

Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

vorgelegt von

Tom Smolinka

aus Berlin

Erstgutachter: Prof. Dr. Jürgen Garche

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rolf-Jürgen Behm

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 2005

Danksagung

Während meiner Tätigkeit als Doktorand am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg habe ich auf vielfältige Art und Weise Unterstützung erhalten, für die ich mich hiermit bei meinen Kolleginnen und Kollegen bedanken möchte. Folgende Personen möchte ich besonders hervorheben:

- Prof. Dr. Jürgen Garche, der sich ohne Zögern bereit erklärt hatte, diese für ihn externe Doktorarbeit zu betreuen;
- Dr. Werner Lehnert, der mir in zahlreichen Arbeitstreffen mit seinen Anregungen und seinem unerschütterlichen Optimismus half, die Arbeit zielgerichtet durchzuführen;
- Prof. Dr. Rolf-Jürgen Behm, der mir einen sehr interessanten Aufenthalt in der Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse ermöglichte;
- Dr. Zenonas Jusys, an dessen Versuchsaufbau ich wertvolle Erkenntnisse sammeln konnte und der mir durch sein fundiertes Wissen stets weiterhelfen konnte;
- Ursula Wittstadt, die mir als meine Gruppenleiterin stets den Rücken freigehalten hat;
- allen Studenten, die mir durch ihre Mitarbeit halfen, zahlreiche Messungen durchzuführen;
- Alex Hakenjos, Anders Oedegaard, Michael Oszcipok, Lena Schnabel, Klaus Tüber und wiederum Ursula Wittstadt, die bereitwillig meine Arbeit Korrektur gelesen haben;
- und natürlich Lena Schnabel für die Welt jenseits vom Labor.

Freiburg, im Februar 2005

Tom Smolinka

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen einer mit Reformat betriebenen PEFC	3
2.1	Einführung	3
2.1.1	Funktionsweise einer PEFC	3
2.1.2	Thermodynamische Grundlagen	5
2.1.3	Reaktionskinetik und Verlustmechanismen	7
2.1.4	Komponenten einer PEFC	12
2.2	Stationäre PEFC-Systeme	17
2.2.1	Reformierung von Kohlenwasserstoffen	18
2.2.2	Betriebsbedingungen stationärer PEFC-Systeme	20
2.3	Überlegungen zum Wasserhaushalt einer PEFC	21
2.3.1	Wassertransport in einer PEFC	22
2.3.2	Bilanzierung des Wasserhaushaltes	22
2.3.3	Ergebnisse der Berechnungen	24
2.4	Auswirkungen der einzelnen Reformatgas-Anteile	26
2.4.1	Vergiftung der Elektrode durch CO	26
2.4.2	Verdünnung von H ₂ mit N ₂ und CO ₂	30
2.4.3	CO ₂ -Reduktion an Elektroden	32
3	Versuchsaufbau und Labor-Brennstoffzellen	36
3.1	Aufbau und Funktionsweise des Versuchsstandes	36
3.1.1	Auslegung der Gasbefeuchter	38
3.1.2	Widerstandsmessung im Betrieb	40
3.1.3	Fehlerabschätzung wichtiger Messgrößen	42
3.2	Labor-Brennstoffzelle	44
3.2.1	Aufbau und Materialien	44
3.2.2	Montage und Einfahrprozedur	46
4	Leistungscharakteristik einer PEFC im Reformatgasbetrieb	50
4.1	Charakterisierung im H ₂ -Luft-Betrieb	50
4.1.1	Stöchiometrie und Feuchte	50
4.1.2	Temperatureinfluss	51

4.2	Verdünnung von H ₂	52
4.3	CO-Vergiftung der Anodenelektrode	54
4.3.1	Einfluss der Konzentration	54
4.3.2	Einfluss der Betriebstemperatur	56
4.3.3	Einfluss der Gasbefeuchtung	57
4.4	Auswirkung von CO ₂ im Reformat	60
4.4.1	Einfluss der Konzentration	60
4.4.2	Zeitlicher Verlauf der CO ₂ -Vergiftung und -Entgiftung	61
4.4.3	Einfluss der Stromdichte	63
4.4.4	Einfluss der Betriebstemperatur	64
4.4.5	Einfluss der Gasbefeuchtung	65
4.4.6	Einspeisung von Luftsauerstoff	67
4.5	Synthetisches Reformat	68
4.5.1	Reformat aus SR	69
4.5.2	Reformat aus ATR	70
4.6	Schlussbemerkung zur Untersuchung der Leistungscharakteristik	72
5	Zyklische Voltammetrie an technischen Elektroden	73
5.1	Grundlagen der zyklischen Voltammetrie	73
5.1.1	Messprinzip	73
5.1.2	Literaturrecherche	74
5.1.3	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	76
5.2	Elektroden-Vergiftung mit CO	79
5.2.1	Durchführung CO-Stripping	79
5.2.2	Adsorption von CO bei verschiedenen Temperaturen	80
5.2.3	Einfluss des Adsorptionspotenzials	84
5.2.4	Einfluss der Gasbefeuchtung	85
5.3	Adsorption von reduziertem CO ₂	89
5.3.1	Adsorptionszeit	89
5.3.2	Temperatureinfluss	90
5.3.3	Potenzialabhängigkeit der CO ₂ -Reduktion	91
5.3.4	Einfluss der Gasbefeuchtung	94
5.3.5	Einfluss der CO ₂ -Konzentration	97
5.4	Vergleich von CO und CO ₂	98
5.5	Schlussfolgerungen aus den zykl voltammetrischen Messungen	99
6	DEMS-Untersuchungen an Modellelektroden	101
6.1	Grundlagen der DEMS-Technik	101
6.1.1	Funktionsweise einer DEMS-Apparatur	102
6.1.2	Literaturrecherche	104
6.1.3	Versuchsaufbau und -durchführung	104
6.2	Adsorption von CO an Pt/C-Elektroden	106

6.2.1	CO-Stripping zur Bestimmung von K^*	106
6.2.2	Variation des Adsorptionspotenzials	109
6.3	CO ₂ -Reduktion an Pt/C- und PtRu/C-Elektroden	110
6.3.1	Zeitabhängigkeit (Pt/C-Elektrode)	110
6.3.2	Potenzialabhängigkeit (Pt/C-Elektrode)	114
6.3.3	Potenzialabhängigkeit (PtRu/C-Elektrode)	116
6.4	Schlussfolgerungen	119
7	Zusammenfassung der Arbeit	121
	Literaturverzeichnis	124
A	Anhang	130
A.1	Auslegung der Gasbefeuchter	130
A.1.1	Abschätzung des Gasbefeuchter-Durchmessers	130
A.1.2	Maximaler Durchmesser einer stabilen Blase	131
A.1.3	Instationäre Diffusion in einer Blase	131
A.1.4	Wassergehalt der Gase am Austritt der Gasbefeuchter	133
A.1.5	Regelgenauigkeit der definierten Gasbefeuchtung	134
A.2	Verfahrensfließbild	135
A.3	Entkopplung von Last und Milliohmmeter	136
A.4	Mess- und Reglergenauigkeiten	137
A.5	CO ₂ -Vergiftung einer Gore MEA 5621	138
A.6	CV: Voltammogramm einer glatten Pt-Elektrode	139
A.7	CV: Temperatureinfluss bei CO und CO ₂ -Vergiftung (PtRu/C)	140
A.8	CV: Einfluss der Gasbefeuchtung bei CO ₂ -Vergiftung (PtRu/C)	141
A.9	CV: Gleichzeitige Vergiftung mit CO ₂ und CO (PtRu/C)	142
A.10	DEMS: CO-Stripping bei verschiedenen Potenzialen (Pt/C)	143
A.11	DEMS: CO ₂ -Reduktion in Abhängigkeit vom Adsorptionspotenzial (Pt/C und PtRu/C)	144

Nomenklatur

Abkürzung	Bedeutung	englische Übersetzung
ATR	Autotherme Reformierung	<i>autothermal reforming</i>
BHKW	Blockheizkraftwerk	<i>combined heat and power plant</i>
BZ	Brennstoffzelle	<i>fuel cell</i>
BZH	Brennstoffzellen-Heizgerät	<i>fuel cell heating device</i>
CE	Gegenelektrode	<i>counter electrode</i>
CV	Zyklische Voltammetrie	<i>cyclic voltammetry</i>
DEMS	Differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie	<i>differential electrochemical mass spectrometry</i>
e^-	Elektron	<i>electron</i>
GDL	Gasdiffusionsschicht	<i>gas diffusion layer</i>
HOR	Wasserstoffoxidation-Reaktion	<i>hydrogen oxidation reaction</i>
KW	Kohlenwasserstoff	<i>hydrocarbon</i>
MEA	Membran-Elektroden-Einheit	<i>membrane electrode assembly</i>
MSCV	massenspektrometrisches Zyklusvoltammetrie	<i>mass spectrometric cyclic voltammetry</i>
PEFC	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle	<i>polymer electrolyte fuel cell</i>
POX	Partielle Oxidation	<i>partial oxidation</i>
PROX	Selektive Katalytische Oxidation	<i>preferential oxidation</i>
Pt/C	auf Kohlenstoff geträgertes Platin	<i>carbon supported platinum</i>
PtRu/C	auf Kohlenstoff geträgertes Platin-Ruthenium	<i>carbon supported platinum ruthenium alloy</i>
PTFE	Polytetrafluorethylen	<i>polytetrafluoroethylene</i>
RE	Referenzelektrode	<i>reference electrode</i>
RHE	Normal-Wasserstoffelektrode	<i>reversible hydrogen electrode</i>
S_{ox}	Substanz im oxidierten Zustand	<i>oxidized species</i>
S_{red}	Substanz im reduzierten Zustand	<i>reduced species</i>
SELOX	Selektive Oxidation	<i>selective oxidation</i>
SMR	Dampfreformierung von Methan	<i>methane steam reforming</i>
SR	Dampfreformierung	<i>steam reforming</i>
WE	Arbeitselektrode	<i>working electrode</i>

Formelzeichen (lateinisch)	Bezeichnung	Einheit
a_i	Aktivität der Komponente i	–
A	spezifische Oberfläche	cm^2/cm^2
b	Tafelsteigung	V/Dekade
$D_{A,B}$	binärer Diffusionskoeffizient	m^2/s
f	Frequenz	Hz

ΔG_B	freie Bildungsenthalpie	J
Δg_B	freie molare Bildungsenthalpie	J/mol
ΔG_R	freie Reaktionsenthalpie	J
Δg_R	freie molare Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J
i	Stromdichte	A/cm ²
i_0	Austauschstromdichte	A/cm ²
i_{int}	interne Stromdichte	A/cm ²
i_{krit}	kritische Stromdichte	A/cm ²
I	Stromstärke	A
K^*	Kalibrationskonstante der DEMS-Apparatur	–
L	Induktivität einer Spule	H
\dot{m}	Massenstrom	g/s
M	Molmasse	g/mol
N	Anzahl phys. Einzelgrößen	–
N^{Kat}	Anzahl aktiver Katalysatorstellen einer Elektrodenoberfläche	–
p	Leistungsdichte	mW/cm ²
P	Systemdruck oder Gesamtdruck	Pa, mbar
P_i	Partialdruck der Komponente i	Pa, mbar
$P_{H_2O}^{sat}$	Sättigungsdampfdruck von Wasser	Pa, mbar
Q	elektrische Ladung	mC
q	spezifische elektrische Ladung	mC/mol
\dot{q}_{irr}	irreversible Energieverluste (Reibungswärme)	W/mol
R	Ohmscher Widerstand	Ω
R^*	spezifischer Flächenwiderstand	$m\Omega\text{ cm}^2$
rF	relative Feuchte	%
s	Standardabweichung	–
ΔS_R	Reaktionsentropie	J/K
Δs_R	molare Reaktionsentropie	J/(mol K)
t	Zeit (der Messung)	s
T	(Betriebs-) Temperatur	K, °C
U	Zellspannung	V, mV
dU	Abnahme Zellspannung	V, mV
U_0	Ruhepotential der Zelle	V, mV
W_{el}	elektrische Arbeit	W
w_{el}	spezifische elektrische Arbeit	mW/cm ²
x_{eff}	effektiver Wassertransportkoeffizient	–
x_i	Stoffmengenanteil der i-ten Komponente	mol/mol
X_i	allgemeine physikalische Größe	–

ΔX_i	systematischer Fehler der Größe x_i	–
Y	physikalische Größe, die von mehreren x_i abhängt	–
ΔY_i	systematischer Fehler der Größe y_i	–
z	Wertigkeit der Reaktion	–
Z	Impedanz	Ω

Formelzeichen (griechisch)	Bezeichnung	Einheit
α	Durchtrittsfaktor	–
Δ	Differenz zweier Größen	–
ζ	Transfer-Effizienz	–
η	Überspannung	V
η_D	Durchtrittsüberspannung	V
η_{int}	Überspannung durch interne Ströme	V
η_{D+int}	kombinierte Überspannung	V
η_K	Konzentrationsüberspannung	V
Θ	Bedeckungsgrad	–
λ	Stöchiometriefaktor	–
ν	stöchiometrischer Koeffizient	–
ξ_U	Zellspannungswirkungsgrad	–
υ	Vorschubgeschwindigkeit	mV/s
υ_i	Diffusionsvolumen der i-ten Komponente	–
φ	Potenzial einer Elektrode	V
φ_u, φ_o	unteres und oberes Umkehrpotenzial einer WE	V
φ^{Peak}	Peakpotenzial eines Voltammogramms	V
φ_{rev}	Potenzial einer Elektrode im Gleichgewicht	V
ω	Kreisfrequenz	Hz

Index	Bezeichnung
–	Mittelwert einer Größe
#1, #2	erster bzw. zweiter Durchlauf eines Zyklovoltammogramms
0	unter Standardbedingungen
<i>Ads</i>	Adsorption
<i>An</i>	Anode
<i>aus</i>	am Austritt
<i>CO</i>	Kohlenmonoxid
<i>CO₂</i>	Kohlendioxid
<i>DS</i>	Doppelschicht
<i>ein</i>	am Eintritt

<i>el</i>	elektrisch
<i>F</i>	faradaysche Größe
H_2	Wasserstoff
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_{upd}	Wasserstoffbereich
<i>i</i>	Zählvariable
<i>Kat</i>	Kathode
<i>max</i>	maximal
<i>MS</i>	massenspektrometrische Größe
<i>norm</i>	normalisierte Größe (angepasst auf Basiswert)
O_2	Sauerstoff
<i>Pt</i>	Platin
<i>R</i>	Reaktion
<i>rel</i>	relative Größe (bezogen auf Referenzwert)
<i>rev</i>	reversibel
<i>Shu</i>	Shunt (Nebenwiderstand)
<i>Spu</i>	Spule
<i>T</i>	Temperatur
<i>W</i>	Wasser im Gasbefeuchter

Konstante	Bezeichnung	Größe
<i>A, B, C</i>	Antoine-Koeffizienten	
<i>F</i>	Faradaysche Konstante	96485 C/mol
<i>R</i>	allgemeine Gaskonstante	8,3145 J/(mol K)

Kapitel 1

Einleitung

Brennstoffzellen sind hocheffiziente elektrochemische Stromerzeuger, die ohne den Umweg über Wärme direkt die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie in Elektrizität umwandeln. Auf Grund ihrer prinzipiellen Eigenschaften wie hoher elektrischer Wirkungsgrad, Schadstoffarmut, modularer Aufbau und ihrer sehr guten Eignung zur Kraft-Wärme-Kopplung wird ihnen in einer auf regenerativen Energiequellen basierenden Energiewirtschaft eine wichtige Rolle zugesprochen. Entsprechend intensive Anstrengungen wurden in den letzten 15 Jahren unternommen, diese Technologie zur Marktreife zu führen. Vor allem die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle oder auch PEFC) steht für stationäre, automotiv oder auch portable Anwendungen kurz vor der Markteinführung. Für den Einsatz der PEM-Brennstoffzelle in dezentralen Energieversorgungsstrukturen werden zur Zeit zwei Entwicklungsrichtungen verfolgt: Für die Kraft-Wärme-Kopplung Blockheizkraftwerke mit einer Leistung bis 300 kW_{el} und für die Versorgung von Wohnhäusern kleine Brennstoffzellen-Heizgeräte mit bis zu 5 kW_{el}.

Eine wichtige Frage für die Etablierung der PEM-Brennstoffzellen-Technologie ist die Bereitstellung des Wasserstoffs. Für die Zukunft wird die Verwendung regenerativ erzeugten Wasserstoffs vorhergesagt. Derzeit wird jedoch die Reformierung fossiler bzw. biogener Energieträger favorisiert. Durch die Reformierung von Kohlenwasserstoffen entsteht ein wasserstoffreiches Synthesegas mit weiteren Anteilen an Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und – in Abhängigkeit vom gewählten Verfahren – auch Stickstoff. Da dieses Reformat nicht den Anforderungen einer PEM-Brennstoffzelle entspricht, wird es in weiteren Prozessstufen aufbereitet und gereinigt, bevor es der Brennstoffzelle zugeführt wird. Trotzdem enthält das trockene Reformat neben H₂ noch ca. 25 vol% CO₂, CO im Bereich weniger ppm und bis zu 50 vol% N₂, wodurch im Betrieb erhebliche Leistungsverluste auftreten können.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es, den Einsatz von Reformat in PEM-Brennstoffzellen experimentell zu untersuchen und ein allgemeines Verständnis für die Auswirkungen der einzelnen Anteile CO, CO₂ und N₂ zu entwickeln. Dabei soll auch der Einfluss wichtiger Betriebsparameter (Temperatur, Konzentration und Befeuchtung der Reaktanden) bestimmt werden.

Ein Arbeitsschwerpunkt der Untersuchungen bildet die CO- und CO₂-Vergiftung. Da CO₂ die Anodenelektrode vergiftet, im Gegensatz zu CO aber nur ein schwaches Katalysatorgift ist, sollen die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten aufgezeigt werden. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist der Einfluss der Gasbefeuchtung auf die Vergiftung der Anode mit CO und CO₂. Schließlich wird auch das unterschiedliche Verhalten von Pt/C- und PtRu/C-Katalysatoren, einer mit Reformat betriebenen Brennstoffzelle schwerpunktmäßig behandelt.

In Kapitel 2.1 werden zunächst die wichtigsten Grundlagen einer PEM-Brennstoffzelle erklärt. Des Weiteren werden stationäre PEFC-Systeme betrachtet und typische Betriebsbedingungen definiert. Darauf aufbauend wird durch Berechnungen der Wasserhaushalt einer mit verschiedenen Reformatgasen betriebenen PEFC untersucht. Abschließend sind relevante Ergebnisse aus der Literatur zu den Auswirkungen der einzelnen Anteile des Reformats zusammengefasst.

In Kapitel 3 werden der experimentelle Aufbau und die Labor-Brennstoffzelle, mit denen die Versuche durchgeführt wurden, vorgestellt. Kapitel 4 beschäftigt sich mit dem Leistungsverhalten einer PEM-Brennstoffzelle, wenn sich verschiedene Anteile des Reformats im Anodengas befinden. Es werden zuerst die Auswirkungen der Reformatanteile CO, CO₂ und N₂ in Abhängigkeit wichtiger Betriebsbedingungen untersucht. In einem weiteren Schritt werden Messungen an der Labor-Brennstoffzelle mit synthetischem Reformat durchgeführt.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Charakterisierung der Elektroden durch Zyklovoltammetrie. Es wird eine Methode vorgestellt, mit der eine Brennstoffzelle in situ charakterisiert werden kann. Dadurch ist es möglich, die Elektroden unter realistischen Betriebsbedingungen mit der Zyklovoltammetrie zu untersuchen. Die Leistungsdaten der PEFC (Kapitel 4) und die der zykvoltammetrischen Messungen werden miteinander verglichen.

Mit den Untersuchungsmethoden, die in Kapitel 4 und 5 durchgeführt wurden, lassen sich nicht alle Fragestellungen ausreichend beantworten. Deshalb wird in Kapitel 6 die differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie vorgestellt, mit deren Hilfe an nicht technischen Pt/C- und PtRu/C-Elektroden Versuche zur CO- und CO₂-Vergiftung vorgenommen werden. In Kapitel 7 werden die wichtigsten Resultate der Arbeit abschließend noch einmal zusammengefasst.

Kapitel 2

Grundlagen einer mit Reformat betriebenen PEFC

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle vorgestellt und Aspekte der stationären Anwendung dieser Brennstoffzelle behandelt. Auf andere Typen von Brennstoffzellen wird nicht näher eingegangen.

Neben der allgemeinen Funktionsweise einer Zelle, ihrem technischen Aufbau und den zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten (Kapitel 2.1) wird auch auf die Besonderheiten des Betriebes einer Brennstoffzelle mit Reformatgas eingegangen. Dafür ist es notwendig, die Reformierungsarten kurz darzustellen (Kapitel 2.2.1) und Anforderungen an Brennstoffzellensysteme zu formulieren (Kapitel 2.2.2). Ferner werden Berechnungen zum Wasserhaushalt einer Zelle vorgestellt (Kapitel 2.3). Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse zum Einfluss der einzelnen Reformatgasanteile aus der Literatur zusammengefasst und diskutiert (Kapitel 2.4).

2.1 Einführung

Die physikalischen und elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten einer PEM-Brennstoffzelle werden hier verkürzt wiedergegeben. Ausführliche Beschreibungen der Zusammenhänge sind unter anderem in [34, 60, 61] und [103] zu finden. Die Betrachtungen dieses Kapitels beziehen sich zu großen Teilen auf den Betrieb einer PEFC mit reinem Wasserstoff. Dies ist für das Verständnis notwendig, wenn später der Einsatz von Reformat untersucht wird.

2.1.1 Funktionsweise einer PEFC

Die Brennstoffzelle (BZ) gehört zu der Gruppe der galvanischen Elemente wie auch die Batterie (Primärelement) und der Akkumulator (Sekundärelement). Sie wandelt chemische Energie direkt in elektrische um. Während die chemische Energie einer Batterie oder eines

Akkumulators in dem Element selbst gespeichert ist, werden einer BZ die Reaktanden stetig von außen zugeführt.

In Abbildung 2.1 ist der vereinfachte Aufbau einer BZ und ihre Funktionsweise dargestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus 2 Elektroden (in der Abbildung als Katalysatorschichten bezeichnet) und einem Elektrolyten, der für den ionischen Transport sorgt und die beiden Elektroden voneinander räumlich trennt. Wird als Elektrolyt eine Protonen leitende und elektro-nisch isolierende Polymer-Membran verwendet, spricht man von einer PEM-Brennstoffzelle. Die Elektroden sind über Stromabnehmer (hier: Gasdiffusionsschicht) und einem äußeren Stromkreis mit einem Verbraucher elektrisch verbunden.

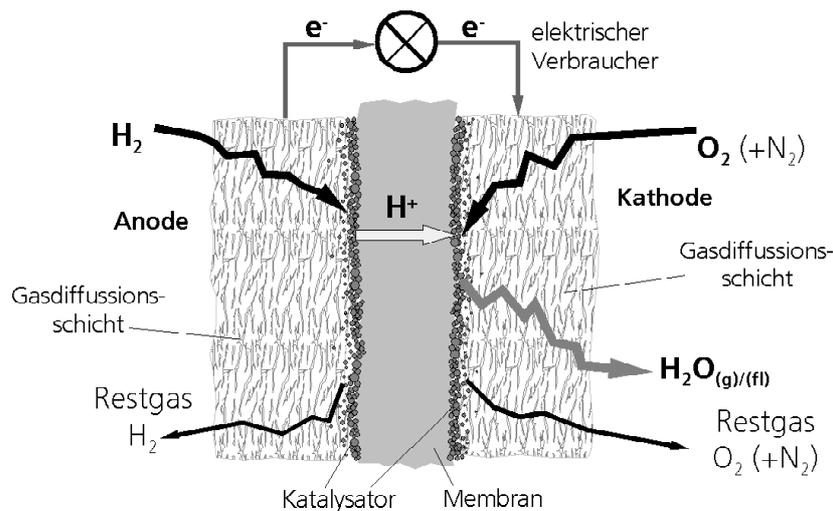


Abbildung 2.1: Vereinfachter Aufbau und Funktionsprinzip einer mit Wasserstoff und Luft betriebenen PEFC

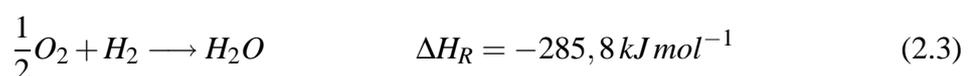
Auf der Anodenseite der Zelle wird Wasserstoff zugeführt. Dieser gelangt durch die Gasdiffusionsschicht (GDL) verteilt an die Katalysatorschicht. Dort adsorbiert das Molekül an der Katalysatorschicht, die Wasserstoffbindung wird aufgebrochen (Tafel-Reaktion) und das adsorbierte Atom wird ionisiert und hydratisiert. Dieser Vorgang lässt sich vereinfacht beschreiben durch:



Die frei werdenden Elektronen werden von der Elektrode aufgenommen und fließen über den äußeren Stromkreis zur Kathode. Die Protonen wandern durch die Membran auf die Kathodenseite. Der (Luft-) Sauerstoff wird auf der Kathodenseite zugeführt und am Katalysator adsorbiert. Mit Hilfe der Elektronen und der Protonen wird der Sauerstoff am Katalysator in einer komplizierten Reaktion reduziert und Wasser gebildet:



Die Zusammenfassung beider Gleichungen ergibt die Gesamtreaktion einer BZ:



Diese Redoxreaktion wird in der Brennstoffzelle durch den Elektrolyten räumlich getrennt. Auf der Anodenseite läuft die Oxidation ab und auf der Kathodenseite die Reduktion, während der Elektronentransfer über den äußeren Stromkreis stattfindet. Dadurch kann ein Teil der Reaktionsenthalpie ΔH_R , die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R , als elektrische Energie genutzt werden.

2.1.2 Thermodynamische Grundlagen

Da ein Vorgang nur freiwillig abläuft, wenn der Endzustand des Systems eine geringere Ordnung hat als sein Anfangszustand, muss beim Ablauf einer chemischen Reaktion die Entropie des Systems und der Umgebung insgesamt zunehmen. Aus diesem Grunde kann die bei einer Reaktion umgesetzte Reaktionsenthalpie auch nicht im idealen – also reversiblen – Fall vollständig in Arbeit umgewandelt werden. Dieser Zusammenhang zwischen der Reaktionsentropie ΔS_R und der Reaktionsenthalpie ΔH_R wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (2.4)$$

in der die Größe ΔG_R als freie Reaktionsenthalpie bezeichnet wird und T die absolute Temperatur darstellt. Die Gleichung sagt aus, dass die Reaktionsenthalpie ΔH_R aus zwei Anteilen besteht: Dem Anteil, der Arbeit verrichten kann (ΔG_R), und dem Anteil, der für die Änderung der Bewegungsenergie der Moleküle und Atome benötigt wird, der gebundenen Reaktionsenthalpie $T \cdot \Delta S_R$.

Aus thermodynamischer Sicht ist damit die treibende Kraft einer chemischen Reaktion die freie Reaktionsenthalpie. Es lässt sich zeigen, dass eine Reaktion freiwillig abläuft, wenn ΔG_R kleiner null ist. Da die Gleichung nur für den reversiblen Fall gilt, ist ΔG_R gleichfalls ein Maß für die maximal mögliche Arbeit, die von dem System (also der Reaktion) verrichtet werden kann. Analog zu ΔH_R und ΔS_R kann ΔG_R aus den freien Bildungsenthalpien ΔG_B der Edukte und Produkte und ihren stöchiometrischen Koeffizienten ν berechnet werden:

$$\Delta G_R = \sum(\nu \cdot \Delta G_{B,Produkte}) - \sum(\nu \cdot \Delta G_{B,Edukte}) \quad (2.5)$$

Werden die Größen auf die Stoffmenge bei Standardbedingungen¹ bezogen, gilt für den Fall der Reaktion 2.3:

$$\Delta g_R^0 = 1 \cdot \Delta g_{B,H_2O}^0 - \frac{1}{2} \cdot \Delta g_{B,O_2}^0 - 1 \cdot \Delta g_{B,H_2}^0 \quad (2.6)$$

mit Δg_R^0 als freie molare Standard-Reaktionsenthalpie und Δg_B^0 als freie molare Standard-Bildungsenthalpie. Solche Standardwerte sind in der Literatur tabelliert, z.B. [68, 86]. Δg_R^0 kann auch mit Hilfe tabellierter Werte über Gleichung 2.4 berechnet werden.

Mit Kenntnis der freien Reaktionsenthalpie kann für eine elektrochemische Reaktion die reversible Zellspannung U_{rev} ermittelt werden. Sie ist die maximal erreichbare Spannung der

¹ meistens bei $P^0 = 1,013 \text{ bar}$ und $T^0 = 25^\circ\text{C}$

elektrochemischen Zelle im Gleichgewichtszustand. Die elektrische Arbeit, die eine Brennstoffzelle verrichtet, ist das Produkt aus transportierter Ladung Q und der anliegenden Zellspannung U . Im reversiblen Fall gilt (bezogen auf die Stoffmenge):

$$w_{el,max} = \Delta g_R = q \cdot U_{rev} \quad (2.7)$$

Ist z die Anzahl der pro Stoffumsatz benötigten Elektronen und F die faradaysche Konstante, dann gilt für die spezifische elektrische Ladung $q = z \cdot F$ und Gleichung 2.7 lässt sich für Standardbedingungen schreiben:

$$U_{rev}^0 = \frac{-\Delta g_R^0}{z \cdot F} \quad (2.8)$$

In Tabelle 2.1 ist die reversible Zellspannungen für den Fall angegeben, dass das Produktwasser dampfförmig vorliegt.

Mit Hilfe der Thermodynamik lässt sich die reversible Zellspannung auch für Nicht-Standardbedingungen berechnen. Dazu muss die Druck-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit berücksichtigt werden. Läuft die Reaktion unter konstanten Druck ab, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung aus den Gleichungen 2.4 und 2.8 ableiten:

$$\left(\frac{\partial U_{rev}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta s_R}{z \cdot F} \quad (2.9)$$

Die Gleichung ist leicht lösbar, wenn angenommen wird, dass die molare Reaktionsentropie Δs_R keine Funktion der Temperatur ist. Für Temperaturen, in denen eine PEFC betrieben wird, ist diese Vereinfachung ausreichend genau [60] und Gleichung 2.9 kann aufgelöst werden zu:

$$U_{rev}^T = U_{rev}^0 + \frac{\Delta s_R^0}{z \cdot F} \cdot (T - T^0) \quad (2.10)$$

Da Δs_R^0 negativ ist, ergibt sich aus Gleichung 2.10 mit steigender Temperatur eine Abnahme der reversiblen Zellspannung, siehe Tabelle 2.1.

Die reversible Zellspannung hängt ebenfalls von der Aktivität a der Edukte und Produkte und dem Gesamtdruck P des Systems ab. Dieser Zusammenhang wird mit der Nernst-Gleichung ausgedrückt, siehe [35] oder [60]:

$$U_{rev} = U_{rev}^T - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{Produkte}}{a_{Edukte}} \right) \quad (2.11)$$

in der neben den bereits oben eingeführten Größen auch die allgemeine Gaskonstante R verwendet wird. Mit der Annahme, dass sich alle Reaktionspartner wie ideale Gase verhalten und das Produktwasser dampfförmig vorliegt, kann für Gleichung 2.11 geschrieben werden:

$$U_{rev} = U_{rev}^T + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}}} \right) \quad (2.12)$$

Tabelle 2.1: Partialdruck von H_2 und Abnahme der reversiblen Zellspannung für verschiedene Betriebstemperaturen und Fremdgasanteile auf der Anodenseite (Gas am Eingang mit Wasser gesättigt, $P = 1,013 \text{ bar}$)

$T \text{ [}^\circ\text{C]}$	25		40		60		80	
$p_{H_2O}^{sat} \text{ [mbar]}$	31,7		73,4		199,2		473,6	
$U_{rev} \text{ [V]}$	1,185		1,182		1,177		1,172	
Fremdgasanteil [vol%]	P_{H_2} [mbar]	ΔU [mV]						
0	981	-0,4	940	-1,0	814	-3,1	540	-9,6
10	883	-1,8	846	-2,4	732	-4,7	485	-11,2
25	736	-4,1	705	-4,9	610	-7,3	405	-14,0
50	491	-9,3	470	-10,4	407	-13,1	270	-20,1
70	294	-15,9	282	-17,3	244	-20,4	162	-27,9

Ändert sich z. B. der Partialdruck von Wasserstoff P_{H_2} oder Sauerstoff P_{O_2} vom Zustand 1 nach 2 und bleiben alle anderen Drücke konstant, ändert sich auch die reversible Zellspannung um:

$$\Delta U_{rev} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_{2,H_2}}{P_{1,H_2}} \right) \quad \text{bzw.} \quad \Delta U_{rev} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_{2,O_2}}{P_{1,O_2}} \right) \quad (2.13)$$

Eine Verringerung des Partialdruckes eines Eduktes bedeutet also eine Abnahme der reversiblen Zellspannung. In Tabelle 2.1 ist mit Hilfe der Gleichung 2.13 diese Abnahme von U_{rev} für die Verdünnung von H_2 (wie es beim Einsatz von Reformat der Fall ist) mit $P = 1 \text{ bar}$ abgeschätzt.

2.1.3 Reaktionskinetik und Verlustmechanismen

Im vorherigen Kapitel wurden die Gesetzmäßigkeiten für den reversiblen Fall dargestellt. In der Praxis liegt aber die erreichbare Zellspannung U deutlich unterhalb der berechneten Werte für U_{rev} , da bei Belastung der Zelle zusätzlich irreversible Verluste auftreten. Verluste, die zu einem Absinken der Zellspannung führen, werden in der Elektrochemie als Überspannungen bezeichnet. Die Überspannung η einer Elektrode ist die Abweichung des Elektrodenpotenzials ϕ bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotenzial ϕ_{rev} :

$$\eta = \phi - \phi_{rev} \quad (2.14)$$

In Abbildung 2.2 sind die Auswirkungen der einzelnen Verlustmechanismen auf die elektrische Kennlinie (sog. Spannung-Stromdichte-Kennlinie oder kurz U/i -Kennlinie) einer PEFC kenntlich gemacht. Sie werden in den nächsten Unterkapiteln erläutert, wobei auch die Problematik des Reformats berücksichtigt wird. Eine detaillierte mathematische Beschreibung ist in [32, 36] und [60] zu finden.

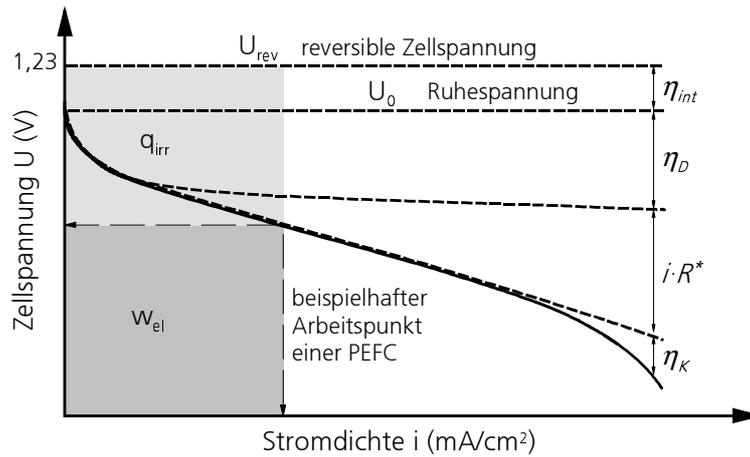


Abbildung 2.2: Auswirkungen der einzelnen Verlustmechanismen auf die Charakteristik einer PEFC

Durchtrittsüberspannung η_D

Werden Elektrode und Elektrolyt miteinander in Kontakt gebracht, verarmt oder reichert sich die Elektrode mit Elektronen solange an, bis sich die elektrochemischen Potentiale beider Phasen angeglichen haben. An der Phasengrenze stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht ein, siehe [34]. Der resultierende positive bzw. negative Ladungsüberschuss der Elektrode bewirkt eine Ausrichtung der Raumladungen des Elektrolyten (z.B. der Dipole) und den Aufbau einer elektrolytischen Doppelschicht. Es bildet sich eine so genannte Galvani-Spannung über die Phasengrenze aus. Dieses elektrochemische Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht, da Hin- und Rückreaktion an der Phasengrenze gleich schnell ablaufen. Für eine Gas- oder Redoxelektrode kann geschrieben werden:



wobei die Hinreaktion der Gleichung 2.15 als anodische Teilreaktion bezeichnet wird und die Rückreaktion als kathodische. In der Gleichung stellt S_{ox} den oxidierten und S_{red} den reduzierten Zustand der Substanz S dar. Die beiden gleich großen Teilstromdichten werden als Austauschstromdichten i_0 bezeichnet. Über den äußeren Stromkreis fließt dabei kein Strom. Die Austauschstromdichte ist ein wichtiges Maß, um die elektrochemische Aktivität eines Katalysators zu beurteilen. In erster Näherung gilt: Je größer i_0 ist, desto aktiver ist der Katalysator.

Werden Kathode und Anode als galvanisches Element verschaltet, wird das dynamische Gleichgewicht auf beiden Seiten gestört. Auf Grund des Potenzialunterschiedes zwischen den beiden Elektroden fließen Elektronen über den äußeren Stromleiter. Auf der Wasserstoffseite einer PEFC wird dabei die anodische Teilreaktion beschleunigt und auf der Sauerstoffseite die kathodische Teilreaktion. Allerdings kommt es zu Hemmungen des Elektronenübergangs (Ladungsdurchtritt) an der Phasengrenze, die zu einer Verschiebung des Elektrodenpotenzials (Durchtrittshemmung) führt. Das Anodenpotenzial φ_{An} muss sich erhöhen

und das Potenzial an der Kathode φ_{Kat} verringert sich. Der eigentliche Elektronendurchtritt durch die Phasengrenze Elektrode - Elektrolyt läuft über einen quantenmechanischen Tunneleffekt [34].

Der mathematische Zusammenhang zwischen Überspannung η und Stromdichte i wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [34]. Ein vereinfachter Ansatz dieses Zusammenhangs vernachlässigt für große Überspannungen die Rückreaktion der Durchtrittsreaktion und wird als Tafelgleichung bezeichnet:

$$\eta_D = b \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad \text{mit} \quad b = \frac{R \cdot T}{2 \cdot \alpha \cdot F} \quad (2.16)$$

Diese Gleichung gilt nur für den Fall $i > i_0$ und enthält neben i_0 die Tafelsteigung b und den Durchtrittsfaktor α . Nach [60] hat α_{An} für die Wasserstoffelektrode einen Wert von $\approx 0,5$ und α_{Kat} für die Sauerstoffseite einen Wert zwischen 0,1 und 0,5. Für $i_{0,An}$ der porösen und rauen Wasserstoffelektrode einer PEFC wird in [60] ein Wert von $\approx 200 \text{ mA/cm}^2$ angegeben (schnelle Wasserstoffoxidation), während eine mit Luft versorgte Kathodenelektrode nur eine Austauschstromdichte von $i_{0,Kat} \approx 0,1 \text{ mA/cm}^2$ hat (langsame Sauerstoffreduktion). In der Literatur sind aber auch andere Werte zu finden (vergleiche mit [99]).

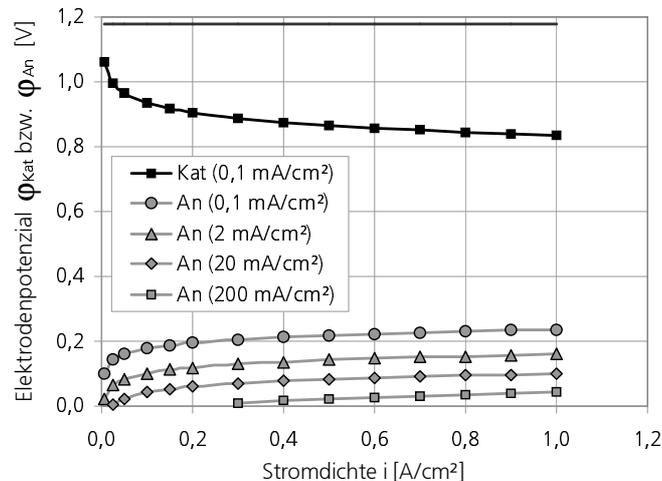


Abbildung 2.3: Einfluss der Austauschstromdichte i_0 auf die Elektrodenpotenziale φ_{Kat} und φ_{An} bei 25°C ($\alpha_{Kat} = 0,3$ und $\alpha_{An} = 0,5$)

Die Austauschstromdichten i_0 machen deutlich, dass die Aktivierungsverluste im Betrieb einer PEFC mit Wasserstoff und Luft vor allem auf der Kathodenseite entstehen. Dies ist auch in Abbildung 2.3 zu sehen, in der nach Gleichung 2.16 mit $\alpha_{Kat} = 0,3$ und $\alpha_{An} = 0,5$ für 25°C die Überspannungen beider Elektroden berechnet und die daraus resultierenden Elektrodenpotenziale φ_{Kat} und φ_{An} als Funktion von i aufgetragen sind. Wenn keine weiteren Verluste in der Zelle auftreten würden, ergibt sich die nutzbare Zellspannung U zu:

$$U = U_{rev} - \eta_{D,Kat} - \eta_{D,An} \quad (2.17)$$

Die Überspannungen $\eta_{D,An}$ auf der Anodenseite können nicht mehr vernachlässigt werden, wenn die Anode durch Bestandteile des Reformats vergiftet wird und die Katalysatoroberfläche mit Adsorbaten blockiert ist. Durch die Blockierung sinkt $i_{0,An}$ auf einen Bruchteil seines ursprünglichen Wertes. Neben der Kathode weist dann auch die Anode große Aktivierungsverluste auf, wie es beispielhaft durch eine Variation von $i_{0,An}$ in Abbildung 2.3 gezeigt wird. Die nutzbare Zellspannung verringert sich drastisch.

Neben dem gehemmten Ladungsträgerübertritt durch die elektrolytische Doppelschicht treten im Betrieb noch weitere Verluste durch vor- bzw. nachgelagerte Reaktionen auf, beispielsweise Dissoziation, Adsorption und Desorption der Reaktanden. Auch diese geschwindigkeitsbegrenzenden Vorgänge müssen durch Erhöhung bzw. Senkung des Galvani-Potenzials der Elektrode ausgeglichen werden. Sie werden als Reaktionsüberspannungen bezeichnet.

Mischpotenziale (η_{int})

Auch im Ruhezustand einer PEFC ($i = 0 \text{ mA/cm}^2$) liegt die Ruhespannung U_0 bereits deutlich unterhalb der reversiblen Zellspannung U_{rev} . Dieser Spannungsabfall wird durch die Gaspermeation von H_2 und O_2 und durch interne Ströme i_{int,e^-} von Elektronen durch den Elektrolyten verursacht. Solche Verluste werden als Überspannungen durch Mischpotenzialbildung bezeichnet.

Im Idealfall ist die Membran einer PEFC als Elektrolyt elektronisch isolierend und gasdicht. Da eine Membran jedoch nur einen endlichen elektrischen Widerstand hat, fließen geringe elektrische Ströme direkt durch die Membran. Bedeutender sind die Verluste durch Gaspermeation. Dabei geht H_2 in Lösung und diffundiert durch die Membran auf die Kathodenseite, um dort mit O_2 direkt zu reagieren². Entsprechend kann auch O_2 auf die Anodenseite gelangen und dort mit H_2 reagieren. Aufgrund der kleinen Molekülgröße von H_2 spielt aber die O_2 -Permeation nur eine untergeordnete Rolle.

Im Fall der Gaspermeation und der internen Ströme werden – auch im Ruhezustand – Elektronen an der Phasengrenze umgesetzt, ohne über den äußeren Stromkreis zu fließen. Die Gaspermeation wird daher ebenfalls als ein Stromdichte-Äquivalent ausgedrückt, so dass alle Verluste durch einer internen Stromdichte i_{int} erfasst werden können:

$$i_{int} = i_{int,H_2} + i_{int,O_2} + i_{int,e^-} \quad (2.18)$$

Der interne Strom verursacht wie der normale Ladungsträgerfluss eine Durchtrittsüberspannung an beiden Elektroden. Wobei in diesem Fall auch Verluste auf der Anodenseite durch Sauerstoff-Permeation berücksichtigt werden müssen³. Zur Berechnung der Überspannung

² Im Englischen wird dieser Vorgang *fuel crossover* genannt.

³ Der Ladungsdurchtritt bei der Sauerstoffreduktion an der Anodenelektrode ist genauso stark gehemmt wie an der Kathodenelektrode (Voraussetzung: gleicher Katalysator auf beiden Seiten).

durch Mischpotenzial-Bildung wird ebenfalls der Tafelansatz verwendet. Für den Ruhezustand gilt:

$$\eta_{int} = b_{Kat} \cdot \ln \left(\frac{i_{int}}{i_{0,Kat}} \right) \quad \text{mit} \quad b_{Kat} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot \alpha_{Kat} \cdot F} \quad (2.19)$$

Im Betrieb überlagern sich die Überspannungen der Gleichung 2.16 und 2.19 nicht additiv, sondern es muss die interne Stromdichte zur eingestellten Stromdichte addiert werden. Unter Vernachlässigung der anodischen Überspannung $\eta_{D,An}$ ergibt sich für die Kathode:

$$\eta_{D+int} = b_{Kat} \cdot \ln \left(\frac{i_{int} + i}{i_{0,Kat}} \right) \quad \text{fuer} \quad (i_{int} + i) > i_{0,Kat} \quad (2.20)$$

Werte für die interne Stromdichte i_{int} von verschiedenen Membranen wurden u. a. von [99] experimentell ermittelt. Diese decken sich gut mit anderen Literaturwerten [60]. Für dünne Membrane, wie sie in der PEFC eingesetzt werden, liegen sie in der Größenordnung von $\approx 4 \text{ mA/cm}^2$. Je nach Tafelsteigung und Austauschstromdichte ergeben sich damit nach Gleichung 2.19 Überspannungen bis zu 0,3 V.

Konzentrationsüberspannung (η_K)

Die Konzentrationsüberspannung η_K ⁴ beruht auf einer Verarmung von mindestens einem Reaktionspartner an der Elektrodenoberfläche. Die Ursache ist eine limitierte Diffusion sowohl in der Gasphase als auch im Elektrolyten. Konzentrationsüberspannungen treten vor allem bei hohen Stromdichten auf, da in diesem Fall der Stofftransport der Edukte zur Elektrode den hohen Umsatzraten nicht mehr folgen kann.

Für eine mit Wasserstoff betriebene PEFC dominieren normalerweise die Überspannungen an der Kathode. Zum einen hat Sauerstoff im Gegensatz zu Wasserstoff ein langsames Diffusionsverhalten. Im Luftbetrieb wird zum anderen die maximale Grenzflächenkonzentration durch den verringerten Partialdruck von Sauerstoff begrenzt und der nicht an der Reaktion beteiligte Stickstoff kann an der Elektrode Inertgaspolster ausbilden, was die Diffusion von Sauerstoff erschwert. Auf der Kathode besteht zusätzlich die Gefahr, dass das hier entstehende Produktwasser flüssig anfällt, die Katalysatorschicht blockiert und so eine Reaktion verhindert.

Wird in einer PEFC Reformat eingesetzt, spielen auch Konzentrationsüberspannungen auf der Anodenseite eine Rolle. Neben der geringeren maximalen Grenzflächenkonzentration und der Gefahr der Bildung von Inertgaspolstern kann eine Blockierung der Katalysatoroberfläche durch Adsorbate die Diffusionswege verlängern und den Diffusionswiderstand insgesamt vergrößern.

Ansätze zur Beschreibung der Konzentrationsüberspannung lassen sich aus der Butler-Volmer-Gleichung [99] oder auch aus der Nernst-Gleichung, siehe Gleichung 2.11 ableiten [60].

⁴ auch Diffusionsüberspannung genannt

Ohmsche Verluste ($i \cdot R^*$)

Dem Fluss von Ionen und Elektronen in einer Brennstoffzelle setzen die einzelnen Komponenten (vor allem die Membran, aber auch Gasdiffusionsschichten, Stromableiter etc.) einen elektrischen Widerstand entgegen. Der dadurch verursachte Spannungsabfall ergibt sich gemäß dem ohmschen Gesetz aus dem Produkt $i \cdot R^*$, in dem R^* der spezifische Flächenwiderstand ist (üblicherweise in $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ angegeben). Neben dem spezifischen Widerstand der Materie enthält R^* häufig auch die Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Komponenten der BZ.

Kombination aller Verluste

Die in den vorangegangenen Abschnitten eingeführten Verlustmechanismen ergeben in Kombination den Gesamtverlust einer Brennstoffzelle im Betrieb. Beim Einsatz von Reformatgas wird die reversible Zellspannung im Wesentlichen durch folgende Überspannungen vermindert:

$$U = U_{rev} - \eta_{D+int,Kat} - \eta_{D,An} - \eta_{K,Kat} - \eta_{K,An} - i \cdot R^* \quad (2.21)$$

In dieser Gleichung geben die erweiterten Indizes an, auf welcher Seite die Verluste entstehen. Der Term $\eta_{D+int,Kat}$ steht für die kombinierten Verluste der Durchtrittsüberspannung auf der Kathodenseite und der Mischpotenzial-Ausbildung, die – wie oben erklärt – ebenfalls vollständig zur Kathode gezählt wird, siehe Gleichung 2.20.

Alle Potenzialverluste werden in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Diese Verluste \dot{q}_{irr} als auch die nutzbare elektrische Arbeit w_{el} sind in Abbildung 2.2 als Flächen dargestellt. Der Arbeitspunkt einer PEFC wird so gewählt, dass die Verluste gering sind und gleichzeitig akzeptable Leistungsdichten erreicht werden. Dadurch wird eine PEFC mit Stromdichten betrieben, bei denen Konzentrationsüberspannungen noch keine Rolle spielen, wie aus der Abbildung deutlich wird. Der Zusammenhang zwischen den Verlusten und der nutzbaren elektrischen Arbeit wird durch den Spannungswirkungsgrad ξ_U erfasst:

$$\xi_U = \frac{w_{el}}{\Delta g_R} = \frac{w_{el}}{w_{el} + \dot{q}_{irr}} = \frac{U}{U_{rev}} \quad (2.22)$$

Er wird für die spätere Diskussion der Versuche in Kapitel 4 benötigt. Beim Betrieb einer PEFC sollten Spannungswirkungsgrade um 0,6 angestrebt werden, um einen hohen Gesamtwirkungsgrad zu erreichen.

2.1.4 Komponenten einer PEFC

Im Folgenden werden – aufbauend auf der allgemeinen Funktionsweise einer BZ und den physikalischen Grundlagen – die einzelnen Komponenten einer PEFC erklärt. Es soll deutlich gemacht werden, dass bereits für jede einzelne Komponente ein Kompromiss in Material, Struktur und Design gefunden werden muss, um allen Anforderungen zu genügen.

Außerdem ist das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten sehr komplex. Zur Übersicht sind in Abbildung 2.4 die Komponenten einer PEFC schematisch dargestellt.

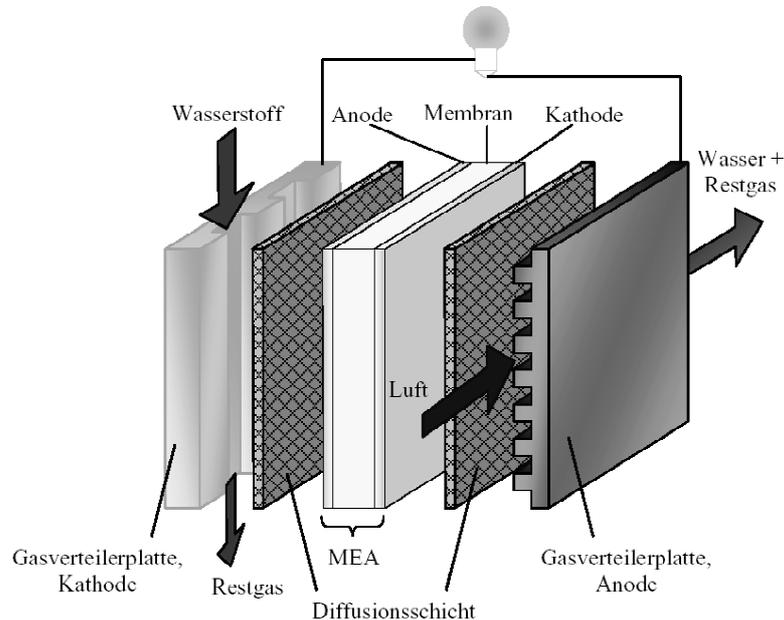


Abbildung 2.4: Darstellung der Komponenten einer PEFC [99]. Eine Zelle besteht aus den Gasverteilerplatten, den Gasdiffusionsschichten und den Elektroden, welche auf der Membran aufgebracht sind. Das Gehäuse und die Dichtungen sind nicht dargestellt.

Die technischen Spezifikationen der in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind in Kapitel 3.2.1 zusammengefasst.

Protonen leitende Membran

Anode und Kathode einer PEFC sind durch eine Protonen leitende Membran voneinander getrennt, die gewöhnlich zwischen 10 und 300 μm dick ist. An solch eine Membran werden folgende Anforderungen gestellt:

- hohe Protonenleitfähigkeit,
- hohe Gasdichtheit (geringe Permeabilität),
- elektronisch isolierend,
- thermische, chemische und mechanische Stabilität,
- geringes Quellverhalten bei Wasseraufnahme.

Derzeit sind vor allem Polymere auf Basis von Polytetrafluorethylen (PTFE) mit funktionalisierten Perfluorvinylethern im Einsatz⁵. Sie bestehen aus einem modifizierten PTFE-Grundgerüst, an dessen Seitenketten Sulfongruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) angelagert sind. Zum Teil ist das Grundgerüst durch ein Stützgewebe verstärkt.

⁵ engl.: perfluorosulfonic acid (PFSA) ionomers

Die Protonenleitfähigkeit der Membran wird durch Wasseraufnahme erreicht, wodurch es zur Dissoziation der eingelagerten ($-SO_3H$) – Gruppen kommt. Es entstehen mobile ($-H_{aq}^+$) – und immobile ($-SO_3^-$) – Gruppen. Darüber hinaus führt die Befeuchtung der Membran auch zu deren Quellen, was eine Erhöhung der Mikroporosität und damit der Leitfähigkeit darstellt. Der Transport von Protonen durch die Membran beruht auf dem so genannten Grotthus-Mechanismus⁶, Näheres siehe [116]. Bei hohen Feuchten in der Zelle liegt die Leitfähigkeit dieser Materialien im Bereich von 0,1 S/cm. Jedoch sinkt sie auf 0,01 S/cm, wenn in der Zelle eine relative Feuchte von nur $rF = 40\%$ herrscht [26]. Eine wesentliche Voraussetzung beim Einsatz dieser Membran ist daher eine ausreichend hohe Befeuchtung. Neben der schlechten Leitfähigkeit spielt bei geringer Befeuchtung auch eine höhere Permeabilität der Gase eine Rolle (Mischpotenziale, siehe Kapitel 2.1.3).

Bei Temperaturen $T > 90^\circ\text{C}$ kommt es zu einer vollständigen Verdampfung des Membranwassers, was zu einer starken Abnahme der Leitfähigkeit führt. Deshalb werden heutige PEFC-Systeme bei ca. 60 bis 80°C betrieben. Bei Temperaturen $T > 100^\circ\text{C}$ würden die funktionalisierten Seitenketten ihre Struktur verändern. Höhere Temperaturen wären aber auf Grund der besseren Reaktionskinetik und einer höheren CO-Toleranz wünschenswert (siehe Kapitel 2.4.1). Es wird deshalb an alternativen Materialien geforscht, z.B. Polyarylenen [116].

Kommerziell erhältlich sind unter anderem Membrane der Fa. W. L. Gore & associates, inc. (Gore) mit der Bezeichnung Gore-Select[®] und der Fa. E. I. DuPont de Nemours & Company (DuPont) mit der Bezeichnung Nafion[®].

Elektroden und Membran-Elektroden-Einheit

Die Elektroden einer PEFC bestehen aus feinen Katalysatorpartikeln mit einer Größe von 2 bis 6 nm, welche auf größeren Kohlenstoffpartikeln (ca. 100 nm) geträgert sind [104]. Durch diese Trägerung soll eine poröse Struktur mit hoher spezifischer Katalysatoroberfläche bei gleichzeitig geringer Katalysatorbeladung erreicht werden. Meistens wird als Katalysator auf Kohlenstoff geträgertes Platin (in dieser Arbeit mit Pt/C abgekürzt) oder Platin-Ruthenium-Verbindungen (PtRu/C) eingesetzt. Bei Letzteren wird ein atomares Verhältnis von 1:1 angestrebt, siehe vor allem [55, 71], aber auch [20, 22, 78]. Für Anwendungen mit Reformatgas wird auch intensiv an anderen bimetallischen oder ternären Katalysatoren geforscht, siehe dazu Kapitel 2.4.1. Trotz Erfolg versprechender F&E-Resultate werden aber bisher solche Katalysatoren nicht für kommerzielle Produkte verwendet.

Da die elektrochemische Reaktion auf das so genannte Dreiphasengebiet – das sowohl Kontakt mit der Gasphase als auch eine elektrische und elektrolytische Kontaktierung aufweist – beschränkt ist, wird der geträgerte Katalysator mit einer Ionomer-Suspension (z.B. Nafion) versetzt. Das Ionomer weist die selbe Zusammensetzung wie die Membran auf und

⁶ Sprünge der Protonen in Wasserstoffbrückenbindungen

soll die ionische Kontaktierung von Membran und Katalysator verbessern. Zusätzlich wird durch die hydrophobe Eigenschaft des Ionomers ein Fluten des Porensystems der Elektrode verhindert. Allerdings darf das Ionomer nicht das Porensystem der Elektrode zusetzen und den Gastransport verschlechtern. Untersuchungen dazu sind in [20, 72] und [74] zu finden.

Der geträgerter Katalysator kann entweder direkt auf die Membran oder auf die Gasdiffusionsschichten aufgebracht werden. Im letzteren Fall wird dann zur besseren Kontaktierung häufig die Membran mit der GDL heiß verpresst. Der Verbund aus Elektroden und Membran wird Membran-Elektroden-Einheit genannt (MEA). In Abbildung 2.5 ist ein Querschnitt durch eine MEA zu sehen. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität befindet sich in der Membran ein Stützgewebe aus porösen PTFE.

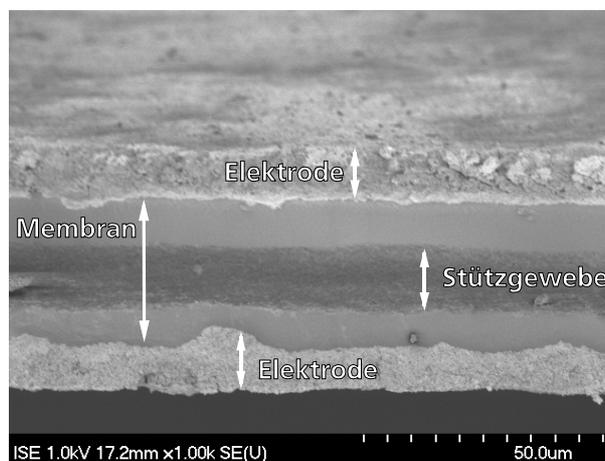


Abbildung 2.5: Schnitt durch eine MEA der Fa. Gore (Primea Serie 55). Deutlich sind das Stützgewebe in der Membran und die Elektroden zu sehen.

Gasdiffusionsschichten

Die Gasdiffusionsschicht (GDL)⁷ bildet den Übergang von Elektrode zur Gasverteilerplatte. Dabei muss sie folgenden Anforderungen genügen:

- gleichmäßige Verteilung der Edukte vom Kanal des Gasverteilers bis zur Elektrode (Totraum des Stegs muss überwunden werden) sowie Abtransport der Restgase;
- Abführung des Wassers von der Elektrode, so dass deren poröse Struktur nicht geflutet wird;
- Ausbildung eines Wasserpuffers, um kurzzeitig das Austrocknen der Membran verhindern zu können;
- gute elektrische Kontaktierung zwischen Elektrode und Gasverteilerplatte (Stromabnehmer) mit kurzen Weglängen für die Elektronen;

⁷ Im Englischen manchmal auch als *electrode backing* bezeichnet.

- Übertragung der Anpresskräfte bei gleichzeitigem Schutz der porösen Elektrode vor den scharfen Kanten des Gasverteilers.

Diese Anforderungen widersprechen sich zum Teil. Eine GDL muss folglich für jede Anwendung angepasst werden.

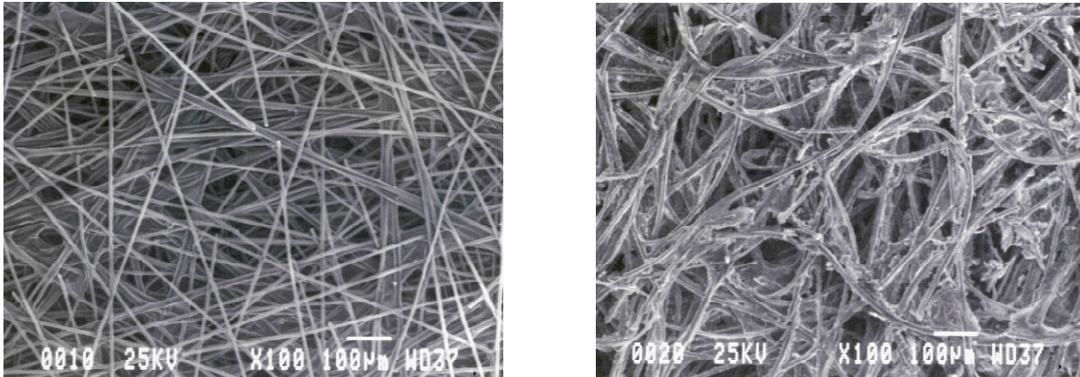


Abbildung 2.6: Vergleich von Gasdiffusionsschichten für eine PEFC (links: TGP-H 090 der Fa. Toray, rechts: SGL 31 BC der Fa. SGL)

Gasdiffusionsschichten bestehen aus einem Kohlefasergewebe oder -papier, das trotz einer hohen Porosität eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzt. Sie sind für PEFC-Anwendungen zwischen 90 und 420 μm dick und meistens mit PTFE hydrophobiert, um ein Fluten mit Wasser zu verhindern, siehe u.a. [28, 52] und [72]. Abbildung 2.6 zeigt zwei Aufnahmen in 100-facher Vergrößerung von Gasdiffusionsschichten mit unterschiedlicher Gewebestruktur. Zwischen den einzelnen Fasern ist ein Binder sichtbar. Die linke GDL ist nicht hydrophobiert, wohingegen die rechte GDL mit 5% PTFE versetzt ist. Nachteil der links dargestellten GDL sind ihre steifen Fasern, die leicht die empfindliche Membran beschädigen können. Aus diesem Grunde wird die der Elektrode zugewandte Seite häufig mit einer porösen Schutzschicht aus Kohlenstoff und PTFE versehen⁸, was zugleich die Kontaktierung verbessert.

Kommerzielle Anbieter von Gasdiffusionsschichten sind u. a. die Fa. Toray Deutschland GmbH (Toray) mit ihrer Serie TGP-H, die Fa. SGL Technologies GmbH (SGL) mit dem Produkt Sigracet[®] Gas Diffusion Media oder auch die Fa. Ballard Material Products Inc. mit ihrem Material AvCarb[®] Grade.

Gasverteilerplatten

GDL und MEA befinden sich zwischen zwei Gasverteilerplatten⁹, welche den notwendigen Anpressdruck aufbringen, die Edukte an die GDL führen und Restgase sowie das Produktwasser abführen sollen. Ferner leiten die Platten die Elektronen zum Stromabnehmer weiter. Ist die PEFC als Brennstoffzellen-Stapel¹⁰ ausgeführt, befinden sich auf beiden Seiten Gas-

⁸ engl.: *microlayer*

⁹ in deutsch.: *Flowfield*-Platten

¹⁰ engl.: *PEFC stack*

verteilerstrukturen. Die Vorderseite dient dann z. B. als Anode der einen Zelle, während die Rückseite die Kathode der Nachbarzelle ist. Solche Platten werden als Bipolarplatten bezeichnet und haben häufig im Inneren zusätzlich Kanäle zur Wasser- bzw. Luftkühlung.

Eine wichtige Eigenschaft der Gasverteilerplatte ist ihre Korrosionsbeständigkeit, da die feuchte, warme und saure Atmosphäre in einer PEFC sehr aggressiv auf die Materialien wirkt. Zum Einsatz kommen deshalb häufig Graphit- oder Graphit-Komposit-Materialien, elektrisch leitende Kunststoffe, Titan oder korrosionsbeständig beschichtete Metalle [21, 41].



Abbildung 2.7: Detailansicht einer Bipolarplatte aus Graphit-Komposit-Material mit eingelegerter Dichtung aus Viton

Bei der Konstruktion einer Gasverteilerplatte muss auf die gleichmäßige Verteilung der Gase über die gesamte aktive Fläche der Zelle (ohne Ausbildung von Totzonen und mit geringem Druckverlust) bei gleichzeitig gutem Anpressdruck und kurzer Weglänge der Elektronen von der GDL zum Stromabnehmer geachtet werden. Experimentelle Ergebnisse zum Design der Gasverteilerstruktur sind u.a. in [32, 70, 99] und in [113] zu finden.

In den Gasverteilerplatten befinden sich i.d.R. auch die Abdichtungen der Anode und Kathode. Entweder sind Nuten in die Platte eingebracht, in welche Flachdichtungen eingelegt werden, oder durch ein Spritzverfahren werden die Dichtungen direkt aufgebracht. In Abbildung 2.7 ist beispielhaft die konstruktive Lösung einer Bipolarplatte zu sehen.

2.2 Stationäre PEFC-Systeme

Im Folgenden soll erklärt werden, mit welchen Verfahren Wasserstoff aus fossilen bzw. biogenen Energieträgern gewonnen werden kann. Ziel ist es, typische Gaszusammensetzungen des Reformats zu ermitteln. In einem weiteren Abschnitt werden Anforderungen an stationäre PEFC-Systeme formuliert und daraus typische Betriebsbedingungen abgeleitet. Die Gaszusammensetzungen als auch die Betriebsbedingungen dienen als Grundlage für die in den Kapiteln 4 bis 6 vorgestellten Untersuchungen.

2.2.1 Reformierung von Kohlenwasserstoffen

Unter Reformierung wird die Umsetzung kohlenwasserstoffhaltiger Edukte mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff verstanden. Das Produkt dieser Umsetzung ist ein wasserstoffreiches Synthesegas mit Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser, Restkohlenwasserstoffe sowie Stickstoff bei Verwendung von Luftsauerstoff. Die Reformierung kann prinzipiell durch drei Verfahren realisiert werden: Dampfreformierung, partielle Oxidation und autotherme Reformierung.

Die Reformierung von Kohlenwasserstoffen (KW) wird in großtechnischen Anlagen mit Kapazitäten bis zu 100.000 Nm³/h bereits seit mehreren Jahrzehnten angewendet [3]. Durch die geplante Markteinführung von Brennstoffzellensystemen ergibt sich zukünftig die Notwendigkeit, Wasserstoff dezentral bereitzustellen. Aus diesen Grund wurden in den letzten Jahren intensive Anstrengungen unternommen, kleine, dezentrale oder mobile Anlagen zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen zu entwickeln [39, 40, 42, 45, 61].

Dampfreformierung

Bei der Dampfreformierung (SR) wird der Kohlenwasserstoff katalytisch mit Wasserdampf in einer stark endothermen Reaktion umgesetzt. Die notwendige Reaktionswärme muss dabei von außen zugeführt werden. Um eine hohe Umsetzung zu erreichen, wird der Prozess möglichst drucklos und bei Temperaturen von 650°C bis 800°C betrieben [83]. Im technischen Maßstab werden hauptsächlich Katalysatoren auf Nickelbasis eingesetzt [51]. Als Edukte eignen sich vor allem Erdgas, kurzkettige Alkane und auch Methanol. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen ist die Kinetik zu langsam und es kann Pyrolyse auftreten.

Partielle Oxidation

Die partielle Oxidation (POX) ist die unterstöchiometrische Verbrennung der Kohlenwasserstoffe mit Luftsauerstoff. Da die Reaktion exotherm ist, muss vom Reformier Wärme abgeführt werden. Die nichtkatalytische POX benötigt hohe Temperaturen (bei Erdöl bis zu 1500°C [60]), um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Trotz der hohen Temperaturen kann bei diesem Verfahren Ruß entstehen, der nach dem Reaktor ausgewaschen werden muss.

Bei der katalytischen POX wird Nickel und zum Teil auch Rhodium als Katalysator eingesetzt [51]. Die notwendigen Temperaturen liegen je nach Brennstoff zwischen 800°C und 1100°C. Die partielle Oxidation findet Anwendung vor allem bei der Reformierung von höher siedenden Kohlenwasserstoffen wie Diesel, Benzin oder Naphtha.

Autotherme Reformierung

Die autotherme Reformierung (ATR) stellt eine Kombination der beiden ersten Verfahren dar. Der Reformier besitzt eine thermische (partielle Oxidation) und eine katalytische (Dampf-reformierung) Reaktionszone. Die partielle Oxidationsreaktion bringt die notwendige Reak-tionswärme für die endotherme Reformierung auf. Als Katalysator wird Platin verwendet. Autotherme Reformier können zur stationären Anwendung mit gasförmigen Brennstoffen (Methan, Propan) als auch mit flüssigen Kraftstoffen im mobilen Bereich (Benzin, Diesel, Ethanol) arbeiten [39, 40, 79].

Tabelle 2.2: Eckdaten der unterschiedlichen Reformierungsverfahren nach [39, 60, 83]

	Dampfreformierung (SR)	Partielle Oxidation (POX)	Autotherme Reformierung (ATR)
Reaktion der KW	Umsetzung mit Wasserdampf	Unterstöchiometrische Verbrennung	Umsetzung mit Wasserdampf und Luftsauerstoff
bevorzugte Brennstoffe	Erdgas, leichte KW	höher siedende KW (Diesel, Benzin, Naphtha)	gasförmige (Erdgas, Methan) und flüssige KW (Benzin, Diesel, Ethanol)
Temperatur-niveau	650°C – 800°C	700°C – 800°C bzw. 1200°C – 1500°C	700°C – 1000°C
Katalysatoren	Edelmetalle	Ni z.T. Rh bzw. keine	Ni oder Edelmetalle
Charakteristika	externes Aufheizen, begrenzte Dynamik, hoher H ₂ -Anteil	schnelles Startverhalten, gute Dynamik, geringer H ₂ -Anteil	schnelles Startverhalten, gute Dynamik, geringer H ₂ -Anteil

Tabelle 2.2 zeigt die Eckdaten der vorgestellten Verfahren im Vergleich. Bei allen drei Ver-fahren besteht das Produktgas aus einem wasserstoffreichen Synthesegas. Durch die an-schließende Gasaufbereitung (Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Shiftstufe) und CO-Feinreinigung ändert sich die Zusammensetzung des Gemisches noch einmal. In Tabelle 2.3 werden die nach der Thermodynamik zu erwartenden Gaszusammensetzungen aufgeführt [88]. Experimentelle Daten sind u.a. in [40] zu finden.

Wie in Kapitel 2.4 noch gezeigt wird, sollte der Anteil an CO in einer PEFC nicht über 10 ppm bzw. 50 ppm liegen. Aus Tabelle 2.3 wird somit ersichtlich, dass der CO-Anteil nach der Shiftstufe für den Einsatz in einer PEFC deutlich zu hoch ist. Die von einer PEFC gefor-derte hohe Gasreinheit kann nur durch eine zusätzlichen Feinreinigung nach der Shiftstufe erfüllt werden. Typischerweise wird für kleine Anlagen ein Reaktor zur selektiven Oxida-tion eingesetzt (SELOX oder auch PROX genannt), der den CO-Gehalt bei Wahl eines ge-eigneten Katalysators und optimaler Betriebsbedingungen auf unter 20 ppm senken kann

Tabelle 2.3: Theoretische, trockene Gaszusammensetzung in mol% der drei Reformierungsverfahren nach dem Reformer bzw. nach der Shift-Stufe (Reformierung von Methan nach [88])

Gas	SR		POX		ATR	
	Reformer	Shift	Reformer	Shift	Reformer	Shift
CH ₄	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
N ₂	–	–	44,3	37,6	42,1	36,0
CO ₂	4,7	19,9	1,4	16,4	2,3	16,5
CO	19,1	1720 ppm	18,0	1549 ppm	17,1	1415 ppm
H ₂	76,0	79,8	36,1	45,7	38,3	47,2

[39]. Als Katalysator wird z.B. Ruthenium eingesetzt. Neuerdings wird auch verstärkt an Methanisierungsstufen oder an Membrantrennverfahren [15, 58] geforscht.

Nachteil der Feinreinigung ist der apparative Aufwand (verbunden mit höheren Kosten), der zusätzliche Energiebedarf, eine komplizierte Prozessführung und eine langsame Dynamik des Reaktors. Besonders bei Lastwechseln der Anlage kann es im Übergangsbereich zu deutlich höheren CO-Konzentrationen kommen [42, 104].

2.2.2 Betriebsbedingungen stationärer PEFC-Systeme

Wie soeben gezeigt, können zur Bereitstellung von H₂ für stationäre PEFC-Systemen die Reformierungsverfahren ATR, POX oder SR eingesetzt werden. Vorzugsweise wird die Dampfreformierung angewendet, da sich gasförmige Brennstoffe leichter reformieren lassen und mit diesem Verfahren ein hoher H₂-Anteil im Synthesegas erzielt wird.

Stationäre Systeme können grob in Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerke (BHKW, bis ca. 300 kW_{el}) zur Versorgung kleiner Siedlungen oder größerer Komplexe und in kleine Brennstoffzellen-Heizgeräte (BZH) für Ein- oder Zweifamilienhäuser (1 – 10 kW_{el}) unterteilt werden, siehe [8] und [61].

Wie in [26, 48] und auch [66] gezeigt wird, sind Arbeitstemperaturen bis 90°C in Verbindung mit hohen Feuchten vor allem für eine gute Leitfähigkeit der Membran und zur Gewährleistung einer relativ hohen CO-Toleranz¹¹ notwendig. Damit ergeben sich im drucklosen Betrieb entscheidende Nachteile. Zum einen wird die Luft und das Reformat stark mit Wasserdampf verdünnt, so dass die Leistungscharakteristik des PEFC-Stapels schlechter wird [65]. Zum anderen bedingt der drucklose Betrieb bei diesen Temperaturen ein kompliziertes Wassermanagement. Die hohe Wasserbeladung der Brenngase im drucklosen Betrieb erfordert eine aufwändige Technik zur Befeuchtung vor und zur Wasserrückgewinnung nach dem PEFC-Stapel. Aus diesen Gründen sollte ein PEFC-BHKW bei erhöhten Druck (3 – 4

¹¹ Der Begriff wird in Kapitel 2.4.1 definiert.

bar) arbeiten, um die Komponenten möglichst kompakt zu realisieren und um ein effizientes Wärme- und Wassermanagement zu gewährleisten [65]. Nachteilig ist der höhere Eigenbedarf an elektrischer Energie und höhere (Investitions-) Kosten. Typische Stöchiometrien sind auf der Luftseite $\lambda_{Luft} = 2,0$ und auf der Anodenseite $\lambda_{H_2} = 1,2$.

In [7] wird das derzeit einzige in Feldversuchen erprobte PEFC-BHKW (von der Fa. Alstom Ballard GmbH) vorgestellt. Es reformiert Erdgas in einem Dampfreformer und der BZ-Stapel hat eine Leistung von 250 kW_{el}. Die ganze Prozesskette arbeitet mit einem Druck von 4 bar und der BZ-Stapel hat eine Betriebstemperatur von 90°C. Die Luft wird zu 100% befeuchtet. Die hohe Stacktemperatur von 90°C erlaubt zusätzlich, Wärme auf einem Temperaturniveau von 75°C auszukoppeln.

Für Ein- und Mehrfamilienhäuser sollen BZH's bevorzugt im drucklosen Betrieb eingesetzt werden, um die Kompression des Brenngases und die damit verbundenen höheren Systemanforderungen zu vermeiden [15, 42, 43, 57]. Dadurch sind die Temperaturen auf ca. 70°C begrenzt [2] und die Auskopplung der Wärme muss in eine Niedertemperatur-Heizung erfolgen. Neben der Entwicklung druckloser PEFC-Systeme wird auch der Betrieb von BZH's mit erhöhtem Systemdruck verfolgt [61, 117]. Angaben zur Stöchiometrie für kleine, drucklose PEFC-Stapel variieren. In [2] wird ein $\lambda_{Luft} = 4,0$ bzw. $\lambda_{H_2} = 2,0$ angegeben. Häufiger werden geringere Stöchiometrien genannt [43, 87]: $\lambda_{Luft} = 3,0$ bzw. $\lambda_{H_2} = 1,2$.

Im stationären (als auch automotiven) Bereich werden für die Zukunft höhere Betriebstemperaturen angestrebt [1, 26]. Bei 140 bis 160°C wäre eine CO-Toleranz von ca. 5000 ppm möglich und die CO-Feinreinigung könnte stark vereinfacht werden. Derzeit sind jedoch keine geeigneten Membranmaterialien kommerziell verfügbar.

Fazit

Die Betriebsbedingungen eines PEFC-Systems hängen von dessen Leistungsbereich und Einsatzzweck ab. Da in dieser Arbeit als Grundlage der Einsatz von Reformat in kleinen stationären Anlagen dient, werden als typische Betriebsbedingungen Temperaturen $T < 80^\circ\text{C}$, hohe relative Feuchten $rF_{ein} \approx 100\%$ am Eintritt und annähernd Umgebungsdruck identifiziert. Repräsentative Stöchiometrien werden zu $\lambda_{Luft} = 3,0$ und $\lambda_{H_2} = 1,5$ angenommen. Die Zusammensetzung des Reformats entspricht hauptsächlich der der Dampfreformierung.

2.3 Überlegungen zum Wasserhaushalt einer PEFC

Im vorherigen Kapitel wurde deutlich, dass derzeit für kleine dezentrale PEFC-Anlagen Temperaturen $< 80^\circ\text{C}$, nahezu gesättigte Gase und ein möglichst druckloser Betrieb angestrebt wird. Die Auswirkungen dieser Parameter auf den Wasserhaushalt einer mit Reformat betriebenen PEFC werden in diesem Kapitel untersucht. Mit Hilfe eines einfachen mathe-

matischen Modelles soll abgeschätzt werden, wie der Einsatz verschiedener Reformatgase den Wasserhaushalt beeinflusst.

2.3.1 Wassertransport in einer PEFC

Das in Abbildung 2.1 vorgestellte Funktionsschema berücksichtigt nicht den Wasserhaushalt einer PEFC. Durch die geforderte hohe Befeuchtung der Membran werden die Reaktanden nahezu mit Wasserdampf gesättigt in die Brennstoffzelle geleitet. Auf beiden Seiten der Zelle wird also neben Reformat und Luft auch ein erheblicher Teil Wasser in die Zelle geführt und muss wieder ausgetragen werden. Auf der Kathode muss zusätzlich das dort produzierte Wasser abtransportiert werden. Gleichzeitig findet ein Wassertransport über die Membran statt:

- Zur Kathode wandernde Protonen schleppen in einer Hydrathülle Wasser mit. Dieser Vorgang wird elektroosmotischer Transport genannt¹² und führt normalerweise zu einem Austrocknen der Anodenseite.
- Auf Grund des Konzentrationsunterschiedes zwischen der Kathoden- und Anodenseite findet eine H₂O-Rückdiffusion statt¹³.
- Diffusion kann durch ein Druckgefälle über die Membran verstärkt oder verringert werden. In der Literatur wird dieser Vorgang hydraulische Permeation genannt.
- Durch die Membran permeierende Gase werden auf der Gegenseite zu Wasser umgesetzt.

Alle Möglichkeiten des Wassertransportes über die Membran werden zu einem effektiven Stofftransport zusammengefasst, der durch den effektiven Transportkoeffizienten x_{eff} beschrieben wird. Er gibt an, wie viel Wassermoleküle durchschnittlich pro umgesetztes Proton über die Membran transportiert werden und hängt stark von den Randbedingungen (z.B. Dicke der Membran, relative Feuchte rF_{ein} am Einlass) ab. Für Nafion-Membrane wird für ein beidseitig hohes rF_{ein} ein $x_{eff} \approx 0,2$ angegeben¹⁴, siehe [49, 76] und [115]. Ist das Anodengas trocken, wird auch von negativen Werten berichtet, $x_{eff} \approx -0,1$ in [49]. Für Membrane der Fa. Gore wurde in [99] für trockene Gase am Eingang ein $x_{eff} \approx -0,015$ ermittelt.

2.3.2 Bilanzierung des Wasserhaushaltes

In [60] wird für die Kathodenseite eine stationäre Wasserbilanzierung vorgestellt, die keine Kopplung zwischen Anode und Kathode aufweist und von unbefeuchteten Gasen am Eintritt

¹² engl.: *electro osmotic drag*

¹³ Wasser kann auch von der Anode zur Kathode diffundieren, wenn die Kathode trockener ist. Durch das Produktwasser tritt dieser Fall aber selten ein.

¹⁴ Ein positives Vorzeichen bedeutet einen Netto-Wassertransport von Anode zur Kathode.

der Kathode ausgeht. Dieses Modell wurde für den Reformatgasbetrieb erweitert und die Anode und Kathode über den effektiven Wassertransportkoeffizienten gekoppelt. In Abbildung 2.8 sind die Variablen des Modelles in einem PEFC-Schema eingetragen.

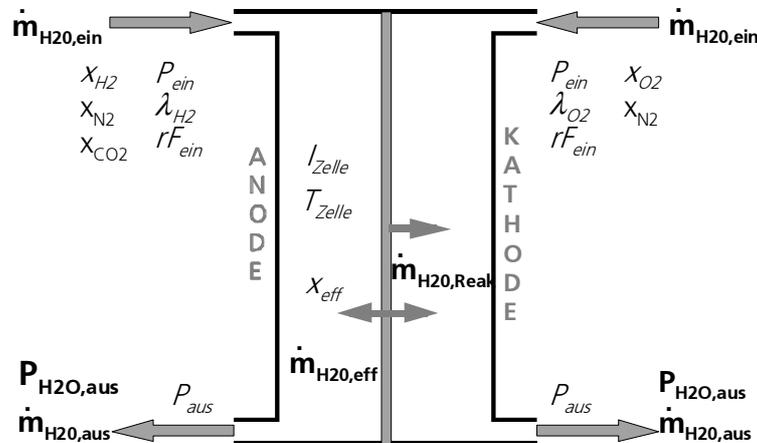


Abbildung 2.8: Schema zur Berechnung des Wasserhaushaltes einer PEFC. Alle Vorgaben sind kursiv dargestellt, fett hervorgehobene Variablen werden berechnet.

Unter Vorgabe der Gaszusammensetzung, der Stöchiometrie und der relativen Feuchte am Einlass (jeweils für die Anode und Kathode) sowie der Zelltemperatur und der Stromdichte wird die Wassermenge \dot{m} des Restgases am Ausgang berechnet und daraus ein Wasserpartialdruck P_{H_2O} bestimmt. Dadurch können Aussagen getroffen werden, ob eine PEFC tendenziell austrocknet oder geflutet wird. Das Modell beinhaltet folgende Vereinfachungen:

- Stationäre Bilanzierung der Mengenströme;
- Integrale Betrachtung, keine ortsabhängigen Effekte;
- Keine Transportphänomene wie Diffusionshemmung;
- Effektiver Wassertransport über Membran nur durch konstantes x_{eff} berücksichtigt;
- Keine Berücksichtigung von Vergiftungserscheinungen an den Elektroden.

In Tabelle 2.4 sind die vereinfachten Zusammensetzungen des Reformats gemäß Kapitel 2.2.1 wiedergegeben, die zur Berechnung verwendet werden.

Tabelle 2.4: Zusammensetzung des trockenen Anodengases in Abhängigkeit von der Reformierung)

	x_{H_2}	x_{CO_2}	x_{N_2}
Referenz H ₂	1,00	–	–
SR	0,75	0,25	–
ATR	0,30	0,20	0,50

2.3.3 Ergebnisse der Berechnungen

Ergebnisse der Berechnungen werden exemplarisch für die beiden Fälle trockene und mit Wasserdampf gesättigte Gase am Zelleingang betrachtet. Für diese Randbedingungen lassen sich aus der Literatur übereinstimmende Werte für den effektiven Transportkoeffizienten finden. Wird die Zelle mit trockenen Gasen versorgt, kann von einem negativen x_{eff} ausgegangen werden. Wird die Zelle mit Wasserdampf gesättigten Gasen versorgt, sind die Werte x_{eff} positiv. In den folgenden Berechnungen ist deshalb $x_{eff} = -0,05$ bzw. $+0,05$ vorgegeben.

Der Wassergehalt des Restgases am Austritt der Anode wird als Partialdruck P_{H_2O} dargestellt. Dies geschieht unter der Annahme, dass alles Wasser dampfförmig vorliegt. P_{H_2O} entspricht damit dem Wasser-Partialdruck am Taupunkt des Gasgemisches. Um mit relativen Werten arbeiten zu können, ist dieser Partialdruck auf den Sättigungsdampfdruck $P_{H_2O}^{sat}$ bei der Zelltemperatur T bezogen. Die neue Größe wird Befeuchtungsgrad genannt:

$$\text{Befeuchtungsgrad} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}(T)} \text{ in } [\%] \quad (2.23)$$

Durch diese Darstellung können nicht gesättigte und übersättigte Zustände des Restgases mit einer Größe erfasst werden. Ist der Befeuchtungsgrad > 1 muss das Restgas flüssiges Wasser mit sich führen.

Gesättigte Gase am Eintritt

In Abbildung 2.9 wird die Abhängigkeit der Feuchte am Austritt der Anode als Funktion der Wasserstoff-Stöchiometrie gezeigt. Die Ergebnisse sind für die unterschiedlichen Zusammensetzungen der ATR und SR gemäß Tabelle 2.4 dargestellt. Für diese Berechnungen wurden am Zelleintritt vollständig gesättigte Gase und eine Zelltemperatur von 25°C bzw. 60°C vorgegeben. Auf der Kathode ist die Stöchiometrie $\lambda_{O_2} = 3,0$.

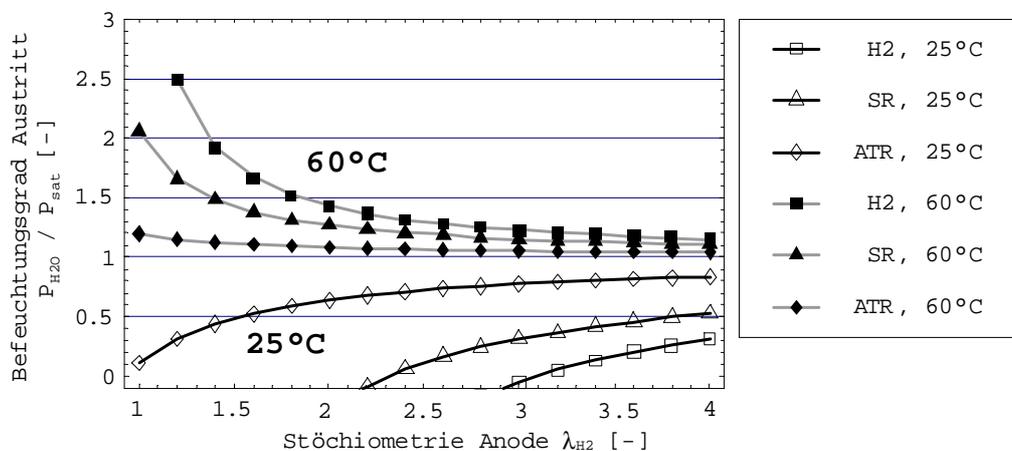


Abbildung 2.9: Auswirkung von ATR und SR auf die Feuchte am Austritt der Anode ($x_{eff} = +0,05$ und $rF_{ein} = 100\%$ beidseitig bei 25°C und 60°C)

Ist das Anodengas bei 60°C gesättigt, enthält es große Anteile an Wasser. In der Zelle kommt es durch die chemische Reaktion zu einer H₂-Abreicherung, wodurch die Wasserbeladung des Restgases ansteigt. Obwohl durch das positive x_{eff} ein Wassertransport von der Anode zur Kathode auftritt, überwiegt bei 60°C der Effekt der H₂-Abreicherung, wie Abbildung 2.9 zeigt. Der Befeuchtungsgrad des Restgases ist größer eins. Ist der Wasserstoff durch andere Reformatanteile verdünnt, ändert sich der Geamtvolumenstrom nicht so stark wie im Fall des reinen H₂. Entsprechend geringer steigt der Befeuchtungsgrad an. Da das ATR-Reformat den geringsten H₂-Anteil hat, ändert sich mit diesem Reformat die Feuchte kaum zwischen Ein- und Austritt der Zelle. Mit höherer Stöchiometrie wird der Effekt der H₂-Abreicherung abgeschwächt.

Bei 25°C verringert sich der Befeuchtungsgrad des Restgases mit kleinerer Stöchiometrie. Daraus kann geschlossen werden, dass der Wassertransport von der Anode zur Kathode überwiegt und der Effekt der H₂-Abreicherung eine untergeordnete Rolle spielt. Als Folge droht die Anode auszutrocknen. Auch in diesem Fall mildert bei einer konstanten Stöchiometrie der höhere Volumenstrom des Reformats die Auswirkungen des Wassertransportes ab.

Aufgrund der Vorgabe eines unveränderlichen x_{eff} in dem Modell kann bei 25°C nicht für alle Stöchiometriefaktoren der Befeuchtungsgrad des Restgases berechnet werden. Es würden sich ansonsten negative Werte ergeben. Dies deutet auf eine starke Austrocknung der Anode hin, infolgedessen sich in der Realität der effektive Wassertransportkoeffizient anpassen würde. Das Modell kann deshalb starke Austrocknungserscheinungen nicht richtig wiedergeben und eignet sich unter diesen Randbedingungen nur für qualitative Aussagen.

Trockene Gase am Eintritt

Für den Fall, dass die BZ mit trockenen Gasen versorgt wird, sind die Ergebnisse in Abbildung 2.10 vorgestellt. Bis auf die Vorgabe eines negatives x_{eff} und einem $rF_{ein} = 0\%$ wurden identische Parameter wie im vorherigen Abschnitt verwendet.

Die Ergebnisse sind durch den Wassertransport von der Kathode zur Anode bestimmt. Werden bei 25°C kleine Stöchiometrie vorgegeben, entstehen durch die H₂-Abreicherung großen Wasserbeladungen am Austritt der Anode. Allerdings wird die Wasserbeladung im Restgas kleiner, wenn die Anode mit Reformat versorgt wird, da größere Volumenströme durch die Anode fließen. Der selbe Effekt stellt sich durch eine Erhöhung der Stöchiometrie ein.

Hat die Zelle eine Temperatur von 60°C, kann das Anodengas wesentlich mehr Wasser aufnehmen, bis es gesättigt ist. Dadurch ergeben sich kleinere Befeuchtungsgrade des Restgases am Auslass. In diesem Fall wirkt sich der Einsatz von Reformat negativ aus. Durch den hohen, nicht gesättigten Volumenstrom kann sich die Zelle nicht ausreichend selbst befeuchten.

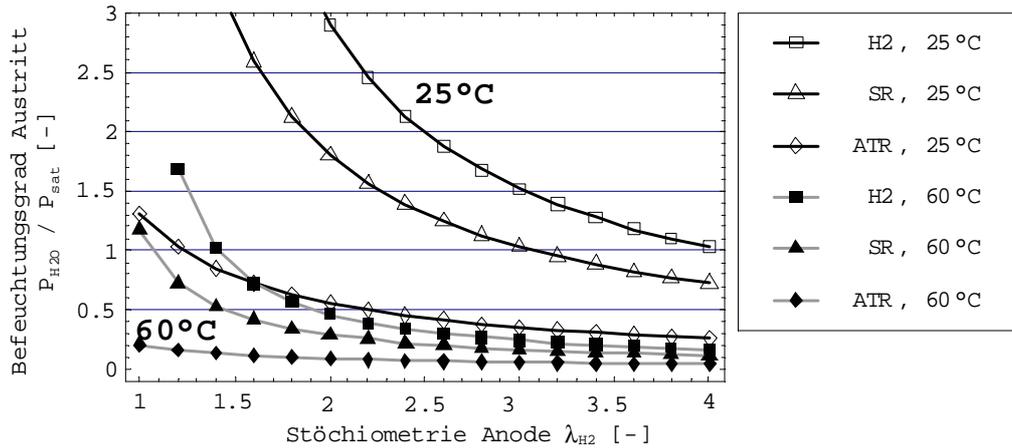


Abbildung 2.10: Auswirkung von ATR und SR auf die Feuchte am Austritt der Anode ($x_{eff} = -0,05$ und $rF_{ein} = 0\%$ beidseitig bei 25°C und 60°C)

Fazit

Obwohl für dieses Modell starke Vereinfachungen angenommen wurden, kann der Einfluss des Reformats auf den Wasserhaushalt der Anode qualitativ beurteilt werden. Dabei muss zwischen trockenen und feuchten Anodengas am Zelleintritt unterschieden werden. Ist das Anodengas gesättigt, bewirkt der Einsatz von Reformat, dass das Restgas am Austritt nicht zu stark übersättigt ist. Dadurch wird die Flutung der Anode verhindert. Werden die Gase vor der Zelle nicht befeuchtet, erhöht der Einsatz von Reformat die Gefahr, dass die Zelle sich nicht ausreichend selbst befeuchten kann. Allerdings sinkt in diesen Berechnungen für ein SR-Reformat mit $\lambda_{H_2} = 1,5$ die relative Feuchte rF_{aus} des Restgases nicht unter 60%.

2.4 Auswirkungen der einzelnen Reformatgas-Anteile

Im letzten Kapitel ist der Einfluss eines höheren Volumenstromes des Reformats auf den Wasserhaushalt diskutiert worden. Schwerpunkt dieses Kapitels sind die Auswirkungen der einzelnen Anteile des Reformats auf das Leistungsverhalten einer PEFC. Dazu werden größtenteils publizierte Ergebnisse zusammengefasst, aber auch eigene Berechnungen und Abschätzungen diskutiert.

In den nächsten Unterkapiteln werden die Hauptbestandteile des Reformats (CO , N_2 und CO_2) betrachtet. Auf weitere mögliche Anteile wie CH_4 wird nicht eingegangen.

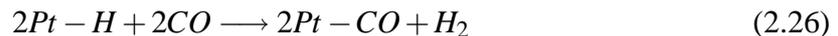
2.4.1 Vergiftung der Elektrode durch CO

Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erklärt, weist Platin als Elektrokatalysator die höchste Reaktivität zur Oxidation von Wasserstoff (HOR) auf. Damit der Wasserstoff an Pt umgesetzt werden

kann, ist der HOR (Gleichung 2.1) eine Chemisorption vorgelagert:



Befinden sich jedoch Anteile von CO im Anodengas, adsorbieren die CO-Moleküle bevorzugt an dem Pt-Katalysator und blockieren sie für die HOR. CO kann auf zwei Wegen an Pt adsorbieren [10]:



Das gebräuchlichste Maß für die Blockierung der Oberfläche durch ein Adsorbat ist der Bedeckungsgrad Θ . Für CO gilt:

$$\Theta_{CO} = \frac{N_{CO}^{Pt}}{N^{Pt}} \quad (2.27)$$

wobei N^{Pt} die Anzahl der elektrochemisch aktiven Pt-Stellen ist und N_{CO}^{Pt} die Anzahl der durch CO blockierten Pt-Partikeln darstellt.

Durch die sterische Hinderung der CO-Moleküle untereinander bei der Adsorption werden nicht alle aktiven Pt-Stellen mit CO-Molekülen belegt. In [108] werden in Abhängigkeit von der Messmethode für eine gesättigte CO-Monoschicht an glatten Pt(111)-Elektroden Bedeckungsgrade Θ_{CO} von 0,66 bis 0,88 angegeben. Vergleichbare Werte für geträgerte Pt/C-Katalysatoren sind auch in [55] ($\Theta_{CO} = 0,75$) und in [85] ($\Theta_{CO} = 0,72$) zu finden. Die Streuung der Ergebnisse ist vor allem durch die systematischen Fehler der verschiedenen Messmethoden bedingt¹⁵. Sie werden in den Kapiteln 5 und 6 genauer diskutiert. Zusammenfassend wird in der Literatur von einem $\Theta_{CO} = 0,8 \pm 0,1$ für eine gesättigte CO-Monoschicht ausgegangen [69]. Obwohl damit nicht alle aktiven Pt-Partikel durch ein adsorbiertes CO-Molekül belegt sind, werden die verbleibenden aktiven Stellen durch das adsorbierte CO komplett blockiert, so dass z.B. die HOR vollständig unterbunden wird.

Beim Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle ist die Vergiftungserscheinung vor allem vom CO-Partialdruck und der Temperatur abhängig, wie übereinstimmend in [29, 32, 71, 77] und [82] berichtet wird. Bereits bei wenigen ppm CO in der Gasphase sind große Teile des Katalysators auf der Anodenseite blockiert, so dass die Austauschstromdichte i_0 nur Bruchteile ihres ursprünglichen Wertes erreicht, siehe Diskussion im Kapitel 2.1.3. Im galvanostatischen Betrieb muss der gesamte H_2 -Umsatz über die verbleibenden freien aktiven Stellen abgedeckt werden. Wird die Stromdichte weiter erhöht, reichen ab einer kritischen Stromdichte i_{krit} diese wenigen aktiven Stellen nicht mehr aus, den Wasserstoff umzusetzen. Die der HOR vorgelagerte Chemisorption von Wasserstoff, Gleichung 2.24, ist die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion [32]. Es bildet sich eine große Überspannung auf der Anodenseite aus,

¹⁵ Z.T. werden in der Literatur auch Bedeckungsgrade von $\Theta_{CO} = 1,0$ angegeben, siehe [46]. In solch einem Fall wird meistens die Messgröße zur Bestimmung der Anzahl der aktiven Pt-Partikel N^{Pt} eines Katalysators ohne notwendige Korrekturen ausgewertet, Näheres siehe Kapitel 5.2.

infolgedessen die Bindungskräfte des adsorbierten CO an Pt verringert werden und sich sauerstoffhaltige Spezies am Katalysator anlagern können. Ab einer bestimmten Überspannung beginnt die Elektrooxidation von CO und zusätzliche Stellen für die HOR werden frei [71]:



Durch die Überspannung der Anode sinkt die nutzbare Zellspannung gegen sehr kleine Werte. Dieser Zusammenhang ist auch in Abbildung 2.3 zu sehen.

In [77] wird auch adsorbiertes CO auf der Kathodenelektrode nachgewiesen, welches die Autoren auf die Diffusion durch die Membran zurückführen. Für den Einsatz von Reformat in einer PEFC sind damit CO tolerante Katalysatoren von entscheidender Bedeutung. Nach [84] ist die CO-Toleranz wie folgt beschrieben :

CO-Toleranz ist definiert als die maximale CO-Konzentration bei der der Katalysator noch in der Lage ist, CO zu tolerieren ohne dass die Kinetik der H₂-Oxidation beeinträchtigt wird.

Dies bedeutet, dass ein Katalysator als CO tolerant bezeichnet wird, wenn bei gegebener CO-Konzentration keine Leistungsverluste auftreten. Häufig wird der Begriff aber weniger streng interpretiert und trotz geringer Leistungsverluste (z.B. 5%) noch von CO-Toleranz gesprochen.

Um eine PEFC ohne Leistungsverluste durch CO-Vergiftung zu betreiben, können extrinsische oder intrinsische Maßnahmen ergriffen werden. Zum ersten zählen: (i) die CO-Feinreinigung vor der Zelle, so dass die CO-Toleranz derzeitiger Elektroden ausreicht (hier nicht weiter behandelt); (ii) die Einspeisung von Sauerstoff auf der Anodenseite; (iii) die Erhöhung der Betriebstemperatur oder (iv) der Einsatz spezieller Betriebsweisen (Pulstechnik, hier ebenfalls nicht weiter betrachtet, siehe hierzu [96]). Zu den intrinsischen Maßnahmen zählt insbesondere der Einsatz verbesserter Elektrokatalysatoren, an denen CO bereits bei niedrigeren Potenzialen oxidiert wird.

CO tolerante Katalysatoren

Der Einsatz eines Elektrokatalysators mit einer höheren CO-Toleranz als Platin, stellt von den oben genannten Maßnahmen die effektivste Lösung dar. Auf zusätzlichen apparativen oder regelungstechnischen Aufwand könnte damit verzichtet werden. Entsprechend intensiv sind die Anstrengungen, alternative Katalysatoren zu finden. Einen guten Überblick dazu gibt [111].

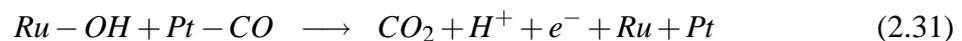
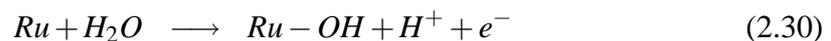
Der Fokus liegt auf bimetallischen oder auch auf ternären Katalysatoren [67, 100], die jeweils Pt enthalten¹⁶. Wie in Kapitel 2.1.4 bereits genannt, wurden die brauchbarsten Erfolge bisher

¹⁶ Die Anwesenheit von Pt für die HOR ist auf Grund der hohen Umsatzraten eine Voraussetzung.

mit PtRu-Katalysatoren erzielt. Die zahlreichen Veröffentlichungen umfassen Untersuchungen an Modell basierten Einkristallen [24], Messungen zur optimalen Zusammensetzung von Pt und Ru [55, 71], Ermittlungen der minimalen Katalysatorbeladung [23, 77, 78], Untersuchungen zur optimalen Nanostruktur (Legierung) der Katalysatoren durch thermische Vorbehandlung [19, 20] und Versuche mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen [22, 48].

Die höchste CO-Toleranz wird bei einem atomaren Pt:Ru-Verhältnis von (1:1) erreicht. Dabei führen Beladungen, wie sie bei Pt/C-Katalysatoren üblich sind, zu den gleichen Leistungscharakteristiken im reinen Wasserstoffbetrieb und zu einer CO-Toleranz bei 80°C von maximal 100 ppm [71] bei ausreichend kleinen Leistungsdichten. Auch bei PtRu/C-Katalysatoren wird durch Anhebung der Temperatur eine höhere CO-Toleranz erreicht.

Die verbesserte CO-Toleranz bei Verwendung von PtRu/C wird auf einen bifunktionellen Mechanismus zurückgeführt. Ruthenium erlaubt bereits bei einem Potenzial, das 400 mV negativer ist als bei Pt, die Anlagerung sauerstoffhaltiger Spezies [84]. Im Fall der Anodenelektrode kann Wasser des Elektrolyten bei ca. 0,4 V (vs. RHE) gespalten werden und sich die Hydroxidgruppe anlagern. In einem zweiten Schritt reagiert diese Gruppe mit einem an einer Nachbarstelle adsorbierten CO:



wodurch die frei werdenden Pt-Stelle wieder für die HOR zur Verfügung steht¹⁷. Zusätzlich soll die höhere CO-Toleranz bimetallischer Katalysatoren auf schwächere Bindungskräfte von CO an Pt in der Legierung beruhen [84, 107], was auf eine Änderung der Pt-Elektronenkonfiguration zurückgeführt wird.

Neben PtRu-Katalysatoren werden auch andere Elemente für bimetallische Katalysatoren erprobt [107]. Vor allem Zinn [62, 63] und Molybdän [67] wurden in den letzten Jahren eingesetzt.

Einspeisung von Sauerstoff auf der Anodenseite

Dieses Verfahren wird in der englischen Literatur *air bleed* genannt und wurde zum ersten Mal von [29] angewendet. Dabei werden kontinuierlich geringe Mengen an Luft (1 – 5 vol% [82, 112]) dem CO-haltigen Anodengas zugeführt, so dass das CO direkt am Anodenkatalysator mit Luftsauerstoff zu CO₂ oxidiert werden kann:



Wie obige Gleichung zeigt, muss zuerst der Sauerstoff ebenfalls an dem Katalysator adsorbieren. Durch die Oxidation werden reaktive Stellen für die HOR frei. Da auch CO wieder

¹⁷ Zur Anlagerung von H₂ sind zwei benachbarte Pt-Stellen erforderlich, welche auch wieder von CO blockiert werden können.

am Katalysator adsorbiert, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den konkurrierenden Reaktionsschritten ein, welches aber in einem kleineren Bedeckungsgrad Θ_{CO} resultiert. Für Pt/C ergibt sich so eine CO-Toleranz von 100 ppm [32], mit leichten Leistungseinbußen können auch bis zu 500 ppm toleriert werden [29]. Für PtRu/C liegt die Toleranz etwas höher (ca. 150 ppm gemäß [82]).

Nachteil des Verfahrens ist die geringe Selektivität der Reaktion, da Sauerstoff auch direkt mit H_2 reagiert. Ein weiterer Nachteil ist die Wärmeentwicklung bei der direkten Reaktion mit Wasserstoff. Dadurch kann es zur lokalen Überhitzung und Versinterung des Katalysators kommen. Es wird eine stärkere Degradation über die Zeit vermutet [33, 111], besonders wenn keine Pt/C-, sondern bimetallische Katalysatoren eingesetzt werden.

Neben der Injektion von O_2 wurde auch die Zugabe von H_2O_2 untersucht [22]. Dieser Ansatz wurde aber bisher nicht weiter verfolgt.

Ein anderer Ansatz zur verbesserten selektiven Oxidation von CO in der Zelle ist die Verwendung einer zusätzlichen Katalysatorschicht aus auf Metalloxiden geträgertem Gold (Fe_2O_3 -Au) zwischen der Gasverteilerplatte und der GDL. Dieser Aufbau wird englisch als *bilayer anode* bezeichnet und in [50, 82] beschrieben. Die Verwendung von z.B. geträgertem Gold als einem der Elektrode vorgeschalteten Katalysator erlaubt die Oxidation von CO bei wesentlich höheren Umsatzraten als dies bei einem PtRu/C-Katalysator der Fall ist. Laut [82] wird bei einer PtRu/C-Elektrode mit 5 vol% Luft im Anodenstrom eine CO-Toleranz von 1000 ppm erreicht.

Betriebstemperatur

Adsorbiertes CO ist bei höheren Temperaturen weniger stark an die Oberfläche gebunden [44]. Folglich ergeben sich bei höheren Temperaturen kleinere Bedeckungsgrade Θ_{CO} . Dies resultiert nicht zwangsläufig in einer höheren CO-Toleranz des Katalysators¹⁸. Trotzdem sind bei höheren Temperaturen die Überspannungen durch CO-Vergiftung wesentlich geringer [62]. In der Literatur wurde der Einfluss der Temperatur für Pt/C- und PtRu/C-Katalysatoren bereits intensiv untersucht [22, 32, 62]. Die maximalen Temperaturen sind aber durch die derzeitigen Membrane auf unter $100^\circ C$ beschränkt. Übereinstimmend wird davon ausgegangen, dass erst ab Temperaturen von $150^\circ C$ eine CO-Toleranz von mehreren 1000 ppm erreicht wird [26]. Dies erfordert den Einsatz alternativer Membranmaterialien.

2.4.2 Verdünnung von H_2 mit N_2 und CO_2

Obwohl der Fremdgasanteil beim Reformat bis zu 70 vol% betragen kann, wurden die Auswirkungen bisher wenig dokumentiert [32, 93, 102]. Dies ist mit den nur marginalen Leistungsverlusten in einer PEFC bei Verdünnung des Wasserstoffs zu erklären.

¹⁸ Wenn die obige Definition zu Grunde gelegt wird!

Nach der Thermodynamik (siehe Gleichung 2.13) bewirkt eine Verdünnung mit z.B. N_2 eine verminderte reversible Spannung U_{rev} , da die Partialdrücke der Reaktanden sinken. Wie aus Tabelle 2.1 (siehe Seite 5) ersichtlich wird, beträgt die Abnahme auch im ungünstigsten Fall weniger als 30 mV. Hinzu kommen die Verluste im Betrieb durch eine erschwerte Diffusion von H_2 zur Elektrode hin und damit ein Absinken der Konzentration an der Phasengrenzfläche.

Experimentell ermittelte Spannungsverluste durch eine Verdünnung von H_2 mit Inertgas liegen nur geringfügig über den theoretischen Werten für den reversiblen Fall [32, 93, 97, 102]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Diffusion von H_2 nur wenig behindert wird. Voraussetzung ist allerdings eine an einen solchen Betrieb angepasste Gasverteilerstruktur¹⁹. Besonders beim Betrieb eines PEFC-Stapels kann es durch die Verdünnung des Wasserstoffs leicht zur Unterversorgung einer einzelnen Zelle kommen, wenn nicht für eine gleichmäßige Strömung über alle Zellen gesorgt wird.

Abschätzung des Diffusionsverhaltens

Im Falle des ATR- und POX-Reformats muss H_2 durch N_2 und CO_2 diffundieren, um an der Elektrode reagieren zu können. Es stellt sich die Frage, ob die Diffusion durch eines der Fremdgase stärker behindert wird und ob die Feuchte des Gases die Diffusion beeinflusst. Dazu können die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Feuchte nach [101] abgeschätzt werden.

Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{A,B}$ für ein ideales Gas A in einem anderen idealen Gas B für niedrige Drücke ergibt sich zu:

$$D_{A,B} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B}\right)^{0,5} \cdot 1,013}{P \cdot [(\sum v_A)^{\frac{1}{3}} + (\sum v_B)^{\frac{1}{3}}]^2} \quad (2.33)$$

Hierin ist T die Temperatur, M die molare Masse und P der Gesamtdruck. Die Größe v_i wird als Diffusionsvolumen der i -ten Komponente bezeichnet und ist in [101] tabelliert. Im Falle des feuchten Reformats muss H_2 gegen das Fremdgas N_2 bzw. CO_2 und den Wasserdampf diffundieren. Fremdgas und Wasserdampf verhalten sich bei geringen Drücken wie ideale Gase und können deshalb zu einer Komponente zusammengefasst werden.

In der Tabelle 2.5 sind die Ergebnisse für verschiedene Temperaturen und Feuchten zusammengefasst. Die Tabelle zeigt, dass H_2 in N_2 besser diffundieren kann als in CO_2 und dass in mit Wasserdampf gesättigtem Fremdgas die Diffusionskoeffizienten zunehmen. In der Tabelle sind auch die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten für den trockenen und feuchten Zustand angegeben. Mit zunehmender Temperatur bleibt das Verhältnis $D_{H_2,CO_2} / D_{H_2,N_2}$ für trockene Gase konstant. Im gesättigten Zustand nähern sich aber die Diffusionskoeffizienten

¹⁹ Z.B. ist die Ausbildung von Inertgaspolstern bei einem Mäanderdesign der Gasverteilerplatte wesentlich geringer als bei einer Füßchenstruktur.

Tabelle 2.5: Berechnete binäre Diffusionskoeffizienten für H₂ in N₂ bzw. CO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten (in [cm²/s])

Temperatur	trocken			gesättigt		
	D _{H₂,N₂}	D _{H₂,CO₂}	$\frac{D_{H_2,CO_2}}{D_{H_2,N_2}}$	D _{H₂,N₂}	D _{H₂,CO₂}	$\frac{D_{H_2,CO_2}}{D_{H_2,N_2}}$
0°C	0,90	0,76	0,85	0,91	0,77	0,85
20°C	1,02	0,87	0,85	1,03	0,88	0,85
40°C	1,15	0,97	0,85	1,18	1,03	0,87
60°C	1,28	1,08	0,85	1,36	1,23	0,90
80°C	1,42	1,20	0,85	1,57	1,49	0,95

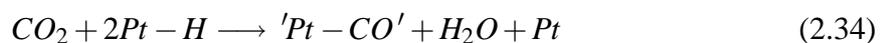
mit steigender Temperatur an. Die schlechtere Diffusion von H₂ in CO₂ wird bei höheren Temperaturen vernachlässigbar.

2.4.3 CO₂-Reduktion an Elektroden

Kohlendioxid ist zu wesentlich größeren Anteilen im Reformat vorhanden als CO, siehe Tabelle 2.3. Dadurch bewirkt CO₂ einen Verdünnungseffekt, wie er oben beschrieben wurde. Darüber hinaus werden zusätzliche Leistungsverluste in einer PEFC beobachtet, die über den Verdünnungseffekt eines Inertgases liegen.

Adsorbate am Pt-Katalysator

Die Elektroreduktion von CO₂ an Pt in einem Potenzialbereich, in dem die Adsorption von Wasserstoff stattfindet (0 - 0,4 V vs. RHE) ist seit langem bekannt [27] und wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktion von CO₂ mit adsorbierten H dem Wassergasgleichgewicht²⁰ entspricht:



In der Literatur besteht eine kontroverse Debatte, in welcher Form das reduzierte CO₂ an Pt angelagert ist. Meistens wird davon ausgegangen, dass das Adsorbat CO-ähnlich ist. Neben adsorbierten CO [13, 64] wurde z.T. in den gleichen Untersuchungen auch das Radikal COOH [64, 90] nachgewiesen. In [5] wird zwischen stark und schwach gebundenen H unterschieden. Entsprechend lagern sich Adsorbatkomplexe aus (H₂, CO₂, H₂O) bzw. (H, CO, OH, H₂O) an. Gemäß [110] werden 3 Elektronen zur Elektrooxidation des Adsorbates zu CO₂ benötigt und eine Strukturanalyse mit Hilfe von Isotopen lässt auf HCO schließen. Hin- gegen wird u.a. in [16] als Adsorbat COH gefunden.

Aus der Auswertung der Veröffentlichungen zu dieser Frage kann nur gefolgert werden, dass die Form des Adsorbates stark von der Beschaffenheit der Elektrode (Morphologie, Struk-

²⁰ engl.: *reverse water gas shift*

tur, Partikelgröße etc.) und den Versuchsbedingungen (Temperatur, Adsorptionszeit und -potenzial) abhängt. Des Weiteren wurden die meisten Untersuchungen zu diesem Thema nicht an geträgerten Katalysatoren oder an technischen Elektroden durchgeführt, sondern an Modellelektroden. Nur in [17] und [73] wurde mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie Untersuchungen zur CO₂-Vergiftung an technischen Katalysatoren durchgeführt, allerdings ohne auf die Natur des Adsorbats zu schließen.

Leistungsverluste bei Vergiftung durch CO₂

Durch die Anlagerung von Adsorbaten an Pt während der Elektroreduktion von CO₂ kommt es im Betrieb einer PEFC an der Anodenelektrode ebenfalls zu Vergiftungserscheinungen. Alle Autoren stimmen überein, dass die auftretenden Verluste moderat gegenüber den Verlusten durch CO sind und der Vergiftungseffekt bei größeren Stromdichten stark zunimmt. Trotzdem werden deutlich voneinander abweichende Leistungsverluste durch CO₂ beschrieben.

In [32, 89, 93, 102] und [111] werden bei Stromdichten bis 400 mA/cm² nur geringe Verluste von maximal 30 mV festgestellt²¹. Das entspricht einer Verringerung der Betriebsspannung von ca. 3%. Von höheren Verlusten bei mittleren Stromdichten berichten [17] und [89]. In Abhängigkeit von der verwendeten Elektrode können die Verluste Werte von 5 bis 39% erreichen. Dies deckt sich gut mit den Betriebserfahrungen eines kommerziellen 10 kW_{el} PEFC-Stapels in [87]. Bei 30 vol% CO₂ im Anodengas werden bei 60°C für mittlere Stromdichten Verluste von ca. 13% gemessen. Pt/C-Elektroden zeigen in [17] bei höheren Temperaturen sogar eine höhere Vergiftungsanfälligkeit. Im Bereich großer Stromdichten (ab ca. 1000 mA/cm²) sinkt die Zellspannung um 20 bis 50% gegenüber dem Betrieb mit reinem Wasserstoff [10, 17, 111].

In [22, 48, 77, 78] wird synthetisches SR-Reformat (CO₂: 20-30 vol%, CO: bis zu 100 ppm, Rest: H₂) untersucht. Allerdings wird nur in [22] der zusätzliche Einfluss von CO₂ auf die CO-Vergiftung dargestellt. Es zeigt sich deutlich der dominante Einfluss der CO-Vergiftung. Trotzdem verschlechtert die Beimischung von CO₂ die Leistungscharakteristik zusätzlich.

Die Literatur zeigt, dass bis dato wenig über die Wechselwirkungen von CO₂ und CO im Reformat publiziert wurde. Systematische Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die CO₂-Vergiftung in einer PEFC sind nicht bekannt. Diese Tatsache stellt einen zentralen Punkt der Motivation für diese Arbeit dar.

²¹ CO₂-Konzentration im Anodengas: 20 bis 25 vol%, Rest H₂; Betriebstemperatur: 60 - 80°C; Messungen z.T. bei Überdruck bis 3,5 bar.

Wassergasgleichgewicht

U.a. in [89] wird die Möglichkeit genannt, dass die Vergiftung auch durch Bildung von CO in der Gasphase stattfinden könnte. Diese Reaktion entspricht der Gleichung 2.34:



und wird Wassergasgleichgewicht genannt. Mit Hilfe der Thermodynamik und Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K für diese Reaktion kann abgeschätzt werden, welche Konzentration an CO sich in der Gasphase der Anode einstellen müsste, wenn eine PEFC mit einem feuchten Gasmisch aus H₂ und CO₂ betrieben wird. Für obige Reaktion ist K definiert zu:

$$K = \frac{\frac{P_{CO_2}}{P_0} \cdot \frac{P_{H_2}}{P_0}}{\frac{P_{CO}}{P_0} \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_0}} \tag{2.36}$$

Für die Berechnung der CO-Konzentration wird angenommen, dass die Gase vollständig gesättigt sind. Werte für K wurden mit Hilfe der Datenbank von Chemcad ermittelt und mit tabellierten Werten in [95] abgeglichen.

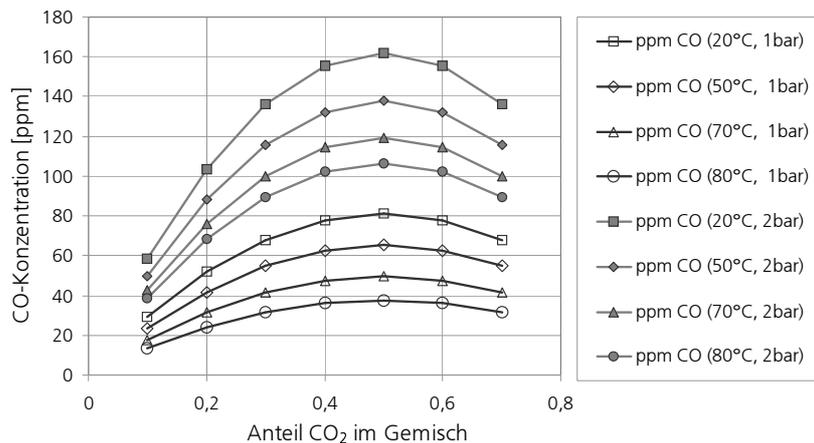


Abbildung 2.11: Berechnung der CO-Konzentration aus thermodynamischen Gleichgewichtsdaten für das Wassergasgleichgewicht bei verschiedenen T und P sowie mit Wasser gesättigten Gasen

In Abbildung 2.11 sind die Ergebnisse für Temperaturen bis 80°C und für zwei Druckstufen (1 und 2 bar) abgebildet. Im thermodynamischen Gleichgewicht würden sich in der Zelle bei Umgebungsdruck CO-Konzentrationen von ca. 20 bis 50 ppm ergeben, wenn CO₂ im feuchten Gemisch einen Volumenanteil von 20% hat. Unter Druck wäre die Konzentration noch größer. Bei CO₂-Anteilen über 50 vol% sinkt nach der Thermodynamik die CO-Konzentration wieder. In Gleichung 2.36 hat dann das Produkt des Zählers seinen maximalen Wert überschritten.

Der Einsatz von CO₂ führt nicht zu solch starken Verlusten, wie es durch die berechneten Konzentrationen an CO zu erwarten wäre. Es kann daraus gefolgert werden, dass die Verweilzeiten des Reformats in einer PEFC zu klein sind, damit sich das Wassergasgleichgewicht einstellen kann.

Maßnahmen gegen CO₂-Vergiftung

Wie oben beschrieben, ist die Auswirkung der CO₂-Vergiftung vergleichbar mit der CO-Vergiftung (Blockierung der Oberfläche durch Adsorbate). Entsprechend können die gleichen Maßnahmen getroffen werden, um eine höhere CO₂-Toleranz zu erzielen. Die CO₂-Toleranz soll analog zur CO-Toleranz definiert werden. Allerdings muss dem Verdünnungseffekt Rechnung getragen werden. Ein Katalysator ist demzufolge CO₂-tolerant, wenn bei gegebener CO₂-Konzentration nur Leistungseinbußen in der Größenordnung des Verdünnungseffektes auftreten.

In [32, 111] wird übereinstimmend festgestellt, dass durch *Air Bleed* keine vollständige CO₂-Toleranz erzielbar ist. Eine Erklärung dazu wird nicht gegeben. Auch eine Erhöhung der Temperatur sollte eine höhere CO₂-Toleranz ermöglichen. Dies wurde u.a. durch Zyklovoltammetrie-Messungen in [17, 73] nachgewiesen. Leistungscharakteristiken sind aber nur von eigenen Versuchen bekannt [93].

Kapitel 3

Versuchsaufbau und Labor-Brennstoffzellen

Im Kapitel 2 wurden die Grundlagen des Reformatgasbetriebes einer PEFC beschrieben. Für die eigenen Messungen des Leistungsverhaltens einer PEFC im Kapitel 4 und die Charakterisierung der Elektroden durch zyklische Voltammetrie im Kapitel 5 sollen in diesem Kapitel der Versuchsaufbau und die verwendeten PEFC-Laborzellen vorgestellt werden.

3.1 Aufbau und Funktionsweise des Versuchsstandes

Für die Untersuchungen zum Einfluss von Reformatgas wurde ein Versuchsstand aufgebaut, mit dem synthetisches Reformat beliebiger Zusammensetzung bereitgestellt werden kann¹. Weitere wichtige Merkmale des Versuchsstandes sind:

- Betrieb von Brennstoffzellen (-stapeln) bis maximal 250 W_{el};
- maximale Betriebstemperatur bei ca. 110°C, Druckbetrieb bis 3 bar möglich;
- definierte Befeuchtung der Reaktanden (siehe Kapitel 3.1.1);
- Widerstandsmessung im Betrieb (siehe Kapitel 3.1.2);
- halbautomatisierter Betrieb mit Messdatenerfassung über die Software LabVIEW[®].

Neben diesem Versuchsaufbau wurde im Laufe der Arbeit noch ein weiterer Teststand modifiziert. Dadurch konnten Messungen parallel durchgeführt werden. Von den Spezifikationen entsprechen sich beide Aufbauten, so dass auf den zweiten Versuchsaufbau nicht näher eingegangen wird.

Das Verfahrensfließbild des Teststandes "Optikomp" mit den wichtigsten Messgrößen ist in Abbildung A.4 des Anhangs auf Seite 135 dargestellt. Es kann grob in die Bereiche Gasdo-

¹ Der Aufbau erfolgte während des Projektes "Optimierung von Komponenten für Reformat taugliche Brennstoffzellen" (Kurzbezeichnung "Optikomp").

sierung, Befeuchtung, Brennstoffzelle mit Umwälzthermostat und elektronische Last unterteilt werden.

Die trockenen Gase werden über digitale Massendurchflussregler dem System zugeführt. Wasserstoff 5.0 und Stickstoff 4.6 sind über die zentrale Hausversorgung angeschlossen². Gereinigte und entfeuchtete Druckluft³ wird ebenfalls über die Hausversorgung bereitgestellt. Mit Kohlendioxid 4.5 und den Prüfgasen⁴ wird der Teststand über eigene Druckflaschen versorgt.

Auf der Anoden- und Kathodenseite wird ein Teil der Gase direkt in den unteren Bereich der Gasbefeuchter geleitet. Die Gasbefeuchter bestehen jeweils aus einem 50 cm langen Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von 114 mm, welches unten mit einer Bodenplatte verschweißt und oben durch einen Normflansch druckdicht verschlossen ist. Jeder Gasbefeuchter hat ein Innenvolumen von 4,8 l und ist zu etwa zwei Dritteln mit deionisiertem Wasser gefüllt. Das eingeleitete Gas wird durch eine Glasfritte mit einem mittleren Porendurchmesser von 100 μm fein dispergiert und befeuchtet sich während des Aufstiegs. Um Koaleszenz zu vermeiden, ist der Raum über der Glasfritte mit Raschig-Ringen aufgefüllt. Beheizt wird jeder Gasbefeuchter über einen Tauchsieder. Die Gasbefeuchter sind so ausgelegt, dass auch bei hoher Temperatur und Gasdurchsatz das Gas gesättigt aus dem Wasser aufsteigt, siehe dazu Kapitel 3.1.1. Um ein Entrainement von feinen Wassertropfen zu verhindern, dient der obere, ebenfalls mit Raschig-Ringen gefüllte Bereich des Befeuchters als Abfangraum. Dieser Bereich und der erste Teil der Rohrleitung nach dem Gasbefeuchter können über ein Heizkabel separat temperiert werden.

Der Teil der Gase, welcher nicht befeuchtet werden soll, wird durch eine Rohrwendel im Gasbefeuchter geführt und so vorgewärmt. Unmittelbar nach dem Gasbefeuchter werden trockene und gesättigte Gase miteinander gemischt und auf dem letzten Rohrstück bis zum Zelleingang überhitzt, um ein Auskondensieren des Wassers zu verhindern.

Nach der Zelle werden die Gase erneut überhitzt und in die Feuchtemesskammer geleitet. Da als Feuchtesensoren kapazitive Elemente eingesetzt werden, muss für eine exakte Messung Kondensation von Wasser vermieden werden. Trotzdem war es nicht möglich, für diese Experimente den Wassergehalt der Gase exakt zu bestimmen. Die für die Sensoren notwendige Mindestströmung zur schnellen und exakten Messung wurde mit den verwendeten Labor-Brennstoffzellen und den daraus resultierenden Volumenströmen nicht erreicht.

Die Brennstoffzelle wird über eine elektronische Last angesteuert, die sowohl im galvanostatischen als auch im potentiostatischen Modus arbeiten kann. Damit die Brennstoffzelle auch im Kurzschlussstrom betrieben werden kann, verfügt die elektronische Last über eine so genannte 0-Volt-Option mit einer internen Stützspannung von 3,2 V. Der Laststrom wird

² Alle Gase werden von der Firma Linde Gas AG aus Unterschleißheim geliefert.

³ Taupunkt: 3°C

⁴ Als Prüfgase werden 500 ppm CO in H₂ bzw. 500 ppm CO in N₂ mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ verwendet.

über einen Präzisions-Shunt und die Zellspannung über eine zusätzliche Spannungsmessung bestimmt. Alle Temperaturen, Drücke, Feuchten und elektrischen Kenngrößen der Zelle werden über einen Mehrkanal-Datenlogger erfasst und zur Messdatenerfassung weitergeleitet. Der Zellwiderstand wird über ein Milliohmometer bei 1 kHz bestimmt, das ebenfalls an den Messrechner angeschlossen ist. Damit die Messung des Widerstands nicht durch die elektronische Last gestört wird, ist das Milliohmometer durch einen Filter abgeschirmt, siehe Kapitel 3.1.2.

Die Temperaturregelung erfolgt über einen Mehrkanal-Heizzonenregler, dessen Sollwerte manuell vorgegeben werden. Die Zelle wird über ein Umwälzthermostat temperiert. Zur Temperaturmessung werden fast ausschließlich Thermoelemente vom Typ K verwendet, die vor dem Einbau mit einem Präzisions-PT100-Widerstandsthermometer abgeglichen wurden. Die Messung der Temperatur in den Feuchteammern erfolgt über ein PT100. Auch die Badtemperatur des Umwälzthermostates wird mit einem PT 100 gemessen.

In Abbildung A.4 sind alle von der Messdatenerfassung aufgezeichneten Messgrößen grau hinterlegt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Laborabzug, die Datenerfassung mit Datenlogger und Messrechner, alle Sicherheitseinrichtungen und die elektrische Verschaltung nicht dargestellt.

3.1.1 Auslegung der Gasbefeuchter

An dieser Stelle soll auf die Auslegung der Gasbefeuchter eingegangen werden, um zu zeigen, welche Größen bei der Dimensionierung eine entscheidene Bedeutung haben. Aus verfahrenstechnischer Sicht arbeiten die hier realisierten Gasbefeuchter nach dem Prinzip so genannter Blasensäulen [59]. Sie müssen so ausgelegt sein, dass das austretende Gas vollständig mit Wasser gesättigt ist - unabhängig von dem Gasdurchsatz und der Temperatur. Ist diese Bedingung erfüllt, kann die Brennstoffzelle mit definiert befeuchteten Gasen versorgt werden: Die Gase werden bei einer bestimmten Temperatur gesättigt und anschließend im Überhitzer auf die gewünschte Betriebstemperatur hochgeheizt. Da die Gasbefeuchter nicht gekühlt werden können, ergibt sich durch den Taupunkt der geringsten Wassertemperatur (ca. 20°C) eine Mindestbefeuchtung. Mit der Wassertemperatur T_W des Gasbefeuchters und dem dazugehörigen Sättigungsdampfdruck $P_{H_2O}^{sat}(T_W)$ sowie der Zelltemperatur T ergibt sich die relative Feuchte rF_{ein} des Gases am Zelleintritt zu:

$$rF_{ein} = \frac{P_{H_2O,ein}}{P_{H_2O}^{sat}(T)} = \frac{P_{H_2O}^{sat}(T_W)}{P_{H_2O}^{sat}(T)} \quad (3.1)$$

wobei der Sättigungsdampfdruck von Wasser über die Antoine-Gleichung bestimmt wird [95].

Die Dimensionierung der Blasensäule erfolgt in mehreren Schritten, die entsprechenden (halbempirischen) Formeln oder Diagramme wurden [30] und [59] entnommen und sind

im Anhang A.1 wiedergegeben. Ergebnisse für den Anwendungsfall sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

- Zuerst wird der notwendige Durchmesser der Blasensäule abgeschätzt. Um einen optimalen Stoffübergang von Wasser in das Gas zu erhalten, wird eine homogene Blasenströmung angestrebt. Mit Hilfe eines Auslegungsdiagrammes (siehe Abbildung A.1 im Anhang A.1.1) wird mit der Gasleerrohrgeschwindigkeit iterativ der Durchmesser bestimmt.
- Anhand der Systemparameter Druck und Temperatur kann für das Gas der maximale Blasendurchmesser bestimmt werden, bevor die Blase instabil wird und sich teilt, siehe Anhang A.1.2.
- Mit Kenntnis des maximalen Blasendurchmessers kann für den stationären Fall einer aufsteigenden Blase der Stoffübergang berechnet werden. Es wird als Transportvorgang nur die instationäre Diffusion berücksichtigt (konservative Betrachtung, siehe Anhang A.1.3).
- Aus Kenntnis der maximalen Aufstiegs geschwindigkeit und der benötigten Zeit bis zur Sättigung ergibt sich die notwendige Mindesthöhe der Wassersäule, siehe Tabelle A.2.
- Mit Vorgabe der maximalen Betriebsdauer wird für die maximale Betriebstemperatur und Gasbefeuchtung das notwendige Volumen der Gasbefeuchter festgelegt.

Wie die Ergebnisse der Auslegung eindeutig zeigen, ist die kritische Größe der innere Durchmesser des Gasbefeuchters. Da die notwendige Aufstiegszeit bis zur Sättigung in einer Wassersäulenhöhe von nur wenigen Millimeter resultiert, kann sich die Auslegung nach der gewünschten Betriebszeit richten.

Tabelle 3.1: Mittelwerte der gemessenen relativen Feuchten rF_{aus} am Austritt und ihrer Standardabweichungen bei unterschiedlichen Temperaturen für die Gase H_2 , N_2 und Luft.

Temperatur [°C]	$rF_{aus}(N_2)$ [%]	$rF_{aus}(H_2)$ [%]	$rF_{aus}(\text{Luft})$ [%]
20	98,2 ± 5,13	99,8 ± 1,79	101,8 ± 3,11
40	99,1 ± 1,74	102,2 ± 2,68	102,8 ± 1,78
60	97,5 ± 1,02	99,3 ± 1,65	101,3 ± 2,01
80	97,9 ± 1,75	97,9 ± 4,04	104,2 ± 2,25

Die so realisierten Gasbefeuchter wurden auf ihre Leistungsfähigkeit überprüft. Dazu wurden bei verschiedenen Gasbelastungen und Temperaturen für die einzelnen Gase der Wassergehalt am Austritt mit den vorhandenen Feuchtesensoren gemessen⁵, siehe Abbildung A.3 im Anhang. Insgesamt zeigt die Überprüfung, dass die Gasbefeuchter zuverlässig arbeiten. In

⁵ Jeder eingestellte Volumenstrom wurde so lange gehalten, bis sich – trotz der Trägheit der Sensoren – ein konstanter Messwert einstellte

der Tabelle 3.1 sind die Mittelwerte der gemessenen Feuchten und die Standardabweichung angegeben.

3.1.2 Widerstandsmessung im Betrieb

Neben der Auslegung der Gasbefeuchter soll als weiteres Thema die Widerstandsmessung im Betrieb einer Brennstoffzelle behandelt werden. Die Widerstandsmessung im Betrieb erfordert die elektrischer Parallelschaltung von Brennstoffzelle, elektronische Last und Milliohmometer. Dadurch kann es zu Störungen der Widerstandsmessung kommen.

Das Milliohmometer misst den elektrischen Widerstand der Zelle, indem es bei einer Frequenz von 1 kHz einen Wechselstrom von maximal 10 mA an die Zelle anlegt und den resultierenden Spannungsabfall erfasst. Da eine elektronische Last sehr hohe Ströme regeln kann, ist im galvanostatischen Betrieb auch mit einer hohen Regelgenauigkeit kein glattes Ausgangssignal möglich. Der eingestellte Strom ist durch einen so genannten Ripple überlagert, siehe Abbildung 3.1.a). In der Abbildung ist das Strom-Zeit-Signal der Last im galvanostatischen Modus bei 1 A zu sehen. Die Form und Frequenz dieser Welligkeit ist eine gerätespezifische Größe. In diesem Fall hat sie eine Frequenz von 100 Hz und eine Amplitude von +30 bis -110 mA⁶. Die Welligkeit verhindert eine genaue Messung des Zellwiderstands im Betrieb, wie die Abbildung 3.1.b) zeigt. Der Ripple und das 1kHz-Signal sind überlagert, wodurch der Spannungsabfall für die Widerstandsmessung verfälscht wird.

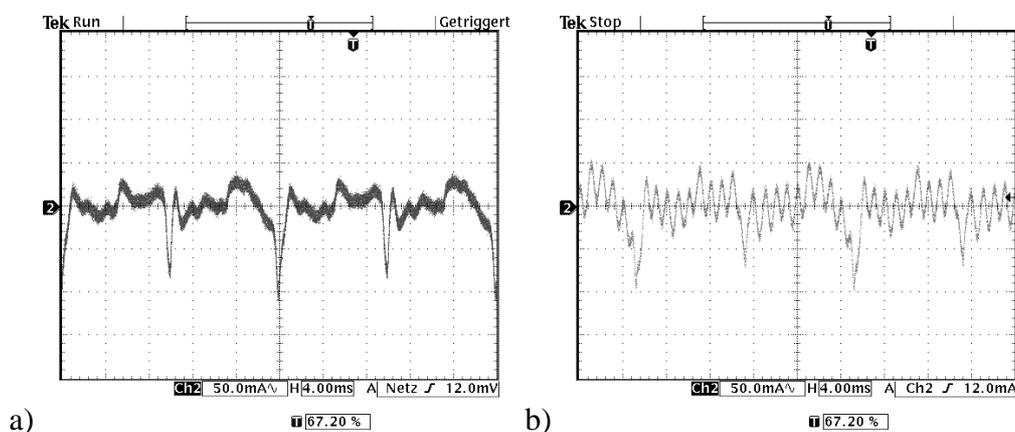


Abbildung 3.1: Strom-Zeit-Signal der elektronischen Last im galvanostatischen Betrieb bei 1 A ohne parallel geschaltetes Milliohmometer (a). In (b) ist zusätzlich das Milliohmometer angeschlossen, wodurch deutlich das überlagerte 1 kHz - Signal zu sehen ist.

Abhilfe für dieses Problem kann durch den Einbau eines Tiefpasses in den Lastkreis geschaffen werden, siehe Abbildung 3.2. Für das hochfrequente Signal des Milliohmometers erhöht die Induktivität der Spule den Widerstand der Last (Reihenschaltung). Dadurch fließt der Prüfstrom nur über die Brennstoffzelle. Zusätzlich glättet der Tiefpass das Ausgangssignal der Last. Die Induktivität der Spule stellt auch für die hochfrequenten Spitzen der Welligkeit

⁶ Nach Umbaumaßnahmen der Last konnte der Hersteller den Ripple auf unter ± 15 mA senken.

einen großen Widerstand dar. Da der Kondensator für hochfrequente Signale eine kleine Impedanz hat, werden die Spitzen von ihm aufgenommen und zwischengespeichert. Nachteil des Tiefpasses ist die Dämpfung des schnellen Regelverhaltens der Last und die Gefahr, dass sich bei Lastwechseln der so geschaffene Schwingkreis aufschwingt.

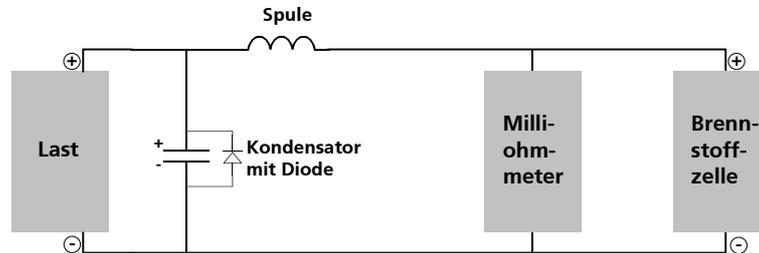


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau des Filters zur Entkopplung des Milliohmmeters von der elektronischen Last

Zur Verwirklichung des Filters muss die Induktivität L der Spule festgelegt werden. Damit die Serienschaltung von Spule und elektronischer Last einen ausreichend großen Widerstand Z_L gegenüber dem Widerstand Z der Brennstoffzelle darstellt, sollte der Entkopplungswiderstand Z_{Spule} der Spule mindestens 100 mal größer sein als Z . Für Brennstoffzellen mit $Z \leq 100 \text{ m}\Omega$ bei der Frequenz $f = 1 \text{ kHz}$ ergibt sich die Induktivität aus folgendem Zusammenhang:

$$Z_{Spule} = \omega \cdot L = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L \quad (3.2)$$

zu $L = 1,6 \text{ mH}$. Das Problem bei der Dimensionierung ist der ohmsche Widerstand R_{Spule} der Spule. Da im Betrieb auch bei kleinen Laborzellen hohe Ströme fließen, muss der Spulendraht einen entsprechend großen Querschnitt haben. Ansonsten übersteigt der Spannungsabfall der Spule die Stützspannung der elektronischen Last. Für den hier betrachteten Anwendungsfall wurden 2 Spulen mit jeweils $L = 43 \text{ mH}$ und $R_{Spule} = 150 \text{ m}\Omega$ parallel geschaltet. Dadurch ist eine Filterung bis maximal 30 A möglich.

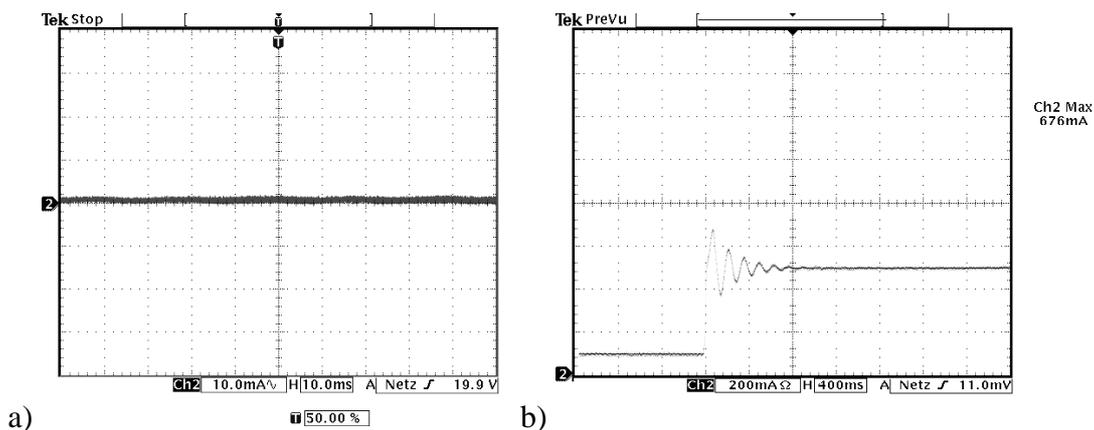


Abbildung 3.3: Geglättetes Ausgangssignal der elektronischen Last im Brennstoffzellenbetrieb bei 5 A (a) und Schwingverhalten bei Lastsprung von 0,1 auf 0,5 A (b)

In der Abbildung 3.3.a) ist das Signal des geglätteten Ausgangsstrom bei 5 A abgebildet. Die Welligkeit wird komplett unterdrückt. Abbildung 3.3.b) zeigt das akzeptable Schwingverhalten bei einem Lastwechsel. Nach einer Sekunde ist die Schwingung abgeklungen. Zusätzlich

sind im Anhang auf Seite 136 Zeitverläufe von der Messung zweier U/I-Kennlinien wiedergegeben. In Abbildung A.5.a) ist der Widerstand ohne Tiefpass-Filter gemessen, was sich in einem starken Schwanken des Widerstandes äußert. In der Abbildung A.5.b) ist die gleiche Messung mit Filter zu sehen. Das Widerstandssignal weist keine Schwankungen auf.

3.1.3 Fehlerabschätzung wichtiger Messgrößen

Zum Schluss der Ausführungen zum Versuchsaufbau soll in diesem Kapitel eine Fehlerabschätzung wichtiger Messgrößen vorgenommen werden. In Tabelle A.4 und A.5 auf Seite 137 sind die Herstellerangaben zur Genauigkeit der einzelnen Mess- und Regelgeräte zusammengefasst. Einige Mess- und Regelgrößen werden nicht weiterverarbeitet. Die Regelgenauigkeit bzw. der Messfehler kann in diesem Fall direkt aus den Tabellen entnommen werden⁷. Die meisten Mess- und Regelgrößen werden jedoch zur Berechnung weiterer Größen verwendet, oder hängen von mehreren Komponenten der Messstrecke ab. In solch einem Fall wirken auf die gesuchte Größe mehrere Fehler ein. Z.B. wird mit dem gemessenen Spannungsabfall U_{Shu} und dem bekannten Widerstand R_{Shu} des Mess-Shunts der Laststrom I berechnet.

Um den Fehler einer physikalischen Größe abzuschätzen, bei der mehrere systematische Einzelfehler zusammenwirken, muss das allgemeine Fehlerfortpflanzungsgesetz für systematische Fehler⁸ angewendet werden [31]. Ist eine physikalische Größe Y eine Funktion von N Einzelgrößen X_i mit $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N)$ und sind alle X_i mit einem systematischen Fehler ΔX_i behaftet, dann gilt für den systematischen Fehler ΔY von Y :

$$\Delta Y \approx \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right) \cdot \Delta X_i \quad (3.3)$$

Wenn möglich, wird mit den relativen Fehlern gerechnet, da sich der Rechenaufwand erheblich vereinfacht:

$$\frac{\Delta Y}{Y} \approx \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{Y} \cdot \frac{\partial Y}{\partial X_i} \right) \cdot \Delta X_i \quad (3.4)$$

Mit diesem Ansatz soll exemplarisch der Messfehler für die Stromstärke I sowie die Zell- und Gasbefeuchtertemperaturen T_i berechnet werden. Ferner wird der Regelfehler für die definierte, relative Feuchte rF_{ein} am Einlass der Zelle ermittelt.

Stromstärke I

Der angelegte Zellstrom I wird über die elektronische Last mit einer Genauigkeit von ± 200 mA geregelt, siehe Tabelle A.4. Da diese Genauigkeit gerade für kleine BZ nicht ausreicht, wird der Zellstrom über einen Nebenwiderstand (Shunt) bestimmt. Der Laststrom ist damit

⁷ Z.B. die Regelung der Volumenströme, die Messung des Zellwiderstands oder der Zellspannung.

⁸ Dieses Gesetz basiert auf einer Taylorreihen-Entwicklung und hat nur Gültigkeit, wenn $\Delta X_i \ll X_i$.

vom Fehler des Shunts und vom Fehler der Spannungsmessung abhängig:

$$I = I_{Shu} = \frac{U_{Shu}}{R_{Shu}} \quad (3.5)$$

Nach dem obigen Gesetz gilt für den relativen Fehler:

$$\frac{\Delta I}{I} \approx \left(\frac{1}{I} \cdot \frac{\partial I}{\partial U_{Shu}} \right) \cdot \Delta U_{Shu} + \left(\frac{1}{I} \cdot \frac{\partial I}{\partial R_{Shu}} \right) \cdot \Delta R_{Shu} = \frac{\Delta U_{Shu}}{U} - \frac{\Delta R_{Shu}}{R_{Shu}} \quad (3.6)$$

Der relative Fehler für die Stromstärkebestimmung ergibt sich zu $\approx 0,5$ % des gemessenen Wertes⁹. Anhand dieser Berechnung wird deutlich, dass die Messungenauigkeit des verwendeten Datenloggers kaum ins Gewicht fällt.

Temperatur T_i

Bei der Erfassung einer Temperatur, die mit einem Thermoelement Typ K gemessen wird, setzt sich der Fehler aus der Ungenauigkeit des Messfühlers und der Ungenauigkeit des Datenloggers zusammen, siehe Tabelle A.4. Messfühler und Datenlogger stellen eine serielle Verschaltung dar, wodurch sich die Messfehler direkt addieren. Der dadurch mögliche Fehler von $\pm 2,5$ K war für die geforderte Messgenauigkeit nicht akzeptabel. Aus diesem Grunde wurde in einem Thermostatbad und in Eiswasser ein Temperaturabgleich von 0°C bis 100°C für alle Thermoelemente mit einem Präzisions-Widerstandsthermometer (PT 100 mit $\pm 0,3$ K) durchgeführt. Thermoelemente und PT 100 wurden über den Datenlogger abgeglichen. Mit einer maximal gemessenen Temperaturabweichung zwischen PT 100 und Thermoelement von $\pm 0,6$ K kann die Messungenauigkeit auf < 1 K begrenzt werden.

Regelfehler der definierten Befeuchtung

Die Einstellung einer definierten Befeuchtung der Gase erfolgt über die Regelung der Wassertemperatur T_W der Gasbefeuchter, siehe Kapitel 3.1.1. Durch eine definierte Wassertemperatur kann der Partialdruck $P_{H_2O, ein}$ des Wasserdampfes am Zelleintritt festgelegt werden, der die relative Feuchte rF_{ein} der Gase am Zelleintritt bestimmt. Ist T die Zelltemperatur, dann gilt Gleichung 3.1 auf Seite 38. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser wird mit der Antoine-Gleichung berechnet:

$$P_{H_2O}^{sat} = e^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} \quad (3.7)$$

in der A, B und C tabellierte Koeffizienten sind [95]. Um den Fehler ΔrF_{ein} der relativen Feuchte abzuschätzen, muss die Ungenauigkeit der Regelung des Sättigungsdampfdruckes $P_{H_2O}^{sat}$ bestimmt werden. Nach Gleichung 3.7 hängt diese nur von der Wassertemperatur T_W ab, dessen Regelgenauigkeit ΔT_W sich additiv aus der Messungenauigkeit des Messfühlers

⁹ In einem typischen Betriebspunkt von $i = 400$ mA/cm² liegt damit der Messfehler bei ± 2 mA/cm².

(± 1 K) und der Regelgenauigkeit des Temperaturreglers (± 1 K) zusammensetzt. Durch Anwendung von Gleichung 3.3 ist $\Delta P_{H_2O,ein}$ bestimmt zu:

$$\Delta P_{H_2O,ein} = \Delta P_{H_2O}^{sat}(T_W) \approx \left(\frac{\partial P_{H_2O}^{sat}}{\partial T_W} \right) \cdot \Delta T_W = e^{\left(A - \frac{B}{T_W + C} \right)} \cdot \frac{B}{(T_W + C)^2} \cdot \Delta T_W \quad (3.8)$$

Mit Gleichung 3.1 ist schließlich die Regelgenauigkeit ΔrF_{ein} bekannt:

$$\frac{\Delta rF_{ein}}{rF_{ein}} \approx \frac{1}{rF_{ein}} \cdot \left(\frac{\partial rF_{ein}}{\partial P_{H_2O,ein}} \right) \cdot \Delta P_{H_2O,ein} = \frac{\Delta P_{H_2O,ein}}{rF_{ein} \cdot P_{H_2O}^{sat}(T)} \quad (3.9)$$

In der Tabelle A.3 des Anhangs ist für verschiedene Temperaturen und Gasbefeuchtungen die Regelgenauigkeit angegeben. Sie liegt im Bereich von $\pm 10\%$.

3.2 Labor-Brennstoffzelle

Der im vorherigen Kapitel vorgestellte Versuchsaufbau kann für PEFC-Laborzellen als auch für verschiedene PEFC-Stapel verwendet werden. Für die im nächsten und übernächsten Kapitel diskutierten Versuche wurde eine selbstkonstruierte Laborzelle mit einer aktiven Fläche von 25 cm^2 eingesetzt. Ihr Aufbau und die Einfahrprozedur sollen hier näher vorgestellt werden.

3.2.1 Aufbau und Materialien

Die verwendete Laborzelle hat einen einzelligen Aufbau mit temperierbaren Endplatten. Als Membran-Elektroden-Einheiten wird die Serie 56 der Fa. W.L. Gore & Associates GmbH eingesetzt. Dieses Produkt wurde speziell für den stationären Einsatz bei hohen Feuchten und Temperaturen bis 70°C entwickelt. Die Anodenseite ist entweder mit geträgertem Platin (Pt/C) oder mit einer geträgerten Platin-Ruthenium-Mischung (PtRu/C) erhältlich. Als Gasdiffusionsschicht wird beidseitig eine GDL 31 BC der Fa. SGL Technologies GmbH verwendet. Dieses Produkt hat eine vergleichsweise hohe Porosität und ist mit PTFE hydrophobiert. Auf der der MEA zugewandten Seite ist eine feinporöse Kohlenstoff-PTFE-Schicht aufgebracht. Nähere Spezifikationen der MEA und GDL sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Die Gasverteilerstrukturen sind mit einer Microfräse in 5 mm dicke BMA 5 Graphit-Komposit-Platten von SGL gefräst. Es wird beidseitig ein Einfachmäander verwendet. Eine Skizze mit den wichtigsten Maßen der Gasverteilerplatte ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Die Gase werden durch Bohrungen von hinten in die Gasverteilerstruktur eingeleitet. Die Mäander der Anode und Kathode sind gleich ausgerichtet¹⁰. Der Einlass für das Anoden- und Kathodengas befindet sich auf jeder Seite oben in den entgegengesetzten Ecken der aktiven Fläche.

¹⁰ Die Stege der Anoden- und Kathodenstruktur kreuzen sich nicht, sondern liegen übereinander.

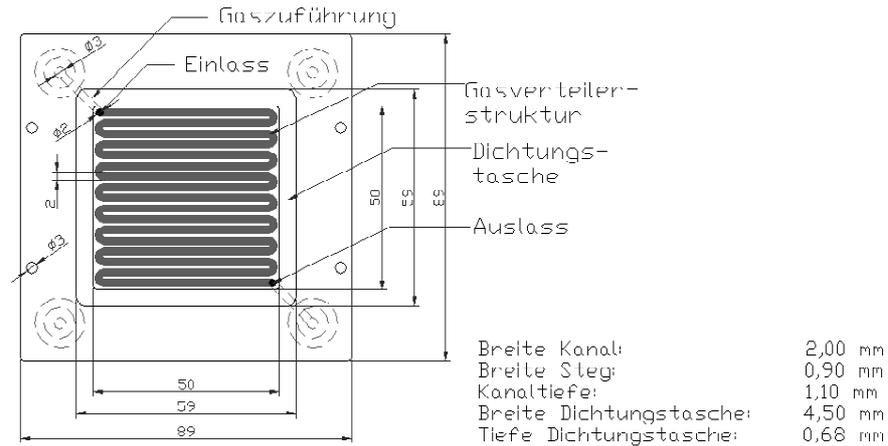


Abbildung 3.4: Skizze mit den wichtigsten Abmessungen der Gasverteilerstrukturplatte

Der Auslass befindet sich jeweils diagonal unten. Dadurch wird der Wasserabtransport erleichtert und der Ausbildung von Totzonen vorgebeugt. Der Kanal hat auf beiden Seiten eine Breite von 2 mm und eine Tiefe von 1,1 mm. Systematische Untersuchungen zum Zelldesign wurden nicht durchgeführt.

Tabelle 3.2: Verwendete Materialien für die Labor-Brennstoffzelle

Komponente	Material	Eigenschaften
MEA	Gore MEA 5620	Beladung Anode: 0,40 mg Pt/cm ² Beladung Kathode: 0,60 mg Pt/cm ²
	Gore MEA 5621	Beladung Anode: 0,45 mg PtRu/cm ² Beladung Kathode: 0,60 mg Pt/cm ²
	5620 / 5621	Dicke der Membran: jeweils 35 μm
GDL	SGL GDL 31 BC	Dicke: ≈ 280 ± 20 μm Porosität: 82% Hydrophobierung: 5 w% PTFE
Gasverteilerstrukturplatte	SGL BMA 5	Dicke: 5 mm Dichte: 130 lbs/ft ³ El. Widerstand: 500 μΩm (through plane)
Endplatte	Alplan 3.3547	Dicke: 20 mm

Anode und Kathode werden mit 3 mm breiten Flachdichtungen aus Viton gegen die MEA und gegen die Umgebung abgedichtet. Diese Flachdichtungen mit einer Anfangsdicke von 990 ± 15 μm umranden die aktive Fläche in Dichtungstaschen. Je nach Dicke der eingesetzten GDL muss die Tiefe der Dichtungstasche beim Fräsen angepasst werden.

Die Gasverteilerstrukturplatten sind mit M3-Senkkopfschrauben auf die temperierbaren Endplatten aus Aluminium befestigt. Für eine gute elektrische Kontaktierung befindet sich Sil-

berleitpaste zwischen beiden Materialien. Die Endplatten sind aus 20 mm dicken Alplan hergestellt. Miteinander verbundene Sacklochbohrungen im Inneren der Endplatte ermöglichen die Temperierung über ein Umwälzthermostat. Die elektrischen Anschlüsse der Lastkabel und der Senseleitungen zur Regelung der elektronischen Last befinden sich an den Endplatten. Die Gasverteilerplatten haben zusätzlich am Rand Bohrungen zur Messung der Zelltemperatur und -spannung. Die Sensekabel des Milliohmmeters sind ebenfalls an dieser Platte befestigt.

Neben der soeben vorgestellten Laborzelle wurde für den zweiten Versuchsstand eine vom Konzept gleiche Zelle verwendet. Sie hat eine identische Gasverteilerstruktur und ein leicht verändertes Abdichtungskonzept. Die Leistungscharakteristiken beider Laborzellen sind mit den vorgestellten Materialien deckungsgleich.

3.2.2 Montage und Einfahrprozedur

Jede MEA unterliegt im Betrieb einer gewissen Degradation, die sich durch die teilweise extremen Bedingungen während der Versuche schnell bemerkbar macht. Aus diesem Grunde mussten in regelmäßigen Abständen die MEA und die GDL's ausgetauscht werden. Der Zusammenbau mit neuen Materialien und die hier als Einfahren bezeichneten Schritte der Inbetriebnahme und Konditionierung erfolgte stets nach der gleichen Prozedur.

Zusammenbau

Nach dem Ausbau einer Zelle werden die Gasverteilerstrukturplatten und die Dichtungen mit Rotisol gereinigt. Sind die Dichtungen zu stark komprimiert, werden neue verwendet. Die mit dem Skalpell ausgeschnittenen MEA und GDL's werden für eine Versuchsreihe von der gleichen Charge verwendet, bei den GDL's wird beim Einbau auf eine gleichbleibende Ausrichtung der Fasern geachtet. Mit einem Drehmomentschlüssel werden die Schrauben definiert angezogen, so dass immer der gleiche Anpressdruck in der Zelle entsteht.

Inbetriebnahme

Die neu zusammengebaute Zelle wird in den Teststand eingebaut und nach folgenden Schema in Betrieb genommen:

1. Kontrolle der Impedanz Z der trockenen Zelle bei 1 kHz. Da Z bei dieser Frequenz vom ohmschen Widerstand der Membran dominiert wird, wird im Folgenden vom Widerstand R gesprochen.
2. Spülen mit 200 ml/min befeuchteter Luft (Kathode) und 200 ml/min befeuchteten Stickstoff (Anode) für 10 min, Kontrolle des Widerstandes.

3. Wechsel von befeuchteten N₂ auf befeuchtetes H₂ auf der Anodenseite, Spülen für 10 min und Kontrolle der Ruhespannung und des Widerstandes. Temperieren der Zelle und der Gasbefeuchter auf 25°C.
4. Erhöhen der Volumenströme auf 1000 ml/min Luft sowie 300 ml/min H₂ und Belasten der Zelle im potentiostatischen Modus für 30 min bei 600 mV und 30 min bei 300 mV.
5. Hochheizen des Systems auf 60°C und erneut für jeweils 30 min bei 600 und 300 mV belasten. Dieser Zyklus wird 3 Mal wiederholt.
6. Wechsel in den galvanostatischen Modus (500 ml/min Luft und 105 ml/min H₂) und Belastung der Zelle für 2 h mit 10 A (400 mA/cm²).
7. Aufnahme einer U/I-Kennlinie im galvanostatischen Modus.
8. Erneute Belastung bei 10 A (gewöhnlich über Nacht) und ca. 24 h nach Inbetriebnahme Aufnahme einer zweiten Kennlinie.

Die weitere Vorgehensweise variierte je nach den geplanten Versuchsreihen. I.d.R. dauerte die Einfahrprozedur 2 Tage, bevor mit den eigentlichen Experimenten begonnen wurde.

Aufnahme einer Kennlinie unter Standardbedingungen

Die Aufnahme einer U/i-Kennlinie dient zur Charakterisierung des Leistungsverhaltens einer PEFC. Sie wurde für diese Arbeit standardisiert, um Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Da neben der Zellspannung U häufig die Leistungsdichte p (Produkt aus U und i) und der Flächenwiderstand R^* (Produkt aus R und aktiver Fläche) über die Stromdichte i dargestellt werden, wird auch von einer Leistungscharakteristik gesprochen.

Jede Kennlinie wird im galvanostatischen Modus von kleinen zu großen Stromdichten aufgenommen. Auf der Anodenseite wird Wasserstoff mit einer Stöchiometrie von $\lambda_{H_2} = 1,5$ und auf der Kathodenseite Luft mit einer Stöchiometrie von $\lambda_{Luft} = 3,0$ zugeführt. In Kapitel 4.1 wird gezeigt, dass die Kennlinien mit $\lambda_{Luft} = 2,0$ und $\lambda_{Luft} = 3,0$ kaum Unterschiede aufweisen. Die Gase sind am Eintritt der Zelle mit Wasser gesättigt. Jeder Betriebspunkt einer Kennlinie wird 8 bis 10 min gehalten, damit sich ein Beharrungszustand in der Zelle ausbilden kann. Um eine schnelle Degradation der Zelle zu verhindern, wird i nur soweit erhöht, dass U nicht unter 300 mV sinkt. Die Betriebstemperatur ist im Standardfall 60°C. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Kennlinien dieser Arbeit unter Standardbedingungen aufgenommen.

Reproduzierbarkeit

Die mit der Einfahrprozedur erreichte Reproduzierbarkeit der Leistungscharakteristik ist beispielhaft für sechs verschiedene Testzellen in Abbildung 3.5 zu sehen. Als MEA wurde ent-

weder eine Gore MEA 5620 oder 5621 verwendet (in der Legende als "(20)" bzw. "(21)" bezeichnet).

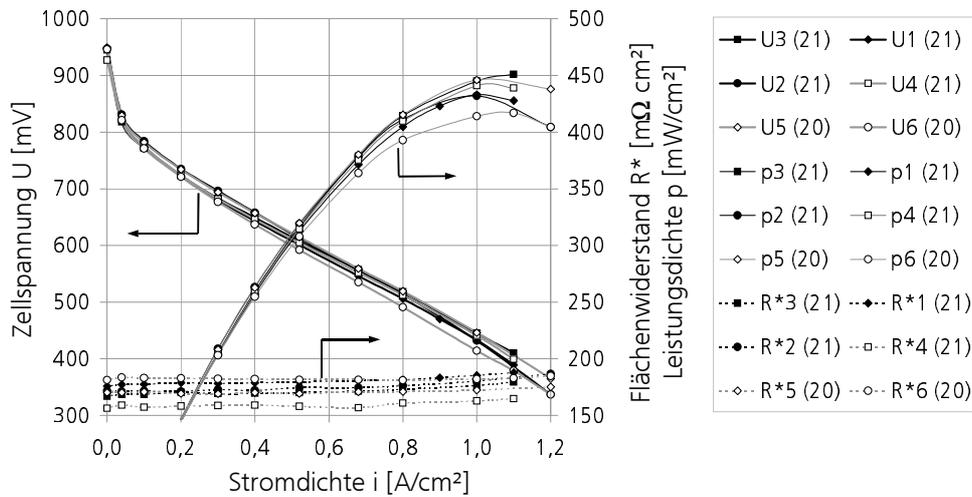


Abbildung 3.5: Vergleich der Leistungscharakteristiken verschiedener Testzellen bei 60°C nach der Einfahrprozedur. Im Diagramm sind pro Zelle 3 Charakteristiken abgebildet: Zellspannung U , Leistungsdichte p und Flächenwiderstand R^* .

Obwohl die Kennlinien mit unterschiedlichen Laborzellen in verschiedenen Testständen aufgenommen wurden, sind nur geringere Unterschiede in den Leistungscharakteristika sichtbar. Bis zu einer Stromdichte $i \approx 500 \text{ mA/cm}^2$ ist für p nur eine minimale Streuung feststellbar. Erst bei höheren Stromdichten treten leichte Unterschiede auf. In Tabelle 3.3 sind die Mittelwerte und die Standardabweichung für drei verschiedene Stromdichten angegeben.

Alle neu zusammengebauten Brennstoffzellen erreichen – unabhängig vom verwendeten Anodenkatalysator – eine maximale Leistungsdichte von $430 \text{ mW/cm}^2 \pm 30$ ($U \approx 420 \text{ mV}$)¹¹.

Als Referenzbetriebspunkt wird für diese Arbeit eine Stromdichte von 400 mA/cm^2 gewählt. Sie stellt die obere Grenze der Stromdichte i für den Betriebsbereich eines realen Brennstoffzellensystems dar. Die Zellspannung erreicht bei 60°C in diesem Punkt einen Wert von $640 \text{ mV} \pm 20$. Der Spannungswirkungsgrad ξ_U , siehe Gleichung 2.22, liegt damit bei ca. 50%¹².

Die Streuung des Flächenwiderstandes R^* in Abbildung 3.5 hat ihre Ursache wahrscheinlich in den Kontaktwiderständen der Anschlussklemmen. Der Widerstand R wird mit dem Milliohmmeter über vier Krokodilklemmen gemessen, wobei in dieser Arbeit auf einen Abgleich des Widerstandes in den Kabeln und den Klemmen verzichtet wurde. Werte für R liegen im Bereich von $6 \text{ m}\Omega$ bis $8 \text{ m}\Omega$. Der Kontaktwiderstand der Klemmen und der Kabel hat dabei einen Anteil von ca. $2 \text{ m}\Omega$ bis $3 \text{ m}\Omega$. Der wahre Innenwiderstand der Zelle ist also $50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bis $75 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ geringer als gemessen.

¹¹ Durch z.B. elektrochemische Aktivierung des Katalysators wurden z.T. auch höhere Leistungsdichten bis 500 mW/cm^2 erreicht.

¹² Auf Grund des Wirkungsgrads und der geringeren Degradation werden in der Anwendung Brennstoffzellensysteme bei noch höheren Spannungen betrieben.

Tabelle 3.3: Mittelwerte für U , p und R^* mit den dazugehörigen Standardabweichungen s für verschiedene i nach der Einfahrprozedur von sechs Laborzellen bei 60°C .

Stromdichte i [mA/cm ²]	Zellspannung		Leistungsdichte		Flächenwiderstand	
	\bar{U}	s	\bar{p}	s	\bar{R}^*	s
	[mV]		[mW/cm ²]		[mΩ cm ²]	
200	727	±6	146	±1	172	±9
400	648	±8	259	±3	172	±8
1000	435	±12	435	±12	177	±8

Elektrochemische Reinigung

Bei der Diskussion der Reproduzierbarkeit wurde bisher nur auf eine gleiche Behandlung der MEA nach dem Einbau geachtet. Unterschiede in der Kennlinie können aber auch durch unterschiedlich stark verunreinigter Elektroden (durch Herstellung, Lagerung, Einbau etc.) verursacht werden. In Abbildung 3.6 wird der Einfluss der elektrochemischen Reinigung auf die Leistungscharakteristik einer Zelle bei 60°C gezeigt. Zur Reinigung wurde der Elektrode mehrmals eine Potenzialrampe von 0,0 V bis 1,2 V aufgeprägt (mit einer Geschwindigkeit von 20 mV s^{-1}), so dass Verunreinigungen von der Oberfläche oxidiert wurden. Diese Methode dient normalerweise zur Charakterisierung der Elektrode und wird genauer in Kapitel 5 vorgestellt.

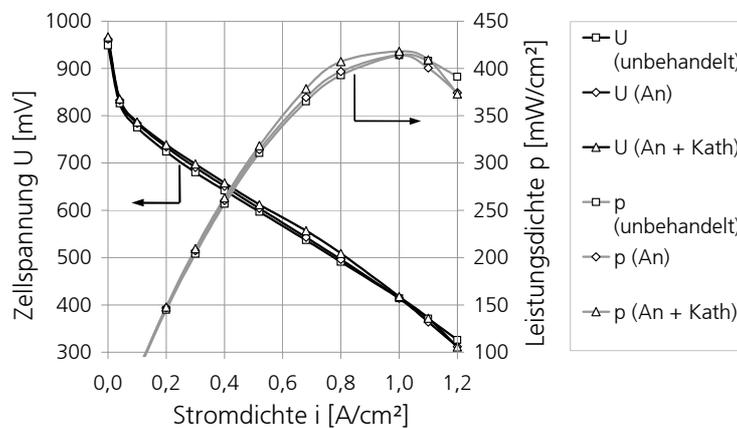


Abbildung 3.6: Vergleich der Leistungscharakteristiken vor und nach der elektrochemischen Reinigung bei 60°C (Kennlinie "unbehandelt" mit nicht gereinigter MEA, "An" nach Reinigung der Anode und "An + Kat" nach Reinigung beider Elektroden).

Es ist in der Abbildung zu sehen, dass die Reinigung nur eine minimale Verbesserung der Leistung bedingt. Durch die Säuberung der Kathode werden etwas größer Zuwächse in der Leistungsdichte erreicht. Insgesamt kann festgehalten werden, dass eine vorherige Reinigung der Elektroden nicht notwendig ist, weshalb im Weiteren darauf verzichtet wurde.

Kapitel 4

Leistungscharakteristik einer PEFC im Reformatgasbetrieb

In diesem Kapitel soll der Einfluss von Reformatgas auf das Betriebsverhalten einer PEFC behandelt werden. Ausgehend von den im Kapitel 2.2.2 definierten typischen Betriebsbedingungen für kleine stationäre Brennstoffzellensysteme werden die einzelnen Anteile Kohlenmonoxid, Stickstoff und Kohlendioxid untersucht und mit den Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Ein Schwerpunkt ist dabei der Einfluss der Gaskonzentration, der Gasbefeuchtung und der Betriebstemperatur auf die Leistungscharakteristik.

Alle Angaben zur Zusammensetzung des Anodengases beziehen sich in diesem und im nächsten Kapitel auf trockene Gase. Werden Kennlinien präsentiert, wurden diese – sofern nicht anders vermerkt – unter Standardbedingungen aufgenommen, siehe Kapitel 3.2.2.

4.1 Charakterisierung im H₂-Luft-Betrieb

Zuerst wird die Leistungscharakteristik einer PEFC im H₂-Luft-Betrieb vorgestellt. Sie dient als Referenzfall für die Untersuchungen im Reformatgasbetrieb.

4.1.1 Stöchiometrie und Feuchte

Gemäß den Standardbedingungen ist auf der Kathodenseite eine Stöchiometrie von $\lambda_{Luft} = 3,0$ vorgesehen. In Abbildung 4.2 zeigt sich der geringe Einfluss der Luft-Stöchiometrie auf die Kennlinien einer Gore MEA 5620 mit der verwendeten Laborzelle. Bei vollständiger Befeuchtung der Gase am Eintritt werden mit $\lambda_{Luft} = 2,0$ annähernd die gleichen Werte erreicht wie im Standardfall. Im Bereich höherer Stromdichten wird allerdings die Limitierung durch den Stofftransport schneller sichtbar.

Die Befeuchtung hat einen stärkeren Einfluss, wie ebenfalls aus Abbildung 4.2.a) hervorgeht. Sind die Gase zu 70% mit Wasserdampf gesättigt, ist die Membran nicht mehr vollständig befeuchtet und weist einen höheren Widerstand auf. Die Zellspannung liegt dadurch unterhalb

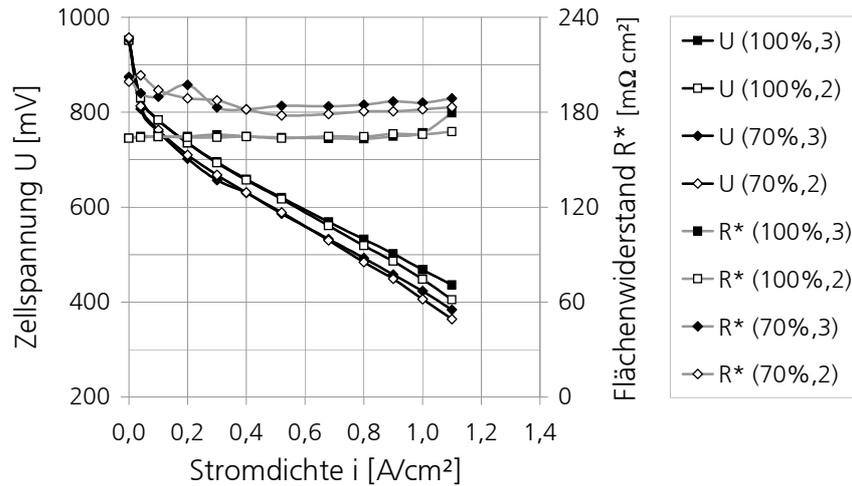


Abbildung 4.1: Einfluss der Feuchte und der Stöchiometrie auf das Leistungsverhalten einer Gore MEA 5620 ($T = 60^\circ\text{C}$)

der Werte für volle Befeuchtung. Für kleine Stromdichten führt die höhere Stöchiometrie zu einem stärkeren Austrocknen der Membran. Dieser Effekt wird egalisiert, wenn mehr Wasser produziert wird und die Zelle bei $\lambda_{Luft} = 2,0$ schneller flutet.

4.1.2 Temperatureinfluss

Wie aus Abbildung 4.2.b) ersichtlich wird, hat die Zelltemperatur einen deutlichen Einfluss auf das Betriebsverhalten. Je höher die Temperatur, desto besser die Leistungscharakteristik. Zum einen wird dies durch einen geringeren Widerstand verursacht. Wie in [18] und [115] gezeigt, steigt bei höherer Temperatur die Leitfähigkeit einer Nafion-Membran. Ähnliches kann auch für eine Gore-Membran angenommen werden. Des Weiteren spielt die bessere Reaktionskinetik eine Rolle.

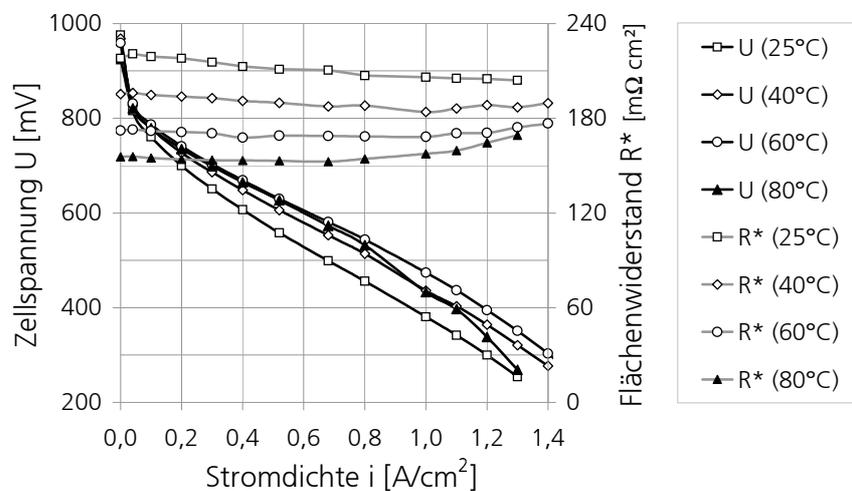


Abbildung 4.2: Einfluss der Betriebstemperatur auf das Leistungsverhalten einer Gore MEA 5620 ($rF_{ein} = 100\%$)

Interessant ist das in Abbildung 4.2.b) gezeigte, typische Verhalten einer PEFC bei 80°C und Umgebungsdruck. Obwohl der Zellwiderstand am geringsten ist, verläuft die U/i-Kennlinie unterhalb der 60°C-Kurve¹. Das starke Abfallen von U ab mittleren Stromdichten kann mit Problemen beim Stofftransport erklärt werden (Konzentrationsüberspannung η_K). Durch den hohen Partialdruck von Wasser im gesättigten Zustand bei 80°C wird die Diffusion des Eduktes an die Elektrode erschwert. Dieser Effekt entsteht hauptsächlich auf der Kathodenseite, da H_2 ein sehr gutes Diffusionsverhalten aufweist. Ferner sinkt durch den Partialdruck von Wasser die maximale O_2 -Konzentration an der Phasengrenzfläche. Bei Betrieb unter Überdruck kann dieser Nachteil kompensiert werden. Das Ergebnis zeigt, dass unabhängig von dem Problem des Wasserhaushaltes des gesamten Systemes (diskutiert in Kapitel 2.2.2) ein PEFC-Stapel nur bedingt im drucklosen Betrieb bei 80°C betrieben werden kann. BZ-Heizgeräte, bei denen ein druckloser Betrieb angestrebt wird, sind damit auf $< 80^\circ\text{C}$ beschränkt.

Das Ansteigen des Flächenwiderstands bei höherer Stromdichte stammt wahrscheinlich von einem Austrocknen der Membran auf der Anodenseite und wird u.a. in [18] beschrieben. Durch den starken elektroosmotischen Wassertransport, siehe Kapitel 2.3, stellt sich ein Konzentrationsgradient von Wasser über die Membran ein, der bei hohen Stromdichten nicht mehr durch die Rückdiffusion kompensiert werden kann. Da bei erhöhter Temperatur Wassermangel zu einem stärkeren Austrocknen der Membran führt, ist dieser Effekt mit steigender Temperatur signifikanter in Abbildung 4.2.b) zu sehen.

4.2 Verdünnung von H_2

Die thermodynamische Auswirkung der Verdünnung von H_2 mit N_2 auf die reversible Ruhespannung ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{H_2, N_2} von der Temperatur wird aus Tabelle 2.5 ersichtlich.

Experimentelle Ergebnisse zur N_2 -Verdünnung sind in Abbildung 4.3 zu sehen. Bei konstanten Stromdichten von 400, 800 und 1200 mA/cm² wurde bei unveränderlichen H_2 -Fluss schrittweise die N_2 -Konzentration von 0 auf 80 vol% erhöht. Diese Versuchsreihe wurde bei einer Zelltemperatur von 25, 50 und 70°C und vollständiger Sättigung der Gase mit Wasserdampf durchgeführt. Auf der Ordinatenachse ist eine relative Spannung U_{rel} aufgetragen. Sie ist der Quotient aus der Zellspannung $U_{H_2+N_2}$ bei einer bestimmten Verdünnung und der Zellspannung U_{H_2} im reinen Wasserstoff-Betrieb:

$$U_{rel} = \frac{U_{H_2+N_2}}{U_{H_2}} \quad (4.1)$$

Für hohe Stromdichten und tiefe Temperaturen erreicht U_{rel} die kleinsten Werte. In diesem Fall ist die Diffusion am schlechtesten, wie auch aus Tabelle 2.5 hervorgeht. Dabei muss

¹ Die Fa. Gore gibt als optimale Temperatur im drucklosen Betrieb 70°C an.

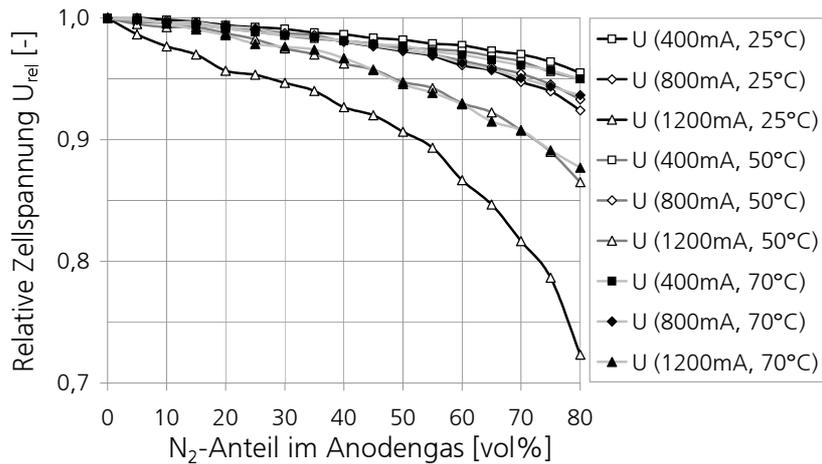


Abbildung 4.3: Einfluss der N_2 -Verdünnung auf die relative Zellspannung bei verschiedenen Temperaturen (25, 50, 70 °C) und Stromdichten (400, 800, 1200 mA/cm²), Gore MEA 5620

aber beachtet werden, dass bei hohen Stromdichten der Bezugswert U_{H_2} der Zellspannung am kleinsten ist. Bei hohen Temperaturen wird die Diffusion besser, allerdings erhöht sich auch der Sättigungsdampfdruck von Wasser und die Wasserstoffkonzentration wird geringer. Beide Effekte scheinen sich gegenseitig aufzuheben, siehe Abbildung 4.3. In Tabelle 4.1 sind die absoluten Spannungsabfälle dU zusammengestellt. Sie stimmen mit experimentellen Werten aus der Literatur überein, [32, 102].

Tabelle 4.1: Spannungsabnahme dU bei Zumischung von N_2 in H_2 für verschiedene Stromdichten und Temperaturen

Temperatur T	25 °C			50 °C			75 °C		
Stromdichte i [mA/cm ²]	400	800	1200	400	800	1200	400	800	1200
N_2 -Anteil	dU [mV]			dU [mV]			dU [mV]		
10 vol%	1	1	7	3	2	3	3	2	2
25 vol%	5	5	14	8	5	7	8	5	9
50 vol%	12	14	28	17	15	21	16	15	23
75 vol%	24	31	64	31	31	44	30	32	46

Fazit

Insgesamt zeigt die H_2 -Verdünnung mit N_2 nur geringe Auswirkungen auf die Leistungscharakteristik einer PEFC. Der gemessene Spannungsabfall ist nur wenig größer als es durch die Thermodynamik vorhergesagt wird, vergleiche mit Tabelle 2.1 auf Seite 7. Dies ist vor allem auf das gute Diffusionsverhalten und auf die schnelle Kinetik der HOR an der Elektrode zurückzuführen.

4.3 CO-Vergiftung der Anodenelektrode

In Kapitel 2.4.1 wurde anhand der Literatur die Auswirkung von CO diskutiert und entsprechende Gegenmaßnahmen genannt. In diesem Kapitel werden eigene Messungen vorgestellt und der Einfluss verschiedener Betriebsparameter quantifiziert. Diese Messungen dienen u.a. auch für einen Vergleich mit den Ergebnissen der CO₂-Messungen.

4.3.1 Einfluss der Konzentration

Bei konstanter Temperatur ist die Konzentration von CO im Reformat der entscheidende Betriebsparameter für die erreichbare Leistungsdichte einer PEFC. In Abbildung 4.4 sind die Auswirkungen verschiedener Konzentrationen auf Pt/C- und PtRu/C-Katalysatoren zu sehen. Die Zellen wurden vor Aufnahme der U/i-Kennlinie bei einer Stromdichte von 400 mA/cm² mit der entsprechenden CO-Konzentration für 2,5 h vergiftet, so dass sich eine konstante Zellspannung einstellen konnte. Der zeitliche Verlauf dieser Vergiftung ist in Abbildung 4.5 abgebildet. In diesem Diagramm wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ von reinem H₂ auf mit CO kontaminiertes H₂ gewechselt. Alle Kennlinien sind bei 60°C unter Standardbedingungen aufgenommen.

Der Verlauf der U/i-Kennlinien für einen Pt/C-Katalysator in Abbildung 4.4 entspricht den bisherigen Resultaten in der Literatur, z.B. [32]. Es können 3 Bereiche unterschieden werden:

1. Bei sehr kleinen Stromdichten ist der Leistungsverlust trotz CO-Vergiftung sehr klein gegenüber dem reinem H₂-Betrieb. Da die CO-Bedeckung auf Pt/C nicht vollständig ist, kann die HOR in Löchern der Adsorbatschicht stattfinden. Die hohen Umsatzraten der HOR bedingen nur einen kleinen Spannungsabfall.
2. Ab einer kritischen Stromdichte i_{krit} (vergleiche mit Kapitel 2.4.1) kommt es zu einem starken Spannungsabfall, siehe z.B. $i > 0,12 \text{ A/cm}^2$ des Verlaufs $U(50 \text{ ppm})$ in Abbildung 4.4.a). Die Chemisorption von H₂ in den Löchern wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.
3. Im Fall $i > i_{krit}$ kann der geforderte Umsatz von H₂ nur durch die Schaffung zusätzlicher freier Katalysatorstellen für die HOR ermöglicht werden. Aus diesem Grunde muss sich die Überspannung der Anodenelektrode drastisch erhöhen, bis das adsorbierte CO elektrooxidiert werden kann. Daraus resultiert eine sehr geringe Zellspannung. Der Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 2.4.1 diskutiert.

Für PtRu/C sind die 3 Bereiche in Abbildung 4.4.b) nicht deutlich sichtbar. Prinzipiell gelten aber auch für diesen Katalysator die gleichen Zusammenhänge, wenn die CO-Konzentration ausreichend groß ist. In dem Verlauf der (200 ppm)-Kennlinie ist dies ansatzweise zu sehen.

Die Diagramme zeigen außerdem einen erhöhten Zellwiderstand, wenn die Elektrode mit CO vergiftet ist. Die Erhöhung scheint vom Vergiftungsgrad abhängig zu sein. Dieser Effekt

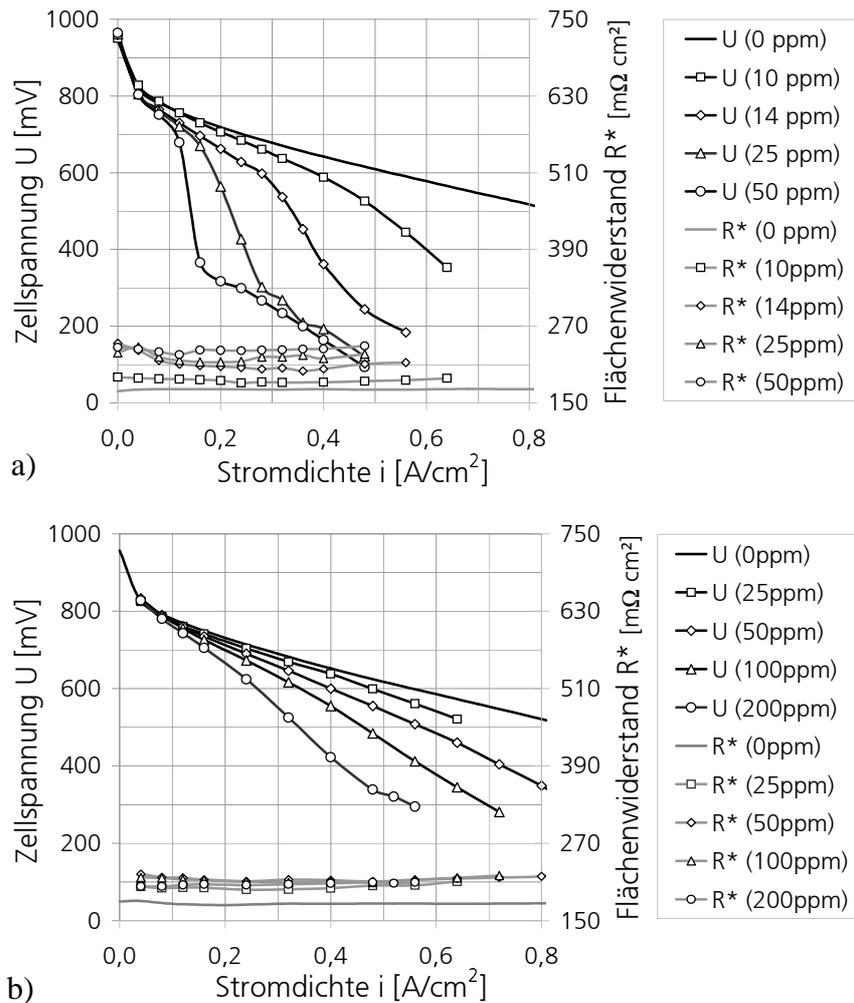


Abbildung 4.4: U/i -Kennlinien nach Vergiftung einer Pt/C-Elektrode (a) bzw. einer PtRu/C-Elektrode (b) bei verschiedenen CO-Konzentrationen und einer Zelltemperatur von 60°C

ist aus der Literatur nicht bekannt. Offensichtlich ist die Erhöhung des Zellwiderstands von der Blockierung der Elektrodenoberfläche abhängig, da ein ähnliches Verhalten auch für die CO_2 -Vergiftung gefunden wurde, siehe Kapitel 4.4. Um den Zusammenhang aufzuklären, sind allerdings weiterführende Messungen notwendig.

Es zeigt sich, dass auch bei kleinsten CO-Konzentrationen Pt/C-Katalysatoren keine CO-Toleranz aufweisen, wenn die Definition von Seite 28 herangezogen wird. Werden Spannungsverluste von maximal 10% toleriert, ergibt sich bei $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ eine CO-Toleranz von 10 ppm. Der Einsatz von PtRu/C-Katalysatoren erhöht die CO-Toleranz auf 50 ppm. Unter der Annahme, dass nur die Überspannungen der Anode und der erhöhte Widerstand zur Absenkung der Zellspannung beitragen, sind in Tabelle 4.2 die anodischen Überspannungen für 3 verschiedene Stromdichten zusammengefasst.

Ist die CO-Konzentration in der Gasphase größer als 150 ppm, kann die Zellspannung anfangen zu schwingen, siehe (250 ppm)-Zeitverlauf in Abbildung 4.5. Im Mittel erhöht sich dadurch die Zellspannung leicht. Aus der Literatur ist dieser Effekt bekannt [32, 82]. Es wird

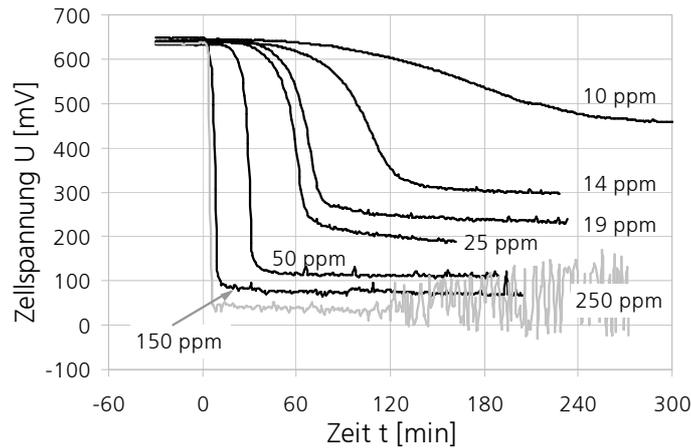


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf der CO-Vergiftung einer Gore MEA 5620 mit verschiedenen CO-Konzentrationen (Zelltemperatur: 60°C, $r_{Fein} = 75\%$)

Tabelle 4.2: Überspannungen der Anodenseite in [mV] für verschiedene CO-Konzentrationen bei 3 Stromdichten (Vergleich von Pt/C und PtRu/C-Katalysatoren bei 60°C)

Stromdichte i [mA/cm ²]	100		200		400	
	Pt/C	PtRu/C	Pt/C	PtRu/C	Pt/C	PtRu/C
10 ppm	2	–	13	–	54	–
14 ppm	21	–	57	–	80	–
25 ppm	28	6	155	8	449	14
50 ppm	54	4	402	18	478	52
100 ppm	–	8	–	29	–	97
200 ppm	–	19	–	66	–	229

vermutet, dass bei Erreichen des CO-Oxidationspotenzials die HOR an den frei werdenden Katalysatorstellen wieder einsetzt und dadurch U schnell ansteigt. Durch den hohen Partialdruck von CO können jedoch CO-Moleküle ebenfalls schnell adsorbieren, so dass U sofort wieder fällt. An der Oberfläche stellt sich ein dynamischer Wechsel ein.

4.3.2 Einfluss der Betriebstemperatur

Der Einfluss der Betriebstemperatur auf die CO-Vergiftung soll nur kurz aufgegriffen werden. Bereits in Kapitel 2.4.1 wurde das Thema diskutiert. Temperaturen deutlich über 100°C würden eine ausreichende CO-Toleranz von Pt/C-Katalysatoren ermöglichen, so dass z.B. auf eine CO-Feinreinigung verzichtet werden könnte. Für die hier betrachteten PEFC-Systeme mit Temperaturen bis 60°C verbessert sich die CO-Toleranz aber nicht ausreichend. Abbildung 4.6 zeigt die Auswirkung höherer Temperaturen auf die Vergiftung mit 50 ppm CO für einen Pt/C-Katalysator. Bei einer Betriebstemperatur von 60°C ist die CO-Toleranz bei

$i = 80 \text{ mA/cm}^2$ noch gegeben. Tiefere Temperaturen bedeuten eine deutlich schlechtere Toleranz. Bei Umgebungstemperatur beginnt die Zellspannung bereits bei $i = 240 \text{ mA/cm}^2$ zu oszillieren, weshalb die Spannung dort im Mittel wieder steigt.

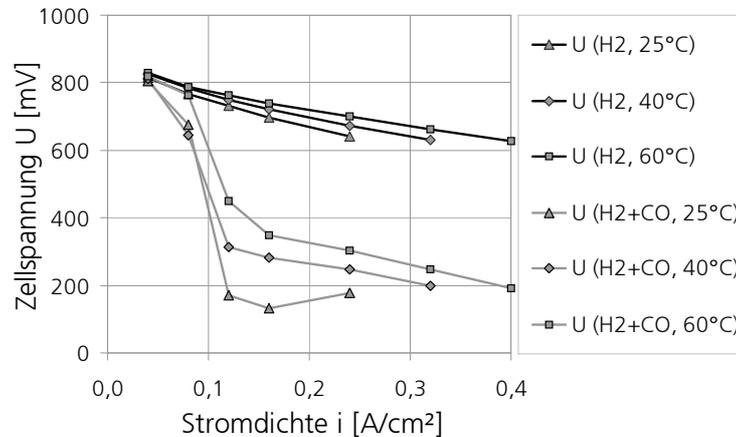


Abbildung 4.6: Vergleich von U/i -Kennlinien einer Gore MEA 5620 mit reinem und kontaminiertem H_2 (50 ppm CO) bei verschiedenen Zelltemperaturen. Kennlinien mit CO wurden nach 2,5 h Vergiftung bei $i = 240 \text{ mA/cm}^2$ (25°C und 40°C) bzw. bei $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ (60°C) aufgenommen.

4.3.3 Einfluss der Gasbefeuchtung

In Kapitel 2.4.1 wurde der Einfluss der Befeuchtung des Reformats auf die CO-Toleranz noch nicht betrachtet. Untersuchungen zu diesem Thema sind bislang nur von [48] für PtRu/C-Katalysatoren bekannt. Demnach nimmt die CO-Vergiftung zu, sobald die Anode auszutrocknen droht. Als Forderung werden deshalb übersättigte Restgase am Auslass der Anode formuliert (in [48] ist der Wassergehalt der Gase am Austritt analog zur Gleichung 2.23 auf Seite 24 definiert). Obwohl in [48] keine Gründe für den Einfluss der Gasbefeuchtung genannt werden, sind die kleineren Überspannungen bei hohen Feuchten mit der Verfügbarkeit sauerstoffhaltiger Spezies erklärbar. Die Versuche wurden mit einer CO-Konzentration von 100 ppm und bei einer Stromdichte von $i = 500 \text{ mA/cm}^2$ durchgeführt. Mit diesen Randbedingungen ergeben sich bei $T = 80^\circ\text{C}$ Spannungsabfälle von ca. 200 mV. Da somit der Betriebspunkt bei $i > i_{krit}$ liegt, müssen nach Gleichung 2.30 und 2.31 durch Elektrooxidation freie Stellen für die HOR geschaffen werden. Bei Wassermangel in der Membran wird dies behindert.

Des Weiteren kann sich bei ungesättigten Verhältnissen auf der Anodenseite auch die elektrochemisch aktive Fläche verringern, da die Membran schrumpft. Wird die Zelle im galvanostatischen Modus betrieben, bleiben bei einem konstanten CO-Bedeckungsgrad weniger aktive Stellen für die HOR frei und es muss sich eine größere Überspannung aufbauen.

Eigene Messergebnisse werden in der Abbildung 4.7 vorgestellt. Die Gasbefeuchtung wird analog zu [48] als Befeuchtungsgrad angegeben und entspricht der Gleichung 2.23. Der Be-

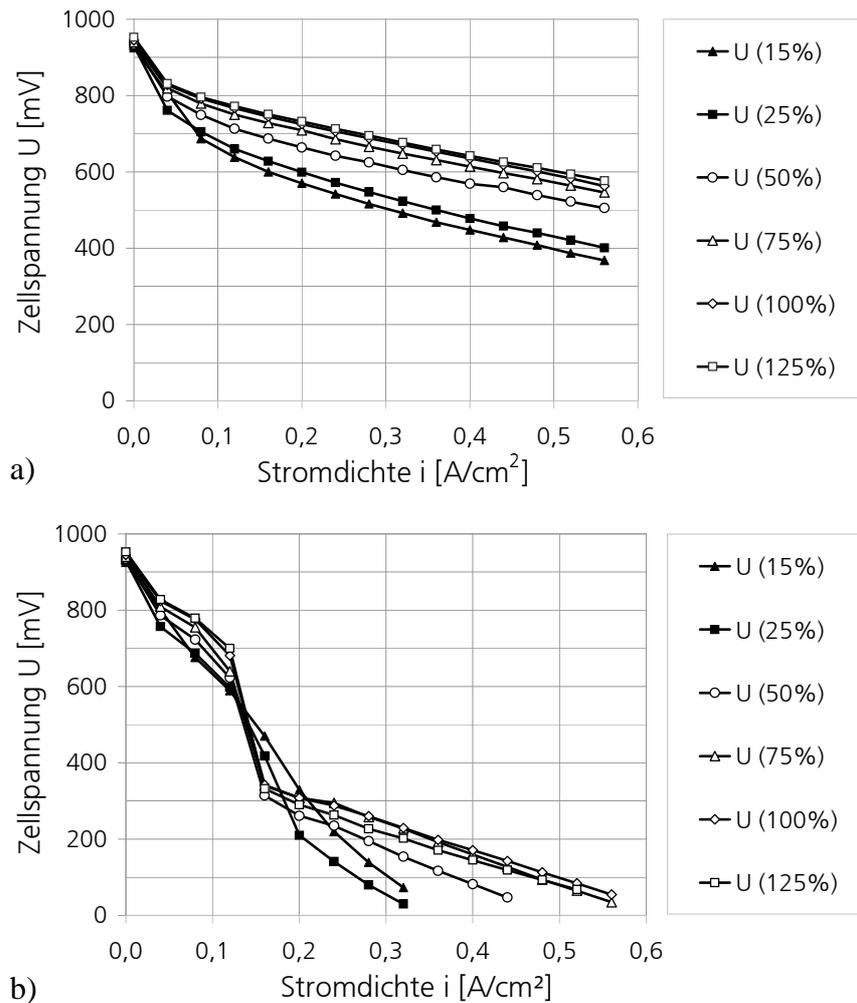


Abbildung 4.7: Einfluss des Befeuchtungsgrades der Reaktanden auf das Leistungsverhalten einer Gore MEA 5620 (Anoden- und Kathodengas wurden bei gleicher Wassertemperatur befeuchtet). Vergleich von reinem H_2 (a) und mit 50 ppm CO kontaminiertem H_2 (b). Zelltemperatur: $60^\circ C$.

feuchtungsgrad des Gases ist definiert als das Verhältnis vom Partialdruck P_{H_2O} des Wassers am Taupunkt und dem Sättigungsdampfdruck $P_{H_2O}^{sat}$ bei Zelltemperatur:

$$\text{Befeuchtungsgrad} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}} \text{ in } [\%] \quad (4.2)$$

Werte $> 100\%$ bedeuten, dass die Gase übersättigt und zweiphasig in die Zelle geleitet werden. Anoden- und Kathodengas wurden bei der gleichen Wassertemperatur befeuchtet. Nach jeder Aufnahme der Kennlinie mit reinem H_2 , siehe Abbildung 4.7.a), wurde die Zelle bei $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ für 3 h mit 50 ppm CO vergiftet. Anschließend wurde unter Beibehaltung der CO-Konzentration erneut eine Kennlinie aufgenommen, siehe Abbildung 4.7.b), und die Anode durch Air-Bleed gereinigt. Obwohl in a) und b) bei geringer Befeuchtung der Gase eindeutig schlechtere Ergebnisse erzielt werden, ist die Tendenz bei mit CO kontaminiertem Wasserstoff nicht eindeutig, wie ein Vergleich der Kennlinie für 15% und 25% zeigt.

Dieses nicht eindeutige Verhalten ist auch in Abbildung 4.8 wiederzufinden. In diesem Dia-

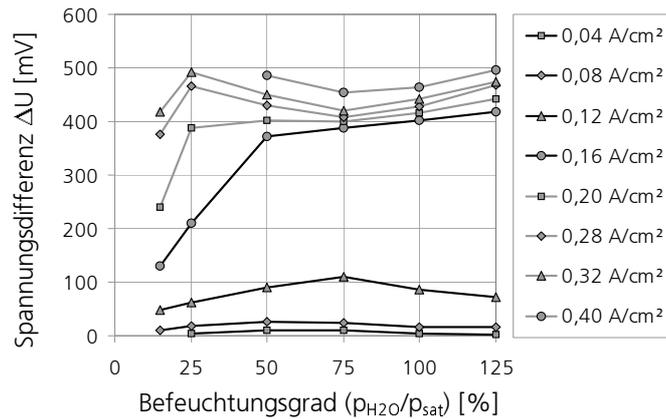


Abbildung 4.8: Auftragung der Spannungsdifferenz $\Delta U = U_{H_2} - U_{H_2+CO}$ der obigen Messreihen mit einer Gore MEA 5620 über den Befeuchtungsgrad für verschiedene Stromdichten

gramm ist die Spannungsdifferenz $\Delta U = U_{H_2} - U_{H_2+CO}$ beider Kennlinien aus Abbildung 4.7 über den Befeuchtungsgrad für verschiedene Stromdichten aufgetragen. Trotzdem ist zu erkennen, dass für $i < i_{krit}$ die Gasbefeuchtung keinen signifikanten Einfluss auf die CO-Vergiftung hat. Ab einer Stromdichte von $i = 160 \text{ mA/cm}^2$ steigt ΔU stark an, allerdings ohne eine eindeutige Tendenz mit zunehmender Stromdichte bzw. Gasbefeuchtung aufzuweisen.

Die gleiche Versuchsreihe wurde mit einer Gore MEA 5621 durchgeführt. Um eine Auswirkung des Kohlenmonoxids zu sehen, wurde allerdings eine höhere Konzentration von 100 ppm gewählt. In Abbildung 4.9 wird das entsprechende Diagramm zur Abbildung 4.8 präsentiert. Die Ergebnisse sind eindeutiger: Bei geringer Gasbefeuchtung weist die Elektrode eine schlechtere CO-Verträglichkeit auf. Dieser Zusammenhang ergibt sich für alle Stromdichten. Des Weiteren nimmt mit steigender Stromdichte die Spannungsdifferenz ΔU kontinuierlich zu. In Abbildung 4.4 wurde für einen PtRu/C-Katalysator bereits gezeigt, dass ein sprunghafter Abfall der Spannung bei den gewählten Konzentrationen nicht auftritt.

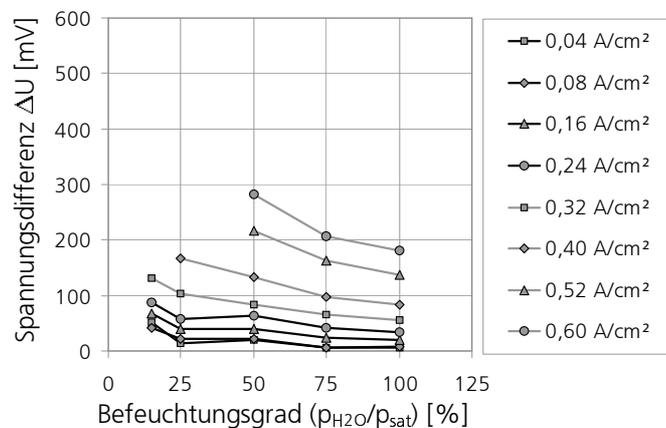


Abbildung 4.9: Auftragung der Spannungsdifferenz $\Delta U = U_{H_2} - U_{H_2+CO}$ über den Befeuchtungsgrad für verschiedene Stromdichten als Resultat der Versuche mit einer Gore MEA 5621

Fazit zu den Versuchen mit CO-Vergiftung

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur CO-Vergiftung bestätigen im Wesentlichen die bekannten Resultate aus der Literatur. Auch MEA's der Firma Gore weisen eine starke Anfälligkeit gegenüber CO auf. Für stationäre PEFC-Systeme mit den hier angewandten Randbedingungen bedeutet dies nach wie vor die Unverzichtbarkeit auf eine effektive Feinreinigungsstufe nach der Reformierung.

Der Einfluss der Gasbefeuchtung auf die CO-Verträglichkeit konnte nicht eindeutig geklärt werden. In Zusammenhang mit der Bestätigung der wenigen Resultaten aus der Literatur für PtRu/C-Katalysatoren wird aber von einer solchen Abhängigkeit ausgegangen.

4.4 Auswirkung von CO₂ im Reformat

Wie aus der Literatur bekannt ist, wirkt CO₂ zum einen als leichtes Katalysatorgift und zum anderen verdünnt es die H₂-Konzentration, siehe Kapitel 2.4. In diesem Kapitel soll ein umfassender Überblick zu den Auswirkungen von CO₂ im Reformat gegeben werden. Dazu werden u.a. die Parameter Konzentration, Stromdichte, Temperatur und Gasbefeuchtung variiert. Des Weiteren wird die Reversibilität der Vergiftung untersucht und CO₂ mit N₂ und CO verglichen. Sofern in den Kapiteln nicht anders angegeben, hat CO₂ bei der Vergiftung immer einen Anteil von 25 vol% im Anodengas. Die Zelltemperatur beträgt im Standardfall 60°C und die Gase sind beidseitig mit Wasser gesättigt. I.d.R. wird die Elektrode bei $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ vergiftet.

4.4.1 Einfluss der Konzentration

Typische Konzentrationen von CO₂ im Reformat liegen zwischen 20 und 25 vol%, bezogen auf das trockene Volumen des Reformats. Abbildung 4.10 zeigt im Vergleich den Einfluss verschiedener CO₂-Konzentrationen auf die Leistungscharakteristiken einer Gore MEA 5620 und MEA 5621. Dazu wurde vor der Aufnahme einer Kennlinie die Anodenelektrode bei einer konstanten Stromdichte von $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ für 2,5 h mit CO₂ vergiftet (Wechsel von reinem H₂ auf mit CO₂ kontaminierten H₂). Es zeigt sich auch für hohe CO₂-Konzentrationen nur ein leichter Vergiftungseffekt bei 60°C. Erst bei hohen Stromdichten $i > 1000 \text{ mA/cm}^2$ kommt es zu deutlichen Verlusten, die aber auch durch Stofftransportprobleme verursacht werden können. Verglichen mit der Literatur werden nur in [89, 102] ähnlich geringe Verluste durch CO₂ gezeigt. In [10, 17, 32] und [111] wird von stärkeren Leistungsverlusten durch CO₂ berichtet, siehe Kapitel 2.4.3.

Beide Versuchsreihen wurden direkt nach der Konditionierung durchgeführt. Degradation der Anodenelektrode kann damit zu diesem Zeitpunkt ausgeschlossen werden. Die Span-

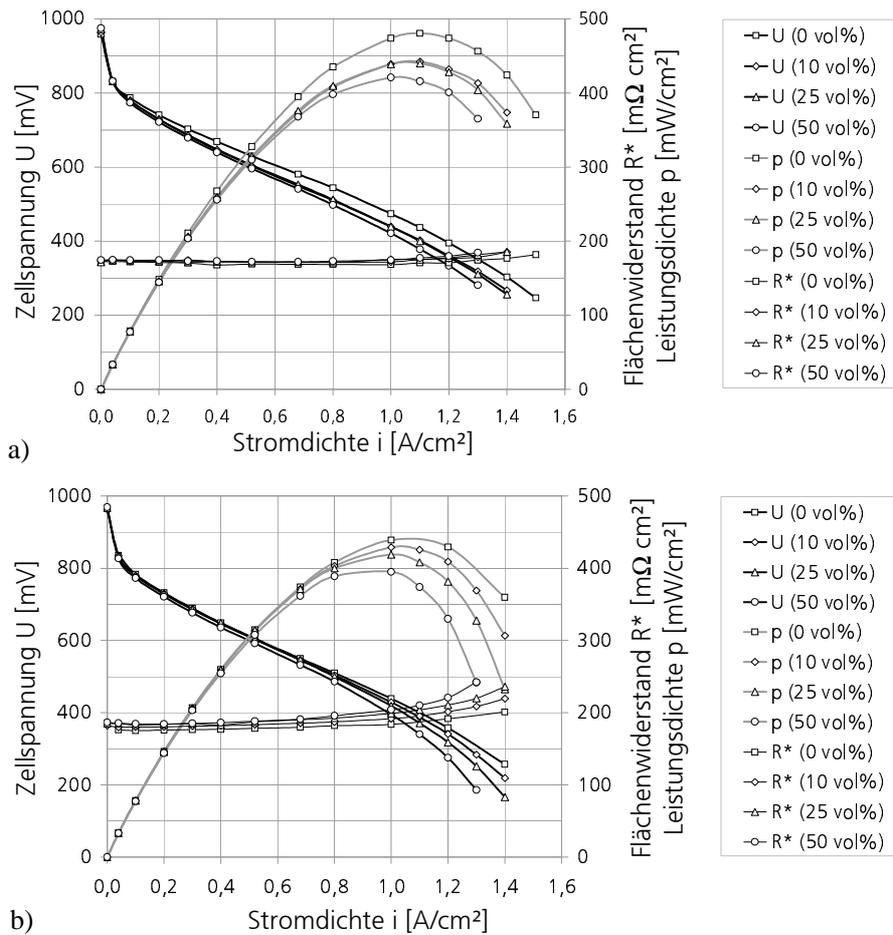


Abbildung 4.10: U/i -Kennlinien einer Gore MEA 5620 (a) und einer Gore MEA 5621 (b) mit verschiedenen CO_2 -Konzentrationen (0, 10, 25 und 50 vol%) bei $T = 60^\circ\text{C}$

nungsabfälle des PtRu/C-Katalysators sind etwas kleiner. Dies deutet auf eine geringere Anfälligkeit des PtRu/C-Katalysator hin.

4.4.2 Zeitlicher Verlauf der CO_2 -Vergiftung und -Entgiftung

Auch hohe CO_2 -Konzentrationen verursachen nur einen geringen Spannungsabfall, wie Abbildung 4.10 deutlich macht. Es besteht daher die Gefahr, dass Auswirkungen von CO_2 durch andere Effekte überlagert werden, oder dass eine unterschiedliche Vorbehandlung der Elektroden zu nicht vergleichbaren Ergebnissen führt. Deshalb soll hier die wiederholte Vergiftung mit CO_2 und der Einfluss inerter Adsorbate untersucht werden.

In Abbildung 4.11 wird der Verlauf der Zellspannung während und nach mehreren CO_2 -Vergiftungen bei $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ gezeigt. Vor Beginn der ersten Vergiftung wurde die Elektrode elektrochemisch gereinigt². Dadurch ist die Elektrode aktiviert, was sich in einer hohen Zellspannung äußert (Bezeichnung "U (nach CV)"). Adsorbate auf der Oberfläche können ausgeschlossen werden. Nachdem zum Zeitpunkt $t = 0$ CO_2 auf die Anodenseite zugemischt

² Reinigung mittels Zyklovoltammetrie, siehe Kapitel 5.

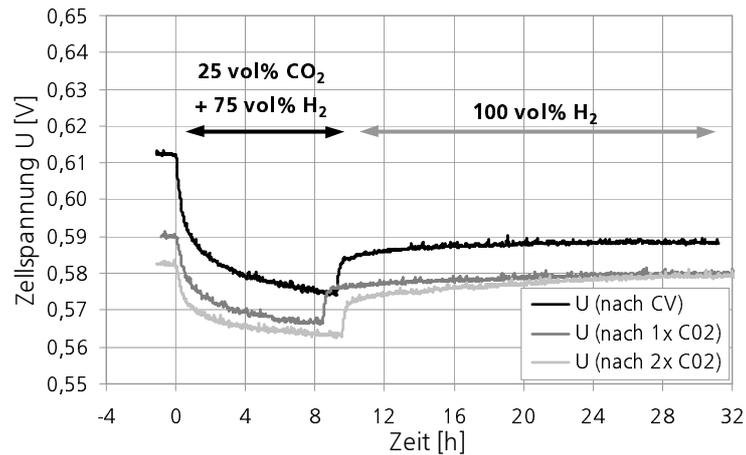


Abbildung 4.11: Mehrmalige Vergiftung der Anode mit 25 vol% CO_2 für ca. 9 h und anschließende Entgiftung ($T = 25^\circ\text{C}$, $i = 400 \text{ mA/cm}^2$, Gore MEA 5620). Die 1. Vergiftung erfolgte nach der elektrochemischen Reinigung der Elektrode. Die 2. und 3. Vergiftung wurde ohne vorherige Reinigung durchgeführt.

wird, sinkt die Zellspannung ab. Der erste sprunghafte Abfall ist dem Verdünnungseffekt zuzuordnen. Danach setzt eine langsame Vergiftung der Elektrode ein. Auch nach mehreren Stunden ist noch ein Driften von U zu beobachten. Nach Abschaltung der CO_2 -Zumischung nach ungefähr 9 h steigt zuerst U wieder sprunghaft an (Verdünnungseffekt). Es folgt ein langsamer Anstieg von U , welcher durch die allmähliche Desorption der Adsorbate erklärt werden kann. Aber auch nach 24 h erreicht U nicht wieder seinen ursprünglichen Wert. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass die Oberfläche z.T. noch durch Adsorbate blockiert wird, die unter den Bedingungen des H_2 -Betriebs inert sind und nicht oxidiert werden können.

Eine erneute Vergiftung der Elektrode zeigt der zweite Zeitverlauf ("U (nach 1x CO_2)"). Auch hier erreicht U nach 24 h Entgiftung nicht wieder seinen Ausgangswert. Es müssen sich noch mehr inerte Adsorbate auf der Oberfläche befinden. Während der dritten Vergiftung macht sich eine Sättigung bemerkbar. Vor als auch nach der Vergiftung stellt sich die gleiche Zellspannung ein. Da diese unterhalb von U einer sauberen Elektrode liegt, muss eine gewisse Menge an Adsorbaten am Katalysator haften bleiben. Wie eine anschließende elektrochemische Reinigung zeigte, ist dieser Effekt keine irreversible Vergiftung, da durch Erhöhung des Anodenpotenzials die Adsorbate elektrooxidiert werden und desorbieren. Die dann folgende Wiederholung der CO_2 -Vergiftung³ resultierte in einem zur 1. Vergiftung identischen Verlauf.

Ein ähnliches Verhalten bei mehrmaliger Vergiftung zeigt auch ein PtRu/C-Katalysator der Gore MEA 5621. Ein entsprechendes Diagramm ist im Anhang A.5 zu finden.

Die Abhängigkeit der CO_2 -Vergiftung von der Vorbehandlung der Elektrode findet sich auch

³ Aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 4.11 dargestellt.

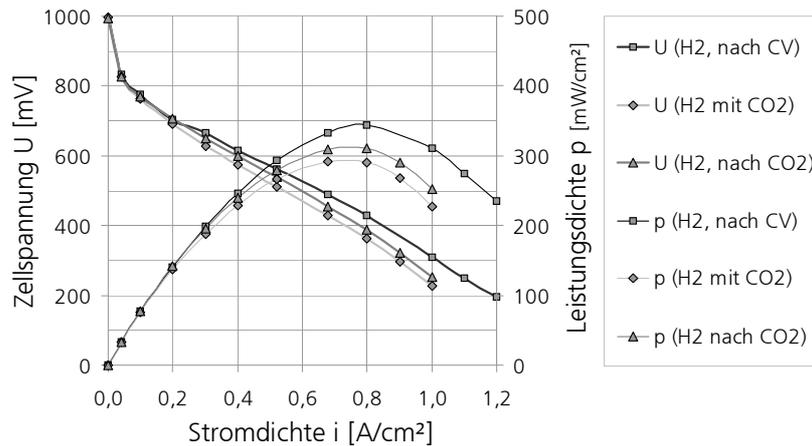


Abbildung 4.12: Vergleich von U/i -Kennlinien vor und nach einer CO_2 -Vergiftung bei 25°C (Gore MEA 5620). Kennlinie "H₂, nach CV" wurde direkt nach Reinigung der Elektrode aufgenommen, "H₂ mit CO₂" nach der Vergiftung mit CO_2 und "H₂, nach CO₂" nach der Entgiftung mit noch ungereinigter Elektrode.

in Abbildung 4.12 wieder. Für den Betrieb mit reinem H_2 liegt die U/i -Kennlinie "U (H₂, nach CV)" der sauberen Elektrode deutlich über der Kennlinie "U (H₂, nach CO₂)" der nicht gereinigten Elektrode. Mit CO_2 im Anodengas wird die Elektrode stärker vergiftet und das Leistungsverhalten entsprechend schlechter, siehe "U (H₂ mit CO₂)". Auch hier sind die Ergebnisse für eine identische Messreihe mit einer Gore MEA 5621 im Anhang zu finden. Durch Vergleich der Abbildung 4.12 mit der Abbildung A.8 kann der Schluss gezogen werden, dass bei einem PtRu/C-Katalysator nach der Entgiftung weniger Adsorbate an der Oberfläche verbleiben. Bei dieser Elektrode liegt die Kennlinie "U (H₂, nach CO₂)" näher an der Kennlinie (H₂, nach CV)".

Aus diesen Versuchen wird der Einfluss des Zustandes der Elektrode vor der Vergiftung deutlich. Sollen verschiedene Messungen miteinander verglichen werden, müssen die Elektroden eine gleiche Vorbehandlung erfahren.

4.4.3 Einfluss der Stromdichte

Die bisherigen Verläufe der Zellspannung U über die Zeit t wurden stets bei einer Stromdichte von $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ aufgenommen. Da die U/i -Kennlinien mit CO_2 im Anodengas besonders bei höheren Stromdichten einen größeren Leistungsverlust aufweisen, soll der Einfluss der Stromdichte geklärt werden. Dazu wird der Verlauf von U über t während einer CO_2 -Vergiftung bei 60°C für verschiedene i vorgestellt, siehe Abbildung 4.13. Als MEA wurde eine Gore MEA 5620 benutzt.

Im Diagramm ist die Abnahme der Zellspannung dU über die Zeit aufgetragen. Mit steigender Stromdichte wird der Abfall der Zellspannung größer, bleibt aber auch bei hohen Stromdichten mit $\approx 40 \text{ mV}$ moderat gegenüber dem Spannungsabfall durch CO . Bei kleinen

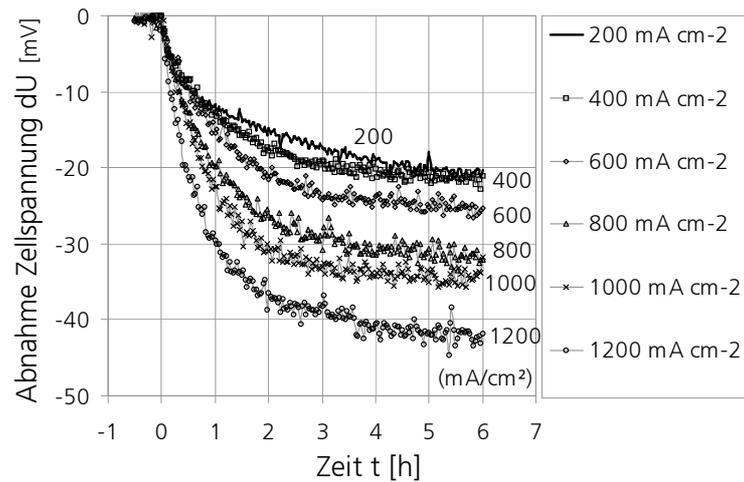


Abbildung 4.13: Einfluss der Stromdichte i auf die Vergiftung mit CO_2 bei 60°C (Gore MEA 5620): Spannungsabfall dU mit der Zeit t

Stromdichten sind nur Verluste von 2 bis 4% hinzunehmen, bei hohen Stromdichten sinkt die Spannung um 11%. Ein Vergleich mit der Abbildung 4.16 macht deutlich, dass dies deutlich über dem Effekt der Verdünnung durch N_2 liegt. Folglich sind auch bei hohen Stromdichten Adsorbate auf dem Anodenkatalysator und die leicht erhöhte Überspannung η_D bewirkt keine Reinigung der Oberfläche. Dies wird durch die Ergebnisse des Kapitels 4.3 bestätigt. Zur Elektrooxidation von adsorbiertem CO sind Überspannungen von $\eta_D > 400$ mV notwendig, siehe Tabelle 4.2 auf Seite 56. Da die Adsorbate durch CO_2 -Vergiftung ähnlich dem der CO-Vergiftung sind, siehe Kapitel 2.4.3, kann während der CO_2 -Vergiftung mit $\eta_D < 50$ mV eine Oxidation der Adsorbate ausgeschlossen werden.

4.4.4 Einfluss der Betriebstemperatur

Die Vergiftung durch CO_2 resultiert aus der Anlagerung von Adsorbaten an die Katalysatoroberfläche. Da sich die Bindungskräfte mit zunehmender Temperatur verringern, sollte dieser Betriebsparameter einen Einfluss auf das CO_2 -Vergiftungsverhalten haben.

Dieser Zusammenhang wird durch Abbildung 4.14 bestätigt. Für eine konstante Stromdichte $i = 400$ mA/cm^2 wurde mit einer nicht gereinigten Elektrode die CO_2 -Konzentration schrittweise erhöht. Jede Konzentrationsstufe wurde 2 bis 3 h gehalten, so dass sich eine annähernd konstante Zellspannung einstellen konnte. Diese Versuchsreihe wurde für verschiedene Temperaturen mit einem Pt/C- bzw. PtRu/C-Katalysator durchgeführt. Zum Vergleich sind diese Messreihen mit N_2 wiederholt worden.

Aus der Abbildung 4.14 zeigt sich die Überlegenheit des PtRu/C-Katalysators gegenüber dem Pt/C-Katalysator. Offensichtlich sind bei erhöhten Temperaturen die Bindungskräfte des Adsorbats an einen PtRu/C schwächer als an einen Pt/C-Katalysator. Aber auch bei 25°C wird PtRu/C weniger stark vergiftet.

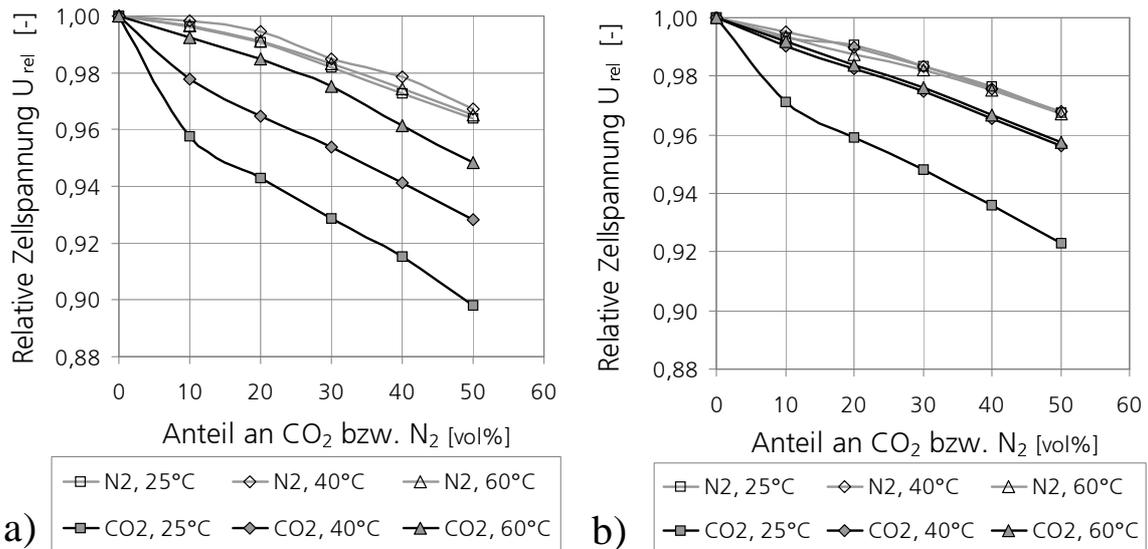


Abbildung 4.14: Relative Zellspannung in Abhängigkeit von der Zumischung von CO_2 bzw. N_2 bei verschiedenen Zelltemperaturen, Stromdichte $i = 400 \text{ mA/cm}^2$. Links (a): Pt/C-Katalysator (Gore MEA 5620), rechts (b): PtRu/C-Katalysator (Gore MEA 5621).

4.4.5 Einfluss der Gasbefeuchtung

Die Gasbefeuchtung ist neben der Temperatur ein weiterer wichtiger Betriebsparameter. In Kapitel 4.3 konnte zumindest für PtRu/C-Katalysatoren ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Gasbefeuchtung und CO-Vergiftung gefunden werden. Auch das durch die Reduktion von CO_2 angelagerte Adsorbat kann nur dann elektrooxidiert werden, wenn eine sauerstoffhaltige Spezies (i.d.R. Wasser) zur Verfügung steht. Es soll deshalb geklärt werden, ob ein Zusammenhang zwischen der CO_2 -Vergiftung und der Gasbefeuchtung besteht.

Dazu wurde die Zelle über Nacht mit der gewünschten Gasbefeuchtung im H_2 -Betrieb bei $60^\circ C$ und 400 mA/cm^2 konditioniert und anschließend für 2,5 h mit 25 vol% CO_2 im Anodengas vergiftet⁴. Die Gasbefeuchtung entsprach beidseitig einem Befeuchtungsgrad von 25%, 50%, 75% und 100%. Zusätzlich wurde das Gas in einem weiteren Versuch übersättigt (Befeuchtungsgrad von 125%) eingetragen. Der Verlauf von U und R^* während der Vergiftung einer PtRu/C-Elektrode sind in Abbildung 4.15 zu sehen.

Sind die Gase stark untersättigt ($rF_{ein} = 25\%$) weist die Zellspannung den stärksten Abfall auf, wie Abbildung 4.15.a zeigt. Die Abnahme kann prinzipiell durch 3 Effekte verursacht werden. Zum einem bedingt die Anlagerung von Adsorbaten ein Absinken der Zellspannung. Der zweite Effekt kommt durch die Verdünnung des Brenngases zustande. Drittens bewirkt der größere Volumenstrom des synthetischen Reformats eine höhere Strömungsgeschwindigkeit in der Anode. Die Membran trocknet damit stärker aus. Als Folge erhöht sich der Zellwiderstand, wie in Abbildung 4.15.b) deutlich wird⁵. Für den gewählten Betriebspunkt

⁴ Es wurde eine nicht gereinigte Elektrode verwendet.

⁵ Starke Oszillation des Widerstand durch nicht eingebauten Filter bedingt.

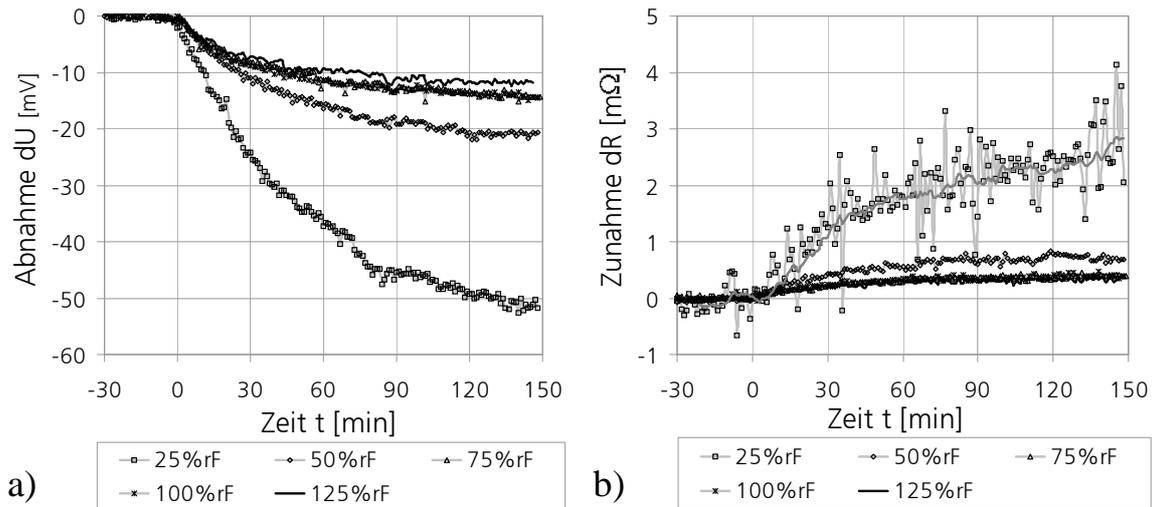


Abbildung 4.15: Einfluss der Gasbefeuchtung auf das CO₂-Vergiftungsverhalten einer PtRu/C-Elektrode (Gore MEA 5621) bei 60°C und $i = 400 \text{ mA/cm}^2$. In a) ist der Abfall der Zellspannung dU über t und in b) die Zunahme des Zellwiderstands dR über t zu sehen.

mit $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ entspricht nach dem ohmschen Gesetz die Zunahme des Widerstands um $1 \text{ m}\Omega$ ein Absinken der Zellspannung um 10 mV . Der zusätzliche Austrocknungseffekt bei geringer Gasbefeuchtung ist somit maßgeblich für die starke Abnahme der Zellspannung verantwortlich. Eine Abhängigkeit der CO₂-Vergiftung von der Gasbefeuchtung kann nicht festgestellt werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den bisherigen Resultaten des Kapitels. Wie die gemessenen Überspannungen zeigen, verursacht eine CO₂-Zumischung bei verschiedenen Betriebsbedingungen nur leichte Vergiftungseffekte. Der Wasserstoffumsatz an der Elektrode wird folglich nur geringfügig behindert und es kommt nicht zu einer Elektrooxidation der Adsorbate. Dadurch spielt der Wassergehalt in der Anode für die CO₂-Vergiftung keine Rolle.

Für höhere Befeuchtungsgrade liegen die Kurven in der Abbildung 4.15.a) sehr dicht beieinander. Durch Vergleich mit der Abbildung 2.9 auf Seite 24 wird deutlich, dass in diesem Fall die Gasphase am Zellaustritt nahezu gesättigt oder übersättigt ist. Der Membranwiderstand sollte unabhängig vom Volumenstrom sein. Trotzdem wird bei Zumischung des Fremdgases eine leichte Erhöhung des Widerstandes registriert, siehe Abbildung 4.15.b). Der Effekt ist wahrscheinlich auf eine Änderung des Wasserhaushaltes zurückzuführen. Die Wasseraufnahme und damit die Leitfähigkeit einer Membran erhöht sich, wenn flüssiges Wasser an der Membran anliegt. Durch eine Erhöhung des Volumenstromes können sich Wassertropfen schwerer in der porösen Struktur der Elektrode und der GDL halten.

Für eine Pt/C-Elektrode wurden qualitativ ähnliche Ergebnisse erzielt. Sie sollen deshalb nicht zusätzlich vorgestellt werden.

4.4.6 Einspeisung von Luftsauerstoff

In Kapitel 2.4.1 wurde die Einspeisung von Sauerstoff in das Reformat zur Oxidation der CO-Adsorbate als effektive Methode zur Erhöhung der CO-Toleranz vorgestellt. Ohne Gründe zu nennen, wurde in [32] und [111] festgestellt, dass diese Methode im Falle von CO₂ keine vollständige Toleranz ermöglicht.

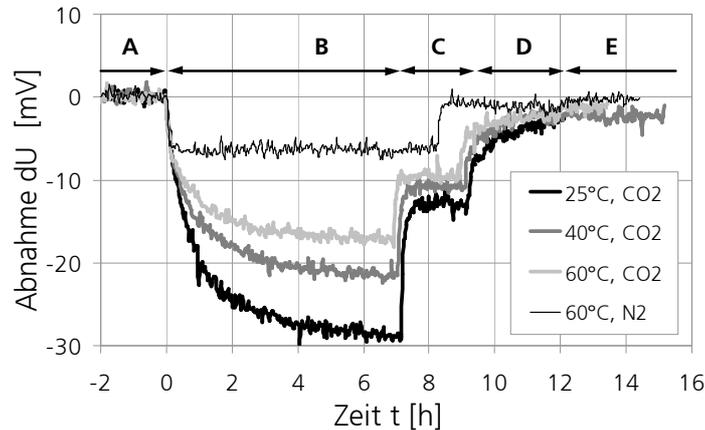


Abbildung 4.16: Zeitlicher Abnahme dU der Zellspannung während einer CO₂-Vergiftung und anschließender Säuberung der Elektrode durch Zumischung von Luftsauerstoff auf die Anodenseite bei verschiedenen Temperaturen und konstanten $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ (Gore MEA 5620). Das Anodengas hat folgende Anteile in [ml/min] A: 105 H₂, B: 35 CO₂ + 105 H₂, C: 35 CO₂ + 105 H₂ + 5 Luft, D: 105 H₂ + 5 Luft, E: 105 H₂.

Eigene Messungen bestätigen die Ergebnisse von [32] und [111]. In Abbildung 4.16 ist die Abnahme dU der Zellspannung während einer CO₂-Vergiftung bei einem konstanten $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ und verschiedenen Zelltemperaturen (25°C, 40°C und 60°C) dargestellt. Als MEA wurde eine Gore MEA 5620 verwendet. Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$ wurden 25 vol% CO₂ in das Anodengas gemischt und die Elektrode für ungefähr 7 h vergiftet (B). Ab $t \approx 7 \text{ h}$ wurde zusätzlich 4 vol% Luft dem Anodengas beigemischt (C). Infolgedessen erhöht sich die Zellspannung wieder und dU wird kleiner. Allerdings erreicht die Zellspannung trotz des Luftsauerstoffs nicht den ursprünglichen Wert. Dies kann nicht alleine durch den Verdünnungseffekt von CO₂ erklärt werden, wie ein Vergleich mit dem zeitlichen Verlauf "60°C, N₂" in Abbildung 4.16 zeigt. Für diesen Referenzverlauf wurde anstelle der 25 vol% CO₂ das Anodengas mit 25 vol% N₂ verdünnt. Demzufolge können durch die Anwesenheit von Luftsauerstoff in der Anode nicht alle Adsorbate oxidiert werden. Es wird deshalb vermutet, dass CO₂ durch seinen hohen Partialdruck im Anodengas sofort wieder an frei werdenden Katalysatorstellen reduziert wird und sich neue Adsorbate anlagern. Durch diese beiden konkurrierenden Reaktionen stellt sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand auf der Katalysatoroberfläche ein.

Aus Abbildung 4.11 wurde geschlossen, dass sich auch nach Beendigung der CO₂-Zumischung noch Adsorbate auf dem Katalysator befinden, die entweder inert sind oder

nur sehr langsam desorbieren. Enthält hingegen das Anodengas nach Beendigung der CO_2 -Zumischung neben H_2 noch Luft (D), geht dU gegen null und die Zellspannung erreicht annähernd ihren Ausgangswert. Der Luftsauerstoff unterstützt bzw. beschleunigt die Reinigung der Elektrode. Ab $t = 12$ h wird auch keine Luft mehr in das Anodengas eingespeist (E). Dies hat kaum Auswirkungen auf die Zellspannung.

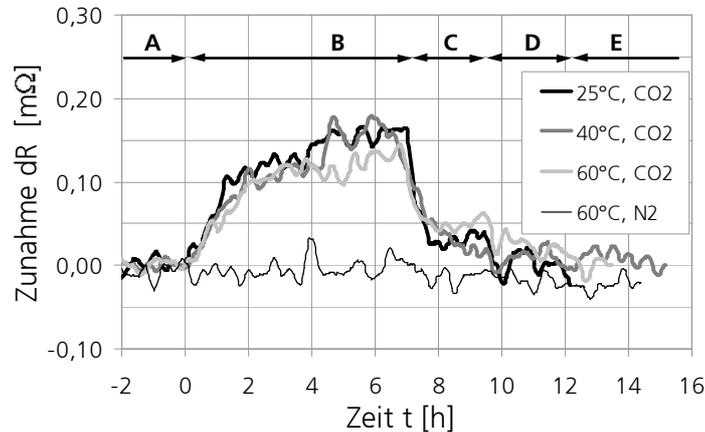


Abbildung 4.17: Zeitlicher Zunahme dR des Zellwiderstands während einer CO_2 -Vergiftung und anschließender Säuberung der Elektrode durch Zumischung von Luftsauerstoff auf die Anodenseite bei verschiedenen Temperaturen und konstanten $i = 400 \text{ mA/cm}^2$ (Gore MEA 5620). Die Zusammensetzung des Anodengases in den Bereichen A bis E entspricht der der Abbildung 4.16.

Durch die Zumischung von CO_2 und der einsetzenden Vergiftung der Elektrode kommt es auch wieder zu einer Erhöhung des Zellwiderstands R , wie für die soeben beschriebenen Versuche bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 4.17 zu sehen ist. Für die Verdünnung des Wasserstoffs mit Stickstoff verändert sich dR hingegen nicht. Die Erhöhung des Volumenstromes während der CO_2 -Zumischung hat demnach keine Auswirkung auf den Widerstand. Der erhöhte Zellwiderstand muss deshalb mit der Blockierung der Elektrodenoberfläche zusammen hängen. Diese Vermutung wird auch durch den Abfall von dR während der Zumischung von Luftsauerstoff (C) unterstützt. Evtl. erhöht sich durch die Blockierung der Elektrode der Widerstand für den Transport der Protonen durch die Membran.

4.5 Synthetisches Reformat

In den letzten drei Kapiteln 4.2, 4.3 und 4.4 wurden die Auswirkungen der einzelnen Reformatgasanteile N_2 , CO und CO_2 auf die Leistungscharakteristik einer PEFC betrachtet. Im Folgenden werden Versuche mit synthetischen Reformat entsprechend der Dampfreformierung und der autothermen Reformierung vorgestellt. Die Zusammensetzung des Reformats wurde bereits in Tabelle 2.4 auf Seite 23 vorgestellt.

4.5.1 Reformat aus SR

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse für die Kombination von CO im ppm-Bereich und 25 vol% CO₂ im Anodengas präsentiert. Es soll geklärt werden, ob CO₂ einen Einfluss auf die Wirkung des Katalysatorgiftes CO hat. Die Resultate haben damit einen direkten Bezug für SR-Reformat in stationären Anwendungen, siehe Kapitel 2.2.1 und 2.2.2.

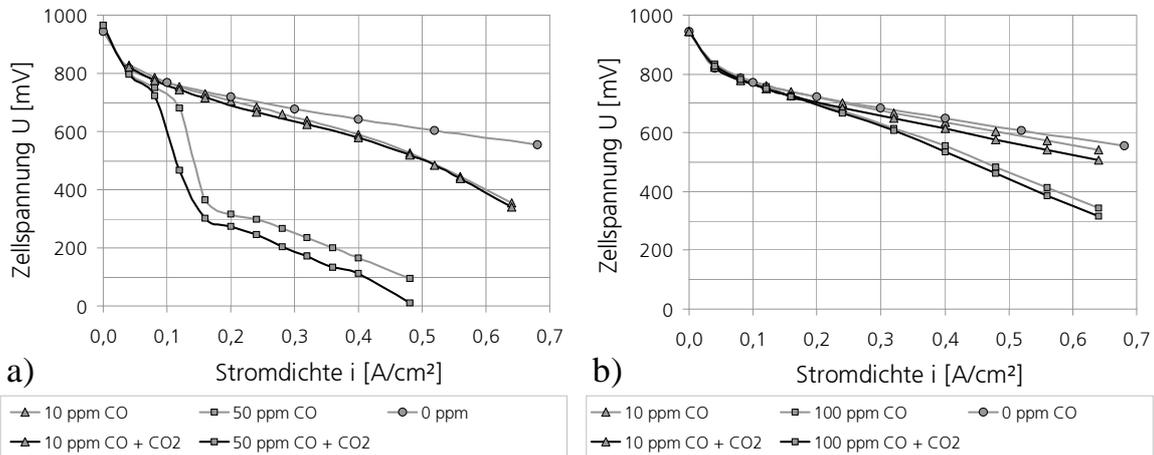


Abbildung 4.18: Vergleich von U/i -Kennlinien mit unterschiedlicher Brenngaszusammensetzung (100 vol% H₂, 10/50/100 ppm in H₂, 10/50/100 ppm in 75 vol% H₂ + 25 vol% CO₂). Diagramm a): Gore MEA 5620, Diagramm b): Gore MEA 5621, Zelltemperatur 60°C.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden verschiedene Kennlinien mit einer Gore MEA 5620 und 5621 bei 60°C aufgenommen. Zuerst erfolgte für 3 h bei 400 mA/cm² die Vergiftung mit CO bei einer bestimmten Konzentration, gefolgt von einer Kennlinie im vergifteten Zustand. Danach wurde die Zelle mit der gleichen CO-Konzentration und zusätzlichen 25 vol% CO₂ im Brenngas erneut für 3 h vergiftet und eine zweite Kennlinie aufgenommen. Für den Pt/C-Katalysator (5620) wurde die Messreihe mit 10, 14, 25 und 50 ppm CO durchgeführt. Für den PtRu/C-Katalysator (Gore MEA 5621) wurden die Versuche um die Konzentrationen 100 und 200 ppm erweitert. Exemplarisch sind die Ergebnisse für 10 und 50 ppm CO (5620) bzw. für 10 und 100 ppm CO (5621) in Abbildung 4.18 vorgestellt. Zusätzlich sind die Referenzkennlinien mit reinem H₂ ("0 ppm CO") in den Diagrammen zu finden.

Für alle CO-Konzentrationen zeigen die Messungen einen dominierenden Effekt der CO-Vergiftung. Enthält das synthetische Reformat auch CO₂, werden für alle Stromdichten leicht geringere Zellspannungen gemessen. Mit Kenntnis der Ergebnisse der Kapitel 5 und 6 kann davon ausgegangen werden, dass durch das CO₂ nur die Verdünnung von H₂ und die daraus resultierende schlechte Diffusion für einen Pt/C-Katalysator eine Rolle spielt. Wie in Übereinstimmung mit Gleichung 2.34 auf Seite 32 in den Kapiteln 5 und 6 gezeigt wird, kann bei den durch die CO-Vergiftung auftretenden Überspannungen von mehreren hundert Millivolt kein CO₂ mehr an Pt reduziert werden. Als Konsequenz trägt bei Pt/C-Elektroden CO₂ nicht zur Vergiftung bei. Allerdings wird bei höherer CO-Konzentration die H₂-Diffusion zu den verbleibenden freien Pt-Partikel zusätzlich erschwert. Bei höherer CO-Konzentration in der

Gasphase werden höhere CO-Bedeckungen erreicht und der Diffusionsweg der H₂-Moleküle vergrößert sich. Als Folge wird bei höherer CO-Konzentration eine stärkere Abnahme der Zellspannung beobachtet, wenn sich CO₂ im Anodengas befindet.

Für PtRu/C-Katalysatoren ergeben sich durch das SR-Reformat deutliche kleinere Überspannungen, so dass prinzipiell noch CO₂ an der Elektrode reduziert werden könnte. Nach den Ergebnissen des Kapitels 6 können aber an PtRu/C-Katalysatoren nur sehr geringe Bedeckungsgrade durch die Reduktion von CO₂ erzielt werden. Die Adsorption von CO aus der Gasphase führt zu wesentlich größeren Bedeckungsgraden Θ_{CO} . Es wird deshalb davon ausgegangen, dass auch hier CO₂ nur einen Verdünnungseffekt bewirkt.

4.5.2 Reformat aus ATR

Reformat aus der autothermen Reformierung enthält zu großen Anteilen N₂, siehe Tabelle 2.4. Das hier verwendete synthetische Reformat enthält 50 vol% N₂, 20 vol% CO₂ und 30 vol% H₂. In den Versuchen wurde die CO-Konzentration mit 50 ppm vorgegeben. Diese Konzentration bezieht sich auf den trockenen H₂-Gehalt. Die wahre CO-Konzentration in der Gasphase ist damit im Falle des Reformats kleiner.

Für verschiedene Temperaturen wurden Kennlinien mit unterschiedlicher Brenngaszusammensetzung aufgenommen. Für jede Temperatur wurde zuerst die Zelle 3 h lang mit ATR-Reformat bei 400 mA/cm² vergiftet und anschließend durch eine Kennlinie charakterisiert. Nach kurzer Entgiftung mit Zumischung von Luftsauerstoff wurde die Zelle erneut 3 h lang mit 50 ppm CO in H₂ vergiftet und anschließend eine zweite Kennlinie aufgenommen. Beispielhaft werden die Ergebnisse für eine Gore MEA 5621 bei 25 und 60°C vorgestellt. Um die Zeitverläufe der beiden Temperaturen miteinander vergleichen zu können, ist die relative Zellspannung U_{rel} dargestellt, siehe Abbildung 4.19.

Die Zellspannung fällt für das Anodengas H₂ + CO schneller ab als im Falle des Reformats. Dies kann mit der höheren CO-Konzentration erklärt werden. Trotzdem sinkt durch das Reformat die Zellspannung auf das gleiche oder ein tieferes Niveau, wie auch die U/i-Kennlinien der Abbildung 4.20 zeigen.

Bei tiefen Temperaturen scheint außerdem die starke Verdünnung des H₂ im Reformat ein Aufschwingen der Zellspannung zu begünstigen. Ein solches Verhalten wurde bereits für eine Gore MEA 5620 bei 60°C in Abbildung 4.5 auf Seite 56 gezeigt und diskutiert. Als Ursache der Oszillation wurde ein dynamischer Wechsel der CO-Bedeckung genannt, der vom CO-Partialdruck in der Gasphase abhängt. Ist H₂ nur mit CO verunreinigt, tritt die Oszillation der Zellspannung für eine Gore MEA 5620 bei 60°C erst bei hohen Konzentrationen (ab 200 ppm CO) auf. Für eine Gore MEA 5621 konnte ein solches Verhalten bis 250 ppm CO nicht festgestellt werden. Da die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden, ist ein direkter Vergleich der Versuche nicht möglich. Trotzdem können

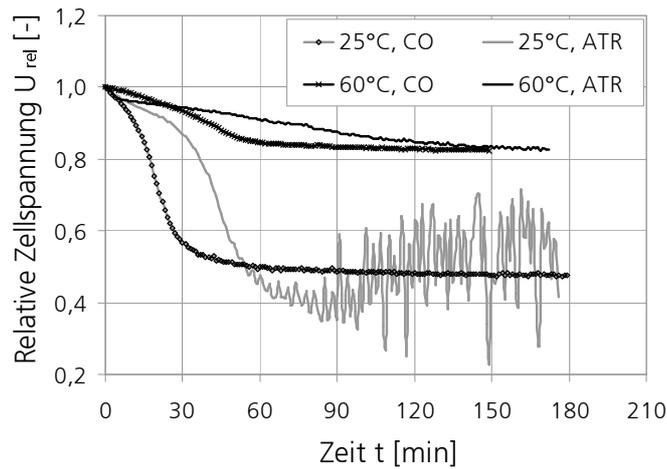


Abbildung 4.19: Zeitlicher Verlauf der Vergiftung einer Gore MEA 5621 mit Reformat aus der ATR bzw. mit 50 ppm CO kontaminiertem H_2 bei 25 und 60°C ($i = 400 \text{ mA/cm}^2$). Zusammensetzung des ATR-Reformats: 50 vol% N_2 , 20 vol% CO_2 , 30 vol% H_2 und 50 ppm CO.

folgende Gründe genannt werden, die ein Aufschwingen der Zellspannung auch bei kleinen CO-Partialdrücken ermöglichen:

1. Durch die Verdünnung des Wasserstoffs im ATR-Reformat ergibt sich an der Phasengrenzfläche eine wesentlich geringere Edukt-Konzentration.
2. Des Weiteren muss H_2 im Reformat durch Fremdgas diffundieren, um an die Elektrode zu gelangen, während bei CO-kontaminierten Wasserstoff praktisch keine H_2 -Diffusionslimitierung auftritt.
3. Letztendlich ergeben sich bei tieferen Temperaturen höhere CO-Bedeckungsgrade, wie noch in Kapitel 5.2 gezeigt wird.

Alle drei Effekte bedingen eine kleinere, kritische Stromdichte, ab der die Chemiesorption von Wasserstoff geschwindigkeitsbestimmend wird und sich große Überspannungen an der Anode ausbilden.

Ein Vergleich der U/i -Kennlinien in Abbildung 4.20 macht deutlich, dass auch hier die Vergiftungswirkung des CO der entscheidende Parameter für die Leistungscharakteristik der PEFC ist. Bei höheren Stromdichten liegt die Zellspannung U des Reformats leicht über der des mit CO verunreinigten H_2 . Mehrere Ursachen können dafür verantwortlich sein. Bei der tieferen Temperatur kommt es in dem Bereich zum Aufschwingen der Zellspannung. Der resultierende Mittelwert steigt dann an, siehe auch Abbildung 4.19. Da bei höheren Temperaturen dieses Schwingen nicht beobachtet wurde, scheint hier die geringere Konzentration des CO eine Rolle zu spielen.

Abschließend muss festgehalten werden, dass mit den durchgeführten Versuchen eine genaue Bestimmung der Ursachen für das unterschiedliche Verhalten nicht möglich ist. Durch

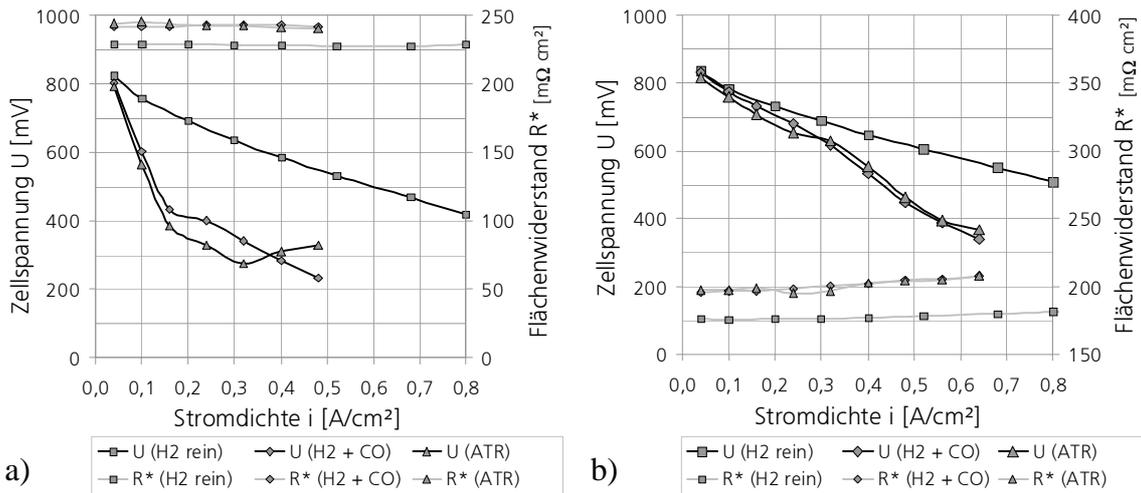


Abbildung 4.20: Vergleich von U/i -Kennlinien einer GORE MEA 5621 mit unterschiedlicher Brenngaszusammensetzung (100 vol% H_2 , 50 ppm in H_2 und ATR-Reformat mit 50 ppm CO). Diagramm a): $25^\circ C$, Diagramm b): $60^\circ C$.

den Einsatz des synthetischen Reformats ergeben sich zu viele Einflussparameter, deren Wechselwirkungen nicht zuverlässig abgeschätzt werden können.

4.6 Schlussbemerkung zur Untersuchung der Leistungscharakteristik

In diesem Kapitel wird systematisch der Einfluss von CO , CO_2 und N_2 auf das Leistungsverhalten einer PEFC untersucht. Die gewählten Betriebsbedingungen setzen dabei den Schwerpunkt auf den Einsatz kleiner BZH (atmosphärische Betriebsweise mit gesättigten Gasen bei $60^\circ C$). Zur Charakterisierung der Reformat-Bestandteile dient das Leistungsverhalten der PEFC, z.B. in Form von U/i -Kennlinien oder Verläufen der Zellspannung über die Zeit. Damit ist es möglich, eine gute Übersicht über die Thematik zu erhalten und wichtige Einflussfaktoren qualitativ und quantitativ zu bewerten.

Trotzdem sind mit diesen Versuchen einzelne Effekte oft nicht beobachtbar oder zugänglich, da sie durch Wechselwirkungen von anderen Phänomenen überdeckt werden. Als Beispiel sei der Einfluss der Gasbefeuchtung auf die CO -Vergiftung zu nennen. Auch konnte nicht geklärt werden, warum CO_2 nur als schwaches Katalysatorgift wirkt. Dies liegt an den komplexen Zusammenhängen, die in einer Brennstoffzelle herrschen. Stoff- und Wärmetransportprozesse sind eng gekoppelt mit elektrochemischen und elektrischen Vorgängen und laufen zudem auf der Anode und Kathode parallel ab.

Der in diesem Kapitel verfolgte Ansatz, die Brennstoffzelle als so genannte "Black Box" zu betrachten und ihr Antwortverhalten auf Veränderungen am Eingang zu untersuchen, kann deshalb nur bis zu einer gewissen Grenze die Zusammenhänge aufdecken. Aus diesem Grund werden in den nächsten Kapiteln weiterführende Untersuchungsmethoden angewandt.

Kapitel 5

Zyklische Voltammetrie an technischen Elektroden

Mit den Ergebnissen des letzten Kapitels konnten die unterschiedlichen Vergiftungseffekte von CO und CO₂ nicht vollständig geklärt werden. Ebenso wurde der Einfluss der Gasbefeuchtung nicht abschließend verstanden. In diesem Kapitel werden deshalb Resultate der zyklischen Voltammetrie (CV) zur Charakterisierung der Anodenelektrode diskutiert.

Zuerst wird in Kapitel 5.1 die Messmethode allgemein erklärt und Ergebnisse aus der Literatur zur Untersuchung der CO- bzw. CO₂-Vergiftung mittels CV zusammengefasst. Im Kapitel 5.1.3 wird der Versuchsaufbau vorgestellt, mit dem in Kapitel 5.2 zuerst die CO-Vergiftung an Pt/C- und PtRu/C-Katalysatoren untersucht wird. Es folgen Untersuchungen zur CO₂-Vergiftung in Kapitel 5.3. Abschließend wird in Kapitel 5.4 die gleichzeitige Vergiftung der Anode durch CO und CO₂ betrachtet.

Alle in diesem Kapitel verwendeten Potenziale ϕ beziehen sich auf die Normal-Wasserstoffelektrode (RHE).

5.1 Grundlagen der zyklischen Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie – auch Zykvoltammetrie oder Dreiecksspannungsmethode genannt – ist seit Jahrzehnten eine Standarduntersuchungsmethode in der Elektrochemie mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Sie wird ausführlich in [34, 38] und [92] beschrieben. Die Methode eignet sich u.a. zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren, da potenzialabhängige Phasengrenzflächenreaktionen wie Adsorptionsprozesse untersucht werden können.

5.1.1 Messprinzip

Zur Anwendung dieser Messmethode kommt meistens eine Dreielektroden-Anordnung zum Einsatz, in der sich alle drei Elektroden in einem Elektrolyten befinden. Mit Hilfe einer

Referenzelektrode (RE) und einer Gegenelektrode (CE) wird der zu untersuchende Arbeitselektrode (WE) ein über die Zeit t dreieckförmiger Potenzialverlauf $\varphi(t)$ aufgeprägt, siehe Abbildung 5.1. Der Potenzialverlauf beginnt bei einem unterem Umkehrpotenzial φ_u und wird mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit¹ $v = d\varphi/dt$ bis zum oberen Umkehrpotenzial φ_o erhöht, um dann mit gleichem v zum unteren Umkehrpotenzial zurückgeführt zu werden. Ein kompletter Durchlauf heißt Zyklus und kann beliebig oft wiederholt werden. Gemessen wird der Strom $I(t)$, der während eines Zyklus durch die Arbeitselektrode fließt. Zur Auswertung wird die Stromdichte i über das Potenzial φ aufgetragen. Solche Diagramme werden Voltammogramme bzw. Deckschichtdiagramme genannt.

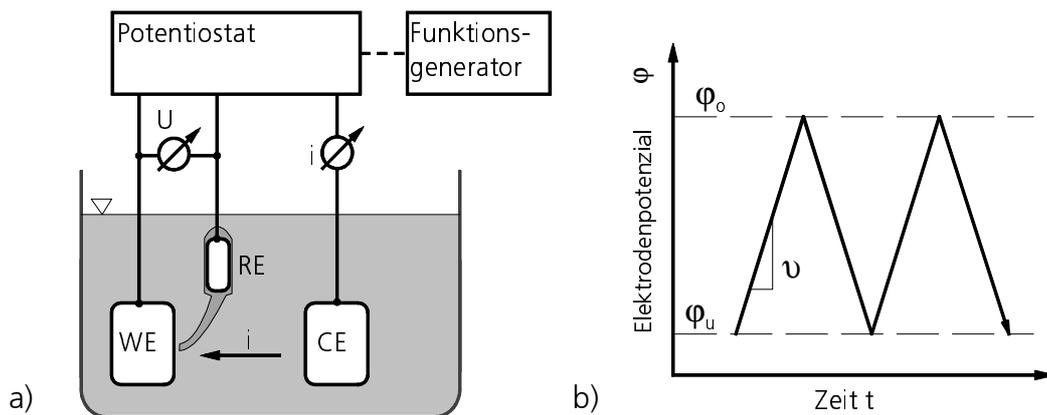


Abbildung 5.1: Prinzipschaltbild einer potentiostatischen Schaltung mit angeschlossener elektrochemischen Zelle für CV-Messungen (a) und Potenzial-Zeitverlauf an der Arbeitselektrode (b). RE ist über eine Haber-Luggin-Kapillare elektrolytisch mit WE verbunden.

Die Form des Voltammogramms hängt nur wenig von der Art des Elektrolyten, jedoch sehr charakteristisch vom verwendeten Elektrodenmaterial ab. In Abbildung A.8 des Anhangs auf Seite 139 ist schematisch das typische Deckschichtdiagramm einer nicht geträgerten und sauberen Pt-Elektrode wiedergegeben. Zu den einzelnen Peaks können Adsorptions- oder Desorptionsprozesse zugeordnet werden, die Gleichungen sind ebenfalls im Anhang zu finden.

5.1.2 Literaturrecherche

Aus einem Voltammogramm können mit geringem Aufwand materialtechnische Eigenschaften eines Elektrokatalysators bestimmt werden, wie die spezifische aktive Oberfläche, die Doppelschichtkapazität, die Tafelsteigung oder auch die elektrochemische Stabilität. Aus diesem Grunde wird die Methode auch bei der Entwicklung neuer Katalysatoren für Brennstoffzellen [11, 37, 67, 75, 81] oder für Verfahren zur Vorbehandlung [19, 20] verwendet. I.d.R. wird dafür das Katalysatormaterial auf eine Pt-Folie aufgebracht und als WE in die

¹ engl.: *sweep rate*

entsprechende Messapparatur eingebaut. Die Elektrode kann aber auch direkt in einer montierten BZ zykl voltammetrisch untersucht werden [11].

Stripping-Experimente

Des Weiteren eignet sich die Methode zur Beurteilung der CO- bzw. CO₂-Toleranz eines Elektrokatalysators. In so genannten Strippingversuchen wird zuerst die Arbeitselektrode bei einem konstanten Potenzial φ_{Ads} im dem mit CO bzw. CO₂ gesättigten Elektrolyten für eine bestimmte Zeit t_{Ads} gehalten, so dass sich Adsorbate an die Oberfläche anlagern können. Der Elektrolyt wird dann unter Aufrechterhaltung von φ_{Ads} mit Inertgas gesättigt, gefolgt von einem ersten Zyklus zwischen φ_u und φ_o . Durch die Erhöhung des Potenzial werden die Adsorbate bei einem bestimmten φ elektrooxidiert und desorbieren von der Oberfläche. Im Voltammogramm ist das durch einen zusätzlichen Peak sichtbar. In einem zweiten Zyklus wird zum Vergleich das reine Deckschichtdiagramm aufgenommen. Aus Lage, Höhe und Form des Peaks können Aussagen zu den Bindungskräften der Adsorbate, dem Bedeckungsgrad Θ und im gewissen Rahmen auch zu der Art des Adsorbats getroffen werden. Mit einem geeigneten Versuchsaufbau kann auch der Einfluss des (Vergiftungs-)Potenzials φ_{Ads} , der Adsorptionszeit t_{Ads} , der Temperatur und der Konzentration untersucht werden.

Untersuchung der CO-Toleranz

Besonders zur Bestimmung der CO-Toleranz werden Stripping-Experimente verwendet. Die Art und Beschaffenheit der Elektroden reicht dabei von Modell basierten Katalysatoren bis zu technischen Elektroden einer MEA. Grundlagen orientierte Untersuchungen an Pt-Einkristallen und mit Ru behandelte Pt-Einkristallen werden in [44] bzw. [24] vorgestellt. In [46] werden an einer gesputterten Pt-Elektrode CO-Bedeckungsgrade ermittelt und in [85] die Auswirkung unterschiedlicher Pt-Beladungen an Pt/C-Katalysatoren untersucht. Auch zur Bewertung geträgerter binärer oder ternärer Katalysatorsysteme ist die Zyklovoltammetrie angewendet worden [50, 100]. Letztendlich wird die CV auch als in situ Methode zur Untersuchung der CO-Vergiftung eingesetzt. Dabei kann eine zusätzliche Referenzelektrode in die Zelle integriert werden [62]. Häufig wird aber eine Zweielektroden-Anordnung angewendet, da dadurch keine Änderungen am Aufbau der BZ vorgenommen werden müssen [63, 77]. Die Gegenelektrode wird in diesem Fall mit feuchten H₂ gespült und dient gleichzeitig als RE.

Untersuchung der CO₂-Reduktion

Die Untersuchung der CO₂-Reduktion an glatten und rauen Pt-Elektroden mittels CV wurde erstmalig in [27] beschrieben. In weiteren Arbeiten wurde vor allem die Art des Adsorbates diskutiert, siehe auch Kapitel 2.4.3. Dazu wurden ausschließlich mono- und polykristal-

line Pt-Elektroden verwendet [5, 64, 90]. In letzter Zeit konzentrierten sich die Arbeiten auf geträgerte Pt/C und PtRu/C-Elektroden für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen [17, 73]. Allerdings sind keine Arbeiten bekannt, in denen die CO₂-Reduktion an technische Elektroden einer MEA mittels CV untersucht wurde. Für die eigene Arbeit stellt dies eine weitere Motivation dar.

Untersuchungen zur CO-Adsorption bzw. CO₂-Reduktion mittels CV und angeschlossener Massenspektrometrie (Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie: DEMS) werden im Kapitel 6 vorgestellt.

5.1.3 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

Die eigenen CV-Messungen sollen direkt mit den Ergebnissen des Kapitels 4 in Zusammenhang gebracht werden. Deshalb wurde entschieden, die Labor-Brennstoffzellen im montierten Zustand zykl voltammetrisch zu untersuchen (in situ Charakterisierung). Da diese über keine zusätzliche Referenzelektrode verfügen, wurde ein Zweielektroden-Aufbau realisiert, in dem die Gegenelektrode mit feuchten H₂ gespült wird und so gleichzeitig als Referenzelektrode (RHE) dient. Die Skizze des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 5.2 wiedergegeben. Die verwendeten Materialien in der BZ sind identisch zu den Spezifikationen der Tabelle 3.2 auf Seite 45.

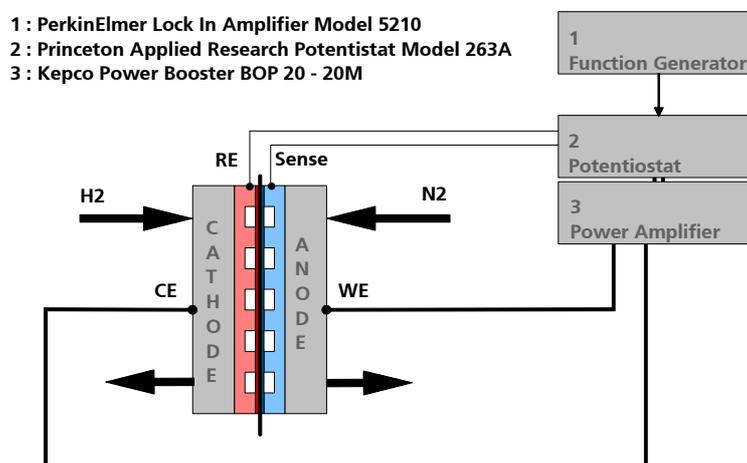


Abbildung 5.2: Prinzipieller Aufbau der zykl voltammetrischen Messungen.

Durch die Verwendung einer Laborzelle mit 25 cm² aktiver Fläche und einer kommerziellen MEA können beim Durchlauf eines Zyklus hohe Ströme auftreten. Der Messaufbau verfügt deshalb über einen zusätzlichen elektrischen Verstärker.

Vorbehandlung der Elektroden

Bevor die eigentlichen CV-Messungen begannen, wurden alle Zellen nach der Prozedur im Kapitel 3.2.2 konditioniert und folgende Vorbehandlung durchgeführt: Anode und Kathode

werden für 2 h mit vollständig mit Wasser gesättigtem N_2 bzw. H_2 gespült, um andere Restgase aus der Zelle und dem Versuchsaufbau zu entfernen. Während des Spülens wird der Zellwiderstand kontrolliert.

Nach dem Spülen wird die Arbeitselektrode elektrochemisch gereinigt. Dazu wird die Arbeitselektrode mit 130 ml/min N_2 versorgt. Dieser Wert entspricht ungefähr den Strömungsverhältnissen bei $i = 500 \text{ mA/cm}^2$. Die Gegenelektrode wird mit 105 ml/min H_2 gespült, um die Permeation von H_2 auf die Seite der Arbeitselektrode gering zu halten. Im Falle einer Pt/C-Elektrode wird diese für 5 min auf 0,0 V gesetzt und zuerst 2 Zyklen von 0,0 bis 1,3 V mit $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ausgeführt. Es folgen 2 x 10 Zyklen von 0,0 bis 1,2 V mit gleicher Vorschubgeschwindigkeit und zur abschließenden Charakterisierung ein Durchlauf mit 2 Zyklen analog zum ersten. Dieser letzte Durchlauf wird als Referenz-Voltammogramm für die weiteren Messungen verwendet. Für eine PtRu/C-Elektrode wird die gleiche Prozedur angewandt. Auf Grund der geringeren elektrochemischen Stabilität des Rutheniums wird aber das Potenzial nur bis $\phi_o = 0,9 \text{ V}$ erhöht.

Vor jeder weiteren Versuchsreihe wird die Elektrode erneut durch 2 Zyklen charakterisiert. Hat sich das Deckschichtdiagramm zu stark zum Referenz-Voltammogramm verändert – z.B. durch Katalysatorverlust – wird die Zelle mit einer neuen MEA zusammengebaut.

Referenz-Voltammogramme der reinen Elektroden

Im Folgenden werden Messungen diskutiert, bei denen nacheinander die Anode und die Kathode einer Gore MEA 5620 bzw. 5621 zykl voltammetrisch charakterisiert wurden. Abbildung 5.3 zeigt die entsprechenden Deckschichtdiagramme. Die Gore MEA 5620 hat auf beiden Seiten eine Pt/C-Elektrode, entsprechend identisch sind beide Voltammogramme. Durch die etwas höhere Beladung der Kathode ist der Wasserstoffbereich (Bereich in dem Wasserstoff am Katalysator adsorbiert ist, von 0,05 bis 0,4 V) etwas größer ausgebildet.

Durch den porösen geträgerten Pt/C-Katalysator fließen wesentlich größere Ströme im Doppelschichtbereich (zwischen 0,4 und 0,7 V) als dies bei glatten Pt-Elektroden der Fall ist, siehe auch [85]. Ein weiteres typisches Merkmal einer technischen Elektrode ist der kleine Peak kurz vor Beginn des Sauerstoffbereichs (bei ca. 0,6 V). Es nicht klar, ob dieser Peak von der Oxidation des Kohlenstoffs stammt oder durch andere Verunreinigungen in der Zelle. Auch im Rücklauf ist im Peak der Sauerstoffreduktion ein kleiner Nebenpeak zu sehen.

Durch die in situ Aufnahme des Voltammogramms in einer montierten Laborzelle spielt auch die H_2 -Permeation von der RE- zur WE-Seite eine Rolle. Dies wird aus dem Voltammogramm der Kathode einer Gore MEA 5621 deutlich. In Abbildung 5.3.b) ist der gesamte Verlauf um ca. $1,5 \text{ mA/cm}^2$ nach oben versetzt. Durch die Permeation von H_2 durch die Membran gelangt dieser auf die Seite der WE und wird dort sofort aufgespalten und als Proton und Elektron zurück transportiert (Prinzip der Wasserstoffpumpe). Je stärker die Membran verpresst und damit beschädigt ist und je größer der H_2 -Überdruck ist, um so stärker tritt

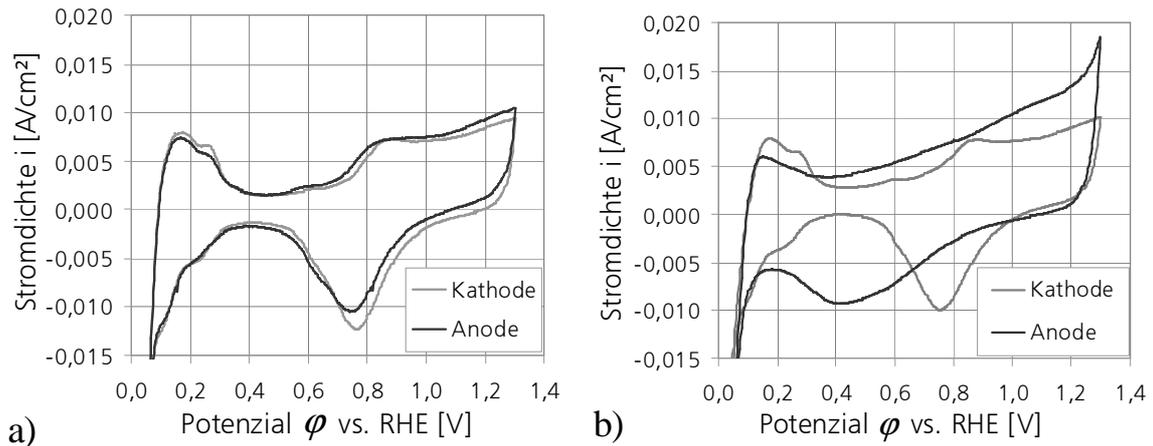


Abbildung 5.3: Vergleich der Deckschichtdiagramme einer Gore MEA 5620 (a) und einer Gore MEA 5621 (b) nach der Reinigung bei 60°C . Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde in diesem einen Fall auch für die PtRu/C-Elektrode das Potenzial bis $\phi_o = 1,3$ V erhöht.

dieser Effekt auf. Für noch dünnere Membrane konnte aus diesem Grund keine akzeptablen Deckschichtdiagramme aufgenommen werden.

Das Voltammogramm einer PtRu/C-Elektrode (Anode Gore MEA 5621) weist ein prinzipiell anderes Verhalten auf. Durch das Ruthenium sind der Wasserstoff- und Sauerstoffbereich nicht deutlich voneinander getrennt, sondern überlappen sich. Die Desorption von Wasserstoff und die Anlagerung von Sauerstoff liegen im gleichen Potenzialbereich. Katalysator-spezifische Größen wie die Doppelschichtkapazität und die spezifische aktive Oberfläche lassen sich dadurch nicht bestimmen. Für die Abbildung 5.3 wurde einmalig das obere Umkehrpotenzial ϕ_o auf 1,3 V gesetzt. Bei diesen Potenzialen ist Ruthenium nicht mehr stabil. Wäre die Elektrode häufiger diesen hohen Potenzialen ausgesetzt, würde das Ruthenium oxidieren und eine starke Degradation eintreten. Die Form des Voltammogramms hätte nach kurzer Zeit typische Merkmale einer Pt/C-Elektrode.

Vor- und Nachteile der Methode

Der so realisierte Messaufbau hat gegenüber der herkömmlichen Dreielektroden-Anordnung in einer elektrochemischen Zelle Nachteile. Zum einen besitzt die Membran als Elektrolyt einen elektrischen Widerstand, der bei Stromfluss für einen zusätzlichen Potenzialabfall sorgt. Dadurch wird das Potenzial der Arbeitselektrode verfälscht. Des weiteren bedingt die Zusammenlegung von CE und RE eine Potenzialverschiebung der RE bei Stromfluss. Aufgrund der Aktivierungsüberspannung η_D kommt es zu einer Erhöhung des Elektrodenpotenzials. Jedoch bewirken beide Effekte nur Verschiebungen im mV-Bereich. Mit $R^* \approx 150$ $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ ergibt sich bei einem $i = 20$ mA/cm^2 ein Spannungsabfall von 3 mV über die Membran. η_D kann nach Gleichung 2.16 nicht berechnet werden, da sie nur für $i > i_0$ gilt. Als letzter Nachteil sollen die undefinierbaren Verunreinigungen genannt werden. Durch den Versuchsaufbau als auch die einzelnen Komponenten der Zelle können Verunreinigungen

gen der Elektrode stetig zugeführt werden. Die Bedingungen sind deshalb nicht so rein wie es sonst bei elektrochemischen Messungen der Fall ist. Insgesamt zeigen aber die Deckschichtdiagramme im Referenzfall einen Verlauf, der mit den Daten der Literatur sehr gut übereinstimmt.

Der Messaufbau hat den Vorteil, dass die Elektrode unter sehr realitätsnahen Verhältnissen charakterisiert werden kann. Durch die Vorgabe der Betriebsbedingungen (Temperatur, Feuchte und Durchfluss) kann die Kontaktierung zwischen Elektrolyt und Elektrode sehr gut den tatsächlichen Bedingungen in einer BZ angepasst werden. Dadurch kann der Einfluss solcher Parameter untersucht werden. Ein weiterer Vorteil ist die Charakterisierung der Elektroden in dem Zustand wie sie durch den Hersteller geliefert werden. Bei Modellelektroden in einer elektrochemischen Zelle sind Materialparameter wie Hydrophobierung etc. nicht zugänglich. Letztendlich können auch U/i -Kennlinien in direkten Zusammenhang mit dem Deckschichtdiagrammen gebracht werden.

5.2 Elektroden-Vergiftung mit CO

Die CO-Vergiftung der Anodenelektrode wird mit Hilfe so genannter Stripping-Experimente untersucht. In allen weiteren CV-Messungen ist die Anode der Brennstoffzelle die Arbeitselektrode, während die Kathode mit H_2 gespült wird und als RE und CE fungiert. Schwerpunkte der Stripping-Versuche sind der Vergleich von Pt/C- und PtRu/C-Elektroden sowie die Abhängigkeit der Vergiftung von der Temperatur und der Feuchte der Gase.

5.2.1 Durchführung CO-Stripping

Die Konditionierung der Elektroden wurde im vorherigen Kapitel beschrieben. Die Durchführung eines CO-Stripping unter Standardbedingungen erfolgte nach folgendem Schema:

- Alle Gase sind vollständig mit Wasser gesättigt, Zelle ist auf 60°C temperiert;
- Reinigen der Arbeitselektrode: 5 min bei 0,9 V (Pt/C) bzw. 0,8 V (PtRu/C) mit leicht erhöhten N_2 -Durchfluss (200 ml/min);
- Vergiften der Anode: mit 50 ppm CO in 130 ml/min N_2 bei konstanten Adsorptionspotenzial $\varphi_{Ads} = 0,1$ V und $t_{Ads} = 60$ min;
- Spülen der Anode: mit 2000 ml/min N_2 bei 0,1 V für 10 min, so dass sich kein CO mehr in der Anode befindet;
- Konditionieren der Anode: mit 130 ml/min N_2 bei 0,1 V für 5 min;
- Aufnahme zweier Zyklen von $\varphi_u = 0,0$ V bis $\varphi_u = 1,2$ V (Pt/C) mit einem Vorschub von $v = 20$ mV s^{-1} , bei PtRu/C-Elektroden wird φ_o nur bis 0,9 V erhöht.

Sofern nicht anders benannt, sind alle Stripping-Experimente in dieser Form durchgeführt worden. In Vorversuchen wurde nachgewiesen, dass eine Adsorptionszeit von 30 min ausreicht, um mit 50 ppm CO eine stabile Bedeckung auf der Oberfläche zu erhalten.

5.2.2 Adsorption von CO bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 5.4 sind für 25°C, 40°C, 60°C und 80°C die Deckschichtdiagramme nach erfolgter Vergiftung mit 500 ppm CO an einer Pt/C-Elektrode dargestellt. Die entsprechenden Voltammogramme für eine PtRu/C-Elektrode sind in Abbildung A.9 des Anhangs auf Seite 140 zu finden.

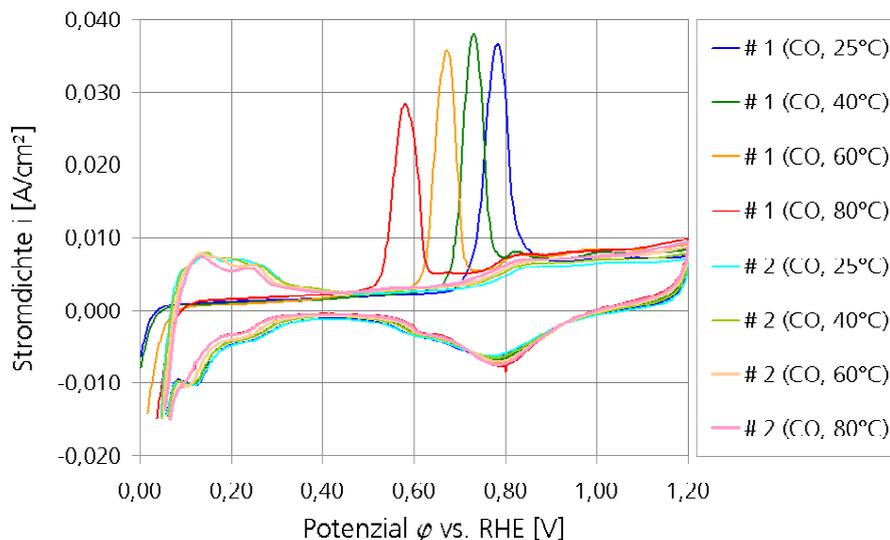


Abbildung 5.4: Voltammogramme nach CO-Vergiftung einer Pt/C-Elektrode (Gore MEA 5620) bei 25, 40, 60 und 80°C

Im ersten Durchlauf (#1) ist zuerst der Wasserstoffbereich nicht sichtbar, da die Oberfläche durch adsorbiertes CO blockiert ist. Dieses Adsorbat wird bei höheren Potenzen elektrooxidiert. Zu Beginn des zweiten Durchlaufs (#2) ist deshalb die Elektrode gereinigt und der Wasserstoffbereich vollständig ausgebildet, hingegen fehlt der CO-Oxidationspeak.

Die höhere Betriebstemperatur bewirkt eine Verschiebung des CO-Peaks zu negativen Potentialen, wie es auch aus der Literatur bekannt ist [9, 44]. Die exakten Peakpotenziale ϕ_{CO}^{Peak} sind in Tabelle 5.1 zu finden. In Abbildung 4.6 auf Seite 57 wurde bereits der Temperatureinfluss auf die CO-Vergiftung im Betrieb einer PEFC gezeigt. Für eine Stromdichte $i > i_{krit}$ (z.B. $i = 0,16$ A) ergibt sich zwischen $U(25^\circ C)$ und $U(60^\circ C)$ ein $\Delta U = 220$ mV. Hingegen verschiebt sich der Oxidationspeak der Voltammogramme in Abbildung 5.4 nur um 115 mV. Aus dieser Differenz wird ersichtlich, dass die geringere CO-Vergiftung bei höheren Temperaturen nicht alleine mit der Verschiebung von ϕ_{CO}^{Peak} zu erklären ist. Wie weiter unten gezeigt wird, hat auch der von der Temperatur abhängige Bedeckungsgrad Θ_{CO} einen Einfluss.

In Tabelle 5.1 sind auch die Peakpotenziale für eine PtRu/C-Elektrode angegeben. Für alle

Tabelle 5.1: Vergleich der Peakpotenziale φ^{Peak} des CO-Strippings für eine Pt/C- und PtRu/C-Elektrode bei verschiedenen Temperaturen (Gore MEA 5620 und 5621)

Temperatur	φ^{Peak} (Pt/C)	φ^{Peak} (PtRu/C)	$\Delta\varphi^{Peak}$
[°C]	[mV]	[mV]	[mV]
25	784	551	233
40	732	515	217
60	673	464	209
80	581	404	177

Temperaturen kann CO von einem PtRu/C leichter oxidiert werden als es für einen Pt/C-Katalysator der Fall ist. Die Differenz beträgt ca. 200 mV, siehe $\Delta\varphi^{Peak}$ in der letzten Zeile. In der Literatur werden vergleichbare Werte gefunden [53, 100].

Bestimmung der spezifisch aktiven Oberfläche einer Pt/C-Elektrode

Aus den Basis-Voltammogrammen (zweiten Durchlauf #2) kann durch Integration der Fläche die spezifische elektrische Ladung $q_{H_{upd}}$ berechnet werden², die zur Desorption des Wasserstoffs notwendig ist:

$$q_{H_{upd}} = \frac{1}{v} \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (i - i_{DS}) d\varphi \quad (5.1)$$

Als exakte untere Integrationsgrenze φ_1 wird das erste Potenzial gewählt, bei dem die Stromdichte i größer ist als der Strom zur Aufladung der Doppelschicht: $i > i_{DS}$. Die obere Grenze ist auf $\varphi_2 = 400$ mV festgesetzt. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass durch die Wasserstoffentwicklung für $\varphi \rightarrow 0,0$ V nicht die gesamte Oberfläche mit einer Monoschicht von adsorbierten Wasserstoff bedeckt ist. Messungen an platinieren Elektroden ergaben eine Bedeckung von 0,77 bei 0,08 V [12]. Mit $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ als die notwendige Ladung zur Ausbildung einer kompletten Wasserstoff-Monoschicht auf Pt, siehe z.B. [69], ergibt sich die spezifische aktive Oberfläche zu:

$$A_{Pt} = \frac{q_{H_{upd}}}{0,77 \cdot 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2} \quad (5.2)$$

Für die vier Temperaturstufen sind die nach Gleichung 5.1 und 5.2 berechneten Werte in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die spezifischen, elektrischen Ladungen sind als Mittelwerte $\bar{q}_{H_{upd}}$ mit den dazugehörigen Standardabweichungen s angegeben.

Mit steigender Temperatur ergibt sich eine kleinere, elektrochemisch aktive Oberfläche. Dieses Phänomen ist aus der Literatur nicht bekannt. Folgende Ursachen könnten für diesen Effekt eine Rolle spielen:

1. Bei höheren Temperaturen hat die Membran eine geringere Wasseraufnahme und ist

² engl.: *hydrogen under potential deposition*

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Daten des CO-Stripping bei verschiedenen Temperaturen (Pt/C-Elektrode)

Temperatur	[°C]	25	40	60	80
Part A		Basis-Voltammogramm			
$\bar{q}_{H_{upd}}$	[mC/cm ²]	53,8	49,6	44,0	35,6
s	[mC/cm ²]	± 0,59	± 0,61	± 0,39	± 0,39
A_{Pt}	[cm ² /cm ²]	334,3	308,4	273,2	221,0
Part B		CO Stripping			
$q_{H_{upd}}^{\#2}$ (korrigiert mit 0,77)	[mC/cm ²]	68,4	64,2	56,8	45,3
q_{CO}	[mC/cm ²]	106,7	102,3	96,4	84,9
$\varphi_1 - \varphi_2$	[mV]	650 - 950	600 - 900	550 - 850	450 - 750

weniger stark gequollen. Die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ist dadurch kleiner.

2. Verunreinigungen aus der Membran oder der Elektrode (z.B. Lösungsmittel vom Herstellungsprozess) könnten bei höherem T ausgewaschen werden und die Oberfläche blockieren.
3. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass sich bei höherem T vermehrt Verunreinigungen aus dem Versuchsaufbau lösen und sich an der Oberfläche festsetzen.

Hier zeigt sich der Unterschied zu CV-Messungen in einer klassischen elektrochemischen Versuchszelle. Sowohl das Quellverhalten der Membran als auch Verunreinigungen können dort in dieser Form nicht auftreten und eine Abhängigkeit von A_{Pt} mit T tritt nicht auf.

CO-Bedeckungsgrad einer Pt/C-Elektrode

Auch der Oxidationspeak des ersten Zyklus kann ausgewertet werden. Die spezifische elektrische Ladung zur Oxidation des adsorbierten CO ergibt sich durch Integration der Differenz der Stromdichten des ersten und zweiten Durchlaufs über dem Potenzial:

$$q_{CO} = \frac{1}{v} \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (i^{\#1} - i^{\#2}) d\varphi \quad (5.3)$$

Wobei in dem betrachteten Potenzialintervall die Stromdichte $i^{\#2}$ neben dem Anteil zur Oxidation auch einen nicht-faradaysche Anteil (Aufladung der Doppelschicht) und einen Anteil zur Oxidation des Pt (OH^- -Anlagerung) beinhaltet. Aus diesem Grund tritt in der Berechnung ein systematischer Fehler auf [69]. Im ersten Durchlauf kann durch die Blockierung der Oberfläche durch Adsorbate die Doppelschicht nicht vollständig aufgeladen werden. Startet die Elektrooxidation bei höheren Potenzialen, richten sich sofort an den frei werdenden aktiven Stellen die Ladungen aus, so dass zusätzliche Ströme fließen. Diese Ströme werden

als pseudokapazitive Anteile bezeichnet und hängen nicht-linear vom Potenzial ab [55]. Als Folge ist der gemessene Strom größer als der eigentliche Oxidationsstrom. Bei vollständiger Bedeckung kann nach [108] der Wert um 20% zu groß sein.

Im Part B der Tabelle 5.2 sind in der ersten Zeile die mit dem Faktor 0,77 korrigierten Werte für $q_{H_{upd}}$ eingetragen. In der nächsten Zeile sind die Werte q_{CO} mit dem jeweiligen Integrationsintervall zu finden. Sie wurden nicht um die pseudokapazitiven Effekte korrigiert. Für die Oxidation eines adsorbierten CO-Moleküls sind 2 Elektronen notwendig, zur Desorption eines Wasserstoffteilchen nur 1 Elektron. Wird der Bedeckungsgrad Θ_{CO} nach Gleichung 2.27 (Seite 27) auf den noch nicht korrigierten Wert $q_{H_{upd}}$ bezogen, gilt deshalb:

$$\Theta_{CO} = \frac{0,77 \cdot q_{CO}}{2 \cdot q_{H_{upd}}} \quad (5.4)$$

Für tiefe Temperaturen wird ein $\Theta_{CO} < 0,8$ ermittelt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit Literaturwerten für eine gesättigte Monoschicht von adsorbierten CO an Pt überein [108]. Durch gegenseitige sterische Hinderung kann sich nicht an jeder freier Pt-Stelle ein CO-Molekül anlagern. Eine Konzentration von 500 ppm CO reicht folglich bei einer Adsorptionszeit von 60 min aus, um die Oberfläche komplett zu blockieren.

Durch den kleineren Wert $q_{H_{upd}}$ bei steigender Temperatur würden sich nach Tabelle 5.2 höhere Bedeckungsgrade Θ_{CO} ergeben. Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen aus der Literatur [9, 44]. Dort wird bei über 60°C von einer deutlichen Abnahme des Bedeckungsgrades berichtet. Da die Gründe für die Abnahme von $q_{H_{upd}}$ nicht genau geklärt werden können, wird deshalb hier darauf verzichtet, für höhere Temperaturen ein Θ_{CO} zu bestimmen.

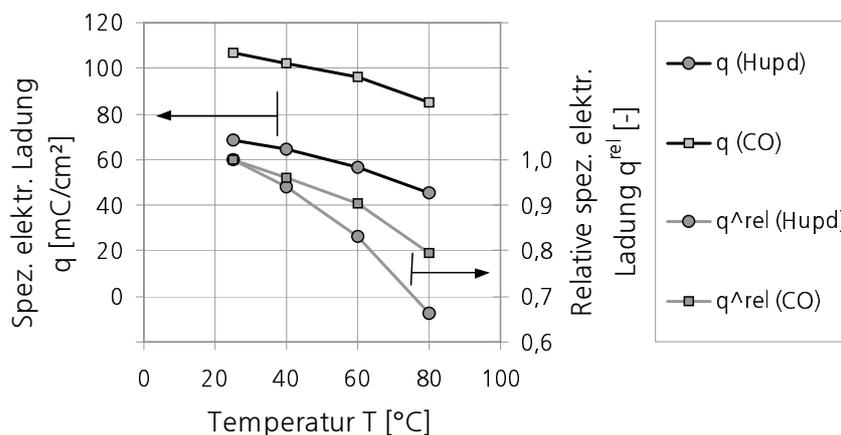


Abbildung 5.5: Spezifische elektrische Ladungen q_{CO} und $q_{H_{upd}}$ des CO-Stripping. Die relativen Ladungen q^{rel} sind auf die Werte bei 25°C bezogen.

Statt dessen sind in Abbildung 5.5 neben den absoluten Werten der spezifischen Ladungen q_{CO} und $q_{H_{upd}}$ auch die relativen Werte $q_{H_{upd}}^{rel}$ bzw. q_{CO}^{rel} über der Temperatur aufgetragen. Die relativen Werte q_i^{rel} ($i = H_{upd}$ bzw. CO) ergeben sich zu:

$$q_i^{rel} = \frac{q_i(T)}{q_i(25^\circ C)} \quad (5.5)$$

Aus der Abbildung ist deutlich die Abnahme von q_{CO} mit der Temperatur zu sehen. Da CO sehr stark an der Oberfläche adsorbiert, wird davon ausgegangen, dass Verunreinigungen die Anlagerung von CO nicht behindern kann. $q_{H_{upd}}$ weist eine stärkere Abnahme auf, wie die relativen Werte zeigen. Eine Verringerung der aktiven Oberfläche durch Schrumpfung der Membran müsste aber in einer identischen Abnahme für q_{CO} und $q_{H_{upd}}$ resultieren. Die stärkere Abnahme von $q_{H_{upd}}$ deutet deshalb eher auf zusätzliche Verunreinigungen bei höheren Temperaturen hin.

Die Abnahme von q_{CO} mit steigendem T wird neben der Verschiebung von φ_{CO}^{Peak} als zweite Ursache für die geringere CO-Vergiftung bei höheren Temperaturen angesehen.

5.2.3 Einfluss des Adsorptionspotenzials

Die Peakpotenziale φ_{CO}^{Peak} in Tabelle 5.1 entsprechen nicht der notwendigen Durchtrittsüberspannung η_D der Anode, da sie von der Vorschubgeschwindigkeit v abhängen [80]. U.a. aus Abbildung 4.4 (Seite 55) wird deutlich, dass für $i > i_{krit}$ die tatsächlichen Überspannungen durch CO-Vergiftung geringer ausfallen, die Oberfläche aber nicht frei von CO ist. Auf der Anode ist folglich nur ein Teil des CO oxidiert. Der Beginn der Elektrooxidation von CO und damit ein Maß für η_D kann mit Hilfe der Zyklovoltammetrie genau bestimmt werden, indem das Vergiftungspotenzial φ_{Ads} schrittweise erhöht wird. Nach jeder Vergiftung wird dann ein CO-Stripping durchgeführt und die Ladung q_{CO} ermittelt. Bei Beginn der CO-Elektrooxidation wird q_{CO} kleiner.

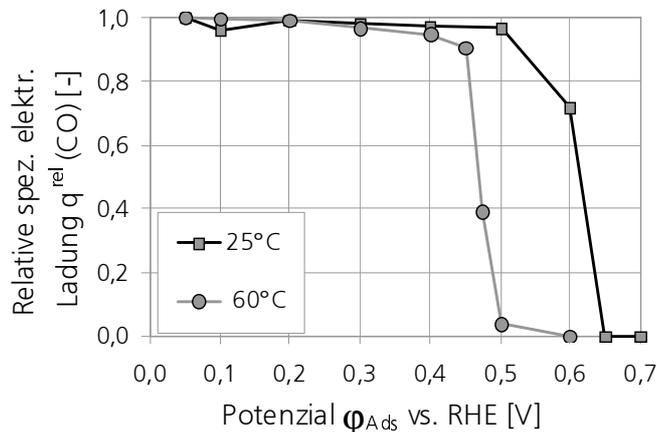


Abbildung 5.6: Relative spezifische elektrische Ladung q_{CO}^{rel} als Funktion von φ_{Ads} bei 25°C und 60°C. Als Bezugswert dient q_{CO} bei 0,05 V.

In der Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse für eine solche Versuchsreihe an einer Pt/C-Elektrode bei 25°C und 60°C aufbereitet. Es ist die relative, spezifische elektrische Ladung q_{CO}^{rel} über dem Vergiftungspotenzial φ_{Ads} aufgetragen. Als Bezugswert für die relativen Werte wird q_{CO} bei $\varphi_{Ads} = 0,05$ V verwendet. Vorher wurden die Ladungen q_{CO} einer Temperaturstufe mit Hilfe der Werte $q_{H_{upd}}$ normalisiert. Zur Normalisierung wird die jeweilige Ladung $q_{H_{upd}}$

ins Verhältnis zu einer Referenzladung $q_{H_{upd}}^0$ gesetzt und dieser Faktor mit dem Wert q_{CO} multipliziert:

$$q_{CO}^{norm} = \frac{q_{H_{upd}}}{q_{H_{upd}}^0} \cdot q_{CO} \quad (5.6)$$

Als Referenzfall wurde ebenfalls das CO-Stripping nach der Vergiftung bei $\varphi_{Ads} = 0,05$ V gewählt. Die Normalisierung wird auch an späterer Stelle eingesetzt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf den Index "norm" in Tabellen, Formeln und Grafiken verzichtet. Statt dessen wird im Text darauf hingewiesen, wenn normalisierte Werte verwendet werden.

In der Abbildung 5.6 wird der Vorteil höherer Temperaturen bei einer CO-Vergiftung deutlich. Das Potenzial φ_{Ads} bei dem die CO-Oxidation beginnt, stimmt mit den aus Abbildung 4.6 ableitbaren Überspannungen η_D überein.

5.2.4 Einfluss der Gasbefeuchtung

Bereits in Kapitel 4.3 wurde der Einfluss der Gasbefeuchtung auf die CO-Vergiftung diskutiert. Für PtRu/C-Elektroden wurde mit kleinerem Befeuchtungsgrad der Gase ein größerer Spannungsabfall dU gemessen. Für Pt/C-Elektroden konnte kein eindeutiger Zusammenhang festgestellt werden. Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie soll der Sachverhalt besser verstanden werden.

Auch für die zykvoltammetrische Untersuchung zu diesem Thema wurden die Anoden- und Kathodengase bei gleichem T_W befeuchtet, so dass beide Gase am Zelleintritt die gleiche Feuchte hatten. Als Maß für die Gasbefeuchtung wird wie in Kapitel 4 der Befeuchtungsgrad verwendet. Er ist das Verhältnis des Partialdruck P_{H_2O} des Wassers an seinem Taupunkt und dem Sättigungsdampfdruck $P_{H_2O}^{sat}$ bei Zelltemperatur. Als Befeuchtungsgrad wurden 15%, 25%, 50%, 75%, 100% und 125% vorgegeben. Das CO-Stripping wurde dann unter Standardbedingungen, aber mit $t_{Ads} = 45$ min, durchgeführt.

Basis-Voltammogramme

Als erstes werden in Abbildung 5.7 die Basis-Voltammogramme (#2) der reinen Pt/C-Elektrode vorgestellt. Sind die Gase nicht ausreichend gesättigt, trocknet die Membran aus und schrumpft. Dadurch verringert sich der Kontakt zwischen Elektrolyt und Katalysator und die Elektrode ist weniger chemisch aktiv. Dies ist u.a. an der kleineren Fläche des Wasserstoffbereichs zu sehen.

Die aus den Experimenten ermittelten Werte für $q_{H_{upd}}$ (korrigiert mit 0,77) sind zusammen mit dem vor dem Stripping gemessenen Flächenwiderstand R^* der Membran in Tabelle 5.3, Part A, wiedergegeben. Bei fast trockenen Gasen nimmt $q_{H_{upd}}$ um 15% gegenüber dem Fall der Sättigung ab. Dies wird auf eine Schrumpfung der Membran und der damit verbundenen Abnahme der Kontaktfläche zwischen Katalysator und Elektrolyt zurückgeführt. Auf Grund

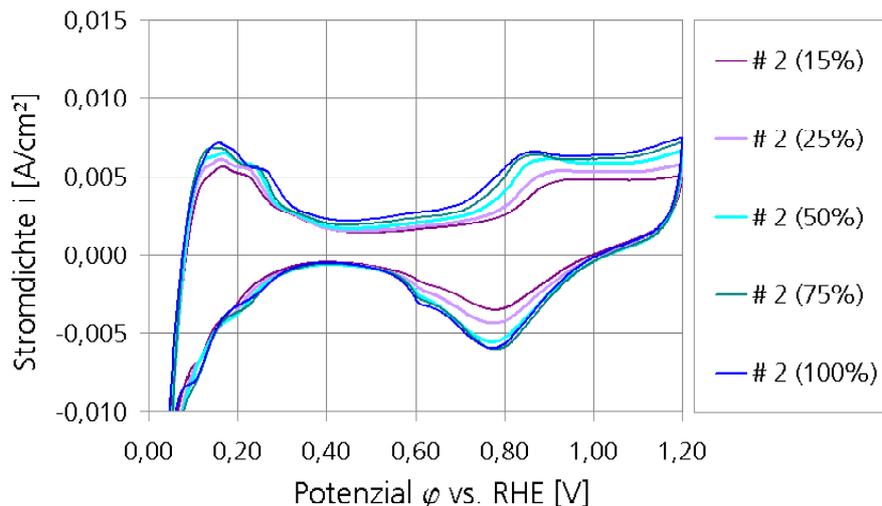


Abbildung 5.7: Basis-Voltammogramme der sauberen Pt/C-Elektrode (zweiter Zyklus) bei verschiedenen Befeuchtungsgraden und $T = 60^\circ\text{C}$

der Selbstbefeuchtung der Membran bei Stromfluss kann dieses Resultat aber nicht direkt auf den Betrieb der Brennstoffzelle übertragen werden. Nach Kapitel 2.3 können bei den gewählten Stöchiometrien für den Einsatz von SR-Reformat relative Feuchten $rF_{aus} < 50\%$ am Auslass der Zelle ausgeschlossen werden. Für eine PtRu/C-Elektrode sind die entsprechenden Basis-Voltammogramme in Abbildung A.11 des Anhangs auf Seite 141 zu finden. Da die Membrane einer Gore MEA 5620 und 5621 identisch sind, zeigt sich ein qualitativ ähnliches Verhalten.

Es wurden auch Stripping-Versuche mit übersättigten Gasen (Befeuchtungsgrad = 125%) durchgeführt. Durch das flüssige Wasser kommt es zu Flutungseffekten in der Zelle und der Katalysator ist für die Reaktanden nicht mehr zugänglich. Als Folge nimmt $q_{H_{upd}}$ ab. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Basis-Voltammogramm nicht in Abbildung 5.7 wiedergegeben, wird aber beispielhaft später in Abbildung 5.15 gezeigt. Die ermittelten Werte sind jedoch in Tabelle 5.3 mit angegeben.

Durch den erhöhten Widerstand der Membran, siehe R^* in Tabelle 5.3, kommt es bei einem Vergleich der Basis-Voltammogramme in Abbildung 5.7 zu einer leichten Verzerrung. Wird als maximale Stromdichte bei der Messung $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ angenommen, kann der Spannungsabfall $\Delta\phi$ über der Membran nach dem ohmschen Gesetz berechnet werden. Der Fehler ist vernachlässigbar klein, siehe $\Delta\phi$ in Tabelle 5.3.

Voltammogramme der CO-Elektrooxidation

Der erste Zyklus (#1) nach der CO-Vergiftung ist in Abbildung 5.8 zu finden. Um die Oxidationspeaks besser darstellen zu können, sind nur die anodischen Ströme abgebildet. Auch hier ist das Voltammogramm für den Fall übersättigte Gase (Befeuchtungsgrad = 125%) nicht in die Abbildung mit aufgenommen, die relevanten Daten sind aber in Tabelle 5.3 zu

finden. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass – unabhängig von der Gasbefeuchtung – der Wasserstoffbereich noch nicht vollständig unterdrückt ist ($\Theta_{CO} < 0,8$).

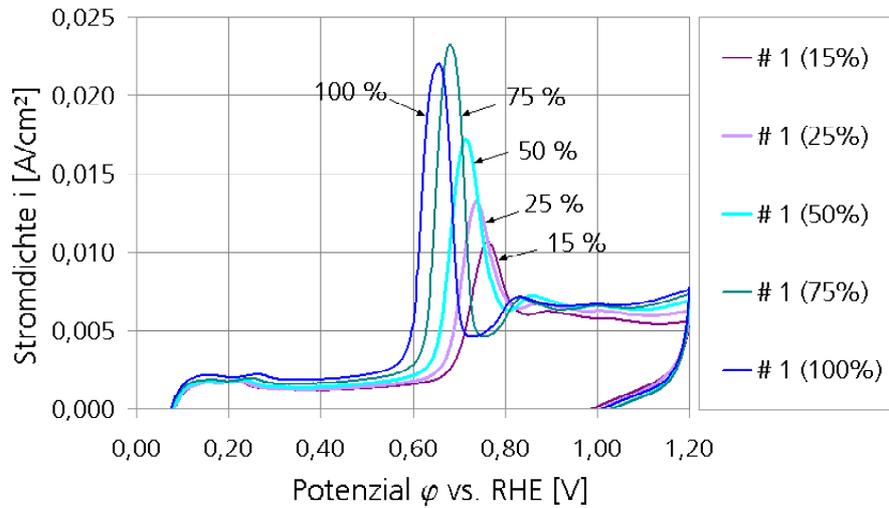


Abbildung 5.8: Voltammogramme des CO-Strippings (erster Zyklus) bei verschiedenen Befeuchtungsgraden und $T = 60^\circ\text{C}$ (Pt/C-Elektrode)

Mit höherer Gasbefeuchtung am Eintritt verschiebt sich der CO-Oxidationspeak zu negativeren Potenzialen und q_{CO} nimmt zu, wie aus Tabelle 5.3 deutlich wird. Es kann ausgeschlossen werden, dass der höhere Elektrolytwiderstand für die Potenzialverschiebung verantwortlich ist, vergleiche die Werte für $\Delta\phi$ in Tabelle 5.3.

Tabelle 5.3: Eckdaten des CO-Strippings bei unterschiedlichen Befeuchtungsgraden und $T = 60^\circ\text{C}$ (Pt/C-Elektrode)

Befeuchtungsgrad	[%]	15	25	50	75	100	125
Part A		Basis-Voltammogramm					
$q_{H_{upd}}$ (korrigiert mit 0,77)	[mC/cm ²]	51,2	56,7	59,6	60,5	59,3	55,3
R^*	[mΩ cm ²]	696,3	450,8	276,5	196,0	164,3	153,0
$\Delta\phi$ bei $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$	[mV]	5,2	3,4	2,1	1,5	1,2	1,1
Part B		CO-Stripping					
q_{CO}	[mC/cm ²]	45,0	53,8	69,5	79,0	77,0	76,8
ϕ_{CO}^{Peak}	[mV]	765	741	718	682	656	649

Es wird deshalb angenommen, dass die Potenzialverschiebung durch einen Wassermangel in der Membran entsteht. Die daraus resultierende Diffusionshemmung verzögert die Anlagerung von OH^- -Gruppen am Katalysator und damit die Reaktion nach Gleichung 2.29, siehe Seite 28. Durch die Basis-Voltammogramme der Abbildung 5.7 wird diese Erklärung unterstützt. Die Peakpotenziale der OH^- -Adsorption sind in etwa um den Betrag verschoben, der auch für ϕ_{CO}^{Peak} in Tabelle 5.3 ableitbar ist.

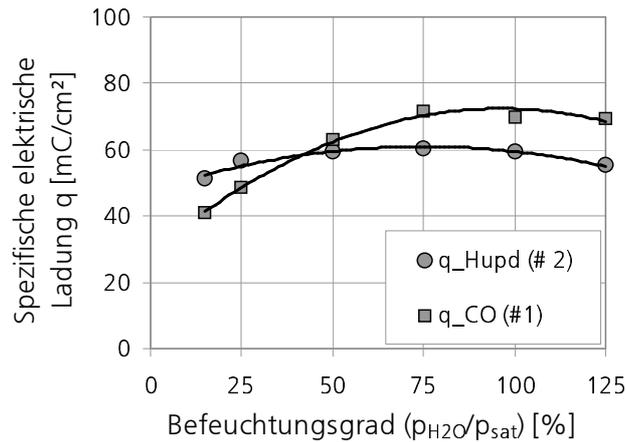


Abbildung 5.9: Spezifische elektrische Ladungen $q_{H_{upd}}$ und q_{CO} sowie Bedeckungsgrad Θ_{CO} als Funktion des Befeuchtungsgrades (Pt/C-Elektrode)

Ein Vergleich der spezifischen Ladungen $q_{H_{upd}}$ und q_{CO} zeigt die Abbildung 5.9. Beide Größen nehmen mit höherem Befeuchtungsgrad zu, durchlaufen ein Maximum und fallen dann wieder leicht ab (Flutungseffekte). Für annähernd oder vollständig gesättigte Gase ergibt sich nach Gleichung 5.4 ein Θ_{CO} von 0,65. Aus dem Bedeckungsgrad³ können nur schwer Rückschlüsse auf die Behinderung der HOR gezogen werden, da sich die Literaturdaten widersprechen, vergleiche [46] und [54]. Je nach favorisiertem Zusammenhang geht bei einem $\Theta_{CO} = 0,65$ die HOR-Umsatzrate auf 20% [46] bis 35% [54] ihres ursprünglichen Wertes zurück⁴.

Für kleine Befeuchtungsgrade würde nach den Daten der Tabelle 5.3 Θ_{CO} abnehmen. Allerdings wird vermutet, dass sich der systematische Fehler für die Ermittlung von q_{CO} bei stark untersättigten Gasen verändert, wie durch Vergleich der Abbildungen 5.7 und 5.8 geschlossen werden kann. Für das Stripping mit vollständig gesättigten Gasen (100%) liegen im Sauerstoffbereich die beiden Kurven $i^{\#1}$ und $i^{\#2}$ fast deckungsgleich übereinander. Für das Stripping mit annähernd trockenen Gasen (15%) verläuft jedoch im Sauerstoffbereich $i^{\#1}$ deutlich oberhalb von $i^{\#2}$. Dadurch werden bei der Bestimmung von q_{CO} für kleine Befeuchtungsgrade kleinere Werte ermittelt. Die Ergebnisse sind deshalb quantitativ schwer verwertbar, so dass auf die Bestimmung von Θ_{CO} hier verzichtet wird.

Für eine PtRu/C-Elektrode wurde ein qualitativ ähnliches Verhalten festgestellt. Allerdings gab es während der Messreihe Probleme mit dem Potentiostaten, so dass die Ergebnisse nicht ausgewertet werden konnten.

³ Da für diese Messungen der genaue Fehler durch pseudokapazitive Anteile nicht bekannt ist, wurden die Werte q_{CO} zur Berechnung nicht korrigiert.

⁴ In dieser Arbeit ist nach Definition Θ_{CO} die absolute Bedeckung. Da die maximale Bedeckung bei Sättigung mit 0,8 angegeben wird, ist die relative Bedeckung entsprechend größer.

Fazit

Durch die Auswertung der zykl voltammetrischen Messungen konnte der Einfluss der Gasbefeuchtung auf die CO-Elektrooxidation bei Pt/C-Elektroden geklärt werden. Mit geringerer Gasbefeuchtung kann das adsorbierte CO schwerer oxidiert werden. Im Betrieb einer PEFC muss dies durch höhere Überspannungen an der Anode kompensiert werden.

5.3 Adsorption von reduziertem CO₂

Schwerpunkt des CO-Strippings im letzten Kapitel war der Einfluss der Temperatur und der Gasbefeuchtung. In diesem Kapitel wird die CO₂-Reduktion an Pt/C- und PtRu/C-Elektroden betrachtet. Der CO₂-Reduktion folgt eine Anlagerung eines Adsorbates an den Katalysator, welches analog zu adsorbierten CO in Stripping-Experimenten elektrooxidiert werden kann. Da bis dato Uneinigkeit über die Natur des Adsorbates herrscht, siehe Kapitel 2.4.3, wird hier vorerst das Adsorbat als reduziertes CO₂ bezeichnet. Die beim Stripping gemessene spezifische Ladung wird q_{CO_2} genannt. Dadurch kann einfacher zwischen der Anlagerung von CO aus der Gasphase (q_{CO}) und der Anlagerung von reduziertem CO₂ unterschieden werden.

Die Stripping-Experimente wurden analog zu dem vorherigen Kapitel durchgeführt. Die Standardkonzentration von CO₂ im Anodengas betrug 25 vol%.

5.3.1 Adsorptionszeit

In Abbildung 5.10 wird die relative Oxidationsladung $q_{CO_2}^{rel}$ in Abhängigkeit von der Vergiftungszeit t_{Ads} für 30°C und 60°C miteinander verglichen. Referenzwert ist jeweils q_{CO_2} nach 75 min. Zusätzlich sind die relativen Werte q_{CO}^{rel} für die Adsorption von 50 ppm CO bei 60°C abgebildet.

Der Verlauf zeigt, dass die Reduktion von CO₂ an einer Pt/C-Elektrode bei 30°C als auch bei 60°C langsam im Vergleich zur Adsorption von CO verläuft. Zwar kann in den ersten Minuten durch die hohe CO₂-Konzentration in der Gasphase mehr CO₂ an der Oberfläche reduziert werden, während durch die geringe CO-Konzentration im Anodengas zuerst wenig CO an der Oberfläche adsorbiert. Mit Zunahme von t_{Ads} erreicht CO aber schneller die Sättigung. Obwohl die Verläufe der Kurven einem asymptotischen Endwert anstreben zu scheinen, wurde für eine handhabbare Versuchsdurchführung die Vergiftungszeit t_{Ads} auf 75 min gesetzt.

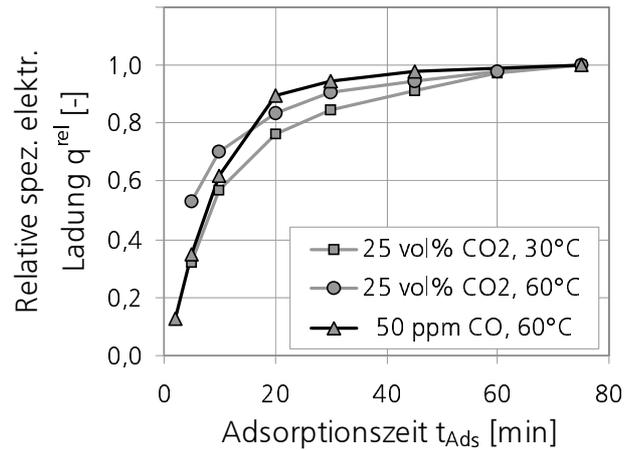


Abbildung 5.10: Relative Ladung $q_{\text{CO}_2}^{\text{rel}}$ über der Adsorptionszeit t_{Ads} bei 30°C und 60°C (Pt/C-Elektrode)

5.3.2 Temperatureinfluss

In Kapitel 4.4 wurde bereits die Temperaturabhängigkeit der CO₂-Vergiftung untersucht. Analog zur Abbildung 5.4 sind die Resultate der zykelvoltammetrischen Messungen für eine Pt/C-Elektrode in Abbildung 5.11 zu sehen. Die Voltammogramme einer PtRu/C-Elektrode sind wieder im Anhang zu finden, siehe Abbildung A.10 auf Seite 140.

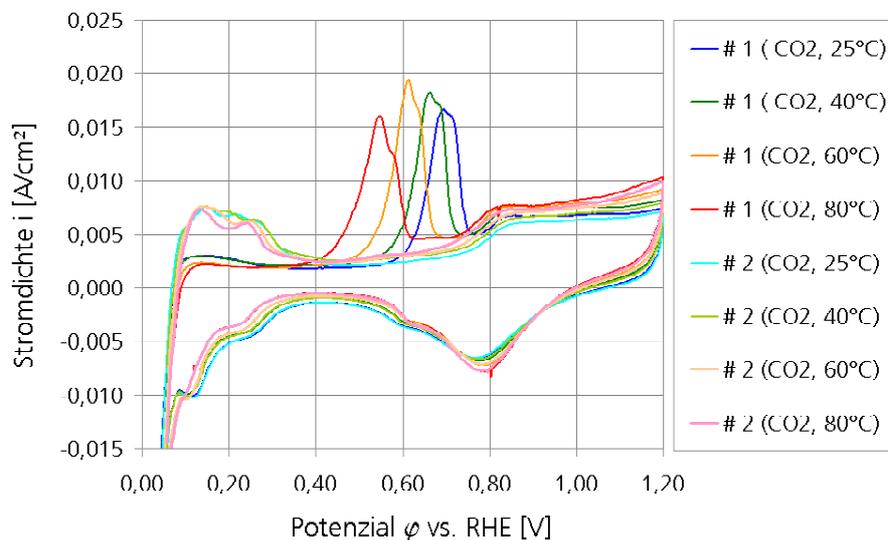


Abbildung 5.11: Voltammogramme nach CO₂-Vergiftung einer Pt/C-Elektrode bei 25°C, 40°C, 60°C und 80°C

Auch die Adsorbate der CO₂-Reduktion werden mit höherer Temperatur leichter oxidiert. In der Tabelle 5.4 sind für beide Elektroden die Potenziale des Oxidationspeaks $\phi_{\text{CO}_2}^{\text{Peak}}$ zusammengefasst und mit den Werten $\phi_{\text{CO}}^{\text{Peak}}$ verglichen. Da ϕ^{Peak} bei der Oxidation eines Adsorbates auch vom Bedeckungsgrad abhängt, können Schlussfolgerungen aus den Werten $\Delta\phi^{\text{Peak}}$ nur schwer getroffen werden. Für eine Pt/C-Elektrode ist die CO-Bedeckung bei hö-

heren Temperaturen nicht mehr vollständig, siehe Abbildung 5.5. Aus diesem Grunde wird $\Delta\phi^{Peak}$ mit steigender Temperatur kleiner – die Adsorption von OH^- -Gruppen erfolgt im Stripping nach der CO-Adsorption bzw. nach der CO_2 -Reduktion gleich schnell. Für eine PtRu/C-Elektrode verändert sich $\Delta\phi^{Peak}$ nicht mit der Temperatur. Das deutet für den Fall der CO-Adsorption als auch im Fall der CO_2 -Reduktion auf eine nicht vollständige Bedeckung hin. Eine genaue Auswertung der Oxidationsladungen q_{CO_2} erfolgt später.

Tabelle 5.4: Vergleich der Peakpotenziale ϕ^{Peak} des CO-Strippings für eine Pt/C- und PtRu/C-Elektrode bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	Pt/C-Elektrode			PtRu/C-Elektrode		
	ϕ_{CO}^{Peak} [mV]	$\phi_{\text{CO}_2}^{Peak}$ [mV]	$\Delta\phi^{Peak}$ [mV]	ϕ_{CO}^{Peak} [mV]	$\phi_{\text{CO}_2}^{Peak}$ [mV]	$\Delta\phi^{Peak}$ [mV]
25	784	694	90	554	522	32
40	732	659	73	517	480	37
60	673	612	61	466	431	35
80	581	546	35	406	379	27

5.3.3 Potenzialabhängigkeit der CO_2 -Reduktion

Nach Gleichung 2.34 auf Seite 32 ist die Reduktion von CO_2 vom adsorbierten Wasserstoff abhängig. Ist kein Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert, bleibt die Elektrode von Adsorbaten frei. Analog zu dem CO-Stripping bei verschiedenen Potenzialen wurde bei 25°C, 40°C, 60°C und 80°C die Potenzialabhängigkeit der CO_2 -Vergiftung untersucht. In Abbildung 5.12 werden beispielhaft für 60°C die entsprechenden Voltammogramme mit dem CO-Stripping (500 ppm) verglichen.

Spätestens aus dieser Abbildung wird deutlich, dass durch die CO_2 -Reduktion die Elektrode nicht so stark vergiftet wird wie durch die Adsorption von CO. Mit ansteigendem Potenzial ϕ_{Ads} nimmt die Vergiftung durch CO_2 ab. Liegt ϕ_{Ads} außerhalb des Wasserstoffbereichs, kann sich kein Adsorbat an der Elektrode anlagern. Die zur Oxidation notwendige Ladung entspricht der Fläche unter dem Peak und ergibt sich zu:

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{1}{\phi} \cdot \int_{\phi_1}^{\phi_2} (i^{\#1} - i^{\#2}) d\phi \quad (5.7)$$

Um die Ladungen q_{CO_2} untereinander und mit q_{CO} vergleichen zu können, wird für jede Temperatur das Stripping nach der Vergiftung bei $\phi_{\text{Ads}} = 0,1 \text{ V}$ als Referenzfall gesetzt und die Werte analog zur Gleichung 5.6 normalisiert. Für die verschiedenen Temperaturen und Potenziale sind diese normalisierten Werte q_{CO_2} in der Tabelle 5.5 zu finden. Die grafische Aufbereitung der normalisierten Daten ist in Abbildung 5.13 wiedergegeben. Da die maximale Bedeckung der Oberfläche von der Temperatur abhängt – siehe Abbildung 5.5 – werden

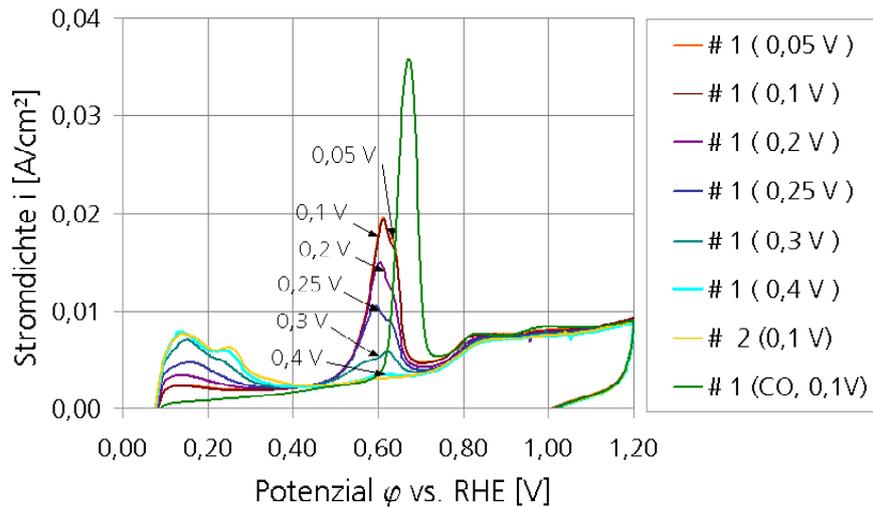


Abbildung 5.12: Einfluss des Potentials φ_{Ads} auf die CO_2 -Vergiftung. Voltammogramme einer Pt/C-Elektrode bei $60^\circ C$. Zum Vergleich Voltammogramm eines CO-Strippings mit $\varphi_{Ads} = 0,1 V$.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der spezifischen, elektrischen Ladungen q_{CO_2} (normalisiert) der CO_2 -Reduktion bei verschiedenen Potentialen und Temperaturen (Pt/C-Elektrode). In der letzten Spalte sind zum Vergleich die Ladungen q_{CO} des CO-Strippings eingetragen.

Potenzial φ_{Ads}	[V]	0,05	0,10	0,20	0,25	0,30	0,40	0,10 (CO)
q_{CO_2} ($25^\circ C$)	[mC/cm ²]	62,1	59,4	51,9	35,0	15,5	2,1	108,2
q_{CO_2} ($40^\circ C$)	[mC/cm ²]	64,5	64,3	53,2	38,2	16,5	2,4	100,4
q_{CO_2} ($60^\circ C$)	[mC/cm ²]	72,3	70,2	54,6	39,0	16,4	2,3	99,0
q_{CO_2} ($80^\circ C$)	[mC/cm ²]	68,4	64,8	40,8	21,2	6,6	0,8	87,4

relative Werte für q_{CO_2} gezeigt, indem sie auf die maximale Oxidationsladung q_{CO} nach der Vergiftung mit 500 ppm CO bezogen werden:

$$q_{CO_2}^{rel} = \frac{q_{CO_2}}{q_{CO}} \quad (5.8)$$

Analog zur Gleichung 5.4 kann der Bedeckungsgrad Θ_{CO_2} durch CO_2 -Reduktion definiert werden. Allerdings ist durch die Unkenntnis des genauen Adsorbates nicht bekannt, wie viel Elektronen bei der Elektrooxidation pro gebildetetes CO_2 benötigt werden⁵. Deshalb wird hier darauf verzichtet und die Diskussion anhand der Werte $q_{CO_2}^{rel}$ geführt.

Die relativen Werte $q_{CO_2}^{rel}$ in Abbildung 5.13 zeigen, dass – bezogen auf die Menge an adsorbiertem CO – mit höherer Temperatur für geringe Potenziale mehr CO_2 an Pt/C reduziert werden kann und sich mehr Adsorbate an der Oberfläche anlagern. Dies steht offenbar im Widerspruch zur Thermodynamik, siehe Abbildung 2.11 auf Seite 34 oder [95]. Nach dem Massenwirkungsgesetz, Gleichung 2.36, ergeben sich für das Wassergasgleichgewicht bei höheren Temperaturen kleinere CO-Konzentrationen. Allerdings kann diese Aussage nicht

⁵ Mit Hilfe der in Kapitel 6 vorgestellten Messmethode kann die Wertigkeit z der Elektrooxidation bestimmt werden.

direkt auf das Resultat der Abbildung 5.13 übertragen werden. Mit höherer Temperatur ändern sich gleichzeitig mehrere Effekte, die schwer gegeneinander abgeschätzt werden können. Neben der elektrochemisch aktiven Fläche ($q_{H_{upd}}$) ändert sich auch der Bezugswert q_{CO} und die Kinetik der CO_2 -Reduktion.

Tabelle 5.5 zeigt zusätzlich, dass zuerst die Absolutwerte q_{CO_2} bis $60^\circ C$ steigen und dann bei $80^\circ C$ wieder kleiner werden. Dieses Verhalten ist durch ähnliche Effekte erklärbar. Mit steigender Temperatur wird zum einen die Kinetik besser, zum anderen nimmt $q_{H_{upd}}$ durch Verunreinigungen ab und die elektrochemisch aktive Oberfläche wird kleiner.

Letztendlich wird aus Abbildung 5.13 deutlich, dass bei hoher Temperatur weniger Wasserstoff an der Oberfläche verfügbar ist, wenn ϕ_{Ads} erhöht wird. Dadurch nimmt $q_{CO_2}^{rel}$ für $80^\circ C$ schneller ab.

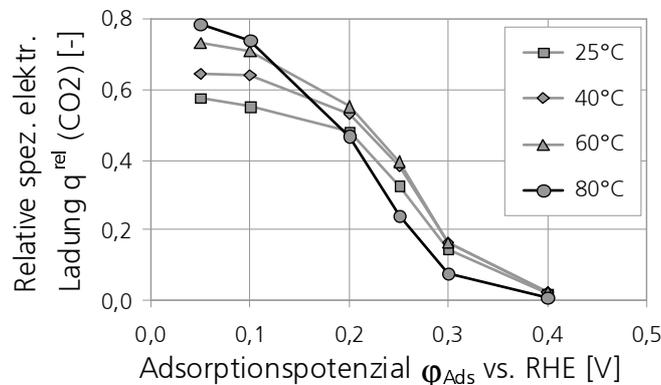


Abbildung 5.13: Relative spezifischen Ladungen $q_{CO_2}^{rel}$ aus den Stripping-Versuchen zur CO_2 -Reduktion in Abhängigkeit vom Adsorptionspotenzial ϕ_{Ads} , Vergleich bei $25^\circ C$, $40^\circ C$, $60^\circ C$ und $80^\circ C$ (Pt/C-Elektrode).

Schlussfolgerung

Die Auswertung der Daten zeigt, dass die Anlagerung von reduzierten CO_2 durch hohe Temperaturen begünstigt wird. Obwohl der Bedeckungsgrad Θ_{CO_2} quantitativ nicht genau ermittelt werden kann, ist dieser bei hohen Temperaturen und geringen Überpotenzialen der Elektrode größer. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen des Kapitels 4.4, wo für höhere Temperatur eine geringere CO_2 -Vergiftung beobachtet wurde. Dabei muss beachtet werden, dass bei der CO_2 -Reduktion nicht die komplette Fläche blockiert wird, sondern große Bereiche frei bleiben. Die HOR wird nicht schwerwiegend behindert, aber der Transport des Brenngases zu einer aktiven Katalysatorstelle wird durch die teilweise blockierte Oberfläche erschwert. Bei höheren Temperaturen kann dies durch die schnellere Kinetik der HOR kompensiert werden.

Auch die gleichzeitige Vergiftung der Elektrode durch CO und CO_2 ist durch die Daten interpretierbar. Da durch das CO an der Anode schnell hohe Überspannungen entstehen,

kann CO_2 ab einem bestimmten η_D nicht mehr zur Vergiftung beitragen. Zudem braucht das CO_2 zwei benachbarte Stellen zur Reduktion. Auch bei einer teilweisen Blockierung wird dies unwahrscheinlich. CO_2 erschwert somit bei der CO-Vergiftung hauptsächlich die HOR durch ein schlechteres Diffusionsverhalten.

5.3.4 Einfluss der Gasbefeuchtung

In Kapitel 4.4 wurde keine Abhängigkeit der CO_2 -Vergiftung von der Gasbefeuchtung festgestellt. Bei trockenen Gasen ergab sich aber eine stärkere Abnahme der Leistung einer PEFC, wenn CO_2 zugemischt wurde. Dies konnte auf die stärkere Austrocknung der Membran und einem Ansteigen des Widerstands zurückgeführt werden. Durch die Versuchsdurchführung der zykl voltammometrischen Messungen kommt der Austrocknungseffekt durch Zumischung von CO_2 nicht zum Tragen. Die Laborzelle wird während der Messung nur gespült. Demzufolge findet keine Selbstbefeuchtung statt und der Wasserhaushalt bleibt stabil.

Die Versuche wurden entsprechend der Messreihe zur Abhängigkeit der CO-Vergiftung von der Gasbefeuchtung in Kapitel 5.2 durchgeführt. Als Befeuchtungsgrad wurde für beide Seiten der Zelle 15%, 25%, 50%, 75%, 100% 125% und 150% vorgegeben. Der anodische Bereich der Voltammogramme für das Stripping nach erfolgter CO_2 -Reduktion an einer Pt/C-Elektrode ist in Abbildung 5.14 zu sehen. Für einen direkten Vergleich mit dem CO-Stripping in Abbildung 5.8 werden zuerst nur die Voltammogramme mit einem Befeuchtungsgrad bis 100% gezeigt. Erwartungsgemäß sind die Oxidationspeaks kleiner ausgebildet als im Falle der CO-Vergiftung. Es findet sich aber ein ähnlicher Zusammenhang. Auf die Darstellung der Basis-Voltammogramme des zweiten Durchlaufs wird verzichtet, da die Verläufe identisch zur Abbildung 5.7 sind. Die wichtigen Daten der Versuche sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit Tabelle 5.3 sind die Größen $q_{H_{upd}}$ und q_{CO_2} normalisiert. Als Bezugspunkt dient der Wert $q_{H_{upd}}$ bei 100%.

Für den Fall übersättigter Gase ist in Abbildung 5.15 der anodische Bereich der Voltammogramme zu finden. Zum Vergleich sind die Basis-Voltammogramme des zweiten Durchlaufs mit aufgetragen. Die extrahierten Daten befinden sich ebenfalls in Tabelle 5.6. Sind die Gase übersättigt, kommt es zu den bereits vorher diskutierten Flutungserscheinungen in der Zelle und zu einer Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche. Dies wird vor allem aus der Abnahme von $q_{H_{upd}}$ deutlich.

Wie bei den Voltammogrammen des CO-Strippings fällt die deutliche Verschiebung des Oxidationspeak auf. Obwohl der Flächenwiderstand erheblich von der Befeuchtung abhängt, kann er auch hier nicht die Ursache für diese Verschiebung sein. Die zu erwartende Drift durch den höheren Flächenwiderstand ist überschlägig für einen Stromdichte von 10 mA/cm^2 mit dem ohmschen Gesetz abgeschätzt, siehe $\Delta\phi$ in Tabelle 5.6. Ein Vergleich von $\phi_{\text{CO}_2}^{\text{Peak}}$ und $\phi_{\text{CO}}^{\text{Peak}}$ für die verschiedenen Feuchten zeigt für die CO- und CO_2 -Vergiftung die gleiche Verschiebung von 15% bis 125%. In beiden Fällen liegen die Potenziale 117 mV bzw. 119 mV

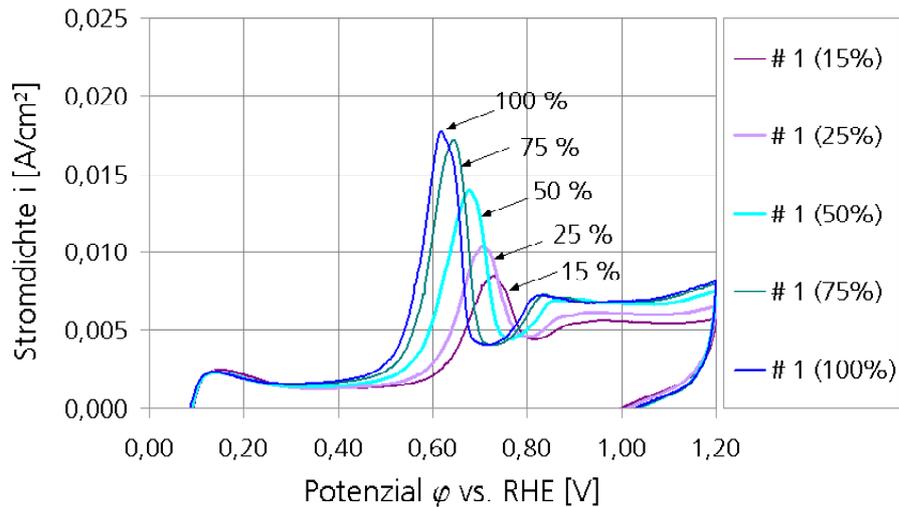


Abbildung 5.14: Voltammogramme nach CO_2 -Reduktion (erster Zyklus) bei Befeuchtungsgraden von 15% bis 100% und $T = 60^\circ\text{C}$ (Pt/C-Elektrode)

auseinander. Dies ist ein Indiz dafür, das nicht eine unterschiedlich starke Blockierung der Oberfläche für die Verschiebung verantwortlich ist, sondern ein Wassermangel in der Membran die Anlagerung von OH^- -Gruppen erschwert.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der wichtigsten CV-Daten der CO_2 -Vergiftung bei unterschiedlichen Befeuchtungsgraden und $T = 60^\circ\text{C}$ (Pt/C-Elektrode)

Befeuchtungsgrad	[%]	15	25	50	75	100	125	150
Part A		Basis-Voltammogramm						
$q_{H_{upd}}$ (korrigiert mit 0,77)	[mC/cm ²]	50,3	54,6	58,1	59,8	59,3	55,1	51,4
R^*	[mΩ cm ²]	675,8	455,8	261,5	197,8	163,8	154,5	153,8
$\Delta\phi$ bei $i = 10 \text{ mA/cm}^2$	[mV]	6,8	4,6	2,6	2,0	1,6	1,5	1,5
Part B		Stripping nach CO_2 -Reduktion						
q_{CO_2}	[mC/cm ²]	37,3	46,6	60,6	67,9	69,9	68,5	67,4
$\phi_{\text{CO}_2}^{\text{Peak}}$	[mV]	732	708	680	645	619	612	608

In Abbildung 5.16 sind die spezifischen Ladungen $q_{H_{upd}}$ und q_{CO_2} über den Befeuchtungsgrad aufgetragen. Es ergibt sich ein ähnliches Verhalten zur Abbildung 5.9. Je feuchter die Verhältnisse in der Zelle sind, desto größer wird die Oxidationsladung q_{CO_2} des Strippings. Obwohl sich die elektrochemisch aktive Fläche mit dem Befeuchtungsgrad ebenfalls ändert – siehe $q_{H_{upd}}$ – weist q_{CO_2} eine stärkere Abhängigkeit auf. Wie zuvor im Kapitel 5.2.4 würde sich auch in diesem Fall der Bedeckungsgrad Θ_{CO_2} mit kleineren Befeuchtungsgraden verringern – vorausgesetzt die Wertigkeit z der Elektrooxidation des Adsorbates ändert sich nicht mit dem Befeuchtungsgrad. Die Ursache für die stärkere Abnahme von q_{CO_2} bei trockenen Gasen wird wieder in einer Veränderung des systematischen Fehlers gesehen,

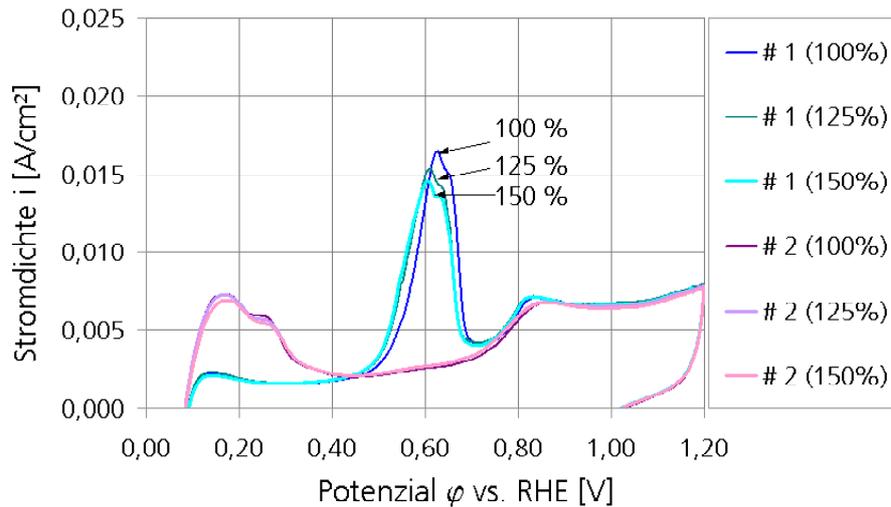


Abbildung 5.15: Stripping-Voltammogramme nach der CO_2 -Reduktion (#1) und Basis-Voltammogramme (#2) bei Befeuchtungsgraden von 100% bis 150% und $T = 60^\circ\text{C}$ (Pt/C-Elektrode)

siehe Kapitel 5.2.4. Obwohl der Effekt hier nicht direkt aus den Abbildungen entnommen werden kann, ergab eine Überprüfung der Messdaten genau das selbe Verhalten wie es zuvor bei der CO-Vergiftung beobachtet wurde. Entsprechend wird darauf verzichtet, Θ_{CO_2} zu berechnen.

Zusätzlich zeigt die Abbildung 5.16 noch aus dem Kapitel 5.2.4 die Oxidationsladung q_{CO} in Abhängigkeit vom Befeuchtungsgrad. Die höheren Werte für q_{CO} des CO-Strippings nach der Vergiftung mit 50 ppm CO bestätigen die Resultate des Kapitels 4, dass CO die Zelle stärker vergiftet. Allerdings fällt auf, dass die Werte q_{CO_2} und q_{CO} nicht weit auseinander liegen.

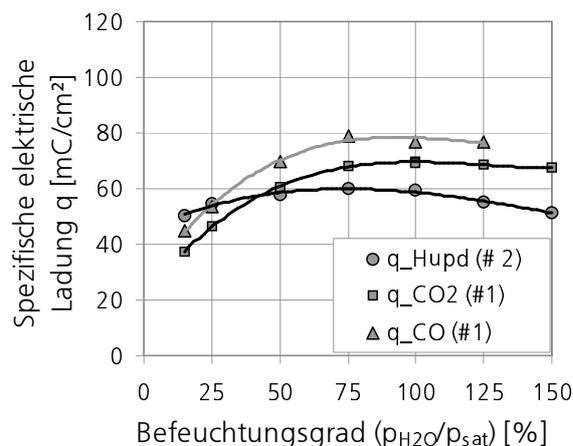


Abbildung 5.16: Spezifische elektrische Ladungen $q_{\text{H}_{\text{upd}}}$ und q_{CO_2} als Funktion des Befeuchtungsgrades (Pt/C-Elektrode). Zum Vergleich sind die Werte q_{CO} des CO-Strippings (50 ppm CO) zu sehen.

Die Abhängigkeit der CO_2 -Vergiftung vom Befeuchtungsgrad wurde auch für eine PtRu/C-

Elektrode untersucht. Da sich die Deckschichtdiagramme nur qualitativ auswerten lassen, sind die Ergebnisse in Abbildung A.12 des Anhangs auf Seite 141 zu finden.

Schlussfolgerung

Für die Abhängigkeit der CO- und CO₂-Vergiftung von der Befeuchtung der Gase wurde ein analoges Verhalten gefunden. Durch den Wassermangel in der Membran kann das Adsorbat unter trockenen Verhältnissen schwerer oxidiert werden. Offensichtlich ist die Bedeckung durch Adsorbate der CO₂-Reduktion aber so klein, dass die Umsatzraten der Wasserstoffoxidation im Betrieb einer PEFC nicht unter eine kritische Größe sinken. Dadurch bilden sich keine großen Überspannungen an der Anode aus und der Einfluss der Befeuchtung wird nicht deutlich.

5.3.5 Einfluss der CO₂-Konzentration

Verglichen mit q_{CO} des CO-Strippings wurden im vorherigen Kapitel für die CO₂-Reduktion kleinere Oxidationsladungen q_{CO_2} gemessen. Es soll deshalb geklärt werden, wie stark der Einfluss der CO₂-Konzentration in der Gasphase auf die Reduktion an der Elektrode ist. Dazu wurde die CO₂-Konzentration in der Gasphase in mehreren Stripping-Experimenten schrittweise von 5 vol% auf 100 vol% erhöht. Die Ergebnisse der Versuche für eine PtRu/C-Elektrode sind in Abbildung 5.17 wiedergegeben. Zusätzlich ist der Verlauf des CO-Strippings nach Vergiftung mit 50 ppm CO zu sehen. Da diese Versuche mit einem PtRu/C-Katalysator durchgeführt wurden, ist nur eine qualitative Auswertung möglich.

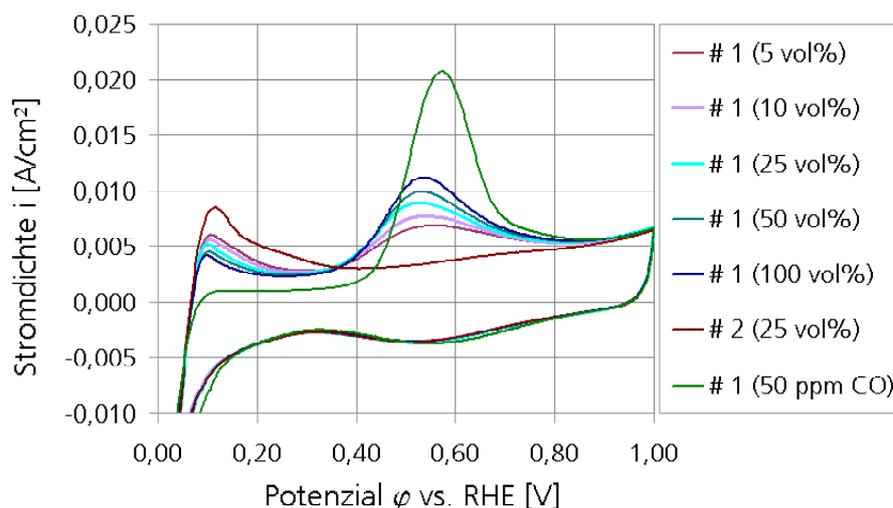


Abbildung 5.17: Stripping-Voltammogramme nach CO₂-Reduktion bei verschiedenen Konzentrationen von 5 vol% bis 100 vol% ($T = 30^\circ\text{C}$, PtRu/C-Elektrode). Zum Vergleich Voltammogramm des CO-Strippings nach Vergiftung mit 50 ppm CO.

Wie erwartet, kann sich bei einem höheren CO₂-Partialdruck in der Gasphase mehr Adsorbat an der Oberfläche anlagern. Trotzdem wird auch bei hohen Konzentrationen keine

vollständige Bedeckung erreicht, wie ein Vergleich der Flächen unterhalb der jeweiligen Oxidationspeaks von CO und CO₂ deutlich macht⁶. Wie bereits oben erwähnt, werden nach Gleichung 2.34 zwei benachbarte aktive Stellen zur Anlagerung von reduziertem CO₂ benötigt. Diese Voraussetzung scheint zu erheblich kleineren Bedeckungsgraden Θ_{CO_2} zu führen als dies von CO bekannt ist.

5.4 Vergleich von CO und CO₂

Abschließend sollen Ergebnisse für den Fall der gleichzeitigen Vergiftung mit 50 ppm CO und 25 vol% CO₂ vorgestellt werden. In Kapitel 5.3 wurde bereits geschlussfolgert, dass die durch CO verursachten hohen Überspannungen eine zusätzliche CO₂-Vergiftung verhindern. Liegt das Elektrodenpotenzial über 0,3 V befindet sich kein adsorbierter Wasserstoff mehr an der Oberfläche und CO₂ kann nicht reduziert werden. Messungen im Betrieb einer PEFC bestätigen dieses Resultat, siehe Kapitel 4.4.

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass CO schneller an der Oberfläche adsorbiert als sich Adsorbate durch CO₂-Reduktion anlagern können. Darüber hinaus braucht CO nur eine aktive Stelle zur Anlagerung, während für die CO₂-Reduktion zwei benachbarte Katalysatorstellen benötigt werden. Insgesamt ist also die CO-Adsorption gegenüber der CO₂-Reduktion begünstigt.

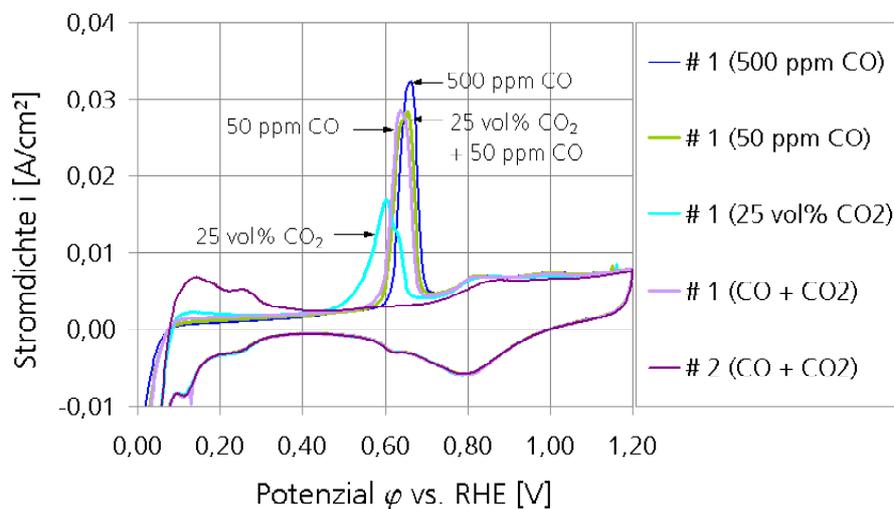


Abbildung 5.18: Deckschichtdiagramm nach gleichzeitiger Vergiftung mit 25 vol% CO₂ und 50 ppm CO aus der Gasphase. Zum Vergleich Voltammogramme nach Vergiftung mit 500 ppm bzw. 50 ppm CO und 25 vol% CO₂ ($T = 60^\circ\text{C}$, Pt/C-Elektrode).

Dies spiegelt sich auch in der Abbildung 5.18 wieder. Nacheinander wurde die Elektrode für 60 min bei $T = 60^\circ\text{C}$ und $\varphi_{Ads} = 0,1\text{ V}$ mit 25 vol% CO₂, 500 ppm CO und 50 ppm CO vergiftet und ein Stripping durchgeführt. Abschließend wurde unter gleichen Bedingungen

⁶ Auch mit 50 ppm CO in der Gasphase wird keine komplette Bedeckung erreicht.

der Versuch mit 25 vol% CO₂ und 50 ppm CO wiederholt. Der Oxidationspeak der gleichzeitigen Vergiftung von CO₂ und CO ist nahezu deckungsgleich mit dem Oxidationspeak der CO-Vergiftung mit 50 ppm. Das CO₂ spielt folglich nur eine untergeordnete Rolle. Die gleiche Versuchsreihe für eine PtRu/C-Elektrode ist in Abbildung A.13 des Anhangs auf Seite 142 zu finden. Es wurde auf eine quantitative Auswertung verzichtet, da die Abbildungen ein eindeutiges Ergebnis zeigen.

5.5 Schlussfolgerungen aus den zykovoltammetrischen Messungen

Mit Hilfe der in diesem Kapitel vorgestellten in situ Messmethode konnten zykovoltammetrische Versuche an der Anodenelektrode durchgeführt werden. Dadurch war es möglich, die Leistungscharakteristik der Brennstoffzelle, siehe Kapitel 4, direkt mit den Ergebnissen der Zykovoltammetrie zu verknüpfen und die Abhängigkeit von unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu untersuchen. Vor allem der Einfluss der Betriebstemperatur und der Gasbefeuchtung auf die Vergiftung mit CO und CO₂ bildeten den Schwerpunkt der Untersuchungen.

Mit höheren Temperaturen wird für eine reine Elektrode eine Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche beobachtet. Dies kann auf Auswaschungen von Verunreinigungen aus dem Material oder auf eine verkleinerte Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt zurückgeführt werden. Die CO-Bedeckung nach Adsorption von CO aus der Gasphase nimmt mit höheren Temperaturen ab, gleichzeitig beginnt auch die Elektrooxidation des Adsorbats bei geringeren Potenzialen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen der CO-Vergiftung im Betrieb einer PEFC (Kapitel 4) überein.

Die Mechanismen der CO₂-Vergiftung konnten durch die CV-Messungen eingehender analysiert werden, als dies die Messungen im galvanostatischen Betrieb zulassen. Mit höherer Temperatur wird – bezogen auf die Menge an adsorbierten CO durch CO-Adsorption aus der Gasphase – eine höherer relative Bedeckung erreicht. Gleichzeitig ist die Oberfläche nicht vollständig blockiert, so dass die HOR nicht entscheidend behindert wird. Aus diesem Grunde wirkt CO₂ nur als leichtes Katalysatorgift. Da nach Kapitel 4 bei höheren Temperaturen die Anode weniger anfällig auf CO₂ reagiert, muss eine verbesserte Wasserstoffdiffusion und eine schnellere Kinetik der HOR an der verbleibenden freien Oberfläche den Effekt der höheren Bedeckung ausgleichen.

Wird die Abhängigkeit der CO₂- bzw. CO-Vergiftung von der Gasbefeuchtung betrachtet, muss zwischen den Adsorptionsvorgängen und der Elektrooxidation unterschieden werden. Auf Grund veränderlicher pseudokapazitiver Anteile bei der Bestimmung der Oxidationsladungen q_{CO} und q_{CO_2} konnten die Bedeckungsgrade Θ_{CO} bzw. Θ_{CO_2} nicht in Abhängigkeit vom Befeuchtungsgrad ermittelt werden. Hingegen zeigen die Ergebnisse, dass mit höherem

Befeuchtungsgrad die Oxidation der Adsorbate erleichtert wird, da bei einer hohen Gasfeuchte Wasser als Oxidant ausreichend verfügbar ist.

Flutungs- und Austrocknungseffekte lassen sich durch die Zyklovoltammetrie ebenfalls an einer Brennstoffzelle beobachten. Ist die Membran trocken, schrumpft sie. Dadurch kommt es zu einem Rückgang des Kontakts zwischen Elektrode und Elektrolyt und die elektrochemisch aktive Fläche sinkt um ca. 15%. Mit übersättigtem Gas wird die Elektrode durch flüssiges Wasser blockiert. Die aktive Oberfläche verringert sich ebenfalls in der gleichen Größenordnung.

Konnten für eine Pt/C-Elektrode konkrete Größen bestimmt werden, beschränkte sich die Auswertung der Versuche mit einer PtRu/C-Elektrode fast ausschließlich auf qualitative Erkenntnisse. Durch den gleichzeitigen Ablauf mehrere Reaktionen auf einer PtRu/C-Oberfläche lassen sich mit der CV die einzelnen Effekte nicht voneinander trennen. Dafür müssen weiterführende Messmethoden eingesetzt werden, siehe Kapitel 6.

Kapitel 6

DEMS-Untersuchungen an Modellelektroden

Mit den bisherigen Untersuchungsmethoden konnten bestimmte Fragestellungen nicht beantwortet werden. Vor allem die quantitative Auswertung von Vergiftungserscheinungen an einer PtRu/C-Elektrode ist durch die Zyklovoltammetrie nicht möglich. Auch der CO₂-Bedeckungsgrad einer Pt/C-Elektrode, der die Anlagerung von Adsorbaten durch die Reduktion von CO₂ beschreibt, konnte nur mit vereinfachenden Annahmen ermittelt werden. Aus diesem Grunde werden im Folgenden Untersuchungen an Pt/C- und PtRu/C-Elektroden mit Hilfe der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie (DEMS) vorgestellt. In Kapitel 6.1 wird die Messmethode und der Versuchsaufbau erklärt sowie auf die relevante Literatur eingegangen. Kapitel 6.2 befasst sich mit der Adsorption von CO aus der Gasphase und in Kapitel 6.3 werden die Resultate der CO₂-Reduktion behandelt.

6.1 Grundlagen der DEMS-Technik

Mit Hilfe der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie ist es möglich, online die Bildung flüchtiger, elektrochemisch erzeugter Produkte zu untersuchen. Dazu wird parallel zum faradayschen Strom I^F während der Aufnahme eines Voltammogramms auch der Ionenstrom I^{MS} eines für die Substanz charakteristischen Massenfragments als Funktion des Potentials aufgenommen (MSCV) und als massenspektrometrisches Voltammogramm dargestellt. Dieses kombinierte Messverfahren aus Zyklovoltammetrie und Massenspektrometrie wurde zu Beginn der achtziger Jahre aus der Massenspektrometrie weiterentwickelt [110, 114] und seitdem zur Untersuchung von Oberflächenvorgängen auf Elektroden eingesetzt, siehe z.B. [14, 47, 53, 67]. Eine gute Einführung in die Methode gibt [6].

6.1.1 Funktionsweise einer DEMS-Apparatur

Als Versuchsaufbau wird eine spezielle elektrochemische Zelle über ein Verbindungsstück mit einem Massenspektrometer kombiniert. Die elektrochemische Zelle ist dabei über eine poröse Teflonmembran mit dem Vakuumsystem des Massenspektrometers verbunden. Nach der Elektrooxidation der Adsorbate und der Desorption in den Elektrolyten gelangen die flüchtigen Produkte durch die Membran in das Massenspektrometer zur Detektierung, während im Idealfall der Elektrolyt zurückgehalten wird. Nach [6] hat die Membran für wasserhaltige Elektrolyte eine Dicke von $75 \mu\text{m}$, eine Porenweite von $0,02 \mu\text{m}$ und eine Porosität von 50%. Sie wird von einer Stahl- oder Glasfritte stabilisiert. Da trotzdem ein gewisser Teil des Elektrolyten über die Membran in die erste Vakuumkammer (A) mit der Ionenquelle (3) gelangt, siehe Abbildung 6.1, muss diese mit Hilfe einer Vorvakuumpumpe (2) und einer Turbomolekularpumpe (1) ständig evakuiert werden. Für die Ionenquelle wird ein Vakuum von 10^{-3} mbar benötigt.

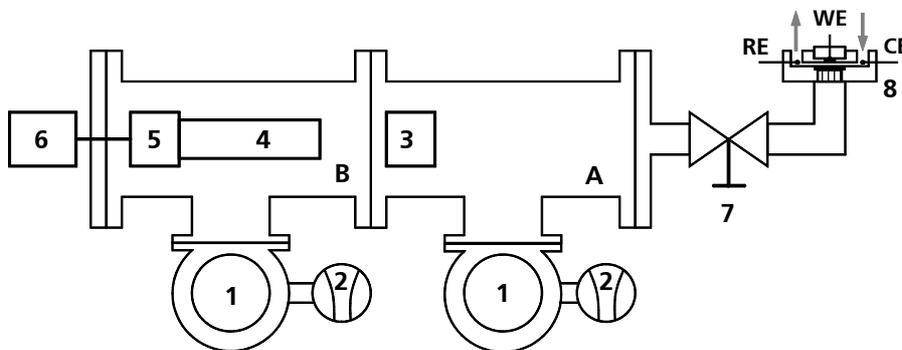


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung eines DEMS-Aufbaus nach [6]. In Kammer A herrscht ein Vakuum von 10^{-3} mbar, in Kammer B wird der Druck auf 10^{-5} mbar abgesenkt. 1: Turbomolekularpumpe, 2: Vorvakuumpumpe, 3: Ionenquelle, 4: Quadrupolmassenfilter, 5: Teilchendetektor, 6: Sekundärelektronenvervielfacher, 7 Verbindungsventil zur elektrochemischen Zelle, 8: elektrochemische Zelle.

Nach der Ionisierung der Produkte gelangen die positiv geladenen Massenfragmente in die Kammer B, in der ein Vakuum von ca. 10^{-5} mbar herrscht, werden dort im Massenfilter (4) beschleunigt und schließlich getrennt. Mit Hilfe des Teilchendetektors (5) werden die Massenfragmente analysiert und die Signale im Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt (6).

Um eine zeitnahe Messung der Ströme I^F und I^{MS} zu erreichen, müssen die Zeitkonstanten für den Transport der Produkte von der Elektrode zum Massenspektrometer sehr klein sein. Je nach verwendeter elektrochemischen Zelle werden Zeitkonstanten von 0,1 s bis 4,0 s [47] erreicht. Durch das zweistufige Pumpensystem sind im Vakuumsystem die Verweilzeiten wesentlich kleiner (im Millisekundenbereich).

Eine weitere wichtige Größe des DEMS-Aufbaus ist die so genannte Transfer-Effizienz¹ ζ .

¹ engl.: *transfer efficiency*

Sie ist das Verhältnis der spektrometrisch detektierten Masse zu der elektrochemisch produzierten Masse. Da ein Teil des Produktes nicht in den Poren der Membran verdampft, sondern mit dem Elektrolyten ausgetragen wird, ist das Verhältnis immer kleiner eins.

Elektrochemische Zelle

Auf Grund der Notwendigkeit kurzer Verweilzeiten haben die elektrochemischen Zellen ein sehr kleines Volumen und die Elektrode wird nahe an der Membran positioniert. In vielen Anwendungen wird die Elektrode direkt auf die Membran gesputtert [47, 91, 110] oder mit einem Lack aufgetragen [114]. Um einen definierten Stofftransport zu oder von der Elektrode zu gewährleisten, werden auch rotierende poröse Elektroden als Einlass-System zum Massenspektrometer eingesetzt [6]. Dadurch kann die Transfer-Effizienz sehr genau bestimmt werden.

Sollen Untersuchungen an nicht porösen, ein- oder polykristallinen Elektroden durchgeführt werden, wird eine so genannte *Thin-Layer-Zelle* eingesetzt, in der die Elektrode direkt über der Membran positioniert wird. Der Abstand zwischen Elektrode und Membran beträgt $50 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$, so dass der Elektrolyt nur einen dünnen Film darstellt. Wird ein kontinuierlicher Durchfluss aufgeprägt, ergeben sich dadurch nur sehr kleine Transfer-Effizienzen. Aus diesem Grunde wurde die Zelle modifiziert (so genannte *Dual-Thin-Layer-Zelle*), so dass bei Zeitkonstanten von 1 s bis 2 s wesentlich höhere Transfer-Effizienzen erreicht werden [53]. Ihr Aufbau wird im Kapitel 6.1.3 vorgestellt.

Kalibrationskonstante

Zur quantitativen Auswertung der detektierten Massenfragmente wird die Ionenintensität I_i^{MS} der i-ten Spezies aufgenommen. I_i^{MS} ist direkt proportional zum Molenstrom \dot{m}_i/M des i-ten Produktes:

$$I_i^{MS} = K^o \cdot \frac{\dot{m}_i}{M_i} \quad (6.1)$$

Dabei ist K^o eine Proportionalitätskonstante, die u.a. auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit der i-ten Spezies enthält. Der durch die Membran eintretende Molenstrom kann auch aus dem faradayschen Strom I^F ermittelt werden:

$$\frac{\dot{m}_i}{M_i} = \frac{\zeta \cdot I_i^F}{z \cdot F} \quad (6.2)$$

Durch Kombination beider Gleichungen können I_i^{MS} und I_i^F miteinander verknüpft werden:

$$I_i^{MS} = K^o \cdot \frac{\dot{m}_i}{M_i} = K^o \cdot \frac{\zeta \cdot I_i^F}{z \cdot F} = K^* \cdot \frac{I_i^F}{z} \quad (6.3)$$

K^* stellt die Kalibrationskonstante der gesamten DEMS-Apparatur dar. Wird zu Beginn einer Messung z.B. mit Hilfe eines CO-Strippings diese Konstante ermittelt, kann bei gleichem

Oxidationsprodukt (in diesem Fall CO_2) die Wertigkeit z der Elektrooxidation eines unbekanntes Adsorbates ermittelt werden.

6.1.2 Literaturrecherche

Besonders die Adsorption kleiner organischer Adsorbate wurde mit der DEMS-Technik untersucht. In [114] werden Ergebnisse zur CO-Adsorption an Pt-Elektroden vorgestellt. Es wird nachgewiesen, dass CO an Pt chemi- als auch physisorbieren kann. [54] untersucht an Pt/C-Elektroden die HOR-Abhängigkeit von der CO-Sättigung des Elektrolyten. Kinetische Untersuchungen zur Luftbeimischung an geträgerter Pt/C-Elektroden (*air bleed*) präsentiert [56]. Bei geringen Elektrodenpotenzialen wird eine sehr geringere Selektivität zwischen O_2 und adsorbierten CO gemessen, während gleichzeitig O_2 hauptsächlich zu H_2O_2 reduziert wird.

CO-Adsorption an binären Elektroden werden u.a. in [47, 53, 55] und [67] untersucht. In [47] konnte mit Hilfe der DEMS und der FTIR-Technik der bifunktionelle Mechanismus der CO-Oxidation an PtRu bestätigt werden, siehe Gleichung 2.31 auf Seite 29. [55] zeigt, dass für PtRu/-Elektroden der pseudokapazitive Anteil Q_{DS} der Doppelschicht-Aufladung bis zu 50% der gemessenen Ladung Q der Elektrooxidation entspricht.

Untersuchungen zur Reduktion von CO_2 mittels DEMS an porösen Pt-Elektroden werden in [14] und [110] präsentiert. Während in [14] durch Absenkung des Elektrodenpotenzials bis zu -0,8 V im sauren Elektrolyten die Formation von CH_3OH durch das Massenspektrometer nachgewiesen wird, werden in [110] die Adsorbate nach der Reduktion von CH_3OH , HCOOH und CO_2 mit Hilfe der Isotopenmarkierung verglichen. Zur Oxidation der Adsorbate in Stripping-Versuchen werden jeweils drei Elektronen benötigt. In Kombination mit der Strukturanalyse wird in allen drei Fällen adsorbiertes HCO gefunden.

In [109] wird mit Hilfe der DEMS nachgewiesen, dass der Kohlenstoff geträgerter Elektroden bei Potenzialen über 0,9 V oxidiert werden kann. Letztendlich wird auch die Oxidation von Methanol an PtRu-Elektroden betrachtet [55, 91, 106]. In [91] wird u.a. gezeigt, dass ein Vergleich der elektrochemischen Aktivität poröser Elektroden nur mit einer Normalisierung sinnvoll ist.

6.1.3 Versuchsaufbau und -durchführung

Die in diesem Kapitel vorgestellten DEMS-Messungen wurden in der Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse der Universität Ulm durchgeführt. Die dort aufgebaute DEMS-Apparatur entspricht im Wesentlichen der Abbildung 6.1. Sie besteht aus einem Balzers QMS 112 Quadrupole Massenspektrometer, einem Pine Instruments Potentiostaten und einer rechnergestützten Messdatenerfassung mit der Software LabView.

Elektrochemische Zelle

Als Zelle kommt eine *Dual-Thin-Layer-Zelle* zum Einsatz, die ausführlich in [53] beschrieben wird. Abbildung 6.2 zeigt eine vereinfachte Darstellung der Zelle.

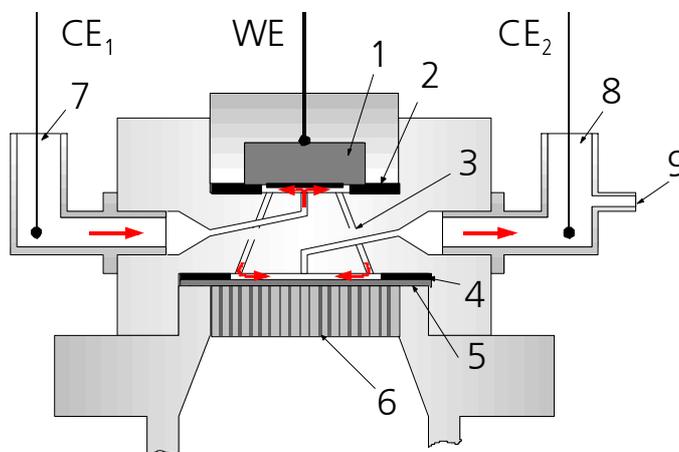


Abbildung 6.2: Skizze der elektrochemischen Zelle für die DEMS-Messungen. Die roten Pfeile kennzeichnen den Strömungsweg des Elektrolyten. 1: zylindrischer Elektrodenträger, 2: Abstandshalter für Elektrolytfilm, 3: Kapillare, 4: Abstandshalter für Elektrolytfilm, 5: poröse Teflon-Membran, 6: Edelstahlfritte, 7 Einlass, 8: Auslass, 9: Haber-Luggin-Kapillare für RE.

In der Abbildung ist die Strömungsrichtung des Elektrolyten mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Als Elektrolyt wird 0,5 molare Schwefelsäure verwendet, die über ein Handventil aus einer mit Argon begasten Waschflasche zudosiert wird. Die treibende Kraft für die Durchströmung der Zelle mit ca. $6 \mu\text{l/s}$ ist der hydrostatische Druck des Elektrolyten in der Waschflasche. Die Schwefelsäure wird zuerst über eine Kapillare zentral in die obere Kammer der Zelle geführt, in der sich auf einem Glaskohle-Zylinder (1) die Elektrode (WE) befindet. Die Höhe der Kammer ist über den Abstandshalter (2) mit ca. $100 \mu\text{m}$ vorgegeben. Der Elektrolyt strömt radial von der Mitte zu vier äußeren Kapillaren (3), in denen er in die untere Kammer mit der porösen Membran (5) geleitet wird. Auch hier wird über einen Abstandshalter (4) eine Höhe von ca. $100 \mu\text{m}$ eingestellt. Auf dem Weg zum mittigen Auslass verdampfen die flüchtigen Desorptionsprodukte aus den Dünnschichtfilm des Elektrolyten in die Membran (Scimat®, $60 \mu\text{m}$ dick). Der Elektrolyt wird dann zum Auslass der Zelle transportiert.

Die poröse Arbeitselektrode mit dem geträgerten Katalysator ist über den Glaskohle-Zylinder mit einem Pt-Draht elektrisch leitend verbunden. Auf Grund des hohen elektrischen Widerstands in dem Dünnschichtfilm des Elektrolyten besteht die Gegenelektrode aus zwei Pt-Drähten (CE_1 und CE_2)². Beide Drähte sind über einen Widerstand miteinander verbunden, so dass ein kleinerer Teil des Stromes über CE_2 fließt und der Spannungsabfall im Elektrolyten bis zur Haber-Luggin-Kapillare gering bleibt. Als RE wird eine Kalomelektrode (SCE)

² Auf Grund der vereinfachten, zweidimensionalen Darstellung in Abbildung 6.2 erscheint die Position der Gegenelektroden direkt im Zu- und Abfluss des Elektrolyten. In der Realität sind jedoch beide Elektroden über ein T-Stück elektrolytisch mit dem System verbunden.

eingesetzt.

Elektrodenpräparation

Für die Versuche wurden Elektroden aus Kohlenstoff geträgertem Katalysator Pt/Vulcan XC 72 (20 w% Pt) bzw. PtRu/Vulcan XC 72 der Firma E-TEK, Inc. verwendet, ähnlich den Elektroden in [54]. Das Katalysatorpulver war als wässrige Suspension angesetzt und wurde mit einer Pipette auf den hochglanzpolierten Glaskohle-Zylinder aufgebracht und unter Argon getrocknet. Anschließend wurde ebenfalls mit einer Pipette eine Nafion[®]-Lösung auf die Katalysatorschicht aufgetragen und die Elektrode wieder unter Argon getrocknet. Dadurch wurde der Katalysator auf dem Träger fixiert. Die Nafion[®]-Schicht hatte nach dem Trocknen eine Filmdicke von ca. 0,1 μm und die Katalysatorschicht einen Durchmesser von 6 mm (ca. 0,28 cm^2). Die Beladung der Elektrode betrug 28 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Versuchsdurchführung

Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Potenzialangaben aller Messungen beziehen sich auf die Normal-Wasserstoffelektrode (RHE). Die Vorschubgeschwindigkeit v betrug für alle Messungen 10 mV/s.

Nach Präparation der Elektrode wurde diese in die Zelle eingebaut und mit Argon gesättigtem Elektrolyten gespült. Anschließend wurde die Elektrode durch Zykeln des Potentials zwischen $\varphi_u = 0,06$ V und $\varphi_u = 1,36$ V elektrochemisch gereinigt, bis sich das Voltammogramm in seiner Form nicht mehr veränderte. Nach der Reinigung wurde vor jeder Messreihe ein CO-Stripping mit einer Pt/C-Elektrode unter Standardbedingungen durchgeführt, um die Kalibrationskonstante der DEMS-Anlage zu bestimmen. Die Ergebnisse dieses Strippings und die weitere Durchführung der Versuche werden in den nächsten Kapiteln beschrieben.

6.2 Adsorption von CO an Pt/C-Elektroden

Der Schwerpunkt der DEMS-Messungen wurde auf die CO_2 -Reduktion gesetzt, siehe Kapitel 6.3. In diesem Kapitel wird nur das CO-Stripping zur Bestimmung von K^* und die Abhängigkeit der CO-Adsorption vom Adsorptionspotential φ_{Ads} an einer Pt/C-Elektrode betrachtet.

6.2.1 CO-Stripping zur Bestimmung von K^*

An einer elektrochemisch gereinigten Pt/C-Elektrode wurde vor jeder Messreihe ein CO-Stripping zur Ermittlung der Kalibrationskonstante K^* durchgeführt. Dazu wurde in einem Becherglas frisch angesetzter Elektrolyt 15 min lang mit CO gesättigt. Anschließend wurden

2 ml der gesättigten Säure mit einer Spritze in die Zelle anstelle des mit Argon begasten Elektrolyten eingespeist und dabei das Potenzial der Elektrode konstant auf 0,06 V gehalten. Der Vorgang dauerte ungefähr 6 min. Unter Aufrechterhaltung des Potenzials wurde die Zelle mit sauberen Elektrolyt gespült, so dass sich kein CO mehr im Elektrolyten befand und ein CO-Stripping mit zwei Zyklen von $\varphi_u = 0,06$ V bis $\varphi_o = 1,16$ V durchgeführt.

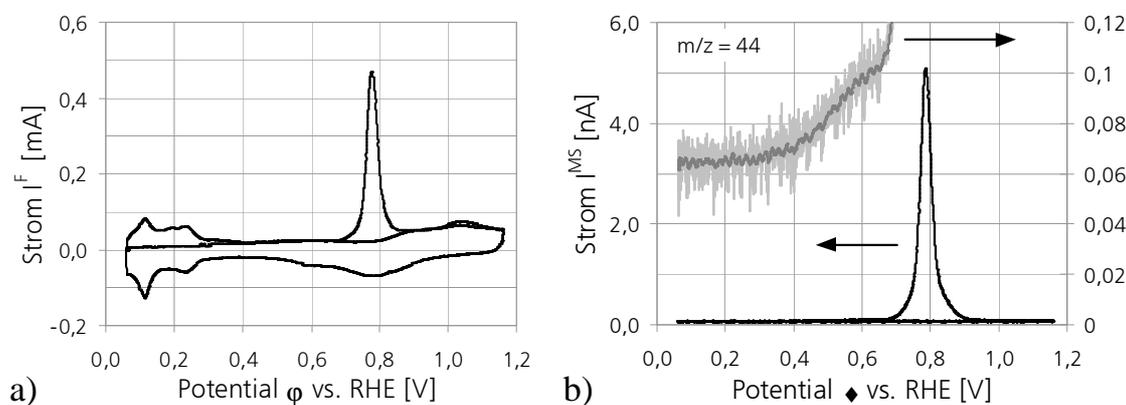


Abbildung 6.3: CO-Stripping an einer Pt/C-Elektrode bei Raumtemperatur mit $v = 10$ mV/s. Darstellung des faradayschen Stroms I^F und des Ionenstroms I^{MS} für die Masse $m/z = 44$.

Abbildung 6.3.a) zeigt das Voltammogramm der herkömmlichen CV. Durch die geringe Katalysatorbeladung fließen nur sehr kleine Ströme während eines Durchlaufs, vergleiche z.B. mit Abbildung 5.4 auf Seite 80. Durch den unterschiedlichen Aufbau der Dünnschichtzelle für diese Messung und den Messungen an technischen Elektroden in Kapitel 5 sind zudem leichte Unterschiede feststellbar. Zum einen tritt in der Dünnschichtzelle keine H₂-Permeation zur Arbeitselektrode auf. Dadurch verschiebt sich das Voltammogramm nicht in den anodische Bereich, siehe Diskussion zur Abbildung 5.3.b) auf Seite 78. Zum anderen sind die Stromspitzen im Wasserstoffbereich der Abbildung 6.3.a) deutlicher ausgeprägt als z.B. in Abbildung 5.3. Dies kann durch mehrere Parameter bedingt werden: Sowohl die Korngrößenverteilung der Pt-Partikel als auch die Oberflächenmorphologie und die Vorbehandlung des Katalysators haben einen Einfluss auf die Form des Wasserstoffbereichs, siehe [37, 81] und [98]. Eine weitere Diskussion des Strippings soll an dieser Stelle nicht geführt werden, dafür wird auf das Kapitel 5.2 verwiesen.

In der Abbildung 6.3.b) ist das Voltammogramm der MSCV für das Massensignal $m/z = 44$ der gleichen Messung zu sehen. Der auftretende Peak stellt den CO-Oxidationspeak der Abbildung 6.3.a) dar, da der Strom I^{MS} für das Massenfragment $m/z = 44$ dem Produkt CO₂ der Elektrooxidation von CO, siehe Gleichung 2.29 auf Seite 28, entspricht. Das Signal enthält aber keine pseudokapazitiven (Aufladung der Doppelschicht) oder sonstigen faradayschen Anteile (Oxidation des Pt), so dass es ein direktes Maß für das Oxidationsprodukt CO₂ ist. Entsprechend der Zeitkonstante der DEMS-Apparatur erscheint der Peak für I^{MS} etwas versetzt zu positiveren Potenzialen. Bei einer Verzögerung von 2 s und $v = 10$ mV/s ergibt sich

ein $\Delta\varphi^{Peak}$ von 20 mV.

Anhand der Abbildung 6.3.b) kann der Beginn der CO-Elektrooxidation diskutiert werden. Dazu ist auf der rechten Ordinate des Diagramms das Signal I^{MS} 50 x vergrößert dargestellt. Bereits vor dem Hauptpeak wird durch das Massenspektrometer ab einem Potenzial von $\varphi = 0,3$ V CO_2 nachgewiesen. In der englischsprachigen Literatur wird dieser Bereich bis zum Hauptoxidationspeak als *pre-wave CO oxidation range* beschrieben [54]. Es wird davon ausgegangen, dass bei diesen Potenzialen nur schwach gebundenes CO oxidiert wird. Dieses CO existiert durch abstoßende Kräfte der Moleküle in der dicht gepackten Monoschicht. Ist ein Teil des CO entfernt, reduzieren sich die Abstoßungskräfte und es befindet sich nur noch stark gebundenes CO auf der Oberfläche, welches erst bei positiveren Potenzialen oxidiert werden kann. In der Literatur wird als Beginn der CO-Oxidation bereits ein Potenzial von $\varphi = 0,15$ V angegeben [54]. Diese Diskrepanz zu den obigen Ergebnissen kann durch die (vorgegebene) geringere Sensitivität des Massenspektrometers und dem hohen Alter des verwendeten Quadrupolmassenfilters während der eigenen Messungen erklärt werden. Dadurch geht der Beginn der CO-Oxidation im Rauschen unter.

Ermittlung der Kalibrationskonstante

Aus der Abbildung 6.3 können die elektrischen Ladungen als Fläche unterhalb der Hauptpeaks bestimmt werden. Für die Auswertung der DEMS-Messungen wird darauf verzichtet, spezifische elektrische Ladungen anzugeben, da durch das Pipettieren der Katalysatorsuspension leicht voneinander abweichende geometrische Oberflächen der Elektroden entstehen können. Analog zur Gleichung 5.3 auf Seite 82 gilt:

$$Q_{CO}^F = \frac{1}{\nu} \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (I^{F, \#1} - I^{F, \#2}) d\varphi \quad (6.4)$$

$$Q_{CO}^{MS} = \frac{1}{\nu} \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (I^{MS, \#1} - I^{MS, \#2}) d\varphi \quad (6.5)$$

Aus diesen Ladungen kann – angelehnt an Gleichung 6.3 – die Kalibrationskonstante K^* der DEMS-Apparatur bestimmt werden. Zur Oxidation eines adsorbierten CO-Moleküls werden zwei Elektronen benötigt ($z = 2$). Es gilt deshalb:

$$K^* = 2 \cdot \frac{Q_{CO}^{MS}}{Q_{CO}^F} \quad (6.6)$$

Die Ladung Q_{CO}^F muss in diesem Fall um die pseudokapazitiven Anteile bereinigt werden, da mit Hilfe der Konstante später der Oxidationszustand der Adsorbate der CO_2 -Reduktion bestimmt werden soll. Nach der Literatur [108] entsprechen diese Anteile bei einer gesättigten CO-Monoschicht ca. 20% der Gesamtladung. Für das CO-Stripping ergibt sich somit ein $K^* = 3,0 \cdot 10^{-5}$. Durch abweichende Katalysatorbeladungen und Drift der Massensensitivität des Massenspektrometers variiert für jede Elektrode und Versuchsreihe K^* etwas. Für die Messungen im Kapitel 6.3 werden die aktuellen Werte jeweils gesondert angegeben.

6.2.2 Variation des Adsorptionspotenzials

Ziel dieser Versuchsreihe ist es, den CO-Bedeckungsgrad Θ_{CO} einer gesättigten CO-Monoschicht in Abhängigkeit von φ_{Ads} zu bestimmen und die Werte mit der Literatur und den Ergebnissen des Kapitels 5.2 zu vergleichen.

Die Versuchsdurchführung entspricht dem soeben vorgestellten CO-Stripping zur Ermittlung der Kalibrationskonstante. Zusätzlich wurde nach jedem Stripping die Elektrode durch Zykeln mit einer erhöhten Vorschubgeschwindigkeit ($v = 50 \text{ mV/s}$) von 0,06 V bis 1,36 V gereinigt. Das Adsorptionspotenzial wurde schrittweise von $\varphi_{Ads} = 0,06 \text{ V}$ auf 0,31 V erhöht. Nach jeder Vergiftung der Elektrode durch mit CO gesättigtem Elektrolyt und anschließender Spülung der Zelle mit nicht kontaminierten Elektrolyt wurde das Potenzial zuerst von φ_{Ads} zum unteren Umkehrpotenzial φ_u erniedrigt und dann auf φ_o erhöht. Anschließend folgte ein kompletter Zyklus als Basis-Voltammogramm.

Gemäß den Resultaten des Kapitels 5.2.3 tritt im gewählten Potenzialbereich von 0,06 V bis 0,31 V bei Raumtemperatur noch keine CO-Elektrooxidation auf. Die Resultate des CO-Strippings entsprechen deshalb der Abbildung 6.3 und werden nur in Abbildung A.14 des Anhangs auf Seite 143 gezeigt.

Für eine genauere Auswertung sind die relevanten Größen der Strippingversuche in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Da alle Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sind die CV-Voltammogramme und MSCV-Voltammogramme der Pt/C-Elektroden sowie die daraus ermittelten elektrischen Ladungen Q auf eine Referenzladung $Q_{H_{upd}}$ normalisiert, siehe erste Zeile in Tabelle 6.1. Die Normalisierung erfolgte analog zu Kapitel 5.

Tabelle 6.1: Eckdaten des CO-Strippings bei unterschiedlichen Adsorptionspotenzialen

Adsorptionspotenzial φ_{Ads}	[V]	0,06	0,11	0,16	0,21	0,26	0,31
$Q_{H_{upd}}$	[mC]	0,9668					
Q_{CO}^F	[mC]	2,041	2,039	1,855	2,011	1,953	1,938
Q_{CO}^{MS}	[nC]	23,34	23,03	18,19	19,60	22,60	21,85
K^*	[-]	2,9	2,8	2,5	2,4	2,9	2,8
$(Q_{CO}^F \text{ korrigiert})$		$\cdot 10^{-5}$					
Θ_{CO}	[-]	0,81	0,81	0,74	0,80	0,78	0,77

Wie erwartet, zeigen die (normalisierten) Werte Q_{CO}^F und Q_{CO}^{MS} keine signifikante Veränderung in dem betrachteten Potenzialbereich. Zur Berechnung der Kalibrationskonstante nach Gleichung 6.6 wurden 20% von den Ladungen Q_{CO}^F abgezogen. Trotz unveränderter Versuchsbedingungen weisen die Werte für K^* leichte Abweichungen voneinander auf. Der CO-Bedeckungsgrad Θ_{CO} ist nach Gleichung 5.4 auf Seite 83 ermittelt worden. Ein Vergleich mit den CO-Stripping-Versuchen in Kapitel 5.2 zeigt, dass mit beiden Versuchsauf-

bauten und -durchführungen die gleichen Werte gefunden werden.

6.3 CO₂-Reduktion an Pt/C- und PtRu/C-Elektroden

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Untersuchung der CO₂-Reduktion an Pt/C- und PtRu/C-Elektroden vorgestellt. Durch Einsatz der DEMS-Methode können Aussagen zur Bedeckung der Oberfläche durch Adsorbate der CO₂-Reduktion unter verschiedenen Betriebsbedingungen getroffen werden. Ferner kann mit dieser Technik auch die CO₂-Vergiftung an PtRu/C-Elektroden quantifiziert werden.

Versuchsdurchführung der CO₂-Reduktion

Nach der Kalibrierung der DEMS-Apparatur wurden die eigentlichen Versuche zur CO₂-Vergiftung durchgeführt. Ähnlich zum CO-Stripping wurde der Elektrolyt in einer zweiten Waschflasche mit der gewünschten Gasmischung für 15 min gesättigt. Die Elektrode wurde dann auf das Potenzial $\varphi_{Ads} = 0,06$ V gesetzt, und die Elektrolyt-Versorgung der Zelle von der ersten auf die zweite Waschflasche gewechselt. Für $t_{Ads} = 20$ min strömte der mit der CO₂-Gasmischung gesättigte Elektrolyt bei konstanten $\varphi_{Ads} = 0,06$ V durch die Zelle. Anschließend wurde unter Beibehaltung von φ_{Ads} die Versorgung wieder auf mit Argon gesättigten Elektrolyt umgestellt, und die Zelle sowie die Zu- und Ableitungen gründlich gespült. Zum Abschluss wurde das Stripping durchgeführt. Auch hier wurde beginnend bei φ_{Ads} das Potenzial zuerst auf φ_u verringert, gefolgt von eineinhalb Zyklen bis zum oberen Umkehrpotenzial φ_o .

6.3.1 Zeitabhängigkeit (Pt/C-Elektrode)

Für technische Elektroden in Brennstoffzellen wurde mit der Versuchsanordnung in Kapitel 5 während der CO₂-Reduktion erst nach 75 min ein annähernd gesättigter Zustand auf der Oberfläche erreicht, siehe Abbildung 5.10 auf Seite 90. Für die hier verwendete elektrochemische Zelle ist das CO₂ im Elektrolyten bereits gelöst und muss nicht aus der Gasphase an die Elektrode diffundieren. Aus diesem Grunde wurde in einer Versuchsreihe die Adsorptionszeit t_{Ads} in Stufen von 10 s auf 30 min erhöht und nach jeder Stufe ein Stripping durchgeführt. Zur Sättigung des Elektrolyten wurde ein Gasgemisch aus 20 vol% CO₂ und 80 vol% Ar verwendet.

Abbildung 6.4 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe. Wie zuvor ist in Diagramm (a) das CV-Voltammogramm und in (b) das MSCV-Voltammogramm für das Massenfragment $m/z = 44$ dargestellt³. Verglichen mit dem CO-Stripping der Abbildung 6.3 ergibt sich für die Elek-

³ Der faradaysche und der ionische Strom sind normalisiert dargestellt. Zusätzlich wurde für den ionischen Strom eine Offset-Korrektur durchgeführt.

trooxidation der Adsorbate ein breiterer und deutlich kleinerer Peak mit einem negativeren ϕ^{Peak} als im Falle der CO-Vergiftung. Diese Ergebnisse stehen qualitativ in Übereinstimmung mit den Resultaten der CO₂-Reduktion an technischen Elektroden, siehe Kapitel 5.3. Die unterschiedliche Ausprägung der Oxidationspeaks der technischen und der Modellelektroden (vergleiche z.B. Abbildung 5.11 auf Seite 90 mit Abbildung 6.4) kann u.a. durch die Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren und verschiedener Vorschubgeschwindigkeiten erklärt werden.

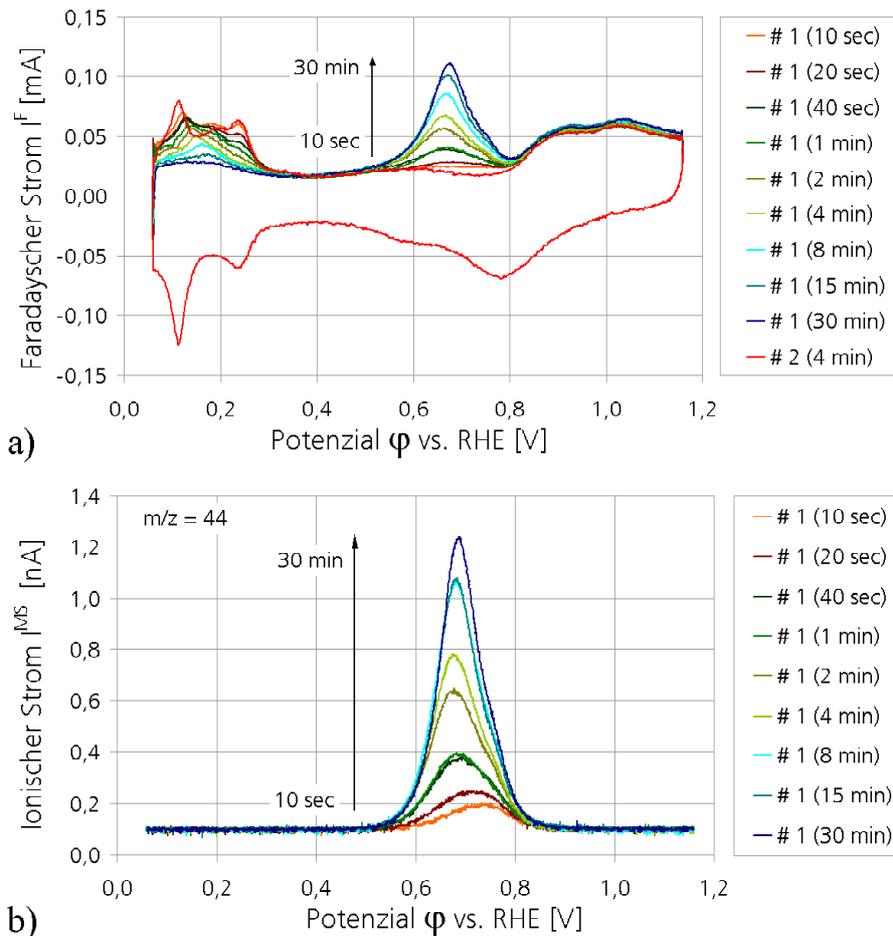


Abbildung 6.4: Stripping nach CO₂-Vergiftung einer Pt/C-Elektrode bei verschiedenen t_{Ads} (Raumtemperatur, $v = 10$ mV/s). Darstellung des faradayschen Stroms I^F (a) und des Ionienstroms I^{MS} für die Masse $m/z = 44$ (b).

Zur Untersuchung des Einflusses der Adsorptionszeit wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der unverdünntes CO₂ zur Sättigung des Elektrolyten verwendet wurde. Dadurch ergab sich eine höhere CO₂-Konzentration im Elektrolyten. Die Voltammogramme sollen hier nicht gezeigt werden, sondern nur die berechneten und normalisierten Ladungen $Q_{CO_2}^F$ für die Diskussion verwendet werden⁴.

⁴ Auf Grund eines Messfehler konnten die Werte für $Q_{CO_2}^{MS}$ nicht ausgewertet werden.

Bestimmung des Oxidationszustandes der Adsorbate

Gleichung 6.6 gibt an, wie die Kalibrationskonstante aus dem CO-Stripping berechnet werden kann. Ist K^* bekannt, lässt sich für die Elektrooxidation der Adsorbate der CO_2 -Reduktion die Wertigkeit z berechnen, da das Produkt der Oxidation ebenfalls CO_2 ist. Die Wertigkeit ergibt sich zu:

$$z = K^* \cdot \frac{Q_{\text{CO}_2}^F}{Q_{\text{CO}_2}^{MS}} \quad (6.7)$$

Auf Grund pseudokapazitiver Anteile müssen dabei wieder 20% von $Q_{\text{CO}_2}^F$ abgezogen werden. In Tabelle 6.2, Part A, sind die normalisierten Ladungen und die daraus berechnete Wertigkeit z angegeben. Aus den Ladungen des CO-Strippings – siehe letzte Spalte – wurde ein $K^* = 3,5 \cdot 10^{-5}$ berechnet. Für alle Adsorptionszeiten ergibt sich daraus eine Wertigkeit von $z = 2,1 \pm 0,2$. Damit kann auf einen Zwei-Elektronen-Schritt geschlossen werden. An der Oberfläche muss sich adsorbiertes CO befinden. Die Unsicherheit bei der Berechnung liegt wieder in der Abschätzung der pseudokapazitiven Anteile in Q^F . Der verwendete Wert wurde für eine gesättigte CO-Monoschicht ermittelt [108]. Ist die Monoschicht nicht vollständig gesättigt – wie im Fall der CO_2 -Reduktion – ergeben sich wahrscheinlich kleinere pseudokapazitive Anteile [54].

Dieses Resultat für die Wertigkeit z der Elektrooxidation wird durch zeitgleich am AOK der Universität Ulm durchgeführte in situ ATR-IR-Messungen⁵ an einer Pt-Dünnschicht-Elektrode bestätigt [9, 94]. Die Versuche zeigen eindeutig, dass sich während der CO_2 -Reduktion an Pt gleichzeitig linear und mehrfach gebundenes CO befindet⁶. Während eine konstante Bedeckung mit mehrfach gebundenem CO bereits nach 5 min erreicht wird, ergibt sich für linear gebundenes CO erst nach ca. 20 min ein konstantes Messsignal. Andere Adsorbate wurden trotz der hohen Sensitivität der Messapparatur nicht gefunden.

Diskussion des Bedeckungsgrades

Ausgehend von der eigentlichen Definition eines Bedeckungsgrades Θ , siehe Gleichung 2.27 auf Seite 27, wurde für Kohlenmonoxid der CO-Bedeckungsgrad Θ_{CO} nach Gleichung 5.4 auf Seite 83 bestimmt. Nachteil dieser Berechnung ist, dass q_{CO} nicht die tatsächliche Oxidationsladung ist, sondern noch weitere Anteile erhält. Für die Bedeckung der Oberfläche durch Adsorbate der CO_2 -Reduktion wurde ein solcher Bedeckungsgrad nicht definiert, da zusätzlich die Natur des Adsorbates und damit die Wertigkeit z der Oxidation nicht bekannt war. Statt dessen wurde der relative Wert $q_{\text{CO}_2}^{\text{rel}}$ verwendet, indem alle Ladungen auf q_{CO} des CO-Strippings bezogen wurden, siehe Gleichung 5.8 auf Seite 92. Diese Größe stellt ein Maß

⁵ *Attenuated Total Reflectance Infrared Measurements*

⁶ Elektrolyt (0,5 M H_2SO_4) mit 20 vol% CO_2 in Argon bzw. mit 20 vol% CO_2 in Wasserstoff gesättigt, Adsorptionspotenzial $\varphi = 0,1$ V.

Tabelle 6.2: Elektrische Ladungen $Q_{CO_2}^F$ und $Q_{CO_2}^{MS}$ der CO_2 -Reduktion an einer Pt/C-Elektrode sowie die daraus berechnete Wertigkeit z der Elektrooxidation (Ladungen normalisiert)

Adsorptionszeit t_{Ads}	[min]	0,2	0,3	0,7	1,0	2,0	4,0	8,0	15,0	30,0	CO-Stripping
Part A	Elektrolyt mit 20 vol% CO_2 in Ar gesättigt										
$Q_{CO_2}^F$	[mC]	0,13	0,20	0,32	0,38	0,53	0,64	0,82	0,96	1,03	2,00
$Q_{CO_2}^{MS}$	[nC]	1,64	2,50	4,56	4,58	7,84	9,48	12,63	11,83	12,87	34,3
z	[-]	2,26	2,25	1,94	2,31	1,89	1,90	1,82	2,29	2,25	(2,0)
Part B	Elektrolyt mit 100 vol% CO_2 gesättigt										
$Q_{CO_2}^F$	[mC]	0,51	0,64	0,80	0,79	0,96	1,13	1,16	1,26	–	2,25

für die Bedeckung dar und hat den Vorteil, dass die so genannte CO_2 -Bedeckung zumindest qualitativ diskutiert werden kann, auch wenn der wahre Wert nicht bekannt ist.

Obwohl durch die Bestimmung von $z \approx 2,0$ aus den DEMS-Messungen der Bedeckungsgrad Θ_{CO_2} berechnet werden kann, wird es vorgezogen, zur Diskussion die relative Ladung $Q_{CO_2}^{rel}$ zu verwenden⁷. Diese ist analog zur Gleichung 5.8 definiert. Zur Unterscheidung der Werte aus CV- bzw. MSCV-Daten werden zusätzlich die Indizes "F" und "MS" verwendet:

$$Q_{CO_2}^{F,rel} = \frac{Q_{CO_2}^F}{Q_{CO}^F} \quad (6.8)$$

$$Q_{CO_2}^{MS,rel} = \frac{Q_{CO_2}^{MS}}{Q_{CO}^{MS}} \quad (6.9)$$

In Abbildung 6.5 sind die relativen Ladungen $Q_{CO_2}^{F,rel}$ und $Q_{CO_2}^{MS,rel}$ in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit t_{Ads} dargestellt. Sie wurden aus den Daten der Tabelle 6.2 bestimmt. Werden die Werte für die Versuchsreihe mit 20 vol% CO_2 in Ar gesättigtem Elektrolyt betrachtet, fällt die Übereinstimmung zwischen den CV- und den MSCV-Werten auf. Daraus wird geschlossen, dass die nicht-faradayschen Anteile in $Q_{CO_2}^F$ und Q_{CO}^F prozentual in der gleichen Größenordnung liegen müssen. Wäre dies nicht der Fall, würden beide Verläufe weiter auseinander liegen. Die relativen Ladungen stimmen gut mit den Ergebnissen an technischen Elektroden für 25°C in Kapitel 5.3 überein⁸. In beiden Fällen ergeben sich bei Raumtemperaturen Bedeckungen von 50% bis 60% bezogen auf eine gesättigte CO-Monoschicht.

Wird der Elektrolyt mit 100 vol% CO_2 gesättigt, bedingt die höhere CO_2 -Konzentration im Elektrolyten eine schnellere Anlagerung der Adsorbate über die Zeit und resultiert in einer höheren Bedeckung, wie Abbildung 6.5 zeigt. Es wird allerdings vermutet, dass ein zu kleiner Wert Q_{CO}^F für das CO-Stripping ermittelt wurde, da in den parallel durchgeführten

⁷ In der Literatur wird $Q_{CO_2}^{MS,rel}$ auch als relativer Bedeckungsgrad Θ_{CO} bezeichnet [54].

⁸ Die CO_2 -Konzentration in der Gasphase war in den Versuchen des Kapitels 5.3 mit 25 vol% etwas höher.

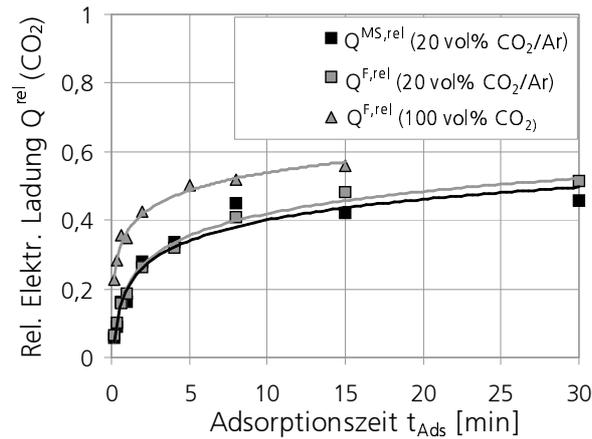


Abbildung 6.5: Zeitliche Abhängigkeit der relativen elektrischen Ladungen $Q_{CO_2}^{F,rel}$ bzw. $Q_{CO_2}^{MS,rel}$ bei verschiedenen t_{Ads} (Pt/C-Elektrode, Raumtemperatur, $v = 10$ mV/s). Der Elektrolyt ist mit 100 vol% CO₂ bzw. mit 20 vol% CO₂ in Ar gesättigt.

ATR-IR-Messungen nach 25 min CO₂-Reduktion keine höhere Bedeckungen bei höherer CO₂-Konzentration festgestellt wurden [94].

Die hier vorgestellten Versuche bestätigen das Ergebnis aus Kapitel 5.3, dass die Anlagerung von Adsorbaten durch CO₂-Reduktion eine langsame Kinetik aufweist. Nach [54] bildet sich eine gesättigten Monoschicht durch CO-Adsorption aus dem Elektrolyten bereits nach 1 min aus. Im Falle der CO₂-Reduktion stellt sich eine Sättigung nicht vor 15 min ein.

6.3.2 Potenzialabhängigkeit (Pt/C-Elektrode)

In Kapitel 5.3 wurde bereits die Abhängigkeit der CO₂-Vergiftung vom Potenzial ϕ_{Ads} der Elektrode untersucht. In Übereinstimmung mit der Literatur zeigen die Resultate, dass sich adsorbierter Wasserstoff zur CO₂-Reduktion auf der Oberfläche befinden muss, siehe Gleichung 2.34 auf Seite 32. Allerdings wurde für diese Versuche die Anodenseite mit 25 vol% CO₂ in N₂ gespült, da – bedingt durch die Versuchsanordnung – kein H₂ auf der Anode vorhanden sein durfte. Diese Beschränkung gilt nicht für die elektrochemische Zelle der DEMS-Apparatur. Im Folgenden werden deshalb Versuche mit unterschiedlich gesättigtem Elektrolyten vorgestellt.

In drei Versuchsreihen wurde mit folgenden Gasmischungen der Elektrolyt gesättigt:

- 100 vol% CO₂;
- 20 vol% CO₂ in Ar;
- 20 vol% CO₂ in H₂.

Die Durchführung der Experimente entsprach der der Versuche des vorherigen Abschnittes. Allerdings wurde eine konstante Adsorptionszeit von $t_{Ads} = 20$ min vorgegeben und das

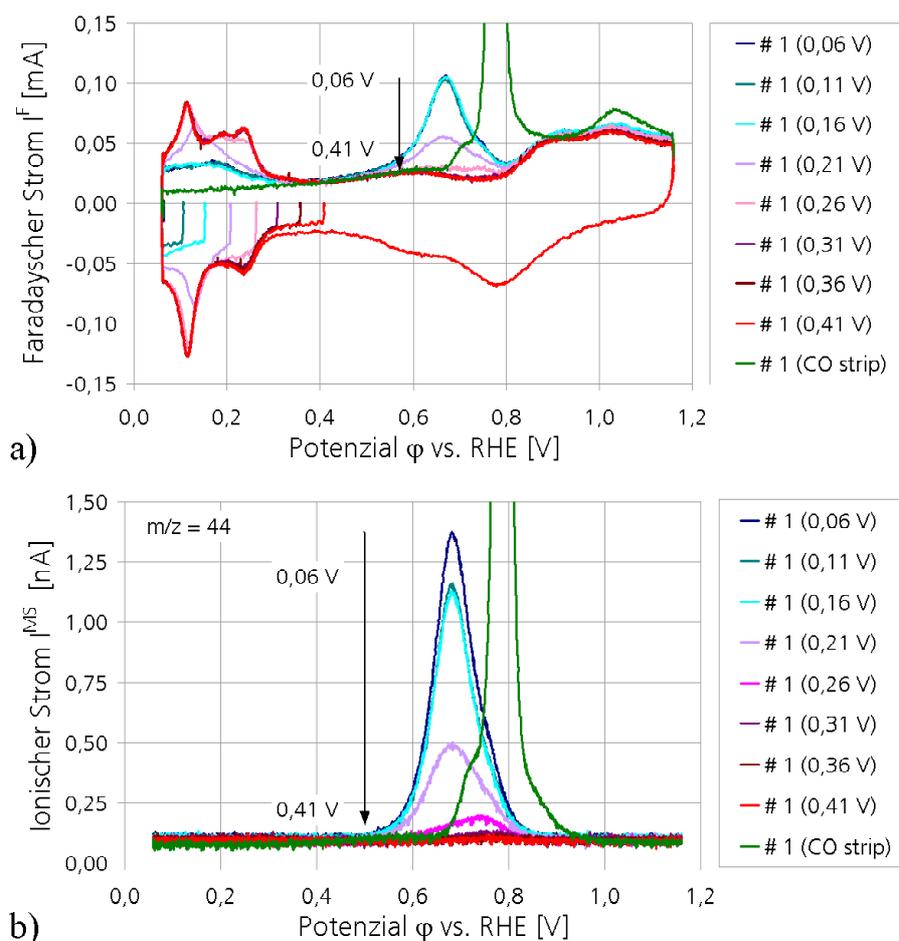


Abbildung 6.6: Stripping nach 20 min CO_2 -Vergiftung einer Pt/C-Elektrode bei verschiedenen Adsorptionspotenzialen ϕ_{Ads} (Elektrolyt mit 20 vol% CO_2 in H_2 gesättigt). Darstellung des faradayschen Stroms I^F (a) und des Ionenstroms I^{MS} für die Masse $m/z = 44$ (b).

Adsorptionspotenzial in 50 mV Schritten von 0,06 V auf 0,41 V erhöht. Abbildung 6.6 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der Versuchsreihe mit der Gaszusammensetzung 20 vol% CO_2 in H_2 . Wie zuvor ist im Diagramm (a) der faradaysche Strom I^F und im Diagramm (b) das Signal I^{MS} für das Massenfragment $m/z = 44$ über dem Potenzial ϕ abgebildet. Zum Vergleich ist auch das entsprechende CO-Stripping zur Kalibrierung der DEMS-Apparatur mit CO gesättigtem Elektrolyt dargestellt. Der Bereich der Ordinate wird allerdings nicht an diesen Oxidationspeak angepasst, um die Oxidation der Adsorbate der CO_2 -Reduktion detailliert darstellen zu können.

Obwohl in der Versuchsreihe der Elektrolyt ausreichend mit H_2 gesättigt war, werden identische Ergebnisse zu Kapitel 5.3 erzielt, vergleiche mit Abbildung 5.12 auf Seite 92. Bei kleinen ϕ_{Ads} lagern sich Adsorbate auf Grund der CO_2 -Reduktion an der Oberfläche an. Wird ϕ_{Ads} erhöht, resultiert das in einen kleineren Peak. Er verschwindet vollständig, sobald sich ϕ_{Ads} außerhalb des Wasserstoffbereichs befindet. Dies bestätigt auch das Signal I^{MS} für das Massenfragment $m/z = 44$. Die aus den Voltammogrammen ermittelten Peakpotenziale ϕ^{Peak} sind im nächsten Abschnitt gemeinsam mit den Ergebnissen der PtRu/C-Elektroden in

der Tabelle 6.3 zusammengefasst und werden dort diskutiert.

Für die Versuchsreihe, in der der Elektrolyt mit 20 vol% CO₂ in Ar gesättigt wurde, ergeben sich identische Resultate, die entsprechenden Diagramme werden deshalb hier nicht gezeigt. Aus dem Vergleich der beiden Messreihen wird der Schluss gezogen, dass für die CO₂-Reduktion der im Elektrolyt gelöste Wasserstoff keinen Einfluss hat. Die Reduktion der CO₂-Moleküle erfolgt nur mit adsorbierten Wasserstoff gemäß Gleichung 2.34. Auch die dritte Versuchsreihe, in der der Elektrolyt mit 100 vol% CO₂ gesättigt wurde, führte zu den gleichen Resultaten. Durch die höhere CO₂-Konzentration im Elektrolyten konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts mehr CO₂ an der Oberfläche reduziert werden.

Die berechneten Ladungen $Q_{CO_2}^F$ und $Q_{CO_2}^{MS}$ der drei Versuchsreihen sind in der Tabelle A.6 im Anhang auf Seite 144 zusammengefasst. Mit Hilfe der Gleichung 6.9 kann aus den Daten die relative Ladung $Q_{CO_2}^{F,rel}$ bzw. $Q_{CO_2}^{MS,rel}$ als ein Maß für die Bedeckung der Oberfläche berechnet werden. In Abbildung 6.7 sind diese relativen Ladungen als Funktion des Adsorptionspotenzials dargestellt. Aus dem Diagramm wird noch einmal ersichtlich, dass die Anwesenheit von gelösten Wasserstoff im Elektrolyten keine Auswirkung auf die CO₂-Reduktion hat.

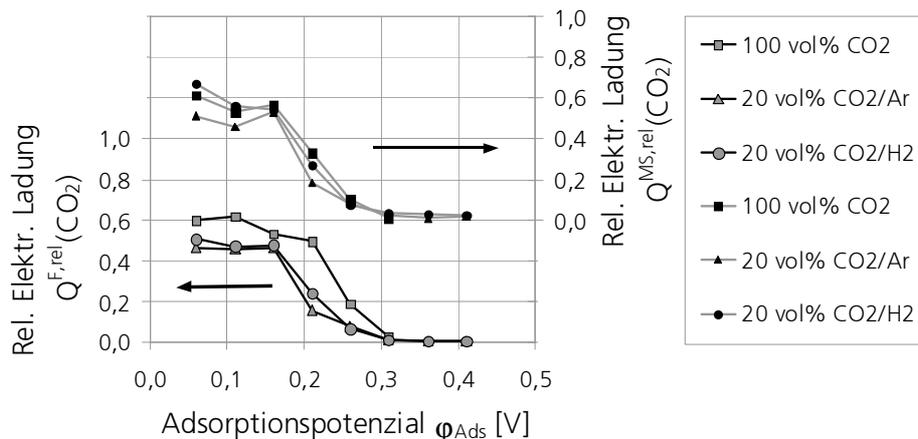


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der relativen elektrischen Ladungen $Q_{CO_2}^{F,rel}$ bzw. $Q_{CO_2}^{MS,rel}$ vom Adsorptionspotenzial ϕ_{Ads} (Pt/C-Elektrode, Raumtemperatur, $\nu = 10 \text{ mV/s}$). Der Elektrolyt ist mit 100 vol% CO₂, 20 vol% CO₂ in Ar bzw. 20 vol% CO₂ in H₂ gesättigt.

6.3.3 Potenzialabhängigkeit (PtRu/C-Elektrode)

Zur Bestätigung der Resultate des vorherigen Abschnittes wurde auch an einer PtRu/C-Elektrode die Potenzialabhängigkeit der CO₂-Reduktion in zwei Versuchsreihen untersucht. Zur CO₂-Vergiftung wurde der Elektrolyt mit folgenden Gasmischungen gesättigt:

- 20 vol% CO₂ in Ar;
- 20 vol% CO₂ in H₂.

Die Versuchsdurchführung wurde an die PtRu/C-Elektroden angepasst. Zuerst wurde mit einer Pt/C-Elektrode K^* der DEMS-Apparatur bestimmt und anschließend die Pt/C-Elektrode gegen eine PtRu/C-Elektrode eingetauscht und diese durch Zykeln gereinigt. Auf Grund der geringeren elektrochemischen Beständigkeit des Rutheniums lag dabei – und für alle weiteren Durchläufe – das obere Umkehrpotenzial bei $\phi_o = 0,86$ V. Nach der Reinigung wurde erneut ein CO-Stripping aufgenommen. Die weitere Durchführung der Messreihen entsprach ansonsten den vorherigen Versuchen. Abbildung 6.8 zeigt wieder die Voltammogramme für die Versuchsreihe, in der der Elektrolyt mit 20 vol% CO_2 in H_2 gesättigt wurde. Zum Vergleich ist in beiden Diagrammen der Verlauf des CO-Strippings mit aufgenommen. Da mit der zweiten Versuchsreihe (20 vol% CO_2 in Ar) identische Resultate erzielt wurden, bezieht sich die weitere Diskussion auf beide Versuchsreihen.

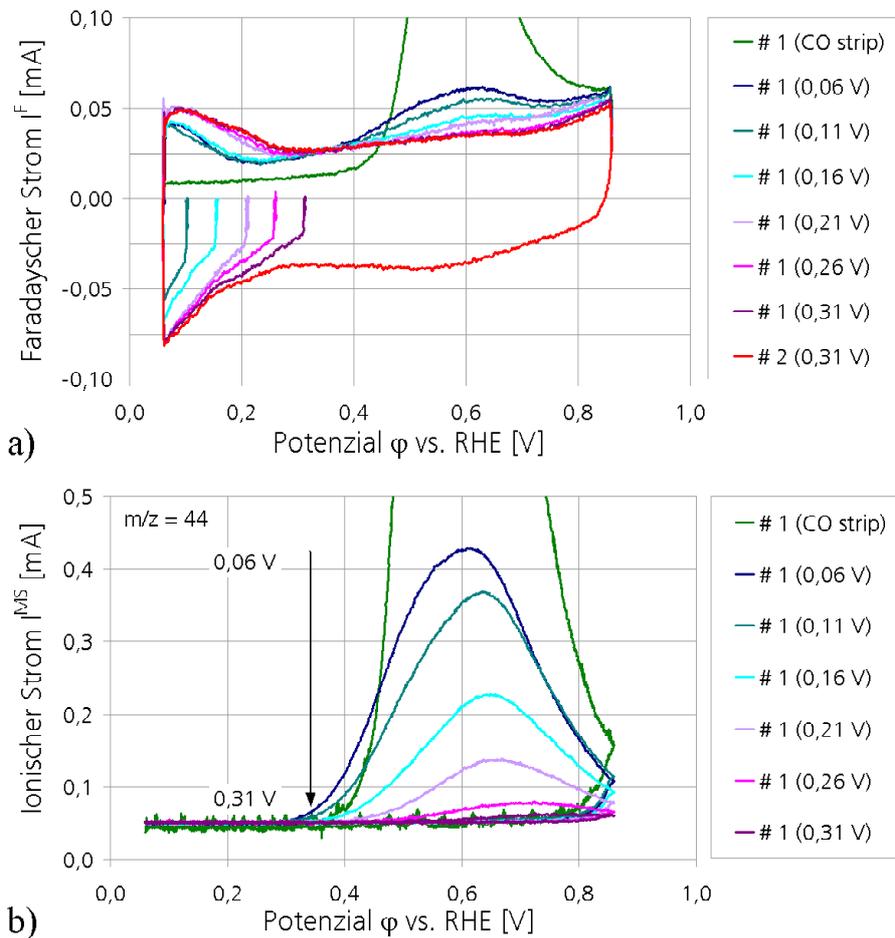


Abbildung 6.8: Stripping an einer PtRu/C-Elektrode nach 20 min CO_2 -Vergiftung bei verschiedenen Adsorptionspotenzialen ϕ_{Ads} (Elektrolyt mit 20 vol% CO_2 in H_2 gesättigt). Darstellung des faradayschen Stroms I^F (a) und des Ionenstroms I^{MS} für die Masse $m/z = 44$ (b).

Zur Normalisierung der Daten konnte nicht die Gleichung 5.6 auf Seite 85 verwendet werden, da die Ladung Q_{Hupd} nicht aus dem Voltammogramm der CV-Messung zugänglich ist.

Deshalb erfolgte die Normalisierung der Daten nach folgendem Ansatz:

$$I^{F,norm} = \frac{|I_{0,3V,Kat}^F| + |I_{0,3V,An}^F|}{|I_{0,3V,Kat}^{F,0}| + |I_{0,3V,An}^{F,0}|} \cdot I^F \quad (6.10)$$

Dabei wird aus den Beträgen der Ströme I^F des anodischen und kathodischen Durchlaufs bei $\phi = 0,3$ V die Summe gebildet und ins Verhältnis zu der Summe des Referenzfalles "0" gesetzt. Der so ermittelte Faktor dient zur Normalisierung der Ströme I^F und I^{MS} sowie der Ladungen Q^{MS} und Q^F der CO-Vergiftung und der CO₂-Vergiftung⁹.

Tabelle 6.3: Vergleich der Peakpotenziale ϕ^{Peak} des Strippings nach CO- bzw. CO₂-Vergiftung einer Pt/C- und PtRu/C-Elektrode.

	ϕ^{Peak} (Pt/C)	ϕ^{Peak} (PtRu/C)	$\Delta\phi^{Peak}$
Gasmischung	[mV]	[mV]	[mV]
Part A	DEMS-Messungen (Raumtemperatur)		
100 vol% CO ₂	674	–	–
20 vol% CO ₂ /Ar	679	618	61
20 vol% CO ₂ /H ₂	670	622	48
100 vol% CO	778	564	214
Part B	Technische Elektroden (Gore MEA, 25°C)		
25 vol% CO ₂ /N ₂	694	522	172
500 ppm CO/N ₂	784	551	233

Im Vergleich mit der Abbildung A.10 des Anhangs auf Seite 140 fällt auf, dass der Oxidationspeak der technischen Elektrode bei 25°C größer und ausgeprägter erscheint. Dies kann u.a. durch die unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeit v erklärt werden [80]. Gegenüber einer Pt/C-Elektrode (Abbildung 6.6) ist der Oxidationspeak deutlich breiter und flacher ausgebildet. Für beide Elektroden wird aber die gleiche Abhängigkeit der CO₂-Reduktion von dem Adsorptionspotenzial ϕ_{Ads} festgestellt. In Tabelle 6.3, Part A, sind die ermittelten Peakpotenziale ϕ^{Peak} der Elektrooxidation in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung zur Sättigung des Elektrolyten angegeben. Für Pt/C- und PtRu/C-Elektroden werden die CO- und CO₂-Vergiftung miteinander verglichen ($v = 10$ mV/s). Zusätzlich sind die Werte der technischen Elektroden bei 25°C aus Kapitel 5 mit aufgeführt ($v = 20$ mV/s), siehe Part B der Tabelle. Im Falle des Strippings der Adsorbate nach erfolgter CO-Vergiftung wird eine gute Übereinstimmung zwischen den technischen und den selbst fabrizierten Elektroden der DEMS-Messungen gefunden. Für die CO₂-Vergiftung ist dies nicht der Fall. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass für die PtRu/C-Elektrode der DEMS-Zelle die Potenziale $\phi_{CO_2}^{Peak}$ deutlich positivere Werte haben als erwartet. Dadurch ergeben sich zwischen einer Pt/C- und einer PtRu/C-Elektrode nur kleine Differenzen $\Delta\phi^{Peak}$, obwohl nach der Literatur und den Ergebnissen des Kapitels 5 ein $\Delta\phi^{Peak} > 200$ mV erwartet wird.

⁹ Im Folgenden wird wieder auf den Index "norm" verzichtet.

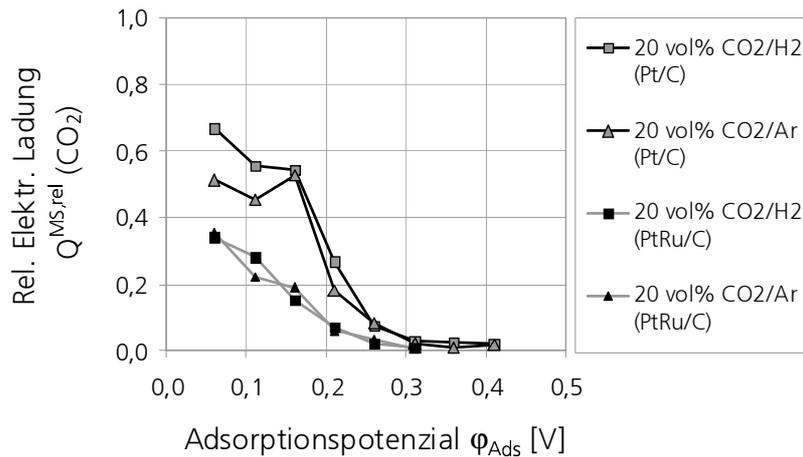


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der relativen elektrischen Ladungen $Q_{CO_2}^{MS,rel}$ vom Adsorptionspotenzial ϕ_{Ads} . Vergleich von Pt/C- und PtRu/C-Elektroden (Raumtemperatur, $v = 10$ mV/s). Der Elektrolyt ist mit 20 vol% CO₂ in Ar bzw. 20 vol% CO₂ in H₂ gesättigt.

Abschließend werden in Abbildung 6.9 die relativen elektrischen Ladungen $Q_{CO_2}^{MS,rel}$ der Pt/C- und PtRu/C-Elektroden miteinander verglichen. Dazu wurde die Ladung $Q_{CO_2}^{MS}$ aus den Voltammogrammen der MSCV-Messungen, siehe z.B. Abbildung 6.8.b), ermittelt. Die Werte sind im Anhang in Tabelle A.7 auf Seite 144 zu finden. Abbildung 6.9 zeigt, dass die relativen Ladungen und damit auch die Bedeckungen an einer PtRu/C-Elektrode deutlich kleiner sind als für eine Pt/C-Elektrode. Des Weiteren nimmt die Bedeckung mit größerem ϕ_{Ads} schneller ab. Ab $\phi_{Ads} = 0,26$ V können sich praktisch keine Adsorbate mehr am Katalysator anlagern.

6.4 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden Untersuchungen mit Hilfe der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie zur Adsorption von CO und zur Reduktion von CO₂ an Pt/C- und PtRu/C-Elektroden vorgestellt. Auf Grund des Messaufbaus konnten in den Versuchen keine technischen Elektroden verwendet werden, wie sie für die Messungen des Kapitels 4 und 5 zum Einsatz kamen. Dadurch ließen sich auch keine Brennstoffzellen ähnlichen Versuchsbedingungen realisieren. Zur Elektrodenpräparation wurden aber Kohlenstoff geträgerte Pt- und PtRu-Materialien verwendet, wie sie auch in PEM-Brennstoffzellen zum Einsatz kommen. Folgende Schlussfolgerungen lassen sich aus den DEMS-Versuchen ziehen:

- Durch Elektrooxidation von zuvor aus dem Elektrolyt adsorbiertem CO wurde durch CV-Messungen eine gesättigte CO-Monoschicht mit einem Bedeckungsgrad $\Theta_{CO} \approx 0,8$ ermittelt. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen des Kapitels 5.2 überein.
- Für alle Versuche an Pt/C-Elektroden wurde als Reduktionsprodukt ein Adsorbat mit dem Oxidationszustand $z = 2,1 \pm 0,2$ bestimmt. Dies wird als ein Indiz gewertet, dass

sich durch CO₂-Reduktion hauptsächlich CO als Adsorbat an dem Katalysator anlagert.

- Die Versuche zur Zeitabhängigkeit der CO₂-Reduktion an Pt/C-Elektroden bestätigten das Resultat aus Kapitel 5.3, dass die Umsetzung von CO₂ an der Elektrode eine erheblich langsamere Kinetik aufweist als die Adsorption von CO.
- Mit Hilfe massenspektrometrischer Daten ($Q_{CO_2}^{rel}$) wurde an einer Pt/C-Elektrode – bezogen auf eine CO-Monoschicht – eine relative Bedeckung der Oberfläche von 0,45 bis 0,6 ermittelt. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen des Kapitels 5.3 überein.
- Die Überlegenheit des PtRu/C-Katalysators gegenüber einem Pt/C-Katalysators konnte durch eine geringere relative CO-Bedeckung von 0,35 nachgewiesen werden (bezogen auf eine gesättigte CO-Monoschicht). Des Weiteren geht die Bedeckung bei höherem Adsorptionspotenzial schneller zurück als dies für eine Pt/C-Elektrode der Fall ist.

Kapitel 7

Zusammenfassung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde das Betriebsverhalten einer mit Reformatgas versorgten PEM-Brennstoffzelle experimentell untersucht. Den Schwerpunkt bildeten die unterschiedlichen Leistungsverluste durch einzelne Reformatgas-Anteile und der Einfluss der Betriebsparameter Temperatur, Reaktionsgasbefeuchtung und -konzentration. Mittels galvanostatischer Versuche wurde die Leistungscharakteristik der PEM-Brennstoffzelle untersucht und mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie (CV) die Oberfläche der Elektroden charakterisiert. Des Weiteren wurden Untersuchungen an nicht technischen Elektroden mit Hilfe der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie (DEMS) durchgeführt.

Der Ausgangspunkt der Betrachtungen lag auf den Einsatz kleiner PEM-Brennstoffzellen-Heizgeräte zur dezentralen Energieversorgung in Ein- und Mehrfamilienhäusern, in denen H_2 durch autotherme bzw. durch Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen gewonnen wird. Die Entwicklungstendenzen zeigen, dass für diesen Einsatzzweck ein nahezu druckloser Betrieb angestrebt wird. Zur Erreichung hoher Leistungsdichten müssen die Brenngase in der Zelle mit Wasser vollständig gesättigt sein. Beide Anforderungen beschränken die Betriebstemperatur auf unter $80^\circ C$. Berechnungen mit einem vereinfachten Modell zur Wasserbilanzierung in einer PEM-Brennstoffzelle verdeutlichen, dass der Einsatz von Reformatgas den Wasserhaushalt einer PEFC gegenüber dem Betrieb mit reinem H_2 stabilisiert, wenn die Gase mit Wasserdampf gesättigt zugeführt werden. Wird eine PEM-Brennstoffzelle mit ungesättigtem Reformatgas versorgt, trocknet die Anodenseite und die Membran schneller aus.

Kohlenmonoxid

Die Anwesenheit von CO im Anodengas bedingte durch die Vergiftung der Elektrode die größten Leistungsverluste. Mit Pt/C-Elektroden einer kommerziellen Membran-Elektroden-Einheit wurde in typischen Betriebspunkten eine CO-Toleranz von 10 ppm erreicht. Der Einsatz von PtRu/C-Elektroden erhöhte die CO-Toleranz auf 50 ppm. CO-Strippingversuche zeigten mit Erhöhung der Temperatur bis $80^\circ C$ eine deutliche Abnahme der auf der Elektrode

adsorbierten Menge CO an. Gleichzeitig deuteten die CV-Messungen darauf hin, dass bei höheren Temperaturen auch die elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche abnimmt, wofür Verunreinigungen oder die Schrumpfung der Membran verantwortlich gemacht wurden. Insgesamt standen dadurch während der CO-Vergiftung bei höheren Temperaturen weniger freie Stellen für die HOR zur Verfügung. Trotzdem ergaben sich in galvanostatischen Messungen bei hohen Temperaturen geringere Leistungsverluste. Dies wird durch eine schnellere Kinetik der HOR an den nicht blockierten Katalysatorstellen erklärt.

CV-Messungen an Pt/C- und PtRu/C-Elektroden zum Einfluss der Gasbefeuchtung zeigten eine CO-Elektrooxidation bei bereits negativeren Potenzialen, wenn die Brenngase einen höheren Wassergehalt hatten. Dies wird auf die größere Verfügbarkeit von Wasser an der Elektrode und damit auf eine leichtere Anlagerung von OH-Gruppen am Katalysator zurückgeführt. Es wird deshalb von einem Einfluss der Gasbefeuchtung auf die CO-Vergiftung im Brennstoffzellenbetrieb ausgegangen, auch wenn diese Tendenz in galvanostatischen Versuchen nur für PtRu/C-Elektroden nachgewiesen werden konnte.

Kohlendioxid

Galvanostatische Versuche an Pt/C-Elektroden zeigten unter Standardbedingungen einen größeren Spannungsabfall durch die Anwesenheit von CO₂ im Anodengas (ca. 25 mV) als dies durch den reinen Verdünnungseffekt eines Inertgases zu erwarten wäre (ca. 8 mV). Gegenüber CO (mit einem Spannungsabfall von ca. 480 mV unter Standardbedingungen) waren die Verluste aber vernachlässigbar klein, obwohl die CO₂-Konzentration im Anodengas wesentlich größer war. PtRu/C-Elektroden verringerten im Vergleich mit Pt/C-Elektroden die Verluste zusätzlich. Zur Reduzierung von CO₂ an Pt/C- bzw. PtRu/C-Elektroden war adsorbierter H notwendig, wie übereinstimmend die Potenzialabhängigkeit der CO₂-Reduktion in den CV- und DEMS-Messungen zeigte. Außerhalb des Wasserstoffbereichs ($\varphi > 0,35$ V) konnte kein CO₂ an der Elektrode reduziert werden.

DEMS-Messungen ergaben für den Oxidationszustand der Reduktionsprodukte eine Wertigkeit von $z \approx 2,1$. Es wird deshalb hauptsächlich von adsorbiertem CO infolge der CO₂-Reduktion an Pt/C-Katalysatoren ausgegangen. Auch bei einem vollständig mit CO₂ gesättigten Elektrolyten konnte die Katalysatoroberfläche nicht vollständig blockiert werden, was auf eine Behinderung der CO₂-Reduktion durch bereits adsorbierte Reduktionsprodukte schließen lässt. Eine Auswertung der CV- und DEMS-Messungen bei Raumtemperaturen ergab übereinstimmend für Pt/C-Elektroden Bedeckungen von 0,5 bis 0,6 relativ zu einer gesättigten CO-Monoschicht. Für PtRu/C-Elektroden wurden geringere relative Bedeckungen $< 0,4$ gefunden.

Mit höherer Betriebstemperatur wurde mehr CO₂ an der Oberfläche reduziert, wie zykl voltammetrische Versuche ergaben. Somit wurden – bezogen auf die CO-Vergiftung einer Pt/C-Elektrode – höhere Bedeckungsgrade gefunden. Jedoch zeigten auch hier galvanosta-

tische Messungen eine geringere CO₂-Vergiftung bei höheren Betriebstemperaturen. Dies wird zum einen auf eine bessere H₂-Diffusion zur Elektrode hin und zum anderem auf eine schnellere Kinetik der HOR an den freien Stellen zurückgeführt.

Analog zur CO-Vergiftung ließen sich die Adsorbate der CO₂-Reduktion mit einem höheren Wassergehalt der Membran bei geringeren Potenzialen elektrooxidieren. Auf das Leistungsverhalten der PEM-Brennstoffzelle wirkte sich dies jedoch nicht aus. Da es während der CO₂-Vergiftung im Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle nicht zur Elektrooxidation von Adsorbaten kommt, wurde in galvanostatischen Messungen kein Einfluss der Gasbefeuchtung festgestellt.

Galvanostatische Messungen zeigten, dass die Adsorbate durch CO₂-Reduktion in typischen Betriebspunkten inert waren und auf der Elektrode haften blieben, auch wenn die Zelle mit reinem H₂ versorgt wurde. Durch Beimengung von Luft in H₂ konnte die Anode jedoch vollständig gereinigt werden. Wurde hingegen O₂ während der CO₂-Vergiftung in das Anodengas gemischt, regenerierte sich die Elektrode nicht vollständig. Es wird vermutet, dass sich durch die hohe CO₂-Konzentration im Anodengas sofort neue Reduktionsprodukte anlagern konnten.

Synthetisches Reformat

Durch die im Vergleich zur CO-Adsorption langsame Kinetik der CO₂-Reduktion und durch die kleineren Bedeckungsgrade während der CO₂-Vergiftung dominierte bei gleichzeitiger Zumischung von CO und CO₂ in das Anodengas das CO die Blockierung der Elektrode. Wurde die PEM-Brennstoffzelle bei Stromdichten $i > i_{krit}$ betrieben, konnte das CO₂ durch die hohen Überpotenziale an der Anode nicht mehr reduziert werden und trug nicht mehr zur Vergiftung der Elektrode bei. Allerdings bewirkte die Verdünnung des Brenngases unter diesen Bedingungen stärkere Leistungsverluste.

Durch die Ergebnisse der Arbeit wird der dominierende Effekt von CO im Reformat bestätigt. Mit den derzeit verfügbaren Materialien und den sich daraus ableitenden Betriebsbedingungen für stationäre PEFC-Systeme ergaben sich nur kleine CO-Toleranzen. Damit entscheidet die CO-Feinreinigung vor der Zuführung des Reformats in die PEM-Brennstoffzelle über die erreichbaren Leistungsdichten. Durch die Untersuchung des Einflusses verschiedener Betriebsparameter konnte das Verständnis für eine mit Reformat versorgten PEM-Brennstoffzelle vertieft werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R.K. Ahluwalia, E.D. Doss, R. Kumar, J. Power Sources, 117 (2003), 45 – 60.
- [2] S.-Y. Ahn, S.-J. Shin, H.Y. Ha, S.-A. Hong, Y.-C. Lee, T.W. Lim, I.-H. Oh, J. Power Sources, 106 (2002), 295 – 303.
- [3] M. Appl, H. Gössling, Chemiker-Zeitung, 96/3 (1972), 135 – 153.
- [4] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, J. Power Sources, 77 (1999), 136 – 142.
- [5] M.C. Arévalo, C. Gomis-Bas, F. Hahn, B. Beden, A. Arévalo, A.J. Arvia, Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 6 (1994), 793 – 799.
- [6] H. Baltruschat: *Differential Electrochemical Mass Spectrometry as a Tool for Interfacial Studies*. Kapitel 33, 577 — 597, in A. Wieckowski (Hrsg.): *Interfacial Electrochemistry*. New York, Basel: Marcel Denker, Inc. (1999).
- [7] Z. Barisic: *Challenge to the Development of PEM Fuel Cell System for Stationary Power*. Proceedings, The Fuel Cell World (1.-5. Juli 2002), 105 – 115, Luzern, Schweiz.
- [8] F. Barbir: *System design for stationary power generation in Handbook of Fuel Cells, Vol. 4, Chap. 51*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [9] R.J. Behm, Z. Jusys: *Model Studies on Temperature Effects and Catalys Poisoning in PEFC Reactions*. Vortragsfolien, 9th UECT, Ulm ElectroChemical Talks (17.-18. Mai 2004), Neu-Ulm, Deutschland.
- [10] R.J. Bellows, E.P. Marucchi-Soos, D.T. Buckley, Industrial and Engineering Chemistry Research, 35 (1996), 1235 – 1242.
- [11] D. Bevers, N. Wagner, R.v. Bradke, Int. J. Hydrogen Energy, 23 (1998), 57 – 63.
- [12] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 29 (1971), 269 – 277.
- [13] M.W. Breiter, Electrochimica Acta, Vol 12, Issue 9 (1967), 1213 – 1218.
- [14] G.M. Brisard, A.P.M. Camargo, F.C. Nart, T. Iwasita, Electrochemistry Communications, 3 (2001), 603 – 607.
- [15] P. Britz, F. Dahlmanns, U. Martin, J. Scholta, V. Gogel, L. Jörisen: *Dynamic Behaviour of Residential PEMFC and the Influence of Contaminents in the Fuel*. Vortragsfolien, 9th UECT, Ulm ElectroChemical Talks (17.-18. Mai 2004), Neu-Ulm, Deutschland.
- [16] B. Brummer, K. Cahill, J. Electroanalytical Chemistry, 21 (1969), 463 – 482.

- [17] F.A. de Bruijn, D.C. Papageorgopoulos, E.F. Sitters, G.J.M. Jansen, J. Power Sources, 110 (2002), 117 – 124.
- [18] F.N. Büchi, G.G. Scherer, J. Electroanalytical Chemistry 404 (1996), 37 – 43.
- [19] G.A. Camara, M.J. Giz, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, J. Electroanalytical Chemistry, 537 (2002), 21 – 29.
- [20] A.M. Castro Luna, G.M. Camara, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, J. Electrochemistry Communications, 2 (2000), 222 – 225.
- [21] D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S.J. Rowen, J. Applied Electrochemistry, 30 (2000), 101 – 105.
- [22] J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinicke, V.M. Schmidt, U. Stimming, Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24 (1998), 3811 – 3815.
- [23] S. Escribano, R. Mosdale: *Electrochemical Charakterisation of CO Poisoning in PEMFCs*. Abstracts, Fuel Cell Seminar (2002), Palm Springs, USA.
- [24] K.A. Friedrich, K.P. Geysers, A.J. Dickinson, U. Stimming, J. Electroanalytical Chemistry, 524 – 525 (2002), 261 – 272.
- [25] J. Garche, L. Jörissen: *Die Brennstoffzelle: Begriffe, Stand und internationaler Vergleich*. Abstracts, Neuntes Fachforum Brennstoffzellen (7.-9. Okt. 2002), Ulm/Neu-Ulm, Deutschland.
- [26] H.A. Gasteiger, M.F. Mathias: *Fundamental Research and Development Challenges in Polymer Electrolyte Fuel Cell Technology*. Abstract, Proton Conducting Membrane Fuel Cells III Symposium (2002), Salt Lake City (USA).
- [27] J. Giner, Electrochimica Acta, Vol. 8 (1963), 857 – 865.
- [28] L. Giorgi, E. Antolini, Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24 (1998), 3675 – 3680.
- [29] S. Gottesfeld, J. Pafford, J. Electrochemical Society, Vol. 135 (1988), 2651 – 2652.
- [30] P. Grassmann: *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*. Frankfurt a. Main: Otto Salle Verlag GmbH & CO, 3. Auflage (1983). ISBN 3-7935-5514-3
- [31] W.H.H. Gränicher: *Messung beendet - was nun?*. Zürich: Vdf Hochschulverlag AG, 2. Auflage (1996). ISBN 3-7281-2258-0
- [32] L. Gubler: *Operating Polymer Electrolyte Fuel Cells with Reformed Fuel*. Dissertation (2000), Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (Schweiz).
- [33] L. Gubler, G.G. Scherer, A. Wokaun, Physical Chemistry Chemical Physics, 3 (2001), 325 - 329.
- [34] C.H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 3. Auflage (1998). ISBN 3-527-27894-X
- [35] A. Hamnett: *Thermodynamics of electrodes and cells in Handbook of Fuel Cells, Vol. 1, Chap. 3*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [36] A. Hamnett: *Kinetics of electrochemical reactions in Handbook of Fuel Cells, Vol. 1, Chap. 5*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [37] K.S. Han, O.H. Han, Electrochimica Acta, 47 (2001), 519 – 523.

- [38] J. Heinze, *Angewandte Chemie*, 96 (1984), 823 – 840.
- [39] A. Heinzl, B. Vogel, M. Kikulies, A. Haist, P. Hübner: *Hydrogen Generation by Small Scale Reformers*. Proceedings, hyforum 2000 (11.-15.Sept. 2000), München.
- [40] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hübner, *J. Power Sources*, 105 (2002), 202 – 207.
- [41] A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig, C. Kreuz, *J. Power Sources*, 131 (2004), 35 – 40.
- [42] A. Heinzl, J. Roes, H. Brandt: *Dynamic of Reformer Systems*. Vortragsfolien, 9th UECT, Ulm ElectroChemical Talks (17.-18. Mai 2004), Neu-Ulm, Deutschland.
- [43] K. Heikrodt, P. Britz: *Erdgasbetriebene PEMFC-Hausenergieversorgungsanlage in Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 516*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH (2004). ISBN 3-18-351606-3
- [44] E. Herrero, J.M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, *Langmuir*, 16 (2000), 4779 – 4783
- [45] P. Hübner: Vortrag, OTTI Energie-Kolleg, 9. Fachforum Brennstoffzelle, 8./9. 10. 2002
- [46] H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, *J. Electroanalytical Chemistry*, 391 (1995), 119 – 123.
- [47] R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, A. Wallau, *Electrochimica Acta*, Vol. 39, No. 11/12 (1994), 1863 – 1869.
- [48] T. Isono, S. Suzuki, M. Kaneko, Y. Akiyama, Y. Miyake, I. Yonezu, *J. Power Sources*, 86 (2000), 269 – 273.
- [49] G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde, *J. Power Sources*, 101 (2001), 117 – 125.
- [50] G.J.M. Jansen, M.P. de Heer, D.C. Papageorgopoulos: *Development of Bilayer Anodes for Improved Reformate Tolerance of PEM Fuel Cells*. Proceedings, 2nd European PEFC Forum (30.06. – 04.07. 2003), Luzern, Schweiz.
- [51] F. Joensen, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Power Sources*, 105 (2002), 195 – 201.
- [52] L.R. Jordan, A.K. Shukla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, M. Forsyth, *J. Power Source*, 86 (2000), 250 – 254.
- [53] Z. Jusys, H. Massong, H Baltruschat, *J Electrochemical Society*, 146, 3 (1999), 1093 – 1098.
- [54] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 3 (2001), 4650 – 4660.
- [55] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 3693 – 3706.
- [56] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *J. Electroanalytical Chemistry*, 554 – 555 (2003), 427 – 437.
- [57] C.-S. Kim, T.-H. Yang, W.-Y. Lee, G.-G. Park, Y.-G. Yoon, W.-L. Yoon *Design and Operation of 5kW PEMFC Sytem for Residential Application*. Proceedings. HYFORUM 2004 Volume 1 (25. – 28. Mai 2004), Beijing, Volksrepublik China.
- [58] B. Klinkhammer, C. Matthias, T. Melin: *Application of Gaspermeation in Fuel-Cell Powered Vehicles*. Preprints, 9th aachen membrane colloquim (18. – 20.3.2003), Aachen.
- [59] M. Kraume: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*. Berlin: Springer Verlag (2004). ISBN 3-540-40105-9

- [60] J. Larminie, A. Dicks: *Fuel Cell Systems Explained*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2000). ISBN 0-471-49026-1
- [61] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes (Hrsg.): *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*. Heidelberg: C.F. Müller Verlag, 2. Auflage (2001). ISBN 3-7880-7629-1
- [62] S.J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, *Electrochimica Acta*, Vol. 44 (1999), 3283 – 3293.
- [63] Y.-J. Leng, X. Wang, I.-M. Hsing, *J. Electroanalytical Chemistry* (2002), Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [64] C.U. Maier, A. Bandi, M. Specht, *J. Electrochemical Society*, Vol. 141, No. 1 (1994), L4 – L6.
- [65] R. Mallant: *The Need for high temperature polymers*. Abstracts, 2002 Fuel Cell Seminar (18. – 21. Nov. 2002), Palm Springs, USA.
- [66] R. Mallant, *J. Power Source*, 5248 (2003), 1 – 6.
- [67] H. Massong, H. Wang, G. Samjeské, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 701 – 707.
- [68] Ch.E. Mortimer: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 5. Auflage (1987). ISBN 3-13-484305-6
- [69] F.C. Nart, W. Vielstich: *Normalisation of porous active surfaces in Handbook of Fuel Cells, Vol. 2, Chap. 21*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [70] T.V. Nguyen, W. He: *Interdigitated flow field design in Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, Chap. 28*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [71] H.-F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *J. Electrochemical Society*, Vol. 143 (1996), 3838 – 3842.
- [72] V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Applied Electrochemistry*, 26 (1996), 297 – 304.
- [73] D.C. Papageorgopoulos, F.A. de Bruijn, *J. Electrochemical Society*, 149(2) (2002), A140 – A145.
- [74] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 799 – 805.
- [75] U.A. Paulus, C. Draschil, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Ross, G.G. Scherer, A. Wokaun: *Oxygen Reduction Activity of Pt and Pt-Alloy Catalysts*. Abstracts, 2002 Fuel Cell Seminar (18. – 21. Nov. 2002), Palm Springs, USA.
- [76] V. Peinicke: *Entwicklung und Untersuchung des Betriebsverhaltens einer Membranbrennstoffzelle*. Dissertation (1994), Technische Hochschule Karlsruhe.
- [77] Z. Qi, C. He, A. Kaufmann, *J. Power Sources*, 111 (2002), 239 – 247.
- [78] Z. Qi, A. Kaufmann, *J. Power Sources*, 113 (2003), 115 – 123.
- [79] T. Rampe, A. Heinzl, B. Vogel, *J. Power Sources*, 86 (2000), 536 – 541.
- [80] F. Richarz: *Elektrochemisch erzeugte Pt, Ru und PtRu-Elektroden: Charakterisierung und Elektrooxidation von Kohlenmonoxid in Fortschrittsberichte VDI, Reihe 6, Nr. 328*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH (1995). ISBN 3-18-332806-2

- [81] C. Rice, Y. Tong, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Electrochimica Acta*, 43 (1998), 2825 – 2830.
- [82] B. Rohland, V. Plzak, *J. Power Source*, 84 (1999), 183 – 186.
- [83] J.R. Rostrup-Nielsen, K. Aasberg-Petersen: *SR, ATR, POX: Catalysts and reaction engineering in Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, Chap. 14*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [84] K. Ruth, M. Vogt, R. Zuber: *Development of CO-tolerant catalysts in Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, Chap. 39*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [85] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Electrochemical Society*, 145 (1998), 2354 – 2358.
- [86] W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack: *Taschenbuch der Chemie*. Thun: Verlag Harri Deutsch, 14. Auflage (1990). ISBN 3-87144-922-9
- [87] J. Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jörissen, J. Garche, *J. Power Sources*, 127 (2004), 206 – 212
- [88] Y.-S. Seo, A. Shirley, S.T. Kolaczowski, *J. Power Sources*, 108 (2002), 213 – 225.
- [89] C. Sishla, G. Koncar, R. Platon, S. Gamburgzev, A.J. Appleby, O.A. Velev, *J. Power Sources*, 71 (1998), 249 – 255.
- [90] J. Sobkowski, A. Czerwinski, *J. Physical Chemistry*, 89 (1985), 365 – 369.
- [91] J.P. Iudice de Souza, T. Iwasita, F.C. Nart, W. Vielstich, *J. Applied Electrochemistry*, 30 (2000), 43 – 48.
- [92] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, 15 (1981), 62 – 67.
- [93] T. Smolinka, U. Wittstadt, W. Lehnert: *Influence of Operating Conditions on a PEFC Fed by Reformate*. Proceedings, 2nd European PEFC Forum (30.06. – 04.07.2003), Luzern, Schweiz.
- [94] T. Smolinka, M. Hainen, X.Y. Chen, Z. Jusys, W. Lehnert, R.J. Behm, *Electrochimica Acta*, akzeptiert am 05.02.2005.
- [95] K. Stephan, F. Mayinger: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. Berlin: Springer-Verlag, 13. Auflage (1992). ISBN 3-540-54459-3
- [96] U. Stimming, K.A. Friedrich: *Brennstoffzellen-Technologie*. Dokumentation, 1. Symposium f-cell, (15. – 16.10.2001), Stuttgart, Deutschland.
- [97] Tao Gu, W.-K. Lee, J.W. Van Zee, M. Murthy, *J. Electrochemical Society*, 151(12) (2004), A2100 – A2105.
- [98] D. Thompsett: *Pt alloys as oxygen reduction catalysts in Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, Chap. 37*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [99] K. Tüber: *Analyse des Betriebsverhaltens von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen für portable Systeme*. Dissertation (2004), Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg.
- [100] A. Ueda, Y. Yamada, T. Ioroi, N. Fujiwara, K. Yasuda, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, *Catalysis Today*, 84 (2003), 223 – 229.

- [101] Verein Deutscher Ingenieure, Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen: *VDI-Wärmeatlas*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 5. Auflage (1988).
- [102] P.J.S. Vie, R. Halseid, R. Tunold: *Effects of N₂ and CO₂ in the anode gas on the performance of PEM fuel cells*. Abstract, 7th Grove Fuel Cell Symposium (11. – 13.09.2001), London, UK.
- [103] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Ed.): *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, Volume 1–4*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [104] M. Vogt, M. Lopez, J. Köhler, M. Daurer, K. Seitz: *Dynamic Behavior and In-situ Diagnostics of MEAs*. Vortragsfolien, 9th UECT, Ulm ElectroChemical Talks (17. – 18.05.2004), Neu-Ulm, Deutschland.
- [105] C. Wallmark, P. Alvfors, J. Power Sources, 106 (2002), 83 – 92.
- [106] H. Wang, T. Löffler, H. Baltruschat, J. Applied Electrochemistry, 31 (2001), 759 – 765.
- [107] M. Watanabe: *New CO-tolerant catalyst concepts in Handbook of Fuel Cells, Vol. 2, Chap. 28*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [108] M.J. Weaver, S.-C. Chang, L.-W.H. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk, D. Zurawski, A. Wieckowski, J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 327 (1992), 247 – 260.
- [109] J. Willsau, J. Heitbaum, J. Electroanalytical Chemistry, 161 (1984), 93 – 101.
- [110] J. Willsau, J. Heitbaum, Electrochimica Acta, Vol. 31, No. 8 (1986), 943 – 948.
- [111] D.P. Wilkinson, D. Thompsett: *Materials and Approaches for CO and CO₂ Tolerance for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. Proceedings, 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Battery Systems (6. – 10. Juli 1997), Montreal, Kanada, 266 – 285.
- [112] J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, S. Knights, M.L. Bos, J. New Materials for Electrochemical Systems, 3 (2000), 99 – 106.
- [113] D.P. Wilkinson, O. Vanderleeden: *Serpentine flow field design in Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, Chap. 27*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003). ISBN 0-471-49926-9
- [114] O. Wolter, J. Heitbaum, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 88 (1984), 6 – 10.
- [115] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, J. Electrochemical Society, Vol 140, No. 4 (1993), 1041 – 1047.
- [116] Torsten Zerfaß: *Protonenleitende Polymerelektrolyte für Brennstoffzellen auf Basis funktionalisierter Polyarylene und Polyarylsulfone*. Dissertation (1998), Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau.
- [117] M. Zong-qiang, W. Cheng, B. Fu-yi, L. Xiao-guang, X. Xiao-feng *Development of 5kW Stationary Power of Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. Proceedings. HYFORUM 2004 Volume 2 (25. – 28. Mai 2004), Beijing, Volksrepublik China.

Anhang A

Anhang

A.1 Auslegung der Gasbefeuchter

Die im Anhang neu eingeführten Formelzeichen werden nicht in der Nomenklatur aufgeführt, sondern an der jeweiligen Stelle im Text erklärt.

A.1.1 Abschätzung des Gasbefeuchter-Durchmessers

Der ungefähre Durchmesser wird nach Abbildung A.1 aus [59] bestimmt. Es wird eine homogene Blasenströmung angestrebt. Die Gasleerrohrgeschwindigkeit ist definiert als:

$$v_g = \frac{4 \cdot \dot{V}_g}{\pi \cdot D^2} \quad (\text{A.1})$$

mit \dot{V}_g als maximaler Volumenstrom und D als Durchmesser der Blasensäule.

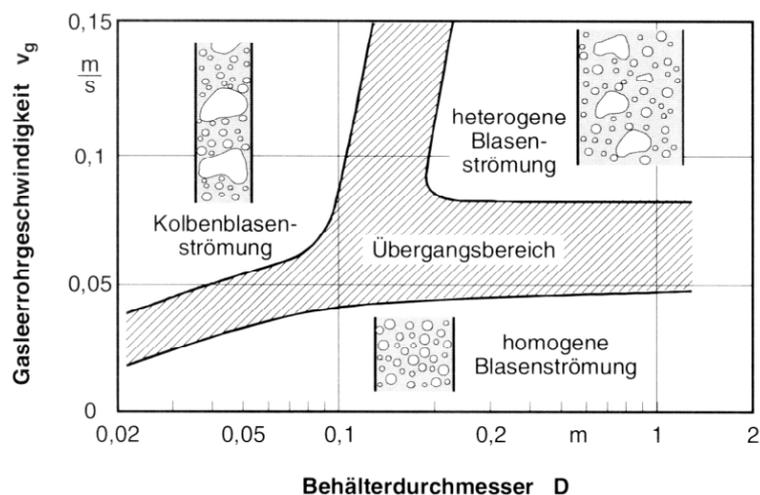


Abbildung A.1: Strömungskarte zur Abschätzung des Strömungsregimes für Blasensäulen [59]

A.1.2 Maximaler Durchmesser einer stabilen Blase

Die Stabilität eines fluiden Partikels ergibt sich aus dem Verhältnis der Oberflächenkraft zur Widerstandskraft [59]. Nach dem Kräftegleichgewicht Oberflächenkraft F_σ = Gewichtskraft F_G - Auftriebskraft F_A ergibt sich der größte Durchmesser d_{max} eines gerade noch stabilen, fluiden Partikels zu:

$$d_{max} = 2,45 \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho \cdot g}} \quad (\text{A.2})$$

mit σ als Oberflächenspannung, $\Delta\rho = \rho_c - \rho_d$ als Differenz der kontinuierlichen und dispersen Phase und g als Fallbeschleunigung. In experimentellen Untersuchungen wurde der Faktor vor der Wurzel auf den Wert 3,0 angepasst.

Eine weitere Abschätzung des Blasendurchmessers ist durch den mittleren Porendurchmesser d_0 der Glasfritte möglich. Laut [30] haben Blasen an einer solchen Öffnung in erster Näherung einen Durchmesser von:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot \sigma \cdot d_0}{\Delta\rho \cdot g}} \quad (\text{A.3})$$

In Tabelle A.1 sind die nach Gleichung A.2 und A.3 berechneten Blasendurchmesser für das System Wasser - Luft als Funktion der Temperatur aufgelistet. Es zeigt sich, dass mit Blasen im Bereich von deutlich < 10 mm Durchmesser zu rechnen ist, solange ein homogenes Strömungsregime garantiert werden kann.

Tabelle A.1: Stoffwerte nach [101] und berechnete Werte für den maximalen Blasendurchmesser d_{max} im homogenen Strömungsregime und für den Blasendurchmesser d direkt nach dem Ablösen von der Glasfritte (mittlerer Porendurchmesser $d_0 = 150 \mu\text{m}$) für ein System Wasser - Luft.

Temperatur	ρ_w [kg m ⁻³]	ρ_{Luft} [kg m ⁻³]	σ [n m ⁻¹]	d_{max} [mm]	d [mm]
20°C	998,3	1,188	0,0728	8,2	1,89
40°C	992,3	1,112	0,0696	8,0	1,86
60°C	983,2	1,045	0,0662	7,9	1,84
80°C	971,4	0,986	0,0626	7,7	1,81
100°C	958,4	0,933	0,0589	7,5	1,78

A.1.3 Instationäre Diffusion in einer Blase

Um die Höhe der Blasensäule abzuschätzen, muss die notwendige Kontaktzeit, bis der Sättigungsdampfdruck in der Gasblase erreicht ist, bekannt sein. Dafür wird hier nur die radiale, instationäre Diffusion in eine ruhende Blase (Kugel mit Radius r) betrachtet, siehe Kapitel 2.2.2 in [59]. Konvektive Anteile durch innere Zirkulation bzw. durch die Aufstiegs geschwindigkeit werden vernachlässigt (konservative Betrachtung). Der Diffusionswiderstand

in der kontinuierlichen Phase wird ebenfalls vernachlässigt. Für einen solchen Fall wird der Stofftransport von Komponente A (Wasserdampf) aus Phase 2 (Wasser) in die Phase 1 (Gasblase, Komponente B) beschrieben durch:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \quad (\text{A.4})$$

Mit den entsprechenden Randbedingungen, siehe [59], lässt sich diese Gleichung analytisch in dimensionsloser Form lösen. Das Ergebnis ist graphisch in Abbildung A.2 zu sehen¹. Auf der Abszisse ist der bezogene Radius aufgetragen ($r = 0$ entspricht der Kugelmitte, R ist er Radius an der Phasengrenze), die dimensionslose Konzentration ist auf der Ordinate abgebildet. Die Konzentration der Komponente A in der Kugel ist für verschiedene Zeiten t abgebildet. Dafür wird die Fourierzahl Fo als dimensionslose Zeit verwendet:

$$Fo = \frac{D_{AB} \cdot t}{R^2} \quad (\text{A.5})$$

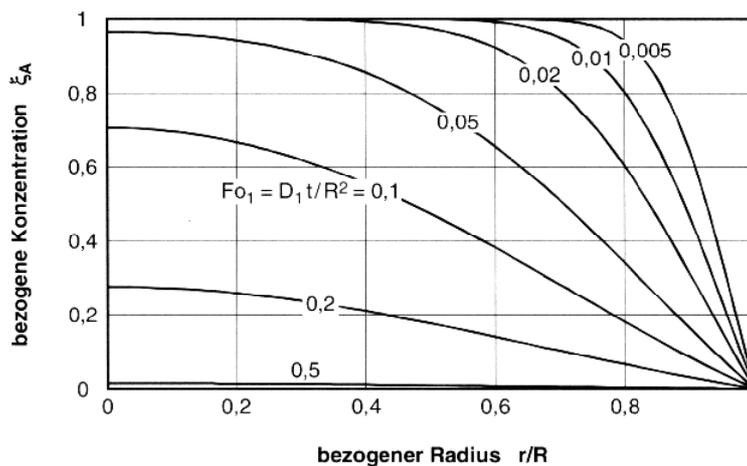


Abbildung A.2: Konzentrationsverlauf der Komponente A in einer Kugel zu verschiedenen Zeiten der instationären Diffusion

Das wichtigste Ergebnis aus Abbildung A.2 ist, dass der instationäre Stofftransport zum Zeitpunkt $Fo = 0,5$ praktisch abgeschlossen ist. Damit lassen sich für die oben ermittelten Blasendurchmesser und tabellierte Diffusionskoeffizienten die notwendigen Kontaktzeiten ermitteln, siehe Tabelle A.2. Die Aufstiegsgeschwindigkeit w_{max} der Blasen im homogenen Betriebszustand entspricht der einer Einzelblase mit:

$$w_{max} = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_c} \cdot g \cdot d \cdot \frac{1}{2,61}} \quad (\text{A.6})$$

und ist ebenfalls in der Tabelle A.2 angegeben. Aus Zeit und Geschwindigkeit wird dann die notwendige Mindesthöhe der Blasensäule ermittelt.

¹ Im konkreten Fall ist die Diffusion aus der Kugel heraus abgebildet.

Tabelle A.2: Kontaktzeit, Aufstiegs geschwindigkeit und resultierende Mindesthöhe der Blasensäule für verschiedene Blasendurchmesser (alle Angaben für 35°C)

D_{AB} ($10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	H ₂ O in Luft			H ₂ O in H ₂		
	0,275			1,020		
Blasen- durchmesser (mm)	Kontakt- zeit t (s)	Aufstiegs- geschw. w_{max} (cm s^{-1})	Höhe H (cm)	Kontakt- zeit t (s)	Aufstiegs- geschw. w_{max} (cm s^{-1})	Höhe H (cm)
1	0,0045	7,1	0,03	0,0012	7,1	0,01
2	0,0182	10,0	0,18	0,0049	10,0	0,05
4	0,0727	14,2	1,03	0,0196	14,2	0,28
6	0,1636	17,3	2,84	0,0441	17,3	0,76
8	0,2909	20,0	5,82	0,0784	20,0	1,57
10	0,4545	22,4	10,17	0,1225	22,4	2,74

A.1.4 Wassergehalt der Gase am Austritt der Gasbefeuchter

Der Wassergehalt der befeuchteten Gase am Austritt der Gasbefeuchter ist als Befeuchtungsgrad analog zur Gleichung 2.23 auf Seite 24 angegeben. Durch die Trägheit der Sensoren ergab sich für kleine Volumenströme eine große Streuung. Ab einer Gasbelastung von ca. 3 l/min nimmt das Entrainment zu, so dass leicht höhere Befeuchtungsgrade erreicht werden. Dieser Effekt kann aber durch eine leicht herabgesetzte Kopftemperatur des Gasbefeuchters unterbunden werden.

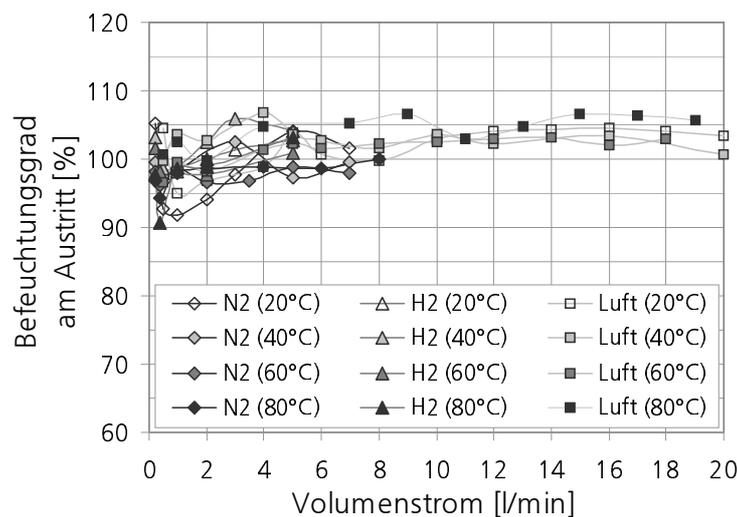


Abbildung A.3: Befeuchtungsgrad der Gase am Auslass des Gasbefeuchters als Funktion des Volumenstromes für verschiedene Betriebstemperaturen

A.1.5 Regelgenauigkeit der definierten Gasbefeuchtung

In dieser Tabelle sind die Ergebnisse der Berechnungen zur Regelgenauigkeit der definierten Befeuchtung der Gase zusammengefasst. Dafür werden die Gleichungen 3.8 und 3.9 auf Seite 44 verwendet.

Tabelle A.3: Regelgenauigkeit der Gasbefeuchtung. Part A: für verschiedene Temperaturen bei vollständiger Sättigung der Gase am Zelleintritt ($rF_{ein} = 100\%$) und Part B: für verschiedene relative Feuchten der Gase am Zelleintritt bei $T = 60^\circ\text{C}$.

Part A: Gesättigte Gase am Zelleintritt, ($rF_{ein} = 100\%$)				
T (°C)	T_W (°C)	$P_{H_2O,ein}$ (Pa)	$\Delta P_{H_2O,ein}$ (Pa)	ΔrF_{ein} (%)
20	20	2342	± 290	± 12,4
40	40	7391	± 787	± 10,6
60	60	19935	± 1843	± 9,2
80	80	47376	± 3839	± 8,1
Part B: Ungesättigte Gase am Zelleintritt, ($T = 60^\circ\text{C}$)				
rF_{ein} (%)	T_W (°C)	$P_{H_2O,ein}$ (Pa)	$\Delta P_{H_2O,ein}$ (Pa)	ΔrF_{ein} (%)
15	24,0	2988	± 359	± 12,0
25	32,8	4980	± 560	± 11,2
50	45,7	9960	± 1016	± 10,2
75	53,9	14940	± 1441	± 9,6
100	60,0	19920	± 1843	± 9,2

A.2 Verfahrensfießbild

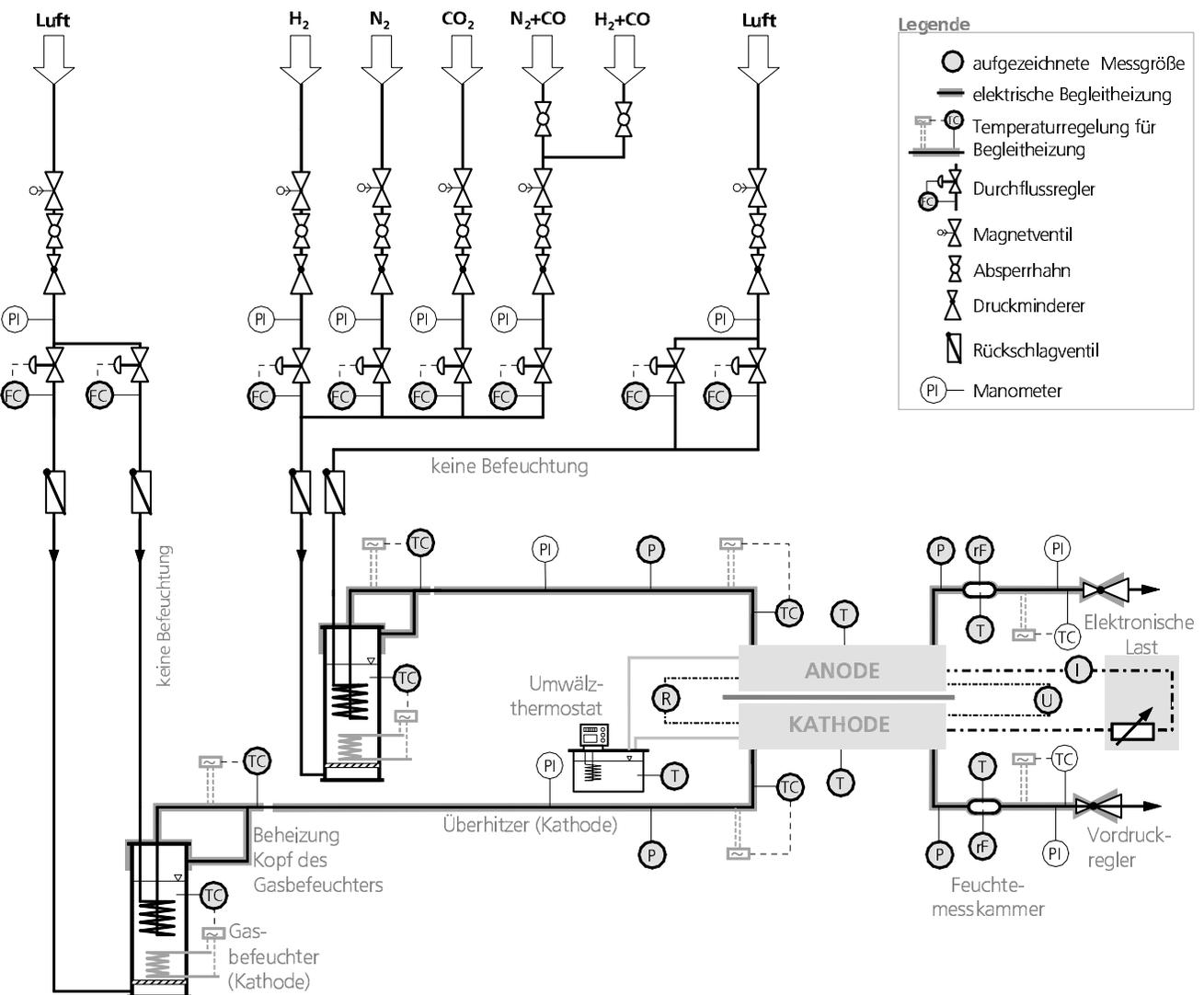


Abbildung A.4: Verfahrensfießbild des Versuchszustandes "Optikomp", der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und verwendet wurde.

A.3 Entkopplung von Last und Milliohmmeter

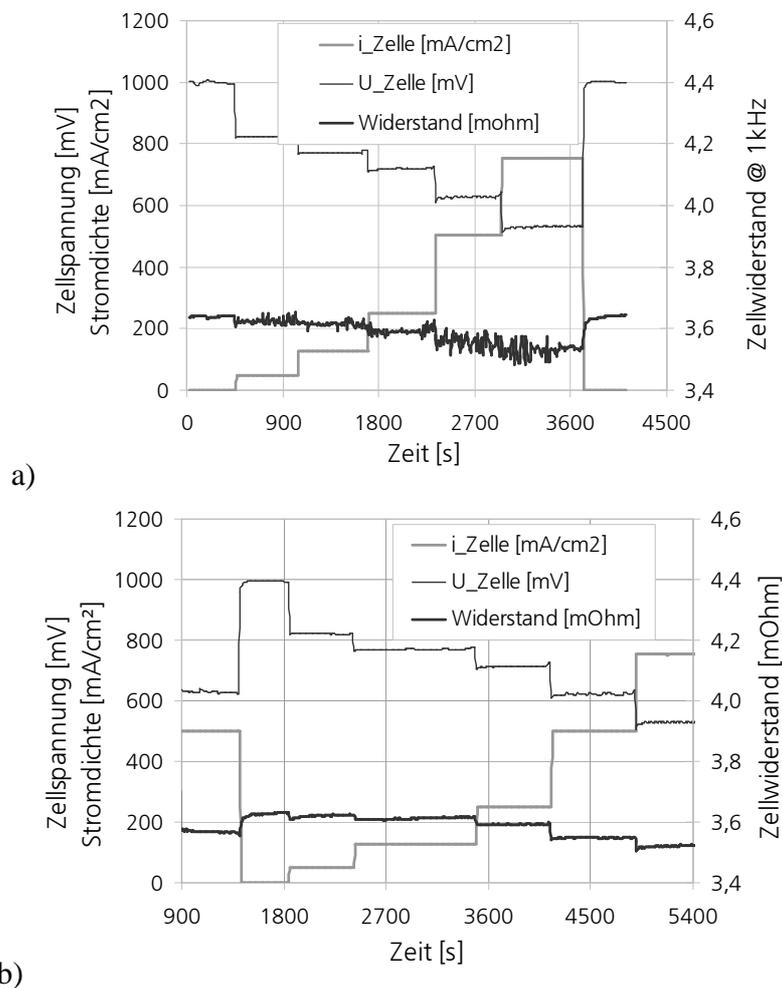


Abbildung A.5: Auswirkung des Filters auf die Widerstandsmessung: In a) treten ohne Filter starke Schwankungen des Wertes auf. In b) ermöglicht der Filter eine saubere Messung des Widerstandes.

A.4 Mess- und Reglergenauigkeiten

Tabelle A.4: Herstellerangaben zur Genauigkeit der Messgeräte und Sensoren. Soweit möglich, werden in der letzten Spalte die damit gemessene Größen angegeben.

Messgröße	Messwertfehler	Messbereichsfehler	Messgröße	
Agilent 34970 A Datenlogger				
Spannung	bis 1 V	$\pm 0,0040\%$	$\pm 0,0007\%$	U_{Shu}
	bis 10 V	$\pm 0,0035\%$	$\pm 0,0005\%$	U rF_{aus}
Stromstärke	bis 100 mA	$\pm 0,050\%$	$\pm 0,020\%$	P_i
Temperatur	Typ K	$\pm 1,0$ K		T_i
	PT 100	$\pm 0,06$ K		–
Keller PAA-33 Drucksensor				
Absolutdruck	bis 10 bar	$\pm 0,05\%$		P_i
rotronic Hygromer I-1000 Feuchtesensor				
relative Feuchte	bis 100%	$\pm 1,5\%$		rF_{aus}
Temperatur	PT 100	$\pm 0,3$ K		T_{rF}
Agilent 4338B Milliohmometer				
Widerstand	bis 10 m Ω	$\pm 0,4\%$		Z
	bis 100 m Ω	$\pm 0,4\%$		
Thermoelement Klasse 1				
	Typ K	$\pm 1,5^\circ\text{C}$		T_i
Nebenwiderstand Klasse 0,5				
	60 A / 60 mV	$\pm 0,5\%$		U_{Shu}

Tabelle A.5: Herstellerangaben zur Genauigkeit der verwendeten Regel- und Steuergeräte. Soweit möglich, werden in der letzten Spalte die damit geregelten Größen angegeben.

Regelgröße	Regelgenauigkeit	Bereichsgenauigkeit	Regelgröße	
Bronkhorst EL-FLOW Massendurchflussregler				
(Polynomkalibrierung)	$\pm 0,5\%$	$\pm 0,1\%$	\dot{m}_i	
zentro elektrik EL 1000 Elektronische Last				
Spannung	bis 20 V	$\pm 0,1\%$ v. Endwert		U
Stromstärke	bis 200 A	$\pm 0,1\%$ v. Endwert		I
PMA KS4 Temperaturregler				
Temperatur	Typ K	$\pm 1,0$ K		–
EloTech R2100 Temperaturregler				
Temperatur	Typ K	$\pm 1,0$ K		T_i
Lauda E 203 Umwälzthermostat				
Temperatur		$\pm 1,0$ K		T

A.5 CO₂-Vergiftung einer Gore MEA 5621

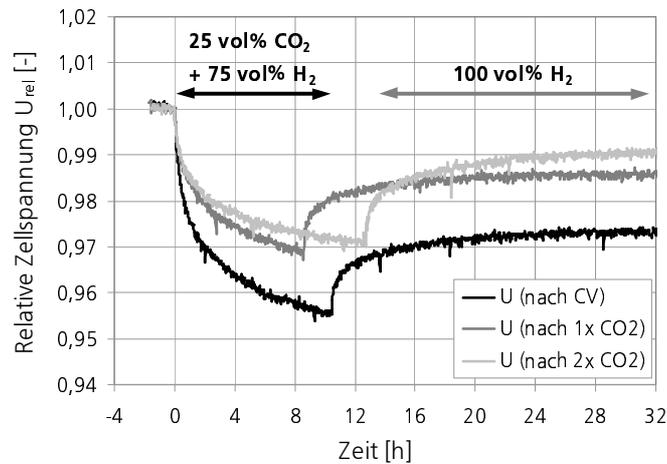


Abbildung A.6: Relative Zellspannung vor (bis $t = 0$), während (ab $t = 0$) und nach (ab $t \approx 9$ h) einer CO₂-Vergiftung bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $i = 400\text{ mA/cm}^2$ (Gore MEA 5621). Die Anode wurde 3x mit 25 vol% CO₂ für ca. 9 h vergiftet. Die 1. Vergiftung erfolgte direkt nach der elektrochemischen Reinigung der Elektrode. Die 2. und 3. Vergiftung erfolgte ohne vorherige Reinigung.

Entgegen der Abbildung 4.11 wurde für diese Darstellung die relative Zellspannung U_{rel} gewählt, um die Daten übersichtlicher präsentieren zu können. Für ein PtRu/C-Katalysator ist auch nach dreimaliger Vergiftung der Elektrode kein Sättigungszustand erreicht.

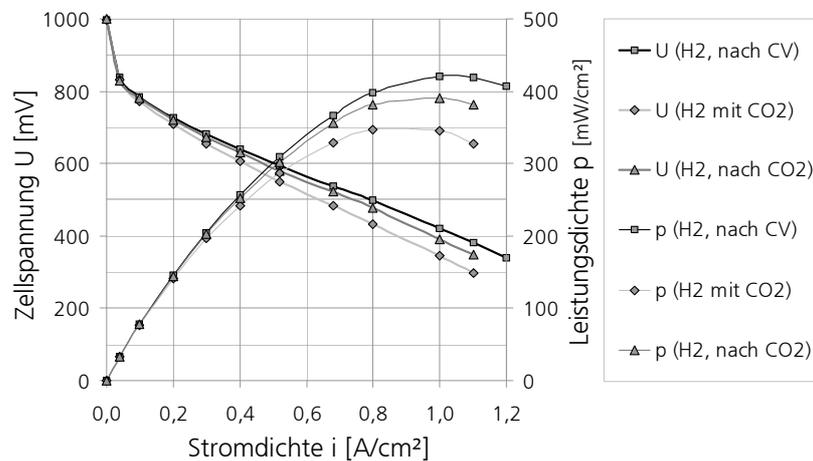


Abbildung A.7: Vergleich von U/i -Kennlinien vor und nach einer CO₂-Vergiftung bei 25°C (Gore MEA 5621). Kennlinie "(H₂, nach CV)" wurde direkt nach Reinigung der Elektrode aufgenommen, "(H₂ mit CO₂)" nach der Vergiftung mit CO₂ und "(H₂, nach CO₂)" nach Entgiftung mit ungereinigter Elektrode.

A.6 CV: Voltammogramm einer glatten Pt-Elektrode

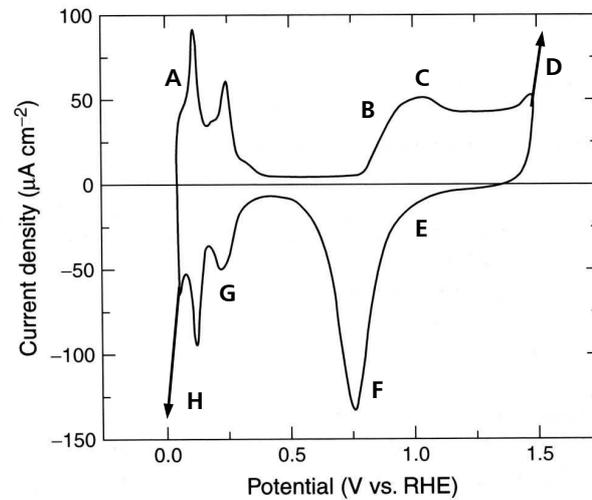
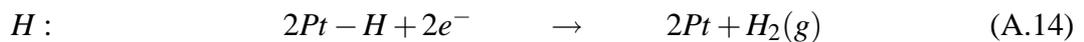
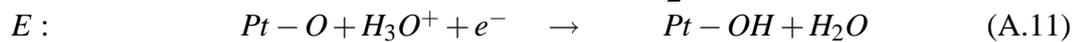
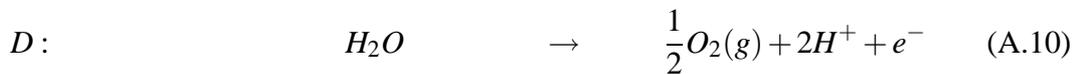


Abbildung A.8: Typisches Voltammogramm einer glatten, sauberen Pt-Elektrode im sauren Elektrolyten [102].

Die Buchstaben in der Abbildung stehen für folgende Prozesse an der Oberfläche:



A.7 CV: Temperatureinfluss bei CO und CO₂-Vergiftung (PtRu/C)

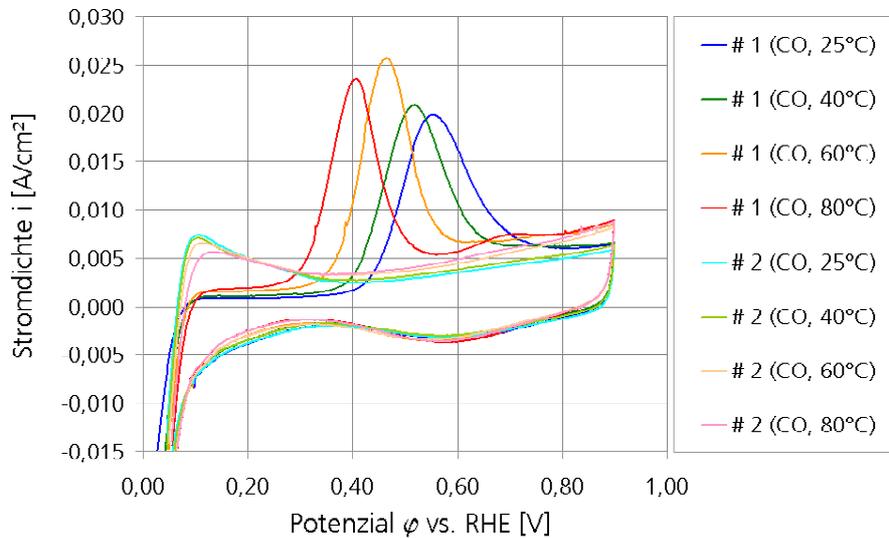


Abbildung A.9: Voltammogramme nach Vergiftung einer PtRu/C-Elektrode (Gore MEA 5621) mit 500 ppm CO in N₂ bei verschiedenen Temperaturen und einem Potenzial ϕ_{Ads} 0,1 V für 60 min. Gase vollständig gesättigt, Vorschub: $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

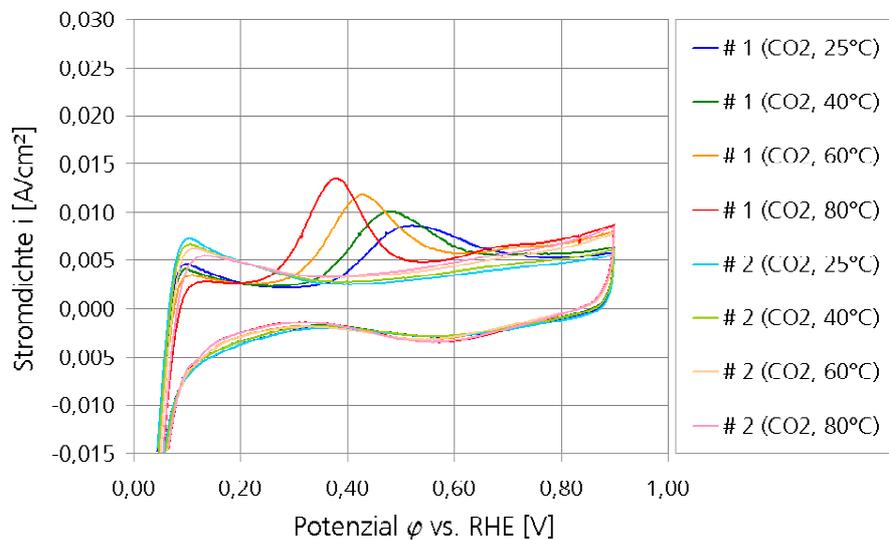


Abbildung A.10: Voltammogramme nach Vergiftung einer PtRu/C-Elektrode (Gore MEA 5621) mit 25 vol% CO₂ in N₂ bei verschiedenen Temperaturen und einem Potenzial ϕ_{Ads} 0,1 V für 60 min. Gase vollständig gesättigt, Vorschub: $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A.8 CV: Einfluss der Gasbefeuchtung bei CO₂-Vergiftung (PtRu/C)

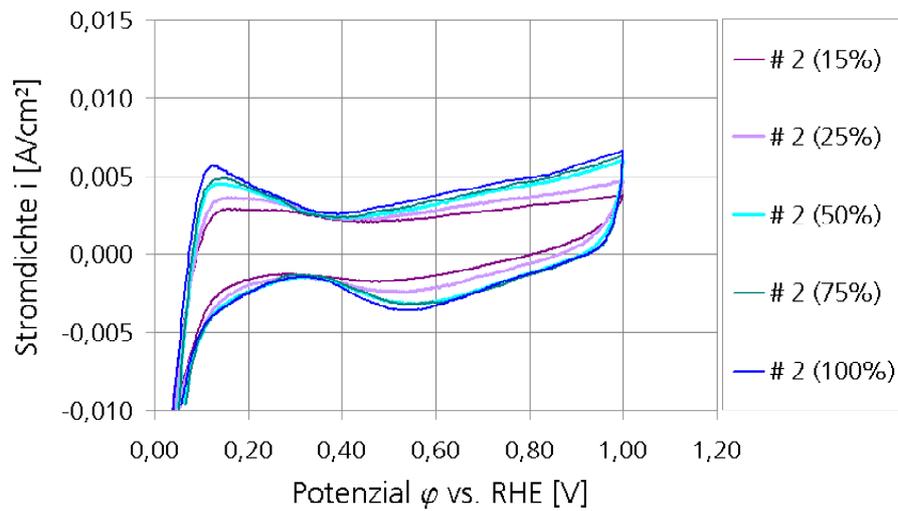


Abbildung A.11: Basis-Voltammogramme der sauberen PtRu/C-Elektrode (zweiter Zyklus) bei verschiedenen Befeuchtungsgraden von 15% bis 100% und $T = 60^\circ\text{C}$.

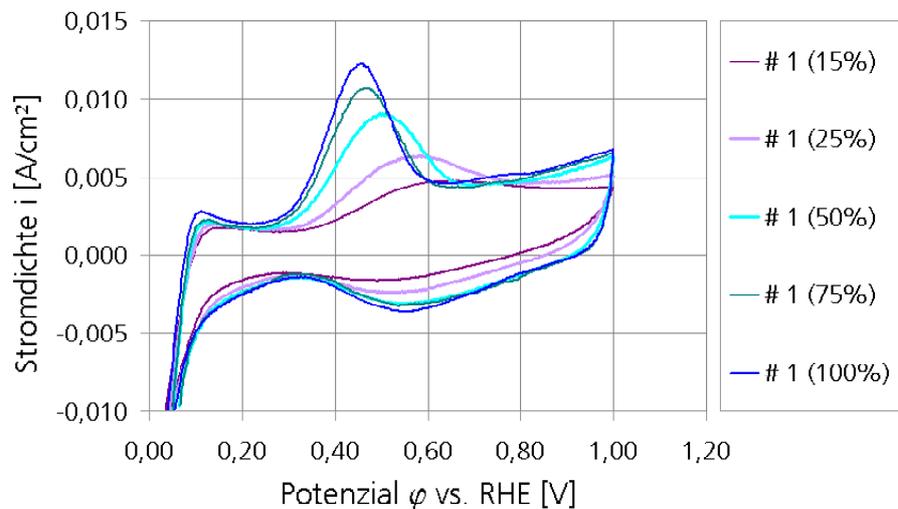


Abbildung A.12: Stripping-Voltammogramme nach CO₂-Reduktion (erster Zyklus) bei Befeuchtungsgraden von 15% bis 100% und $T = 60^\circ\text{C}$.

A.9 CV: Gleichzeitige Vergiftung mit CO₂ und CO (PtRu/C)

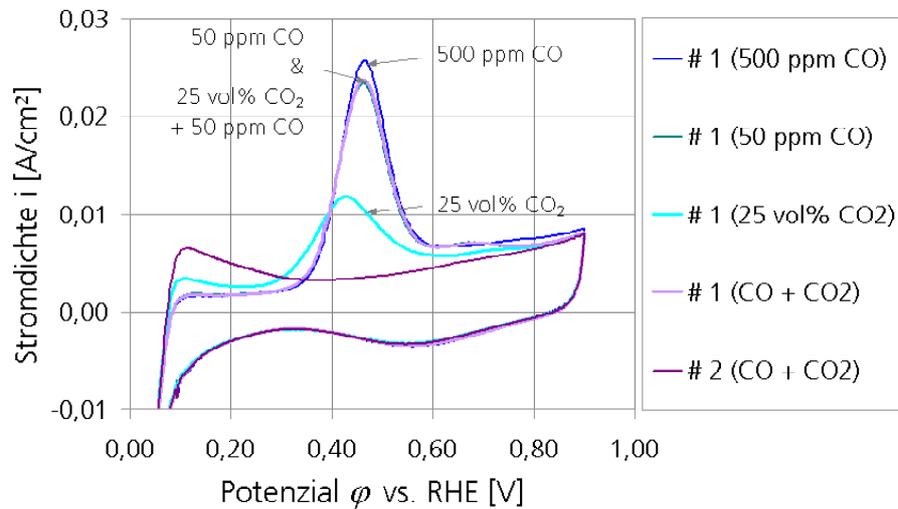


Abbildung A.13: Deckschichtdiagramm nach gleichzeitiger Vergiftung mit 25 vol% CO₂ und 50 ppm CO aus der Gasphase. Zum Vergleich Voltammogramme nach Vergiftung mit 500 ppm bzw. 50 ppm CO und 25 vol% CO₂ ($T = 60^\circ\text{C}$, $t_{\text{Ads}} = 60 \text{ min}$, $\phi_{\text{Ads}} = 0,1 \text{ V}$, PtRu/C-Elektrode). Die Verläufe '#1 (50 ppm CO)' und '#1 (CO + CO₂)' sind praktisch deckungsgleich.

A.10 DEMS: CO-Stripping bei verschiedenen Potenzialen (Pt/C)

Wie in Abbildung 6.3 ist im Diagramm (a) der faradaysche Strom I^F und im Diagramm (b) das massenspektrometrische Signal I^{MS} über dem Potenzial φ abgebildet.

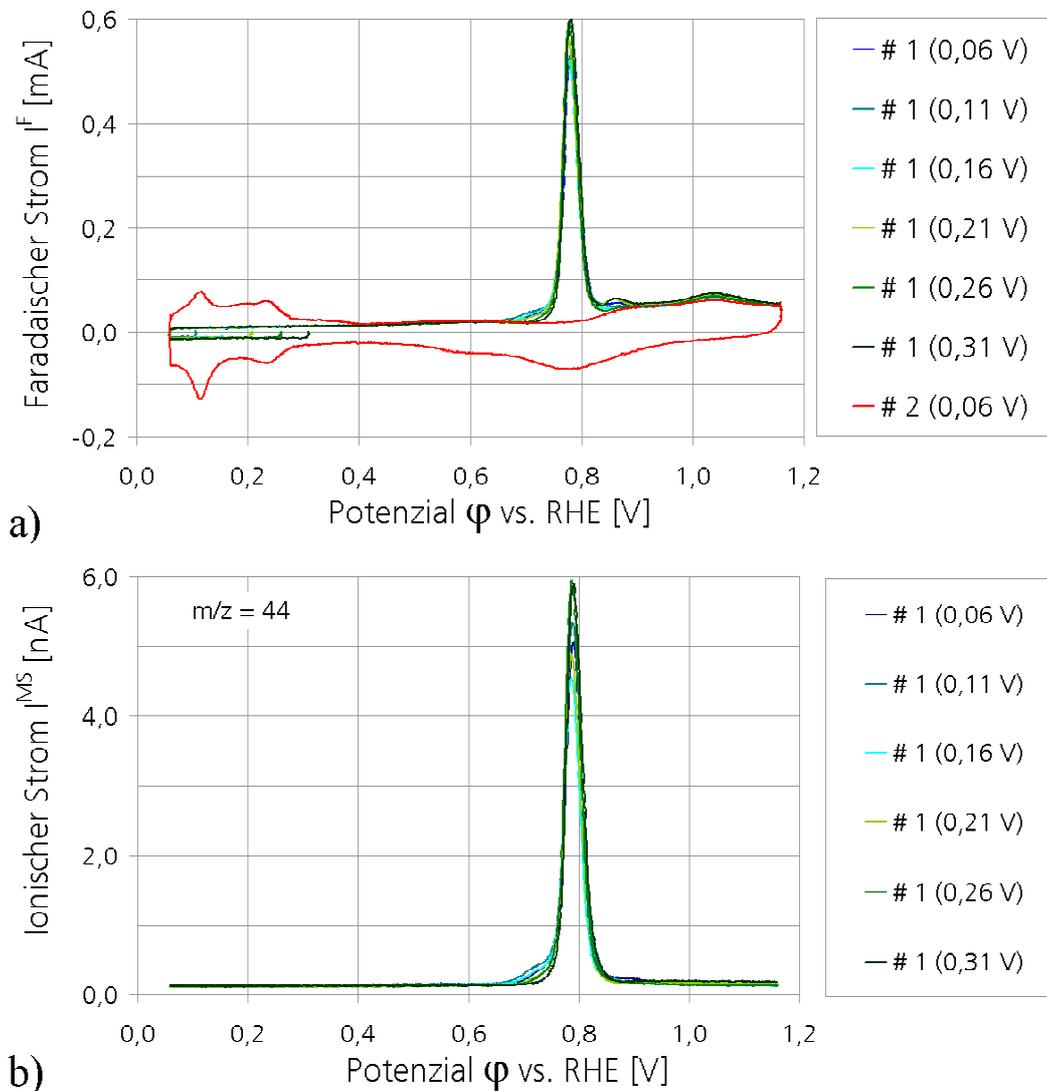


Abbildung A.14: CO-Stripping nach Vergiftung einer Pt/C-Elektrode bei verschiedenen φ_{Ads} (Raumtemperatur, $v = 10 \text{ mV/s}$). Darstellung des faradayschen Stroms I^F (a) und des Ionenstroms I^{MS} für die Masse $m/z = 44$ (b).

A.11 DEMS: CO₂-Reduktion in Abhängigkeit vom Adsorptionspotenzial (Pt/C und PtRu/C)

Tabelle A.6: Elektrische Ladungen $Q_{CO_2}^F$ und $Q_{CO_2}^{MS}$ der CO₂-Reduktion an einer Pt/C-Elektrode sowie die daraus berechnete Wertigkeit z der Elektrooxidation (Ladungen normalisiert)

Adsorptionspotenzial ϕ_{Ads}	[V]	0,06	0,11	0,16	0,21	0,26	0,31	0,36	0,41	CO-Strip-ping
Part A	Elektrolyt mit 100 vol% CO ₂ gesättigt									
$Q_{CO_2}^F$	[mC]	1,15	1,18	0,98	0,95	0,35	0,06	–	–	1,93
$Q_{CO_2}^{MS}$	[nC]	14,55	12,57	13,39	7,86	2,44	0,30	–	–	23,80
z	[–]	1,96	2,33	1,82	3,00	3,61	5,03	–	–	(2,00)
Part B	Elektrolyt mit 20 vol% CO ₂ in Ar gesättigt									
$Q_{CO_2}^F$	[mC]	0,93	0,90	0,94	0,31	0,16	0,02	0,01	0,01	1,97
$Q_{CO_2}^{MS}$	[nC]	12,32	10,87	12,64	4,37	2,00	0,48	0,22	0,38	23,96
z	[–]	1,82	2,02	1,81	1,73	1,93	1,00	1,10	0,71	(2,00)
Part C	Elektrolyt mit 20 vol% CO ₂ in H ₂ gesättigt									
$Q_{CO_2}^F$	[mC]	0,99	0,93	0,95	0,47	0,13	0,03	0,01	0,01	1,96
$Q_{CO_2}^{MS}$	[nC]	14,85	12,38	12,01	5,92	1,67	0,69	0,55	0,43	22,18
z	[–]	1,88	2,12	2,26	2,23	2,16	1,02	0,75	0,61	(2,00)

Tabelle A.7: Elektrische Ladung $Q_{CO_2}^{MS}$ der CO₂-Reduktion an einer PtRu/C-Elektrode (normalisierte Werte) in Abhängigkeit des Adsorptionspotenzials

Adsorptionspotenzial ϕ_{Ads}	[V]	0,06	0,11	0,16	0,21	0,26	0,31	0,36	0,41	CO-Strip-ping
Part A	Elektrolyt mit 20 vol% CO ₂ in Ar gesättigt									
$Q_{CO_2}^{MS}$	[nC]	8,84	5,52	4,74	1,55	0,87	0,15	–	–	25,09
Part B	Elektrolyt mit 20 vol% CO ₂ in H ₂ gesättigt									
$Q_{CO_2}^{MS}$	[nC]	11,29	9,26	4,94	2,34	0,77	0,31	–	–	33,10