

Verbundprojekt

Kanadisch-Deutsche Brennstoffzellenkooperation -
Verbesserung der Leistung und Alterungsstabilität von
Direktmethanol-Brennstoffzellen der kW-Klasse



**Teilprojekt des Fraunhofer-Instituts für Solare Energie Systeme ISE
Freiburg**

FKZ: 0327853B

Projektleiter: Dr. Dietmar Gerteisen

Projektbearbeiter: Robert Alink
Dr. Dietmar Gerteisen

Schlussbericht

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

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Dietmar Gerteisen
Fraunhofer ISE
Heidenhofstrasse 2
79110 Freiburg

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|--|----|
| I. | Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen..... | 5 |
| I.1. | Aufgabenstellung des Projekts..... | 7 |
| I.2. | Voraussetzung | 8 |
| I.3. | Planung und Ablauf des Vorhabens..... | 8 |
| I.4. | Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens | 8 |
| I.4.1. | Arbeitspaket 3.1 Degradationsuntersuchungen an DMFC-MEAs..... | 8 |
| I.4.2. | Arbeitspaket 3.2: Charakterisierung von MEAs mit neuartigen Membranen..... | 9 |
| I.5. | Zusammenarbeit mit anderen Stellen..... | 9 |
| II. | Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung..... | 11 |
| II.1. | Erzielte Ergebnisse..... | 13 |
| II.1.1. | Arbeitspaket 3.1: Degradationsuntersuchungen an DMFC-MEAs..... | 13 |
| II.1.2. | Arbeitspaket 3.2: Charakterisierung von MEAs mit neuartigen Membranen..... | 32 |
| II.2. | Verwertbarkeit der Ergebnisse | 39 |
| II.2.1. | Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung | 39 |
| II.2.2. | Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende | 39 |
| II.2.3. | Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten | 39 |
| II.2.4. | Qualifizierung von Mitarbeitern | 39 |
| II.3. | Fortschritte bei anderen Gruppen | 40 |
| II.4. | Veröffentlichungen aus dem Projekt..... | 41 |
| II.4.1. | Beiträge in Fachzeitschriften..... | 41 |
| III. | Literaturverzeichnis | 42 |

I. Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen

I.1. Aufgabenstellung des Projekts

Die Forschungsschwerpunkte in der Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC)-Technologie liegen in der Katalysator- und Membranentwicklung. Die Katalysatorentwicklung zielt zum einen auf die Verbesserung der Anodenkinetik und der Methanolsekktivität des Kathodenkatalysators, aber auch verstärkt auf die Langzeitstabilität. Durch Optimierung der Katalysatoraktivität und –stabilität kann die Katalysatorbeladung erheblich reduziert und somit Kosten gesenkt werden. Als Polymerelektrolytmembran kommt heutzutage hauptsächlich Nafion® zum Einsatz, das eine sehr gute protonische Leitfähigkeit aufweist. Dem gegenüber gestellt sind hauptsächlich die hohen Materialkosten und das Problem der hohen Methanol Durchlässigkeit, was zum einen die Leistung aufgrund Mischpotentialbildung und die Brennstoffausnutzung reduziert.

Zur Charakterisierung des Katalysators dienen vor allem elektrochemische Methoden in Halbzellenmessungen. Damit können beispielsweise Aussagen bzgl. der Katalysatoraktivität oder der aktiven Fläche der Elektrode getroffen werden, doch ist der Transfer der aus diesen Messungen gewonnenen Daten auf die technische Gasdiffusionselektrode nicht ohne weiteres möglich. In der Vollzelle, sprich Brennstoffzelle, spielt die komplexe Kopplung zwischen den Halbzellen Kathode/Anode durch Protonen-/ und Reaktandenaustausch, aber auch die Wechselwirkung zwischen physikalischen Prozessen wie bspw. Massentransport, Benetzung, Katalysatoranbindung oder Quellung mit elektrochemischen Prozessen der Adsorption und Ladungsdurchtritt eine wesentliche Rolle.

Somit ist die Charakterisierung neuer Brennstoffzellenkomponenten wie Elektroden oder Membranen in-situ unabdingbar.

Eine große Herausforderung der in-situ Charakterisierung definierter Komponenten in der Brennstoffzelle ist die Separierung der ablaufenden Prozesse und deren gegenseitigen Einflüsse, sprich der angesprochenen Kopplung, ohne den Brennstoffzellenbetrieb signifikant zu stören, also in operando. Will man den Betrieb der Brennstoffzelle nicht stören, bleiben dem Experimentator als Signalgrößen primär Strom und Spannung.

Dabei sind dynamische Messmethoden wie die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und die Strom-Abschaltmessung (CI) mächtige Werkzeuge, da die gekoppelten Prozesse im Falle unterschiedlicher Zeitkonstanten extrahiert werden können. Diese Zeitkonstanten sollten sich zumindest um jeweils eine Größenordnung unterscheiden, um messtechnisch die Signale zu trennen. Dies ist bei der Separation von Flutungseffekten, Massentransport, Adsorptionsprozesse, Reaktion und Ladungsträgertransport (sortiert nach den Zeitkonstanten) der Fall. Da diese Prozesse in beiden Halbzellen stattfinden, bedarf es eines Versuchsaufbaus, der minimal-invasiv die Halbzellen in der Brennstoffzelle selektiert. Dies kann durch Implementierung einer Referenzelektrode geschehen.

Das Fraunhofer ISE hat ein einzigartiges Verfahren entwickelt, Referenzelektroden auf Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) einzubringen, was in diesem Projekt Verwendung gefunden hat.

Ein Ziel in diesem Teilprojekt war es, gealterte MEAs in-situ mittels elektrochemischer Charakterisierungstechniken unter Verwendung einer Referenzelektrode zu untersuchen, die Messergebnisse anhand Verlustmechanismen zu quantifizieren und daraus den Alterungsmechanismus mit der lokalen Position im Stack zu korrelieren.

Ein weiteres Ziel war die Charakterisierung von MEAs basierend auf neuartigen Membranmaterialien. Dabei wird zum einen der Methanoltransport durch die Membran

und dessen Auswirkung auf Mischpotentialbildung und somit der Leistungsdichte untersucht, zum anderen die Adaptivität des Membranmaterials mit der Elektrodenschicht.

Gemeinsam mit den anderen Teilprojekten ist das Hauptziel des Verbundprojekts die Verlust- und Degradationsmechanismen in der DMFC besser zu verstehen, um die Leistungsdichte und Langzeitstabilität von DMFCs zu verbessern. Somit kann diese Technologie gegenüber anderen elektrochemischen Energiewandlern wie Batterien und Akkumulatoren konkurrenzfähig werden.

I.2. Voraussetzung

Der Abteilung Brennstoffzellensysteme (BZS) am Fraunhofer ISE stand zu Beginn des Projekts ein halbautomatisierter Brennstoffzellenteststand für Wasserstoff-PEM-Brennstoffzellen (H_2 -PEMFC) zur Verfügung. Um die Reproduzierbarkeit der Betriebsbedingungen gewährleisten zu können, mussten zur Gegenmessung der Gasfeuchte des Luftstrangs Feuchtesensoren nachinstalliert werden. Zusätzlich musste eine Methanolfpumpe in den Testaufbau integriert werden.

Bis auf geringe Modifikationen stand eine Testzelle mit Referenzelektrodenaufnahme für die Charakterisierungsmessungen zur Verfügung. Zusätzlich hat die BZS das technische Equipment und das wissenschaftliche Knowhow für die Laser-Ablation der degradierten Membran-Elektrodeneinheiten (MEAs) zur Herstellung von Referenzelektroden. Mit einer besetzten Promotionsstelle bzgl. Wassermanagement an H_2 -PEMFC konnte das Projekt in AP 3.1 auf einen erfahrenen Wissenschaftler im Umgang mit dem bereichseigenen ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) zurückgreifen.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

In Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich (FZJ) wurden MEAs nach Langzeittests auf lokale Degradation untersucht. Dazu untersuchte das Fraunhofer ISE in einer speziellen Testzelle mit Referenzelektrode präparierte MEA-Segmente, welche zuvor aus der degradierten Stack-MEA herausgeschnitten wurde, mittels elektrochemischen Charakterisierungsmethoden. Die gewonnenen Messergebnisse und Erkenntnisse wurden den Projektpartnern zurückgespiegelt und gemeinsam diskutiert. Zur Charakterisierung von CCMs (catalyst coated membranes) basierend auf neuartigen Membranen, den sogenannten "hydrocarbon membranes", welche vom FZJ präpariert wurden, wurden die gleichen Messmethoden herangezogen. Neben den geplanten Charakterisierungsarbeiten wurde versucht Fragestellungen, welche während der Diskussionen aufkamen, nach gemeinsamer Absprache experimentell zu beantworten.

I.4. Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens

I.4.1. Arbeitspaket 3.1 Degradationsuntersuchungen an DMFC-MEAs

Die Abteilung Brennstoffzellensystem (BZS) am Fraunhofer ISE beschäftigt sich nun seit zwei Jahrzehnten mit der Entwicklung und Charakterisierung von Direktmethanol-Brennstoffzellen/-systeme für portable Anwendungen. Dabei lagen die Forschungsschwerpunkte schon immer in der Designauslegung der Einzelzellen (Gasverteilerstruktur, Dichtung, Manifold,...) [1-4] und der Module/Stack sowie der

Charakterisierung der gekoppelten Prozesse [5]. Auch in dem Forschungsfeld der Modellierung beschäftigte sich die BZS mit Themen wie Mischpotentialbildung und Anodenvergiftung [6]. Performance-Charakterisierung der Elektrode und Degradationsuntersuchungen mittels Referenzelektroden [7] wurden oder werden in den vom BMBF geförderten Projekten „O₂-RedNet“ (03SF0302) und „LDP“ (03ET2007B) erfolgreich durchgeführt.

I.4.2. Arbeitspaket 3.2: Charakterisierung von MEAs mit neuartigen Membranen

In dem öffentlich-geförderten Projekt „ μ -MEGA“ (03BS103D) hat die BZS Hydrocarbon-Membranen für die DMFC-Anwendung, speziell für planare und passive Zellmodule charakterisiert.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projekts wurden halbjährlich Projekttreffen durchgeführt, so dass offene Fragen im ganzen Konsortium diskutiert werden konnten. Im Speziellen arbeitete das Fraunhofer ISE eng mit Forschungszentrum Jülich zusammen.

Die kanadischen Projektpartnern wurden mittels Videokonferenz bei unseren Meetings teilweise mit eingebunden, bzw. es wurde ein gemeinsames Treffen in Toronto (2012) abgehalten. Ein persönlicher Besuch (R. Alink (ISE)) bei Prof. Harington (University of Victoria) konnte trotz zusätzlichen Emailanfragen keine Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Auswertung unserer gemessenen Elektrochemischen Impedanzspektren motivieren.

II. Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung

II.1. Erzielte Ergebnisse

Das Fraunhofer ISE war mit dem Arbeitspaket 3 "Impedanzmessungen mit Referenzelektroden" in das Projekt eingebunden und arbeitete in Zusammenarbeit mit dem FZ Jülich an der Charakterisierung der lokalen Alterung von konventionellen DMFC-MEAs (AP 3.1) und an der Performance-Charakterisierung neuartiger Membranen basierend auf Hydrocarbon-Membranen (AP 3.2). Die wissenschaftlichen Ergebnisse aus diesem Arbeitspaket werden im Folgenden diskutiert.

II.1.1. Arbeitspaket 3.1: Degradationsuntersuchungen an DMFC-MEAs

In Zusammenarbeit mit dem FZ Jülich wurde die lokale Abhängigkeit der Degradation auf die Reaktandenverteilerstruktur (Flowfield) in der Zellebene an gealterten MEAs untersucht. Diese zu untersuchenden MEAs wurden zuvor am FZ Jülich für mehr als 3000h in einem Stack mit 90 Zellen unter realen Betriebsbedingungen betrieben. Der Stack war somit schädigenden Betriebsbedingungen wie bspw. Start-Stopp-Zyklen ausgesetzt. Der Stack wurde in einem Temperaturfenster von 70-90°C bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 50-100 mA/cm² betrieben. Die MEA hat eine aktive Fläche von 320cm² und besteht aus 7 Lagen. Eine Nafion 115 dient als Membran, auf der die Anode mit einem Pt-Ru-Katalysator (Beladung 3/1.5mg Pt/Ru / cm²) und die Kathode mit einem Pt-Katalysator (Beladung 1.5mg Pt / cm²) aufgebracht wurde. Zwischen der Gasdiffusionsschicht (GDL) und der Katalysatorschicht (CL) findet eine mikroporöse Schicht (MPL) Verwendung. Speziell in diesem Arbeitspaket wurde bei der in-situ Charakterisierung gezielt auf die Separation der Gesamtzellverluste in Anoden- und Kathodenverluste mittels Referenzelektrodenmessung fokussiert. Dazu brachte das Fraunhofer ISE die Laserablationstechnik zur Verdampfung der Elektroden in das Projekt mit ein, um damit eine elektrische Isolierung einer definierten Katalysatorfläche, sprich einer Referenzelektrode, zur Arbeits-/Gegenelektrode zu erhalten. Das FZ Jülich stellte dem Fraunhofer ISE die oben erwähnten gealterten Stack-MEAs zur Charakterisierung zur Verfügung. Um die in diesem Arbeitspaket gewonnenen Messdaten mit den Resultanten der Projektpartner vergleichen zu können, wurden vor der Charakterisierungsmessung die MEAs jeweils mit einer 40h-Einfahrprozedur, entwickelt und bereitgestellt vom FZ Jülich, vorkonditioniert.

Das Fraunhofer ISE hat mehrere MEAs lokal auf Degradation untersucht, indem die zu untersuchenden Stack-MEAs in kleine MEA-Segmente mit einer Fläche von ca. 4cm² (wobei nur 1cm² als aktive Fläche diente) unterteilt und diese in einer Testzelle mit Referenzelektroden-Setup vermessen wurde. Neben der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurden zusätzliche elektrochemische Charakterisierungsmethoden wie die Zyklovoltammetrie oder Strom-Abschaltmessungen als auch bildgebende Verfahren wie die Elektronenmikroskopie hinzugezogen, um ein klareres Bild der MEA-Degradation zu erhalten.

Im Folgenden wird die notwendige Präparation der MEA-Segmente beschrieben, um eine Referenzelektrode auf der gealterten MEA zu realisieren.

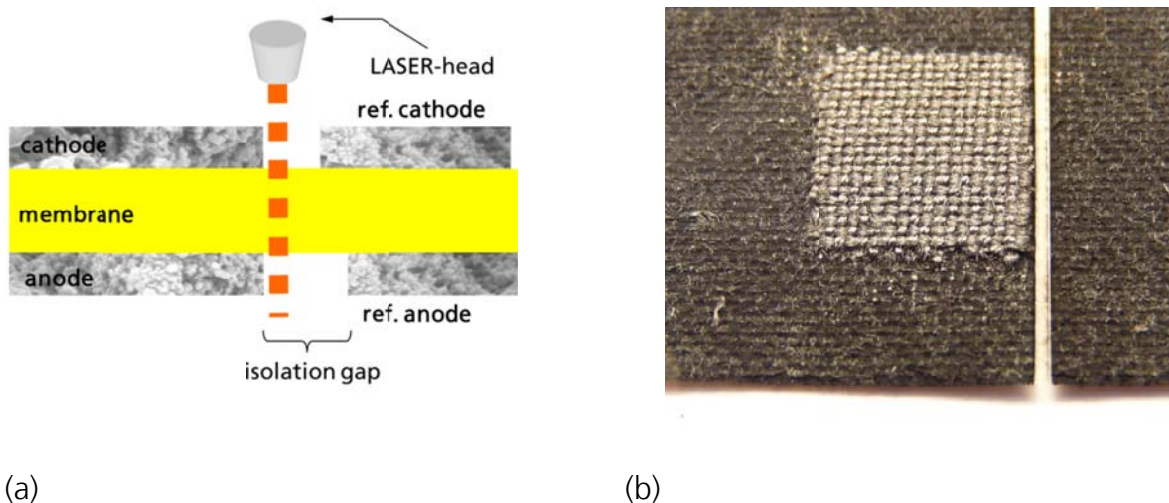
Laserablationstechnik an DMFC-MEAs zur Referenzelektrodenherstellung

Die Laserablationstechnik wurde vor diesem Projekt erfolgreich an mit beidseitig bedruckten Katalysatorschichten auf Membranen, sogenannten CCMs (catalyst coated membranes), von Wasserstoff-Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) angewandt.

Als erster Schritt in diesem Projekt wurde diese Technik für 7-Lagen DMFC-MEAs modifiziert.

Die Anwendung des Laserprozesses an dem kompletten MEA-Verbund ist aufgrund der hohen Laserleistung, welche notwendig wäre um die GDL-Fasern zu verbrennen, nicht möglich. Somit musste die MPL/GDL-Struktur von der Katalysatorschicht vor dem Laserprozess entfernt werden. Um die zu untersuchende Elektrode durch das Abtrennen der MPL/GDL-Struktur nicht zu beschädigen (was die Ergebnisse der Charakterisierungsmessungen verfälschen würde), wurde die aktive Fläche nicht modifiziert. Abbildung 1 zeigt schematisch die Laserablation der Elektrode (links) und ein Foto einer MEA nach der Laserablation (rechts). Der helle Strich, welcher rechts entlang der GDL verläuft, ist nur noch die blanke Membran ohne Elektrode und trennt elektrisch die zu untersuchende Elektrode (links) von der Referenzelektrode (rechts), garantiert aber die Anbindung der protonisch leitenden Phase.

Die wesentlich größere Dicke des DMFC-MEA-Verbunds (Membran, Katalysatorschicht und MPL/GDL) im Vergleich zu einer PEMFC machte es notwendig, das Dichtungskonzept der Testzelle zu ändern. Teile der Testzelle wurden somit neu konstruiert und gefertigt.



(a) (b)
Abbildung 1: (a) Schemata des Laserablationsprozesses, (a) Foto einer Laser-modifizierten MEA.

Um den Einfluss der lokalen Gegebenheiten (Gaskonzentration, Feuchte, Druck) in der Zelle mit der lokalen Degradation zu korrelieren, wurde die gealterte MEA gemäß der Reaktandenverteilerstruktur in Teilstücke zerlegt und in einer Testzelle mit 1 cm² aktiver Fläche charakterisiert. Abbildung 2 zeigt die Position und Nummerierung der untersuchten MEA-Segmente, zusätzlich ist die Durchströmung der Reaktanden schematisch dargestellt.

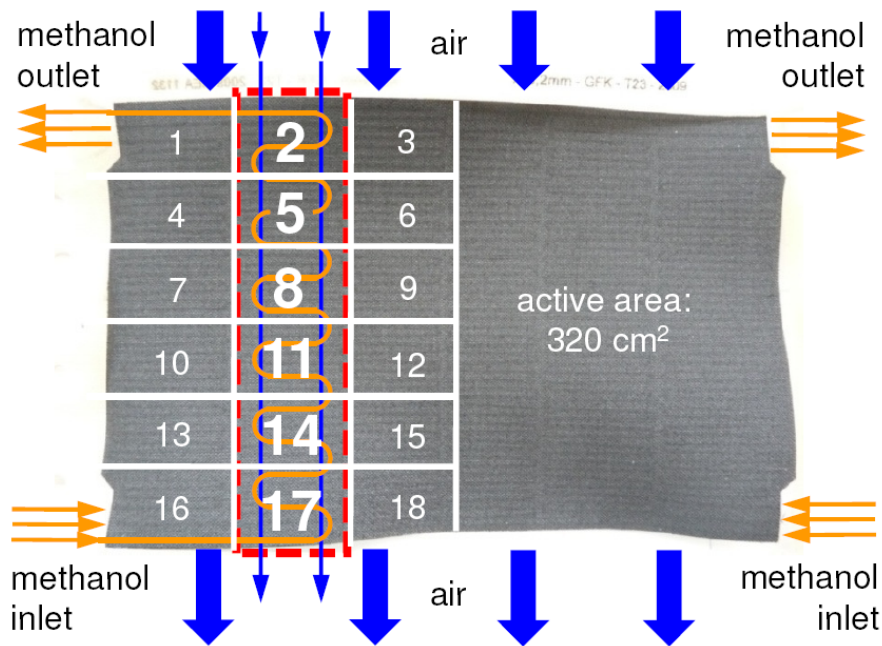


Abbildung 2: Schemata der Aufteilung der MEA in einzelne Segmente.

Die hier im Weiteren diskutierten Ergebnisse fokussieren sich auf die Segmente 2, 5, 8, 11, 14 und 17.

Charakterisierungsmethoden zur Degradationsuntersuchung

Zur in-situ Charakterisierung der MEA-Segmente wurden Polarisationskurven- und Strom-Abschaltmessungen (beide mittels der Referenzelektrodenanordnung), Zyklovoltammetriemethoden (MeOH-Stripping, CV) und die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) herangezogen. Diese Methoden geben Aufschluss über die Elektrodenaktivität (Katalysator-, Support-, Ionomeralterung), die Protonenleitfähigkeit (Membranalterung und Elektrodendelamination) und die Permeabilität der Membran (Membranalterung). Zusätzlich wurden ex-situ Methoden wie SEM/EDX-Analysen hinzugezogen, um die Elektrodenstruktur im Allgemeinen aber auch darin die Elementverteilung zu untersuchen. Um Aussagen über den Hydrophobizitätsverlust der GDL treffen zu können, wurden Kondensationsexperimente im ESEM durchgeführt.

A) Polarisationskurvenmessung mittels Referenzelektroden

Mit Hilfe einer Referenzelektrode wurden unter Steady-State-Bedingung die Spannungsverluste der Kathode η_c bzw. Anode η_a bei unterschiedlichen Zellströmen aufgenommen. Dabei wurde die Zellspannung potentiostatisch in Spannungsschritten von 50mV, beginnend bei OCV bis zu einer Zellspannung von 50mV belastet. Jedes Spannungsniveau wurde eine Minute gehalten, wobei die jeweils letzten 80% der Messdaten für die Mittelung des Betriebspunkts herangezogen wurden. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 1 gelistet und gelten, wenn nicht anders erwähnt, auch für die folgenden Charakterisierungsmessungen (CI, EIS).

Tabelle 1: Betriebsbedingungen für die Charakterisierungsmessungen

| | |
|------------------------|------------|
| Methanol-Konzentration | 1 M |
| Methanol-Fluss | 0.8 ml/min |

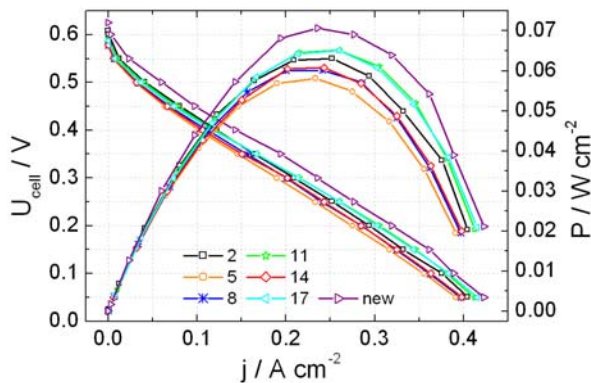
| | |
|------------------------------|------------------------|
| Luft-Fluss | 37 ml/min |
| Kathodendruck (absolut) | 1150 mbar |
| Zelltemperatur | 70°C |
| Gastemperatur am Zelleinlass | 70°C |
| Taupunkttemperatur | 65°C |
| Anpressdruck | 0.78 N/mm ² |

Die Überspannungen wurden aus den gemessenen Spannungen (Anoden-/Kathodenpotential $\Phi_{a/c}$ gegen Referenzpotential $\Phi_{c,ref}$) wie folgt berechnet

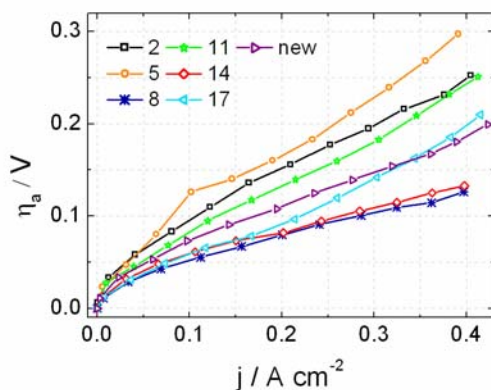
$$\eta_{a,c}[j] = \pm(\Phi_{a,c}[j] - \Phi_{c,ref}) \mp (\Phi_{a,c}[j = 0] - \Phi_{c,ref})$$

wobei j die Stromdichte ist.

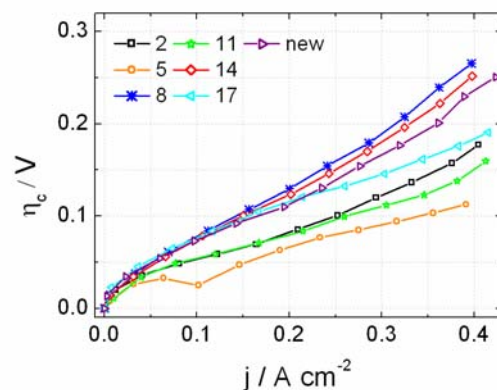
Abbildung 3a) zeigt die Strom-Spannungskennlinie der sieben MEA-Segmente und die dazugehörigen Leistungskurven.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3: (a) Strom-Spannungskennlinie und Leistungskurve der sieben MEA-Segmente. (b) Anoden- und (c) Kathodenüberspannung der sechs gealterten MEA-Segmente und einer neuen MEA.

Wie erwartet zeigt die neue MEA die beste Strom-Spannungskurve. Der Leistungsunterschied im Vergleich zu den gealterten MEAs ist gering und liegt im Bereich von 5-12mW/cm² am Maximum-Power-Point (MPP). Die gealterten MEA-Segmente zeigen im Aktivierungsbereich alle einen stärkeren Abfall als die neue MEA,

wobei im ohmschen Bereich, alle Segmente die gleiche Steigung aufweisen. Ein Blick auf die Überspannungen (Abbildung 3b-c) zeigt, dass die neue MEA keine herausragende Stellung bzgl. der degradierten MEAs hat. Die Überspannungen der neuen MEA zeigen weder auf der Kathode noch auf der Anode eine Sonderstellung, also keine Bestwerte. Interessanterweise korrelieren beide Überspannungen in der Art, dass hohe Anodenverluste gleichbedeutend mit niedrigen Kathodenverlusten sind. Die Anode und Kathode bzw. deren Degradation sind somit stark gekoppelt. Die Aufteilung der Zellverluste in Kathoden- und Anodenüberspannung zeigt keinen klaren Verlauf bzgl. der Qualität der Degradation an der Elektrode im Sinne der ehemaligen Position in der Stack-MEA bzw. auf das Zelleistungsverhalten.

B) Stromabschaltmessungen

Zur weiteren Charakterisierung der Elektroden wurde die Stromabschaltmessung (CI) hinzugezogen. Üblicherweise wird diese Methode zur Bestimmung der ohmschen Spannungsverluste der Zelle benutzt, indem der sofortige Spannungsgewinn direkt nach Entlastung der Zelle gemessen wird. Im Falle dieser Degradationsuntersuchung soll das Relaxationsverhalten der Elektrodenpotentiale im Sekundenbereich zur Interpretation der Prozesse in der Zelle herangezogen werden. Die Grundidee, wie diese Methode zur Degradationsanalyse verwendet werden kann, ist wie folgt. Die Zelle wird für eine vorgegebene Zeit mit einer definierten Stromdichte galvanostatisch belastet, bis sich alle Prozesse in der Zelle (Reaktanden-, Produkt- und Potentialverteilung) im Gleichgewicht befinden. Nach abrupter Entlastung der Zelle werden beide Elektrodenpotentiale theoretisch zur ihren Gleichgewichtspotentialen streben. Im Falle von Mischpotentialbildung durch eine parasitäre Redoxreaktion, MOR auf der Kathode und ORR auf der Anode, wird dieses Gleichgewichtspotential nicht erreicht, sondern nach Durchlaufen eines Minimums sich auf einen positiven Wert einstellen. Für dieses Mischpotential besteht ein funktionaler Zusammenhang zwischen der MOR und der ORR, gekoppelt durch die Konzentrationen der möglichen Reaktanden. Wieviel Reduktionsmittel auf die Kathode bzw. Oxidationsmittel auf die Anode gelangt, hängt von den Transporteigenschaften der Membran ab.

Im Falle der Kathodenrelaxation lässt sich die zeitliche Charakteristik der Kathodenüberspannung η_c mit folgender Gleichung beschreiben

$$C_{DL} \frac{\partial \eta_c}{\partial t} = i_{ORR}^0 c_{O_2} e^{\frac{\eta_c}{b_{ORR}}} - i_{MOR}^0 c_{MeOH} e^{\frac{\tilde{\eta} - \eta_c}{b_{MOR}}} \quad \text{Gl.1}$$

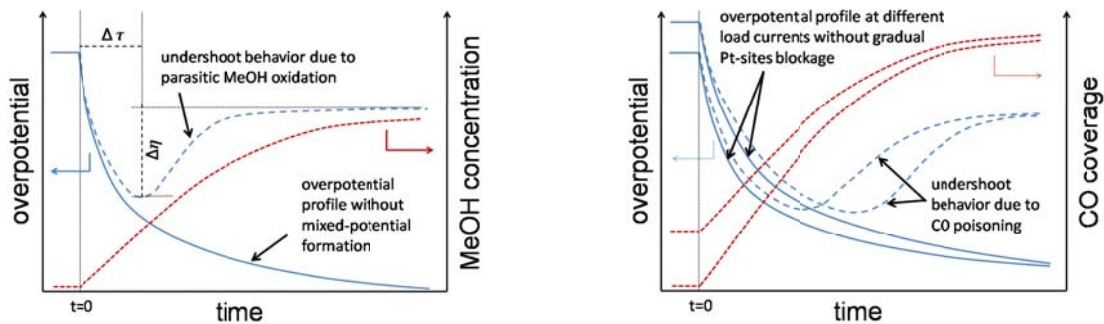
wobei C_{DL} die Doppelschichtkapazität, i_{ORR}^0 die Austauschstromdichte der ORR, c_{O_2} die Sauerstoffkonzentration, b_{ORR} die Tafelsteigung der ORR, i_{MOR}^0 die Austauschstromdichte der MOR, c_{MeOH} die Methanolkonzentration und b_{MOR} die Tafelsteigung der MOR ist.

Das Schemata in Abbildung 4a zeigt, wie die Kathodenüberspannung nach Abschalten der Last theoretisch asymptotisch gegen Null läuft, aber aufgrund der zeitlichen Zunahme der MeOH-Konzentration durch Diffusion von der Anode zur Kathode nach einer charakteristischen Zeit wieder auf ein stationäres Mischpotential ansteigt.

Obwohl der zugrunde liegende Mechanismus der Anodenrelaxation einen anderen Ursprung als die der Kathode hat, ist aus mathematischer Sicht die Struktur ähnlich und lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben

$$C_{DL} \frac{\partial \eta_a}{\partial t} = i_{parasitic} - i_{MOR}^0 c_{MeOH} (1 - \Theta_{CO}) e^{\frac{\eta_a}{b_{MOR}}} \quad \text{Gl.2}$$

wobei eine parasitäre ORR ($i_{parasitic}$) aufgrund von Sauerstoffdiffusion zur Anode angenommen wird. Eine unzureichende Methanoloxidation führt zu Kohlenstoffmonoxid, dass zu einer Vergiftung der aktiven Pt-Zentren führt. Diese Vergiftung wurde hier mit dem Bedeckungsgrad Θ_{CO} der aktiven Zentren mit CO modelliert. Schematisch ist der Einfluss der CO-Vergiftung in Abbildung 4b skizziert.



(a) (b)
Abbildung 4: Schemata der Potentialrelaxationskurve nach einer Stromabschaltung für (a) das Kathodenpotential aufgrund der parasitären MOR und (b) das Anodenpotential aufgrund der CO-Vergiftung der aktiven Pt-Zentren.

Die charakteristische Zeit $\Delta\tau$ bis zum Erreichen des Tiefpunkts der Relaxationskurve und die Amplitude $\Delta\eta$ dieser (siehe Abbildung 4a) wurde für eine quantitative Analyse herangezogen.

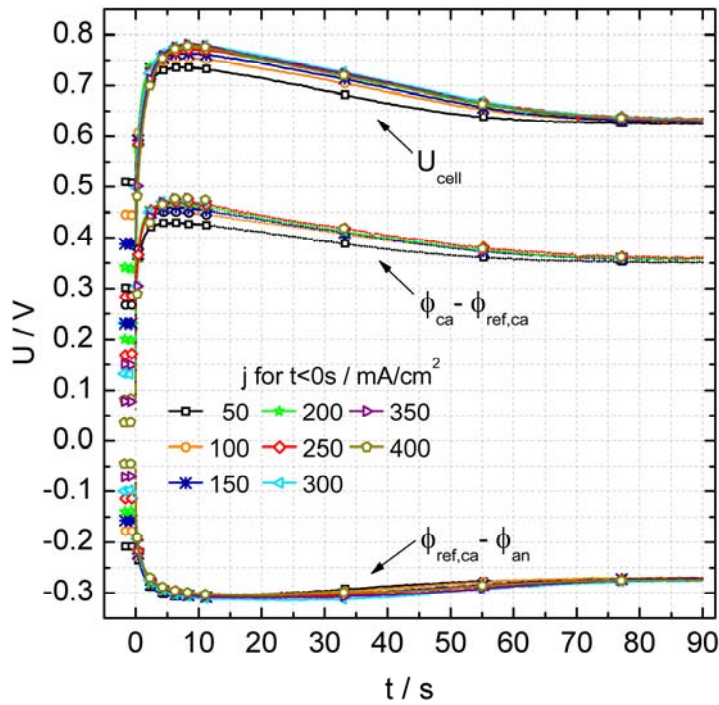
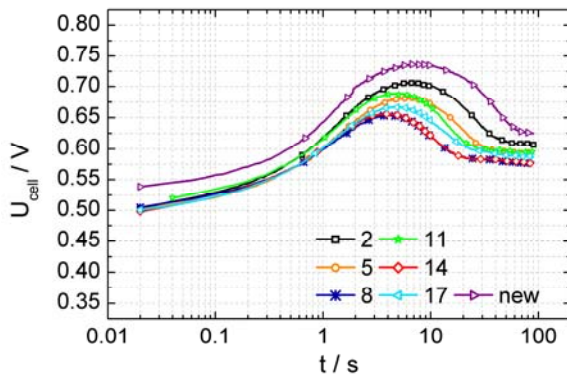
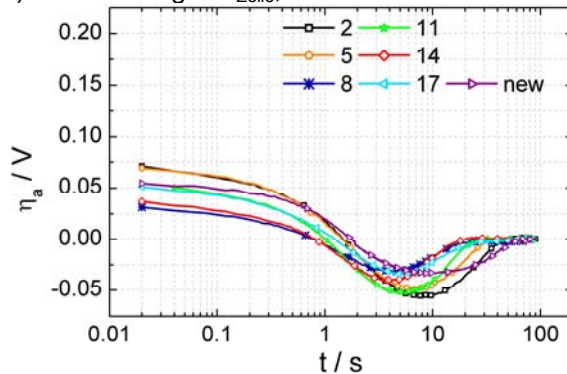


Abbildung 5: Charakteristisches Verhalten der Elektrodenpotentiale und der Zellspannung exemplarisch gezeigt an der neuen MEA.

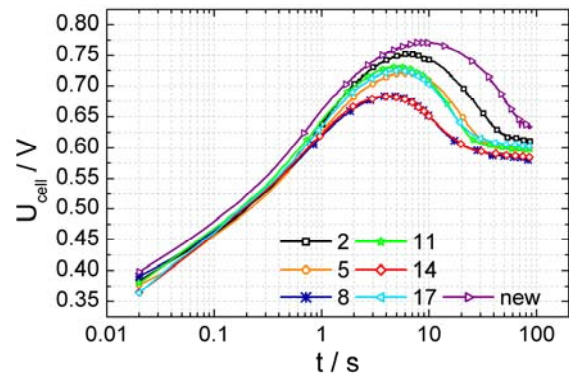
Abbildung 5 zeigt das Relaxationsverhalten der Zellspannung und der beiden Elektrodenüberspannungen. Für das Überschwingen der Zellspannung ist hauptsächlich (~70%) das Kathodenpotential verantwortlich.



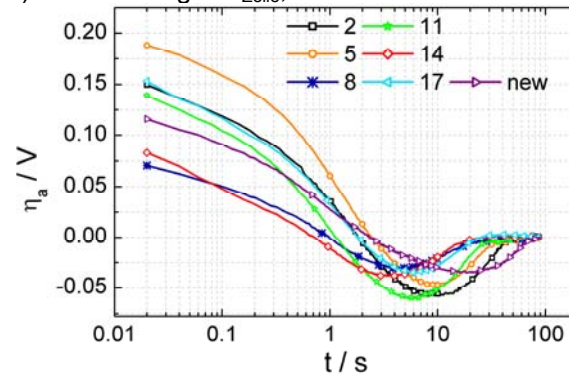
a) Überschwinger U_{Zelle} , 50mA/cm^2



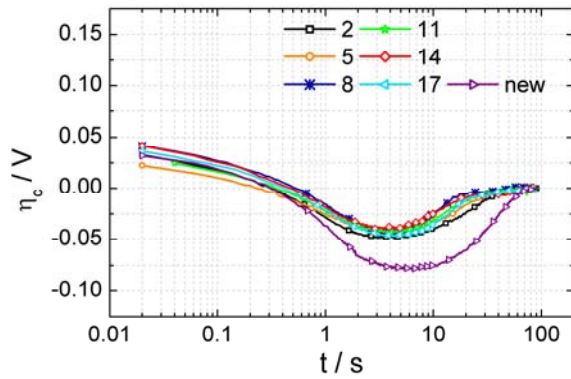
c) Spannungsgewinn Anode, 50mA/cm^2



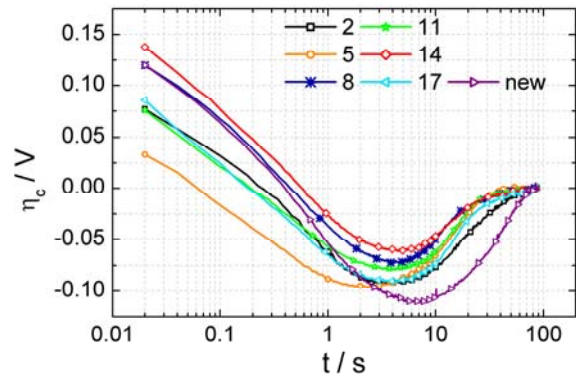
b) Überschwinger U_{Zelle} , 250mA/cm^2



d) Spannungsgewinn Anode, 250mA/cm^2



e) Spannungsgewinn Kathode, 50mA/cm²



f) Spannungsgewinn Kathode, 250mA/cm²

Abbildung 6: Vergleich der Polarisations-Relaxationskurven der sechs untersuchten MEA-Segmente und der neuen MEA.

Das Über- bzw. Unterschwingverhalten der Kathode bzw. Anode wird im Folgenden exemplarisch bei zwei Lastströmen, 50 und 250 mA/cm², diskutiert. Hierbei ist zu beachten, dass Spannungsverluste als positive und Spannungsgewinne als negative Zahlenwerte definiert werden, unabhängig davon, ob es sich um die Anode bzw. Kathode handelt.

Deshalb wird der kurzzeitig auftretende Spannungsgewinn an der jeweiligen Elektrode im Folgenden als Unterschwinger dargestellt.

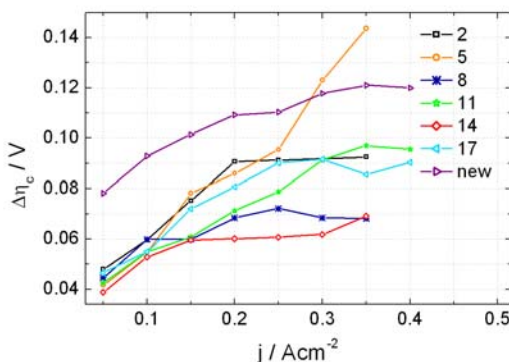
Die Relaxationskurve der Anoden- und Kathodenüberspannung wird nach

$$\eta_a = (\phi_{a,t} - \phi_{c_{ref}}) - (\phi_{a,t=90s} - \phi_{c_{ref}})$$

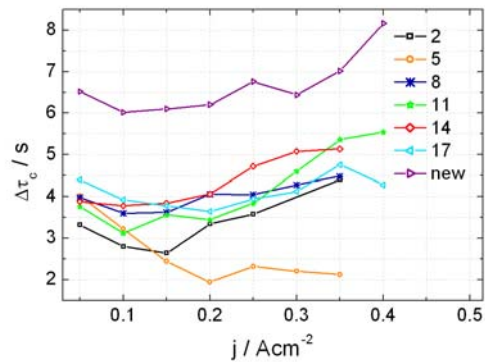
$$\eta_c = (\phi_{c,t=90s} - \phi_{c_{ref}}) - (\phi_{c,t} - \phi_{c_{ref}})$$

berechnet. Dabei wird näherungsweise angenommen, dass $\phi_{a,t=90s}$ und $\phi_{c,t=90s}$ den Gleichgewichtspotentialen der Elektroden im unbelasteten Zustand entsprechen. Die Zellspannungen der gealterten MEA-Segmente zeigen, im Vergleich zur Zellspannung der neuen MEA, kleinere Überschwinger, siehe Abbildung 6 (a-b). Dies wird durch kleinere, kurzzeitige Spannungsgewinne an der Kathode der gealterten Segmente verursacht, siehe Abbildung 6 (e-f). Außerdem liegen die Maxima/Minima der Über-/ Unterschwinger der Zellspannung, der Anode und der Kathode der gealterten Segmente im Vergleich zur neuen MEA bei kleineren Zeiten.

Des Weiteren zeigen die gealterten MEA-Segmente keinen Trend zwischen Methanoleinlass (Segment #17) und Methanolauslass (Segment #2).



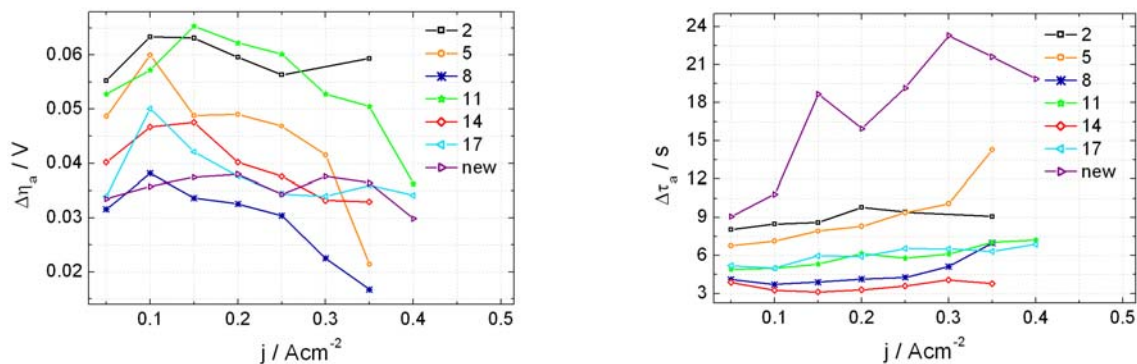
(a)



(b)

Abbildung 7: Peak-Analyse der Kathodenrelaxation bei unterschiedlichen Stromdichten. (a) Spannungsamplitude $\Delta\eta$, (b) Zeit $\Delta\tau$ bis zum Erreichen des Minimums

Abbildung 7 zeigt den Vergleich der Stromabschaltmessungen der 6 gealterten Segmente mit einer neuen MEA für das Kathodenpotential. Mit zunehmender Stromdichte wird der Anstieg des Überschwingers der Kathode kleiner und das Maximum später erreicht. Der Überschwinger der Kathode des Segments der neuen MEA beträgt bis zu 120 mV und wird abhängig von der Stromdichte nach 6 bis 8,2 s erreicht. Der Betrag des Unterschingers der Anode beträgt maximal 38mV und wird abhängig von der Stromdichte nach 9 bis 23 s erreicht (siehe Abbildung 8). Diese Messergebnisse können mit Hilfe der Gleichungen 1 und 2 und dem Schemata in Abbildung 4 erklärt werden und auf die jeweiligen Degradationsmechanismen zurückgeführt werden.



a) Maximum des kurzzeitigen Spannungsgewinns an der Anode $\Delta\eta_a$ b) Zeitpunkt nach Öffnen des Stromkreises an dem $\Delta\eta_a$ erreicht wird

Abbildung 8: Peakanalyse des bei der Stromabschaltmessung kurzzeitig auftretenden Spannungsgewinns an der Anode η_{An} in Abhängigkeit der Stromdichte, für die sechs gealterten MEA-Segmente #2, #5, #8, #11, #14, #17 und die neue MEA. Methanoleinlass: Seg. #17; Auslass: Seg. #2.

Der kurzzeitige Spannungsgewinn an der Kathode kann mit Änderungen der Methanolkonzentration an der Drei-Phasengrenze der kathodenseitigen Katalysatorschicht erklärt werden. Im belasteten Zustand wird an der Anode Methanol verbraucht. Deshalb ist die Methanolkonzentration auf der Anodenseite an der Phasengrenze Reaktantenpore / Elektrolyt geringer als im unbelasteten Zustand. Somit verringert sich auch der Methanoldurchtritt durch die Membran. Wird die Last abrupt abgeworfen, steigt das Potential der Kathode ohne nennenswerte parasitäre MOR in Richtung des theoretischen ORR-Gleichgewichtspotentials von 1,23 V bei Standardbedingungen an. Gleichzeitig wird anodenseitig kein Methanol mehr verbraucht. Die anodenseitige Methanolkonzentration an der Phasengrenze Reaktantenpore / Elektrolyt steigt allmählich wieder an und somit auch der Methanoldurchtritt durch die Membran. Damit gewinnt die kathodenseitige MOR allmählich an Einfluss und verhindert ein weiteres Ansteigen des Kathodenpotentials, da das theoretische MOR-Gleichgewichtspotential bei Standardbedingungen mit 0,016 V deutlich geringer ist als das der ORR. Mit zunehmender Dauer nähert sich das Kathodenpotential dem Gleichgewichtspotential der kathodenseitigen Mischreaktion im unbelasteten Zustand. Der kathodenseitige Spannungsgewinn bzgl. des Gleichgewichtspotentials geht asymptotisch gegen Null.

Mit zunehmender Stromdichte j sinkt die Methanolkonzentration an der Phasengrenze Reaktantenporen / Elektrolyt und somit auch der Methanoldurchtritt durch die Membran. Ausgehend vom geringeren Methanoldurchtritt bei zunehmender Stromdichte j vergeht nach dem abrupten Öffnen des Stromkreises mehr Zeit bis die

kathodenseitige MOR an Einfluss gewinnt. Deshalb wird das Maximum des kathodenseitigen Spannungsgewinns mit zunehmender Stromdichte größer und tritt tendenziell später ein, siehe Abbildung 4.

Es fällt auf, dass $\Delta\eta_c$ der gealterten MEA-Segmente je nach Stromdichte betragsmäßig zwischen 18,6 und 52,8 mV kleiner ist als der kurzzeitige Spannungsgewinn der neuen MEA. Auch tritt das Maximum der gealterten MEA-Segmente je nach Stromdichte um 1,4 bis 3,9 s früher auf. Eine nicht geklärte Ausnahme bildet wiederum MEA-Segment 5. Dies deutet darauf hin, dass Methanol schneller durch die gealterten Membranen tritt. Ein Grund hierfür kann die Ausdünnung der Membran aufgrund der Löslichkeit in Methanol sein. Auch eine Strukturänderung der Membran hin zu größeren Poren und erhöhter Methanoldurchlässigkeit ist denkbar. Es ist auch möglich, dass die Austauschstromdichte der kathodenseitigen ORR der neuen MEA größer ist als die der gealterten MEA-Segmente. Damit müsste mehr Methanol zur Kathode gelangen, bevor der Einfluss der kathodenseitigen parasitären MOR groß genug ist, um ein weiteres Ansteigen des Kathodenpotentials zu verhindern. Dies führt sowohl zu größeren $\Delta\eta_c$ als auch zu einem späteren Eintreten der Maxima der neuen MEA im Vergleich zu den gealterten MEA-Segmenten. Die Austauschstromdichte der gealterten MEA-Segmente verringert sich durch eine erhöhte Aktivierungsenergiebarriere und/oder weniger Reaktionsplätzen pro geometrischer Flächeneinheit. Grund hierfür sind mögliche Strukturänderungen in der Katalysatorschicht, hervorgerufen durch z.B. Katalysatorpartikelwachstum oder elektrochemische Korrosion des Kohlenstoffträgers. Außerdem zeigt der Vergleich der EDX Analyse (siehe Abschnitt F) des gealterten MEA-Segments #5 mit der neuen MEA deutlich geringere Fluor- und Sauerstoff-Peaks in der kathodenseitigen Katalysatorschicht (siehe Abbildung 14a). Insbesondere der geringere Fluorpeak deutet auf eine Elektrolytauflösung in der Katalysatorschicht hin, was wiederum zu einer verringerten Drei-Phasen-Grenze führt. Ein Vergleich der gealterten MEA-Segmente zeigt keinen Trend zwischen Methanoleinlass (Segment #17) und Methanolauslass (Segment #2).

Der kurzzeitige Spannungsgewinn an der Anode sowie sein zeitlicher Verlauf können mit einer Kombination aus anodenseitiger Mischreaktion und Anstieg des CO Bedeckungsgrades Θ_{CO} wie folgt erklärt werden.

Im belasteten Zustand ist das Potential der Anode hoch genug, um Wasser an den Ru-Partikeln der Katalysatorschicht unter Abgabe eines Protons und eines Elektrons zu -OH Gruppen zu dissoziieren. Die auf den Ru-Partikeln adsorbierten -OH Gruppen unterstützen die Methanoloxidation. Sie oxidieren das als Zwischenprodukt an den Pt-Partikeln gebundene -CO mittels bifunktionalem Mechanismus zu CO_2 . Dadurch stehen wieder freie Pt-Partikel für die MOR zur Verfügung. Wird der Stromkreis abrupt geöffnet, fällt das Anodenpotential ausgehend vom Belastungszustand in Richtung des theoretischen MOR Gleichgewichtspotentials von 0,016V bei Standardbedingungen. Gleichzeitig nimmt der -OH Bedeckungsgrad der Ru-Partikel ab, da Wasser nicht mehr an ihnen dissoziiert. Der bifunktionale Mechanismus verliert an Bedeutung, weshalb der -CO Bedeckungsgrad der Pt-Partikel ansteigt. Die Anode vergiftet.

Angenommen die Sauerstoffkonzentration an der Kathode ist aufgrund einer hohen Stöchiometrie unabhängig vom Lastzustand, so diffundiert ein konstanter Sauerstoffmassenstrom durch die Membran zur Anode. Mit zunehmender Vergiftung der Anode sinkt die für die MOR zur Verfügung stehende aktive Oberfläche und die ORR an der Anode gewinnt an Einfluss. Dies verhindert ein weiteres Abfallen des Anodenpotentials, da das theoretische ORR-Gleichgewichtspotential bei Standardbedingungen mit 1,23V höher ist als das der MOR. Mit zunehmender Dauer

nähert sich das Anodenpotential dem Gleichgewichtspotential der anodenseitigen Mischreaktion im unbelasteten Zustand.
Der anodenseitige Spannungsgewinn geht asymptotisch gegen Null.

Das Maximum des kurzzeitigen Spannungsgewinns an der Anode nimmt ausgehend von kleinen Stromdichten j zuerst zu, bevor es mit weiter steigenden Stromdichten abnimmt. Gleichzeitig tritt das Maximum mit zunehmender Stromdichte tendenziell später auf, siehe Abbildung 8. Je höher die Stromdichte j vor dem abrupten Öffnen des Stromkreises ist, desto höher ist auch das Potential, von dem aus die Anode in Richtung theoretischem MOR Gleichgewichtspotential abfällt und desto länger dauert es, bis dieses erreicht würde, siehe Abbildung 4b.

Gleichzeitig nimmt der CO Bedeckungsgrad Θ_{CO} mit höherer Stromdichte vor dem abrupten Öffnen des Stromkreises ab, weshalb die Vergiftung der Anode bei geringeren CO Bedeckungsgraden startet. Es dauert folglich länger bis ein theoretischer Bedeckungsgrad $\Theta_{CO,lim}$ erreicht wird, bei dem der Einfluss der anodenseitigen ORR so groß ist, dass das Anodenpotential nicht mehr weiter fällt. Dies führt ausgehend von kleinen Stromdichten zuerst zu einem Anstieg des Maximums, bevor bei größeren Stromstärken das Maximum kleiner wird. Gleichzeitig wird das Maximum mit zunehmenden Stromdichten später erreicht. Somit liefert diese Theorie eine mögliche Erklärung der Messergebnisse.

Während das Maximum des kurzzeitigen Spannungsgewinns an der Anode der neuen MEA im Bereich von $\Delta\eta_a$ der gealterten MEA-Segmente liegt, tritt es jedoch deutlich später ein, siehe Abbildung 8. Dies zeigt, dass die Anode der neuen MEA den kurzzeitigen Spannungsgewinn länger halten kann als die gealterten MEA-Segmente. Es deutet darauf hin, dass die Katalysatorschicht der neuen MEA, aufgrund von feiner verteiltem Ruthenium, anfänglich eine bessere CO Verträglichkeit aufweist. Ein Vergleich der gealterten MEA-Segmente zeigt auch hier keinen Trend zwischen Methanoleinlass (Segment #17) und Methanolauslass (Segment #2).

C) MeOH-Stripping

Zur Bestimmung der Anodenaktivität bzgl. MeOH-Oxidation wurde die sogenannte Methanol-Stripping-Methode angewandt. Dazu wurden die Anode mit einer 1-molaren Methanollösung bei einem Durchfluss von 1,1 ml/min und die Kathode mit Stickstoff für 30 min bei einem Durchfluss von 300 ml/min durchströmt. Danach wurde die Kathode mit Wasserstoff (50 ml/min) versorgt. Um alle aktiven Zentren des Anodenkatalysators mit Methanolkolekülen zu besetzen, wurde die Zelle für eine Dauer von 10 min bei einer Spannung von 100 mV vorkonditioniert. Danach wurde die Anode mit Wasser für 30min gespült, um nicht adsorbiertes Methanol auszuwaschen. Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10mV/s wurde die Zelle zwischen den Spannungswerten 100 mV und 800 mV gezykelt.

Abbildung 9 (a) zeigt den jeweils ersten Zyklus des Methanol-Stripping-Experiments für die untersuchenden MEA-Segmente.

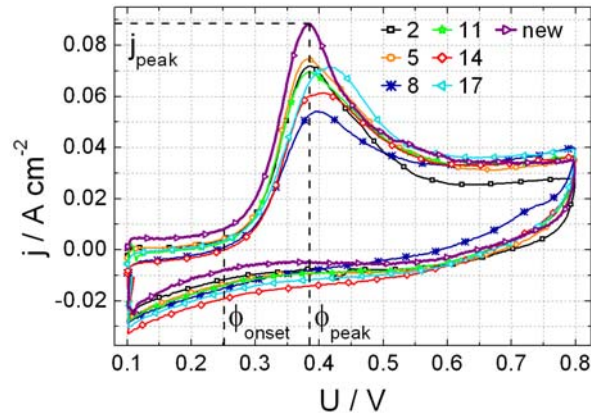


Abbildung 9: MeOH-Stripping-Voltammogramm der 6 gealterten MEA-Segmente und einer neuen, aktivierten MEA zum Vergleich.

Zur Analyse wurde das Peak-Potential, den Peakstrom und das Onset-Potential herangezogen (siehe Abbildung 9).

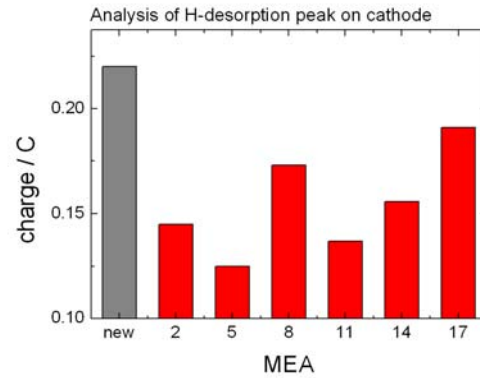
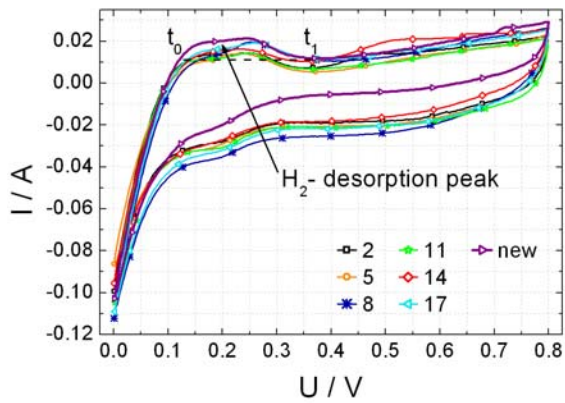
Tabelle 2: Aus dem Methanol-Stripping-Experiment extrahierte Parameter

| CCM | $\Phi_{\text{onset}} / \text{V}$ | $\Phi_{\text{peak}} / \text{V}$ | $j_{\text{peak}} / \text{Acm}^{-2}$ |
|-----|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| new | 0.256 | 0.380 | 0.088 |
| 2 | 0.266 | 0.386 | 0.072 |
| 5 | 0.264 | 0.382 | 0.075 |
| 8 | 0.274 | 0.398 | 0.054 |
| 11 | 0.262 | 0.385 | 0.069 |
| 14 | 0.270 | 0.404 | 0.061 |
| 17 | 0.272 | 0.416 | 0.072 |

Wie erwartet zeigt die neue Anode das geringste Onset-Potential und zusammen mit MEA#2, #5 und #11 auch das geringste Peak-Potential. Für alle drei Werte (Tabelle 2) zeigt sich keine Korrelation zur vormals lokalen Position des MEA-Segments im Stackbetrieb.

D) Zyklovoltammetrie

Um eine Aussage bzgl. der Degradation der Kathode (Abnahme der aktiven Fläche) zu erhalten, wurden alle MEA-Segmente auf den H₂-Desorptionspeak des Deckschichtdiagramms der CV der Kathode analysiert. Dazu wurde die Zelle zuerst mit Wasser und danach mit Stickstoff gespült. Die Zelle wurde auf der Kathode mit Stickstoff (300 ml/min) und auf der Anode mit Wasserstoff (10 ml/min) für 45min vorkonditioniert und danach mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s zwischen 0V und 800mV gezykelt. Abbildung 10(a) zeigt das Deckschichtdiagramm aller gemessenen MEAs. Die Auswertung des H₂-Desorptionspeak (Abbildung 10b) zeigt wie erwartet die größte aktive Fläche für die neue nicht-gealterte MEA. Die geringste Fläche zeigt MEA#5, gefolgt von MEA#11 und MEA#2.



(a)

(b)

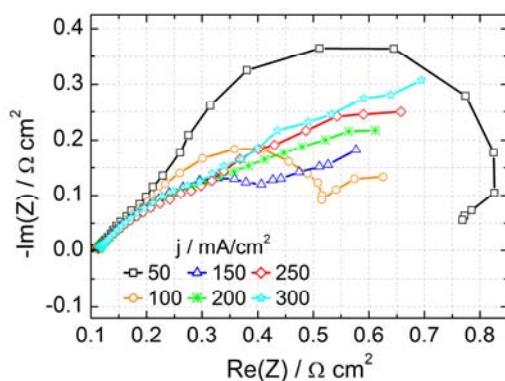
Abbildung 10: (a) Zykelvoltammogramm der Kathode unterschiedlicher MEAs. (b) Die Analyse des Wasserstoff-Desorptionspeaks zeigt für die neue MEA den größten Wert. Die geringste aktive Oberfläche hat MEA#5.

Interessanterweise zeigen genau diese MEA-Segmente die höchsten Anodenüberspannungen. Die Korrelation der CV-Analyse der Kathode mit den Anodenüberspannungen kann durch eine Ru-Wanderung von der Anode zur Kathode erklärt werden. Da die Anwesenheit von Ruthenium bei der CV-Analyse den Desorptionspeak verringert, kann die ermittelte geringere aktive Kathodenfläche auf Ru-Wanderung hindeuten und somit die erhöhten anodischen Verluste miteinander korrelieren.

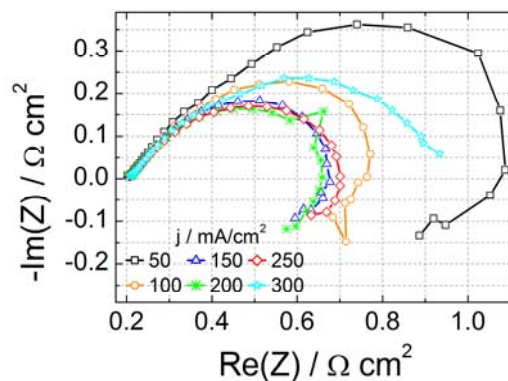
E) Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Schwerpunkt dieses Arbeitspakets war die Charakterisierung der MEAs mittels der elektrochemischen Impedanzspektroskopie mit einer Referenzelektrodenanordnung und der Modellierung der gemessenen Spektren zur quantitativen Analyse.

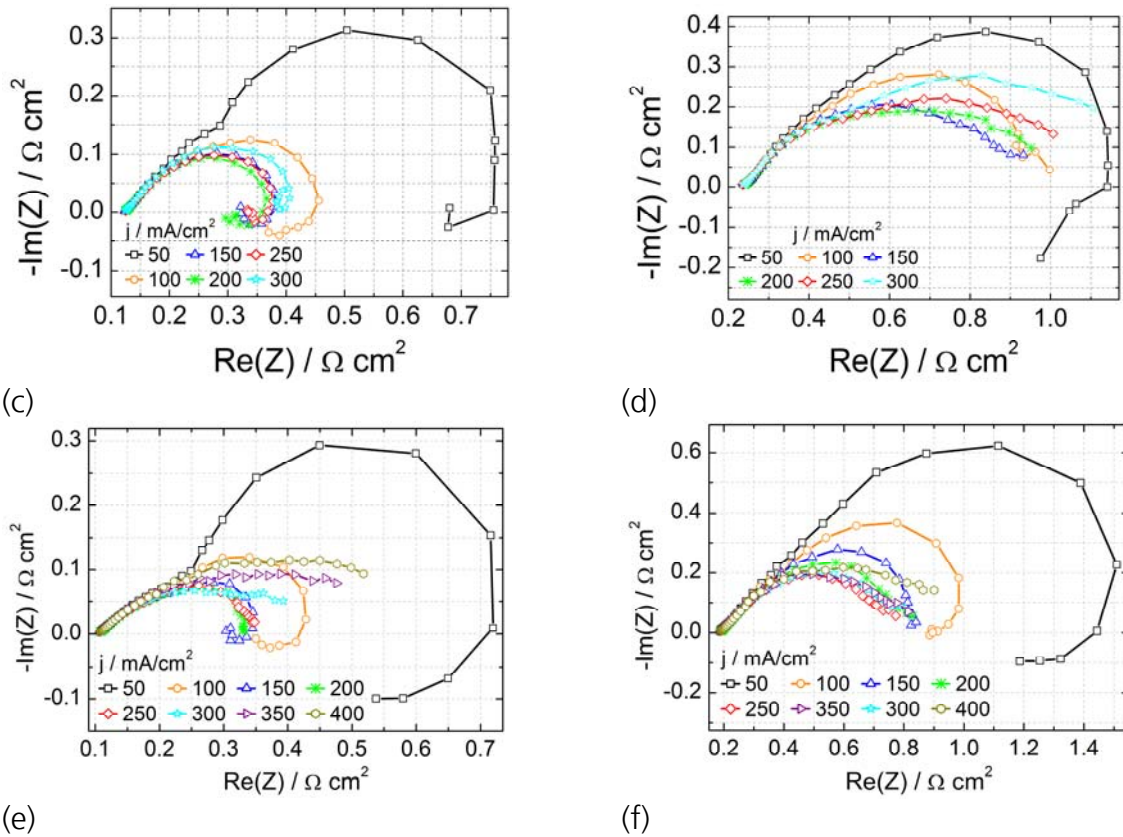
Unter den gleichen Betriebsbedingungen wie bei der Kennlinienaufnahme wurden Spektren im Frequenzbereich von 10k-50mHz (7 Frequenzen pro Dekade) bei folgenden Stromdichten aufgenommen: 50 – 400 mA/cm² in 50 mA/cm²-Schritten.



(a)

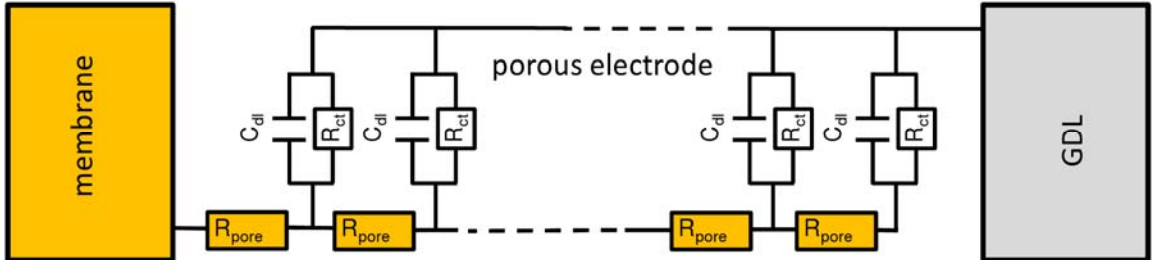


(b)



(e) (f)
Abbildung 11: Vergleich der Impedanzspektren bei unterschiedlichen Stromdichten. (a) Anodenspektrum Seg#5, (b) Kathodenspektrum Seg#5, (c) Anodenspektrum Seg#14, (d) Kathodenspektrum Seg#14, (e) Anodenspektrum Seg#Neu, (f) Kathodenspektrum Seg#Neu

Abbildung 11 zeigt exemplarisch die Anoden- und Kathodenspektren der MEA-Segmente 5, 14 und einer neuen MEA bei unterschiedlichen Stromdichten. Bezugnehmend auf die Positionen der MEAs zeigen die Spektren alle ähnliches Trends mit ausgeprägten Merkmalen. Zur quantitativen Auswertung dieser Spektren wurde ein elektrisches Ersatzschaltbild herangezogen, welches in der Lage ist, die gemessenen Charakteristika abzubilden.



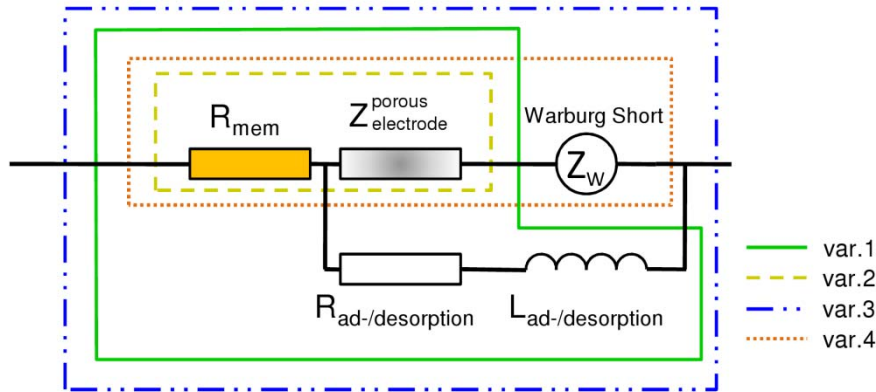


Abbildung 12: Verwendetes Ersatzschaltbild basierend auf einem zylindrischen Porenmodell (Ketten-Leiter-Modell) zur Modellierung der porösen Elektrode $Z_{\text{electrode}}^{\text{porous}}$.

Das zentrale Element des Ersatzschaltkreises ist das Impedanzelement der porösen Elektrode (Abbildung 12 oben). Dabei handelt es sich um ein Kettenleitermodell, welches die Prozesse in der porösen Elektrode, nämlich Protonentransport, Ladungsdurchtritt und Doppelschichtaufladung, abbildet. Details zu diesem Modell können in Paasch et al. [8] nachgelesen werden.

Die Auswertung der Spektren ergab unter anderem zwei interessante Ergebnisse. Zum einen zeigt der Leitwert des Durchtrittswiderstands ($g_{ct} = R_{ct}^{-1}$) der MOR keine kontinuierliche Zunahme mit zunehmender Anodenüberspannung (siehe Abbildung 13a), sondern ein Erreichen eines Maximalwerts im mittleren Stromdichtebereich gefolgt von einer kontinuierlichen Abnahme. Zum anderen ergab die Extraktion der effektiven Diffusivität Werte im Bereich 10^{-10} (siehe Abbildung 13b, unter der Annahme einer effektiven Diffusionslänge von $60 \mu\text{m}$). Dies lässt auf Diffusionshemmung in der Katalysatorschicht schließen, da die Diffusivität von Methanol in der GDL um mehrere Größenordnungen größer ist.

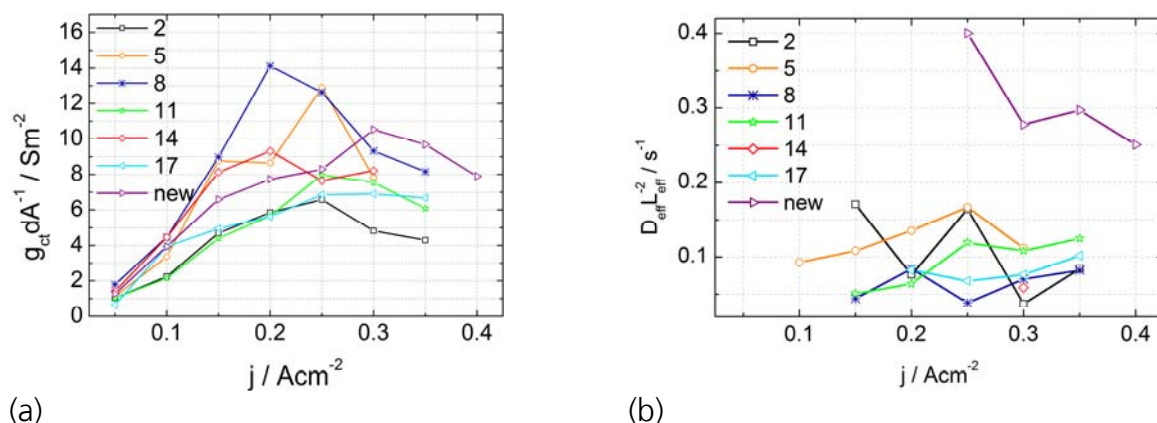
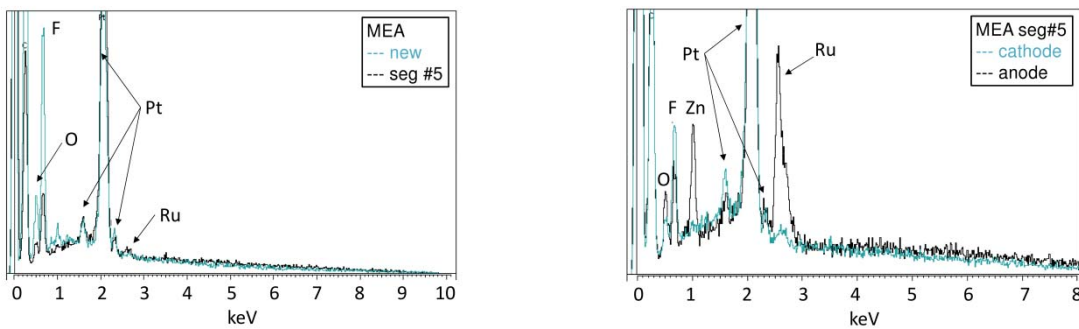


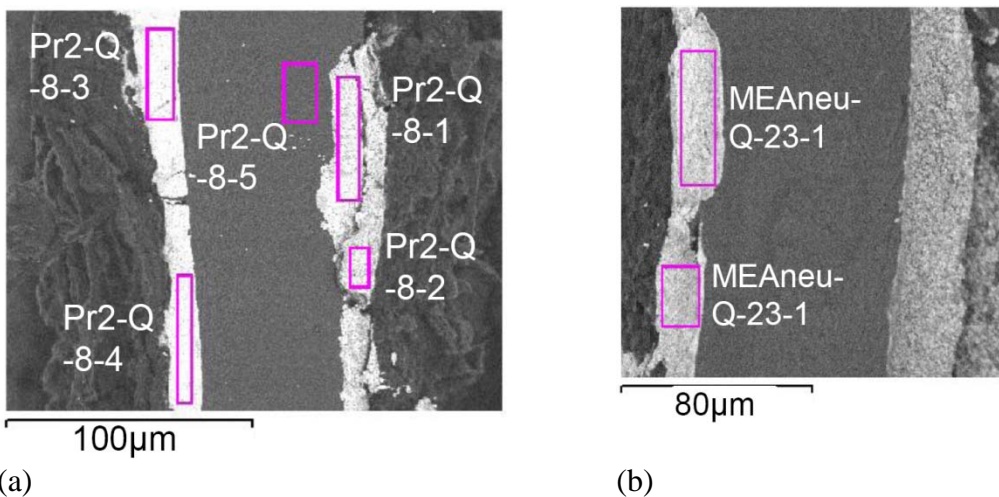
Abbildung 13: (a) Abhängigkeit des Leitwerts der Durchtrittsreaktion mit der Stromdichte. (b) Abhängigkeit der effektiven Diffusivität (bei konstanter Elektrodendicke) mit der Stromdichte.

F) Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Eine neue und ein Segment der gealterte MEA wurden mittels einer SEM/EDX-Einheit untersucht, um Änderungen in der Katalysator- und Ionomerverteilung als auch morphologische Strukturänderungen der Katalysatorschicht zu analysieren. Die EDX-Analyse bestätigt die Präsenz von Ruthenium auf der Kathode der gealterten MEAs und somit die Ruthenium-Wanderung durch die Membran, wohingegen die neue MEA keinen Ruthenium-Peak zeigt (Abbildung 14). Der reduzierte Fluor-Peak in der gealterten MEA lässt auf eine Elektrolytauflösung in der Katalysatorschicht hinweisen. SEM-Querschnittsbilder (Abbildung 15) der MEA zeigen, dass die MEA-Dicke sich signifikant ändert. Die Katalysatorschicht an sich ist im Falle der gealterten MEA sehr brüchig im Vergleich zu der neuen MEA. Diese Strukturänderung der Katalysatorschichten könnte für die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung verantwortlich sein.



(a) (b)
Abbildung 14: (a) EDX-Analyse der Kathode. Als Vergleich ist eine neue MEA mit einer gealterten MEA (Segment 5) gezeigt. (b) Vergleich der Anode und der Kathode von Segment 5.



(a) (b)
Abbildung 15: SEM-Querschnittsbild einer (a) degradierten MEA und (b) der neuen MEA.

G) ESEM Analyse

Mittels eines speziellen Elektronenmikroskops, eines sogenannten Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM), wurden die Benetzungseigenschaften der GDLs der unterschiedlichen MEA-Segmente visuell analysiert, um Aussagen treffen zu können, ob sich hinsichtlich derer lokalen Position die Degradation (Hydrophobizitätsverlust) signifikant unterscheiden. Dazu wurde die Kathoden- und Anodenseite verschiedener

Proben an unterschiedliche Stelle mit einem ESEM auf ihrer Benetzungseigenschaften untersucht.

Das ESEM ist ein Elektronenmikroskop mit speziellem Aufbau, der es erlaubt, den Betriebsdruck der Probenkammer von dem Druck in der Elektronenstrahl-führenden Kammer zu trennen. Somit kann der Druck in der Probenkammer zu einem gewissen Maß durch Einströmen eines frei wählbaren Gases verändert werden. Da bei Drücken unterhalb des Tripelpunkts von Wasser und einer Temperatur über 1°C dieses nur dampfförmig existieren kann, kann unter diesen Bedingungen/Vakuum Wasserdampf als Prozessgas in die Probenkammer eingeleitet werden. Somit ist der Partialdruck von Wasserdampf gleich dem Absolutdruck in der Probenkammer, und der Aggregatzustand von Wasser kann durch Ändern der Probentemperatur oder des Kammerdrucks nach dem Phasendiagramm (siehe Abbildung 16) definiert werden. Es ist also möglich, einen Phasenübergang zu simulieren und somit kleinste Mengen von Wasser zu kondensieren. Dies ermöglicht die Analyse von Tropfenbildung und Wassertransport auf der Mikroskala.

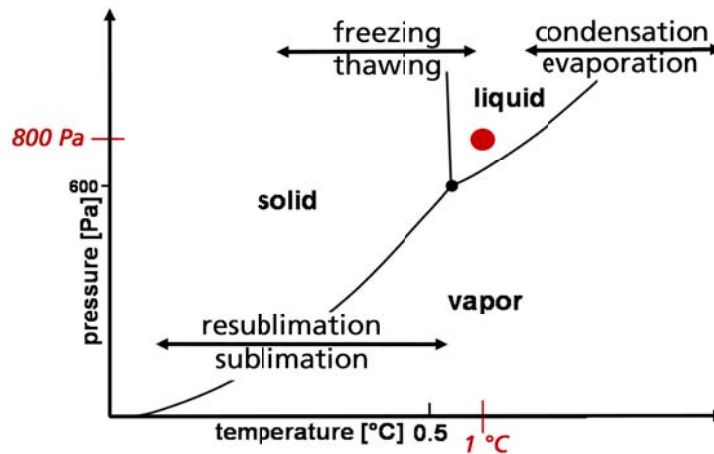


Abbildung 16: Phasendiagramm von Wasser.

Untersuchungen zur Benetzungseigenschaften poröser Strukturen oder Ionomere auf der Mikroskala mit Hilfe des ESEMs können u.a. in folgenden Publikationen gefunden werden [9, 10].

Ein weiterer Strang der über mehrere tausend Stunden betriebenen Stack-MEA wurde zur ESEM-Analyse herangezogen (siehe Abbildung 2, Nummer: 3,6,9,12,15,18). Ohne die GDLs von der CCM (catalyst coated membrane) abzutrennen, wurden die zum Flowfield zugewandte Seiten (Anode/Kathode) auf deren Benetzungseigenschaften analysiert.

Abbildung 17 zeigt ausgewählte Momentaufnahmen der Kondensationsexperimente von Segment #3, #9 und #18. Aufgrund der stark inhomogenen Struktur (Kompaktheit der Fasern, Füllstoffe, abgebrochenes Material der Mikroporösen Schicht (MPL)) der gewobenen GDL ist es nicht möglich die Benetzungseigenschaften der Faserstruktur und deren lokalen Position in der Zelle zu korrelieren. Sollte die PTFE-Hydrophobisierung aufgrund unterschiedlich schneller Alterung tatsächlich eine Tendenz in Bezug der Reaktandenverteilerstruktur aufweisen, so ist diese marginal und durch die Auswirkungen der lokalen morphologischen Unterschiede überschattet.

Die Ergebnisse zeigen aber einen messbaren Unterschied zwischen der Kathoden- und Anodenseite. Alle Kondensationsergebnisse zeigen durchweg hydrophobe Fasern auf der Anode. Der Wasserdampf kondensiert klar abgegrenzt in Form von sphärischen Tropfen. Diese zeigen abstoßende Wirkung, wenn das Anwachsen der Tropfen durch eine nahegelegene Faser gestört wird. Die Kathoden-GDL hingegen zeigt verstärkt hydrophile Bereiche, in denen sich das Kondensat vorzugweise als Wasserfilm niederschlägt bzw. sich Tropfen an hydrophile Fasern verzerren (sich um die Fasern schmiegen).

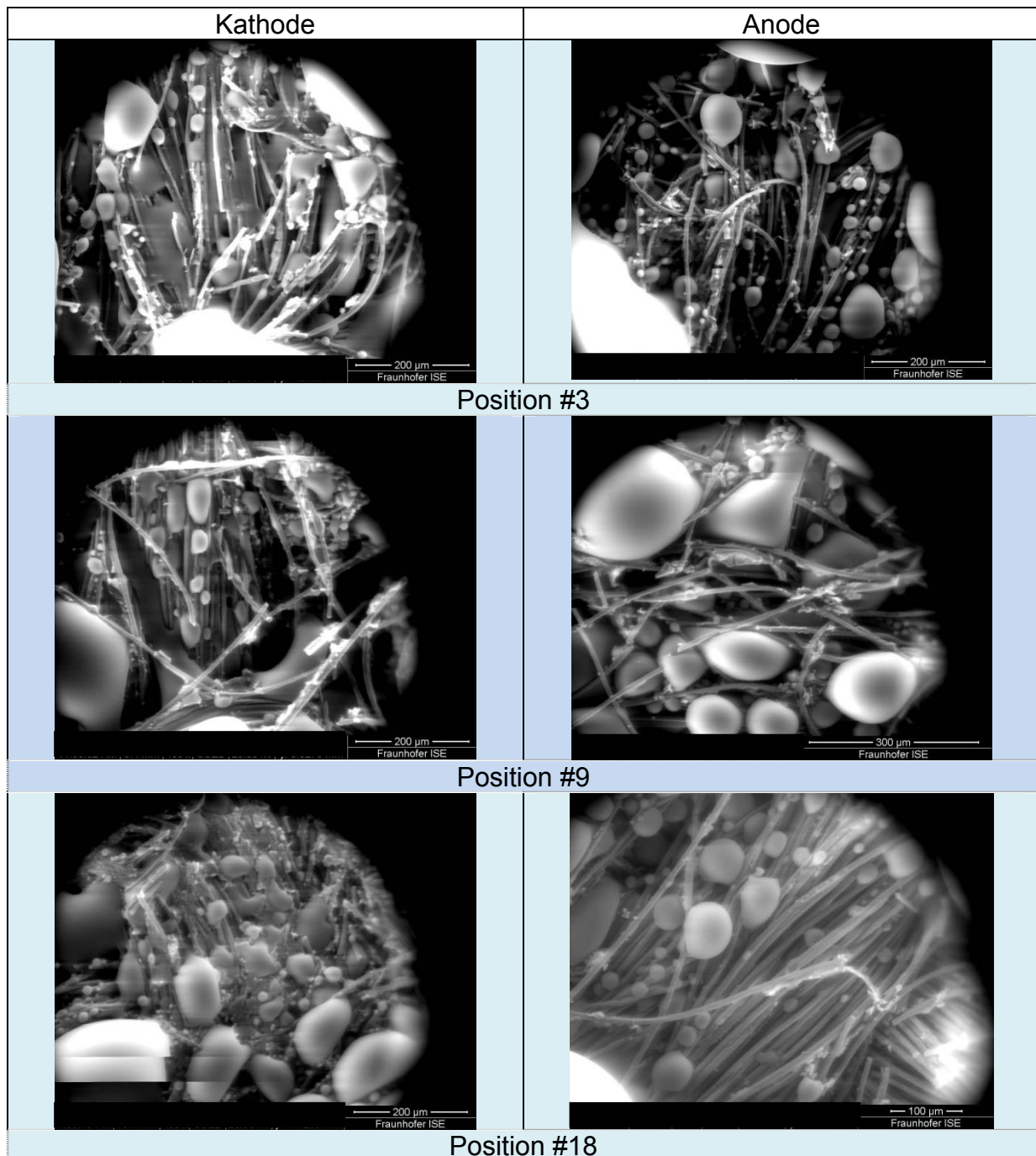


Abbildung 17: Ausgewählte ESEM-Aufnahmen der Kathoden- und Anodenseite nach Kondensation von Wasserdampf auf den Probenoberflächen.

Aus den ESEM-Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass sich die Hydrophobierung der Kathoden-GDL mittels PTFE-Beschichtung teilweise

aufgelöst/ausgewaschen hat. Eine lokal unterschiedlich starke Alterung konnte nicht beobachtet werden.

Charakterisierung einer absichtlich durch Methanol-Unterversorgung gealterten MEA

Am Forschungszentrum Jülich wurde gezielt eine MEA durch Methanolunterversorgung gealtert (MEA_{degraded}) und am Fraunhofer ISE mittels der bisher angewandten Messmethoden charakterisiert. Die Idee dieser Messkampagne war, die hier provozierte Degradation als eine Art „Fingerabdruck“ des Alterungsmechanismus für die Interpretation der bisherigen Messdaten zu nutzen.

Abbildung 18 (a) und (b) zeigt die U_i -Kennlinie der MEA_{degraded} und den dazugehörigen HFR im Vergleich zu den bislang vorgestellten Messungen. Im Aktivierungsbereich der Kennlinie ist die absichtlich gealterte MEA am Schlechtesten, wohingegen die Steigung der Kennlinie bei hohen Stromstärken flacher im Vergleich zu den anderen MEA verläuft. Der HFR liegt im Bereich der im Betrieb gealterten MEA und zeigt somit keine Auffälligkeiten.

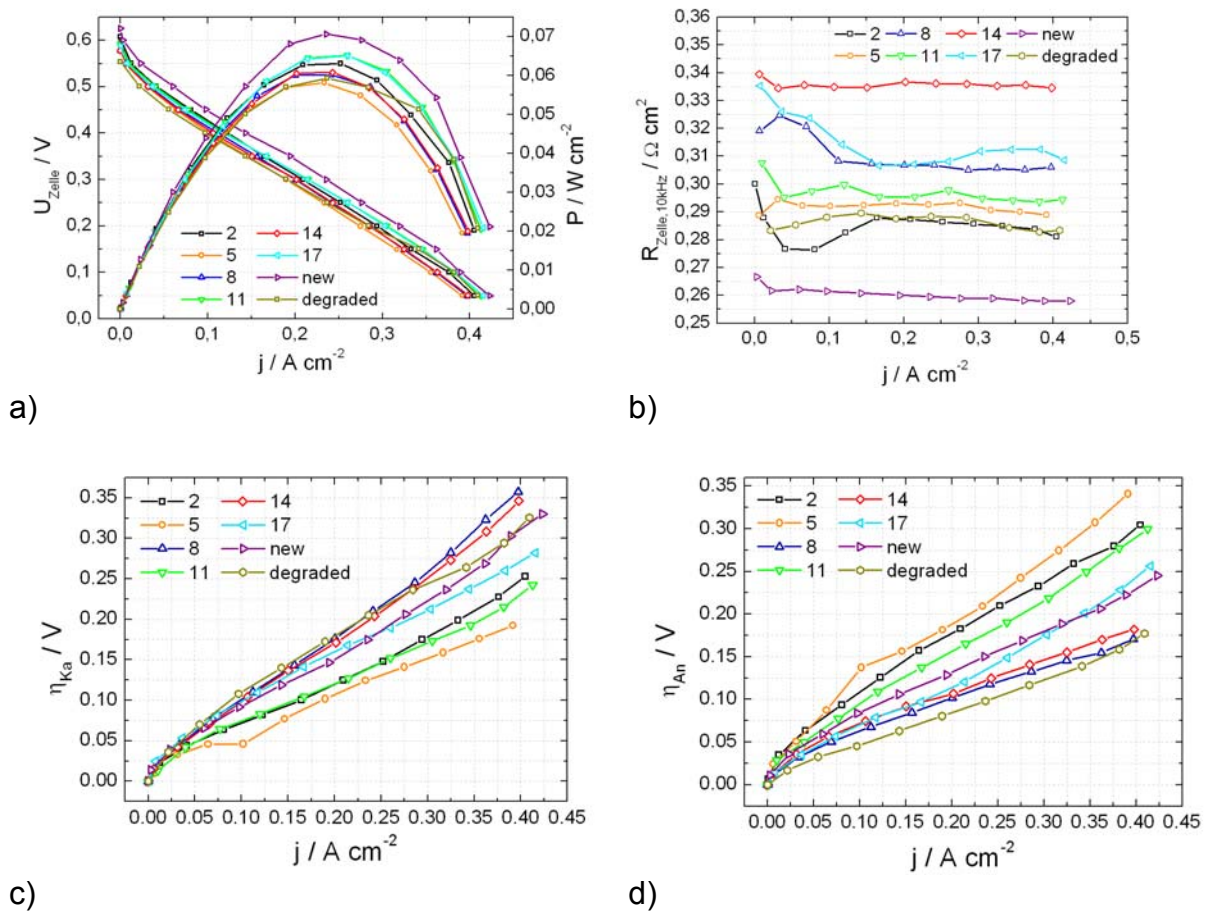
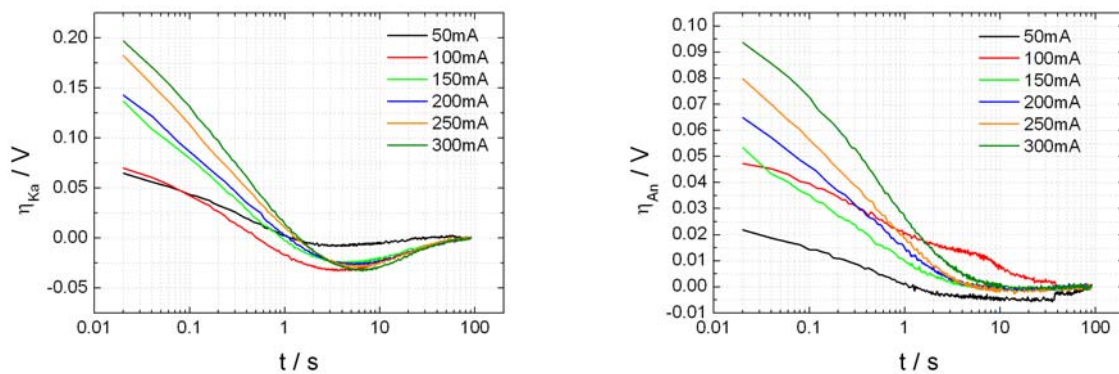


Abbildung 18: Vergleich der Charakteristik der absichtlich gealterten MEA zu den im Betrieb gealterten MEAs.

Ein Blick auf die Überspannungen in Abbildung 18 (c) und (d) zeigt, dass die MEA_{degraded} eine der größten Kathodenüberspannung aufweist, dafür aber die kleinste Anodenüberspannung. Die Methanolunterversorgung scheint die Aktivität der Anode zu erhöhen. Als Vermutung liegt nahe, dass aufgrund lokal hoher Anodenüberspannungen während der Verarmung die Elektrode gereinigt wurde, gleichzeitig kommt es bei diesen sogenannten „fuel starvation“-Ereignissen zu extrem hohen Kathodenpotentialen (>1.2V), welche auf der Kathode Korrosion hervorrufen. Diese erklärt auch die hohen gemessenen Kathodenverluste.

Die Relaxationskurven des Kathoden- und Anodenpotentials bei der Stromabschaltmessung der MEA_{degraded} sind in Abbildung 19 gezeigt. Die Kathode zeigt geringes Unterschwingverhalten von bis zu 30mV, bei der Anode jedoch ist kein Unterschwinger vorhanden. Dieses Verhalten deckt sich mit den Resultaten der Überspannungsmessungen. Die gereinigte/aktivierte Anode zeigt kein Problem mehr mit CO-Vergiftung und somit auch kein Unterschwingverhalten. Die korrodierte Kathode hingegen „spürt“ den parasitären Methanolcrossover bei jeder Belastungsstufe sehr stark. Somit zeigt die Relaxationskurve keine starke Erholungsphase nach der Stromabschaltung.



a) b)
Abbildung 19: Spannungsrelaxationskurve der (a) Kathode und (b) Anode.

Fazit aus AP 3.1

Mit unterschiedlichen in-situ als auch ex-situ Charakterisierungsmethoden wurden gealterte Stack-MEAs im Hinblick auf lokale Degradationsunterschiede und deren Korrelation zur Poistion in der Stack-MEA untersucht.

Obwohl diese unterschiedlichen Messmethoden unterschiedliche Degradationsprozesse (elektrochemisch aktive Oberfläche der Anode bzw. Kathode, Protonenleitfähigkeit, GDL-Benetzungseigenschaften, Ru-Wanderung, etc.) analysieren, konnte mit keiner Methode eine Korrelation der Degradation mit der Reaktandenverteilerstruktur, sprich der lokalen Beschaffenheit in der Zelle (Konzentration, Feuchte, Temperatur, etc.) gefunden werden.

II.1.2. Arbeitspaket 3.2: Charakterisierung von MEAs mit neuartigen Membranen

In diesem Arbeitspaket wurde an der in-situ Charakterisierung von CCMs basierend auf Hydrocarbon-Membranen gearbeitet. Hierbei erhielt das Fraunhofer ISE zur Charakterisierung präparierte CCMs vom Projektpartner FZ Jülich.

Hinreichend bekannt ist die Problematik der Anbindung der protonenleitenden Phase der Katalysatorschichten an die Membran bei der Präparation von CCMs, was bis zu Projektende leider nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte. Vorausgreifend kann sicherlich gesagt werden, dass die Elektrodenqualität noch nicht den Standard einer technischen Elektrode erreicht hat und somit in der Elektrodenpräparation noch viel Optimierungspotenzial steckt.

Um einen Einblick in die Morphologie, der strukturellen Homogenität und in die Grenzfläche/Anbindung zur Membran zu erhalten, wurden SEM-Analysen der CCMs vor und nach dem Betrieb in einer Brennstoffzelle durchgeführt.

Am Fraunhofer ISE wurden zwei unterschiedliche Typen von Hydrocarbon-Membranen, mit den Bezeichnungen *HQ-sPAEEN-59* und *m-sPAEEN-57*, untersucht. In Abbildung 20 ist die Draufsicht (Anode und Kathode zeigen gleiche Struktur) und ein Querschnitt der *HQ-sPAEEN-59* zu sehen. Die Katalysatorschicht (CL) bildet keine homogen geschlossene Schicht, sondern es zeigen sich vielmehr diskrete Flächen (Inseln). Der Querschnitt zeigt, dass diese Inseln teilweise nur losen Kontakt zur Membran haben und bei mechanischer Belastung delaminieren können.

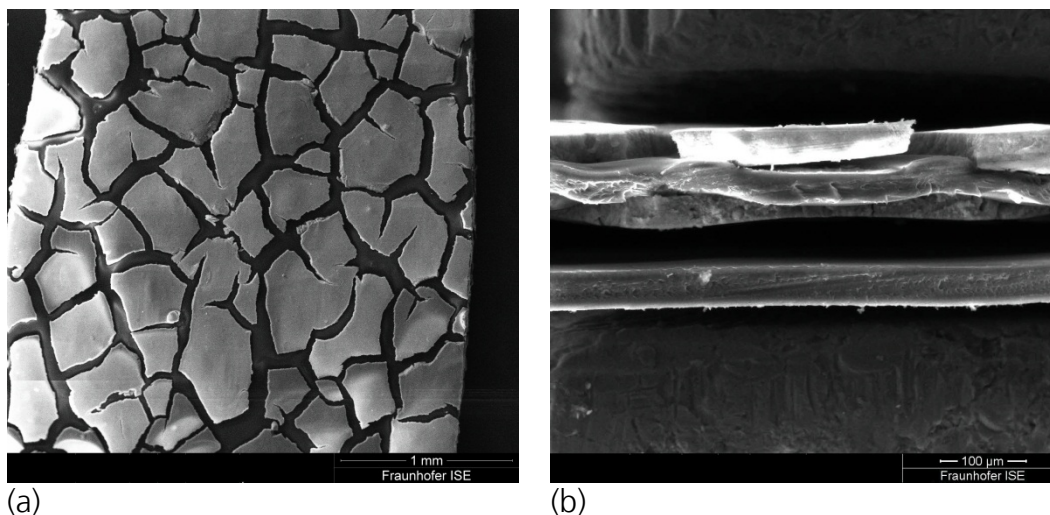


Abbildung 20: Draufsicht und Querschnitt der CCM des Typs *HQ-sPAEEN-59*.

Die gleiche Struktur zeigt auch die CCM des Typs *m-sPAEEN-57* (siehe Abbildung 21). Diese schlechte Elektrodenanbindung an die Membran ist zum einen problematisch aufgrund des hohen Kontaktwiderstands der protonenleitenden Phase am Interface, und zum anderen aufgrund der hohen mechanischen Beanspruchung der Elektrode in Hinblick auf die resultierenden Kapillardrücken (flüssiges Wasser an der Kathode, CO₂-Blasenbildung an der Anode), welche zu Delamination führen und somit zu elektrochemisch inaktiven Inseln.

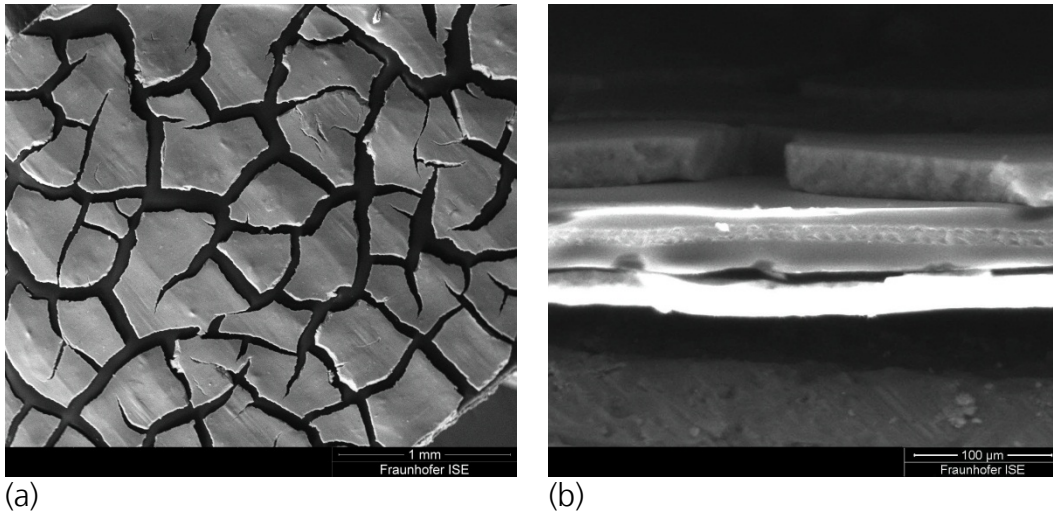


Abbildung 21: Draufsicht und Querschnitt der CCM des Typs *m-sPAEEN-57*.

Beim Versuch, die Struktur dieser CCMs nach dem Brennstoffzellenbetrieb zu untersuchen, zeigt sich, dass nach vorsichtigem Ablösen des Substrats (GDL) viele der Inseln aufgrund der schlechten Anbindung an die Membran an dem Substrat hängen bleiben und die blanke Membran zum Vorschein tritt (siehe Abbildung 22).

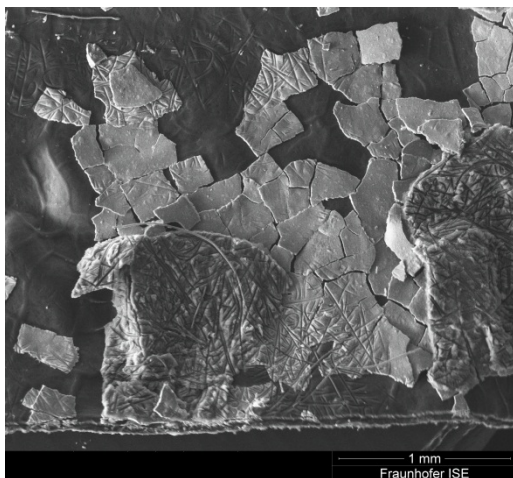


Abbildung 22: Draufsicht der CCM des Typs *m-sPAEEN-57* nach Betrieb in der Brennstoffzelle und darauffolgende Abnahme des GDL-Substrats.

Das Leistungsverhalten der CCMs basierend auf Hydrocarbon-Membranen wurde in der gleichen 1cm²-Testzelle, wie sie auch schon in den vorherigen Experimenten verwendet wurde, elektrochemisch charakterisiert. Zwischen Medienverteilerstruktur und CCM wurde ein Vlies (GDL) vom Typ Freudenberg H2315-C4 auf der Kathode eingelegt, wobei das Substrat eine mikroporöse Schicht aufweist. Als Vlies auf der Anode wurde eine Freudenberg H2315-I6 (ohne Microlayer) verwendet. Nach Protokoll des FZ Jülichs wurden die CCMs eingefahren und bei den Betriebsbedingungen wie in Tabelle 3 beschrieben vermessen.

Tabelle 3: Betriebsbedingungen während der Charakterisierung.

| Messmethode | Temp | Anodenversorgung | Kathodenversorgung | Taupunkt _{Kathode} |
|---------------|------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| U-i-Kennlinie | 70°C | MeOH(1 molar): 0.8ml/min | Luft: 20ml/min | 65°C |
| EIS | 70°C | MeOH(1 molar): 0.8ml/min | Luft: 20ml/min | 65°C |
| CV | 70°C | Wasserstoff: 20ml/min | Stickstoff: 10ml/min | Beidseitig 80% rH |
| LSV | 70°C | MeOH(1 molar): 0.8ml/min | Stickstoff: 10ml/min | 65°C |

Um das Verhalten dieser Hydrocarbon-Membran auf unterschiedliche Betriebsbedingungen (Feuchte, Temperatur) zu testen, wurde im ersten Schritt eine CCM-Probe eingefahren, ohne dass diese zuvor mittels der Laserablationstechnik mit einer Referenzelektrode versehen wurde. Es stellte sich heraus, dass sich während aber auch nach der Einfahrprozedur kein kontinuierlicher Trend bezgl. dem Leistungsverhalten (OCV; Grenzstromdichte) der Zelle abzeichnete. Reproduzierbare Messergebnisse konnten nur in kleinen Zeitfenstern von wenigen Stunden erzielt werden. Teilweise reduzierte sich die Leistung innerhalb von 8h auf 50%, war aber am Folgetage wieder auf 80% der Leistung. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist sicherlich bei der Katalysatorschicht (CL) zu finden. Es scheint, dass die Anzahl der reaktiven Inseln zeitlich variiert. Je länger die Zelle betrieben wurde, desto schlechter wurde deren Performance. Ein möglicher Grund dafür kann die Wirkung von Kapillarkräften von flüssigem Wasser auf der Kathode sein, welcher einen Einfluss auf die Elektrodenanbindung (Protonentransfer am Interface CL und Membran) und den Sauerstofftransport hat, aber auch die CO₂-Blasenentwicklung der Anode, welcher für ein Ablösen der anodischen Katalysatorschicht verantwortlich sein kann.

Um das instabile Verhalten einer bestimmten Elektrode zuordnen zu können, wurde im zweiten Schritt versucht, die CCMs für die Referenzelektrodenmessung mittels der Laserablation zu segmentieren

Abbildung 23 zeigt die U-i-Kennlinie einer CCM-HQ-sPAEEN-59 und deren Anoden- und Kathodenüberspannung. Die Offenklemspannung (OCV) im Gleichgewicht zeigt kaum einen höheren Wert als eine Nafion-basierte CCM, allerdings bleibt die OCV nach abrupter Entlastung der Zelle für längere Zeit (im Vergleich zur Nafion-basierten CCM) oberhalb von 700 mV. Die Verluste auf Seite der Anode sind im Stromdichtebereich bis 150 mAcm⁻² höher als auf der Kathode, bei höherer Stromdichte wechselt dieses Verhalten.

Der Zellwiderstand (HFR) fällt kontinuierlich mit steigender Stromproduktion. Dies lässt darauf schließen, dass das Produktwasser der Kathode teilweise die Membran hydriert. Die Impedanz der Anode zur Referenzelektrode, welche bei homogener Leitfähigkeit der Membran theoretisch die Hälfte der Zellimpedanz entsprechen sollte, liegt etwas unter der Impedanz der Kathode und reagiert ebenfalls auf den Zellstrom. Durch die Solvatisierung der Protonen scheint der Zellstrom Wasser von der wässrigen Methanollösung in die Membran einzubringen.

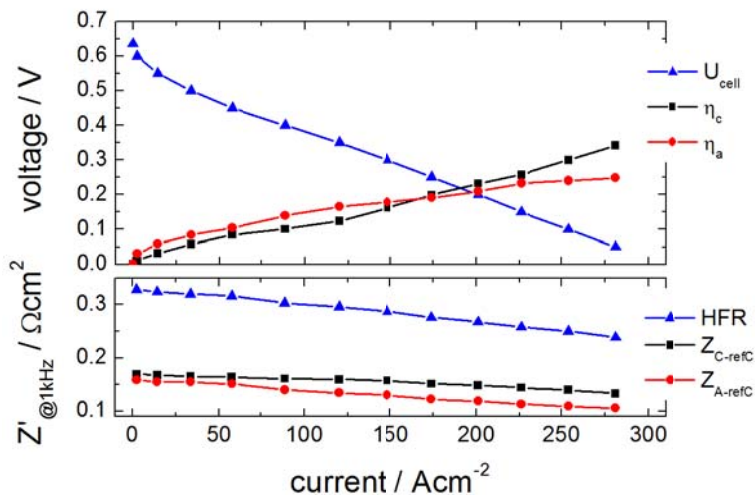
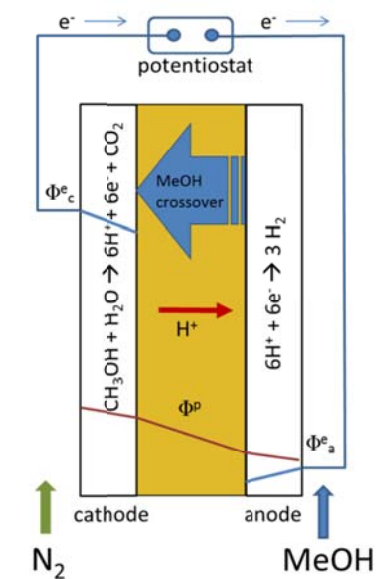


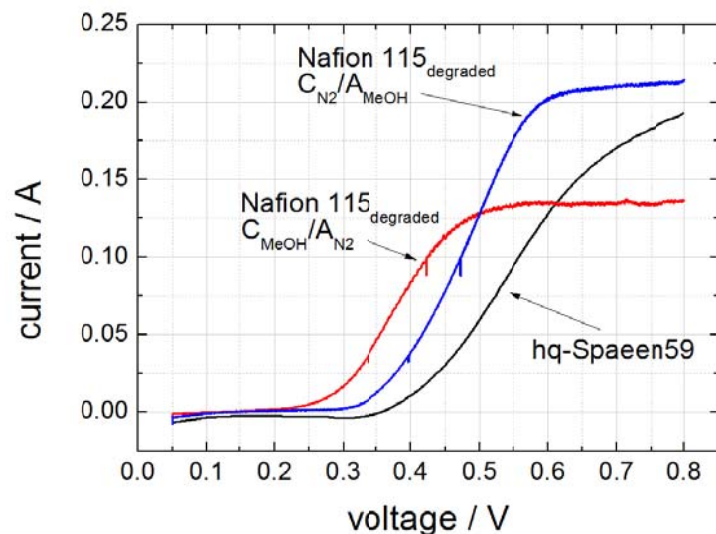
Abbildung 23: Polarisationen einer CCM des Typs HQ-sPAEEN-59 und die dazugehörigen Impedanzen bei 1kHz.

Die gemessene niedrige OCV, wie sie für die HC-Membran nicht zu erwarten war, lässt darauf schließen, dass die charakterisierten Proben einen signifikanten Methanol-Crossover aufweisen.

Mittels der Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) wurde qualitativ der Methanol-Crossover bestimmt. Dazu wurde eine Elektrode mit einer 1molaren MeHO-Lösung beschickt, während die Gegenelektrode mit einem Inertgas (N_2) gespült wurde. Bei kontinuierlicher Erhöhung der Spannung der Gegenelektrode (Vorschub 1 mV/s), beginnend bei $0,05\text{ V}$, setzt ab einer bestimmten Überspannung ein elektrischer Stromfluss ein, der durch die Oxidation des durch die Membran diffundierten Methanols hervorgerufen wird (siehe Schemata in Abbildung 24a). Bei vollständiger Oxidation des Methanols erreicht die Kennlinie ein Plateau, welches das Stromäquivalent des Methanol-Crossovers darstellt.



(a)



(b)

Abbildung 24: (a) Schemata der LSV-Methode. (b) LSV-Kennlinien für eine Nafion-basierte CCM und der HQ-sPAEEN-59.

Abbildung 24(b) zeigt den Verlauf der Kennlinie für eine CCM mit einer Nafion 115 Membran. In Abhängigkeit der Diffusionsrichtung von Methanol (Anode zur Kathode oder vice versa) zeigt sich ein unterschiedliches Onset-Potential, was auf den unterschiedlichen Katalysator zurückzuführen ist, aber auch eine unterschiedliche Grenzstromdichte bei der das Plateau erreicht wird. Für die CCM- HQ-sPAEEN-59 ist ebenfalls ein signifikanter Strom messbar, welcher unerwarteterweise in der gleichen Größenordnung liegt. Somit kann für diese Membran auf einen ähnlich großen MeOH-Crossover wie für die Nafion 115 zurückgeschlossen werden.

In Anlehnung an die Charakterisierungsarbeiten der gealterten Stack-MEA (AP 3.1) wurde Strom-Abschaltmessungen durchgeführt, um das Relaxationsverhalten speziell des Kathodenpotentials zu untersuchen.

Abbildung 25 zeigt das Überschwingverhalten der Zellspannung während einer Stromabschaltmessung, welche komplett der Anodenrelaxation geschuldet ist. Das Kathodenpotential klingt innerhalb von 100s ohne Unterschwingverhalten exponentiell ab.

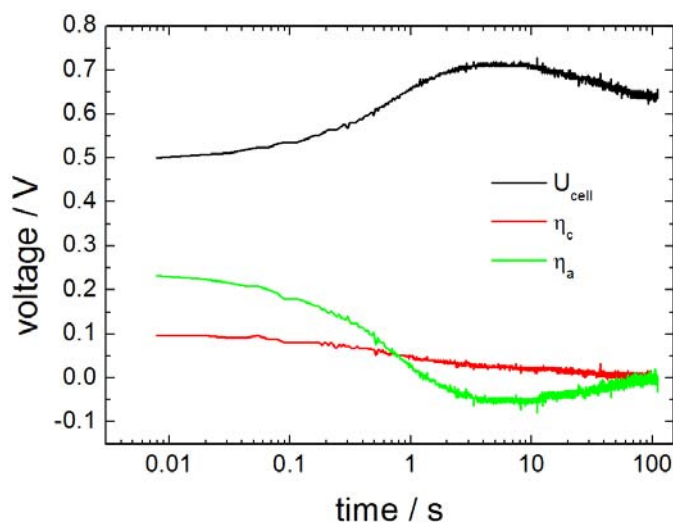


Abbildung 25: Relaxationskurven der Zellspannung, Kathoden- und Anodenüberspannung der CCM-HQ-sPAEEN-59 nach einer Zellstrom-Entlastung von 50mAcm^{-2} (Stromabschaltmessung).

Der Wasserstoffdesorptionspeak des Deckschichtdiagramms lässt auf eine kaum vorhandene elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) schließen. Im Vergleich zu den Ergebnissen zu der gealterten Stack-MEA ist die ECSA dieser untersuchten CCM um mehr als einen Faktor 10 geringer. Da das Leistungsverhalten dieser CCM im Brennstoffzellenbetrieb aber gar nicht so schlecht ist wie die geringe ECSA vermuten lässt, scheint die Elektrodenanbindung bei der CV-Messung um ein vielfaches schlechter zu sein als in einer laufenden Zelle. Ein Grund dafür ist sicherlich der veränderte Feuchtehaushalt der Membran, da die Anode bei der CV-Messung nicht mehr mit flüssigem Wasser in Kontakt steht sondern nur noch mit befeuchtetem Wasserstoff.

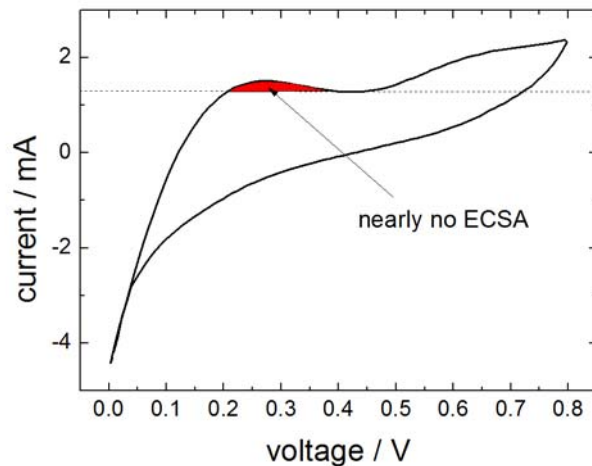


Abbildung 26: CV-Messung der CCM-HQ-sPAEEN-59.

Als weitere Charakterisierungsmethode wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt. Mittels der Referenzelektrode wurde bei unterschiedlichen Stromdichten simultan das Anoden- und Kathodenspektrum aufgezeichnet.

Die Spektren zeigen keine eindeutig separierbaren Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten, sprich es ist nur ein Impedanzbogen sichtbar. Des Weiteren ist die Größe der Kathodenspektren unabhängig von der Stromdichte (Abbildung 27b). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der nahezu linearen Polarisationskennlinie der Kathode. Den Anoden-/Kathodenspektren ist allen gemeinsam, dass sie bezüglich des Imaginäranteils erheblich gestaucht sind und einen ausgeprägten 45°-Ast im hochfrequenten Bereich der Ortskurve aufweisen. Diese Charakteristik spricht für eine geringe Leitfähigkeit der Protonen in der Katalysatorschicht.

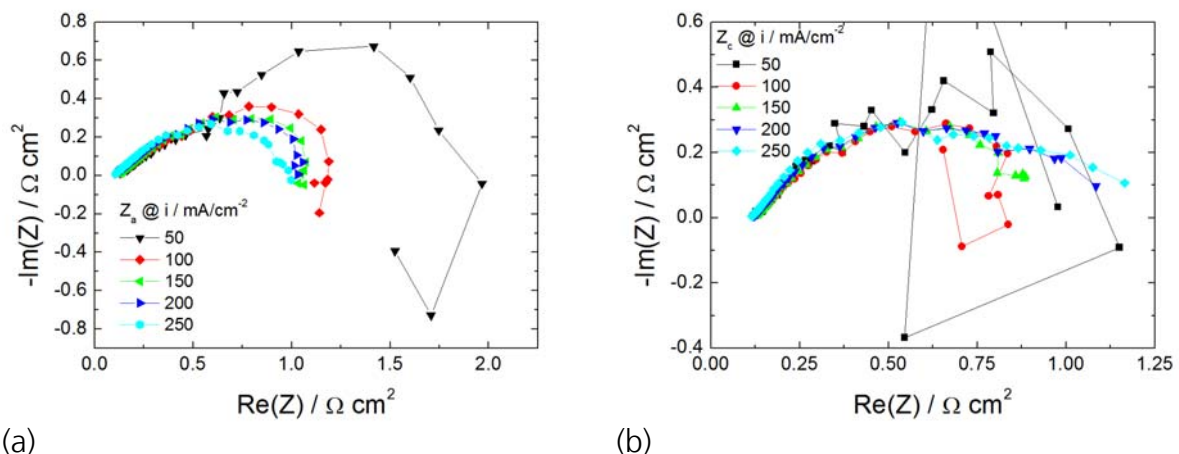


Abbildung 27: (a) Kathodenspektrum und (b) Anodenspektrum der CCM-HQ-sPAEEN-59 bei unterschiedlichen Stromdichten.

Fazit aus AP 3.2:

Aufgrund der fehlenden Reproduzierbarkeit der Messungen über mehrere Tage hinweg ist eine quantitative Interpretation der Ergebnisse nicht möglich. Die starke Inhomogenität der Katalysatorschicht mit Elektrodeninseln macht eine elektrochemische

Analyse sehr schwierig, da Risse in der CL und die Teildelamination der CL, welche zusätzlich mit der Wasser- und CO₂-Produktion zeitlich variiert, die Interpretation sehr komplex werden lässt. Die Anbindung der Katalysatorschicht an die Hydrocarbon-Membranen bleibt ein Problem, was zu starken Problemen in der Anbindung der protonen-leitenden Phase führt. Aus den erzielten Ergebnissen (Vergleichbare Leerlaufspannung und MeOH-Crossover zur Nafion-basierten MEAs) lässt sich jedoch feststellen, dass die Methanoldiffusion durch die Membran noch zu hoch ist, um die Leistungsdichte der Zelle unabhängig von der Problematik der Elektrodenanbindung signifikant zu erhöhen.

II.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse

II.2.1. Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung

Es sind keine Schutzrechtsanmeldungen oder deren Verwertung erfolgt

II.2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten dieses Teilprojekts liegen in der Zusammenarbeit mit den weiteren Teilprojekten. Ein besseres Verständnis der physikalischen und chemischen Prozesse zu schaffen, welche Degradationsprozesse verantworten, ist für eine gezielte Optimierung von DMFC-Materialien und Betriebsstrategien absolut notwendig. Die am Fraunhofer ISE durchgeführten Degradationsuntersuchungen generierten und erweiterten das Wissen der Abteilung Brennstoffzellensysteme am Fraunhofer ISE im Bereich der elektrochemischen Charakterisierung im Allgemeinen, und der Degradationsuntersuchungen von DMFCs im Speziellen. Das Projekt ermöglicht dem Fraunhofer ISE seine Expertise in der Material-Charakterisierung (Elektroden und Membranen) zu verstärken und zu festigen. Mit der erhöhten Sichtbarkeit, geschaffen durch die geschriebenen Publikationen, erhofft sich das Fraunhofer ISE zukünftig Charakterisierungsmessungen als Dienstleistung für die Industrie durchführen zu können. Hier allerdings eher auf der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellentechnologie, da diese Wandlertechnologie in Kürze in der Elektromobilität, sprich Brennstoffzellenfahrzeugen, in großem Maßstab Anwendung finden wird.

II.2.3. Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten

Die wissenschaftlich technischen Erfolge in diesem Projekt spiegeln sich zum einen in den zwei Veröffentlichungen im „Journal of Power Source“, das einen hohen Impact Factor von 4.675 hat (siehe II.4), aber auch in der Ausbildung der Diplom-/Bachelorstudenten und Praktikanten (siehe II.2.4). Das Fraunhofer ISE hat durch dieses Projekt und den darin entstandenen Publikationen die Sichtbarkeit im Außenraum erhöht.

II.2.4. Qualifizierung von Mitarbeitern

Im Rahmen des Projekts wurden vier studentische halbjährige Arbeiten vergeben, wobei die inhaltlichen Arbeiten nach Abgabe der Thesen teilweise durch eine halbjährige HiWi-Zeit der Studenten verlängert wurden.

Projektbericht: Modifikation eines Brennstoffzellenteststands zur Charakterisierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Moritz Bank, Hochschule Offenburg, Betreuer: Prof. Dr. Jürgen Kern, 2010

Projektbericht: Charakterisierung einer DMFC-MEA

Michael Wadispointner, Hochschule Ansbach, Betreuer: Dr. Dietmar Gerteisen, 2010

Bachelorarbeit: Untersuchung der Degradation von DMFC-MEAs

Michael Wadispointner, Hochschule Ansbach, Betreuer: Prof. Dr. Reimann, 2011

Diplomarbeit: Alterungsuntersuchungen von Membran-Elektroden-Einheiten in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Peter Hartmann, Universität Stuttgart, Betreuer: Prof. Dr. A. Friedrich, 2011

II.3. Fortschritte bei anderen Gruppen

Während der Projektlaufzeit wurde ständig neue Veröffentlichung in Fachzeitschriften und Konferenzbeiträgen bzgl. der lokalen Degradation am DMFCs und alternativen Membranmaterialien geprüft.

Im Bereich der Charakterisierung von Elektroden oder Membranen bzgl. Degradation im Allgemeinen gibt es zahlreiche wissenschaftliche Publikationen (123 Treffer für Keyword: „DMFC+Degradation“ in SCOPUS). Im Bereich der orts aufgelösten Charakterisierung der Degradation von DMFCs hingegen sind nahezu ausschließlich die Arbeiten vom FZ Jülich zu nennen [11-14].

Forschungsaktivitäten zum Thema alternativen Membranen für die DMFC-Anwendung gibt es deutlich mehr. Einen guten Überblick zeigt ein Review-Paper von Lufrano et al.[15], erschienen 2013. Der Überblick beinhaltet in der Diskussion die unterschiedlichsten Materialtypen: PFSA (perfluorosulfonic acid membranes), SAP (sulfonated aromatic polymers) und Kompositmembranen. Die SAP-Membranen zeigen eine deutlich geringere Methanol-Permeabilität ($0.2-0.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$) im Vergleich zu Nafion ($0,9-1,98 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$) haben aber teilweise Probleme in der Protonenleitfähigkeit. Der Review von unterschiedlichsten Veröffentlichungen von unterschiedlichsten Forschungsgruppen zeigt auch deutlich, dass die Elektrodenanbindung ein noch nicht gelöstes Problem darstellt. So zeigt bspw. Prabhuram et al. [16] die gleichen Probleme, wie sie hier in dem Projekt aufgetaucht sind. Die Anbindung der Katalysatorschicht an die Membran ist schlecht, LSV-Messungen zeigen ähnlich großen Methanoldurchlass wie die hier im Bericht vorgestellten Messungen, so dass auch die Leerlaufspannung unterhalb von 700mV liegt.

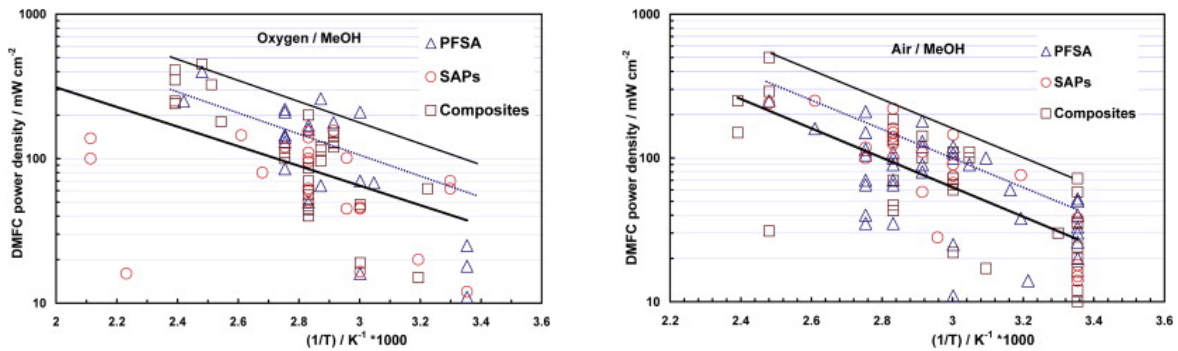


Abbildung 28: Arrhenius-Diagramm der Leistungsdichte unterschiedlicher Polymermembranen betrieben unter (a) MeOH- Sauerstoff und (b) MeOH- Luft (entnommen aus [15]).

Ein Vergleich publizierter Leistungsdichten (siehe Abbildung 28), gemessen an unterschiedlichen Membranmaterialien, zwischen Messungen durchgeführt mit reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel und einmal mit Luft, zeigt keinen eindeutigen Unterschied. Der deutlich erhöhte Partialdruck bei einer Sauerstoff-betriebener Kathode sollte theoretisch die Leistung deutlich verbessern, da die Sauerstoffreduktionsreaktion eine Reaktion erster Ordnung ist. Dieses Resultat steht im Einklang mit unseren Feststellungen, dass geringe Kathodenverluste stark mit hohen Anodenverlusten korrelieren. Auch die Gruppe um Lufarno [15] kann sich diese Resultat nicht erklären.

II.4. Veröffentlichungen aus dem Projekt

II.4.1. Beiträge in Fachzeitschriften

Die vom Fraunhofer ISE gewonnenen Ergebnisse aus diesem Projekt konnten erfolgreich in Peer-Review Journals publizieren werden:

Local degradation analysis of a real long-term operated DMFC stack MEA

Peter Hartmann, Dietmar Gerteisen

Journal of Power Sources, Volume 219, 1 December 2012, Pages 147-154

Position Dependent Analysis of MEA Degradation of a DMFC via Electrochemical Impedance Spectroscopy

Peter Hartmann, Nada Zamel, Dietmar Gerteisen

Journal of Power Sources, Volume 241, 1 November 2013, Pages 127-135

III. Literaturverzeichnis

- [1] S. Eccarius, B.L. Garcia, C. Hebling, J.W. Weidner, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 723-733.
- [2] S. Eccarius, F. Krause, K. Beard, C. Agert, *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 565-579.
- [3] A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Møller-Holst, R. Tunold, *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 187-196.
- [4] K. Tüber, A. Oedegaard, M. Hermann, C. Hebling, *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 175-181.
- [5] D. Gerteisen, Dissertation, Universität Konstanz (2009).
- [6] D. Gerteisen, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 6719-6731.
- [7] D. Gerteisen, *J Appl Electrochem*, 37 (2007) 1447-1454.
- [8] G. Paasch, K. Micka, P. Gersdorf, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 2653-2662.
- [9] H.M. Yu, J.O. Schumacher, M. Zobel, C. Hebling, *Journal of Power Sources*, 145 (2005) 216-222.
- [10] H.M. Yu, C. Ziegler, M. Oszcipok, M. Zobel, C. Hebling, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1199-1207.
- [11] T. Arlt, I. Manke, K. Wippermann, H. Riesemeier, J. Mergel, J. Banhart, *Journal of Power Sources*, 221 (2013) 210-216.
- [12] D. Dixon, K. Wippermann, J. Mergel, A. Schoekel, S. Zils, C. Roth, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 5538-5545.
- [13] A. Schröder, K. Wippermann, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, I. Manke, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 4765-4771.
- [14] A. Schröder, K. Wippermann, G. Zehl, D. Stolten, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1318-1321.
- [15] F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, V. Antonucci, A.S. Arico, *Journal of Power Sources*, 243 (2013) 519-534.
- [16] J. Prabhuram, N.N. Krishnan, B. Choi, T.-H. Lim, H.Y. Ha, S.-K. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6924-6933.