	<1
Methanol	mg/kg	<1	<1	<1	<1
Ethanol	mg/kg	1077	536	517	340
Tert.-Butanol	mg/kg	1054	239	223	84
ETBE	mg/kg	12512	13	10715	2
Isobutanol	mg/kg	16	<1	<1	<1
3-Methyl-1-butanol	mg/kg	<1	<1	<1	<1
2-Methyl-1-butanol	mg/kg	<1	<1	<1	<1
1-Propen,-2-methyl	Area	51,8	3,8	-	-
2-Buten,-2-methyl	Area	2,1	-	0,8	-
Tert.-Butylmethylether	Area	2,5	-	2,7	-
Sec.-Butylethylether	Area	9,8	-	9,2	-
Tert.-Butylisopropylether	Area	12,3	-	13,5	-
Ethyl-tert.-amylether	Area	37,8	-	64	-
Tert.-Butyl-isobutylether	Area	3,9	-	18,4	-
Toluol	Area	7,5	-	7,5	-
Ethylbenzol	Area	4,9	-	5,7	-

Tabelle 3 zeigt, dass die Ausgangssubstanzen im Sauren wie im Alkalischen durch die Elektrolyse stark abgebaut werden. Eine Anreicherung nichtflüchtiger Bestandteile kann nicht nachgewiesen werden. Die ermittelten Produktmengen sind bereits teilweise quantifiziert. Als Hauptverunreinigungen des technischen ETBE konnten tert-Butanol, Ethanol, 2-Methylpropen (Isobutylen) und Ethyl-tert-amylether ermittelt werden. Die Identifikation der einzelnen Komponenten erfolgte über Headspace-GC/MS und einem anschließenden Abgleich der ermittelten Komponenten mit Referenzsubstanzen, sofern diese käuflich zu erwerben waren.

Im dritten Halbjahr der Projektlaufzeit wurden weitere Versuche zur ETBE-Oxidation durchgeführt. Es wurde jedoch nicht mehr der Modellkatalysator Platin verwendet, sondern die Platinlegierung Platin / Ruthenium im Verhältnis 3 zu 1 (PtRu(3:1)). Diese Katalysatorzusammensetzung kommt den in Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen eingesetzten Katalysatoren nahe. In Abbildung 14 wird das elektrochemische Verhalten von ETBE in Schwefelsäure an PtRu(3:1) gezeigt. Der Potentialbereich bei den Messungen an PtRu-Elektroden wurde beim anodischen Umkehrpotential auf 0,8 V gegen RHE beschränkt, da bei höheren Potentialen die Auslösung des Rutheniums beginnt, sodass eine konstante Katalysatormetallzusammensetzung nicht mehr gewährleistet werden kann.

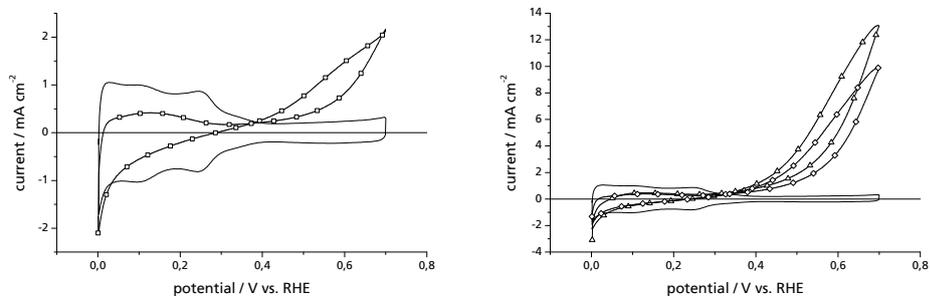


Abbildung 14: Elektrochemische Aktivität von ETBE an PtRu(3:1) in 0,5 M H_2SO_4 . Links: Grundbild in 0,5 M H_2SO_4 (Linie) und 1 Gew.-% ETBE in 0,5 M H_2SO_4 (Quadrate). Rechts: Grundbild in 0,5 M H_2SO_4 (Linie), 1 M Ethanol in 0,5 M H_2SO_4 (Dreiecke) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE in 0,5 M H_2SO_4 . Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Wie in Abbildung 14 links ersichtlich, wird ETBE ab einem Potential von etwa 0,38 V gegen RHE oxidiert. Der Vergleich einer einmolaren Ethanollösung und einer Lösung von 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE bezogen auf den Ethanolanteil zeigt, dass beide Lösungen ab einem Potential von etwa 0,3 V gegen RHE oxidiert werden. Die in der Ethanol / ETBE-Mischung erreichten Stromdichten sind allerdings etwas geringer als die Stromdichten in reinem Ethanol.

Abbildung 15 links zeigt die ETBE-Oxidation im Vergleich zum Grundbild in 0,1 M KOH.

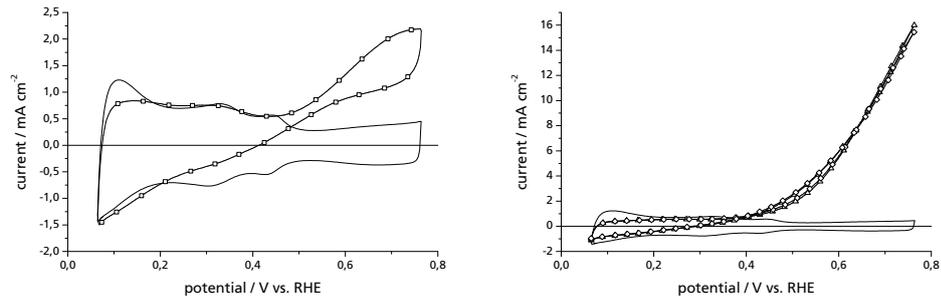


Abbildung 15: Elektrochemische Aktivität von ETBE an PtRu(3:1) in 0,1 M KOH. Links: Grundbild in 0,1 M KOH (Linie) und 1 Gew.-% ETBE in 0,1 M KOH (Quadrate). Rechts: Grundbild in 0,1 M KOH (Linie), 1 M Ethanol in 0,1 M KOH (Dreiecke) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE in 0,1 M KOH. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Die ETBE-Oxidation in 0,1 M KOH beginnt ab einem Potential von etwa 0,42 V gegen RHE. Die Oxidation von Ethanol bzw. einer Ethanol / ETBE-Mischung wird in Abbildung 15 rechts gezeigt. Hier ist weder im Onsetpotential der Oxidation (etwa 0,3 V gegen RHE) noch in der Stromdichte ein nennenswerter Unterschied zwischen reinem Alkohol und der Alkohol / ETBE-Mischung zu erkennen.

Die Messungen zeigen, dass ETBE auch am PtRu-Katalysator vor allem im alkalischen Medium als potentielleres Vergällungsmittel für DEFC gut geeignet erscheint, da es die Umsetzung des Ethanols nicht nennenswert beeinträchtigt.

Auf Vorschlag der Südzucker AG wurde Denatoniumbenzoat (*N*-benzyl-2-(2,6-dimethylphenylamino)-*N,N*-diethyl-2-oxoethanaminiumbenzoat, Handelsname Bitrex[®]) als Bestandteil eines möglichen Vergällungsmittelgemischs elektrochemisch untersucht. Bitrex[®] ist derzeit nur als Bestandteil von Vergällungsmittelgemischen zugelassen. Es hat aber den Vorteil, dass es selbst nur in sehr geringer Menge zugesetzt werden muss und sich gleichzeitig auch der erforderliche Zusatz an weiteren Komponenten reduziert. So könnte bei einer Vergällungsmittelgemischung aus Bitrex[®] und ETBE der Anteil an ETBE gesenkt werden. Während bei Vergällung ausschließlich mit ETBE die ETBE-Konzentration voraussichtlich 50 g pro Kilogramm Ethanol (also etwa 39,5 g pro Liter Ethanol bei Raumtemperatur) betragen müsste um eine vollständige Vergällung zu erreichen, wäre ein Liter Ethanol voraussichtlich bereits mit 8

mg Bitrex und etwa 1.1 g ETBE in ausreichendem Maße vergällt. Andererseits stand zu vermuten, dass Bitrex[®] als stickstoffhaltige Verbindung stark am Platin adsorbiert.

Abbildung 16 zeigt das elektrochemische Verhalten von schwefelsauren Bitrexlösungen der Einsatzkonzentration (8 mg / Liter Ethanol) und 10-fachen Einsatzkonzentration (80 mg / Liter Ethanol). Dabei wurde von jeweils 1 molarer Ethanollösung als Brennstoff für die Brennstoffzelle ausgegangen, so dass die Bitrex[®] Konzentrationen bei 0.47 mg/l Lösung bzw. 4.7 mg/l Lösung lagen.

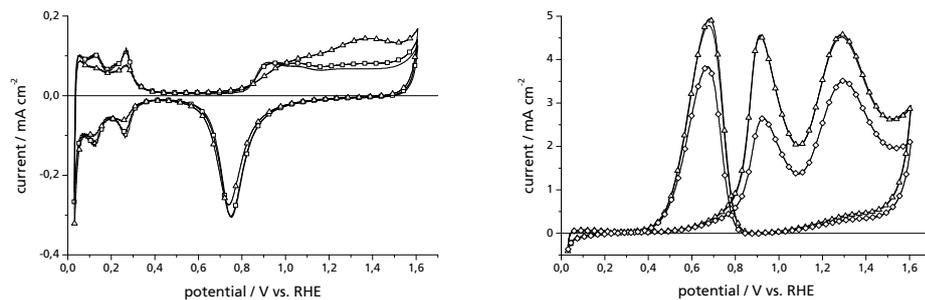


Abbildung 16: Elektrochemische Aktivität von Bitrex in 0,5 M H₂SO₄. Links: Grundbild in 0,5 M H₂SO₄ (Linie), 0.47 mg_{Bitrex}/l in 0,5 M H₂SO₄ (Quadrate) und 4.7 mg_{Bitrex}/l in 0,5 M H₂SO₄ (Dreiecke).

Rechts: 1 M Ethanol in 0,5 M H₂SO₄ (Linie), 1 M Ethanol mit 8 mg/l_{EtOH} Bitrex in 0,5 M H₂SO₄ (Dreiecke) und 1 M Ethanol mit 80 mg/l_{EtOH} Bitrex in 0,5 M H₂SO₄ (Rauten). Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Wie in Abbildung 16 links zu erkennen ist, verändert die Bitrexxkonzentration von 8 mg / Liter Ethanol das Grundbild in Schwefelsäure kaum. Es sind keine nennenswerten Adsorptionseffekte festzustellen. Bei Verzehnfachung der Bitrexxkonzentration wird ein Oxidationsstrom ab etwa 1 V gegen RHE sichtbar. Beim Reinigen der Elektrode im Grundelektrolyten nach der Messung in Bitrexxlösung sind bereits Adsorptionseffekte festzustellen. Es werden mindestens fünf Potentialzyklen der Arbeitselektrode im Grundelektrolyten benötigt, bis sich das Deckschichtdiagramm von Platin in Schwefelsäure wieder einstellt.

Auch bei den Messungen an den mit Bitrex versetzten Ethanollösungen zeigt sich für die geringere Einsatzkonzentration an Bitrex praktisch kein Effekt. Bei einer Verzehnfachung der Bitrexxkonzentration sind die Stromdichten aber

praktisch über den gesamten Potentialbereich erheblich reduziert. Es findet aber keine Verschiebung der Onset- oder Peakpotentiale statt.

In denselben Einsatzkonzentrationen wurde die elektrochemische Oxidation von Bitrex auch im alkalischen Medium untersucht. Abbildung 17 zeigt die Aktivität von Bitrex in den Konzentrationen 8 mg / Liter Ethanol und 80 mg / Liter Ethanol in 0,1 M KOH.

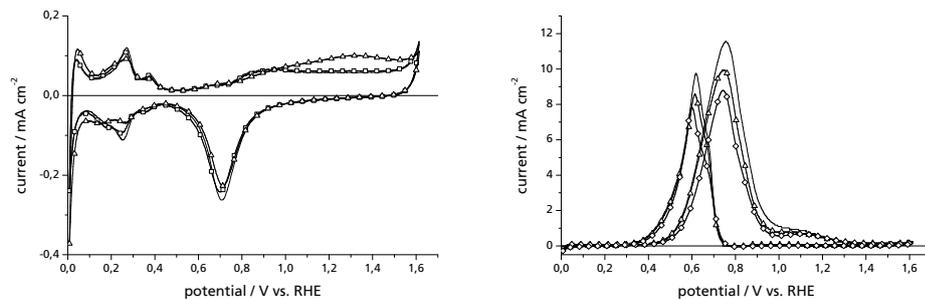


Abbildung 17: Elektrochemische Aktivität von Bitrex in 0,1 M KOH. Links: Grundbild in 0,1 M KOH (Linie), 0,47 mg_{Bitrex}/l in 0,1 M KOH (Quadrate) und 4,7 mg_{Bitrex}/l in 0,1 M KOH (Dreiecke).

Rechts: 1 M Ethanol in 0,1 M KOH (Linie), 1 M Ethanol mit 8 mg/l_{EtOH} Bitrex in 0,1 M KOH (Dreiecke) und 1 M Ethanol mit 80 mg/l_{EtOH} Bitrex in 0,1 M KOH (Rauten). Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Ähnlich wie in schwefelsaurer Lösung ist auch im Alkalischen bei geringer Einsatzkonzentration von Bitrex keine gravierende Veränderung des Grundbildes in 0,1 M KOH zu erkennen. Wird die Bitrexkonzentration jedoch verzehnfacht, ist ab etwa 1 V gegen RHE ein Oxidationsstrom zu erkennen und die Bereiche der Wasserstoffadsorption und -desorption bei niedrigen Potentialen werden geringfügig unterdrückt. In der Mischung mit Ethanol fällt dagegen der Einfluss durch Bitrezugabe deutlicher aus. Wie in Abbildung 17 rechts zu sehen ist, führt bereits eine Bitrexkonzentration von 8 mg / Liter Ethanol im Vergleich zu reinem Ethanol zu einer erkennbaren Reduzierung der Stromdichte im gesamten Potentialbereich. Bei weiterer Erhöhung der Bitrexkonzentration setzt sich dieser Negativtrend fort.

Um auch die Langzeitauswirkung einer Bitrexexposition auf die Platinelektrode zu untersuchen, wurden potentiostatische Messungen über einen Zeitraum von 10 Minuten durchgeführt.

Abbildung 18 Zeigt die Ergebnisse in saurem und alkalischem Medium.

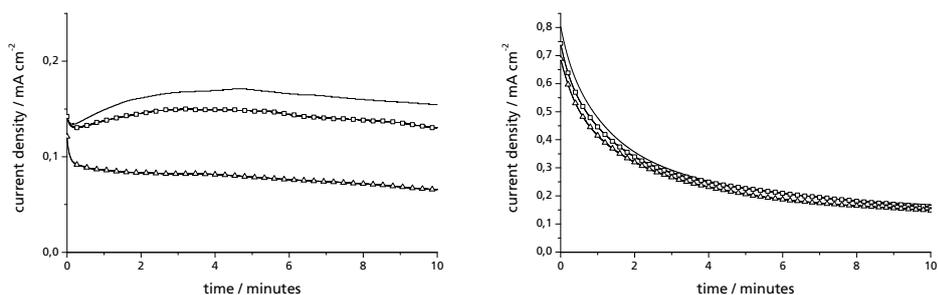


Abbildung 18: Chronoamperometrische Messung von Ethanol und Bitrex / Ethanol-Mischungen in 0,5 M H₂SO₄ und 0,1 M KOH bei 0,5 V gegen RHE, 600 Sekunden. Links: 1 M Ethanol in 0,5 M H₂SO₄ (Linie), 1 M Ethanol mit 8 mg / l_{EtOH} Bitrex in 0,5 M H₂SO₄ (Quadrate) und 1 M Ethanol mit 80 mg / l_{EtOH} Bitrex in 0,5 M H₂SO₄ (Dreiecke). Rechts: 1 M Ethanol in 0,1 M KOH (Linie), 1 M Ethanol mit 8 mg / l_{EtOH} Bitrex in 0,1 M KOH (Quadrate) und 1 M Ethanol mit 80 mg / l_{EtOH} Bitrex in 0,1 M KOH (Dreiecke). Raumtemperatur.

Für potentiostatische Bedingungen zeigt sich durch die Bitrexzugabe im sauren Medium eine stärkere Abnahme der Stromdichte als im alkalischen Medium. Während die Stromdichten im Alkalischen unabhängig von der Bitrexkonzentration im untersuchten Konzentrationsbereich mit reinem Ethanol vergleichbar sind, ist im Sauren für eine Konzentration von 80 mg Bitrex pro Liter Ethanol bereits eine erhebliche Reduzierung der Stromdichte erkennbar.

Aufgrund der zu erwartenden geringen Einsatzkonzentration scheint Bitrex im sauren und alkalischen Medium als potentieller Vergällungsmittelbestandteil für Bioethanol zur Nutzung in DEFC geeignet.

Da mit ETBE und Bitrex ein vielversprechendes Vergällungsmittel und ein mögliches Additiv gefunden wurden, sollte im vierten Halbjahr der Projektlaufzeit nun eine Mischung aus ETBE und Bitrex auf ihre Eignung als Vergällungsmittel hin untersucht werden. Die Mischung hätte den Vorteil, dass man bei sichergestellttem Vergällungseffekt eventuell geringere Konzentrationen der Einzelstoffe insbesondere des ETBE einsetzen könnte. Dies sollte die Auswirkung auf die Elektrokatalyse des Ethanols minimieren. Weiterhin sollten so

vergällte Ethanolmischungen an kommerziellen Katalysatoren für saure und alkalische DEFC getestet werden.

Um eine vergleichende Abschätzung der Effekte einer Mischung aus ETBE und Bitrex auf die Elektrokatalyse des Ethanol treffen zu können, wurden jeweils die bereits untersuchten Einsatzkonzentrationen der Einzelsubstanzen zur Herstellung der Mischung angenommen. Da diese angenommenen Konzentrationen jeweils bereits für die Einzelkomponente zum Vergällungszweck ausreichend sind, ist anzunehmen, dass ihre Konzentrationen in einer Mischung reduziert werden könnten.

Abbildung 19 zeigt das elektrochemische Verhalten der ETBE / Bitrex-Mischung im Vergleich zum Grundbild, sowie der Ethanol / ETBE / Bitrex-Mischung im Vergleich zu reinem Ethanol in schwefelsaurer Lösung.

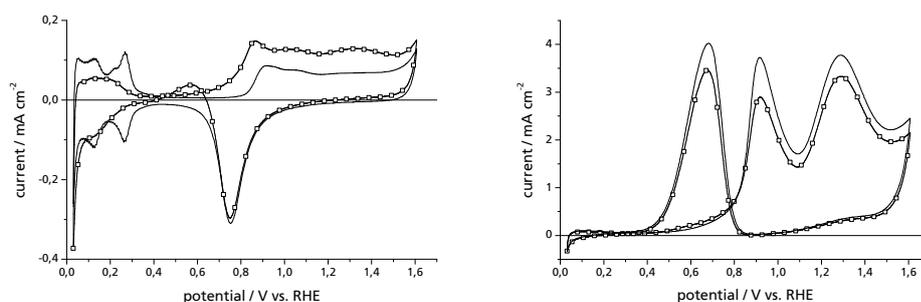


Abbildung 19: Links: Zykl voltammogramme von 0,5 M H₂SO₄ (Linie) und 5 Gew.-% ETBE (berechnet auf 1 M Ethanol) mit 8 mg / l_{EIOH} Bitrex in 0,5 M H₂SO₄ (Quadrate) an Platin. Rechts: 1 M Ethanol in 0,5 M H₂SO₄ (Linie) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE und 8 mg / l_{EIOH} Bitrex in 0,5 M H₂SO₄ (Quadrate) an Platin. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Im Vergleich zu Abbildung 8 fällt auf, dass das elektrochemische Verhalten der Mischung aus ETBE und Bitrex von der Umsetzung des ETBE dominiert ist. Auch in der Mischung mit Ethanol ist keine Verschlechterung gegenüber ETBE als einzigem Vergällungsmittel festzustellen.

Wie Abbildung 20 zeigt, trifft dies auch auf das alkalische Medium zu.

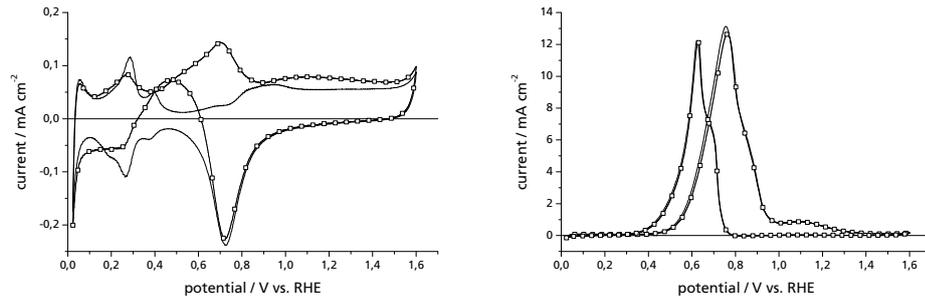


Abbildung 20: Links: Zykl voltammogramme von 0,1 M KOH (Linie) und 5 Gew.-% ETBE (berechnet auf 1 M Ethanol) mit 8 mg / I_{EtOH} Bitrex in 0,1 M KOH (Quadrate) an Platin. Rechts: 1 M Ethanol in 0,1 M KOH (Linie) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE und 8 mg / I_{EtOH} Bitrex in 0,1 M KOH (Quadrate) an Platin. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s, jeweils 10. Zyklus, Raumtemperatur.

Im Vergleich zu Abbildung 9 weist die ETBE / Bitrex-Mischung in ähnlichen Bereichen Oxidationsströme auf wie ETBE in Kalilauge. Auch in der Mischung mit Ethanol sind die beiden Zykl voltammogramme sehr ähnlich, was wiederum darauf hindeutet, dass das Verhalten der Vergällungsmittelmischung von ETBE bestimmt wird.

Abbildung 21 zeigt das zeitabhängige Verhalten der potentiostatischen Oxidation von Ethanol und mit einer ETBE / Bitrex-Mischung vergälltem Ethanol in Schwefelsäure und Kalilauge.

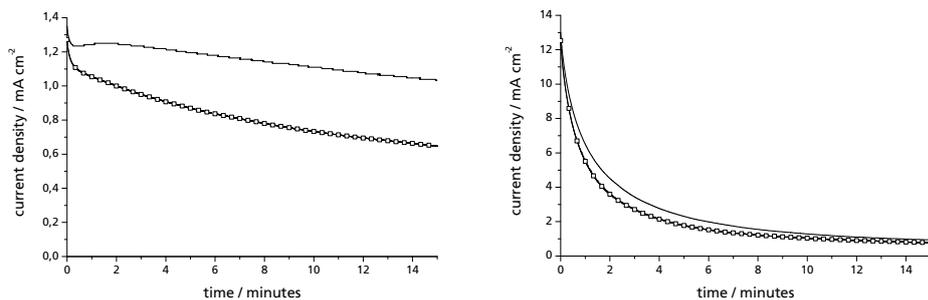


Abbildung 21: Chronoamperometrische Messung von Ethanol und ETBE / Bitrex / Ethanol-Mischungen in 0,5 M H_2SO_4 und 0,1 M KOH bei 0,7 V gegen RHE, 900 Sekunden. Links: 1 M Ethanol in 0,5 M H_2SO_4 (Linie), 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE und 8 mg / I_{EtOH} Bitrex in 0,5 M H_2SO_4 (Quadrate). Rechts: 1 M Ethanol in 0,1 M KOH (Linie), 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE und 8 mg / I_{EtOH} Bitrex in 0,1 M KOH (Quadrate). Raumtemperatur.

In Abbildung 21 zeigt sich, dass besonders im alkalischen Medium die potentiostatische Oxidation des Ethanols durch die ETBE / Bitrex-Mischung kaum beeinflusst wird. Im sauren Medium ist diese Beeinflussung größer und führt zu einem größeren Abfall der Stromdichte gegenüber der Oxidation von reinem Ethanol an Platin.

Abschließend sollte die Vergällungsmittelmischung noch an kommerziellen Katalysatormaterialien getestet werden. Hierfür wurden für das saure Medium ein kohlenstoffgeträgerter Platin-Zinn Katalysator der Firma BASF Fuel Cells Inc. (PtSn/C, 40 %) gewählt und für das alkalische Medium ein platinfreier Katalysator auf Basis von Palladium, Kobalt und Eisen der Firma Acta S.p.A. (Acta Hypermec3) verwendet.

Abbildung 22 zeigt die Zyklovoltammogramme und potentiostatischen Messungen am BASF-Katalysator.

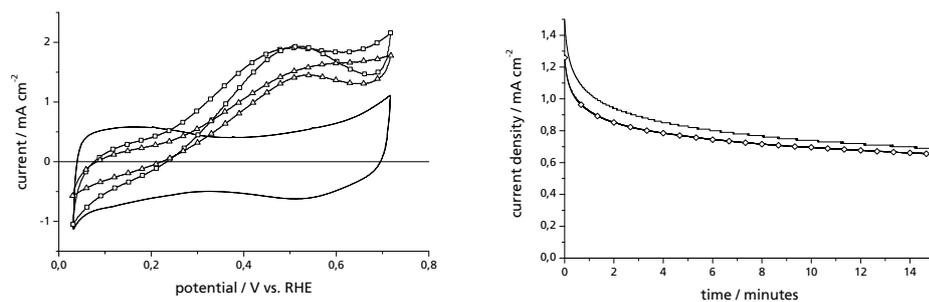


Abbildung 22: Zyklovoltammometrische und chronoamperometrische Messung von ETBE / Bitrex-Mischungen am PtSn-Katalysator (PtSn/C, 40%) in 0,5 M H₂SO₄. Links: Grundbild (Linie), 1 M Ethanol (Quadrate) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE und 8 mg / l_{EIOH} Bitrex (Dreiecke) in 0,5 M H₂SO₄. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s. Rechts: Potentiostatische Messung bei 0,5 V gegen RHE von Ethanol (Linie) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE und 8 mg / l_{EIOH} Bitrex (Rauten) in 0,5 M H₂SO₄. Raumtemperatur.

Auch am kommerziellen BASF-Katalysator zeigt die ETBE / Bitrex-Mischung nur eine geringe Beeinflussung der Umsetzung des Ethanols. Die Stromdichten im Zyklovoltammogramm und bei der potentiostatischen Messung sind für die vergällte Mischung nur geringfügig kleiner als bei reinem Ethanol.

In Abbildung 23 wird das elektrochemische Verhalten der ETBE / Bitrex-Mischung am Acta-Katalysator gezeigt.

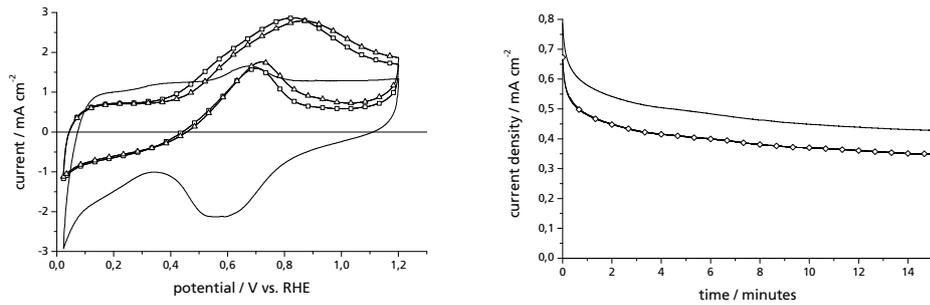


Abbildung 23: Zykl voltammetrische und chronoamperometrische Messung von ETBE / Bitrex-Mischungen am Acta-Katalysator Hypermec3 in 0,1 M KOH. Links: Grundbild (Linie), 1 M Ethanol (Quadrat) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE und 8 mg / l_{EtOH} Bitrex (Dreiecke) in 0,1 M KOH. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV / s. Rechts: Potentiostatische Messung bei 0,5 V gegen RHE von Ethanol (Linie) und 1 M Ethanol mit 5 Gew.-% ETBE und 8 mg / l_{EtOH} Bitrex (Rauten) in 0,1 M KOH. Raumtemperatur.

Die Umsetzung der mit ETBE / Bitrex vergällten Ethanolmischung verläuft am Acta-Katalysator nicht ganz so zufriedenstellend wie in saurem Medium am BASF-Katalysator. Während bei der zykl voltammetrischen Messung in Abbildung 23 links kaum Unterschiede zwischen vergälltem und unvergälltem Ethanol zu erkennen sind, liegen die Stromdichten der vergällten Mischung bei der potentiostatischen Messung in Abbildung 23 rechts permanent unter denen des reinen Ethanols. Diese Ergebnisse stehen in leichtem Gegensatz zu den am Platin gefundenen Resultaten, was vermutlich in der unterschiedlichen Katalysatorzusammensetzung und der unterschiedlichen Katalysatormorphologie (Platinblech bzw. kohlenstoffgeträgerter Pd/Co/Fe-Katalysator) begründet liegt. Trotz allem ist aus der chronoamperometrischen Messung auch zu erkennen, dass keine zunehmende Katalysatorvergiftung durch die Vergällungsmittelmischung stattfindet, was einen in Verhältnis zum reinen Ethanol stärkeren Abfall der Stromdichte mit der Zeit verursachen würde.

Somit erscheint auch die Vergällungsmittelmischung aus ETBE und Bitrex in den Konzentrationen 5 Gew.-% ETBE bezogen auf Ethanol und 8 mg Bitrex pro Liter Ethanol zum Zwecke des Einsatzes als Vergällungsmittel für DEFC geeignet, zumal davon auszugehen ist, dass die ETBE Konzentration noch wesentlich herab gesetzt werden kann, bevorzugt auf Werte kleiner 0.2 Gew.-%.

Wie vorstehend beschrieben wurde das Projektziel erreicht. Es wurden zwei potentielle Vergällungsmittel, ein Vergällungsmittelzusatz und eine Vergällungsmittelmischung eingehend auf ihre Eignung als Vergällungsmittel für DEFC untersucht. Es zeigte sich, dass Fuselöl aufgrund seiner starken Adsorption am Katalysator nicht geeignet war. Das potentielle Vergällungsmittel ETBE und der potentielle Zusatz Bitrex erschienen am Modellkatalysator Platin beide geeignet, da sie die Umsetzung des Ethanols wenn überhaupt nur geringfügig beeinträchtigen. Abschließend wurde noch eine Mischung des Vergällungsmittels ETBE mit Zusatz Bitrex untersucht, die sogar mit den hier getesteten hohen Einsatzkonzentrationen der beiden einzelnen Vergällungsmittel geeignet erschien.

2. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Insgesamt wurde das Projektbudget nur sehr geringfügig um 1.2% überschritten. Die Mehrkosten von rund 3.250 € wurden von der Fraunhofer-Gesellschaft getragen. Hauptkostenposition war in Übereinstimmung mit der Vorkalkulation die der Personalkosten mit einem Anteil von rund 95% an den Projektkosten. Der hohe Personalaufwand war wegen der großen Zahl an grundlegenden Versuchen zur Elektrochemie der verschiedenen Vergällungsmittel erforderlich. Die tatsächlichen Personalkosten weichen im etwa gleichen Maß wie die gesamt Projektkosten vom vorkalkulierten Budget ab. Der zweite Posten sind Verbrauchsmaterialien die im erheblichen Umfang aus der Beschaffung von Platin für die Versuche resultieren. Die abgerechneten Reisekosten liegen erheblich unter den vorkalkulierten Kosten. Die Vorkalkulation hatte eine Reise in die USA zur Präsentation des Projekts beim Fuel Cell Seminar 2008 in Phoenix, AZ vorgesehen. Diese Reise ist auch durchgeführt worden, jedoch sind auf der Veranstaltung auch eine Reihe weiterer Projekte vorgestellt worden, so dass die Kosten für die Reise nicht zu Lasten dieses Projekts abgerechnet wurden. Anstelle der Reise in die USA ist in Abstimmung mit dem Projektträger eine reise zu einem Treffen der COST Action 543 Bioethanol in Fuel Cells nach Helsinki, Finnland durchgeführt worden. Die Kosten hierfür waren jedoch erheblich geringer. Die eingesparten Mittel wurden aber vollständig für andere projektrelevante Ausgaben im Personal- und Verbrauchmaterialbereich

verausgibt.

3. *der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit*

Ein Vergällungsmittel für Bioethanol für den Einsatz in DEFC muss drei Kriterien erfüllen: Es muss den Ethanol ungenießbar machen, darf nicht leicht z.B. destillativ vom Ethanol abgetrennt werden können, und es darf den Betrieb bzw. die Leistung der Brennstoffzelle nicht einschränken. Bei den beiden ersten Kriterien konnte auf bereits vorhandenes Wissen der Südzucker AG zurückgegriffen werden. Das dritte Kriterium musste aber trotz sorgfältiger Auswahl der potentiellen Vergällungsmittel experimentell überprüft werden.

Um den experimentellen Aufwand für die elektrochemischen Untersuchungen in einem erträglichen Rahmen zu halten, wurden die meisten Messungen an Platin als Modellkatalysator durchgeführt. Nur ausgewählte, vielversprechende Messungen wurden an weiteren, teils kommerziell erhältlichen Katalysatoren durchgeführt, um so die am Platin erhaltenen Ergebnisse zu validieren und auf andere Katalysatorsysteme übertragbar zu machen.

Vor dem Hintergrund der Vorteile bei der Ethanolumsetzung in alkalischem Medium erschien es weiterhin sinnvoll, die Untersuchung auch auf dieses Medium auszudehnen. Die erhaltenen Ergebnisse rechtfertigen dieses Vorgehen, da besonders an Platin im Alkalischen sehr gute Resultate erzielt wurden.

Um auch von stofflicher Seite die Umsetzung der potentiellen Vergällungsmittel untersuchen zu können, ist eine umfangreiche Analytik erforderlich. Da die Konzentrationen speziell der gebildeten Produkte sehr gering sind, kommen hier vor allem massenspektrometrische (DEMS) und chromatographische Methoden (GC/MS) zum Einsatz. DEMS bietet den Vorteil einer online Analyse während der elektrochemischen Umsetzung, hat aber den Nachteil, dass aufgrund des prinzipiellen Versuchsaufbaus nur flüchtige Produkte detektiert werden können. Wenig flüchtige Produkte können zwar mit GC/MS nachgewiesen werden, jedoch ist diese Methode nicht für die Onlinedetektion geeignet, was die Präparation von elektrolysierten Proben erfordert. Somit kann erst die Kombination beider Methoden das gesamte potentielle Produktspektrum abdecken. Aufgrund des Zeitaufwands der Probenpräparation und der Komplexität der Methoden wurde der Aufwand für die Analytik auf ein notwendiges Minimum beschränkt.

4. *des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans*

Allen Prognosen zur Folge stellen portable Brennstoffzellen einen immensen Wachstumsmarkt dar [1]. Dabei liegt für dieses Marktsegment der Fokus auf dem Energieträger Methanol. Bioverfügbarkeit und leicht aufzubauende Infrastruktur des Energieträgers Ethanol lassen jedoch erwarten, dass die DEFC mittelfristig die DMFC verdrängen wird und auch für höhere Leistungsklassen z.B. für kleiner stationäre Anwendungen im Bereich 1 – 5 kW_e ein attraktives System darstellt. Ein wesentliches Kriterium für eine weite Marktdurchdringung der DEFC und die Akzeptanz von Brennstoffzellen für Konsumeranwendungen stellt die Infrastruktur des Energieträgers sowie dessen gute Umweltverträglichkeit dar. Eine konsumerfreundliche Infrastruktur ließe sich dadurch aufbauen, dass der Energieträger frei verkäuflich ist. Dies bedingt, aus steuerlichen Gründen den Zusatz eines Vergällungsmittels, das für den Einsatz in einer DEFC geeignet ist.

Die im Projekt bestimmte Mischung aus ETBE und Bitrex[®] sollte sich prinzipiell für den Einsatz als Vergällungsmittel für Bioethanol für Brennstoffzellen eignen. Details zur real einzusetzenden Konzentration der beiden Stoffe müssen noch mit der Bundesmonopolverwaltung für Branntwein abgeklärt werden. Diese Klärung in Kombination mit der Etablierung eines entsprechenden Standards wäre Teil der Verwertung der Projektergebnisse durch die Südzucker AG gemäß Verwertungsplan.

Das Fraunhofer ICT hat die Ergebnisse aus dem Projekt wie im Verwertungsplan vorgesehen veröffentlicht [2]. Das Bestreben des Fraunhofer ICT ist es, Projekte zur Weiterentwicklung der DEFC zu akquirieren. Das neuerworbene Know-how zur Auswirkung von Vergällungsmitteln auf die Elektrokatalyse in DEFC stellt dabei ein Alleinstellungsmerkmal dar, das vom Fraunhofer ICT zur Akquise genutzt werden kann. Leider hat das Interesse an Entwicklungen im Brennstoffzellenbereich aufgrund des aktuellen Hypes in der Batterieforschung in Deutschland und Europa derzeit merklich nachgelassen.

5. *des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen*

Aktuelle Entwicklungen während der Projektlaufzeit haben gezeigt, dass alkalische Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen eine vielversprechende Neuerung im Brennstoffzellensegment darstellen. Die Entwicklung wird insbesondere durch die Firma Acta S.p.A. in Pisa (Italien), einen international anerkannten Hersteller für Brennstoffzellenkatalysatoren vorangetrieben. Die gute elektrochemische Umsetzbarkeit von Ethanol im alkalischen Medium konnte bereits in eigenen Messungen am Fraunhofer ICT gezeigt werden [3]. Weiterhin gelang es dem Projektteam „Schluckspecht“ der FH Offenburg im Jahr 2007 das weltweit erste Demonstrationsfahrzeug zu konzipieren, das seine benötigte Energie aus einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle bezieht. Aber auch die Realisierbarkeit einer sauren DEFC im kleinen Leistungsbereich konnte durch die Herstellung und Vorführung eines entsprechenden Demonstrators durch das Fraunhofer Team DEFC auf der Brennstoffzellentagung f-cell in Stuttgart im Jahr 2008 belegt werden. Diese Ergebnisse gelten aber bislang nur für unvergällten Ethanol. Weiterhin gibt es derzeit erhebliche Aktivitäten zur DEFC in den USA, sowohl im sauren als auch im alkalischen, so dass mit einem Fortschritt der Entwicklung dieser Technologie zu rechnen ist. Andere Ergebnisse im Hinblick auf den Einsatz von vergälltem Ethanol sind bislang aber nicht bekannt geworden.

6. *der erfolgten oder geplanten Veröffentlichung des Ergebnisses nach Nr. 11*

Die im Verlauf der Studie erhaltenen Ergebnisse wurden durch Vorträge, Posterbeiträge und Beiträge in Fachzeitschriften national und international veröffentlicht. Hierbei handelt es sich im Einzelnen um:

- Posterbeitrag zur Brennstoffzellentagung f-cell in Stuttgart (29. + 30.9.08)
- Posterbeitrag zur GDCh Jahrestagung Electrochemistry: Crossing Boundaries in Gießen (6. – 8.10.08)
- Vortrag und Posterbeitrag zu Fuel Cell Seminar & Exhibition in Phoenix, AZ, USA (27. – 30.10.08)
- Zeitschriftenbeitrag “Investigation on Denaturing Agents for Use with Ethanol in Direct Ethanol Fuel Cells” C. Cremers, D. Bayer, B. Kintzel, M. Joos, M. Krausa, D. Martin, J. Bernard, *ECS Trans.*, **17 (1)**, 517 (2009)

- Vortrag eingereicht zur 1st International Conference on Materials for Energy in Karlsruhe (4. – 8.7.10)

Literatur

- [1] Frost&Sullivan Studie: “World Fuel Cells Markets, 1998”
- [2] Investigation on Denaturing Agents for Use with Ethanol in Direct Ethanol Fuel Cells (DEFC), C. Cremers, D. Bayer, B. Kintzel, M. Joos, M. Krausa, D. Martin, J. Bernard, *ECS Trans.* **17(1)**, 517 (2009)
- [3] Oxidation of Alcohols in Acidic and Alkaline Environment
C. Cremers, D. Bayer, B. Kintzel, M. Joos, F. Jung, M. Krausa, J. Tübke, *ECS Trans.*, **16 (2)**, 1263 (2008)