Neuartiges Herstellungsverfahren für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) durch definierte Schichtstrukturen

Thomas Frey

Ulm 2007

Neuartiges Herstellungsverfahren für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) durch definierte Schichtstrukturen

Thomas Frey

Dissertation
Zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat. an der
Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Thomas Frey
aus Amberg

2007

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Garche
Zweitgutachter: Prof. Dr. R.-J. Behm

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung **xv**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen der Brennstoffzellen **5**
2.1 Aufbau und Brennstoffzellentypen 5
2.2 Aufbau und Funktionsweise der DMFC 7
2.3 Betriebszustände einer Brennstoffzelle 11
2.3.1 Thermodynamische Grundlagen im Leerlauf 11
2.3.2 Kinetische Betrachtung des Lastfalls 14
2.4 Kinetik 16
2.4.1 Methanoloxidation 16
2.4.2 Sauerstoffreduktion 19
2.5 Mikrobrennstoffzellenkonzepte 21
2.5.1 Bipolarer Aufbau 21
2.5.2 Planarer Aufbau 22

3 Neuartiges Multi-Schichtstruktur-Konzept **25**
3.1 Besondere Merkmale des neuen Konzepts 25
3.2 Aufbau eines seriell verschalteten Mehrzellers 28

4 Experimentelles **31**
4.1 MEA-Herstellung mit dem Multi-Schichtstruktur-Konzept . 31
4.2 Korrosionsuntersuchungen leitfähiger Beschichtungen 32
4.3 Bestimmung der Luftdurchlässigkeit von Substraten 34
4.4 Elektrolyttrocknungsversuche 35
4.5 Messung der Elektrolytleitfähigkeit 36
4.6 Bestimmung des Schichtwiderstands 37
4.7 Messung von Strom-Spannungskennlinien 38

5 Trägersubstrate **43**
5.1 Anforderungsprofil 43
5.2 Auswahl und Bewertung verschiedener Substrate 50
5.2.1 Grafitpapiere 50
5.2.2 Filtermaterialien 51
5.2.3 Filz- und Vliesstoffe 55
5.3 Elektrische Leitfähigkeit 57
5.3.1 Spannungsverluste in der Ebene 57

5.3.2 Leitfähige Beschichtungen 62
5.4 Luftdurchlässigkeit 75

6 Elektrolytfilme **79**
6.1 Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Elektrolytfilme . . 80
6.1.1 Nafion® Lösung 80
6.1.2 Säure-Base-Blends aus polyarylhaltigen Polymeren . 81
6.2 Optimierung der Herstellungsparameter 82
6.2.1 Nafion® Filme 82
6.2.2 Polyarylfilme 94
6.3 Protonenleitfähigkeit der Elektrolytfilme 95

7 Elektroden **101**
7.1 Konventionelle Elektroden 101
7.2 Modifizierte Elektroden 104
7.2.1 Hydrophobierte Kathoden 104
7.2.2 Elektroden mit Säure-Base-Blend Polymeren 106
7.2.3 Elektroden mit leichtflüchtigem Dispersionsmittel . . 106

8 Membran-Elektroden-Einheiten **109**
8.1 Einzelzellen 109
8.1.1 Leerlaufspannung 110
8.1.2 Vergleich verschiedener Elektrolytmaterialien 114
8.1.3 Optimierung der Elektrodenkontaktierung 115
8.1.4 Einfluss der Kathodenbelüftung 117
8.1.5 Einfluss der Methanol-Konzentration 118
8.1.6 Variation der Betriebstemperatur 123
8.1.7 Reproduzierbarkeit und Degradation 124
8.1.8 Schicht-DMFCs mit modifizierten Elektroden 127
8.2 Elektrisch isolierende Trägersubstrate 134
8.3 Seriell verschaltete Zellen 137
8.3.1 Beschichtung der Trägersubstrate 137
8.3.2 Design seriell verschalteter Zellen 139

9 Diskussion **145**
9.1 Vergleich mit Veröffentlichungen in der Literatur 145
9.2 Notwendige weitere Arbeiten und Entwicklungen 149

10 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen **151**

A Anhang **157**
A.1 Basisvoltamogramm PES Vlies 157
A.2 Luftdurchlässigkeit von PES H1030 Substraten 158
A.3 Elektrochemische Charakterisierung der Schicht-DMFCs . . 158

Häufig benutzte Symbole **175**

Abstract **178**

Danksagung **180**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Vergleich der Umwandlungsprozesse bei Brennstoffzelle und Kreisprozess 5
2.2 Verschiedene Brennstoffzellentypen 6
2.3 Schematischer DMFC Aufbau und 3-Phasen-Grenze 9
2.4 DMFC Aufbau und Transportprozesse 10
2.5 Charakteristische U-i Kennlinie 14
2.6 Prinzipieller Reaktionsverlauf der Methanoloxidation 17
2.7 Reaktionsmechanismus der Methanoloxidation 17
2.8 Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion 19
2.9 Mögliche Konfigurationen von Mikrobrennstoffzellen 21
2.10 Bipolarer Aufbau von Brennstoffzellen 22
2.11 Konfigurationen von planar aufgebauten Brennstoffzellen . . 23

3.1 Konventionelle Methoden zur MEA-Herstellung 26
3.2 Herstellung der neuartigen Multi-Schichtstruktur-Einheit . . 26
3.3 Schema des Multi-Schichtstruktur-Konzepts 28

4.1 Entwicklung des Multi-Schichtstruktur-Konzepts 31
4.2 Schema der Zyklovoltametrie Messzelle 33
4.3 Apparatur zur Bestimmung der Luftdurchlässigkeit 34
4.4 Vorrichtung zur Messung der Protonenleitfähigkeit 37
4.5 Elektrisches Ersatzschaltbild zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit 37
4.6 Schematische Darstellung der Schichtwiderstand-Messung . . 38
4.7 Versuchsaufbau zur Messung der U-i Kennlinien 41
4.8 Messzelle für Aufnahme der U-i Kennlinien 41

5.1 Maßgebende Eigenschaften für das Anforderungsprofil des Trägersubstrats. 43
5.2 Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf der DMFC 44
5.3 Verschiedene Stadien der Substratbeschichtung 47
5.4 Vergleich von H1030 PES Vlies und Toray TGP-H120 Papier 56
5.5 Skizze zur Berechnung des iR-Drop 58
5.6 Berechneter Spannungsverlust bei Stromfluss quer zur Elektrode bzw. leitfähigen Beschichtung 61
5.7 Schichtwiderstand R_s auf Mo besputtertem PES Substrat . . 66
5.8 Korrosion von Molybdän auf PES Vlies 67
5.9 Korrosion von Molybdän auf PES Vlies unter Elektrolytschicht 68

5.10 CV Spektrum einer Mo Sputterschicht 68
5.11 CV Spektrum einer TiN Sputterschicht 70
5.12 CV Spektrum einer chemisch Ni Schicht 71
5.13 CV Spektrum einer Au Schicht (galvanisert) 72
5.14 CV Spektrum einer Au Schicht (gesputtert) 73
5.15 REM Aufnahmen eines Mo besputterten PES Substrats . . . 76
5.16 Luftdurchlässigkeit PES H1015 Substrat 76

6.1 Chemische Struktur von Nafion®. 80
6.2 Cluster-Netzwerk Modell für Nafion® Membranen. 81
6.3 Polymere zur Herstellung der Polyarylmembranen. 82
6.4 Aufgetretene Schäden bei der Nafion® Elektrolytaufbringung mittels Sprühverfahren 85
6.5 Optimierte Nafion® Lösung 88
6.6 Mikroskopbilder von Substraten mit gegossenen Nafion® Elektrolytschichten 89
6.7 Trocknungsverlauf eines zu schnell getrockneten Elektrolyten 90
6.8 Trocknungsverlauf eines mit optimierter Geschwindigkeit getrockneten Elektrolyten 90
6.9 Optimierte Sprühtechnik zur Elektrolyterzeugung 92
6.10 REM Aufnahmen von in H-Form hergestellter Nafion® Filme 93
6.11 REM Aufnahmen von in Na-Form hergestellter Nafion® Filme 93
6.12 REM Aufnahme einer kommerziellen Nafion® 105 Membran 94
6.13 Optimierte Herstellung einer ICVT Elektrolytlösung 94
6.14 REM Aufnahme einer Schicht-DMFC mit ICVT Elektrolyt . 95
6.15 Impedanzspektren einer Elektrolytleitfähigkeitsmessung (Bode Diagramm) 96
6.16 Protonenleitfähigkeit selbst hergestellter Nafion® Filme mit Rückprotonierung 97
6.17 Protonenleitfähigkeit selbst hergestellter Nafion® Filme ohne Rückprotonierung 98
6.18 Protonenleitfähigkeit verschiedener Säure-Base-Blend-Filme . 99

7.1 REM Aufnahmen eines MEA Elektrolyt-Elektroden Interfaces 103
7.2 REM Aufnahme einer Schicht-DMFC mit ICVT Elektrolyt . 104

8.1 Verschiedene durch schichtweisen Aufbau hergestellte Einzelzellen 109
8.2 U-t: Zeitlicher Verlauf der Leerlaufspannung nach erstmaliger Inbetriebnahme 111
8.3 U-t: Zeitlicher Verlauf der Leerlaufspannung nach erstmaliger Inbetriebnahme einer Schicht-DMFC mit Undichtigkeit oder elektrischem Kurzschluss 112
8.4 U-i: Vergleich von Schicht-DMFCs mit verschiedenen Elektrolytmaterialien 114
8.5 Versetzte und direkte Elektrodenkontaktierung 115

8.6 U-i: Einfluss der Elektrodenkontaktierung bei konventionell hergestellter DMFC 116
8.7 U-i: Einfluss der Kathodenbelüftung bei Kontaktierung mit Ni-Netz bzw. tefloniertem Toray Papier 117
8.8 U-i: Einfluss verschiedener Kathodenbetriebsweisen einer Schicht-DMFC mit ICVT 504 Elektrolyt 118
8.9 U-i: Einfluss der MeOH-Konzentration bei Schicht-DMFC auf Toray Substrat 119
8.10 U-i: Einfluss der MeOH-Konzentration bei Schicht-DMFC auf SGL Substrat) 120
8.11 U-i: Vergleich Schicht-DMFC mit Standard-DMFC (0,5 M MeOH) 121
8.12 U-i: Vergleich Schicht-DMFC mit Standard-DMFC (0,8 M MeOH) 121
8.13 U-i: Einfluss der MeOH-Konzentration (ICVT 504 Elektrolyt, Toray Substrat) 122
8.14 U-i: Einfluss der Zelltemperatur (Nafion® Elektrolyt, Toray Substrat) 123
8.15 U-i: Einfluss der Zelltemperatur (ICVT 504 Elektrolyt, Toray Substrat) 124
8.16 U-i: Zeitabhängige Instabilität (Leistungszunahme) einer Schicht-DMFC 125
8.17 U-i: Degradation einer Schicht-DMFC mit ICVT 504 Elektrolyt 126
8.18 U-i: Schicht-DMFCs mit Nafion® Elektrolyt und PTFE in der Kathode 127
8.19 U-t: Konstantstrombetrieb von Schicht-DMFCs mit Nafion® Elektrolyt und PTFE in der Kathode 128
8.20 U-i: Teflonierte Kathode bei einer Schicht-DMFC mit ICVT 504 Elektrolyt 129
8.21 U-t: Konstantstrombetrieb mit unterschiedlichen Kathoden-konfigurationen 130
8.22 U-i: Elektroden mit Säure-Base-Blend Polymeren 131
8.23 U-i: Schicht-DMFC mit Nafion® Elektrolyt auf SGL-10BB als Trägersubstrat, Aceton als Lösungsmittel in Elektrodentinte 133
8.24 U-i: Schicht-DMFC mit ICVT 504 Elektrolyt auf Scimat Vlies 135
8.25 U-i: Schicht-DMFC auf Mo-besputtertem PES Substrat . . . 136
8.26 U-i: Schicht-DMFC mit ICVT 504 Elektrolyt auf vergoldetem H1030 Polyestervlies (gesputtert) 136
8.27 U-i: Schicht-DMFC mit Nafion® Elektrolyt auf vergoldetem H1015 Polyestervlies (elektrochemisch) 137
8.28 Substratbeschichtung für serielle Verschaltung 138
8.29 Substrat-/Zell-Geometrie Parameter bei Mehrzellern 140
8.30 Optimale Substrat-/Zell-Geometrie für Mehrzeller 141

8.31 Verhältnis der Gesamtzellspannung und Gesamtzellfläche bei spannungs- bzw. geometrisch-optimierten Designs für verschiedene Stromstärken 142
8.32 Verhältnis der Gesamtzellspannung und Gesamtzellfläche bei spannungs- bzw. geometrisch-optimierten Designs für verschiedene Schichtwiderstände 143

A.1 CV Spektrum eines unbehandelten H1015 PES Substrats (Basisvoltammogramm) 157
A.2 Luftdurchlässigkeit PES H1030 Substrat 158
A.3 Durchführung der elektrochemischen MEA bzw. Schicht-DMFC Charakterisierung 159

Tabellenverzeichnis

1.1 Leistungsbereiche und Kosten verschiedener Anwendungen von Brennstoffzellen 2

2.1 Brennstoffzellentypen im Vergleich 7
2.2 Thermodynamische Daten 12

3.1 Vorteile des neuen Herstellungsverfahrens 29

5.1 Detailliertes Anforderungsprofil an das Trägersubstrat 49
5.2 Untersuchte Grafitpapiere 51
5.3 Untersuchte weiche Filtermaterialien 53
5.4 Untersuchte feste Filtermaterialien 54
5.5 Untersuchte nichtleitende Filz- und Vliesstoffe 55
5.6 Vergleich der untersuchten leitfähigen Beschichtungen 74
5.7 Vergleich verschiedener Substrate für Schicht-DMFCs 75
5.8 Luftdurchlässigkeit verschiedener H1015 Substrate 77

7.1 Zusammensetzung der trockenen Standardelektroden 102
7.2 Zusammensetzung der hydrophobierten Kathode 105

9.1 Ausgewählte Ergebnisse dieser Arbeit mit schichtweisem Aufbau der gesamten MEA 146
9.2 Auswahl veröffentlichter Ergebnisse von passiven, selbstatmenden DMFCs 146
9.3 Auswahl veröffentlichter Ergebnisse von MEMS-basierten DMFCs 147
9.4 Auswahl veröffentlichter Ergebnisse von Mikrobrennstoffzellen mit selbst hergestellten Elektrolytfilmen 148

Kurzzusammenfassung

Die beidseitige Beschichtung von protonenleitenden Elektrolytmembranen mit Katalysatorelektroden ist die klassische Herstellungsweise von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFCs). Diese MEAs werden in der Regel in einem Brennstoffzellenstack bipolar seriell verschaltet. Für Brennstoffzellenanwendungen im Bereich kleiner Leistungen, hat dieses Verfahren jedoch Nachteile. Die MEAs werden in mehreren verschiedenen Herstellungsschritten gefertigt und die Brennstoffzellenstacks dann aufwendig aus vielen unterschiedlichen Einzelteilen montiert.

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein innovatives Herstellungsverfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, die Herstellung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFCs) deutlich zu vereinfachen. Dazu wurde die MEA in-situ auf einem porösen Trägersubstrat hergestellt und untersucht, ob mit einer solchen Technik eine serielle Verschaltung mehrerer Zellen auf dem Substrat erfolgen kann.

Die Herstellung der MEA soll dabei über nacheinander aufgebrachte, definierte Schichtstrukturen erfolgen, die z. B. mit einem einfachen Sprühverfahren erzeugt werden können. Bei dem Verfahren wird auf das poröse Trägersubstrat zunächst eine poröse ionomergebundene Katalysatorschicht aufgebracht. Diese wird dann von einer dichten polymeren Elektrolytschicht bedeckt, auf die eine weitere poröse Katalysatorschicht aufgebracht wird. Da alle drei Schichten der MEA mit der gleichen Technik hergestellt werden, hat dieses Verfahren das Potenzial die Herstellung von Brennstoffzellen erheblich zu vereinfachen.

Zu Beginn der Arbeit wurden zunächst geeignete Parameter und Materialien identifiziert, die diesen schichtweisen Aufbau der gesamten MEA auf einem Substrat ermöglichen. Als Ausgangsmaterialien für die jeweiligen funktionalen Schichten wurden verschiedene Ionomerlösungen bzw. Katalysatortinten entwickelt. Sowohl Nafion® basierte Elektrolytmaterialien wie auch neuartige Säure-Base-Blends aus polyarylhaltigen Polymeren wurden zur Herstellung der dichten Elektrolytschichten untersucht. Die Katalysatorschichten wurden aus Tinten hergestellt, bei denen Pt- oder PtRu-black Katalysatoren in geeigneten Lösungsmitteln unter Zugabe gelöster protonenleitender Elektrolyte suspendiert wurden. Nach der Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Parameter zur Schichtherstellung wurden diese optimiert und für den schichtweisen Zellaufbau angepasst. Für das Trägermaterial wurde eine Vielzahl unterschiedlicher poröser Materialien hinsichtlich ihrer mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert

und ausgewählt.

Durch experimentelle Untersuchungen und Rechenmodelle konnte ein Konzept für die serielle Verschaltung von Zellen auf dem Trägersubstrat entwickelt werden. Im Mittelpunkt stand dabei die Optimierung des Designs eines derartigen Mehrzellers. Als kritischer Parameter hat sich die Querleitfähigkeit der Elektroden herausgestellt, die in ungünstigen Fällen hohe Spannungsverluste verursachen, besonders wenn die Elektroden auf nicht leitfähigen Substraten aufgebracht sind. Elektrisch nicht leitfähige Trägermaterialien sind jedoch Voraussetzung für eine serielle Verschaltung mehrerer Zellen in der Ebene. Durch eine zusätzliche gezielte leitfähige Beschichtung konnte die Leitfähigkeit erhöht werden. Daneben musste aber auch die chemische Stabilität der Überzüge berücksichtigt werden. Nur durch die Verwendung von Edelmetallen wie Gold konnten ausreichende Leitfähigkeiten und gleichzeitig gute Korrosionsbeständigkeiten erreicht werden.

Mit dem Aufbau von voll funktionsfähigen Einzelzellen-MEAs wurde demonstriert, dass der schichtweise Aufbau von DMFCs möglich ist und bei Einhaltung geeigneter Herstellungsparameter sehr gute Leistungsdaten der Brennstoffzellen erreicht werden können. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass es möglich ist auf porösen Elektrodenschichten dichte Elektrolytschichten aufzubringen, ohne die Elektrodenporosität nachteilig zu verändern. Die erzielten Kennlinien und Leistungen der Brennstoffzellen, die mit dem neuartigen Konzept hergestellt wurden, liegen im Bereich von konventionellen DMFCs. Das neuartige Konzept der schichtweisen Herstellung von DMFCs hat damit das Potenzial bei serieller Verschaltung mehrerer Zellen in der Ebene v. a. für Mini- und Mikrobrennstoffzellen eine interessante kostengünstige Alternative zur bipolaren Bauweise zu werden.

1 Einleitung

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie direkt in elektrische und Wärmeenergie um. Im Vergleich zu konventionellen Systemen zur Stromerzeugung, deren Prinzip überwiegend auf dem Carnot-Prozess beruht, sind Brennstoffzellen sehr effiziente und umweltfreundliche Energiewandler. Sie erzeugen in Abhängigkeit vom eingesetzten Brennstoff erheblich weniger oder keinerlei schädliche Abgase.

Die Deckung des wachsenden Weltenergiebedarfs, ist durch die vorhandenen fossilen Energiereserven und durch steigende Umweltprobleme begrenzt. Dies erfordert neue Techniken, um eine umweltfreundliche und nachhaltige Energieversorgung sicher zu stellen. Die Entwicklung alternativer Energietechniken gewinnt durch das Streben nach politischer und wirtschaftlicher Unabhängigkeit von Ländern mit fossilen Energiereserven zusätzlich an Bedeutung. Insbesondere auf der Brennstoffzellentechnik ruhen deshalb große Hoffnungen. Sie gilt als mögliche Schlüsseltechnologie für die zukünftige Energieversorgung, da sie in vielen verschiedenen Bereichen eingesetzt werden kann. Brennstoffzellen können in Abhängigkeit vom System und Zelltyp im Leistungsbereich von einigen mW bis zu MW eingesetzt werden. Damit eröffnen sich Anwendungen in portablen Geräten und Kleinstanwendungen im untersten Leistungsbereich, im mobilen Bereich (Fahrzeuge) bis hin zu stationären zentralen oder dezentralen Kraftwerken.

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde bereits 1838/39 von Christian Friedrich Schönbein bzw. Sir William Grove entdeckt. Trotzdem konnte sich bisher die Technik nur in Spezialbereichen, wie etwa in der Raumfahrt, etablieren. Beim terrestrischen Einsatz beschränken sich die Anwendungen noch immer hauptsächlich auf Demonstrations- oder Versuchsanlagen. Technische Probleme und mangelnde Wirtschaftlichkeit sind die Hauptgründe dafür, dass sich Brennstoffzellensysteme bislang nicht am Markt durchsetzen konnten.

Der Vergleich der Kosten von Brennstoffzellen zu konventionellen Systemen für verschiedene Applikationen in Tab. 1.1 macht deutlich, dass unter Kostenaspekten kleine portable Anwendungen im unteren Leistungsbereich am interessantesten erscheinen. Der Preis pro Energieeinheit aus konventionellen Systemen wie Akkus oder Batterien ist vergleichsweise hoch, so dass der Kostendruck für Brennstoffzellen weit geringer ist als beim Einsatz in mobilen oder stationären Anwendungen. Tragbare elektrische Geräte wie z. B. Laptops, Camcorder, PDAs, Digitalkameras usw. erfordern mit zunehmendem Funktionsumfang immer höhere Kapazitäten und Leistungen des Energiespeichers. Herkömmliche Batterie- und Akkutechnologien können oftmals die Anforderungen nicht mehr ausreichend erfüllen. Unzureichende

Tab. 1.1: Leistungsbereiche und Kosten verschiedener Anwendungen von Brennstoffzellen im Vergleich zu konventionellen Systemen [1–6].

	Stationär	Mobil	Portabel
Anwendung	zentrale oder dezentrale Kraftwerke, Hausenergieversorgung	Fahrzeug	Laptop, Handy, Camcorder, PDA, Digitalkamera
Leistung	zentral: 1–100 MW dezentral: 1–400 kW	40–80 kW	< 40 W
Kosten Brennstoffzelle [€/kW]	$>$ 5000–1500	$>$ 1000–100	$>$ 5000–3000
Kosten konventionelle Technik [€/kW]	$\sim$ 1000–500	$\sim$ 50	$>$ 4000–2000

Laufzeiten und häufige Aufladung oder Batteriewechsel sind die Folge. Brennstoffzellen hingegen ermöglichen durch die Trennung von Energiespeicher (z. B. Brennstoffspeicher) und Energiewandler (elektrochemische Zelle) eine hohe Kapazität unabhängig von der Leistung. Je nach Anwendung können portable Geräte mit Brennstoffzellen dadurch längere Laufzeiten erreichen bzw. können durch den Austausch oder das Auffüllen der Brennstoffkartusche mechanisch schnell und in manchen Fällen sogar unterbrechungsfrei wieder „aufgeladen“ werden. Brennstoffzellen im unteren Leistungsbereich können deshalb voraussichtlich schneller die Grenze zur Wirtschaftlichkeit erreichen oder trotz höherer Kosten aufgrund ihrer Vorteile gegenüber bestehenden Systemen konkurrieren.

Kleine portable Brennstoffzellensysteme müssen insbesondere folgende Anforderungen erfüllen, um technologisch und wirtschaftlich eine Alternative zu Batterien und Akkumulatoren darzustellen:

- *Hohe Leistungsdichte* resultierend aus hoher Stromdichte und großem Verhältnis von Zellfläche bzw. Zellanzahl zu Zellvolumen.
- *Geringes Gewicht* durch Aufbau aus nur wenigen Komponenten um Material und Gewicht zu sparen.
- *Kostengünstige Herstellung* mit wenigen, einfachen und automatisierbaren Prozessschritten, die eine Massenproduktion ermöglichen.

Die konventionelle Bauweise von Brennstoffzellen in bipolarer Anordnung erfüllt diese Anforderungen v. a. bei kleinen Leistungen nur ungenügend. Alle Zellkomponenten wie End- und Bipolarplatten, Stromabnehmer und

Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs), müssen einzeln mit verschiedenen Techniken gefertigt und danach aufwendig zusammengesetzt und abgedichtet werden. Die Bipolarplatten erhöhen sowohl das Gewicht wie auch das Zellvolumen und stellen einen beträchtlichen Kostenfaktor dar. Ein weiterer nachteiliger Aspekt ist der vergleichsweise große Totraum bzw. die Totmasse, die durch Dichtungen und Medienmanifolds zwischen den Bipolarplatten verursacht wird. Die bipolare Bauweise ist damit für kleine portable Brennstoffzellen besonders ungeeignet.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein neuartiges innovatives Herstellungsverfahren für Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) entwickelt, das die oben genannten Anforderungen für kleine portable Brennstoffzellen in besonderer Weise erfüllt. Das neue Konzept basiert auf einem planaren, schichtartigen Aufbau und besitzt speziell für Mikrobrennstoffzellen mit einer Leistung im mW-Bereich gegenüber der bipolaren Bauweise erhebliche Vorteile. Die einzelnen Zellen werden nebeneinander auf einem porösen Trägersubstrat aufgebracht, wobei die jeweiligen funktionalen Schichten wie poröse Elektroden, dichte Elektrolytmembran, usw. in-situ aufgebracht werden. Dieses Verfahren ermöglicht es, einzelne Zellen direkt bei der Herstellung seriell zu verschalten.

Im Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Brennstoffzellen beschrieben sowie bestehende Konzepte von Mikrobrennstoffzellen diskutiert. Im darauf folgenden Kapitel 3 wird das neuartige Multi-Schichtstruktur-Konzept dargestellt. Es wird gezeigt, dass das Konzept deutliche Vorteile aufweist und welche Anforderungen die Materialien für diesen neuartigen Brennstoffzellenaufbau erfüllen müssen. Kapitel 4 fasst die eingesetzten experimentellen Techniken und Untersuchungsmethoden zusammen. Danach werden in den Kapiteln 5 bis 7 die Ergebnisse der Untersuchungen zu Materialien für das Substrat, des Elektrolyten sowie der Elektroden beschrieben. Ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen ist die Bestimmung von Verfahrensparametern, mit denen ein derartiger schichtweiser Aufbau möglich ist. Kapitel 8 zeigt die Ergebnisse der Zelltests von Membran-Elektroden-Einheiten, die nach dem neuen Konzept hergestellt wurden. Zudem werden die Herausforderungen für den Aufbau seriell verschalteter Einheiten erörtert. In der abschließenden Diskussion in Kapitel 9 werden die Resultate mit ähnlichen Konzepten aus der Literatur verglichen.

2 Grundlagen der Brennstoffzellen

2.1 Aufbau und Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellen sind galvanische Elemente mit kontinuierlicher Eduktzufuhr und Produktabfuhr. Sie wandeln die im Brennstoff gebundene chemische Energie direkt auf elektrochemischem Weg in Strom und Wärme um. Bei Wärmekraftmaschinen, die einem thermodynamischen Kreisprozess folgen, wird die im Brennstoff gebundene Energie zunächst in thermische, dann in mechanische und schließlich in elektrische Energie umgewandelt (Abb. 2.1). Da Brennstoffzellen nicht einem thermodynamischen Kreisprozess unterliegen, sind höhere theoretische Wirkungsgrade als der Carnotsche Wirkungsgrad möglich.

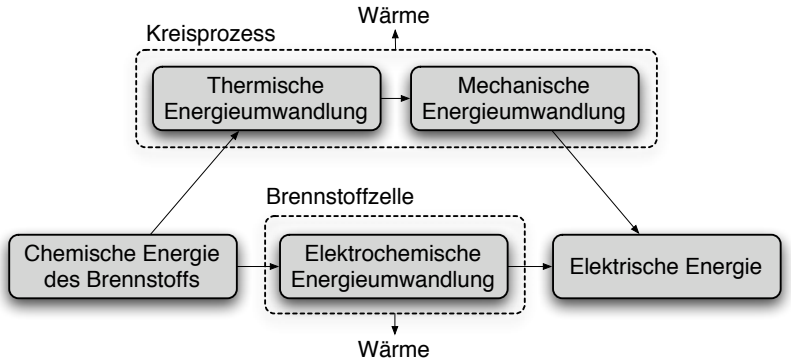


Abb. 2.1: Direkte Energieumwandlung der Brennstoffzelle im Vergleich zur indirekten Umwandlung mit einem Kreisprozess.

Alle Brennstoffzellentypen besitzen den gleichen grundlegenden Aufbau. Anoden- und Kathodenraum sind durch einen gasundurchlässigen Elektrolyten getrennt, der eine hohe Ionenleitfähigkeit und gleichzeitig keine Elektronenleitfähigkeit aufweist. Der Elektrolyt ist beidseitig mit porösen katalysierten Elektroden beschichtet und grenzt die Reaktanden voneinander ab. Diese Einheit, bestehend aus Anode, Elektrolyt und Kathode, bezeichnet man als Membran-Elektroden-Einheit oder kurz MEA (engl. Membrane-Electrode-Assembly). Auf der Anodenseite wird der Brennstoff oxidiert, auf der Kathodenseite wird Sauerstoff reduziert. In Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrolyten werden verschiedene Brennstoffzellentypen unterschieden (Abb. 2.2). Die Elektrolyte erreichen erst bei unterschiedlichen Temperaturen

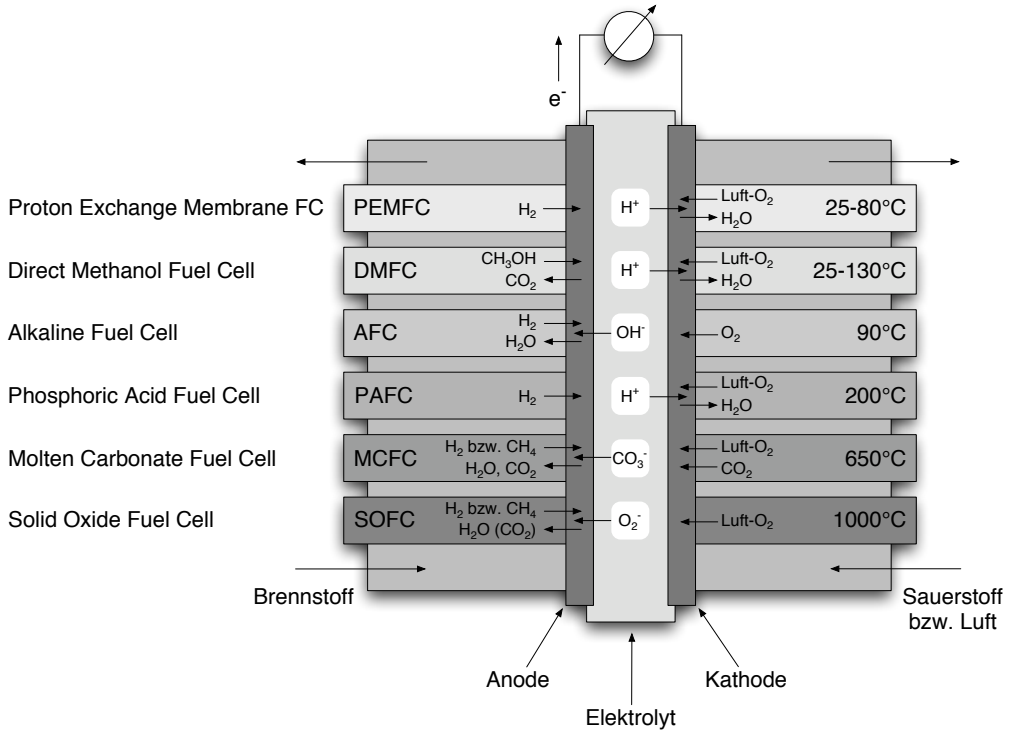


Abb. 2.2: Verschiedene Brennstoffzellentypen.

eine ausreichende Leitfähigkeit, diese Temperatur bestimmt auch die Arbeitstemperatur der Brennstoffzelle. In Abhängigkeit vom Brennstoffzellentyp bzw. der jeweiligen Betriebstemperatur können unterschiedliche Brennstoffe wie z. B. Wasserstoff, Methanol oder Methan direkt eingesetzt werden.

Die MEA wird zwischen zwei elektrisch leitfähige Stromsammler- und Gasverteilerstrukturen bzw. Endplatten eingebaut, in denen sich Kanalstrukturen befinden um die Edukte an die Elektroden heranzutransportieren bzw. die Reaktionsprodukte abzutransportieren. Zur Vergleichmäßigung des Medientransports wird bei PEM-basierenden Brennstoffzellen zwischen die Bipolarplatte und die MEA noch eine hochporöse Gasdiffusionsschicht angebracht. Diese Gasdiffusionslagen (GDL) bzw. engl. „gas diffusion layers“ bestehen meist aus porösem Grafitpapier oder Kohlefasergewebe und kontaktieren flächig die gesamten Elektrodenoberflächen. Der elektrische Strom wird über die GDLs und die Bipolar- bzw. Endplatten von den Elektroden ab- bzw. zu den Elektroden hingeführt. Durch Aneinanderreihung mehrerer MEAs erhält man einen Brennstoffzellenstack.

Aufgrund der unterschiedlichen Betriebstemperaturen und der eingesetzten Brennstoffe haben die verschiedenen Brennstoffzellentypen spezifische Vor-und Nachteile. Je höher die Betriebstemperatur ist, desto höher ist der elektrische Wirkungsgrad und desto unedlere Katalysatoren können eingesetzt werden. Zusätzlich reduziert sich in der Regel die Anfälligkeit für Katalysatorvergiftung und es ergeben sich geringere Anforderungen an die Reinheit des Brennstoffs. Schmelzkarbonat- (MCFC) und Festoxid-

Brennstoffzellen (SOFC) können aufgrund des hohen Temperaturniveaus von über 650 °C bei innerer Reformierung sogar direkt mit Methan betrieben werden und eignen sich insbesondere für den stationären Einsatz und zur Kraft-Wärme-Kopplung (KWK). Die hohe Betriebstemperatur verursacht allerdings erhebliche Materialbeanspruchungen sowie technische Probleme z. B. bei der Abdichtung der Zellen. Außerdem sind die An- und Abfahrzeiten des Systems relativ hoch. Niedertemperatur-Brennstoffzellen, wie die mit Wasserstoff betriebene PEMFC und die mit Methanollösung gespeiste DMFC, eignen sich auch für portable und mobile Anwendungen. Diese Zellen besitzen eine protonenleitende Polymermembran und können klein und kompakt aufgebaut werden. Sie arbeiten bereits ab Raumtemperatur und erreichen ihre Maximalleistung in Abhängigkeit vom Zelltyp zwischen 60 °C und 130 °C. Aufgrund der niedrigen Zelltemperaturen sind jedoch Elektroden mit hochaktiven Edelmetallkatalysatoren notwendig. Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind anfällig für Katalysatorvergiftung und können deshalb nur mit sehr reinen Brennstoffen betrieben werden. Tab. 2.1 fasst die charakteristischen Merkmale der unterschiedlichen Brennstoffzellentypen zusammen.

Tab. 2.1: Brennstoffzellentypen im Vergleich [7, 8].

	AFC	PEMFC/ DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	KOH in poröser Matrix	protonenleitendes Festpolymer (z B. Nafion®)	H_3PO_4-Schmelze in SiC-PTFE Matrix	Li_2CO_3-K_2CO_3-Schmelze in $LiAlO_2$ Matrix	Yttrium-dotiertes Zirkonoxid
T [°C]	60–90	25–130	160–200	650–700	800–1000
$\eta_{el,max}$ [%]	60	60	35–45	45–55	55–65
Brennstoff	H_2	H_2, MeOH	H_2	H_2, Erdgas (innere Reformierung)	
Oxidans	O_2 rein	Luft-O_2			
Einsatz	Raumfahrt, Militär	mobil, portabel, stationär	stationär, KWK		stationär, KWK, mobil, portabel

2.2 Aufbau und Funktionsweise der DMFC

Die DMFC wird mit einer flüssigen oder dampfförmigen Methanollösung als Brennstoff und mit reinem Sauerstoff bzw. Luftsauerstoff als Oxidationsmittel betrieben. Bei kleinen Zellen wird üblicherweise mit Brennstoff in flüssiger

Phase gearbeitet. Methanol wird auf der Anode direkt elektrochemisch oxidiert, es findet also keine vorgelagerte Wasserstofferzeugung statt. Ein flüssiger Brennstoff wie Methanol ist im Gegensatz zu gasförmigem H_2 leicht speicher- und transportierbar, hat eine höhere Energiedichte und kann schnell wieder nachgefüllt werden. DMFC Systeme sind einfach im Aufbau, denn es ist keine aufwendige Peripherie zur Reformierung, Gasreinigung oder Gasbefeuchtung notwendig. DMFCs eignen sich deshalb insbesondere zur Energieversorgung von kleinen, portablen Elektrogeräten.

In den Gleichungen 2.1 bis 2.3 sind die an den Elektroden ablaufenden anodischen und kathodischen Teilreaktionen (Methanoloxidation bzw. Sauerstoffreduktion) sowie die Bruttogesamtreaktion dargestellt. Beide Teilreaktionen laufen über mehrere Zwischenschritte ab, die in Kapitel 2.4 detailliert beschrieben werden.

$$\text{Anode:} \quad CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \tag{2.1}$$

$$\text{Kathode:} \quad \frac{3}{2}\,O_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 3\,H_2O \tag{2.2}$$

$$\text{Gesamt:} \quad CH_3OH + \frac{3}{2}\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O \tag{2.3}$$

Die MEA der DMFCs besteht aus der Polymer-Elektrolyt-Membran und den Edelmetallelektroden, die beidseitig als Katalysatorschicht direkt oder mittels Heißpressen von katalysatorbeschichteten Gasdiffusionselektroden auf die Membran aufgebracht werden. Platin/Ruthenium wird auf der Anode und Platin auf der Kathode eingesetzt, wobei die Edelmetalle mit Kohlenstoff geträgert oder ungeträgert sein können. DMFCs mit ungeträgerten Katalysatoren und gleichzeitig hohen Elektrodenbelegungen erzielen beim Betrieb die höchsten Leistungen.

Zusätzlich wird den Elektroden ein bestimmter Anteil des Elektrolyt-Polymers beigemischt. Dadurch werden die Elektroden mechanisch gebunden und gleichzeitig ionenleitende Pfade durch die Elektroden zur Membran hergestellt. Nach dem „3-Phasen-Grenzen-Modell“ können die elektrochemischen Reaktionen wie in Abb. 2.3 dargestellt nur an Katalysatorpartikeln ablaufen, an denen sowohl elektronen- als auch ionenleitender Kontakt und Zugang für die Reaktanden vorliegt. Katalysatorpartikel, die nicht an 3-Phasen-Grenzen liegen, tragen nach diesem Modell nicht zur Stromausbeute bei und sollten daher durch geeignete Herstellungsmethoden nach Möglichkeit vermieden werden.

Zum Aufbau einer kompletten DMFC werden die MEAs auf beiden Seiten durch GDLs kontaktiert und zwischen elektrisch leitfähige Platten eingebaut. Die GDLs verbessern die Medienverteilung und stellen den elektrischen Kontakt zu den Elektroden her. In den Platten befinden sich Verteilerkanäle (engl. „flowfields“), die der Zu- und Abfuhr der Reaktionsmedien dienen.

Diese aus grafitbasierten oder korrosionsfesten metallischen Materialien gefertigten Platten sorgen als Bipolarplatte für die elektrische Kontaktierung zur nächsten Zelle im Stack. Als Endplatte gewährleisten sie die Stromabnahme nach außen.

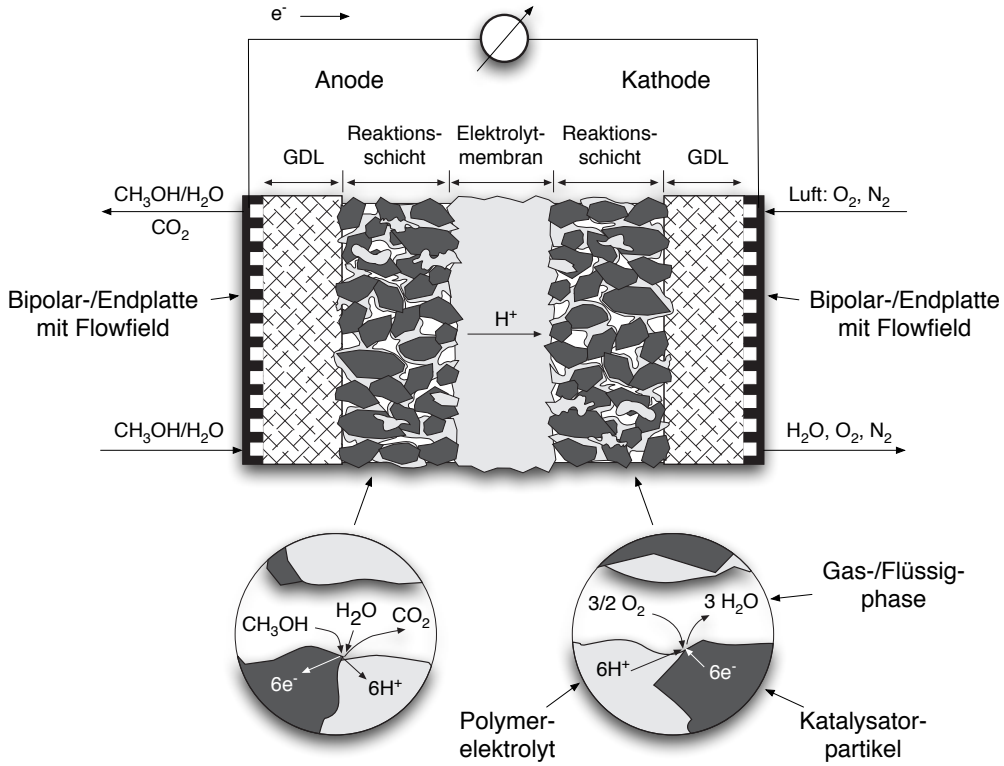


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des DMFC Aufbaus mit Bipolar-/Endplatten und der Reaktionschichten mit 3-Phasen-Grenzen.

Während des DMFC Betriebs wird der Anode kontinuierlich ein Methanol-Wasser-Gemisch als Brennstoff zugeführt, wobei die Zuführung gasförmig oder flüssig erfolgen kann. Gasförmig betriebene DMFCs arbeiten bei einer höheren Betriebstemperatur und haben dadurch Vorteile hinsichtlich der Reaktionskinetik. Allerdings sind gasförmig betriebene DMFC Systeme wesentlich komplexer, da sie einen Verdampfer und eine Möglichkeit zur Trennung von CO_2 und H_2O bzw. zur Entfernung von MeOH z. B. durch einen katalytischen Nachbrenner benötigen. Auch das Wassermanagement gestaltet sich erheblich aufwendiger. In der Mehrzahl der Anwendungen und Veröffentlichungen findet man deshalb flüssig betriebene DMFC Systeme [9–12].

Nach Gleichung 2.1 wird das Methanol am Anodenkatalysator zusammen mit Wasser zu CO_2 oxidiert [13,14]. Die sechs frei werdenden Elektronen wandern durch die Bipolarplatte bzw. den äußeren Stromkreis, die sechs Protonen über die ionenleitenden Pfade in der Elektrode und durch die Elektrolytmembran zur Gegenelektrode. Auf der Kathodenseite wird ständig Luftsauerstoff oder bei labortechnischen Anwendungen teilweise reiner Sauerstoff zugeführt,

der mit den Elektronen von der Anodenseite nach Gleichung 2.2 elektrochemisch reduziert wird. Zusammen mit den Protonen von der Anodenseite bildet sich Wasser, das mit den Inertgasen der Luft und dem Restsauerstoff aus dem Kathodenraum ausgetragen wird.

Analog wie bei der PEMFC werden bei DMFCs meist perfluorierte Sulfonsäuremembranen eingesetzt. Nafion® ist aufgrund seiner hohen Oxidationsbeständigkeit und Ionenleitfähigkeit auch bei DMFCs das am häufigsten eingesetzte Elektrolytmaterial. Jedoch hat dieses Material besonders bei flüssig betriebenen DMFCs den großen Nachteil, dass es eine hohe Durchlässigkeit für Methanol besitzt. Dieser Methanoltransport von der Anode zur Kathode, der sog. „Methanol-Crossover“, hat verschiedene Ursachen und reduziert die Leistung sowie die Brennstoffausnutzung der DMFC [15]. In Abb. 2.4 sind die wesentlichen DMFC Transportprozesse und die Mechanismen der Methanoldiffusion dargestellt. Eine wesentliche Triebkraft für die Permeation von Methanol ist die Konzentrationsdifferenz von Methanol zwischen Anode und Kathode. Sie wird durch einen evtl. vorhandenen Druckgradienten zwischen den Elektroden zusätzlich verstärkt. Eine weitere Ursache ist der sog. „electroosmotic drag“, bei dem mit jedem Proton eine bestimmte Anzahl von Wassermolekülen in der sog. Hydrathülle mit durch die Membran transportiert wird. Aufgrund der ähnlichen Molekülgröße von Wasser und Methanol kann dadurch auch leicht Methanol auf die Gegenelektrode gezogen werden. Der Durchtritt von Methanol führt dazu, dass Sauerstoff auf der Kathode auch direkt mit Methanol zu CO_2 reagieren kann. Diese parasitäre Nebenreaktion zur Sauerstoffreduktion führt zu der beschriebenen Leistungsverminderung durch Mischpotenzialbildung auf der Kathode. Zusätzlich reduziert sich die Brennstoffausnutzung, da Methanol nicht mehr zur elektrochemischen Oxidation auf der Anode zur Verfügung steht und damit ungenutzt verloren geht.

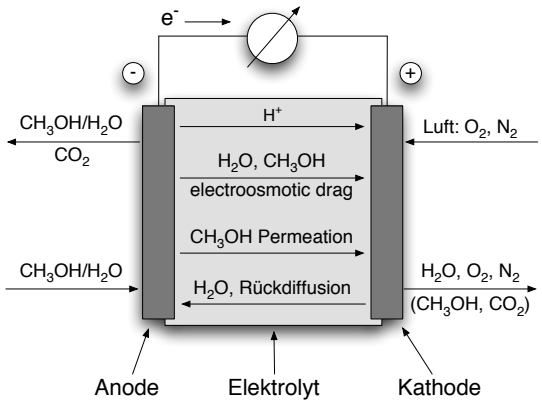


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des DMFC Aufbaus mit Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und Bipolar-/Endplatten sowie der Transportprozesse.

2.3 Betriebszustände einer Brennstoffzelle

Bei einer Brennstoffzelle lassen sich zwei verschiedene Betriebszustände unterscheiden. Im Leerlauf fließt über den äußeren Stromkreis der Zelle kein Gesamtstrom und an den beiden Elektroden liegt die maximale Zellspannung, die sog. Leerlaufspannung U_0, an. Voraussetzung dafür ist, dass der Elektrolyt dicht ist und keine Mischpotenziale auftreten. In diesem Fall befindet sich die Brennstoffzelle im Ruhezustand und kann weitgehend mit den Gleichungen der Thermodynamik beschrieben werden. Im Lastfall der Brennstoffzelle fließt ein Gesamtstrom durch den äußeren Stromkreis und die Zellspannung sinkt aufgrund von Spannungsverlusten. Dieser Betriebszustand wird durch die kinetische Betrachtung beschrieben, bei der die Spannungsverluste einzelnen Verlustmechanismen zugeordnet werden.

2.3.1 Thermodynamische Grundlagen im Leerlauf

Im Gleichgewichtszustand leitet sich das Elektrodenpotenzial aus der Thermodynamik auf Basis eines reversiblen Prozesses auf der Katalysatoroberfläche ab. Außerdem lassen sich die Temperatur-, Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der Zellspannung durch thermodynamische Betrachtungsweise beschreiben.

Die folgende Beziehung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und der theoretischen oder thermoneutralen Zellspannung U_{th}:

$$U_{th} = -\frac{\Delta_R H}{nF} \tag{2.4}$$

Im Nenner stehen die Reaktionsladungszahl n und die Faraday-Konstante F. Gleichung 2.4 setzt voraus, dass die gesamte Reaktionsenthalpie in elektrische Arbeit umgewandelt wird. Dies ist aber selbst im thermodynamischen Idealfall einer reversiblen Brennstoffzelle nicht der Fall. Es wird, je nach Vorzeichen von $\Delta_R S$, immer die reversible Wärmetönung $T\Delta_R S$ ab- oder zugeführt (durch Entnahme der Zelle bzw. deren Umgebung). Damit ist nach der Gibbsschen Gleichung 2.5 im Gleichgewicht maximal die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ in elektrische Arbeit umwandelbar. Diese Größe wird auch maximale Nutzarbeit genannt.

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S \tag{2.5}$$

Bei der elektrochemischen Reaktion von Methanol und Sauerstoff in der Brennstoffzelle finden getrennte Ladungs-Durchtritts-Reaktionen an Anode und Kathode statt. Für die maximale elektromotorische Kraft, die reversible Zellspannung E, gilt dann:

$$E = -\frac{\Delta_R G}{nF} \tag{2.6}$$

Dies ist die Potenzialdifferenz zwischen der Sauerstoff- und Methanolelektrode. Bei der Methanoloxidation treten pro Formelumsatz n = 6 Elektronen über. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ unter Standardbedingungen lässt sich aus den freien Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G_i^0$ aller an der Reaktion beteiligten Spezies nach Gleichung 2.7 berechnen.

$$\Delta_R G^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f G_i^0 \tag{2.7}$$

Für die Methanoloxidation ergibt sich mit den Daten aus Tab. 2.2 bei Standardbedingungen (T = 298,15 K, p = 1 $\mathrm{bar_{abs}}$) und ohne Berücksichtigung von Mischreaktionen eine freie Reaktionsenthalpie von $-702{,}35\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Dies entspricht einer Potenzialdifferenz von 1,213 V zwischen Anode und Kathode.

Tab. 2.2: Thermodynamische Daten unter Standardbedingungen [16].

Spezies i	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^0$ [kJ/mol]	S^0 [J/(K·mol)]	c_p [J/(K·mol)]
$CH_3OH(l)$	-238,66	-166,27	126,80	81,60
$CO_2(g)$	-393,51	-394,36	213,74	37,11
$H_2O(l)$	-285,83	-237,13	69,91	75,29
$O_2(g)$	0	0	205,14	29,36
$H^+(aq)$	0	0	0	0

Die Abhängigkeit der reversiblen Zellspannung E von der Temperatur erhält man durch die Differentation der Gleichung 2.6 nach der Temperatur bei konstantem Druck:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{nF}\left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T}\right)_p \tag{2.8}$$

Aus den Gibbsschen Fundamentalgleichungen leitet sich ab, dass die partielle Ableitung der freien Reaktionsenthalpie nach der Temperatur bei konstantem Druck gleich der negativen Reaktionsentropie $\Delta_R S$ ist. Damit ergibt sich nach Integration von Gleichung 2.8 folgender Zusammenhang, wobei E^0 die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen ist:

$$E(T) = E^0 + \frac{1}{nF}\int_{T^0}^{T} \Delta_R S dT \tag{2.9}$$

Der technisch interessante Temperaturbereich für DMFCs im Flüssigbetrieb (l-DMFC) liegt zwischen 25 °C und etwa 130 °C. Ab ca. 70 °C wird der Systemdruck von Umgebungsdruck auf 3–4 bar erhöht, um ein Verdampfen der Methanollösung zu verhindern. Für die obige Berechnung der reversiblen Zellspannung wurde angenommen, dass Methanol und Wasser flüssig zu- bzw. abgeführt werden, Sauerstoff und Kohlendioxid dagegen gasförmig vorliegen.

Unter diesen Voraussetzungen ist die Reaktionsentropie negativ, wodurch die reversible Zellspannung mit steigender Temperatur abnimmt. Aus Sicht der Thermodynamik wäre deshalb eine möglichst niedrige Betriebstemperatur für eine hohe Zellspannung vorteilhaft.

Die Zellspannung der DMFC ist auch vom Druck abhängig, da an der Methanoloxidation die gasförmigen Spezies Sauerstoff und Kohlendioxid beteiligt sind. Eine analoge Vorgehensweise wie bei der Temperaturabhängigkeit führt zu folgendem Zusammenhang:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{nF}\left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial p}\right)_T \tag{2.10}$$

Bei konstanter Temperatur ist die Ableitung der freien Reaktionsenthalpie nach dem Druck gleich der Volumenänderung $\Delta_\mathrm{R}V$. Unter der Annahme, dass es sich bei den gegebenen Betriebsbedingungen um ideale Gase und um inkompressible Flüssigkeiten handelt, lässt sich die Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung folgendermaßen berechnen:

$$E(p) = E^0 - \frac{1}{nF}\int_{p^0}^{p} \Delta_R V\, dp \stackrel{!}{=} E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\prod_{i=1}\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu_i} \tag{2.11}$$

Das reversible Ruhepotenzial nimmt in der l-DMFC mit steigendem Druck zu. Die DMFC sollte daher aus rein thermodynamischer Betrachtungsweise bei einem erhöhten Druck betrieben werden. Für die praktische Anwendung von DMFCs sind genaue Analysen der Betriebsbedingungen wie der Betriebstemperatur sowie der Stoff- und Energieströme notwendig. Hohe Leistungsdichten der Zellen bedeuten nicht automatisch hohe Gesamtwirkungsgrade, denn Energieaufwand und Verluste von Peripheriekomponenten, z. B. Kompressoren zur Druckerhöhung, sind zu berücksichtigen [9].

Der Wirkungsgrad gibt an, wie viel Prozent der aufgewendeten Energie in nutzbare Energie umgewandelt werden kann. Bei der Brennstoffzelle stellt die gesamte chemische Energie des zugeführten Brennstoffs, also die Reaktionsenthalpie $\Delta_\mathrm{R}H$, den energetischen Aufwand dar. Wie bereits zuvor beschrieben, kann in der Brennstoffzelle allerdings nur maximal die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_\mathrm{R}G$ als Nutzen in Form von elektrischer Arbeit gewonnen werden. Aus den Gleichungen 2.4 und 2.6 leitet sich der maximal mögliche thermodynamische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ab:

$$\eta_{max} = \frac{\Delta_R G}{\Delta_R H} = \frac{E}{U_{th}} \tag{2.12}$$

Die l-DMFC hat unter den gleichen Annahmen wie zur Berechnung der reversiblen Zellspannung und den Daten aus Tab. 2.2 mit 96,7% einen höheren maximalen thermodynamischen Wirkungsgrad als eine H_2/O_2-PEMFC mit 83%. Der tatsächlich erreichbare Wirkungsgrad einer l-DMFC liegt aufgrund der gehemmten Anodenkinetik und der kathodischen Mischpotenzialbildung in der Realität erheblich unter dem der H_2/O_2-PEMFC.

Allerdings wird auch im Leerlauf die reversible Zellspannung E nach Gleichung 2.6 nicht erreicht. Ursache sind Irreversibilitäten der Redoxreaktionen und Mischpotenzialbildung, so dass bei einer realen Brennstoffzelle nur die Leerlaufspannung U_0 anliegt.

2.3.2 Kinetische Betrachtung des Lastfalls

Die Zellspannung U_z der Brennstoffzelle ist im Lastfall von der Stromdichte abhängig, d. h. $U_z = f(i)$. Durch einen entsprechenden Lastwiderstand bzw. Verbraucher lässt sich damit die Zellspannung innerhalb der Grenzen der U-i Kennlinie einstellen. Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Elektronengesamtstromdichte i_{ges} und der zur ihrer Aufrechterhaltung notwendigen Stoffstromdichte $\dot{n}_j$ der Reaktanden, wird durch das erste Faradaysche Gesetz beschrieben:

$$\dot{n}_j = \frac{\nu_j}{nF} \cdot i_{ges} \tag{2.13}$$

Abb. 2.5 zeigt den charakteristischen Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte. Könnte im Gleichgewichtszustand die gesamte Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Redoxreaktion in elektrische Arbeit umgewandelt werden, würde die thermoneutrale Zellspannung U_{th} anliegen. Im reversiblen Optimalfall und $\Delta_R S < 0$ kann aber nur die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ in elektrische Arbeit überführt werden, da die reversible Wärmetönung $T\Delta_R S$ abgeführt werden muss. Die maximale theoretische Zellspannung ist dann die reversible Zellspannung E.

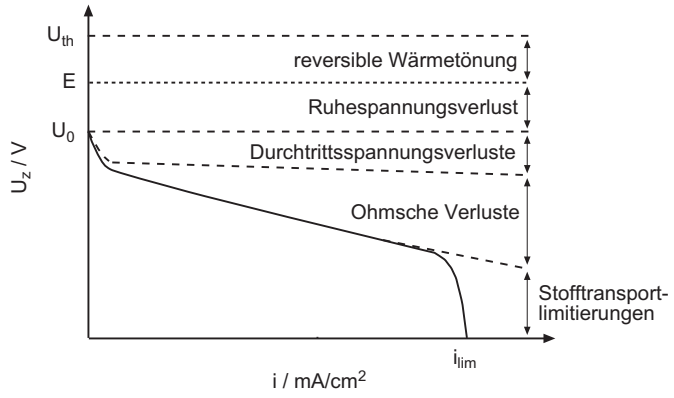


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der charakteristischen Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (U-i Kennlinie) einer Brennstoffzelle.

Mit steigender Stromdichte nimmt die Zellspannung ab, d. h. die Spannungsverluste steigen. Der Rückgang der Zellspannung wird durch unterschiedliche Verlustmechanismen verursacht, die jeweils in bestimmten Stromdichtebereichen dominieren. Für die Zellspannung an einem bestimmten Lastpunkt gilt folgender Zusammenhang:

$$U_z(i) = U_0 + \eta(i) \tag{2.14}$$

Dabei ist η(i) der Spannungsverlust bzw. die sog. Überspannung und stellt die betragsmäßige Abweichung vom Leerlaufspannungswert dar. η(i) setzt sich betragsmäßig aus mehreren Einzelspannungsverlusten zusammen:

Durchtrittsspannungsverluste $\eta_{\mathbf{D}}$ Sie werden durch kinetische Verluste aufgrund von Ladungsdurchtritt an den Elektroden verursacht bzw. resultieren aus dem Ladungsdurchtritt durch die elektrochemische Doppelschicht. Die Durchtrittsspannungsverluste treten zwar im ganzen Stromdichtebereich von elektrochemischen Reaktionen auf, dominieren aber bei kleinen Stromdichten. Bei der H_2-PEMFC ist der Durchtrittsspannungsverlust auf der Kathode größer als auf der Anode, da die Sauerstoffreduktion als 4-Elektronenreaktion an Platin im Vergleich zur Wasserstoffoxidation an der Anode kinetisch relativ stark gehemmt ist. Bei der DMFC treten hingegen auch auf der Anode größere Durchtrittsspannungsverluste auf. Die Methanoloxidation verläuft über eine Vielzahl von Zwischenschritten. Sie zeigt selbst an Katalysatoren, die derzeit zu den aktivsten gehören, eine starke kinetische Hemmung.

Ohmsche Spannungsverluste $\eta_{\mathbf{\Omega}}$ Diese Verluste dominieren die U-i Kennlinie im Bereich mittlerer Stromdichten. Die Zellspannung sinkt proportional mit steigender Stromdichte. Die Ohmschen Verluste resultieren aus den Ohmschen Widerständen in einer Brennstoffzelle. Dazu gehören hauptsächlich der Protonentransportwiderstand des Elektrolyten, aber auch sämtliche Kontakt- bzw. Übergangswiderstände und Verluste in elektrisch leitenden Komponenten.

Konzentrationsspannungsverluste $\eta_{\mathbf{K}}$ Diese Verluste ergeben sich aus einer Änderung der Reaktandenkonzentration direkt an den aktiven Katalysatorzentren im Vergleich zur Reaktandenkonzentration im Gleichgewicht. In Abhängigkeit von der Ursache des Konzentrationsunterschieds können die Konzentrationsspannungsverluste weiter unterteilt werden:

Diffusionsspannungsverlust η_{Diff} Dieser Verlust tritt bei höheren Stromdichten auf, wenn die Reaktanden nicht mehr schnell genug an die aktiven Zentren transportiert werden. Durch die Stofftransportlimitierung kommt es zu einem plötzlichen starken Abfall der Zellspannung. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte geht die Eduktkonzentration unmittelbar an der reaktiven Oberfläche gegen Null. An dem Punkt, an dem keine Spannung mehr an der Zelle anliegt, ist die sog. Grenzstromdichte erreicht und es wird keine elektrische Leistung mehr erbracht. Die Reaktionsenthalpie wird dann nur noch in Wärme umgewandelt. Auch eine Austrocknung des Elektrolyten und eine damit verbundene Erhöhung

des Protonenleitungswiderstands können eine Diffusionslimitierung der Protonen bewirken und zu einem ähnlichen Abfall der Spannung führen.

Reaktionsspannungsverlust η_R Dieser Spannungsverlust wird durch die Hemmung eines chemischen Teilschrittes bei einem elektrochemischen Reaktionsablauf verursacht. Möglich sind verschiedene Behinderungen, z. B. langsame vorgelagerte Reaktionen.

Die tatsächliche Zellspannung $U_Z(i)$ erhält man nach Gleichung 2.15 durch Subtraktion der Beträge der einzelnen Spannungsverluste von der Leerlaufspannung U_0.

$$U_z(i) = U_0 - \eta_D(i) - \eta_\Omega(i) - \eta_K(i) \tag{2.15}$$

In der Gleichung addieren sich die Verluste beider Elektroden zu einem Gesamtspannungsverlust. Dies ist auch bei der Messung der U-i Kennlinien der Fall, so dass die alleinige Aufnahme von U-i Kennlinien keine eindeutige Zuordnung der Spannungsverluste ermöglicht. Die jeweiligen Verlustmechanismen bzw. -orte (Anode, Kathode usw.) können nicht unterschieden werden.

2.4 Kinetik

2.4.1 Methanoloxidation

Der Reaktionsmechanismus der Methanoloxidation war und ist auch heute noch Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [17–28]. In einer Vielzahl von Veröffentlichungen wurde nach neuen Katalysatoren gesucht, die verbesserte Eigenschaften bezüglich der Methanoloxidation aufweisen sollen [28–42].

Obwohl die Methanoloxidation ein mit der Wasserstoffoxidation vergleichbares reversibles Oxidationspotenzial bzw. vergleichbare thermodynamische Daten besitzt, läuft die Methanolreaktion erheblich langsamer ab. Bis zur vollständigen Oxidation zu CO_2 finden mehrere Zwischenschritte mit insgesamt sechs Elektronentransfers zur Elektrode und entsprechend sechs Protonentransfers zum Elektrolyten statt. Die Methanoloxidation verläuft dabei über eine Vielzahl von parallelen Reaktionsschritten, so dass unter bestimmten ungünstigen Bedingungen auch stabile Nebenprodukte wie z. B. Ameisensäure (HCOOH) oder Formaldehyd (HCHO) entstehen können. Schon die ersten frühen Studien zeigten, dass der Methanoloxidation ein komplexer Reaktionsmechanismus zugrunde liegt [17]. Bis heute ist nicht vollständig geklärt über welche genauen Zwischenprodukte und mit welchen Ausbeuten die unterschiedlichen Oxidationsprodukte entstehen. Vereinfacht kann der prinzipielle Reaktionsverlauf, wie in Abb. 2.6 dargestellt, formuliert werden [40, 43].

$$\mathrm{CH_3OH} \rightarrow (\text{adsorbierte Zwischenprodukte}) \begin{cases} \nearrow\ \mathrm{CO_{ad}} \rightarrow \mathrm{CO_2} \\ \searrow\ \mathrm{HCHO,\ HCOOH} \rightarrow \mathrm{CO_2} \end{cases}$$

Abb. 2.6: Prinzipieller Reaktionsverlauf der Methanoloxidation.

Nach Abb. 2.7 adsorbiert Methanol zunächst auf drei Katalysator-Oberflächenplätzen. Danach wird es schrittweise bis zu CO_{ad} dehydriert. Die Anlagerung von Wasser und Abspaltung von Protonen führt zunächst zu OH_{ad}-Spezies, die mit CO oder sonstigen CO-ähnlichen Oberflächenadsorbaten schließlich zu CO_2 reagieren.

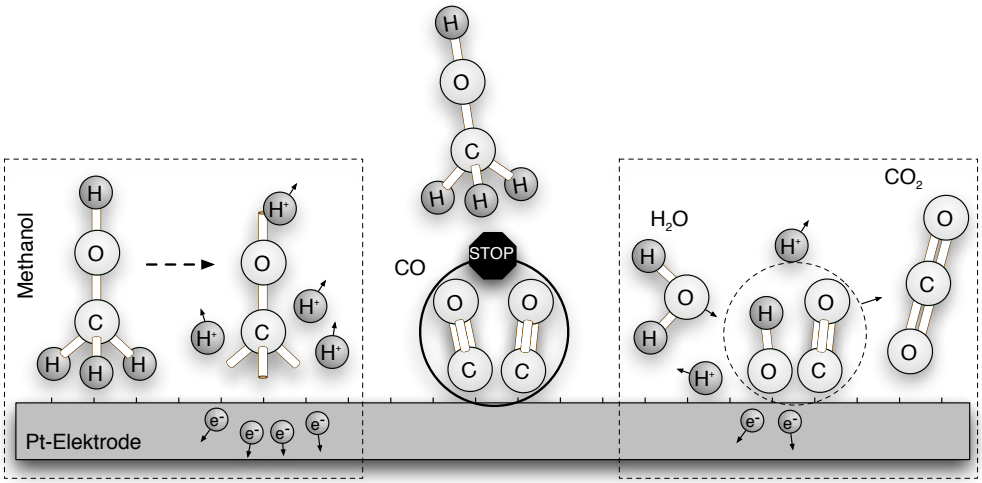


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus während der Methanoloxidation auf einer Modell-Katalysatoroberfläche (von links nach rechts): Methanoladsorption auf drei Oberflächenplätzen → Dehydrierung → Adsorption von CO und CO-ähnlichen Zwischenprodukten, die Katalysatorplätze blockieren → Bildung von OH_{ad} aus Wassermolekülen → Reaktion mit CO und CO_2 Desorption [27].

Der eingesetzte Katalysator muss damit aktiv bezüglich zweier verschiedener Reaktionen sein: (a) Dissoziation der C–H Bindungen und (b) Entfernung der Oberflächenadsorbate durch Reaktion mit Sauerstoffspezies unter Bildung von CO_2 oder HCOOH. Platin eignet sich zwar hervorragend zur Spaltung der C–H Bindungen, kann aber erst bei Potenzialen von 0,4–0,45 V vs. RHE ausreichend mit H_2O interagieren und PtOH bilden. Die Adsorbatschicht reagiert damit auf reinem Pt erst ab etwa 0,45–0,7 V vs. RHE ausreichend schnell zu CO_2. Dies ist für eine technische Anwendung [26] nicht interessant.

Im Vergleich zum reinen Pt beginnt die Bildung von Sauerstoff-Oberflächenspezies auf Ru bereits bei etwa 0,2 V vs. RHE [44]. Dies führt zu

einer Verschiebung des Reaktionsbeginns zur Entfernung von blockierenden Oberflächenadsorbaten um bis zu 300 mV in negative Potenzialrichtung. An der Anode wird in der DMFC deshalb eine Pt/Ru-Legierung oder ein Pt/Ru-Mischkatalysator eingesetzt. Methanol kann dadurch leichter und bereits bei geringeren Spannungsverlusten oxidiert werden.

Für die Methanoloxidation auf Pt bzw. PtRu-Katalysatoren wird folgender Reaktionsablauf angenommen, wobei je nach Reaktionsbedingungen (Temperatur, Methanolkonzentration, Katalysatorzusammensetzung usw.) weitere Nebenreaktionen und Zwischenprodukte auftreten können [18, 20, 22, 27, 28, 45].

Zunächst wird Methanol auf Pt dissoziativ chemisorbiert, die Methylgruppe wird dabei schrittweise deprotoniert:

$$\mathrm{CH_3OH + Pt} \rightarrow \mathrm{Pt\text{–}CH_2OH + H^+ + e^-} \tag{2.16}$$
$$\mathrm{Pt\text{–}CH_2OH + Pt} \rightarrow \mathrm{Pt_2\text{–}CHOH + H^+ + e^-} \tag{2.17}$$
$$\mathrm{Pt_2\text{–}CHOH + Pt} \rightarrow \mathrm{Pt_3\text{–}COH + H^+ + e^-} \tag{2.18}$$
$$\mathrm{Pt_3\text{–}COH} \rightarrow \mathrm{Pt\text{–}CO + 2Pt + H^+ + e^-} \tag{2.19}$$

Der Katalysator wird dabei durch die entstehenden Pt–CO bzw. Pt–COH Spezies vergiftet, wobei CO auch als Pt_2–CO auf der Platinoberfläche gebunden sein kann. Um diese und weitere mögliche Zwischenprodukte zu oxidieren sind Sauerstoff- oder Hydroxid-Oberflächenspezies notwendig:

$$\mathrm{Pt + H_2O} \rightarrow \mathrm{Pt\text{–}OH + H^+ + e^-} \tag{2.20}$$

Bei Platin findet die Bildung von OH-Oberflächengruppen erst bei relativ hohen Potenzialen statt. Nach deren Entstehung können die blockierenden Zwischenprodukte auf der Pt-Oberfläche weiter zu CO_2 oxidiert werden:

$$\mathrm{Pt_3\text{–}COH + Pt\text{–}OH} \rightarrow \mathrm{Pt\text{–}CO + 3Pt + H_2O} \tag{2.21}$$
$$\mathrm{Pt\text{–}CO + Pt\text{–}OH} \rightarrow \mathrm{Pt\text{–}COOH + Pt} \tag{2.22}$$
$$\mathrm{Pt\text{–}COOH + Pt\text{–}OH} \rightarrow \mathrm{CO_2 + H_2O + 2Pt} \tag{2.23}$$

Je nach Temperatur und Zusammensetzung des Katalysators kann die erste Dehydrierung des Methanols (Raumtemperatur) oder die Bildung von OH-Gruppen bzw. die oxidative Entfernung der blockierenden Oberflächenadsorbate der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanoloxidation sein (höhere Temperaturen) [46]. Nach [20] ist bei der Deprotonierung die Reaktion in Gleichung 2.16 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, bei den Oxidationsreaktionen der Zwischenprodukte die Reaktionen der Gleichungen 2.21 und 2.22. Untersuchungen in [28] kommen zu dem Ergebnis, dass die Entfernung von stabilen CO_{ad} Oberflächenadsorbaten maßgeblich

geschwindigkeitsbestimmend ist, wenngleich die Reaktionskinetik auch von der Dissoziation der C–H Bindung beeinflusst wird.

Auf PtRu-Katalysatoren findet die Oxidation von Methanol zunächst mit dem selben Mechanismus wie auf reinen Pt-Katalysatoren statt. Wie zuvor beschrieben bilden sich bei PtRu-Katalysatoren die OH-Spezies jedoch bereits bei niedrigeren Potenzialen, so dass die auf dem Pt adsorbierten Zwischenprodukte leichter oxidiert werden können:

$$\mathrm{Ru + H_2O} \rightarrow \mathrm{Ru–OH + H^+ + e^-} \tag{2.24}$$

$$\mathrm{Pt_3–COH + Ru–OH} \rightarrow \mathrm{Pt–CO + 2Pt + Ru + H_2O} \tag{2.25}$$

$$\mathrm{Pt–CO + Ru–OH} \rightarrow \mathrm{Pt–COOH + Ru} \tag{2.26}$$

$$\mathrm{Pt–COOH + Ru–OH} \rightarrow \mathrm{CO_2 + Pt + Ru + H_2O} \tag{2.27}$$

Der obige Mechanismus wird als bifunktionaler Mechanismus bezeichnet. Es gibt auch Überlegungen, die die Wirkung des Ru auf Veränderungen der Elektronenstruktur des Pt zurückführen [47–49]. Dieser elektronische Effekt wird für die Änderung der Bindungsstärke von Adsorbaten auf der Pt-Oberfläche verantwortlich gemacht.

2.4.2 Sauerstoffreduktion

Die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff ist ebenfalls eine Mehrschrittreaktion mit mehrfachen Elektronenübergängen bzw. Zwischenprodukten, die auf der Elektrode adsorbieren. Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen haben sich mit der Herstellung von Katalysatoren und dem komplizierten Mechanismus der Sauerstoffreduktion auf Pt, Pt-basierten und Pt-freien Katalysatoren beschäftigt [50–58]. In der Literatur werden verschiedene Reaktionsschemen zur Beschreibung der Sauerstoffreduktion auf Metalloberflächen vorgeschlagen. Das auf Wroblowa [53] zurückgehende Schema in Abb. 2.8 beschreibt den Reaktionspfad vermutlich am effektivsten [51].

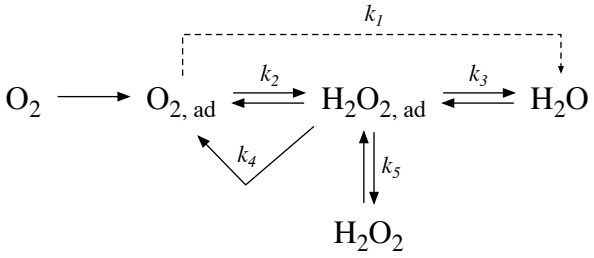


Abb. 2.8: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion nach [51].

Dem Schema entsprechend sind zwei Reaktionspfade möglich: Sauerstoff kann direkt in einer Reaktion mit vier aufeinander folgenden Elektronenübergängen oder aber über Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt

mit zwei Folgereaktionen und jeweils zwei Elektronenübergängen zu Wasser reduziert werden. Nach wie vor nicht vollständig geklärt ist, welche Reaktionspfade unter welchen genauen Bedingungen bevorzugt stattfinden und welche Schritte geschwindigkeitsbestimmend sind. Je nach Art, Zusammensetzung, Kristallinität, Partikelgröße, pH-Wert des Elektrolyten und Oberflächenorientierung des Katalysators bzw. anliegendem Potenzial verläuft die Reaktion hauptsächlich über den direkten 4-Elektronen-Weg oder über die beiden 2-Elektronen-Schritte mit H_2O_2 als Zwischenprodukt. Es wird überwiegend davon ausgegangen, dass die Sauerstoffreduktion unter Bedingungen wie sie in der DMFC vorliegen (saurer Elektrolyt, polykristalline Platin-Elektroden) hauptsächlich über den direkten Weg abläuft [21, 52, 54]. Der Mechanismus für die Sauerstoffreduktion lässt sich damit mit den Gleichungen 2.28 bis 2.30 zusammenfassen, wobei der erste Elektronenübergang in Gleichung 2.29 geschwindigkeitsbestimmend ist:

$$\mathrm{O_2 + Pt} \rightarrow \mathrm{Pt\cdots O_2} \tag{2.28}$$

$$\mathrm{Pt\cdots O_2 + H^+ + e^-} \rightarrow \mathrm{Pt\cdots O_2H} \tag{2.29}$$

$$\mathrm{Pt\cdots O_2H + 3H^+ + 3e^-} \rightarrow \mathrm{2Pt + 2H_2O} \tag{2.30}$$

Bei der DMFC wirkt sich zudem Methanol in einer parasitären Nebenreaktion auf das Verhalten der Kathode aus. Neben der Sauerstoffreduktion findet zusätzlich eine Oxidation von Methanol statt, das durch Crossover von der Anodenseite durch die Membran auf die Kathodenseite gelangt. Diese Parallelreaktion ist unerwünscht, da sie zur Deaktivierung des Pt-Katalysators und zu Leistungseinbußen durch Mischpotenzialbildung führt [59, 60]. In Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Methanollösung verringert sich dadurch das Ruhepotenzial der DMFC um 200–300 mV im Vergleich zur H_2-PEMFC. Die auftretenden Verluste durch Methanol-Crossover können bei Messung des CO_2 Gehalts in der Kathodenabluft in einen entsprechenden Verluststrom I_{cross} umgerechnet werden. In [61] wurde detailliert untersucht, wie die DMFC Leistung und der Methanol-Crossover von den Betriebsbedingungen (Temperatur, Kathodenluftstrom), den Elektrodenstrukturen sowie den Edelmetallbelegungen abhängen. Es wird beschrieben, wie die Faraday-Effizienz $\eta_{far} = I_{cross}/(I_{cross} + I_{cell})$ durch die Optimierung der Parameter erhöht werden kann. Eine höhere Betriebstemperatur der Zelle bewirkt beispielsweise eine Erhöhung des Crossovers, wohingegen eine höhere Stromdichte oder eine modifizierte Anodenstruktur eine Reduktion des Methanoldurchtritts bewirken.

Das Ziel vieler Untersuchungen ist deshalb die Entwicklung von MeOH-resistenten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion [58, 62–65]. Beim Einsatz solcher Katalysatoren würde Methanol auf der Kathodenseite aus der DMFC ausgetragen werden. Um Emissionsprobleme zu vermeiden, müsste das Methanol dann allerdings durch eine entsprechende katalytische Nachbehandlung entfernt werden [46]. Vorstellbar wäre beispielsweise auch eine Rückführung des Kathodenproduktwassers samt gelösten Methanol in den

Anodenkreislauf. Auf diese Weise könnte zusätzlich hochkonzentriertes Methanol bevorratet werden, das mit dem Kathodenwasser vor Eintritt in die Anode auf eine geeignete Brennstoffkonzentration verdünnt wird.

In anderen Forschungsarbeiten werden neue Materialien für Elektrolytmaterialien entwickelt, die einen geringeren Methanol-Crossover als Nafion® aufweisen [66–68].

2.5 Mikrobrennstoffzellenkonzepte

Aus der Literatur ist eine Vielzahl verschiedener Konzepte für kleine und portable Brennstoffzellen bekannt [12]. Mikrobrennstoffzellen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie sehr kleine, kompakte Abmessungen aufweisen und dementsprechend sehr niedrige Leistungen im mW- oder unteren Watt-Bereich besitzen. Meist werden diese Art von Brennstoffzellen als Ersatz von Batterien in kleinen, portablen Elektrogeräten diskutiert. Eine Mikrobrennstoffzelleneinheit besteht, um zu batterieanalogen Spannungen zu kommen, üblicherweise aus mehreren Einzelzellen, die auf unterschiedliche Weise angeordnet und aufgebaut sein können. Je nach Bauweise unterscheidet man die in Abb. 2.9 dargestellten bipolar oder planar aufgebauten Typen. Planare Anordnungen sind entweder „Substrat-basiert“ oder „Membran-basiert“.

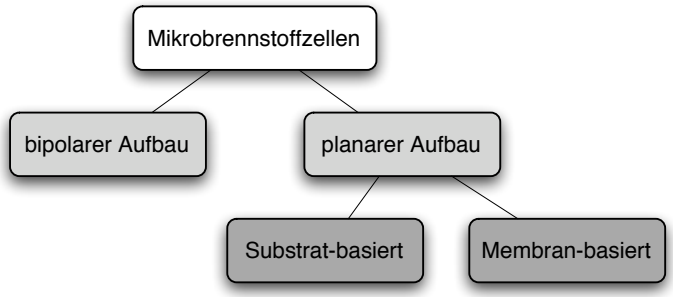


Abb. 2.9: Mögliche Konfigurationen von Mikrobrennstoffzellen.

2.5.1 Bipolarer Aufbau

Der bipolare Aufbau von Mikrobrennstoffzellen entspricht dem üblichen Aufbau der meisten Brennstoffzellen im höheren Leistungsbereich. Die einzelnen Zellen werden dabei, wie in Abb. 2.10 gezeigt, hintereinander angeordnet und über Bipolarplatten zwischen den entgegengesetzten Elektroden seriell verschaltet. Zwei Endplatten mit Stromabnehmern führen den Strom der Brennstoffzelle nach außen ab.

Durch Miniaturisierung der einzelnen Komponenten wird versucht, dieses Konzept auf Mikrobrennstoffzellen zu übertragen. Vorteilhaft ist, dass man dabei auf Komponenten und Materialien zurückgreifen kann, die sich bei größeren, leistungsstärkeren Brennstoffzellensystemen bewährt haben.

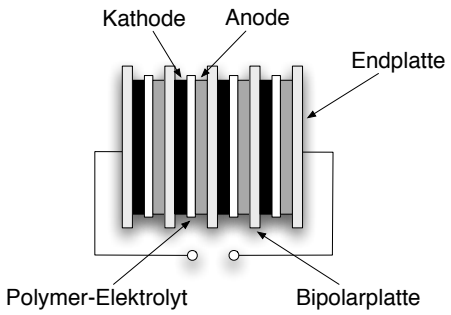


Abb. 2.10: Bipolarer Aufbau von Brennstoffzellen.

Andererseits fallen aber bestimmte Nachteile des bipolaren Aufbaus bei zunehmender Verkleinerung stärker ins Gewicht. Beispielsweise wird als Material für die Bipolarplatten meist Grafit verwendet. Grafitplatten sind jedoch aufwendig und kostenintensiv in der Herstellung und können aufgrund ihrer Sprödigkeit leicht zerbrechen. Die Bipolarplatten müssen deshalb vergleichsweise dick sein, um eine ausreichende mechanische Stabilität zu besitzen. Das Volumen und das Gewicht vergrößern sich überproportional durch die bipolare Bauweise mit Endplatten, Bipolarplatten und Zugankern, die den Stack zusammenhalten. Besonders bei kleinen Brennstoffzellen kommt es dadurch zu kleineren Leistungsdichten. Ein weiterer Nachteil ist der komplexe Aufbau aus vielen Einzelteilen, der die Miniaturisierung einschränkt. Beim bipolaren Aufbau liegen die Elektroden im Inneren des Stacks. Häufig sind deshalb zusätzliche Peripheriekomponenten wie z. B. Ventilatoren oder Pumpen notwendig, um an den Elektroden mit erzwungener Konvektion bzw. Anströmung eine ausreichende Reaktanden-Zufuhr bzw. -Abfuhr sicherzustellen [69, 70].

2.5.2 Planarer Aufbau

Planare Brennstoffzellen sind dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Zellen nebeneinander in einer Ebene angeordnet sind. Weil aufgrund dieser Bauweise die Möglichkeit besteht, dass die Elektroden ungehinderten Kontakt zu den Reaktionsmedien haben, ist ein Betrieb ohne zusätzliche Ventilatoren oder Pumpantriebe möglich. Dieses Zelldesign ermöglicht deshalb eine passive, selbst-atmende Betriebsweise der Brennstoffzellen. Ein weiterer Vorteil ist die flache Bauweise, die von der Form vergleichbar mit bestehenden Batterie- oder Akkusystemen ist.

Häufig findet man einen Membran-basierten Aufbau gemäß Abb. 2.11 a) vor. Bei diesen sog. „Streifenzellen“ befinden sich mehrere Einzelzellen in bestimmtem Abstand nebeneinander auf einer durchgehenden Polymer-Elektrolyt-Membran [71–73]. Definierte Zwischenräume verhindern elektrische Kurzschlüsse zweier benachbarter Elektroden. Die serielle Verschaltung erfolgt entweder über elektrische Kontaktierung durch die Membran im Bereich der Zwischenräume oder bei einem „Edge-collected-design“ über

seitliche, externe Verbindungen außerhalb der Zelle. Der Nachteil der ersten Möglichkeit ist, dass bei Stromdurchführung durch den Elektrolyten Dichtungsprobleme auftreten können. Bei externer, seitlicher Kontaktierung werden oft Techniken aus der Leiterplattenherstellung eingesetzt. Elektrisch leitfähige Platinen werden so strukturiert, dass sie gleichzeitig als Stromabnehmer und Medienverteiler dienen [74–76]. Unter ungünstigen Bedingungen können hohe iR-Verluste und Korrosionsprobleme an der Leiterplatte auftreten. Die Zellleistung kann beim Membran-basierten Konzept zudem durch interne Verlustströme beeinträchtigt werden, die aufgrund der durchgehenden Elektrolytverbindung zwischen benachbarten Zellen entstehen können [77].

Mikrobrennstoffzellen, die nach dem sog. „MEMS“-Prinzip (Micro-Electro-Mechanical-System) aufgebaut sind, machen sich Vorteile aus der Wafertechnologie zu Nutze [78–92]. Fertigungstechnologien wie Maskieren, Ätzen oder Sputtern werden genutzt, um miniaturisierte Substrate aus Silizium oder Aluminiumoxid-Wafern zu fertigen. Die Substrate besitzen wie in Abb. 2.11 b) dargestellt Kanäle zur Medienzufuhr bzw. -abfuhr und teilweise elektrisch leitfähige Beschichtungen zur Stromabnahme. Sie erfüllen damit gleichzeitig die Funktion der Bipolar- bzw. Endplatten und ersetzen teilweise die GDLs. Der Nachteil der MEMS-Technologie sind die hohen Herstellungskosten für Strukturen in der Größe, wie sie für Mikrobrennstoffzellen benötigt werden. Die geforderte Leistung einer Brennstoffzelle legt die Größe bzw. Zelloberfläche fest. Diese kann bei konstanter Leistungsdichte nicht beliebig verkleinert werden. Im Gegensatz zu z. B. Mikrosensoren, die mit der MEMS Technik hergestellt werden und bei denen die zunehmende Verkleinerung zu geringeren Kosten aber nicht zu einer Einschränkung der Funktion führt [93], ist dies bei Mikrobrennstoffzellen nicht möglich.

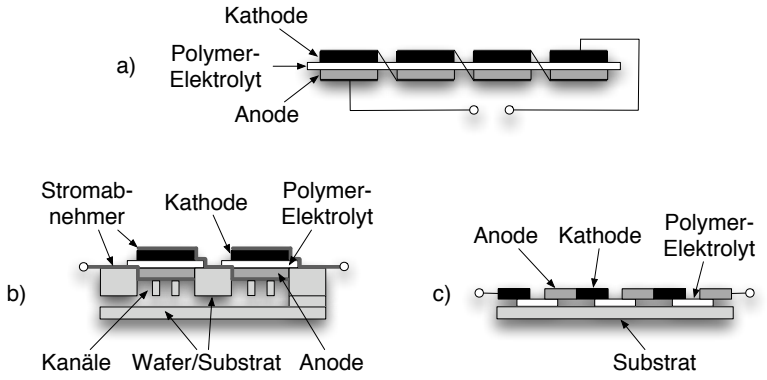


Abb. 2.11: Unterschiedliche Konfigurationen von planar aufgebauten Brennstoffzellen: a) Membran-basierte Streifenzelle, b) Substrat-basierte MEMS-Zelle, c) Substrat-basierte „Mixed-reactant-DMFC“.

Abb. 2.11 c) zeigt eine Substrat-basierte „Mixed-reactant-DMFC“. Brennstoff und Oxidationsmittel werden bei dieser planaren Zellanordnung gemischt und strömen gleichzeitig über die Elektroden. Diese Konfiguration hat grundsätzlich das Potenzial die Herstellungskosten erheblich zu reduzieren.

Wie theoretische Überlegungen zeigen, können eine höhere volumetrische Leistungsdichte bzw. eine höhere Brennstoffeffizienz erreicht werden [94–96]. Voraussetzung dafür sind jedoch selektive Katalysatoren, die z. B. Sauerstoff reduzieren, aber nicht sensitiv gegenüber Methanol sind und damit eine Mischpotenzialbildung verhindern. Die praktische Ausführbarkeit dieses Konzepts muss noch demonstriert werden.

3 Neuartiges Multi-Schichtstruktur-Konzept

3.1 Besondere Merkmale des neuen Konzepts

Bei der Entwicklung des neuen Konzepts standen folgende Kriterien im Vordergrund. Sie sind mit den Konfigurationen, die in Kapitel 2.5 beschrieben und aus der Literatur bekannt sind, nicht oder nur unzureichend realisierbar:

- in-situ Herstellung der gesamten MEA
- serielle Verschaltung einzelner MEAs direkt bei der Herstellung
- einfache Herstellungstechnologie, Automatisierbarkeit
- deutliche Kostenreduzierung bei der Herstellung
- einfacher Betrieb der Brennstoffzelle (Umgebungsbedingungen, keine Peripherie)

Die Elektroden von MEAs mit Polymer-Elektrolyt-Membranen setzen sich typischerweise aus bis zu drei Komponenten zusammen: einer Diffusionsschicht aus Grafitpapier oder Kohlefasergewebe (GDL) und einer Katalysatorschicht, die bei der fertigen Zelle in direktem Kontakt mit der Membran steht. Zusätzlich kann sich dazwischen eine weitere Schicht aus Grafit befinden, die als sog. „Mikrolage“ bzw. engl. „Microlayer“ als Kontaktschicht zwischen Diffusions- und Katalysatorschicht dient. Bei der konventionellen MEA-Herstellung werden vorgefertigte Membranen verwendet, die eine ausreichende mechanische Stabilität der MEA gewährleisten.

Zur MEA-Herstellung sind hauptsächlich zwei Methoden üblich [97, 98], die in Abb. 3.1 dargestellt sind. Ihr Unterschied liegt in der Abfolge der Herstellungsschritte. Beim „Substrat-Konzept“ werden die die einzelnen Schichten der Reihe nach auf die GDL aufgetragen, die aus einem grobporigen, elektrisch leitfähigem Material wie z. B. Kohlefasergewebe oder poröses Kohlepapier besteht. Beispielsweise wird zunächst eine Diffusionsschicht aus porösem Grafit (Microlayer) und danach die Katalysatorschicht aufgetragen. Anschließend wird die Elektroden-GDL-Einheit z. B. durch Heißverpressung mit der Elektrolytmembran verbunden [99, 100]. Beim „Membran-Konzept“

wird die Katalysator- und Diffusionsschicht direkt auf die Membran aufgebracht und erst anschließend der Kontakt zur GDL hergestellt. Letzteres erfolgt ebenfalls durch Heißverpressen oder erst durch den gemeinsamen Einbau mit der GDL in die Zelle [101–103].

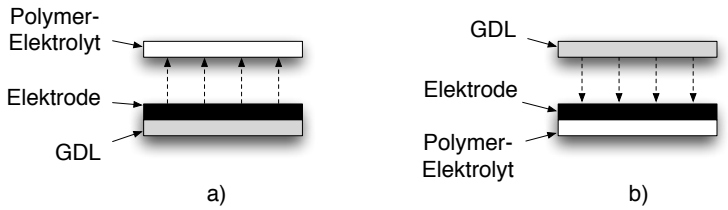


Abb. 3.1: Konventionelle Methoden zur MEA-Herstellung ohne optionale Diffusionsschicht (Microlayer): a) Substrat-Konzept, b) Membran-Konzept.

Das neue innovative Herstellungsverfahren unterscheidet sich in mehrfacher Weise vom Stand der Technik. Der Hauptunterschied zu herkömmlichen Konzepten besteht darin, dass die MEAs komplett in-situ auf einem porösen Trägersubstrat hergestellt werden. Abb. 3.2 zeigt die wesentlichen Herstellungsschritte des neuen Verfahrens. Der Aufbau der MEAs auf das poröse Trägersubstrat erfolgt schichtweise aus einer porösen Elektrodenschicht (Kathode), gefolgt von einer dichten Elektrolytschicht, die wiederum von einer porösen Elektrodenschicht (Anode) bedeckt ist. Jede Schicht wird aus spezifischen Tinten bzw. Suspensionen hergestellt, die mit unterschiedlichen oder der gleichen Technik aufgebracht werden können. Im neuen Konzept stellt die Elektrolytschicht damit nur eine der verschiedenen MEA-Funktionsschichten und nicht mehr das zentrale Element dar, auf das die MEA aufgebaut ist und das die MEA mechanisch stabilisiert. Das Trägersubstrat erfüllt im neuen Konzept die Stützfunktion, über das zugleich Zufuhr und Abfuhr der Reaktanden an die Elektrode auf dem Substrat erfolgen. Für die Herstellung von Einzelzellen kann das Trägersubstrat elektrisch leitfähig oder nicht leitfähig sein.

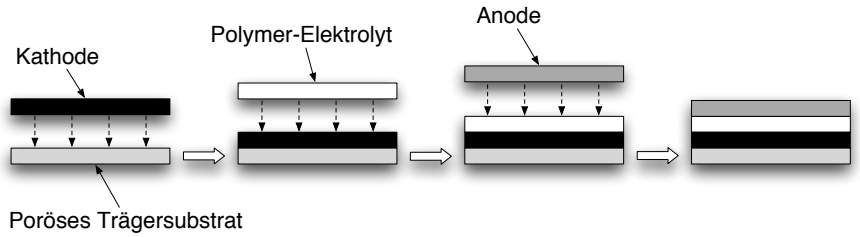


Abb. 3.2: Neuartiges Herstellungsverfahren der Multi-Schichtstruktur-Einheiten mit schichtweiser Aufbringung der funktionalen Schichten.

Der schichtartige Aufbau der kompletten MEAs auf einem porösen Trägersubstrat ermöglicht es, die zuvor genannten Kriterien zu erfüllen, die an das neue Herstellungsverfahren gestellt wurden. Vorteile gegenüber konventio-

nellen MEAs ergeben sich sowohl bezüglich Herstellung und Zelldesign wie auch bezüglich der Funktion der Schichten und des Brennstoffzellenbetriebs.

Mit dem neuen Konzept ist es im Gegensatz zu bisherigen Verfahren möglich, die gesamte MEA mit nur einer Herstellungstechnik auf einem geeigneten Substrat anzufertigen. Für die vorliegende Arbeit wurde ein Airbrush-Sprühverfahren angewendet, mit dem alle funktionalen Schichten der MEA hergestellt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Drucktechniken, wie z. B. Siebdruck. Beide Verfahren sind gängige Techniken und sind leicht automatisierbar, wodurch Kosten eingespart werden.

Das Multi-Schichtstruktur-Konzept ist äußerst flexibel, da Form und Größe der Zellfläche frei bestimmbar sind. Die Formgebung kann im Gegensatz zu dem klassischen Herstellungskonzept unabhängig von Abmessungen kommerziell erhältlicher Membranen erfolgen.

Durch das Trägersubstrat sind die funktionalen Schichten von mechanisch tragender Funktion und von ihrer elektrochemischen Funktion entkoppelt. Damit wird es möglich, die Strukturparameter beim neuen Konzept flexibler auszuwählen. Die Elektrolytschicht ohne mechanische Stützfunktion kann beispielsweise wesentlich dünner sein, wodurch Verluste bei der Protonenleitung reduziert werden. Voraussetzung ist jedoch, dass die Schicht dicht ist und die Mischpotenzialbildung durch einen höheren Methanol-Crossover den positiven Effekt der höheren Elektrolytleitfähigkeit nicht zunichte macht. Im Gegensatz zu kommerziellen Elektrolyt-Membranen, die normalerweise aus einem Polymertyp bestehen, erlaubt die neue Technik die einfache Kombination unterschiedlicher Polymer-Elektrolyt-Schichten oder die Zugabe von Füllstoffen. Es gibt in der Literatur Hinweise darauf, dass durch Kombination von unterschiedlichen Polymeren bzw. durch die Zugabe von Füllstoffen der Methanol-Crossover reduziert oder auch die Protonenleitfähigkeit erhöht werden kann [104–108]. Genauso einfach ist es möglich die Zusammensetzung innerhalb der funktionalen Schichten zu verändern und dadurch Schichten mit Gradienten herzustellen. Besonders die Elektroden können durch Variation des Katalysatorgehalts oder der Protonenleitfähigkeit von der Außenseite in Richtung Elektrolytmembran in ihrer Funktion optimiert werden.

Im folgenden Kapitel 3.2 wird gezeigt, dass das neue Konzept durch sein modulares Design sogar dazu geeignet ist, direkt bei der Herstellung der Einheit mehrere Einzelzellen seriell zu verschalten. Gegenüber bipolaren Anordnungen vereinfacht dies den Zellaufbau erheblich. Es wird erwartet, dass die integrierte serielle Verschaltung zusammen mit gängigen Techniken zur Schichtaufbringung zu deutlichen Kostenreduzierungen bei der Herstellung führt. Besonders vorteilhaft ist das Multi-Schichtstruktur-Konzept für die Herstellung von miniaturisierten Brennstoffzellen, deren Herstellung sich bei direkter serieller Verschaltung stark vereinfacht.

Die planare Anordnung der Zellen bei einer seriell verschalteten Einheit auf einem porösen Trägersubstrat ermöglicht den Betrieb bei Umgebungsbedingungen ohne weitere Peripheriekomponenten. Alle Elektroden sind leicht von außen zugänglich. Die Elektrode auf dem Trägermaterial arbeitet

dann z. B. als offene, selbstatmende Kathode, die durch das poröse Substrat mit Luft versorgt wird. Die Anode wird bei einer derartigen Betriebsweise mit Methanollösung versorgt, die sich direkt über der Elektrode in einem ausreichend großen Anodenraum befindet.

3.2 Aufbau eines seriell verschalteten Mehrzellers

Aus der Photovoltaik ist ein Verfahren bekannt, das mit einem ähnlichen Konzept zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen dient. Die einzelnen Solarzellen werden dabei durch Aufdampfen unterschiedlicher funktionaler Schichten auf ein Glassubstrat hergestellt und dabei direkt seriell verschaltet.

Das Konzept des schichtweisen MEA-Aufbaus ist diesem Verfahren zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen ähnlich. In modifizierter Form eignet sich deshalb das Prinzip für eine vergleichbare serielle Verschaltung mehrerer MEAs direkt bei der Herstellung. In Abb. 3.3 ist das grundlegende Prinzip einer seriell verschalteten Multi-Schichtstruktur-Einheit dargestellt. Einzel-MEAs werden nebeneinander auf einem porösen Trägersubstrat aufgebracht. Bei serieller Verschaltung in der Ebene darf das Substrat nicht elektrisch leitfähig sein. Die Anode einer Zelle wird direkt mit der Kathode der darauf folgenden Zelle in elektrischen Kontakt gebracht. Da keine durchgehende Elektrolytverbindung besteht, kommt es zu keinen Kurzschlussströmen innerhalb der Elektrolytschicht, wie dies bei Membran-basierten planaren Mikrobrennstoffzellen auftritt. Eine direkte serielle Verschaltung der MEAs bei der Herstellung hat das Potenzial, die Fabrikation von Brennstoffzelleneinheiten zusätzlich erheblich zu vereinfachen.

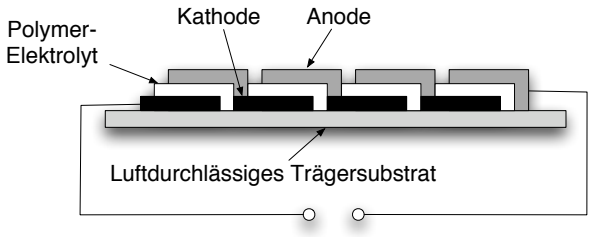


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Multi-Schichtstruktur-Konzepts.

Tab. 3.1 fasst die Vorteile des neuen Multi-Schichtstruktur-Konzepts zusammen.

Tab. 3.1: Vorteile des neuen Herstellungsverfahrens.

Herstellung & Design der MEAs	Funktion der Schichten & Brennstoffzellenbetrieb
• Herstellung mit nur einer Technik • automatisierte Herstellungsverfahren • hohe Flexibilität • modulares Design, serielle Verschaltung • einfache Miniaturisierung	• aktive Schichten ohne mechanisch tragende Funktion • Kombination unterschiedlicher Elektrolytschichten • Optimierung der Funktion durch gradierte Schichten • gute Kontrolle der Strukturparameter (z. B. Dicke) • Betrieb bei Umgebungsbedingungen, kein Druckverlust

4 Experimentelles

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit ist zu zeigen, ob und mit welchen Parametern es möglich ist, Brennstoffzellen durch einen schichtweisen Aufbau von porösen und dichten funktionalen Schichten herzustellen. Die MEAs setzen sich bei diesem neuen Herstellungskonzept aus drei wesentlichen Komponenten zusammen: Trägersubstrat, Elektroden und Polymer-Elektrolyt. Entsprechend wurden die einzelnen Bestandteile getrennt untersucht und im Hinblick auf die MEA-Herstellung optimiert. Abb. 4.1 zeigt im Überblick die Vorgehensweise zur Entwicklung des neuen Konzepts.

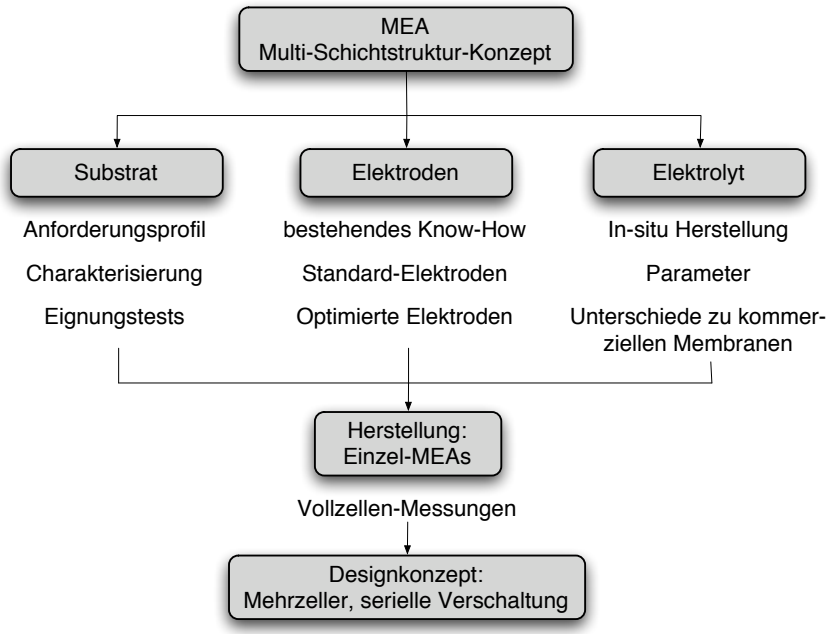


Abb. 4.1: Entwicklung des Multi-Schichtstruktur-Konzepts.

4.1 MEA-Herstellung mit dem Multi-Schichtstruktur-Konzept

Die einzelnen MEA-Schichten werden mittels Druckluft-Sprühverfahren (Airbrush) aufgebracht. Als Sprühpistole wird eine Gabbert Triplex mit 0,5 mm Düse verwendet. Die Pistole besitzt einen Dosierhebel, so dass die Sprühmenge genau dosiert werden kann. Der optimale Luftdruckbereich befindet sich je nach Sprühmedium zwischen 1–3 bar. Zunächst wird in

mehreren Schichten eine dünne, poröse Kathodenschicht auf den Träger gesprüht, bis die gewünschte Belegung erreicht ist. Anschließend wird mit der gleichen Technik eine für Methanol bzw. Luft undurchlässige Elektrolytschicht durch mehrere Sprühlagen aufgebracht. Zuletzt wird eine dünne, poröse Anodenschicht aufgesprüht. Zum Sprühen werden Katalysatortinten bzw. Elektrolytlösungen verwendet. Das Trägersubstrat liegt während des Aufsprühens aller Schichten eingespannt auf einer Heizplatte, deren Temperatur so eingestellt wird, dass es zu einer optimalen Verdampfung der Lösungsmittel kommt. Durch gravimetrische Kontrolle können die Belegung bzw. die Dicke der jeweiligen Schichten bei bekannter Sprühfläche und Tinten- bzw. Lösungszusammensetzung genau eingestellt werden. Mit diesem Verfahren konnten funktionsfähige Einzelzellen gefertigt werden. Die detaillierte Herstellung und genaue Herstellungsparameter werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.2 Korrosionsuntersuchungen leitfähiger Beschichtungen

Zur Verbesserung der Querleitfähigkeit im Bereich der Elektroden wurden zusätzliche elektrisch leitfähige Beschichtungen auf nicht leitfähigen Trägersubstraten untersucht. Als Beschichtung eignen sich nur sehr gut elektrisch leitfähige Materialien, die nach Aufbringung auf das Substrat sehr niedrige Schichtwiderstände ergeben und die unter Brennstoffzellenbedingungen eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Um die Beständigkeit dieser Beschichtungsmaterialien zu untersuchen, wurden Zyklovoltamogramme von unterschiedlich beschichteten porösen Trägersubstraten aufgenommen. Bei der Zyklovoltametrie (CV) wird der Probe ein sich zeitlich linear änderndes Potenzial aufgeprägt und der zugehörige Strom registriert. Der Strom gibt Auskunft über Redoxprozesse, wie beispielsweise die Korrosion der Materialien. Der durchfahrene Potenzialbereich schließt den Stabilitätsbereich wässriger Elektrolyten ein und überschreitet den Betriebsbereich der Brennstoffzelle. Der Potenzialdurchlauf beginnt beim Potenzial der Wasserstoffentwicklung (0 V vs. RHE), läuft bis zur oberen Grenze beim Potenzial der Sauerstoffentwicklung (1,2 V vs. RHE) und kehrt anschließend wieder zum Startwert zurück.

Abb. 4.2 zeigt den Aufbau der Messzelle für zyklovoltametrische Korrosionsuntersuchungen. Die Zelle besteht aus einem Probenhalter, einer Platin-Gegenelektrode und einer Quecksilber/Quecksilbersulfat Referenzelektrode. Die Testelektrode wird in ein kunststoffummanteltes Edelstahlgehäuse geschraubt. Sie besteht aus einem Grafitplättchen, vor dem sich das Trägersubstrat mit der zu untersuchenden leitfähigen Beschichtung befindet. Die Substratproben haben einen Durchmesser von 16 mm und werden vor dem Einbau in den Probenhalter aus dem beschichteten Trägersubstrat ausgestanzt. Im eingebauten Zustand ergibt sich eine offene Elektrodenfläche

von 1 cm^2. Bei Substraten, die durchgehend von der Vorder- zur Rückseite leitfähig sind, ist ein direkter elektrischer Kontakt zur Grafitelektrode vorhanden. Substrate, die nur oberflächlich auf einer Seite leitfähig beschichtet sind, werden mit der beschichteten Seite zur Referenzelektrode hin eingebaut. Ein zusätzliches dünnes, hochporöses Grafitvlies, das vor die offene Seite mit in den Probenhalter eingebaut wird, verbindet die Beschichtung elektrisch mit der hinter dem Substrat liegenden Grafitelektrode. Als Stromableiter von der Grafitelektrode nach außen dient ein Edelstahlstab, der durch ein Glasrohr vom Elektrolyten getrennt ist. Das Rohr wird mit einem O-Ring am Elektrodengehäuse abgedichtet.

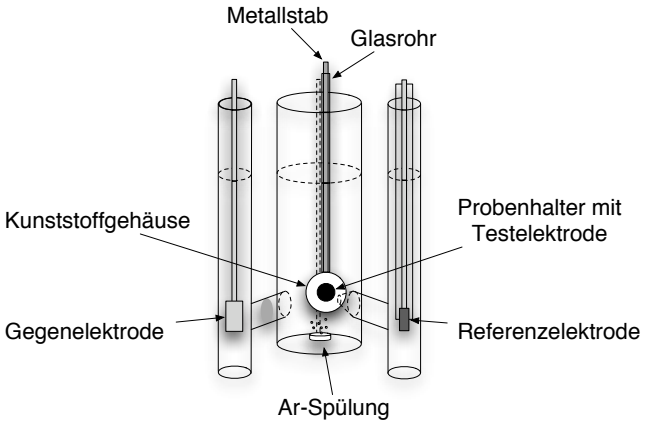


Abb. 4.2: Schema der Zyklovoltametrie Messzelle.

Alle angegebenen Stromdichten beziehen sich auf die offene geometrische Elektrodenfläche von 1 cm^2. Bei besputterten Proben stimmen tatsächliche Elektrodenfläche und offene geometrische Elektrodenoberfläche näherungsweise überein. Bei Substraten, die durchgehend von der Vorder- zur Rückseite galvanisch oder chemisch beschichtet sind, ist dies nicht der Fall. Da jedoch die tatsächliche Oberfläche, die vom Elektrolyt kontaktiert wird nicht bestimmt werden konnte, ist auch hier die Stromdichte auf die geometrische Oberfläche bezogen. Beim Vergleich der CVs ist dies zu beachten.

In der Einlaufphase können PEMFC sehr saures Abwasser mit $pH < 2$ erzeugen, das aufgrund von „Ausblutungen“ von Membrankomponenten oder Hilfsmitteln zur Membranherstellung entsteht. Während des Betriebs steigt der pH-Wert allmählich wieder bis pH 5 an. Durch Membranabbauprodukte kann es zudem zu einem Austrag von Halogeniden wie F^- oder Sulfaten im Spurenbereich kommen. Der Elektrolyt für die CV Korrosionsuntersuchungen bildet die Bedingungen einer realen Brennstoffzelle durch seine besondere Zusammensetzung nach. Er besteht aus einer 0,5 M K_2SO_4-Lösung, die mit 20 ppm KF versetzt sowie mit Zitronensäure auf pH 2 eingestellt wurde.

Vor den Messungen wird der Elektrolyt jeweils ca. 2 h mit Argon gespült, um gelösten Restsauerstoff zu entfernen. Dadurch wird verhindert, dass es zu einer Überlagerung der Stromsignale von Korrosionsprozessen und einer evtl. Sauerstoffreduktion kommt. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur

mit einer Zahner electric IM6 Electrochemical Workstation aufgenommen. Die Potenzialangaben sind auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) umgerechnet.

4.3 Bestimmung der Luftdurchlässigkeit von Substraten

Die Luftdurchlässigkeit ist eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Trägersubstrate. Sie hat entscheidenden Einfluss auf die Zufuhr und Abfuhr der Reaktanden zur bzw. von der Elektrode auf dem Substrat. Bei einer zu geringen Luftdurchlässigkeit kann es zu einer Stofftransportlimitierung kommen, die Auswirkungen auf die Leistung der Zelle hat. Mit den Messungen der Luftdurchlässigkeit wurde überprüft, ob die Substrate ausreichend luftdurchlässig sind und welchen Einfluss zusätzliche elektrisch leitfähige Substratbeschichtungen haben.

Die Apparatur zur Bestimmung der Luftdurchlässigkeit ist in Abb. 4.3 skizziert. Sie besteht aus einer zweiteiligen Halterung, in die runde Proben mit definierter Größe bzw. Durchströmfläche eingebaut werden können. Während der Messung strömt ein Gas durch die Proben, dessen Volumenstrom über einen Mass-Flow-Controller gesteuert wird. Über Drucksensoren in beiden Teilhälften der Halterung wird der Druckverlust über die eingebaute Probe registriert. Die Messungen können mit zwei verschiedenen Betriebsweisen durchgeführt werden. Entweder es wird ein definierter Druckverlust eingestellt und der entsprechende Volumenstrom registriert oder im umgekehrten Fall ein bestimmter Volumenstrom vorgegeben und der resultierende Druckverlust gemessen.

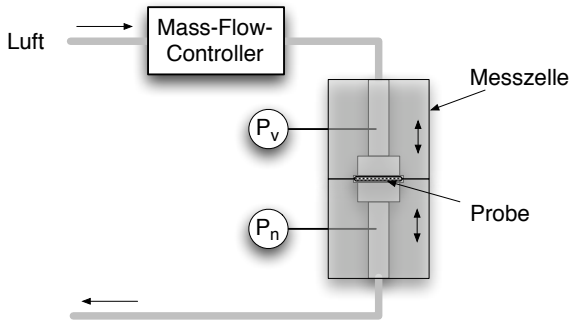


Abb. 4.3: Schema der Apparatur zur Bestimmung der Luftdurchlässigkeit von Substraten.

In der Filtertechnik ist eine Beziehung bekannt, die auch für die Durchströmung des porösen bzw. beschichteten Substrats herangezogen werden kann. Die sog. Gleichung von d'Arcy (Gleichung 4.1) leitet sich aus dem Gesetz von Hagen und Poiseulle ab und bildet die Grundlage aller Filterformeln. Sie gilt für konstante Schichtdicke und beschreibt die zeitliche Zunahme des

Filtratvolumens V, das durch eine poröse Schicht mit der Dicke s fließt. α ist dabei ein spezifischer Widerstand, der für das jeweilige Substrat bzw. für die Kombination Substrat und Beschichtung charakteristisch ist. Die zeitliche Zunahme des Filtratvolumens entspricht im vorliegenden Fall dem Volumenstrom durch das Substrat.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A \cdot \Delta p}{\eta \cdot \alpha \cdot s} \tag{4.1}$$

Über die experimentelle Bestimmung des spezifischen Widerstands α und die Diffusionsgesetze kann berechnet werden, ob die Luftdurchlässigkeit für die zu erwartende Leistung der Brennstoffzelle ausreichend ist.

4.4 Elektrolyttrocknungsversuche

Die Elektrolytschicht ist einer der wichtigsten und kritischsten Bestandteile des neuen Multi-Schichtstruktur-Konzepts. Ihre Protonenleitfähigkeit, mechanische Stabilität und Dichtheit bestimmen maßgeblich die Funktionalität und Leistung der MEAs. Es ist deshalb äußerst wichtig, dass diese Schichten hinsichtlich der zuvor genannten Kriterien sehr gute Eigenschaften aufweisen und nach Möglichkeit mit denen von kommerziellen Membranen vergleichbar sind. Zudem sollte die Elektrolytschicht mit hoher Reproduzierbarkeit in-situ auf der darunter liegenden Elektrode herstellbar sein.

In zahlreichen Veröffentlichungen wird beschrieben, wie aus flüssigen Ionomerlösungen – insbesondere aus Nafion® Lösungen – Membranen bzw. Filme hergestellt werden können [106, 109–111]. Übereinstimmend wird beschrieben, dass die Herstellung von Filmen aus Nafion® Lösungen mit guten mechanischen Eigenschaften schwierig ist. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen und mit speziellen Verfahren lassen sich Nafion® Filme herstellen, die nicht brüchig, spröde oder undicht sind.

Besonders die Art und Weise wie die Ionomerlösung getrocknet wird, hat signifikanten Einfluss auf die spätere Qualität der Polymerschicht [111,112]. Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Lösungsmittel in den Elektrolytlösungen spielt dabei neben der Zusammensetzung eine wichtige Rolle. Um die Herstellungsparameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Elektrolyt-Ionomerlösungen für das Multi-Schichtstruktur-Konzept zu optimieren, wurden eigene Trocknungsversuche durchgeführt. PC-gesteuert und über frei programmierbare Trocknungsprogramme wurde dabei das Trocknungsverhalten, z. B. der Gewichtsverlust bzw. der Trockenrückstand als Funktion der Zeit ermittelt. Bei optimal gewählter Lösungszusammensetzung und richtig gewählten Trocknungsparametern wurden Filme erhalten, die dicht, geschmeidig und mechanisch stabil sind.

Für diese Elektrolyttrocknungsversuche wurden Ionomerlösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung in einer Sartorius Trocknungswaage (Feuchtebestimmer MA100) definiert und mittels IR-Erwärmung getrocknet.

Die Vorgehensweise war dabei immer die gleiche: Zunächst wird die jeweilige Elektrolytlösung bei Raumtemperatur auf eine Substratprobe in der Trocknungswaage pipettiert bzw. gegossen. Direkt im Anschluss wird die Trocknung bzw. Messung gestartet und die Waage erhöht die Temperatur nach dem voreingestellten Trocknungsprogramm. Während der gesamten Trocknungsphase zeichnet die Waage fortlaufend den Gewichtsverlust auf. Diese Größe entspricht der zum jeweiligen Zeitpunkt entwichenen Menge an Lösungsmitteln bezogen auf das Gesamtgewicht der eingewogenen Elektrolytlösung. Die Trocknungsgeschwindigkeit v_{Tr} wird somit aus der Steigung des Gewichtsverlusts errechnet.

4.5 Messung der Elektrolytleitfähigkeit

Die Protonenleitfähigkeit der Polymer-Elektrolyten wird mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Als Messvorrichtung dient eine Zahner-elektrik IM6 Impedanzmessanlage zusammen mit einer selbstgebauten Messzelle, die schematisch in Abb. 4.4 dargestellt ist. Die Zelle besteht aus zwei vergoldeten, runden Elektroden mit 0,8 cm Durchmesser. Zur Messung werden passend ausgestanzte Membranproben zwischen diese Elektroden eingelegt und über eine Hebel-Feder-Vorrichtung unter definierter Kraft zusammengepresst und kontaktiert. Während der Impedanzmessung wird eine konstante definierte Temperatur eingestellt, da die Protonenleitfähigkeit nicht nur vom Feuchtigkeitsgrad sondern auch sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Die Temperierung erfolgt durch eine Glas-Heizmanschette außerhalb der Elektroden, die zum Einsetzen der Proben verschoben werden kann. Durch die Manschette fließt ein Thermalöl, dessen Temperatur über einen Thermostaten geregelt wird. Die eng anliegende Manschette sorgt gleichzeitig dafür, dass die Probe nicht austrocknen kann und die Feuchtigkeit der Membran erhalten bleibt. Alle Messungen werden bei 25°C durchgeführt. Kleine portable DMFCs mit geringer Leistung werden bevorzugt bei Raumtemperatur betrieben, da hierfür der Systemaufbau am einfachsten ist.

Vor der Leitfähigkeitsmessung werden aus jeder zu untersuchenden Probe mehrere runde Probenstücke mit 0,8 cm Durchmesser gestanzt. Anschließend lagern die Proben für mehrere Stunden in 25°C warmem vollentsalzten Wasser, bis sie vollständig mit Wasser gesättigt sind. Es ist wichtig, dass alle Proben gleich vorkonditioniert werden und vollständig hydratisiert sind, da die Leitfähigkeit wie zuvor beschrieben auch eine Funktion des Membranfeuchtigkeitsgehalts ist. Die eigentliche Messung erfolgt in Anlehnung an eine Vorgehensweise, die von Kerres et al. in [113] beschrieben ist. Die Membran wird dabei zusammen mit je einem runden Stück der gleichen Probe auf der Vorder- und Rückseite zwischen den Goldelektroden fixiert. Anschließend wird ein Impedanzspektrum innerhalb eines Frequenzbereichs von 3 kHz bis 2 Mhz aufgenommen. Die Leitfähigkeit wird aus dem Ohmschen Widerstand berechnet, der über einen Kurvenfit mit dem Ersatzschaltbild in Abb. 4.5 ermittelt wird. Die Impedanz besitzt genau bei der Frequenz rein Ohmsches

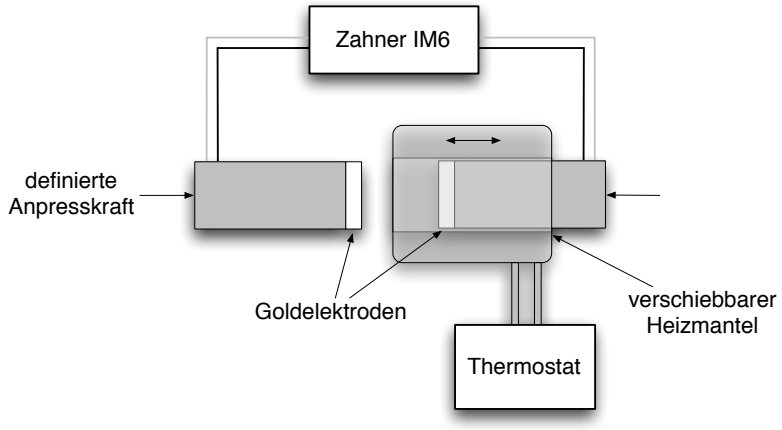


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Vorrichtung zur Messung der Polymer-Elektrolyt Protonenleitfähigkeit.

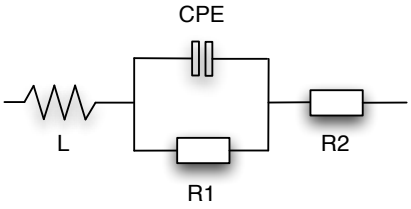


Abb. 4.5: Elektrisches Ersatzschaltbild (Modell) zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit. R2 stellt den Ohmschen Elektrolytwiderstand dar.

Verhalten, bei der die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung gleich Null ist.

Nach der Vermessung der drei hintereinander gelegten Membranen wird der Ohmsche Widerstand der beiden äußeren Membranen – also ohne die eigentliche zu untersuchende Membran – in der gleichen Weise nochmals bestimmt. Der Widerstand bzw. die Protonenleitfähigkeit der untersuchten Probe errechnen sich aus der Subtraktion der Ohmschen Widerstände der beiden Messungen mit zwei und drei Membranen. Von jeder Membranprobe wird der Mittelwert aus mindestens vier Messungen nach dieser Vorgehensweise gebildet. Die Methodik, mehrere Membranstücke gleichzeitig zu vermessen, führt zu genaueren Ergebnissen, da evtl. Einflüsse durch die Goldelektroden reduziert werden. Außerdem erhöhen sich durch die serielle Verschaltung die gemessenen Widerstände, so dass wegen kleinerer absoluter Fehler die einzelnen Widerstände genauer bestimmt werden können.

4.6 Bestimmung des Schichtwiderstands

Der Schichtwiderstand R_s beschreibt den Widerstand einer dimensionslosen, quadratischen Flächeneinheit und wird häufig zum Vergleich von elektrisch leitfähigen Beschichtungen oder Materialien verwendet. Der Dimensionslo-

sigkeit entsprechend gilt die Einheit [Ω/square] bzw. [Ω/□].

Zur Bestimmung von R_s wird mit einer 4-Elektroden-Anordnung nach Abb. 4.6 der Spannungsabfall U gemessen, der bei einem definierten Stromfluss I über die rechteckige Fläche B x L auftritt. Aus den beiden Größen U und I wird der absolute Widerstand R der Schicht nach dem Ohmschen Gesetz berechnet. Ein spezieller Probenhalter mit einer Kraftmessdose an der Messvorrichtung ermöglicht, dass die Proben mit einer definierten Kraft gegen die Goldelektroden gepresst werden. Damit ist gewährleistet, dass alle Proben unter den gleichen Kontaktierungsbedingungen vermessen werden.

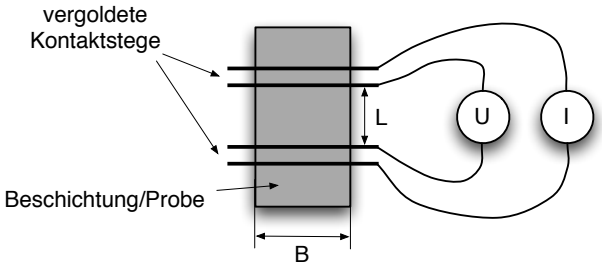


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Schichtwiderstand-Messung.

Ausgehend vom spezifischen Widerstand ρ leitet sich der Schichtwiderstand R_s nach Gleichung 4.2 und 4.3 unter der Annahme einer quadratischen Probe mit B = L und einer stromdurchflossenen Fläche A mit der der Schichthöhe h ab.

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} = \rho \cdot \frac{L}{B} \cdot \frac{1}{h} \tag{4.2}$$

$$\text{mit} \quad B = L \quad \rightarrow \quad R_s = \rho \cdot \frac{1}{h} \tag{4.3}$$

Bei nichtquadratischen Proben, aber bekannten Größen B und L bzw. R, kann man nach Gleichung 4.4 den Schichtwiderstand R_s für jede beliebige rechtwinklige Form bestimmen.

$$R_s = R \cdot \frac{B}{L} \quad \text{mit} \quad [R_s] = [\Omega/\square] \quad \text{bzw.} \quad [\Omega/\text{square}] \tag{4.4}$$

4.7 Messung von Strom-Spannungskennlinien

Das elektrochemische Verhalten der MEAs wurde durch Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien charakterisiert. Die Messungen erfolgten automatisiert durch ein BEATE System (Battery Analysing and Test Equipment), das vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) entwickelt wurde. Es besteht aus einem modular aufgebauten, mehrkanaligen

Potentiostaten, der an einen PC angeschlossen ist. Über eine Labview-basierte Software lassen sich definierte Testprozeduren schreiben, die das System selbstständig unter Aufzeichnung der Ergebnisse am Rechner ausführt.

Abb. 4.7 zeigt den Versuchsaufbau zur Messung der U-i Kennlinien. Die Methanollösung wird mit einer Schlauchpumpe im Kreislauf aus einem Vorratsbehälter in die Messzelle und zurück gepumpt. Im Behälter befindet sich so viel Methanollösung (mind. 400 ml), dass sich die Methanolkonzentration während der Versuchsdauer nicht merklich erniedrigt. Die Zelle befindet sich bei allen Messungen in horizontaler Lage.

Zur Erhöhung der Betriebstemperatur kann die Zelle indirekt über den Methanolkreislauf erwärmt werden. Der Schlauch für die Methanollösung wird dazu zwischen Pumpe und Zelleintritt durch ein temperiertes Wasserbad geführt, das die Methanollösung im Durchlaufverfahren auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

Vor der Aufnahme der Kennlinien werden die MEAs zwischen einer Anoden- und Kathodenplatte in eine Messzelle gemäß Abb. 4.8 eingebaut. Die Anode zeigt dabei nach oben und die Kathode nach unten. In beiden Platten befinden sich längliche Öffnungen, durch die die Reaktionsmedien zu den Elektroden strömen. Je nach Art der zu untersuchenden MEA werden die Elektroden unterschiedlich kontaktiert. Bei MEAs auf elektrisch leitfähigen Substraten, wie beispielsweise Grafitpapier, wird das Trägersubstrat direkt über die Kathodenplatte kontaktiert. Die Kathoden befinden sich bei allen hergestellten MEAs immer direkt auf dem Trägersubstrat und haben bei leitfähigen Substraten dadurch direkten elektrischen Kontakt zur Kathodenplatte. Bei Substraten, die nicht durchgehend durch das Trägermedium hindurch leitfähig sind, erfolgt die Kontaktierung seitlich auf der Substratoberseite. Die Kathode oder die evtl. zusätzlich vorhandene leitfähige Beschichtung steht in diesem Fall über den mit Elektrolyt beschichteten Bereich hinaus und wird mit Hilfe einer leitfähigen Edelstahlfolie kontaktiert. Diese Folie ist mit der Kathodenplatte elektrisch verbunden. Auf der Anodenseite wird zwischen Elektrode bzw. Katalysatorschicht und Anodenplatte ein Grafitpapier gelegt. Zusätzlich kann auch ein vergoldetes Edelstahlnetz zum Einsatz kommen.

Beim Einbau der MEAs in die Messzelle muss darauf geachtet werden, dass die Kathodenseite sicher gegen die Anodenseite abgedichtet wird. Ansonsten kommt es zur direkten Oxidation des Methanols auf der Kathode mit entsprechender Mischpotenzialbildung und Spannungserniedrigung. Durch die Öffnungen in der Kathodenplatte gelangt Luft konvektiv an die offene, selbstatmende Kathode. Nur bei einigen Versuchen wurde durch einen Ventilator unterhalb der Zelle ein erzwungener Luftstrom zugeführt.

Nach dem Einbau in trockenem Zustand werden die Zellen vor der erstmaligen Strombelastung definiert befeuchtet, um optimale und vergleichbare Brennstoffzellenbedingungen zu schaffen. Dazu wird die Zelle zunächst ca. zwei Stunden mit 0,8 M Methanollösung im Kreislauf gespült und der Verlauf des Ruhepotenzials aufgezeichnet. Mit zunehmender Befeuchtung der Zelle

steigt die Leerlaufspannung an. Anhand des Ruhespannungsverlaufs erkennt man, ob die Elektrolytschicht dicht bzw. ob die Zelle funktionsfähig ist. Dieses Phänomen wird später detailliert in Kapitel 8.1.1 beschrieben. Eine deutliche Unterschreitung des charakteristischen Potenzials von etwa 650–700 mV deutet auf einen Defekt der MEA hin. Die Ursachen dafür können z. B. eine Undichtigkeit des Elektrolyten oder ein elektrischer Kurzschluss der beiden Elektroden sein.

Während der Kennlinienmessung wird der Anodenraum mit ca. 20 ml/min Methanollösung gespült, wobei ständig Methanollösung über der Anode steht. CO_2, das aus der MeOH-Oxidation entsteht, wird mit der Methanollösung ausgetragen und im Methanolbehälter abgeschieden. Bei den geringen Leistungen der Versuchs-MEAs wird nur sehr wenig CO_2 erzeugt. Das gebildete CO_2 entweicht über eine Öffnung im Methanolbehälter, wodurch ein Druckaufbau im Anodenkreislauf vermieden wird.

Nach erfolgter Befeuchtung und Einstellung eines stationären Ruhepotenzials wird die quasistationäre Strom-Spannungskurve galvanostatisch von hohen zu niedrigen Stromdichten aufgezeichnet. Die jeweils eingestellte Stromdichte wird 3 min gehalten, bevor die Spannung registriert und zur nächsten kleineren Stromdichte umgeschaltet wird.

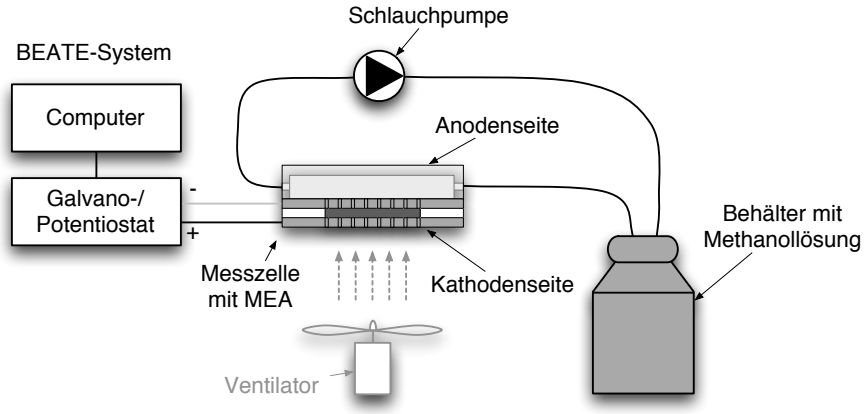


Abb. 4.7: Versuchsaufbau zur Messung der U-i Kennlinien (optional: Ventilator).

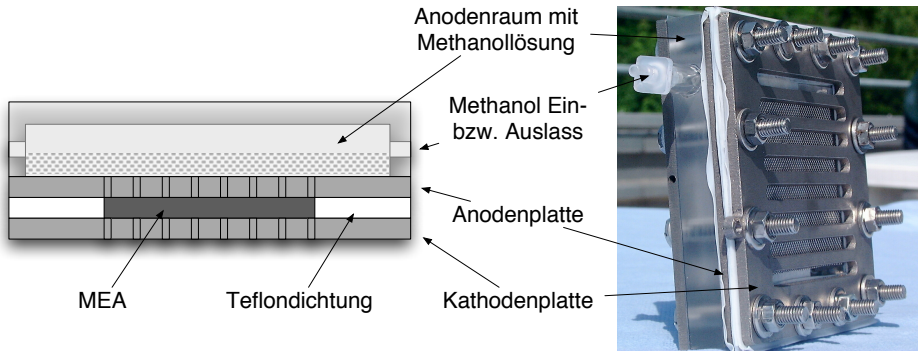


Abb. 4.8: Messzelle zur Aufnahme der U-i Kennlinien.

5 Trägersubstrate

5.1 Anforderungsprofil

Das Trägersubstrat bildet beim neuen Multi-Schichtstruktur-Konzept die Grundlage des gesamten Zellaufbaus. Daraus resultiert ein großer Einfluss auf die Beschaffenheit und Eigenschaften der darauf aufgebauten MEAs. Das Substrat sorgt für die mechanische Stabilität und beeinflusst durch seine Porosität, Oberflächenbeschaffenheit, elektrische Leitfähigkeit oder sein Benetzungsverhalten die Funktionen aller weiteren Schichten.

Im Gegensatz zu einer konventionellen Gasdiffusionslage bei Brennstoffzellen ist das Substrat im Multi-Schichtstruktur-Konzept von Beginn an Teil des MEA-Herstellungsprozesses. Dies bedeutet, dass das Substrat auch den chemischen und thermischen Belastungen ausgesetzt ist, die für die Herstellung der Elektroden und Polymer-Elektrolyt Schichten notwendig sind. Die Anforderungen an das Substrat ergeben sich deshalb zum einen aus dem Brennstoffzellenbetrieb und zum anderen auch aus dem Herstellungsprozess der MEAs. Abb. 5.1 fasst die maßgebenden Eigenschaften eines Trägersubstrats zusammen, die zum Aufbau von MEAs nach dem Multi-Schichtstruktur-Konzept notwendig sind.

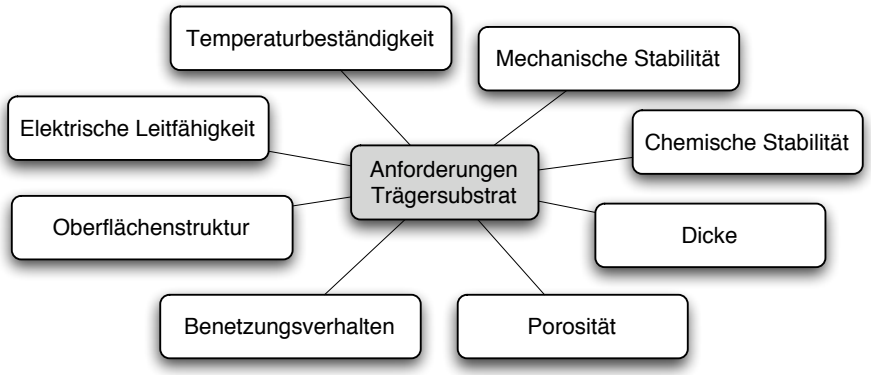


Abb. 5.1: Übersicht der maßgebenden Eigenschaften für Anforderungsprofil des Trägersubstrats beim Multi-Schichtstruktur-Konzept.

Eine der wichtigsten Funktionen des Substrats beim Brennstoffzellenbetrieb ist die Versorgung der Kathode mit Luft bzw. Sauerstoff. Das Trägersubstrat benötigt dazu eine ausreichende Porosität, um auch ohne angelegte Druckdifferenz oder zusätzliche Peripheriegeräte, wie z. B. Ventilatoren, einen ausreichenden Sauerstoffffluss durch das Substrat zu gewährleisteten.

Die Triebkraft ist bei einer selbstatmenden Kathode alleine die Konzentrationsdifferenz von Sauerstoff, die sich aufgrund des Sauerstoffverbrauchs zwischen der Kathode und der Umgebungsluft einstellt. Der stöchiometrisch notwendige Sauerstoffstrom bei einer bestimmten Stromdichte kann über das Faradaysche Gesetz (Gleichung 2.13) berechnet werden. Abb. 5.2 zeigt den notwendigen Sauerstoffvolumenstrom bei $\lambda = 1$ im Stromdichtebereich von 0–30 mA/cm^2, der für selbstatmende DMFCs bei Raumtemperatur im Luftbetrieb üblich ist. Selbst bei einer Zellspannung von 300 mV beträgt die Stromdichte für diese Betriebsart normalerweise unter 20 mA/cm^2. Der entsprechend benötigte Sauerstoffvolumenstrom beträgt dann nur etwa 0,08 ml/(min·cm^2) unter Standardbedingungen.

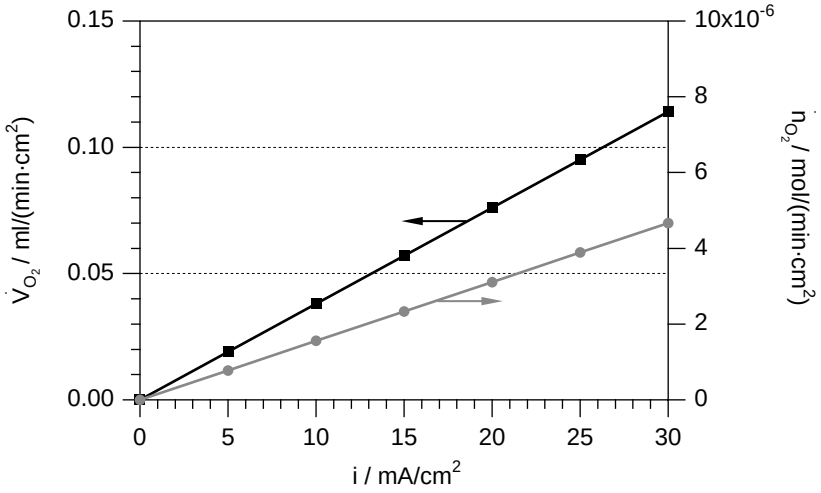


Abb. 5.2: Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf der DMFC für $\lambda = 1$ in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Der Diffusionsstrom von Sauerstoff kann durch das erste Ficksche Gesetz unter Anwendung eines effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Dies gilt für die Annahme, dass Luftsauerstoff nur durch reine Ficksche Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten zwischen Umgebungsluft und der Kathodenoberfläche durch das poröse Substrat strömt. Bei der Übertragung des Fickschen Gesetzes auf poröse Medien ist zu beachten, dass die Fläche der Porenöffnungen nur einen bestimmten Anteil ε_p der äußeren Gesamtfläche des porösen Substrats beträgt. Außerdem haben die Poren keine ideale Zylinderform sondern unregelmäßige Gestalt bzw. sind darüber hinaus labyrinthartig verknüpft. Diese Abweichung wird durch einen Labyrinthfaktor $1/\tau$ berücksichtigt, bei dem τ den sog. Tortuositätsfaktor darstellt. Für den flächenbezogenen Diffusionsstrom von Sauerstoff gilt dann Gleichung 5.1.

$$\dot{n}_{O_2} = -\frac{\varepsilon_p}{\tau} \cdot D_\alpha \cdot \frac{dc_{O_2}}{dx} = -D_\alpha^e \cdot \frac{dc_{O_2}}{dx} \tag{5.1}$$

D_α ist der binäre molekulare Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Luft und D_α^e der entsprechende effektive Diffusionskoeffizient. Für ε_p wird vereinfachend angenommen, dass diese Größe der Porosität des Substrats entspricht. Die komplexe und stark unterschiedliche Porenstruktur macht eine Berechnung von τ unmöglich. Deshalb ist es normalerweise notwendig, den Wert experimentell zu ermitteln. Für die Abschätzung der Durchlässigkeit für Luftsauerstoff wird mit einem Literaturwert von 1,5 gerechnet [114]. Bei bekannter Porosität und Dicke eines Substrats kann somit berechnet werden, ob entsprechend der Stöchiometrie genügend Luftsauerstoff an die Elektrode diffundiert. Unter Berücksichtigung von Diffusionsströmen entgegen der Sauerstoffdiffusion zur Elektrode z. B. durch den Abtransport von Produktwasser und eines gewissen Luftüberschusses, sollte die minimale Luftdurchlässigkeit des Substrats mindestens 0,5–5 $\mathrm{ml/(min \cdot cm^2)}$ betragen.

Aus dem Herstellungsprozess der MEAs nach dem neuen Konzept ergeben sich besondere Anforderungen an das Substrat hinsichtlich chemischer, mechanischer und thermischer Stabilität sowie bezüglich der Oberflächeneigenschaften und des Benetzungsverhaltens.

Nach Aufbringung der Elektrolytschicht ist es je nach Herstellungsmethode notwendig, den Elektrolyten erneut in die Protonenform zu überführen oder durch Entfernung von Fremdionen wieder die volle Leitfähigkeit herzustellen. Dieser Umwandlungs- bzw. Reinigungsschritt erfordert eine Behandlung in verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure. Das Trägersubstrat ist während der Rückprotonierung kurzzeitig für etwa eine Stunde 0,5 M bis 2 M H_2SO_4 oder HNO_3 bei max. 100°C ausgesetzt und muss diesen Bedingungen Stand halten. Ferner ist es notwendig, dass das Trägermaterial beständig gegen Hydrolyse und Methanol ist. Zur Entfernung von Säureresten wird die MEA nach der Rückprotonierung eine Stunde in Wasser bei max. 100°C gereinigt. Während des Brennstoffzellenbetriebs ist das Substrat außerdem dauerhaft geringen Mengen von Produktwasser oder Wasser durch Crossover bei der Betriebstemperatur der Zelle ausgesetzt. In Abhängigkeit vom Brennstoffzellenaufbau kann das Substrat direkt oder ebenfalls über Crossover mit ca. 3–5%-iger MeOH-Brennstofflösung in Kontakt kommen. Zusätzlich sollte das Substrat möglichst resistent gegenüber organischen Lösungsmitteln sein. In den Suspensionen bzw. Tinten für die funktionalen Schichten – insbesondere der Elektrolytschicht – können u. a. Aceton, Dimethylsulfoxid (DMSO) oder N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) enthalten sein. Diese Lösungsmittel erleichtern die Herstellung der Schichten und verbessern deren spätere Eigenschaften. Zwar verdampfen die Lösungsmittel überwiegend sehr schnell während des Herstellungsprozesses, dennoch können sie teilweise in Kontakt mit dem Trägermaterial kommen.

Die mechanische Stabilität des Trägermaterials hat einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der aufgebrachten MEAs. Das Substrat darf sich beim Aufbringen der Schichten nicht dehnen, sollte nicht quellen und auch bei Feuchtigkeit und höherer Temperatur formstabil bleiben. Insbesondere bei Verwendung von Nafion® als Elektrolytmaterial ist die mechanische

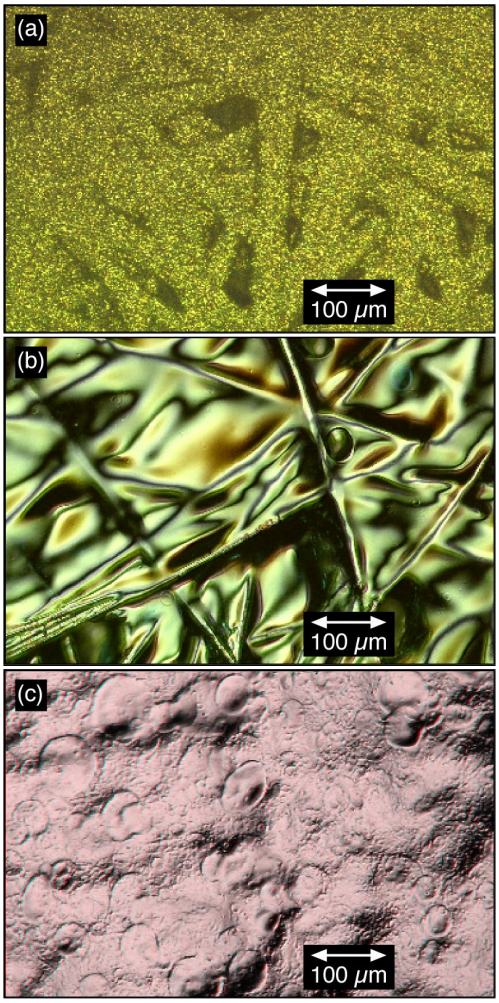
Stabilität des Substrats äußerst wichtig. Bei Befeuchtung beginnt die Nafion® Schicht stark zu quellen und kann bei ungenügender Stabilität das gesamte Trägersubstrat deformieren. Es besteht die Gefahr, dass bereits aufgebrachte Schichten delaminieren oder dass das Substrat aufreißt. Zum einen kann dies bei der Herstellung der MEAs passieren, wenn weitere funktionale Schichten mit wässrigen Lösungen oder Suspensionen auf bereits getrocknete Nafion® Schichten aufgebracht werden. Zum anderen kann es auch beim späteren Betrieb dazu kommen, wenn die MEA in Kontakt mit der wässrigen MeOH-Lösung gerät. Das Substrat sollte deshalb möglichst steif und selbsttragend sein, um alle Schichten mechanisch ausreichend zu stützen und das Substrat vor Beschädigung zu schützen. Eine minimale Biegesteifigkeit von ca. 40 MPa und ein minimales Biege-E-Modul von ungefähr 9800 MPa wie bei Toray Papier TGP-H-120 sind vorteilhaft.

Um zu verhindern, dass sich die aufgebrachte Elektrolytschicht wieder auflöst, wird die gesamte MEA nach Herstellung der Elektrolytschicht unter Überschreitung des Glasübergangspunkts getempert. Je nach Elektrolytmaterial und Ionenform ist dazu eine Behandlung bei Temperaturen bis zu 180°C für etwa zwei Stunden notwendig. Während dieses Temperprozesses verdampfen auch Reste von höhersiedenen organischen Lösungsmitteln, die sich noch in der Polymerschicht befinden können. Um das Substratmaterial während dieses Herstellungsschritts nicht zu beschädigen, ist eine entsprechend hohe Temperaturbeständigkeit Voraussetzung.

Für eine serielle Verschaltung mehrerer MEAs auf dem Substrat darf das Trägermaterial elektrisch nicht leitfähig sein, weil es sonst zu einem Kurzschluss der Elektroden kommen würde. Der Nachteil dieser Anordnung ist die aufwendigere Elektrodenkontaktierung, da nicht einfach wie bei leitfähigen Substraten über die Trägerrückseite kontaktiert werden kann. Bei isolierenden Materialien ist nur eine seitliche Kontaktierung auf der Substratoberfläche außerhalb der Elektrolytmembran möglich. Sollen nur Einzelzellen hergestellt werden, ist es vorteilhaft, ein leitfähiges Substrat zu verwenden. Bei einer direkten Kontaktierung der Elektrode über die Substratrückseite werden außerdem Spannungsverluste durch kürzere Stromwege vermieden.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für Trägersubstrate ist die Oberflächenstruktur, wobei die Oberfläche möglichst glatt sein sollte. Häufig erweisen sich Substrate aufgrund ihrer übrigen Eigenschaften als passend, können jedoch wegen ihrer zu hohen Rauigkeit nicht verwendet werden. Wie aus den optischen Mikroskopaufnahmen in Abb. 5.3 zu erkennen ist, hat die Beschaffenheit der Substratoberfläche große Auswirkung auf die Aufbringung und die Eigenschaften der Schichten. Selbst bei Toray Papier TGP-H-120, das mit dem bloßen Auge betrachtet glatt erscheint, ist die Oberfläche unter dem Mikroskop sehr rau bzw. offenporig strukturiert. Beim Aufbringen der Kathodenschicht auf den Träger geht ein Teil des Edelmetallkatalysators in den Faserzwischenräumen bzw. der inneren Substratstruktur verloren und ist damit für die elektrochemischen Reaktionen nicht mehr zugänglich. Auch die

Herstellung eines dünnen, glatten, dichten und homogenen Elektrolytfilms ist auf einer rauen Oberfläche schwierig. Die Beschichtung des rauen Substrats mit einem Microlayer ermöglicht es eine glatte Oberfläche zu erzielen, z. B. durch eine aufgebrachte poröse Grafitschicht.



Das Bild zeigt ein Substrat aus Toray Papier, das mit 6,4 mg/cm^2 Katalysator beschichtet wurde. Obwohl die Belegung sehr hoch ist, sind nicht alle Faserzwischenräume bedeckt. Diese zerklüftete Oberfläche erschwert die Aufbringung einer glatten, dichten Elektrolytschicht.

Am Rand der MEAs wird der Elektrolyt direkt auf das Substrat gesprüht. Um dichte Randbereiche zu erreichen sollte die Substratoberfläche möglichst glatt und gleichmäßig sein.

Selbst bei einer komplett mit Elektrolyt bedeckten Kathodenschicht sind inhomogene Bereiche vorhanden und die Oberfläche des darunter liegenden Trägermaterials zeichnet sich ab.

Abb. 5.3: Verschiedene Stadien der Substratbeschichtung.

Die Dicke des Substrats hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Leistung der Zellen solange eine ausreichende Luftdurchlässigkeit und kompakte Abmessungen der gesamten Brennstoffzelleneinheit erhalten bleiben. Es gilt daher einen Kompromiss zwischen „so dünn wie möglich“ für eine gute Luftdurchlässigkeit und „so dick wie nötig“ für eine ausreichende mechanische Stabilität zu finden. Geeignete Dicken liegen je nach mechanischer Stabilität des Substrats zwischen etwa 0,3 mm und 2 mm. Ähnlich wie bei GDLs von konventionellen Brennstoffzellen ist allerdings zu beachten, dass die Dicke des Substrats Auswirkungen auf das Wassermanagement der Zelle haben kann. Je nach Beschaffenheit des Substrats kann ein Austrocknen oder Überfluten der MEA begünstigt werden.

Eine geringe Benetzbarkeit bzw. eine entsprechende Hydrophobität des Substrats verhindern, dass die zur Schichtenherstellung aufgebrachten Sus-

pensionen und Lösungen vor der Trocknung auf dem Substrat verlaufen. Damit ist die Beschichtung definierter, klar abgegrenzter Bereiche auf der Substratoberfläche gewährleistet. Gleichzeitig wird einer Überflutung des Substrats im Betrieb entgegengewirkt, weil Produktionswasser leichter aus hydrophoben Substraten ausgetragen wird.

In Tab. 5.1 sind alle wichtigen Substrateigenschaften und Anforderungsdetails zusammengefasst.

Tab. 5.1: Detailliertes Anforderungsprofil an das Trägersubstrat.

Eigenschaften	Anforderungsdetails
Porosität	• hochporös und mediendurchlässig
	• mind. 0,5–5 ml/(min·cm^2) konvektiver Luftdurchfluss (aufgrund von Konzentrationsgradienten, ohne angelegte Druckdifferenz)
Chemische Stabilität	• bis zu 1 h in 0,5 M bis max. 2 M H_2SO_4 oder HNO_3 bei max. 100°C
	• bis zu 1 h in H_2O bei max. 100°C, dauerhaft geringe Mengen H_2O bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle
	• dauerhaft max. 5%-ige MeOH-Lösung
	• kurzzeitig DMSO (Dimethylsulfoxid), NMP (N-Methyl-Pyrrolidon), Aceton oder andere organische Lösungsmittel
Mechanische Stabilität	• kein Dehnen, Quellen insbesondere bei höherer Temperatur oder Feuchtigkeit
	• steif, selbsttragend, hohe Reißfestigkeit
	• Biegesteifigkeit: ca. 40 MPa oder höher
	• Biege-E-Modul: ca. 9800 MPa oder höher
Temperaturbeständigkeit	• bis ca. 180°C in Luft, max. ca. 2 h
Elektrische Leitfähigkeit	• Nicht-Leitfähigkeit bei serieller Verschaltung von Zellen in der Ebene
	• hohe Leitfähigkeit bei Einzelzellen zur Reduzierung von Ohmschen Verlusten und einfacher rückseitiger Kontaktierung
Oberflächenstruktur	• möglichst glatte Oberfläche (nach Möglichkeit glatter als Toray TGP-H-120)
	• evtl. Microlayer zur Verringerung der Oberflächenrauigkeit
Dicke	• möglichst dünn für hohe Luftdurchlässigkeit aber ausreichend dick für mechanische Stabilität
	• ca. 0,3–2 mm
Benetzungsverhalten	• geringe Benetzbarkeit bzw. hohe Hydrophobität

5.2 Auswahl und Bewertung verschiedener Substrate

Mit Hilfe des Anforderungsprofils wurde eine Vielzahl verschiedener potentieller Substrate auf ihre Eignung für das Multi-Schichtstruktur-Konzept untersucht. Im folgenden werden verschiedene technische Substrate mit ihren Vor- und Nachteilen als Substratmaterial beschrieben und bewertet.

5.2.1 Grafitpapiere

In konventionellen Brennstoffzellen kommen häufig Grafitpapiere oder -filze als Gas-Diffusions-Lagen zum Einsatz. Grafit ist sehr gut temperatur- und chemikalienbeständig und die Materialien besitzen aufgrund ihrer hohen Porosität üblicherweise eine hervorragende Mediendurchlässigkeit. Auch die mechanische Stabilität ist zumindest bei den dickeren Substraten ausreichend. Grafitsubstrate mit einer zusätzlichen mikroporösen Carbonschicht bzw. einem Microlayer zeichnen sich zudem durch eine sehr glatte, gleichmäßige Oberfläche aus. Für das Multi-Schichtstruktur-Konzept sind derartige GDLs besonders vorteilhaft, da sich die funktionalen Schichten, wie z. B. die Kathode oder insbesondere die Elektrolytschicht, deutlich leichter und qualitativ hochwertiger auf ein glattes Substrat aufbringen lassen. Die Carbonschicht verhindert, dass Katalysatorpartikel in das Substratinnere gelangen. Dadurch wird vermieden, dass Partikel elektrochemisch unzugänglich bleiben, z. B. durch eine fehlende Anbindung an die Elektrolytmembran über Elektrolytbrücken.

Der Nachteil von Grafitpapieren und -filzen ist, dass sie nicht für eine serielle Verschaltung mehrerer nebeneinander auf dem Substrat liegender Zellen nach dem Multi-Schichtstruktur-Konzept geeignet sind. Aufgrund ihrer Leitfähigkeit würde es zu einem elektrischen Kurzschluss aller Elektroden kommen, die direkt mit dem Grafitpapier in Kontakt sind. Auf leitfähigen Substraten können deshalb nur Einzelzeller aufgebaut werden. Eine serielle Verschaltung könnte dann jedoch extern durch nachträgliche Verschaltung einzelner MEAs erfolgen. Ebenfalls möglich wäre, die Leitfähigkeit des Substrats gezielt an bestimmten Stellen zu unterbrechen, ohne das Substrat in einzelne Stücke zu zerteilen. Beides ist mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden und steht dem Ziel nach Vereinfachung des Herstellungsverfahrens entgegen.

Dennoch wurden die in Tab. 5.2 aufgeführten Grafitpapiere Toray TGP-H-120 und SGL-10BB Sigracet® (Microlayer) zum Aufbau von Einzelzellern untersucht. Die Leistung und Funktionsweise von MEAs, die mit diesen Substraten nach dem neuen Konzept aufgebaut wurden, können sehr gut mit konventionell aufgebauten Zellen mit den gleichen GDL Materialien verglichen werden. Dies ermöglicht eine direkte Beurteilung der Leistungsfähigkeit des neuen Konzepts im Vergleich zu konventionell aufgebauten MEAs.

Tab. 5.2: Untersuchte Grafitpapiere.

Eigenschaften von Grafitpapieren	
Typ	• *Toray* Grafitpapier TGP-H-120
	• *SGL*-10BB Sigracet® (Microlayer)
Vorteile	• sehr gute Luftdurchlässigkeit
	• hervorragende Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit
	• mit Microlayer: sehr glatte Oberfläche
	• ausreichende mechanische Stabilität
Nachteile	• elektrische Leitfähigkeit verhindert serielle Verschaltung mehrerer Zellen auf dem Substrat

5.2.2 Filtermaterialien

Materialien, die zu Filtrationszwecken eingesetzt werden, haben oftmals erhöhte Anforderungen bezüglich chemischer und thermischer Beständigkeit zu erfüllen. Eine Vielzahl unterschiedlicher Filtersubstrate wurde deshalb auf die Eignung als Trägermaterial für das Multi-Schichtstruktur-Konzept untersucht. Dazu gehören weiche Materialien wie Filterpapiere, Glasfaserfilter oder poröse PTFE-Membranen und feste Materialien wie Glasfritten, Polyethylen (PE) Filter und poröse Keramiken. Beide Materialtypen besitzen je nach Werkstoff eine für die Bedingungen dieser Anwendung gute bis sehr gute thermische und chemische Beständigkeit sowie weitere spezifische Vorteile, die in Tab. 5.3 und Tab. 5.4 aufgelistet sind. Insgesamt überwiegen jedoch die Nachteile, so dass diese Materialien nicht als Substrat für einen schichtweisen Brennstoffzellenaufbau geeignet sind.

Der größte Nachteil der weichen Materialien ist die mechanische Instabilität. Filterpapiere, Glasfaserfilter und die untersuchten PEEK-Membranen besitzen eine geringe Reißfestigkeit, deformieren sich bei höheren Temperaturen oder Feuchtigkeit und haben eine große Saugfähigkeit bzw. Benetzbarkeit. Letzteres führt dazu, dass v. a. die erste Katalysatorschicht auf dem Substrat nicht definiert und lokal begrenzt aufgebracht werden kann. Stattdessen sickert sie in das Substrat ein oder verwischt.

Chemisch und thermisch resistente mikroporöse PTFE- oder PEEK-Membranen können jedoch dann ein sehr interessantes Trägermaterial sein, wenn neue Methoden oder Materialien zur Herstellung der Elektrolytschicht entwickelt werden, die nicht zur Deformation des Substrats oder zum Quellen der Schicht führen. Mikroporöse Materialien sind durch eine besonders glatte Oberfläche gekennzeichnet, die ideal für die Aufbringung der funktionalen Schichten ist. Voraussetzung ist jedoch, dass die Porenweite ausreichend groß

ist, um den Sauerstoffantransport bzw. den Produktwasserabtransport nicht zu behindern. Mit keinen der in dieser Arbeit untersuchten mikroporösen weichen Filtermaterialien konnten aufgrund mechanischer Probleme und zu geringer Luftdurchlässigkeit funktionsfähige MEAs hergestellt werden.

Im Gegensatz dazu erweist sich die hohe mechanische Stabilität der festen Filtermaterialien als vorteilhaft. Das größten Nachteile dieser Substrate sind jedoch, dass sie aufgrund geringerer Porosität eine zu niedrige Luftdurchlässigkeit haben, die Oberfläche zu rau ist oder dass sie spröde, sehr dick und sehr schwer sind. Im Vergleich zu dünneren Substraten aus dem selben Material sind sie meist auch deutlich teuerer.

Tab. 5.3: Untersuchte weiche Filtermaterialien.

Eigenschaften von weichen Filtermaterialien	
Typ	• *Macherey-Nagel* MN 617 Filterpapier
	• *Schleicher&Schuell* Glasfaserfilter GF51
	• *Gore* PTFE-Membran 1 μm Porenweite
	• *ITV (Institut f. Textil- u. Verfahrenstechnik Denkendorf)* mikroporöse, integralasymmetrische PEEK-Membranen
Vorteile	• sehr hohe Luftdurchlässigkeit (Ausnahme: PTFE- und PEEK-Membranen)
	• gute Temperaturbeständigkeit und chemische Stabilität
	• vergleichsweise glatte Oberfläche, lässt sich teilweise durch mechanische Behandlung (Druck) zusätzlich glätten
	• elektrisch nicht leitfähig
	• Aufbringung gut haftender, glatter Kathodenschichten meist möglich
Nachteile	• mechanische Instabilität, geringe Reißfestigkeit (v. a. Glasfaser- und Filterpapiere können durch Quellungs- und Dehnungskräfte des Elektrolyten reißen), ungenügende Steifheit, Wellenbildung bei höherer Temperatur
	• Saugfähigkeit bzw. Benetzbarkeit mancher Filter führt zu Ein- oder Durchsickern der Kathoden- bzw. Elektrolytlösungen
	• starke Deformation des Trägers v. a. verursacht durch Verformung der Elektrolytschicht, z. B. bei Befeuchtung
	• Aufweichen und Zersetzung des Faserverbundes bei Faserfiltern (Papier, Glasfaser) während der Rückprotonierung

Tab. 5.4: Untersuchte feste Filtermaterialien.

Eigenschaften von festen Filtermaterialien	
Typ	• *Duran* Glasfritte (Nr. 3)
	• *ROBU* VitraPor Glasfilterplatte (Nr. 3)
	• *KIK Kunststoff-Technik* Polyethylen (PE) Filterplatten
	• *Porvair* GPM poröse Keramik (Al_2O_3/ZrO_2), 30% Dichte, 10 μm Porosität
	• *Rauschert* verschiedene poröse Keramiken
Vorteile	• sehr gute mechanische Stabilität
	• sehr hohe Temperaturbeständigkeit (außer PE-Filter) und ausreichende chemische Stabilität
	• elektrisch nicht leitfähig
Nachteile	• geringere Luftdurchlässigkeit, wegen höherer Dicke und geringerer Porosität
	• hohe Oberflächenrauigkeit, Unebenheiten, Defekte in der Oberfläche
	• teilweise hohe Saugfähigkeit bzw. Benetzbarkeit
	• kleine Dehnungskoeffizienten bzw. Sprödigkeit der Keramiken führen zum Bruch des Elektrolyten oder des Substrats
	• aufwendigere Bearbeitung (Zuschnitt, Bruchgefahr)
	• höheres Gewicht
	• teuerer als dünnere Substrate aus dem selben Material

5.2.3 Filz- und Vliesstoffe

Filz- und Vliesstoffe werden für zahlreiche industrielle Anwendungen gefertigt. Häufig werden diese Materialien unter aggressiven Bedingungen oder höherer Temperatur als Dämmmaterial, zu Separationszwecken oder zur Abscheidung von Feststoffpartikeln in Gasströmen eingesetzt. Folgende Materialien in Tab. 5.5 wurden auf die Einsatzfähigkeit als Substratmaterial für schichtweise aufgebaute Brennstoffzellen hin untersucht. Dazu gehören Separator- bzw. Gasdiffusionsvliese für Batterien sowie andere Vliese bzw. Filze aus Polyacrylnitril (PAN), Polyphenylensulfid (PPS) und Polyester (PES). Alle Materialien zeichnen sich durch eine für die Anwendung ausreichende Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit aus und besitzen eine sehr gute Luftdurchlässigkeit. Nachteile des PAN-Vlieses und der PPS-Filze sind die extrem hohe Oberflächenrauigkeit und die unzureichende Steifigkeit bzw. mechanische Stabilität.

Tab. 5.5: Untersuchte nichtleitende Filz- und Vliesstoffe.

Eigenschaften von nichtleitenden Filz- und Vliesstoffen	
Typ	• *Scimat* Separator-/Gas-Diffusions-Vliese 700/25 200–240 μm und 700/71 150 μm
	• *Freudenberg* Polyacrilnitril (PAN) Vlies 55 1980 1KG, RE347
	• *Röders* PPS Plissierfilz, teilweise mit PTFE-Beschichtung, SOLTAtherm PPS 1767/32 GL A-188 und SOLTAtherm PPS 1767/32 GL AS+PTFE
	• *Freudenberg* Viledon Polyestervliese H1015 und H1030
Vorteile	• sehr gute Luftdurchlässigkeit
	• gute Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit
	• elektrisch nicht leitfähig
Nachteile	• teilweise zu hohe Oberflächenrauigkeit (v. a. Filze)
	• zu geringe Steifigkeit bzw. mechanische Stabilität (Filze, PAN-Vlies)

Von allen untersuchten Substraten sind neben Grafitpapieren für Einzelzellen die Freudenberg Polyestervliese H1030 und H1015 für die Anwendung mit serieller Verschaltung mehrerer Zellen auf dem Trägersubstrat am besten geeignet. Beide Vliese besitzen die gleiche Struktur und unterscheiden sich nur durch ihre Dicke. Die PES Vliese erfüllen von allen untersuchten Materialien das Anforderungsprofil am besten und sind elektrisch nicht leitfähig. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich die PES Vliese genauso wie Toray Papier

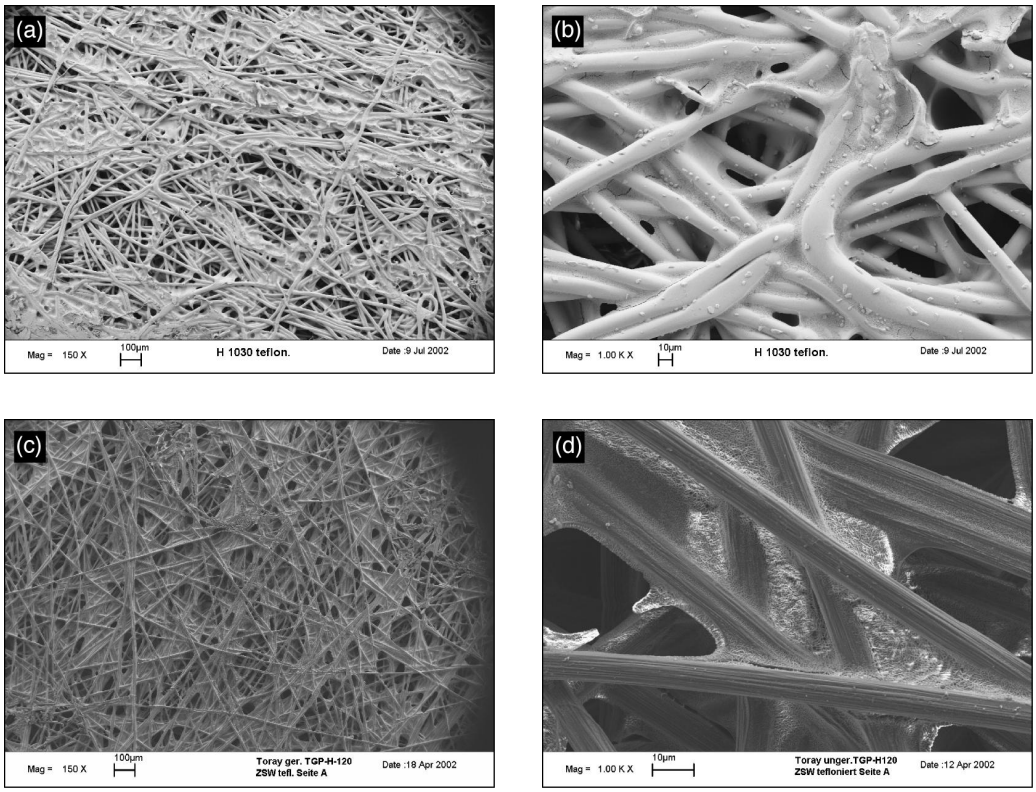


Abb. 5.4: Vergleich von H1030 PES Vlies und Toray TGP-H120 Papier, alle Proben mit ca. 20% PTFE-Anteil tefloniert: a) H1030, 150-fach, b) H1030, 1000-fach c) TGP-H-120, 150-fach, d) TGP-H-120, 1000-fach.

teflonieren lassen. Die Hydrophobierung verhindert die Akkumulation von Wassertröpfchen in der GDL bzw. dem Trägersubstrat und vermeidet so Stofftransportlimitierungen. Sowohl die PES Vliese wie auch Toray Papier wurden mit etwa 20 Gew.-% Teflon hydrophobiert. Der direkte Vergleich von Elektronenmikroskopaufnahmen in Abb. 5.4 zeigt eine starke strukturelle Ähnlichkeit von Toray Grafitpapier und Freudenberg PES Vlies. Im Gegensatz zu Grafitpapier mit geraden Grafitfasern handelt es sich zwar beim PES Vlies um eine Wirrstruktur, die Oberflächeneigenschaften, Porosität und Luftdurchlässigkeit sind dennoch sehr ähnlich. Auch die mechanischen Eigenschaften der PES Substrate, wie z. B. die Biegesteifigkeit, sind vergleichbar mit Toray Grafitpapier. Die Reißfähigkeit ist jedoch sogar deutlich höher. Aus diesen Gründen wurden weitere Untersuchungen mit diesen PES Vliesen durchgeführt.

5.3 Elektrische Leitfähigkeit

5.3.1 Spannungsverluste in der Ebene

Bei konventionell aufgebauten bipolaren Brennstoffzellen, werden die Elektroden flächig über die GDL kontaktiert. Dadurch ist – entsprechende Leitfähigkeit der GDLs und Bipolarplatten vorausgesetzt – ein spannungsverlustarmer An- und Abtransport von Elektronen an Kathode und Anode gewährleistet. Der Strom hat jeweils nur kurze Wege durch die GDLs bzw. Bipolarplatten zurück zu legen, wodurch Ohmsche Verluste gering gehalten werden.

Im Fall des Multi-Schichtstruktur-Konzepts und bei Verwendung eines nicht leitfähigen Substrats ist dagegen die Kontaktierung der auf dem Substrat liegenden Elektrode nur an ihrer Seite möglich. Dies führt dazu, dass der Strom quer zur Elektrodenfläche bis an den seitlichen Stromabnehmer fließen muss. Im Vergleich zur direkten flächigen Elektrodenkontaktierung ist dies mit deutlich längeren Transportwegen für die Elektronen verbunden. Je nach Querleitfähigkeit der Elektrode können dadurch erhebliche Ohmsche Verluste (iR-drop) verursacht werden. Abb. 5.5 veranschaulicht die Grundlagen zur Berechnung der Spannungsverluste, die mit einem vereinfachten mathematischen Ansatz quantifiziert werden können. Die Stromquerleitung kann dabei in einer Elektrode oder einer in leitfähigen Schicht auf dem nicht leitfähigen Trägersubstrat stattfinden.

Für die Berechnung wird vereinfachend angenommen, dass die elektrochemischen Reaktionen homogen verteilt in der Elektrode stattfinden, und dass die Stromdichte i_{Reakt} über die gesamte Fläche gleich ist. Betrachtet man ein einzelnes kleines Volumenelement der Elektrode, so lässt sich im stationären Zustand die Bilanz des zufließenden und abfließenden Stroms sowie des Quellterms aufstellen:

$$i_{ein} \cdot b \cdot h - i_{aus} \cdot b \cdot h + i_{Reakt} \cdot b \cdot dx = 0 \tag{5.2}$$

Aus der Definition des Widerstands eines stromdurchflossenen Leiters bzw. seines spezifischen Widerstands ρ erhält man eine Beziehung für die Stromdichte i:

$$\Delta R = \rho \cdot \frac{\Delta x}{A} \rightarrow i = \frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \tag{5.3}$$

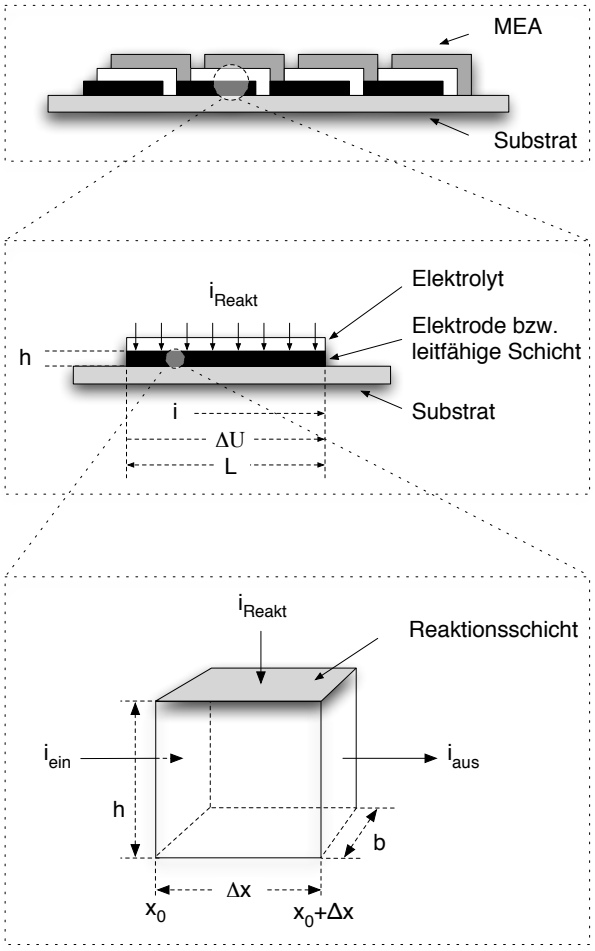


Abb. 5.5: Skizze zur Berechnung des iR-Drop in der Elektrode bzw. einer leitfähigen Beschichtung.

Durch Einsetzen in Gleichung 5.2 ergibt sich:

$$\frac{1}{\rho}\frac{dU}{dx}\bigg|_{x_0} \cdot b \cdot h - \frac{1}{\rho}\frac{dU}{dx}\bigg|_{x_0+\Delta x} \cdot b \cdot h + i_{Reakt} \cdot b \cdot dx = 0 \tag{5.4}$$

Mit Hilfe der Taylorentwicklung in Gleichung 5.5 und Wegfall der Glieder mit höheren Ableitungen kann der Term für die Stelle x + Δx in Gleichung 5.4 umgeschrieben werden:

$$\frac{dU}{dx}\bigg|_{x_0+\Delta x} = \frac{dU}{dx}\bigg|_{x_0} + \frac{d^2U}{dx^2}\bigg|_{x_0} \underbrace{(x - x_0)}_{dx} + \ldots \tag{5.5}$$

Schließlich erhält man als Bilanzgleichung 5.6:

$$-\frac{h}{\rho} \cdot \frac{d^2U}{dx^2} + i_{Reakt} = 0 \tag{5.6}$$

Diese Differentialgleichung kann mit der Substitution

$$\frac{dU}{dx} = y \tag{5.7}$$

umgeschrieben werden zu:

$$-\frac{h}{\rho} \cdot \frac{dy}{dx} + i_{Reakt} = 0 \tag{5.8}$$

Es gilt folgende Randbedingung (R.B.) an der Stelle x = 0:

$$\text{R.B.:} \quad \frac{dU}{dx}\bigg|_{x=0} = 0 \rightarrow y\,(x = 0) = 0$$

Die Integration von Gleichung 5.8 ergibt:

$$y = \frac{\rho}{h} \cdot i_{Reakt} \cdot x \tag{5.9}$$

Nach der Rücksubstitution von y erhält man:

$$\int_0^U dU = \int_0^L \frac{\rho}{h}\, i_{Reakt}\, x\, dx \tag{5.10}$$

Damit gilt für den Spannungsabfall U in der quer stromdurchflossenen Elektrode folgender Zusammenhang:

$$U = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho}{h} \cdot i_{Reakt} \cdot L^2 \tag{5.11}$$

Mit der Definition des Schichtwiderstands aus Gleichung 4.3 erhält man schließlich Gleichung 5.12. Mit dieser Beziehung kann bei bekanntem Schichtwiderstand R_s überprüft werden, wie groß der zu erwartende Spannungsverlust bei Stromquerleitung im Brennstoffzellenbetrieb bei einer bestimmten Stromdichte ist.

$$U = \frac{1}{2} \cdot R_s \cdot i_{Reakt} \cdot L^2 \tag{5.12}$$

Abb. 5.6 zeigt den Spannungsverlust für verschiedene Schichtwiderstände R_s in Abhängigkeit von der Stromdichte i bzw. der Länge L der stromdurchflossenen Schicht. Der Wert von $R_s = 0{,}14\,\Omega$/square entspricht dem gemessenen Schichtwiderstand von Toray Papier TGP-H-120. Dieser Wert wird als Referenzwert für leitfähige Beschichtungen verwendet, die im folgenden Kapitel untersucht werden.

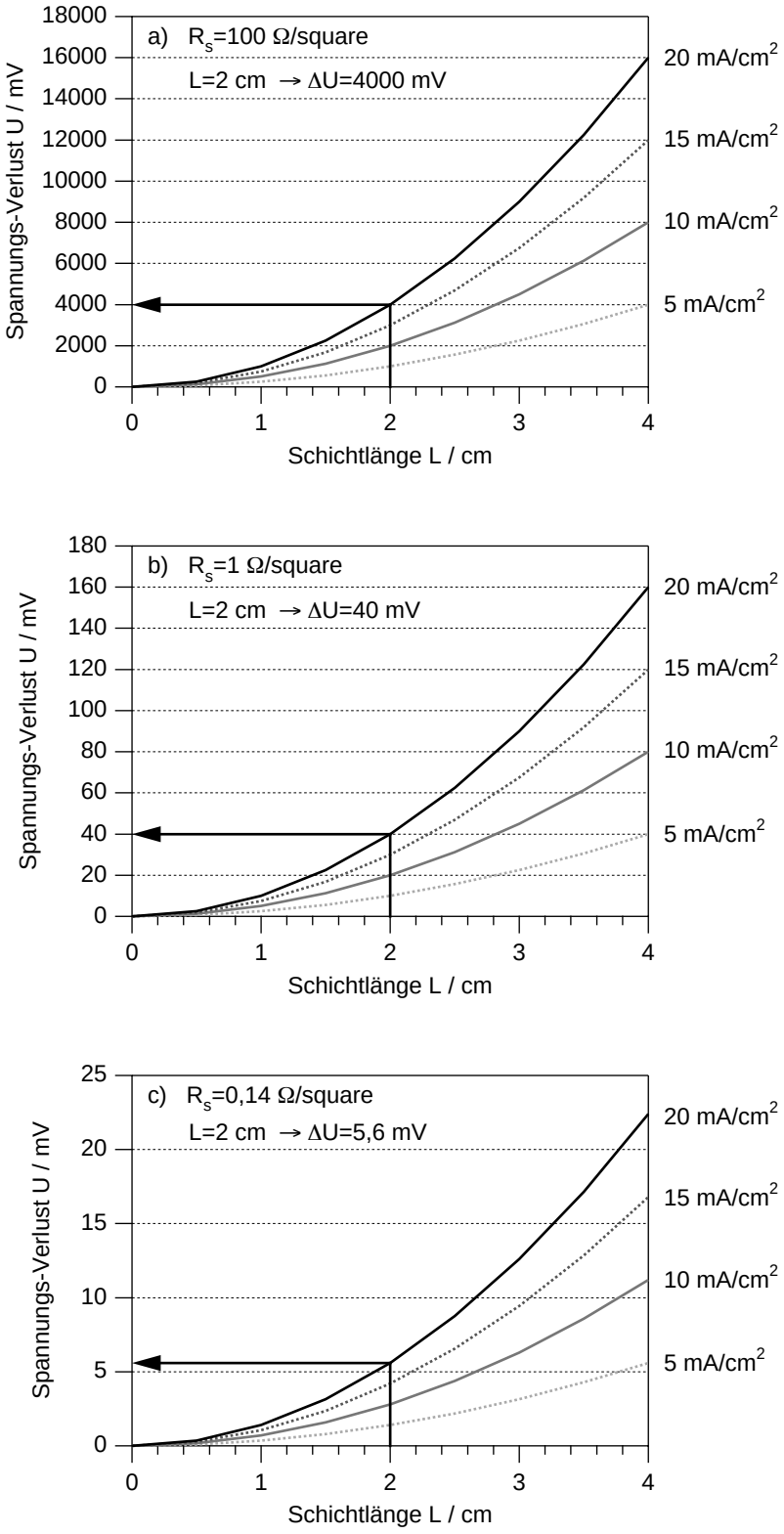


Abb. 5.6: Berechneter Spannungsverlust bei Stromfluss quer zur Elektrode bzw. leitfähigen Beschichtung in Abhängigkeit von der Schichtlänge: a) $R_s = 100\,\Omega$/square, b) $R_s = 1\,\Omega$/square, c) $R_s = 0{,}14\,\Omega$/square.

5.3.2 Leitfähige Beschichtungen

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass der Schichtwiderstand möglichst gering sein sollte, weil er einen erheblichen Einfluss auf die Ohmschen Verluste in der Zelle hat. Dies gilt insbesondere für Elektroden auf nicht leitfähigen Substraten, bei denen der Stromfluss in der Ebene stattfindet und die seitlich kontaktiert werden. Elektrisch leitfähige Substratbeschichtungen sollten deshalb genauso wie die Materialien für Bipolarplatten in konventionellen Brennstoffzellen eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen.

Ein wichtiges Kriterium neben geringen Schichtwiderständen bzw. hohen elektrischen Leitfähigkeiten ist die Korrosionsbeständigkeit der leitfähigen Schichten um eine Degradation der Zellen zu vermeiden. In Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit Polymer-Elektrolyten herrschen Bedingungen, die bei vielen Materialien Korrosion verursachen können. Zur Aufrechterhaltung der Protonenleitfähigkeit ist es notwendig, dass die Zellen ständig feucht gehalten werden. Zusätzlich liegen die pH-Werte der Zellen im sauren Bereich, die während der Einlaufphase pH 2 erreichen können. Bei Verwendung von Nafion® können außerdem geringe Mengen SO_4^{2-} und F^- aus dem Elektrolyten austreten. Je nach Betriebspunkt liegen an der Kathode Potenziale zwischen 600–1000 mV vs. RHE und an der Anode zwischen 0–250 mV vs. RHE an. Neben den rein chemischen Bedingungen können damit auch die elektrochemischen Bedingungen in den Zellen zusätzlich Korrosionserscheinungen fördern.

Bereits vor dem Brennstoffzellenbetrieb während der Herstellung der MEAs sind die leitfähigen Beschichtungen korrosiven Bedingungen ausgesetzt. Insbesondere während der Rückprotonierung des Elektrolytfilms in verdünnter H_2SO_4 oder HNO_3 herrschen stark korrosive Bedingungen durch direkten Säurekontakt. Eine ausreichende Säurebeständigkeit des leitfähigen Materials ist deshalb notwendige Voraussetzung.

Durch Korrosion werden die Zellen auf mehrfache Art und Weise geschädigt. Ein wesentlicher Schadensmechanismus ist die Reduzierung der Protonenleitfähigkeit des Elektrolytmaterials durch Fremdionen. Sie können aufgrund von Korrosion aus dem leitfähigen Material ausgelöst werden und sich in den Elektrolyten einlagern. Derartige Korrosionsprodukte können auch zur Vergiftung der Katalysatoren führen und ihre Reaktivität reduzieren. Wenn die leitfähigen Materialien zu Passivschichtbildung neigen, kommt es zu einer Erhöhung der Kontaktwiderstände und zur Reduzierung der Leitfähigkeit. Zusätzlich kann die elektrische Leitfähigkeit auch durch korrosiven Abtrag leitfähiger Schichten vermindert werden. Alle Effekte resultieren in höheren Ohmschen Verlusten in der Zelle.

Zunächst wurde untersucht, wie groß der Schichtwiderstand bzw. der Spannungsverlust einer konventionellen Kathode ist, die anstelle auf die Elektrolytmembran direkt auf ein nicht leitfähiges H1030 PES Trägersubstrat aufgebracht wird. Anschließend wurden verschiedene leitfähige Beschichtungen untersucht, um als zusätzliche Schicht auf dem isolierenden Substrat die Querleitfähigkeit zu erhöhen. Die Materialien wurden ebenfalls direkt auf das

H1030 PES aufgebracht, teilweise mit unterschiedlichen Herstellungsmethoden. Neben der Bestimmung des Schichtwiderstands wurden bei Materialien, die bisher nicht in Brennstoffzellen eingesetzt wurden, elektrochemische Korrosionsuntersuchungen durchgeführt. Mit Auslagerungsversuchen von beschichteten Substraten in 0,50 M H_2SO_4 wurde zusätzlich qualitativ bzw. optisch untersucht, ob die jeweilige Schicht den sauren Bedingungen bei der Rückprotonierung standhält.

Platin Katalysatorschichten

Bereits mit dem Aufsprühen der platinhaltigen Kathode auf das isolierende Trägersubstrat, wird eine elektrisch leitfähige Schicht erzeugt. Obwohl Platin eine gute spezifische Leitfähigkeit von 9,9 $\mu\Omega$ cm besitzt, wurden bei diesen Schichten sehr hohe Schichtwiderstände von über 100 Ω/square gemessen. Wie in Abb. 5.6 gezeigt, würde dies bei 20 mA/cm^2 und bei einer Schichtlänge von 2 cm einen theoretischen Spannungsverlust von über 4 V verursachen.

Das Verhalten der Leitfähigkeit von leitfähig gefüllten Polymerwerkstoffen kann mit der Perkolationstheorie beschrieben werden und könnte auch für die Platin Katalysatorschichten Verwendung finden. Die Theorie besagt, dass mit zunehmender Füllstoffkonzentration die Leitfähigkeit bis zu einem bestimmten Füllgrad, der Perkolationsschwelle, nur schwach zunimmt, um dann in einem sehr engen Bereich, sehr stark anzuwachsen. Die Ausbildung von Strompfaden durch eine zunehmende Anzahl sich berührender Teilchen erklären dieses Phänomen [115]. Oberhalb der Perkolationsschwelle lässt sich die Leitfähigkeit trotz weiterer Füllstoffzugabe nur noch wenig erhöhen. In der Literatur existieren stark vereinfachte Modelle, die sich mit der Quantifizierung dieses Phänomens befassen [116, 117]. In der Praxis ist es jedoch häufig sehr schwierig, die Perkolationsschwelle vorherzusagen bzw. einzustellen. Das System Leitcompound/Nichtleiter kann mit extremen Leitfähigkeitsänderungen reagieren, die durch Schwankungen der Konzentration, der Oberflächeneigenschaften und der Homogenität der Verteilung des Füllstoffs verursacht werden. Auch physikalische Größen wie Spannung, Druck, Temperatur, Zeit, oder Dehnung haben einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit.

Es wird angenommen, dass sich die Platin Katalysatorschichten aufgrund des hohen Anteils an leitfähigem Material im überperkolativen Bereich befinden. Sie bestehen zu 90 Gew.-% aus Edelmetallpartikeln und nur zu 10 Gew.-% aus Nafion® als Bindemittel. Ihre niedrige Leitfähigkeit wird deshalb vermutlich durch andere Effekte verursacht, wie z. B. durch ihre hohe Porosität durch die Aufbringung mittels Airbrush. Dies verringert den elektrischen Kontakt unter den Katalysatorpartikeln und wirkt sich negativ auf die gesamte Leitfähigkeit der Elektrode aus. Ein ähnliches Verhalten wird in [118] für die Leitfähigkeit von porösen Metall-Feststoffelektrolytgemischen bei SOFC Anoden beschrieben.

Der Zusammenhang zwischen Perkolation und Leitfähigkeit für Partikelsysteme stellt ein separates komplexes Thema dar und wird in dieser Arbeit

nicht näher behandelt.

Dickere Metall-Elektrolytschichten könnten die Leitfähigkeit zwar verbessern [118], jedoch müssen andere Nachteile wie längere Transportwege für Reaktionsmedien, Elektronen und Protonen in Kauf genommen werden. Es ist daher unbedingt notwendig, die Querleitfähigkeit der Platin Katalysatorschichten durch eine zusätzliche hochleitfähige Beschichtung des Substrats unterhalb dieser Elektroden zu erhöhen.

Grafit Schichten

In konventionellen Brennstoffzellen werden grafitische Materialien eingesetzt, sowohl für die Bipolarplatten als auch für die GDLs zur Kontaktierung der Elektroden. Grafit zeichnet sich durch eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit und eine gute elektrische Leitfähigkeit aus.

Zahlreiche Grafitmaterialien wurden mit verschiedenen Methoden auf H1030 PES Substrate aufgebracht und auf ihre Eignung als leitfähige Schicht getestet. Untersucht wurden verschiedene Leitlacke (KONTAKT Chemie Grafit 33 Sprühlack, Peters SD 2841 HAL-IR Carbon Leitlack), kommerzielle Grafitdispersionen (TIMCAL E-LB 1016, INDUCOLOR Aquapata XC25, Degussa Derussol) und selbst angesetzte wässrige Dispersionen, bestehend aus Hochleitfähigkeitsruß/-grafit bzw. Fasern (Cabot XC72, Degussa Printex XE2, SGL Sigrafil C25 M100 Grafitfasern) mit ca. 10% Teflon als Bindemittel und geringen Mengen Triton-X 100 als Tensid. Die Dispersionen wurden auf H1030 Vliese aufgesprüht oder gepinselt und danach teilweise bis zu max. 200°C bis zu max. 2 h getrocknet.

Die größten Vorteile dieser Materialien sind ihr günstiger Preis und die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Wie bei den Platin Katalysatorschichten, kann auch hier die Leitfähigkeit mit der Perkolationstheorie beschrieben werden. Auch die Leitfähigkeit der Grafit Schichten wird hauptsächlich durch ihre Porosität beeinflusst. Durch Heißpressen und entsprechende Komprimierung der Schichten kann die Leitfähigkeit deshalb verbessert werden. Doch selbst bei aufwendiger Herstellung der Grafitschichten konnte nur ein minimaler Schichtwiderstand von 30 Ω/square erreicht werden. Für dieses Ergebnis musste die aufgesprühte Grafitdispersion (Printex XE2) 2 h bei 200°C getrocknet und danach bis zu 90 min bei 150°C und 3,5 t gepresst werden. Eine geringfügig weitere Reduzierung der Schichtwiderstände kann nur mit wesentlich dickeren Grafitschichten erreicht werden, die dann jedoch weniger mediendurchlässig sind.

Die geringe Leitfähigkeit der Schichten ist erstaunlich, da in konventionellen Brennstoffzellen grafitische Materialien mit sehr guter Leitfähigkeit eingesetzt werden. Der deutliche Unterschied in der Leitfähigkeit z. B. zu Toray Papier lässt sich durch die unterschiedliche Herstellung erklären. Im Gegensatz zu den Grafitmaterialien in konventionellen Brennstoffzellen können bei der Beschichtung des Polyestervlieses keine extrem hohen Drücke oder Temperaturen angewendet werden. Ein zu hoher Druck oder eine zu hohe Temperatur würden die Porosität oder das Polyestervlies zerstören. Beide

Parameter haben einen sehr großen Einfluss auf den elektrischen Kontakt der Grafitpartikel innerhalb der Bindermatrix. Üblicherweise werden bei Komponenten für konventionelle Brennstoffzellen derart hohe Temperaturen verwendet, dass selbst das Bindemittel (z. B. Harz zwischen einzelnen Fasern) grafitisiert wird. Dies führt zu einer durchgehend hohen Leitfähigkeit. Aufgesprühte oder aufgepinselte poröse grafitische Schichten sind wegen der hohen Schichtwiderstände nicht zur Erzeugung hochleitfähiger Schichten auf dem H1030 Substrat geeignet.

Molybdän Schichten

Metalle besitzen im Vergleich zu Grafit deutlich niedrigere spezifische Widerstände. Metallische Beschichtungen versprechen daher eine höhere Leitfähigkeit bzw. geringere Schichtwiderstände und ermöglichen geringere Schichtdicken. Der Nachteil vieler Metalle ist jedoch, dass sie abgesehen von teuren Edelmetallen, unter den Bedingungen in der Brennstoffzelle nicht ausreichend korrosionsbeständig sind und eine Degradation der Zellleistung verursachen. Insbesondere der Elektrolyt ist sehr empfindsam gegenüber positiv geladenen metallischen Fremdionen. Metallische Korrosionsprodukte können sich anstelle von Protonen an die Elektrolyt-Säuregruppen anlagern und den Protonenleitmechanismus blockieren. Andere Metalle bilden schlecht leitende Passivschichten, wodurch sich der Übergangswiderstand an der Metalloberfläche erhöht und die Ohmschen Verluste in der Zelle zunehmen. Aus der Vielzahl an möglichen Metallen wurde anhand der Bedingungen in Brennstoffzellen eine Auswahl weniger geeigneter Materialien getroffen, mit denen Beschichtungsversuche durchgeführt wurden.

Molybdän (Mo) gilt in verdünnten Säuren als relativ beständig, zeigt aber in heißen oxidierenden Säuren hohe Abtragsraten. Das Material wurde dazu verwendet, die Herstellung leitender Schichten auf ein poröses Kunststoffsubstrat durch Sputtern zu untersuchen. Im ZSW Stuttgart wurden dazu verschiedene Probenstücke mit unterschiedlichen Sputterparametern hergestellt. Die Messungen der Schichtwiderstände haben ergeben, dass sich mit dieser Technik sehr gut leitfähige Schichten mit einem Schichtwiderstand R_s von 0,05–0,22 Ω/square sowohl auf nicht teflioniertem als auch auf teflioniertem H1030 und H1015 Polyestersubstrat herstellen lassen. Außerordentlich wichtig ist dabei die optimale Einstellung der Sputterparameter. Eine zu hohe Sputterleistung verursacht einen zu großen Wärmeeintrag, der zur thermischen Verformung des Kunststoffvlieses führt. Durch eine niedrigere Sputterleistung wird der spezifische Widerstand der Schicht negativ beeinflusst, so dass bei gleichen Schichtdicken höhere Schichtwiderstände gemessen werden. Dies kann jedoch durch längere Sputterzeiten bzw. dickere Sputterschichten ausgeglichen werden. Die Plasmavorbehandlung erfolgte bei 800 W und einem Argon Fluss von 8 sccm für 8 min. Aus der Variation der Herstellungsparameter hat sich ergeben, dass die höchsten Leitfähigkeiten mit Sputterleistungen zwischen 900–1500 W und Beschichtungsdauern zwischen 60–240 min erreicht werden. Der Auftrag von Mo kann dabei bei

statischem Betrieb oder mit einem Vorschub von 10 cm/min erfolgen. Aufgrund der inhomogenen Oberfläche und der Struktur der PES Fasern kann die Dicke der Sputterschicht auf dem Substrat direkt nicht exakt bestimmt werden. Zur Abschätzung der Schichtdicke wurde deshalb die Dicke einer Molybdänschicht auf einem Glasteststreifen gemessen, der gleichzeitig neben dem jeweiligen PES Vlies besputtert wurde.

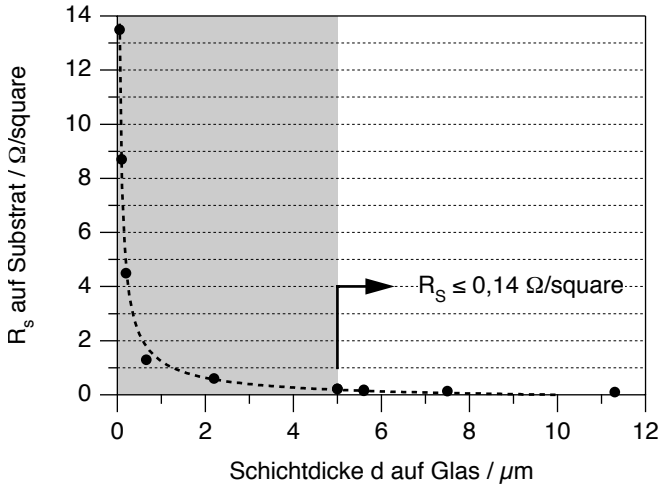


Abb. 5.7: Schichtwiderstand R_s eines mit Mo besputterten PES Substrats in Abhängigkeit von der Dicke der Molybdänschicht.

Abb. 5.7 zeigt die Abnahme des Schichtwiderstands R_s in Abhängigkeit von der Dicke der Molybdänschicht auf einem besputterten teflonierten H1030 Polyestervlies. Mit zunehmender Dicke bis etwa 2 μm geht der Schichtwiderstand schneller zurück, als alleine durch die zunehmende Schichtdicke nach Gleichung 5.13 zu erwarten wäre. Ab etwa 5 μm erreicht R_s mit 0,14 Ω/square Werte, die im Bereich von Toray Papier liegen. Bei weiterer Erhöhung der Schichtdicke fällt R_s entsprechend der Dickenzunahme nur noch langsam weiter ab.

$$R_s \sim \frac{1}{h} \tag{5.13}$$

Polyestersubstrate mit einer Mo Sputterschicht haben einen ca. 14- bis 25-fach größeren Schichtwiderstand als von Mo Schichten entsprechender Schichtdicke und der spezifischen Leitfähigkeit von 5 $\mu\Omega$cm theoretisch zu erwarten wäre. Im Vergleich zu Schichten auf Glas sind Mo Schichten auf einem PES Substrat etwa 4- bis 6-fach schlechter leitfähig. Diese deutlichen Unterschiede sind vermutlich auf die Oberflächenstruktur der PES Vliese zurückzuführen. Die Beschichtung erfolgt beim Sputtern überwiegend nur aus der Richtung des Sputtertargets, das sich senkrecht über der Vliesprobe befindet. Aufgrund der Wirrstruktur des Vlieses gibt es zwischen den Polyesterfasern deshalb Toträume, in denen sich weniger bzw. langsamer Mo abscheidet als auf exponierteren Bereichen. Damit lässt sich

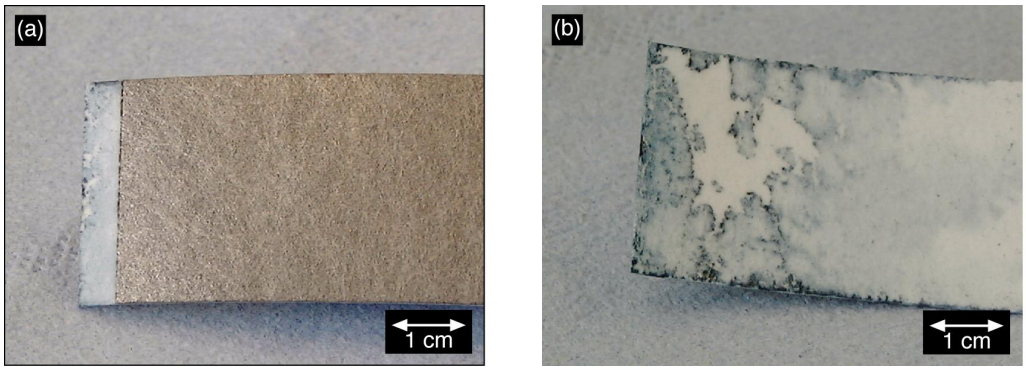


Abb. 5.8: Korrosion einer Molybdänschicht auf einem H1030 PES Vlies nach Behandlung in 0,5 M H_2SO_4: a) besputterte Seite, b) unbeschichtete Rückseite.

auch erklären, dass bis zu einer bestimmten Schichtdicke der Schichtwiderstand schneller abnimmt, als von der Dickenzunahme zu erwarten wäre. Im Bereich kleiner Schichtdicken wird R_s hauptsächlich dadurch beeinflusst, dass übereinanderliegende Fasern erst langsam nacheinander miteinander in elektrischen Kontakt treten. Ab dem Punkt, an dem alle Fasern auf der Substratoberfläche untereinander leitend verbunden sind, nimmt der Schichtwiderstand entsprechend der weiter zunehmenden Beschichtungsdicke ab.

Bereits ein einfacher Auslagerungsversuch belegt, dass Mo nicht ausreichend säurebeständig ist. Das beschichtete PES Vlies in Abb. 5.8 wurde einer Säurebehandlung in 0,5 M H_2SO_4 unterzogen, wie sie nach Aufbringung der Elektrolytschicht bei der MEA-Herstellung zur Rückprotonierung notwendig ist. Auf dem Vlies sind beidseitig deutlich blau verfärbte Bereiche zu erkennen, die durch Auflösungsprodukte der Mo Schicht entstanden sind.

Eine schwache Blaufärbung der MEA tritt nach einigen Stunden auch alleine durch den Kontakt mit der Nafion® Elektrolytschicht auf. In Abb. 5.9 ist zu erkennen, dass sich die Blaufärbung nach der Rückprotonierung in 0,5 M H_2SO_4 deutlich verstärkt und sich vom Bereich der Elektrode bis in die Randbereiche der Elektrolytschicht ausweitet. Bei den Verfärbungen handelt sich um Molybdänblau, das beim Kontakt mit dem sauren Elektrolyten bzw. der Schwefelsäure zur Rückprotonierung entsteht. Molybdänblau setzt sich aus Mo-Oxid-Hydroxiden verschiedener Wertigkeit von Mo(V) und Mo(VI) zusammen und besitzt die beobachtete charakteristische Blaufärbung.

Auch CV Messungen belegen die geringe Beständigkeit von Mo unter den gegebenen Bedingungen. Ab etwa 600 mV löst sich die leitfähige Schicht mit großen Stromdichten auf, wie in Abb. 5.10 ersichtlich. Die Korrosion erfolgt derart stark, dass die Auflösung mit dem bloßen Auge zu erkennen ist, und dass nach dem Ausbau aus der Messzelle eine sichtbare Verfärbung im beschichteten Bereich zu sehen ist.

Alle Versuche haben gezeigt, dass Mo unbeständig und als Beschichtungsmaterial ungeeignet ist. Gleichzeitig hat sich aber herausgestellt, dass

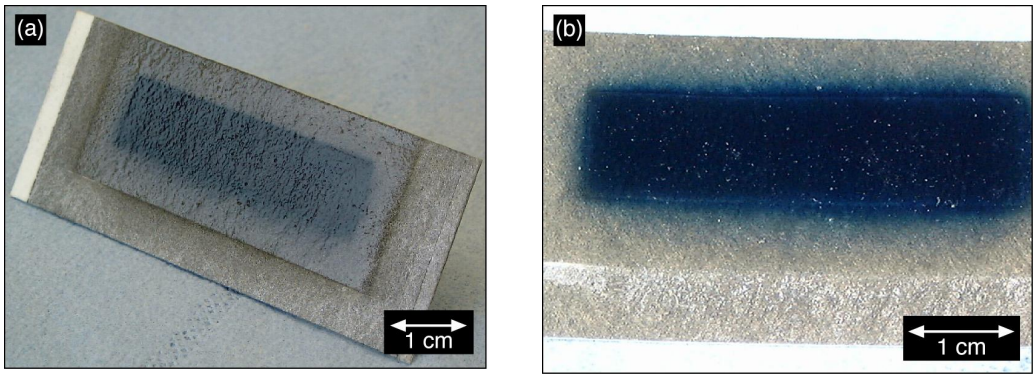


Abb. 5.9: Korrosion von Molybdän unter einer Nafion® Elektrolytschicht: a) wenige Stunden nach Auftrag der Elektrolytschicht und vor der Rückprotonierung, b) nach der Rückprotonierung in 0,5 M H_2SO_4.

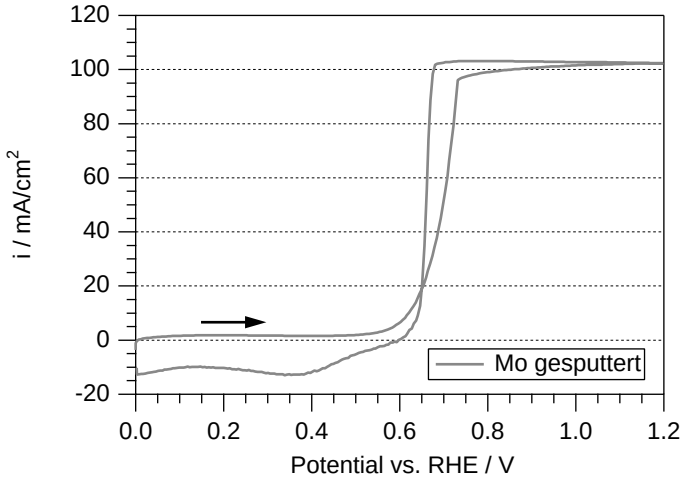


Abb. 5.10: CV Spektrum eines PES Substrats, das mit Mo besputtert (ZSW) wurde. Elektrolyt: 0,5 M K_2SO_4, 20 ppm F^-, pH 2.

Sputtern als Technologie zur Herstellung metallischer Schichten sehr gut geeignet ist. Bei ausreichender Schichtdicke können niedrige Schichtwiderstände und hochwertige, sogar auf teflonierten Vliesen gut haftende Metallschichten realisiert werden. Der einzige Nachteil des Sputterns auf Vliessubstraten liegt darin, dass die Schichten dicker als notwendig aufgebracht werden müssen. Im Vergleich zu glatten Oberflächen ist mehr Beschichtungsmaterial notwendig bis sich die Fasern auf der Vliesoberseite gegenseitig kontaktieren und sich vergleichbare Schichtwiderstände ergeben. Besonders bei der Verwendung von teueren korrosionsstabilen Materialien kann dies zu höheren Kosten führen.

Titannitrid Schichten

Titannitrid ist eine Keramik mit einer metallähnlichen Leitfähigkeit von 21,7 $\mu\Omega$cm. Es dient als Hartstoffschicht zur Veredelung von Oberflächen z. B.

bei Werkzeugen. Aufgrund seines keramischen Charakters besitzt es eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Zur Herstellung leitfähiger Schichten auf PES Substraten wurden zwei verschiedene Methoden untersucht. Bei der ersten Methode wurde die TiN Schicht durch Aufpinseln einer kommerziellen TiN Suspension der Firma Sindlhauser Materials aufgebracht. Die Suspension bestand aus kleinsten TiN Partikeln, die in Wasser und mit Cellulose als Binder dispergiert sind. Durch Auftrag auf das Polyestervlies und anschließende Trocknung konnten keine leitfähigen Schichten hergestellt werden. Vermutlich wirkt der Binder als Isolator zwischen den Partikeln. Die Schicht müsste bei einer Temperatur deutlich überhalb der Beständigkeit von PES gebrannt werden, um den Binder zu entfernen und einen elektrischen Kontakt der TiN Partikel herzustellen.

Als zweite Methode wurde das Aufsputtern einer TiN Schicht mit einem DC-reaktiv Prozess im ZSW Stuttgart untersucht. Die Herstellung von gesputterten TiN Schichten mit hoher Beständigkeit und guter elektrischer Leitfähigkeit ist schwierig, da beide Eigenschaften sehr stark von der Stöchiometrie abhängig sind. Nur im stöchiometrischen Bereich entstehen goldgelbe Schichten mit den gewünschten Eigenschaften. Bei unterstöchiometrischer, metallreicher Zusammensetzung besitzt die Schicht zwar eine gute Leitfähigkeit, dafür ist sie aber weniger korrosionsbeständig. Im überstöchiometrischen Bereich ist die Abscheiderate des Sputterprozesses niedriger und es entstehen Stickstoff-Phasen, die zu einer schlechteren Leitfähigkeit führen.

Die Herstellung der TiN Schichten auf H1030 und H1015 PES Vliesen erfolgte durch vier Sputterlagen mit zwischenzeitlichem Vakuumbruch, um Zwischenergebnisse auf Glasteststreifen zu erhalten. Jede Lage selbst bestand wiederum aus mehreren Schichten ohne Vakuumbruch. Der N_2-Fluss wurde über optische Emission geregelt und während des Sputterns wurden gleiche Prozessdaten von $6{,}4\,\mathrm{W/cm^2}$ mit einer dynamischen Rate ca. $0{,}38\,\mu\mathrm{m\,cm/min}$ eingehalten. Die Versuche haben gezeigt, dass die Schichteigenschaften und der N-Gehalt innerhalb der einzelnen Lagen selbst stark driften können, von rotbraun bzw. N-reich bis zu hellgelb bzw. Ti-reich. Durch diese Drift im Prozess ist es bei dickeren Schichten zum Erreichen der notwendigen Schichtwiderstände besonders schwierig, den schmalen Bereich der optimalen Zusammensetzung zu halten. Trotz der Schwierigkeiten stöchiometrische Zusammensetzungen zu erreichen, wurden Schichtwiderstände von $1{,}0$–$2{,}6\,\Omega$/square bei einer Schichtdicke zwischen 5–$6\,\mu$m gemessen. Neben den guten elektrischen Eigenschaften ist auch die Korrosionsbeständigkeit gemäß dem CV Spektrum in Abb. 5.11 gut. Im Vergleich zu Molybdän werden erheblich kleinere Korrosionsströme gemessen und es kann keine Veränderung der TiN Schicht festgestellt werden.

Durch die weitere Optimierung des Sputterprozesses wird es möglich sein die Schichtwiderstände R_s bis auf Werte von Toray Papier zu reduzieren. Besonders wichtig ist es dabei, die Zusammensetzung der Schicht durch eine genauere Prozesskontrolle zu verbessern. Beschichtungen aus TiN sind somit

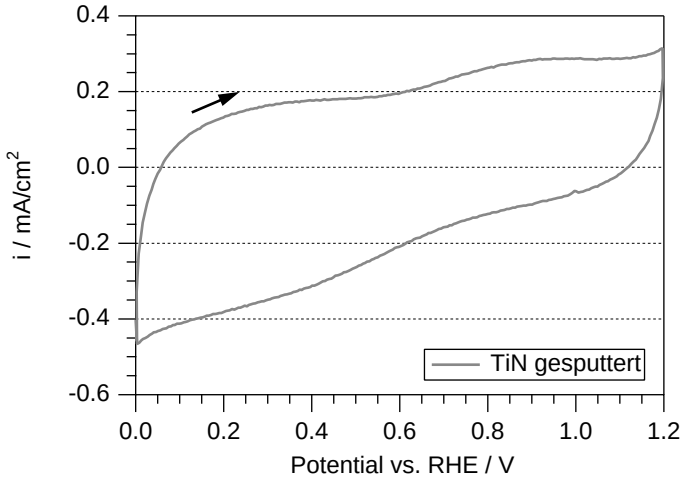


Abb. 5.11: CV Spektrum eines PES Substrats, das mit TiN besputtert (ZSW) wurde. Elektrolyt: 0,5 M K_2SO_4, 20 ppm F^-, pH 2.

eine interessante Möglichkeit zur Verbesserung der Querleitfähigkeit auf den PES Substraten.

Nickel Schichten

Die Eignung von Nickel (Ni) als Material zur Beschichtung der PES Vliese wurde mit H1030 Proben untersucht. Die Substrate wurden mit dem sog. POLYMET® Verfahren beschichtet, das ein kommerzieller Prozess auf Basis einer chemischen Beschichtung der Firma Platingtech ist. Das Verfahren hat den Vorteil, dass die Metallisierung dreidimensional durch umhüllende Beschichtung der einzelnen Polyesterfasern erfolgt. Platingtech setzt diese Technik zur Herstellung von GDLs für Brennstoffzellen auf Basis metallisierter Kunststoffvliese ein [119]. Die vollständige Beschichtung führt dazu, dass es keine Toträume zwischen den Fasern gibt. Bereits bei geringen Beschichtungsdicken wird ein elektrischer Kontakt zwischen den Fasern hergestellt, so dass der elektrische Widerstand sehr schnell abnimmt. So wurden bei den Proben schon bei geringen Schichtdicken von $< 1\,\mu$m sehr kleine Schichtwiderstände von $0{,}17\,\Omega$/square gemessen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Elektroden auf dem Substrat auch über die Rückseite kontaktiert werden können, weil eine durchgehende Metallisierung von der Substratvorderseite zur Rückseite besteht. Dies ist bei der Überprüfung einzelner Zellen bei serieller Verschaltung, oder als Alternative zur seitlichen Stromabnahme auf der Substratoberseite sehr hilfreich.

Wie die Messungen der Korrosionsbeständigkeit ergaben, ist Ni unter den Bedingungen in der Brennstoffzelle nicht ausreichend stabil und deshalb für diese Anwendung ungeeignet. Zwischen 300–400 mV und überhalb von 850 mV vs. RHE zeigten sich deutlich aktive Bereiche der Metallauflösung. Ein weiterer Nachteil des eingesetzten Beschichtungsverfahrens ist, dass die beschichteten Flächen nicht ausreichend konturentreu hergestellt werden

können. Als Folge davon grenzen sich die beschichteten Bereiche nicht scharf von unbeschichteten Bereichen ab. Diese unsauberen Konturen sind auf ein Verwischen der leitfähigen Schicht bzw. ein Vollsaugen des PES Vlieses während des chemischen Abscheideprozesses in Bädern bzw. Flüssigkeiten zurückzuführen. Bei kleinen, eng aneinander liegenden beschichteten Flächen kann es u. U. zu unerwünschten elektrischen Kurzschlüssen zwischen den einzelnen leitfähigen Bereichen kommen. Für die serielle Verschaltung mehrerer Zellen in der Substratebene ist es jedoch erforderlich, dass zwischen den Elektroden auf dem Substrat kein elektrischer Kontakt besteht.

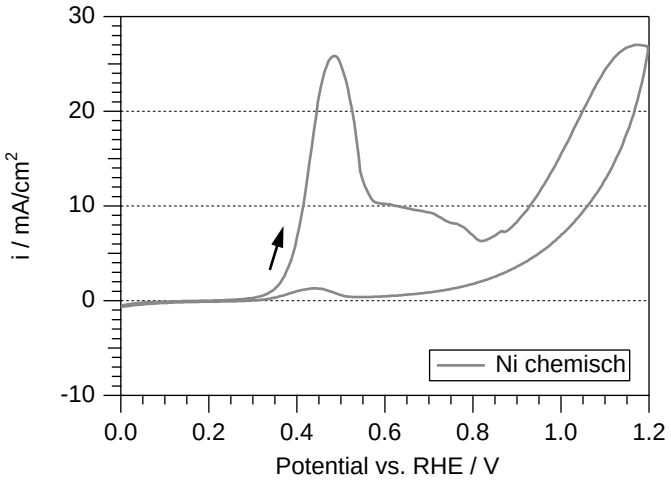


Abb. 5.12: CV Spektrum eines PES Substrats, das mit einer chemisch Ni Schicht (Platingtech) durchgehend von der Vorder- zur Rückseite metallisiert wurde. Elektrolyt: 0,5 M K_2SO_4, 20 ppm F^-, pH 2.

Gold Schichten

Gold (Au) besitzt trotz seines hohen Preises als Edelmetall Eigenschaften, die es für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Korrosionsbeständigkeit und elektrische Leitfähigkeit interessant macht. Es wurden verschiedene PES Substrate untersucht, die zum einen durch Galvanisieren oder zum anderen durch Sputtern vergoldet wurden.

Die Galvanisierung bzw. elektrochemische Abscheidung von Gold setzt voraus, dass das zu beschichtende Material elektrisch leitfähig ist. Da dies bei Polyestervlies nicht der Fall ist, muss vor der eigentlichen Goldabscheidung eine chemisch Nickel Schicht aufgebracht werden. Auch dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Metallisierung umhüllend auf der gesamten Oberfläche der Fasern und dreidimensional in der Vliesstruktur erfolgt. Das Galvanisierungsverfahren der Firma Budei erlaubt es zudem, ganz bestimmte Bereiche der Substrate mit hoher Konturenschärfe zu beschichten. Diese definierte Abgrenzung der leitfähigen Bereiche ist Voraussetzung für die serielle Verschaltung mehrerer Zellen auf dem Substrat ohne Kurzschlussge-

fahr. Auf den so beschichteten H1015 PES Substraten wurden sehr geringe Schichtwiderstände von etwa 0,10 Ω/square gemessen.

Die Grundierung mit Nickel birgt die Gefahr der Korrosion des unedleren Metalls an Fehlstellen oder durch die Goldschicht hindurch. Dieser Nachteil der galvanisch aufgebrachten Goldschichten kann im CV Spektrum tatsächlich beobachtet werden. In Abb. 5.13 setzt ab etwa 400 mV die Auflösung von Nickel unter der Goldschicht ein. Die etwa 0,5 μm starke Goldschicht ist damit nicht dick oder homogen genug, um Nickel effektiv vor einem Korrosionsangriff zu schützen. Evtl. wird die Auflösung zusätzlich durch eine Lokalelementbildung vom edleren Gold und unedleren Nickel begünstigt. Deshalb eignet sich eine galvanische Goldbeschichtung trotz der erreichten ausgezeichneten elektrischen Leitfähigkeiten nicht für den Einsatz in der Brennstoffzelle.

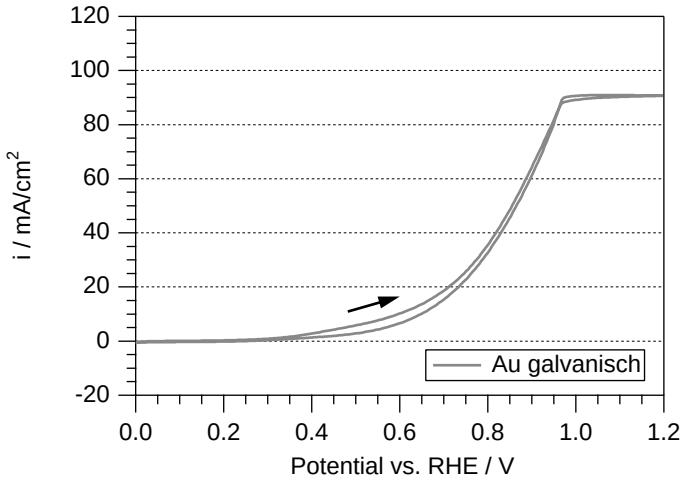


Abb. 5.13: CV Spektrum eines PES Substrats, das nach Grundierung mit chemisch Ni mit einer Au Schicht (Budei) durchgehend von der Vorder- zur Rückseite galvanisiert wurde. Elektrolyt: 0,5 M K_2SO_4, 20 ppm F^-, pH 2.

Der Nachteil einer korrosionsanfälligen Grundierung wird vermieden, wenn die Goldschicht nicht durch Galvanisierung, sondern durch Sputtern hergestellt wird. Bei besputterten PES Proben, die im Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM) in Schwäbisch Gmünd hergestellt wurden, betragen die Schichtwiderstände zwischen 2,2–7 Ω/square. Damit sind die besputterten Vliese weniger gut leitfähig als die galvanisierten Substrate. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Mo-Sputterung zeigt, dass die Dicke der Goldschichten geringer sind und abgeschätzt weniger als 0,5 μm betragen. Um die Leitfähigkeit von aufgesputterten Goldschichten zu verbessern, müssten ähnlich wie bei Mo erheblich dickere Schichten aufgebracht werden bis die einzelnen Fasern untereinander in elektrischen Kontakt treten.

Das CV Spektrum in Abb. 5.14 macht deutlich, dass sich die gesputterte Au Schicht im gesamten Potenzialbereich wesentlich inaktiver verhält als die

galvanische Schicht. Dennoch wurden auffallend hohe oxidative und reduktive Stromdichtepeaks bis etwa 0,2 mA/cm^2 und ein ausgeprägter kapazitiver Bereich festgestellt. Es ist möglich, dass beim Sputtern Fremdmetallionen durch Verunreinigungen im Goldtarget in die Sputterschicht eingebaut wurden. Sie täuschen dann eine reduzierte Korrosionsbeständigkeit der Goldschicht durch eine erhöhte Aktivität im CV-Spektrum vor.

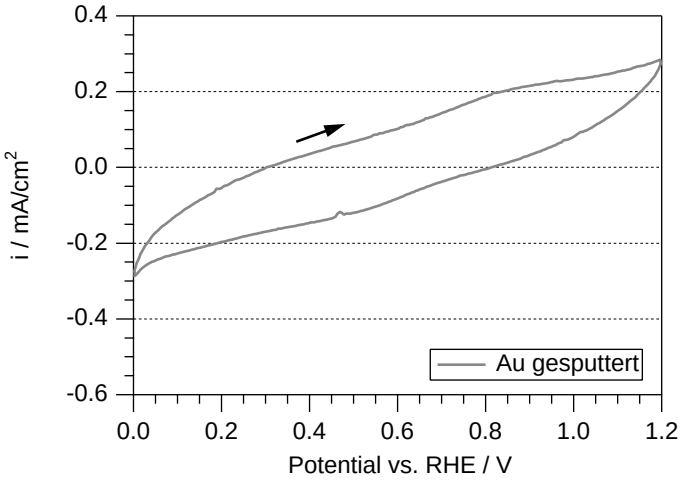


Abb. 5.14: CV Spektrum eines PES Substrats, das mit Au (FEM) besputtert wurde. Elektrolyt: 0,5 M K_2SO_4, 20 ppm F^-, pH 2.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass nach jetzigem Kenntnisstand nur mit gesputterten Schichten aus Edelmetallen zugleich ausreichend korrosionsstabile und leitfähige Schichten erzielbar sind. Der Nachteil des Sputterns im Vergleich zur Galvanisierung sind die wesentlich höheren Schichtdicken bei gleichen Schichtwiderständen. Besonders bei teueren Edelmetallen wie Gold führt dies zu höheren Kosten. Hinzu kommen Verluste auf den Masken zur Abdeckung der Bereiche, die nicht leitfähig beschichtet werden sollen. Demgegenüber besitzt die Galvanisierung große Vorteile bezüglich des Materialaufwands. Sie stellt eine sehr interessantere Alternative dar, wenn es gelingt, die Probleme mit der Korrosionsanfälligkeit der Grundierung zu reduzieren oder zu vermeiden.

In Tab. 5.6 sind alle Materialien und ihre Eigenschaften gegenübergestellt, die als Beschichtungsmaterial untersucht wurden. Die Werte für Platin entsprechen dem Schichtwiderstand einer konventionellen Kathode, die mit einem Airbrush Verfahren hergestellt wurde.

Tab. 5.6: Vergleich der untersuchten leitfähigen Beschichtungen.

	Platin (Pt)	Grafit (C)	Molybdän (Mo)
Spez. Widerstand[a] [$\mu\Omega\,$cm]	9,9	40–1000	5
Korrosionsbeständigkeit	++	++	−−
Herstellungsmethode[b]	A	A	S
R_s [Ω/square]	110	30–220	0,05–0,22
Beschichtungsdicke [μm]	< 30	> 10	5–11

	Titannitrid (TiN)	Nickel (Ni)	Gold (Au)
Spez. Widerstand [$\mu\Omega\,$cm]	21,7	6,8	2,2
Korrosionsbeständigkeit	+	−	++
Herstellungsmethode	S	ECA	ECA, S
R_s [Ω/square]	1,0–2,6	0,17	0,10
Beschichtungsdicke [μm]	< 6	< 1	ca. 0,5

[a] spezifische Widerstände (20°C) aus [120, 121]
[b] A=Airbrush, S=Sputtern, ECA=Elektrochemische Abscheidung (Galvanisierung)

5.4 Luftdurchlässigkeit

Durch das Aufbringen einer leitfähigen Beschichtung auf das poröse Trägersubstrat wird die Mediendurchlässigkeit des Substrats beeinflusst. Je dicker die aufgebrachte Schicht ist, desto höher ist ihre Querleitfähigkeit und desto geringer fallen die Ohmschen Verluste bei seitlicher Kontaktierung der Elektrode aus. Bei einer zu dicken Schicht zwischen Substrat und Kathode kann die Durchlässigkeit derart vermindert sein, dass eine Transporthemmung des Sauerstoffs zur Elektrode auftritt. Dies führt zu einer Leistungseinbuße der Zelle durch Stofftransportlimitierung. Zudem besteht die Gefahr der Akkumulation von Wasser mit Flutung der Elektrode, falls der Abtransport durch die Schicht nach außen behindert wird. Beide Effekte treten hauptsächlich bei großen Stromdichten als Leistungsminderung in Erscheinung, da hier der Sauerstoffbedarf und gleichzeitig die Wasserproduktion am höchsten sind.

Zunächst soll untersucht werden, ob durch die Beschichtung der nicht leitfähigen PES Substrate die Luftdurchlässigkeit zu stark eingeschränkt ist. Dazu werden in Tab. 5.7 Toray TGP-H120 und SGL-10BB GDLs erst einmal mit den beiden unbeschichteten PES Substraten H1015 und H1030 verglichen.

Tab. 5.7: Vergleich von Substraten für Schicht-DMFCs, PES Vliese unbeschichtet.

	TGP-H120 Toray	SGL-10BB Sigracet®	H1030 PES Vlies	H1015 PES Vlies
Material	Grafit	Grafit mit Microlayer	Polyester (PES)	Polyester (PES)
Thermische Stabilität	++	++	+	+
Chemische Stabilität	++	++	+	+
Dicke [μm]	370	420	530	270
Gewicht [g/m^2]	130*	125	300	150
Porosität [%]	78	84	59*	59*
Luftdurchlässigkeit bei $\Delta p = 2\,mbar$ in [dm^3/(m^2·s)]	234*	20*	80	250
Relative Luftdurchlässigkeit [%]	100	9*	34*	107*

*berechnete bzw. experimentelle Werte, sonst Herstellerangaben

Die GDL SGL-10BB weist nur 9% der Luftdurchlässigkeit von Toray TGP-H120 auf. Der Grund hierfür ist die Carbon Mikroschicht auf dem Grafitpapier der SGL-10BB. Dennoch besitzt diese GDL für die Anwendung in Brennstoffzellen eine ausreichende Luftdurchlässigkeit. Das unbehandelte PES Vlies H1015 liegt im gleichen Bereich der Durchlässigkeit von TGP-H120

und das Vlies H1030 bei etwa 34%.

Die REM Aufnahmen von teflonierten und mit Mo beschichteten PES Vliesen in Abb. 5.15 zeigen, dass die Oberflächenstruktur trotz Beschichtung nahezu unverändert bleibt. Erst bei der Messung der Luftdurchlässigkeit erweisen sich besputterte bzw. teflonierte Trägersubstrate weniger gut luftdurchlässig als unbehandelte Substrate. Dies ist in Abb. 5.16 deutlich zu erkennen, in welcher der Druckverlust verschiedener PES H1015 Substrate im Vergleich zu Toray TGP-H-120 und SGL-10BB Grafitpapier in Abhängigkeit von der Volumenstromdichte dargestellt ist.

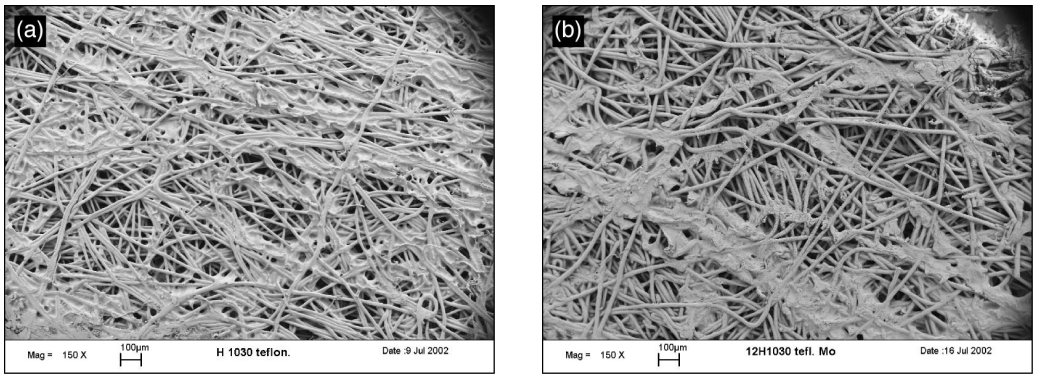


Abb. 5.15: REM Aufnahmen verschiedener PES Substrate: a) H1030 tefloniert, b) H1030 tefloniert und mit ca. 5 μm Mo besputtert.

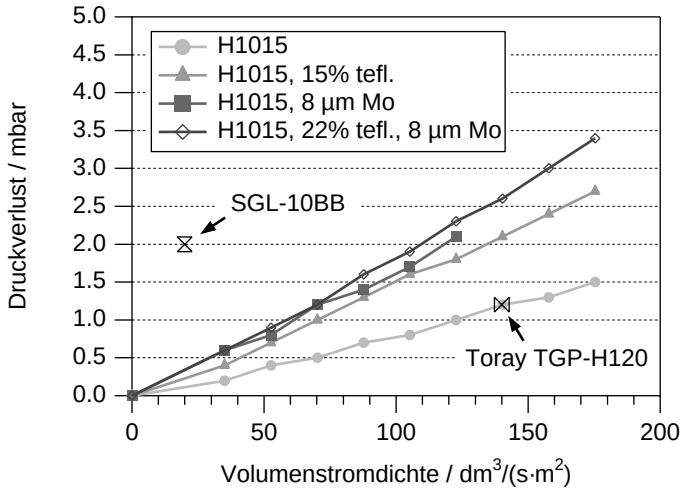


Abb. 5.16: Experimentell bestimmte Luftdurchlässigkeit verschiedener PES H1015 Substrate, Daten für TGP-H-120 und SGL-10BB aus Produktdatenblatt bzw. aus angegebenen Daten berechnet.

Als Vergleichsgröße für die verschiedenen Substrate kann der spezifische Widerstand α berechnet werden. Dazu wird vereinfachend angenommen, dass im betrachteten Bereich der Druckverlust linear mit der Volumenstromdichte

steigt. Nach Umformung der Beziehung von d'Arcy (Gleichung 4.1) errechnet sich α aus der Geradensteigung m der Messkurven nach Gleichung 5.14.

$$\underbrace{\Delta p}_{y} = \underbrace{\eta \cdot \alpha \cdot s}_{m} \cdot \underbrace{\frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt}}_{x} \tag{5.14}$$

Tab. 5.8 ist zu entnehmen, dass es durch die Teflonierung des Vlieses bzw. durch das Aufsputtern der Mo Schicht etwa zu einer Verdoppelung des spezifischen Widerstands α kommt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Halbierung der Durchlässigkeit. Allerdings ist die Luftdurchlässigkeit immer noch höher als bei der GDL SGL-10BB mit Microlayer. Selbst bei hohen Sputterdicken, die zur Erfüllung der geforderten elektrischen Leitfähigkeiten notwendig sind, werden ausreichende Luftdurchlässigkeiten erzielt. Bei einer Galvanisierung der PES Vliese wird die Durchlässigkeit sogar noch weniger verringert, weil erheblich dünnere Schichten als beim Sputtern oder bei Microlayern aufgetragen werden. Die untersuchten Methoden zur Erzeugung von Querleitfähigkeit behindern die Diffusion der Reaktanden von und zu der Elektrode durch das Substrat nicht wesentlich. Es sind deshalb keine Leistungseinbußen der Zellen zu erwarten.

Tab. 5.8: Luftdurchlässigkeit verschiedener H1015 Substrate.

Substrat	spez. Widerstand α [m^{-2}]	Änderung i. Vgl. zu H1015 [%]
H1015	$1{,}65 \cdot 10^{11}$	–
H1015, 15% tefloniert	$3{,}02 \cdot 10^{11}$	+83
H1015, 8 μm Mo	$3{,}33 \cdot 10^{11}$	+102
H1015, 22% tefloniert, 8 μm Mo	$3{,}77 \cdot 10^{11}$	+128

6 Elektrolytfilme

Die Elektrolytmembran stellt bei konventionellen Membran-Elektrode-Einheiten bezüglich Aufbau und Funktion den zentralen Bestandteil dar. Ihre Eigenschaften, wie die Protonenleitfähigkeit, die Dichtheit gegenüber den Reaktionsmedien und die mechanische Stabilität, beeinflussen das Betriebsverhalten und die Leistung der Brennstoffzellen maßgeblich. Beim neuen Schichtstruktur-Konzept kommt dem Elektrolytfilm eine ebenso wichtige Bedeutung zu. Mit dem neuen Herstellungsverfahren muss es möglich sein, Elektrolytfilme zu erzeugen, welche die gleichen Eigenschaften wie kommerzielle Membranen bei konventioneller MEA-Herstellung aufweisen. Die Anforderungen an die mechanische Stabilität sind jedoch beim neuen Konzept geringer als bei Elektrolytmembranen für konventionelle MEAs, da das Trägersubstrat die mechanische Stützfunktion übernimmt.

Die besondere Anforderung beim neuen Schichtstruktur-Konzept besteht darin, dichte Filme mit niedrigem Crossover herzustellen. Durch das direkte Aufbringen bzw. die in-situ Herstellung des Elektrolytfilms auf der Elektrode ergeben sich Einschränkungen beim Herstellungsverfahren und bei der Wahl der Herstellungsparameter im Vergleich zu konventionell gefertigten Elektrolytmembranen. Auch die Überprüfung bzw. Charakterisierung der Schichteigenschaften insbesondere der Leitfähigkeit und der Dichtheit gestaltet sich schwieriger als bei separat hergestellten Elektrolytfilmen.

Für die in-situ Herstellung von Elektrolytschichten wurden zwei verschiedene Materialien mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung untersucht. Zum einen wurde Nafion® verwendet, das bis heute überwiegend als Standardelektrolytmaterial für PEMFCs eingesetzt wird. Es gehört zur Gruppe der perfluorierten Sulfonsäurepolymere. Damit hergestellte Filme können besonders gut mit kommerziellen Membranen aus diesem Material verglichen werden. Als Alternativmaterial wurde zum anderen für einige Versuche ein neuartiges Säure-Base-Blend Polymer verwendet, das auf sulfoniertem Polyetherketon basiert. Solche sog. Polyarylmembranen versprechen bei DMFCs eine deutliche Reduzierung des Methanol-Crossovers bei gleicher Leistungsdichte im Vergleich zu Nafion®.

6.1 Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Elektrolytfilme

6.1.1 Nafion® Lösung

Nafion® wird in PEMFCs v. a. wegen seiner guten chemischen Beständigkeit und seiner hohen Protonenleitfähigkeit eingesetzt. Abb. 6.1 stellt die chemische Struktur dar. Sie besteht aus einem sog. Fluor-Kohlenstoff Backbone, an dem sich perfluorierte Seitenketten befinden. Am Ende dieser Seitenketten sitzen Sulfonsäuregruppen, welche sowohl für die Protonenleitfähigkeit als auch das stark hydrophile Verhalten verantwortlich sind. Das Verhältnis der Masse des Polymergrundgerüsts, welche durch die Indizes m, n, x beeinflusst wird, zur Menge an Sulfonsäure ergibt das sog. Äquivalentgewicht EW in g/mol. Diese Größe hat Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit, das Quellverhalten und die mechanische Stabilität.

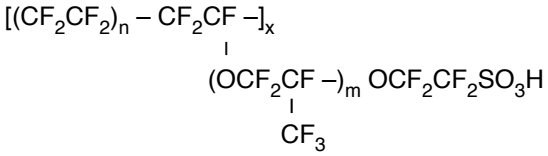


Abb. 6.1: Chemische Struktur von Nafion®.

Es existieren mehrere Modelle zur Beschreibung der mikroskopischen Struktur von Nafion®. Häufig wird zur Strukturbeschreibung das sog. Cluster-Netzwerk Modell nach Hsu und Gierke [122] herangezogen (Abb. 6.2). Demnach orientieren sich die hydrophilen Seitenkettenenden zueinander und bilden eine charakteristische Porenstruktur, die aus Kanälen mit dazwischen liegenden Hohlräumen im nm-Bereich besteht. Bei Befeuchtung füllen sich diese mit Wasser, wodurch es zu einer starken Quellung der gesamten Porenstruktur kommt. Die Protonenleitfähigkeit setzt erst nach Wasseraufnahme ein und ist stark vom Feuchtegrad der Membran abhängig. Aus diesem Grund müssen Nafion® Membranen während des Brennstoffzellenbetriebs möglichst feucht gehalten und z. B. bei der H_2-PEMFC u. U. mit befeuchteten Reaktionsmedien betrieben werden. In der flüssig gespeisten DMFC kann aufgrund des wässrigen Anodenzuflusses normalerweise von einer ausreichend befeuchteten und gequollenen Membran ausgegangen werden.

Für die Protonenleitfähigkeit sind zwei verschiedene Mechanismen verantwortlich. Zum einen können Protonen über die hydratisierten Sulfonsäuregruppen wandern, indem sie Protonen abspalten, die sich dann von einem zum nächsten Kettenende fortbewegen. Zum anderen wandern Protonen über Oxoniumionen durch die mit Wasser gefüllten Bereiche der Membran von einer zur anderen Seite. Neben dem Feuchtegrad beeinflusst die Temperatur der Nafion® Membran die ionische Leitfähigkeit maßgeblich.

Für alle Versuche, bei denen Nafion® zur Herstellung der Elektrolytschicht eingesetzt wurde, diente eine 15%-ige alkoholhaltige Nafion® Lösung

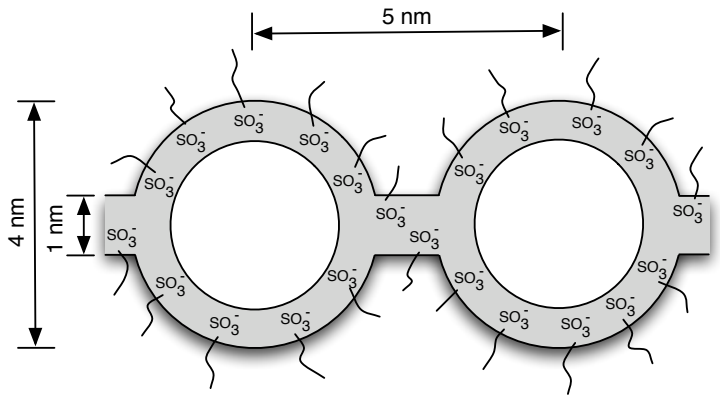


Abb. 6.2: Cluster-Netzwerk Modell für Nafion® Membranen nach Hsu und Gierke [122].

der Firma C.G. Processing (USA) mit 1100 g/mol Äquivalentgewicht als Ausgangsmaterial.

6.1.2 Säure-Base-Blends aus polyarylhaltigen Polymeren

Als alternatives Elektrolytmaterial zu Nafion® wurden ionisch vernetzte Composite-Elektrolyten untersucht, die aus Blends von sauren und basischen Polymeren bestehen. Diese Elektrolyten werden durch Mischung von saurem sulfoniertem Polyetherketon (sPEK) mit basischem Polybenzimidazol (PBI) und basisch substituiertem Polysulfon (bPSU) hergestellt. Elektrostatische Kräfte bei der Salzbildung zwischen den sauren und basischen Gruppen bewirken ein reversibles Cross-linking der Polymere, das mittels IR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden kann [110, 113]. Die verschiedenen Komponenten des Blends sind in Abb. 6.3 dargestellt.

Bei der Anwendung in der DMFC haben Polyarylmembranen den Vorteil, dass sie im Vergleich zu Nafion® ähnliche Leistungsdichten bei deutlich geringerem MeOH-Crossover erreichen können [67, 123, 124]. Zudem bietet das Material bei der Herstellung und der Entsorgung Vorteile bezüglich der Umweltverträglichkeit, weil keine fluorierten Bestandteile vorhanden sind. Die Polyarylmembranen besitzen eine ausgezeichnete thermische, mechanische und chemische Stabilität sowie sehr günstige Eigenschaften bezüglich ihrer Formstabilität bzw. Quellung.

Für die MEA-Herstellung nach dem neuen Schichtstruktur-Konzept wurden Polyarylmembranen der Arbeitsgruppe Dr. Kerres im Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart als Ausgangsmaterial verwendet. Zunächst wurden zur Herstellung einer Elektrolytlösung die Membranen durch Einlegen in verdünnte NaOH-Lösung in die Na-Form überführt. In dieser Ionenform lassen sich die Membranen leichter zersetzen. Nach dem Einlegen und Auflösen in N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) wurde eine gebrauchsfertige Elektrolytlösung erhalten. Mit dieser Lösung konnten,

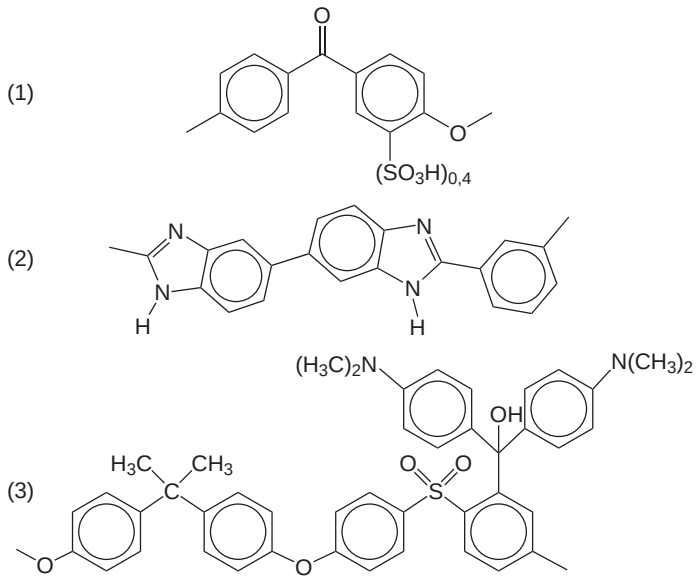


Abb. 6.3: Polymere zur Herstellung der Polyarylmembranen: (1) Sulfoniertes Polyetherketon (sPEK) mit 0,4 SO_3H Gruppen pro Wiederholungseinheit, (2) Polybenzimidazol (PBI) Celazole®, (3) basisch modifiziertes Polysulfon (bPSU) mit einer Gruppe $C(OH)(4-\text{Diethylaminophenylen})_2$ pro Wiederholungseinheit.

ähnlich wie mit der Nafion® Lösung, Elektrolytschichten auf Elektroden bzw. Trägersubstraten aufgebracht werden.

Die folgenden Kapitel beschreiben die spezifischen Eigenschaften und Unterschiede der beiden Materialien zur Elektrolytfilmherstellung.

6.2 Optimierung der Herstellungsparameter

6.2.1 Nafion® Filme

In der wissenschaftlichen Literatur und in Patenten werden verschiedene Verfahren zur Herstellung von fluorierten Polymerfilmen beschrieben [111, 125, 126]. Bei kommerziellen Membranen kommen meist Extrusionsverfahren zum Einsatz. Dazu wird ein thermoplastischer Precursor in der nichtionischen Sulfonylfluoridform zu dünnen Folien verformt und erst anschließend hydrolysiert [127, 128]. Die hydrolysierte Form der Polymermembran ist teilkristallin und besteht aus ionischen Clustern [129]. Diese wirken durch ihre Struktur dem Fließen entgegen und sind deshalb nicht mehr thermisch verformbar. Detaillierte Verfahren und Parameter der kommerziellen Polymer-Elektrolyt-Membran-Herstellung sind nicht öffentliches Know-How der jeweiligen Herstellerfirmen. Zur Herstellung von Filmen aus flüssigen Polymerlösungen wird überwiegend ein Verfahren verwendet, bei dem der Membranfilm auf einem glatten Substrat, z. B. auf einer Glasplatte, gegossen, danach getrocknet und anschließend abgelöst wird [107, 130]. Gleichzeitig

wird in der Literatur darauf hingewiesen, dass die Herstellung von qualitativ hochwertigen Elektrolytmembranen aus Nafion® Lösungen schwierig ist [130, 131], und dass die Eigenschaften der gegossenen Membranen häufig nicht denen von kommerziellen Membranen entsprechen. Es werden Unterschiede bei den mechanischen Eigenschaften, der Leitfähigkeit, der Beständigkeit gegen Auflösung in Lösungsmitteln und v. a. der morphologischen Struktur beschrieben. Alle Eigenschaften werden maßgeblich durch die Herstellung, insbesondere durch die eingesetzten Lösungsmittel und Ionenformen der Nafion® Lösungen bzw. den Trocknungstemperaturen bestimmt [132–135]. Nur bei exakter Einhaltung von definierten und an das jeweilige Verfahren angepassten Parametern erhält man mechanisch stabile Filme mit den gewünschten funktionalen Eigenschaften. Bereits eine geringfügige Abweichung von den optimalen Verfahrensparametern führt dazu, dass die Membranen brüchig werden oder es schon bei der Herstellung zu Rissbildung kommt.

Trotz einer Vielzahl an Untersuchungen in der Literatur, die sich eingehend mit der Herstellung von Nafion® Filmen beschäftigen, sind keine detaillierten Hinweise bekannt, ob und wie funktionsfähige Elektrolytfilme großflächig direkt auf PEM-Brennstoffzellenelektroden hergestellt werden können. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war deshalb festzustellen, mit welchen Parametern und mit welcher Qualität Nafion® Filme direkt auf Elektroden aufgebracht werden können. Diese Art der Elektrolytherstellung ist Voraussetzung, um den mit dem neuen Konzept beabsichtigten schichtweisen Aufbau der gesamten MEA zu erreichen. Eine weitere Vereinfachung der MEA-Herstellung kann erreicht werden, wenn alle funktionalen Schichten mit der gleichen Herstellungsmethode auf das Substrat aufgebracht werden können. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob auch zur Aufbringung der Elektrolytschicht ein Sprühverfahren (Airbrush) eingesetzt werden kann. Zur Herstellung der Elektrodenschichten hat sich das Sprühen von Katalysatorsuspensionen bewährt. Nach Möglichkeit soll deshalb beim neuen Schichtkonzept ein Sprühverfahren sowohl für die Aufbringung der Elektroden wie auch für die Elektrolytschicht zum Einsatz kommen.

Bereits die ersten Experimente haben gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist Brennstoffzellen-MEAs herzustellen, bei denen alle funktionalen Schichten inklusive Elektrolyt aufgesprüht werden. Gleichzeitig haben sich auch die in der Literatur im Zusammenhang mit der Herstellung von Nafion® Filmen beschriebenen Schwierigkeiten bestätigt. Das Hauptproblem beim Aufsprühen von Nafion® Elektrolytschichten stellt die geringe mechanische Stabilität und hohe Brüchigkeit der Schichten dar. Im Gegensatz zur Herstellung auf einer glatten Unterlage, kann der direkte Auftrag des Elektrolyten auf die Elektrode weitere Probleme mit sich bringen:

- *Rissbildung und Delamination der Elektrolytschicht*: Die Elektrode unter der aufgebrachten Elektrolytschicht ist hochporös und schwach auf dem Trägersubstrat haftend. Dies kann dazu führen, dass die Elektrode lokal aufbricht und es zu einer Ablösung der Elektrolytschicht kommt.

Hervorgerufen wird dieses Verhalten durch mechanische Spannungen im Elektrolyt, die größer sind als die Haftkräfte innerhalb der Elektrode. Bei GDLs mit Microlayer kann es zu einem Aufbrechen bzw. Ablösen der Grafitschicht v. a. im Randbereich der Elektrolytschicht kommen.

- *Aufquellen bereits getrockneter Elektrolytschichten*: Beim Sprühverfahren werden nacheinander einzelne Elektrolytlagen bis zur gewünschten Schichtdicke aufgebracht. Es besteht dabei die Gefahr, dass untere bereits getrocknete Elektrolytlagen beim Auftragen weiterer Schichten durch erneute Sprühstöße mit der lösungsmittelhaltigen Elektrolytlösung aufquellen. Bei zu starker Deformation reißen sie u. U. sogar auf. Nafion® besitzt bei Befeuchtung ein besonders starkes Quellvermögen.

- *Lochbildung durch hohe Oberflächenrauigkeit*: Bei der konventionellen Membranherstellung wird der Elektrolytfilm auf einer glatten Unterlage hergestellt, z. B. durch Gießen der Elektrolytlösung auf einer Glasplatte mit anschließender Trocknung. Beim Schichtkonzept sind sowohl Elektrode als auch Substrat hochporös und weisen eine entsprechend hohe Oberflächenrauigkeit auf. Dies kann beim Aufsprühen des Elektrolytfilms dazu führen, dass der Film nicht dicht wird. Es bilden sich kleine Löcher, die nur sehr schwer gezielt geschlossen werden können, ohne umliegende Elektrolytbereiche zu beeinflussen.

- *Blasenbildung und Lufteinschlüsse*: Zwischen den einzelnen Sprühlagen können Lufteinschlüsse und Blasen entstehen. Vermutlich liegt an diesen Stellen eine verminderte Protonenleitfähigkeit vor, da der direkte Protonenfluss von einer zur anderen Elektrolytseite unterbrochen ist. Blasen sind zudem bevorzugte Stellen, an denen die Elektrolytschicht aufplatzen kann.

Abb. 6.4 zeigt typische Schäden, die bei der Herstellung von Nafion® Filmen mit dem Sprühverfahren beobachtet wurden. Rissbildung ist die häufigste Schadensform und kann unmittelbar auf ungenügende mechanische Eigenschaften zurückgeführt werden. Dabei treten die Risse meistens bereits während des Aufsprühens der Elektrolytlösung auf, seltener bei einem der darauf folgenden MEA Herstellungsschritte.

Alle genannten Probleme bei der Herstellung und die zentrale Bedeutung der Elektrolytschicht für die Funktion der MEA führen dazu, dass die in-situ Elektrolytherstellung auf der Elektrode zum kritischsten Herstellungsschritt für den neuartigen Schichtaufbau wird. Wichtigste Voraussetzung für die erfolgreiche Umsetzung des Schichtkonzepts ist deshalb die Beseitigung der Probleme bei der Aufbringung der Elektrolytfilme. Zur Optimierung dieses Herstellungsschritts wurden deshalb nachstehende Ziele verfolgt:

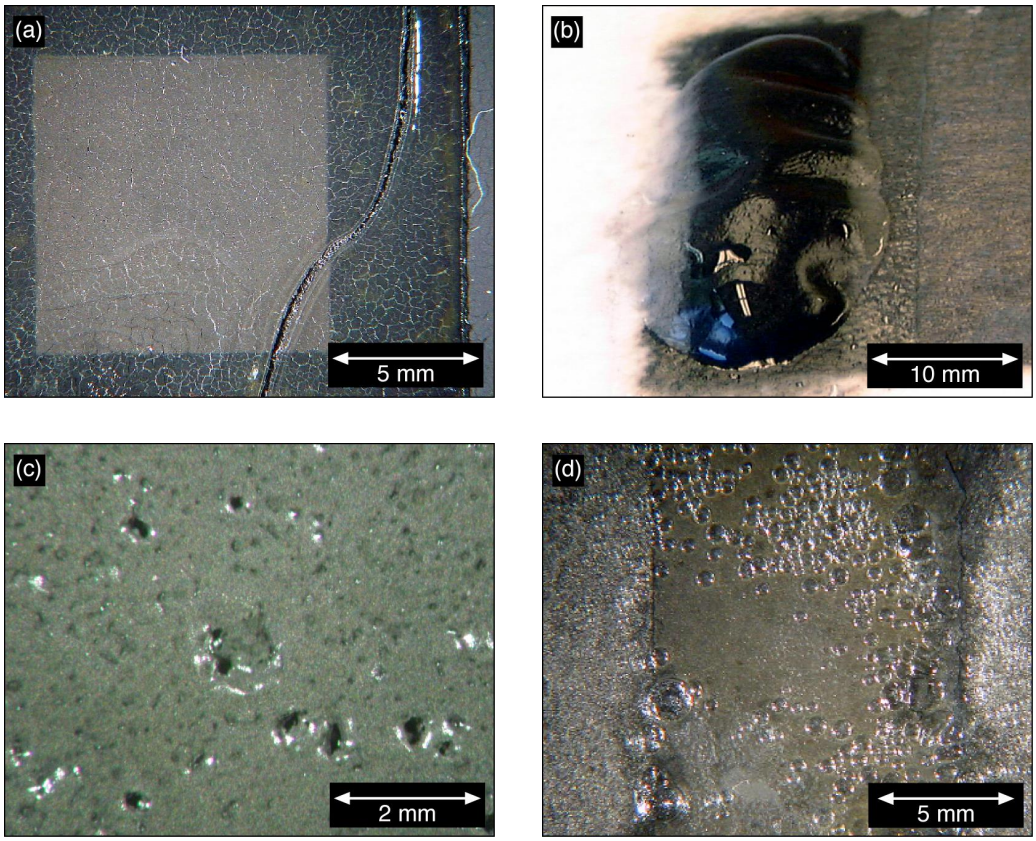


Abb. 6.4: Aufgetretene Schäden bei der Nafion® Elektrolytaufbringung mittels Sprühverfahren: a) Rissbildung, b) Quellung/Deformation bei Befeuchtung, c) Lochbildung, d) Blasenbildung.

- *Verbesserung der mechanischen Stabilität und Reproduzierbarkeit*: Optimierte Herstellungsparameter verbessern die mechanischen Eigenschaften und erhöhen die Reproduzierbarkeit. Der Ausschuss an nicht funktionsfähigen Zellen wird reduziert, weil die Elektrolytschicht nicht mehr delaminiert, brüchig oder undicht ist.

- *Entwicklung alternativer Herstellungsmethoden*: Auch wenn das Sprühverfahren die einfachste Methode zur Elektrolytaufbringung darstellt, haben u. U. andere Methoden mehr Vorteile, wie z. B. das Gießen der Elektrolytlösung auf der Elektrode.

- *Verbesserung der funktionalen Elektrolyteigenschaften*: Dicke, Dichtheit sowie Leitfähigkeit haben direkten Einfluss auf die Funktionalität des Elektrolytfilms. Eine Optimierung dieser Eigenschaften führt unmittelbar zu einer Verbesserung der Zellleistung.

Bei der Optimierung der Herstellungsparameter wird eine besondere Herausforderung des neuen Herstellungsverfahrens mit lagenweisem Aufbau der funktionalen Schichten ersichtlich. Im Gegensatz zur konventionellen Herstellung von Elektrolytmembranen schränkt das Schichtstruktur-Konzept

die Auswahlmöglichkeiten der Herstellungsparameter deutlich ein. Bei Aufbringung aller Schichten müssen die jeweiligen Eigenschaften der bereits vorhandenen, darunter liegenden Schichten berücksichtigt werden. Wird beispielsweise die Elektrolytschicht aufgebracht, müssen die thermische und chemische Beständigkeit des Trägersubstrats, der darauf aufgebrachten Elektrode oder falls vorhanden der leitfähigen Zwischenschicht berücksichtigt werden.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass in der Elektrolytlösung keine Bestandteile enthalten sein dürfen, die beim Auftrag des Elektrolytfilms mit dem Katalysator in der Elektrode reagieren, auf die die Elektrolytschicht aufgebracht wird. Für die Versuche dieser Arbeit wurde die Nafion® Lösung EW1100 der Firma Ion Power, Inc. verwendet. Derartige kommerziell erhältliche Lösungen bestehen neben Nafion® jedoch meist zu über 40% aus einem Gemisch verschiedener niedermolekularer Alkohole, wie Methanol und Isopropanol. Zusätzlich können weitere leichtflüchtige organische Bestandteile (VOC) enthalten sein. Um Funkenbildung und Entzündung im Kontakt mit dem hochreaktiven Katalysator zu vermeiden, müssen vor dem Auftrag auf die Elektrode alle katalytisch leicht entzündlichen Komponenten der Elektrolytlösung so weit wie möglich entfernt werden.

Alkohole und VOCs können dabei entweder in einem Vakuumrotationsverdampfer oder durch Abdampfen in einem offenen Becherglas auf einer Heizplatte entfernt werden. Im Rotationsverdampfer werden die Lösungsmittel bei 60°C und schrittweiser Reduzierung des Drucks bis auf etwa 80 mbar abgetrennt. In regelmäßigen Abständen wird Millipore Wasser nachgefüllt, um die Nafion® Lösung ausreichend niedrigviskos zu halten und um ein Verklumpen zu vermeiden. Die Methode ist zeitaufwendig, weil bei zu schneller Druckabsenkung heftige Siedeblasenbildung einsetzt. Von Vorteil ist jedoch, dass die resultierende wässrige Nafion® Lösung nahezu frei von leicht entflammbaren Bestandteilen ist. Einfacher kann die Elektrolytlösung durch Erwärmen und Rühren in einem offenen Becherglas auf einer Heizplatte bei 80°C entalkoholisiert werden. Die resultierende Elektrolytlösung ist ebenso zum Auftrag auf Katalysatorschichten geeignet. Sie kann jedoch noch geringe Mengen Lösungsmittel enthalten, die sich bei Katalysatorkontakt entzünden. Wie im Rotationsverdampfer wird auch bei dieser Methode regelmäßig mit vollentsalztem Wasser aufgefüllt, um ein Eindicken der Lösung zu verhindern. Bei beiden Methoden wird die Lösung so lange abgedampft und mit Wasser aufgefüllt bis sich eine Nafion® Konzentration von etwa 7–10 Gew.-% einstellt.

Sprüh- bzw. Gießversuche zur Herstellung von Elektrolytfilmen haben gezeigt, dass diese wässrige Nafion® Lösung weiter modifiziert werden muss. Filme, die mit dieser Lösung hergestellt wurden, sind extrem brüchig oder reißen bereits bei der Herstellung ein und sind undicht. Durch eine weitere gezielte Modifikation wurde deshalb versucht, eine optimierte Zusammensetzung zu finden, mit der hochwertige Elektrolytfilme mit guten funktionalen Eigenschaften hergestellt werden können. Zudem sollen gleichzeitig die Ein-

schränkungen beim direkten Auftragen auf die Elektrode berücksichtigt werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Lösungsmittel in Nafion® Lösungen nicht nur zur besseren Löslichkeit des Polymer-Elektrolyten dienen. Sie beeinflussen bei der Herstellung von Elektrolytfilmen auch deren mechanische Qualität [130,131]. Neben der Trocknungstemperatur und -zeit wirkt sich die Art des Lösungsmittels durch seinen jeweiligen Siedepunkt entscheidend auf den Trocknungsverlauf aus. Davon abhängig ist die Qualität der gebildeten Filme. Für eine optimale Trocknung werden unterschiedliche Vorgehensweisen empfohlen, wie z. B. die Verwendung von Nafion® Lösungen mit mehr als 50% Anteil niedermolekularer aliphatischer Alkohole [112]. Andere Untersuchungen kommen zu dem Ergebnis, dass der Nafion® Lösung anstelle bzw. zusätzlich zu Alkoholen hochsiedende Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Ethylenglykol oder Dimethylformamid beigemischt werden sollten [106,111]. Es wird darauf hingewiesen, dass die Lösungsmittel langsam bei mittlerer Temperatur abgedampft werden sollten, und dass es von Vorteil ist, wenn gegen Ende des Verdunstungsprozesses eine kleine Restmenge (hochsiedendes) Lösungsmittel im Film zurück bleibt. Die vollständige Trocknung sollte erst in einem abschließenden Temperschritt bei höherer Temperatur oder in Vakuum erfolgen, wobei spezifische Temperaturen für die jeweiligen Lösungsmittel empfohlen werden. Allgemein sollte für den zweiten Temperschritt mindestens eine Temperatur von 125°C überschritten werden, um qualitativ hochwertige Filme zu erhalten [131]. Es wird vielfach beschrieben, dass sich zumindest beim Gießen von Elektrolytfilmen mit dieser Vorgehensweise besonders gute mechanische Filmeigenschaften erzielen lassen.

Neue Versuche unter Berücksichtigung der Literaturhinweise haben zur Entwicklung einer weiter optimierten Nafion® Lösung geführt. Diese Elektrolytlösung ermöglicht es, zusammen mit einem verbesserten Trocknungsverlauf mechanisch stabile Elektrolytfilme auch durch Sprühen herzustellen. Ausgangsbasis für die verbesserte Lösung ist eine wässrige Elektrolytlösung mit etwa 7 Gew.-% Nafion®, die wie zuvor beschrieben durch Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile gewonnen wird. Anschließend wird der Polymer-Elektrolyt in der Lösung durch Zugabe von verdünnter NaOH neutralisiert. In der Literatur finden sich Hinweise, dass unterschiedliche Gegenionen an der Sulfonsäuregruppe des Polymers unterschiedliche Auswirkungen auf die intermolekularen Wechselwirkungen des Polymers haben. Das Gießen von Nafion® Filmen in der Na-Form wird z. B. in [136] empfohlen, weil aufgrund verbesserter Wechselwirkungen während der Gelphase kurz vor der vollständigen Trocknung mechanisch stabilere und besser leitfähige Filme erhalten werden. Nach dem Ionentausch wird die Nafion® Lösung durch Erhitzen aufkonzentriert und anschließend ein hochsiedendes Lösungsmittel zugegeben. Dieses Lösungsmittel soll eine vergleichbare Funktion wie die ursprünglich enthaltenen Alkohole erfüllen, aber nicht zu Funkenbildung bei Katalysatorkontakt führen. DMSO hat sich dafür als sehr geeignet erwiesen

und damit die Angaben in der Literatur im Zusammenhang mit der Herstellung von konventionell hergestellten Nafion® Filmen bestätigt [111, 130]. Die optimale Menge DMSO liegt zwischen 130%–150% bezogen auf die in der Lösung enthaltene Menge an Nafion®. Abb. 6.5 zeigt die einzelnen Schritte zur Herstellung dieser optimierten Elektrolytlösung, die am Ende aus einer Lösung mit 10–15 Gew.-% Nafion®, 15–20 Gew.-% DMSO und Wasser besteht. Die Elektrolytlösung ist stabil bzw. lange Zeit lagerungsfähig und ist aufgrund ihrer Konsistenz ideal zum Sprühen des Elektrolytfilms geeignet.

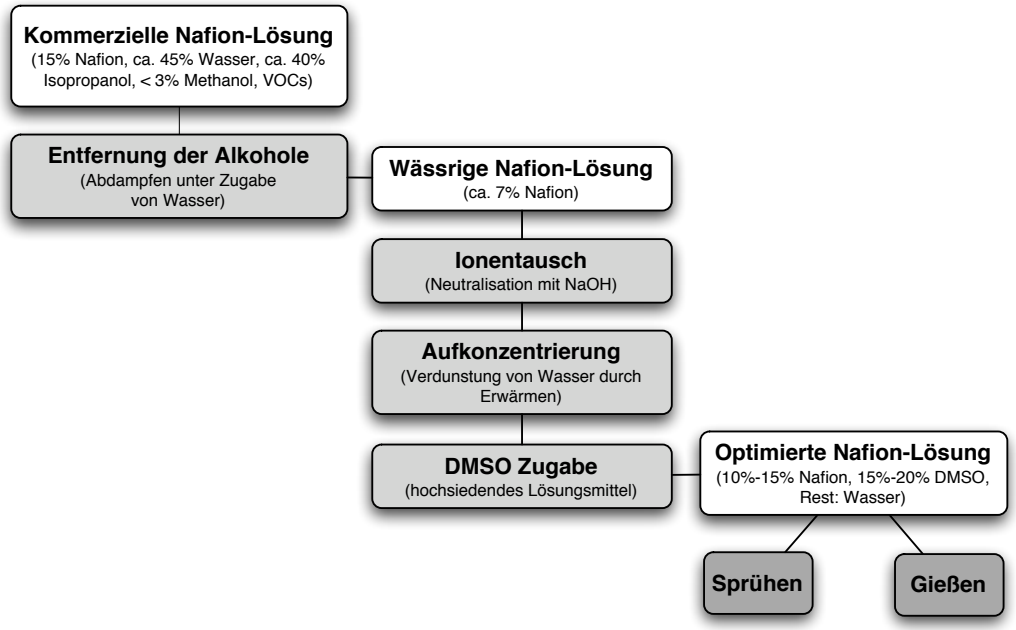


Abb. 6.5: Herstellungsschritte der optimierten Nafion® Lösung zur Erzeugung von Elektrolytfilmen. Alle Angaben in Gew.-%.

Als Alternative zum Sprühverfahren wurde die Herstellung von Elektrolytfilmen durch direktes Gießen von Nafion® auf das Trägersubstrat bzw. die Elektrode untersucht. Dabei wird die Elektrolytlösung mit einer Pipette direkt auf die zu beschichtenden Bereiche getropft. Der Flüssigkeitsfilm wird anschließend getrocknet, bis ein fester Elektrolytfilm zurückbleibt. Bei teflonierten Elektroden oder Trägersubstraten ist es notwendig vorher eine Grundierung aufzubringen, um die Haftung des flüssigen Elektrolytfilms durch Hydrophilierung zu verbessern. Dazu wird vorher eine hauchdünne Elektrolytschicht bei etwa 100 °C Substrattemperatur aufgesprüht. Nach der Trocknung dieser Schicht haftet die aufpipettierte Elektrolytlösung nur in den grundierten Bereichen und tropft in den übrigen hydrophoben Bereichen ab. Mit entsprechenden Sprühmasken lassen sich bei der Grundierung damit gezielt Bereiche behandeln, auf denen später der Elektrolytfilm gegossen werden soll.

Die Mikroskopbilder von gegossenen Elektrolytschichten auf Substraten

mit aufgebrachter Elektrode in Abb. 6.6 zeigen, welchen Einfluss die Art und Weise der Trocknung sowie die Zusammensetzung der Nafion® Lösung auf die Qualität des Elektrolytfilms hat. Die Probe in Abb. 6.6 a) wurde anfangs zu langsam und gegen Ende zu schnell getrocknet. Gleichzeitig war die Restfeuchte für die Trocknungstemperatur von 150 °C) zu hoch. Die zu hohe Restfeuchte nach der Vortrocknung und die anschließende zu hohe Temperatur zum Entfernen des höhersiedenden Lösungsmittels haben dazu geführt, dass die noch in der Elektrolytschicht vorhandenen Lösungsmittel unter Blasenbildung verdampft sind und die Elektrolytoberfläche aufgebrochen ist. Außerdem betrug der DMSO-Anteil ca. 600% bezogen auf das Nafion® Trockengewicht und lag damit deutlich über dem optimalen Bereich von 130%–150%. Aufgrund des zu hohen DMSO-Anteils und nicht angepasster Viskosität ist die Elektrolytlösung teilweise in das Substrat bzw. die Elektrode geflossen und hat die porösen Strukturen verstopft.

Mit optimierter Elektrolytlösung und gleichzeitig optimiertem Trocknungsverlauf ist es aber möglich, mechanisch stabile Elektrolytschichten zu gießen, die nicht brüchig und anfällig für Rissbildung sind. Eine derartige Elektrolytschicht in Abb. 6.6 b) ist dadurch gekennzeichnet, dass sie homogen und frei von Fehlstellen ist und als transparente Schicht auf der Elektrode bzw. dem Trägersubstrat nahezu nicht erkennbar ist.

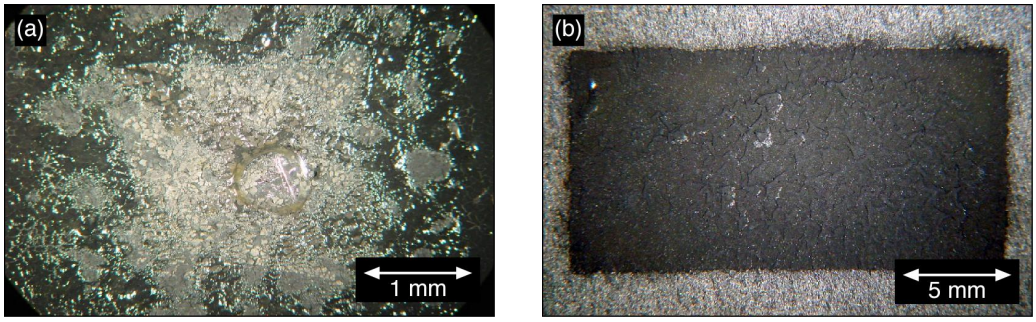


Abb. 6.6: Mikroskopbilder von Substraten mit gegossener Nafion® Elektrolytschicht: a) Elektrolyt auf SGL-10BB GDL mit Kathode, zu schnelle Trocknung und zu hohem DMSO Anteil, b) Elektrolyt auf Toray GDL mit Kathode, optimierte Trocknung und Zusammensetzung der Elektrolytlösung.

Die Trocknung der beiden Elektrolytschichten aus Abb. 6.6 erfolgte mit unterschiedlichen Trocknungsprogrammen in einer Thermowaage, so dass der Trocknungsverlauf gemessen werden konnte. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.7 für die Probe aus Abb. 6.6 a) und in Abb. 6.8 für die Probe aus Abb. 6.6 b) dargestellt. Mit einer Reihe weiterer unterschiedlicher Trocknungsversuche und Trocknungsparameter wurde der optimale Temperaturverlauf für die Trocknung von gegossenen Nafion® Elektrolytfilmen bestätigt, welcher dem Trocknungsverlauf in Abb. 6.8 entspricht.

Entscheidend für den optimalen Verlauf der Trocknung ist, dass die Trocknungsgeschwindigkeit mit dem Verlauf der Trocknung zurückgeht. Die bes-

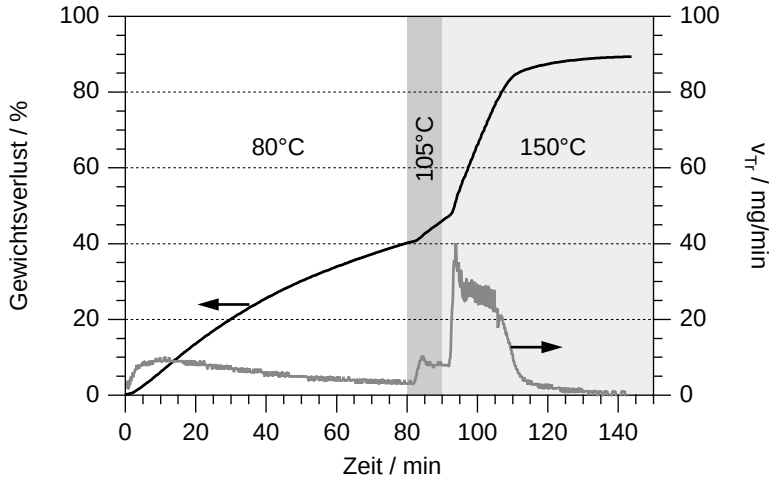


Abb. 6.7: Trocknungsverlauf der Probe aus Abb. 6.6 a) mit zu schneller Trocknung der Nafion® Elektrolytschicht und zu hohem DMSO-Anteil.

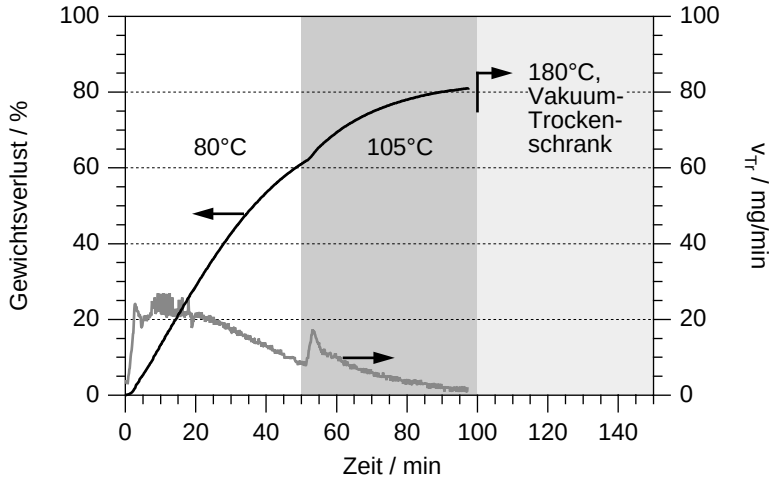


Abb. 6.8: Trocknungsverlauf der Probe aus Abb. 6.6 b) mit optimierter Trocknungsgeschwindigkeit und Zusammensetzung der Nafion® Schicht.

ten Filmeigenschaften, d. h. dichte, flexible und mechanisch stabile Filme werden dann erhalten, wenn der Trocknungsvorgang vor der vollständigen Trocknung bei einer Temperatur weit unterhalb der Siedetemperatur des hochsiedenden Lösungsmittels abgebrochen wird. Im Fall der mit DMSO optimierten Elektrolytlösung muss der erste Trocknungsschritt nach dem Gießen der Elektrolytlösung in der Trocknungswaage oder auch auf einer Heizplatte bei etwa 5–7% Restfeuchte und einer Temperatur von 105 °C beendet werden. Die vollständige Trocknung bzw. Entfernung des hochsiedenden Lösungsmittels muss dann in einem zweiten Trocknungsschritt in einem Trockenschrank bei 180 °C unter Evakuierung des Ofenraums erfolgen. Dieser letzte Temperschritt ist notwendig, um den Glasübergangspunkt von Nafion® zu überschreiten und sollte bis zu 2 h betragen. Dadurch wird verhindert, dass sich der getrocknete Elektrolytfilm in Wasser oder Methanollösung wieder auflöst.

Auch Moore et. al kommen in [111,131] zu dem Ergebnis, dass die Art und Weise der Trocknung von Nafion® Lösungen die mechanischen Eigenschaften sowie die Stabilität bzw. das Auflösungsverhalten der Elektrolytfilme maßgeblich beeinflusst. Die maximal notwendige Temperatur zur Erzielung hochwertiger, stabiler Nafion® Filme hängt dabei vom eingesetzten Lösungsmittel in der Elektrolytlösung ab. Bei der Verwendung von DMSO als hochsiedendes Lösungsmittel konnte die von Moore gemessene Temperatur von über 170 °C bestätigt werden.

Die Ergebnisse aus den Trocknungsversuchen mit gegossenen Elektrolytfilmen lieferten die Grundlagen, mit denen auch die Filmherstellung durch die Sprühtechnik erheblich verbessert werden konnte. Das Sprühverfahren zum Aufbringen der Elektrolytfilme besitzt gegenüber dem Gießen mehrere Vorteile. Die Abgrenzung der zu beschichtenden Bereiche ist sehr einfach mit Hilfe geeigneter Masken zu erreichen. Die Schichtdicke kann gezielt variiert werden, indem unterschiedlich viele Sprühlagen aufgebracht werden. Der gesamte MEA-Herstellungsprozess vereinfacht sich, wenn alle Schichten – Elektroden- und Elektrolytschichten – nacheinander und mit der gleichen Herstellungsmethode aufgebracht werden können.

Abb. 6.9 zeigt ein optimiertes Sprühverfahren, das Filme mit deutlich besserer mechanischer Qualität, Stabilität und Reproduzierbarkeit ermöglicht. Das Verfahren berücksichtigt die Erkenntnisse der Trocknungsversuche, dass die Qualität der Nafion® Filme maßgeblich durch den Trocknungsverlauf bzw. die Zusammensetzung der Elektrolytlösung beeinflusst wird.

Das optimierte Sprühverfahren unterscheidet sich vom konventionellen Verfahren darin, dass die unterschiedlichen Lösungsmittel der Elektrolytlösung nacheinander, ähnlich wie bei der zweistufigen Trocknung von gegossenen Elektrolytfilmen, bei verschiedenen Temperaturen verdampft werden. Die optimierte Elektrolytlösung aus Abb. 6.5 (ca. 10-15% Nafion®, 15-20% DMSO und Wasser) wird dabei wie beim konventionellen Sprühen direkt auf die Elektrode bzw. das Trägersubstrat gesprüht. Die Substratprobe liegt dabei auf einer etwa 120 °C heißen Vakuum-Heizplatte und ist mit einer Maske

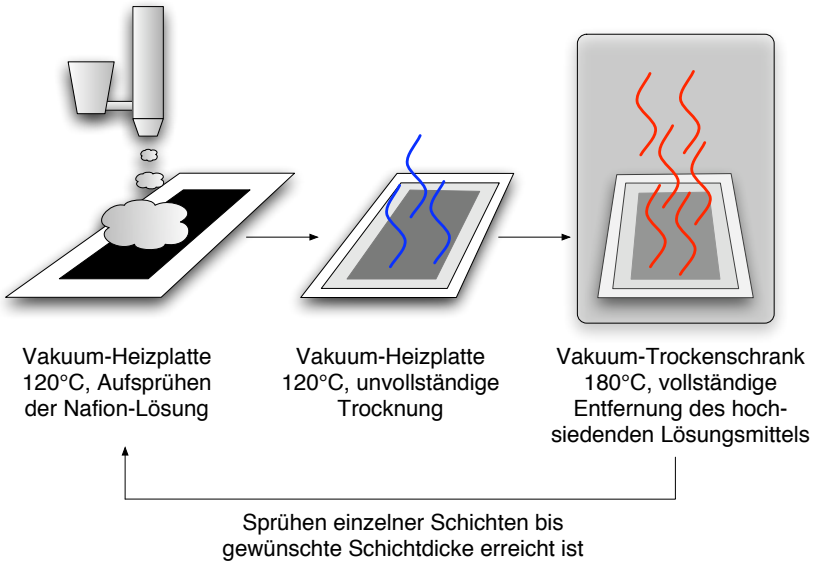


Abb. 6.9: Optimierte Sprühtechnik zur Elektrolyterzeugung: Sprühen einzelner Lagen mit zwischenzeitlicher Temperaturbehandlung. Es ist notwendig, die modifizierte Elektrolytlösung mit hochsiedendem Lösungsmittel zu verwenden.

aus temperaturbeständigem Kunststoff bedeckt, die den mit Elektrolyt zu beschichtenden Bereich abgrenzt. In einer ersten Trocknungsphase wird die Elektrolytlösung nur leicht angetrocknet und es verdunstet zunächst überwiegend das leichtsiedende Lösungsmittel Wasser. Vor der vollständigen Trocknung wird die MEA anschließend in einen 180 °C heißen Vakuum-Trockenschrank gestellt. Erst diese hohe Temperatur zusammen mit dem Vakuum bewirken, dass das hochsiedende Lösungsmittel DMSO restlos verdampft. Durch das Aufsprühen weiterer Schichten und das Wiederholen der gesamten Trocknungsprozedur lässt sich die Schichtdicke gezielt einstellen.

Mit dieser optimierten Sprühtechnik durch schichtweises Aufsprühen und zwischenzeitliche Temperaturbehandlung kann das Aufbrechen bzw. die Rissbildung der Elektrolytschicht beim Sprühen erheblich reduziert werden. Die Filme besitzen im Vergleich zum einfachen Aufsprühen bessere mechanische Eigenschaften, sind flexibler, weniger spröde und neigen bei der Rückprotonierung weniger stark zum Quellen.

REM Aufnahmen von Nafion® Elektrolytfilmen, die mit optimierten Herstellungsparametern hergestellt wurden, zeigen keine strukturellen Unterschiede zwischen gegossenen und gesprühten Filmen. Bei beiden Methoden kann es zu kleinen Blaseneinschlüssen kommen, wobei beim Sprühen vereinzelt etwas größere Einschlüsse auftreten, wie in Abb. 6.10 b) zu sehen ist.

Die optische Struktur der Elektrolytschicht ist auch unabhängig davon, ob Nafion® Lösungen in der H-Form (Abb. 6.10) oder in der Na-Form (Abb. 6.11) verwendet werden. Vorteile bei der Verwendung von Lösungen in der Na-Form sind die problemlosere Herstellung der Schichten und die

besseren mechanischen Eigenschaften der getrockneten Filme. Die Filme sind flexibler, gleichmäßiger und reißfester bzw. weniger brüchig. Beide Filme müssen unabhängig vom Gegenion nach der Herstellung gereinigt und rückprotoniert werden, um maximale Protonenleitfähigkeit zu erreichen.

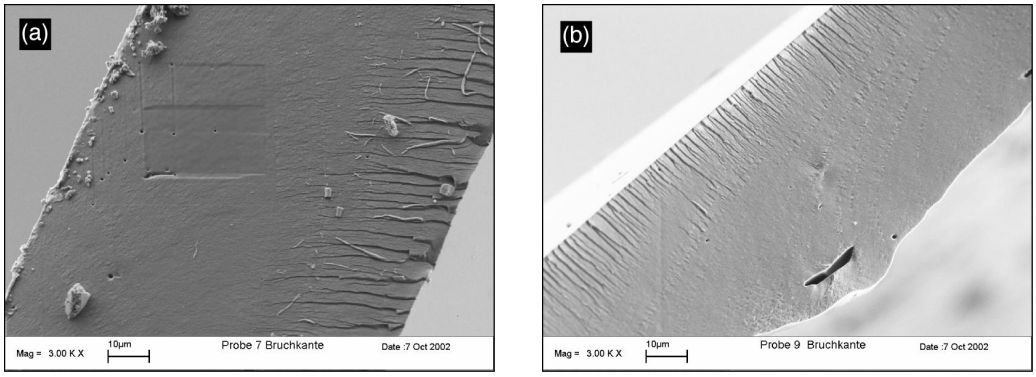


Abb. 6.10: REM Aufnahmen von Nafion® Filmen, die in H-Form und mit optimierten Herstellungsparametern a) gegossen bzw. b) gesprüht wurden.

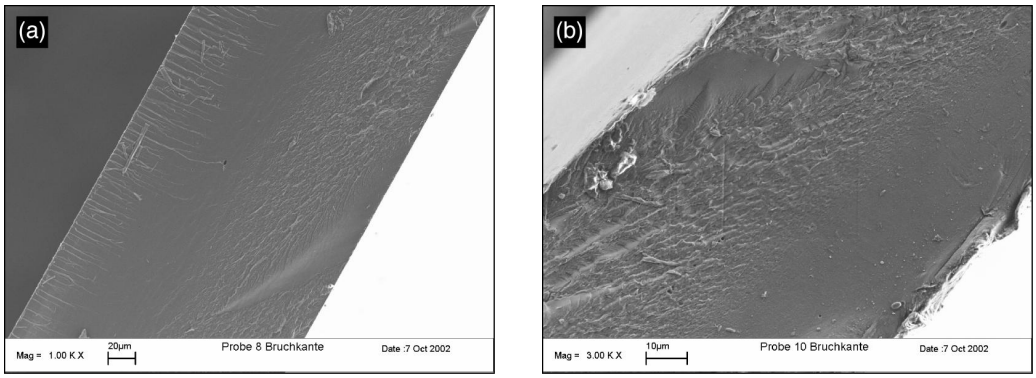


Abb. 6.11: REM Aufnahmen von Nafion® Filmen, die in Na-Form und mit optimierten Herstellungsparametern a) gegossen bzw. b) gesprüht wurden.

Auch der Vergleich von selbst hergestellten Nafion® Filmen mit optimierter Herstellung und Zusammensetzung und einer kommerziellen Nafion® 105 Membran (Abb. 6.12) zeigt keine Unterschiede in den Membranstrukturen.

Im Vergleich zur Elektrolytherstellung durch Gießen, ist das optimierte Sprühverfahren besser für eine automatisierte Herstellung geeignet. Durch einen seriellen Prozess mit einer Aufeinanderfolge von Sprühen mit entsprechenden Masken, Trocknen bei niedriger Temperatur und anschließender Hochtemperaturbehandlung kann die Elektrolytschicht kontinuierlich an den gewünschten Stellen auf das Trägersubstrat bzw. die Elektroden aufgebracht werden. Im Gegensatz zum Gießen ist es damit leichter möglich definierte, eng beieinander liegende aber abgegrenzte Bereiche mit Elektrolyt zu beschichten. Dies ist dann besonders wichtig, wenn mehrere Zellen nebeneinander auf dem gleichen Trägersubstrat aufgebracht und seriell verschaltet werden sollen.

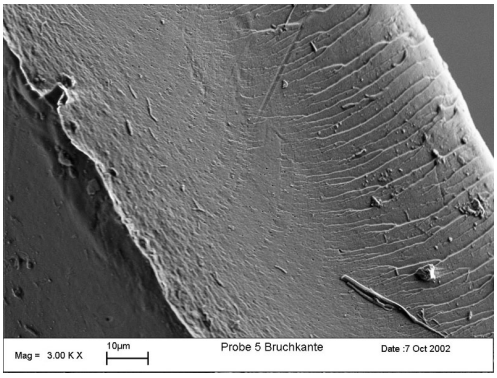


Abb. 6.12: REM Aufnahme einer kommerziellen Nafion® 105 (Ion Power, Inc.) Membran.

6.2.2 Polyarylfilme

Als alternatives Material zur Herstellung von Elektrolytschichten wurden Säure-Basen-Blend-Membranen des ICVT untersucht. Die Polyarylmembranen lagen in fester Form als Membranmaterial vor und wurden gemäß Abb. 6.13 vor dem Sprühen oder Gießen in eine Elektrolytlösung überführt. Nach dem Ionentausch mit 10%-iger NaOH lösen sich die Membranen leichter in N-Methyl-Pyrrolidon auf. Es wird nur so viel Lösungsmittel zugegeben bis die gewünschte Elektrolytkonzentration von 10% erreicht ist.

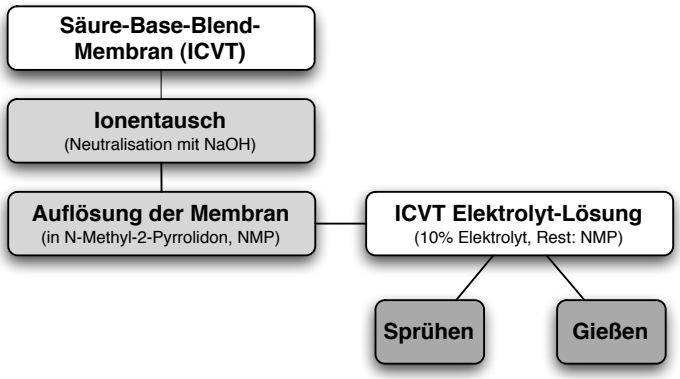


Abb. 6.13: Herstellung einer ICVT Säure-Base-Blend Elektrolytlösung zum Sprühen oder Gießen von Elektrolytfilmen. Angaben in Gew.-%.

Bei der Herstellung von Membranen aus Säure-Base-Blend Lösungen treten ähnliche Probleme auf, wie bei der Verwendung von Nafion® Lösungen. Hinsichtlich der Quellfähigkeit unterscheiden sich die beiden Materialien allerdings deutlich. Polyarylmembranen zeigen bei Befeuchtung ein erheblich weniger ausgeprägtes Quellverhalten. Dies führt dazu, dass beim Aufsprühen kaum Probleme durch starke Quellung und Deformation des Elektrolytfilms auftreten.

Von Nachteil ist dagegen, dass die gesprühten Polyarylfilme ähnlich spröde wie die Ausgangsmembranen zur Herstellung der Elektrolytlösung sind.

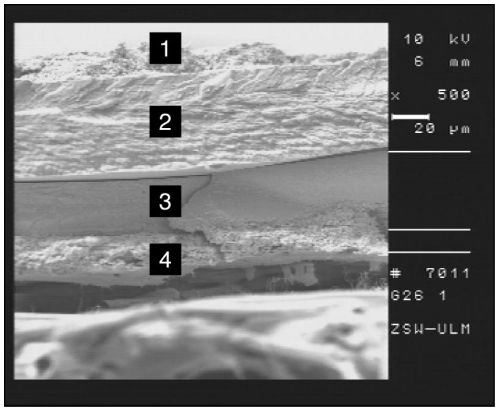


Abb. 6.14: REM Aufnahme einer Schicht-DMFC mit ICVT Elektrolyt, (1): Anode, (2): gesprühter Elektrolyt, (3): gegossener Elektrolyt, (4): Kathode.

Häufig kommt es deshalb zum Bruch des Elektrolytfilms schon während des Sprühens oder Gießens. Auch die Ausgangsmembranen zur Elektrolytherstellung können bei der Verwendung in konventionell aufgebauten MEAs sehr leicht reißen. Die Membranen neigen selbst bei optimal eingestellten Herstellungsparametern und bei Filmherstellung auf glatten Glassubstraten zu Brüchigkeit. Für die vorliegende Anwendung, bei der die Filme direkt auf flexible Trägersubstrate aufgebracht werden, sind spröde Elektrolytfilme jedoch ungeeignet.

Polyarylfilme mit geringfügig besseren mechanischen Eigenschaften können erzielt werden, wenn der erste Teil der Elektrolytschicht auf das Trägersubstrat bzw. die Elektrode gegossen und der zweite Teil aufgesprüht wird. In Abb. 6.14 ist deutlich erkennbar, dass es mit diesem Verfahren zwischen den beiden Elektrolytschichten zu einer klar definierten Abgrenzung kommt, und dass die Mikrostruktur der Schichten Unterschiede aufweist. In den Versuchen mit diesen MEAs konnte zwar kurzfristig keine Delamination der beiden Schichten festgestellt werden, jedoch könnte dies längerfristig zu Problemen führen.

Die nachteiligen mechanischen Eigenschaften sind inhärent mit der chemischen Struktur der Säure-Base-Blends verbunden und können nur durch eine Optimierung der chemischen Zusammensetzung, z. B. durch Zugabe von Weichmachern, wirkungsvoll verändert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht detaillierter auf eine solche Optimierung von Polyarylmembranen eingegangen.

6.3 Protonenleitfähigkeit der Elektrolytfilme

Die wichtigste funktionale Kenngröße von Elektrolytmembranen in PEMFCs ist die Protonenleitfähigkeit. Je höher die Leitfähigkeit des Elektrolyten für Protonen ist, desto kleiner ist der innere Widerstand der Zelle und desto geringer sind die Ohmschen Verluste, die in der Zelle auftreten. Der Einfluss

des Herstellungsverfahrens auf die Protonenleitfähigkeit wurde deshalb mit unterschiedlich hergestellten Elektrolytfilmen untersucht. Von besonderem Interesse war dabei, wie sich die Leitfähigkeit eines gesprühten bzw. gegossenen Elektrolytfilms im Vergleich zu einer kommerziellen Nafion® Membran oder der Ausgangsmembran von selbst hergestellten Polyarylfilmen verhält. Eine vergleichbar hohe Protonenleitfähigkeit ist Voraussetzung für die Funktionalität von MEAs, die mit dem neuartigen Schichtkonzept hergestellt werden.

Alle Membranen wurden vor der Leitfähigkeitsmessung einer Reinigungs- und Rückprotonierungsprozedur unterzogen, die üblicherweise auch bei konventioneller MEA Herstellung vor der Beschichtung mit den Elektroden durchgeführt wird. Durch jeweils mindestens einstündiges Kochen in zunächst verdünnter 3 Gew.-%-iger H_2O_2-Lösung, Millipore H_2O, 0,5 molarer H_2SO_4 und erneut in Millipore H_2O wird sichergestellt, dass die Membranen bei der Leitfähigkeitsbestimmung unabhängig von ihrer Herstellung in der protonierten Form vorlagen. Von jeder Membran wurden mindestens 12 runde Proben ausgestanzt, die nacheinander als 2- bzw. 3-Membran-Stacks mit dem Impedanzmessgerät vermessen wurden. Von jeder Membran wurden vier unabhängige Leitfähigkeiten mit unterschiedlichen Probestücken gemessen und anschließend der Mittelwert errechnet. Abb. 6.15 zeigt den typischen Verlauf von Bode-Plots zur Bestimmung der Elektrolytleitfähigkeiten, die in Kapitel 4.5 detailliert beschrieben wird.

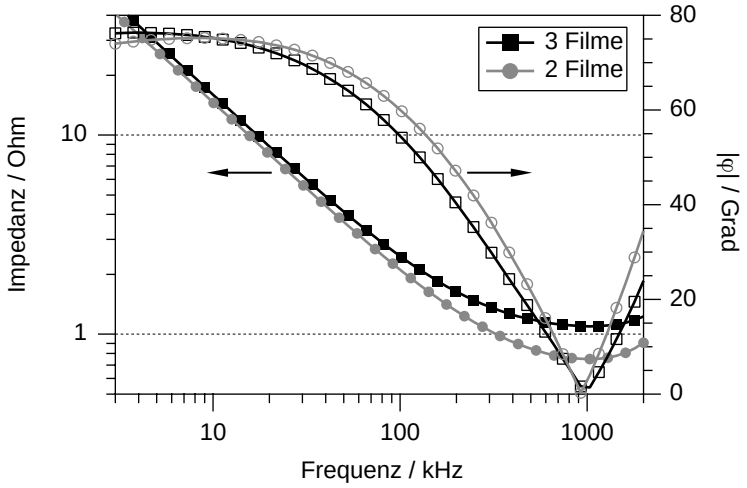


Abb. 6.15: Impedanzspektren (Bode-Plots) einer Elektrolytleitfähigkeitsmessung: Die Protonenleitfähigkeit wird aus der Differenz der Impedanzen von mehreren hintereinander gelegten Filmen am Phasennulldurchgang bestimmt.

In Abb. 6.16 sind die Protonenleitfähigkeiten verschiedener selbst hergestellter Nafion® Filme und einer kommerziellen Nafion® 105 Membran der Firma Ion Power, Inc. gegenübergestellt. Die selbst angefertigten Membranen wurden ex situ, d. h. nicht als Teil einer schichtweise aufgebauten MEA

sondern durch Sprühen bzw. Gießen von Nafion® Lösungen in der H- oder Na-Form auf eine blanke Glasplatte hergestellt. Bei einer weiteren Probe der kommerziellen Nafion® 105 Membran wurde während der Reinigungs- bzw. Rückprotonierungsprozedur ein Stück PES H1030 Polyestervlies mit ins Becherglas gegeben, um einen evtl. Einfluss des Trägersubstrats auf die Leitfähigkeit zu ermitteln.

Alle Elektrolytfilme besitzen unabhängig von der Herstellungsmethode und Zusammensetzung der Ausgangs-Elektrolytlösung eine ähnlich hohe Leitfähigkeit von durchschnittlich etwa 0,1 S/cm bei 25°C. Die Fehlerbalken geben zusätzlich den jeweils kleinsten bzw. größten gemessenen Wert der vier pro Membran ermittelten Leitfähigkeiten an. Elektrolytfilme, die in der H-Form hergestellt wurden, besitzen deutlich höhere Schwankungen in der Leitfähigkeit. Möglicherweise ist dies auf stärker ausgeprägte Schwankungen beim Herstellungsprozess mit der Elektrolytlösung in dieser Ionenform zurückzuführen. Membranen, die aus einer Elektrolytlösung in der Na-Form hergestellt wurden und kommerzielle Nafion® Membranen zeigen deutlich geringere Abweichungen von der durchschnittlichen Leitfähigkeit. Es wird deshalb vermutet, dass diese Elektrolytfilme homogener sind, wenngleich ihre mittlere Leitfähigkeit im Vergleich zu Filmen, die in der H-Form hergestellt wurden, etwas geringer ist.

Es konnte kein negativer Einfluss des PES H1030 Vlieses auf die Protonenleitfähigkeit beobachtet werden. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass das Vlies während der Reinigungs- und Rückprotonierungsprozedur beständig ist und sich gegenüber der Elektrolytschicht inert verhält.

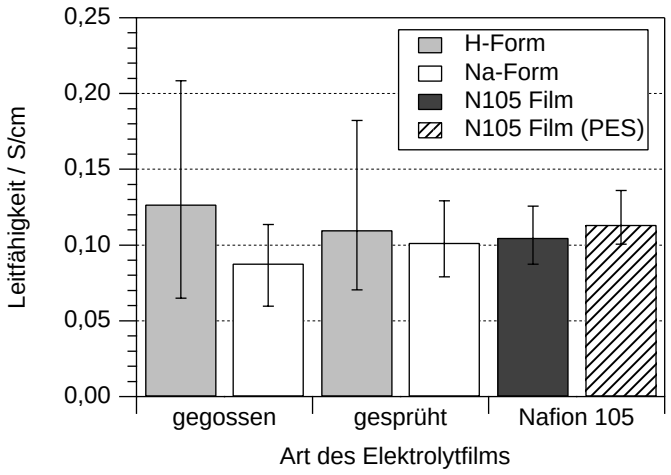


Abb. 6.16: Protonenleitfähigkeit selbst hergestellter Nafion® Filme nach Reinigung bzw. Rückprotonierung: gesprühte und gegossene Filme, kommerzielle Nafion® 105 Filme ohne und zusammen mit einem Stück Polyester (PES) Trägersubstrat rückprotoniert.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen zeigen eindeutig, dass selbst hergestellte Nafion® Filme ähnlich hohe Protonenleitfähigkeiten im Bereich

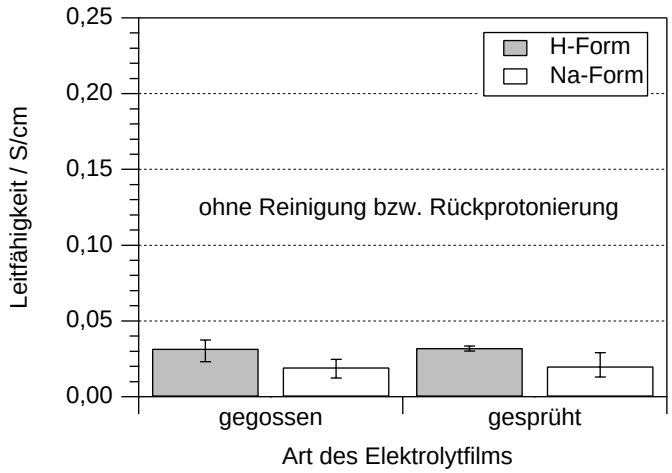


Abb. 6.17: Protonenleitfähigkeit selbst hergestellter Nafion® Filme: gesprühte Filme und gegossene Filme ohne Reinigung bzw. Rückprotonierung.

von kommerziellen Membranen besitzen. Sowohl das Sprühverfahren, wie auch das Gießen der Filme stellen damit aus Sicht der Leitfähigkeit geeignete Verfahren zur Aufbringung des Elektrolyten beim schichtweisen MEA-Aufbau dar. Die Überführung der Elektrolytlösung in die Na-Form ist von Vorteil, da im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikant schlechtere Leitfähigkeit festgestellt wurde. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Na-Filme durch die Säurebehandlung nach der Herstellung vollständig rückprotoniert werden. Bezüglich des Protonierungsgrads dürften damit keine Unterschiede gegenüber Filmen bestehen, die in der H-Form hergestellt wurden. Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, besitzen Filme aus Na-Elektrolytlösungen deutlich bessere Eigenschaften in Bezug auf mechanische Qualität und Reproduzierbarkeit.

Beim neuen MEA Schichtkonzept sollte die Reinigung bzw. Rückprotonierung der Elektrolytschicht, die auf die untere Elektrode (Kathode) bzw. das Trägersubstrat aufgebracht wird, vor dem Aufsprühen der oberen Elektrode (Anode) erfolgen. Dadurch ist die Elektrolytschicht für die Säurebehandlung frei zugänglich und es wird verhindert, dass weniger stark haftendes Elektrodenmaterial abblättert. Die Notwendigkeit einer Rückprotonierung wird durch Abb. 6.17 belegt, die Leitfähigkeiten von unbehandelten Elektrolytfilmen zeigt. Selbst für Nafion® Filme, die in der H-Form hergestellt wurden, sind aufgrund von Verunreinigungen deutlich niedrigere Protonenleitfähigkeiten feststellbar.

Der schichtweise Aufbau der MEAs auf das Trägersubstrat hat zur Folge, dass sowohl Substrat, als auch alle anderen Schichten zwischen Substrat und Elektrolyt der Reinigungs- bzw. Rückprotonierungsbehandlung ausgesetzt sind. Das vorgeschlagene Polyestervlies als Trägersubstrat ist unter den notwendigen Reinigungsbedingungen beständig und hat keine negativen Auswirkungen auf die Protonenleitfähigkeit.

Die Elektrodenschicht bewirkt aufgrund des Pt Katalysatoranteils eine schnellere Zersetzung der verdünnten H_2O_2-Lösung. Weitere ungünstige Auswirkungen sind jedoch nicht beobachtet worden.

Erhebliche Probleme mit der Rückprotonierung treten auf, wenn zur Erhöhung der Querleitfähigkeit metallisch leitfähige Schichten auf das Trägersubstrat aufgebracht sind, welche nicht ausreichend säurebeständig sind. Die Korrosion der metallischen Zwischenschicht bewirkt eine Fremdioneneinlagerung in den Elektrolyten, die eine Reduzierung der Leitfähigkeit zur Folge hat. Beispielsweise hat sich die Elektrolytschicht bei der Verwendung von Mo als leitfähige Schicht, wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, nach der Säurebehandlung tiefblau verfärbt (vgl. Abb. 5.9).

Auch für verschiedene vernetzte Polyarylmembranen und durch Sprühen hergestellte Filme wurden Protonenleitfähigkeitsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 6.18 zusammengefasst sind. Bei beiden Typen handelt es sich um ionisch vernetzte Membranen, die sich geringfügig in der Zusammensetzung der einzelnen Komponenten unterscheiden.

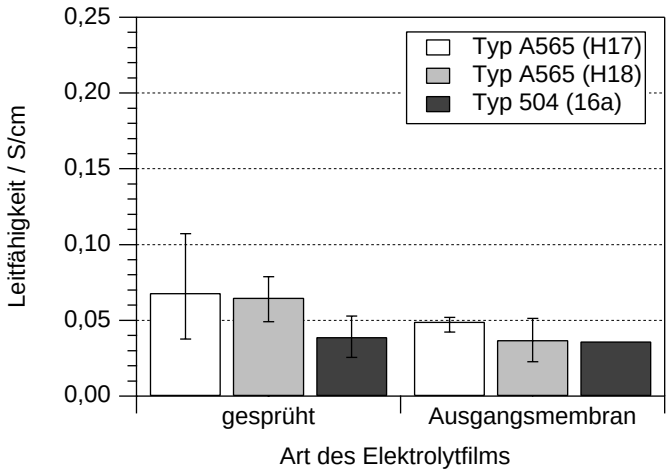


Abb. 6.18: Protonenleitfähigkeit verschiedener Säure-Base-Blend-Filme: gesprühte Filme aus Elektrolytlösung von aufgelösten Membranen, Ausgangsmembran vor Auflösung.

Es hat sich bestätigt, dass die Leitfähigkeiten dieser Membranen niedriger sind als bei Nafion® Filmen. Andererseits zeigen die Messungen der Protonenleitfähigkeit hier wie bei den Messungen mit Nafion®, dass mit gesprühten Filmen ähnliche Leitfähigkeiten wie mit den Ausgangsmembranen erzielt werden. Die Unterschiede zwischen den Leitfähigkeiten bei Typ A565 liegen innerhalb der Messungenauigkeit, können aber auf leicht unterschiedliche Zusammensetzungen der Ausgangsmembranen aus zwei unterschiedlichen Chargen H17 und H18 zurückzuführen sein. Im Gegensatz zur Nafion® Ausgangslösung handelt es sich bei den Polyarylmembranen um experimentelle, nicht kommerziell hergestellte Chargen, die gewisse Unterschiede in der Struktur (z. B. Dicke) oder Zusammensetzung aufweisen können.

7 Elektroden

7.1 Konventionelle Elektroden

Die Elektroden beim Multi-Schichtstruktur-Konzept weisen keine funktionalen Unterschiede gegenüber konventionellen DMFCs auf. Die Anode sollte die Methanoloxidation, die Kathode die Sauerstoffreduktion möglichst aktiv unterstützen. Die Herstellung der Elektroden beim schichtweisen Aufbau der MEAs erfolgte deshalb in Anlehnung an die Vorgehensweise bei konventionellen DMFCs.

In früheren Forschungsprojekten wurde bereits detailliert untersucht, wie sich unterschiedliche Elektrodenzusammensetzungen und Herstellungsmethoden auf das Leistungsverhalten auswirken. Beispielsweise wurden verschiedene Arten von Katalysatoren, auch von verschiedenen Herstellern und unterschiedliche Anteile von Nafion® als protonenleitendes Bindemittel in den Elektroden untersucht. Mit Elektroden, deren Zusammensetzung im folgenden näher beschrieben wird, wurden im ZSW die besten Ergebnisse bezüglich Leistungsdichte und Reproduzierbarkeit erzielt. Diese Elektroden werden im ZSW als „Standardelektroden“bezeichnet, denn sie werden dazu eingesetzt neue Materialchargen (Elektrolytmembran, Katalysator) zu prüfen und mit früheren Chargen zu vergleichen. Das Betriebsverhalten von DMFCs mit diesen Elektroden ist sehr gut untersucht und es liegen die meisten Erfahrungen vor. Für die Mehrzahl der MEAs nach dem neuen Schichtkonzept wurden Elektroden mit dieser Zusammensetzung verwendet.

Für DMFC Standardelektroden werden ungeträgerte Pt-black (Kathode) und PtRu-black (Anode) Katalysatoren von Johnson Matthey verwendet. Die Katalysatoren werden zur Herstellung der Elektroden zunächst zusammen mit Milli-Q Wasser (Massenverhältnis: 1 Teil Katalysator zu 10 Teilen Wasser) und unter Zugabe von 15%-iger Nafion® Lösung (Firma Ion Power, Inc.) zu einer Elektrodentinte verrührt. Die Elektrolytlösung wird entsprechend dem gewünschten Nafion® Anteil in der trockenen Elektrode zudosiert. Tab. 7.1 zeigt die Zusammensetzung der trockenen Standardelektroden mit einem Nafion® Anteil von 10 Gew.-% in der Kathode und 15 Gew.-% in der Anode. Die Tinte wird mindestens drei Tage lang bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer leicht gerührt, um eine möglichst gute Dispersion des Nafion® Elektrolyten zwischen den Katalysatorpartikeln zu erreichen. Ein ausreichender Nafion® Anteil in der Elektrode gewährleistet durch seine Bindemittelfunktion zum einen eine gute Festigkeit der Elektrode. Zum anderen wird erreicht, dass in der Elektrode 3-Phasen-Zonen entstehen bzw. die gesamte Elektrode protonenleitend an die Elektrolytmembran angebun-

den wird. Bei zu langem Rühren von mehr als zwei Wochen wurde eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung beobachtet, die negative Auswirkungen auf die Leistung haben kann. Die Untersuchungen haben ergeben, dass mit zunehmender Rührdauer eine Aufspaltung des mittleren Korndurchmessers erfolgt. Teilweise wachsen Agglomerate von Katalysatorpartikeln heran, die größer als der mittlere anfängliche Partikeldurchmesser der Katalysatortinte sind. Zum anderen nimmt durch Abrasion eine Kornfraktion zu, die kleiner als der ursprüngliche mittlere Durchmesser ist [137].

Tab. 7.1: Zusammensetzung der trockenen Standardelektroden.

	Kathode	Anode
Katalysator	90 Gew.-% Pt-black Johnson Matthey (JM) HiSPEC®1000	85 Gew.-% PtRu-black (1:1) Johnson Matthey (JM) HiSPEC®6000
Elektrolyt	10 Gew.-% Nafion®	15 Gew.-% Nafion®
Belegung	$6,4\,\mathrm{mg/cm^2}$ Pt	$5,2\,\mathrm{mg/cm^2}$ PtRu

Die Herstellung der Elektroden bei den Schicht-DMFCs erfolgte ebenfalls mittels Airbrush, indem die Elektrodentinte auf das Trägersubstrat (Kathode) bzw. auf den zuvor hergestellten Elektrolytfilm (Anode) aufgesprüht wurde. Das Substrat wird bei Aufbringung der Kathode auf einer Vakuum-Heizplatte fixiert und auf etwa 100–120°C erwärmt. Dies gewährleistet, dass die Elektrodentinte schnell trocknet und nicht tief in das Trägersubstrat eindringt. Ebenso wird bei der Aufbringung der Anode auf die halbfertige MEA verfahren, um die Quellung der Elektrolytschicht durch Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden.

Die Edelmetallbelegung mit insgesamt knapp $12\,\mathrm{mg/cm^2}$ ist bei den Standardelektroden sehr hoch, doch gerade beim Betrieb bei Raumtemperatur werden erst mit derart hohen Katalysatormengen akzeptable Leistungsdichten erreicht. Der Fokus dieser Arbeit lag in der Demonstration und der Entwicklung des Schichtstruktur-Konzepts. Die hohe Edelmetallbelegung soll für die Versuche mit schichtweise hergestellten MEAs sicherstellen, dass die Elektroden hochaktiv und nicht der Grund für mögliche Leistungseinschränkungen sind. Alle Fortschritte, die bei den Elektroden im Bereich konventioneller DMFCs erreicht werden, wie z. B. aktivere oder methanoltolerante Katalysatoren, lassen sich auf das neue Konzept übertragen und ermöglichen auch dort eine Erniedrigung der Katalysatorbelegung.

Abb. 7.1 zeigt den Bruch einer MEA in flüssigem Stickstoff, die durch lagenweises Aufsprühen der funktionalen Schichten Kathode - Elektrolyt - Anode auf Toray Papier als Trägersubstrat hergestellt wurde. Das Trägermaterial wurde von der Kathode abgelöst und ist deshalb in der REM Aufnahme nicht zu sehen. Die Aufnahmen belegen deutlich, dass die Sprühmethode auch beim Auftrag auf die poröse Kathode zu dichten, homogenen Elektrolytschichten führt. Lediglich vereinzelte eingeschlossene Luftbläschen sind

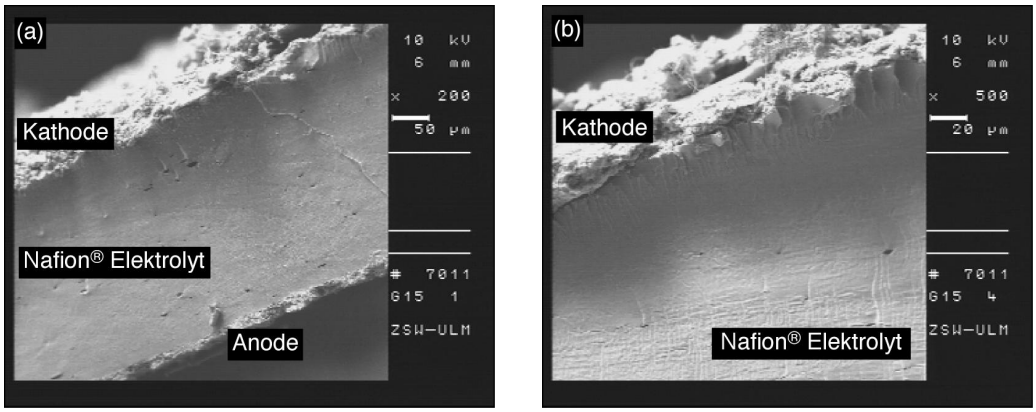


Abb. 7.1: REM Aufnahmen eines Elektrolyt-Elektroden Interfaces einer MEA, deren funktionale Schichten nacheinander aufgesprüht wurden.

erkennbar, die keinen Einfluss auf die Funktionalität haben dürften.

Entgegen erster Bedenken, dass sich die Kathode beim Sprühen der Elektrolytschicht mit Elektrolytlösung vollsaugen könnte, wurde keine Beeinträchtigung der Elektrodenporenstruktur beobachtet. Eine Erniedrigung der Elektrodenporosität könnte eine Diffusionshemmung für die Reaktanden und Edukte zur Folge haben und die Zellleistung reduzieren. Der Grenzbereich zwischen Elektrolyt und Elektrode ist klar und definiert erkennbar, d. h. die Schichten sind scharf voneinander getrennt.

Die Anode wird beim Schichtstruktur-Konzept wie bei der konventionellen DMFC MEA Herstellung auf die trockene Elektrolytmembran gesprüht. Sie neigt deshalb auch bei der Schicht-DMFC stellenweise zum Abplatzen vom Elektrolyten, da sie vermutlich weniger stark als die Kathode an der Membran haftet. Durch die Herstellung des Elektrolytfilms direkt auf der Kathode wird diese Elektrode vermutlich besser an die Elektrolytschicht angebunden. Da nur die obersten Bereiche der Kathodenmikrostruktur beim Auftrag mit Elektrolyt durchdrungen werden, wird die Porosität nicht wesentlich verringert aber es entstehen mehr Kontaktpunkte zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dies erhöht die mechanische Haftung und evtl. auch die Protonenleitfähigkeit zwischen den Schichten aufgrund eines niedrigeren Grenzflächenwiderstands. Für die sehr stabile mechanische Anbindung der Kathode an die Elektrolytschicht spricht, dass nach dem Ablösen des Grafitpapiers nahezu die gesamte Elektrode an der Membran haftet und nicht am Substrat. Ein reduzierter Grenzflächenwiderstand kann optisch aus den Bildern der Elektronenmikroskopie nicht abgeleitet werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Auch bei der Verwendung von Säure-Base-Blend Elektrolytfilmen des ICVT Stuttgart wurden die Standardelektroden eingesetzt. Abb. 7.2 zeigt ein Elektrolyt-Kathoden-Interface mit einem gegossenen polyarylbasierten Membranfilm und angebundener Kathode.

Aus anderen Untersuchungen [123] ist bekannt, dass bei konventionellen DMFCs mit Polyarylmembranen und Standardelektroden eine Delamina-

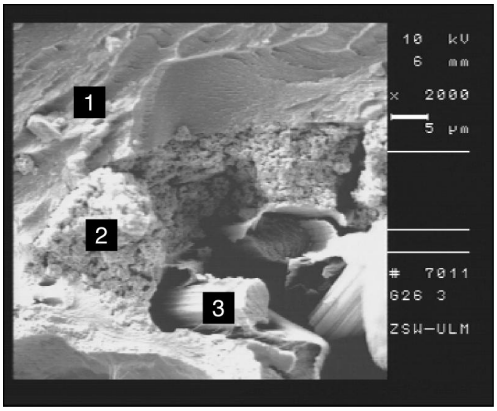


Abb. 7.2: REM Aufnahme des Elektrolyt-Kathode-Interfaces einer Schicht-DMFC mit ICVT Elektrolyt, (1): gegossener Elektrolyt, (2): gesprühte Kathode, (3): Toray Grafitfaser.

tion der Elektrodenschichten während des Betriebs auftreten kann. Dieser Effekt ist auf die unterschiedliche chemische Struktur bzw. auf unterschiedliche Quelleigenschaften der Membranen und des Nafion® Binders in den Elektroden zurückzuführen. Zwar konnte nach dem Kurzzeitbetrieb von Schicht-DMFCs mit diesen Materialkombinationen keine Delamination nachgewiesen werden, dennoch scheint auch hier langfristig eine Delamination und evtl. eine Leistungsdegradation aufgrund von Materialinkompatibilität möglich.

7.2 Modifizierte Elektroden

7.2.1 Hydrophobierte Kathoden

Ein häufiges Problem der DMFC besteht darin, dass die Kathodenseite zu Überflutung mit Wasser neigt. Es sammelt sich dort aufgrund von Migration von der Anode zur Kathode oder als Produktwasser der Kathodenreaktion an. Wenn die poröse Elektroden- oder Gasdiffusionslagenstruktur mit Wasser gefüllt ist, kann es zu einem deutlichen Leistungseinbruch der Zelle kommen. Aufgrund des Wasserüberschusses wird der Sauerstofftransport von außen an die Katalysatorzentren gehemmt oder unterbrochen.

Meistens wird einer Überflutung der Kathodenseite begegnet, indem man an der Kathode hydrophob ausgerüstete Gasdiffusionslagen verwendet [138]. Die Teflonierung der GDL verhindert, dass sich Wasser in der GDL festsetzen kann und schnell von der Kathode nach außen abtransportiert wird. Bei Raumtemperaturbetrieb der Zelle reicht diese Maßnahme jedoch nicht mehr aus. Aufgrund der geringen Temperatur kann es besonders leicht zu einer Überflutung der gesamten Elektrode kommen, weil der Wasserabtransport bzw. die Verdunstung langsamer erfolgen.

Um zu verhindern, dass die Kathode bei Umgebungstemperatur überflutet,

kann das Prinzip der Hydrophobierung auch bei der Elektrode selbst angewendet werden [11, 98]. Eine mögliche Ausführung besteht darin, der Elektrodentinte PTFE-Partikel in Form einer Suspension zuzusetzen, welche dann in der trockenen Elektrode dispergiert sind. Alternativ dazu kann die gesprühte und getrocknete Elektrode nachträglich mit einer PTFE-Suspension imprägniert werden.

Tab. 7.2 zeigt die Zusammensetzung der modifizierten Elektroden, die für verschiedene Schicht-DMFCs verwendet wurden. Das Zumischen einer PTFE-Suspension (Dyneon TF5032, 60 Gew.-%) in die Elektrodentinte hat gegenüber einer nachträglichen Imprägnierung den Vorteil, dass der Hydrophobierungsgrad exakt eingestellt werden kann, und dass das PTFE später sehr homogen in der Elektrode verteilt vorliegt. Das PTFE sorgt zudem zusätzlich als Bindemittel für eine mechanisch stabilere Elektrode und erhöht die Haftung auf dem Trägersubstrat. Alle MEAs mit hydrophobierter Kathode wurden deshalb durch Beimischen der PTFE-Suspension hergestellt.

Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Elektrodentinte mit zugesetzter PTFE-Suspension nur für kurze Zeit sprühfähig bleibt und nicht länger gelagert werden kann. Innerhalb weniger Minuten nach der PTFE Zugabe setzt eine Koagulation ein, die grobe Katalysatorklumpen entstehen lässt. Nach etwa 20 min kann die Tinte nicht mehr gesprüht werden, weil durch die verklumpten Katalysatorpartikel die Sprühpistole verstopft. Dies ist auch durch kontinuierliches Rühren oder durch Ultraschalleinwirkung nicht zu vermeiden. Es ist deshalb wichtig, dass die Elektrode nach der Zugabe von PTFE nur kurz gerührt und zügig aufgesprüht wird.

Tab. 7.2: Zusammensetzung der Elektroden mit hydrophobierter Kathode.

	Kathode	Anode
Katalysator	72 Gew.-% Pt-black Johnson Matthey (JM) HiSPEC®1000	85 Gew.-% PtRu-black (1:1) Johnson Matthey (JM) HiSPEC®6000
Elektrolyt	8 Gew.-% Nafion®	15 Gew.-% Nafion®
Hydrophobierung	ca. 20 Gew.-% PTFE	kein PTFE
Belegung	$6,4\,\mathrm{mg/cm^2}$ Pt	$5,2\,\mathrm{mg/cm^2}$ PtRu

Aus früheren Versuchen mit konventionellen DMFCs ist bekannt, dass eine Hydrophobierung bei höheren Temperaturen (120°C) keine positiven Effekte auf die Leistungsdichte der Zelle hat. Dennoch wurden in dieser Arbeit Schicht-DMFCs mit teflonierten Kathoden untersucht, um evtl. positive Effekte der Hydrophobierung auf die Zellleistung bei Raumtemperaturbetrieb zu ermitteln. Dazu wurden mehrere MEAs mit ca. 20 Gew.-% PTFE-Anteil in der Kathode hergestellt. Der optimale PTFE-Anteil hängt von den jeweiligen Betriebsbedingungen ab und ist stets ein Kompromiss zwischen Verbesserung des Wasserhaushalts, Erhöhung der Elektrodenstabilität und Reduzierung der Elektrodenleitfähigkeit bzw. Zugänglichkeit der Katalysatorzentren.

7.2.2 Elektroden mit Säure-Base-Blend Polymeren

Bei Nafion® gebundenen Elektroden auf Säure-Base-Blend Membranen wurde häufig eine Delamination der Elektroden beobachtet, die als ein möglicher Grund für die Degradation der Zellleistung verantwortlich gemacht wird. Es wird vermutet, dass die Ablösung der Elektroden in der chemischen Unterschiedlichkeit bzw. Unverträglichkeit der beiden Polymertypen liegt.

In [139] wurde über Versuche berichtet, die Nafion® Lösung in der Elektrodentinte durch Elektrolyte auf Basis von polyarylhaltigen Säure-Base-Blends zu ersetzen. Das Ziel dieser Untersuchungen war, die Anbindung der Elektroden an die Membran durch Verwendung gleicher Elektrolyttypen in Membran und Elektroden zu verbessern.

Um zunächst die Auswirkungen eines anderen Elektrolytmaterials auf die Funktion der Elektroden unabhängig vom Material der Elektrolytmembran zu untersuchen, wurden konventionelle MEAs mit Nafion® Membranen hergestellt, bei denen die Anode durch Verwendung von Säure-Base-Blends anstelle von Nafion® modifiziert wurde. Die Elektrodentinten wurden wie üblich hergestellt, wobei der Suspension aus Katalysator und Wasser anstelle einer wässrigen Nafion® Lösung eine Lösung von Säure-Base-Blends mit NMP als Lösungsmittel zugegeben wurde. Der Elektrolytanteil in den trockenen Elektroden wurde in 5% Schritten von 5–20 Gew.-% erhöht und die Kennlinien dieser MEAs jeweils mit der MEA mit Standardelektroden verglichen.

7.2.3 Elektroden mit leichtflüchtigem Dispersionsmittel

Nafion® basierte Elektrodentinten werden normalerweise mit Wasser als Lösungsmittel zur Dispergierung des Katalysators hergestellt. Wasser ist ungefährlich, kostengünstig und führt nicht zur Entzündung oder zur Vergiftung des Katalysators. Insbesondere bei der Aufbringung der Katalysatortinte auf den Elektrolytfilm ist Wasser jedoch nicht nur von Vorteil. Das Aufsprühen der wässrigen Elektrodentinte auf den Nafion® Film bewirkt auch bei erhöhter Sprühtemperatur ein starkes Aufquellen des Elektrolytfilms mit anschließender langsamer Verdunstung des Wassers. Die Sprühpistole neigt zu Verstopfung und muss deshalb häufig und aufwendig gereinigt werden, bevor weiter Katalysatortinte aufgesprüht werden kann.

Aus diesen Gründen wurden Elektrodentinten mit einem leichtflüchtigen Dispersionsmittel anstelle von Wasser untersucht. Bis auf das Dispersionsmittel wurde die Zusammensetzung der Tinten nicht verändert. Aceton ist ein hervorragendes Lösungsmittel und verdunstet im Vergleich zu Wasser deutlich schneller. Weder während der Herstellung der Elektrodentinte noch beim Aufsprühen konnte mit Aceton eine Entzündung oder Funkenbildung beim Kontakt mit dem Katalysator beobachtet werden.

Mit Tinten auf Aceton Basis kann die Verstopfungsneigung der Sprühpistole erheblich reduziert werden. Dies führt dazu, dass die Tinte sehr gleichmäßig,

genau und ohne Unterbrechungen gesprüht werden kann und deshalb sehr homogene Elektrodenschichten entstehen. Weil derart gesprühte Elektroden sehr viel schneller trocknen, kann die Quellung der Nafion® Filme selbst bei geringeren Sprühtemperaturen von etwa 70°C deutlich reduziert werden. Die MEAs trocknen sehr viel schneller, wodurch schneller Gewichtskonstanz erreicht wird und der Herstellungsprozess beschleunigt wird. Ein weiterer Effekt ist, dass die Katalysatorbelegung wesentlich genauer eingestellt werden kann.

Bei den Schicht-DMFCs ergeben sich die größten Vorteile, wenn die Anode mit einer Aceton basierten Tinte auf die Elektrolytschicht gesprüht wird. Die Herstellung der MEAs wird vereinfacht und der Ausschuss von Zellen wird verringert, weil weniger Elektrolytfilme durch Aufquellen beschädigt werden. In anderen Untersuchungen mit konventionellen MEAs konnten ebenfalls positive Effekte mit Aceton basierten Tinten erzielt werden, ohne die Leistung der Zellen zu beeinflussen [99].

8 Membran-Elektroden-Einheiten

8.1 Einzelzellen

Das wichtigste Ziel bei der Herstellung von Einzelzellen ist die Identifikation von optimalen Herstellungsparametern für den neuen schichtweisen Zellaufbau. Seriell verschaltete Zellen im Schicht-Aufbau erhöhen die Komplexität und beinhalten zusätzliche Fehlerquellen bei der Verschaltung, die den Vergleich mit konventionellen Zellen erschweren. Strom-Spannungskennlinien einzelner Zellen lassen sich dagegen direkt mit konventionell hergestellten Einzel-MEAs vergleichen. Es ist somit möglich, die Leistungsfähigkeit von Zellen mit dem neuen Schichtstruktur-Konzept abzuschätzen.

In Abb. 8.1 sind zwei typische Einzelzellen-MEAs dargestellt, deren funktionale Schichten lagenweise auf elektrisch leitfähigem bzw. nicht-leitfähigem Trägersubstrat hergestellt wurden. Die aktive Zellfläche beträgt 4x1 cm^2, bei wenigen Ausnahmen 2x1 cm^2.

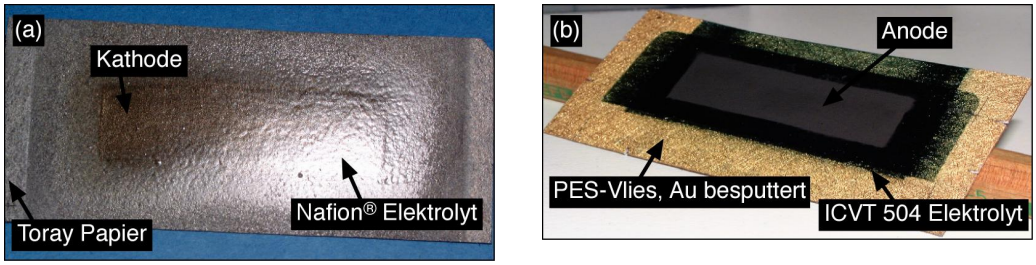


Abb. 8.1: Einzelzellen, die mit dem Sprühverfahren und lagenweiser Aufbringung der funktionalen Schichten hergestellt wurden: a) Nafion® Elektrolyt auf Toray TGP-H-120 Substrat (ohne Anode), b) Polyarylelektrolyt auf metallisiertem H1030 PES Vlies (Au besputtert).

Alle hergestellten Zellen wurden in der Messzelle bzw. in der Versuchsanordnung untersucht, wie in Kapitel 4.7 beschrieben. Nach dem Einschalten der Methanolpumpe wird die Zelle mit Brennstofflösung versorgt und die Leerlaufspannung steigt mit zunehmender Befeuchtung an. Erst nachdem eine konstante Leerlaufspannung erreicht ist, wird mit der Messung der U-i Kennlinien begonnen. Üblicherweise erfolgt die Befeuchtung über einen Zeitraum von ca. 2 h unter Aufzeichnung des Zellpotenzials. Der Volumenstrom der Methanollösung beträgt sowohl während der Befeuchtungsphase als auch während der Messung der Kennlinien etwa 20 ml/min. Zur Aufnahme der

quasistationären Strom-Spannungskennlinien wird die Zellspannung, wie in Kapitel 4.7 beschrieben, 3 min nach der jeweiligen Änderung der Stromdichte gemessen.

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass die Messergebnisse reproduzierbar sind jedoch eine deutlich höhere Standardabweichung besitzen als bei konventionellen MEAs. Dies ist bei neuen Verfahren häufig der Fall. Die Gründe dafür sind vielfältig und liegen überwiegend in der größeren Exemplarstreuung der hergestellten Schicht-DMFCs, die auf eine höhere Variabilität der Herstellungsparameter zurückzuführen ist. Die schichtweise aufgebauten MEAs sind nicht vergleichbar homogen wie konventionell hergestellte MEAs. Die konventionelle Herstellung erfolgt mit genau definierten Materialien, wie z. B. mit kommerziellen Membranen einheitlicher Dicke und in standardisierten Herstellungsschritten. Makrostrukturelle Unterschiede bei den Schicht-DMFCs erfordern eine Anpassung der Bedingungen für die Zelltests. So ist bei verschiedenen Trägersubstraten oder Schichtdicken eine modifizierte Kontaktierung und Abdichtung der Schicht-DMFC in der Messzelle notwendig. Diese veränderten Bedingungen können einen erheblichen Einfluss auf die Standardabweichung der Messergebnisse haben.

8.1.1 Leerlaufspannung

Mit zunehmender Befeuchtung der Schicht-DMFCs ist ein charakteristischer Verlauf des Ruhepotenzials zu beobachten. Die Zelle in Abb. 8.2 wurde selbstatmend und mit 0,8 M Methanollösung bei Umgebungsbedingungen betrieben. Sie wurde mit tefloniertem Toray TGP-H-120 Substrat, einer Kathode aus $6,3\,\mathrm{mg/cm^2}$ JM Pt-black mit 20% PTFE, Nafion® Elektrolyt und einer Anode aus $5,2\,\mathrm{mg/cm^2}$ JM PtRu-black hergestellt. Beim ersten Kontakt der Zelle mit MeOH-Lösung stieg die Leerlaufspannung auf knapp über 100 mV an, fiel dann aber steil auf 0 mV oder sogar auf negative Werte ab um nach einigen Minuten wieder anzusteigen. Nach etwa einer Stunde stellte sich ein Ruhepotenzial von etwa 660 mV ein und blieb fortan konstant.

Eine ausgeprägte zeitliche Abhängigkeit der Leerlaufspannung beim erstmaligen Kontakt mit Methanollösung, konnte in den Anfangsjahren auch bei konventionellen DMFCs im ZSW beobachtet werden. Aufgrund der damals dickeren Membranen wurde jedoch keine kurzzeitige Umpolung der Zelle zu Beginn der Befeuchtung beobachtet, wie dies teilweise bei den Schicht-DMFCs der Fall war. Als Ursache für das kurzfristige Ansteigen und anschließende Abfallen der Spannung wird vermutet, dass zu Beginn des Betriebs bei Raumtemperatur folgende Prozesse nacheinander ablaufen:

Am Anfang ist die MEA trocken und nur sehr schwach hydratisiert. Das Kathodenpotenzial wird nicht durch Methanol von der Anodenseite beeinflusst. Aus Halbzellenmessungen bei Raumtemperatur ist bekannt, dass Pt/Ru Katalysatoren erhebliche Zeit benötigen (> 30 min) um das negative Potenzial, das aufgrund der Thermodynamik der Methanoloxidation erwartet werden kann, anzunehmen [140]. Aus diesem Grund liegt das anfängliche

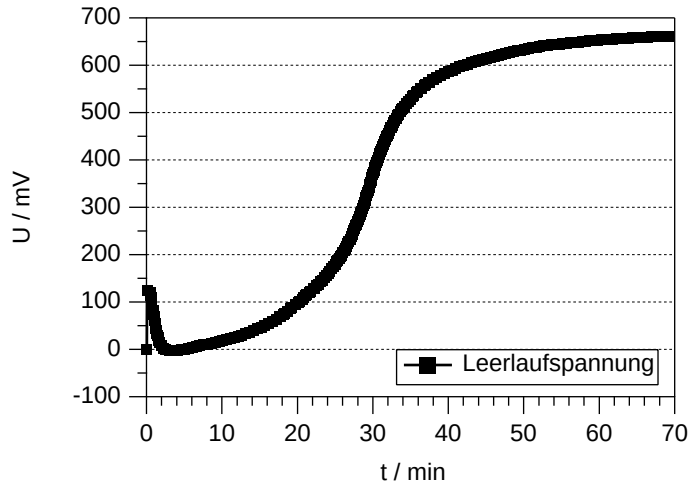


Abb. 8.2: Zeitlicher Verlauf der Leerlaufspannung während der erstmaligen Inbetriebnahme einer Schicht-DMFC (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Anodenpotenzial, das vermutlich durch nicht kristalline, hydroxidische Ru-Phasen in der Anodenkatalysatorschicht bestimmt wird, weit über dem Potenzial der Methanoloxidation.

Der Rückgang der Zellspannung nach dem Anstieg zu Beginn kann auf die Methanolpermeation durch die Elektrolytschicht und eine Erhöhung der Methanolkonzentration auf der Kathode zurückgeführt werden. Zunächst ist kein Methanol auf der Kathode vorhanden. Nach einer kurzen Zeitdauer erreicht Methanol die Kathode und beeinflusst die Überspannung auf der Luftseite. Das Kathodenpotenzial wird von diesem Zeitpunkt an durch die Methanoloxidation dominiert und als Folge davon sinkt die Zellspannung.

Der anschließende langsame Anstieg der Spannung ist auf die langsame Reduktion der Metalloxide in der Anodenschicht durch die Methanollösung zurückzuführen. Solange Ströme zur Reduktion der Oxide fließen, sinkt die Zellspannung aufgrund einer Mischpotenzialbildung auf der Anode. Erst nach der vollständigen Reduktion kann sich die normale Zellspannung einstellen.

Der Verlauf der Leerlaufspannung nach Befeuchtung mit Brennstofflösung gibt wichtige Hinweise auf die Qualität der Schicht-DMFC. Zeigt eine Zelle den beschriebenen charakteristischen Verlauf des Ruhepotenzials und am Ende ein stabiles Ruhepotenzial von 650–700 mV kann davon ausgegangen werden, dass keine größeren Löcher oder Undichtigkeiten zwischen Anode und Kathode bestehen. Es kann auch angenommen werden, dass zwischen Anode und Kathode kein elektrischer Kurzschluss besteht.

Bei einigen der untersuchten Schicht-DMFCs stellen sich deutlich niedrigere Leerlaufspannungen als für konventionelle DMFCs üblich ein. Dies ist ein Indiz für Fehler im Schichtaufbau und kann mehrere Ursachen haben. Meist steht ein abweichendes Verhalten der Leerlaufspannung im Zusammenhang mit der veränderten Herstellungsweise im Vergleich zu konventionell

aufgebauten MEAs.

Eine möglicher Grund für niedrigere Leerlaufspannungen liegt in einer Mischpotenzialbildung auf der Kathode, die durch Methanoldurchtritt durch den Elektrolyten oder durch den äußeren Zellbereich verursacht werden kann. Auch eine unzureichende Kontaktierung der Elektroden kann ähnliche negative Auswirkungen auf das Zellpotenzial haben. Abb. 8.3 zeigt den Verlauf der Leerlaufspannung einer fehlerhaften Schicht-DMFC. Es wird selbst nach knapp fünf Stunden lediglich eine deutlich reduzierte Ruhespannung von knapp 300 mV erreicht.

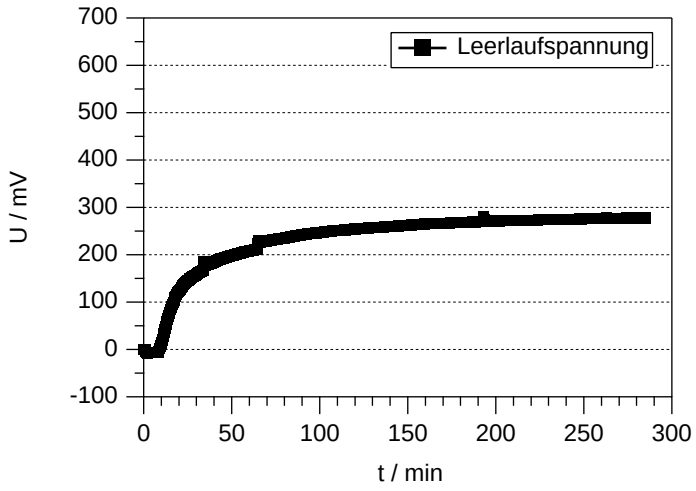


Abb. 8.3: Zeitlicher Verlauf der Leerlaufspannung während der erstmaligen Inbetriebnahme einer Schicht-DMFC mit Undichtigkeit zwischen Anode und Kathode oder elektrischem Kurzschluss (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Die Herstellung einer vollkommen dichten und gleichmäßigen Elektrolytschicht wird durch die manuelle Aufbringung der Elektrolytschicht erschwert. Trotz Überprüfung der Dichtheit durch optische Kontrolle im Mikroskop bzw. durch Test auf elektrischen Kurzschluss kann die Dichtheit der Elektrolytschicht beim Aufbau der Schicht-DMFC nicht garantiert werden. Die manuelle Herstellung kann auch dazu führen, dass die Schichtdicke über die Zelle hinweg ungleichmäßig ist. Beim Einbau der Schicht-DMFC werden dann die Elektroden nicht flächig elektrisch kontaktiert. Höhere Ohmsche Kontaktwiderstände und entsprechende Potenzialverluste sind die Folge.

Im Vergleich zur konventionellen Herstellung von DMFCs mit industriell gefertigten Elektrolytmembranen, stellt die Problematik der Elektrolytdichtheit bei der manuellen Herstellung einen Nachteil dar. Diese Schwierigkeiten führten bei den Schicht-DMFCs zu Ergebnissen mit hohen Standardabweichungen und teilweise entsprechend schlechten Leistungsdaten. Die grundsätzliche Tauglichkeit des Schichtkonzepts konnte jedoch demonstriert werden, bedarf aber weiterer Optimierung um die Exemplarstreuung der Zellen zu reduzieren. Mit automatisierten Herstellungsverfahren und konti-

nuierlicher Schichtkontrolle sollten hohe Zuverlässigkeiten aller funktionaler Schichten, insbesondere der Elektrolytschicht erzielt werden können.

Eine weitere Schwierigkeit stellt die Abdichtung der Elektrodenräume gegeneinander dar. Im Gegensatz zum konventionellen MEA-Aufbau, bei dem die Dichtung über eine Pressung der Membran im Randbereich mit evtl. zusätzlichen Dichtungen erfolgt, ist dies bei Schicht-DMFCs nicht möglich. Das Trägersubstrat ist kompressibel und die darauf hergestellte Elektrolytschicht im Vergleich zur konventionellen Membran erheblich weniger mechanisch belastbar.

Bei allen Versuchen mit Einzelzellen im Rahmen dieser Arbeit wurde die Schicht-DMFC deshalb mit Spezialsilikon in eine Dichtmaske eingeklebt, die dann im Rahmen der Messzelle fixiert wird und für die Abdichtung des Anodenraums sorgt. Die Dichtmaske bestand aus einer Overhead-Folie, in die eine Öffnung in der Größe der aktiven Anodenfläche ausgeschnitten ist, und die nur den Kontakt der Anode mit der Methanollösung ermöglicht. Für eine serielle Verschaltung und großflächigere Zellen ist das Aufbringen bzw. Aufdrucken einer Randverstärkung mit Dichtfunktion auf den Randbereich des Substrats außerhalb der Elektrodenfläche möglich.

8.1.2 Vergleich verschiedener Elektrolytmaterialien

In Kapitel 6.1.2 wurden Säure-Basen-Blend Membranen auf Basis von polyarylhaltigen Polymeren beschrieben, die alternativ zu Nafion® als Elektrolytmaterial für die Schicht-DMFCs untersucht wurden. Bei Zellen mit schichtweisem Aufbau können unter Verwendung eines derartigen Elektrolytmaterials (ICVT 504) vergleichbare U-i Kennlinien wie mit konventionellem Zellaufbau und dem gleichen Elektrolytmaterial gemessen werden (Abb. 8.4).

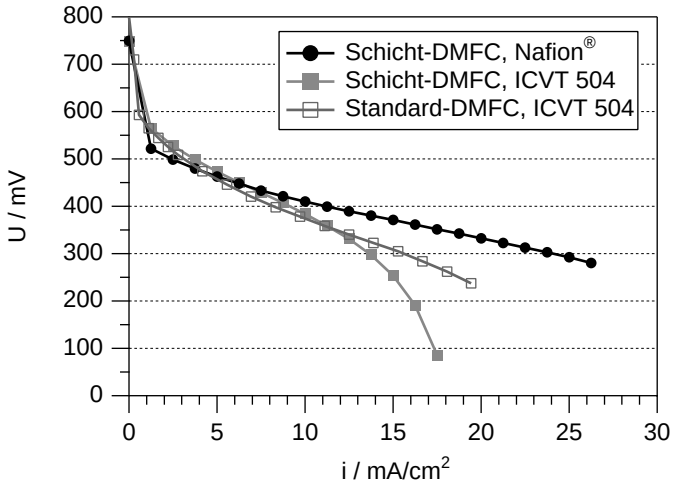


Abb. 8.4: Schicht-DMFCs auf Toray TGP-H-120 Substrat und Standard-DMFC mit unterschiedlichen Elektrolytmaterialien ($T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Abb. 8.4 zeigt auch den Vergleich von Schicht-DMFCs mit ICVT 504 und Nafion® Elektrolyten. Hierbei ist zu erkennen, dass die Leistungsdaten von Zellen mit Nafion® Elektrolyt nicht ganz erreicht werden. Zunächst verläuft die Kennlinie der ICVT 504 Zelle überhalb der Kennlinie der Nafion® Zelle. Ab etwa $6\,mA/cm^2$ führt der steilere Spannungsabfall der ICVT 504 Zelle dazu, dass die Zelle mit Nafion® Elektrolyt mit zunehmender Stromdichte bei höheren Spannungen verläuft.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Elektrolyten wird vermutlich dadurch verursacht, dass die Polyarylmembran zwar einerseits einen geringeren Methanol-Crossover, aber aufgrund geringerer Wasseraufnahme auch eine niedrigere Protonenleitfähigkeit im Vergleich zu Nafion® besitzt. Im Bereich kleiner Stromdichten werden aufgrund geringerer Mischpotenzialbildung auf der Kathode deshalb bei der Polyarylmembran höhere Zellspannungen gemessen. Der insgesamt steilere Abfall der Kennlinie wird durch die schlechtere Protonenleitfähigkeit verursacht. Auch aus Untersuchungen mit konventionell hergestellten MEAs ist bekannt, dass Polyarylmembranen im Vergleich zu Nafion® geringfügig schlechtere Leistungsdaten erreichen, dafür aber der Methanol-Crossover deutlich reduziert werden kann.

Das zweite untersuchte Elektrolytmaterial auf Polyaryl-Basis (ICVT 565) besitzt als Ausgangsmembran vor der Auflösung in NMP eine etwas bessere

Protonenleitfähigkeit. Jedoch konnten mit dieser Elektrolytlösung keine funktionsfähigen Schicht-DMFCs aufgebaut werden. Alle damit hergestellten Zellen waren sehr spröde, undicht oder hatten einen elektrischen Kurzschluss zwischen der Anode und Kathode.

8.1.3 Optimierung der Elektrodenkontaktierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Elektrodenkontaktierung wurde eine MEA in konventioneller Weise mit einer vorgefertigten Nafion® 105 Membran hergestellt. Besonderheit dieser MEA sind versetzt aufgebrachte Elektroden, wie in Abb. 8.5 dargestellt. Mit entsprechenden Masken auf Anode und Kathode wurde beim Einbau der MEA in die Messzelle erreicht, dass nur der Überlappungsbereich beider Elektroden Zugang zu den jeweiligen Reaktionsmedien hat. Dadurch stand nur dieser Bereich als aktive Zellfläche zur Verfügung.

Die Kontaktierung der Elektroden erfolgte bei der Messung der U-i Kennlinien auf unterschiedliche Art und Weise. Die Elektroden wurden entweder versetzt oder direkt mit verschiedenen Materialien wie Ni-Netz oder Toray Papier kontaktiert.

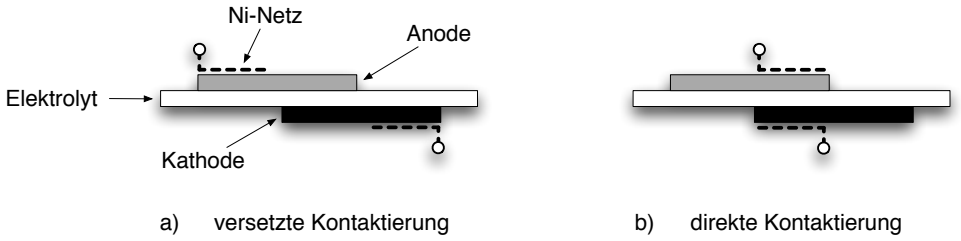


Abb. 8.5: Verschiedene Elektrodenkontaktierungen bei einer konventionell hergestellten DMFC mit versetzten Elektroden: a) versetzte Kontaktierung, b) direkte Kontaktierung.

Die Messungen zeigen deutlich, dass eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Art der Elektrodenkontaktierung besteht. Bei versetzter Kontaktierung wie in Abb. 8.5 a, d. h. wenn der Strom bis zum Ni-Netz bzw. Stromabnehmer parallel zur Elektrodenfläche durch die Elektrode fließt, treten große Ohmsche Verluste auf. Die U-i Kennlinie bei versetzter Kontaktierung in Abb. 8.6 fällt schon bei kleinsten Stromdichten sehr schnell und steil ab.

Bei direkter Kontaktierung der Elektroden mit dem Ni-Netz verbessert sich die Lage der Strom-Spannungskennlinie. Die beste Kennlinie mit dem höchsten Ruhepotenzial und der am langsamsten abfallenden Spannung bei zunehmender Stromdichte wurde mit direkter Toray Papier Kontaktierung gemessen.

Dieses Verhalten bestätigt, dass die Elektroden eine schlechte elektrische Leitfähigkeit besitzen. Bereits bei der Messung der Schichtwiderstände von verschiedenen elektrisch leitfähigen Beschichtungen in Kapitel 5.3.2 wurde festgestellt, dass gesprühte Edelmetallschichten elektrisch weniger leitfähig

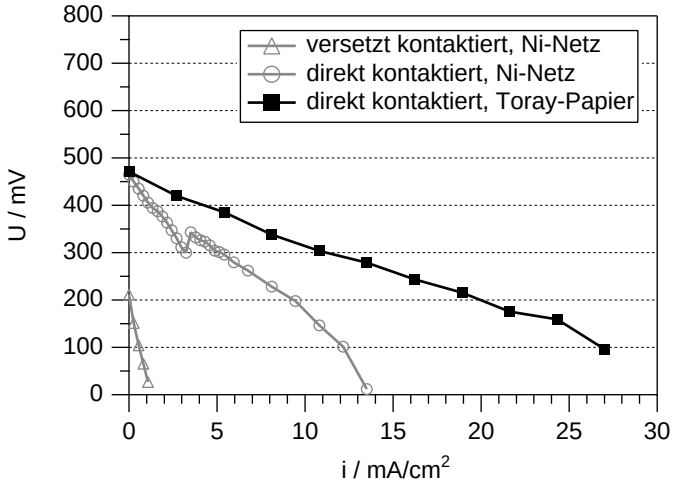


Abb. 8.6: Einfluss der Elektrodenkontaktierung bei einer konventionell hergestellten DMFC mit versetzten Elektroden (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

sind. Pt-Schichten mit gleicher Zusammensetzung wie in der Kathode erreichten hohe Schichtwiderstände R_s von über $100\,\Omega$/square.

Diese Ergebnisse zeigen, dass zusätzliche Maßnahmen zur Verbesserung der Elektrodenquerleitfähigkeit ergriffen werden müssen, wenn die Zellen schichtweise auf nicht leitfähige Substrate aufgebracht und seitlich kontaktiert werden sollen. Bei der oberen Elektrode, die nicht direkt auf dem Substrat liegt, ist es vergleichsweise einfach möglich, die Querleitfähigkeit durch geeignete Maßnahmen zu verbessern, z. B. durch Kontaktierung bzw. Einbau von Toray Papier Schichten zwischen Elektrode und Zellgehäuse.

Für die Elektrode auf dem nicht leitfähigen Substrat ist eine Verbesserung der Querleitfähigkeit schwieriger. In Kapitel 5.3.2 wurden dazu verschiedene Möglichkeiten diskutiert, das Substrat leitfähig zu beschichten. Eine direkte Erhöhung der Elektrodenleitfähigkeit durch Zugabe hochleitfähiger Komponenten führt in der Praxis nicht zu den notwendigen Verbesserungen. Mit der Zugabe von Füllmaterialien in die Elektroden muss auch der Bindemittelanteil (Nafion® bzw. Teflon-Suspension) erhöht werden, wodurch die Leitfähigkeit gleichzeitig wieder verringert wird. Die leitfähigen Zusatzstoffe dürfen zudem die Aktivität des Katalysators nicht negativ beeinflussen, z. B. durch Korrosion oder Reaktion. Die meisten Metalle scheiden deshalb als Zusatzstoff aus. Grafit, das aufgrund seiner Beständigkeit ein geeignetes Füllmaterial wäre und bei geträgerten Katalysatoren als Träger verwendet wird, erreicht selbst bei reinen Grafitschichten bei weitem nicht die geforderten Leitfähigkeiten. Als Zusatzstoff in ungeträgerten Elektroden kann Grafit die Leitfähigkeit deshalb nicht erhöhen. Trotz der Herausforderungen, die mit leitfähigen Beschichtungen der Trägersubstrate verbunden sind, führt diese Methode gegenüber Modifikationen der Elektroden zu besseren Ergebnissen.

8.1.4 Einfluss der Kathodenbelüftung

Bei Raumtemperaturbetrieb besteht die Gefahr, dass die DMFC Kathoden mit Wasser geflutet werden. Die Temperatur ist zu niedrig, um Wasser in ausreichendem Maß zu verdampfen bzw. mit der Kathodenluft zu entfernen. Die Leistung der Zelle kann erheblich sinken, da in den mit Wasser gefüllten Poren die Sauerstoffdiffusion gehemmt wird.

Das Wasser auf der Kathode entsteht zum einen direkt aus der Sauerstoffreduktion an der Elektrode, gelangt aber auch durch Permeation von der Anode auf die Kathode. Abb.8.7 zeigt, dass die Strom-Spannungskennlinie der Zelle mit Nafion® Elektrolyt bei Kontaktierung mit Ni-Netz einbricht oder schwankt, wenn keine aktive Belüftung der Elektrode erfolgt. Vermutlich neigen Teilbereiche der Elektrode in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen zu lokaler Überflutung und entsprechender Limitierung der Sauerstoffdiffusion.

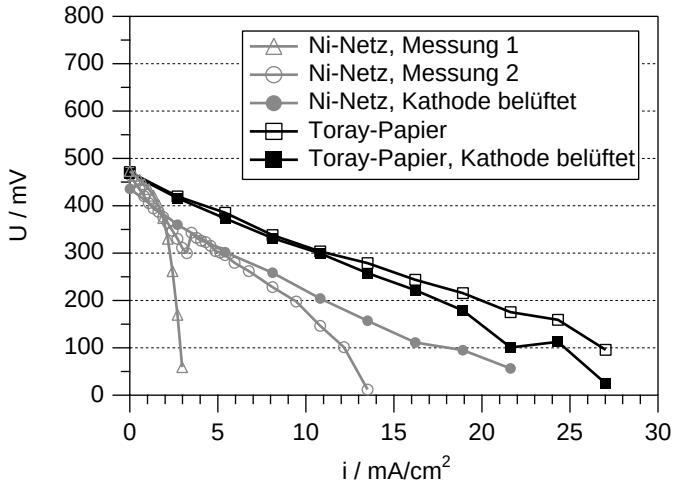


Abb. 8.7: Einfluss der Kathodenbelüftung bei Kontaktierung mit Ni-Netz bzw. tefloniertem Toray Papier (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Wird die Luftelektrode mit Ni-Kontaktierung dagegen mit einem Ventilator aktiv belüftet, zeigt sich bei höheren Stromdichten eine leichte Verbesserung der Leistung, da Produktionswasser besser abtransportiert werden kann. Tefloniertes Toray Papier hält die Sauerstoffdiffusion auch ohne aktive Belüftung aufrecht und transportiert die Feuchte besser von der Elektrode ab als Ni-Netz. Toray Papier besitzt zudem eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit und ist deshalb zur Kontaktierung der Elektroden vorzuziehen.

Auch Schicht-DMFCs mit Elektrolyten auf Polyaryl-Basis weisen eine starke Abhängigkeit von der Betriebsweise der Kathode auf. Sie hat entscheidenden Einfluss auf das Strom-Spannungsverhalten der Zellen, wie Abb. 8.8 entnommen werden kann. Hier werden drei Kennlinien der gleichen Zelle mit Polyarylmembran aber unterschiedlicher Kathodenbetriebsweisen verglichen.

Mit aktiver Belüftung durch einen Ventilator, der direkt auf die offene

Elektrode gerichtet ist, werden bis 10,mA/cm^2 ein ähnlicher Spannungsverlauf der Zelle wie mit selbstatmender Kathode gemessen. Auffallend ist, dass die Spannung der Zelle mit Belüftung erst bei deutlich höheren Stromdichten von etwa 22 mA/cm^2 stärker abfällt. Bei der selbstatmenden Zelle ist das bereits bei etwa 13 mA/cm^2 der Fall.

Wird die Kathode zusätzlich von außen befeuchtet, indem sie über ein 60°C warmes Wasserbad gestellt wird, so fällt die Zellspannung noch steiler und knickt bereits bei etwa 7 mA/cm^2 ab. Dieses Zellverhalten deutet darauf hin, dass die Kathode bei Umgebungstemperaturbetrieb und mit zunehmender Stromdichte zu feucht wird. Die Leistung nimmt dabei aufgrund von Sauerstoffdiffusionslimitierung ab.

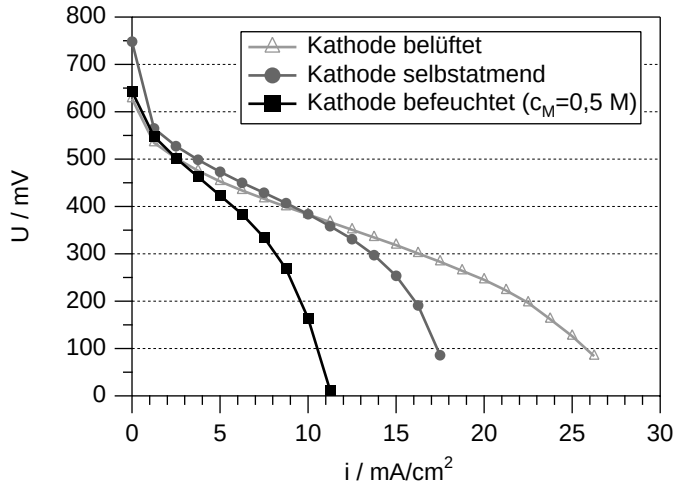


Abb. 8.8: Einfluss verschiedener Kathodenbetriebsweisen einer Schicht-DMFC ohne teflonierter Kathode auf Toray TGP-H-120 Substrat (ICVT 504 Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

8.1.5 Einfluss der Methanol-Konzentration

Abb. 8.9 und Abb. 8.10 zeigen den Einfluss unterschiedlicher Methanolkonzentrationen auf die U-i Kennlinien von schichtweise hergestellten DMFCs auf Toray TGP-H-120 bzw. SGL-10BB Grafitpapier. Bei beiden Zellen liegt die Leerlaufspannung bei 0,5 M MeOH Lösung knapp 100 mV über den Werten für 1,5 M MeOH.

Das Verhalten der Schicht-DMFCs beim Betrieb mit unterschiedlichen Methanolkonzentrationen entspricht dem zu erwartenden Ergebnis und unterscheidet sich nicht von konventionellen MEAs. Bei steigender Methanolkonzentration auf der Anode sinkt die Leerlaufspannung aufgrund erhöhter Mischpotenzialbildung auf der Kathode. Die Ursache hierfür ist der größere Konzentrationsgradient zwischen Anode und Kathode, der durch die höhere MeOH Konzentration verursacht wird. In der Folge kommt es zu verstärktem Methanoldurchtritt durch den Elektrolyten mit anschließender erhöhter

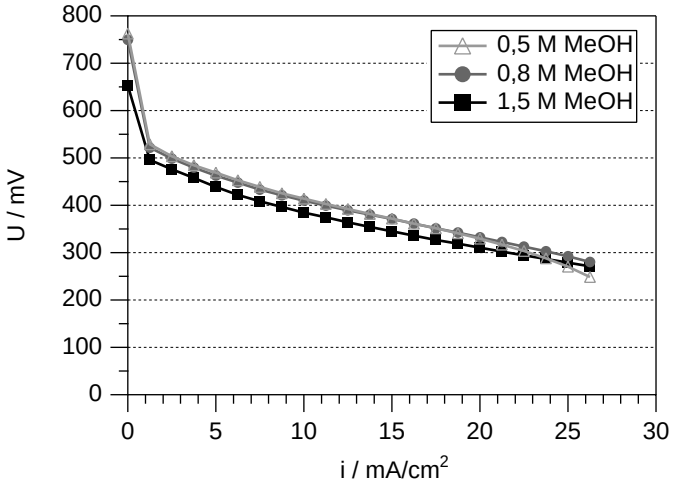


Abb. 8.9: Einfluss der MeOH-Konzentration bei einer Schicht-DMFC auf Toray TGP-H-120 Substrat (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$).

MeOH Oxidation an der Kathode, welche eine weitere Reduzierung des Kathodenpotenzials bewirkt.

Bei hohen Stromdichten lässt sich vereinzelt der typische Verlauf einer Brennstoffunterversorgung beobachten. Kleine Methanolkonzentrationen führen dann zu einem früheren Auftreten des Diffusionsgrenzstroms als bei höheren Konzentrationen.

Die Zelle auf Toray TGP-H-120 Papier hat bei 0,5 M MeOH die deutlich höhere Leistung. Ungewöhnlich ist der starke Spannungsabfall der SGL Zelle bei 0,5 M MeOH Lösung, besonders weil mit dieser Zelle bei 0,8 M MeOH und 1,5 M MeOH bessere Kennlinien als mit der Zelle auf TGP-H-120 gemessen wurden. Möglicherweise ist dies bei dieser niedrigen Methanolkonzentration auf eine anodenseitige Stofftransporthemmung durch die hydrophobe Mikrolage auf dem SGL Substrat zurückzuführen. Bei 0,8 M MeOH Brennstofflösung besitzt die Zelle auf SGL Substrat eine über 30% bessere Leistung. Die Grafit-Mikrolage auf dem SGL Substrat verbessert vermutlich die Anbindung der Kathode an das Trägersubstrat und reduziert dadurch im vergleich zum Toray Papier Spannungsverluste.

Der Vergleich von Schicht-DMFCs mit Standard-DMFCs in Abb 8.11 und Abb. 8.12 zeigt, dass mit schichtweise hergestellten DMFCs überwiegend ähnlich gute oder teilweise bessere Strom-Spannungskennlinien erzielt werden können wie mit konventionell hergestellten Standard-DMFCs. Meist verlaufen die Kennlinien etwas flacher als bei den Standard-DMFCs, d. h. die Ohmschen Spannungsverluste sind geringer. Die Ursache hierfür könnte eine bessere Anbindung der Schichten untereinander sein, welche durch das nacheinander Aufsprühen der einzelnen Schichten hervorgerufen wird.

Auch bei Schicht-DMFCs mit Elektrolyten auf Polyaryl-Basis hat die Methanolkonzentration Einfluss auf die Spannungslage der U-i Kennlinien. Je stärker konzentriert die Methanollösung der Zelle zugeführt wird, de-

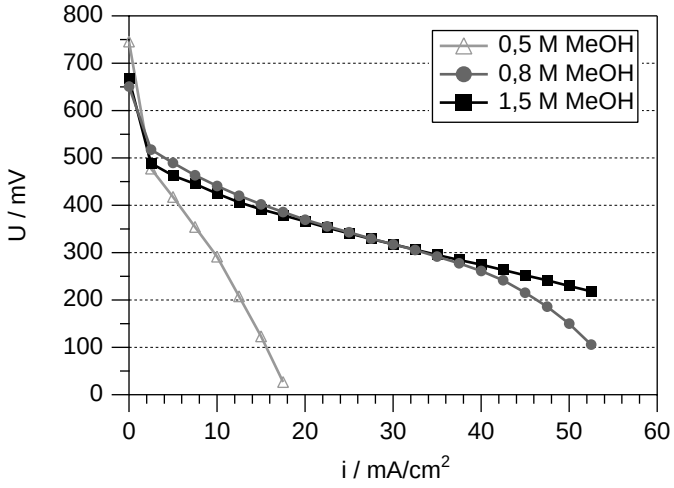


Abb. 8.10: Einfluss der MeOH-Konzentration bei einer Schicht-DMFC auf SGL-10BB Substrat (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$).

sto niedriger ist die Leerlaufspannung. Entsprechend nimmt das gesamte Spannungsniveau der Kennlinien in Abb. 8.13 ab.

Auch die Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen MeOH-Konzentrationen belegen das Potenzial des Schichtkonzepts. Damit ist es möglich je nach Konfiguration und verwendeten Materialien vergleichbare oder sogar bessere Zellen herzustellen und gleichzeitig die Herstellung durch den schichtartigen Aufbau zu vereinfachen. Die guten Ergebnisse mit Einzelzellen lassen auch bei serieller Verschaltung mehrerer Zellen auf der Substratoberfläche Vorteile bezüglich Leistung und Herstellung erwarten.

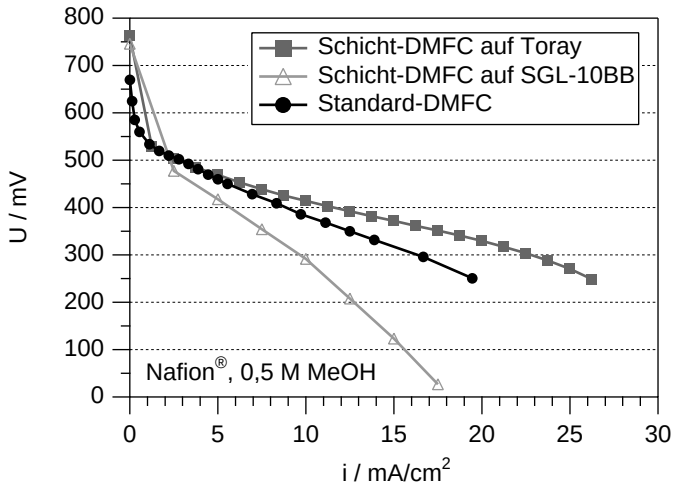


Abb. 8.11: Vergleich von Schicht-DMFCs auf verschiedenen Trägersubstraten mit einer Standard-DMFC (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,5\,M$).

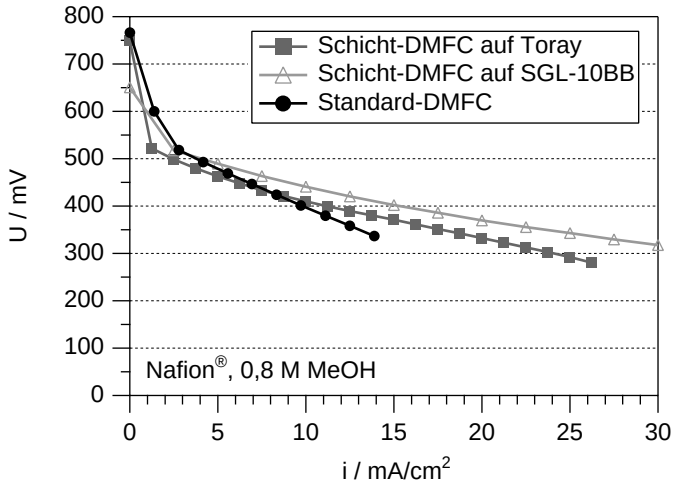


Abb. 8.12: Vergleich von Schicht-DMFCs auf verschiedenen Trägersubstraten mit einer Standard-DMFC (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

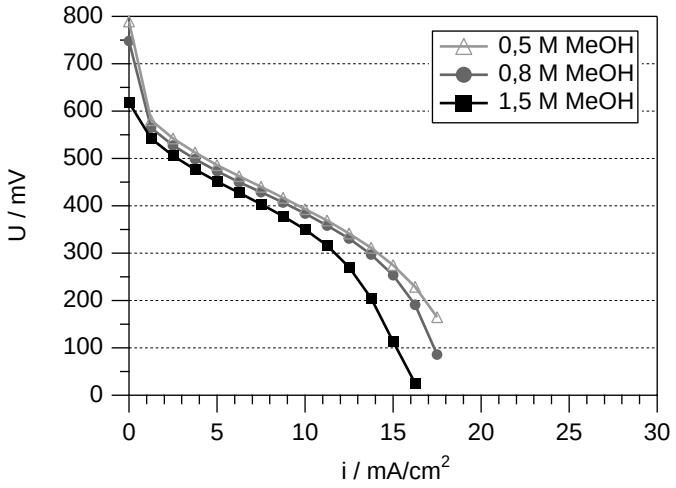


Abb. 8.13: Einfluss der MeOH-Konzentration bei einer Schicht-DMFC auf Toray TGP-H-120 Substrat (ICVT 504 Elektrolyt $T_Z = 25\,^{\circ}C$).

8.1.6 Variation der Betriebstemperatur

Schichtweise aufgebaute DMFCs verfügen wie konventionelle MEAs über eine ausgeprägte Abhängigkeit der Zellleistung von der Betriebstemperatur. Die Erhöhung der Temperatur von 25°C auf 53°C hat bei Zellen mit Nafion® Elektrolyt in Abb. 8.14 etwa eine Verdoppelung der Leistung von $7,4\,\mathrm{mW/cm^2}$ auf $16,5\,\mathrm{mW/cm^2}$ zur Folge.

Wegen des Zellgehäuses aus Kunststoff kann maximal eine Temperatur von knapp über 50°C eingestellt werden. Zudem besteht mit der vorhandenen Messanordnung nicht die Möglichkeit, den Anodenkreislauf mit Druck zu beaufschlagen. Eine weitere Erhöhung der Zelltemperaturen würde deshalb zur Verdampfung des Methanols führen. Jedoch werden bei portablen, mobilen DMFC-Anwendungen im Kleinstleistungsbereich keine höheren Temperaturen erwartet. Derartige Brennstoffzelleneinheiten mit geringer Leistung haben überproportional hohe Wärmeverluste und verfügen somit nur über ein schwaches Vermögen zur Selbsterwärmung.

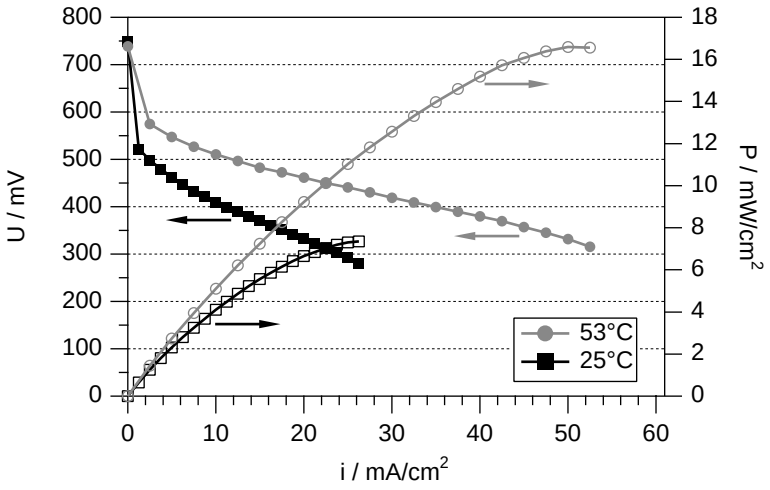


Abb. 8.14: Einfluss der Zelltemperatur bei einer Schicht-DMFC auf Toray TGP-H-120 Substrat. Indirekte Erwärmung der Zelle über Temperierung der Methanollösung (Nafion® Elektrolyt, $c_M = 0,8\,\mathrm{M}$).

Die Abhängigkeit von der Zelltemperatur ist bei Zellen mit Polyarylmembran ebenso stark ausgeprägt (Abb. 8.15). Die Leerlaufspannung ist bei der höheren Betriebstemperatur von 55°C nahezu 100 mV kleiner. Zudem verläuft die Kennlinie deutlich flacher und knickt im untersuchten Stromdichtebereich im Vergleich zur Raumtemperaturmessung bei höheren Stromdichten nicht ab. Vermutlich führt die Erwärmung der Zelle zu einer Quellung bzw. besseren Befeuchtung der Elektrolytschicht. Dadurch erhöht sich einerseits der Methanol-Crossover und die Leerlaufspannung nimmt ab. Andererseits nimmt die Protonenleitfähigkeit zu und reduziert die internen Zellverluste. Die bessere Leistung ist hauptsächlich, wie bei Zellen mit Nafion® Elektrolyt, durch die stärkere Katalysatoraktivität bei höherer Temperatur bedingt.

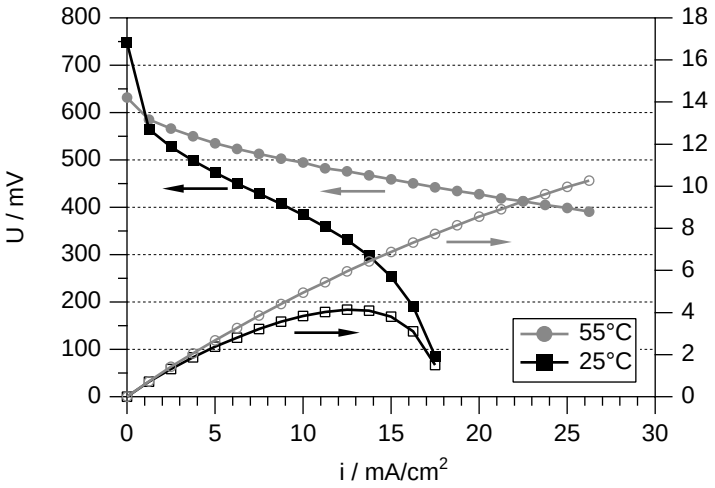


Abb. 8.15: Einfluss der Zelltemperatur bei einer Schicht-DMFC auf Toray TGP-H-120 Substrat. Indirekte Erwärmung der Zelle über Temperierung der Methanollösung (ICVT 504 Elektrolyt, $c_M = 0,8\,M$).

8.1.7 Reproduzierbarkeit und Degradation

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Schicht-DMFCs sind händisch hergestellte Einzelproben. Trotz möglichst exakter Einhaltung gleicher Herstellungsparameter weichen die Schichteigenschaften zwischen verschiedenen Zellen teilweise erheblich voneinander ab. Besonders die aufgesprühte Elektrolytschicht unterscheidet sich in den Eigenschaften Dicke, Dichtigkeit und Protonenleitfähigkeit von Zelle zu Zelle. Entsprechend wirkt sich dies auf die Reproduzierbarkeit der Kennlinien aus. Trotz gleichen Zellaufbaus und trotz Verwendung gleicher Materialien kann es deshalb bei unterschiedlichen Zellen zu abweichenden Ergebnissen kommen.

Um gleiche Betriebsbedingungen der Zellen zu erreichen, wurde, wie bei den Messungen mit konventionellen DMFCs auch, bei allen Versuchen mit Schicht-DMFCs eine minimale Befeuchtungsdauer nach dem Einbau der trockenen Zelle eingehalten. Die ersten Kennlinien wurden nach 2 h Spülung des Anodenraums mit MeOH-Lösung aufgenommen. Bei konventionell hergestellten DMFCs sind danach normalerweise reproduzierbare Messungen ohne größere Schwankungen der Leistungsdichte zu erhalten. Die Versuchsergebnisse sind lediglich durch die typische Degradation mit geringer und langfristiger Leistungsabnahme über mehrere hundert Betriebsstunden hinweg gekennzeichnet.

Bei den untersuchten Schicht-DMFCs wurden nicht nur zwischen verschiedenen aber gleichartig hergestellten Zellen, sondern selbst bei Wiederholungsmessungen mit der gleichen Zelle starke Schwankungen der Leistungsdichten beobachtet. Dabei konnten sowohl Erhöhungen als auch Rückgänge der Leistungsdichten innerhalb kurzer Zeit beobachtet werden. Diese ausgeprägte Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Messungen erschwert ihre Reproduzierbarkeit und den Vergleich untereinander.

Abb. 8.16 zeigt mehrere U-i Kennlinien der gleichen Zelle mit Nafion® Elektrolyt, die unter gleichen Betriebsbedingungen, aber zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen wurden. Über mehrere Tage hinweg war die Zelle mit Brennstofflösung gefüllt, und es wurden täglich Messungen mit jeweils frischer MeOH-Lösung durchgeführt. Das Verhalten dieser Zelle ist von einer starken Zunahme der Leistungsdichte mit fortschreitender Zeit gekennzeichnet. Die maximale Leistung der Zelle bei Raumtemperatur wurde erst am zweiten Tag nach ihrer Inbetriebnahme mit knapp 11 mW/cm^2 bei 230 mV gemessen.

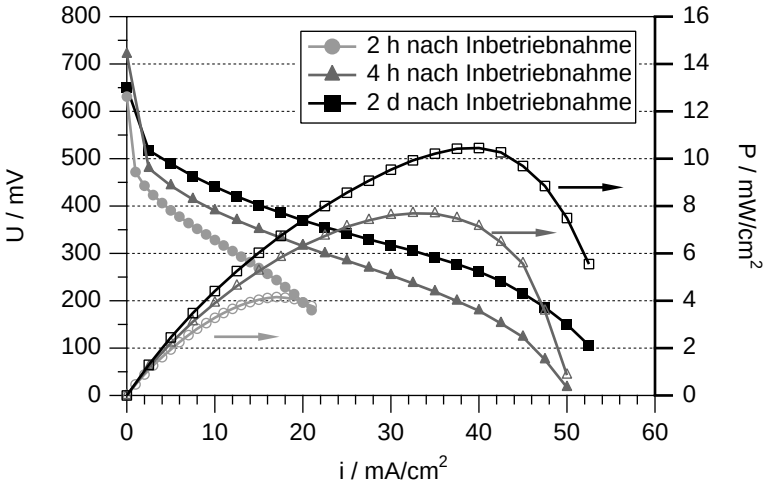


Abb. 8.16: Zeitabhängige Instabilität (Leistungszunahme) einer Schicht-DMFC auf SGL-10BB GDL Substrat (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Wie zuvor beschrieben, werden bei Schicht-DMFCs mit Elektrolyten auf Polyaryl-Basis etwas geringere Zellleistungen gemessen, als mit mit Nafion® Elektrolyten. Neben der geringeren Wasseraufnahme bzw. Protonenleitfähigkeit ist eine schlechtere Anbindung der Elektroden als weitere Ursache möglich. In den Elektroden der Schicht-DMFCs mit Polyarylelektrolyten wurde als protonenleitendes Polymer immer Nafion® verwendet. In Kapitel 7.2.2 wird beschrieben, dass Elektroden auf Nafion®-Basis zur Delamination auf Polyarylmembranen neigen. Dadurch werden schlechtere Leistungen bzw. mit zunehmender Delamination eine Degradation der Zelle verursacht.

Delamination kann aber auch innerhalb einer Schicht auftreten und dadurch Ursache für eine Leistungsdegradation der Zellen sein. In Abb. 8.17 ist an den Strom-Spannungskennlinien eine Leistungsabnahme der Zellen über mehrere Tage hinweg deutlich zu erkennen. Die Zelle war nicht kontinuierlich fünf Tage lang in Betrieb, sondern es wurden immer wieder vereinzelt Messungen durchgeführt. Die untersuchte Schicht-DMFC weist die Besonderheit auf, dass die Polyaryl-Elektrolytschicht nicht mit einem Arbeitsgang hergestellt wurde. Der erste direkt auf die Kathode aufgebrachte Teil der Schicht wurde durch Gießen der Elektrolytlösung hergestellt. Nach dem langsamen

Trocknen der Elektrolytschicht hat sich gezeigt, dass die Schicht noch nicht dicht war (Kurzschluss zur Kathode). Aus diesem Grund wurde ein zweiter Teil der Elektrolytschicht aufgesprüht.

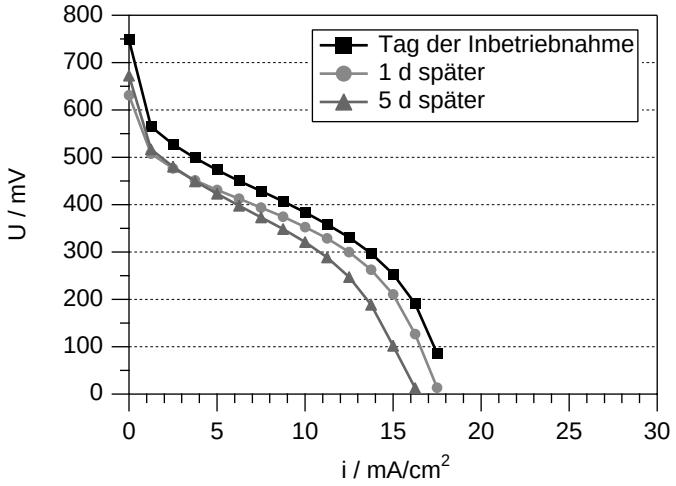


Abb. 8.17: Degradation einer Schicht-DMFC auf Toray TGP-H-120 Substrat (ICVT 504 Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

In den REM Aufnahmen (Kapitel 6.2.2, Abb. 6.14, S. 95) ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Teile der Elektrolytschicht voneinander delaminieren und dadurch vermutlich zur Degradation der Zelle beitragen. Interessanterweise ist die Anbindung der gegossenen Schicht an die Kathode ausgezeichnet, und es kann kein Ablösen von der Elektrode festgestellt werden. Diese Beobachtung unterstützt die These, dass die Aufbringung der Elektrolytschicht auf eine poröse Elektrode zu einer besseren Anbindung führt, als die Aufbringung einer Elektrode auf die glatte, dichte Elektrolytschicht.

Weitere mögliche Ursachen für die Exemplarstreuungen und Schwankungen im Zellverhalten sowohl von Schicht-DMFCs mit Nafion® als auch von polyarylbasierten Elektrolyten sind zeitlich unterschiedliche Transport-, Befeuchtungs- oder Aktivierungsmechanismen. Die Gründe dafür können sowohl bei den Zellen selbst liegen, wie z. B. unterschiedlich dicke oder dichte Elektrolytschichten, als auch am Einbau der Zellen in das Zellgehäuse aufgrund unterschiedlicher Abmessungen, Trägersubstrate bzw. Dicke der Zellen.

8.1.8 Schicht-DMFCs mit modifizierten Elektroden

In Kapitel 7.2 werden verschiedene Ansätze beschrieben, die Zusammensetzung der Elektroden bzw. der Elektrodentinte zu optimieren. Das Ziel ist, entweder die Funktion der Elektrode für die spezifischen DMFC Betriebsbedingungen zu optimieren oder die Herstellung der Schicht-DMFCs zu vereinfachen.

Kathoden mit PTFE Hydrophobierung

DMFC Kathoden sind v. a. beim Betrieb bei Umgebungstemperatur anfällig für Überflutung mit nachfolgender Leistungsabnahme. Sowohl Produktionswasser als auch Wasser, das zusammen mit Methanol von der Anode durch den Elektrolyt auf die Kathode diffundiert, tragen zu diesem Effekt bei. Eine Möglichkeit, die Leistung von DMFCs trotz Wasserakkumulation aufrecht zu erhalten besteht darin, die Luftelektrode durch PTFE Zugabe zu hydrophobieren. Das Wasser fließt an hydrophobierten Oberflächen leichter ab, benetzt sie weniger und kann dadurch eine Flutung des Porensystems verhindern. Die Leistung der Zelle bleibt in der Folge konstant, weil die Sauerstoffdiffusion in die Elektrode nicht durch Ansammlung von Wasser in der Elektrode blockiert wird. Ein weiterer positiver Effekt der PTFE Zugabe ist, dass die Stabilität der Elektroden durch die PTFE Bindemittelfunktion verbessert werden kann.

Versuche mit teflonierten Kathoden bei den Schicht-DMFCs haben wie frühere Versuche mit konventionellen DMFCs gezeigt, dass keine wesentlichen Vorteile bezüglich der Leistungsdichte erzielt werden können. Bei den Zellen mit teflonierter Kathode ist die Leistung nahezu konstant geblieben, oder sie hat sich sogar verringert, wie in Abb. 8.18 zu erkennen ist.

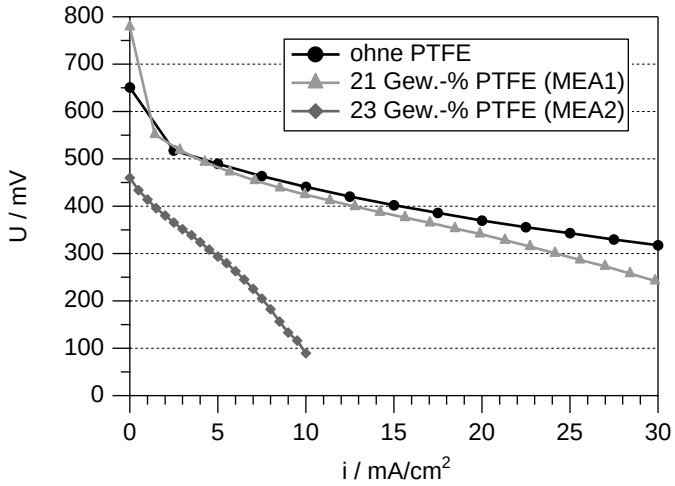


Abb. 8.18: Einfluss der Kathodenteflonierung bei Schicht-DMFCs (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Es ist anzunehmen, dass bei MEA2 der Elektrolyt nicht vollständig dicht war und die Leerlaufspannung deshalb mit rund 450 mV etwa 200 mV unter der üblichen zu erwartenden Leerlaufspannung lag. Die U-i Kennlinie fällt im Vergleich zur Schicht-DMFC mit 21 Gew.-% PTFE bzw. ohne PTFE in der Kathode deutlich steiler ab. Vermutlich wird dieser Unterschied durch höhere Ohmsche Verluste in der Zelle aufgrund der mit 23 Gew.-% PTFE-Anteil stärker hydrophobierten Elektrode hervorgerufen. PTFE ist elektrisch nicht leitend und reduziert die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Gewichtsanteils in der Elektrode.

Auch bei der Langzeitmessung über 60 min im Konstantstrombetrieb (Abb. 8.19) ist kein deutlicher positiver Effekt aufgrund der Hydrophobierung zu erkennen. Die Spannung von MEA1 bleibt über den gesamten Untersuchungszeitraum vergleichsweise konstant, jedoch wurde die Zelle nur bei sehr geringer Stromstärke betrieben. Der starke Spannungsabfall nach 45 min ist dadurch zu erklären, dass das MeOH im Brennstoffkreislauf verbraucht war. Bei MEA2, die bei 20 mA/cm^2 betrieben wurde, sinkt dagegen die Spannung der Zelle kontinuierlich ab. Dieser Effekt lässt sich nach Trocknung der Kathode und erneutem Konstantstrombetrieb zu einem späteren Zeitpunkt reproduzieren. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass sich zumindest bei hohen Stromdichten trotz Hydrophobierung der Kathode die Akkumulation von Wasser und die Beeinträchtigung der Kathodenfunktion nicht vermeiden lässt.

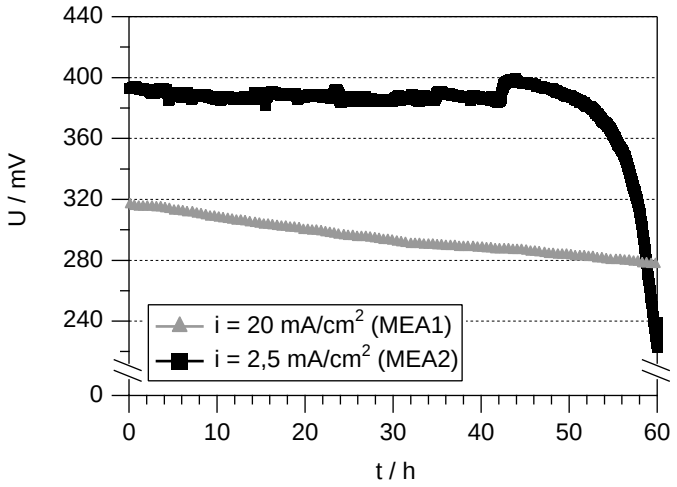


Abb. 8.19: Konstantstrombetrieb verschiedener Schicht-DMFCs mit ca. 20 Gew.-% PTFE in Kathode (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Wie zuvor bei den Schicht-DMFCs mit Nafion® Elektrolyt wurde auch bei den Schicht-DMFCs mit Polyarylelektrolyt untersucht, ob eine Teflonierung der Kathode die Überflutung bei Umgebungstemperaturbetrieb verhindern kann. Die Strom-Spannungskennlinie der Zelle mit teflonierter Kathode lag, bis zu Stromdichten von 14 mA/cm^2, unterhalb der Kennlinien einer Schicht-DMFC mit konventioneller Elektrode (Abb. 8.20). Dieses Verhalten war

unabhängig davon, ob die Zelle mit selbstatmender oder Kathode oder mittels Ventilator auf der Kathode betrieben wurde. Bei größeren Stromdichten lag der Spannungsverlauf der teflonierten Zelle zwischen belüfteter und selbstatmender Schicht-DMFC mit konventioneller Kathode.

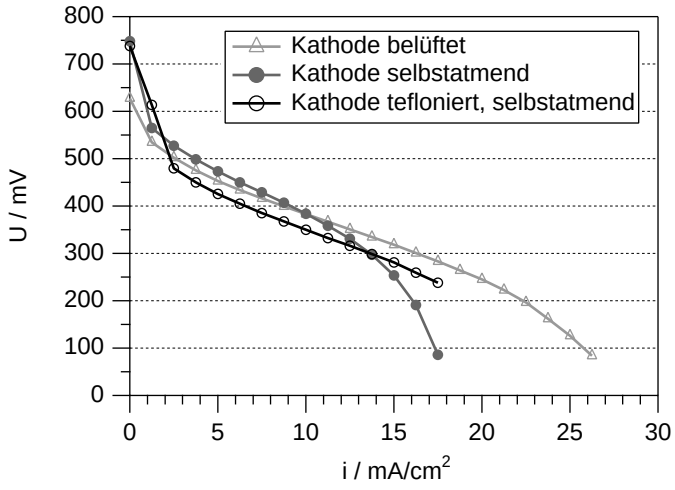


Abb. 8.20: Einfluss der Kathodenteflonierung (19,7%) bei Schicht-DMFCs auf Toray TGP-H-120 Substrat (ICVT 504 Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Neben der Aufnahme der quasistationären Strom-Spannungskennlinien ist es auch interessant den Spannungsverlauf bei konstanter Stromdichte über einen längeren Zeitraum zu messen. Damit kann die Auswirkung unterschiedlicher Kathoden bzw. Betriebsweisen der Kathoden besser beurteilt werden. In Abb 8.21 wird der Spannungsverlauf einer Schicht-DMFC mit konventioneller, aber über einen Ventilator belüfteten Kathode und einer Zelle mit teflonierter Kathode verglichen. Trotz Teflonierung bzw. Belüftung fällt die Spannung bei $16{,}25\,mA/cm^2$ stetig ab. Bei der Zelle ohne teflonierter Kathode mit Selbstatmung liegt die Spannung bei dieser Stromdichte unterhalb von 200 mV mit noch stärkerer Abnahmetendenz. Im Vergleich zur Zelle mit unteflonierter Kathode, fällt die Spannung bei der Schicht-DMFC mit teflonierter Kathode schneller ab. Ab der 80. Minute wurde die teflonierte Kathode zusätzlich belüftet. So konnte ein weiteres Absinken der Spannung verhindert werden und die Zellspannung blieb bis zum Ende des untersuchten Zeitbereichs konstant.

Alle zuvor beschriebenen Versuche mit Polyarylmembran-Zellen deuten darauf hin, dass die zunehmende Befeuchtung der Kathode beim Betrieb bei Raumtemperatur zu Leistungseinbußen führen kann. Die alleinige aktive Belüftung bzw. Teflonierung der Kathode kann eine Überflutung der Kathode bzw. den Spannungsrückgang reduzieren, aber im Langzeitbetrieb nicht verhindern.

Neben den Schwierigkeiten auf der Kathodenseite einen ausgeglichenen Wasserhaushalt zu erreichen, führt die schlechtere Wasseraufnahme der

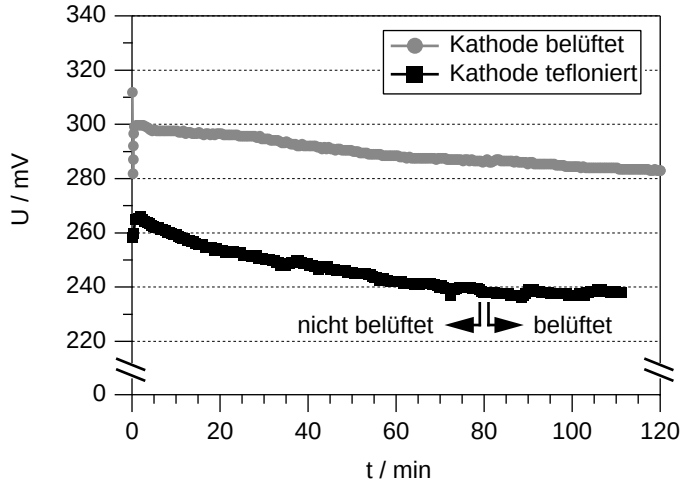


Abb. 8.21: Konstantstrombetrieb bei 16,25 mA/cm^2 zweier unterschiedlicher Schicht-DMFCs auf Toray TGP-H-120 Substrat, Schicht-DMFC mit teflonierter Kathode 19,7% Teflonanteil (ICVT 504 Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Polyarylelektrolytschicht im Vergleich zu Nafion® Membranen zu höheren Elektrolytwiderständen. Je nach Stromdichte führt dies trotz geringerem MeOH-Crossover zu niedrigeren Leistungen bei Polyaryl-MEAs. Das gleiche Verhalten zwischen Polyaryl- und Nafion®-MEAs wurde auch für konventionell hergestellte Zellen im Betrieb bei höheren Temperaturen und Drücken festgestellt.

Im Gegensatz zur Zellleistung wurde jedoch durch die Hydrophobierung eine höhere Stabilität der Elektroden erreicht. Die teflonierten Elektroden haften besser auf dem Trägersubstrat und neigen bei der Aufbringung der Elektrolytschicht weniger zur Delamination. Wird die Elektrolytschicht durch Gießen einer wässrigen Elektrolytlösung hergestellt, kommt es vor, dass die Elektrodenoberfläche aufgrund ihrer Hydrophobität nicht benetzt wird. Es kann dann erforderlich sein, zuerst einen dünnen Elektrolytfilm aufzusprühen, welcher nach der Trocknung die Elektrodenoberfläche benetzbar macht.

Zur Bestimmung des optimalen PTFE-Gehalts muss zwischen guter Leitfähigkeit bei möglichst niedrigem PTFE-Anteil und hoher Hydrophobierung mit gleichzeitig verbesserter mechanischer Stabilität der Elektrode bei hohen PTFE-Anteilen abgewogen werden. Der optimale PTFE-Anteil ist auch von den Betriebsbedingungen der DMFC, wie Stromdichte und Betriebstemperatur abhängig. Er kann deshalb nicht pauschal für alle Anwendungsbereiche bestimmt werden.

Elektroden mit Säure-Base-Blend Polymeren

Mit diesen Tests sollte untersucht werden, wie sich die Funktion der Elektroden bei Verwendung anderer Elektrolytmaterialien als Nafion® verhält. Späteres Ziel ist die Verwendung gleicher Elektrolytmaterialien in Elektroden

und Polymermembran, um die Anbindung der Elektroden an die Membran zu verbessern und Delamination zu verhindern.

Es handelt sich, wie in Kapitel 7.2.2 beschrieben, nicht um Schicht-DMFCs, sondern um konventionell hergestellte MEAs, die mit kommerziellen Nafion® Membranen und dem konventionellen Sprühprozess zum Auftrag der Elektroden hergestellt wurden. Zur Untersuchung des Einflusses eines anderen Ionenleiters in den Elektroden wurde lediglich in der Anode Nafion® durch ein Säure-Base-Blend Polymer ersetzt.

Alle Messungen wurden bei 110 °C Zelltemperatur und mit druckbeaufschlagten Elektroden durchgeführt. Um maximale Zellleistungen zu erhalten, wurden je nach Bedarf die MeOH Konzentration erhöht oder die Kathode mit befeuchteter Luft betrieben.

Die U-i Kennlinien lassen erkennen, dass erhebliche Unterschiede in der Charakteristik zu MEAs mit Nafion® gebundenen Elektroden bestehen. In DMFCs mit konventionellen Anoden wurde am ZSW ein Nafion® Anteil von 15% als optimal ermittelt. Bei den MEAs mit Säure-Base-Blend in der Anode erreicht die Leistung der MEAs das Maxima bei Verwendung von lediglich 5 Gew.-% Polymeranteil das Maxima und nimmt mit höheren Anteilen ab. Im Vergleich zur Nafion® gebundenen Anode bedeutet dies trotzdem eine mehr als 30% niedrigere Leistungsdichte. Noch geringere Elektrolytanteile in der Anode wurden nicht untersucht, da die Elektroden aufgrund des zu geringen Bindemittelanteils nicht mehr ausreichend mechanisch stabil gewesen wären und nicht mehr auf der Elektrolytmembran gehaftet hätten.

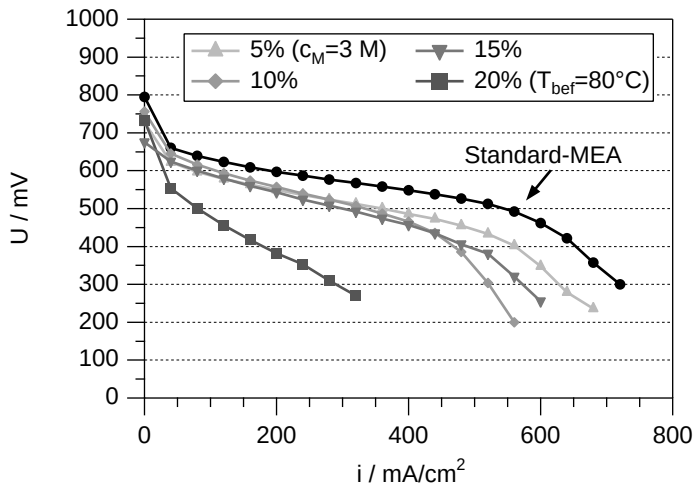


Abb. 8.22: Einfluss verschiedener Gew.-% Anteile Säure-Base-Blend Polymer in der Anodentinte im Vergleich zur Standard-MEA mit Nafion® Elektroden ($T_Z = 110\,°C$, $p_A = 4\,bar$, $p_K = 2,5\,bar$, $\dot{V}_A = 4\,ml/min$ MeOH-Lösung, $\dot{V}_K = 4\,l/min$ Luft, $c_M = 1\,M$).

Die geringere Leistung der Säure-Base-Blend gebundenen Elektroden ist vermutlich auf zwei unterschiedliche Effekte zurückzuführen. Zum einen haben die Säure-Base-Blend Polymere eine geringere Protonenleitfähigkeit

als Nafion®. Zum anderen sind sie aber auch weniger durchlässig für Methanol. Die Kombination dieser beiden Effekte führt bei der Verwendung als Elektrolytmembran dazu, dass ähnliche Leistungsdichten wie mit Nafion® Membranen bei niedrigerem Crossover erzielt werden. In der Anode wird aber die Protonenleitfähigkeit reduziert und gleichzeitig der Zugang von Methanol an die Katalysatorzentren reduziert. Beides zusammen führt zu einer niedrigeren Leistung der Zellen. In [141] werden ähnliche Wechselwirkungen für die Durchlässigkeit von H_2 und O_2 in Elektrolytmembranen und beim Elektrolytmaterial in den Elektroden diskutiert.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden zu den Versuchen mit schichtweise aufgebauten DMFCs keine Elektroden mit Säure-Base-Blend Polymeren herangezogen.

Elektroden mit Aceton als Dispersionsmittel

Versuche mit konventionellen MEAs für Brennstoffzellen, die mit Wasserstoff betrieben werden, haben gezeigt, dass Wasser als Dispersionsmittel in der Elektrodentinte durch Aceton ersetzt werden kann [99]. Daraus ergeben sich mehrere Vorteile, wie u. a. höhere Zellleistungen.

Der Hauptvorteil eines leichtflüchtigen Lösungsmittels wie Aceton liegt darin, dass der Sprühvorgang vereinfacht und verbessert werden kann. Das Aufsprühen kann sehr viel schneller erfolgen, da die Tinte zügiger und bei niedrigerer Temperatur abtrocknet. Das Quellen der Nafion® Membran wird dadurch wirkungsvoll vermieden. Häufig tritt bei der schichtweisen Herstellung von DMFCs das Problem auf, dass der Elektrolytfilm von der darunterliegenden Elektrode delaminiert, wenn die obere Elektrode aufgesprüht wird und der Elektrolytfilm durch Wasseraufnahme aufquillt. Für Schicht-DMFCs ist das Verhindern der Elektrolytquellung daher besonders vorteilhaft.

Zusätzlich vermeidet das Lösungsmittel Aceton das Verstopfen der Sprühpistole während der Applikation der Tinte. Mit jedem Sprühstoß reinigt sich der enge Tintenkanal in der Pistole selbst. Bei der Verwendung von Wasser kommt es dagegen häufig zu Verstopfungen, die eine aufwendige und zeitintensive Reinigung bzw. den Auseinanderbau der Sprühpistole erfordern.

Bei den Versuchen mit Schicht-DMFCs konnten die vorteilhaften Auswirkungen von Aceton in den Elektrodentinten hinsichtlich der Verbesserung der Sprüheigenschaften eindeutig bestätigt werden. Es wurden jedoch bei der Verwendung von Aceton deutlich niedrigere Leistungen gemessen als bei den Schicht-DMFCs, die mit Wasser-Tinten hergestellte Elektroden hatten. Die Kennlinie der Schicht-DMFC in Abb. 8.23 mit Aceton-Tinte hat zwar einen ähnlichen Verlauf wie die Schicht-DMFC mit Wasser-Tinte, allerdings liegt das Spannungsniveau etwa 300–400 mV niedriger. Sie besitzt nicht den charakteristischen steilen Spannungsabfall im Aktivierungsbereich bei kleinen Stromdichten. Der Verlauf der U-i Kennlinien, insbesondere die sehr niedrige Leerlaufspannung der Zelle mit Aceton-Tinte deuten darauf hin, dass der Leistungsrückgang bei dieser Zelle durch eine höhere Methanol-

permeabilität und nicht durch die Modifikation der Elektroden verursacht wurde. Bereits nach der Erstbefeuchtung mit Methanollösung hatte diese Zelle mit Aceton-Tinte lediglich eine Leerlaufspannung von knapp 300 mV.

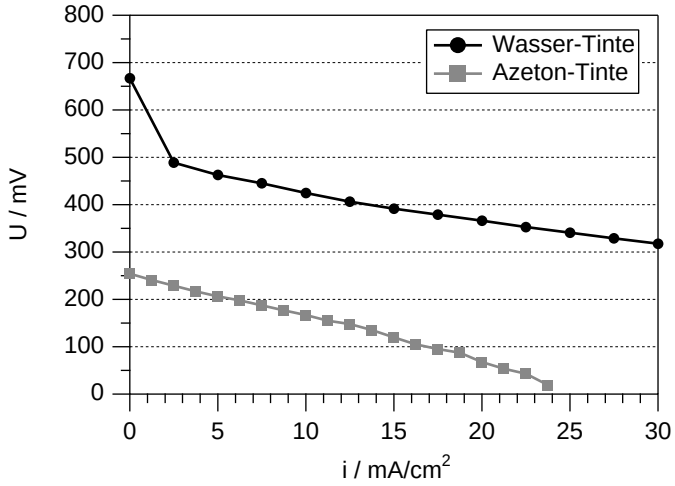


Abb. 8.23: Einfluss des Elektroden Dispersionsmittels bei Schicht-DMFCs auf SGL-10BB Trägersubstrat, Wasser bzw. Aceton als Dispersionsmittel in Elektrodentinten (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 1,5\,M$).

Es ist wahrscheinlich, dass Undichtigkeiten bzw. eine unvollkommene Elektrolytschicht und nicht die Verwendung von Aceton als Dispersionsmittel der Grund für die geringere Leistung sind. Auch bei anderen Schicht-DMFCs, die ohne Aceton und mit Standard-Materialien schichtweise hergestellt worden waren, wurden geringe Leistungen beobachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die aufgesprühte Elektrolytschicht bei der Schicht-DMFC durch Acetoneinwirkung nicht nachteilig verändert wurde. Wäre dies der Fall, hätte die MEA mit einer kommerziellen Elektrolytmembran, die in [99] verwendet wurde, einen Leistungsrückgang zeigen müssen.

Diese Ergebnisse und das Potenzial von Aceton-basierten Tinten zeigen, dass zukünftig weitere Untersuchungen mit dem Ziel der Elektrodenoptimierung für Schicht-DMFCs notwendig sind, um sichere Aussagen bezüglich des Einflusses von Aceton zu ermöglichen.

8.2 Elektrisch isolierende Trägersubstrate

Die serielle Verschaltung mehrerer Zellen auf einem Trägersubstrat ist nur auf elektrisch nicht leitfähigen Materialien möglich, da sich sonst die auf dem Substrat liegenden Elektroden kontaktieren würden und elektrisch parallel geschaltet wären. In Kapitel 5.3 wird beschrieben, dass die elektrische Querleitfähigkeit der Elektroden auf dem Substrat zu niedrig ist und deshalb unter den Elektroden zusätzliche leitfähige Beschichtungen notwendig sind, um Ohmsche Verluste zu verkleinern.

Versuche mit verschiedenen elektrisch leitfähigen Beschichtungen auf isolierenden Trägersubstraten haben gezeigt, dass nur mit metallischen Materialien die geforderten Schichtwiderstände R_s von kleiner als $0{,}14\,\Omega$/square erreicht werden können. Andererseits haben viele metallische Beschichtungen den Nachteil, dass sie unter Brennstoffzellenbedingungen stark korrosionsanfällig sind (vgl. Kapitel 5.3.2). Die Korrosionsprodukte können die Elektrolytleitfähigkeit bzw. die Funktionalität des Katalysators vermindern und sind damit eine mögliche Ursache für Zelldegradation.

Im Vergleich zu Zellen auf leitfähigen Substraten, die zur Messung der Strom-Spannungskennlinien rückseitig kontaktiert werden können, gestaltet sich die Kontaktierung von Zellen auf nicht leitfähigen Substraten schwieriger. Die Elektrode auf der Substratoberseite (Kathode) kann nur über einen seitlichen Bereich außerhalb der Elektrolytschicht kontaktiert werden. Dazu ist es notwendig, dass die Elektrode oder die leitfähige Beschichtung über die aktive Zellfläche bzw. die Elektrolytbedeckung hinausreicht. Gleichzeitig müssen Kathode und Anode gegeneinander abgedichtet bleiben, so dass keine Methanollösung auf die Kathode fließen kann. Der Einbau der Schicht-DMFC in die Messzelle erfolgt mit einer Dichtmaske und seitlicher Anbringung einer dünnen Edelstahlfolie oder eines Ni-Netzes, welche die Elektrode oder die leitfähige Beschichtung auf dem Substrat kontaktieren. Dadurch wird der elektrische Kontakt der Elektrode nach außen hergestellt.

Bei allen schichtweise aufgebauten Zellen auf elektrisch nicht leitfähigen Trägersubstraten wurden deutlich niedrigere Zellleistungen erreicht, als auf leitfähigen Substraten. Die Struktur der Substratoberfläche hat dabei ebenfalls Einfluss. Auf Substraten mit grober Oberfläche, wie z. B. auf H1030 PES Vlies, konnten ohne zusätzliche leitfähige Beschichtung keine funktionsfähigen Zellen hergestellt werden.

Auf Substraten mit glatter Oberfläche, wie z B. Scimat Vlies, konnten ohne zusätzliche leitfähige Beschichtung funktionsfähige Schicht-DMFCs aufgebaut werden. Diese Substrate sind jedoch wenig formstabil und reißen v. a. bei Elektrolyten mit starker Neigung zur Quellung auf. Die Leistungen dieser Zellen liegen bei einem Drittel bis ein Viertel (Abb. 8.24) der Leistungen einer Vergleichszelle mit gleichem Elektrolyt und konventionellem Aufbau. Die Leerlaufspannungen sind fast gleich, aber bei der Schicht-DMFC auf dem Vlies verläuft die Strom-Spannungskennlinie deutlich steiler. Diese Verluste sind auf die höheren Ohmschen Widerstände bei der seitlichen

Kontaktierung der Kathode im Vergleich zur direkten Kontaktierung mit der elektrisch leitfähigen Gas-Diffusions-Lage zurückzuführen.

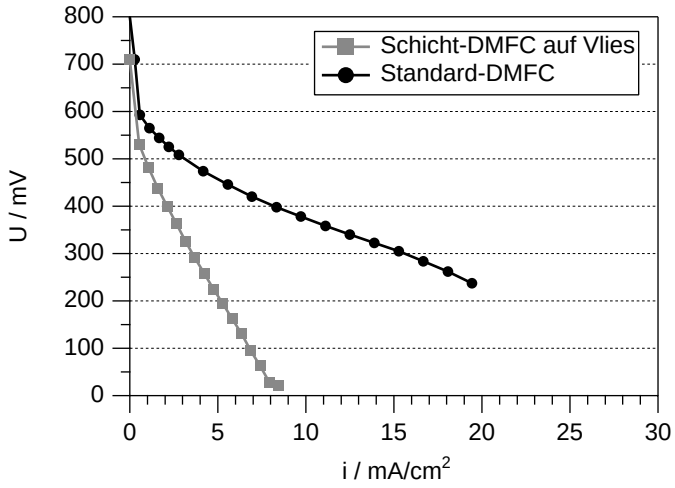


Abb. 8.24: Schicht-DMFC auf Scimat Vlies ohne zusätzliche leitfähige Beschichtung (ICVT 504 Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Auf Mo-beschichteten nicht leitfähigen Vliesen werden deutlich schlechtere Kennlinien gemessen. Hier erreicht die Leerlaufspannung mit etwa 370 mV nur die Hälfte des üblichen Werts (Abb. 8.25). Nach den Versuchen zeigt die Schicht-DMFC ausgehend von der Mo-Beschichtung eine typische Molybdänblaufärbung auf der Kathode und der Elektrolytschicht. Vermutlich werden durch den korrosiven Angriff der Molybdänschicht sowohl die Katalysatoraktivität als auch die Protonenleitfähigkeit des Elektrolytmaterials beeinträchtigt. Dies verursacht das niedrige Leerlaufspannungsniveau U_0 und den sehr steilen Abfall der Kennlinie. Molybdän ist damit kein geeignetes Material für die leitfähige Beschichtung auf isolierenden Trägersubstraten.

Von allen untersuchten metallischen Beschichtungen ist Gold aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und seiner ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit am besten geeignet. Es kann durch Sputterung oder durch elektrochemische Abscheidung aufgetragen werden.

Gesputterte Goldschichten haben den Vorteil, dass sie eine höhere Korrosionsbeständigkeit aufweisen, da keine elektrisch leitfähige Grundierung mit z. B. Nickel notwendig ist. Werden die Goldschichten durch Sputterung auf poröse Substrate mit grobstrukturierter bzw. rauer Oberfläche wie beispielsweise auf die Polyestervliese H1015 oder H1030 aufgetragen, sind sehr dicke Goldschichten notwendig, um ausreichend kleine Schichtwiderstände zu erzielen. Es ist sehr schwierig und teuer, durch Sputtern goldbeschichtete Substrate mit hoher Leitfähigkeit herzustellen. Geringe Schichtdicken reichen nicht aus, um die Querleitungsverluste darauf aufgebauter Schicht-DMFCs gegenüber Schicht-DMFCs auf Substraten ohne leitfähige Beschichtung zu verringern. Die Kennlinie in Abb. 8.26 auf einem besputterten H1030 Polyestervlies unterscheidet sich deshalb nicht von

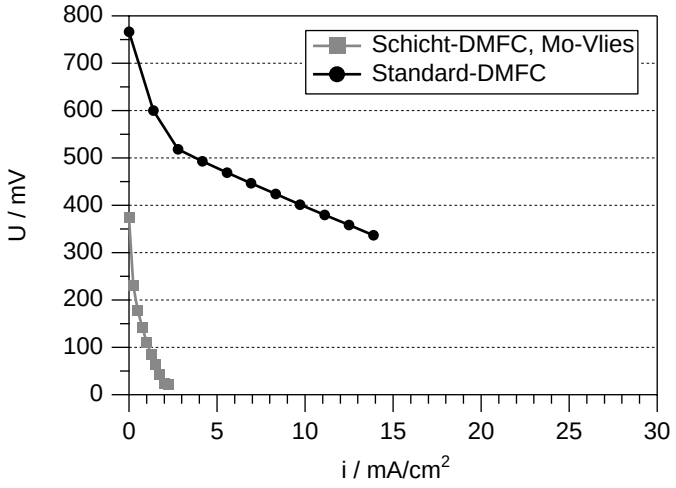


Abb. 8.25: Schicht-DMFC auf teflioniertem und Mo-besputtertem H1030 PES Substrat (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

der Kennlinie ohne leitfähige Beschichtung in Abb. 8.24. Auf das Substrat wurde Gold mit einem Flächengewicht von $0,13\,mg/cm^2$ aufgesputtert. Umgerechnet auf eine ebene Fläche würde dies einer Schichtdicke von weniger als $0,07\,\mu m$ entsprechen. Der Schichtwiderstand lag mit etwa $6\,\Omega$/square im typischen Bereich von 2,3–$7\,\Omega$/square, der für verschieden gesputterte Goldschichten gemessen wurde.

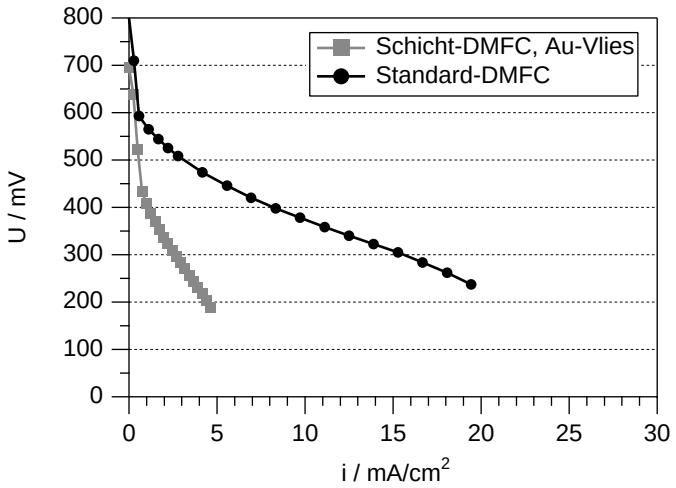


Abb. 8.26: Schicht-DMFC auf vergoldetem H1030 PES Substrat, Vergoldung durch Sputtern (ICVT 504 Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

Sehr niedrige Schichtwiderstände, die im Bereich der Leitfähigkeit von Toray Papier liegen, können erzielt werden, wenn das Vlies elektrochemisch mit Gold beschichtet wird (vgl. Kapitel 5.3.2). Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Polyesterfasern von allen Seiten beschichtet werden und somit viel dünnere Goldschichten genügen, um hohe elektrische Leitfähigkeiten

zu erzielen. Bei den Korrosionsuntersuchungen hat sich aber gezeigt, dass elektrochemische Goldschichten korrosionsanfälliger als gesputterte Schichten sind.

Im Brennstoffzellenbetrieb wurden aber dennoch mit elektrochemisch beschichteten Polyestersubstraten die besten Ergebnisse erzielt. Trotz sehr guter Querleitfähigkeit wurden zunächst kaum bessere Strom-Spannungskennlinien gemessen, als bei Schicht-DMFCs ohne Beschichtung bzw. mit Au Sputterschicht. Nach Rückprotonierung bzw. Reinigung der gesamten Schicht-DMFC in 0,5 M H_2SO_4 hat sich die Leistung der Zelle verbessert. Sie zeigt aber mit $2,5\,mA/cm^2$ bei 400 mV noch immer eine geringere Leistungsdichte als mit der konventionell hergestellten Standard-DMFC mit $9,7\,mA/cm^2$ (Abb. 8.27).

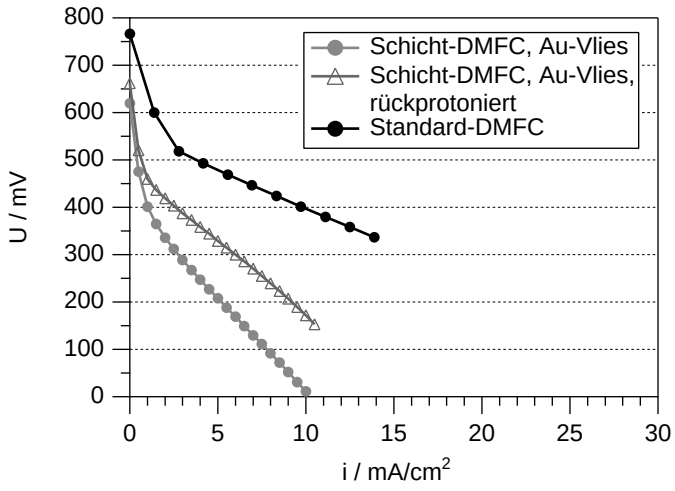


Abb. 8.27: Schicht-DMFC auf vergoldetem H1015 PES Substrat, Vergoldung durch elektrochemische Abscheidung (Nafion® Elektrolyt, $T_Z = 25\,°C$, $c_M = 0,8\,M$).

8.3 Seriell verschaltete Zellen

8.3.1 Beschichtung der Trägersubstrate

Eine serielle Verschaltung von mehreren Zellen ist nur auf elektrisch isolierenden Trägersubstraten möglich. Die niedrige elektrische Querleitfähigkeit der Elektroden erfordert auf isolierenden Trägermaterialien eine Beschichtung, um Ohmsche Verluste zu reduzieren (vgl. Kapitel 5.3). Bei der seriellen Verschaltung mehrerer Zellen, darf die Beschichtung nicht über die gesamte Substratoberfläche erfolgen. Ansonsten käme es, wie bei leitfähigen Substraten, zu einem Kurzschluss der Elektroden. Die Beschichtung muss daher lokal in den Bereichen erfolgen, auf denen später die Elektrode aufgebracht wird. Zwischen den einzelnen beschichteten Bereichen darf kein elektrisch leitender Kontakt bestehen. Dies setzt voraus, dass es mit der jeweiligen

Beschichtungstechnik möglich ist, definierte Bereiche der Substratoberfläche zu beschichten.

Beim Sputtern ist es durch die Verwendung von Masken leicht möglich, nur bestimmte Bereiche des Substrats zu beschichten. Ein Nachteil der Masken bzw. dieses Verfahrens ist der zusätzliche Verbrauch an Beschichtungsmaterial. Während der Beschichtung wird nicht nur auf dem Substrat, sondern auch auf der Maske abgeschieden. Die Korrosionsversuche ergaben, dass Gold am beständigsten und daher am besten als Beschichtungsmaterial geeignet ist. Obwohl das Aufdampfen von Goldschichten häufig verwendet wird um glatte Oberflächen leitfähig zu machen, dürfte dieses Verfahren aufgrund der notwendigen Schichtdicken und Materialverluste zur Beschichtung der porösen Trägersubstraten zu teuer sein. Dies trifft besonders für Vliesmaterialien wie H1030 PES zu, bei welchem nur durch dicke Schichten ($> 5\,\mu$m) ein ausreichender elektrischer Kontakt zwischen übereinander liegenden Fasern zustande kommt (vgl. Kapitel 5.3.2).

Deutlich geringere Schichtdicken bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit können mit elektrochemischer oder chemischer Abscheidung erreicht werden. Die einzelnen Fasern werden rundherum beschichtet, wodurch sich schneller leitfähige Kontaktpunkte zu den nächsten Fasern ergeben. Auch die gezielte Beschichtung definierter Bereiche ist möglich. Abb. 8.28 zeigt ein H1030 PES Vlies, das bei der Firma Budei (Pforzheim) gezielt mit Gold beschichtet wurde.

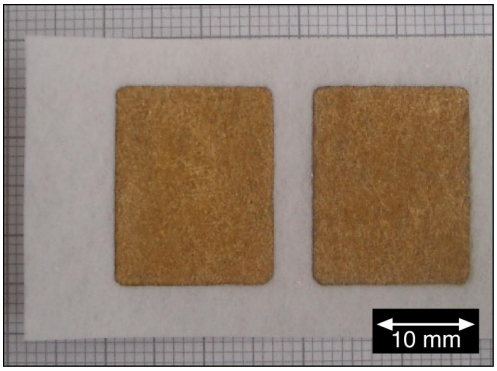


Abb. 8.28: Definierte Substratbeschichtung mit Gold (Budei) für serielle Verschaltung mehrerer Zellen durch elektrochemische Abscheidung.

Die beschichteten Bereiche weisen eine hervorragende Leitfähigkeit auf und ihre Abmessungen können frei bestimmt werden. Die Schwachstelle dieser Beschichtungsmethode ist die niedrigere Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu reinen Goldschichten. Für die Abscheidung der Goldschicht ist eine Grundierung mit einem anderen leitfähigen Material, z. B. mit Nickel notwendig. Da die Goldschicht sehr dünn ist und evtl. an schwer zugänglichen Bereichen die Grundierung nicht komplett bedeckt, kann es zum Angriff der Nickelschicht kommen. Zudem muss darauf geachtet werden, dass das Polyestersubstrat während der Abscheidung nicht beschädigt wird. Badflüssigkeiten etc. sollten entsprechend gewählt werden.

Die (elektro-)chemische Abscheidung von definierten Goldschichten auf PES Substraten bietet dennoch die größten Vorteile für die Vorbehandlung der Substrate zur Aufbringung der seriell verschalteten Zellen. Evtl. könnte durch elektrolytisches Nachvergolden einer Gold Sputter- oder Dampfschicht die korrosionsempfindliche Nickelschicht vermieden werden. Weitere Untersuchungen und Optimierungen des Abscheidevorgangs sind notwendig, um das Korrosionsverhalten der leitfähigen Schicht zu verbessern.

8.3.2 Design seriell verschalteter Zellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentelle Voruntersuchungen zum Aufbau seriell verschalteter Zellen mit dem Schichtstruktur-Konzept durchgeführt, wie z. B. die definierte, lokale leitfähige Beschichtung des Trägersubstrats. Im folgenden Abschnitt wird das optimale Design bzw. die optimalen Abmessungen für nebeneinander liegende Elektroden auf einem Trägersubstrat theoretisch betrachtet.

Das optimale Design eines Mehrzellers definiert sich beim Schichtstruktur-Konzept aus zwei Kriterien. Das erste Kriterium betrifft die Grundfläche der Brennstoffzelleneinheit auf dem Trägersubstrat. Sie sollte zur Erzielung hoher Leistungsdichten möglichst gering sein. Bei gleicher Leistung des Mehrzellers führen unterschiedliche Geometrien der Einzelzellen zu unterschiedlich großen Gesamtflächen. Das zweite Kriterium ergibt sich aus Ohmschen Verlusten durch Stromquerleitung in den Elektroden bzw. leitfähigen Schichten. Hier gilt nach Gleichung 5.12, dass Spannungsverluste umso kleiner sind, je kürzer die stromdurchflossenen Schichten bzw. je schmäler die jeweiligen Einzelzellen sind.

Heinzel et al. [71] haben die optimale Geometrie zur Reduzierung der Gesamtfläche für PEM-Streifen-Zellen berechnet und mit konventionellen Brennstoffzellen verglichen. Bei PEM-Streifen-Zellen handelt es sich ebenfalls um einzelne Zellen, die in der Ebene seriell verschaltet werden. Im Gegensatz zum Schichtstruktur-Konzept gibt es bei PEM-Streifen-Zellen kein Trägersubstrat. Die Zellen werden stattdessen in bestimmtem Abstand nebeneinander auf eine durchgehende Elektrolytmembran aufgebracht. Die serielle Verschaltung der Zellen erfolgt entweder extern oder durch die Membran hindurch in den unbeschichteten Zwischenräumen. Die Überlegungen zur optimalen Geometrie in [71] lassen sich auf das in dieser Arbeit untersuchte Schichtstruktur-Konzept übertragen.

Abb. 8.29 zeigt die geometrischen Parameter eines seriell verschalteten Mehrzellers auf einem Trägersubstrat. Die schwarzen Flächen stellen in diesem Beispiel vier nebeneinander angeordnete Einzelzellen bzw. deren Elektroden dar. Die elektrochemisch aktiven Flächen der Einzelzellen sind mit der Breite b und der Länge L gleich groß. Der Abstand r_i von einer Elektrode zur nächsten ist ebenfalls konstant. Über diesen Zwischenraum werden die oberen Elektroden mit den Elektroden auf dem Trägersubstrat elektrisch leitend verbunden. Diese Kontaktschicht muss undurchlässig für

Reaktionsmedien (Luft, MeOH) sein. Das Trägersubstrat umrahmt den Bereich der verschalteten Zellen mit einem Rand der Breite r_a.

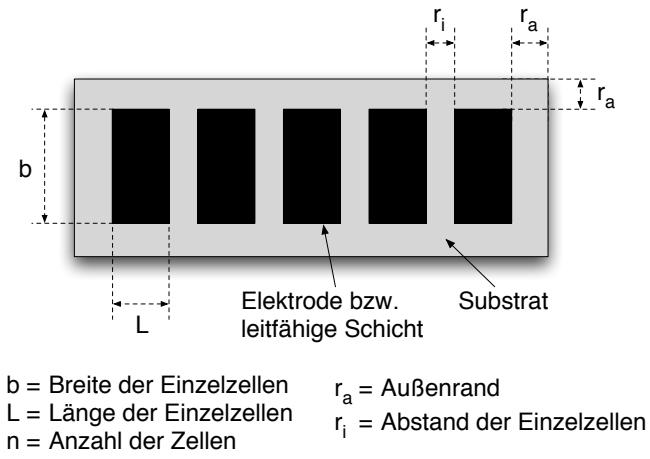


Abb. 8.29: Substrat-/Zell-Geometrie Parameter bei Mehrzellern.

Ausgehend von diesen geometrischen Parametern lässt sich eine optimierte Geometrie finden, bei der die aktive Zellfläche im Vergleich zur gesamten Grundfläche des Trägersubstrats maximal ist. Dazu wird zunächst die Gesamtoberfläche berechnet. Aus der Ableitung dieser Gleichung nach b und L und der Berechnung der Maxima der jeweiligen Funktion ergibt sich folgenden Zusammenhang:

$$\frac{b}{L} = f\left(\frac{r_i}{r_a}, n\right) = \frac{2 \cdot n}{2 + \frac{r_i}{r_a} \cdot (n-1)} \tag{8.1}$$

Gleichung 8.1 beschreibt in Abhängigkeit von der Zellenanzahl n und dem Randverhältnis r_i/r_a das optimale Verhältnis b/L, bei dem die aktive Zellfläche bei kleinstmöglicher Gesamtfläche maximal ist. Das Ergebnis für verschiedene r_i/r_a Verhältnisse und für verschiedene Anzahlen von Zellen ist in Abb. 8.30 dargestellt.

Für das optimale Verhältnis b/L sind zwei Trends erkennbar: Je kleiner das Verhältnis r_i/r_a ist, desto größer wird das Verhältnis b/L. Dies bedeutet, dass mit kleiner werdenden Abständen zwischen den einzelnen Zellen, die Zellen immer schmäler werden sollten. Das Verhältnis von b/L wird auch größer, je mehr Zellen nebeneinander seriell verschaltet sind. Für Einzelzeller bzw. Mehrzeller, bei denen jede Zelle von einem gleich großen Rand umgeben ($r_i/r_a = 2$) ist, ist eine quadratische Zellgeometrie (b/L = 1) optimal.

Je geringer die Zellenanzahl und je höher das r_i/r_a Verhältnis ist, desto mehr verschiebt sich die optimale Geometrie in Richtung b/L = 1. Das führt dazu, dass die Ohmschen Verluste durch längere Querleitungswege des Stroms in den Elektroden zunehmen. Im Extremfall wird der Spannungsverlust bei einem geometrisch optimierten Zelldesign so groß, dass eine zusätzliche Zelle zur Erreichung der gewünschten Gesamtzellspannung notwendig wird. Durch die zusätzliche Zelle kommt es zu einem höheren Materialaufwand. Zudem

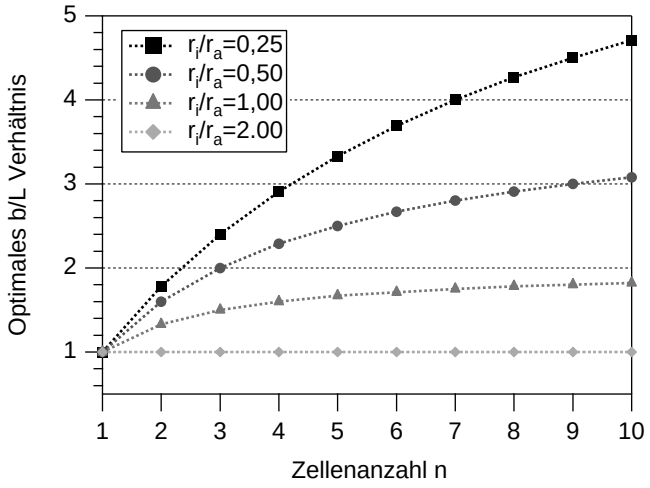


Abb. 8.30: Optimales b/L Verhältnis der aktiven Zellflächen bei serieller Verschaltung mehrerer Zellen auf einem Substrat.

kann es passieren, dass diese Zelleinheit einen größeren Flächenbedarf hat als eine Zelleinheit, welche die Minimierung der Spannungsverluste zum Ziel hat.

Die folgenden Diagramme zeigen beispielhaft, wie groß die prozentualen Unterschiede der Gesamtzellspannung bzw. der Gesamtzellfläche zwischen Designs mit optimierter Zellspannung und optimierter Geometrie bereits bei $r_i/r_a = 0,25$ sind. Dieser Wert stellt eine realistische Geometrie für ein Mehrzellendesign dar. Je kleiner L bzw. je schmäler die Zellen sind, desto kürzer die Stromleitungswege und desto geringer die Zellspannungsverluste. Da die Zellen nicht beliebig schmal hergestellt werden können, wurde für das Design mit optimierter Zellspannung eine feste Zelllänge von $L = 1\,cm$ angenommen. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass Einzelzellen bei einer Stromdichte von $10\,mA/cm^2$ betrieben werden. Bei Einzelzellen mit schichtweisem DMFC Zellaufbau konnte bei dieser Stromdichte eine Zellspannung von etwa 0,4 V gemessen. Diese Werte wurden bei idealer Kontaktierung und ohne zusätzliche externe Spannungsverluste erreicht.

In Abb. 8.31 ist das Verhältnis der Gesamtzellspannungen $U_{U,opt}/U_{A,opt}$ und das Verhältnis der Gesamtzellflächen $A_{U,opt}/A_{A,opt}$ in Abhängigkeit der Zellenanzahl n für unterschiedliche Stromstärken aufgetragen. Dabei wurde ein Schichtwiderstand R_s von $0,14\,\Omega$/square angenommen. Deutlich erkennbar nehmen die Unterschiede zwischen spannungs- und geometrisch-optimierten Zelldesigns mit steigender Zellenanzahl und kleineren Stromstärken ab. Eine höhere Zellenanzahl verschiebt nach Gleichung 8.1 die Geometrie zu schmäleren Zellen und damit in Richtung eines optimalen Designs für geringere Spannungsverluste. Bei kleinen Stromstärken sind die Unterschiede geringer, weil die Einzelzellflächen kleiner und damit die Stromleitungswege kürzer sind. Der geringe Unterschied der Zellspannungen $U_{U,opt}/U_{A,opt}$ macht es sinnvoll, dass bei dem niedrigen angenommenen Schichtwiderstand R_s

ein geometrisch-optimiertes Design mit möglichst kleiner Gesamtzellfläche gewählt wird. Bereits ab drei Zellen ist die Gesamtzellspannung bei einem Mehrzeller mit spannungsoptimiertem Design nur noch 3% größer als bei dem Design mit optimierter Geometrie. Diesem Vorteil bei der Zellspannung steht jedoch eine über 22% größere Gesamtzellfläche gegenüber.

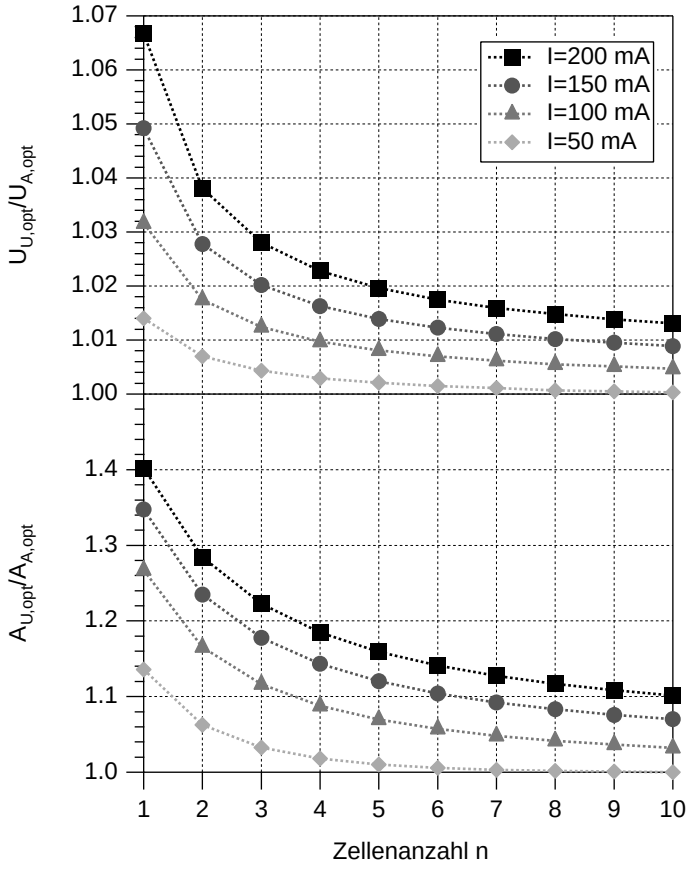


Abb. 8.31: Verhältnis der Gesamtzellspannung und Gesamtzellfläche bei spannungs- bzw. geometrisch-optimierten Designs für verschiedene Stromstärken ($R_s = 0.14\,\Omega$/square).

Abb. 8.32 zeigt das Verhältnis der Gesamtzellspannungen $U_{U,opt}/U_{A,opt}$ und das Verhältnis der Gesamtzellflächen $A_{U,opt}/A_{A,opt}$ in Abhängigkeit der Zellenanzahl n für unterschiedliche Schichtwiderstände R_s. Für die Berechnung wurde eine Stromstärke $I = 100\,mA$ angenommen. Die Unterschiede in der Gesamtzellspannung und der Gesamtzellfläche werden mit zunehmender Zellenanzahl kleiner. Der Einfluss des Schichtwiderstands auf die Gesamtzellspannung ist jedoch sehr stark ausgeprägt. Das Verhältnis der Gesamtzellflächen ist unabhängig vom Schichtwiderstand, da immer der gleiche Strom von 100 mA fließt und das Verhältnis der Gesamtzellfläche zwischen den beiden Designs damit gleich bleibt. Für Zellen mit großen Schichtwiderständen ist es vorteilhaft, das Design des Mehrzellers so zu wählen, dass die Gesamtzellspannung optimiert wird. Bei drei Zellen liegt

die Gesamtzellspannung etwa 30% höher als beim geometrisch-optimierten Design. Die Gesamtzellfläche ist dabei nur knapp 12% größer. Mit einem geometrisch-optimierten Zelldesign müssten zur Erreichung der gleichen Gesamtzellspannung und damit Leistung vier anstelle von drei Zellen verschaltet werden. Die Gesamtzellfläche eines derartigen Vierzellers wäre größer, als die eines spannungsoptimierten Dreizellers. Zusätzlich ist durch die weitere Zelle der Materialverbrauch für Katalysatoren und Elektrolyt höher.

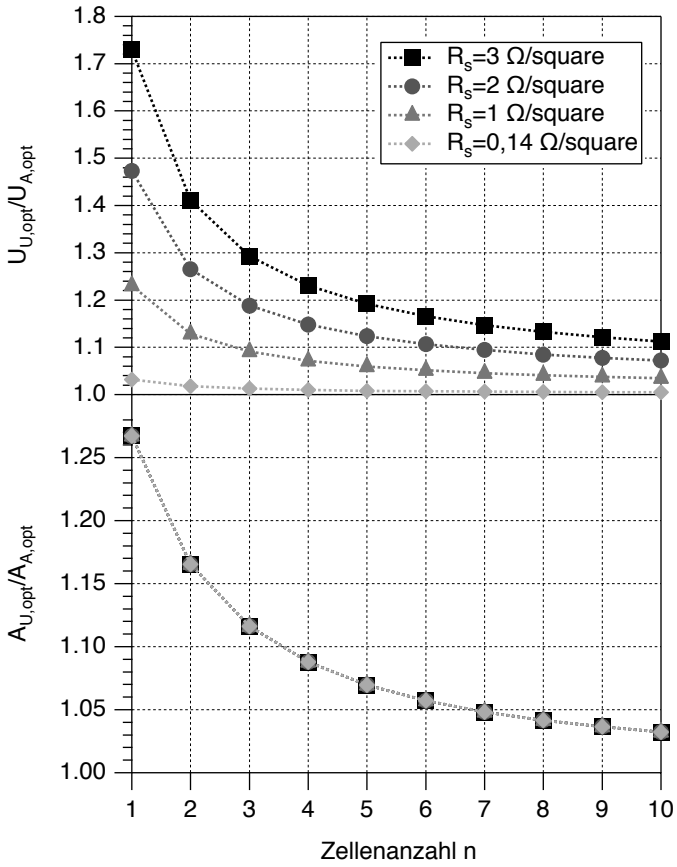


Abb. 8.32: Verhältnis der Gesamtzellspannung und Gesamtzellfläche bei spannungs- bzw. geometrisch-optimierten Designs für verschiedene Schichtwiderstände R_s ($I = 100\,mA$).

Diese theoretischen Überlegungen zeigen, dass viele Faktoren das optimale Design eines Mehrzellers beeinflussen. Weitere Einflüsse wie Limitierungen durch die Herstellungstechnik oder externe Anforderungen an die Zellgeometrie können das Design des Mehrzellers beeinflussen. Das optimale Design muss in Abhängigkeit von den Randbedingungen einzeln ermittelt werden.

9 Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus dieser Arbeit mit Daten aus der Literatur verglichen. Die technische Realisierbarkeit und die Chancen für verschiedene Einsatzbereiche von schichtweise aufgebauten Brennstoffzellen werden diskutiert und mit anderen Ansätzen zur Herstellung von miniaturisierten oder seriell verschalteten Brennstoffzellen verglichen. Danach wird auf weitere Arbeiten und Entwicklungen eingegangen, die zur weiteren Umsetzung des Konzepts notwendig sind.

9.1 Vergleich mit Veröffentlichungen in der Literatur

Neuartige Herstellungsverfahren und Konzepte für Mikrobrennstoffzellen stoßen wegen ihrer Vorteile für portable Anwendungen auf besonders großes Interesse. Entsprechend zahlreich sind die Veröffentlichungen in der Literatur. Einen guten Überblick über die veröffentlichten Ergebnisse der letzten Jahre im Bereich von Mikrobrennstoffzellen geben Dillon et al. [142], Stanley et al. [143] und Liu et al. [144]. Es ist schwierig, einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen aus der Literatur zu ziehen, weil die Autoren in ihren Veröffentlichungen verschiedene Herstellungskonzepte verfolgt haben und unterschiedliche Versuchsparameter verwendet wurden. Bei den folgenden Vergleichen wurde soweit wie möglich auf ähnliche Versuchsbedingungen bei der Zelltemperatur und bei der Methanolkonzentration geachtet.

In Tab. 9.1 sind Ergebnisse von Schicht-DMFCs mit dem neuartigen Multi-Schichtstruktur-Konzept aus dieser Arbeit zusammengefasst. Für die Leistungsdichte sind jeweils die höchsten Werte angegeben, die mit dem jeweiligen Zellaufbau bei Umgebungstemperatur gemessenen wurden. Bei den gezeigten Beispielen handelt es sich um selbstatmende Schicht-DMFCs mit passiver Methanolzufuhr. Die Anode wird über diffusiven Transport mit Methanol versorgt, da keine Flow-fields vorhanden sind. Lediglich der Anoden- bzw. Brennstoffraum wird aktiv mit Brennstofflösung gespült.

Tab. 9.2 zeigt eine Auswahl von veröffentlichten Ergebnissen aus der Literatur mit passiven bzw. selbstatmenden DMFCs. Diese Zellen wurden mit konventionellem Zellaufbau und mit kommerziellen Nafion® Membranen hergestellt. Für Versuche mit derartigen Zellen kommen überwiegend bipolare oder monopolare Zellaufbauten zum Einsatz, mit denen je nach Konzentration der MeOH-Lösung Leistungen von 3,4–18,7 $\mathrm{mW/cm^2}$ erreicht werden. Die Vorteile dieser konventionell hergestellten MEAs und Brennstoffzellen liegt

Tab. 9.1: Ausgewählte Ergebnisse dieser Arbeit mit schichtweisem Aufbau der gesamten MEA, selbstatmende Kathode, passive Methanolzufuhr.

Substrat	Elektrolyt	A / K [mg/cm^2]	T [°C]	c_M [M]	P_{max} [mW/cm^2]
Toray TGP-H120	Nafion® gesprüht	5,2 / 6,3	25	0,8	7,4
SGL-10BB	Nafion® gesprüht	5,2 / 6,3	25	0,8	10,4
Toray TGP-H120	S-PEEK gegossen	5,8 / 6,3	25	0,8	4,1
H1030 PES, Au galvanisiert	Nafion® gesprüht	5,2 / 6,5	25	0,8	1,9

bei Anwendungen mit hohen Zellleistungen. Stromstärke bzw. Zellfläche können einfach durch größere MEAs erhöht werden. Nachteilig sind die aufwendige serielle Verschaltung und der komplexe Aufbau der Zellen aus vielen Einzelteilen bei bipolarer Anordnung. Aufgrund der vielen Einzelteile ist diese Technologie für eine Miniaturisierung von Brennstoffzellen wenig geeignet.

Die Zellleistungen der Schicht-DMFCs in dieser Arbeit sind vergleichbar mit diesen konventionell aufgebauten MEAs. Das neue Konzept ist jedoch wesentlich besser zur Herstellung kleiner Brennstoffzelleneinheiten geeignet. Die Literaturdaten zeigen zudem, dass bei passiver Methanolzuführung die Leistungsdichte mit höherer Brennstoffkonzentration steigt. Bei Schicht-DMFCs, die mit 1,5 M MeOH-Lösung betrieben wurden, war die Leistung tendenziell niedriger als mit geringeren Brennstoffkonzentrationen. Der Grund für dieses Verhalten kann in einer höheren Methanolpermeabilität der selbst hergestellten Elektrolytschichten im Vergleich zu kommerziellen Membranen liegen.

Tab. 9.2: Auswahl veröffentlichter Ergebnisse von passiven, selbstatmenden DMFCs, konventioneller MEA-Aufbau, kommerzieller Elektrolyt.

Quelle	Elektrolyt	A / K [mg/cm^2]	T [°C]	c_M [M]	P_{max} [mW/cm^2]
Pan [145]	N112		25	1	10
Kim et al. [73]	N115	8 / 8	25	1	14
Shimizu et al. [146]	N112	6,4 / 3,9	25	1	3,4
Liu et al. [147]	N112	4 / 3	25	2	18,7
Chen et al. [148]	N115	4 / 2	25	2	18

Im Bereich der Mikro-Brennstoffzellen gibt es eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu MEMS-basierten Zellaufbauten. Mit dieser Technologie wird versucht, Vorteile der Halbleiterwafertechnik für gezielte Mikrostrukturierungen und Schichtmodifikationen von Si- oder Al-Substraten auszunutzen.

Das Ziel ist, die Medienzufuhr und die elektrische Verschaltung mehrerer Zellen in die Substrate zu integrieren, die in Kontakt mit den Elektroden der Brennstoffzellen stehen. Die MEAs bestehen überwiegend aus kommerziellen Membranen mit konventionellem Aufbau. Der integrierte Aufbau der MEMS-Zellen erfordert, dass die Reaktionsmedien den Zellen aktiv zugeführt werden. Bis auf wenige Ausnahmen werden in den Veröffentlichungen H_2/Luft oder H_2/O_2 als Reaktionsmedien beschrieben. Beim Betrieb mit MeOH/Luft (Tab. 9.3) wurden Leistungsdichten zwischen 8–14 mW/cm^2 erreicht. Damit liegen die Leistungen von MEMS-basierten Zellen, bei denen jedoch konventionelle MEAs eingesetzt werden, ebenfalls im Bereich der Schicht-DMFCs.

Tab. 9.3: Auswahl veröffentlichter Ergebnisse von MEMS-basierten DMFCs auf Si-Substraten, mit aktiver Luft- und MeOH-Zufuhr. Konventioneller MEA-Aufbau, kommerzieller Elektrolyt.

Quelle	Elektrolyt	A / K [mg/cm^2]	T [°C]	c_M [M]	P_{max} [mW/cm^2]
Lu et al. [89]	N112	6 / 1,3	23	1	14,3
Kelley et al. [79]	N117	0,25 / 2,5	23	0,5	8

MEMS-basierte Brennstoffzellen sind eine geeignete Technologie für Mikro-Brennstoffzellen im kleinsten Leistungsbereich und für Brennstoffzellen mit geringsten geometrischen Abmessungen. In diesem Bereich bietet diese Herstellungstechnologie Vorteile aufgrund ihrer Fertigungsgenauigkeit. Schicht-DMFCs sind weniger geeignet, derart kleine Zellstrukturen herzustellen. Durch die integrierte Möglichkeit zur seriellen Verschaltung sind MEMS-Zellen auch für Anwendungen geeignet, bei denen die Zellspannung die kritische Größe darstellt.

Von Vorteil bei MEMS-Zellen ist auch, dass die Herstellung von Schichten zur Erhöhung bzw. Erzeugung von Querleitfähigkeit einfacher ist. Bei den MEMS-Zellen wird die leitfähige Schicht direkt auf das glatte Substrat aufgebracht. Dagegen werden die leitfähigen Schichten bei Schicht-DMFCs auf der porösen Substratoberfläche hergestellt. Dies führt dazu, dass die Leitfähigkeit schlechter ist oder bei gleicher Leitfähigkeit mehr leitfähiges Material notwendig ist.

Setzt eine Anwendung jedoch höhere Stromstärken voraus, stößt die MEMS-Technologie wegen zu hoher Kosten an ihre Grenzen. Höhere Stromstärken skalieren mit größeren Zellflächen. Letztere stehen im Gegensatz zu den Kostenvorteilen dieser Technologie, die erst mit zunehmender Verkleinerung erreicht werden. Ein anderer Nachteil ist der aufwendige Herstellungsprozess der Substrate, der aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Schritten besteht.

Tab. 9.4 gibt einen Überblick über verschiedene Veröffentlichungen, in denen keine kommerziellen Elektrolytfilme, sondern selbst hergestellte Filme

verwendet wurden. Die Nafion® Filme wurden entweder gegossen [66,86] oder aufgedruckt [84]. Mex et al. [149, 150] haben als Elektrolyt einen Kunststoff mit Tetrafluoroethylen (TFE) Grundgerüst verwendet, der durch funktionale Gruppen aus Vinylphosphonsäure (VPA) die Protonenleitfähigkeit erhält. Diese ionenleitende Schicht wurde durch Plasmapolymerisation hergestellt.

Zellen mit selbst hergestellten Elektrolytfilmen kommen dem Prinzip und Aufbau der Schicht-DMFCs am nächsten und können deshalb am besten damit verglichen werden. In keiner der Veröffentlichungen wurden als Reaktionsmedien MeOH/Luft verwendet, sondern entweder MeOH/O_2, H_2/Luft oder H_2/O_2. Bei allen Versuchen wurde außerdem der Brennstoff und teilweise auch das Oxidans aktiv zugeführt. Trotzdem liegen die angegebenen Leistungsdichten der Zellen häufig unter — oder im Bereich der Schicht-DMFCs mit MeOH/Luft Betrieb.

Tab. 9.4: Auswahl veröffentlichter Ergebnisse von Mikrobrennstoffzellen mit selbst hergestellten Elektrolytfilmen und aktiver Brennstoffzufuhr.

Quelle	Elektrolyt, Oxidans	A / K [mg/cm^2]	T [°C]	c_M [M]	P_{max} [mW/cm^2]
Coutanceau et al. [66]	Nafion®, O_2[a]	2 / 2	30	5	12
Roux et al. [86]	Nafion®, Luft		25	H_2	15–32
Wainright et al. [84]	Nafion®, Luft[b]	0,2 / 0,2	25	H_2	3–9
Mex [150]	TFE-VPA, O_2[a]	0,01 / 0,06	25	H_2	0,14

[a]aktive Medienzufuhr, [b]selbstatmend

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Leistungsdichten der Schicht-DMFCs mit dem Multi-Schichtstruktur-Konzept in dieser Arbeit vergleichbar mit Ergebnissen von anderen Zellkonzepten sind. Andere Konzepte sind teilweise erheblich aufwendiger in der Herstellung oder beim Zusammenbau zu einer Brennstoffzelleneinheit mit mehreren Zellen. Gegenüber Konzepten mit eigener Elektrolytherstellung ist die Leistung der Schicht-DMFCs sogar überlegen, wenn berücksichtigt wird, dass die Brennstoffzellen in diesen Veröffentlichungen mit H_2 bzw. O_2 betrieben wurden.

Sehr große Zelleneinheiten mit hohen Stromdichten können mit Schicht-DMFCs prinzipiell hergestellt werden, jedoch sind dafür Konzepte mit konventionellen MEAs und kommerziellen Membranen besser geeignet. Die in-situ Herstellung von großflächigen, dichten Elektrolytschichten beim Multi-Schicht-Konzept ist schwierig.

Der wesentliche Vorteil des Multi-Schichtstruktur-Konzepts ist, dass die Zelleinheiten auf einem kostengünstigen Substrat (z. B. Kunststoffvlies) und mit einfachen Herstellungstechnologien (z. B. Airbrush) hergestellt werden können. Schicht-DMFCs nach diesem Konzept sind besonders für Anwendungen im mW-Bereich geeignet und erlauben eine integrierte serielle Verschal-

tung zur Spannungserhöhung, wie es auch bei anderen Konzepten möglich ist.

9.2 Notwendige weitere Arbeiten und Entwicklungen

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit dem neuen Multi-Schicht-Konzept DMFCs mit sehr guten Leistungsdichten hergestellt werden können, die im Bereich konventioneller Zellen liegen. Für weitere Arbeiten im Hinblick auf seriell verschaltete Zellen auf dem Substrat ist es erforderlich, geeignete Schichten zu entwickeln, welche die einzelnen Zellen elektrisch verbinden.

Bei der seriellen Verschaltung wird die Kathode einer Zelle mit der Anode der folgenden Zelle über einen kleinen Spalt zwischen den MEAs hergestellt. Diese Schicht, die auf der einen Seite von der Kathode, auf der anderen Seite von der Anode kontaktiert wird, sollte sehr gut leitfähig und dicht sein. Auf diese Weise werden Leistungseinbußen vermieden, die entweder durch ohmsche Verluste oder durch Mischpotenzialbildung aufgrund von Mediendurchtritt auf die andere Elektrode verursacht werden. Größere Herausforderungen können dabei in der Wahl geeigneter Materialien liegen. Es ist wichtig, dass das Material kompatibel mit den anderen Schichtmaterialien ist und gleichzeitig auch die Kontaktbereiche mit dem Elektrolyt zuverlässig abdichtet. Auch Dichtungen für die Randbereiche der Zellen, sowie optimierte Zellgehäuse für Mehrzeller müssen entwickelt werden.

In einem weiteren möglichen Schritt zu einer Vereinfachung der MEA Herstellung sollte versucht werden, die jeweiligen Schichten durch angepasste Druckverfahren, wie z. Siebdruck, herzustellen. Diese Techniken haben das Potenzial, die Fertigungsgenauigkeit zu erhöhen und damit die Reproduzierbarkeit zu verbessern.

Weiche mikroporöse Filtermaterialien sind eine interessante Alternative zum verwendeten Polyestersubstrat, wenn es gelingt, die Herstellung der Elektrolytfilme weiter zu verbessern. Sollte es möglich sein, flexible Elektrolytschichten zu erzeugen, eröffnet dies zusammen mit den weichen mikroporösen Substraten neue Varianten der Formgebung. Es wäre damit beispielsweise möglich, Wickelmodule herzustellen, wie sie aus der Filtrationstechnik bekannt sind. Derartige Systeme bieten große Kompaktheit und hohe Leistungsdichten.

10 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurde in dieser Arbeit ein neuartiges Herstellungsverfahren für Brennstoffzellen im unteren Leistungsbereich von einigen mW entwickelt. Basis des Konzepts ist ein neuer schichtartiger Aufbau der Membran-Elektroden-Einheiten, die mit innovativen Verfahren und Materialien hergestellt werden („Multi-Schichtstruktur-Konzept“). Die entwickelten Prototypen wurden für die direkte Umsetzung von Methanol (DMFC) optimiert, das Konzept ist jedoch unabhängig von einem bestimmten Brennstofftyp. Es können deshalb auch andere Brennstoffe, wie Wasserstoff oder geeignete andere flüssige Kohlenwasserstoffe, verwendet werden, die in konventionellen Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen eingesetzt werden. Die hergestellten Multi-Schicht-DMFCs wurden selbstatmend und im Bereich der Umgebungstemperatur betrieben.

Polymer-Elektrolyt-Membranen (z.B. Nafion®) werden bei der konventionellen MEA-Herstellung beidseitig mit Elektroden beschichtet. Als Stand der Technik sind zwei verschiedene Verfahren bekannt: der direkte Auftrag des Katalysators auf die Elektrolytmembran oder die Beschichtung der Gas-Diffusions-Lagen (GDL) mit Katalysator und anschließendem Heißpressen der GDL auf den Elektrolyten. Der Katalysator wird in beiden Verfahren meist durch Sprühen oder Pinseln geeigneter Katalysatortinten bzw. -suspensionen aufgebracht. Die einzelnen MEAs werden anschließend zu Brennstoffzellenstacks zusammengesetzt, die je nach Zellenanzahl und Größe unterschiedliche Leistungen haben. Die Herstellung der MEAs und der Aufbau der Stacks bestehen aus vielen Prozessschritten sowie unterschiedlichen Herstellungstechniken. Der gesamte Herstellungsprozess ist dadurch komplex und teuer. Die weit verbreitete bipolare Anordnung der einzelnen Zellen zu einem Stack mit höherer Gesamtspannung ist aufgrund des größeren Stackvolumens für Anwendungen mit kleinen Leistungen ungeeignet.

Das neu entwickelte Verfahren setzt hier an und ermöglicht eine erhebliche Vereinfachung der MEA-Herstellung sowie eine Verkleinerung der mehrzelligen Brennstoffzelleneinheiten. Im Gegensatz zu bestehenden Verfahren, werden bei dem neuen Konzept alle funktionalen Schichten der MEA in-situ auf einem Trägersubstrat hergestellt. Zunächst wird direkt auf das Substrat eine poröse Elektrodenschicht aufgebracht, die danach von einer dichten Elektrolytschicht bedeckt wird und auf die wiederum eine poröse Elektrodenschicht aufgebracht wird. Das neuartige Konzept ermöglicht, dass mehrere Einzelzellen, die z. B. in Streifenform nebeneinander auf der Trägersubstratebene

aufgebracht werden, direkt bei der Herstellung elektrisch seriell verschaltet werden können.

Da bei einer Zellanordnung in der Ebene keine Bipolarplatten und Medienführungskanäle notwendig sind, vereinfacht sich die Miniaturisierung der Brennstoffzelleneinheiten mit dem Multi-Schichtstruktur-Konzept deutlich. Die Medienzufuhr (z. B. Luft) erfolgt für alle Elektroden auf dem Substrat durch das poröse Trägermaterial und für die oberen Elektroden durch direkten Kontakt mit dem Reaktionsmedium (z. B. überstehende Methanollösung).

Das schichtweise Verfahren bringt gegenüber der konventionellen Bauweise erhebliche Vorteile hinsichtlich Herstellung und Design von MEAs, für die Funktion der Schichten sowie den Brennstoffzellenbetrieb. Der größte Vorteil ist, dass ein einziges Herstellungsverfahren für den gesamten MEA Aufbau ausreichend ist. Es ist zudem leicht automatisierbar und für Massenfertigung geeignet. Bei den in der Arbeit hergestellten Zellen wurde ein Sprühverfahren verwendet, aber auch andere Verfahren, wie etwa schnelle und kostengünstige Druckverfahren sind möglich.

Ein anderer positiver Aspekt des Schichtkonzepts ist das modulare Design. Es erlaubt beliebig viele Zellen nebeneinander seriell zu verschalten und ermöglicht eine sehr flexible Gestaltung der Zellgeometrie bzw. Zellleistung. Aufgrund des Trägersubstrats haben die darauf aufgebauten Funktionsschichten keinerlei mechanische Funktion zu erfüllen. Strukturelle Parameter, physikalische und elektrochemische Eigenschaften der Schichten können gezielt beeinflusst werden, ohne z. B. durch eine Mindestdicke der Elektrolytmembran für eine ausreichende mechanische Stabilität eingeschränkt zu sein. Die Elektrolytschicht kann dadurch erheblich dünner sein, wodurch sich ihre Leitfähigkeit verbessert.

Multi-Schicht-DMFCs ermöglichen die einfache Kombination verschiedener Materialien zu einer Elektrolytschicht, um die Membran hinsichtlich mehrerer Eigenschaften gleichzeitig, z B. Leitfähigkeit und Crossover, zu verbessern. Der schichtweise Aufbau gestattet einen gradierten Schichtaufbau. Beispielsweise kann die Edelmetallkonzentration bei den Elektroden von außen zum Elektrolyt hin abnehmen, der Gehalt an protonenleitendem Material in Richtung Membran dagegen zunehmen. Kombinierte Elektrolytschichten oder gradierte Schichten können zwar grundsätzlich auch mit konventionell aufgebauten MEAs realisiert werden, allerdings nur mit Einschränkungen der Flexibilität oder zusätzlichem Aufwand.

Das Hauptziel der Untersuchungen war, ob und unter welchen Voraussetzungen Direkt-Methanol-Brennstoffzellen mit einem derartigen Aufbau durch definierte Schichtstrukturen hergestellt werden können. Dabei stand die Entwicklung von geeigneten Verfahrensparametern für ein detailliertes „proof-of-concept“ mit Einzelzellen im Vordergrund. Die einzelnen Komponenten wie Trägersubstrate, Elektrolytfilme und Elektroden – wie sie dem Aufbau der MEA entsprechen – wurden eingehend untersucht, erfolgversprechende Materialien identifiziert und dem neuen Aufbau angepasste

Herstellungstechniken entwickelt. Am Ende wurde geprüft, wie sich in einem nächsten Entwicklungsschritt die gefunden Ergebnisse zum künftigen Aufbau von seriell verschalteten, mehrzelligen Brennstoffzelleneinheiten verwenden lassen.

Ein wesentliches Ergebnis ist, dass das Trägersubstrat von zentraler Bedeutung für den MEA-Aufbau mit dem neuen schichtweisen Herstellungsverfahren ist. Die Eigenschaften der funktionalen Schichten auf dem Substrat werden maßgeblich von den Eigenschaften des Trägers beeinflusst. Das Substrat muss deshalb besondere Anforderungskriterien exakt erfüllen und sorgfältig ausgewählt werden. Grundsätzlich hat das Substrat die gleichen Aufgaben wie eine Gas-Diffusions-Lage bei einer konventionell aufgebauten Brennstoffzelle zu erfüllen. Dazu zählen der An- bzw. Abtransport der Reaktionsedukte und -produkte sowie die Leitung von Elektronen. Beim neu entwickelten Multi-Schicht-DMFC Konzept kommen spezifische Anforderungen hinzu, welche sowohl aufgrund des anderen Brennstoffzellenaufbaus, als auch wegen der Herstellung der funktionalen Schichten nötig sind. So müssen z. B. die Temperaturbeständigkeit und die chemische Beständigkeit höher sein als für den reinen Betrieb der Zellen notwendig. Bei serieller Verschaltung mehrerer Zellen darf das Substrat nicht elektrisch leitfähig sein, und es muss eine große mechanische Stabilität und eine möglichst glatte Substratoberfläche aufweisen. Für die Auswahl geeigneter Materialien aus einer Vielzahl verschiedener Substrattypen wurde ein definiertes Anforderungsprofil erstellt. Mit dessen Hilfe wurden für seriell verschaltete Zellen Polyestervliese und für Einzelzellen verschiedene Grafitpapiere als geeignete Träger für Multi-Schicht-DMFCs identifiziert.

Aus Berechnungen konnte geschlussfolgert werden, dass ein hoher Spannungsverlust der Elektroden den limitierenden Faktor bei der seriellen Verschaltung mehrerer Einzelzellen auf der Substratoberfläche darstellt. Das Ergebnis konnte durch verschiedene Experimente bestätigt werden. Die Ursache für die großen ohmschen Verluste ist konstruktiv bedingt, weil bei einer flächigen Anordnung mehrerer Zellen nebeneinander auf einem nichtleitfähigen Substrat der Strom lateral abgeleitet werden muss. Im Gegensatz zur bipolaren Konfiguration ergeben sich dadurch deutlich längere Wege für den Stromfluss bzw. hochohmigere Ableitungswiderstände. Dies stellt gegenüber der konventionellen MEA-Anordnung eine neue technische Schwierigkeit dar. Als Lösung zur Reduzierung der Spannungsverluste wird empfohlen, eine weitere Zusatzschicht zwischen Substrat und Elektrode einzubringen, die hochleitfähig ist. In Versuchen konnte gezeigt werden, dass mit entsprechenden Materialien und Techniken zur Schichtaufbringung hochleitfähige Zwischenschichten hergestellt werden können. Die Porosität bzw. Luftdurchlässigkeit des Substrats werden durch diese Schichten, wie z. B. Gold, nur minimal beeinflusst. Es sind deshalb keine negativen Auswirkungen auf die Funktionalität der Zellen zu erwarten.

Die zentrale Frage der Untersuchungen war, ob und unter welchen Bedingungen dichte Elektrolytschichten auf porösen Elektroden aufgebaut werden

können. In der Literatur konnten hierzu nur sehr wenige Informationen gefunden werden, weil dieser Herstellungsschritt beim konventionellen MEA-Aufbau nicht notwendig ist. Als Ausgangsmaterial für die aufzubringenden Elektrolytschichten bei Multi-Schicht-DMFCs wurden überwiegend modifizierte Nafion® Lösungen verwendet. Aus der Literatur war jedoch bekannt, dass selbst gegossene Nafion® Filme dazu neigen, wenig flexibel und brüchig zu sein. Die ersten Versuche mit Nafion® Elektrolytfilmen auf porösen Elektroden haben diese Ergebnisse bestätigt. Es musste deshalb ein neues Verfahren und eine optimierte Zusammensetzung der Elektrolytlösungen gefunden werden um hochwertige, mechanisch stabile Schichten zu erzeugen. Mit Hilfe von Trocknungsversuchen wurde schließlich ein Herstellungsverfahren für Nafion® Filme abgeleitet, das den Elektrolytfilmen hervorragende Eigenschaften verleiht. Beim „Einzelschicht-Sprühverfahren“ wird eine durch Zusatzstoffe optimierte kommerzielle Nafion® Elektrolytlösung in einzelnen Sprühschichten auf die Elektrode aufgetragen und nach jeder Lage im Vakuumtrockenschrank definiert getrocknet bzw. getempert. Die selbst hergestellten Filme besitzen im Vergleich zu kommerziellen Membranen eine nahezu gleiche Protonenleitfähigkeit, sind nicht brüchig, flexibel und mechanisch stabil. Als Alternative zu Nafion® wurde als weiteres Elektrolytmaterial ein ionisch vernetzendes, sulfoniertes Polyarylmaterial („Säure-Base-Blends“) des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart untersucht. Auch dieser Elektrolyt lässt sich in gelöster, flüssiger Form auf poröse Elektroden aufsprühen oder gießen. Durch ionische Quervernetzung bei der Trocknung entsteht ein wasserunlöslicher Elektrolytfilm. Das Polyarylpolymer hat zwar eine etwas geringere Protonenleitfähigkeit gegenüber fluorbasiertem Nafion®. Es bietet aber auch Vorteile, wie z B. eine niedrigere Methanolpermeabilität und eine verringerte Neigung zu Quellung.

Ein weiterer untersuchter Aspekt betraf die Optimierung bzw. Anpassung der Elektroden an das neuartige Herstellungsverfahren. Die in der konventionellen DMFC MEA-Herstellung bewährte Fabrikation der Elektroden aus Katalysatortinten wurde übernommen. Zusätzlich wurden verschiedene Optimierungen, wie teflonierte Elektroden oder Elektroden mit sulfoniertem Polyarylpolymer als Protonenleiter, für das neue Konzept untersucht. Messungen von DMFCs mit Kathoden, die mit Teflon hydrophobiert wurden, zeigten beim Betrieb in der Nähe der Umgebungstemperatur keine besseren und stabileren Leistungen. Trotz Teflonierung waren die Elektroden anfällig für Porenflutung durch Produktions- bzw. Diffusionswasser. Besonders positiv bei der Teflonzugabe ist, dass in den Versuchen eine bessere mechanische Stabilität der Elektroden beobachtet wurde. Beim Einsatz von sulfonierten Polyarylpolymeren in den Elektroden konnten die Leistungen von Zellen mit Nafion® in den Elektroden nicht erreicht werden.

Ausgehend von den gewonnenen Ergebnissen wurde im letzten Teil der Arbeit untersucht, wie sich mit dem neuen Konzept mehrzellige Brennstoffzellen in der Ebene auf Trägersubstraten aufbauen lassen. Die kritischen Parameter wurden identifiziert und Lösungsvorschläge dargestellt. Es wurde ein

optimales Design für nebeneinander angeordnete seriell verschaltete Zellen berechnet und mit konventionell aufgebauten Brennstoffzellen verglichen. Der neuartige Brennstoffzellenaufbau verspricht v. a. eine größere Leistungsdichte und eine vereinfachte Herstellung. Im Vergleich zu bipolaren Zellaufbauten ergeben sich zusätzliche Schwierigkeiten, wie ein erhöhter Aufwand für die Abdichtung der Elektrodenräume oder die elektrische Kontaktierung der Elektroden.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde deutlich, dass Vorteile, die inhärent mit dem Schichtkonzept verbunden sind, auf der anderen Seite durch Schwierigkeiten beim Zellaufbau relativiert werden, die sich ebenfalls aus dem neuen Konzept ergeben. Dazu gehören die hohen Spannungsverluste aufgrund der Stromquerleitung in den Elektroden. Hierzu wurden Lösungen erarbeitet und aufgezeigt, wie die Nachteile vermieden oder vermindert werden können. Dies ist jedoch mit erhöhtem Aufwand in Form von weiteren Herstellungsschritten oder Mehrkosten durch höheren Materialverbrauch verbunden, z. B. bei der Aufbringung zusätzlicher leitfähiger Schichten. Die Reproduzierbarkeit der Zellleistungen bedarf trotz erheblicher Fortschritte durch optimierte Herstellungsverfahren weiterer Verbesserung. Im Rahmen der Untersuchungen sind alle Herstellungsparameter erarbeitet worden, mit denen künftig eine automatisierte Herstellung erfolgen könnte. Die Reproduzierbarkeit sollte sich damit deutlich verbessern lassen, da die einzelnen funktionalen Schichten erheblich präziser aufgetragen werden können.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die erhofften Vorteile des neuen Konzepts, das in dieser Arbeit vorgestellt wurde, bestätigt wurden. Es ermöglicht auf einfache Art und Weise komplette Brennstoffzelleneinheiten schichtweise mit nur einer Herstellungsmethode aufzubauen. Das neue Herstellungskonzept für Brennstoffzellen mit schichtweisem in-situ Aufbau der funktionalen Schichten auf einem porösen Trägersubstrat wurde erfolgreich in die Realität umgesetzt. Die Parameter, mit denen ein derartiger Aufbau möglich ist, wurden gefunden und in entsprechende Herstellungsverfahren übertragen. Geeignete Materialien wurden ausgewählt und Einzelzellen manuell hergestellt.

Aus den Überlegungen zu einem optimierten Design ergeben sich mehrere mögliche Varianten für seriell verschaltete Mehrzeller. Ein derartiges Konzept kann für solche Anwendungen sinnvoll eingesetzt werden, bei denen höhere Zellspannungen erforderlich sind, als sie von einer Einzelzelle geliefert werden können, gleichzeitig aber nur kleine Leistungen benötigt werden.

Es wird erwartet, dass ein automatisiertes Herstellungsverfahren die Reproduzierbarkeit weiter verbessert. Es könnte aus einem kontinuierlichen Fertigungsprozess bestehen, bei dem das Substrat sequenziell verschiedene Druck-, Sprüh-, Temper- bzw. chemische Behandlungsprozesse durchläuft. Alle Parameter und Bedingungen, die für die Herstellung per Hand eingesetzt wurden, könnten auch bei einer automatisierten Fertigung realisiert werden. Eine Möglichkeit wäre beispielsweise der Einsatz eines modifizierten Ink-Jet Druckers, der rechnergesteuert alle Schichten auf das luftdurchlässige

Substrat aufdruckt. Damit ließen sich schnell und kostengünstig beliebig geformte Brennstoffzelleneinheiten herstellen.

A Anhang

A.1 Basisvoltamogramm PES Vlies

Abb. A.1 zeigt das CV Spektrum eines unbehandelten H1015 PES Substrats, das neben H1030 mit verschiedenen Beschichtungen zur Herstellung von Querleitfähigkeit untersucht wurde. Das Spektrum wurde auf die gleiche Weise wie die beschichteten Substrate in die Messzelle eingebaut, mit Elektrolyt gefüllt und vermessen. Das Spektrum stellt damit das Basisvoltamogramm für ein unbeschichtetes Vlies dar.

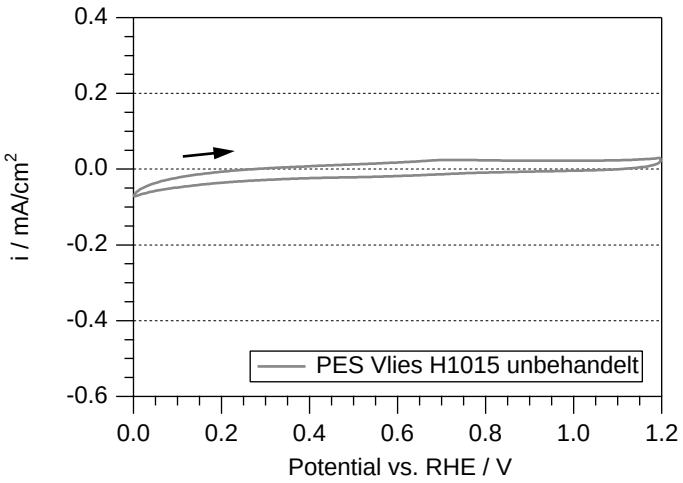


Abb. A.1: CV Spektrum eines unbehandelten H1015 PES Substrats (Basisvoltammogramm) (Elektrolyt: 0,5 M K_2SO_4, 20 ppm F^-, pH 2).

A.2 Luftdurchlässigkeit von PES H1030 Substraten

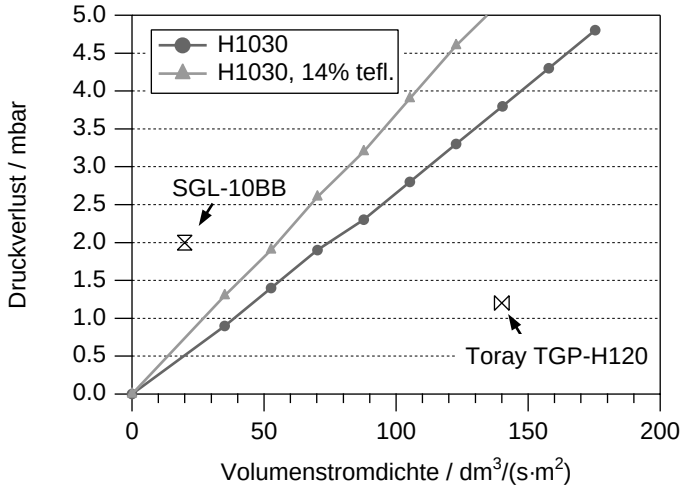


Abb. A.2: Experimentell bestimmte Luftdurchlässigkeit verschiedener PES H1030 Substrate, Daten für TGP-H-120 und SGL-10BB aus Produktdatenblatt bzw. aus angegebenen Daten berechnet.

A.3 Elektrochemische Charakterisierung der Schicht-DMFCs

Abb. A.3 zeigt die Vorgehensweise zur Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung von Schicht-DMFCs bzw. MEAs. Zunächst wird die Schicht-DMFC in die Messzelle eingebaut. Es muss darauf geachtet werden, dass der Anodenraum gut abgedichtet ist und im späteren Betrieb keine Methanollösung nach außen bzw. zur Kathode dringen kann.

Danach wird die Zelle mit Methanollösung für mindestens zwei Stunden befeuchtet und die Leerlaufspannung registriert. Sollte die Leerlaufspannung nach dieser Zeit noch keinen konstanten Wert erreicht haben, wird weiter befeuchtet und beobachtet, ob ein weiterer Anstieg festzustellen ist. Erst bei konstanter Spannung kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht-DMFC und insbesondere die Elektrolytschicht vollständig befeuchtet sind.

Die elektrochemische Charakterisierung der Zellen erfolgte in dieser Arbeit durch Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien. Dazu wird im BEATE-System ein Prüfprotokoll programmiert, das die zeitliche Änderung der Stromstärke vorgibt. Es wird jeweils eine konstante Stromstärke festgelegt, die je nach aktiver Zellfläche der MEA bzw. Schicht-DMFC einer bestimmten Stromdichte entspricht und in festen Zeitabständen verändert wird.

Alle Versuche wurden mit steigender Stromdichte ausgehend von der Leerlaufspannung durchgeführt. Je nach Leistung der Zelle wurde die Stromstärke

in 1 mA/cm^2, 3 mA/cm^2 oder 5 mA/cm^2 Schritten variiert. Der zeitliche Abstand zwischen den Schritten betrug fest eingestellt 3 min, wobei etwa alle 5 s ein Messwert aufgezeichnet wurde. Für die Auswertung der Rohdaten diente ein Visual-Basic Makro, das die jeweils letzten vier Spannungsmesswerte innerhalb bestimmter Grenzen für die Standardabweichung vor Umschaltung der Stromstärke ermittelt. Aus diesen Werten wurde der Mittelwert gebildet und als jeweiliger Wert für die eingestellte Stromstärke festgelegt.

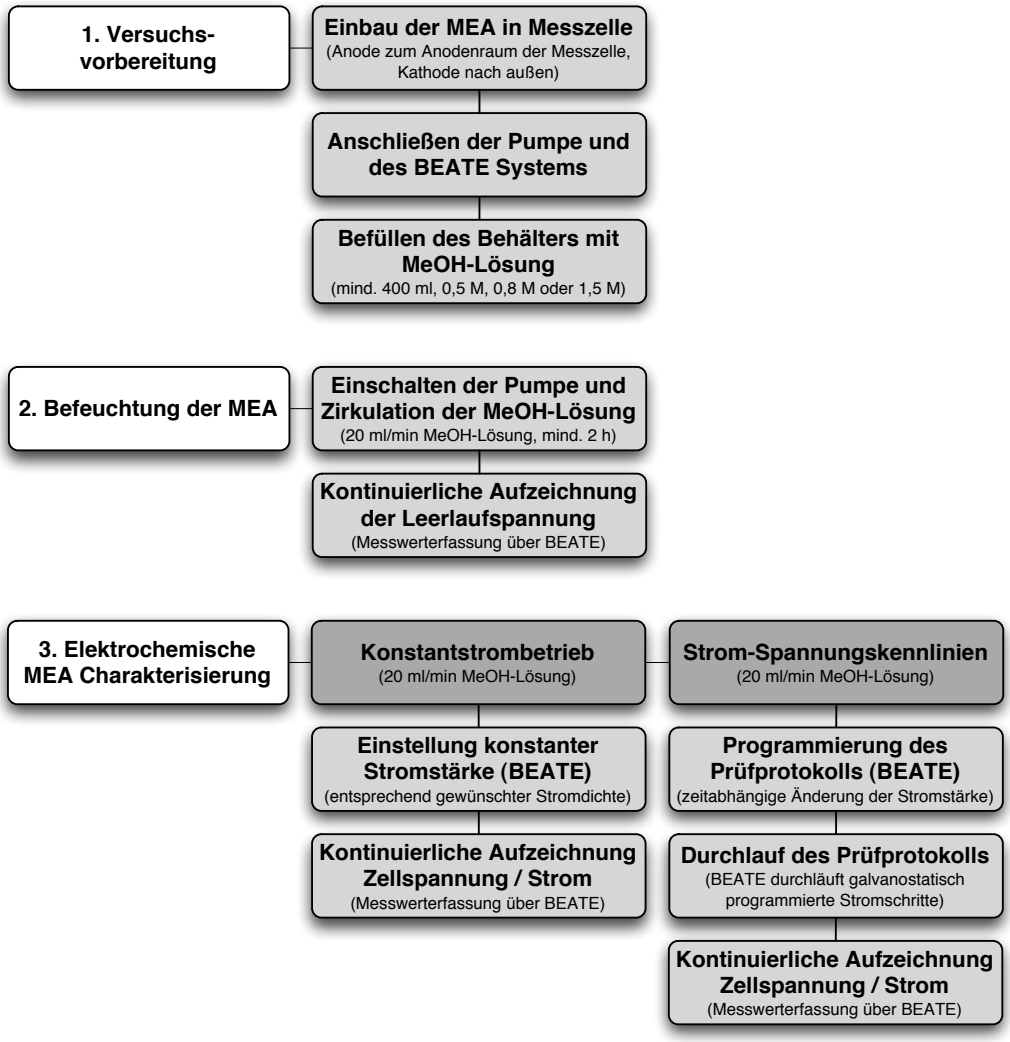


Abb. A.3: Durchführung der elektrochemischen MEA bzw. Schicht-DMFC Charakterisierung.

Literaturverzeichnis

[1] Fontell, E., Phan, T., Kivisaari, T. und Keränen, K.: *Solid Oxide Fuel Cell System and the Economical Feasibility.* Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3:242–253, 2006.

[2] Lokurlu, A., Grube, T., Höhlein, B. und Stolten, D.: *Fuel Cells for mobile and stationary applications - cost analysis for combined heat and power stations on the basis of fuel cells.* International Journal of Hydrogen Energy, 28:703–711, 2003.

[3] Dicks, A. und Siddle, A.: *Assessment of commercial prospects of molten carbonate fuel cells.* Journal of Power Sources, 86:316–323, 2000.

[4] *Fuel Cell System for Transportation - 2005 Cost Estimate (Independant Review).* National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy Hydrogen Program, 2006.

[5] Dyer, C. K.: *Fuel cells for portable applications.* Journal of Power Sources, 106:31–34, 2002.

[6] *Fuel Cells for Portable Power: Markets, Manufacture and Cost.* Darnell Group Inc., Revised Final Report for Breakthrough Technologies & U.S. Fuel Cell Council, 2003.

[7] Ledjeff-Hey, K., Mahlendorf, F. und Roes, J. (Herausgeber): *Brennstoffzellen.* C. F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001.

[8] *Wasserstoff - Der neue Energieträger.* Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband e.V. (DWV), Berlin, 2007.

[9] Andrian, Stefanie v. und Meusinger, Josefin: *Process analysis of a liquid-feed direct methanol fuel cell system.* Journal of Power Sources, 91:193–201, 2000.

[10] Dohle, H., Schmitz, H., Bewer, T., Mergel, J. und Stolten, D.: *Development of a compact 500 W class direct methanol fuel cell stack.* Journal of Power Sources, 106:313–322, 2002.

[11] Scott, K., Taama, W. M. und Argyropoulos, P.: *Material aspects of the liquid feed direct methanol fuel cell.* Journal of Applied Electrochemistry, 28:1389–1397, 1998.

[12] Qian, W., Wilkinson, D. P., Shen, J., Wang, H. und Zhang, J.: *Architecture for portable direct liquid fuel cells.* Journal of Power Sources, 154:202–213, 2006.

[13] Hogarth, M. P. und Ralph, T. R.: *Catalysis for low temperature fuel cells.* Platinum Metals Rev., 46(4):146–164, 2002.

[14] Dohle, H., Mergel, J. und Stolten, D.: *Heat and power management of a direct-methanol-fuel-cell (DMFC) system.* Journal of Power Sources, 111:268–282, 2002.

[15] Kho, B. K., Bae, B., Scibioh, K. A., Lee, J. und Ha, H. Y.: *On the consequences of methanol crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 142:50–55, 2005.

[16] Atkins, P. W.: *Physical Chemistry.* Oxford University Press, 4. Auflage, 1990.

[17] Bagotzki, V. S., Vassiliev, Y. B. und Kazova, O. A.: *Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 81(2):229–238, 1977.

[18] Krausa, M., Iwasita, T. und Vielstich, W.: *Elektrochemische Energiegewinnung*, Band 128 der Reihe *DECHEMA Monographien*, Kapitel Zur Elektrokatalyse der Methanoloxidation in Brennstoffzellen, Seiten 161–176. VCH Verlagsgesellschaft, 1993.

[19] Gasteiger, H. A., Marković, N., Ross, Jr., P. N. und Cairns, E. J.: *Temperature-Dependant Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys.* Journal of The Electrochemical Society, 141(7):1795–1803, 1994.

[20] Kauranen, P. S., Skou, E. und Munk, J.: *Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt + Ru catalysts.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 404:1–13, 1996.

[21] Kauranen, P. S. und Skou, E.: *Mixed methanol oxidation/ oxygen reduction currents on a carbon supported Pt catalyst.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 408:189–198, 1996.

[22] Hamnett, A.: *Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell.* Catalysis Today, 38:445–457, 1997.

[23] Wasmus, S. und Küver, A.: *Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 461:14–31, 1999.

[24] Iwasita, T., Hoster, H., John-Anacker, A., Lin, W. F. und Vielstich, W.: *Methanol Oxidation on PtRu Electrodes. Influence of Surface Structure and Pt-Ru Atom Distribution.* Langmuir, 16:522–529, 2000.

[25] Léger, J. M.: *Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts.* Journal of Applied Electrochemistry, 31:767–771, 2001.

[26] Iwasita, T.: *Electrocatalysis of methanol oxidation.* Electrochimica Acta, 47:3663–3674, 2002.

[27] Vielstich, W.: *Encyclopedia of Electrochemistry*, Band 2 Interfacial Kinetics and Mass Transport, Kapitel 5 Kinetics and Mechanism of Selected Electrochemical Processes, Seiten 466–511. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

[28] Jusys, Z. und Behm, R. J.: *Methanol Oxidation on a Carbon-Supported Pt Fuel Cell Catalyst - A Kinetic and Mechanistic Study by Differential Electrochemical Mass Spectroscopy.* Journal of Physical Chemistry B, 105:10874–10883, 2001.

[29] Gasteiger, H. A., Marković, N., Ross, Jr., P. N. und Cairns, E. J.: *CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys.* Journal of Physical Chemistry, 98:617–625, 1994.

[30] Tripković, A. V., Popović, K. D., Grgur, B. N., Blizanac, Ross, P. N. und Marković, N. M.: *Methanol electroodxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions.* Electrochimica Acta, 47:3707–3714, 2002.

[31] Lizcano-Valbuena, W. H., Paganin, V. A. und Gonzalez, E. R.: *Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts.* Electrochimica Acta, 47:3715–3722, 2002.

[32] Aricò, A. S., Cretì, P., Modica, E., Monforte, G., Baglio, V. und Antonucci, V.: *Investigation of direct methanol fuel cells based on unsupported Pt-Ru anode catalysts with different chemical properties.* Electrochimica Acta, 45:4319–4328, 2000.

[33] Aricò, A. S., Antonucci, P. L., Modica, E., Baglio, V., Kim, H. und Antonucci, V.: *Effect of Pt-Ru alloy composition on high-temperature methanol electro-oxidation.* Electrochimica Acta, 47:3723–3732, 2002.

[34] Jusys, Z., Schmidt, T. J., Dubau, L., Lasch, K., Jörissen, L., Garche, J. und Behm, R. J.: *Activity of PtRuMeOx (Me=W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization.* Journal of Power Sources, 105:297–304, 2002.

[35] Jusys, Z., Kaiser, J. und Behm, R. J.: *Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation - A DEMS study.* Electrochimica Acta, 47:3693–3706, 2002.

[36] Jusys, Z., Kaiser, J. und Behm, R. J.: *Methanol Electrooxidation over Pt/C Fuel Cell Catalysts: Dependence of Product Yields on Catalyst Loading.* Langmuir, 19:6759–6769, 2003.

[37] Lasch, K., Jörissen, L. und Garche, J.: *The effect of metal oxides as co-catalysts for the electro-oxidation of methanol on platinum-ruthenium.* Journal of Power Sources, 84:225–230, 1999.

[38] Lasch, K., Haydn, G., Jörissen, L., Garche, J. und Besenhardt, O.: *Mixed conducting catalyst support materials for the direct methanol fuel cell.* Journal of Power Sources, 105:305–310, 2002.

[39] Samjeské, G., Wang, H., Löffler, T. und Baltruschat, H.: *CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo.* Electrochimica Acta, 47:3681–3692, 2002.

[40] Wang, H., Wingender, C., Baltruschat, H., Lopez, M. und Reetz, M. T.: *Methanol oxidation on Pt, PtRu, and colloidal Pt electrocatalysts: a DEMS study of product formation.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 509:163–169, 2001.

[41] Raman, R. K., Shukla, A. K., Gayen, A., Hegde, M. S., Priolkar, K. R., Sarode, P. R. und Emura, S.: *Tailoring a Pt-Ru catalyst for enhanced methanol electro-oxidation.* Journal of Power Sources, 157:45–55, 2006.

[42] Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H. und Wilkinson, D. P.: *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell.* Journal of Power Sources, 155:95–110, 2006.

[43] Breitner, M.: *On the nature of reduced carbon dioxide.* Electrochimica Acta, 12:1213, 1967.

[44] Gasteiger, H. A., Marković, N., Ross, Jr., P. N. und Cairns, E. J.: *Methanol Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys.* Journal of Physical Chemistry, 97:12020–12029, 1993.

[45] Lu, G. Q., Chrzanowski, W. und Wieckowski, A.: *Catalytic Methanol Decomposition Pathways on a Platinum Electrode.* Journal of Physical Chemistry B, 104:5566–5572, 2000.

[46] Aricò, A. S., Srinivasan, S. und Antonucci, V.: *DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development.* Fuel Cells, 1(2):133–161, 2001.

[47] Frelink, T., Visscher, W. und van Veen, J. A. R.: *On the role of Ru and Sn as promotors of methanol electro-oxidation over Pt.* Surface Science, 335:353–360, 1995.

[48] Buatier de Mongeot, F., Scherer, M., Gleich, B., Kopatzki, E. und Behm, R. J.: *CO adsorption and oxidation on bimetallic Pt/Ru(0001) surfaces - a combined STM and TPD/TPR study.* Surface Science, 411:249–262, 1998.

[49] Hoster, H., Iwasita, T., Baumgärtner, H. und Vielstich, W.: *Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity.* Physical Chemistry Chemical Physics, 3:337–346, 2001.

[50] Neergat, M., Friedrich, K. A. und Stimming, U.: *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Band 4, Kapitel 63 New materials for DMFC MEAs, Seiten 856–877. John Wiley & Sons Ltd, 2003.

[51] Marković, N. M., Schmidt, T. J., Stamenković, V. und Ross, P. N.: *Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective review.* Fuel Cells, 1(2):105–116, 2001.

[52] Paulus, U. A., Schmidt, T. J, Gasteiger, H. A. und Behm, R. J.: *Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 495:134–145, 2001.

[53] Wroblowa, H. S., Yen-Chi-Pan und Razumney, G.: *Electroreduction of Oxygen: A new Mechanistic Criterion.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 69:195–201, 1976.

[54] Parthasarathy, A., Srinivasan, S., Appleby, A. J. und Martin, C. R.: *Pressure Dependance of the Oxygen Reduction Reaction at the Platinum Microelectrode/Nafion Interface: Electrode Kinetics and Mass Transport.* Journal of The Electrochemical Society, 139(10):2856–2862, 1992.

[55] Parthasarathy, A., Srinivasan, S., Appleby, A. J. und Martin, C. R.: *Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion Interface - A Microelectrode Investigation.* Journal of The Electrochemical Society, 139(9):2530–2537, 1992.

[56] Schulenburg, H., Hilgendorff, M., Dorbandt, I., Radnik, J., Bogdanoff, P., Bron, S. Fiechterand M. und Tributsch, H.: *Oxygen reduction at carbon supported ruthenium-selenium catalysts: Selenium as promotor and stabilizer of catalytic activity.* Journal of Power Sources, 155:47–51, 2006.

[57] Médard, C., Lefèvre, M., Dodelet, J. P., Jaouen, F. und Lindbergh, G.: *Oxygen reduction by Fe-based catalysts in PEM fuel cell conditions: Activity and selectivity of the catalysts obtained with two Fe precursors and various carbon supports.* Electrochimica Acta, 51:3202–3213, 2006.

[58] Colmenares, L., Jusys, Z. und Behm, R. J.: *Activity, Selectivity, and Methanol Tolerance of Se-Modified Ru/C Cathode Catalysts.* Journal of Physical Chemistry C, 111:1273–1283, 2007.

[59] Heinzel, A. und Barragán, V. M.: *A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 84:70–74, 1999.

[60] Jusys, Z. und Behm, R. J.: *Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-revisited.* Electrochimica Acta, 49:3891–3900, 2004.

[61] Gogel, V., Frey, T., Yongsheng, Z., Friedrich, K. A., Jörissen, L. und Garche, J.: *Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure.* Journal of Power Sources, 127:172–180, 2004.

[62] Maillard, F., Martin, M., Gloaguen, F. und Léger, J. M.: *Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition.* Electrochimica Acta, 47(47):3431–3440, 2002.

[63] Reeve, R. W., Dickinson, P. A. Christensen A. J., Hamnett, A. und Scott, K.: *Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation.* Electrochimica Acta, 45:4237–4250, 2000.

[64] Tributsch, H., Bron, M., Hilgendorff, M., Schulenburg, H., Dorbandt, I., Eyert, V., Bogdanoff, P. und Fiechter, S.: *Methanol-resistant cathodic oxygen reduction catalysts for methanol fuel cells.* Journal of Applied Electrochemistry, 31:739–748, 2001.

[65] Bron, M., Fiechter, S., Bogdanoff, P. und Tributsch, H.: *Thermogravimetry/Mass Spectrometry Investigations on the Formation of Oxygen Reduction Catalysts for PEM Fuel Cells on the Basis of Heat-Treated Iron Phenanthroline Complexes.* Fuel Cells, 2(3-4):137–142, 2002.

[66] Coutanceau, C., Koffi, R. K., Léger, J. M., Marestin, K., Mercier, R., Nayoze, C. und Capron, P.: *Development of materials for mini DMFC working at room temperature for portable applications.* Journal of Power Sources, 160:334–339, 2006.

[67] Kerres, J., Zhang, W., Jörissen, L. und Gogel, V.: *Application of Different Types of Polyaryl-Blend-Membranes in DMFC.* Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 5:97–102, 2002.

[68] Saarinen, V., Karesoja, M., Kallio, T., Paronen, M. und Kontturi, K.: *Characterization of the novel ETFE-based membrane.* Journal of Membrane Science, 280:20–28, 2006.

[69] Adlhart, O. J., Rohonyi, P., Modroukas, D. und Driller, J.: *A Small Portable Proton Exchange Membrane Fuel Cell and Hydrogen Generator for Medical Applications.* ASAIO Lournal, 43:214–219, 1997.

[70] Zhang, T. und Wang, Q.: *Performance of miniaturized direct methanol fuel cell (DMFC) devices using micropump for fuel delivery.* Journal of Power Sources, 158:169–176, 2006.

[71] Heinzel, A., Nolte, R., Ledjeff-Hey, K. und Zedda, M.: *Membrane fuel cells - concepts and system design.* Electrochimica Acta, 43(24):3817–3820, 1998.

[72] Hebling, C., Heinzel, A., Golombowski, D., Meyer, T., Müller, M. und Zedda, M.: *Fuel Cells for Low Power Applications.* In: Ehrfeld, W. (Herausgeber): *Microreaction technology: industrial Prospects. Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology, IMRET 3*, Seiten 383–393. Springer, 2000.

[73] Kim, Y., Bae, B., Scibioh, M. A., Cho, E. und Ha, H. Y.: *Behavioral pattern of a monopolar passive direct methanol fuel cell stack.* Journal of Power Sources, 157:253–259, 2006.

[74] Schmitz, A., Tranitz, M., Wagner, S., Hahn, R. und Hebling, C.: *Planar self-breathing fuel cells.* Journal of Power Sources, 118:162–171, 2003.

[75] Schmitz, A., Wagner, S., Hahn, R., Uzun, H. und Hebling, C.: *Stability of planar PEMFC in Printed Circuit Board technology.* Journal of Power Sources, 127:197–205, 2004.

[76] O'Hayre, R., Braithwaite, D., Hermann, W., Lee, S. J., Fabian, T., Cha, S. W., Saito, Y. und Prinz, F. B.: *Development of portable fuel cell arrays with printed-circuit technology.* Journal of Power Sources, 124:459–472, 2003.

[77] O'Hayre, R., Fabian, T., Lee, S. J. und Prinz, F. B.: *Lateral Ionic Conduction in Planar Array Fuel Cells.* Journal of The Electrochemical Society, 150(4):A430–A438, 2003.

[78] Kelley, S. C., Deluga, G. A. und Smyrl, W. H.: *A Miniature Methanol/Air Polymer Electrolyte Fuel Cell.* Electrochemical and Solid-State Letters, 3(9):407–409, 2000.

[79] Kelley, S. C., Deluga, G. A. und Smyrl, W. H.: *Miniature Fuel Cells Fabricated on Silicon Substrates.* AIChE Journal, 48(5):1071–1082, 2002.

[80] Lee, S. J. J., Cha, S. W., O'Hayre, R., Chang-Chien, A. und Prinz, F. B: *Miniature Fuel Cells with non-planar Interface by Microfabrication.* In: Jain, M., Ryan, M. A., Surampudi, S., Marsh, R. A. und Nagarajan, G. (Herausgeber): *Power Sources for the New Millenium, Electrochemical Society Proceedings Volume 2000-22*, Seiten 67–76. The Electrochemical Society, The Electrochemical Society, Inc., 2000.

[81] Lee, S. J. J., Cha, S. W., Liu, J., O'Hayre, R. und Prinz, F. B: *High Power-density Polymer-electrolyte Fuel Cells by Microfabrication.* In: Zaghib, K. und Surampudi, S. (Herausgeber): *Micro Power Sources, Electrochemical Society Proceedings Volume 2000-03*, Seiten 121–136. The Electrochemical Society, The Electrochemical Society, Inc., 2000.

[82] Lee, S. J., Chang-Chien, A., Cha, S. W., O'Hayre, R., Park, Y. I., Saito, Y. und Prinz, F. B.: *Design and fabrication of a micro fuel cell array with "flip-flop" interconnection.* Journal of Power Sources, 112:410–418, 2002.

[83] Shah, K., Shin, W. C. und Besser, R. S.: *Novel microfabrication approaches for directly patterning PEM fuel cell membranes.* Journal of Power Sources, 123:172–181, 2003.

[84] Wainright, J. S., Savinell, R. F., Liu, C. C. und Litt, M.: *Microfabricated fuel cells.* Electrochimica Acta, 48:2869–2877, 2003.

[85] Yen, T. J., Fang, N., Zhang, X., Lu, G. Q. und Wang, C. Y.: *A micro methanol fuel cell operating at near room temperature.* Applied Physics Letters, 83(19):4056–4058, 2003.

[86] Roux, C., Marsacq, D., Laurent, J. Y., Nayoze, C., Bloch, D. und Arroyo, J.: *Application of electrochemical and microelectronic processes to MEMS fuel cell conception.* In: *Proceedings of the France-Deutschland Fuel Cell Conference 2002, October 7th to 10th 2002, Forbach, France*, Seiten 93–96. Reseaupaco, DFG, Club Piles à Combustible, 2002.

[87] Motokawa, S., Mohamedi, M., Momma, T., Shoji, S. und Osaka, T.: *MEMS-based design and fabrication of a new concept micro direct methanol fuel cell (μ-DMFC).* Electrochemistry Communications, 6:562–565, 2004.

[88] Mex, L. und Müller, J.: *Miniaturised direct methanol fuel cell with a plasma polymerised electrolyte membrane.* In: Ehrfeld, W. (Herausgeber): *Microreaction technology: industrial Prospects. Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology, IMRET 3*, Seiten 402–408, 2000.

[89] Lu, G. Q., Wang, C. Y., Yen, T. J. und Zhang, X.: *Development and characterization of a silicon-based micro direct methanol fuel cell.* Electrochimica Acta, 49:821–828, 2004.

[90] Yu, J., Cheng, P., Ma, Z. und Yi, B.: *Fabrication of a miniature twin-fuel-cell on silicon wafer.* Electrochimica Acta, 48:1537–1541, 2003.

[91] Yu, J., Cheng, P., Ma, Z. und Yi, B.: *Fabrication of miniature silicon wafer fuel cells with improved performance.* Journal of Power Sources, 124:40–46, 2003.

[92] Yamazaki, Y.: *Application of MEMS technology to micro fuel cells.* Electrochimica Acta, 50:663–666, 2004.

[93] N/a: *Think small: because size does matter.* The Fuel Cell Review, 1(1), June 2004.

[94] Barton, S. C., Patterson, T., Wang, E., Fuller, T. F. und West, A. C.: *Mixed-reactant, strip-cell direct methanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 96:329–336, 2001.

[95] Barton, S. C., Patterson, T., Wang, E., Fuller, T. F. und West, A. C.: *Electrode Performance and Design for Strip-Cell Direct Methanol Fuel Cells.* In: Gottesfeld, S. und Fuller, T. F. (Herausgeber): *Proton Conducting Membrane Fuel Cells II: Electrochemical Society Proceedings Volume 98-27*, Seiten 238–248. The Electrochemical Society, Inc., 1999.

[96] Priestnall, M. A., Kotzeva, V. P., Fish, D. F. und Nilsson, E. M.: *Compact mixed-reactant fuel cells.* Journal of Power Sources, 106:21–30, 2002.

[97] Mehta, V. und Cooper, J. S.: *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing.* Journal of Power Sources, 114:32–53, 2003.

[98] Litster, S. und McLean, G.: *PEM fuel cell electrodes.* Journal of Power Sources, 130:61–76, 2004.

[99] Frey, Th. und Linardi, M.: *Effects of membrane electrode assembly preparation on the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell performance.* Electrochimica Acta, 50:99–105, 2004.

[100] Hogarth, M., Christensen, P., Hamnett, A. und Shukla, A.: *The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquid-feed systems.* Journal of Power Sources, 69:113–124, 1997.

[101] Wilson, X. Ren M. S. und Gottesfeld, S.: *High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells.* Journal of The Electrochemical Society, 143(1):L12–L15, 1996.

[102] Gülzow, E., Kaz, T., Reissner, R., Sander, H., Schilling, L. und v. Bradke, M.: *Study of membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 105:261–266, 2002.

[103] Wilson, M. S. und Gottesfeld, S.: *High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells.* Journal of The Electrochemical Society, 139(24):L28–L30, 1992.

[104] Bae, B., Ha, H. Y. und Kim, D.: *Preparation and characterization of Nafion/Poly(1-vinylimidazole) composite membrane for Direct Methanol Fuel Cell application.* Journal of The Electrochemical Society, 152(7):A1366–A1372, 2005.

[105] Rajendran, G.: *Multiple layer membranes for fuel cells employing direct feed fuels.* US Patent No. 5981097, 1999.

[106] Dimitrova, P., Friedrich, K. A., Stimming, U. und Vogt, B.: *Modified Nafion-based membranes for use in direct methanol fuel cells.* Solid State Ionics, 150:115–122, 2002.

[107] Antonucci, P. L., Aricò, A. S., Cretì, P., Ramunni, E. und Antonucci, V.: *Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion-silica electrolyte for high temperature operation.* Solid State Ionics, 125:431–437, 1999.

[108] Miyake, N., Wainright, J. S. und Savinell, R. F.: *Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: I. Proton Conductivity and Water Content.* Journal of The Electrochemical Society, 148(8):A898–A904, 2001.

[109] Gebel, G., Aldebert, P. und Pineri, M.: *Structure and Related Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonated Ionomer Films.* Macromolecules, 20:1425–1428, 1987.

[110] Kerres, J., Ullrich, A., Meier, F. und Häring, T.: *Synthesis and characterisation of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells.* Solid State Ionics, 125:243–249, 1999.

[111] Moore, R. B. und Martin, C. R.: *Procedure for Preparing Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomer Films and Membranes.* Analytical Chemistry, 58:2569–2570, 1986.

[112] Grot, W. : Schriftliche Mitteilung, 2002.

[113] Kerres, J., Ullrich, A., Häring, Th., Baldauf, M., Gebhardt, U. und Preidel, W.: *Preparation, characterization and fuel cell application of new acid-base blend membranes.* Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3:229–239, 2000.

[114] Bearns, M., Hofmann, H. und Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992.

[115] Steinfeld, K. und Kalkner, W.: *Einstellung und Stabilität der elektrischen Leitfähigkeit gefüllter Polymerwerkstoffe im Bereich der Perkolationsschwelle*. Schlussbericht Forschungsvorhaben AiF 11208N, Technische Universität Berlin, Institut für Elektrische Energietechnik, Fachgebiet Hochspannungstechnik, 1999.

[116] Kirkpatrick, S.: *Percolation and Conduction*. Reviews of Modern Physics, 45:574–588, 1973.

[117] Sherman, R. D., Middleman, L. M. und Jacobs, S. M.: *Electron Transport Processes in Conductor-Filled Polymers*. Polymer Engineering and Science, 23(1):36–45, 1983.

[118] Abel, J.: *Über die Modellierung, Simulation und Berechnung des Leitwertes von Zweipol-Anordnungen mit Metall-Feststoffelektrolytgemischen am Beispiel des Ultrakondensators und der Anode der oxydkeramischen Brennstoffzelle*, Band 298 der Reihe *Fortschrittsberichte*. VDI-Verlag, 2000.

[119] Voß, S., Kollmann, H. und Kollmann, W.: *New innovative materials for advanced electrochemical applications in battery and fuel cell systems*. Journal of Power Sources, (127):93–97, 2004.

[120] Greenwood, N. N. und Earnshaw, A.: *Chemie der Elemente*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988.

[121] Weast, R. C. (Herausgeber): *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 53. Auflage, 1972.

[122] Hsu, W. Y. und Gierke, T. D.: *Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes*. Journal of Membrane Science, 13:307–326, 1983.

[123] Jörissen, L., Gogel, V., Kerres, J. und Garche, J.: *New membranes for direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 105:267–273, 2002.

[124] Kerres, J., Zhang, W., Ullrich, A., Tang, C. M., Hein, M., Gogel, V., Frey, T. und Jörissen, L.: *Synthesis and characterisation of polyaryl blend membranes having different composition, different covalent and/or ionical cross-linking density, and their application to DMFC*. Desalination, 147:173–178, 2002.

[125] Grot, W.: *Melt processing of fluorinated polymers*. US Patent No. 3884885, 1975.

[126] Seko, M., Yamakoshi, Y., Miyaucji, H., Fukumoto, M., Kimoto, K., Watanabe, I. und Yokoyama, S.: *Process for production of perfluorocarbon type cation exchange membrane.* US Patent No. 4093568, 1978.

[127] Moore, R. B., Cable, K. M. und Croley, T. L.: *Barriers to flow in semicrystalline ionomers. A procedure for preparing melt-processed perfluorosulfonate ionomer films and membranes.* Journal of Membrane Science, 75:7–14, 1992.

[128] Smith, R. A. und Withers, M. S.: *Coextruded multilayer cation exchange membranes.* US Patent No. 4437952, 1984.

[129] Gierke, T. D., Munn, G. E. und Wilson, F. C.: *The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 19:1687–1704, 1981.

[130] Silva, R. F., de Francesco, M. und Pozio, A.: *Solution-cast Nafion ionomer membranes: preparation and characterization.* Electrochimica Acta, 49:3211–3219, 2004.

[131] Moore, R. B. und Martin, C. R.: *Chemical and Morphological Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomers.* Macromolecules, 21:1334–1339, 1988.

[132] Zook, L. A. und Leddy, J.: *Density and Solubility of Nafion: Recast, Annealed, and Commercial Films.* Analytical Chemistry, 68(21):3793–3796, 1996.

[133] Rollet, A. L., Gebel, G., Simonin, J. P. und Turq, P.: *A SANS determination of the influence of external conditions on the nanostructure of nafion membrane.* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 39:548–558, 2001.

[134] Siroma, Z., Ioroi, T., Fujiwara, N. und Yasuda, K.: *Proton conductivity along interface in thin cast film of Nafion.* Electrochemistry Communications, 4:143–145, 2002.

[135] Siroma, Z., Fujiwara, N., Ioroi, T., Yamazaki, S., Yasuda, K. und Miyazaki, Y.: *Dissolution of Nafion membrane and recast Nafion film in mixtures of methanol and water.* Journal of Power Sources, 126:41–45.

[136] Cirkel, P. A. und Okada, T.: *A Comparison of Mechanical and Electrical Percolation during the Gelling of Nafion Solutions.* Macromolecules, 33:4921–4925, 2000.

[137] Frey, Th. und Gogel, V.: *Untersuchung der Partikelgrößenverteilungen unterschiedlich lang gerührter Edelmetallkatalysatortinten.* Unveröffentlichte Untersuchungen ZSW Ulm, 2002.

[138] Giorgi, L., Antolini, E., Pozio, A. und Passalacqua, E.: *Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells.* Electrochimica Acta, 43(24):3675–3680, 1998.

[139] Frey, Th. und Tardif d'Hamonville, S.: *Untersuchung von Elektrodentinten mit Säure-Base-Blend Polymeren.* Unveröffentlichte Untersuchungen ZSW Ulm.

[140] Lasch, K.: *Auswirkungen von Übergangsmetall-Oxiden in Platin-Rhuthenium-Katalysatoren auf die elektrochemische Oxidation von Methanol.* Dissertation, Universität Ulm, 2004.

[141] Gasteiger, H. A. und Mathias, M. F.: *Fundamental research and development challenges in polymer electrolyte fuel cell technology.* In: Murthy, M., Fuller, T. F., van Zee, J. W. und Gottesfeld, S. (Herausgeber): *Proton Conducting Membrane Fuel Cells III: Electrochemical Society Proceedings Volume 2002-31*, Seiten 1–24. The Electrochemical Society, Inc., 2005.

[142] Dillon, R., Srinivasan, S., Aricò, A. S. und Antonucci, V.: *International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications.* Journal of Power Sources, 127:112–126, 2004.

[143] Stanley, K. G., Czyzewska, E. K., Vanderhoek, T. P. K., Fan, L. L. Y., Abel, K. A., Wu, Q. M. J. und Parameswaran, M.: *A hybrid sequential deposition fabrication technique for micro fuel cells.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 15:1979–1987, 2005.

[144] Liu, J., Sun, G., Zhao, F., Wang, G., Zhao, G., Chen, L., Yi, B. und Xin, Q.: *Study of sintered stainless steel fiber felt as gas diffusion backing in air-breathing DMFC.* Journal of Power Sources, 133:175–180, 2004.

[145] Pan, Y. H.: *Advanced air-breathing direct methanol fuel cells for portable applications.* Journal of Power Sources, 161:282–289, 2006.

[146] Shimizu, T., Momma, T., Mohamedi, M., Osaka, T. und Sarangapani, S.: *Design and fabrication of pumpless small direct methanol fuel cells for portable applications.* Journal of Power Sources, 137:277–283, 2004.

[147] Liu, J. G., Zhao, T. S., Liang, Z. X. und Chen, R.: *Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 153:61–67, 2006.

[148] Chen, R., Zhao, T. S. und Liu, J. G.: *Effect of cell orientation on the performance of passive direct methanol fuel cells.* Journal of Power Sources, 157:351–357, 2006.

[149] Mex, L., Ponath, N. und Müller, J.: *Miniaturized fuel cells based on microsystem technologies.* Fuel Cells Bulletin, 4(39):9–12, 2001.

[150] Mex, L.: *Miniaturisierte Brennstoffzellen.* Dissertation, Universität Hamburg-Harburg, 2002.

Häufig benutzte Symbole

Abkürzungen

AFC	Alkalische-Brennstoffzelle (*Alkaline Fuel Cell*)
BEATE	Battery Analysing and Test Equipment System
CV	Zyklovoltametrie (*Cyclo-Voltammetry*)
	Zyklovoltamogramm
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (*Direct Methanol Fuel Cell*)
DMSO	Dimethylsulfoxid
GDL	Gasdiffusionslage (*Gas Diffusion Layer*)
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik (Uni Stuttgart)
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (*Membrane Electrode Assembly*)
MEMS	Micro-Electro-Mechanical-System
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (*Molten Carbonate Fuel Cell*)
MeOH	Methanol
NMP	N-Methyl-Pyrrolidon
PAFC	Phosphorsaure-Brennstoffzelle (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)
PAN	Polyacrylnitril
PCB	Printed-circuit board (Leiterplatte)
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PEMFC	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
	(*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)
PPS	Polyphenylensulfid
PTFE	Polytetrafluorethylen

REM	Rasterelektronenmikroskop
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (*Solid Oxide Fuel Cell*)
TFE	Tetrafluorethylen
VOC	Leichtflüchtige organische Bestandteile (*Volatile Organic Compound*)
VPA	Vinylphosphonic Acid
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Formelzeichen

A	Anode
A	Fläche
B	Breite
α	spezifischer Schichtwiderstand
c_j	Konzentration der Komponente j
c_M	Methanolkonzentration
D_α	binärer molekularer Diffusionskoeffizient
D_α^e	effektiver Diffusionskoeffizient
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_R G^0$	freie Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie
$\Delta_f G^0$	freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R V$	Volumenänderung einer chemischen Reaktion
E	reversible Zellspannung
E^0	reversible Zellspannung unter Standardbedingungen
ε_p	Porosität
η	dynamische Viskosität
	Spannungsverlust bzw. Überspannung
	Wirkungsgrad
F	Faraday-Konstante

h	Höhe
I	Stromstärke
i_{ges}	Gesamtstromdichte
K	Kathode
L	Länge
n	Anzahl übertragener Elektronen bzw. Reaktionsladungszahl
$\dot{n}_j$	Stoffstromdichte der Komponente j
ν	Stöchiometriefaktor
p	Druck oder Partialdruck
p_A	Absolutdruck Anodenseite
p_K	Absolutdruck Kathodenseite
P_{max}	maximale Zellleistung
U_{th}	thermoneutrale bzw. theoretische Zellspannung
R	Widerstand
R_s	Schichtwiderstand
ρ	spezifischer Widerstand
s	Schichtdicke
T	Temperatur
τ	Tortuositätsfaktor
U	Spannung
U_z	Zellspannung
V	Filtratvolumen
$\dot{V}_A$	Volumenstrom Anodenseite (MeOH-Lösung)
$\dot{V}_K$	Volumenstrom Kathodenseite (Luft)
v_{Tr}	Trocknungsgeschwindigkeit

Abstract

A novel method to prepare membrane electrode assemblies (MEA) for direct methanol fuel cells (DMFC) by a layer-upon-layer fabrication onto a porous substrate is presented. The novel preparation technique is based on a single method for the fabrication of the whole MEA, e.g. spraying one functional layer onto the other, and therefore simplifies its preparation considerably. It also permits new fuel cell designs with in-plane serial connection of single cells. The new concept offers high flexibility in the choice of cell geometry as well as superior control of the structural parameters. Layer thickness, composition, catalyst and ionomer loadings can easily be varied and adapted. Cells fabricated with the new concept are especially suited for low power micro fuel cells operated at ambient conditions.

In this work, process parameters enabling such a layer-upon-layer MEA preparation have been developed. Advanced catalyst inks and electrolyte solutions were formulated as precursors for each functional layer. Nafion® as well as polyaryl-based polymers were investigated for the fabrication of dense electrolyte layers. Catalyst layers were prepared from inks containing Pt and PtRu-black catalysts which were suspended in suitable solvents with diluted proton-conducting electrolytes. The critical parameters for the layer build-up were identified and optimized afterwards. Various candidate materials for the porous substrate were characterized and selected for further investigation.

Experiments and calculation models led to a concept and an advanced design for a serially connected multi-cells unit on the substrate. The in-plane conductivity of the electrodes turned out to be the critical parameter resulting in high ohmic losses especially when the electrodes were applied on non-conductive substrates. Various conductive coatings were tested to selectively increase the conductivity of non-conductive substrates, which are prerequisite for serial connection. Only precious metals like gold enabled high enough conductivity with adequate corrosion stability.

Single cells were prepared with the layer-upon-layer fabrication concept proving its feasibility. The application of dense electrolyte layers upon porous electrode layers could be demonstrated without adversely affecting the electrode porosity. Electrochemical cell characterization delivered very promising results since conventionally prepared MEAs with prefabricated membranes show similar power densities. The new concept with layer-upon-layer fabrication and serial connection of adjacent cells has the potential to become an advantageous, cost-effective alternative to the conventional bipolar configuration of small fuel cells.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all jenen bedanken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Wenn auch nicht alle Personen erwähnt werden können, so sollen doch einige genannt werden:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Garche, der durch die Vergabe dieses Themas, viele anregende Ideen und seine Diskussionsbereitschaft sowie sein außerordentliches Engagement auf dem Gebiet der Brennstoffzellen diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat.

Die Herren Dr. Ludwig Jörissen und Dr. Andreas Friedrich haben während der Begleitung dieser Arbeit in zahlreichen Diskussionen wichtige Impulse gegeben. Ihre stete Bereitschaft jederzeit geduldige Zuhörer zu sein, soll besonders hervorgehoben werden.

Herr Dr. Viktor Gogel hat in anregenden Gesprächen mit seinen Ideen immer wieder dazu beigetragen, dass an schwierigen Stellen stets Lösungen gefunden werden konnten.

Herr Prof. Dr. Rolf-Jürgen Behm übernahm freundlicherweise die Aufgaben des Zweitgutachters bzw. des Korreferats.

Alle Mitarbeiter des Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung haben mit einem äußerst herzlichen, freundschaftlichen und angenehmen Arbeitsklima einen entscheidenden Anteil beigetragen.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern und ganz besonders meiner Frau Christine danken, die mit ihrer besonderen Unterstützung, Geduld und Rücksichtnahme diese Arbeit möglich gemacht haben.