

# **Neuartige Katalysatoren für die Kathode der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle**

## **Bachelorarbeit**

im Fachbereich Chemie- und Biotechnologie der  
Fachhochschule Aachen Campus Jülich

Studiengang Angewandte Chemie

Forschungszentrum Jülich, Energie- und Klimainstitut

**Christian Engl**

Erstprüfer:

Prof. Dr. Günter Jakob Lauth

Zweitprüfer:

Dr. Andreas Glösen

Jülich, März 2016

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

# Inhalt

<b>Erklärung .....</b>	<b>2</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>5</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>8</b>
<b>1 Überblick .....</b>	<b>9</b>
<b>2 Ziele.....</b>	<b>10</b>
<b>3 Theorie der Brennstoffzelle .....</b>	<b>11</b>
3.1 Einführung in die Brennstoffzelle .....	11
3.2 Aufbau einer Brennstoffzelle .....	11
3.3 Aufbau und Funktionsweise einer DMFC.....	12
3.4 Thermodynamik der DMFC .....	14
3.4.1 Leerlaufbetrieb .....	14
3.4.2 Lastbetrieb .....	16
3.5 Mechanismus .....	17
3.5.1 Methanoloxidation.....	17
3.5.2 Sauerstoffreduktion .....	18
3.6 Katalysatoren für die Kathode.....	19
<b>4 Experimenteller Teil.....</b>	<b>20</b>
4.1 MEA Herstellung.....	20
4.2 Aufbau und Betrieb der Teststände .....	25
4.3 Betriebsweisen der MEA.....	27
4.4 Fehlerdiskussion .....	30
<b>5 Auswertung .....</b>	<b>32</b>
5.1 Beschichtungsverfahren .....	32
5.1.1 GDE/CCM Verfahren.....	32
5.2 Katalysatorbelegungen .....	36
5.3 Zusammensetzung der Trägerpaste .....	46
5.3.1 Verhältnis von Kohlenstoff- zu Platin-Nickelbelegungen .....	46
5.3.2 Verhältnis von Nafionbelegung zu Kohlenstoffbelegung .....	55
5.4 Auswaschen von nickelhaltigem Katalysator.....	58
5.5 Katalysatortypen.....	60
5.5.1 Vergleich der unterschiedlichen Katalysatortypen.....	60

---

<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>67</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>68</b>
	<b>Anhang A: Zusammensetzung der Elektroden .....</b>	<b>71</b>
	<b>Anhang B: Hergestellte MEAs, Messprogramme, weitere Abbildungen .....</b>	<b>78</b>

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 3.3.1: Aufbau und Funktionsweise einer klassischen DMFC (12 S. 7)
- Abbildung 3.4.1: Spannungsverluste während des Lastbetriebs (14 S. 30)
- Abbildung 4.2.1: Aufbau Teststand
- Abbildung 4.3.1: Beispiel einer UI-Kennlinie
- Abbildung 4.3.2: Beispiel eines Permeationsdiagramms bei  $0,06 \text{ A/cm}^2$  und  $0,75 \text{ mol/l}$
- Abbildung 5.1.1: UI-Kennlinie für CCM/GDE Vergleich, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei  $0,75 \text{ mol/l}$ , der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.1.2: Kennlinienentwicklung für CCM/GDE Vergleich, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei  $0,75 \text{ mol/l}$  und  $0,1 \text{ A/cm}^2$
- Abbildung 5.1.3: Permeationsstromdichte in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei  $0,75 \text{ mol/l}$  und  $0,06 \text{ A/cm}^2$ , der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.2.1: UI-Kennlinie, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei  $0,75 \text{ mol/l}$ , der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.2.2: Kennlinienentwicklung, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei  $0,75 \text{ mol/l}$  und  $0,1 \text{ A/cm}^2$ , der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.2.3: weitere Kennlinienentwicklung, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei  $0,75 \text{ mol/l}$  und  $0,1 \text{ A/cm}^2$ , der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.2.4: UI Kennlinien im weiteren Verlaufs (s. Diagramm 5.2.3), Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei  $0,75 \text{ mol/l}$ , verschiedene Kennlinien (KL.)
- Abbildung 5.2.5: Permeationsübersicht von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei  $0,75 \text{ mol/l}$  und  $0,06 \text{ A/cm}^2$ , der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.2.6: Kennlinienentwicklung vor und nach Langzeitversuch von 563 h, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei  $0,75 \text{ mol/l}$  und  $0,1 \text{ A/cm}^2$
- Abbildung 5.2.7: UI-Kennlinie des Maximums (Abbildung 5.2.4) und 15. UI-Kennlinie nach Langzeitversuch (LZ), Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei  $0,75 \text{ mol/l}$ , der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.2.8: Kennlinienverlauf, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 138 Belegungen, bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und  $0,75 \text{ mol/l}$ , der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.2.9: UI-Kennlinie, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 138 Belegungen, bei  $0,75 \text{ mol/l}$ , der 15. Kennlinie

- Abbildung 5.2.10: UI Kennlinien im Vergleich: weiterer Verlauf und 15. Kennlinie (Abbildung 5.2.9), Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 138 Belegungen, bei 0,75 mol/l
- Abbildung 5.2.11: Permeationsübersicht von unterschiedlichen CAN dots 138 Belegungen, bei 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l
- Abbildung 5.3.1: Kennlinienverlauf, Vergleich von unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen der Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l
- Abbildung 5.3.2: UI-Kennlinie, Vergleich von unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Trägerpaste, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.3.3: UI-Kennlinie, Vergleich von ähnlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.3.4: Übersicht von einem Betriebspunkt (15. Kennlinie, 0,1 A/cm<sup>2</sup>) der unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l
- Abbildung 5.3.5: Übersicht von einem Betriebspunkt (15. Kennlinie, 0,02 A/cm<sup>2</sup>) der unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l
- Abbildung 5.3.6: Linearer Fit mit Hilfe der Excel-Funktion, der unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.3.7: Permeationsstromdichte in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms der unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l
- Abbildung 5.3.8: Kennlinienentwicklung vor und nach Langzeitversuch von 100 h, Vergleich von unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Trägerpaste, mit verwendetem CAN dots 880
- Abbildung 5.3.9: UI-Kennlinie am Maximum (Abbildung 5.3.8) und 15. UI-Kennlinie nach Langzeitversuch, Vergleich von unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l
- Abbildung 5.3.10: Kennlinienverlauf, Vergleich von unterschiedlichen Naf:C-Verhältnissen bei ähnlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l
- Abbildung 5.3.11: UI-Kennlinie, Vergleich von unterschiedlichen Naf:C-Verhältnissen bei ähnlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.3.12: Permeationsstromdichte in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms der unterschiedlichen Naf:C-Verhältnissen auf einer Trägerpaste mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l
- Abbildung 5.4.1: Kennlinienentwicklung für behandelte/unbehandelte über das GDE-Verfahren hergestellte Kathoden, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l

- Abbildung 5.4.2: UI-Kennlinie für behandelte (ausgewaschene)/unbehandelte über das GDE-Verfahren hergestellte Kathoden, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.5.1: Kennlinienentwicklung für unterschiedliche Katalysatortypen mit teilweise vergleichbarer Belegung, bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l
- Abbildung 5.5.2: UI-Kennlinienentwicklung für unterschiedliche Katalysatortypen mit teilweise vergleichbarer Belegung, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.5.3: Linearer Fit der Abbildung 5.5.2 mit Hilfe von Excel-Funktion für unterschiedliche Katalysatortypen mit teilweise vergleichbarer Belegung, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie
- Abbildung 5.5.4: Permeationsstromdichte in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms der unterschiedlichen Katalysatortypen mit teilweise vergleichbarer Belegung, bei 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l
- Abbildung 5.5.5: UI Kennlinien der 15. Kennlinien und weiterer Verlauf für den Vergleich von unterschiedlichen Katalysatortypen, bei 0,75 mol/l

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Reaktionsenthalpie der DMFC Reaktion (12) .....	15
Tabelle 3-2: Brennwert- und Heizwertspannung der DMFC Reaktion (12).....	15
Tabelle 4-1: Verwendete Komponenten für die MEA-Herstellung .....	24
Tabelle 4-2: Verwendete Katalysatoren für die Kathode.....	24

# 1 Überblick

Die Bundesregierung hat sich zum Ziel gesetzt: „eine der umweltschonendsten und energiesparsamsten Volkswirtschaften zu werden...“ (1). Dazu ist vorgesehen, bis zum Jahr 2025 den Energieanteil aus erneuerbaren Quellen wie zum Beispiel Sonne und Wind auf 40 bis 45 Prozent auszubauen. Aktuell sind die erneuerbaren Energien mit rund 25 Prozent in der Stromversorgung vertreten. Um die Versorgung mit Strom sicherzustellen, muss die Energie effizient gespeichert werden (1). Eine Möglichkeit ist die Elektrolyse, die Energie wird genutzt um Wasserstoff aus Wasser herzustellen. Dieser Wasserstoff kann zum einen direkt in das Gasnetz eingespeist werden, oder mit Kohlenstoffdioxid in Methan oder Methanol umgewandelt werden. Diese Brennstoffe können entweder als Kraftstoff oder als Wärmequelle verwendet, oder mit Hilfe einer Brennstoffzelle in Strom umgewandelt werden (2). Gerade bei hohen Stromnachfragen könnte die Umwandlung von Gasen in Strom eine zuverlässige Versorgungssicherheit ermöglichen. (3), (4). Brennstoffzellen wandeln ohne eine thermische Energieumwandlung Energie in Form von Brennstoffen direkt in elektrische Energie um, somit sind sie keine Wärmekraftmaschinen. Sie besitzen deshalb einen theoretisch höheren Wirkungsgrad als es bei Wärmekraftmaschinen möglich wäre, da bei Wärmekraftmaschinen der Carnot-Wirkungsgrad der limitierende Faktor ist. Jedoch besitzt gespeicherter Wasserstoff als Gas keine hohe Energiedichte und ist aufgrund seiner Größe und Explosionsgefahr schwer zu lagern und handzuhaben. Methanol hat als Energieträger einige Vorteile gegenüber Wasserstoff, denn es ist unter Normalbedingungen flüssig und somit leichter lager- und transportierbar (5). Außerdem besticht es im Vergleich zu einem Dieselmotor durch niedrige Emissionen, wenn es in einer Brennstoffzelle zu Strom umgewandelt wird (6). Einer Brennstoffzelle welcher Methanol als Brennstoff zugeführt wird, heißt Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl.: DMFC) (2). Aufgrund des stetig wachsenden Energiebedarfs von tragbaren elektronischen Geräten wie zum Beispiel Laptops, Tablets und Smartphones, erfüllen herkömmliche Akkutechnologien nicht mehr die Anforderungen. Somit könnte die DMFC gerade in kleineren, mobilen Elektrogeräten eine interessante Technologie sein (7) (2). Um jedoch konkurrenzfähig zu sein, müssen noch einige Probleme der DMFC gelöst werden. Zum einen die hohen Kosten der Katalysatoren auf Platinbasis (30,78 US\$/g Platin) (8), die hohen Kosten der Membran (Nafion: 800 – 2000 US\$/m<sup>2</sup>), eine langsame Kinetik der Kathodenreaktion, eine bei niedrigerer Temperatur langsame Kinetik der Anode und die Permeation des Methanols von der Anode über die Membran zu der Kathode (9) (7) (10) (5) (2).

## 2 Ziele

Diese Arbeit befasst sich mit den Problemen der Kathode. Wie in der Einleitung erläutert, müssen die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. ORR) erhöht, die Platinkosten verringert, und das Problem der Permeation gelöst werden, damit die DMFC kommerziellen Nutzen finden kann. Ziel dieser Arbeit ist die Beurteilung von neuartigen Platin-Nickel-Katalysatoren aus dem Hamburger Centrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN) in Bezug auf ihr Potential in einer DMFC. Dazu werden diese in einer DMFC eingesetzt und im laufenden Betrieb charakterisiert. Zur Charakterisierung werden verschiedene Daten wie Zellspannung und Methanolpermeation aufgenommen. Mit Hilfe dieser Daten werden die Katalysatoren in Bezug auf die oben genannten Probleme diskutiert. Zusätzlich werden die zu testenden Katalysatoren mit kommerziellen Katalysatoren der Firma Johnson Matthey verglichen. In der Literatur werden viele unterschiedliche Kathodenkatalysatoren auf ihre Einsetzbarkeit in einer DMFC diskutiert. Darunter sind vor allem Platin-Legierungs-Katalysatoren zu finden, insbesondere Platin-Nickel-Katalysatoren. Daher werden die gesammelten Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur verglichen. Außerdem wird sich in dieser Arbeit mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren beziehungsweise Assemblierungen der Platin-Nickel-Katalysatoren auseinandergesetzt.

## 3 Theorie der Brennstoffzelle

### 3.1 Einführung in die Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist im Allgemeinen eine Maschine, die chemische Energie in elektrische Energie umwandelt (11). Die chemische Energie liegt in Brennstoffen wie zum Beispiel Wasserstoff oder Methanol vor. Durch eine sogenannte kalte Verbrennung wird der Brennstoff oxidiert und in einen chemisch stabilen Zustand umgewandelt (11). Dabei entsteht elektrische Energie und Wärme, wobei hauptsächlich erstere genutzt wird. Bei Wärmekraftmaschinen wird die Energie erst in thermische, dann in mechanische und zuletzt in elektrische Energie umgewandelt. Somit sind bei Brennstoffzellen theoretisch höhere Wirkungsgrade als bei Wärmekraftmaschinen, die aufgrund des Carnotschen Wirkungsgrad limitiert sind, möglich.

### 3.2 Aufbau einer Brennstoffzelle

Es gibt eine Anodenseite und eine Kathodenseite, dazwischen befindet sich ein elektrisch nicht leitender Elektrolyt, welcher eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit besitzen soll. Beide Seiten bestehen aus einer Elektrode, welche einen speziellen Katalysator für die jeweilige Reaktion enthält. Die Einheit aus Anode, Kathode und Elektrolyt wird als Membran-Elektroden-Einheit bzw. MEA (engl. membrane-electrode-assembly) bezeichnet. An der Anode wird ein Brennstoff oxidiert, an der Kathode wird Sauerstoff reduziert. Die verschiedenen Brennstoffzellentypen werden durch den eingesetzten Brennstoff bzw. eingesetzten Elektrolyten unterschieden. Ein klassisches Beispiel für eine Brennstoffzelle ist die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (engl. PEMFC), sie oxidiert Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser. Als Elektrolyt wird dort ein protonenleitendes Festpolymer verwendet (11). Eine weitere Brennstoffzelle ist die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC), welche Wasserstoff oder fossile Brennstoffe nutzt und eine komplexe Matrix, die Phosphorsäure bindet, besitzt. Die Matrix soll Anoden- und Kathodenseite voneinander trennen und als Elektrolyt wirken. Weiter gibt es die Schmelzelektrolyt-Brennstoffzelle (engl. MCFC), sie nutzt die Knallgasreaktion zur Energiegewinnung und als Elektrolyten eine Alkalicarbonatschmelze. Die Ladungsträger sind nicht wie bei den vorherigen Brennstoffzellen Protonen, sondern Carbonationen. Die MCFC zeichnet sich zusätzlich durch eine sehr hohe Betriebstemperatur von 620-650 °C aus. Mit ebenfalls hohen Betriebstemperaturen (800-1000°C) wird die Fest-

oxid Brennstoffzelle (engl. SOFC) betrieben. Als Brennstoff dient Wasserstoff oder Methan. Als Festelektrolyt dient eine Oxidkeramik aus yttriumstabilisiertem Zirkonioxid, der Ladungsträger ist das Oxidion. (11)

### 3.3 Aufbau und Funktionsweise einer DMFC

Die DMFC gleicht vom Aufbau her generell der PEM-FC, da die DMFC auch ein Festpolymer als Elektrolyt verwendet. Als Brennstoff wird Methanol verwendet. Dieses wird mithilfe von reinem Sauerstoff bzw. Luftsauerstoff und Wasser zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umgewandelt. Methanol ist bei Raumtemperatur flüssig und somit leichter speicher- und transportierbar als Wasserstoff. Die typische Betriebstemperatur der DMFC beträgt  $70^{\circ}\text{C}$ , sie kann jedoch unter Druck bis ca.  $130^{\circ}\text{C}$  betrieben werden.

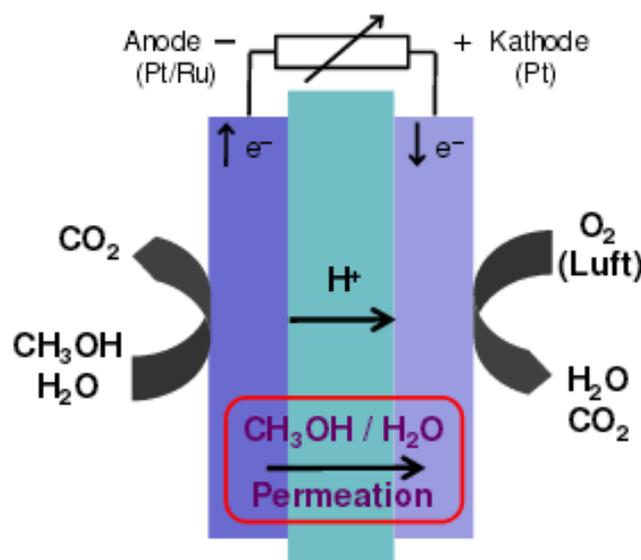
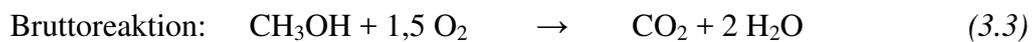
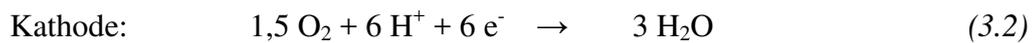


Abbildung 3.3.1: Aufbau und Funktionsweise einer klassischen DMFC (12 S. 7)

Als Brennstoffgemisch dient eine Methanol/Wasser-Mischung, wobei das Methanol mit Hilfe eines Katalysators und Wasser oxidiert wird und zu Kohlenstoffdioxid reagiert. Das entstehende Kohlenstoffdioxid und ungenutztes Wasser/Methanol werden an der Anode herausgelassen. Das ungenutzte Brennstoffgemisch kann nach einem Methanolzusatz auf die gewünschte Konzentration gebracht und in einem Kreislauf wieder zur Anode geführt werden. Als Kathodenzufuhr dient Luftsauerstoff, welcher erst am Katalysator reduziert wird und dann mit den über die Membran wandernden Protonen zu Wasser reagiert. Dieses wird an der Kathode herausgelassen. Wie in Abbildung 3.3.1 zu

sehen ist, permeiert Methanol und Wasser über die Membran von der Anode zur Kathode. Dies geschieht durch Diffusion, da ein Konzentrationsgradient zwischen Anode und Kathode herrscht. Die Problematik der Permeation wird in 3.5.2 und 3.6 weiter ausgeführt.

Die an den Elektroden ablaufenden Teilreaktionen, sowie die Bruttogesamtreaktion sind in Gleichungen 3.1 bis 3.3 dargestellt (13) (12). Beide Teilreaktionen laufen über mehrere komplizierte Mechanismen, welche in Kapitel 4.5 beschrieben werden.



$$E_{\text{Ox}} = 0,02 \text{ V} \quad (\text{Anode})$$

$$E_{\text{Red}} = 1,23 \text{ V} \quad (\text{Kathode})$$

$$\Delta E = 1,21 \text{ V}$$

Die Teilreaktionen werden mit Hilfe von Katalysatoren beschleunigt, wobei Platin bzw. Platinlegierungen als Katalysator die höchsten Leistungen liefern (13). Da bei der Dehydrogenierung von Methanol und Wasser Protonen entstehen, die an der Kathode mit Sauerstoff zu Wasser reagieren, wird ein spezieller Elektrolyt benötigt. Er sollte eine besonders hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen, aber eine Trennung der verschiedenen Medien aufrechterhalten und zusätzlich elektrisch isolierend wirken. Derzeit werden perfluorierte Sulfonsäurepolymere eingesetzt, z.B. Nafion® (DuPont).

Darüber hinaus wird dieses Elektrolyt-Polymer/Ionomer in einem bestimmten Anteil den Elektroden hinzugemischt. Das Polymer bindet die Elektroden mechanisch und stellt protonenleitende Pfade zur Membran her. Der Anteil des Polymers in der Elektrode ist ein wichtiger Faktor zur Optimierung der Zelleistung. Dies wird in Abschnitt 5.3 diskutiert.

Um die Medienverteilung an Anode wie Kathode zu verbessern, wird auf beiden Seiten eine GDL (engl. gas-diffusion-layer) aufgepresst. Eine GDL besteht aus einem kohlenstoffbeschichteten Vlies und stellt so zusätzlich einen elektrisch leitenden Kontakt zu den Elektroden dar.

## 3.4 Thermodynamik der DMFC

### 3.4.1 Leerlaufbetrieb

Um eine Brennstoffzelle zu beschreiben, können mehrere Kennzahlen angegeben werden. Für den Fall, dass die gesamte Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  in elektrische Energie umgewandelt wird, kann die Heizwertspannung berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Standardbedingungen ( $T^0=298,15$  K,  $p^0=1012$  mbar) lässt sich mit Gleichung 3.4 die Heizwertspannung  $E_H^0$  berechnen (11). Wobei  $z$  die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen entspricht und  $F$  für die Faraday-Konstante (96485,33 C/mol) steht.

$$\frac{\Delta H_R^0}{z * F} = -E_H^0 \quad (3.4)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist eine vollständige Umwandlung einer Energieform in eine andere Energieform nicht möglich. Somit kann nach Gibbs die freie Energie  $\Delta G_R$  berechnet werden, da  $\Delta S$  (Entropieänderung) entweder positiv oder negativ sein kann (12). Diese wird je nach Vorzeichen zu- oder abgeführt.

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T * \Delta S \quad (3.5)$$

Daraus lässt sich für die maximale elektromotorische Kraft die reversible Zellspannung  $E^0$  berechnen (12).

$$\frac{\Delta G_R^0}{z * F} = -E^0 \quad (3.6)$$

Aus der Brennstoffzelle kann also nur maximal die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R^0$  als elektrische Arbeit genutzt werden. Aus Gleichung 3.4 und 3.6 kann der Wirkungsgrad  $\eta$  der thermodynamischen Umsetzung abgeleitet werden (12).

$$\eta_{max} = \frac{E^0}{E_H^0} = \frac{\Delta G_R^0}{\Delta H_R^0} \quad (3.7)$$

Ausgehend von der Reaktionsenthalpie wird allgemein unterschieden zwischen Brennwert und Heizwert. Der Brennwert wird angewandt, wenn das Reaktionsprodukt Wasser flüssig vorliegt; der Heizwert, wenn das Wasser gasförmig vorliegt. In dieser Arbeit wurden Berechnungen auf den Heizwert der Reaktion bezogen.

	Reaktionsenthalpie (Brennwert)/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Reaktionsenthalpie (Heizwert)/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OH} + 1,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-726,4	-638,5

Tabelle 3-1: Reaktionsenthalpie der DMFC Reaktion (12)

Eingesetzt in Gleichung 3.4 ergeben die oberen Werte der Tabelle 3-1 die Zellspannungen:

	Brennwertspannung E (Brennwert)/V	Heizwertspannung E (Heizwert)/V
Zellspannung	1,25	1,10

Tabelle 3-2: Brennwert- und Heizwertspannung der DMFC Reaktion (12)

### 3.4.2 Lastbetrieb

Während des Lastbetriebs wird eine Stromstärke als Verbraucher angelegt. Die Abhängigkeit der Spannung  $U$  von der Stromstärke  $I$  kann in einer UI-Kennlinie abgebildet werden. In Abbildung 3.4.1 ist die Abhängigkeit der Zellspannung von der Stromstärke schematisch abgebildet. Oft wird die Stromdichte  $j/A \cdot \text{cm}^{-2}$  als Abszisse aufgetragen, um die Stromstärke auf eine Zellfläche zu normieren.

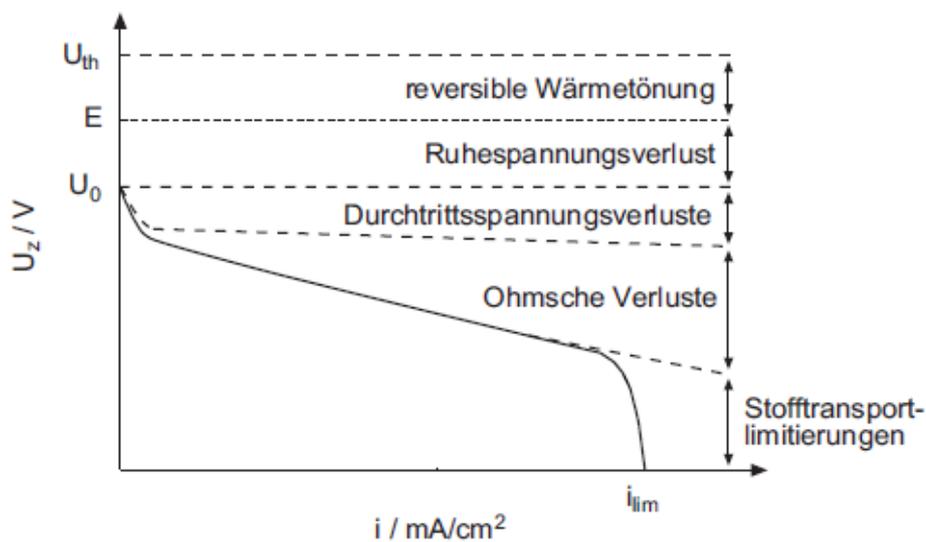


Abbildung 3.4.1: Spannungsverluste während des Lastbetriebs (14 S. 30)

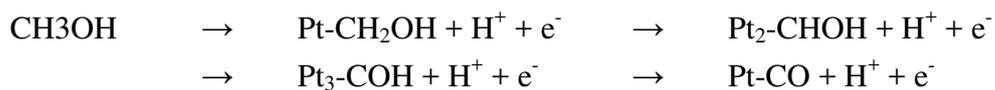
Während die Stromdichte steigt, nehmen die Spannungsverluste zu, welche in bestimmten Bereichen überwiegen. Wäre es möglich, die gesamte Reaktionsenthalpie der Reaktion vollständig in elektrische Arbeit umzuwandeln, würde die thermoneutrale Zellspannung  $U_{th}$  vorherrschen. Jedoch kann, wie in 3.4.1 beschrieben, nur die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R^0$  genutzt werden, um sie in elektrische Energie umzuwandeln. Demnach ist die maximale theoretische Zellspannung, die anliegen kann, die reversible Zellspannung  $E$ . Da jedoch Ruhespannungsverluste auftreten, liegt die auftretende Zellspannung bei ca. 0,7 Volt (V). Diese wird allgemein als offene Klemmspannung  $U_0$  bezeichnet. Danach treten weitere Verluste während des Lastbetriebs auf, wie z.B. die Durchtrittsspannungsverluste und die Ohmschen Verluste, welche in verschiedenen Bereichen überwiegen.

## 3.5 Mechanismus

### 3.5.1 Methanoxidation

Die Reaktion der Oxidation von Methanol zu Kohlenstoffdioxid verläuft katalytisch über mehrere Teilschritte. Der detaillierte Mechanismus wird seit mehreren Jahrzehnten erforscht. Allgemein verläuft die Oxidation zu Kohlenstoffdioxid in Schritten (15). Zuerst wird Methanol dehydrogenisiert und somit als Kohlenstoffmonoxid stabil adsorbiert. Mit Hilfe des ebenfalls dehydrogenisierten Wassers, welches als adsorbiertes Hydroxid vorliegt, reagiert Kohlenstoffmonoxid (CO) zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>).

Dehydrogenierung des Methanols:

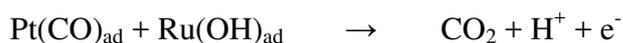


Um nun das Wasser zu dehydrogenisieren, kann Platin genutzt werden, jedoch zeigen Platin-Rutheniumlegierungen die besten Ergebnisse (15) (13). Sie setzen das Potential der Oxidation herab und reagieren zusammen über einen Langmuir-Hinshelwoodmechanismus zu Kohlenstoffdioxid (15). Somit verläuft die Oxidation von Methanol leichter als ohne den Rutheniumzusatz (11).

Dehydrogenierung des Wassers:



Reaktion des adsorbierten CO mit dem adsorbierten OH:



### 3.5.2 Sauerstoffreduktion

In der Literatur werden zwei Mechanismen diskutiert, eine vier-Elektronen-Reduktion direkt zu Wasser und eine zwei-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff zu Peroxid (13).

vier-Elektronen-Reduktion:



Zwei-Elektronen-Reduktion:



Anschließende Reduktion zu Wasser:



Da Methanol jedoch von der Anode zur Kathode durch die Membran wandern/permeieren kann (s. Abb. 3.3.1), kommt es neben der Sauerstoffreduktion auch zu einer Oxidation von Methanol. Dies hat eine sogenannte Vergiftung des Katalysators zur Folge, da es zu einer stabilen Adsorption von Kohlenstoffmonoxid kommt und somit mögliche aktive Zentren des Katalysators inaktiv werden (16) (17). Außerdem bildet sich ein Mischpotential aus. Die Methanolpermeation hat einen Spannungsabfall von ca. 200 mV zur Folge (13). Daher sind Bestrebungen, methanolundurchlässige Membranen zu entwickeln, groß. Veränderungen der Nafion-Membran und die Entwicklung von Protonen-Austauscher-Membranen sind aktueller Stand der Forschung (17) (18).

### 3.6 Katalysatoren für die Kathode

Das Problem der Permeation lässt sich nicht allein durch die Entwicklung neuer Membranen für die DMFC lösen. Ein anderer Weg sind, für die Sauerstoffreduktion aktive, neue Katalysatoren, welche zusätzlich inaktiv für die Methanol-Oxidation sind (13) (17) (16).

Stand der Technik ist derzeit auf Kohlenstoffnanopartikel geträgertes Platin, was verschiedene Vorteile bringt (19). Zum einen wird die Platinmenge reduziert, was die Zellkosten erheblich mindert, zum anderen erhöht die große Oberfläche der Partikel die Zelleistung. Diese Partikel erreichen im Betrieb bei einer Belegung von  $1 - 2,5 \text{ mg/cm}^2$  und  $400 \text{ mV}$ , Stromdichten von  $100 - 300 \text{ mA/cm}^2$  (20). Das entspricht einer Leistungsdichte von ca.  $40$  bis  $120 \text{ mW/cm}^2$ .

Weitere Katalysatoren, die aktuell erforscht werden, sind sogenannte Core-Shell-Katalysatoren. Sie bestehen aus zwei verschiedenen Metallen, das katalytisch nicht aktive Metall (z.B. Kupfer) befindet sich im Kern, wohingegen sich das katalytisch aktive Metall (z.B. Platin) in der Schale befindet. Dies ermöglicht eine Verringerung des Platins und eine Steigerung der katalytischen Aktivität der Platinschale. Aktuelle Literatur beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung dieser Core-Shell-Katalysatoren (21). Die katalytisch inaktiven Metalle werden entweder durch einen elektrochemischen Prozess oder mit Hilfe einer Mineralsäure herausgelöst. Dies bewirkt eine Veränderung der Struktur, die äußerste Atomlage besteht nun hauptsächlich aus Platin. Aufgrund einer geringen Gitterkonstante im Kern verkürzen sich die Platin-Platin-Bindungen in der Hülle. Dadurch erfolgt eine Erhöhung der ORR-Leistung in Bezug auf die Platinmasse (20).

Andere Katalysatoren sind die Legierungskatalysatoren, sie bestehen aus Kohlenstoffnanopartikeln auf denen Platin-Legierungspartikel aufgetragen sind. Diese besitzen keine Kern-Schalen-Struktur. Es hat sich gezeigt, dass eine Legierung aus Platin und Nickel oder Silber die elektrokatalytische Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion verbessert (16). Weitere eingesetzte Übergangsmetalle sind Kupfer, Kobalt und Zinn. Ein anderes Forschungsgebiet der Katalysatorentwicklung beschäftigt sich mit der Optimierung von platinfreien Katalysatoren (22) (13). Hier werden Übergangsmetalle bzw. ihre Sulfide, Oxide sowie organische Makrozyklen eingesetzt. Diese sind jedoch schlechter in Bezug auf die ORR als platinbasierte Katalysatoren und bei höheren Potentialen instabil (22). Aber es hat sich gezeigt, dass die Übergangsmetall-Makrozyklen eine höhere Inaktivität gegenüber der Methanol-Oxidation besitzen als Platin basierte Katalysatoren (13).

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 MEA Herstellung

Eine MEA kann generell auf zwei verschiedene Arten hergestellt werden. Es gibt das „Catalyst-Coated-Membrane“ Verfahren (engl. CCM) und das „Gas-Diffusion-Electrode“ Verfahren (engl. GDE). Das CCM-Verfahren enthält das Decal-Verfahren und die Direktbeschichtung einer Membran, was jedoch aufgrund von Quellung der Membran schwierig ist. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit dem GDE- und Decal-Verfahren. Des Weiteren wird im Verlauf dieser Arbeit das Decal-Verfahren als CCM-Verfahren bezeichnet.

Beide Verfahren erfolgen in vier Schritten, wobei viele Schritte identisch ablaufen. Am Beispiel des CCM-Verfahrens werden die Schritte erläutert: Der erste Schritt ist das Aufbringen der Katalysator-Ionomer-Paste (s. 3.3) auf eine Teflonfolie. Die genaue Technik des Aufbringens wird im nächsten Abschnitt detailliert erklärt. Der zweite Schritt enthält die Trocknung der beschichteten Folie bis zur Massenkonstanz. Die Trocknung erfolgt in einem Trockenschrank bei  $< 100\text{mbar}$  und  $50^\circ\text{C}$  Temperatur. Nach Massenkonstanz des Kathoden-Katalysators werden die Elektroden, eine Standard-Anode und der Kathoden-Katalysator im dritten Schritt jeweils auf eine Seite der Nafion-Membran aufgepresst. Hier wird die Katalysatorschicht auf die Membran gelegt und deckungsgleich mit der gegenüberliegenden Elektrode ausgerichtet. Die einzelnen Komponenten liegen übereinander gestapelt auf einer Metallplatte, auf die eine weitere Metallplatte gelegt wird. Die Metallplatten kommen für zehn Minuten druckfrei in eine Presse, die auf  $130^\circ\text{C}$  temperiert ist. Nach zehn Minuten Aufheizen der Metallplatten werden diese drei Minuten mit einer Kraft von  $8,8\text{ kN}$  ( $\text{kN} = \text{kilo Newton}$ ) zusammengedrückt, was bei einer aktiven Zellfläche von  $17,64\text{ cm}^2$   $0,5\text{ kN/cm}^2$  entspricht. Nach den drei Minuten werden die Platten auf Raumtemperatur abgekühlt. Dazu werden diese in eine weitere mit Wasser gekühlte Presse gelegt. Dieser Schritt verhindert eine eventuelle Wölbung der Membran. Die verwendeten Anoden sind Standard-Anoden, hergestellt vom Forschungszentrum Jülich mit Katalysator von Johnson Matthey. Sie bestehen aus einer GDL, auf die eine Katalysatorschicht aufgetragen worden ist. Der Druckprozess wird im vierten Schritt wiederholt, um auch eine GDL auf die Kathode aufzupressen. Dazu wird die Kohlenstoffseite der GDL deckungsgleich auf den Kathoden-Katalysator aufgelegt. Danach ist die MEA vollständig und kann verwendet werden, oder zur Lagerung in eine Schlauchfolie eingeschweißt werden.

Das GDE-Verfahren verläuft analog zu dem CCM-Verfahren, nur wird im ersten Schritt der Katalysator direkt auf eine GDL aufgetragen. Dadurch entfällt der vierte Schritt.

Da die zu testenden Katalysatoren CAN dots 880 und 138 flüssig waren und nur wenige Milliliter zur Verfügung standen, würde eine daraus hergestellte Katalysator-Ionomer-Paste zu viel des Katalysators verbrauchen. Sie wurden daher mit Hilfe von unterschiedlichen Verfahren direkt auf eine Oberfläche aufgetragen. Für CAN dots 880 wird eine spezielle Trägerschicht hergestellt, da dieser nicht auf Kohlenstoffnanopartikel geträgert ist (23). Auf diese Trägerschicht kann eine Menge des Test-Katalysators mit Hilfe einer Pipette aufgetropft werden. Nach dem Auftropfen des Katalysators kann wie im vorigen Abschnitt erklärt, eine MEA nach dem CCM- oder GDE-Verfahren hergestellt werden. Der andere Herstellungsprozess mit CAN dots 138 wird später beschrieben.

Um eine Trägerpaste für CAN dots 880 herzustellen, werden bestimmte Inhaltsstoffe in der Spritze abgewogen und durchmischt, um sie anschließend mit Hilfe eines Rakels auf die Folie oder das Vlies aufzubringen. Das Herstellen der Trägerpaste erfolgt in mehreren Schritten. Zuerst wird eine bestimmte Menge Kohlenstoff abgewogen, zu der eine bestimmte Menge Wasser dazu kommt. Danach wird ein bestimmtes Volumen eines Propanol-Gemischs dazugegeben. Als nächster Schritt wird eine bestimmte Masse des Ionomers Nafion (Feststoffgehalt: 15,78 %) abgewogen und mit Hilfe eines Ultraschallfingers durchmischt. Das Programm wird zwei Minuten und 30 Sekunden auf 20 % der maximalen Leistung gestellt. Nach dem Durchmischen wird eine bestimmte Menge Natriumdodecylsulfat (engl. SDS) und Heptanol dazugegeben. Der nächste Schritt ist das drei minütige Homogenisieren mit Hilfe eines Ultra-Turrax® (eingetragene Marke der Firma IKA). Danach ist die Paste vollständig und kann in einen Rakel gegeben werden, um zu beschichten. Das Herstellen einer Trägerpaste ist dem Herstellen einer Katalysator-Ionomer-Paste nachempfunden. Anstatt des Kohlenstoffs wird direkt der Katalysator eingewogen, die nächsten Schritte sind, ausgenommen des letzten Schrittes, analog. Alle Kathoden, die mit kommerziellem Katalysator beschichtet sind, werden nach diesem Verfahren hergestellt. Das Hinzugeben des SDSs und des Heptanols entfällt. Um den Einfluss der Menge des Kohlenstoffs auf die Spannung und Verhalten der MEA zu ermitteln, wurden verschiedene Kohlenstoff- zu Platin-Nickel-Verhältnisse (C:PtNi) der Elektroden hergestellt. Die genauen Einwaagen der Trägerpasten und anderer hergestellten Kathoden sind im Anhang A zu finden. Die im Anhang A aufgeführten Tabellen enthalten Buchstaben von A bis F, welche jeweils für die erste bis letzte hergestellte Elektrode aus einem Herstellungsprozess stehen. Aus einem Herstellungsprozess mit Hilfe eines Rakeltischs (wird im nächsten Abschnitt erklärt) entstehen immer sechs oder drei Elektroden. Bei der Herstellung einer Trägerpaste, wurden neben dem C:PtNi-Verhältnis auch die Nafion- zu Kohlenstoffbelegung (Naf:C-Verhältnis) variiert. Die Einflüsse der Zusammensetzung der Elektrode auf die Spannung werden in Kapitel 5.3 untersucht.

Um eine Katalysatorschicht oder Trägerpaste mit Hilfe einer speziellen Technik (s. S. 19) über das CCM-Verfahrens herzustellen, wird eine Katalysator-Ionomer-Paste oder eine Trägerpaste hergestellt, welche in einen Rakel mit Hilfe einer Spritze überführt wird. Das Rakel befindet sich auf einer Bahn aus glasfaserverstärktem Teflon, welche auf einem Vakuum-Tisch liegt. Dieser Tisch zieht zum einen die Teflonfolie an und soll zum anderen das Rakel mit einer konstanten Geschwindigkeit über die Folie ziehen. Es entsteht eine möglichst ebene Bahn aus der Katalysator-Ionomer-Paste/Trägerpaste. Um die Menge an Paste zu variieren, die auf der Bahn aufgebracht wird, wird eine Klebefolie auf die Teflonfolie geklebt. Darin sind viereckige Löcher mit den Maßen 4,2cm\*4,2cm eingestanz, die nach der Beschichtung mit dem Rakel Katalysator-Ionomer-Paste oder Trägerpaste enthalten. Es gibt verschiedene Dicken der Klebefolie bzw. Rakel, die verschiedene Spalte besitzen. Die Unterschiede zu dem GDE-Verfahren sind bei der Erzeugung einer Katalysatorschicht oder Trägerpastenschicht zum einen das verwendete Material und zum anderen der verwendete Beschichtungstisch. Das verwendete Material ist nicht wie bei dem CCM-Verfahren Teflon, sondern ein mit Kohlenstoff beschichtetes Vlies. Dieses wird auf einem Tisch mit Klebestreifen fixiert, welcher auch ein Rakel über das Vlies zieht, jedoch kein Vakuum zieht.

Eine weitere Beschichtungsart ist speziell für CAN dots 138 entwickelt worden. Hierzu wird ein viereckiges Stück Teflon ausgeschnitten und in eine Art Presse gelegt. Die Presse besteht aus zwei Metallplatten, welche über eine Vorrichtung an der unteren Platte zusammengedrückt werden können. Die obere Metallplatte besitzt ein viereckiges Loch, welches die Maße 4,2cm\*4,2cm hat. Zusätzlich wird eine Silikondichtung unter die Platten gelegt, die ebenfalls ein viereckiges Loch von 4,2cm\*4,2cm besitzt. So kann die Katalysator-Ionomer-Paste in die Aussparung mit Hilfe einer Spritze überführt werden. Aufgrund der Dichtung und des Drucks bleibt die Paste ausschließlich in der Aussparung und das Lösemittel kann verdampfen. Um die Massendifferenz zu ermitteln, wird die Teflonfolie vor der Beschichtung und nach der Beschichtung gewogen. Anders als bei CAN dots 880 wird bei CAN dots 138 auf eine Trägerpaste verzichtet, da nach Angabe des CAN der Katalysator CAN dots 138 bereits auf Kohlenstoffnanopartikel geträgert worden ist (23). Bei der Herstellung dieser Katalysator-Ionomer-Paste wird erst CAN dots 138 mit Hilfe einer Pipette in eine Spritze überführt und danach eine bestimmte Masse Nafion dazugegeben. Danach wird die Paste wie zuvor erwähnt erst mit dem Ultraschallfinger, danach mit Hilfe des Ultraturax homogenisiert.

Um den Nickelanteil einer Elektrode herauszulösen wird bei einem Auswaschprozess die Elektrode 24 Stunden bei 70°C in einem Bad aus zwei molarer Schwefelsäure behandelt. Zusätzlich wird das Bad mit Hilfe eines Magnetrührers durchgemischt. Nach dem Auswaschprozess wird die Elektrode 24 Stunden bei 70 °C mit destilliertem Wasser behandelt und anschließend nach Trocknung gewogen.

Für die Ermittlung der Massen der verschiedenen Belegungen gibt es unterschiedliche Verfahren. Beim GDE-Verfahren werden die ausgeschnittenen Vliese vor und nach Beschichtung gewogen. Beim CCM-Verfahren wird das bereits beschichtete Teflon ausgeschnitten und gewogen. Nach dem Pressen auf die Membran wird erneut gewogen. So erhält man den Übertrag der Beschichtung auf die Membran und kann die Mas-sendifferenz bestimmen:

$$B = \frac{\Delta m_{\text{Teflon}}}{A} = \frac{m_{\text{nach Beschichtung}} - m_{\text{nach Pressen}}}{17,64 \text{ cm}^2} \quad (4.1)$$

Um die Belegung der einzelnen Bestandteile der Beschichtung zu bestimmen, wird die ermittelte Belegung  $B$  aus Gleichung 4.1 mit dem Verhältnis der Masse der gesuchten Komponente (Einwaage der gesuchten Komponente) zu der gesamten Masse (gesamte Masse der Einwaage) multipliziert.

$$B_x = B * \frac{m_x}{m_{\text{ges}}} \quad (4.2)$$

Alle hergestellten MEAs sind mit ihren jeweiligen Zusammensetzungen im Anhang (Anhang B) aufgeführt. Zur Übersicht wurde jeder MEA eine Nummer und eine Farbe in Abbildungen gegeben. Des Weiteren ist in Anhang A und B die Platinbelegung in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  angegeben, welche eine Vergleichbarkeit zwischen mit verschiedenen Katalysatoren hergestellten MEAs ermöglichen soll. Sie wird, wenn nicht anders angegeben, in Abbildungen zum Vergleich der Katalysatoren verwendet.

Die verwendeten Materialien für die MEA-Kathodenherstellung nach dem CCM-/GDE-Verfahren sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Komponente	Material	Hersteller
Anodenvlies	H2315 I6	Freudenberg
Anodenkatalysator	HiSpec 12100 (3,1-3,3 mg (Pt-Ru)/cm <sup>2</sup> )	Johnson Matthey
Kathodenvlies	H2315 CX312	Freudenberg
Teflonfolie	glasfaserverstärktes Teflon	RTC Chemikalien
Klebefolie	Ultron	Minitron Elektron GmbH
Membran	Nafion 115	Ion Power

Tabelle 4-1: Verwendete Komponenten für die MEA-Herstellung

Katalysator	Pt%	Ni%	Gew.- %(Pt+Ni)	c/mg*ml <sup>-1</sup>	Träger	Lösemittel	Hersteller
CAN dots 880	85	15	70	3	/	2-Propanol	CAN
CAN dots 138	85	15	17,65	6	Vulkan XC 72	Toluol	CAN
Katalysator	m <sub>Pt</sub> %	m <sub>Ru</sub> %	Gew. %(Kat)	c/mg*ml <sup>-1</sup>	Träger	Lösemittel	Hersteller
HiSPEC 12100	48	24	/	/	AC01	/	Johnson Matthey
HiSPEC 13100	72	/	/	/	AC01	/	Johnson Matthey

Tabelle 4-2: Verwendete Katalysatoren für die Kathode

Die in Tabelle 4-2 aufgeführten Daten dienen der Übersicht der verschiedenen Katalysatoren. Der Anteil Pt% bezieht sich auf den Platinanteil der Katalysatorpartikel, der Anteil Ni% auf den Nickelanteil der Katalysatorpartikel. Insgesamt beträgt das Gewichtsprozent (Gew.-%, Pt+Ni) des Katalysators CAN dots 880 70 Prozent. Der Organikanteil, welcher die Partikel von CAN dots 880 stabilisieren soll, beträgt 30 Gewichtsprozent. Für CAN dots 138 beträgt das Gewichtsprozent des Katalysators 17,64 % (Pt: 15 %, Ni: 2,65 %), die restlichen Gewichtsprozent nimmt der Träger (Vulcan

XC-72, Kohlenstoffnanopartikel) ein. CAN dots 138 enthält kein Organikanteil. Die Konzentration in mg/ml bezieht sich auf das Verhältnis des gesamten Katalysators zu dem Lösemittel. Der Massenanteil ( $m_{Pt}$  %,  $m_{Ru}$  %) gibt das Verhältnis des Platinanteils/Rutheniumanteils zu der gesamten Katalysatormasse der kommerziellen Katalysatoren an. Der Träger gibt an, auf welchem Material die Katalysatorpartikel aufgetragen sind. Die hier verwendeten Träger sind unterschiedliche Arten von Kohlenstoffnanopartikel. Die Daten der CAN dots Serie sind aus einer Mitteilung des Hamburger Centrums für Nanotechnologie entnommen (23), die Daten der kommerziellen Katalysatoren von Johnson Matthey sind den Daten auf der offiziellen Internet-Plattform entnommen (24).

## 4.2 Aufbau und Betrieb der Teststände

Eine MEA kann in einem Teststand betrieben und damit charakterisiert werden. Dort können verschiedene Parameter variiert werden: der anodische Methanolvolumenstrom, der kathodische Luftvolumenstrom, die Temperatur der Zelle, die Stromstärke und Methanolkonzentration.

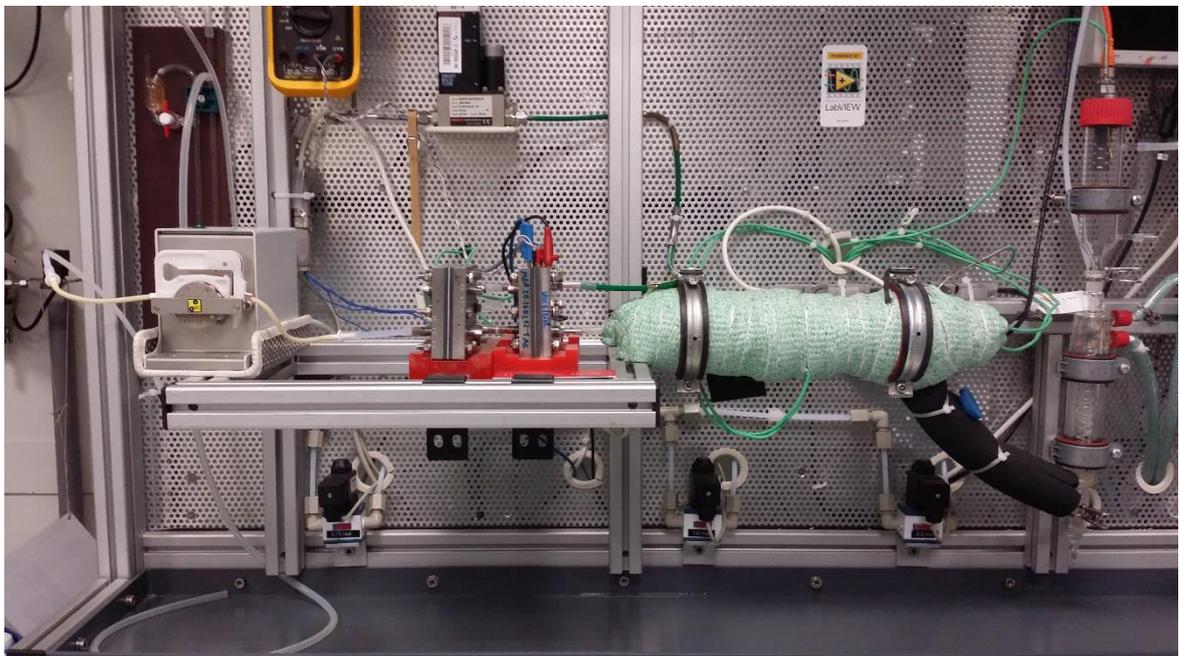


Abbildung 4.2.1: Aufbau Teststand

In Abbildung 4.2.1 ist ein kompletter Teststand abgebildet. Von links nach rechts werden nun die wichtigsten Komponenten und ihre Funktionen erklärt. Eine Methanollö-

sung wird von einem Tank (hinter dem Teststand) zu einer Vorheizzelle gepumpt. Insgesamt befinden sich hinter dem Teststand drei verschiedene Tanks mit 0,5 mol/l, 0,75 mol/l und 1,0 mol/l einer Methanollösung, die nicht temperiert sind. Eine Rotor-Schlauchpumpe pumpt je nach Vorgabe Methanol von einem bestimmten Tank in die Vorheizzelle. Die erwärmte Methanollösung wird nach der Vorheizzelle zu der Anodenseite der ebenfalls beheizten Brennstoffzelle gepumpt. Dort reagiert ein Teil der Methanollösung, der nicht reagierte Teil und das entstandene Produkt Kohlenstoffdioxid fließen über einen Ablauf hinaus. An der Kathodenseite wird Luft bei Raumtemperatur eingespeist. Der nicht für die chemische Reaktion reagierte Luftsauerstoff kann am Ausgang der Brennstoffzelle zusammen mit dem entstandenen Wasser und permeierten Wasser austreten. Die mit Wasser beladene Luft gelangt erst in eine Verdampfungskammer und wird dort auf 130°C erwärmt, danach in eine Feuchtemesskammer, wo ihre relative Feuchte gemessen wird. Aus der Information kann die Menge des Wassers an der Kathodenseite berechnen werden. Danach gelangt die beladene Luft zu einem Kondensator, in dem das Wasser auskondensiert wird. Da durch das permeierte Methanol (vgl. 3.2 und 3.5.2) auch an der Kathode Kohlenstoffdioxid entsteht, wird dieses nach dem Kondensator mit Hilfe eines Sensors gemessen. Daraus kann geschlossen werden, wie viel Methanol über die Membran permeiert und oxidiert worden ist.

### 4.3 Betriebsweisen der MEA

Während des Betriebs einer MEA können verschiedene Messungen zur Charakterisierung einer MEA vorgenommen werden. Dazu kann zum Beispiel eine UI-Kennlinie aufgenommen werden.

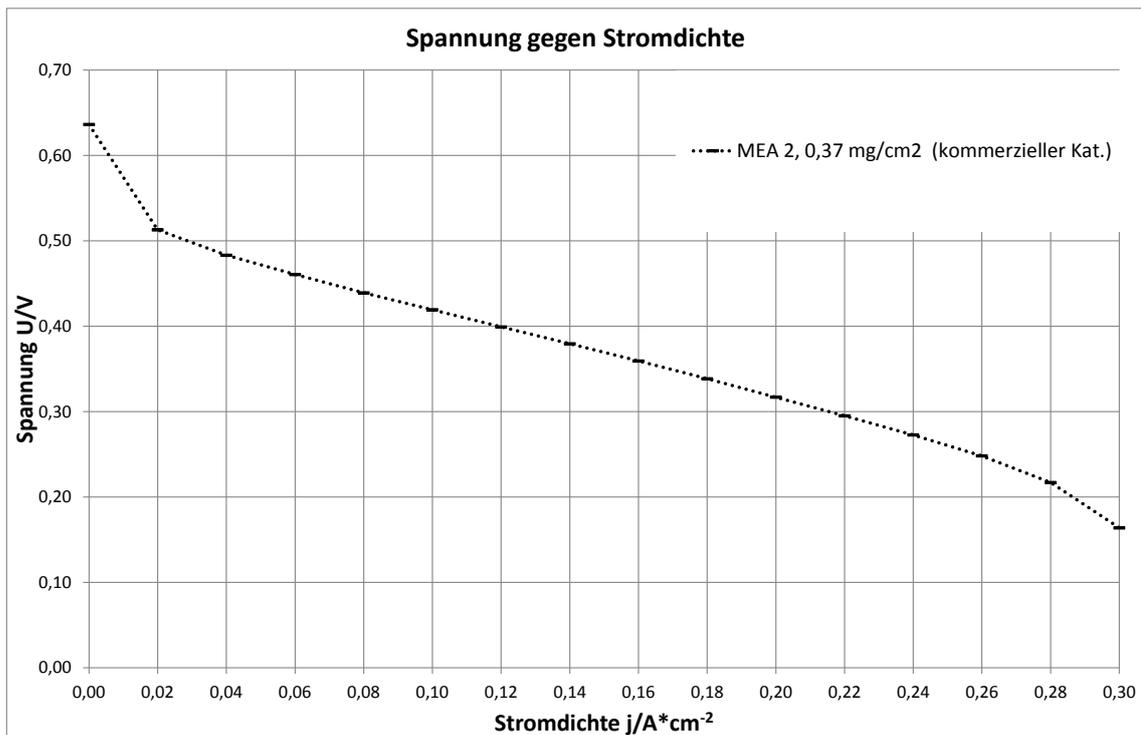


Abbildung 4.3.1: Beispiel einer UI-Kennlinie

Auf der Ordinate ist die gemessene Spannung  $U$  in Volt aufgetragen und auf der Abszisse die angelegte Stromdichte  $j$  in Ampere durch Quadratzentimeter. Die Fläche ist die der aktiven Zellfläche von  $17,64 \text{ cm}^2$  ( $4,2\text{cm}\cdot 4,2\text{cm}$ , s. 4.1). Anhand der Abbildung lässt sich nun die Zellspannung einer MEA in Abhängigkeit der Stromdichte ablesen. Somit können in einer Grafik bei gleichen Betriebsbedingungen mehrere MEAs verglichen und charakterisiert werden. Um generell Teststände zu betreiben und Betriebsp Parameter vorzugeben, werden vorher Messprogramme erstellt. Für die Aufnahme mehrerer UI-Kennlinien wurde ein Messprogramm erstellt, welches alle MEAs zuerst durchlaufen (s. Anhang B, Kennlinienentwicklungsprogramm). Das Messprogramm beginnt mit einem Einfahrprozess, dazu wird die MEA 60 Minuten stromlos betrieben. Danach wird die erste Kennlinie aufgenommen. Eine Kennlinie beginnt bei einer Stromdichte von  $0,0 \text{ A}/\text{cm}^2$  und hält diesen Messpunkt drei Minuten lang, bis sie zum nächsten Messpunkt springt. In  $0,02 \text{ A}/\text{cm}^2$ -Schritten wird die MEA von  $0,0 \text{ A}/\text{cm}^2$  bis  $0,3 \text{ A}/\text{cm}^2$

betrieben. Während dieser Schritte wird alle zehn Sekunden die aktuelle Zellspannung aufgenommen. Falls die Zellspannung unter 0,1 V fällt, wird die Kennlinie abgebrochen und zum nächsten Messpunkt gesprungen. Nach einer aufgenommenen Kennlinie, oder einem Sprung bei nicht ausreichender Spannung, wird die MEA wieder stromlos betrieben. In einem Kennlinienentwicklungsprogramm werden insgesamt 15 Kennlinien aufgenommen. Während einer Kennlinie bleiben alle Betriebsparameter konstant, bis auf die angelegte Stromdichte. Nach Erstellung der 15 Kennlinien wird die Spannung bei gleicher Stromdichte und unterschiedlichem Luftvolumenstrom aufgenommen. Um die ermittelten Daten auszuwerten, wurde ein Excel-Makro erstellt, welches den Mittelwert der Spannungen in jeweils einem Messpunkt ermittelt. Diese Messwerte der Kennlinie können in ein UI-Diagramm eingefügt werden, um sie mit Messwerten anderer MEAs zu vergleichen. Zusätzlich kann ein Kennlinienentwicklungsdiagramm erstellt werden. Dazu wird jeweils die Spannung bei bestimmter Stromstärke (z.B.  $0,1 \text{ A/cm}^2$ ) von allen 15 Kennlinien in das Diagramm eingetragen. Auf der Ordinate befindet sich die Spannung und auf der Abszisse die Nummer der Kennlinie von eins bis 15. Das Diagramm zeigt wie schnell sich die Spannung mit jeder neuen Kennlinie erhöht. Während der Aufnahme einer Kennlinie beträgt der anodische Volumenstrom  $0,22 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$  und der kathodische Volumenstrom  $0,0369 \text{ l/min}\cdot\text{cm}^2$ , diese Betriebsparameter werden in den nachfolgenden Abbildungen nicht mehr angegeben.

Da das entstandene Kohlenstoffdioxid längere Zeit benötigt, um erfasst zu werden, müssen die einzelnen Messpunkte länger gehalten werden, um vergleichbare Informationen über die Permeation zu erhalten. Daher wird zur Erfassung des durch Permeation entstandenen Kohlenstoffdioxids in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms ein neues Messprogramm verwendet (Anhang B). Das Permeationsmessprogramm beginnt wie das Kennlinienentwicklungsprogramm mit einer 60 minütigen Einfahrprozedur, danach werden drei Kennlinien gefahren. Jetzt beginnt die Variation des Luftvolumenstroms bei konstanten Parametern für jeweils 30 Minuten. Die Variation des Luftvolumenstroms beginnt bei  $0,02 \text{ l/min}\cdot\text{cm}^2$  und wird in unregelmäßigen Sprüngen auf  $0,003 \text{ l/min}\cdot\text{cm}^2$  verringert. Die Variation wird bei 0,75 mol/l, 0,5 mol/l und 1,0 mol/l durchgeführt, welche insgesamt dreimal mit dazwischen liegender Kennlinienaufnahme gefahren werden. Zur Auswertung kann dann ein Permeationsdiagramm erstellt werden. Es gibt Aufschluss über die Permeation von MEAs bei Variation des Luftvolumenstroms und sagt aus, wie viel Strom aus dem Methanol theoretisch nicht genutzt werden konnte. Da das permeierte Methanol nicht an der Anode, sondern an der Kathode reagiert ist. Bei gleichen Betriebsparametern und gleichen MEAs, ausgenommen der Kathode, sollte die Methanolpermeation bei charakterisierten MEAs vergleichbar sein. Somit gibt die (Methanol-) Permeationsstromdichte an, wie stark die katalytische Wirkung der Kathode gegenüber der Methanol-Oxidation ist. Was bedeutet, je höher die Permeationsstromdichte ist, desto höher ist katalytische Wirkung bezüglich der Oxida-

tion von Methanol. In den nachfolgenden Diagrammen werden Permeationskennlinien nur bei 0,75 mol/l verglichen, bei einer Erhöhung der Konzentration erhöht sich die Permeationsstromdichte, bei Erniedrigung fällt diese (Anhang B, Einfluss Konzentration auf Permeationsstromdichte).

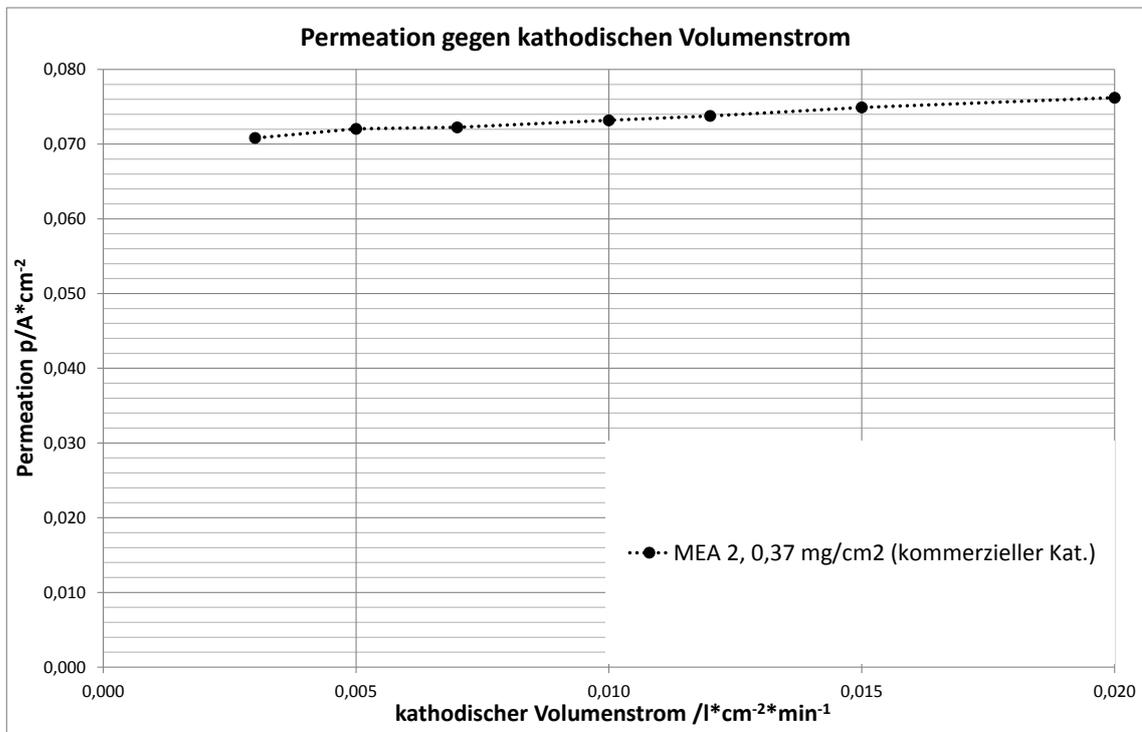


Abbildung 4.3.2: Beispiel eines Permeationsdiagramms bei  $0,06 \text{ A/cm}^2$  und  $0,75 \text{ mol/l}$

Um die Alterung während des Betriebs zu ermitteln, wurde ein Messprogramm geschrieben, welches die MEAs für längere Zeit betreibt. Ein Zyklus des Langzeitmessprogramms ist in Anhang B enthalten. Dieser Zyklus besteht aus einer Einfahrprozedur, einer Kennlinie mit verringertem Luftvolumenstrom, 30 minütige Lastbetriebe bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und einer erneuten Kennlinie bei hohem Luftvolumenstrom. Außerdem wird das Verhalten der MEA nach dem Zyklus längere Zeit ohne Last und ohne Medienzufuhr an Anode wie Kathode ermittelt.

## 4.4 Fehlerdiskussion

Zur Ermittlung des Einflusses über mögliche Abweichungen der eingestellten Betriebsparameter wurde ein Testmessprogramm erstellt (Anhang B, Messprogramm zur Fehlerbestimmung). Anhand der aufgenommenen Messwerte kann ein geringer Einfluss des anodischen wie kathodischen Volumenstroms festgestellt werden (vgl. Anhang B, Tabelle). Die Änderungen belaufen sich im 0,1 %-Bereich und sind somit vernachlässigbar. Der Einfluss einer Schwankung der Stromdichte  $j$  auf die Spannung ist wie zu erwarten stark, kleine Schwankungen verursachen große Sprünge. In der entsprechenden Abbildung (Anhang B, Abbildungen der Fehlerdiskussion) beträgt die Steigung der Spannung als Funktion der Stromdichte  $0,927 \text{ V} \cdot \text{cm}^2/\text{A}$ . Da das Lastgerät eine maximale Genauigkeit der Stromstärke von insgesamt 0,3% besitzt, beträgt der Fehler bei der höchsten angelegten Last von  $0,3 \text{ A/cm}^2 \pm 0,001 \text{ A/cm}^2$  im linearen Bereich einer Kennlinie. Multipliziert mit der Steigung von  $0,927 \text{ V} \cdot \text{cm}^2/\text{A}$  ergibt das einen Fehler von  $\pm 0,001 \text{ V}$ . Auch eine Schwankung der Konzentration ( $c_{\text{MeOH}}$ ) der Methanol-Wassermischung übt einen Einfluss auf die Spannung aus. In Anhang B (Abbildungen der Fehlerdiskussion) ist die Spannung als Funktion der Methanolkonzentration aufgetragen, die Steigung der Funktion beträgt  $0,0318 \text{ V} \cdot \text{l/mol}$ . Die Genauigkeit der Methanolkonzentration kann nur auf  $\pm 0,05 \text{ mol/l}$  bestimmt werden, vorgegeben durch das eingesetzte Refraktometer. Damit beträgt der Fehler durch die mögliche Schwankung der Methanoldmischung  $\pm 0,002 \text{ V}$ . Ein weiterer einstellbarer Parameter ist die Temperatur ( $T$ ), welche im Anhang (Anhang B, Abbildungen der Fehlerdiskussion) mit der Spannung gegeneinander aufgetragen ist. Aufgrund der Geräteeigenschaften des Kalibriergeräts kann die Temperatur bis zu  $\pm 1 \text{ K}$  abweichen, was mit einer Steigung von  $0,005 \text{ V/K}$  einen Fehler von  $\pm 0,005 \text{ V}$  ergibt.

Größe	Genauigkeit	Einfluss	Fehler
T	$\pm 1 \text{ K}$	$0,005 \text{ V/K}$	$\pm 0,005$
$c_{\text{MeOH}}$	$\pm 0,05 \text{ mol/l}$	$0,0318 \text{ V} \cdot \text{l/mol}$	$\pm 0,002$
$j$	$\pm 0,3 \%$	$0,927 \text{ V} \cdot \text{cm}^2/\text{A}$	$\pm 0,001$

Insgesamt kann eine Fehlerfortpflanzung angewendet werden:

$$\begin{aligned}
 E(U) &= E(T) + E(c_{\text{MeOH}}) + E(j) \\
 &= 0,005 \text{ V} + 0,002 \text{ V} + 0,001 \text{ V} \\
 &\approx \pm 0,01 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Zusätzlich muss erwähnt werden, dass von einer homogenen Charge des Methanol-Wassergemischs ausgegangen wird. In der Realität steht das Gemisch längere Zeit und könnte einen Konzentrationsgradienten enthalten. Dies würde einen Einfluss auf die Permeation ausüben. Da jedoch jeder Punkt der Permeationskennlinie über längere Zeit gemessen wird, sollten sich eventuelle Konzentrationsunterschiede nicht stark auf die Permeationskennlinie auswirken.

## **5 Auswertung**

Um den Überblick über die verschiedenen MEAs zu vereinfachen, sind die MEAs durchnummeriert und besitzen in Diagrammen eine bestimmte Farbe. Auf die kompletten Angaben der Zusammensetzung einer Kathoden-Katalysatorschicht wurde im Text der Übersicht halber verzichtet. Alle Informationen der hergestellten Kathoden sind im Anhang enthalten (Anhang B, Übersicht und Zusammensetzung der hergestellten MEAs).

### **5.1 Beschichtungsverfahren**

#### **5.1.1 GDE/CCM Verfahren**

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, gibt es zwei unterschiedliche Arten der Herstellung von Katalysatorschichten, das GDE- und das CCM-Verfahren. Nachfolgend werden beide Verfahren diskutiert. Dazu werden verschiedene Diagramme zum Vergleich und zur Charakterisierung verwendet (s. 4.3).

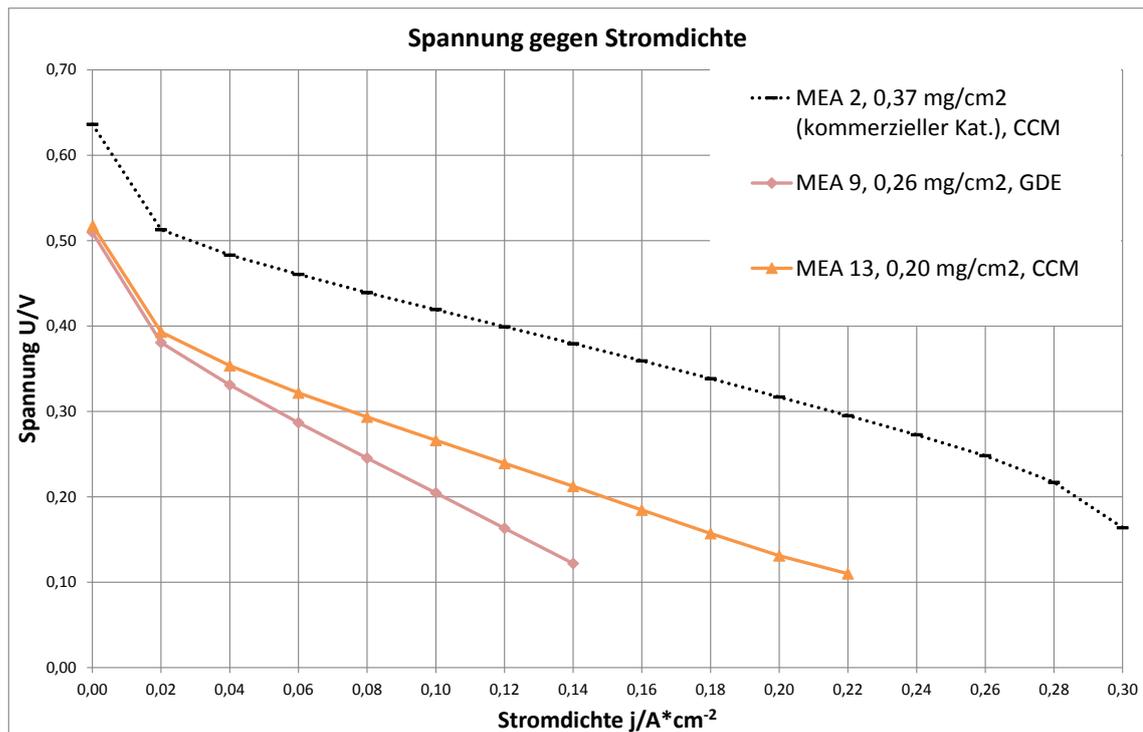


Abbildung 5.1.1: UI-Kennlinie für CCM/GDE Vergleich, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

Anhand Abbildung 5.1.1 ist deutlich zu sehen, dass MEAs, welche über das CCM-Verfahren hergestellt wurden, trotz geringerer Katalysatorbelegung eine deutlich höhere Spannung in Abhängigkeit der Stromdichte zeigen. Des Weiteren kann auch die Steigung der verschiedenen Kennlinien der MEAs zum Vergleich herangezogen werden. MEA 13, die mit dem CCM-Verfahren hergestellt worden ist, besitzt (von 0,02 A/cm<sup>2</sup> bis 0,22 A/cm<sup>2</sup>) eine flachere Steigung als die mit dem GDE-Verfahren hergestellte MEA 9. Je flacher die Steigung in einem UI-Diagramm ist, desto mehr Betriebspunkte werden erreicht, was eine höhere Leistungsdichte zur Folge hat. Am Betriebspunkt 0,14 A/cm<sup>2</sup> beträgt die Leistungsdichte der MEA 13 0,03 W/cm<sup>2</sup>, MEA 9 dagegen 0,017 W/cm<sup>2</sup>. Zum Vergleich mit kommerziellen Katalysatoren ist eine UI-Kennlinie der MEA 2 eingefügt. Die schwarze Kennlinie besitzt zwar eine ähnliche Steigung wie die von MEA 13, jedoch unterscheiden sich beide MEAs stark in Bezug auf den y-Achsenabschnitt. Dieser kann ebenfalls zum Vergleich von MEAs herangezogen werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird ein y-Achsenabschnitt immer auf bestimmte Betriebspunkte (Stromdichte) errechnet. Er wird mit Hilfe der linearen Bereiche der Kennlinien (z.B. MEA 2: 0,04 A/cm<sup>2</sup> bis 0,26 A/cm<sup>2</sup>) ermittelt. Der Grund der erhöhten Leistung des CCM-Verfahrens wurde in der Literatur als verbesserten Kontakt zwischen der Membran und der Katalysatorschicht beschrieben. Dies hat einen geringeren Protonenwiderstand zur Folge, welcher bei den CCMs um ca. 300 mΩ·cm<sup>2</sup> geringer ist als bei den GDEs. Somit erreichen die CCMs im Gegensatz zu den GDEs höhere Spannungen (25) (26). Ein zusätzlicher Effekt ist, dass bei der Verpressung einer GDE Teile

des Katalysators in die GDL und in die Membran gelangen, was eine schlechtere elektrochemische Nutzung des Katalysators zur Folge hat. Dieser Effekt wird für das CCM-Verfahren in der Literatur als geringer angegeben. Dies trägt ebenfalls zu einer höheren Spannung des CCM-Verfahrens bei. (12)

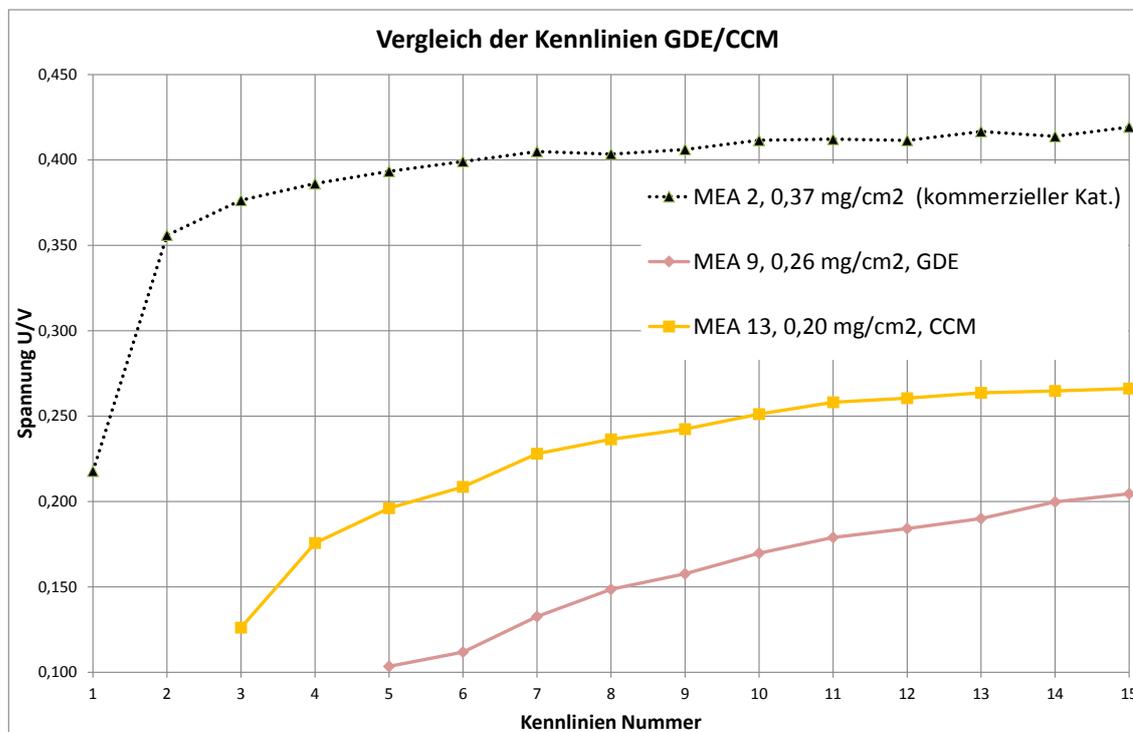


Abbildung 5.1.2: Kennlinienentwicklung für CCM/GDE Vergleich, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei 0,75 mol/l und 0,1 A/cm<sup>2</sup>

In Abbildung 5.1.2 sind die Verläufe des CCM- und des GDE-Verfahrens während der Einfahrprozedur von der ersten Kennlinie bis zur 15. Kennlinie abgebildet. Als Punkte wurden die Zellspannungen bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> jeder Kennlinie aufgetragen (s. 4.3). Es ist deutlich zu sehen, dass die MEA mit kommerziellem Katalysator schnell hohe Spannungen erreicht, wohingegen MEAs mit verwendeten CAN dots 880 Katalysator mehr Einfahrzeit benötigen, um ihr volles Potential zu erreichen. Wie in Abbildung 5.1.1 erreicht die über das CCM-Verfahren hergestellte MEA höhere (Zell-)Spannungen als die über das GDE-Verfahren hergestellte. Dies kann dem zuvor erwähnten geringeren Protonenwiderstand und der besseren Nutzung des Katalysators der über das CCM-Verfahren hergestellte MEA zugeschrieben werden. MEA 9 erreicht erst ab der fünften Kennlinie den Betriebspunkt bei 0,1 A/cm<sup>2</sup>, MEA 13 hingegen ab der dritten Kennlinie.

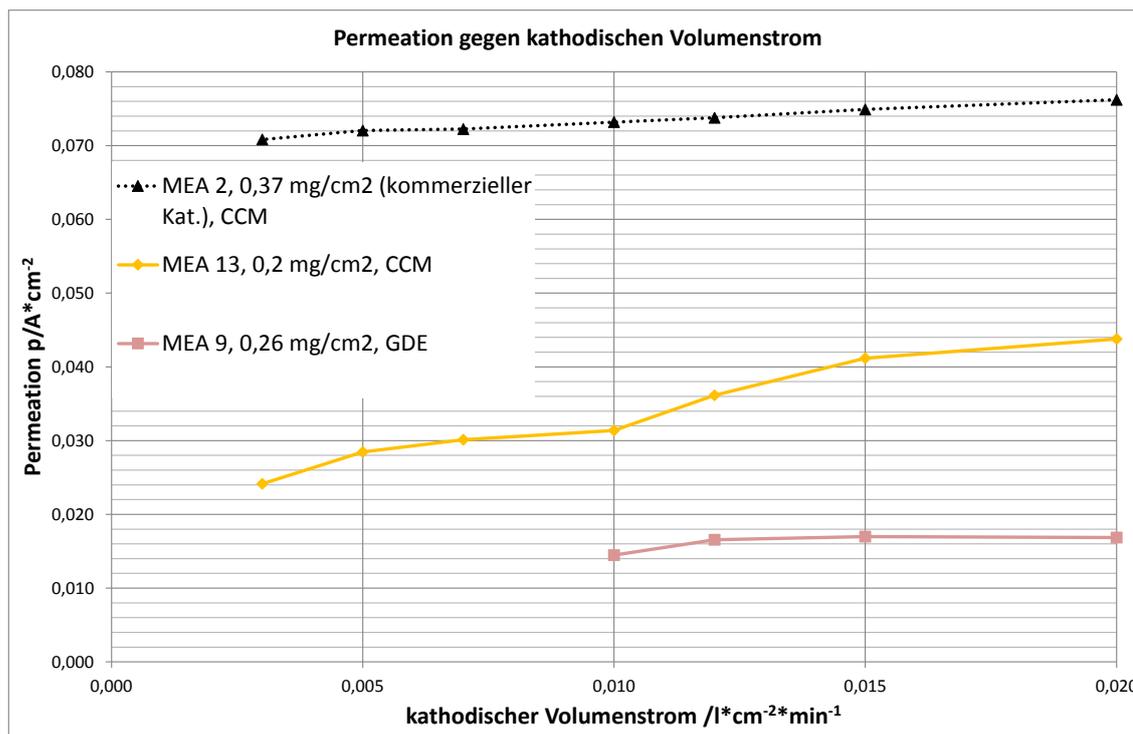


Abbildung 5.1.3: Permeationsstromdichte in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei 0,75 mol/l und 0,06 A/cm<sup>2</sup>, der 15. Kennlinie

In Diagramm 5.1.3 ist die Abhängigkeit der Permeationsstromdichte vom kathodischen Luftvolumenstrom der MEAs beschrieben. Wie in Abschnitt 4.3 erläutert, wird das an der Kathode entstehende Kohlenstoffdioxid über einen Sensor gemessen und gibt Aufschluss über die Permeation des Methanols über die Membran. Zusätzlich beschreibt es auch die katalytische Wirkung des Kathoden-Katalysators gegenüber dem adsorbierten Methanol (s. 4.3). Da dieselben Bedingungen herrschen, die Verwendung einer Standard-Anode, die gleiche Membran und gleiche Betriebsparameter im Teststand, sollte die Methanolpermeation gegenüber beiden MEAs vergleichbar sein. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine Kathode, welche über das CCM-Verfahren hergestellt wurde, eine höhere katalytische Wirkung bezüglich der Oxidationskraft gegenüber dem Methanol besitzt, als eine, die über das GDE-Verfahren hergestellt wurde. Höhere katalytische Wirkung der Kathode gegenüber permeiertem Methanol bedeutet, dass mehr aktive Katalysatorzentren zur Sauerstoffreduktion zur Verfügung stehen, da diese nicht mit adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid vergiftet worden sind. Dies bedeutet zusammengefasst, je höher die Permeationsstromdichte ist, desto höher ist die katalytische Wirkung bezüglich der Oxidation und damit auch die erreichte Spannung.

## 5.2 Katalysatorbelegungen

In diesem Teil der Auswertung wird der Einfluss der Katalysatorbelegung diskutiert. Dazu wurde die effektive Belegung von CAN dots 880 und CAN dots 138 variiert. Wie in 4.1 beschrieben, wurde dazu die Menge des aufgetragenen Katalysators CAN dots 880 auf die Trägerpaste variiert. Die Trägerpaste wurde annähernd konstant gehalten. CAN dots 138 wurde mit Hilfe eines anderen Verfahren ohne Trägerpaste aufgetragen (s. 4.1).

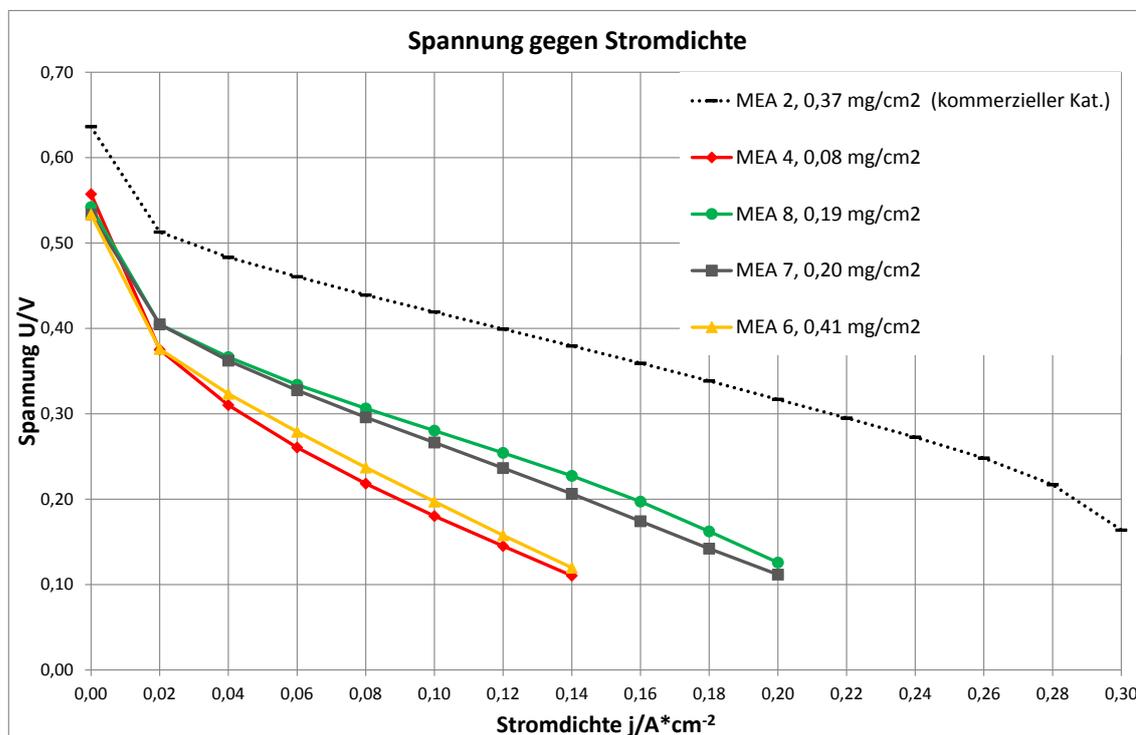


Abbildung 5.2.1: UI-Kennlinie, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

Wie in Diagramm 5.2.1 aufgeführt, wurden Belegungen von CAN dots 880 von 0,08 mg/cm<sup>2</sup> bis 0,41 mg/cm<sup>2</sup> variiert. Es fällt auf, dass MEA 6 mit der höchsten Katalysatorbelegung ähnlich schlecht verläuft wie MEA 4, welche die niedrigste Belegung besitzt. MEA 8 und 7 verlaufen sehr ähnlich und bestehen nicht aus gleichen Fertigungsreihen, was einen Ausreißerfehler ausschließt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass ein anderer Einfluss in Bezug auf die erreichte Spannung deutlich überwiegt. Ein Einfluss ist z.B. die Zusammensetzung der Trägerpaste, welche im nachfolgenden Abschnitt 5.3 diskutiert wird.

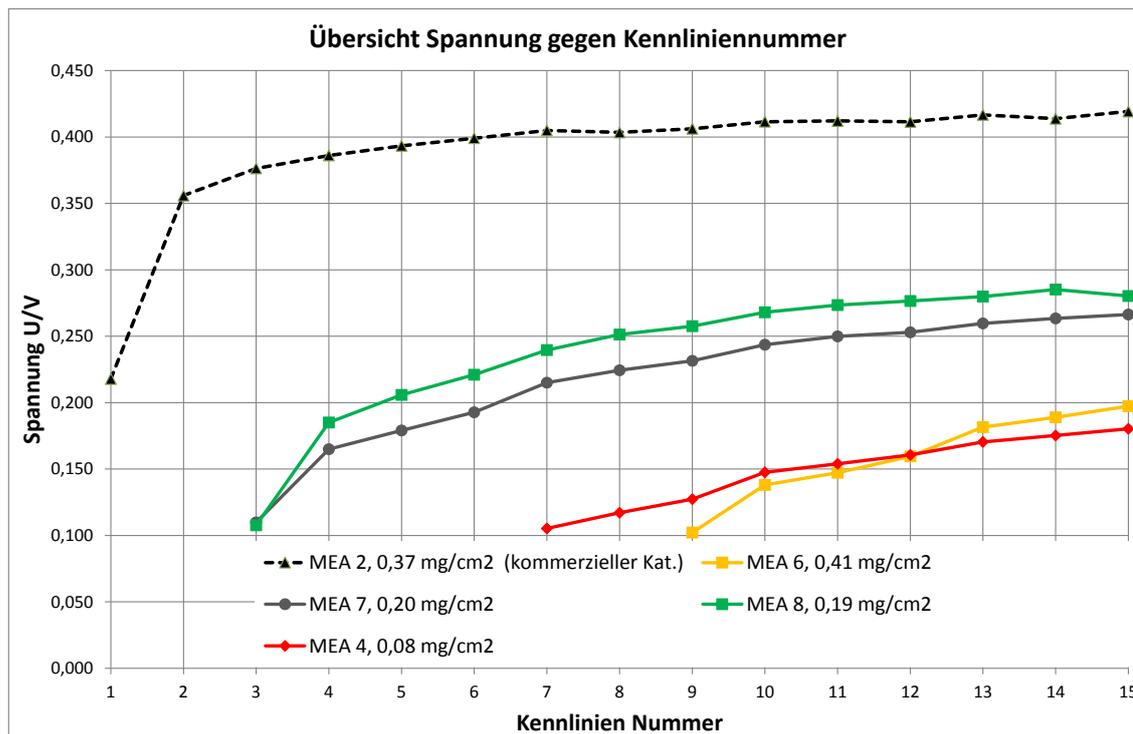


Abbildung 5.2.2: Kennlinienentwicklung, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei 0,75 mol/l und 0,1 A/cm<sup>2</sup>, der 15. Kennlinie

Auch in Abbildung 5.2.2 zeigen sich ähnliche Ergebnisse wie in Abbildung 5.2.1, MEA 7 und 8 erreichen früher den ersten Betriebspunkt bei der dritten Kennlinie und sind auch im weiteren Verlauf deutlich besser in Bezug auf die erreichte Spannung. Im Schnitt erreichen MEA 8 und MEA 7 um 100mV höhere Spannungen als MEA 4 und 6, bei gleichen Betriebsparametern. Auch zeigt sich, dass trotz höchster Belegung MEA 6 die längste Einfahrzeit benötigt, um den ersten Betriebspunkt (9. Kennlinie) zu erreichen. Die am niedrigsten belegte MEA 4 erreicht den ersten Betriebspunkt zwei Kennlinien früher, wird jedoch ab der 12. Kennlinie von der anfänglich schlechteren MEA 4 überholt.

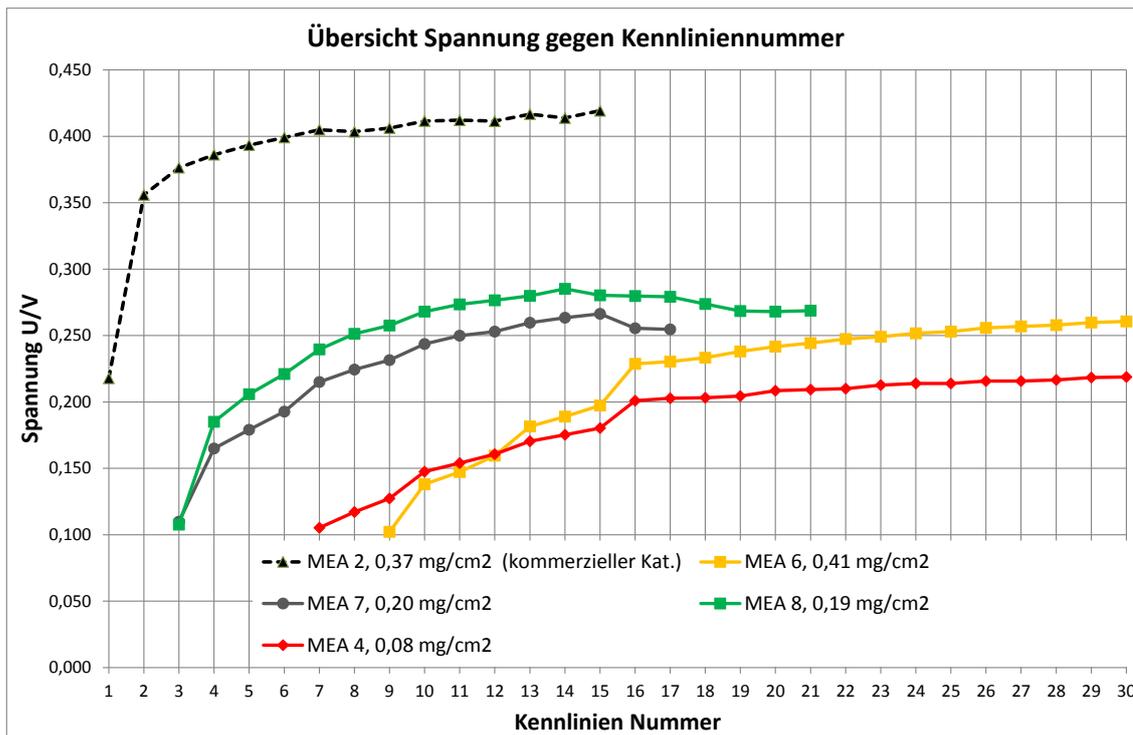


Abbildung 5.2.3: weitere Kennlinienentwicklung, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei 0,75 mol/l und 0,1 A/cm<sup>2</sup>, der 15. Kennlinie

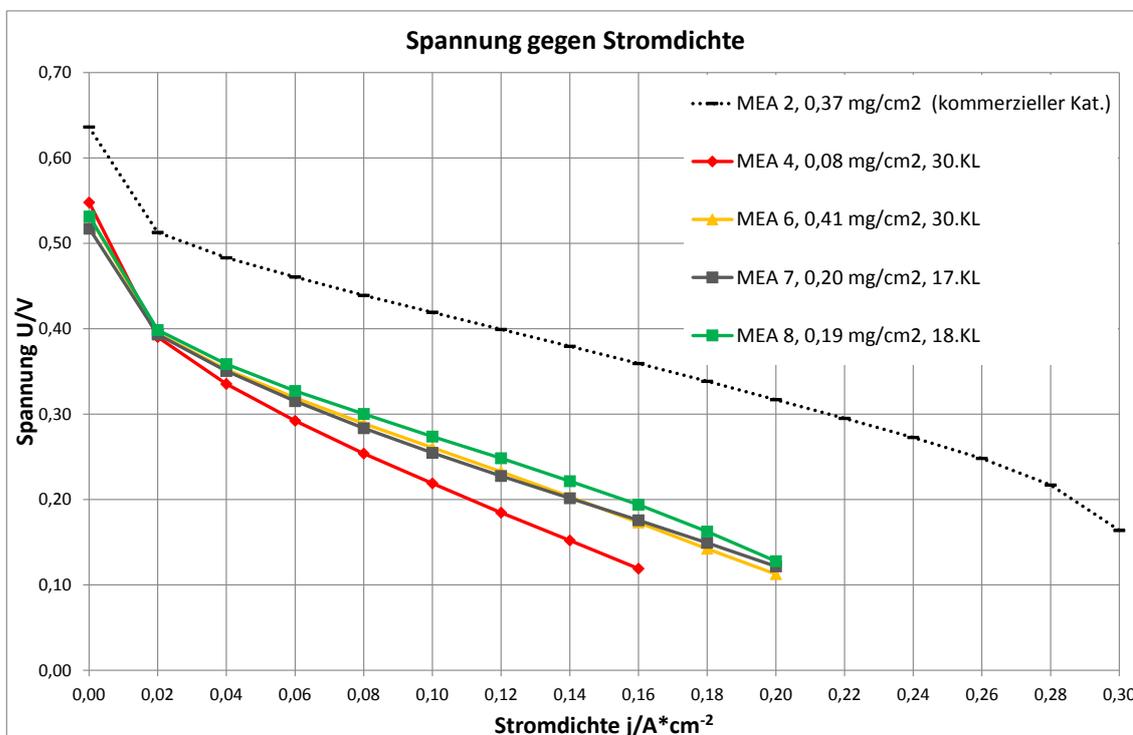


Abbildung 5.2.4: UI Kennlinien im weiteren Verlaufs (s. Diagramm 5.2.3), Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei 0,75 mol/l, verschiedene Kennlinien (KL.)

Abbildung 5.2.3 zeigt den weiteren Verlauf der Kennlinien. MEA 6 und 4 sind zwar anfänglich schlecht, jedoch wachsen ihre Leistungen stetig, bis sie in der 30. Kennlinie fast ihr Maximum erreichen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Elektrodenzusammensetzungen beider MEAs längere Einfahrzeit benötigen, um ihr volles Potential zu erreichen. Hingegen zeigt sich bei der Elektrodenzusammensetzung von MEA 7 und 8, dass ihre Leistung schnell ansteigt und sie ihr Maximum schnell erreichen. Abbildung 5.2.4 zeigt vergleichbare Ergebnisse, die höchst belegte MEA 6 erreicht nach längerer Einfahrzeit ähnliche Leistungen wie MEA 7, welche in den ersten 15 Kennlinien noch deutlich besser war als MEA 6.

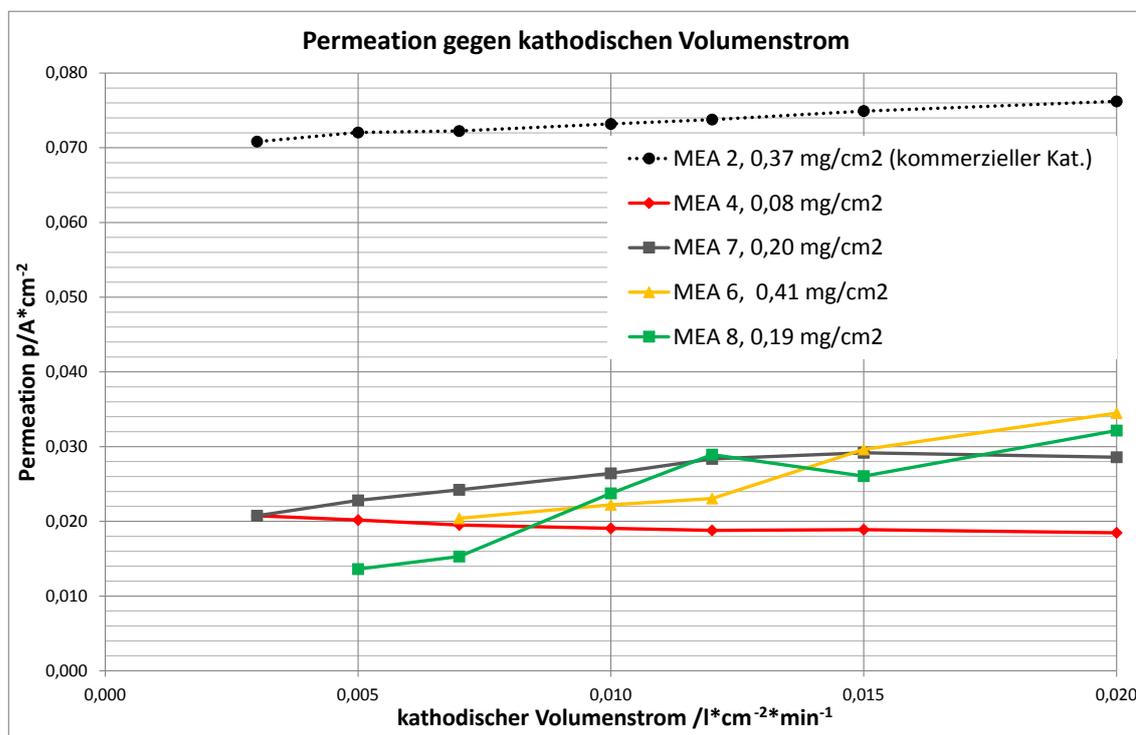


Abbildung 5.2.5: Permeationsübersicht von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei 0,75 mol/l und 0,06 A/cm<sup>2</sup>, der 15. Kennlinie

Es fällt auf, dass in Abbildung 5.2.5 alle Kennlinien unterschiedlich verlaufen und sich in bestimmten Bereichen schneiden. Scheinbar wirkt sich die Zusammensetzung der Kathoden sehr unterschiedlich auf den Permeationsstrom aus. Jedoch ist bei hohen Luftvolumenströmen der Permeationsstrom bei MEA 6, MEA 8, MEA 7 am höchsten. Die Kennlinie von MEA 4 verläuft annähernd konstant und wächst im Gegensatz zu den anderen MEAs nicht. Sie hat den niedrigsten Permeationsstrom. Alle MEAs, welche in Abbildung 5.2.4 ähnliche UI-Kennlinien besitzen, besitzen auch in Abbildung 5.2.5 bei hohen Luftvolumenströmen ähnlich hohe Methanol-Oxidationsfähigkeit. Scheinbar be-

steht hier ein Zusammenhang zwischen erreichten Methanol-Oxidationsfähigkeit bei hohen Luftvolumenströmen und erreichter Spannung in einer UI-Kennlinie. Der Zusammenhang ist nicht von der reinen Katalysatorbelegung abhängig, eventuell aber von der Zusammensetzung der Kathode, was in 5.3 untersucht wird.

Zuletzt wurde das Verhalten nach einem Langzeitversuch ermittelt. Dazu wurden wie in 4.3 beschrieben, ausgewählte MEAs 563 Stunden in einen für den Langzeitversuch ausgelegten Teststand vermessen. Danach wurden diese MEAs mit dem Kennlinienentwicklungsprogramm (s. 4.3) erneuert vermessen.

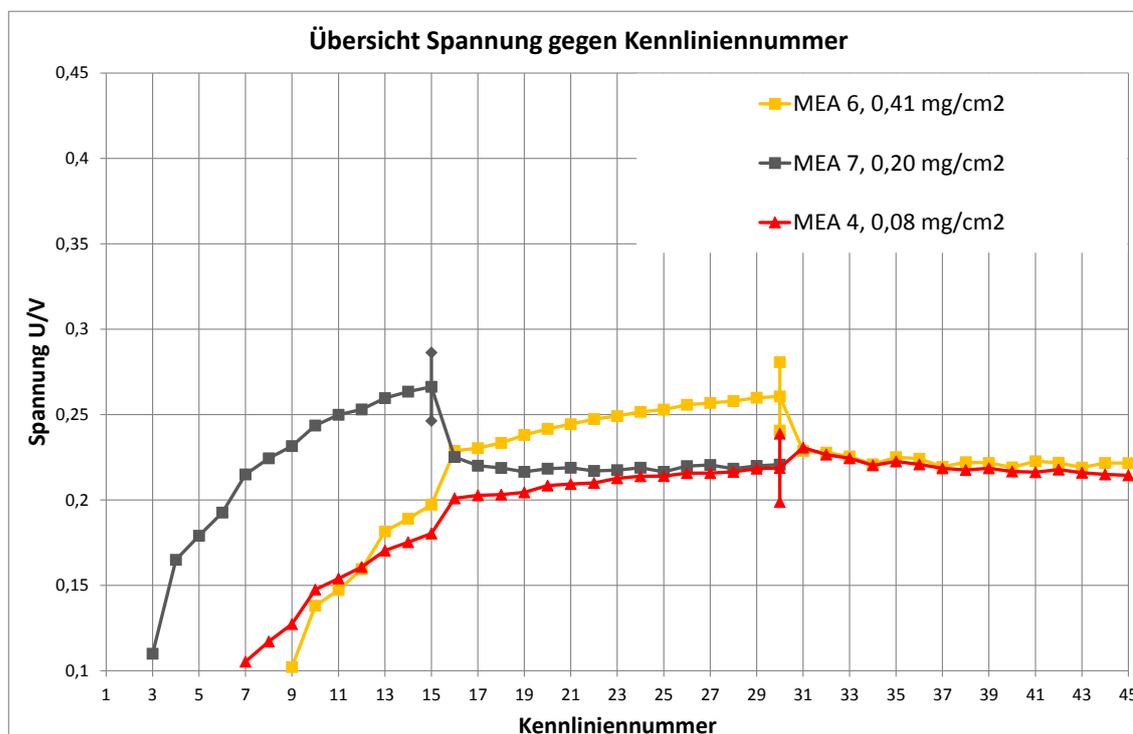


Abbildung 5.2.6: Kennlinienentwicklung vor und nach Langzeitversuch von 563 h, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei 0,75 mol/l und 0,1 A/cm<sup>2</sup>

In Abbildung 5.2.6 ist die Kennlinienentwicklung vor und nach einem Langzeitversuch zu sehen. Der Kennlinienverlauf nach der waagerechten Markierung ist der Kennlinienverlauf nach dem Langzeitversuch. Um die Zellalterung zu charakterisieren, wurden hier MEAs ausgewählt mit unterschiedlichen Belegungen von CAN dots 880. Aus den Kennlinienentwicklungen von Abbildung 5.2.3 können die Maxima der MEA 6, 7 und 8 ablesen werden. Diese wurden in Abbildung 5.2.6 eingefügt und danach die weiteren Kennlinien nach dem Langzeitversuch eingefügt. So hat MEA 7 ihr Maximum ab der 15. Kennlinie erreicht und die erneut aufgenommenen Kennlinien nach dem Langzeit-

versuch wurden ab der 16. Kennlinie eingefügt. MEA 6 erreichte ihr Maximum ab der 30. Kennlinie und es wurden ab der 31. Kennlinie die erneut aufgenommen Kennlinien nach dem Langzeitversuch eingefügt. MEA 4 erreichte ihr Maximum ab der 30. Kennlinie und die Kennlinien nach dem Langzeitversuch wurden ab der 31. Kennlinie eingefügt.

Die größte Alterung nach 563 Stunden anhand Abbildung 5.2.6 erfuhr MEA 7, sie verlor ca. 50 mV bei 0,1 A/cm<sup>2</sup>. Die zweitgrößte Alterung erfuhr MEA 6, sie verlor nach dem Langzeitversuch ca. 38 mV bei 0,1 A/cm<sup>2</sup>. MEA 4 hingegen scheint keine starke Alterung nach Abbildung 5.2.6 erfahren zu haben, auch steigt ihre Spannung in der 31. Kennlinie leicht an, bis sie annähernd gleich mit der Spannung des Maximums ist. Auffällig ist, dass die drei MEAs nach dem Langzeitversuch auf eine ähnliche Spannung fallen. Es ist davon auszugehen, dass die effektive Katalysatorbelegung keinen dominanten Einfluss auf die Alterung ausübt.

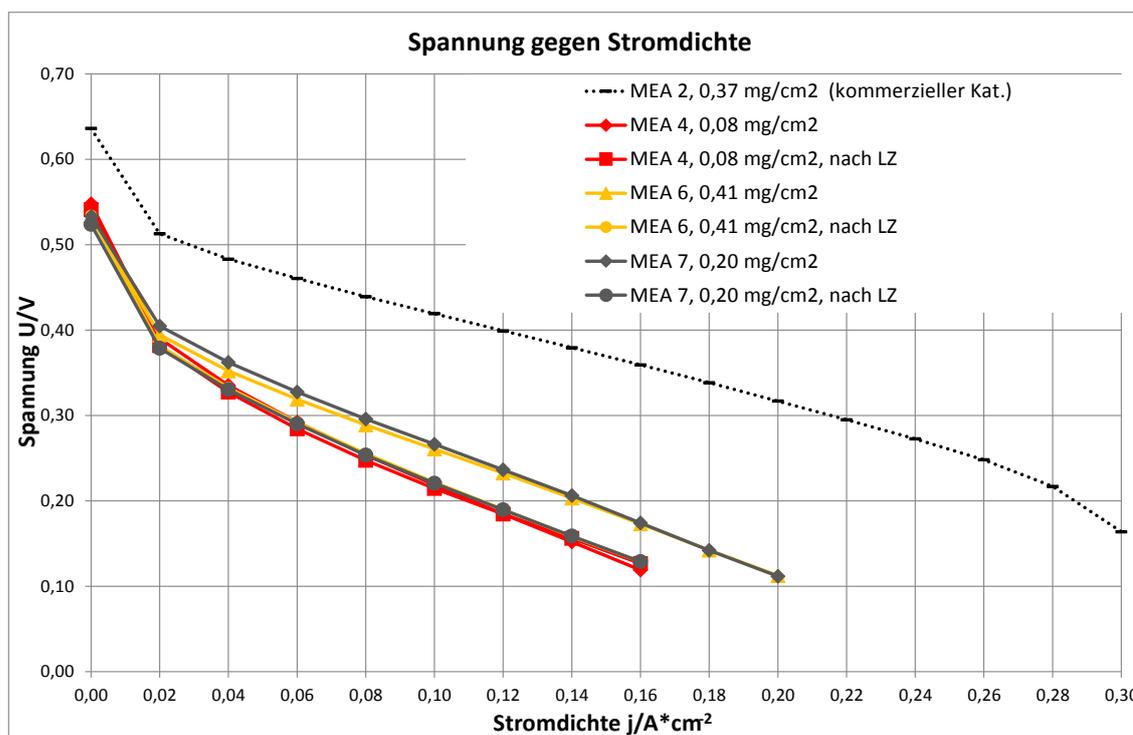


Abbildung 5.2.7: UI-Kennlinie des Maximums (Abbildung 5.2.4) und 15. UI-Kennlinie nach Langzeitversuch (LZ), Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 880 Belegungen auf einer Trägerpaste, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

Um die MEAs vor und nach dem Langzeitversuch zu charakterisieren, wurden wie im vorigen Abschnitt beschrieben die MEAs mit Hilfe des Kennlinienentwicklungspro-

gramms vermessen (s. 4.3) und in Abbildung 5.2.7 jeweils ihre Kennlinie im weiteren Verlauf vor und nach dem Langzeitversuch eingefügt.

In Abbildung 5.2.7 sind ähnliche Ergebnisse wie in Abbildung 5.2.6 zu finden, die Alterung scheint die MEAs so zu verändern, dass nun alle sehr ähnliche Kennlinien besitzen (liegen in Abb. 5.2.7 übereinander). MEA 6 und MEA 7 erfuhren eine Alterung, welche bei  $0,16 \text{ A/cm}^2$  ca.  $45 \text{ mV}$  beträgt. Auch erreichten sie die Betriebspunkte bei  $0,18 \text{ A/cm}^2$  und  $0,20 \text{ A/cm}^2$  nicht mehr, da ihre Spannung unter  $0,1 \text{ V}$  sank. Es ist zu sehen, dass sich die Kennlinien vor und nach dem Langzeitversuch nicht in Bezug auf die Steigung veränderten, sondern auf den Ordinatenabschnitt.

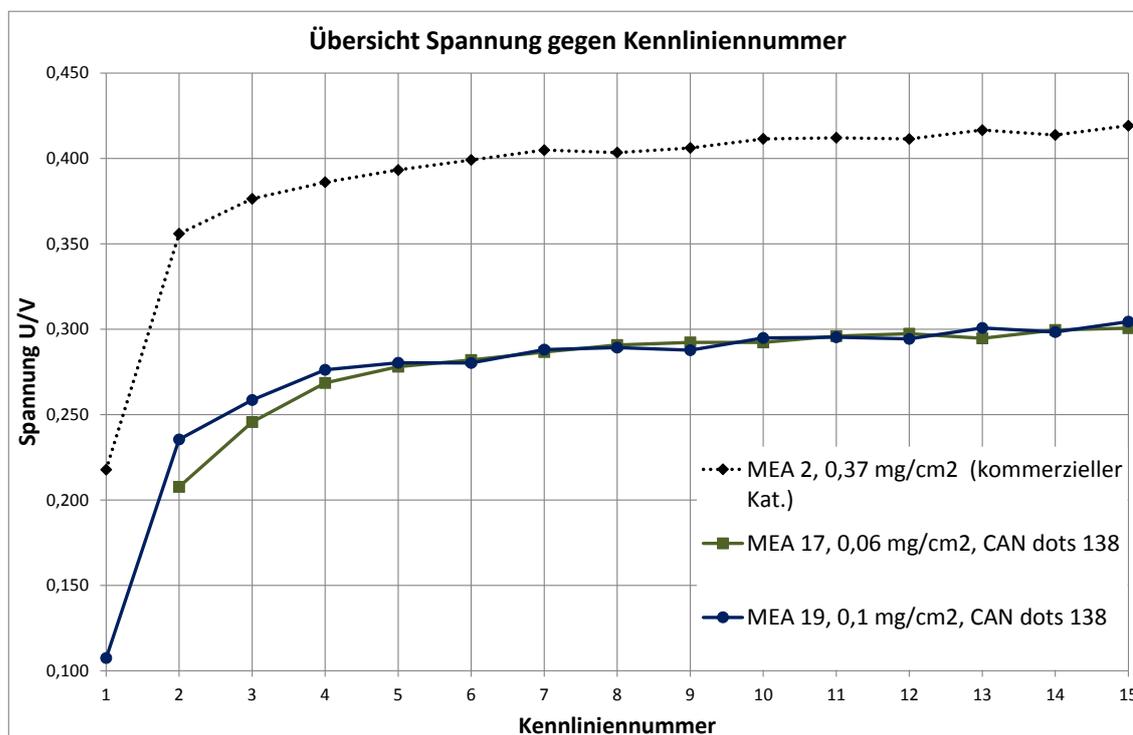


Abbildung 5.2.8: Kennlinienverlauf, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 138 Belegungen, bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und  $0,75 \text{ mol/l}$ , der 15. Kennlinie

Abbildung 5.2.8 zeigt den Kennlinienverlauf von unterschiedlichen Belegungen von CAN dots 138. Auffällig ist MEA 19, sie erreicht in der Grafik im Gegensatz zu MEA 17 in der ersten Kennlinie den Betriebspunkt bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$ . Trotz der unterschiedlichen Belegung und des raschen Anstiegs von MEA 19 beträgt der Unterschied der Spannungen der MEAs am Maximum nur wenige mV.

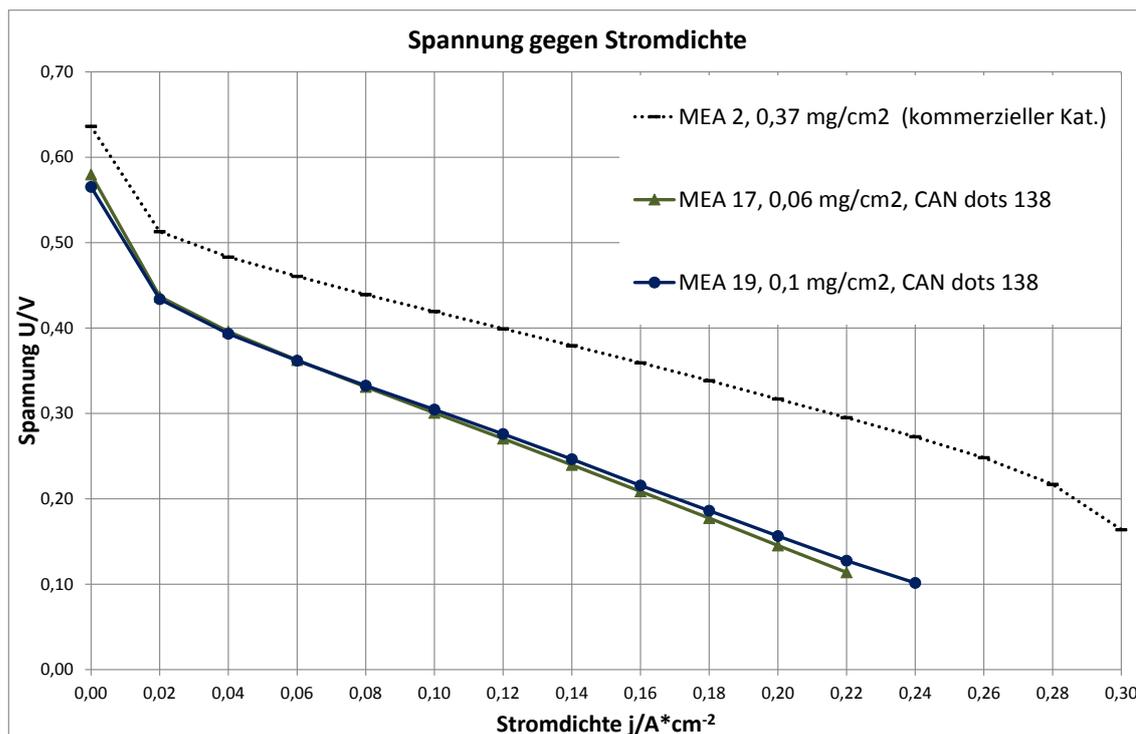


Abbildung 5.2.9: UI-Kennlinie, Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 138 Belegungen, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

Wie auch in Abbildung 5.2.8 diskutiert, ist hier die höher beladene MEA 19 nur um wenige mV besser, als die niedriger belegte MEA 17. Es scheint dennoch, dass die effektive Belegung von CAN dots 138 Einfluss auf die Spannung besitzt, anders als bei CAN dots 880 (s. Abbildung 5.2.1, s. 5.2.6). MEA 19 erreicht einen weiteren Betriebspunkt als MEA 17, bevor die Spannung unter 0,1 V sinkt und das Programm automatisch abbricht (s. 4.3). Da nur wenig des CAN dots 138 Katalysators zur Verfügung stand, konnten höhere Belegungen nicht charakterisiert werden.

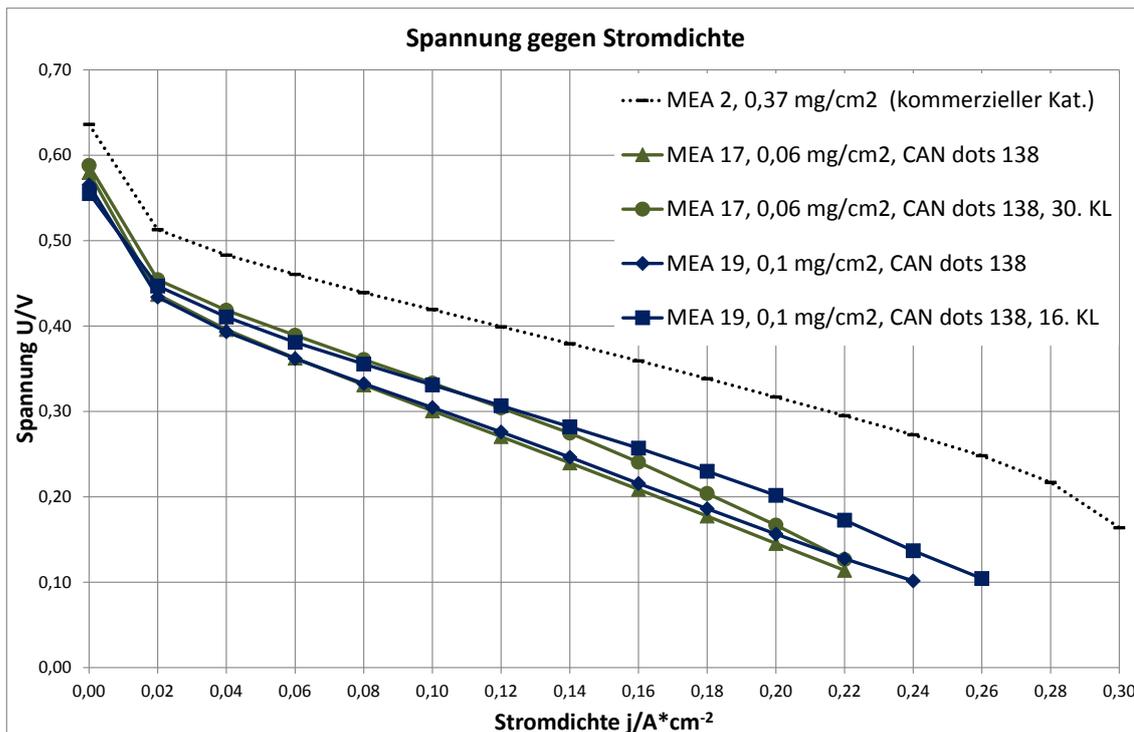


Abbildung 5.2.10: UI Kennlinien im Vergleich: weiterer Verlauf und 15. Kennlinie (Abbildung 5.2.9), Vergleich von unterschiedlichen CAN dots 138 Belegungen, bei 0,75 mol/l

In Abbildung 5.2.10 ist die weitere Entwicklung der Kennlinien zu sehen, sie enthält außerdem die 15. Kennlinien der Abbildung 5.2.9. Beide MEAs steigern ihre Spannung, jedoch erhöht nur MEA 19 die erreichten Betriebspunkte bis zu 0,26 A/cm<sup>2</sup>. Es fällt auf, dass die Steigung flacher wird und der Ordinatenabschnitt der MEAs im weiteren Verlauf einen Zuwachs erfährt.

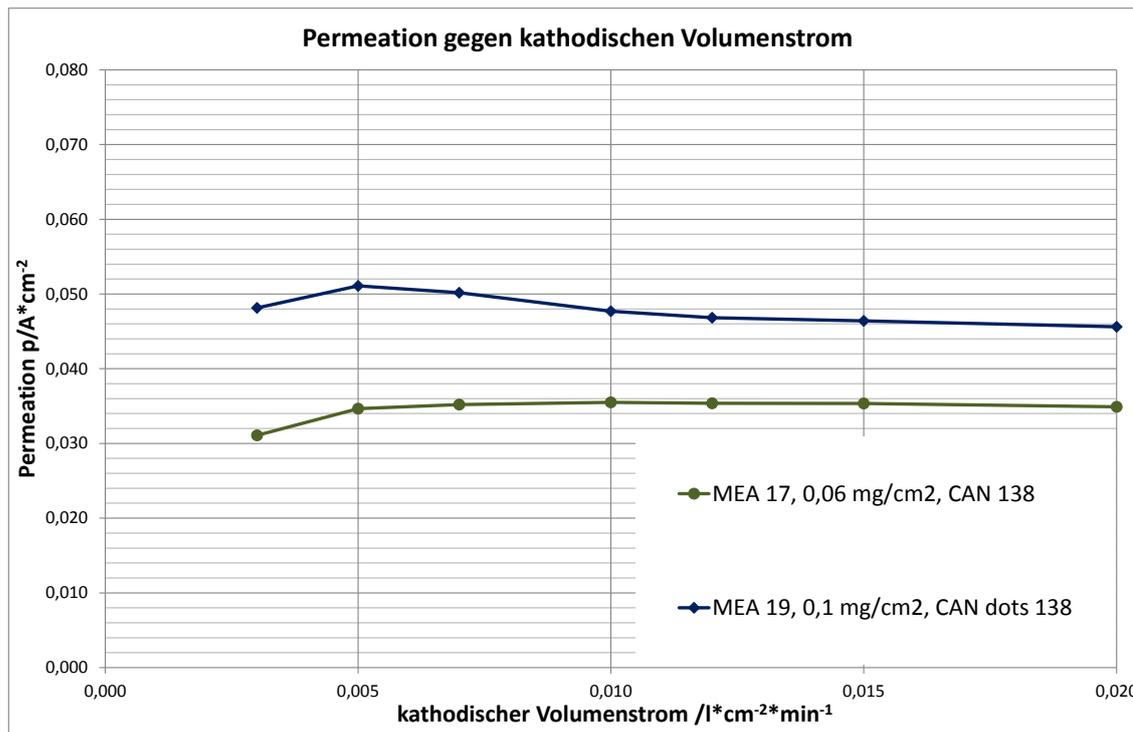


Abbildung 5.2.11: Permeationsübersicht von unterschiedlichen CAN dots 138 Belegungen, bei 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l

Abbildung 5.2.11 zeigt den Verlauf des Permeationsstroms in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms von MEA 17 und MEA 19. Aus den vorherigen Abbildungen des Unterkapitels und Abbildung 5.2.9 lässt sich schließen: Eine Erhöhung des Katalysators CAN dots 138 hat erstens eine leichte Erhöhung der Spannung zur Folge, die im weiteren Verlauf noch größer ausfällt (s. Abb. 5.2.10). Zweitens hat eine Erhöhung von CAN dots 138 eine direkte Erhöhung des Permeationsstroms zur Folge, was als erhöhte Oxidationskraft gegenüber des permeierten Methanols und eine daraus resultierende höhere Spannung interpretiert werden kann. Somit erreichen die MEAs mit CAN dots 138, welche in den UI-Kennlinien höhere Spannungen erreichen, auch stets höhere Permeationsströme. Auffällig ist der sehr parallele Verlauf der Kennlinien von MEA 17 und MEA 19, bis jedoch MEA 19 ab dem dritten Betriebspunkt abfällt, wohingegen MEA 17 konstant verläuft

## 5.3 Zusammensetzung der Trägerpaste

### 5.3.1 Verhältnis von Kohlenstoff- zu Platin-Nickelbelegungen

Wie in 4.1 beschrieben ist, wurde die Zusammensetzung der Trägerpaste verändert, so dass das Verhältnis von Kohlenstoffbelegung zu Platin-Nickelbelegung der Elektrode bei verwendetem CAN dots 880 in einem Bereich von 0,74 bis 2,55 abgedeckt ist. Die Berechnung des Verhältnisses ist in 4.1 beschrieben.

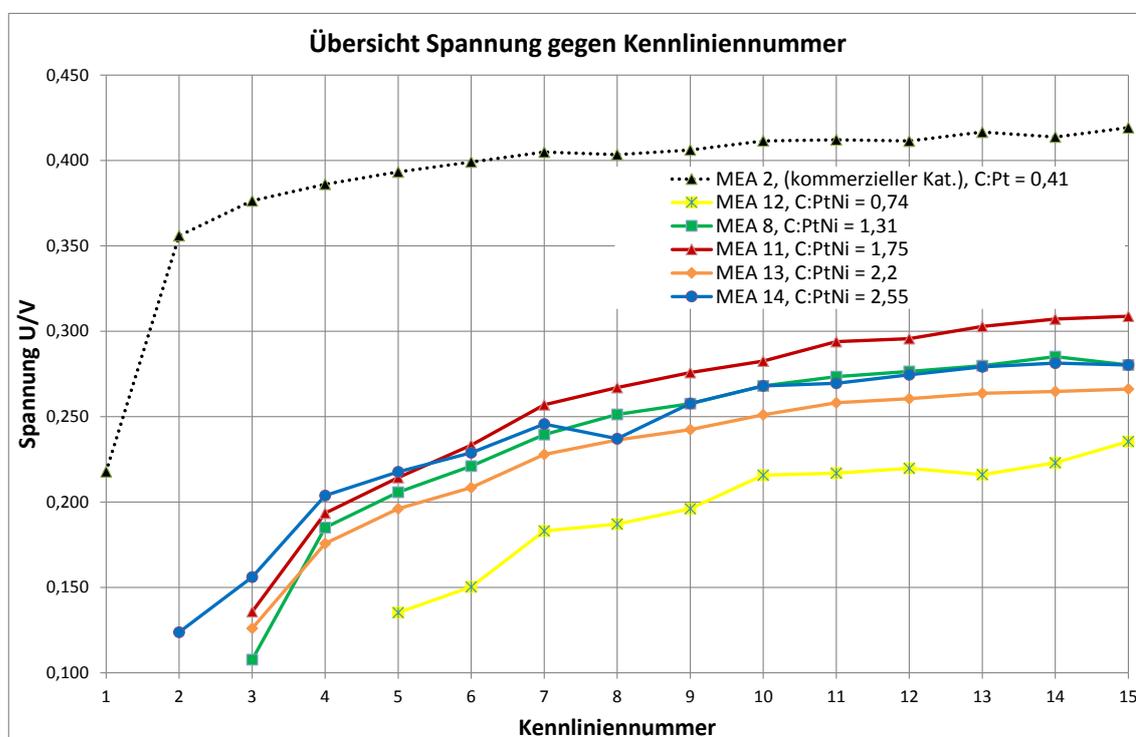


Abbildung 5.3.1: Kennlinienverlauf, Vergleich von unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen der Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l

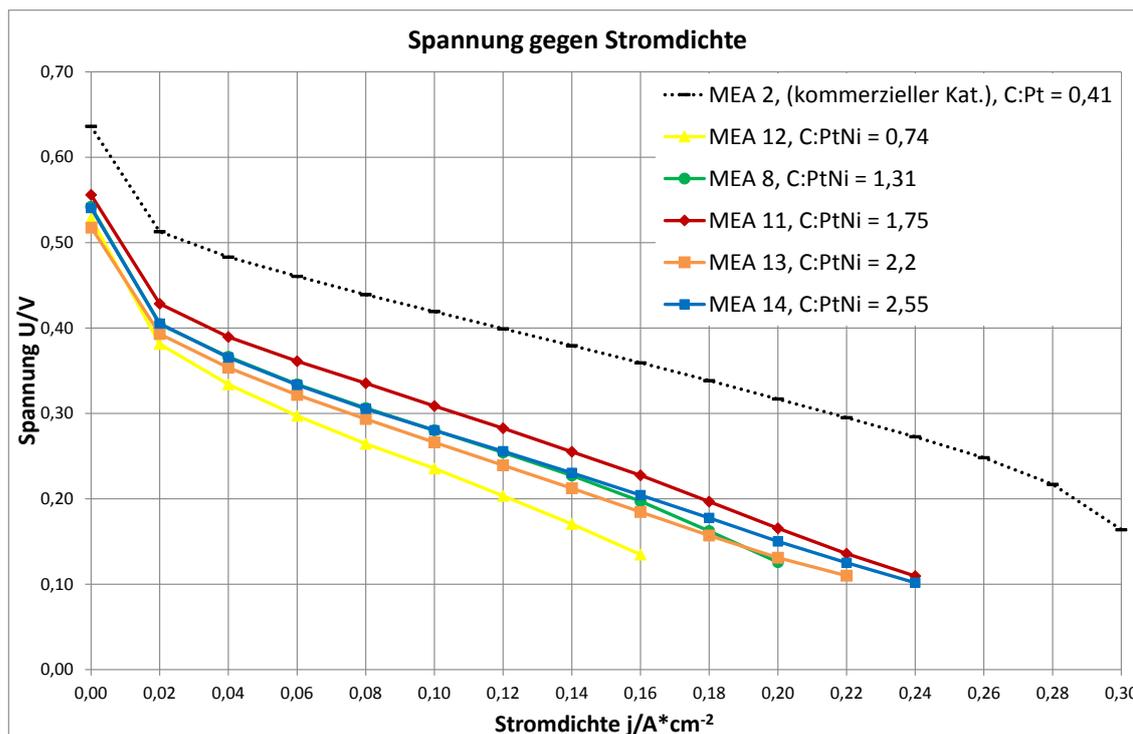


Abbildung 5.3.2: UI-Kennlinie, Vergleich von unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Trägerpaste, mit verwendetem CAN dots 880, bei  $0,1 A/cm^2$  und  $0,75 mol/l$ , der 15. Kennlinie

In Abbildung 5.3.1 und 5.3.2 ist der Kennlinienverlauf bzw. die 15. Kennlinie von MEAs mit unterschiedlicher Kohlenstoff- zu Platin-Nickelbelegung (C:PtNi) aufgetragen. Die höchste Spannung wird in der 15. Kennlinie von MEA 11 erreicht, dicht gefolgt von MEA 8 und MEA 14. Das C:PtNi Verhältnis von MEA 11 beträgt 1,75, jedes Verhältnis welches darüber, wie darunter liegt, ist schlechter (s. Abbildung 5.3.1-5.3.2). Die schlechteste MEA ist MEA 12, welche das niedrigste C:PtNi-Verhältnis besitzt. Niedrige Verhältnisse scheinen für die Spannung sehr ungünstig zu sein. Es fällt auf, dass MEA 14 etwas besser als MEA 13 ist, obwohl sie ein höheres C:PtNi Verhältnis besitzt. Das würde der Schlussfolgerung widersprechen, dass die Spannung abnimmt, je weiter man sich von dem Verhältnis 1,75 entfernt. Außerdem erreicht MEA 14 schneller höhere Spannung als MEA 11 (s. Abbildung 5.3.1), welche jedoch ab Kennlinie 6 von MEA 11 überholt wird. Es besteht scheinbar ein Zusammenhang zwischen den aufgetretenen Widersprüchen der MEA 14.

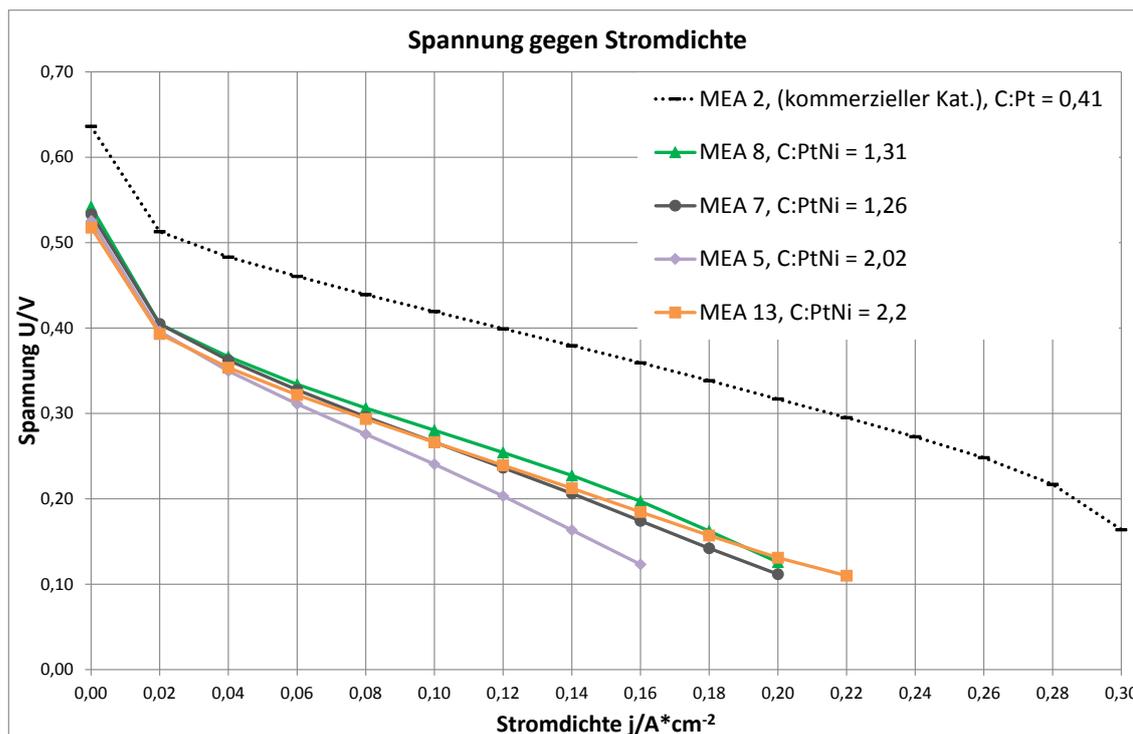


Abbildung 5.3.3: UI-Kennlinie, Vergleich von ähnlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

In Abbildung 5.3.3 wurden verschiedene MEAs mit ähnlichen C:PtNi-Verhältnissen gegenübergestellt. MEA 8 und 7 besitzen sehr ähnliche C:PtNi-Verhältnisse und ähnliche Katalysatorbelegungen (s. MEA Übersicht, Anhang A), was eine Vergleichbarkeit ermöglicht. Beide verlaufen annähernd identisch, jedoch erreicht MEA 8 höhere Spannungen. Dies erfüllt die im letzten Abschnitt aufgestellte These: je näher sich das C:PtNi-Verhältnis dem Wert von 1,75 annähernd, desto höhere Spannungen werden erreicht. Wohingegen MEA 13 trotz größerer Differenz zum Wert 1,75, höhere Spannungen erreicht als MEA 5. Jedoch unterscheiden sich beide MEAs leicht in Bezug auf ihren Katalysatorbelegungen. MEA 13 besitzt eine um  $0,06 \text{ mg/cm}^2$  höhere Katalysatorbelegung als MEA 5. Ebenso besitzt MEA 14 eine  $0,04 \text{ mg/cm}^2$  höhere Katalysatorbelegung als MEA 13 (s. Abbildung 5.3.2). Es scheint als würden die leichten Abweichungen der Katalysatorbelegungen diesen Effekt hervorrufen und die im letzten Abschnitt erwähnten Widersprüche erklären.

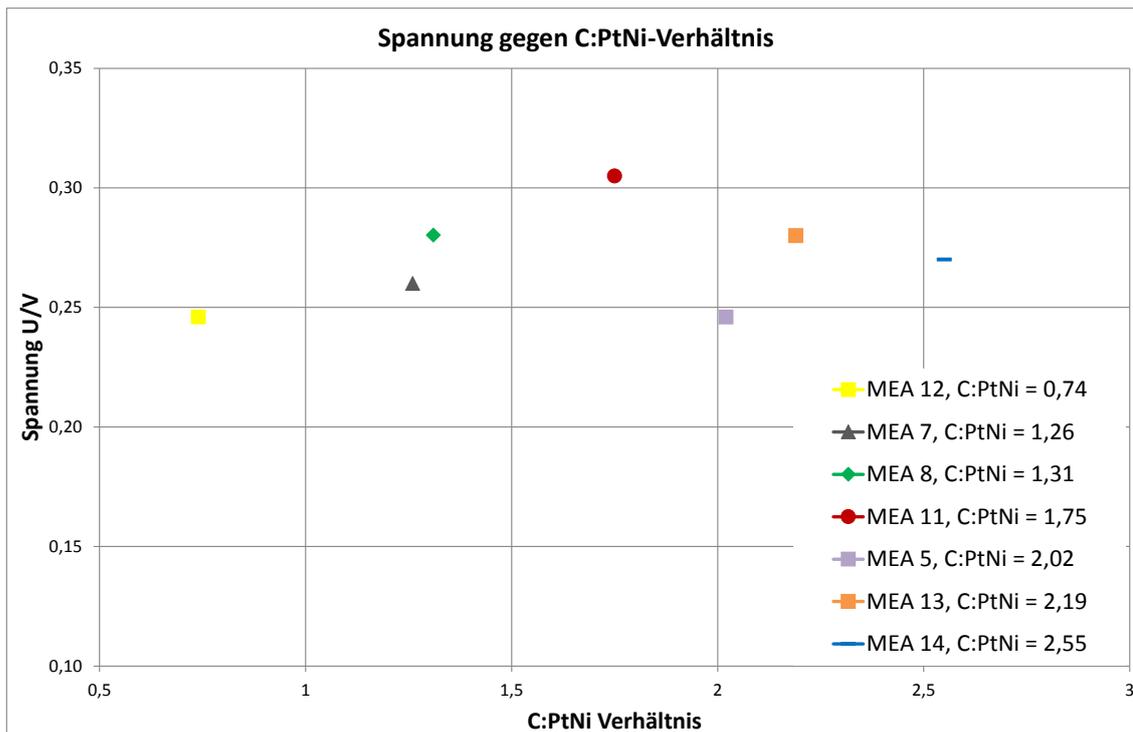


Abbildung 5.3.4: Übersicht von einem Betriebspunkt (15. Kennlinie, 0,1 A/cm<sup>2</sup>) der unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l

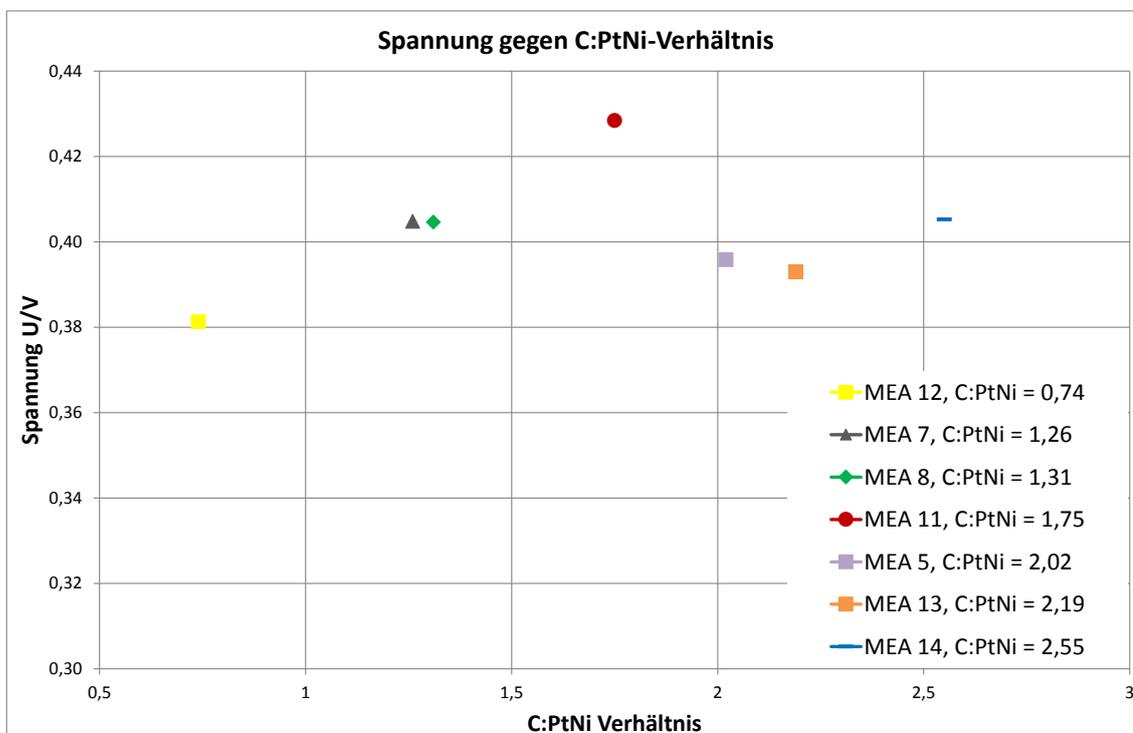


Abbildung 5.3.5: Übersicht von einem Betriebspunkt (15. Kennlinie, 0,02 A/cm<sup>2</sup>) der unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l

Abbildungen 5.3.4 und 5.3.5 zeigen eine generelle Auftragung der Messwerte der 15. Kennlinie. Dazu wurden die Messwerte bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und  $0,02 \text{ A/cm}^2$  gegenüber ihrem C:PtNi-Verhältnis aufgetragen. Diese Auftragung soll qualitativ zeigen, bei welchem Verhältnis sich ein Maximum befindet und wie sich die um den Wert 1,75 liegenden Verhältnisse verhalten. Auch hier scheint, wie in den davor diskutierten Abbildungen, ein optimales C:PtNi-Verhältnis um den Wert 1,75 zu liegen. Wiederholte Ausreißer sind MEA 5 (s. Abbildung 5.3.4) und MEA 14 (s. Abbildung 5.3.5), was im vorigen Abschnitt diskutiert wurde.

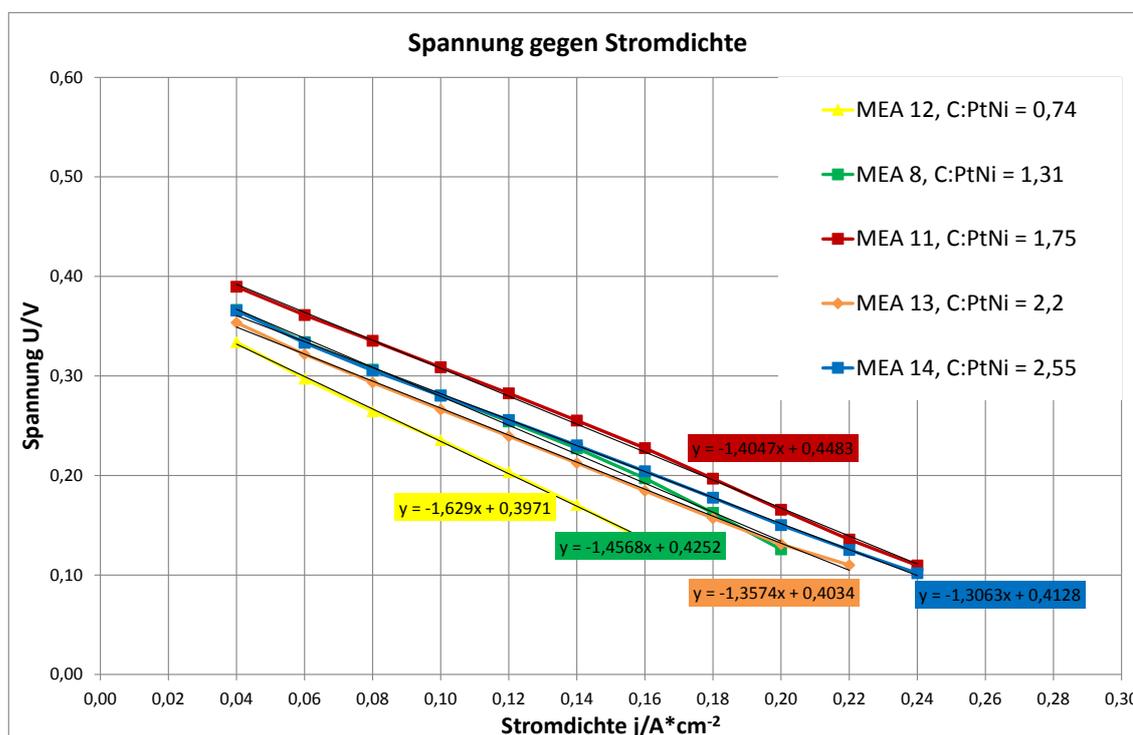


Abbildung 5.3.6: Linearer Fit mit Hilfe der Excel-Funktion, der unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode mit verwendetem CAN dots 880, bei  $0,75 \text{ mol/l}$ , der 15. Kennlinie

Die in Abbildung 5.3.2 dargestellten Kennlinien sind in Abbildung 5.3.6 wiederholt dargestellt, welche jedoch nur den linearen Bereich der Kennlinie zeigen. Mit Hilfe des linearen Bereichs lässt sich in Abbildung 5.3.6 eine Aussage über Steigung und Ordinatenabschnitt treffen. Auffällig ist, dass die MEAs mit hohem C:PtNi-Verhältnis (MEA 13 -14) flachere Steigungen besitzen, als die vermeintlich beste MEA 11. Jedoch besitzt MEA 11 einen höheren Ordinatenabschnitt als die anderen MEAs. Das C:PtNi-Verhältnis von MEA 8 ist unter dem Verhältnis von MEA 11 und besitzt den zweithöchsten Ordinatenabschnitt, aber eine steilere Steigung als die MEAs, die über dem Verhältnis von 1,75 liegen. Scheinbar ist zwar die Steigung bei MEAs, die über dem

Verhältnis von 1,75 liegen flacher, büßen jedoch 30-40 mV in Bezug auf den Ordinatenschnitt ein. MEA 12 besitzt die steilste Steigung und den niedrigsten Ordinatenabschnitt mit dem geringsten C:PtNi-Verhältnis von 0,74.

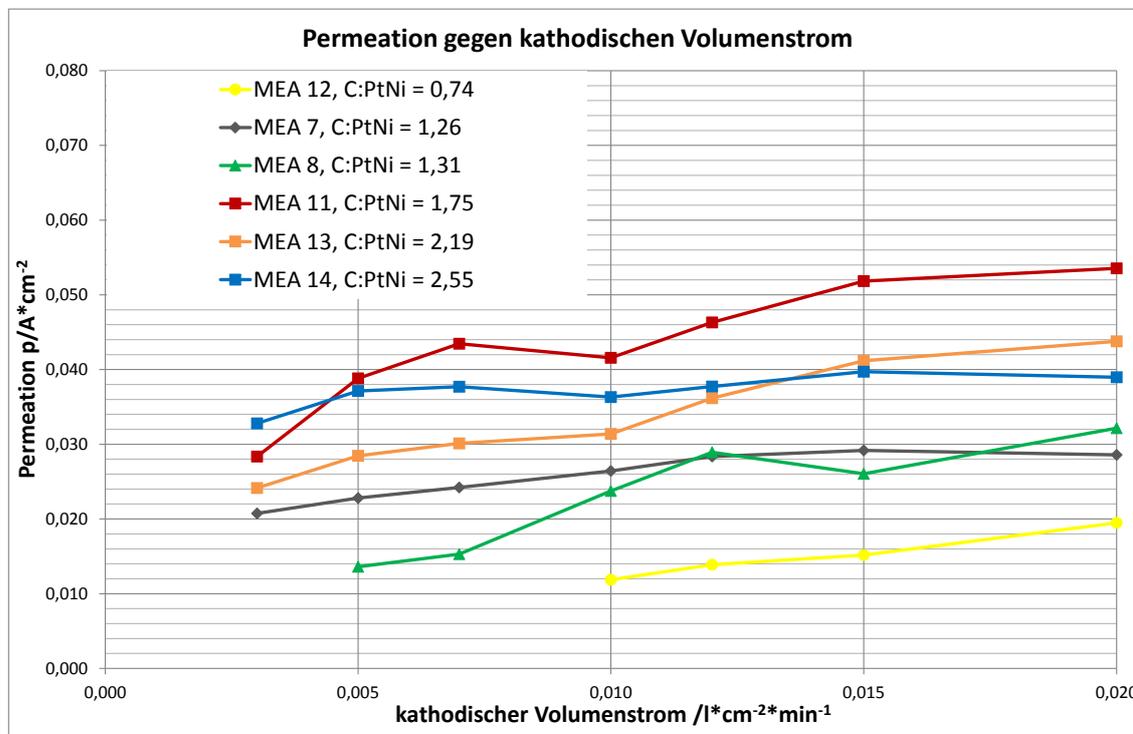


Abbildung 5.3.7: Permeationsstromdichte in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms der unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l

Abbildung 5.3.7 zeigt die Abhängigkeit des Permeationsstroms von dem Luftvolumenstrom der verschiedenen C:PtNi-Verhältnissen. MEA 11 besitzt die größte Permeationsstromdichte, gefolgt von den MEAs, welche die höheren C:PtNi-Verhältnisse als 1,75 besitzen. In der Abbildung 5.3.7 unter den MEAs mit den hohen Verhältnissen befinden sich die MEAs mit den Verhältnissen unter 1,75. Bis MEA 12 kommt, mit dem geringsten Verhältnis und geringsten Permeationsstrom. Es scheint als hätten die MEAs, welche in Abbildung 5.3.7 hohe Permeationsströme (in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms) besitzen, die höheren erreichten Spannungen. Die Reihenfolge (von oben nach unten) findet sich auch in den vorherigen Diagrammen dieses Abschnitts wieder. In Abbildung 5.3.1 und 5.3.2 ist die beste MEA bei hohen Spannungen MEA 11, bis bei niedrigeren Spannungen die schlechteste MEA 12 kommt. Eine mögliche Schlussfolgerung ist, dass der erreichte Permeationsstrom, ein direkter Indikator für die Spannung in Abhängigkeit einer Stromdichte (UI-Kennlinie) ist. Diese mögliche Schlussfolgerung wurde schon in 5.2 bei CAN dots 138 aufgestellt. Wie in 3.5.2 beschrieben, gibt der

Permeationsstrom auch eine Aussage über die Oxidationskraft der Kathode gegenüber des permeierten Methanols ab. Somit kann die mögliche Schlussfolgerung aufgestellt werden, je höher die Spannung, desto schneller die Oxidationsreaktion an der Kathode. Unter wie über dem Verhältnis von 1,75 wird die Oxidationsfähigkeit geringer und es stehen weniger mögliche aktive Katalysatorzentren zur Sauerstoffreduktion zur Verfügung, da diese mit stabil adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid vergiftet sind (s. 3.5.2 u. 3.3). Dies hat einen Spannungsabfall zur Folge, der in den Abbildungen 5.3.1 bis 5.3.2 und 5.3.4 bis 5.3.5 besonders deutlich wird.

Um wie in Abschnitt 5.2 die Alterung der MEAs vor und nach dem Langzeitversuch von 100 Stunden zu charakterisieren, wurden diese wie in 4.3 beschrieben vermessen.

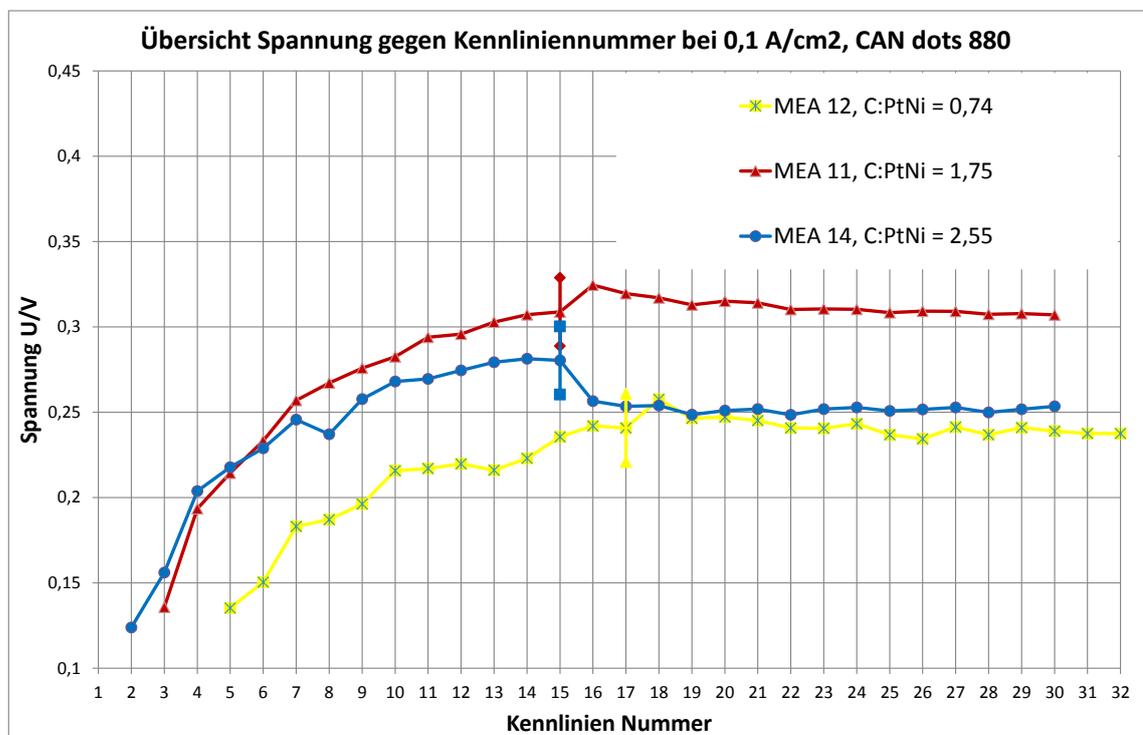


Abbildung 5.3.8: Kennlinienentwicklung vor und nach Langzeitversuch von 100 h, Vergleich von unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Trägerpaste, mit verwendetem CAN dots 880

Wie in 5.2 erläutert, wurde hier auch der Kennlinienverlauf aus 5.3.1 in Abbildung 5.3.8 aufgetragen. Es wurden zusätzlich weitere Kennlinien für MEA 12 eingefügt, bis sie wie die anderen MEAs ihr Maximum der Spannung erreicht. MEA 11 und 14 erreichen ihr Maximum der Spannung ab der 15. Kennlinie. Der Kennlinienverlauf hinter der waagerechten Markierung ist der Kennlinienverlauf nach dem Langzeitversuch. MEA 11 er-

reicht ihr Maximum ab der 15. Kennlinie und ab der 16. Kennlinie wurde die Kennlinienentwicklung nach dem Langzeitversuch eingefügt. MEA 14 erreicht ebenfalls ihr Maximum nach der 15. Kennlinie, die Kennlinienentwicklung nach dem Langzeitversuch beginnt ab der 16. Kennlinie. MEA 12 hingegen erreicht ihr Maximum erst nach der 17. Kennlinie, die Kennlinienentwicklung nach dem Langzeitversuch beginnt ab der 18. Kennlinie. Die geringste Alterung scheinen MEA 11 und MEA 12 erfahren zu haben, ihre Spannung steigt jeweils in der ersten Kennlinie nach dem Langzeitversuch (in Abbildung: MEA 11 16. Kennlinie; MEA 12 18. Kennlinie), bis sie auf die Spannung im Maximum sinken. Die größte Alterung scheint MEA 14 erfahren zu haben, deutlich sinkt die Spannung in der ersten Kennlinie nach dem Langzeitversuch (in Abbildung: 16. Kennlinie). Sie bleibt jedoch konstant und hat somit durch die Alterung bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  ca.  $27 \text{ mV}$  verloren.

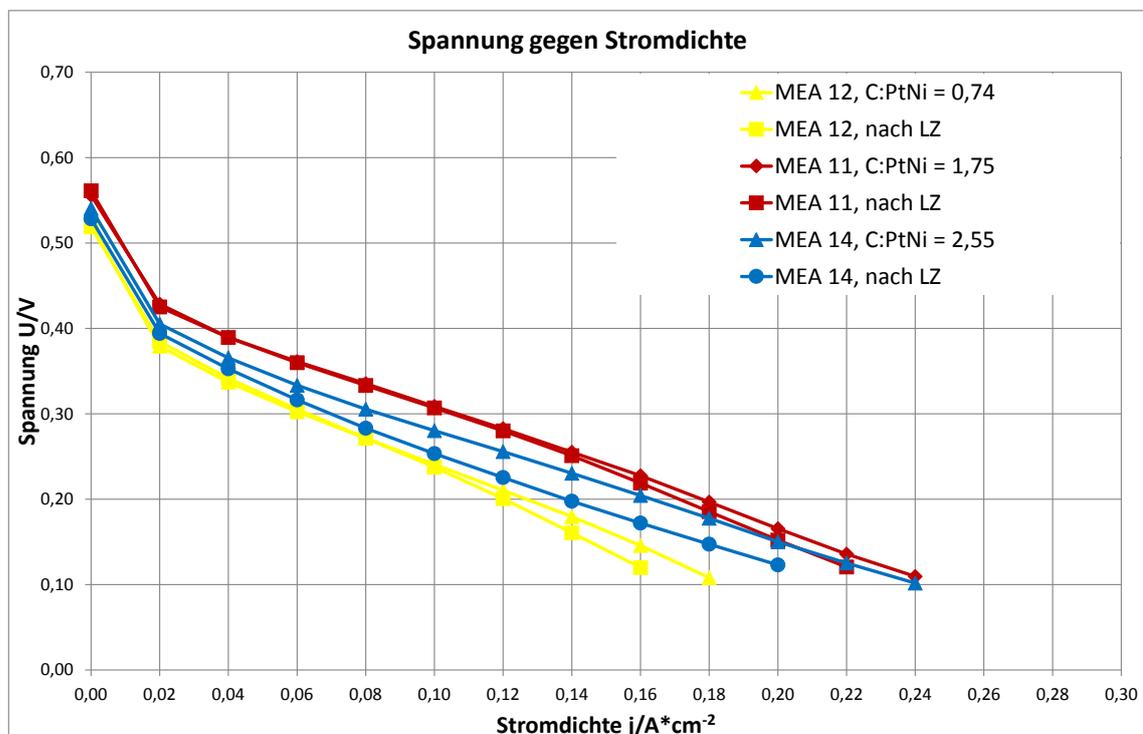


Abbildung 5.3.9: UI-Kennlinie am Maximum (Abbildung 5.3.8) und 15. UI-Kennlinie nach Langzeitversuch, Vergleich von unterschiedlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei  $0,75 \text{ mol/l}$

In Abbildung 5.3.9 ist wie in Abschnitt 5.2 diskutiert die Kennlinie am Maximum der Abbildung 5.3.8 eingefügt und mit der 15. Kennlinie aus einer Kennlinienentwicklungsmessung nach dem Langzeitversuch verglichen.

Es ist zu erkennen, dass alle MEAs eine Alterung erfahren haben. MEA 11 verliert bei höheren Stromdichten wenig Spannung und erreicht nach dem Langzeitversuch nicht mehr den Betriebspunkt bei  $0,24 \text{ A/cm}^2$ . MEA 14 verliert schon bei geringen Stromdichten deutlich mehr Spannung als MEA 11, was für eine stärkere Alterung spricht. Außerdem erreicht MEA 14 zwei Betriebspunkte nach dem Langzeitversuch nicht mehr. MEA 12 verliert bei höheren Stromdichten Spannung und erreicht nach dem Langzeitversuch den nächsten Betriebspunkt nicht mehr. Es ist anzunehmen, dass auch in Bezug auf die Alterung einer Zelle das C:PtNi-Verhältnis von 1,75 ein optimaler Wert ist. Vor allem über diesen Wert ist die Alterung deutlich größer (MEA 14).

### 5.3.2 Verhältnis von Nafionbelegung zu Kohlenstoffbelegung

Im folgendem Abschnitt wurde wie in 4.1 beschrieben die Zusammensetzung der Trägerpaste so verändert, dass diese unterschiedliche Verhältnisse von Nafion- zu Kohlenstoffbelegung (Naf:C) enthalten.

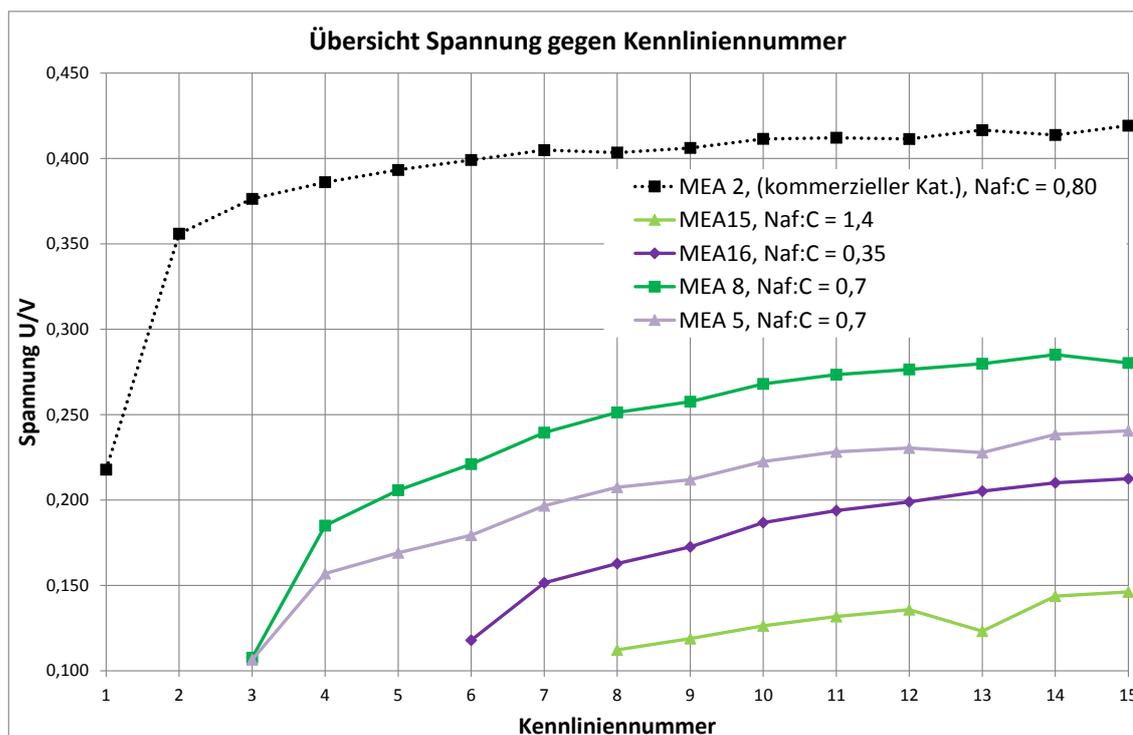


Abbildung 5.3.10: Kennlinienverlauf, Vergleich von unterschiedlichen Naf:C-Verhältnissen bei ähnlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und  $0,75 \text{ mol/l}$

Es ist zu erkennen, dass MEAs mit einem Naf:C-Verhältnis von 0,7 die höchsten Spannungen erreichen. Auch erreichen sie früher den ersten Betriebspunkt ab der dritten Kennlinie. Zum Vergleich wurden MEAs hergestellt, die ein niedrigeres, wie ein höheres Verhältnis, als 0,7 besitzen. Um eine Vergleichbarkeit untereinander zu ermöglichen, muss auf ein ähnliches C:PtNi-Verhältnis geachtet werden, da dieses Verhältnis erheblichen Einfluss auf die Spannung hat (s. 5.3.1). Daher kann MEA 15 (C:PtNi = 1,92) mit MEA 5 (C:PtNi = 2,02) verglichen werden und MEA 16 (C:PtNi = 1,34) mit MEA 8 (C:PtNi = 1,31) (s. Anhang B). Trotz eines für eine hohe Spannung eher vorteilhaften C:PtNi-Verhältnis von 1,92 (s. 5.3.1) ist MEA 15 die schlechteste im Hinblick auf die erreichte Spannung und dem Zuwachs der Spannung im weiteren Verlauf. Somit lässt sich schlussfolgern, dass sich ein zu hohes Naf:C-Verhältnis von 1,4 erheblich

negativ auf die Spannung und den weiteren Verlauf auswirkt. Zum Vergleich ist die Spannung von MEA 5 am Maximum um ca. 100 mV höher, als die von MEA 15. Bei einer Verringerung des Naf:C-Verhältnisses zu 0,35 zeigen sich ähnliche Ergebnisse, MEA 8 erreicht mit einem Verhältnis von 0,7, im Vergleich zu MEA 16, deutlich höhere Spannungen und einen schnelleren Anstieg.

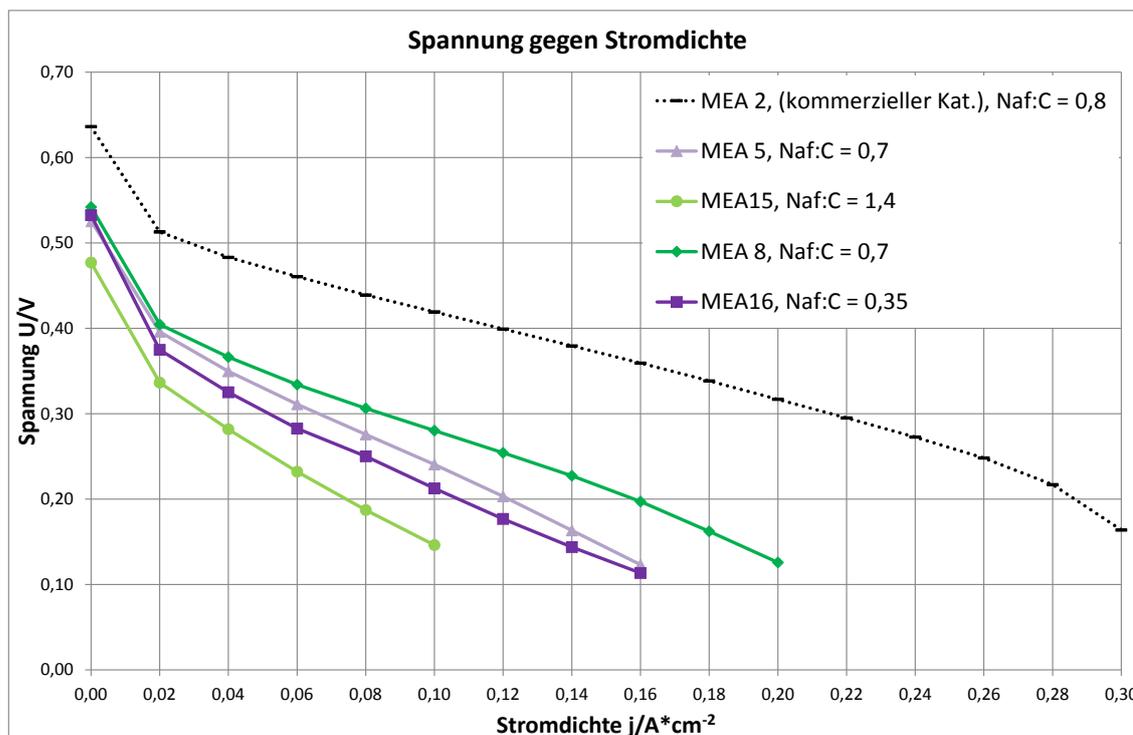


Abbildung 5.3.11: UI-Kennlinie, Vergleich von unterschiedlichen Naf:C-Verhältnissen bei ähnlichen C:PtNi-Verhältnissen einer Elektrode, mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

Die Ergebnisse der Abbildung 5.3.10 lassen sich auch in Abbildung 5.3.11 wiederfinden. Das optimale Naf:C-Verhältnis scheint bei 0,7 zu liegen und bestimmt im hohen Maße die erreichte Spannung. Somit ist neben dem C:PtNi-Verhältnis auch das Naf:C-Verhältnis ein großer Einflussfaktor für den Spannungsverlauf einer MEA, die mit CAN dots 880 beschichtet wurde. Auffällig ist der ähnliche Verlauf von MEA 5 und MEA 16, sie unterscheiden sich wenig von der erreichten Spannung und Steigung der Kennlinie. Scheinbar wirkt sich ein kleineres Naf:C-Verhältnis als 0,7 weniger negativ auf die Spannung aus, als ein höheres. MEA 8 erreicht mit einem Naf:C-Verhältnis von 1,4 die wenigsten Betriebspunkte.

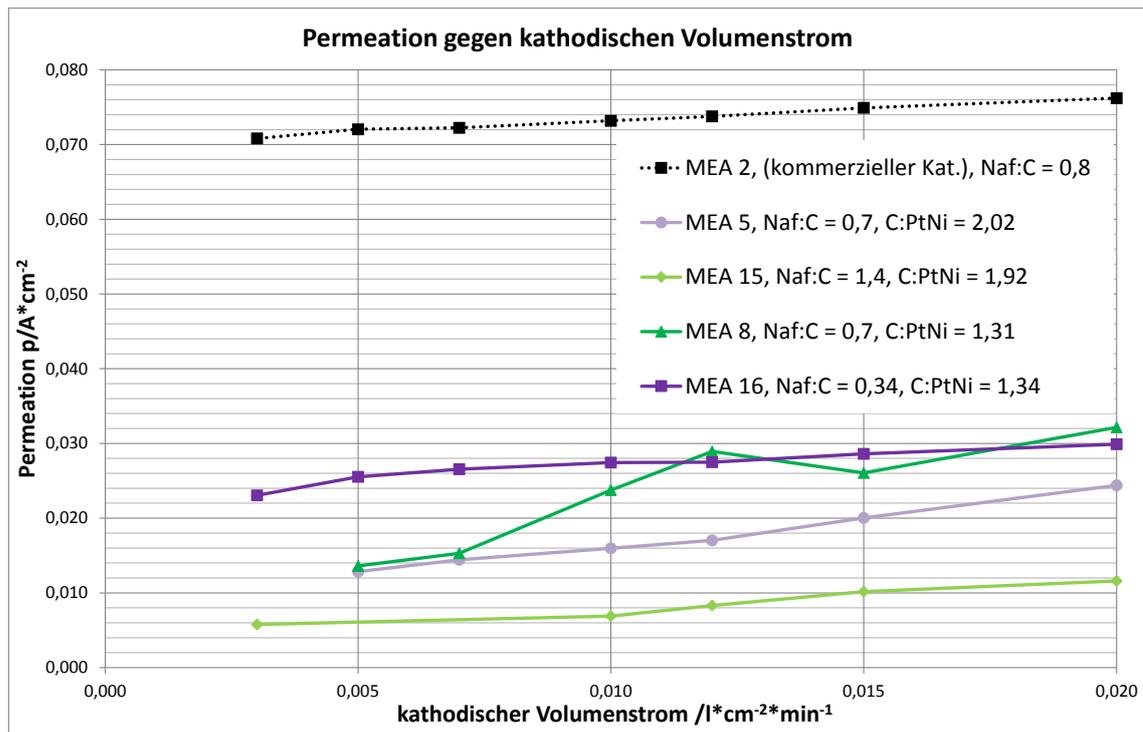


Abbildung 5.3.12: Permeationsstromdichte in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms der unterschiedlichen Naf:C-Verhältnissen auf einer Trägerpaste mit verwendetem CAN dots 880, bei 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l

In Abbildung 5.3.12 sind die Permeationsströme der MEAs mit verschiedenen Naf:C-Verhältnissen in Abhängigkeit des Volumenstroms abgebildet. Anders als in Abbildung 5.3.7, in dem die MEAs mit verschiedenen C:PtNi-Verhältnissen verglichen wurden, kann kein direkter Zusammenhang von dem Permeationsstrom zu der erreichten Spannung aufgestellt werden. Stattdessen erreicht MEA 16 ähnliche Permeationsströme wie MEA 8, die sich von den untersuchten MEAs als beste herausgestellt hat (s. Abbildung 5.3.11). Somit sollte MEA 16, wenn ein Zusammenhang bestünde, ähnliche Spannungen wie MEA 8 erreichen, was in Abbildung 5.3.11 nicht der Fall ist. Auch ist in Abbildung 5.3.11 zu sehen, dass MEA 5 höhere Spannungen erreicht als MEA 16. Dies verdeutlicht, dass die mögliche Schlussfolgerung hier nicht angewendet werden kann und andere Effekte überwiegen. Ein hohes Naf:C-Verhältnis übt am Beispiel von MEA 15 einen negativen Einfluss auf die Oxidationskraft aus und erreicht dementsprechend nur geringe Spannungen.

## 5.4 Auswaschen von nickelhaltigem Katalysator

Um den verwendeten Katalysator CAN dots 880 auf seine Eigenschaft als Legierungskatalysator zu überprüfen, wurde wie in 4.1 beschrieben der Nickelanteil mit Hilfe einer verdünnten Säure der MEA 10 teilweise herausgewaschen.

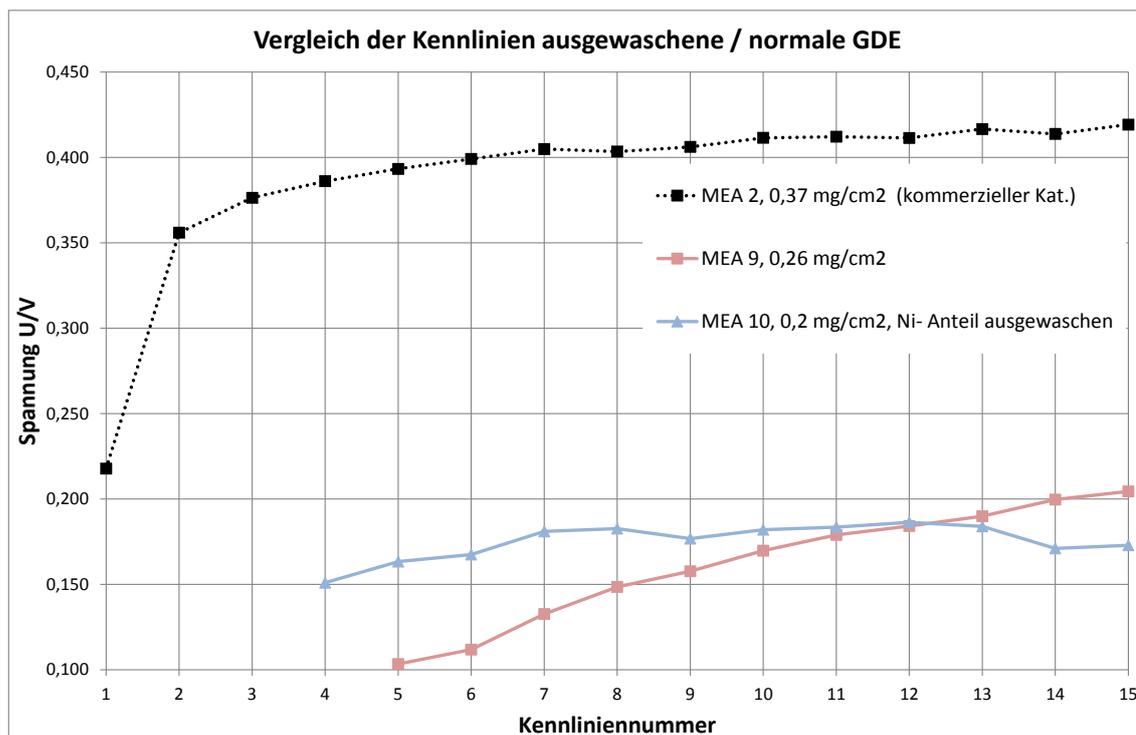


Abbildung 5.4.1: Kennlinienentwicklung für behandelte/unbehandelte über das GDE-Verfahren hergestellte Kathoden, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei 0,1 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l

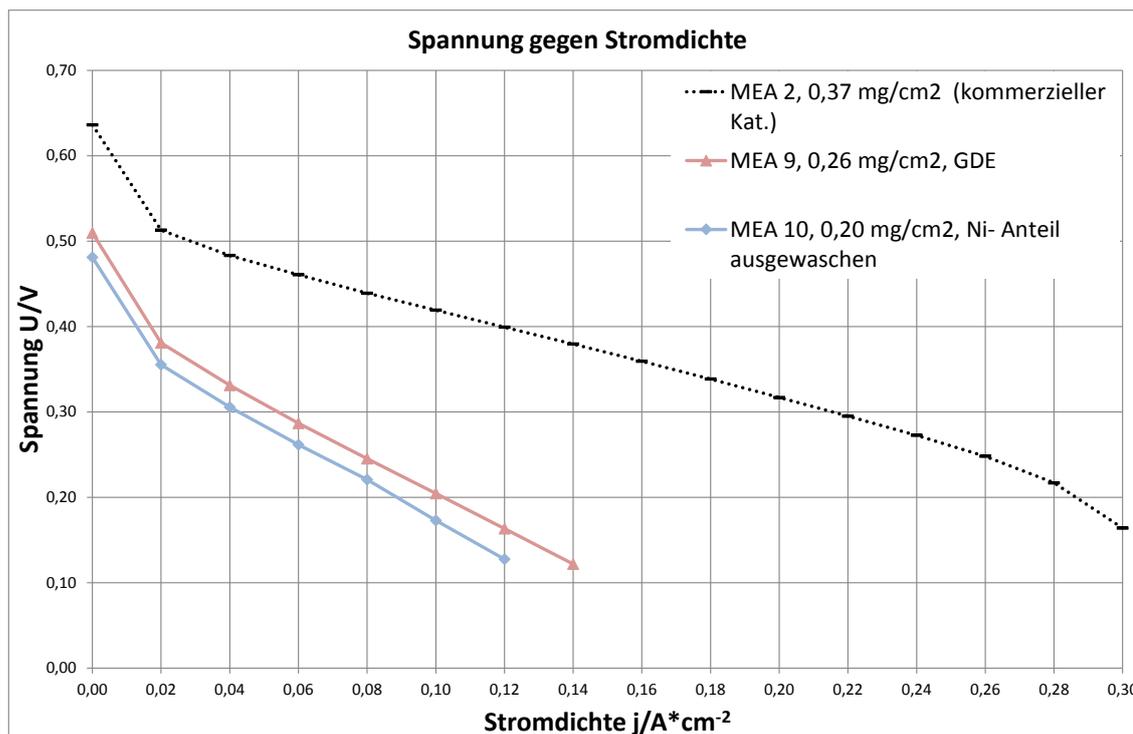


Abbildung 5.4.2: UI-Kennlinie für behandelte (ausgewaschene)/unbehandelte über das GDE-Verfahren hergestellte Kathoden, beschichtet mit CAN dots 880, ähnliches C:PtNi-Verhältnis, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

Zur Charakterisierung werden in Abbildung 5.4.1 und 5.4.2 zwei MEAs miteinander verglichen, welche beide über das GDE-Verfahren hergestellt wurden (s. 4.1) und eine ähnliche Platinbelegung besitzen. MEA 10 erreicht den ersten Betriebspunkt bei der vierten Kennlinie, somit viel früher als MEA 9 und besitzt zu Anfang deutlich höhere Spannungen (vgl. Abbildung 5.4.1). Jedoch steigert MEA 10 ihre Spannung im weiteren Verlauf nur minimal. MEA 9 hingegen braucht längere Zeit um die Spannungen der MEA 10 zu erreichen, bis sie dann ab der 12. Kennlinie die Kennlinie der MEA 10 schneidet und im weiteren Verlauf höhere Spannungen erreicht. Scheinbar hat das Auswaschen anfänglich eine Steigerung der Katalysatoraktivität zur Folge, die sich jedoch im weiteren Verlauf nicht gegen einen unbehandelten CAN dots 880 Katalysator behaupten kann. Synergieeffekte zwischen Platin und Nickel könnten die höhere Spannung der MEA 9 erklären (27). Jedoch fallen beide Effekte (möglicher Synergieeffekt, mögliche größere Katalysatoraktivität), wie in Abbildung 5.4.2 zu sehen ist, eher gering aus. Zwar erreicht die unbehandelte MEA 9 einen weiteren Betriebspunkt, aber es liegt beispielsweise bei  $0,12 A/cm^2$  zwischen MEA 10 und MEA 9 nur ein Unterschied von ca. 25 mV vor.

## 5.5 Katalysatortypen

Wie in Abschnitt 2 und 4.1 beschrieben, wurden für diese Arbeit vier verschiedene Kathoden-Katalysatoren verwendet. Diese sind ein Platin-Ruthenium Katalysator Firma der Johnson Matthey, ein Platin-Kohlenstoff Katalysator, ebenfalls der Firma Johnson Matthey, und zwei Katalysatoren (CAN dots 880, CAN dots 138) aus dem Centrum für angewandte Nanotechnologie, Hamburg.

### 5.5.1 Vergleich der unterschiedlichen Katalysatortypen

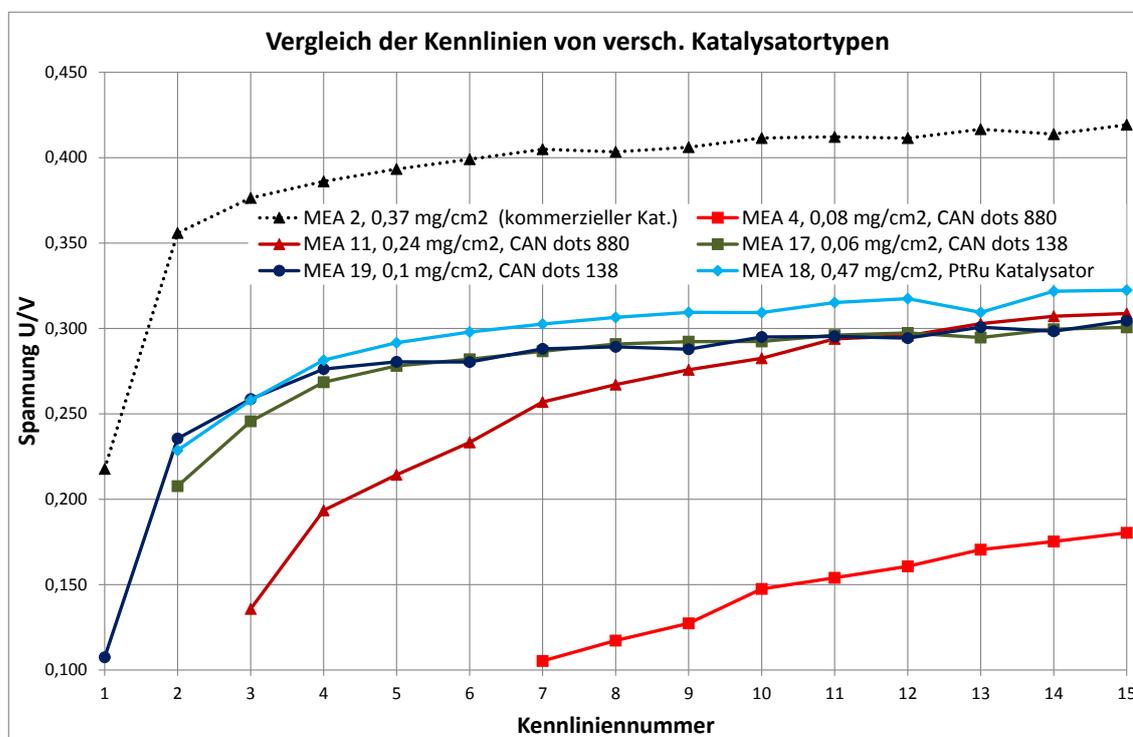


Abbildung 5.5.1: Kennlinienentwicklung für unterschiedliche Katalysatortypen mit teilweise vergleichbarer Belegung, bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und  $0,75 \text{ mol/l}$

Um die Katalysatoren der Reihe CAN dots miteinander zu vergleichen, wurden jeweils die MEAs aus den vorangegangenen Kapiteln ausgewählt, welche die höchsten Spannungen (MEA 11, MEA 19) erreichten. Es wurden zusätzlich ähnlich niedrig belegte MEAs (MEA 4, MEA 17) in Abbildung 5.5.1 eingefügt, um die Unterschiede zwischen CAN dots 880 und CAN dots 138 zu verdeutlichen. Außerdem wurde MEA 18 eingefügt, welche mit einem kommerziellen Platin-Ruthenium-Katalysator der Firma John-

son Matthey belegt ist. Um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wurden alle aufgeführten MEAs über das CCM-Verfahren hergestellt (s. 5.1).

Abbildung 5.5.1 zeigt, dass sich die MEAs am Maximum nur leicht in den Spannungen unterscheiden, ausgenommen MEA 4. MEA 4 erreicht von allen MEAs nur die geringste Spannung, wohingegen die beste MEA 18 am Maximum eine fast doppelt so hohe erreicht. MEA 4 ist mit CAN dots 880 beschichtet, MEA 17 mit CAN dots 138. Beide besitzen eine ähnliche Belegung mit unterschiedlichem Katalysator, so lässt sich der Unterschied zwischen diesen gut erkennen. MEA 17 erreicht im Gegensatz zu MEA 4 sehr früh hohe Spannungen, den ersten Betriebspunkt erreicht MEA 17 schon ab der zweiten Kennlinie. Dagegen benötigt MEA 4 zusätzliche Einfahrzeit und erreicht erst ab der siebten Kennlinie den ersten Betriebspunkt. Im Vergleich der reinen Katalysatorbelegung in Bezug auf die erreichten Spannungen ist CAN dots 138 derjenige mit dem größten Potential. Das Ergebnis von Abschnitt 5.3 war, dass MEA 11 die vielversprechendste MEA war, welche mit CAN dots 880 belegt ist. MEA 11 erreicht am Maximum leicht höhere Spannungen als MEA 17, jedoch ist auch die reine Katalysatorbelegung von MEA 11 deutlich höher als die von MEA 17 ( $\text{MEA 11} = 0,24 \text{ mg/cm}^2$ ,  $\text{MEA 17} = 0,06 \text{ mg/cm}^2$ , vgl. Anhang B). Auch benötigt MEA 11 längere Einfahrzeit um gleiche Spannungen zu erreichen als MEA 17 welche mit CAN dots 138 belegt ist. In Bezug auf den Kennlinienverlauf, wie auch die erreichte Spannung am Maximum, scheint MEA 18 am besten zu sein. Mit CAN dots 138 belegte MEAs scheinen sehr ähnliche Daten wie MEA 18 zu liefern. Obwohl die reine Belegung an Platin der MEA 18 viel größer ist als bei MEA 17 oder 19, erreichen diese ähnlich hohe Spannungen. Auch ist die Kennlinienentwicklung der MEA 17 und 19 im Vergleich zu MEA 18 sehr ähnlich. MEA 18, welche mit einem kommerziellen Katalysator (HiSPEC 12100) belegt ist, ist deutlich schlechter als MEA 2 (HiSPEC 13100), da HiSPEC 12100 speziell für die Methanol-Oxidation ausgelegt ist (s. 3.5.1).

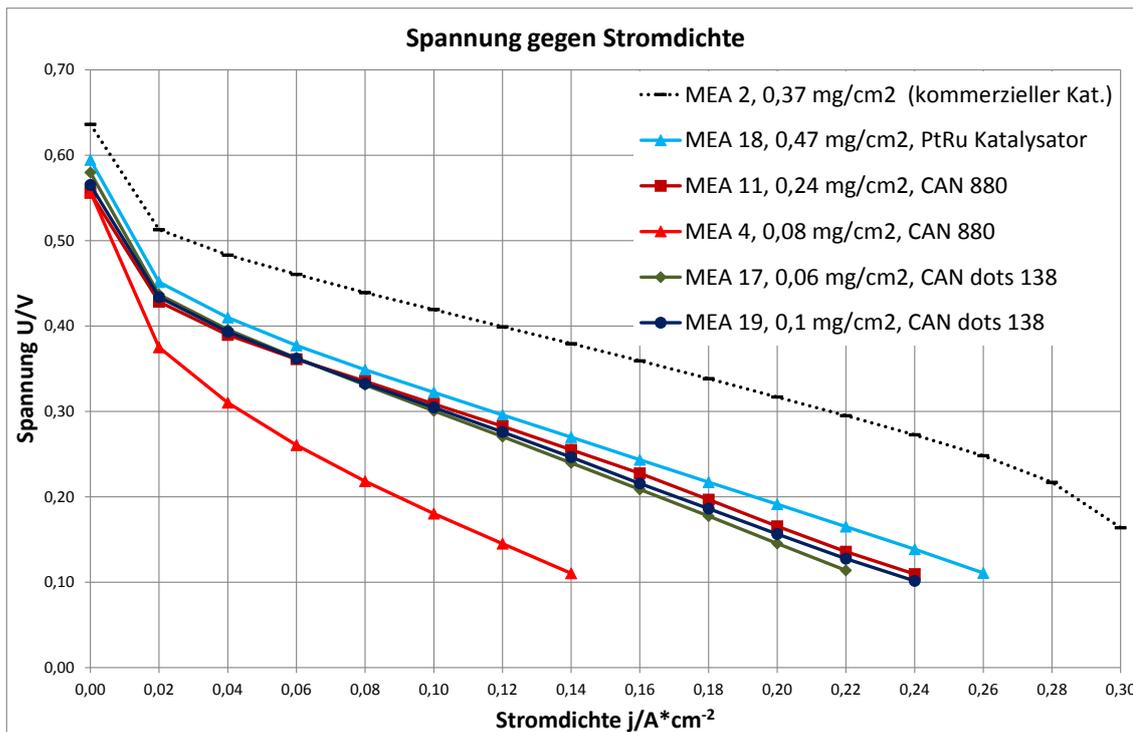


Abbildung 5.5.2: UI-Kennlinienentwicklung für unterschiedliche Katalysatortypen mit teilweise vergleichbarer Belegung, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

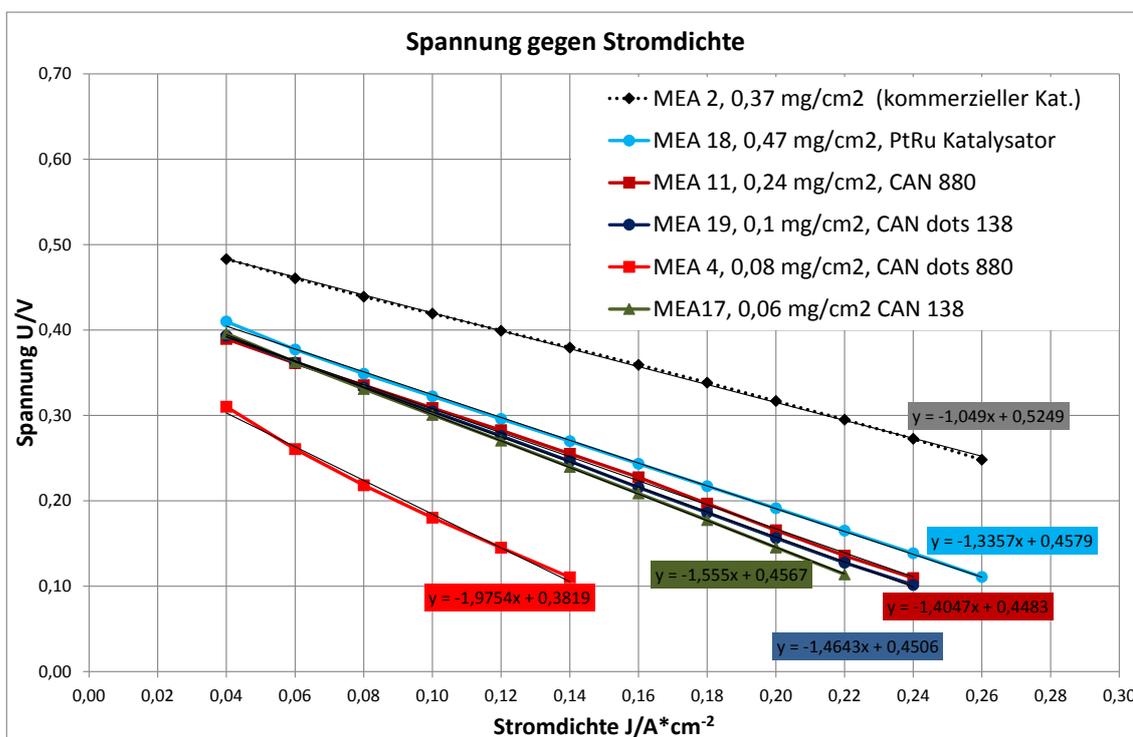


Abbildung 5.5.3: Linearer Fit der Abbildung 5.5.2 mit Hilfe von Excel-Funktion für unterschiedliche Katalysatortypen mit teilweise vergleichbarer Belegung mit teilweise vergleichbarer Belegung, bei 0,75 mol/l, der 15. Kennlinie

In Abbildung 5.5.3 lassen sich ähnliche Ergebnisse wie zuvor ablesen. Die beste MEA ist MEA 2, mit großem Abstand kommt MEA 18, die auch schon im Kennlinienverlauf die zweitbeste war (s. 5.5.1). Danach folgen MEA 11 und MEA 19, die beide ähnliche Steigungen wie Ordinatenabschnitte besitzen (s. 5.5.3). MEA 17 verläuft ebenfalls sehr ähnlich, besitzt jedoch eine steilere Steigung und auch einen Betriebspunkt weniger als MEA 11. Sie ist um ca. 20 mV schlechter als MEA 11 und MEA 19. Wie auch in Abbildung 5.5.1 ist MEA 4 die schlechteste MEA und erreicht anders als die anderen MEAs keine hohen Spannungen und damit nur wenige Betriebspunkte. Deutlich wird dies auch in Bezug auf ihre Steigung sowie den Ordinatenabschnitt, die sich jeweils stark von denen der anderen MEAs unterscheiden.

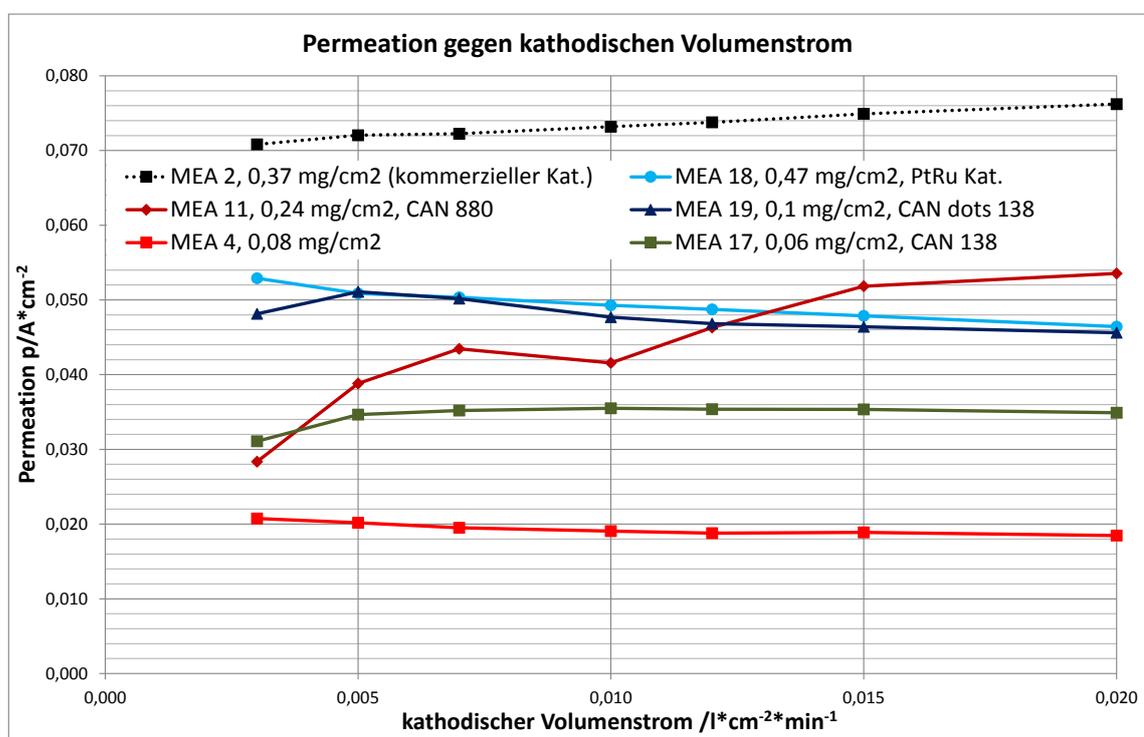


Abbildung 5.5.4: Permeationsstromdichte in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms der unterschiedlichen Katalysatortypen mit teilweise vergleichbarer Belegung, bei 0,06 A/cm<sup>2</sup> und 0,75 mol/l

Bei niedrigeren Luftvolumenströmen besitzen MEA 18 und 19 in Abbildung 5.5.4 die höchsten Permeationsströme (ausgenommen MEA 2), bis MEA 11 sie bei höheren Luftvolumenströmen überholt. MEA 11 besitzt auch im Vergleich zu allen anderen aufgeführten MEAs den „unruhigsten“ Verlauf, alle anderen verlaufen waagerechter und sind somit weniger auf eine Erhöhung des Luftvolumenstroms angewiesen. MEA 18 und MEA 19 fallen sogar leicht mit einer Erhöhung des Luftvolumenstroms. MEA 17 hingegen bleibt annähernd konstant, besitzt jedoch einen geringeren Permeationsstrom

im Vergleich zu MEA 19. Scheinbar erhöht sich bei CAN dots 138 der Permeationsstrom, bei Erhöhung der Katalysatorbelegung (vgl. 5.2). MEA 4, welche in den vorherigen Abbildungen die niedrigsten Spannungen erreichte, ist auch hier die schlechteste. Somit ist bei einem Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren ist eine mögliche Schlussfolgerung, dass MEAs mit den höchsten Spannungen die höchsten Permeationsströme erreichen. Jedoch verhält sich MEA 18 nicht ganz nach dieser Schlussfolgerung: MEA 11 sollte demnach die höchsten Spannungen erreichen, was aber nicht MEA 11, sondern MEA 18 mit den niedrigeren Permeationsströmen liefert (s. 5.5.2-5.5.3). Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an dem zugefügten Ruthenium liegen, welches den CAN dots Reihen fehlt. Somit kann die mögliche Schlussfolgerung auf die unterschiedlichen Katalysatoren der CAN dots Reihe angewendet werden.

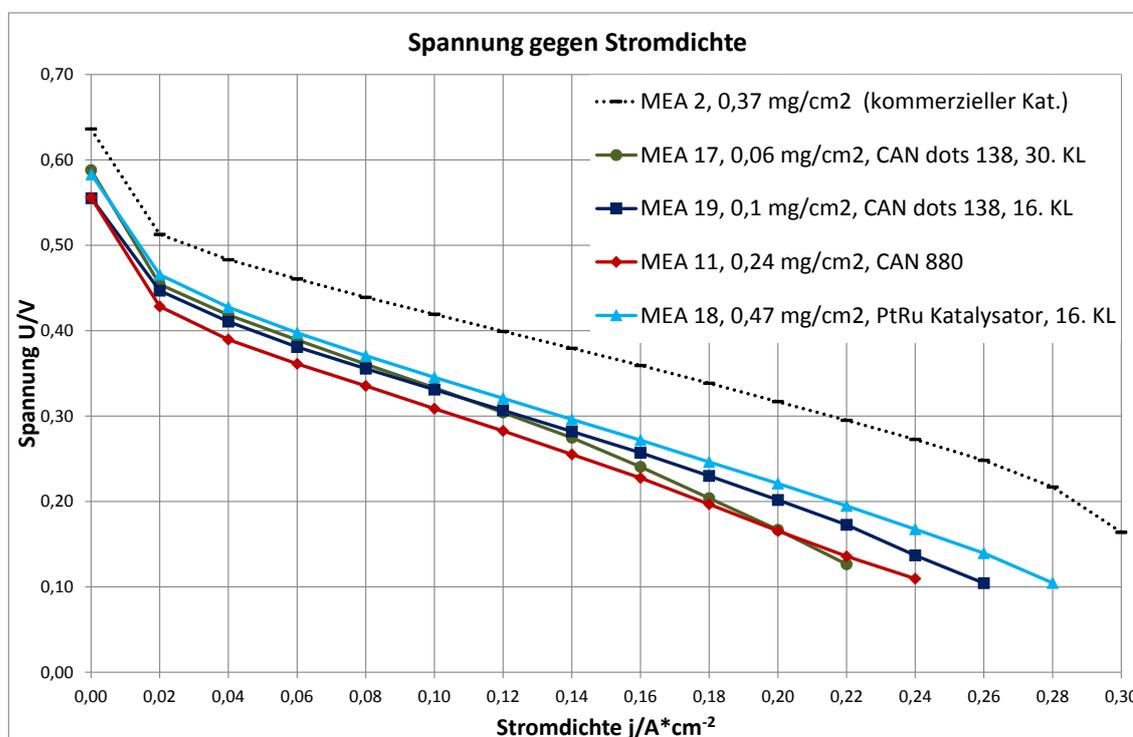


Abbildung 5.5.5: UI Kennlinien der 15. Kennlinien und weiterer Verlauf für den Vergleich von unterschiedlichen Katalysatortypen, bei 0,75 mol/l

Abbildung 5.5.5 zeigt den weiteren Verlauf der Kennlinienentwicklung der MEAs. Außer MEA 11 konnten alle MEAs ihre Spannung erhöhen. MEA 19 und MEA 18 steigerten auch ihre erreichten Betriebspunkte. MEA 19 erhöhte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> auf 0,26 A/cm<sup>2</sup>, MEA 18 von 0,26 A/cm<sup>2</sup> auf 0,28 A/cm<sup>2</sup>. Da MEA 11 in den nächsten Kennlinien keine Erhöhung der Spannung erreichte, wurde zum Vergleich wieder die 15. Kennlinie aufgetragen. Im Gegensatz zu Abbildung 5.5.2 erreicht MEA 19 nun höhere Spannungen als MEA 11. Die höchsten Spannungen erreicht jedoch wieder MEA 18 (außer MEA 2).

## 6 Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur werden zwei verschiedene Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen für die Herstellung einer MEA genannt. Es gibt das GDE-Verfahren und das CCM-Verfahren, zu dem das Decalverfahren und die Direktbeschichtung gehören. In dieser Arbeit wurde das Verhalten von MEAs ermittelt, die mit CAN dots 880 über das GDE-Verfahren und das Decal-Verfahren hergestellt wurden. Nach der Literatur ist das CCM-Verfahren aufgrund hoher Zellspannungen am vorteilhaftesten. Auch bei CAN dots 880 zeigt sich, dass die MEAs über das CCM-Verfahren hergestellt, höhere Spannung erreichen, als über das GDE-Verfahren. Bei einer Stromstärke von  $0,14 \text{ A/cm}^2$  besitzt eine über das CCM-Verfahren hergestellte MEA eine ca. doppelt so hohe Leistungsdichte, als eine über das GDE-Verfahren hergestellte MEA (s. 5.1.1). Auch in der Kennlinienentwicklung, welche bei einer über das CCM-Verfahren hergestellte MEA deutlich schneller verläuft, zeigt sich das CCM-Verfahren als vorteilhaft für einen schnellen Anstieg der Spannung (vgl. Abbildung 5.1.2). In Bezug auf das permeierte Methanol zeigen über das CCM-Verfahren hergestellte MEAs deutlich mehr katalytische Wirkung bezüglich der Oxidation.

Ein in der Literatur oft untersuchter Platinlegierungskatalysator ist Platin-Nickel. Versuche mit dieser Legierung ergaben eine erhöhte katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion und erhöhte katalytische Aktivität bezüglich der Oxidation von permeierten Methanol als kommerzielle Katalysatoren (10). In dieser Arbeit wurden zwei Legierungskatalysatoren auf Platin-Nickelbasis untersucht und ebenfalls mit kommerziellen Katalysatoren auf Platin-Kohlenstoffbasis verglichen. Die verwendeten kommerziellen Katalysatoren unterscheiden sich jedoch von denen in der Literatur. CAN dots 880 erreichte im Vergleich zu CAN dots 138 bei niedrigen Belegungen wie hohen Belegungen keine hohen Spannungen. CAN dots 138 erreichte auch mit niedrigen Platinbelegungen ( $0,06 \text{ mg/cm}^2$ ) hohe Spannungen, nicht aber die Spannungen des kommerziellen Katalysators. Die Belegung des kommerziellen Katalysators war jedoch deutlich höher ( $0,37 \text{ mg/cm}^2$ ). Auch bei Erhöhung der Beladung von CAN dots 138 auf  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  Platin erhöhte sich die Spannung nur wenig.

Nachdem die Zusammensetzung der Trägerpaste für CAN dots 880 verändert wurde, erreichte CAN dots 880 am Optimum der Zusammensetzung ähnliche Spannungen wie CAN dots 138, jedoch mit doppelt so hoher Beladung. Dafür wurden verschiedene Verhältnisse von Kohlenstoffbelegung zu Platin-Nickel-Beladung und Nafionbelegung zu Kohlenstoffbelegung variiert. Es wurde bei CAN dots 880 deutlich, dass sich bei Spannung und Kennlinienentwicklung bei einem C:PtNi-Verhältnis von 1,75 und einem

Naf:C-Verhältnis von 0,7, ein Optimum befindet. Bei der katalytischen Wirkung in Bezug auf die Oxidation des permeierten Methanols zeigte sich auch ein Optimum bei einem C:PtNi-Verhältnis von 1,75 ab, bei der Variation des Naf:C-Verhältnis zeigte sich dort kein direkter Einfluss. Der Effekt eines Kohlenstoffadditivs wurde in der Literatur mit verschiedenen Additiven auf Kohlenstoffbasis untersucht (28). Es zeigte sich, dass eine Zugabe von diesen Additiven die mesoporöse Oberfläche vergrößert und zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit erhöht, was eine Erhöhung der Zellspannung zur Folge hat. Auch war die Alterung nach Langzeitversuchen dieser Arbeit einer MEA bei diesen Verhältnissen am geringsten.

Außerdem wurde eine mit CAN dots 880 belegte GDE mit Säure behandelt, um einen Teil des Nickels herauszuwaschen. Nach diesem Auswaschprozess sank die Spannung und die Kennlinienentwicklung im Vergleich zu einer unbehandelten GDE. Es wurde auf ein ähnliches C:PtNi-Verhältnis geachtet, jedoch können sich auch geringe Änderungen deutlich auf die Zellspannung auswirken, was die Interpretation erschwert. Jedoch lässt sich anhand der Abbildungen (5.4.1 bis 5.4.2) schlussfolgern, dass der Auswaschprozess keine signifikante Verbesserung des Katalysators CAN dots 880 zur Folge hatte.

Um die Katalysatoren zu vergleichen, wurden jeweils die beste MEA von der CAN dots 880 Reihe ausgewählt, eine niedrig belegte MEA aus der Reihe, alle hergestellten MEAs aus der CAN dots 138 Reihe und zwei MEAs mit kommerzielle Katalysatoren auf Platin-Rutheniumbasis und Platin-Kohlenstoffbasis. Anders als die in der Literatur getesteten Platin-Nickel-Katalysatoren, erreichten keine der in dieser Arbeit charakterisierten MEAs mit Katalysatoren der CAN dots Reihe annähernd die Zellspannung von MEAs mit dem kommerziellen Katalysator HiSPEC 13100. Jedoch hatten diese eine deutlich höhere Platinbelegung als die CAN dots 880 und 138 MEAs. Hingegen erreichten CAN dots 138 und der beste CAN dots 880 Katalysator ähnliche Zellspannungen und Permeationskennlinien wie HiSPEC 12100, der aufgrund seines hohen Rutheniumzusatzes für die Oxidation von Methanol ausgelegt ist und normalerweise als Anodenkatalysator verwendet wird (s. 5.5.1). Jedoch gibt es in Literatur ebenfalls Versuche, Platin-Ruthenium-Katalysatoren für die Kathode einzusetzen, um das Vergiften der Kathode (s. 3.5.2) zu vermindern (28). Somit lässt sich schlussfolgern, dass generell CAN dots 138 eine starke katalytische Wirkung gegenüber des permeierten Methanols besitzt. Auch erreichte CAN dots 880 an dem Optimum der Zusammensetzung der Elektrode ähnliche Verhalten wie eine niedrig belegte MEA mit CAN dots 138. Dies wurde in der Literatur durch eine Herabsetzung des benötigten Oxidationspotentials des Methanols der Platin-Nickel-Katalysatoren beschrieben (10). Die in der Literatur untersuchten Katalysatoren erreichten bei einer Katalysatorbelegung von  $0,06 \text{ mg/cm}^2$  bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  ca.  $0,4 \text{ V}$  und erreichen damit ähnliche Spannungen wie MEA 2, welche mit kommerziellen Katalysator HiSPEC 13100 beschichtet worden ist (10). Somit sind die in der Literatur

untersuchten Platin-Nickel-Katalysatoren deutlich besser als die getesteten Platin-Nickel-Katalysatoren der CAN dots Reihe.

## 7 Zusammenfassung

Der Vergleich der unterschiedlichen Verfahren zur Beschichtung und Assemblierung zeigte, dass wie in der Literatur beschrieben, das CCM-Verfahren (Decal-Verfahren) das vorteilhafteste in Bezug auf die erreichte Spannung und die katalytische Wirkung gegenüber der Oxidation ist. Die mit CAN dots 138 belegten MEAs zeigten hohe Spannungen mit niedrigen Belegungen, erreichten jedoch nicht die Spannung von MEAs, die mit HiSPEC 13100 belegt sind. Hingegen zeigten sie ähnliche Spannungen und katalytische Wirkungen wie HiSPEC 12100, der weniger Platin enthält und speziell für die Oxidation von Methanol ausgelegt ist. In Bezug auf die platinbezogene Spannung ist CAN dots 138 gut und könnte eine somit eine Möglichkeit sein, Platin einzusparen und damit die Kosten zu minimieren. Da eine Erhöhung des Katalysators CAN dots auf der Kathode keine größere Steigerung der Spannung zur Folge hatte, muss CAN dots 138 dahingehend verbessert werden. MEAs mit CAN dots 880 belegt zeigten, dass diese auf einen Zusatz einer optimalen Zusammensetzung der Trägerpaste angewiesen sind. Sie erreichen mit einer optimalen Zusammensetzung ähnliche Spannungen und katalytische Wirkung bezüglich der Oxidation wie CAN dots 138. Somit ist die CAN dots Reihe nicht inaktiv gegenüber Methanol, jedoch tolerant, da sie eine ähnlich hohe katalytische Wirkung gegenüber Methanol besitzen, wie speziell dafür ausgelegte Katalysatoren (HiSPEC 12100). Jedoch benötigen MEAs mit CAN dots 880 dafür deutlich höhere Belegungen. Auch brachte ein Auswaschversuch des Nickels bei CAN dots 880 keine signifikanten Steigerungen der Spannung. Somit sind MEAs mit CAN dots 880 teurer aufgrund ihrer höheren Platinbelegung. Zusammengefasst bietet CAN dots 138, aufgrund einer vergleichsweise hohen Spannung bei niedriger Belegung und hoher Methanoltoleranz, Potential für eine weitere Entwicklung als Kathodenkatalysator.

## 8 Literaturverzeichnis

1. [Online] [Zitat vom: 15. 03 2016.] [www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/\\_node.html](http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/_node.html).
2. *Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells – A state-of-the-art review*. Nikdalila Radenahmad, Ahmed Afif, Pg Iskandar Petra, Seikh M.H. Rahman, Sten-G. Eriksson, Abul K. Azad. s.l. : Renewable and Sustainable Energy Reviews, May 2016, Bd. 57, S. 1347-1358.
3. [Online] [Zitat vom: 15. 03 2016.] [www.powertogas.info/](http://www.powertogas.info/).
4. [Online] [Zitat vom: 15. 03 2016.] <http://forschung-energiespeicher.info/wind-zu-wasserstoff/ueberblick/>.
5. *Methanol-tolerant cathode electrode structure composed of heterogeneous composites to overcome methanol crossover effects for direct methanol fuel cell*. Namagee Jung, Yoon-Hwan Cho, Minjeh Ahn, Ju Wan Lim, Yun Sik Kang, Dong Young Chung, Jinho Kim, Yong-Hun Cho, Yung-Eun Sung. 24, s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, December 2011, Bd. 36, S. 15731-15738.
6. *Direct methanol fuel cell systems for backup power – Influence of the standby procedure on the lifetime*. Martin Müller, Nicola Kimiaie, Andreas Glüsen. 36, s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, December 2014, Bd. 39, S. 21739-21745.
7. *An overview on non-platinum cathode catalysts for direct methanol fuel cell*. N.A. Karim, S.K. Kamarudin. s.l. : Applied Energy, March 2013, Bd. 103, S. 212-220.
8. [Online] [Zitat vom: 15. 03 2016.] [www.finanzen.net/rohstoffe/platinpreis](http://www.finanzen.net/rohstoffe/platinpreis).
9. *Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells*. Jitendra N. Tiwari, Rajanish N. Tiwari, Gyan Singh, Kwang S. Kim. 5, s.l. : Nano Energy, September 2013, Bd. 2, S. 553-578.
10. *Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles*. Hui Yang, Christophe Coutanceau, Jean-Michel Léger, Nicolas Alonso-Vante, Claude Lamy. 2, s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry, March 2005, Bd. 576, S. 305-313.
11. Kurzweil, Peter. *Brennstoffzellentechnik*. Wiesbaden : Vieweg & Sohn Verlag, September 2003.

12. Hürter, Stefan. *Einfluss neuer Membranmaterialien auf Herstellung und Betrieb von Direktmethanol-Brennstoffzellen*. RWTH Aachen Universität. s.l. : Forschungszentrum Jülich GmbH, 2014. Dissertation.
13. Zhang, Hansan Liu and JiuJun. *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*. Weinheim : Wiley-VCH, 2009.
14. Frey, Thomas. *Neuartiges Herstellungsverfahren für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) durch definierte Schichtstrukturen*. Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Ulm. 2007. Dissertation.
15. *Electrocatalysis of methanol oxidation*. Iwasita, T. 22–23, University of Sao Paulo : *Electrochimica Acta*, August 2002, Bd. 47, S. 3663-3674.
16. *Core/shell AgNi/PtAgNi nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts*. Dengfeng Wu, Daojian Cheng. s.l. : *Electrochimica Acta*, October 2015, Bd. 180, S. 316-322.
17. *A novel cathode architecture with a thin reaction layer alleviates mixed potentials and catalyst poisoning in direct methanol fuel cells*. X.H. Yan, T.S. Zhao, L. An, G. Zhao, L. Zeng. 46, s.l. : *International Journal of Hydrogen Energy*, December 2015, Bd. 40, S. 16540-16546.
18. *Nafion®- polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications*. Alar Ainla, Daniel Brandell. 7-10, s.l. : *Solid State Ionics*, April 2007, Bd. 178, S. 581-585.
19. *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell*. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson. 2, s.l. : *Journal of Power Sources*, April 2006, Bd. 155, S. 95-110.
20. Traill, Thomas A. *Kathoden mit geringem Platingehalt für die Direktmethanolbrennstoffzelle*. Institut für Energie- und Klimaforschung, Forschungszentrum Jülich : Forschungszentrum Jülich, April 2014. Masterarbeit.
21. Kulp, Christian. *Synthese und Charakterisierung von Kern-Schale-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion*. Fakultät für Chemie und Biochemie. Bochum : Ruhr-Universität Bochum, März 2012. Dissertation.
22. *Progress in non-platinum catalysts with applications in low temperature fuel cells*. J. Zhang, S. Tang, L. Liao, W. Yu. 6, s.l. : *Chinese Journal of Catalysis*, June 2013, Bd. 34, S. 1051-1065.
23. Centrum für Nanotechnologie aus Hamburg, Herr Dr. Gimmler. persönliche Mitteilung.

24. [Online] 25. 03 2016.

[http://www.jmfuelcells.com/documents/fuel\\_cells/documents\\_library/4\\_hispec\\_catalyst\\_product\\_range](http://www.jmfuelcells.com/documents/fuel_cells/documents_library/4_hispec_catalyst_product_range).

25. *A novel, effective and low cost electrocatalyst for direct methanol fuel cells applications*. Ali Döner, Gülfeza Kardaş. 14, s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, April 2015, Bd. 40, S. 4840-4849.

26. *Performance of direct methanol fuel cells prepared by hot-pressed MEA and catalyst-coated membrane (CCM)*. Thaolin Tang, Shenlong Wang, Mu Pan, San Ping Jiang, Yunzhang Ruan. 11, March 2007, Bd. 52, S. 3714-3718.

27. *Investigation of PtNi/C as methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction*. Sabrina C. Zignani, Vincenzo Baglio, David Sebastián, Thairo A. Rocha, Ernesto R. Gonzalez, Antonino S. Aricò. s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry, February 2016, Bd. 763, S. 10-17.

28. *Effect of carbon black additive in Pt black cathode catalyst layer on direct methanol fuel cell performance*. Guoxiong Wang, Gongquan Sun, Qi Wang, Suli Wang, Hai Sun, Qin Xin. 20, s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, October 2010, Bd. 35, S. 11245-11253.

29. *PtRh alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction for use in direct methanol fuel cells*. Kyung-Won Park, Dae-Seob Han, Yung-Eun Sung. 1, s.l. : Journal of Power Sources, December 2006, Bd. 163, S. 82-86.

30. *Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance*. S.Q. Song, Z.X. Liang, W.J. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras. 2, s.l. : Journal of Power Sources, August 2005, Bd. 145, S. 495-501.

## Anhang A: Zusammensetzung der Elektroden

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Einwaagen und Belegungen der Trägerpasten, wie auch von CAN dots 880.

MEA Reihe	20151116_01_CE	20151209_02_CE	20151209_03_CE	20151216_01_CE
m(Kohlenstoff)/mg	205,5	413,5	103,1	395
V(H <sub>2</sub> O)/ml	1,45	1,45	1,45	1,45
m(Nafionlösung)/g	0,8960	1,7770	0,4517	1,7605
m(SDS)/mg	39,6	39,9	41,4	40,0
V(Heptanol)/ $\mu$ l	200	200	200	200
Spalt (Rakel+Folie)/ $\mu$ m	130	130	130	130
m(Teflon nach pressen)/g	A:2,0024 B:/ C:1,5507 D:2,2326 E:2,2984 F:1,5562	A:/ B:/ C:1,5832 D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:1,7074 E:/ F:/	A:/ B:/ C:1,5856 D:/ E:/ F:/
m(belegtes Teflon)/g	A:2,0118 B:/ C:1,5617 D:2,2432 E:2,3085 F:1,5660	A:/ B:/ C:1,5988 D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:1,7150 E:/ F:/	A:/ B:/ C:1,6023 D:/ E:/ F:/
m(Trägerpastebelegung)/mg	A:9,4 B:/ C:11 D:10,6 E:10,1 F:9,8	A:/ B:/ C:15,6 D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:7,6 E:/ F:/	A:/ B:/ C:16,7 D:/ E:/ F:/

m(Teflon vor Kat.)/g	A: 2,0118 B:/ C:1,5617 D:2,2432 E:2,3085 F:1,5660	A:/ B:/ C:1,5988 D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:1,7150 E:/ F:/	A:/ B:/ C:1,6023 D:/ E:/ F:/
m(Teflon nach Kat.)/g	A:2,0142 (MEA4) B:/ C:1,5658 (MEA5) D:2,2555 (MEA6) E:2,3145 (MEA7) F:1,5716 (MEA8)	A:/ B:/ C:1,6059 (MEA11) D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:1,7218 (MEA12) E:/ F:/	A:/ B:/ C:1,6083 (MEA13) D:/ E:/ F:/
m(Katalysatorbelegung)/mg	A:2,4 B:/ C:4,1 D:12,3 E:6,0 F:5,6	A:/ B:/ C:7,1 D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:6,8 E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:6,0 E:/ F:/

MEA Reihe	20151216_02_C E	20151217_01_CE	20151222_01_CE	20160104_01_CE
m(Kohlenstoff)/mg	315,2	395,5	414,8	414,7
V(H <sub>2</sub> O)/ml	1,45	1,45	1,45	1,45
m(Nafionlösung)/g	1,4121	1,7638	3,6658	3,6669
m(SDS)/mg	40,9	48,2	41	40,7
V(Heptanol)/µl	200	200	200	200
Spalt(Rakel+Vlies)/µm	130	168	130	130
m(Teflon nach pres-	A:/	A:/	A:/	A:/

sen)/g	B:/	B:/	B:/	B:/
	C:/	C:1,6478	C:/	C:/
	D:/	D:/	D:/	D:/
	E:/	E:/	E:/	E:/
	F:/	F:/	F:/	F:1,3176
m(belegtes Teflon)/g	A:/	A:/	A:/	A:/
	B:/	B:/	B:/	B:/
	C:/	C:1,6709	C:/	C:/
	D:/	D:/	D:/	D:/
	E:/	E:/	E:/	E:/
	F:/	F:/	F:/	F:1,3404
m(Trägerpastebelegung)/mg	A:/	A:/	A:/	A:/
	B:/	B:/	B:/	B:/
	C:/	C:23,1	C:/	C:/
	D:/	D:/	D:/	D:/
	E:/	E:/	E:/	E:/
	F:/	F:/	F:/	F:22,8
m(Teflon vor Kat.)/g	A:/	A:/	A:/	A:/
	B:/	B:/	B:/	B:/
	C:/	C:1,6709	C:/	C:/
	D:/	D:/	D:/	D:/
	E:/	E:/	E:/	E:/
	F:/	F:/	F:/	F:1,3404
m(Teflon nach Kat.)/g	A:/	A:/	A:/	A:/
	B:/	B:/	B:/	B:/
	C:/	C:1,6780 (MEA14)	C:/	C:/
	D:/	D:/	D:/	D:/
	E:/	E:/	E:/	E:/
	F:/	F:/	F:/	F:1,3472 (MEA15)
m(Katalysatorbelegung)/mg	A:/	A:/	A:/	A:/
	B:/	B:/	B:/	B:/
	C:/	C:7,1	C:/	C:/
	D:/	D:/	D:/	D:/

	E:/ F:/	E:/ F:/	E:/ F:/	E:/ F:6,8
--	------------	------------	------------	--------------

MEA Reihe	20160105_01_CE	20151215_01_CE
m(Kohlenstoff)/mg	411,4	167,4
V(H <sub>2</sub> O)/ml	1,45	1,45
m(Nafionlösung)/g	0,8873	0,7469
m(SDS)/mg	41,5	41,0
V(Heptanol)/ $\mu$ l	200	200
Spalt(Rakel+Vlies)/ $\mu$ m	130	130
m(Teflon nach pressen)/g	A:/ B:1,6755 C:/ D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:/ E:/ F:/
m(belegtes Teflon)/g	A:/ B:1,6858 C:/ D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:/ E:/ F:/
m(Trägerpastebelegung)/mg	A:/ B:10,3 C:/ D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:/ E:/ F:/
m(Teflon vor Kat.)/g	A:/ B:1,6858 C:/ D:/ E:/	A:/ B:/ C:/ D:/ E:/

	F:/	F:/
m(Teflon nach Kat.)/g	A:/ B:1,6934 (MEA 16) C:/ D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:/ E:/ F:/
m(Katalysatorbelegung)/mg	A:/ B:7,6 C:/ D:/ E:/ F:/	A:/ B:/ C:/ D:/ E:/ F:/

Hergestellte Elektroden mit HiSPEC 13100 (20151111\_01\_CE), HiSPEC 12100 (2016011\_01\_CE):

MEA Reihe	20151111_01_CE	20160111_01_CE
m(Katalysator)/mg	251,8	303,0
V(H <sub>2</sub> O)/ml	0,250	0,200
V(Dispersion)/ml	4,27	1,8
m(Nafionlösung)/g	0,3734	0,5388
Spalt (Rakel+Folie)/ $\mu$ m	130	145
m(Teflon vor Kat.)/g	A: 1,4566 B:1,4893 C:1,4895 D:1,2392 E:/ F:/	A:/ B:/ C:1,1262 D:/ E:/ F:/
m(Teflon nach Kat.)/g	A:1,4668	A:/

	B:1,5041 (MEA1) C:1,5008 (MEA2) D:1,2511 (MEA3) E:/ F:/	B:/ C:1,1786 (MEA18) D:/ E:/ F:/
m(Platinbelegung)/mg*cm <sup>-2</sup>	A:0,29 B:0,42 C:0,32 D:0,34 E:/ F:/	A:/ B:/ C:0,47 D:/ E:/ F:/

Hergestellte Elektroden mit CAN dots 138:

MEA Reihe	20160108_01_CE	20160119_01_CE
V(Katalysator)/ml	4	4
V(H <sub>2</sub> O)/ml	/	/
V(Dispersion)/ml	/	/
m(Nafionlösung)/mg	93,6	90,2
Spalt (Rakel+Folie)/μm	/	/
m(Teflon vor Kat.)/g	A: 1,5707	A: 1,5496
m(Teflon nach Kat.)/g	A: 1,5825 (MEA17)	A: 1,5673 (MEA19)
m(Platinbelegung)/mg*cm <sup>-2</sup>	A: 0,06	A: 0,1

## Hergestellte Elektroden über das GDE-Verfahren:

MEA Reihe	20151130-CE
m(Kohlenstoff)/mg	204,4
V(H <sub>2</sub> O)/ml	1,45
m(Nafionlösung)/g	0,8898
m(SDS)/mg	39,6
V(Heptanol)/ $\mu$ l	200
Spalt(Rakel+Folie)/ $\mu$ m	130
m(Vlies vor Beschichtung)/g	A:0,2806 B:0,2802 C:0,2852
m(belegtes Vlies)/g	A:0,2972 B:0,3019 C:0,3077
m(Trägerpastebelegung)/mg	A:16,6 B:21,7 C:22,5
m(Vlies vor Kat.)/g	A:/ B:0,2532 C:0,3077
m(Vlies nach Kat.)/g	A:/ B:0,2608 (MEA 9) C:0,3146 (MEA 10)
m(Platinbelegung)/mg* cm <sup>-2</sup>	A:/ B:0,26 (17,64 cm <sup>2</sup> ) C:0,23 (20,7 cm <sup>2</sup> )

## Anhang B: Hergestellte MEAs, Messprogramme, weitere Abbildungen

Übersicht und Zusammensetzung der hergestellten MEAs:

MEA Nr	Verfahren	Art	Name	Belegung Pt [mg/cm <sup>2</sup> ]	C [mg/cm <sup>2</sup> ]	C:PtNi	Naf:C	w% C	w% N	w% Kat	w% Pt	w% Ni	Farbe
1	CCM	PtC	Hispec 13100	0,49	0,19	0,39	0,84	22,7	18,8	81,2	58,5	/	
2	CCM	PtC	Hispec 13100	0,37	0,15	0,41	0,8	22,7	18,8	81,2	58,5	/	
3	CCM	PtC	Hispec 13100	0,40	0,15	0,38	0,86	22,8	18,7	81,3	58,6	/	
4	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,08	0,28	2,96	0,69	42,3	29,11	20,44	12,2	2,15	
5	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,14	0,33	2,02	0,69	38,62	26,57	27,36	16,3	2,87	
6	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,41	0,31	0,63	0,69	24,2	16,65	54,49	32,4	5,72	
7	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,2	0,3	1,26	0,69	33,16	22,82	37,63	22,4	3,95	
8	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,19	0,29	1,31	0,69	33,66	23,16	36,7	21,8	3,85	
9	GDE	PtNi	CAN dots 880	0,26	0,56	1,82	0,69	37,54	25,79	29,4	17,5	3,09	
10	GDE	PtNi	CAN dots 880	0,2	0,58	2,48	0,69	40,69	27,95	21,01	14,3	-	
11	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,24	0,49	1,75	0,68	38,61	26,18	31,48	18,7	3,31	
12	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,23	0,2	0,74	0,69	24,85	17,18	48	28,6	5,04	
13	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,2	0,52	2,19	0,7	40,68	28,61	26,6	15,8	2,79	
14	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,24	0,72	2,55	0,7	41,9	29,49	23,51	14	2,47	
15	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,23	0,52	1,92	1,4	30,89	43,1	22,97	13,7	2,41	
16	CCM	PtNi	CAN dots 880	0,26	0,41	1,34	0,34	39,93	13,59	42,46	25,3	4,46	
17	CCM	PtNi	CAN dots 138	0,06	0,341	4,80	0,74	0,53	0,38	10,92	1,1	0,19	
18	CCM	PtRu	Hispec 12100	0,47	0,276	0,39	1,0	0,22	0,22	78	37,5	/	
19	CCM	PtNi	CAN dots 138	0,1	0,52	4,66	0,72	51,69	37,37	11,08	9,42	1,66	

Die rot markierten Verhältnisse sind auf die Kohlenstoffbelegung zu Platinbelegung (C:Pt) bezogen, da Nickel fehlt. Bei MEA 18 entspricht das C:PtNi-Verhältnis dem ihres C:PtRu-Verhältnisses.

## Ausschnitt Messprogramm Kennlinienaufnahme:

fortlaufende Nr.	Kennung UI	Zeitdauer	Strom	Volumenstrom Anodeneintritt	Volumenstrom Kathode neintritt	Methanolkonzentration Anode	Temperatur Zelle	Temperatur Verdampfer	Temperatur Feuchte messkammer
		t	j_Stack	V_AI	V_KI	c_CH3OH	T_Z	T_V	T_KII
		s	A/cm <sup>2</sup>	ml/min/cm <sup>2</sup>	l/min/cm <sup>2</sup>	mol/l	°C	°C	°C
1	*	3600	0	0,22	0,01	0,75	70	130	130
2	*	180	0,000	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
3		180	0,020	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
4		180	0,040	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
5		180	0,060	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
6		180	0,080	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
7		180	0,100	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
8		180	0,120	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
9		180	0,140	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
10		180	0,160	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
11		180	0,180	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
12		180	0,200	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
13		180	0,220	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
14		180	0,240	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
15		180	0,260	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
16		180	0,280	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
17		180	0,300	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
18	*	30	0,000	0,22	0,01	0,75	70	130	130
19	*	1770	0,000	0,22	0,01	0,75	70	130	130
20	*	180	0,000	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
21		180	0,020	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
22		180	0,040	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
23		180	0,060	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
24		180	0,080	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
25		180	0,100	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
26		180	0,120	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
27		180	0,140	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
28		180	0,160	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
29		180	0,180	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
30		180	0,200	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
31		180	0,220	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
32		180	0,240	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
33		180	0,260	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
34		180	0,280	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
35		180	0,300	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
36	*	30	0,000	0,22	0,01	0,75	70	130	130
37	*	1770	0,000	0,22	0,01	0,75	70	130	130

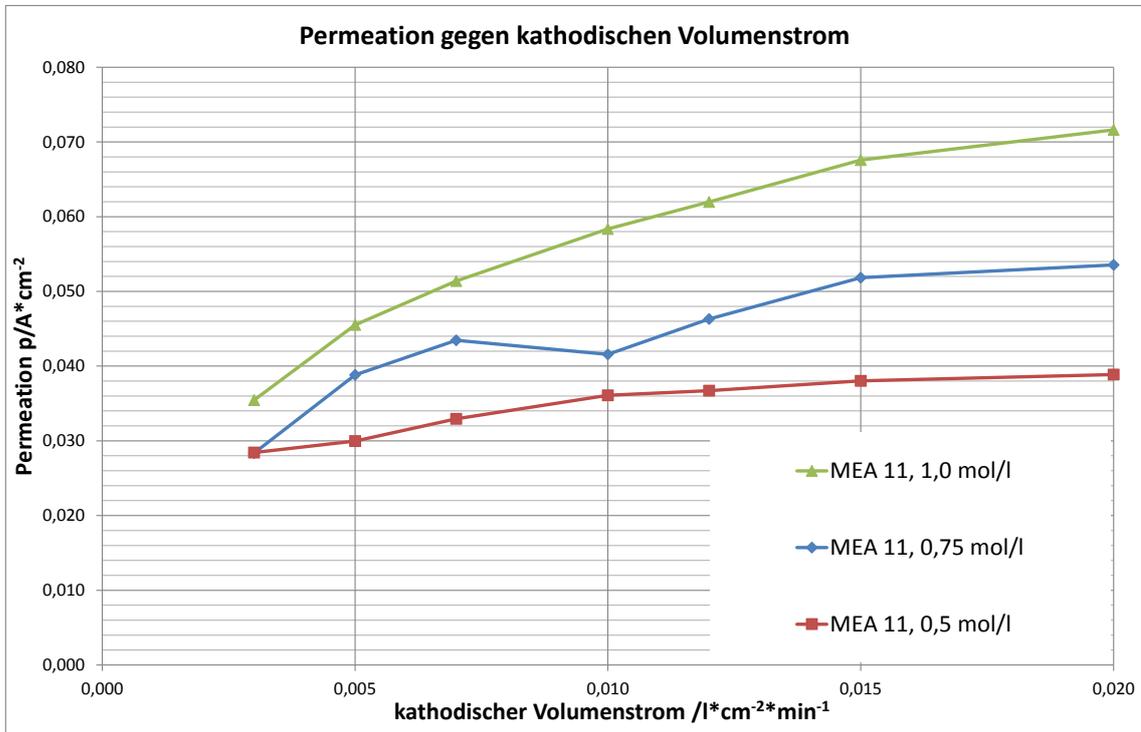
## Ausschnitt Messprogramm Permeationsmessung:

fortlaufende Nr.	Kennung UI	Zeitdauer	Strom	Volumenstrom Anodeneintritt	Volumenstrom Kathodeneintritt	Methanolkonzentration Anode	Temperatur Zelle	Temperatur Verdampfer	Temperatur Feuchte messkammer
		t	j Stack	V <sub>Al</sub>	V <sub>Kl</sub>	c <sub>CH3OH</sub>	T <sub>Z</sub>	T <sub>V</sub>	T <sub>Kll</sub>
		s	A/cm <sup>2</sup>	ml/min/cm <sup>2</sup>	l/min/cm <sup>2</sup>	mol/l	°C	°C	°C
38	*	30	0,000	0,22	0,01	0,75	70	130	130
39	*	1770	0,000	0,22	0,01	0,75	70	130	130
40	*	180	0,000	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
41		180	0,000	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
42		180	0,020	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
43		180	0,040	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
44		180	0,060	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
45		180	0,080	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
46		180	0,100	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
47		180	0,120	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
48		180	0,140	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
49		180	0,160	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
50		180	0,180	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
51		180	0,200	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
52		180	0,220	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
53		180	0,240	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
54		180	0,260	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
55		180	0,280	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
56		180	0,300	0,22	0,0369	0,75	70	130	130
57	*	30	0,000	0,22	0,01	0,75	70	130	130
58	*	1770	0,000	0,22	0,01	0,75	70	130	130
59	*	1800	0,060	0,22	0,02	0,75	70	130	130
60	*	1800	0,060	0,22	0,015	0,75	70	130	130
61	*	1800	0,060	0,22	0,012	0,75	70	130	130
62	*	1800	0,060	0,22	0,01	0,75	70	130	130
63	*	1800	0,060	0,22	0,007	0,75	70	130	130
64	*	1800	0,060	0,22	0,005	0,75	70	130	130
65	*	1800	0,060	0,22	0,003	0,75	70	130	130
66	*	30	0,000	0,22	0,01	0,5	70	130	130
67	*	1770	0,000	0,22	0,01	0,5	70	130	130
68	*	1800	0,060	0,22	0,02	0,5	70	130	130
69	*	1800	0,060	0,22	0,015	0,5	70	130	130
70	*	1800	0,060	0,22	0,012	0,5	70	130	130
71	*	1800	0,060	0,22	0,01	0,5	70	130	130
72	*	1800	0,060	0,22	0,007	0,5	70	130	130
73	*	1800	0,060	0,22	0,005	0,5	70	130	130
74	*	1800	0,060	0,22	0,003	0,5	70	130	130
75	*	30	0,000	0,22	0,01	1	70	130	130
76	*	1770	0,000	0,22	0,01	1	70	130	130
77	*	1800	0,060	0,22	0,02	1	70	130	130
78	*	1800	0,060	0,22	0,015	1	70	130	130
79	*	1800	0,060	0,22	0,012	1	70	130	130
80	*	1800	0,060	0,22	0,01	1	70	130	130
81	*	1800	0,060	0,22	0,007	1	70	130	130
82	*	1800	0,060	0,22	0,005	1	70	130	130
83	*	1800	0,060	0,22	0,003	1	70	130	130
84	*	7200	0,000	0,22	0,01	0,75	35	130	130
85	*	3600	0	0,22	0,01	0,75	70	130	130

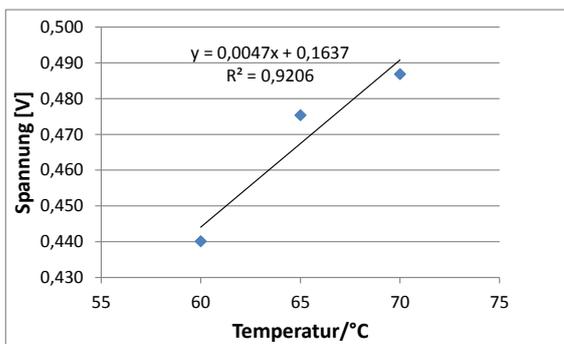
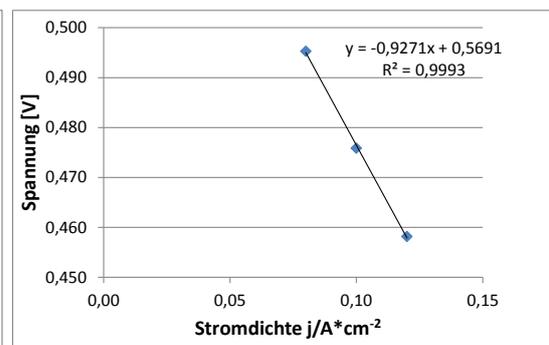
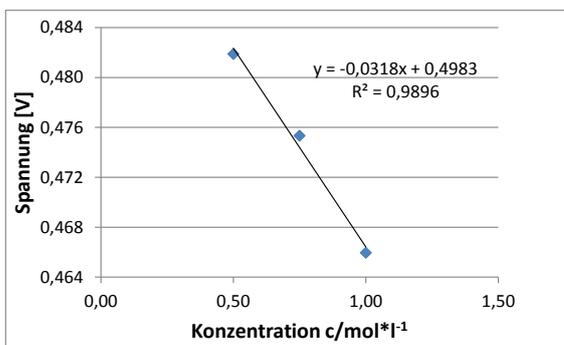
Ausschnitt Langzeitmessprogramm: 1. Zyklus

fortlaufende Nr.	Kennung UI	Zeitdauer	Strom	Volumens	Volumens	Volumens	Volumens	Volumens	Volumens	Methanol-Konzentration	Temperatur Zelle 1	Temperatur Zelle 2	Temperatur Zelle 3
				tromdichte Anode Zelle 1	tromdichte Anode Zelle 2	tromdichte Anode Zelle 3	tromdichte Kathode Zelle 1	tromdichte Kathode Zelle 2	tromdichte Kathode Zelle 3				
		t	i	ml/(min·cm²)	ml/(min·cm²)	ml/(min·cm²)	l/(min·cm²)	l/(min·cm²)	l/(min·cm²)	Mol/l	°C	°C	°C
		s	A/cm²	m²)	m²)	m²)	)	)	)				
1		900	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	26	26	26
2	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	27	27	27
3	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	28	28	28
4	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	29	29	29
5	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	30	30	30
6	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	31	31	31
7	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	32	32	32
8	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	33	33	33
9	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	34	34	34
10	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	35	35	35
11	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	36	36	36
12	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	37	37	37
13	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	38	38	38
14	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	39	39	39
15	*	24	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	40	40	40
16	*	24	0,010	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	42	42	42
17	*	24	0,020	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	44	44	44
18	*	24	0,030	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	46	46	46
19	*	24	0,040	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	48	48	48
20	*	24	0,050	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	50	50	50
21	*	24	0,060	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	52	52	52
22	*	24	0,070	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	54	54	54
23	*	24	0,080	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	56	56	56
24	*	24	0,090	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	58	58	58
25	*	24	0,100	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	60	60	60
26	*	24	0,100	0,22	0,22	0,22	0,0065	0,0065	0,0065	0,75	62	62	62
27	*	24	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	64	64	64
28	*	24	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	66	66	66
29	*	24	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	68	68	68
30	*	24	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	70	70	70
31	*	24	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
32	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
33		3	0,000	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
34		15	0,000	0,22	0,22	0,22	0	0	0	0,75	72	72	72
35	*	10	0,000	0,22	0,22	0,22	0,035	0,035	0,035	0,75	72	72	72
36	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
37		3	0,000	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
38		15	0,000	0,22	0,22	0,22	0	0	0	0,75	72	72	72
39	*	10	0,000	0,22	0,22	0,22	0,035	0,035	0,035	0,75	72	72	72
40	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
41		3	0,000	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
42		15	0,000	0,22	0,22	0,22	0	0	0	0,75	72	72	72
43	*	10	0,000	0,22	0,22	0,22	0,035	0,035	0,035	0,75	72	72	72
44	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
45		3	0,000	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
46		15	0,000	0,22	0,22	0,22	0	0	0	0,75	72	72	72
47	*	10	0,000	0,22	0,22	0,22	0,035	0,035	0,035	0,75	72	72	72
48	*	180	0,000	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
49		180	0,020	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
50		180	0,040	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
51		180	0,060	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
52		180	0,080	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
53		180	0,100	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
54		180	0,120	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
55		180	0,140	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
56		180	0,160	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
57		180	0,180	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
58		180	0,200	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
59		180	0,220	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
60		180	0,240	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
61		180	0,260	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
62		180	0,280	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
63		180	0,300	0,22	0,22	0,22	0,0369	0,0369	0,0369	0,75	72	72	72
64	*	30	0,000	0,22	0,22	0,22	0,01	0,01	0,01	0,75	72	72	72
65	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
66		3	0,000	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
67		15	0,000	0,22	0,22	0,22	0	0	0	0,75	72	72	72
68	*	10	0,000	0,22	0,22	0,22	0,035	0,035	0,035	0,75	72	72	72
69	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
70	*	30	0,000	0,22	0,22	0,22	0,01	0,01	0,01	0,75	72	72	72
71	*	1770	0,000	0,22	0,22	0,22	0,01	0,01	0,01	0,75	72	72	72
72	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,02	0,02	0,02	0,75	72	72	72
73	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,015	0,015	0,015	0,75	72	72	72
74	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,012	0,012	0,012	0,75	72	72	72
75	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,01	0,01	0,01	0,75	72	72	72
76	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,007	0,007	0,007	0,75	72	72	72
77	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,005	0,005	0,005	0,75	72	72	72
78	*	1800	0,100	0,22	0,22	0,22	0,003	0,003	0,003	0,75	72	72	72
79	*	30	0,000	0,22	0,22	0,22	0	0	0	0,75	0	0	0
80	*	7200	0,000	0	0	0	0	0	0	0,75	0	0	0
81	*	7200	0,000	0	0	0	0	0	0	0,75	0	0	0
82	*	7200	0,000	0	0	0	0	0	0	0,75	0	0	0
83	*	6976	0,000	0	0	0	0	0	0	0,75	0	0	0

Einfluss Konzentration auf Permeationsstromdichte:



Abbildungen der Fehlerdiskussion:



## Messprogramm zur Fehlerbestimmung:

fortlaufende Nr.	Kennung UI		Zeitdauer	Strom	Volumenstrom Anodeneintritt	Volumenstrom Kathodeneintritt	Methanolkonzentration Anode	Temperatur Zelle	Temperatur Verdampfer	Temperatur Fechttemperatur
			t	j_Stack	V_AI	V_KI	c_CH3OH	T_Z	T_V	T_KII
			s	A/cm <sup>2</sup>	ml/min/cm <sup>2</sup>	l/min/cm <sup>2</sup>	mol/l	°C	°C	°C
1	*		3600	0	0,22	0,01	0,75	70	130	130
2	*		1800	0,1	0,22	0,01	0,75	65	130	130
3			1800	0,1	<b>0,24</b>	0,01	0,75	65	130	130
4			1800	0,1	<b>0,20</b>	0,01	0,75	65	130	130
5	*		1800	0,1	0,22	0,01	0,75	65	130	130
6			1800	0,1	0,22	<b>0,012</b>	0,75	65	130	130
7			1800	0,1	0,22	<b>0,008</b>	0,75	65	130	130
8	*		1800	0,1	0,22	0,01	0,75	65	130	130
9			1800	<b>0,12</b>	0,22	0,01	0,75	65	130	130
10			1800	<b>0,08</b>	0,22	0,01	0,75	65	130	130
11	*		1800	0,1	0,22	0,01	0,75	65	130	130
12			1800	0,1	0,24	0,01	<b>1,0</b>	65	130	130
13			1800	0,1	0,22	0,012	<b>0,5</b>	65	130	130
14	*		1800	0,1	0,22	0,01	0,75	<b>65</b>	130	130
15			1800	0,1	0,22	0,01	0,75	<b>70</b>	130	130
16			1800	0,12	0,22	0,01	0,75	<b>60</b>	130	130
17	*		1800	0,1	0,22	0,01	0,75	65	130	130
18	*		3600	0	0,22	0,01	0,75	30	130	130

Tabelle, Einfluss des anodischen Volumenstroms (VSA) und kathodischen Volumenstroms (VSK) auf die Spannung:

VSA	U	VSK	U
ml/cm <sup>2</sup> *min <sup>-1</sup>	V	l/cm <sup>2</sup> *min <sup>-1</sup>	V
0,220	0,4766	0,010	0,4772
0,240	0,4775	0,012	0,4771
0,200	0,4776	0,008	0,4741