

# Versuch Brennstoffzellen

## 1.1 Das Prinzip der Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, in dem durch kalte, elektrochemische Verbrennung eines Brennstoffes kontinuierlich chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Brennstoffzellen sind von ihrem Wirkungsprinzip her Energiewandler, im Gegensatz zu Batterien, die als Energiespeicher fungieren.

Ihr Funktionsprinzip beruht dabei auf einer räumlich durch einen Elektrolyten getrennten Oxidation eines Brennstoffes und Reduktion von Sauerstoff bei gleichzeitigem Gewinn von elektrischer Energie (Abb. 1.1).

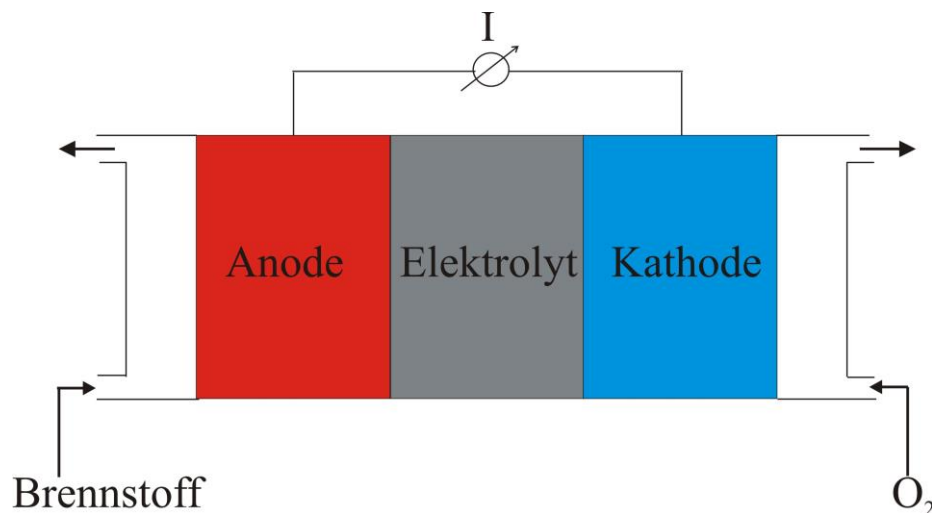


Abb. 1.1: Prinzipieller Aufbau einer Brennstoffzelle

Dieses Funktionsprinzip ist allen Brennstoffzellentypen gemeinsam; sie unterscheiden sich lediglich in Brennstoff und Art des Elektrolyten und damit verbunden in der Betriebstemperatur. In Tab. 1.1 sind die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen mit ihren wesentlichen Eigenschaften aufgeführt. Niedertemperaturbrennstoffzellen benötigen Arbeitstemperaturen kleiner als  $100^\circ\text{C}$ . Zu dieser Gruppe zählen die AFC (alcaline fuel cell) und die PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell). Es sei angemerkt, dass die alkalische Zelle aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmono(di)oxid sehr reine und damit teure Reaktanden

benötigt und somit auf Anwendungen beschränkt ist, bei denen die Kosten keine zentrale Rolle spielen. Ein Beispiel dafür ist die bemannte Raumfahrt, bei der das Verbrennungsprodukt (hochreines Wasser) bei extraterrestrischen Projekten als Trinkwasser verwendet werden kann.

Zellentyp	Betriebs- temperatur	Brennstoff/ Oxidans	Elektrolyt	theoretischer Wirkungsgrad	Anwendungs- bereich
AFC	60-90°C	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (reinst)	KOH	83%	Militär, Raumfahrt
PEMFC	80-90°C	H <sub>2</sub> /Luft CH <sub>3</sub> OH/Luft	H <sup>+</sup> -leitende Membran	83% 97%	Mobile Anwendungen
PAFC	160-200°C	Erdgas/Luft	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	80%	Kraftwärme- kopplung
MCFC	650-700°C	Erdgas/Luft Kohlegas/Luft	geschmolzene Carbonate	78%	Kraftwärme- kopplung
SOFC	800-1000°C	Erdgas/Luft Kohlegas/Luft	O <sup>2-</sup> oder H <sup>+</sup> - leitende Oxid- keramik	73%	Kraftwärme- kopplung

Tab. 1.1: Übersicht über allgemeine Betriebsdaten und Anwendungsgebiete verschiedener Brennstoffzellentypen

Besonders für die PEMFC-Brennstoffzellentypen ergaben sich in den letzten Jahren sehr viele neue Anwendungsmöglichkeiten. PEMFC-Brennstoffzellen eignen sich aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur ideal für mobile Anwendungen.

Vor allem die Automobilindustrie verspricht sich von PEM-Zellen in Verbindung mit einem Elektromotor in Zukunft eine Alternative zum heute üblichen Verbrennungsmotor. Treibende Kraft für diese Entwicklung sind auf absehbare Zeit schwindende Erdölressourcen und verschärfte Umweltauflagen an die Automobilhersteller.

## 1.2 PEM-Brennstoffzellen

In Membranbrennstoffzellen werden Anoden- und Kathodenraum durch eine protonenleitende Polymermembran als Elektrolyt voneinander getrennt. Technisch interessant wurden sie erst

nach Einführung der chemisch sehr widerstandsfähigen NAFION-Membran, welche ursprünglich für die Chloralkalielektrolyse entwickelt wurde. Die Polymermembran verhindert einen direkten Kontakt zwischen Anoden- und Kathodenraum und kann extrem dünn eingesetzt werden, wodurch ein ohmscher Spannungsabfall im Elektrolyten minimiert werden kann. Nafion besteht aus einer Perfluoropolyethylen-Kette, an die Seitenketten mit Ether-verknüpften Perfluoroethylsulfonsäuren als ionogene Gruppen angeheftet sind (Abb. 1.2). Die Protonenleitung erfolgt über die anionischen Säuregruppen. Beim Quellen entstehen in der Membran kugelförmige Erweiterungen, die durch Kanäle verbunden sind und deren Oberfläche durch die  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen gebildet wird.

Bewegliche Anionen können, im Gegensatz zu Kationen, die Kanäle nur schwer passieren. Die Nafion-Membran ist somit für Anionen weitgehend undurchlässig, allerdings kann die Solvathülle der Kationen durch die Membran mitgeschleppt werden.

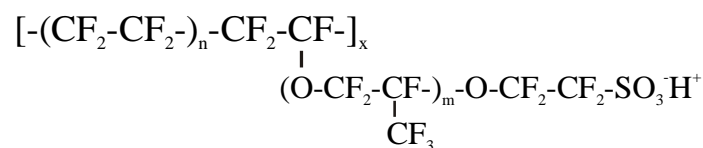


Abb. 1.2: Struktur von Nafion.  $n=5-13.5$ ,  $x \approx 1000$ ,  $m \approx 1$

Die niedrige Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzellen, die eine vielseitige Anwendung in mobilen Bereichen ermöglicht, ist jedoch auch mit dem Nachteil verbunden, dass aufgrund der verlangsamten Reaktionskinetik sowohl an der Anoden- als auch an der Kathodenseite Elektrokatalysatoren benötigt werden. Für Hochtemperaturbrennstoffzellen, wie z.B. die SOFC, ist die Verwendung von Edelmetallen als Elektrokatalysatoren nicht nötig, da bei den hohen Betriebstemperaturen dieser Zellen die verwendeten Elektrodenmetalle selbst ausreichend aktiv sind und die benötigten Aktivierungsenergien auch ohne Katalysatoren erreicht werden.

In Abb. 1.3 ist der Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA = membrane electrode assembly), bestehend aus Polymerelektrolyt, Katalysatorschicht und Gasdiffusionselektroden als Stromableiter, schematisch dargestellt. Gasdiffusionselektroden bestehen aus einem Graphitnetz, auf die eine Schicht aus einer Suspension aus Polytetrafluorethylen (PTFE), Ruß und

Nafion aufgesprüht wird, und weisen eine elektronenleitende poröse Struktur auf. Durch die Poren können leicht Reaktanten durch Gasphasendiffusion ausgetauscht werden. Die hydrophobe Zusammensetzung verhindert ein Vollaugen der Poren mit dem Elektrolyten. Als Elektrodenkatalysatoren werden heute im Allgemeinen Platin oder Platinlegierungen verwendet, welche auf Kohle geträgert sind.

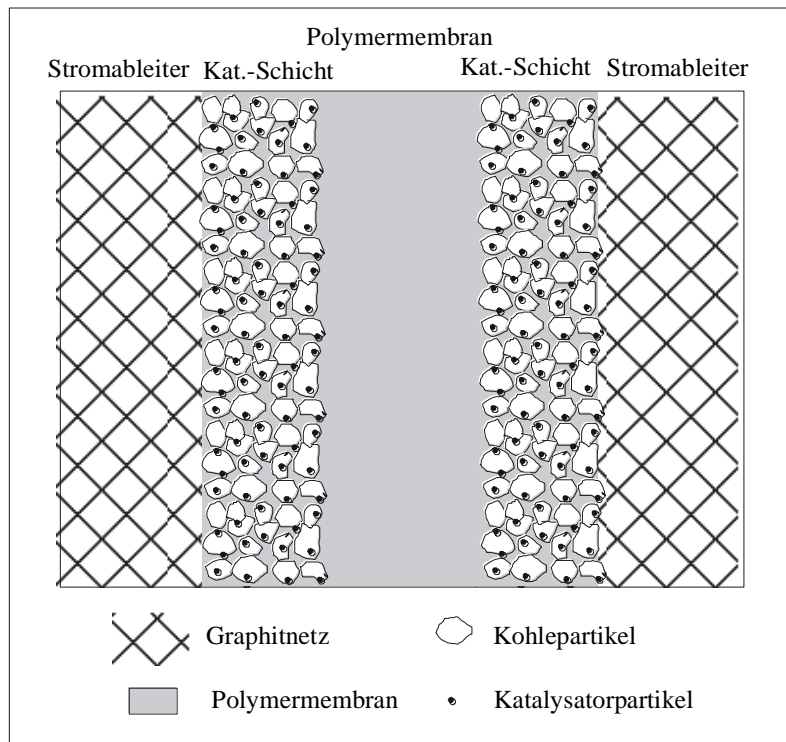


Abb. 1.3: Schematischer Querschnitt durch eine Membran-Elektroden-Einheit

### 1.2.1 H<sub>2</sub>-PEMFC und IMFC

In der Wasserstoffbrennstoffzelle erfolgt auf der Anodenseite die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff. Auf der Kathodenseite wird Sauerstoff reduziert. Daraus resultiert als Gesamtreaktion eine kalte elektrochemische Verbrennung von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O. Abbildung 1.4 gibt die Halbzellenreaktionen und die Gesamtreaktion mit den entsprechenden Standardpotentialen wieder:

Anodenseite:	$\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0\text{V}$
Kathodenseite:	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,23\text{V}$
Gesamtreaktion:	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{Zelle}} = +1,23\text{V}$

Abb. 1.4: Zellreaktionen in der H<sub>2</sub>-PEMFC

Die Umsetzung des Wasserstoffs erfolgt in den folgenden Schritten:

### Schritt 1

Sauerstoff und Wasserstoff diffundieren vom Gasraum in die Membran zum Katalysator.

### Schritt 2

Die Wasserstoffmoleküle werden auf der Anodenseite durch den Katalysator in zwei Protonen gespalten. Dabei gibt jedes Wasserstoffatom ein Elektron ab.

### Schritt 3

Die Protonen wandern durch den Elektrolyten (Membran) zur Kathodenseite.

### Schritt 4

Die Elektronen werden durch den Kohleträger abgeleitet und bewirken so einen elektrischen Stromfluss, der einen Verbraucher mit elektrischer Energie versorgt.

### Schritt 5

Jeweils vier Elektronen an der Kathode reduzieren ein Sauerstoffmolekül.

### Schritt 6

Die Sauerstoff-Ionen reagieren mit den durch die Membran gewanderten Protonen zu Wasser.

Während der Sauerstoff für die kathodische Reaktion der Luft entnommen wird, stellt die Bereitstellung des Wasserstoffes für den mobilen Antrieb ein Problem dar. Wasserstoff müsste als Flüssigwasserstoff (kryogenisch), gasförmig in Druckgasflaschen oder in Form eines Metallhydrids im Fahrzeug gelagert werden. Diese Speicherformen beanspruchen für die mobile Anwendung viel Raum und Gewicht. Hinzu kommen hohe Sicherheitsvorkehrungen, um Unfälle (Knallgasexplosion) zu vermeiden. Der Aufbau eines Tankstellennetzes für Wasserstoff würde zudem einen großen technischen und finanziellen Aufwand erfordern.

Diese Probleme lassen sich umgehen, wenn Wasserstoff direkt an Bord des Fahrzeuges produziert wird, z.B. über die Methan- oder Methanolreformierung. Diese Art von Brennstoffzelle bezeichnet man als indirekte Methanolbrennstoffzelle (IMFC, indirect methanol fuel cell).

Gegenüber der Methanreformierung (1000°C) besteht bei der Methanolreformierung der Vorteil, dass die Reaktion bereits bei 250°C abläuft. Bei der Methanoldampfreformierung wird, wie in Abb. 1.5 dargestellt, Methanol mit Wasserdampf bei 250°C umgesetzt, wobei ein wasserstoffreiches Synthesegas entsteht. Aufgrund des Wassergasgleichgewichtes besteht das Synthesegas jedoch zu ca. 1% aus Kohlenmonoxid, welches in der Membranbrennstoffzelle als Katalysatorgift wirkt und Platin desaktiviert. Um Methanol dennoch als Energieträger nutzen zu können, muss der CO-Gehalt des Wasserstoffgases durch einen vorgeschalteten selektiven Oxidationsschritt reduziert werden oder ein CO-toleranter Katalysator verwendet werden. Die CO-Toleranz für Platin liegt bei ungefähr 10 ppm. Eine Alternative zur aufwendigen Reformierung von Methanol besteht in der direkten Elektrooxidation von Methanol, ohne dass auf dem Umweg über die Reformierungsreaktion erst Wasserstoff als Brennstoff erzeugt werden muss.

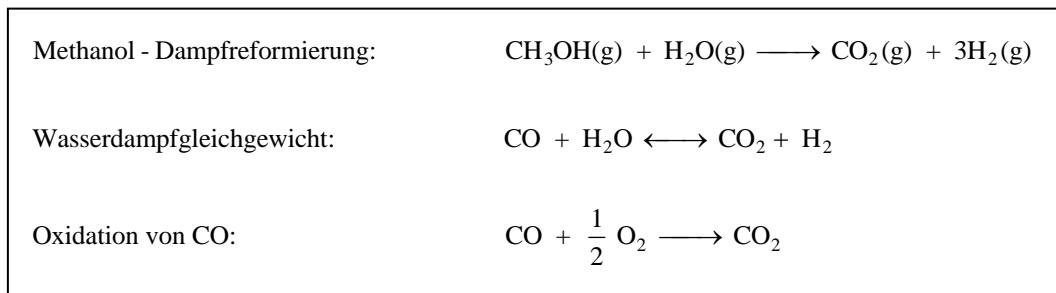


Abb. 1.5: Methanoldampfreformierung, Wassergasgleichgewicht, CO-Oxidation

## 1.2.2 Die DMFC

Das Prinzip der DMFC (direct methanol fuel cell) beruht auf der direkten Elektrooxidation von Methanol auf der Anodenseite der PEM-Brennstoffzelle. Die Zellreaktionen sowie die Gesamtreaktion der DMFC sind aus Abb. 1.6 ersichtlich.

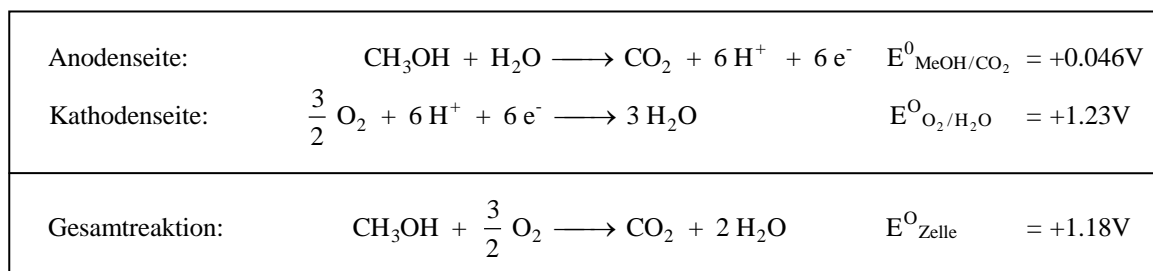


Abb. 1.6: Zellreaktionen in der DMFC

Das Standardpotential der Anodenreaktion beträgt  $E^0 = +0,046\text{V}$ , die Zellspannung ist damit ähnlich wie die der  $\text{H}_2$ -PEMFC. Der Vorteil der DMFC liegt darin, dass auf einen vorgeschalteten Reformierungsschritt zur Darstellung von Wasserstoff verzichtet werden kann. Daraus resultiert eine recht einfache Verfahrenstechnik. Außerdem ist mit der DMFC eine unproblematische Speicherung und Transport des Brennstoffes möglich.

Der Nachteil der DMFC ist die langsame Kinetik der Methanoloxidation und ein daraus resultierendes hohes anodisches Überpotential von mehr als 0,3 V im Gegensatz zu weniger als 0,05 V bei der Verwendung von Reinstwasserstoff. Abb. 1.7 zeigt die Strom-Potential-Kennlinien der Zellreaktionen in der DMFC im Vergleich zur  $\text{H}_2$ -PEMFC.

Bei kleinen Stromdichten weisen die Strom-Potential-Kurven einen nichtlinearen Verlauf auf. Die Spannungsverluste sind Aktivierungsverluste und werden durch die Elektrodenkinetik bestimmt. Ab einem bestimmten Überpotential gilt ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Zellspannung. Dieser wird von den ohmschen Spannungsabfällen im Zellmaterial, hauptsächlich im Elektrolyten, bestimmt.

Die Zellspannungen ergeben sich aus der Differenz der Kennlinien von Sauerstoffreduktion und Methanol- bzw. Wasserstoffoxidation (Gl. 1.1).

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der DMFC im Gegensatz zur  $\text{H}_2$ -PEMFC auch an der Anode hohe Überpotentiale und damit verbundene Spannungsverlust auftreten.

Hinzu kommt, dass Methanol eine hohe Diffusionsrate durch den Polymerelektrolyt aufweist. Dieser Methanol-crossover [Rav] führt zu einem Methanolverlust auf der Anodenseite und einem Absenken des Kathodenpotentials durch Einstellung eines Mischpotentials, wodurch hohe Wirkungsgradverluste verbunden sind. Dickere Membranen reduzieren zwar den crossover, erhöhen aber den Ohmschen Widerstand der Zelle und sind daher nicht anwendungsrelevant.

$$E_{\text{zelle}} = E_0 - \eta_{\text{Anode}} - \eta_{\text{Kathode}} - R \cdot i \quad (1.1)$$

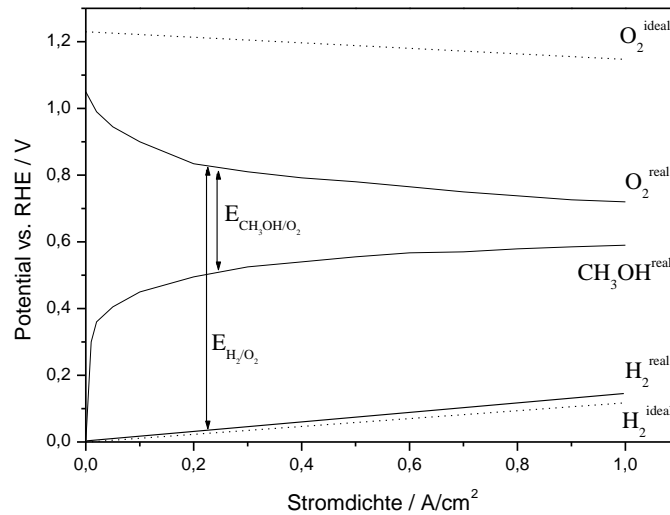


Abb. 1.7: Strom-Potential-Kurven für H<sub>2</sub>-PEMFC und DMFC bei 80°C

## 1.3 Elektrochemische Methanoxidation und Katalysatorvergiftung in der DMFC

In der DMFC erfolgt auf der Anodenseite die elektrochemische Oxidation von Methanol.

Die Reaktion findet auf der Oberfläche der Katalysatorpartikel statt, die sich sowohl in elektronischem Kontakt zum Stromableiter als auch in ionischen Kontakt zur Polymermembran befinden. Der Mechanismus der Methanoxidation ist ein komplexer Prozess, bei dem eine Übertragung von sechs Elektronen stattfindet und bei dem eine Reihe von Zwischenprodukten und Intermediaten auftreten.

### 1.3.1 Oxidationsmechanismus an Platin

Die elektrochemische Zersetzung von Methanol an Platin und die dabei auftretenden Intermediate wurden in der Vergangenheit intensiv mittels Photoelektronenspektroskopie, in-situ Infrarotspektroskopie, Cyclischer Voltammetrie und Massenspektroskopie untersucht. Dabei wurde nachgewiesen, dass verschiedene Arten von Intermediaten auf der Platinoberfläche möglich sind, unter anderem auch solche, die eine Inhibierung der Katalyse verursachen. Eine



Zusammenfassung der Ergebnisse, die zum großen Teil übereinstimmen, ist in Abb. 1.8 wiedergegeben.

Demnach kommen dem Platin zwei Aufgaben zu:

- 1) Adsorption und stufenweise Dehydrierung des Methanolköcküls (Abb. 1.8, A)
- 2) Bildung adsorbierter OH-Spezies, die adsorbierte organische Methanolfragmente weiter oxidieren (Abb. 1.8, B)

Im ersten Schritt chemisorbiert das Methanolmolekül an der Platinoberfläche gefolgt von einer schrittweisen Abgabe der drei Methylprotonen (Schritt 1-3) unter Bildung der Intermediate a,b und c. Eine weitere Oxidation des Intermediates c führt zur Bildung von chemisorbiertem Kohlenmonoxid (d).

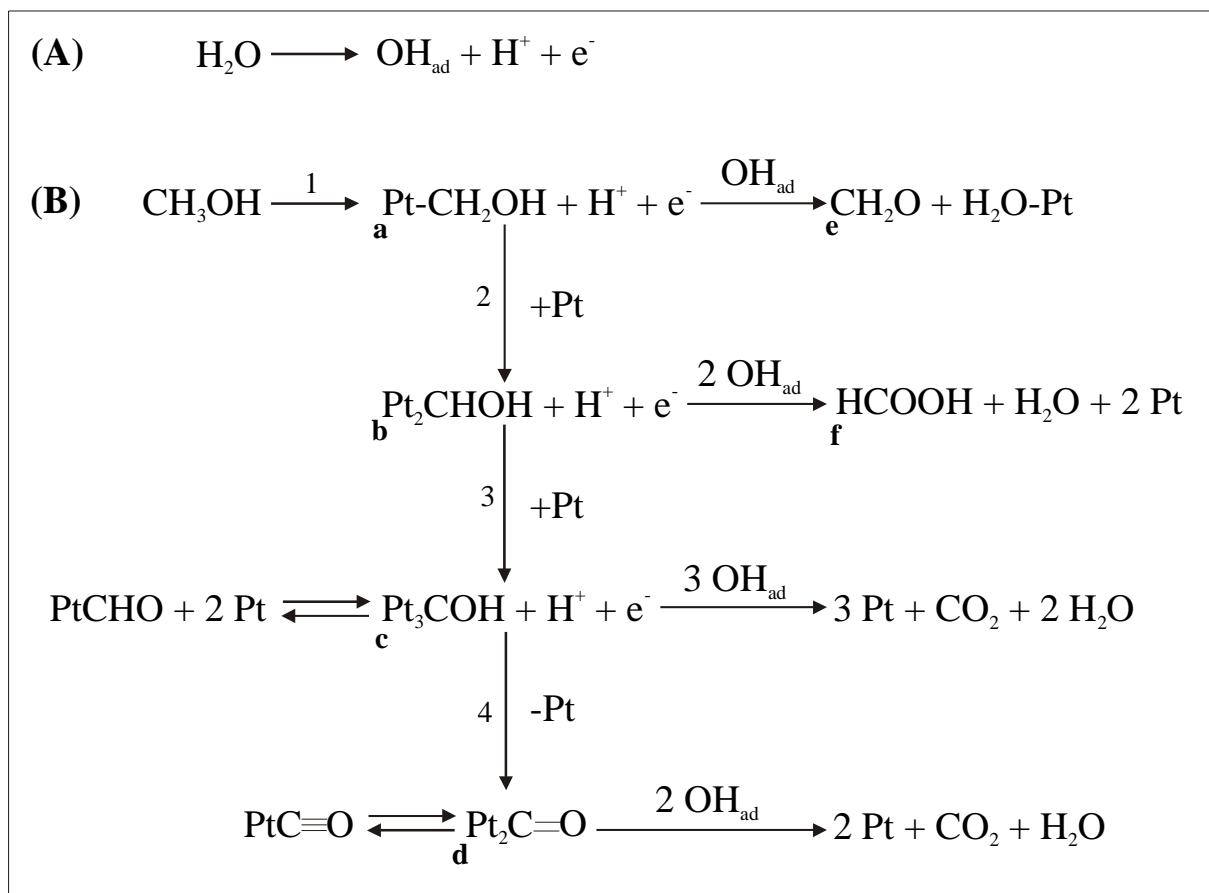


Abb. 1.8: Mechanismus der elektrochemischen Methanoloxidation an Platin

Untersuchungen ergaben, dass es zu einer irreversiblen Ablösung der weniger stark adsorbieren Spezies (a-c) durch linear gebundenes  $\text{CO}_{\text{ad}}$  kommt, welches die Adsorptionsplätze für weitere Methanolkoleküle blockiert. Nur bei niedrigen Methanolkonzentrationen bleiben auf der Oberfläche genügend Pt-Atome von stark adsorbierten CO-Molekülen frei, so dass die Bildung von Zwischenprodukten möglich ist. Bei hohen Methanolkonzentrationen bilden sich dagegen vorwiegend adsorbierte CO-Moleküle, während die schwächer gebundenen Spezies verdrängt werden. Daraus folgt, dass langfristig chemisorbiertes Kohlenmonoxid für die Vergiftung der katalytischen Prozesse an der Pt-Elektrode verantwortlich ist.

Eine Weiteroxidation der Intermediate zu den Nebenprodukten e und f, welche massenspektroskopisch nachgewiesen wurden, sowie des adsorbierten CO zu  $\text{CO}_2$  erfolgt durch auf der Pt-Oberfläche adsorbierte OH-Gruppen (Abb. 1.9). Die Bildung von  $\text{OH}_{\text{ad}}$  auf Platin ist jedoch im sauren Milieu stark behindert und erfolgt erst bei Potentialen ab 0.7 V. Ab diesem Potential setzt die Methanoxidation zu  $\text{CO}_2$  ein, begleitet von einem raschen Abfallen der CO-Bedeckung. Bei niedrigeren Potentialen ist die Katalysatoroberfläche überwiegend durch Kohlenmonoxid vergiftet. Entscheidend für die hohen anodischen Überspannungen der DMFC ist also nicht die Dissoziation des Methanols, sondern die Dissoziation des Wassers auf der Platinoberfläche.

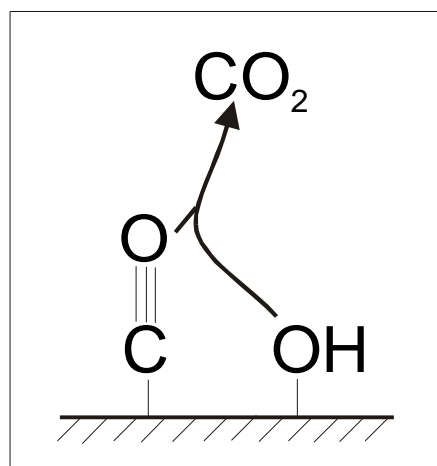


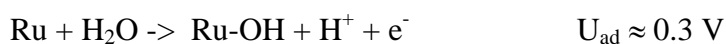
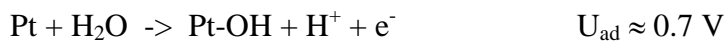
Abb. 1.9: Weiteroxidation des Katalysatorgifts CO durch adsorbierte OH-Gruppen

Schon seit langem gibt es Bemühungen, Katalysatormaterialien für die Anodenseite zu finden, an denen Methanol ohne Bildung von inhibierenden Zwischenprodukten oxidiert werden kann. Bis jetzt scheint die Legierung PtRu unter den binären Pt-Legierungen für die Katalyse der Oxidation von Methanol und anderer kleiner organischer Moleküle am geeignetsten zu sein.

### 1.3.2 Oxidationsmechanismus an binären Platin-Legierungen

Nach der bifunktionalen Theorie der Elektrokatalyse erfüllen die beiden Komponenten, also das Edelmetall (Pt) und das unedlere Zusatzmetall (z.B. Ru), unterschiedliche Funktionen.

Am Zusatzmetall bilden sich adsorbierte Sauerstoffspezies bei negativeren Potentialen als an Pt. Während die Bildung sauerstoffhaltiger Adsorbate an Platin bei 0.7 bis 0.75 V stattfindet, beginnt sie an Ru-Oberflächen schon bei etwa 0.25 bis 0.35 V:



Dies hat zur Folge, dass Adsorbate ebenfalls bei negativeren Potentialen oxidiert werden können. Konkret bedeutet dies für die PtRu-Legierung, dass die Pt-Atome die Adsorptionsplätze für Methanol und dessen Folgeprodukte darstellen, während die Ru-Atome die Bildung der oxidierenden O- oder OH-Spezies erleichtern.

## 1.4 Strom-Spannungs-Charakteristiken

Strom-Spannungs-Charakteristiken dienen der Überprüfung der Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle. Die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven erfolgt nach Abb. 1.10 durch Variation des Außenwiderstandes R und Registrierung des Stromes I sowie der Klemmenspannung U.

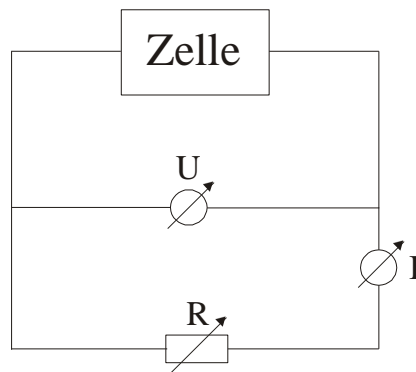


Abb. 1.10: Experimenteller Aufbau zur Aufnahme einer Strom-Spannungs-Charakteristik

Trägt man die Klemmenspannung gegen die jeweilige Stromstärke auf, ergibt sich ein Kurvenverlauf nach Abb. 1.11. Wie jede Spannungsquelle weist auch eine Brennstoffzelle einen Eigenwiderstand auf, der dazu führt, dass die Spannung mit steigendem Strom abfällt. Der Innenwiderstand einer Brennstoffzelle ist jedoch bei kleinen und großen Strömen nichtlinear. Um die chemischen Reaktionen in Gang zu setzen, muss eine gewisse Aktivierungsenergie aufgebracht werden, die einerseits dazu führt, dass die Klemmenspannung geringer ist als die theoretisch berechnete und andererseits einen starken Spannungsabfall bei geringen Strömen verursacht. Das Abknicken der Kurve bei hohen Strömen resultiert aus Transporthemmungen bei der Ionenleitung.

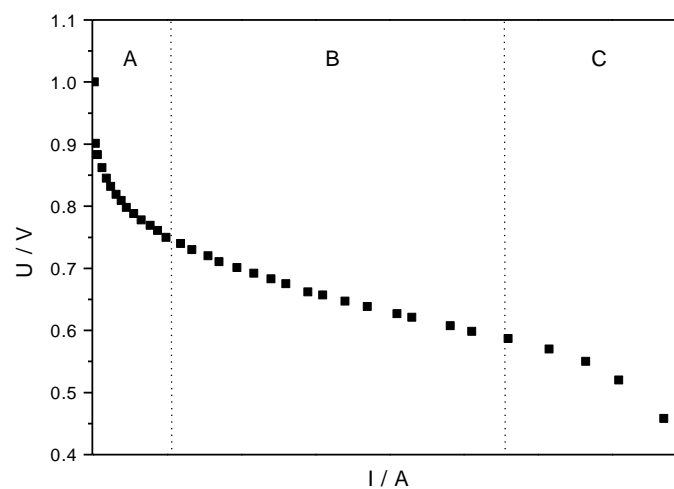


Abb. 1.11: Typischer Verlauf einer Strom-Spannungs-Charakteristik

**Bereich A:**

Starker Spannungsabfall wegen

- Hemmung durch beginnende Reaktionen
- Reaktionstemperatur noch nicht optimal

**Bereich B:**

Die Zelle befindet sich im Gleichgewicht. Zelle liefert bei unterschiedlicher Belastung eine weitgehend konstante Spannung.

**Bereich C:**

Überlastung der Zelle wegen

- Brennstoff und Sauerstoff können nicht mehr schnell genug nachgeliefert werden

Durch Multiplikation von Strom und zugehöriger Klemmenspannung erhält man die jeweils von der Zelle abgegebene elektrische Leistung.

$$P = I \cdot E_{\text{KI}} \quad (1.1)$$

Die maximale Leistung  $P_{\text{max}}$  der Zelle erhält man mit  $E_{\text{KI}} = 0.5 \cdot E_{\text{KI},0}$ .

## 1.4 Der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen

Der thermodynamische oder ideale Wirkungsgrad eines galvanischen Elementes ist als Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie

$$-nFE_0 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2)$$

zur Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  der Zellreaktion definiert:

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.3)$$

Demgegenüber kann mit einer Wärmekraftmaschine maximal der Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{eingebrachte Wärmemenge}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (1.4)$$

erreicht werden (mit  $T_1$  und  $T_2$  gleich untere und obere Arbeitstemperatur der Maschine).

Abb. 1.8 zeigt die Temperaturabhängigkeit des theoretischen Wirkungsgrades  $\eta_{\text{th}}$  der Knallgaszelle im Vergleich zu einem Carnot-Prozess. Es ist deutlich zu sehen, dass besonders bei niedrigen Temperaturen die Brennstoffzelle einen wesentlich höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine besitzt.

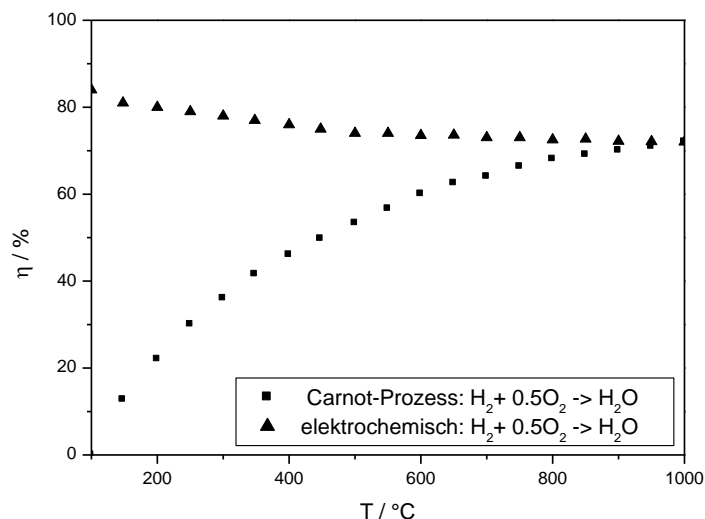


Abb. 1.8: Temperaturabhängigkeit der theoretischen Wirkungsgrade von Knallgaszelle und Carnot-Prozess

# Die MEA-Herstellung

Die Membran-Elektroden-Einheit (auch MEA = Membrane Electrode Assembly) ist der zentraler Bestandteil der Brennstoffzelle, sie besteht aus der protonenleitenden Membran (PEM), welche die ionische Leitfähigkeit gewährleistet, und den Gasdiffusionselektroden (GDE). Die GDE's dienen einerseits zur homogenen Verteilung von Brenngas und Oxidanz und andererseits zur elektrischen Kontaktierung der Katalysatorpartikel. Der Querschnitt einer MEA liegt im Bereich von ca. 450-650  $\mu\text{m}$ , wobei der größte Anteil den Gasdiffusionsschichten zuzuschreiben ist (etwa 400  $\mu\text{m}$ ).

Die Herstellung der MEA kann prinzipiell nach einer GDL-basierten (Gas Diffusion Layer) oder nach einer membranbasierten Methode erfolgen. Bei der membranbasierten Methode wird der Katalysator direkt auf die PEM aufgebracht (CCM = Catalyst Coated Membrane) und im Anschluss mit den porösen Gasdiffusionsschichten verpresst. Bei der GDL-basierten Methode wird der Katalysator in einem Sprüh- oder Rakelverfahren auf die Gasdiffusionsschicht (CCB Catalyst Coated Backing) aufgebracht und nach Trocknung zusammen mit der PEM verpresst.

Auf der Elektrode befindliche Katalysatorpartikel sind nur elektrochemisch aktiv, wenn sowohl eine elektrische und ionische Kontaktierung als auch die Versorgung mit den Reaktanden sichergestellt ist. Die elektrische Kontaktierung erfolgt durch die Verwendung leitfähigen Kohlenstoffs in der Gasdiffusionsschicht und als Katalysatorträgermaterial. Der ionische Kontakt der Katalysatorpartikel wird durch Einarbeitung von protonenleitendem Ionomer in die Katalysatorschicht und das Verpressen mit der PEM erreicht. Der Pressschritt soll folglich für einen guten Kontakt zwischen Elektroden- und Membrangrenzfläche sorgen und ist für den 3-Phasenkontakt des Katalysators von großer Bedeutung.

Für jedes PEM-Material müssen die Parameter für den Pressvorgang zur MEA empirisch optimiert werden. So ist die Leistungsfähigkeit der hergestellten MEA stark von der Presstemperatur  $T_{press}$ , dem Pressdruck  $p_{press}$  und der Presszeit  $t_{press}$  abhängig.

Prinzipiell wird  $T_{press}$  im Bereich der Glasübergastemperatur der PEM  $T_g$  gewählt, weshalb auch vom Heißpressvorgang gesprochen wird. In diesem Temperaturbereich werden die amorph zusammengelagerten Polymerketten beweglicher, die Membran wird also weicher. Bei erhöhter  $T_{press}$  kann es jedoch zur Agglomeration von nanoskalig vorhandenem Katalysatormaterial (besonders bei Platin) kommen, was zu einem Verlust an aktiver Katalysatoroberfläche führen kann.

Durch den Pressdruck  $p_{press}$  kann die Eindringtiefe der Elektroden in die PEM gesteuert werden. Gleichzeitig kann der Pressvorgang Einfluss auf die Membrandicke nehmen, von der der Ohm'sche Widerstand abhängt. Bei zu hohen Pressdrücken kann es zur unerwünschten Kompression der porösen Gasdiffusionsschichten kommen, wodurch der Massentransport der Reaktanden zum Katalysator negativ beeinflusst wird.

Pressdruck und -temperatur wirken sich folglich maßgeblich auf den ionischen Widerstand an der Membran/Elektroden-Grenzfläche aus. Durch Variation der Presszeit  $t_{press}$  können positive und negative Effekte abgeschwächt oder verstärkt werden.

Für Nafion erfolgt der Heißpressschritt bei einer Temperatur  $T_{press} \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ , einem Druck  $p_{press}$  im Bereich von 20-350 kg/cm<sup>2</sup> und einer Zeitdauer  $t_{press}$  von 30-300 s.

Die Validierung einer MEA-Pressung kann durch verschiedenartige Untersuchungsmethoden erfolgen. Die SEM-Untersuchung (Scanning Electron Microscopy) aus in flüssigem Stickstoff definiert gebrochenen MEA's kann Auskunft über Schichtdicke und Grenzflächenkontakt zwischen Membran und Elektrode liefern. (Abb. 1.9).

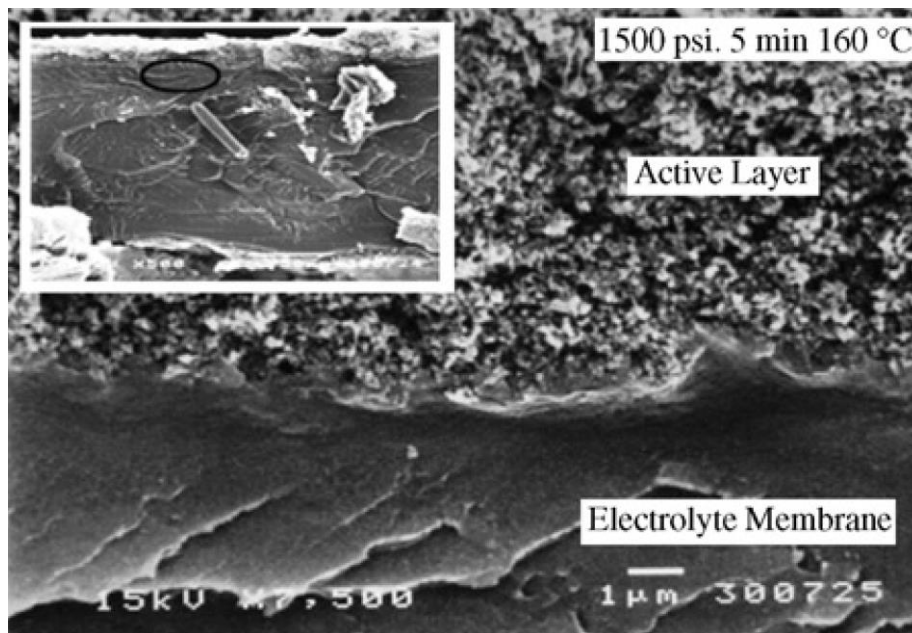


Abb. 1.9: REM-Aufnahme eines MEA-Querschnitts[1]

Aus Polarisationskurven, Leistungs-Kennlinien, EIS- (Elektrochemische Impedanz Spektroskopie) und CV (Cyclische Voltammetrie) können weitere Informationen hinsichtlich Membran-Elektroden-Kontakt, elektrochemisch aktiver Fläche, Membran- und Elektrodenwider-



stände, Grenzflächenwiderstände, Diffusionshemmung, Doppelschichtkapazität uvm. erhalten werden.

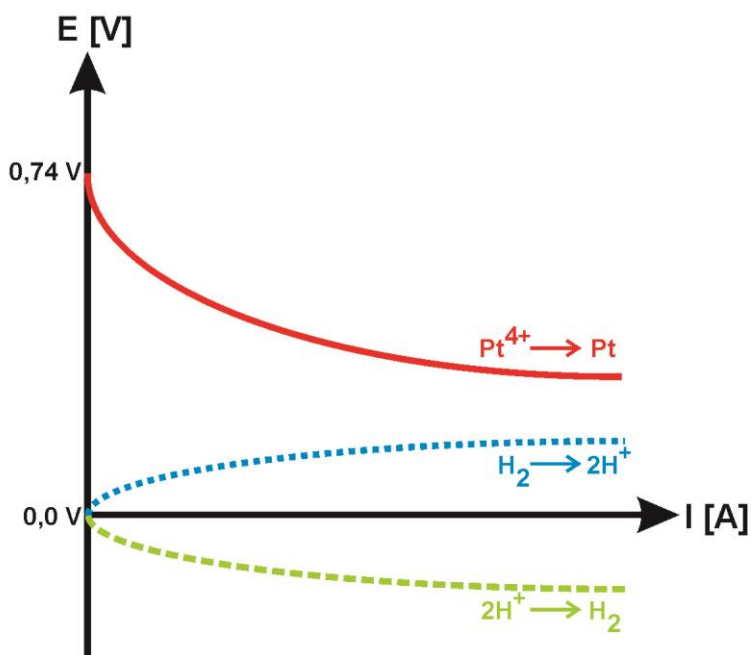
## Katalysatortinte

Die Aufbringung des Katalysators auf dem zur Gasverteilung verwendeten porösen Kohlenstoffuntergrund (Backing) kann entweder durch Reduktion entsprechender Precursorsalze auf mit Kohle beschichteten Backings (sowohl chemische als auch elektrochemische Reduktion sind möglich) oder durch Auftrag einer Katalysatortinte erfolgen. Durch elektrochemische Abscheidung des Katalysators wird die Anzahl der Katalysatorpartikel, die im späteren Brennstoffzellenbetrieb einen 3-Phasenkontakt aufweisen, maximiert. Durch Variation der Abscheidparameter kann ebenfalls Einfluss auf die abgeschiedene Partikelgröße genommen werden. Dem gegenüber steht die in der Praxis oft verwendete Methode der Katalysatortinte, die auf das GDL oder MPL (MicroPorous Layer) entweder im Intergasstrom aufgesprüht (Airbrush) oder durch Rakelverfahren oder Cast-Verfahren aufgebracht wird. Die Katalysatortinte besteht in der Regel aus den auf Ruß geträgerten Katalysatorpartikeln, die den Feststoffanteil der Tinte ausmachen, dem Dispersionsmittel, meist Wasser, Alkohole oder deren Mischungen und Ionomer, welches als Lösung zugegeben wird. Durch Variation des Feststoffanteils der Katalysatortinte kann die für den Rakelprozess wichtige Viskosität eingestellt werden. Das zugegebene Ionomer, meist identisch mit dem PEM-Material, wirkt zum Einen als „Binder“, zur Immobilisierung der Katalysatorpartikel auf der Elektrodenoberfläche und zum Anderen als Protonenleiter. Durch Aufsprühen der Katalysatortinte lassen sich durchgängige Schichten auf der Elektrodenoberfläche herstellen. Der Rakelprozess ermöglicht die Aufbringung gleichmäßigerer Schichten, deren Schichtdicke über Feststoffanteil und Rakelhöhe bestimmt werden kann.

1. Therdthianwong, A., P. Manomayidthikarn, and S. Therdthianwong, *Investigation of membrane electrode assembly (MEA) hot-pressing parameters for proton exchange membrane fuel cell*. Energy, 2007. **32**(12): p. 2401-2411.

## Potentiostatische Abscheidung[2]

Bei der potentiostatischen Abscheidung wird der Katalysator in situ in der brennstoffzellen-analogen Halterung abgeschieden. Die Gegenelektrode wird zur Wasserstoff-Oxidation genutzt und arbeitet gleichzeitig als Referenzelektrode im 2-Elektroden-Setup (DHE - dynamic hydrogen electrode). Bei dieser Methode ist die Überspannung der Wasserstoffoxidation am Platinkatalysator der Gegenelektrode gering und die Änderungen des AE-Potentials mit zunehmenden Stromdichten gering. Das AE-Potential wird auf das GE-Potential bezogen und kann so auch bei größeren Elektrodenflächen gut kontrolliert werden. Die Überspannungen der Precursor-Abscheidung sowie der Wasserstoffentwicklung an der AE sind als Reduktionen negativ. Die Überspannung der Wasserstoff-Oxidation an der GE ist positiv. Daraus resultiert, dass die potentiostatische Abscheidung im 2-Elektroden-Setup gut kontrollierbar ist.



**Abb.1.10:** Die elektrochemische Abscheidung des Precursors ist möglich, ohne Wasserstoff an der AE zu entwickeln. Das AE-Potential muss nur positiv gegenüber dem DHE-Potential der GE gehalten werden.

- Mitzel, J; Arena, F; Natter, H; Walter, T; Batzer, M; Stefener, M; Hempelmann, R: *Electrodeposition of PEM fuel cell catalysts by the use of a hydrogen depolarized anode*, International Journal of Hydrogen Energy 37, 6261-6267 (2012).

# Versuchsdurchführung

Ziel des Brennstoffzellenversuchs ist zum Einen die Herstellung einer MEA und zum Anderen ihre Charakterisierung in einer Brennstoffzelle, durch Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien.

Zur Herstellung der MEA wird die GDL-basierte Methode angewandt, bei der eine mit einer Katalysatorfarbe beschichtetes Kohlenstoffvlies (gewebt) zusammen mit einer Nafion-Membran verpresst wird.

Zur Herstellung der Katalysatorfarbe werden folgende Bestandteile nacheinander in ein Glasgefäß eingewogen.

1. 150 mg C (Ruß)
2. 1000 mg Milli Q-Wasser
3. 1000 mg Isopropanol

Die verwendeten Gegenstände (Spatel, Rakel,...) werden gründlich mit destilliertem Wasser gereinigt. Einweggegenstände wie Pipetten, Spatel, Papier usw. werden in einem großen Becherglas aufbewahrt.

Die so hergestellte Farbe wird 5 min in ein Ultraschallbad gegeben und fein dispergiert. Im Anschluss erfolgt die Zugabe der Nafionlösung.

4. 1000 mg Nafionlösung (11 %ig)

Das mit Katalysatorfarbe zu beschichtende gewebte Kohlenstoffvlies wird auf dem Filmziehgerät fixiert. Zur Farbeaufbringung wird die Rakel entsprechend platziert (Rakelspalt: 180 µm zeigt in Richtung Vorschubbalken) und ein Katalysatorfarbendepot gleichmäßig aufgebracht. Der Rakelprozess erfolgt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 25 mm/min.

Zur Verdampfung des Dispergiermittels wird die hergestellte GDE im Trockenschrank 30 min bei 140°C getrocknet.

Zur Herstellung der Precursorlösung werden folgende Bestandteile nacheinander in ein Glasgefäß eingewogen.

4. 62,5 mg  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$
5. 1.50 ml 2-Propanol

Mit der so hergestellten Precursorlösung wird die beschichtete GDL in einer Imprägnierschale imprägniert und 20 min lang im Exiskikator unter Vakuum um 20 mBar gehalten. Die so hergestellte Probe wird als Arbeitselektrode eingebaut in die brennstoffzellenartige Abscheidenzelle.

Während der Abscheidung wird die Zelle mit trockenem n-Hexan geflutet. (Unbedingt Schutzbrille tragen!!!)

Das Programm mit der potentiostatischen Abscheidung wird gestartet. Die gepulste potentiostatische Abscheidung dauert insgesamt 30 min. Nach der Abscheidung werden die Gasanschlüsse geschlossen und das n-Hexan aus der Zelle in ein Becherglas entfernt. Die fertige GDE wird kurz mit destilliertem Wasser abgespült und im Trockenschrank 5 min lang bei 80 °C getrocknet.

Im Anschluss wird ein kreisförmiges Stück aus dem homogenen Teil der Probe mit einem Stanzeisen ( $\varnothing$  31,4 mm) entnommen.

Zusammen mit der Nafion-Membran und eine kommerzielle Elektrode (Kathode) wird die MEA gefertigt. Dazu wird die ausgestanzte Elektrode **deckungsgleich** auf einer mit selbstklebender PTFE-Folie beschichteten Edelstahlplatte positioniert, so dass die Membran zwischen den beiden Elektroden liegt. Es ist darauf zu achten, dass die katalysatorbeschichteten Oberflächen der GDE's membranseitig aufliegen. Im Anschluss wird die zweite Edelstahlplatte auf den Verbund gelegt, wobei darauf zu achten ist, dass sich die Positionen der Elektroden nicht verschieben. Nach erfolgter Fixierung mit Foldback-Klammern (2 Stück) wird der Verbund zwischen die auf (125 °C) vorgeheizten Platten der Heißpresse gelegt. Der Pressvorgang erfolgt bei:

$T$ : 125 °C

$t$ : 6 min

$p$ : ca. 1,3 kN/cm<sup>2</sup>

**(Rückschlagventil an Presse vor Zusammenfahren schließen!!)**

Zur Abkühlung auf Raumtemperatur wird am Thermostat eine Temperatur von 20 °C eingestellt. Die Abkühlung erfolgt unter Druck, also bei zusammengefahrenen Platten. Die überschüssige Nafion-Membran wird durch Ausstanzen (Stanzeisen  $\varnothing$  = 40 mm) entfernt. Die Zentrierung der GDE im Stanzkreis ist hierbei unabdingbar. Die so hergestellte MEA wird im Anschluss im H<sub>2</sub>/Luft- und H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Betrieb durch Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie charakterisiert. Der Assistent erklärt Ihnen die Durchführung.

Anschließend wird die fertige MEA im Teststandbetrieb im H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Betrieb vermessen und bei einer Spannung von 700 mV die entsprechende Leistungsdichte bestimmt.

## 4. Fragen

1. Definieren Sie Primär- und Sekundärelemente und nennen Sie jeweils ein Beispiel mit Reaktionsgleichungen. Worin unterscheiden sich diese von Brennstoffzellen?
2. Warum darf in der AFC nur reiner Sauerstoff und keine Luft verwendet werden?
3. Warum werden in der PEMFC Edelmetallkatalysatoren benötigt und warum sollen diese möglichst nanokristallin vorliegen?
4. Warum werden diese Edelmetallkatalysatoren in der SOFC nicht benötigt?
5. Nennen Sie die Vorteile und die Nachteile von Polymermembran-Brennstoffzellen.
6. Nennen Sie Vor- und Nachteile der DMFC gegenüber der H<sub>2</sub>-PEMFC.
7. Nennen Sie jeweils drei Methoden zur Wasserstoffgewinnung und –speicherung.
8. Nennen Sie neben der Aufnahme von Strom-Spannungskurven weitere Methoden zur Charakterisierung der Katalysatorschichten in PEM-Brennstoffzellen.
9. Wie verändern sich Stromdichte und Spannung beim Hintereinanderschalten mehrerer PEMFC-Zellen zu einem Brennstoffzellen-Stack?
10. Ein 10fach Brennstoffzellen-Stack mit einer Fläche von 100 cm<sup>2</sup> liefert bei einer Zellspannung von 5V eine Stromdichte von 400mA/cm<sup>2</sup>. Wieviel ml Wasser entstehen innerhalb einer Stunde bei konstantem Brennstoffzellenbetrieb? Wieviel ml CO<sub>2</sub> würden in derselben Zeit entstehen, wenn man anstatt Wasserstoff Methanol verbrennen würde und man CO<sub>2</sub> als ideales Gas betrachtet?
11. Berechnen Sie den idealen Wirkungsgrad der Wasserstoffbrennstoffzelle. Für welchen Fall kann der ideale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle > 1 werden? Für welche Reaktion wäre das z.B. möglich?
12. Berechnen Sie anhand der aufgenommenen Kennlinien die Leistung der Brennstoffzelle bei 700 mV!