

Merit Bodner, BSc

Entwicklung einer alkalischen Direkt Ethanol Brennstoffzelle

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-Ingenieurin

Der Studienrichtung Technische Chemie erlangt an der

Technischen Universität Graz

Laborbetreuung: Dipl.-Ing. Astrid Stadlhofer

Betreuung und Begutachtung: Prof. Dr. Viktor Hacker

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

2013

Kurzfassung

Diese Arbeit untersucht die Unterschiede zwischen verschiedenen Zelltypen und Strömungsfeldern, sowie die Auswirkungen der Betriebsparameter auf die Leistungsfähigkeit von Direkt Ethanol Brennstoffzellen.

Es wurden zwei unterschiedliche Typen alkalischer Direkt Ethanol Brennstoffzellen charakterisiert. Für eine konventionelle Zelle mit 5 cm^2 aktiver Fläche wurden ein Einfach-Mäander und ein Gitter-Strömungsfeld für die Anodenseite und ein Einfach-Mäander-Strömungsfeld für die Kathodenseite geplant und konstruiert. Als Strömungsfeldplattenmaterial wurde harzverstärktes Graphit eingesetzt. Weiter wurde eine passive Zelle mit 4 cm^2 aktiver Fläche in unterschiedlichen Betriebsmodi charakterisiert. Anstelle eines Strömungsfeldes verfügte sie über ein 4 cm^3 Ethanol-Reservoir.

Es wurden unterschiedliche Trägermaterialien, Katalysatoren und Ionomer-Typen in den Zellen eingesetzt. Für die Herstellung der Elektroden wurden die Gasdiffusions- und die Katalysatorschicht auf das Trägermaterial mittels Sprühverfahren aufgebracht. Die fertigen Elektroden wurden dann mit einer Membran zur Membran-Elektroden-Einheit heiß gepresst und in den Zellen experimentell vermessen.

Die Zellen wurden galvanostatisch aktiviert und es wurden in gleichbleibender Reihenfolge Messungen durchgeführt. Zur Zellcharakterisierung wurden Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und chronoamperometrische und chronopotentiostatische Stromdichte- beziehungsweise Spannungsverlauf-Linien aufgezeichnet. Die offene Zellspannung, beziehungsweise deren Veränderung über den Fortschritt der Messreihen wurde dokumentiert.

Die Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die Stabilität der eingesetzten Materialien, die Katalyse und die elektrische beziehungsweise ionische Leitfähigkeiten des Systems zu.

Abstract

In this work, two different types of alkaline direct ethanol fuel cells were characterized.

Single serpentine and grid anode flow fields and a single serpentine cathode flow field were built for a cell with an active area of 5 cm². Therefore a graphite-polymer composite was used.

A passive cell with an active area of 4 cm² with a reservoir instead of a flow field was also built and characterized under alternating conditions.

Different types of backing materials, catalysts and ionomers were tested in the cells.

Electrodes were fabricated by spraying the gas diffusion and the catalyst layer onto the backing layer material. The electrodes were hot pressed with the membrane to form the membrane-electrode-assembly. This was used in both types of cell and characterized at different conditions.

The cells were galvanostatically activated and the measurements were performed in constant order. Current-voltage-curves were recorded and chronoamperometric and chronopotentiometric measurements were performed. The open circuit voltage and its change over time was recorded as well.

The received results allow making assumptions concerning stability of the used materials, the catalyst as well as electrical and ionic conductivity of the system.

Inhalt

1. Allgemein.....	8
1.1. Die Direkt Alkohol Brennstoffzelle.....	8
1.1.1. Katalysatorsysteme für die Ethanol-Oxidations-Reaktion	10
1.1.2. Membranen.....	11
2. Eigenschaften und Aufgaben der Komponenten	12
2.1. Strömungsfeldplatte	12
2.1.1. Elektrische und mechanische Eigenschaften	12
2.1.2. Wichtige Strömungsfeld-Typen	13
2.1.2.1. Einfach-Mäander-Strömungsfeld.....	14
2.1.2.2. Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld.....	14
2.1.2.3. Ineinandergreifendes Strömungsfeld	15
2.1.2.4. Paralleles Strömungsfeld	15
2.1.2.5. Gitter-Strömungsfeld	16
2.1.2.6. Gemischtes Strömungsfeld	16
2.1.2.7. Metallschäume	16
2.1.2.8. Vergleich der Strömungsfeldtypen	17
2.1.3. Die passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle	18
2.2. Elektroden-Membran-Einheit	20
2.2.1. Trägerschicht	20
2.2.2. Mikroporöse Schicht.....	20
2.2.3. Aktivschicht	21
2.2.4. Membran.....	21
3. Experimenteller Teil	23
3.1. Versuchsaufbau	23
3.2. Zell-Auslegung und Herstellung des Strömungsfeldes	25
3.2.1. Alkalische Direkt Ethanol Brennstoffzelle	25
3.2.1.1. Einfach-Mäander-Strömungsfeld.....	25
3.2.1.2. Gitter-Strömungsfeld	25
3.2.2. Passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle.....	27
3.3. Herstellung der Elektroden	29
3.3.1. Herstellungsverfahren	29

3.3.1.1. Sedimentation.....	29
3.3.1.2. Sprühverfahren	29
3.3.2. Herstellung der Kathode	29
3.3.2.1. Trägerschicht.....	29
3.3.2.2. Mikroporöse Schicht	29
3.3.2.3. Katalysatorschicht.....	30
3.3.3. Herstellung der Anode	30
3.3.3.1. Trägerschicht.....	30
3.3.3.2. Mikroporöse Schicht	30
3.3.3.3. Katalysatorschicht.....	31
3.4. Vorbereitung der Membranen.....	32
3.5. Herstellen der Membran-Elektroden-Einheit	32
3.6. Charakterisierungsmethoden	33
3.6.1. Strom-Spannungs-Kennlinien.....	33
3.6.2. Polarisationsmessungen.....	34
3.7. Messungen.....	36
4. Ergebnisse.....	38
4.1. Standardtestzelle (5 cm ²).....	39
4.1.1. Strömungsfeldauslegung.....	39
4.1.2. Membransysteme	41
4.1.3. Anodenkatalysatoren	44
4.1.4. Unterschiedliche Lösungen	46
4.1.5. Unterschiedliche Flussbedingungen.....	48
4.2. Passive Zelle (4 cm ²).....	52
4.2.1. Betriebsweisen	52
4.2.2. Einfluss des Trägermaterials.....	56
4.2.3. Unterschiedliche Lösungen	57
4.2.4. Unterschiedliche Flussbedingungen.....	59
5. Diskussion der Ergebnisse	60
5.1. Überblick	60
5.1.1. Offene Zellspannung	60
5.1.2. Strom- und Leistungsdichte.....	62
5.2. Strömungsfelder	64
5.3. Unterschiedliche Lösungen.....	64

5.4. Unterschiedliche Flussgeschwindigkeiten	65
5.5. Unterschiedliche Katalysatoren	65
5.6. Trägermaterialien	66
6. Zusammenfassung.....	67
7. Abkürzungsverzeichnis	70
8. Geräte- und Materialliste	71
8.1. Geräte	71
8.2. Materialien.....	71
8.2.1. Katalysatoren und Katalysatorbestandteile	71
8.2.2. Dichtungen	71
8.2.3. Membranen und Ionomere.....	71
8.2.4. Trägermaterialien.....	72
8.2.5. Strömungsfeldplatten, Stromabnehmer und Außenmaterial.....	72
9. Abbildungsverzeichnis.....	73
10. Tabellenverzeichnis	76
11. Literatur	77

Beim Ausbau von erneuerbaren Energien ist Ethanol aufgrund seiner guten und, im Vergleich zu vielen anderen Brennstoffen, einfachen Verfügbarkeit, sowie des niedrigen Preises ein wichtiger Energieträger.

Bereits heute wird Ethanol herkömmlichem Benzin beigesetzt um den Transport umweltfreundlicher zu machen. Der Einsatz im Motor stößt jedoch auf Widerstand und Misstrauen durch den Konsumenten, da die verwendeten Motoren nicht auf dessen Verwendung abgestimmt sind.

Eine alternative Form der Energieumwandlung für diesen Energieträger ist wünschenswert.

Die mit Methanol betriebene Brennstoffzelle erzielt bereits gute Wirkungsgrade, weist jedoch den Nachteil auf, dass dieser Brennstoff bereits in kleinen Mengen eine toxische Wirkung auf den Menschen zeigt und durch die Haut resorbiert werden kann.

Im Gegensatz dazu zeigt Ethanol eine wesentlich geringere physiologische Wirkung auf den menschlichen Körper. Dadurch verringert sich die Gefahr, die durch den Austritt entstehen kann und somit sinken auch die Kosten für Transport und Lagerung. Heute ist für Ethanol weltweit bereits eine kommerzielle Produktion etabliert [1]. Analog zu jener mit Methanol, bietet sich daher der Einsatz von Ethanol in der Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle an.

Im Vergleich zu gasförmigem Wasserstoff hat die Verwendung flüssiger Brennstoffe generell den Vorteil der höheren volumetrischen Energiedichte. Allerdings ist es für die Verwendung von Ethanol Voraussetzung, dass der in der Direkt Ethanol Brennstoffzelle (engl.: Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC) eingesetzte Katalysator in der Lage ist, die C-C-Bindung zu spalten. Kommt es nicht zum Bindungsbruch, wird die Treibstoffausnutzung verringert. Die Vollständigkeit der Oxidation kann durch die Optimierung der verwendeten Katalysatoren oder die Entwicklung neuer Systeme gesteigert werden. Die Diffusion des Brennstoffs durch den Elektrolyten kann durch eine optimierte Auslegung der Zelle minimiert werden.

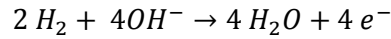
In dieser Arbeit wurde der Einfluss unterschiedlicher Strömungsfeldplatten (engl.: Flow Field, FF) auf die alkalische DEFC bestimmt. Es wurden eine saure und eine alkalische Membran mit den zugehörigen Ionomeren und unterschiedlichen Katalysatoren in der 5 cm² Testzelle vermessen.

Die 4 cm² Testzelle ohne Strömungsfelder wurde in semipassiver und passiver Betriebsweise und unter Verwendung unterschiedlicher Trägermaterialien charakterisiert.

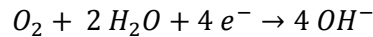
1. Allgemein

Die Reaktionen in der alkalischen Wasserstoff-Brennstoffzelle laufen wie folgt ab:

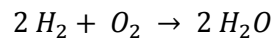
Anodenreaktion



Kathodenreaktion



Gesamtreaktion



Die erste Brennstoffzelle mit einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung (KOH-Lösung) als flüssigem alkalischen Elektrolyt wurde bereits 1902 von Reid patentiert [2]. Einer der Hauptgründe für die Weiterentwicklung dieses Systems war, dass die Verwendung nicht edler Metalle, wie etwa Nickel, als Katalysatoren ermöglicht wird, wodurch die Kosten wesentlich gesenkt werden. Weiters verbessert die Verwendung von KOH als Additiv die Leitfähigkeit in den Elektroden [2].

Neben Wasserstoff und Hydrazin kommen auch noch weitere Verbindungen als Brennstoffe, wie etwa einfache Alkohole (Methanol und Ethanol), Ethylenglykol und verschiedene Zucker in Frage. Diese Stoffe sind flüssig und zumeist nicht toxisch. Dies vereinfacht die Handhabung und Lagerung für den jeweiligen Brennstoff.

1.1. Die Direkt Alkohol Brennstoffzelle

Einfache Alkohole besitzen mit steigender Anzahl an C-Atomen eine höhere Energiedichte, weshalb sie als Energieträger interessant sind. Viele der bei der Oxidation dieser Substanzen entstehenden Nebenprodukte oder Intermediate zeigen einen negativen Einfluss auf den Katalysator. Deren Anpassung an das jeweilige System ist daher unumgänglich [2].

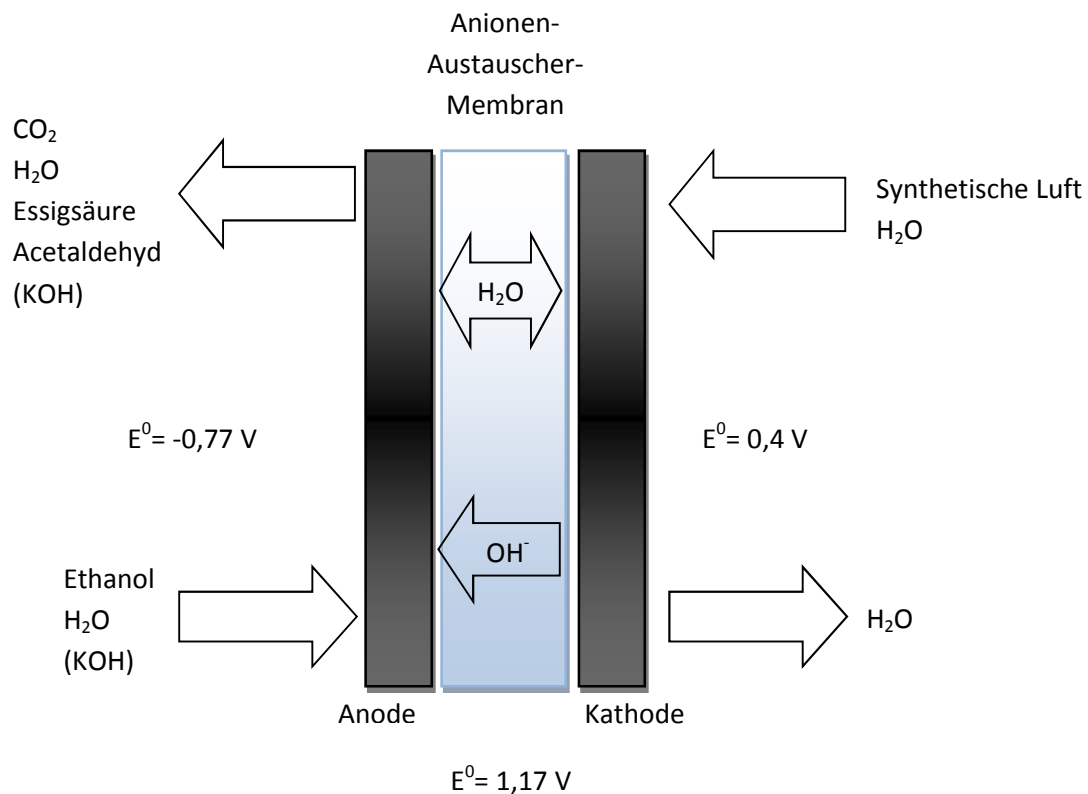
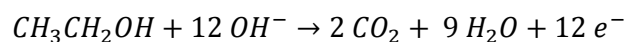
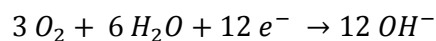


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer alkalischen Direkt Ethanol Brennstoffzelle

Anodenreaktion



Kathodenreaktion



Gesamtreaktion

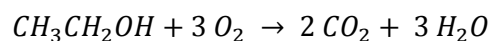


Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer alkalischen Direkt Ethanol Brennstoffzelle, die sich aus Anode, Kathode und Anionen-Austauscher-Membran (engl.: Anion-Exchange-Membrane, AEM) zusammensetzt. Die Brennstoffausnutzung hängt bei Alkoholen stark von der Länge der Kohlenstoffkette und der Art des Katalysators ab. Die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ist stabil und wird daher durch viele Katalysatortypen nur zu einem geringen Anteil gespalten. Anstelle des Kohlendioxids als Endprodukt entstehen mit Ethanol als Brennstoff daher oft die nicht vollständig oxidierten Zwischenprodukte Essigsäure und Acetaldehyd.

Durch den Wechsel vom sauren ins alkalische Medium verbessert sich die Reaktionskinetik der Elektrooxidation des Alkohols wesentlich; zusätzlich kann auch eine Erhöhung der Temperatur den Umsatz an der Anode steigern und so zu einer Verbesserung der Leistung führen [3].

Durch die Umkehr der Richtung des Ionenstroms wird der Wasser- und Alkoholübertritt auf die Kathodenseite reduziert und es kommt nicht mehr zu Flutungen der Kathode. Es wird der Einsatz sehr dünner Membranen mit einem geringeren Widerstand ermöglicht. Dies steigert die Zelleistung. Die Leistung der Zellen wird durch das an der Anode produzierte CO_2 , und insbesondere auch durch die in der DEFC als Zwischenprodukt anfallende Essigsäure verringert, da diese Substanzen die Hydroxid-Ionen neutralisieren und somit die Effizienz mindern. Durch den Einsatz fester Elektrolyte wird dieser Effekt minimiert [3].

In realen Systemen nimmt die offene Zellspannung mit steigender Alkoholkonzentration ab. Hohe Konzentrationen an Brennstoff begünstigen durch einen eingestellten pH- beziehungsweise Konzentrationsgradienten die Alkoholdiffusion durch die Membran, während niedrige Konzentrationen zu einer Brennstoffverknappung führen. Die ideale Alkoholkonzentration ist vom Membrantypen abhängig [3].

1.1.1. Katalysatorsysteme für die Ethanol-Oxidations-Reaktion

Für die Ethanol-Oxidations-Reaktion (engl.: Ethanol Oxidation Reaction, EOR) hat sich ein Katalysatorsystem aus Platin und Ruthenium auf Kohlenstoff an der Anode etabliert. Dieses System hat den Vorteil der verbesserten Toleranz des Platins gegenüber Kohlenmonoxid (CO). Dies basiert auf zwei unterschiedlichen Effekten. Zum einen werden aufgrund des bifunktionellen Mechanismus am Ruthenium mehr sauerstoffreiche Spezies produziert, die den Umsatz des stark am Platin adsorbierten COs steigern. Andererseits dient das Ruthenium durch den Liganden-Effekt auch als Elektronen-Donor, was die Elektronendichte am Platin erhöht. Dadurch wird die Bindung zum Kohlenmonoxid geschwächt, weshalb CO dann leichter durch am Platin ebenfalls adsorbierte OH^- oxidiert wird. Gleichzeitig führt die höhere Elektronendichte zur verbesserten Aktivierung von H_2O -Molekülen am Platin und somit durch die höhere Konzentration an OH^- wieder zu verbessertem CO-Umsatz. Welcher Mechanismus dominiert hängt stark von der Morphologie des Katalysators und der Metallverteilung ab [4].

Aus der Gruppe der auf Platin basierten Katalysatoren ist Platin/Ruthenium auf Kohlenstoff das toleranteste Katalysatorsystem gegenüber Verunreinigungen mit CO. Weiters eignet sich dieses

System bis dato am besten für die Oxidation von Methanol in einer Direkt Methanol Brennstoffzelle [5].

Ein alternativer Katalysator ist Palladium, da dieses günstiger als Platin ist und eine gute katalytische Aktivität aufweist. Aber auch Kobalt und besonders Nickel sind vielversprechende Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme in basischen Medien [2].

Ein Pd-(Ni-Zn)/C-System auf der Anode erzielt mit einer Fe-Co-Kathode, der A-006-Membran (Tokuyama Corporation) und einer Lösung aus 10 wt% Ethanol und 2 M KOH bei 80 °C aktiv betrieben eine Leistung von bis zu 170 mW/cm². Das passive System erreicht bis zu 58 mW/cm². Es wird angenommen, dass durch das weniger edle Metall mehr OH⁻-Ionen in Katalysatornähe sind, und dadurch die Reaktion vereinfacht wird [6].

Metalloxide wie CeO₂, NiO, Co₃O₄ und Mn₃O₄ verbessern die Aktivität und die Stabilität des Katalysators. Sie dienen dabei als zusätzliches Trägermaterial für Katalysatoren, wie beispielsweise für Palladium auf Kohlenstoff. Der positive Effekt auf die Reaktionen rührt daher, dass einige Metalloxide in mehreren verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen und daher je nach Bedarf Sauerstoff speichern oder freisetzen können [2]. Die Metalloxide selbst katalysieren die Ethanol-Oxidation nicht [7].

1.1.2. Membranen

Die Einführung quaternärer Ammoniumgruppen in die Polymermatrix ist eines der wichtigen Verfahren um eine Anionen-Austauscher-Membran herzustellen. Polymere, die hierfür Anwendung finden sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polysulfone und diverse fluorierte Polymere. Durch den Einsatz von Polymeren mit fluoriertem Kohlenstoff-Gerüst (wie etwa Polytetrafluorethylen (PTFE)) können die chemischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere die chemische Resistenz, verbessert werden [2].

Es gibt nur wenige kommerziell verfügbare Systeme, die für den Einsatz in Brennstoffzellen bestimmt sind (Hersteller z.B. Tokuyama Corporation, Solvay und Fumatech) [2].

Die erste von der Firma Tokuyama entwickelte Membran basierte auf mit Divinylbenzen vernetztem Polychloropropen, welches mit quaternären Ammoniumgruppen funktionalisiert wurde [8].

2. Eigenschaften und Aufgaben der Komponenten

2.1. Strömungsfeldplatte

Strömungsfeldplatten sind essentielle Bestandteile von Brennstoffzellen, da sie viele ihrer Eigenschaften bestimmen oder zumindest beeinflussen.

Das Strömungsfeld gewährleistet die homogene und effiziente Versorgung der gesamten Elektrodenfläche mit Brennstoff an der Anode beziehungsweise Sauerstoff oder Luft an der Kathode und transportiert die durch deren Umsatz entstandenen Reaktionsprodukte ab.

Die Entfernung der durch die Befeuchtung des Kathodengases in der Zelle kondensierten Wassertropfen ist nötig um zu verhindern, dass Kanäle blockiert werden. Die Ausbildung von Tropfen kann durch die korrekte Abstimmung der Temperaturen von Befeuchter und Zelle aufeinander reduziert werden.

Die Wahl des Plattenmaterials und des Strömungsfeldes beeinflusst das Verhalten im Hinblick auf den Wärmehaushalt, die elektrische Leitfähigkeit, die mechanische und chemische Stabilität, den Konzentrationsgradient über die Elektrodenfläche, den Übertritt von Reaktanden durch die Membran und die generelle Effizienz des Massentransportes. Die Dichte des Materials spielt eine große Rolle, da sie das Gesamtgewicht der Zelle wesentlich mitbestimmt [9–11].

2.1.1. Elektrische und mechanische Eigenschaften

Neben den Anforderungen an die Geometrie wird auch an die Materialien der Strömungsfeldplatten eine Vielzahl an Bedingungen im Hinblick auf ihre elektrischen und mechanischen Eigenschaften gestellt. Die gute Stromleitfähigkeit ist Voraussetzung, um die Kontaktierung zwischen Elektroden und Stromabnehmern so verlustfrei wie möglich zu gestalten. Die Strömungsfeldplatten schützen die mechanisch weniger stabile Membran-Elektroden-Einheit (engl.: Membrane-Electrode-Assembly, MEA) vor äußerer Krafteinwirkung und auch unter extremen Betriebsbedingungen wird von ihnen chemische Resistenz und Korrosionsbeständigkeit abverlangt, um die lange Lebenszeit gewährleisten zu können. Die Platten regulieren den Wärmehaushalt in der Zelle – sei es um überschüssig produzierte Wärme abzutransportieren, oder um das System durch eine externe Wärmequelle auf der gewünschte Temperatur zu halten [11].

Da sich reiner Graphit aufgrund der elektrischen Eigenschaften und der Wärmeleitfähigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen gut eignet, wurde er als Material für die Herstellung der Strömungsfeldplatten eingesetzt [12].

Oft werden Graphit-Polymer-Komposite oder Polymer-Harz [15] verstärkte Graphitplatten als Strömungsfeldmaterialien aufgrund der hohen chemischen Resistenz, der vergleichsweise geringen Dichte und der einfachen Verarbeitbarkeit verwendet. Die Verbundmaterialien besitzen aber im Vergleich zu Metallen wie Aluminium [13] und Legierungen auf Basis von Aluminium [13] oder Kupfer [14] eine höhere Gaspermeabilität, eine geringere elektrische Leitfähigkeit und geringere mechanische Stabilität [9].

Entscheidend für den Großteil der Eigenschaften von Strömungsfeldplatten sind die Materialeigenschaften. Die Strömungsfeldauslegung selbst beeinflusst durch die Breite der Stege die mechanischen Eigenschaften mit. Das Strömungsfeld wird so konstruiert, dass die internen Widerstände minimiert werden.

2.1.2. Wichtige Strömungsfeld-Typen

Die Auslegung des Strömungsfeldes spielt neben den Massentransporteigenschaften auch für die mechanische Stabilität des Systems eine Rolle.

Ein dünner Steg liegt bei gleichem Gesamtdruck mit kleinerer Fläche auf der Trägerschicht (engl.: backing layer, BL) auf, wodurch es leicht zu Brüchen in dieser kommt. Hohe lokale Drücke führen zur Schädigung der Elektroden und der Membran [11].

Durch die Breite der Kanäle werden die Massentransporteigenschaften gesteuert. Zu schmale Kanäle verschlechtern die Reaktandenverteilung und führen so zu einer Verringerung der Leistung. Ein breiterer Kanal bedeutet eine größere Kontaktfläche zwischen Reaktionslösung bzw. -gas und Elektrode, was einen guten Austausch sicherstellt. Wird der Kanal zu breit, verteilen sich die Reaktanden nur noch ungleichmäßig über die Fläche der Elektrode. Dies führt zu einem Leistungsverlust. Eine große Kontaktfläche begünstigt auch die Diffusion von Reaktanden durch die Membran [10].

Die Kanalabmessungen der Einfach-Mäander-Strömungsfelder, die die höchste Leistungsdichte erzielen, betragen bei H. Yang und T.S. Zhao [10] 1x3 mm (bxh). Bei V.B. Oliveira et al. [16] liegen die Werte für Breite und Tiefe bei 2 mm. T. Bewer et al. [17] verwendet ein Gitter-Strömungsfeld mit einer Kanalbreite von 2 mm und einer Tiefe von ebenfalls 2 mm.

Eine Kathode mit der identen Auslegung wie die Anode zu verwenden ist verbreitet [16,18,19]. Je nach Typ Strömungsfeld verläuft der Massentransport unterschiedlich schnell. Es gilt ein optimales

Verhältnis zwischen breiten Flusskanälen (gutes Flussverhalten) und breiten Stegen (gute elektrische Kontaktierung und mechanische Stabilität) zu finden.

Aufgrund der Unterschiede von Zellen mit flüssigen Brennstoffen zu Systemen mit rein gasförmigen Reaktanden ändern sich auch die Anforderungen an das Strömungsfeld und somit auch welche Auslegung die besten Werte erzielt.

Aus Ermangelung an Literatur speziell über Ethanol-Brennstoffzellen-Auslegung wurden für diesen Teil dieser Arbeit vorwiegend Veröffentlichungen über Methanol-basierte Zellen herangezogen.

2.1.2.1. Einfach-Mäander-Strömungsfeld

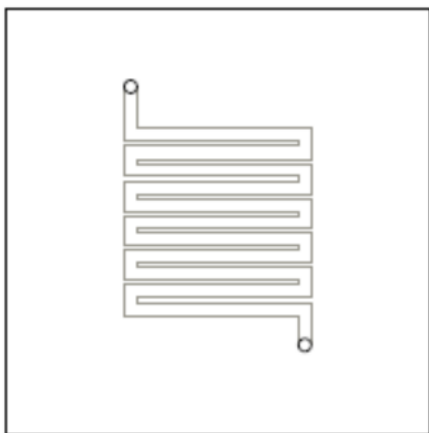


Abb. 2: Einfach-Mäander-Strömungsfeld

Wie in Abb. 2 gezeigt, verläuft ein einzelner Kanal in Schlangenlinien über das gesamte Einfach-Mäander-Strömungsfeld (engl.: Single Serpentine Flow Field, SSFF), aus dessen Breite und Tiefe sich die Massenfluss-Eigenschaften ergeben.

Das SSFF erzielt gute Leistungen und ist eines der verbreitetsten Strömungsfelder, da es Gasbläschen und Wassertropfen effizient abtransportiert. Im Vergleich zu anderen Systemen besitzt es lange Kanäle. Diese führen zu einem starken Konzentrationsgefälle zwischen Ein- und Auslass [10].

2.1.2.2. Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld

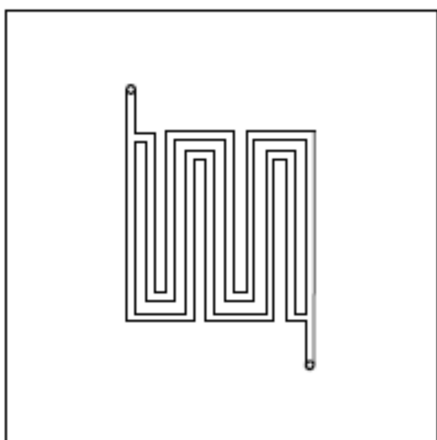


Abb. 3: Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld

Anders als das SSFF wird der Reaktandenfluss nach dem Einlass im Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld (engl.: Multiple Serpentine Flow Field, MSFF) (Abb. 3) auf mehrere Kanäle aufgeteilt. Dadurch verringert sich das Konzentrationsgefälle im Vergleich zum SSFF. Verglichen mit anderen Systemen bleibt es jedoch nach wie vor relativ hoch. Auch wird der Abtransport von Wassertropfen durch die vielen Winkel erschwert, wodurch es zu einer Verringerung der aktiven Fläche kommt [16].

2.1.2.3. Ineinandergreifendes Strömungsfeld

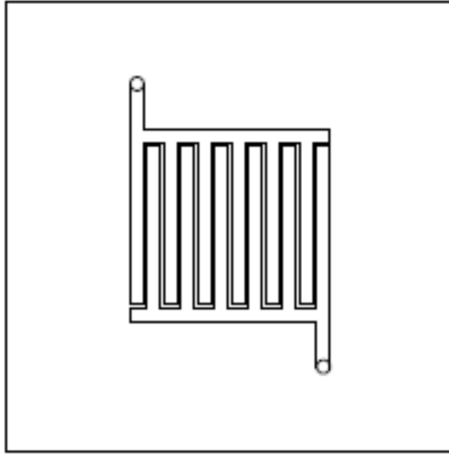


Abb. 4: Ineinandergreifendes Strömungsfeld

Beim ineinandergreifenden Strömungsfeld (engl.: Interdigitated Flow Field, IFF) (Abb. 4) lässt sich das Strömungsfeld in Einlass- und Auslassseite unterteilen, wobei diese nicht miteinander verbunden sind. Die Reaktionslösung ist gezwungen durch das Elektrodenmaterial zu fließen, um zum Auslass zu gelangen. Die erzwungene Konvektion spielt eine wichtige Rolle im Massentransport. Es kommt zu höheren Leistungsdichten und einer besseren Membran-Befeuchtung. Durch den erhöhten Druck wird gleichzeitig die Diffusion von Edukten durch die Membran verstärkt [20].

2.1.2.4. Paralleles Strömungsfeld

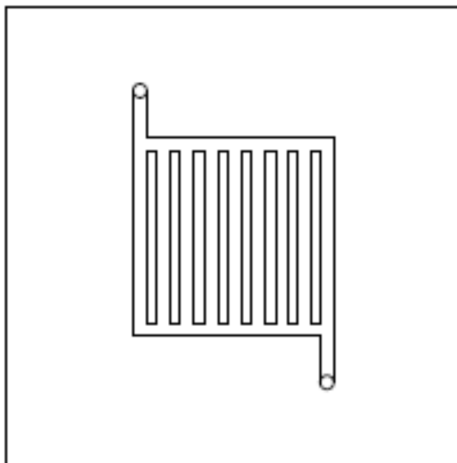


Abb. 5: Paralleles Strömungsfeld

Vom Einlass des parallelen Strömungsfeldes (engl.: Parallel Flow Field, PFF) (Abb. 5) ausgehend zweigen sich mehrere parallel verlaufende Kanäle ab, die dann im Auslass enden. Dadurch kommt es zu einem geringen Konzentrationsgefälle. Die entstandenen Gasblasen werden nicht effizient ausgespült, weswegen sie sich vermehrt ansammeln und einzelne Kanäle blockieren. Dies führt zu einer schlechten Verteilung des Brennstoffes über die Elektrode und einer geringeren Ausnutzung der aktiven Fläche. Des Weiteren zeigt das PFF im Vergleich zum SSFF einen verschlechterten Massentransport in die aktiven Schichten der Elektrode [10].

2.1.2.5. Gitter-Strömungsfeld

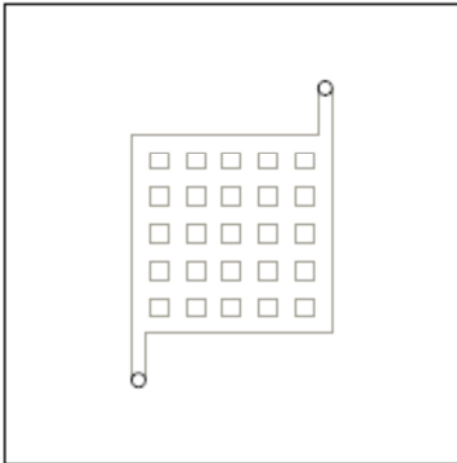


Abb. 6: Gitter-Strömungsfeld

Gleich wie beim PFF teilt sich der Massenstrom auf mehrere parallel verlaufende Kanäle auf. Diese werden im Fall des Gitter-Strömungsfeldes (engl.: Grid Flow Field, GFF) (Abb. 6) von derselben Anzahl quer verlaufender Kanäle gekreuzt, sodass die Kanäle ein Gitter formen. Diese Art Strömungsfeld sorgt für eine homogenere Konzentration über die ganze Fläche und gewährleistet aufgrund der geringen Anzahl an Ecken einen guten Abtransport von Blasen. Es zeigt sich, dass sich das GFF vor allem für kleine Flussraten eignet [17].

2.1.2.6. Gemischtes Strömungsfeld

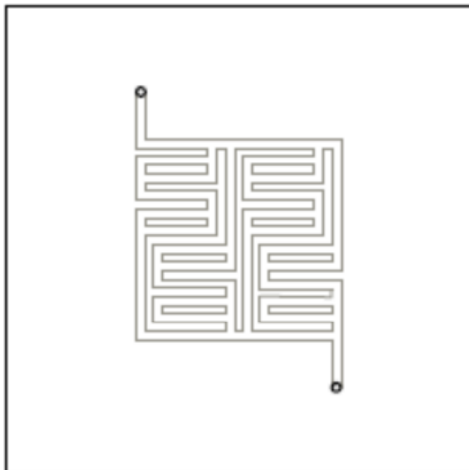


Abb. 7: Gemischtes Strömungsfeld

Das gemischte Strömungsfeld (engl.: Mixed Flow Field, MFF) (Abb. 7) ist eine Mischung aus Parallelem und Einfach-Mäander-Strömungsfeld, wobei sich auch hier der Einlass in mehrere einzelne Kanäle aufteilt. Dadurch werden die Vorteile von GFF, SFF und PFF kombiniert. Es wird der Konzentrationsgradient im Vergleich zu Einfach- und Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld weiter verringert und die Reaktandenverteilung über die Elektrode wird gleichmäßiger. Dafür ist ein effizienter Abtransport von Gasblasen nur bei hohen Flussraten möglich. Beim Einsatz auf der Kathodenseite erweist sich die Sauerstoffverteilung als inhomogen [16].

2.1.2.7. Metallschäume

Alternativ zu den konventionellen Strömungsfeldern auf Bipolar-Platten können auch Metallschäume eingesetzt werden. Sie zeigen eine höhere offene Zellspannung (engl.: Open Circuit Voltage, OCV), die Stromdichte liegt im Vergleich zu einem Einfach-Mäander-Strömungsfeld niedriger. Dies ist auf die bessere Beweglichkeit der Lösung im SSFF zurück zu führen, was unter anderem in einer Verbesserung des Blasen-Abtransports resultiert.

Größere Poren erleichtern das Ausspülen von Blasen und verbessern das Diffusionsverhalten der Reaktanden. Gleichzeitig verlängern große Poren den Weg der Elektronen, was zu einem höheren Widerstand führt. Der Stromabnehmer leitet dadurch weniger effizient [21].

Die Dichte des Schaumes hat keinen Einfluss auf dessen Widerstand. Mit der Erhöhung der Dichte wird der Reaktadentransport zur Elektrode verbessert. Im Betrieb äußert sich dies in der Verbesserung der Leistungsdichte [21].

2.1.2.8. Vergleich der Strömungsfeldtypen

Das Einfach-Mäander-Strömungsfeld zeigt eine bessere Leistung als das Parallele, da die Kanäle nicht so leicht durch Gasblasen blockiert werden. Dies führt im Fall des PFF zu einem Leistungsverlust aufgrund der verkleinerten aktiven Fläche [10].

Das ineinandergreifende Strömungsfeld weist aufgrund der erzwungenen Konvektion gegenüber dem Einfach-Mäander-Strömungsfeld den verbesserten Massentransport auf. Dabei kommt es auch zur Erhöhung der Diffusion von Brennstoff durch die Membran. Auf der Kathode führt dies zur Vergiftung des Katalysators. Bei höheren Stromdichten kann die Katalysatorvergiftung wieder rückgängig gemacht werden, da der eingesetzte Brennstoff hier effizienter umgesetzt wird. Die Brennstoffausnutzung liegt für das ineinandergreifende Strömungsfeld bei 82%, während sie für das SSFF bei 90% liegt. Das IFF ist in der Lage, höhere maximale Leistungsdichten zu erreichen, durch den hohen an den Elektroden anliegenden Druck ist das aber nur selten der Fall [20].

Vergleicht man das gemischte Strömungsfeld mit Einfach- und Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld, so zeigt das Gemischte bei erhöhten Temperaturen und hohen Stromdichten die besten Werte. Darauf folgen das Einfach- und dann das Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld. Nur bei hohen Reaktandenkonzentrationen zeigt das MSFF die besten Werte, da es die Diffusion von Reaktanden durch die Membran im Vergleich zu anderen Strömungsfeldtypen minimiert [16].

Als Kathodenströmungsfeld werden in den meisten Fällen die gleichen Felder wie an der Anode eingesetzt. Als Kathodengas wird dabei synthetische Luft verwendet [16].

Gleich wie auf der Anodenseite zeigt sich auch für die Kathode, dass breite Kanäle zu einer homogeneren Stromdichteverteilung führen, schmale Stege im Gegenzug den inneren Widerstand erhöhen. Es gilt daher an der Kathode ebenso wie an der Anode einen Kompromiss zwischen Steg- und Kanalbreite zu finden [22].

Vergleicht man Paralleles, Einfach-Mäander und Gitter-Strömungsfeld für den Einsatz an der Kathode, so zeigt das SSFF die besten und das PFF die schlechtesten Werte im Hinblick auf Leistung und Zellspannung. Gitter und paralleles Strömungsfeld zeigen zwar einen geringeren Druckabfall als

ein Einfach-Mäander-Strömungsfeld, ihre Reaktandenverteilung ist jedoch weniger homogen. Dies bessert sich im Fall des Gitter-Strömungsfeldes durch die turbulenten Ströme [18].

2.1.3. Die passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle

Alternativ zu den Zellen mit Strömungsfeld wurde eine passive alkalische Direkt Ethanol Brennstoffzelle (engl.: Air Breathing DEFC; AB-DEFC) untersucht. Da es auch hier kaum Literatur zu mit Ethanol betriebenen Systemen gab, wurden zum Großteil auf Veröffentlichungen zu mit Methanol betriebenen Zellen zurückgegriffen.

Auf der Anodenseite befindet sich an Stelle eines Strömungsfeldes ein Reservoir, das entweder vollständig passiv betrieben mit Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen gefüllt, oder durch das in der semi-passiven Betriebsweise kontinuierlich ein Alkoholfluss gepumpt wird. Im passiven Modus findet der Massentransport nur aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen Reservoir und Anodenmaterial statt [19].

Um eine Zelle vollständig passiv betreiben zu können, wird das Reservoir vor der Messung gefüllt. Zu Beginn ist die Leistung noch sehr gering, da erst die Diffusionswege ausgebildet werden. Nach dieser ersten Phase erreicht die Zelle das Leistungsmaximum, danach nimmt die Konzentration der Reaktanden ab. Durch die Membran übergetretener Alkohol akkumuliert gleichzeitig an der Kathode, wodurch die Zelleistung weiter sinkt. Tauscht man daraufhin die Lösung im Reservoir, sinkt die Leistung zuerst weiter, bevor sie dann wieder steigt. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass sich erneut die Diffusionswege ausbilden [23].

Die Struktur der Elektroden hat einen starken Einfluss auf das Verhalten der Zelle. Eine heiß gepresste Diffusionsschicht in Kombination mit einer großen Kontaktfläche zwischen Elektrode und Lösung erreicht die besten Werte [23].

Um die Versorgung der Kathode mit Luft sicherzustellen, wird ein Stromabnehmer mit Löchern eingesetzt [19]. Eine zusätzliche Luftzufuhr (etwa durch ein Ventilationssystem) verbessert die Leistung der Zelle bis zum Erreichen eines Maximalwertes. Durch einen aktiven Luftstrom wird die Kathodenreaktion verbessert, gleichzeitig kühlt die Zelle ab. Dies verringert die Diffusion der Reaktanden durch die Membran und erhöht so die OCV. Eine zu starke Abkühlung der Zelle hemmt allerdings die Reaktion und verringert so die Leistung [23].

In passiv betriebenen Zellen kann eine höhere Alkoholkonzentration den verlangsamten Massentransport kompensieren. Wird die Zelle hingegen semi-passiv betrieben, so zeigt eine geringere Konzentration die besseren Ergebnisse [19].

Die Diffusion von Reaktanden durch die Membran wird bei hohen Konzentrationen auch für passive Zellen verstärkt. Dies führt in kleinen Mengen zu einer Erhöhung der Zelltemperatur und somit zu einer Verbesserung der Leistung. Bei einer zu großen Menge an übergetretenem Alkohol nimmt die Überspannung an der Kathode dann aber rasch zu und die Leistung sinkt [19,24].

2.2. Elektroden-Membran-Einheit

2.2.1. Trägerschicht

Die Trägerschicht hat neben der Funktion des Stromleitens die Aufgabe, der hergestellten Membran-Elektroden-Einheit mechanische Stabilität zu verleihen. Als Materialien eignen sich unterschiedliche Kohlenstoffmodifikationen (Kohlenstoffgewebe oder Kohlenstoffpapier) [25] oder Metalle (Netze, Schäume, Gitter und Ähnliches) [21], die sich durch ihre hohe Leitfähigkeit auszeichnen.

Durch die Parameter Porendichte und Porosität kann die Wahl der Trägerschicht auch den Abtransport von Blasen und den Stofftransport im Allgemeinen steuern [1].

Gute Werte für Stromdichte und Leistungsdichte werden bei der Verwendung von Kohlenstoffgewebe an der Anode erzielt [1,25]. Dies liegt daran, dass die Fasern im Papier eine kompaktere Struktur formen und es daher durch das Auftragen der Mikroporösen Schicht und der Katalysatorschicht leicht zu einer Blockierung der Poren kommt. Blockierte Poren mindern die Permeabilität der Elektrode. Kohlenstoffgewebe hingegen weisen eine lose Struktur auf und verfügen über größere Poren, wodurch der Massentransport erleichtert wird [25].

An der Kathode ist eine dichtere Struktur von Vorteil, um einen hydraulischen Rückdruck aufzubauen und so die Wasserrückdiffusion zu begünstigen. Wie bei der Anode erschwert auch an der Kathode eine kompakte Struktur den Massentransport. Lässt man in einer passiven Zelle die Trägerschicht vollständig weg, wird der positive Effekt des vereinfachten Massentransportes durch den negativen Effekt der verminderten Wärmeregulation und den gesteigerten Wasser- und Reaktandenübertritt aufgehoben. Eine Kombination aus Kohlenstoffpapier an der Kathode und Kohlenstoffgewebe an der Anode zeigt konzentrationsunabhängig die besten Ergebnisse [25].

2.2.2. Mikroporöse Schicht

Die Mikroporöse Schicht (engl.: Micro Porous Layer, MPL) oder auch Gasdiffusionsschicht (engl.: Gas Diffusion Layer, GDL) dient im Allgemeinen der Verbesserung der Homogenität des Stofftransportes und der elektrischen Leitfähigkeit, sowie im Falle eines sauren Systems zum Abtransport des auf der Kathode gebildeten Produktwassers [1].

Der Einsatz einer Diffusionsschicht erleichtert die Variation der Porosität und begründet die Oberfläche, wodurch der Kontaktwiderstand zwischen Trägermaterial und Katalysatorschicht verringert wird [25].

Es hat sich herausgestellt, dass durch die Zugabe von hydrophobem Polytetrafluorethylen (PTFE) die Poren stark verkleinert werden und der Stofftransport gehemmt wird. Durch die Hydrophobie wird

der Transport des Ethanol/Wasser-Gemisches verringert, was zu einer Verarmung an Brennstoff in der Katalysatorschicht führt. Gleichzeitig wird auch durch die Verringerung des Stofftransportes der Ethanolübertritt auf die Kathodenseite gemindert [1].

2.2.3. Aktivschicht

Für die Herstellung des Katalysators wird das jeweilige Metall auf dem gewählten Trägermaterial abgeschieden. Dies gilt auch für Katalysatoren aus mehreren Metallen. Nur das Metall katalysiert die Reaktion, während das Trägermaterial die Oberfläche vergrößert und die elektrische Leitfähigkeit verbessert. Als Trägermaterial findet Kohlenstoff verbreiteten Einsatz.

Für die Ausbildung der Drei-Phasen-Grenze wird der Katalysatorschicht noch Ionomer zugegeben. Dabei ist es für den Zellbetrieb essentiell, gleichzeitig einen ausreichenden Ionentransport, eine elektrische Kontaktierung des gesamten Katalysators und eine maximale freie aktive Fläche sicher zu stellen. Die zugegebene Menge wird auf die Erfüllung dieser Kriterien abgestimmt. Die Wahl des Ionomers wird je nach Zelltyp (sauer oder alkalisch) und verwendeter Membran getroffen.

Verbreitet ist die Verwendung eines Platin-Ruthenium-Katalysators auf Kohlenstoff auf Seiten der Anode. Dabei dient das Platin zur eigentlichen Katalyse der Ethanol-Oxidationsreaktion, während das Ruthenium den Umsatz der gebildeten Nebenprodukte (insbesondere des CO) verbessert und somit das aktive Platin vor Vergiftung schützt.

Für die Sauerstoff-Reduktion (engl.: Oxygen Reduction Reaction, ORR) wird auf der Kathodenseite ein Katalysator aus Platin auf Kohlenstoff eingesetzt.

2.2.4. Membran

Die Membran dient als Barriere, damit es zu keinem Austausch von Reaktanden zwischen den beiden Elektrodenseiten kommt und leitet die durch die Reduktion von Sauerstoff entstandenen OH⁻-Ionen. Daraus ergeben sich hohe Ansprüche an ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Die Membran hat großen Einfluss auf die offene Zellspannung (die sich verringert, wenn es zu einem Austausch der Substanzen zwischen den beiden Seiten der Zelle kommt), die Stromdichte und die Leistungsdichte. Die Strom- und die Leistungsdichte werden stark von der Ionenleitfähigkeit der Membran beeinflusst.

Die Dicke der Membran beeinflusst die Lebensdauer der Zelle. Der Alkoholübertritt ist bei dünnen Membranen stärker ausgeprägt als bei dicken [19].

In der Entwicklung neuer Membran-Systeme gilt es, einen Mittelweg zwischen guter mechanischer Stabilität und geringer Dicke zu finden. Grundlegend dabei ist, dass die Membran über eine gute

chemische und thermische Resistenz und eine möglichst hohe Zahl funktioneller Gruppen verfügt, um eine hohe Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten.

Anwendung in basischen Systemen finden vor allem die kommerziellen Produkte der Firma Tokuyama und im sauren Bereich jene der Firma DuPont.

3. Experimenteller Teil

3.1. Versuchsaufbau

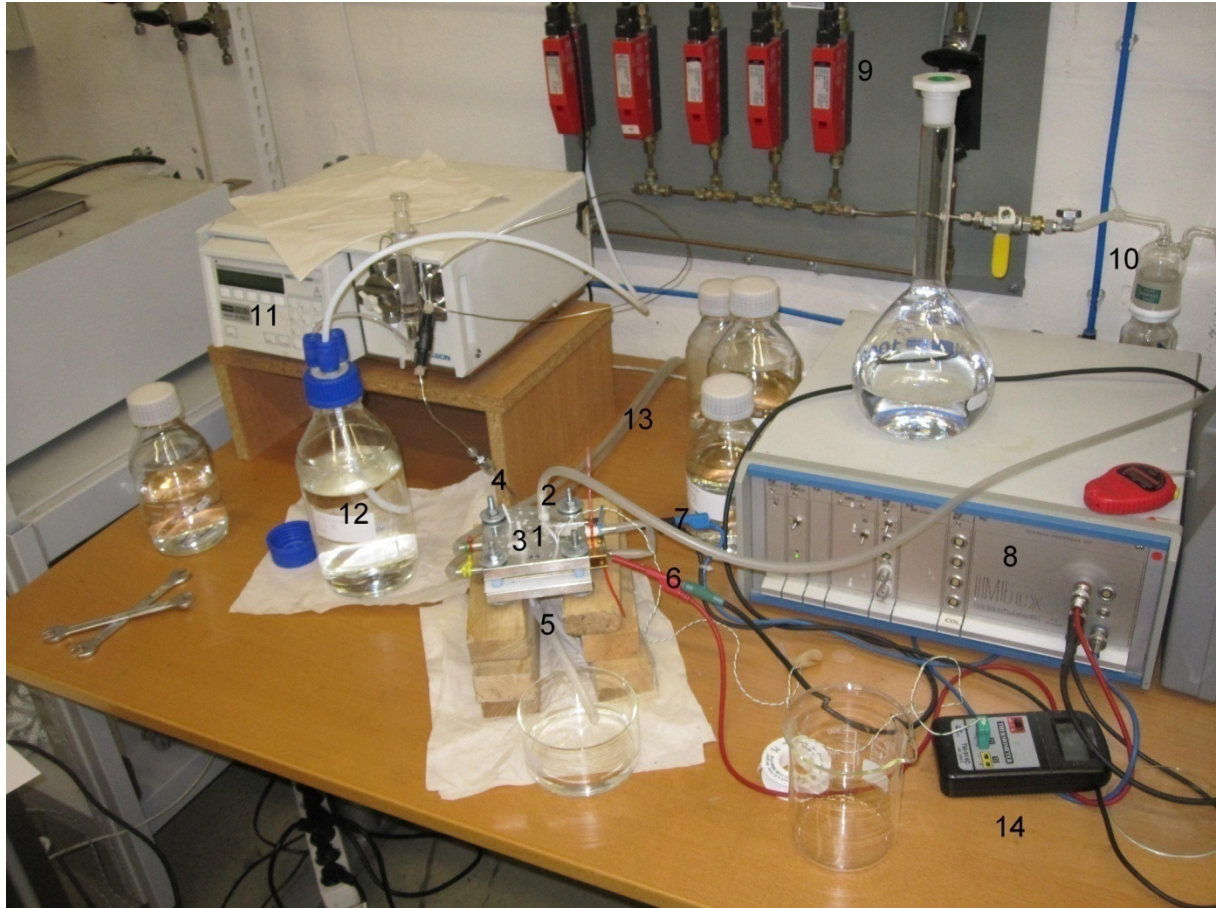


Abb. 8: Aufbau des Teststandes: 1) Zelle mit Kathode oben, 2) Gas-Einlass, 3) Gas-Auslass, 4) Ethanol-Einlass, 5) Ethanol-Auslass, 6) Anode, 7) Kathode, 8) elektrochemische Arbeitsstation, 9) Gasflussregler, 10) Befeuchter für synthetische Luft, 11) Pumpe, 12) Ethanol-Reservoir aus dem die Pumpe fördert, 13) Verbindung mit dem Umlaufthermostat um die Zelle zu temperieren, 14) Thermometer

Die in Abb. 8 gezeigte Pumpe (11) fördert die jeweilige im Reservoir (12) befindliche Lösung durch den Ethanol-Einlass (4) in die Zelle (1).

Durch die Lösung wird ständig Stickstoff geleitet, der durch die Regler (9) auf einen Durchfluss von 100 ml/min festgelegt wird. Der Stickstoff bewirkt, dass der gelöste Sauerstoff entfernt wird um eine direkte Reaktion an der Anode zu verhindern. Die mit Reaktionsprodukten angereicherte Lösung verlässt die Zelle dann wieder durch den Ethanol-Auslass (5).

Der Fluss der synthetischen Luft wird durch den Regler (9) kontrolliert. Die Luft wird dann im Befeuchter (10) bei Raumtemperatur befeuchtet und über den Gaseinlass (2) in die Zelle (1) geleitet.

Der Umlaufthermostat hält die Zelle (1) durch die Verbindung (13) konstant auf 30 °C, was mit dem Temperaturmessgerät (14) kontrolliert wird. Alle Charakterisierungs-Messungen werden mittels elektrochemischer Arbeitsstation (Zahner IM6) (8) durchgeführt, die über die beiden Elektroden (6 und 7) mit der Zelle (1) kontaktiert ist.

3.2. Zell-Auslegung und Herstellung des Strömungsfeldes

3.2.1. Alkalische Direkt Ethanol Brennstoffzelle

Es wurden für die Anode zwei unterschiedliche Strömungsfelder hergestellt und charakterisiert.

Wie in Abb. 9 ersichtlich wurden je ein GFF und ein SSFF für die Anode, sowie ein SSFF für die Kathode mit einer aktiven Fläche von 5 cm^2 in ProEngineer® Education Edition Wildfire 4.0 von PTC® geplant und aus einer BBP4 Graphitplatte (®SIGRACET der Firma Eisenhuth GmbH & Co. KG) gefertigt. Die Werte für die offene Fläche (beziehungsweise das Öffnungsverhältnis) und das Kanalvolumen wurden für beide Strömungsfeldtypen sehr ähnlich gewählt, um möglichst vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

3.2.1.1. *Einfach-Mäander-Strömungsfeld*

Aufgrund der Vorteile und der Verbreitung des SSFF wurde von diesem Typ je eine Strömungsfeldplatte für Anode und Kathode gefertigt (siehe Abb. 9 b und c). Die Auslegung wurde mit einer Kanalbreite von 1,5 mm, einer Stegbreite von 0,5 mm und einer Kanaltiefe von 2 mm gewählt. Es entstand ein Strömungsfeld mit einer offenen Fläche von 371 mm^2 (entspricht einem Öffnungsverhältnis von 76,6%) und einem Volumen von 742 mm^3 .

3.2.1.2. *Gitter-Strömungsfeld*

Das Gitter-Strömungsfeld (Siehe Abb. 9 a) wurde mit einer Kanalbreite und -tiefe von je 2 mm gefertigt. Daraus ergibt sich eine offene Fläche von 384 mm^2 (entspricht einem Öffnungsverhältnis von 79,3%) und ein Volumen von 768 mm^3 .

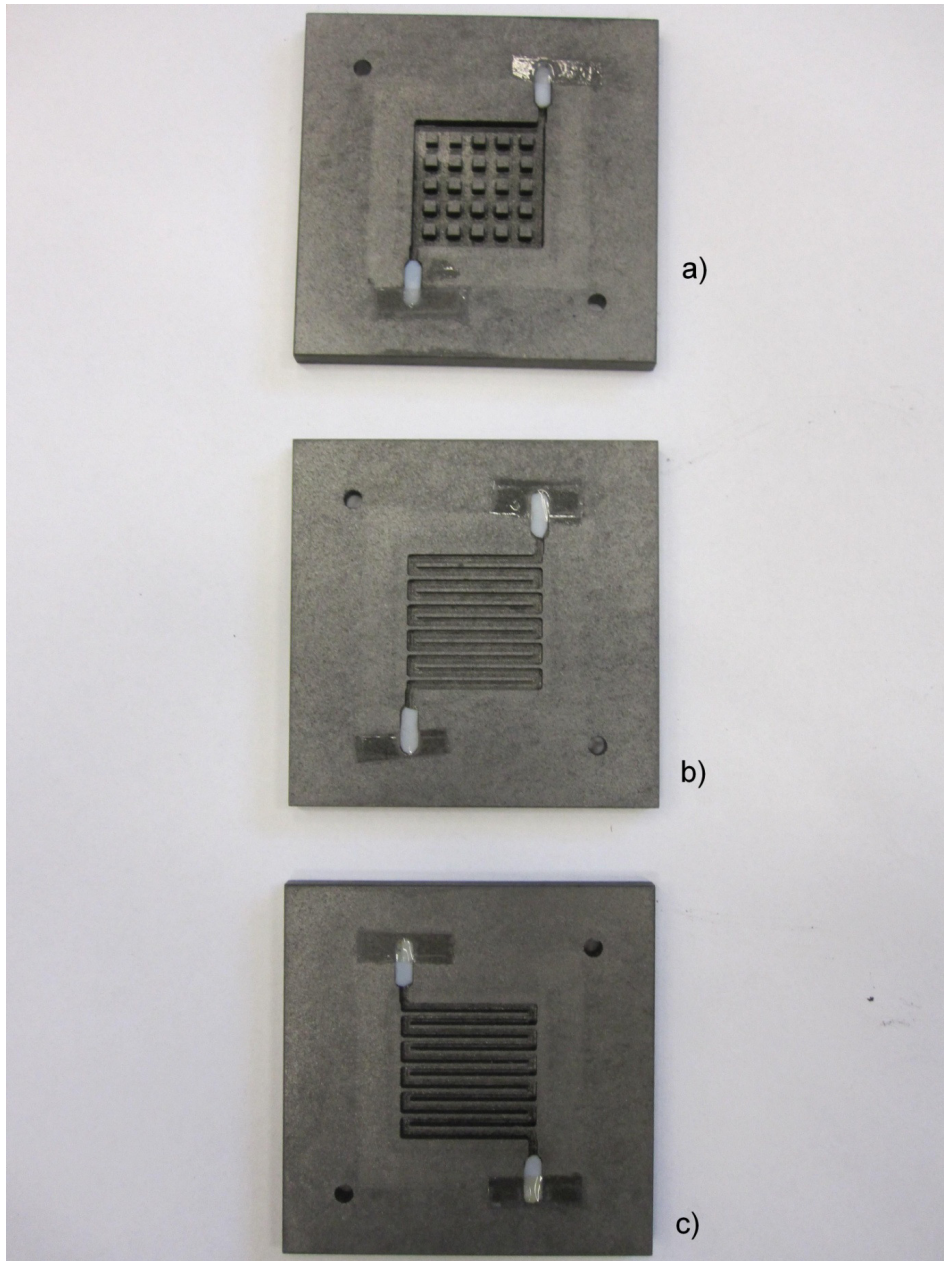


Abb. 9: Hergestellte Strömungsfeldplatten aus BBP4: a) GFF Anode, b) SSFF Anode, c) SSFF Kathode

Es wurde eine Kathode (Abb. 9 c) mit einer Auslegung analog zum Einfach-Mäander-Strömungsfeld für die Anodenseite gefertigt und für die Messungen mit beiden Anodenströmungsfeldplatten verwendet.

Die Platten wurden von der Auslegung her in Anlehnung an die 5 cm² Praktikumszellen hergestellt.

3.2.2. Passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle

Es wurde die in Abb. 10 gezeigte passive Zelle mit einer aktiven Fläche von 4 cm² mit einem Reservoir anstelle eines Strömungsfeldes in ProEngineer geplant, gefertigt und charakterisiert.

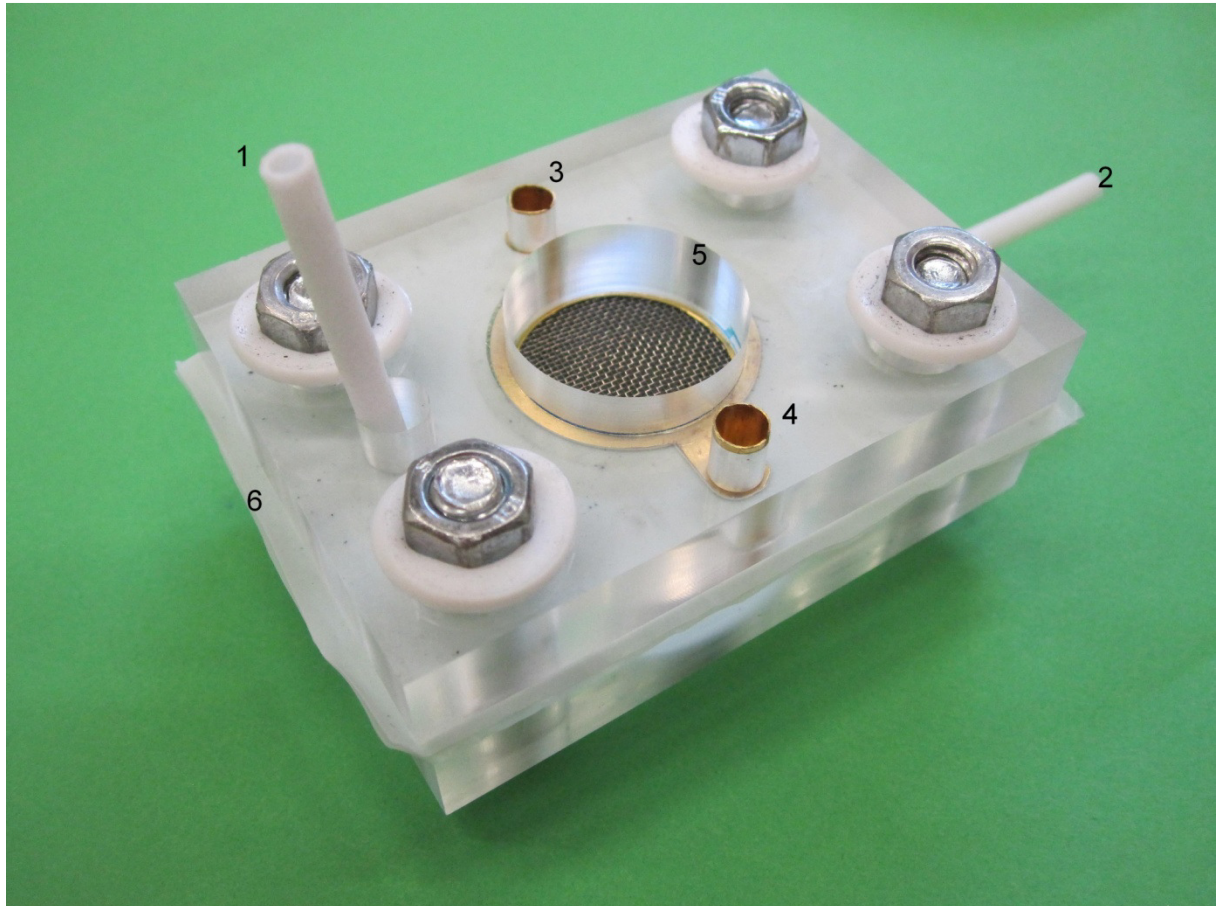


Abb. 10: Passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle mit MEA, Schrägansicht: 1) Ethanol-Auslass, 2) Ethanol-Einlass, 3) Anodenstromabnehmer, 4) Kathodenstromabnehmer, 5) Kathodenseite mit Nickelnetz als Stromabnehmer und eingespannter MEA, 6) PTFE-Papier als Dichtung

Die Zelle wurde aus Polymethylmethacrylat (PMMA) hergestellt, da dieses bis zu einer Alkoholkonzentration von 30% (ca. 5 M Ethanol) und in basischen Medien stabil ist [26].

Als Stromabnehmer (siehe Abb. 10, 3 und 4) wurde ein vergoldeter Kupfering mit einer Stärke von 0,2 mm verwendet, auf dem ein Nickel-Netz mit einer Maschenweite von 0,25 mm und einem Drahtdurchmesser von 0,1 mm auflag. Zwischen den beiden Netzen wurde die MEA platziert, die durch das Verschrauben der PMMA-Platten fixiert wurde.

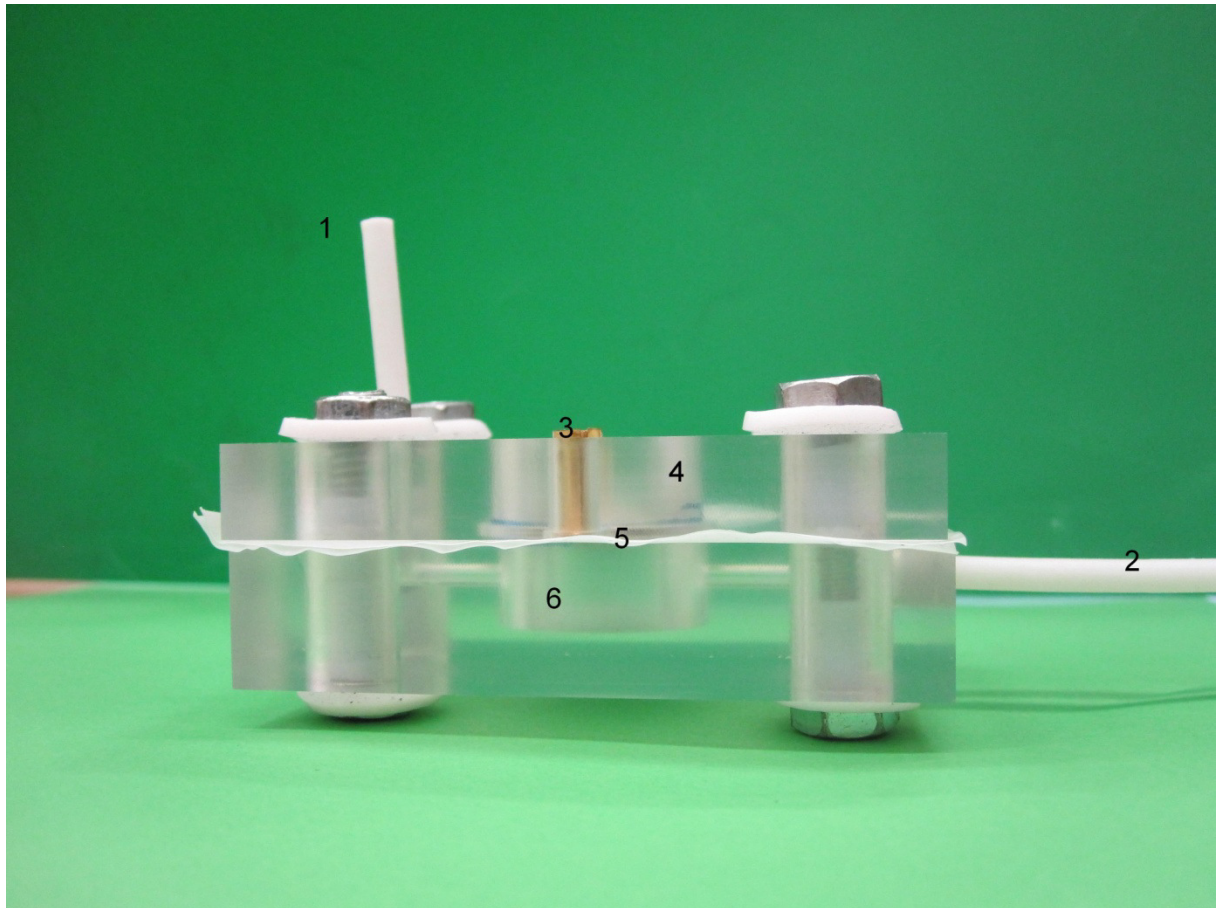


Abb. 11: Passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle mit MEA, Seitenansicht: 1) Ethanol-Auslass, 2) Ethanol-Einlass, 3) Stromabnehmer, 4) Kathodenseite, 5) eingespannte MEA und PTFE-Papier als Dichtung, 6) Ethanol-Reservoir an der Anode

Das in Abb. 11, gezeigte Reservoir (6) der passiven Zelle ist Zylinder-förmig und fasst 4 cm^3 Flüssigkeit. Um die Zelle auch Ethanol-aktiv betreiben zu können verfügte sie über aus PTFE gefertigte Ein- und Auslässe (siehe Abb. 11, 1 und 2). Die Kathodenseite (Abb. 11, 4) steht in freiem Kontakt mit der Umgebungsluft, wodurch keine aktive Luftzufuhr benötigt wird.

Zum Abdichten wurde in späteren Versuchen statt des PTFE-Papiers (siehe Abb. 10, (6) oder Abb. 11, (5)) auf eine auf Silikon-basierte Dichtung (Elastosil® RT 622B) zurückgegriffen.

Nickel ist katalytisch aktiv und wird in elementarer Form als Katalysator eingesetzt. Ist die Ionenleitfähigkeit auch an der Rückseite des Trägermaterials ausreichend gegeben, so katalysiert das verwendete Nickel-Netz auf der Anodenseite die Ethanol-Oxidation mit, was einen positiven Einfluss auf die Gesamtreaktion hat. Da der als Trägermaterial eingesetzte Nickel-Schaum in jedem Fall ausreichend mit Ionomer kontaktiert ist, nimmt auch er an der Katalyse der Anoden-Reaktion teil.

3.3. Herstellung der Elektroden

3.3.1. Herstellungsverfahren

Die Elektroden wurden mittels Sprühverfahren hergestellt.

3.3.1.1. Sedimentation

Das Trägermaterial wird auf einer Filterplatte fixiert und mit der dickflüssigen Suspension für GDL oder CL in Schichten bedeckt. Das Lösungsmittel wird anschließend mittels Vakuumpumpe durch die Filterplatte entfernt oder verdunstet.

Bei dieser Herstellungsart bilden sich durch das Verdampfen des Lösungsmittels leicht Risse in den obersten Schichten. Dadurch ist die Elektrodenoberfläche weniger homogen und die Katalysatorausnutzung wird vermindert. Außerdem ist nur das Aufbringen dicker Schichten möglich [27].

3.3.1.2. Sprühverfahren

Es werden zuerst die GDL und anschließend die Katalysatorschicht auf ein Kohlenstoffpapier oder einen Metallschaum als Trägerschicht mittels Sprühpistole aufgebracht. In der Sprühpistole wird die Suspension durch einen Druckluftstrahl zu kleinen Tropfen zerstäubt. Der so entstandene Sprühnebel setzt sich dann auf dem Trägermaterial ab.

Die Trägerschicht wird zum Besprühen auf einer beheizbaren Platte fixiert, die GDL- und CL-Schichten werden dann in mehreren Lagen aufgebracht. Die Elektrode wird dann im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Durch diese Methode kann eine sehr homogene Verteilung der aktiven Stoffe über die Fläche der Elektrode erreicht werden.

3.3.2. Herstellung der Kathode

3.3.2.1. Trägerschicht

Alle Versuche wurden mit Kohlenstoffpapier (Sigracet® GDL 24BA, SGL Carbon SE) als Trägerschicht durchgeführt.

3.3.2.2. Mikroporöse Schicht

In alkalischen Systemen entsteht im Gegensatz zu sauren auf der Kathodenseite kein Produktwasser. Stattdessen ist aber der Transport des durch die Befeuchtung eingebrachten Wassers wichtig für den Ablauf der Sauerstoffreduktion zu OH^- Ionen; in alkalischen Zellen werden der Mikroporösen Schicht daher keine hydrophoben Polymere zugegeben.

Es wurden den Suspensionen aus Vulcan XC72 und Isopropanol für die Gasdiffusionsschichten 10 wt% A203-Ionomer (Tokuyama Corporation) zugesetzt.

Die Kathoden für die sauren Zellen wurden mit 40 wt% PTFE-Anteil anstelle des Ionomers in der Gasdiffusionsschicht gefertigt, da so ein effizienter Wasserabtransport gewährleistet wird.

Die Komponenten wurden mit Isopropanol versetzt und mit Ultraschall zu fluiden Suspensionen dispergiert. Diese wurden dann mittels Sprühverfahren auf das Kohlenstoffpapier aufgebracht. Die Kohlenstoffbeladung durch die GDL betrug in etwa 2 mg/cm².

3.3.2.3. Katalysatorschicht

Für die Herstellung der Katalysatorschicht wurde, wie auch für die Gasdiffusionsschicht, eine fluide Suspension aus 10 wt% Ionomer und dem Katalysator in Isopropanol mittels Ultraschall hergestellt. Die Suspension wurde anschließend mittels Sprühverfahren auf das bereits mit der Mikroporösen Schicht vorbehandelte Kohlenstoffpapier aufgebracht, bis eine Metall-Beladung von 2 mg/cm² erreicht war [28].

Für die Katalysatorschicht wurde ein Platin auf Kohlenstoff (50:50) Katalysator (Alfa Aesar Johnson Matthey GmbH) verwendet. Als Ionomer diente im Falle des alkalischen Systems das A203-Ionomer (Tokuyama Corporation), während für die sauren Elektroden Nafion 117 (DuPont) verwendet wurde.

3.3.3. Herstellung der Anode

3.3.3.1. Trägerschicht

Die Elektroden wurden grundsätzlich mit Kohlenstoffpapier als Trägerschicht gefertigt. Alternativ wurde die passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle auch unter Verwendung eines Nickelschaumes (Goodfellow GmbH) betrieben. Die Eigenschaften des Nickelschaumes sind in Tab. 1 aufgelistet.

Tab. 1: Eigenschaften des Nickelschaumes

Eigenschaft	Wert
Stärke	1,6 mm
Porendichte	50,8 ppi
Oberflächendichte	0,45 g/cm ³
Porosität	95%
Reinheit	95%

3.3.3.2. Mikroporöse Schicht

Als Mikroporöse Schicht wurde analog zur Kathodenherstellung eine Schicht aus Vulcan XC72 mit 10 wt% Ionomer mittels Sprühverfahren bis zum Erreichen einer Kohlenstoffbeladung von 2 mg/cm² auf das Trägermaterial aufgebracht. Beim alkalischen System wurden die Tokuyama-Membran und

das zugehörige A203 Ionomer eingesetzt, während für die Elektroden der sauren Zellen das Ionomer Nafion 117 verwendet wurde. Auf die Zugabe von PTFE wurde vollständig verzichtet.

3.3.3.3. *Katalysatorschicht*

Für das Aufbringen der Katalysatorschicht (engl.: Catalyst Layer, CL) wurde analog zum Auftragen der Mikroporösen Schicht vorgegangen, bis eine Metallbeladung von 2 mg Pt bzw. Pd/cm² erreicht worden war [28].

Es wurde ein Katalysator mit 40 wt% Platin und 20 wt% Ruthenium auf Kohlenstoff (Alfa Aesar Johnson Matthey GmbH) verwendet. Als Palladium-Katalysator wurde 50 wt% elementares Palladium (Fischer Chemicals AG) mit Vulcan XC72 (Cabot Corporation) eingesetzt. Der Ionomergehalt lag auch hier bei 10 wt%.

3.4. Vorbereitung der Membranen

Die alkalische A201-Membran (Tokuyama Corporation) wurde direkt mit den Elektroden heiß zur Membran-Elektroden-Einheit gepresst.

Die in den sauren Zellen verwendete Nafion 115 Membran (DuPont) wurde nach dem Zurechtschneiden in destilliertem Wasser bei 80-90 °C vorgereinigt. Sie wurde dann je eine Stunde bei 70-80 °C in einer wässrigen 5 wt%igen Wasserstoffperoxid-Lösung und in 0,5 M wässriger Schwefelsäurelösung auf Rückfluss gehalten. Zwischen den Behandlungen mit den beiden Lösungen wurde die Membran mit destilliertem Wasser gespült [29].

Die Wasserstoffperoxid-Lösung dient dazu, organische Verunreinigungen zu oxidieren. Durch die Schwefelsäurelösung wird die als Salz vorliegende Membran protoniert.

Die fertig vorbehandelten Stücke der Membran wurden dann mit kochendem destilliertem Wasser von überschüssiger Schwefelsäure befreit und bei Raumtemperatur in destilliertem Wasser bis zum Pressen gelagert. Sie wurden dann nur noch von anhaftendem Wasser befreit.

3.5. Herstellen der Membran-Elektroden-Einheit

Alle Membran-Elektroden-Einheiten (Abb. 12) wurden heiß gepresst um die ausreichende Kontaktierung zu gewährleisten und eine maximale Austauschfläche zwischen Stromabnehmer, Katalysator, Ionomer und Ionen leitender Membran zu bewirken.

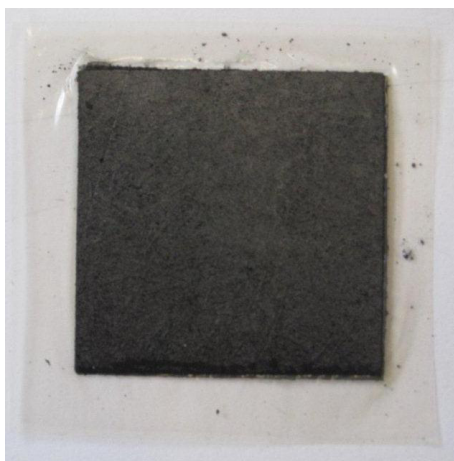


Abb. 12: Gepresste Membran-Elektroden-Einheit mit einer Tokuyama A201 Membran

Die basischen Anoden und Kathoden wurden bei 90 °C und 10 kN (auf eine Fläche von 6,25 cm² für die quadratischen Elektroden und 4,52 cm² für die runde Elektrode wirkend) für 5 Minuten gepresst. Verwendet wurde eine A201-Membran (Tokuyama Corporation).

Für die sauren Zellen wurden die Elektroden bei 130 °C und 10 kN (auf eine Fläche von 6,25 cm² wirkend) für 10 Minuten mit einer Nafion 115-Membran heißgepresst.

Die Elektroden mit Nickelschaum konnten nicht gepresst werden, da dies zu massiven Verformungen geführt hätte.

Deshalb wurden diese MEAs lose in die Zelle eingebaut und durch den Anpressdruck eine ausreichende Kontaktierung sichergestellt.

3.6. Charakterisierungsmethoden

Die hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten wurden in Einzelzelltests charakterisiert. Alle Messungen wurden mit den unterschiedlichen Strömungsfeldern, Membransystemen und Katalysatoren wiederholt, um deren Einfluss zu bestimmen.

3.6.1. Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden dynamisch potentiostatisch gemessen; ein Beispiel findet sich in Abb. 13. Unter einem vorgegebenen Spannungsabfall wird die Stromantwort aufgezeichnet. Alternativ wurden diese Messungen auch galvanostatisch durchgeführt (ebenfalls Abb. 13), da hier das Erreichen des Gleichgewichtes gewährleistet werden kann.

Aus der Formel

$$P = U * I$$

lässt sich die Leistung P aus der Spannung U und dem Strom I berechnen. Ersetzt man den Strom I durch die Stromdichte, so erhält man anstelle der Leistung P die Leistungsdichte.

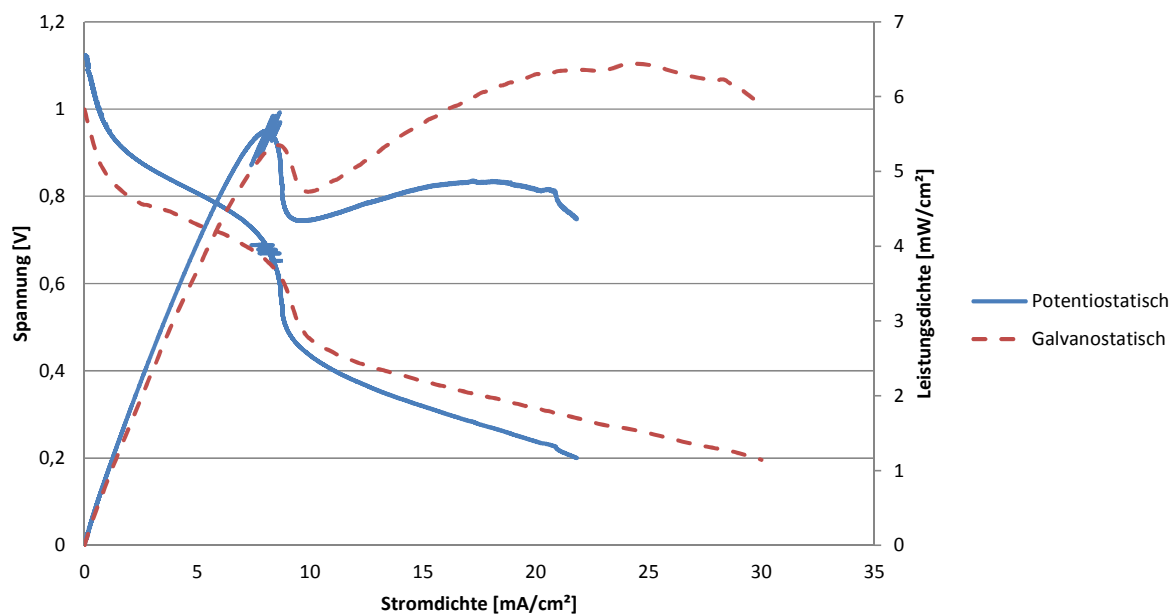


Abb. 13: Exemplarische Stromdichte-Spannungskennlinie inklusive Leistung einer SSFF Zelle unter Verwendung von Lösung 3, eine potentiostatisch und eine galvanostatisch (im Gleichgewicht befindlich) aufgezeichnete Messung

Die Zellen wurden zu bestimmten Zeitpunkten im Ablauf der Messreihen durch die Aufnahme von Strom-Spannung-Kennkurven charakterisiert.

In Vorversuchen war die Scann-Geschwindigkeit variiert worden um deren Einfluss auf die Zelle zu bestimmen [27]. Es zeigte sich, dass die Stromdichte zu höheren Werten verschoben wird, wenn sich durch die höhere Geschwindigkeit kein Gleichgewicht einstellen kann. Die maximale Leistungsdichte wird davon allerdings nicht beeinflusst.

Alle folgenden Messungen wurden als dynamischer Scan und mit einer Scan-Geschwindigkeit von $200 \mu\text{V/s}$ von der OCV bis zu einem Spannungsminium von 200 mV durchgeführt. In Ausnahmefällen wurde das Endpotential auf 150 mV reduziert, was jedoch keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der vorangegangenen Werte mit denen anderer Systeme hat. Die Auflösung wurde mit $200 \mu\text{V}$ gewählt.

3.6.2. Polarisationsmessungen

Bei den galvanostatischen Messungen wurde in einem ersten Schritt die Spannungsantwort bei vorgegebenen konstantem Stromfluss aufgezeichnet, während im darauf folgenden zweiten Schritt die Wiederherstellung der OCV charakterisiert wurde (Abb. 14 und Abb. 15).

Analog wurden auch potentiostatische Messungen durchgeführt, wobei die Spannung konstant gehalten und die Änderung des Stromflusses aufgezeichnet wurde. Es wurde danach auch hier der Verlauf der sich wiederEinstellenden OCV charakterisiert (Abb. 14 und Abb. 15).

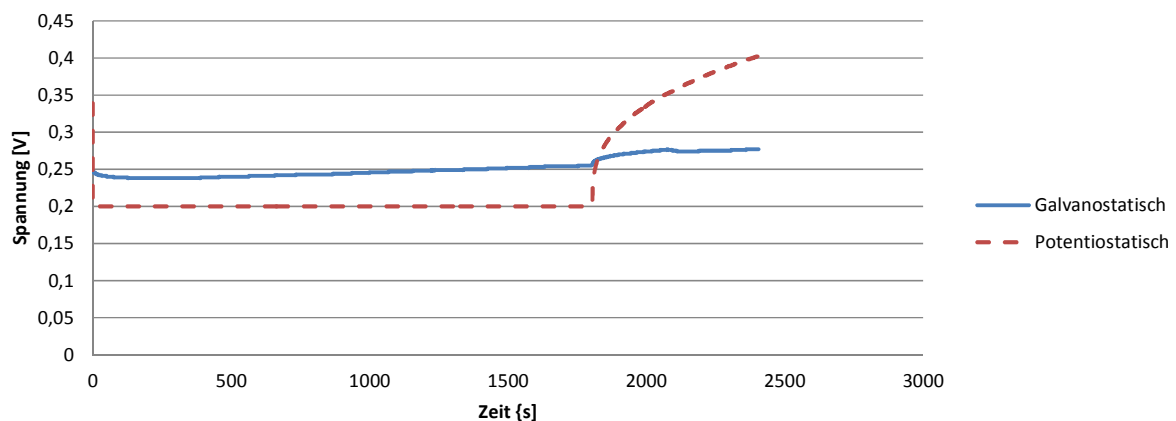


Abb. 14: Exemplarischer Potentialverlauf bei einer galvanostatischen und einer potentiostatischen Messung mit einer passiven Zelle unter Verwendung von Lösung 1

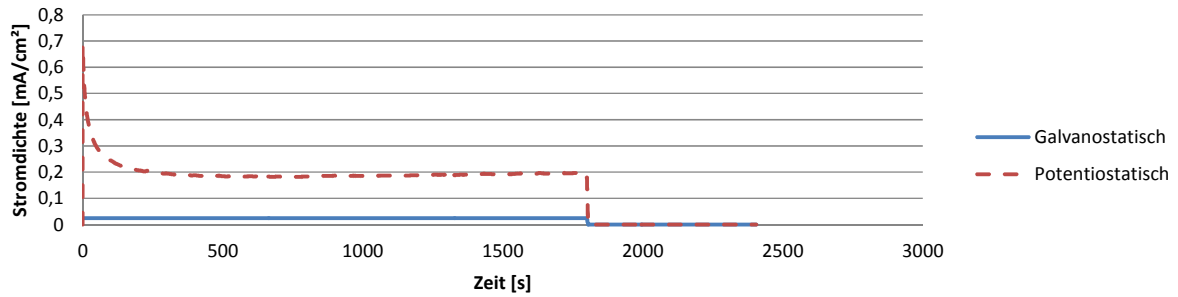


Abb. 15: Exemplarischer Stromdichteverlauf bei einer galvanostatischen und einer potentiostatischen Messung mit einer passiven Zelle unter Verwendung von Lösung 1

Zu bestimmten Zeitpunkten während der Messreihen wurden chronopotentiometrische Messungen durchgeführt, wobei die meisten einen sehr stabilen Verlauf zeigten. Bei diesen Messungen wurde für 30 Minuten ein Stromfluss von 2 mA (das entspricht $0,4 \text{ mA/cm}^2$ in einer Standardtestzelle und $0,5 \text{ mA/cm}^2$ in einer passiven Zelle) vorgegeben und die zugehörige Spannungsantwort dokumentiert. Im Anschluss wurde für 10 Minuten die Spannung ohne Stromfluss bis zum Erreichen der OCV aufgezeichnet.

Potentiostatische chronoamperometrische Messungen wurden auch durchgeführt um die Stabilität der Zellen über einen längeren Zeitraum zu charakterisieren. Hierfür wurde die Spannung für eine Stunde mit 0,3 V festgelegt und die Stromantwort dokumentiert. Wie auch bei den vorhergehenden chronopotentiometrischen Versuchen wurde wieder über 10 Minuten die OCV charakterisiert.

3.7. Messungen

Die Versuche wurden unter Verwendung von MEAs mit unterschiedlichen Elektroden und Membranen durchgeführt. Es wurden auf der Anodenseite die Art der Trägerschicht und auch der eingesetzte Katalysator variiert. Alkalische und saure Zellen wurden verglichen, die sich in der Art des eingesetzten Ionomers und der Membran unterschieden.

Die Versuche wurden mit einem Einfach-Mäander-Strömungsfeld oder einem Gitter-Strömungsfeld an der Anode und einem SSFF an der Kathode durchgeführt.

Es wurden die beiden unterschiedlichen Strömungsfeldtypen für die Anodenseite der Zelle charakterisiert und so ihr Einfluss auf die Zelleistung bestimmt. Außerdem wurden Zellen unter Verwendung des Einfach-Mäander-Strömungsfelds eingesetzt, um die Auswirkungen von Lösungen mit unterschiedlichen Ethanol- und KOH-Konzentrationen zu bestimmen.

Die Messungen der AM-DEFC wurden isotherm bei 30 °C, die der AB-DEFC bei Raumtemperatur (25±2 °C) durchgeführt.

Die Aktivierung der Zellen wurde mittels galvanostatischen chronopotentiometrischen Messungen durchgeführt (Abb. 17 und Abb. 16). Es wurde in drei aufeinander folgenden Zyklen aktiviert, wobei zu Beginn jedes Zyklus, nach Aufzeichnung der OCV, die Antwort der Spannung bei einer bestimmten vorgegebenen Stromdichte dokumentiert wurde. Im Anschluss wurde die wiedererreichte OCV dokumentiert.

Aus den Diagrammen Abb. 17 und Abb. 16 kann abgelesen werden, dass sobald kein Strom fließt die Spannung sprunghaft ansteigt, um sich dann auf einem gemäßigteren Wert einzupendeln.

Es wurde bei allen Aktivierungen für 30 Minuten das Potential bei konstantem Stromfluss und im Anschluss für 10 Minuten das Einstellen der offenen Zellspannung dokumentiert. Für die Aktivierung wurden Stromdichten von 3 mA/cm² gewählt, um eine gleichbleibende Aktivierungsphase zu gewährleisten. Die anfängliche Zelleistung der passiven Zellen war für diese Stromdichte jedoch zu gering und sie wurde für diese Versuche auf 0,125 mA/cm² reduziert.

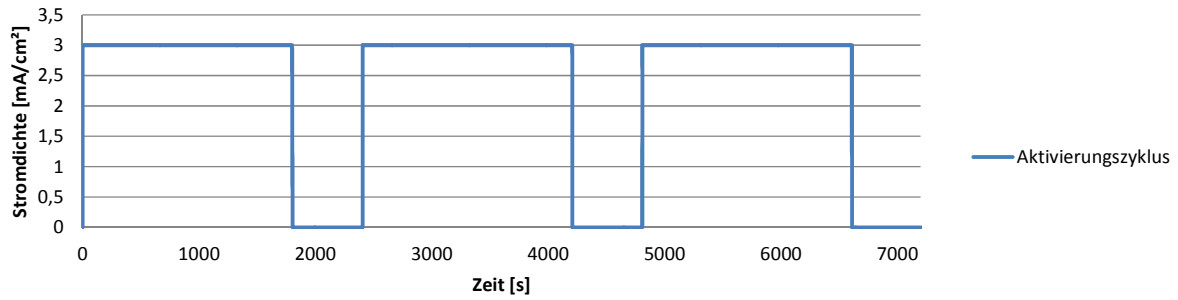


Abb. 16: Exemplarischer vorgegebener Stromdichteverlauf bei der in drei Zyklen erfolgenden Aktivierung einer Zelle mit einem Einfach-Mäander-Strömungsfeld unter Verwendung der Lösung 1

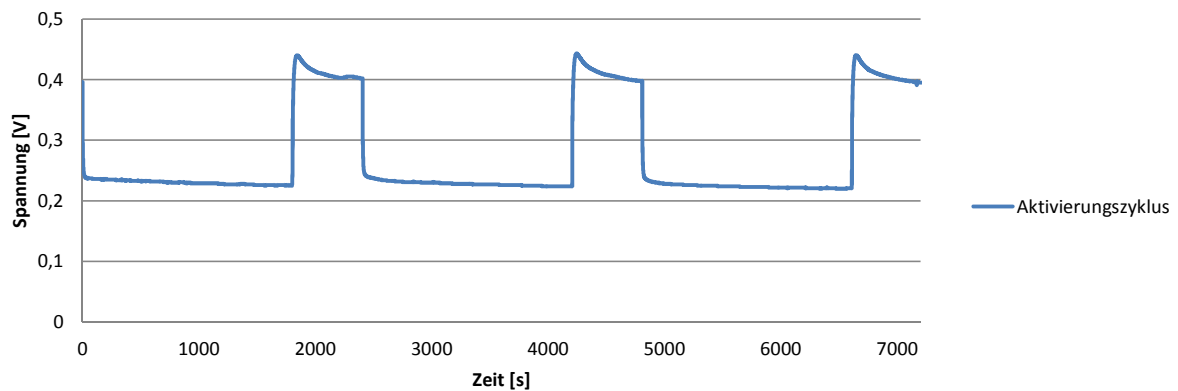


Abb. 17: Exemplarische Potentialantwort bei der in drei Zyklen erfolgenden Aktivierung einer Zelle mit einem Einfach-Mäander-Strömungsfeld unter Verwendung der Lösung 1

An der Anode wurden 1 bzw. 3 ml/min der Lösungen in die zu charakterisierende Zelle gepumpt, während das Lösungsreservoir zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs mit Stickstoff gespült wurden. Nur in Ausnahmefällen wurde die AB-DEFC vollständig passiv betrieben und daher keine Lösung gefördert.

Durch die Kathodenseite der AM-DEFC wurden während dessen 10, 50 oder 100 ml/min synthetische Luft gefördert. Diese wurde zuvor bei Raumtemperatur befeuchtet. Der Kathode der AB-DEFC hingegen wurde keine zusätzliche Luft zugeführt.

Bei allen Versuchen, in denen nicht extra auf eine Änderung der Flussraten hingewiesen wird gilt, dass die Ethanol-Lösungen mit 1 ml/min und die synthetische Luft mit 10 ml/min gefördert wurden. Alle Flüssigkeiten und Gase wurden gegen Atmosphärendruck gefördert.

4. Ergebnisse

Der Einfluss der Ethanol- bzw. Additivkonzentration auf die Leistungsfähigkeit der Zellen wurde bestimmt. Die alkalischen Zellen wurden mit allen in Tab. 2 aufgelisteten Lösungen betrieben. Das in den Lösungen 3 und 4 befindliche Kaliumhydroxid dient dabei als Additiv zur Steigerung der Leitfähigkeit.

Die sauren Zellen wurden ohne das Additiv betrieben. Für die Messungen wurden die in Tab. 2 angeführten Lösungen 1 und 2 verwendet.

Tab. 2: Unterschiedliche, für die Messungen eingesetzte Lösungen

Lösungsnr.	Ethanolkonzentration [mol/l]	KOH-Konzentration [mol/l]
1	1	0
2	3	0
3	3	1
4	3	3

Die Messungen mit den unterschiedlichen Lösungen wurden in jeder Zelle nacheinander durchgeführt. Da die Degradation – vor allem bei höheren KOH-Konzentrationen - schnell von statten geht, ist der Faktor Zeit beim Vergleichen der Ergebnisse zu berücksichtigen. Dennoch ist ein eindeutiger Trend erkennbar.

Um die erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren wurden im Anschluss Messreihen mit jeweils nur einer Lösung durchgeführt.

4.1. Standardtestzelle (5 cm²)

4.1.1. Strömungsfeldauslegung

Die beiden unterschiedlichen Varianten wurden unter gleichen Bedingungen charakterisiert um das besser geeignete Strömungsfeld zu bestimmen.

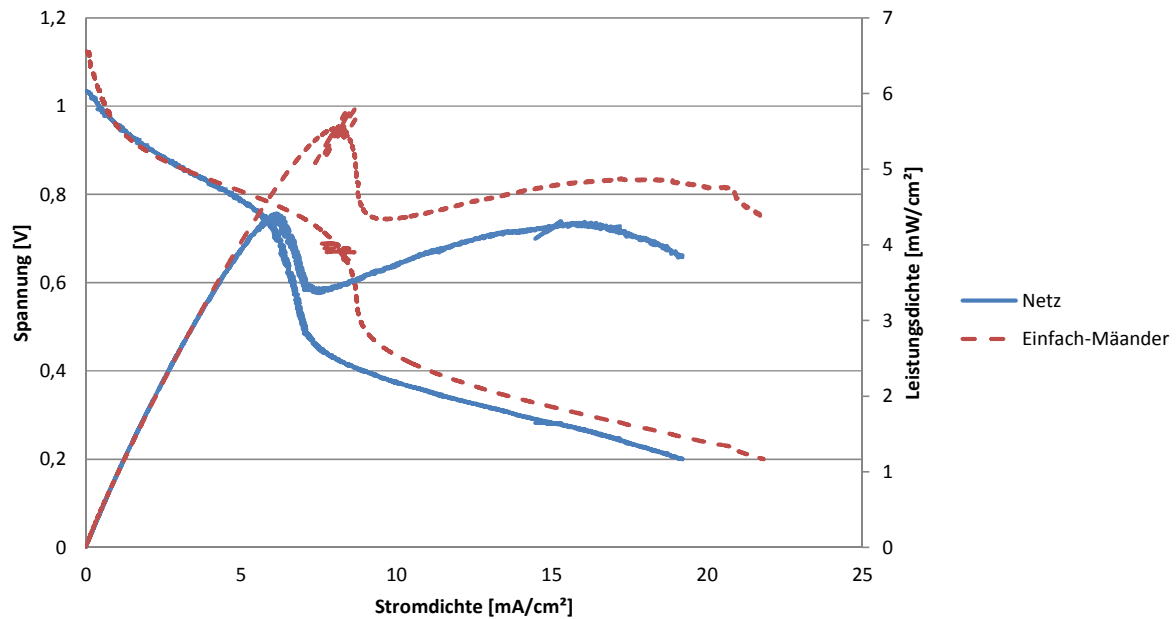


Abb. 18: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich eines Einfach-Mäander-Strömungsfeldes mit einem Netz-Strömungsfeld unter Verwendung von Lösung 3

Aus Abb. 18 geht hervor, dass das Einfach-Mäander-Strömungsfeld sowohl eine bessere Leistungsdichte, als auch eine bessere Stromdichte zeigt.

Die Instabilitäten bei beiden (vor allem aber beim SSFF) können von Problemen mit der Kontaktierung der Elektroden rühren. Unter Umständen könnte sie aber auch durch die Blockierung des Katalysators durch Gasbläschen oder andere Reaktionsprodukte zustande kommen, wobei sich die Zelle erst nach deren Abtransport wieder erholt. Eine Verschlechterung der Zelleistung durch eine verminderte aktive Fläche wegen störenden Substanzen sollte allerdings vermehrt bei Verwendung eines GFF und weniger beim SSFF auftreten.

Es wurde die Langzeitstabilität mit potentiostatischen chronoamperometrischen Messungen charakterisiert.

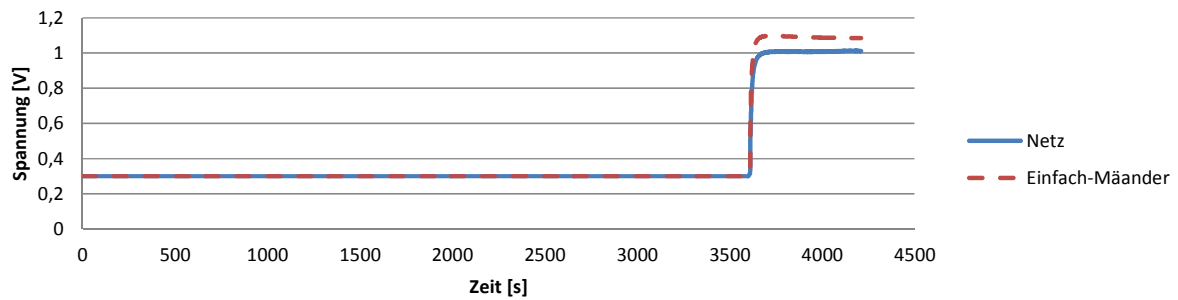


Abb. 19: Spannungsverlauf für jeweils ein SSFF und ein GFF unter Verwendung von Lösung 3

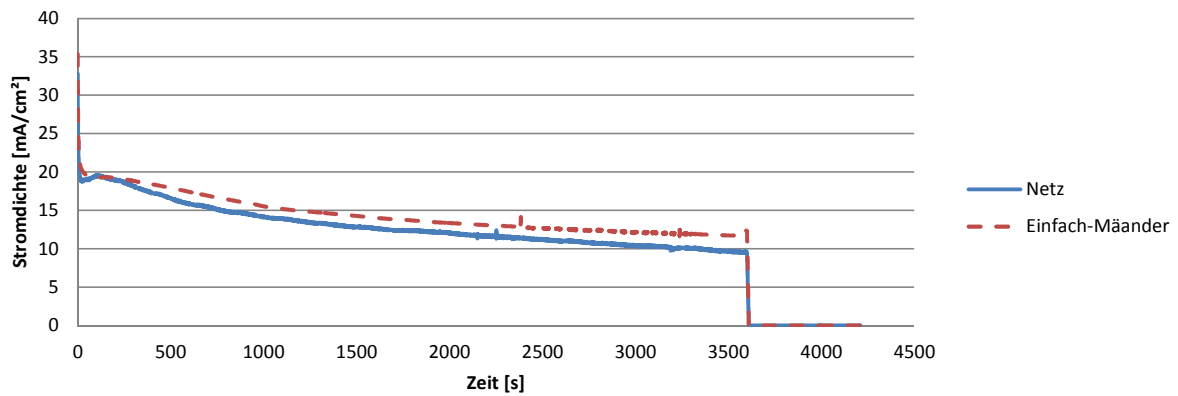


Abb. 20: Potentiostatische chronoamperometrische Messungen für jeweils ein SSFF und ein GFF unter Verwendung von Lösung 3

Abb. 19 zeigt den vorgegebenen Spannungsverlauf mit anschließender Wiedereinstellung der offenen Zellspannung, während aus Abb. 20 die gemessene Stromantwort zu entnehmen ist.

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass die Stromdichte während der Messung abnimmt, die Kurve mit der Zeit jedoch abflacht. Im Anschluss an die eigentliche Messung zeigte sich, dass sich die offene Zellspannung in beiden Fällen rasch wieder einstellt.

Das Einfach-Mäander-Strömungsfeld wies die höheren Werte für Stromdichte und offene Zellspannung auf und zeigte einen etwas stabileren Stromdichte-Verlauf.

4.1.2. Membransysteme

Um einen Vergleich zwischen dem alkalischen und sauren System ziehen zu können, wurden Zellen beider Art hergestellt und vermessen.

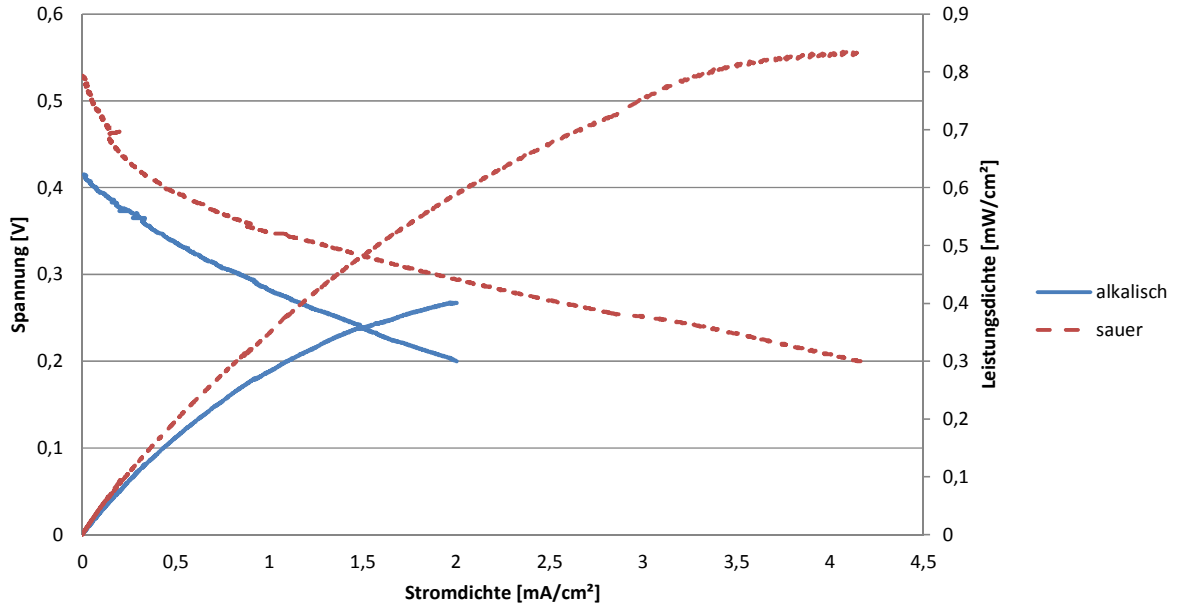


Abb. 21: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich einer sauren mit einer alkalischen Zelle mit einem GFF unter Verwendung der Lösung 1

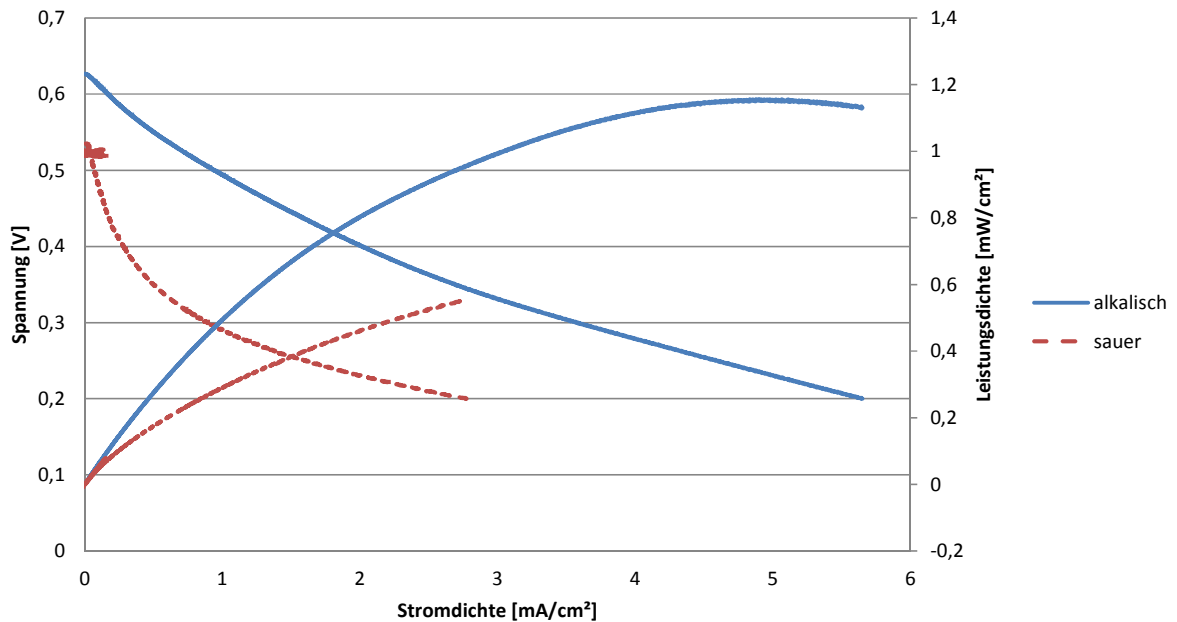


Abb. 22: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich einer sauren mit einer alkalischen Zelle mit einem GFF unter Verwendung der Lösungen 2 bzw. 3

Das saure System lieferte im niedriger konzentrierten Bereich mit Lösung 1 (1 M Ethanol in Wasser) für das GFF höhere Werte für Strom- und Leistungsdichte, sowie auch eine höhere offene Zellspannung (siehe Abb. 21).

Dies kehrt sich um, wenn man dem alkalischen System das Additiv KOH zugibt. Vergleicht man in Abb. 22 die Ergebnisse für eine mit Lösung 2 (3 M Ethanol in Wasser) betriebenen sauren Zelle mit denen einer mit Lösung 3 (3 M Ethanol, 1 M Kaliumhydroxid in Wasser) betriebenen alkalischen Zelle, so zeigt das basische System wesentlich viel höhere Werte für die offene Zellspannung, Strom- und Leistungsdichte.

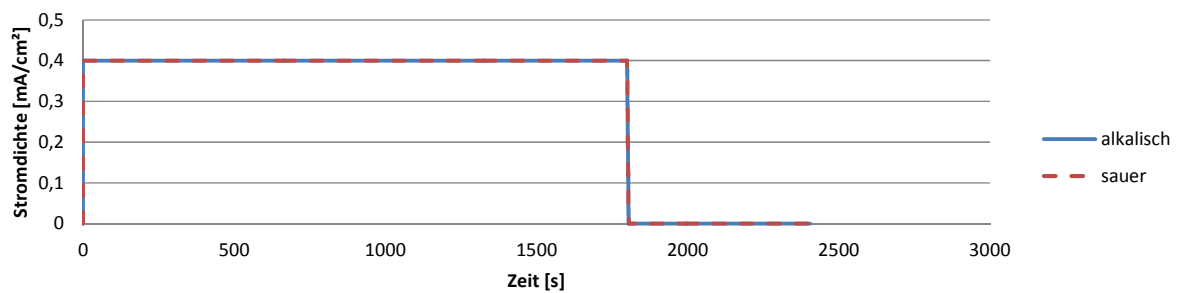


Abb. 23: Vorgegebener Stromdichten-Verlauf für jeweils ein saures und ein alkalisches System mit einem GFF und unter Verwendung von Lösung 1

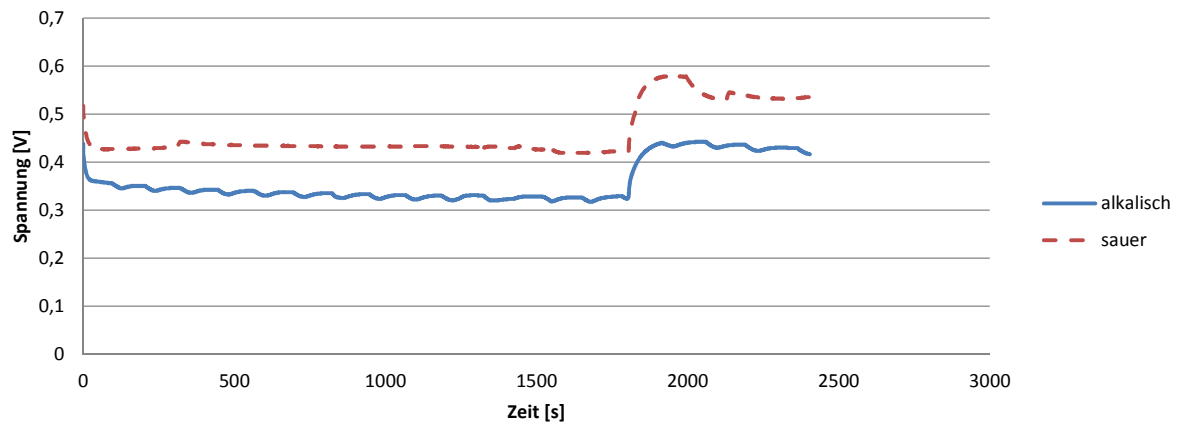


Abb. 24: Galvanostatische chronopotentiometrische gemessene Spannungsantwort für jeweils ein saures und ein alkalisches System mit einem GFF und unter Verwendung von Lösung 1

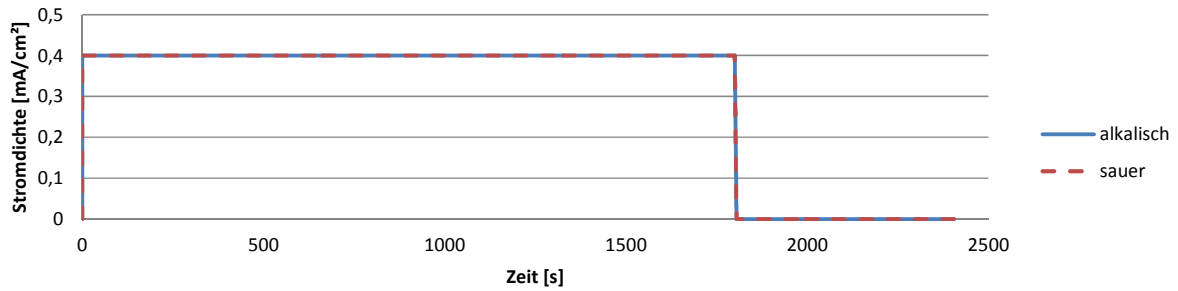


Abb. 25: Vorgegebener Stromdichten-Verlauf für jeweils ein saures und ein alkalisches System mit einem GFF und unter Verwendung der Lösungen 2 bzw. 3

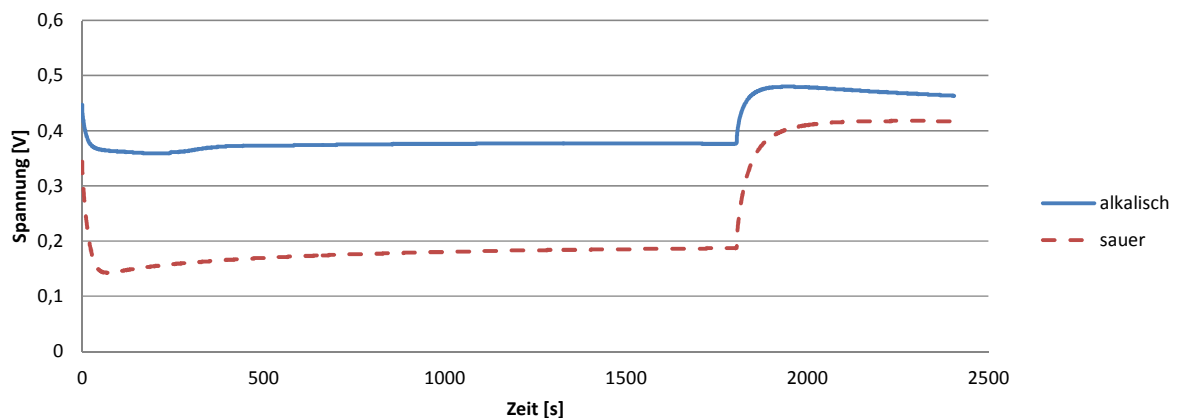


Abb. 26: Galvanostatische chronopotentiometrische gemessene Spannungsantwort für jeweils ein saures und ein alkalisches System mit einem GFF und unter Verwendung der Lösungen 2 bzw. 3

Abb. 24 und Abb. 26 zeigen die Spannungsantworten inklusive der Wiedereinstellung der offenen Zellspannung der galvanostatischen chronopotentiometrischen Messungen der sauren und der alkalischen Zellen unter Verwendung von Lösung 1 (Abb. 24) beziehungsweise der Lösungen 2 und 3 (Abb. 26) mit einem Gitter-Strömungsfeld. Aus den Diagrammen Abb. 23 und Abb. 25 sind die vorgegebenen Stromdichte-Verläufe zu entnehmen.

Es zeigt sich, dass die Werte für offene Zellspannung, Strom- und Leistungsdichte des alkalischen Systems in niedrig konzentrierten Bereichen geringer ausfallen als jene des sauren Systems. Dafür liegen die Werte der alkalischen Zellen durch die Zugabe von Kaliumhydroxid als Additiv dann höher, als jene für saure Zellen.

Des Weiteren kann beobachtet werden, dass die Messwerte in Abb. 26 vor allem beim alkalischen System weniger schwanken als in Abb. 24. Wo zuvor noch das saure System einen stabileren Verlauf über die Zeit zeigte, ist das alkalische System in Abb. 26 stabiler. Die höheren Konzentrationen und insbesondere die Zugabe von Additiv führen demnach zu einem stabileren System.

4.1.3. Anodenkatalysatoren

Die offene Zellspannung lag bei Verwendung von Palladium als Katalysator zwar zu Beginn mit 645 mV für ein mit Lösung 1 betriebenes System relativ hoch, nahm jedoch rasch ab. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der auf Palladium basierenden Elektrode waren kaum Messungen möglich. Die einzigen Werte konnten unter Verwendung von Lösung 3 aufgezeichnet werden. Es war aber auch unter Verwendung dieser Lösung nur eine Messung möglich. Die Messungen mit Palladium bzw. mit einem konventionellen Platin-Ruthenium-System ist Abb. 27 zu entnehmen.

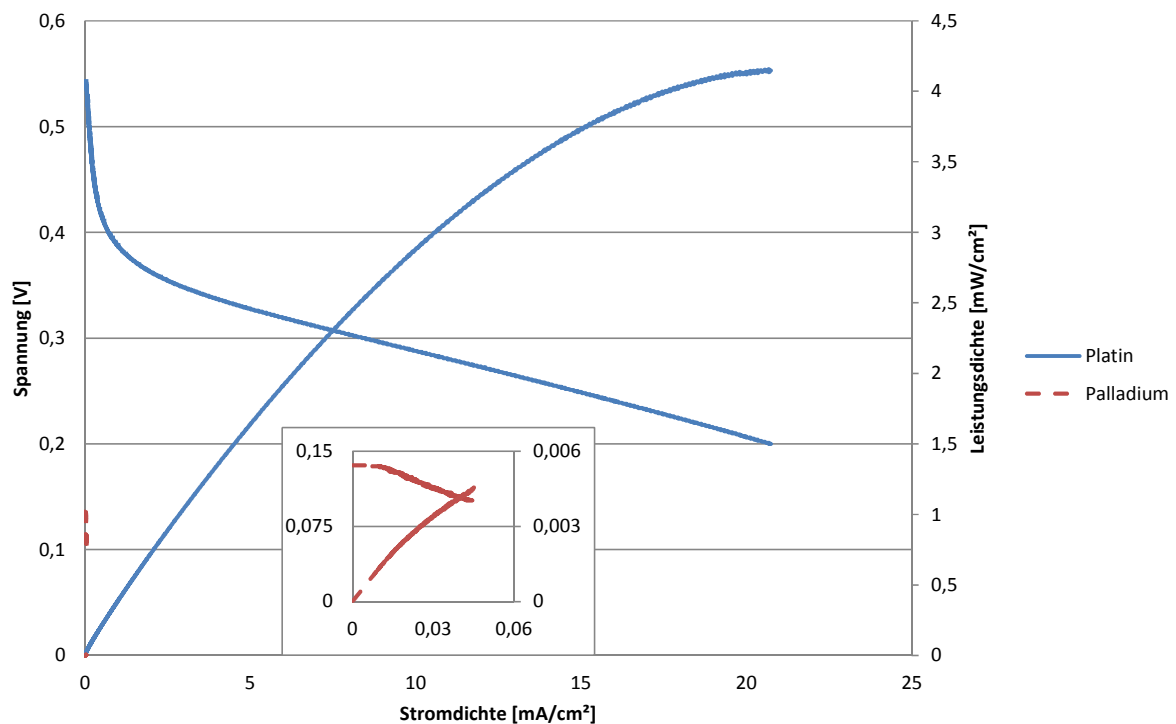


Abb. 27: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich einer Palladium-basierten Zelle mit einer mit einem Platin-Ruthenium-Katalysator mit einem SSFF und unter Verwendung der Lösung 3

Der Platin-basierte-Katalysator zeigte in allen analysierten Bereichen wesentlich bessere Ergebnisse als der Palladium-Katalysator.

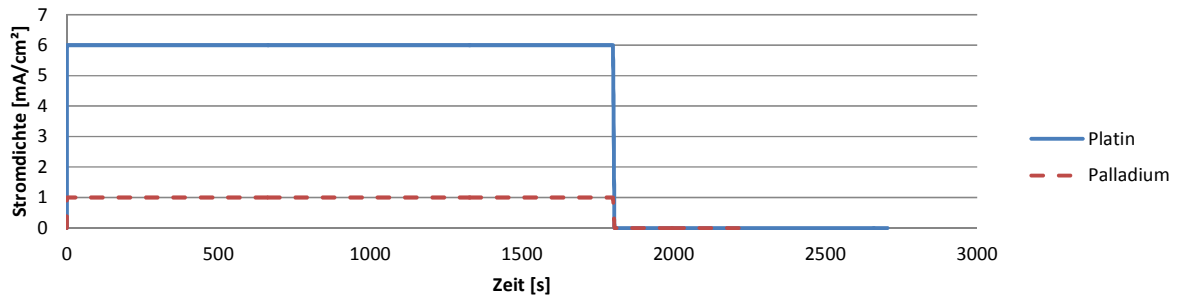


Abb. 28: Vorgegebener Stromdichten-Verlauf für jeweils eine Zelle mit einem Platin-Ruthenium- und einem Palladium-Katalysator mit einem SSFF und unter Verwendung der Lösung 3

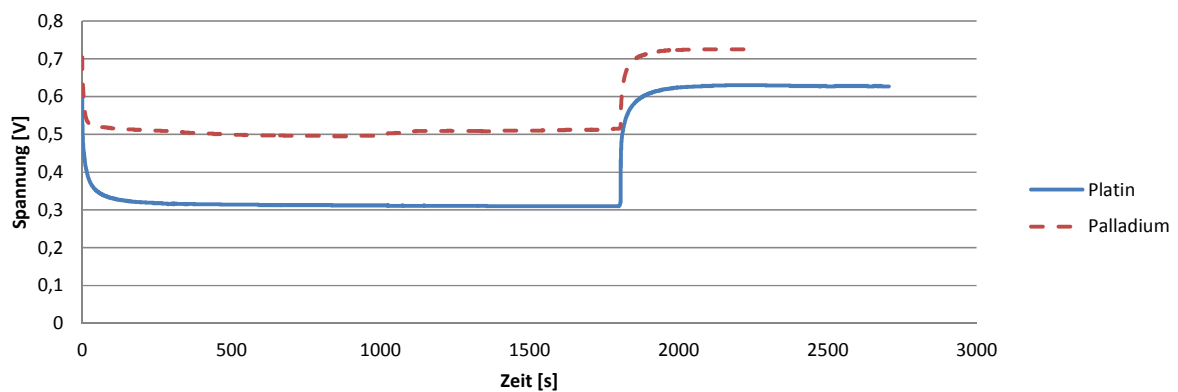


Abb. 29: Galvanostatische chronopotentiometrisch gemessene Spannungsantwort für jeweils eine Zelle mit einem Platin-Ruthenium- und einem Palladium-Katalysator mit einem SSFF und unter Verwendung der Lösung 3

In Abb. 29 (mit zugehörigem vorgegebenen Stromdichten-Verlauf Abb. 28) ist der Spannungsantwort der chronopotentiometrischen Messungen zu entnehmen, dass das Palladium-System höhere Werte für die offene Zellspannung, sowie die Strom- und Leistungsdichte erreicht. Dies gilt jedoch nur für die Aktivierungsphase zu Beginn der Messreihe, denn es war nach Aufnahme der Strom-Spannung-Kennlinie zu keinem Zeitpunkt mehr möglich, eine weitere Polarisationsmessung aufzuzeichnen, da die offene Zellspannung zu gering war.

4.1.4. Unterschiedliche Lösungen

Es wurde mit den in Tab. 2 angeführten Lösungen gemessen um ihren Einfluss auf die die Zellen zu bestimmen.

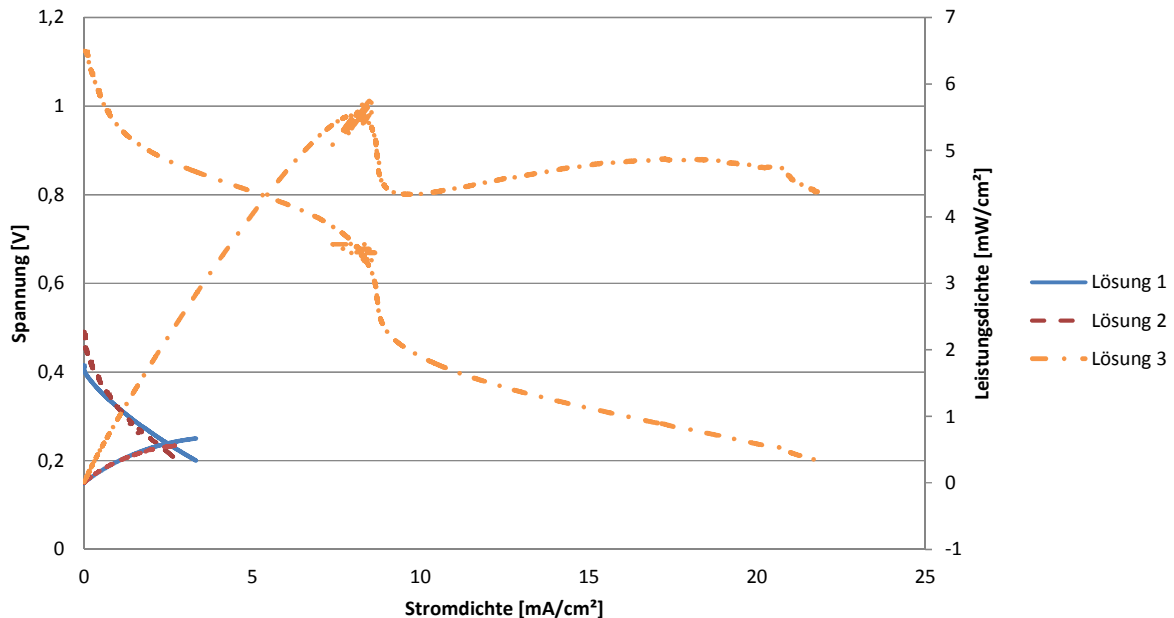


Abb. 30: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich der Lösungen 1, 2 und 3 unter Verwendung eines SSFF

Die Lösung 2 (3 M Ethanol in Wasser) wies eine geringere Leistung auf, als die niedriger konzentrierte Lösung 1 (1 M Ethanol in Wasser) (Abb. 30). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die höhere Ethanolkonzentration zu einer Schädigung der Membran und somit zu einer Erhöhung des Ethanolübertritts auf die Kathodenseite führt. Die offene Zellspannung liegt bei den Messungen mit Lösung 2 höher als bei jenen mit Lösung 1. Da sie durch eine Erhöhung der Ethanoldiffusion durch die Membran jedoch sinkt, können Undichtheiten erst während der Messungen aufgetreten sein.

Es zeigte sich weiter, dass die Verwendung basischer Lösungen die Werte für Spannung, maximale Stromdichte und Leistungsdichte positiv beeinflusst. Lösung 4 (3 M Ethanol und 3 M Kaliumhydroxid in Wasser) führt zu einer zu starken Schädigung der Membran, sodass diese bereits nach kurzer Zeit merkbar undicht wird. Der Einsatz höher konzentrierter Additiv-Lösungen ist bei dem verwendeten System nicht sinnvoll.

Durch die Verwendung von Lösung 3 (3 M Ethanol und 1 M Kaliumhydroxid in Wasser) kommt es im Vergleich zu allen anderen Lösungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Werte für Potential, sowie maximale Strom- und Leistungsdichte.

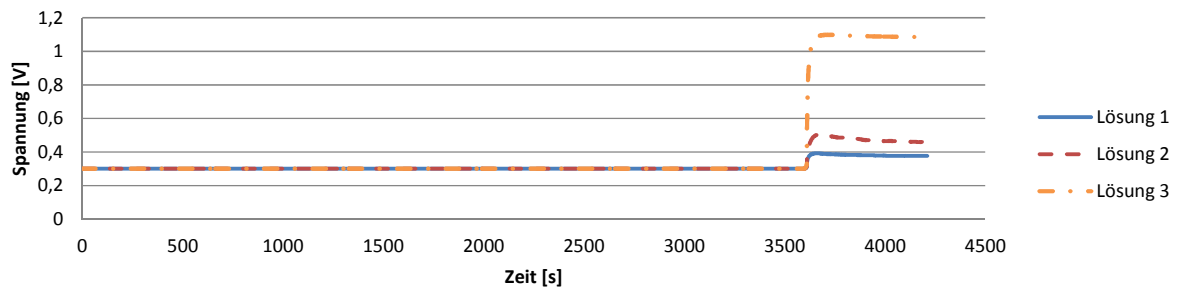


Abb. 31: Vorgegebener Spannungs-Verlauf für die verschiedenen Lösungen unter Verwendung eines SSFF

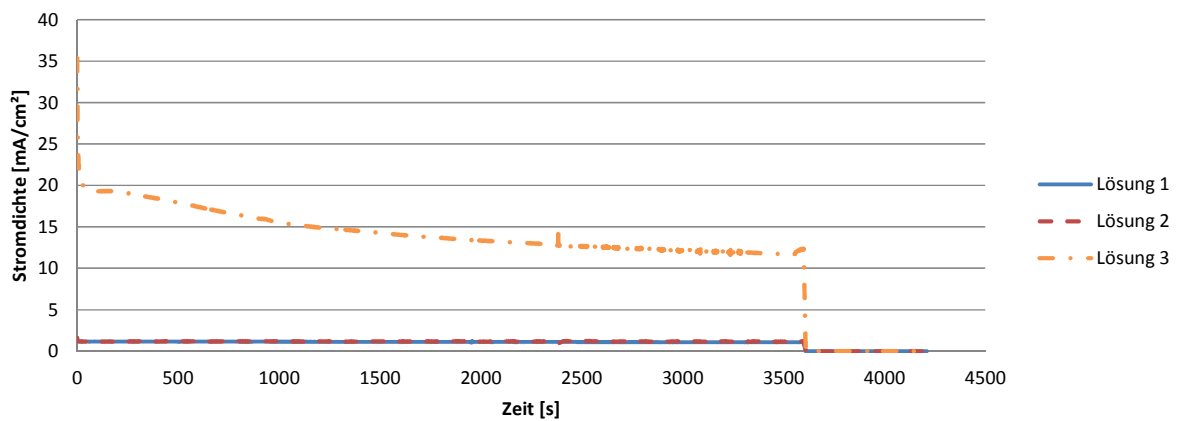


Abb. 32: Potentiostatische chronoamperometrische Stromantwort für die verschiedenen Lösungen unter Verwendung eines SSFF

Aus Abb. 31 und Abb. 32 ist ersichtlich, dass das alkalische System höhere Werte für Stromdichte und OCV erreicht. Des Weiteren scheint es, dass sich Zellen, die mit Lösungen ohne zugesetztes Additiv betrieben wurden über einen längeren Zeitraum stabil verhalten als jene mit KOH. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch, dass die mit Lösung 3 betriebene Zelle lediglich länger bis zum Erreichen eines konstanten Wertes braucht und danach ähnlich stabil ist wie die mit den Lösungen 1 und 2 betriebenen Zellen.

4.1.5. Unterschiedliche Flussbedingungen

Um den Einfluss der Flussgeschwindigkeiten an Anode und Kathode zu bestimmen wurden diese mit unterschiedlichen Flussraten betrieben. Es wurden die Zellen bei einem Durchfluss von 1 und 3 ml/min der Lösung 3 verglichen.

Des Weiteren wurden die Zellen auch mit unterschiedlichen Flussraten an synthetischer Luft betrieben. Für die meisten der Zellen wurden 10 ml Luft/min gewählt. Es wurden aber auch Messungen mit 50 und 100 ml/min durchgeführt um einen Vergleich zu ermöglichen.

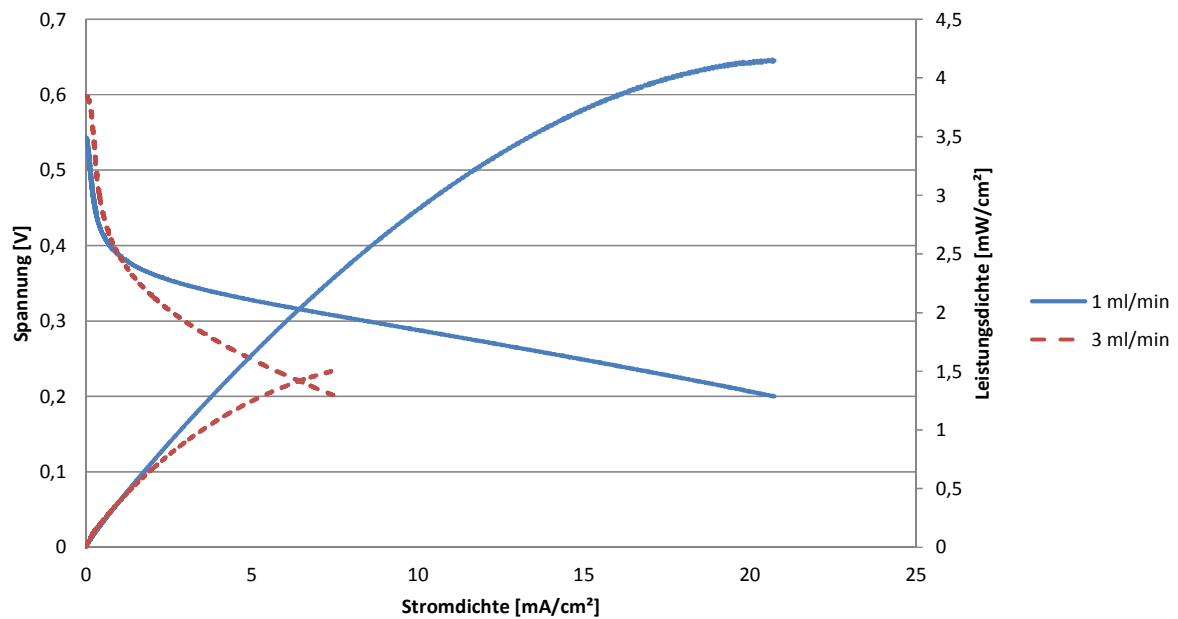


Abb. 33: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich unterschiedlicher Flussgeschwindigkeiten mit einem SSFF unter Verwendung von Lösung 3

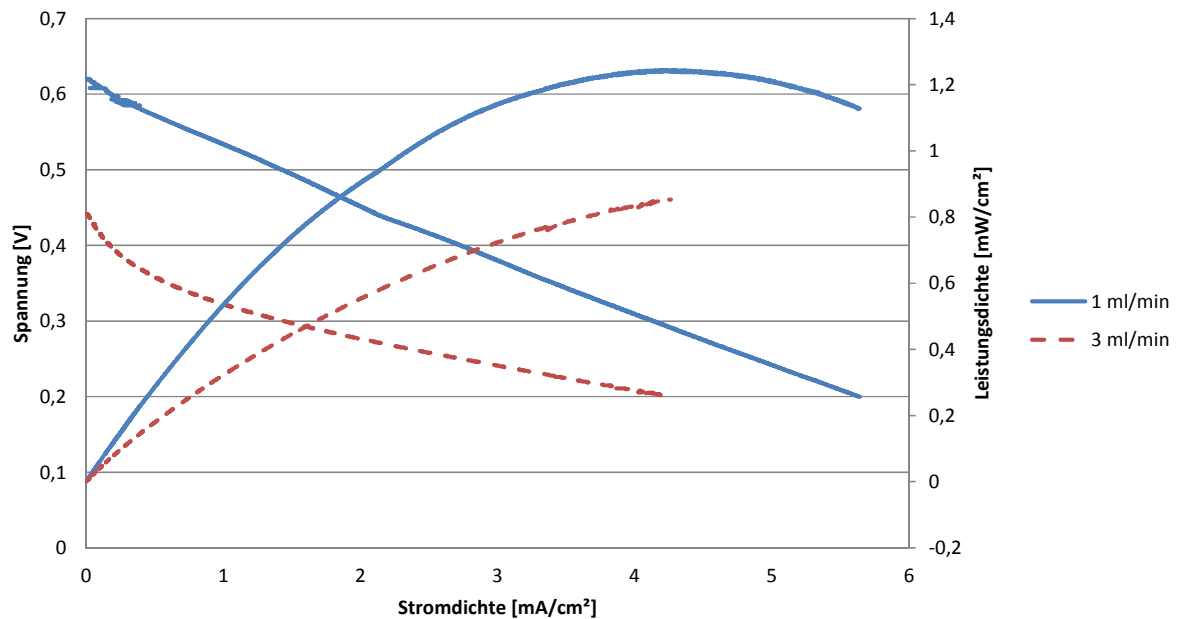


Abb. 34: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich unterschiedlicher Flussgeschwindigkeiten mit einem GFF unter Verwendung von Lösung 3

Die höhere Flussgeschwindigkeit weist in beiden Fällen (Abb. 33 und Abb. 34) niedrigere Werte für Spannung, Strom- und Leistungsdichte auf. Dies bedeutet, dass bei beiden Zelltypen Undichtheit ein Problem darstellt, was durch eine höhere Flussrate begünstigt wird. Ein positiver Effekt durch ein verbessertes Diffusionsverhalten ist nicht erkennbar. Dieser sollte sich vor allem im Bereich hoher Stromdichten zeigen.

Der Wechsel zu höheren Durchflussraten hat einen geringeren Einfluss auf das Verhalten der Zelle mit Gitter-Strömungsfeld, als auf jene mit Einfach-Mäander-Strömungsfeld. Im GFF verteilt sich der Fluss schneller und es kommt weniger wahrscheinlich zu lokalen Druckmaxima. Die Membran ist dadurch einer geringeren mechanischen Belastung ausgesetzt als jene in der Zelle mit Einfach-Mäander-Strömungsfeld.

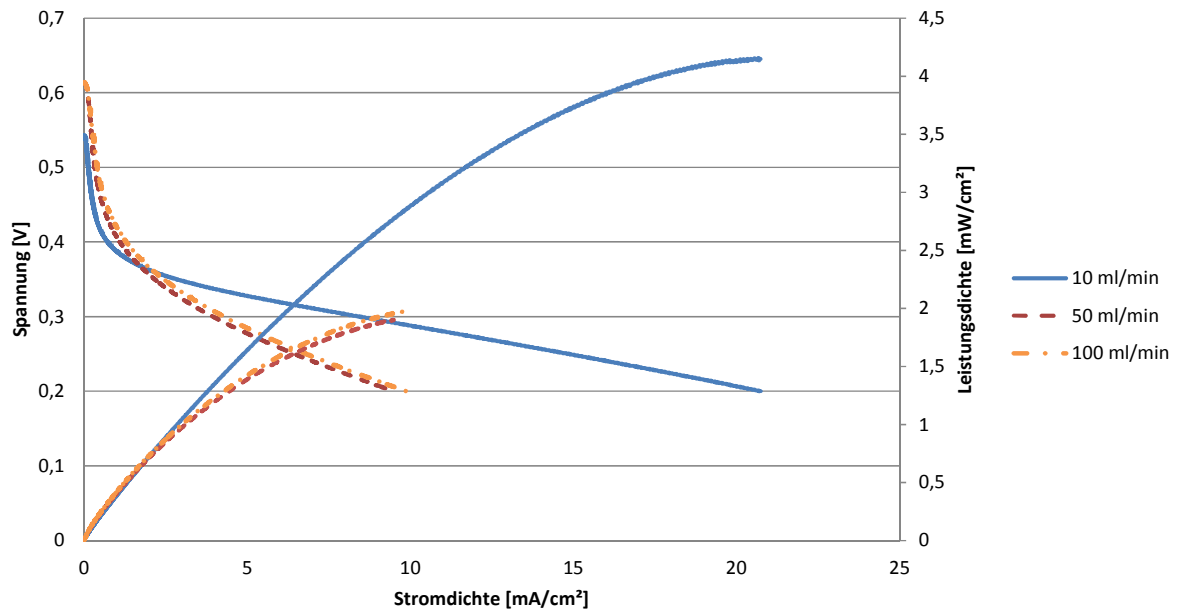


Abb. 35: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich unterschiedlicher Flussgeschwindigkeiten der synthetischen Luft mit einem SSFF unter Verwendung von Lösung 3

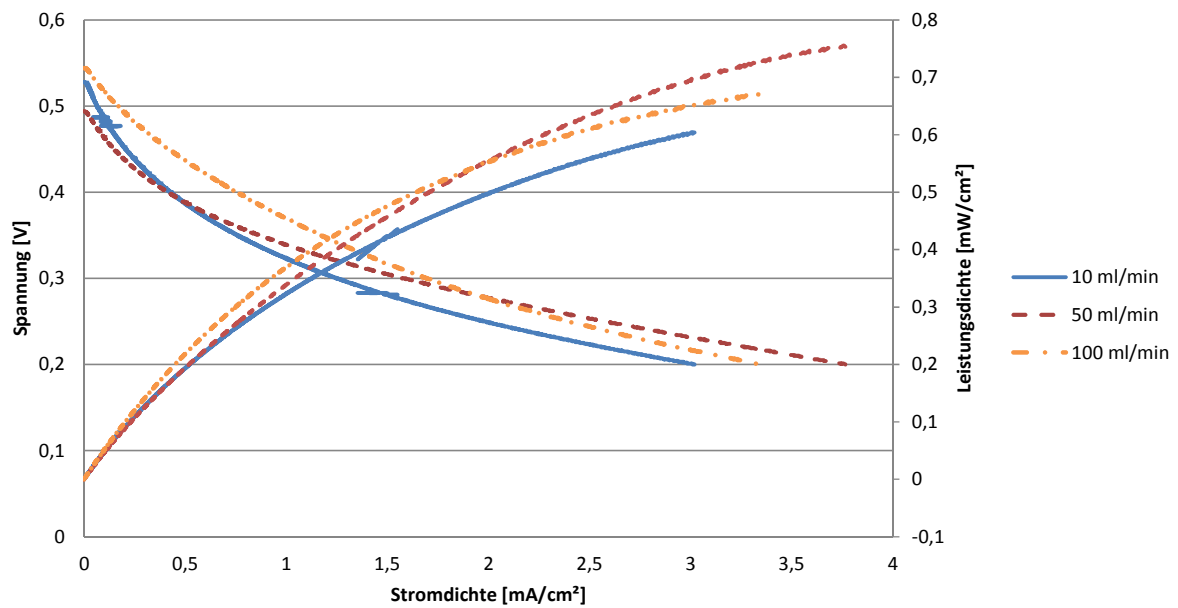


Abb. 36: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich unterschiedlicher Flussgeschwindigkeiten der synthetischen Luft mit einem GFF

Der Einbruch von Strom- und Leistungsdichte bei Verwendung eines Einfach-Mäander-Strömungsfeldes in Abb. 35 ist auf Degradationserscheinungen zurück zu führen. Ob eine Erhöhung der Flussgeschwindigkeit diese verstärkt haben kann nicht bestimmt werden.

Abb. 36 zeigt den positiven Einfluss der Erhöhung der Luftflussrate auf 50 ml/min auf eine Zelle mit Gitter-Strömungsfeld. Strom- und Leistungsdichte werden verbessert. Die weitere Steigerung auf 100 ml/min hat dagegen einen negativen Einfluss, wenn ihre Leistung auch noch immer über jener für 10 ml/min liegt.

4.2. Passive Zelle (4 cm²)

Es wurden alle Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese wurde immer wieder kontrolliert und lag bei 25 ± 2 °C.

4.2.1. Betriebsweisen

Um die auf der Anodenseite die aktive (semi-passive) und die passive Betriebsweise vergleichen zu können wurden beide Varianten in Versuchen charakterisiert.

Während der gesamten Anoden-aktiven Messungen wurden, gleich wie bei der ADEFC, die in Tab. 2 beschriebenen Lösungen durch die Zelle gepumpt. Die Flussraten wurden ebenfalls mit 1 ml/min und 3 ml/min gewählt.

Für die passiven Messungen wurde die Zelle während der Aktivierung Anoden-aktiv betrieben und nur für die Charakterisierung das Fördern der Lösungen unterbrochen. Hierbei wurde der Zufluss gestoppt und somit keine neue Lösung nachgeliefert. Während der Messungen wurde so nur die im Reservoir gespeicherte Lösung umgesetzt. Dadurch wird die Brennstoffausnutzung erhöht. Messungen sind jedoch nur so lange möglich, wie Ethanol vorhanden ist. Verarmt die Zelle an Brennstoff kommt es zu Schädigungen der anodenseitigen Elektrode. Die Messdauer ist daher durch die Menge des vorhandenen Ethanols limitiert.

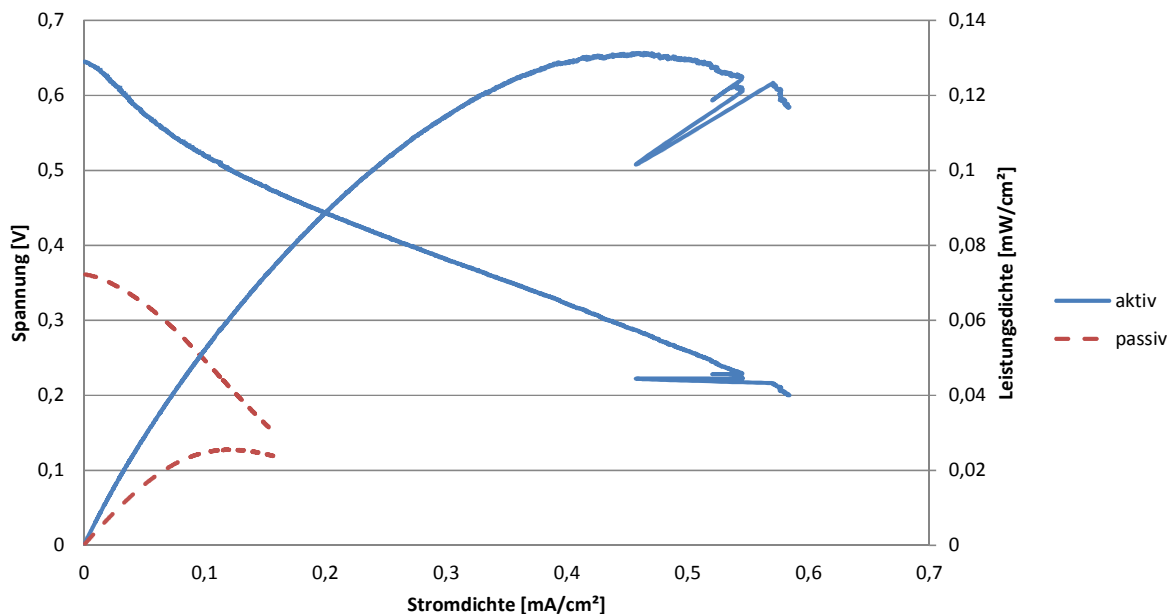


Abb. 37: Strom-Spannungs-Kennlinie für den Vergleich zwischen einer an der Anodenseite aktiv und passiv betriebenen Zelle unter Verwendung von Lösung 1

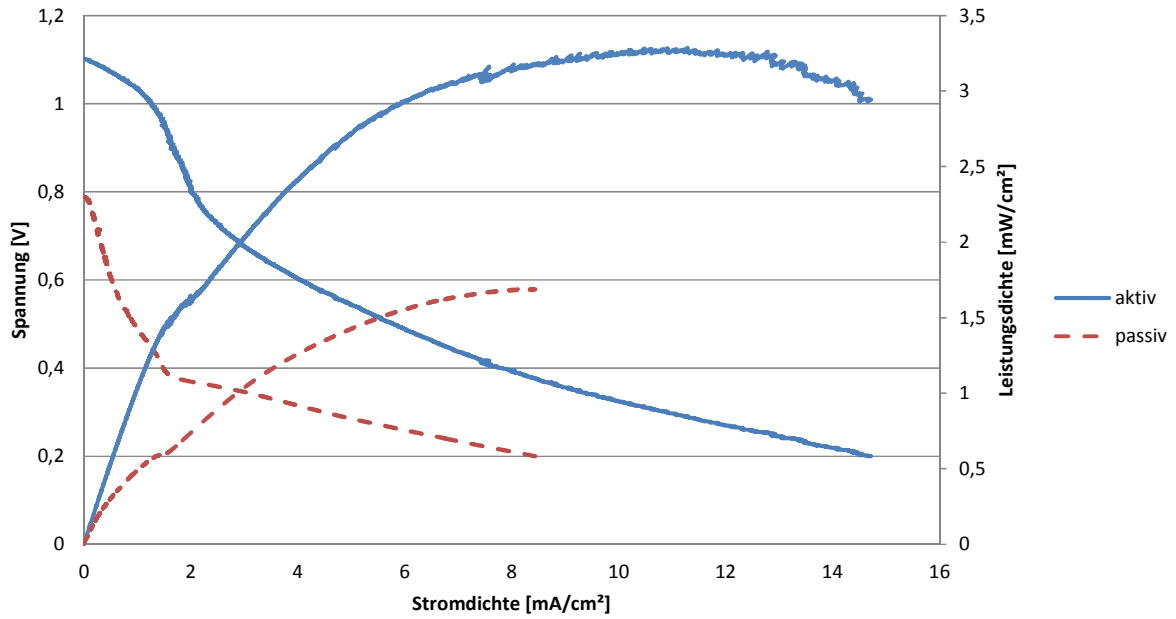


Abb. 38: Strom-Spannungs-Kennlinie für den Vergleich zwischen einer an der Anodenseite aktiv und passiv betriebenen Zelle unter Verwendung von Lösung 3

Aus den Abb. 37 und Abb. 38 kann herausgelesen werden, dass eine vollständig passiv betriebene Zelle in beiden Konzentrationsbereichen schlechtere Werte erzielt als die semi-passive.

Bei dem mit KOH-haltiger Lösung durchgeführten Versuch (Abb. 38) verringert sich der Unterschied in der Leistungsdichte zwischen semi-passivem und passivem System im Vergleich zu Abb. 37.

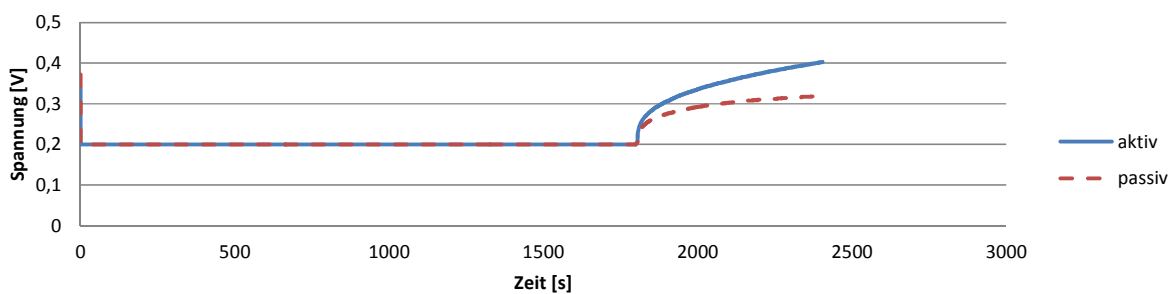


Abb. 39: Vorgegebener Spannungsverlauf für je eine semi-passive (aktiv) und eine vollständig passive (passiv) Zelle unter Verwendung von Lösung 1

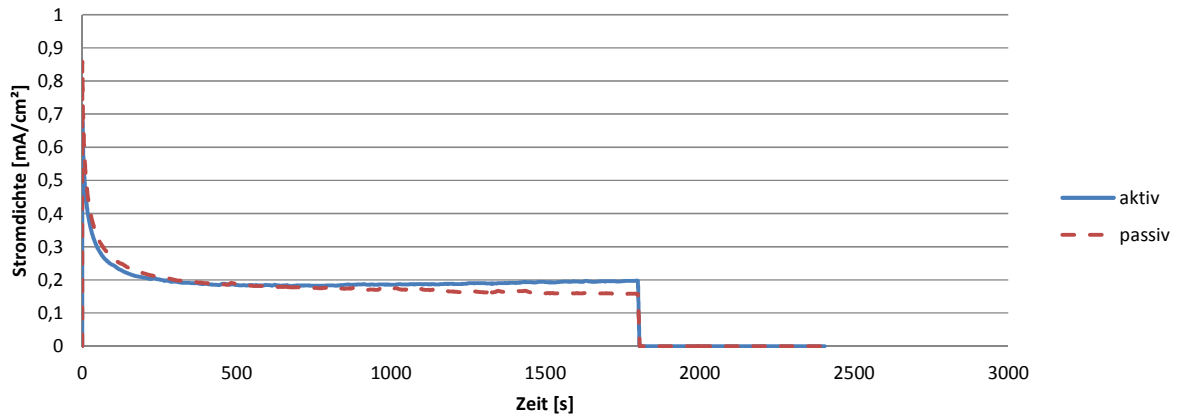


Abb. 40: Potentiostatische chronoamperometrische Stromantwort für je eine semi-passive (aktiv) und eine vollständig passive (passiv) Zelle unter Verwendung von Lösung 1

Abb. 39 und Abb. 40 zeigen, dass der Verlauf der Stromdichte für die vollständig passiv betriebene Zelle nicht weniger stabil als der Stromdichtenverlauf für das semi-passiv betriebene System ist. Erst gegen Ende der Messung liegt die Stromdichte des semi-passiven Systems etwas über der Stromdichte der vollständig passiven Zelle. Das System verarmt über den Großteil des Verlaufs der Zeit einer Messung nicht an Ethanol, da die Stromdichte ansonsten früher abnehmen würde.

Nach einer Messdauer von 15 Minuten zeigt sich, dass die Stromdichte für das semi-passive System wieder leicht steigt, während jene für das vollständig passive System weiter abnimmt. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die passive Zelle anfängt an Ethanol zu verarmen.

Die offene Zellspannung liegt zu Beginn der vollständig passiven Messung bei 372 mV, während sie danach nur noch einen Wert von 328 mV erreicht.

Nachdem die Zelle über eine Zeit von etwa 10 bis 20 Minuten aktiv betrieben wurde, um die in Reservoir und Anodenmaterial befindliche Lösung auszutauschen, pendelte sich das Potential bei 339 mV ein. Nach der aktiven potentiostatischen chronoamperometrischen Messung erreicht sie mit 420 mV dann einen weitaus höheren Wert.

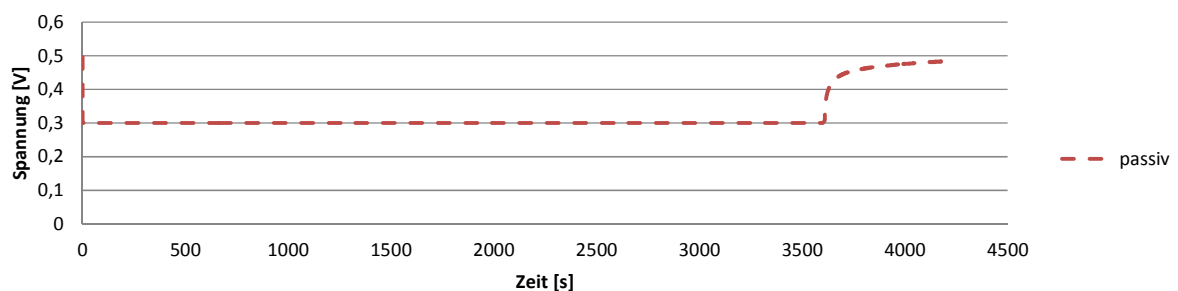


Abb. 41: Vorgegebener Spannungsverlauf für eine vollständig passive Zelle unter Verwendung von Lösung 3

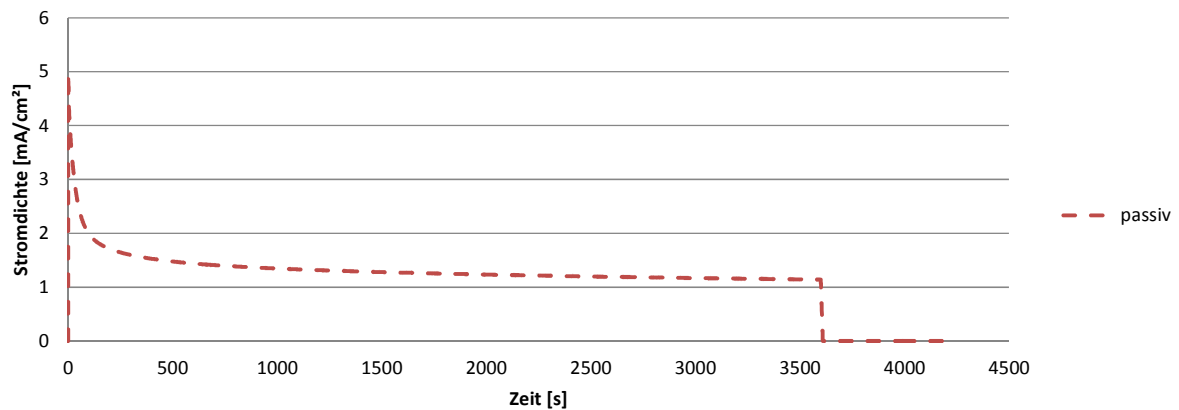


Abb. 42: Potentiostatische chronoamperometrische Stromantwort über eine Stunde für eine vollständig passive Zelle unter Verwendung von Lösung 3

Wie langzeitstabil das mit Lösung 3 betriebene passive System ist zeigt sich in Abb. 41 und Abb. 42. Selbst über eine Dauer von einer Stunde und weiteren zehn Minuten bis zum Wiedererreichen der OCV ist kein signifikanter Abfall der Werte festzustellen. Das anfängliche Potential von 496 mV wird mit 484 mV nach der Messung ebenfalls fast wieder erreicht.

Da kein Fluss vorhanden ist, können die vergleichsweise geringen Werte, die mit dem passiven System erzielt werden konnten, auf eine Verschlechterung der Diffusion über die Dauer der gesamten Messungen durch den verminderten Konzentrationsgradienten zurück zu führen sein. Die chronoamperometrischen Messungen lassen keine Rückschlüsse auf einen besonders starken Effekt durch die Verarmung an Ethanol selbst nach einer Messdauer von einer Stunde zu. Sollte sie bereits eingesetzt haben, scheint sie nur einen schwachen Einfluss auf den Verlauf der Messungen zu haben. Ein Effekt ist aber grundsätzlich nicht auszuschließen.

4.2.2. Einfluss des Trägermaterials

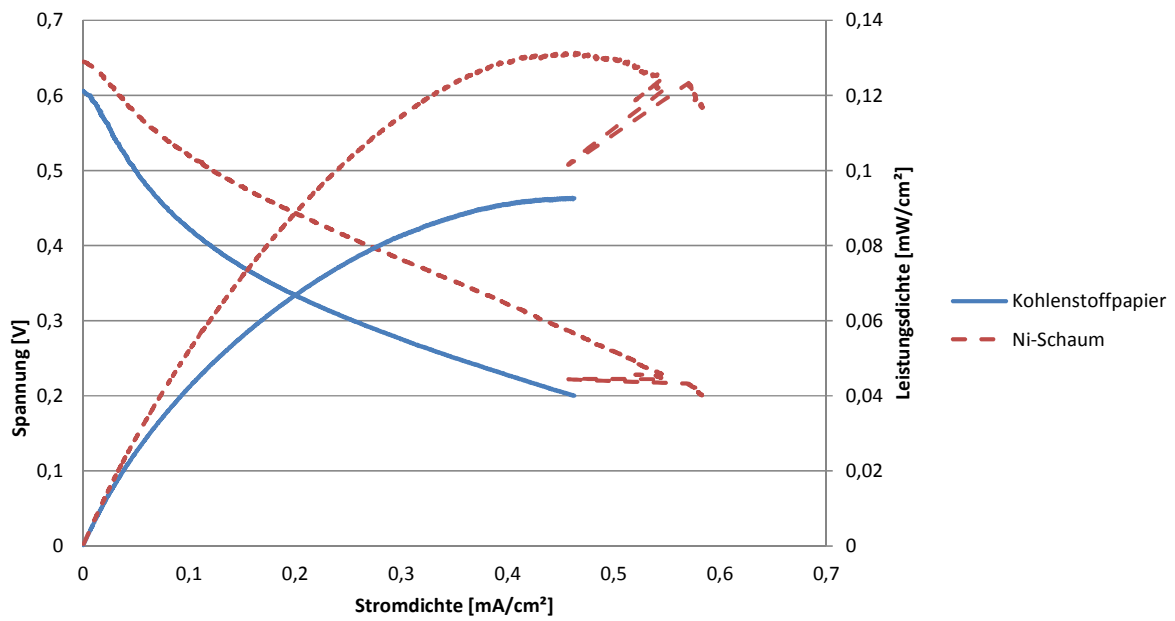


Abb. 43: Strom-Spannungs-Kennlinie für den Vergleich zwischen zwei passiven Zellen, die einmal mit Kohlenstoffpapier und einmal mit Nickel-Schaum unter Verwendung von Lösung 1 betrieben wurden

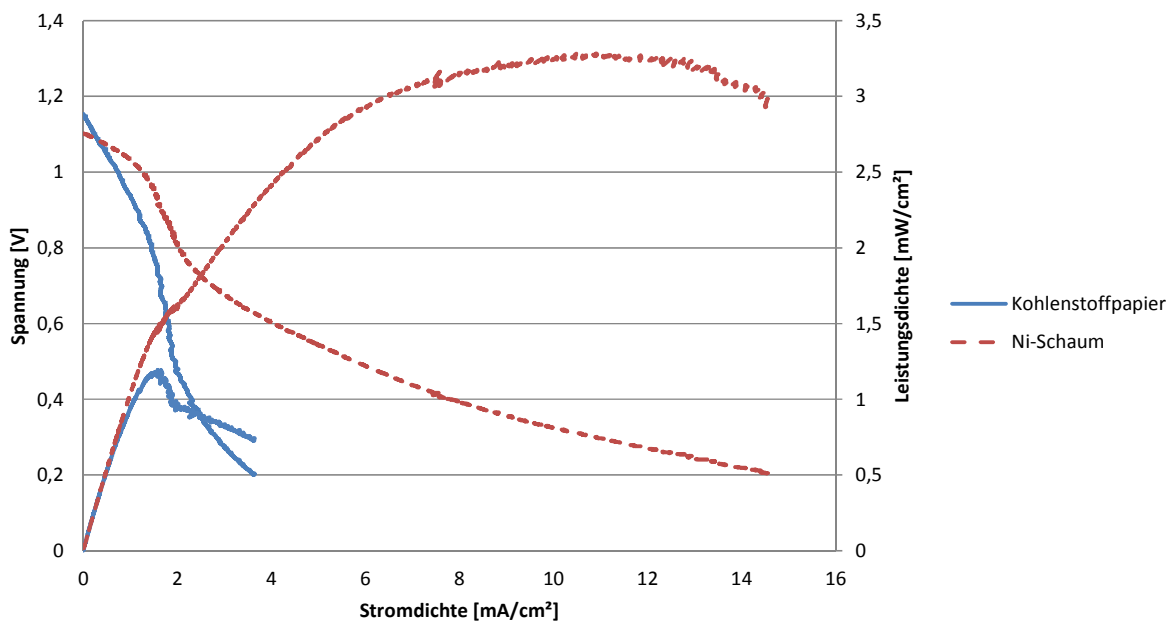


Abb. 44: Strom-Spannungs-Kennlinie für den Vergleich zwischen zwei passiven Zellen, die einmal mit Kohlenstoffpapier und einmal mit Nickel-Schaum unter Verwendung von Lösung 3 betrieben wurden

Abb. 43 zeigt, dass Leistung und Stromdichte der Zelle mit Nickelschaum mit der Lösung 1 etwas höher liegt, als die jener mit Kohlenstoffpapier als Trägermaterial. Dieser Unterschied vergrößert sich durch die Zugabe von KOH als Additiv zur Brennstofflösung stark, wie Abb. 44 zeigt.

Der weitaus größte Unterschied zeigte sich jedoch in der Lebensdauer der Zelle. Mit Kohlenstoffpapier waren, besonders bei der Verwendung von Lösungen mit Additiv, Schädigungen unvermeidbar, wodurch weitaus weniger Messungen möglich waren. Die Zellen mit Nickelschaum hingegen weisen ein Vielfaches der Lebensdauer auf und auch die offene Zellspannung sinkt im Laufe der Messungen weniger.

4.2.3. Unterschiedliche Lösungen

Die Zellen wurden mit den in Tab. 2 beschriebenen wässrigen Lösungen 1 (1 M Ethanol), 2 (3 M Ethanol) und 3 (3 M Ethanol, 1 M Kaliumhydroxid) betrieben um den Einfluss des Additivs auf die Leistung bestimmen zu können. Wie auch in den vorhergehenden Versuchen wurde im Laufe der Messungen zwischen den Lösungen gewechselt.

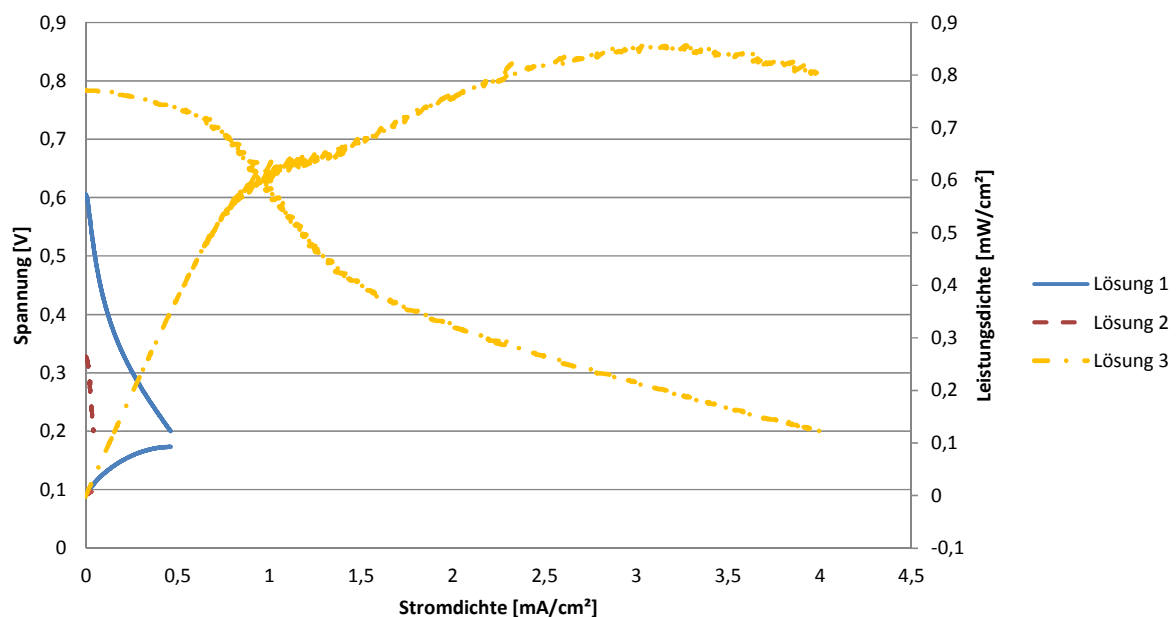


Abb. 45: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich der verschiedenen Lösungen für eine passive Zelle mit Kohlenstoffpapier als Trägerschicht

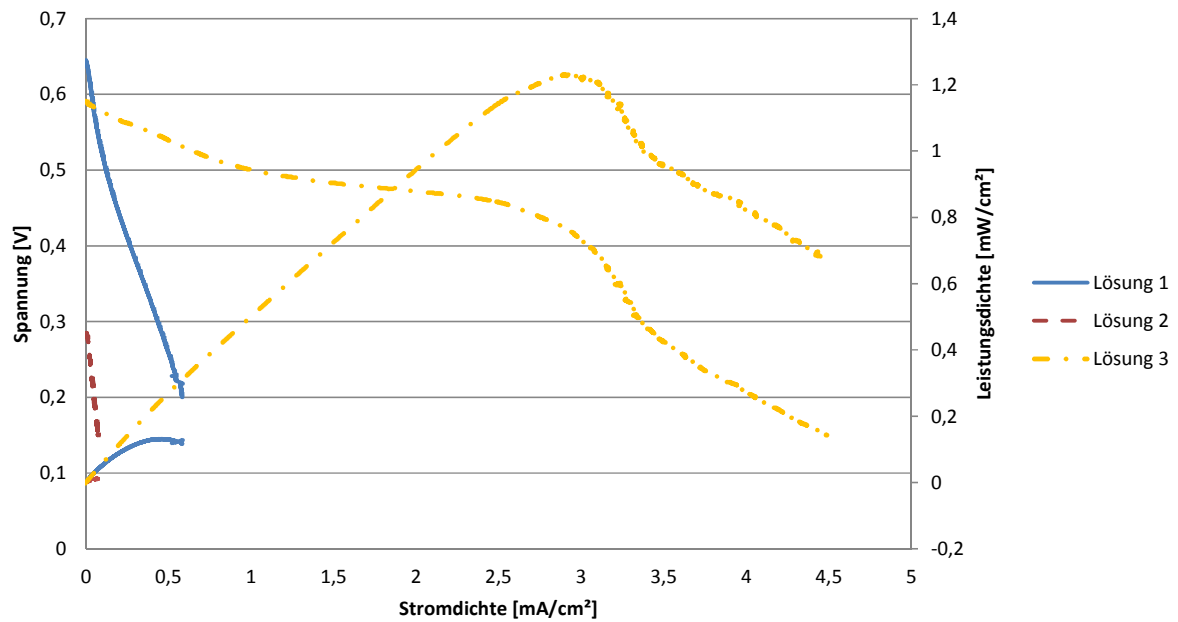


Abb. 46: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich der verschiedenen Lösungen für eine passive Zelle mit Nickelschaum als Trägerschicht

Die Abb. 45 und Abb. 46 zeigen, dass in den Fällen beider Zellen die Lösung 3 die mit Abstand besten Werte erzielt. Gleich wie bei der AM-DEFC weist die Lösung 2 weitaus niedrigere Werte auf, als die schwächer konzentrierte Lösung 1. Die Gründe wurden bereits diskutiert.

4.2.4. Unterschiedliche Flussbedingungen

Es wurden die Zellen mit Lösung 3 bei unterschiedlichen Ethanol-Flussbedingungen betrieben, um deren Einfluss auf die Zelle zu zeigen. Hierfür wurden Flussraten von 1 und 3 ml/min gewählt.

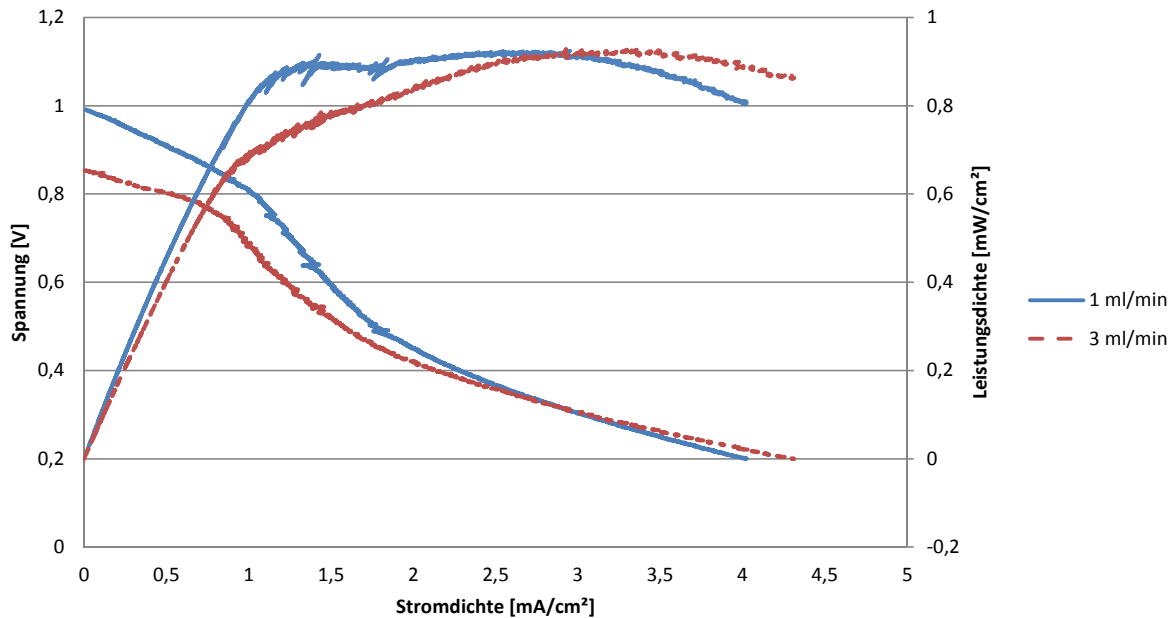


Abb. 47: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich der verschiedenen Flussgeschwindigkeiten für eine passive Zelle mit Kohlenstoffpapier als Trägerschicht

In Abb. 47 zeigt sich, dass der Einfluss des Durchflusses relativ gering ist. Während die niedrigere Flussgeschwindigkeit im Bereich geringerer Stromdichten eine bessere Leistung zeigt, kehrt sich das später um. Im durch die Diffusion limitierten Bereich profitiert das System geringfügig von der Erhöhung der Flussrate.

Dass der Einfluss so gering ausfällt, ist darauf zurück zu führen, dass durch das Wegfallen eines Strömungsfeldes an sich über die Fläche der Elektrode eine homogenere Verteilung des Reaktionsgemisches vorliegt und sich dadurch das Diffusionsverhalten kaum noch beeinflussen lässt. Die höhere Flussgeschwindigkeit verstärkt die Ethanol-Diffusion durch die Membran nicht merklich.

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Überblick

5.1.1. Offene Zellspannung

Der Übertritt der Reaktanden durch die Membran beeinflusst die offene Zellspannung. Die offene Klemmenspannung hängt neben den Eigenschaften der Membran jedoch auch von einigen weiteren Parametern ab, wie beispielsweise dem verwendeten Trägermaterial oder der Art und Modifizierung der Gas-Diffusionsschicht. Auch die Alkoholkonzentration in der Lösung und ob, beziehungsweise welches Additiv zugegeben wurde hat einen Einfluss.

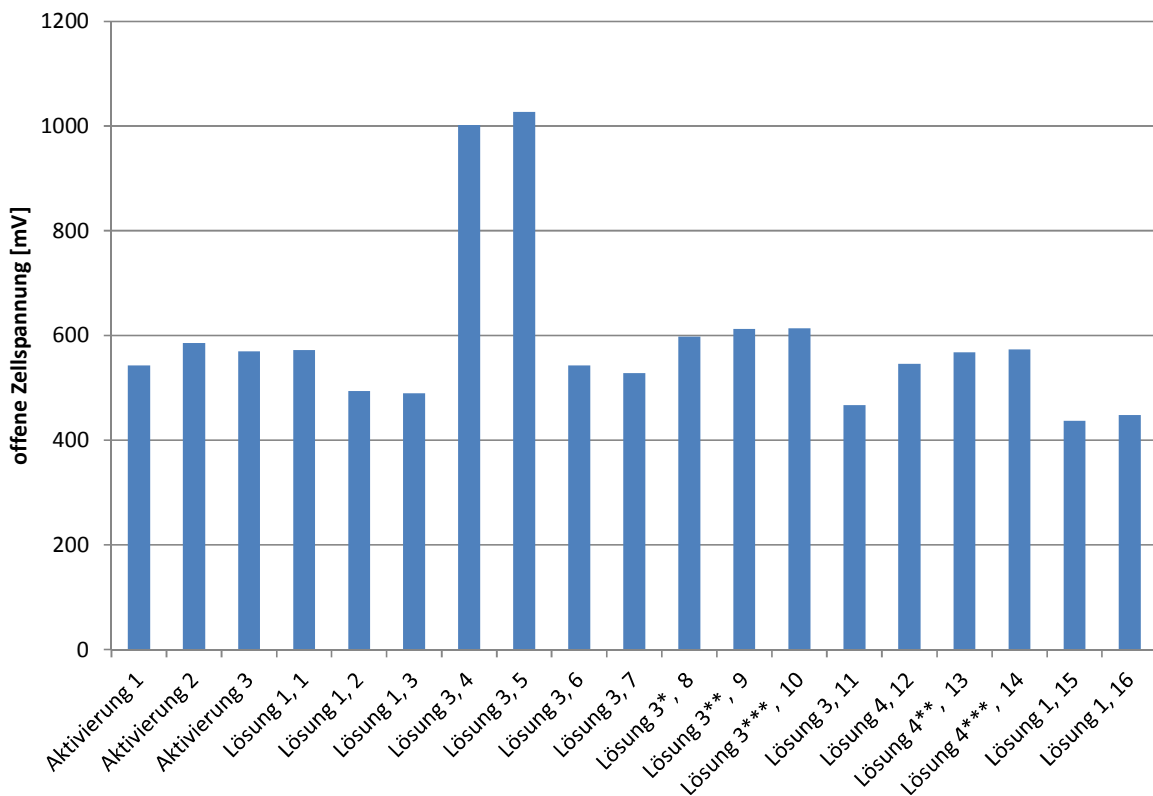


Abb. 48: Verlauf der offenen Zellspannung über die Dauer einer typischen Messreihe bei unterschiedlichen Bedingungen und mit unterschiedlichen Lösungen mit einem SSFF; * Lösungsfluss von 3 ml/min, ** Synthetische Luft-Fluss von 50 ml/min, *** Synthetische Luft-Fluss von 100 ml/min

Abb. 48 zeigt den typischen Verlauf der offenen Zellspannung während der Durchführung einer Messreihe. Der Wert für die offene Zellspannung steigt durch die Aktivierung an, während den Messungen mit Lösung 1 sinkt die OCV, bis die Spannung durch den Wechsel zu Lösung 3 dann stark erhöht wird. Es tritt durch die Zugabe von KOH allerdings rasch eine Schädigung ein und die

Spannung sinkt wieder. Dieses Absinken kann durch höhere Flussraten wieder geringfügig aufgehoben werden und auch ein Wechsel zu noch höheren Additivkonzentrationen erhöht die Spannung leicht.

Gegen Ende der Messreihe liegen die mit Additiv aufgezeichneten Messergebnisse jedoch bereits unter den Werten, die zu Beginn mit Lösung 1 gemessen wurden. Dass die Werte für die Messungen 15 und 16 trotz des Wechsels zurück zu Lösung 1 weiterhin relativ hoch liegen, ist darauf zurückzuführen, dass es sehr lange dauert um das gesamte Kaliumhydroxid aus dem System zu spülen und daher zum Zeitpunkt dieser Messungen noch Restadditiv in der Zelle vorhanden war.

Tab. 3: Übersicht über die Maximalen Werte für die offene Zellspannung für die jeweiligen Lösungen mit den jeweils verwendeten Zelltypen

Lösung	Zelltyp	Maximale offene Zellspannung [mV]
1	Semi-passiv mit Nickel	652
2	Passiv mit Nickel	724
3	Semi-passiv	1152

In Tab. 3 zeigt sich, dass wider Erwarten der Wert für die maximale Spannung für Lösung 2 höher als jener für Lösung 1 liegt. Im Durchschnitt liegen die Werte für Lösung 2 leicht über jenen für Lösung 1. Alle Werte wurden mit passiven Zellen erreicht. Im Fall der semi- und vollständig passiven Zellen, die mit Nickelschaum als Anodenträgermaterial betrieben wurden, beteiligt sich das Nickel als Katalysator an der Reaktion und verbessert den Umsatz. Die für Lösung 3 besten Werte wurden mit einer semi-passiven Zelle mit Kohlenstoffpapier erzielt. Hier nimmt das als Stromabnehmer eingesetzte Nickelnetz ebenfalls an der Katalyse teil.

Tab. 4 zeigt dann, dass alle Maximalwerte für das alkalische System mit Lösung 3 und alle für die sauren Zellen mit Lösung 1 erzielt wurden. Im alkalischen Medium wurden bis um fast das Doppelte höhere Spannungen erreicht als im sauren.

Tab. 4: Übersicht über die Maximalen Werte für die offenen Zellspannungen für die jeweiligen Zelltypen mit den jeweils verwendeten Lösungen

Zelltyp	Lösung	Maximale offene Zellspannung [mV]
SSFF	3	1123
SSFF, sauer	1	642
SFF mit Pd	3	718
GFF	3	1034
GFF, sauer	1	579
Semi-passiv	3	1152
Semi-passiv mit Nickel	3	1109
Passiv mit Nickel	3	790

Die Maximalwerte für die offenen Zellspannungen im alkalischen Medium liegen generell relativ hoch und mit einem Maximalwert von 1,152 V bereits nahe am rein aus den Reaktionen gegebenen Standardpotential von 1,17 V. Dieses berücksichtigt keine Verluste durch Widerstand und Überspannung, weshalb real gemessene Werte immer darunter liegen.

Es ist daher naheliegend, dass Nebenreaktionen stattfinden, die sich in einer Erhöhung der Spannung zeigen. Da sich der Effekt nur bei Verwendung von Kaliumhydroxid zeigt, ist ein Zusammenhang naheliegend.

5.1.2. Strom- und Leistungsdichte

Die insgesamt höchsten Werte für Strom- und Leistungsdichte wurden mit einer SSFF Zelle unter Verwendung der Lösung 3 aus 3 M Ethanol und 1 M Kaliumhydroxid in Wasser mit rund 30 mA/cm² und 6,4 mW/cm² beim galvanostatischen Aufzeichnen einer Strom-Spannungs-Kennlinie erreicht.

Tab. 5: Maximal erreichte Strom- und Leistungsdichten unter Verwendung der unterschiedlichen Lösungen mit dem jeweilig verwendeten Zelltyp

Lösung	Zelltyp	Maximale Stromdichte [mA/cm ²]	Maximale Leistungsdichte [mW/cm ²]
1	SSFF	6,02	0,926
2	SSFF	5,36	0,808
3	SSFF	30,00	6,432
4	SSFF	11,68	2,341

Aus Tab. 5 können die unterschiedlichen Maximalwerte, die mit den einzelnen Lösungen erreicht wurden entnommen werden. Es zeigt sich, dass die besten Werte alle mit Zellen, die auf beiden Seiten Einfach-Mäander-Strömungsfelder verwenden, erreicht wurden. Dieser Typ Zelle scheint sich bei allen hier charakterisierten Bedingungen am besten zu eignen.

Auch im Hinblick auf die unterschiedlichen Lösungen ist ein Trend zu erkennen. Wie bereits diskutiert scheint es, dass die Erhöhung der Ethanol-Konzentration allein eine Verringerung der Stromdichte und der Leistungsdichte mit sich führt. Das ist darauf zurück zu führen, dass der Ethanolübertritt auf die Kathodenseite bei höheren Alkohol-Konzentrationen steigt. Daher liegen die mit Lösung 2 aufgezeichneten Werte unter jenen mit Lösung 1. Im Hinblick auf die Spannung zeigt sich, wie zuvor bereits erwähnt, jedoch ein anderes Bild, da die offenen Zellspannungen nur eine Momentaufnahme vor der eigentlichen Messung darstellen. Der Alkoholübertritt findet nur langsam statt.

Durch die Zugabe von KOH als Additiv wird der Alkohol zu einem großen Anteil zu Alkoholat umgesetzt, das dann weniger leicht durch die Membran diffundieren kann. Dadurch kommt es zu weniger Konkurrenz-Reaktionen an der Kathode, die die offene Zellspannung mindern. Neben der

Erhöhung der Spannung steigen durch die Reduktion des Ethanolübertritts auch die Werte für Strom- und Leistungsdichte.

Eine weitere Erhöhung der Additiv-Konzentration verbessert die mit der Zelle erzielten Werte nicht, da es bereits zur Schädigung der MEA kommt. Dieser Effekt zeigt sich schon bei der Verwendung von Lösung 3; verwendet man stattdessen Lösung 4 ist er noch wesentlich viel stärker ausgeprägt und übersteigt hier den durch die Zugabe von Additiv bewirkten positiven Effekt.

Für zukünftige Messungen sollte die Abstimmung der einzelnen Konzentrationen in den Lösungen weiter verfeinert werden. Eine Absenkung der Kaliumhydroxid-Konzentration wäre wünschenswert, da zusätzlich zu dem Einfluss auf die eigentliche Zelle auch alle anderen Systemkomponenten durch die KOH stärker beansprucht werden und es daher schneller zu Ermüdungserscheinungen und Undichtheiten kommt.

Tab. 6: Maximal erreichte Strom- und Leistungsdichten unter Verwendung der unterschiedlichen Zelltypen mit den jeweilig verwendeten Lösungen

Zelltyp	Lösung	Maximale Stromdichte [mA/cm²]	Maximale Leistungsdichte [mW/cm²]
SSFF	3	30,00	6,432
SSFF, sauer	2	4,41	0,882
SFF mit Pd	3	0,05	0,005
GFF	3	27,60	5,784
GFF, sauer	1	4,16	0,835
Semi-passiv	3	7,22	2,116
Semi-passiv mit Nickel	3	14,72	3,285
Passiv mit Nickel	3	8,44	1,691

Aus Tab. 6 können die nach Zelltyp, alkalischem und saurem System sowie auch semi-passiver oder passiver Betriebsweise aufgeschlüsselten maximalen Werte für Strom- und Leistungsdichte mit der jeweils verwendeten Lösung entnommen werden.

Mit Ausnahme der sauren Zellen wurden bei allen anderen Typen die maximalen Werte für Strom- und Leistungsdichte mit Lösung 3 erreicht.

Unter Verwendung eines Einfach-Mäander-Strömungsfeldes wurden die maximalen Werte für das saure System unter Verwendung der Lösung 2 erreicht. Die Werte für Lösung 1 liegen mit 4,23 mA/cm² und 0,847 mW/cm² jedoch nur geringfügig unter den Werten der Lösung 2 mit 4,41 mA/cm² und 0,882 mW/cm².

Für das Gitter-Strömungsfeld liegen die Werte dagegen weiter auseinander. Mit Lösung 1 konnten Werte von $4,16 \text{ mA/cm}^2$ und $0,835 \text{ mW/cm}^2$ erreicht werden, während sich jene für Lösung 2 mit $2,77 \text{ mA/cm}^2$ und $0,556 \text{ mW/cm}^2$ beinahe halbieren.

Da der Abtransport von Reaktionsprodukten und Gasblasen in Zellen mit einem Gitter-Strömungsfeld weniger effektiv geschieht als in Zellen mit Einfach-Mäander-Strömungsfeld, wird hier die aktive Fläche stärker verringert.

Durch die Verwendung eines Nickelschaumes statt Kohlenstoffpapier in einer passiven Zelle werden die Stromdichte und die Leistungsdichte von den anfänglichen Werten von $7,22 \text{ mA/cm}^2$ und $2,12 \text{ mW/cm}^2$ mit Kohlenstoffträger auf $14,72 \text{ mA/cm}^2$ und $3,285 \text{ mW/cm}^2$ mit Nickelschaum erhöht. Einen starken Effekt hat der Wechsel des Trägermaterials auch auf die Lebensdauer der Zelle, die durch den Einsatz des Metallschaumes erhöht wird.

5.2. Strömungsfelder

Das Einfach-Mäander-Strömungsfeld erzielte bessere Werte für die Spannung, die Stromdichte und die Leistungsdichte als das Gitter-Strömungsfeld. Die Verwendung eines GFF führt zu einer homogenen Verteilung der Lösung über die Elektrodenoberfläche und auch die Stromabnahme von der Elektrode geschieht gleichmäßiger als es mit einem Einfach-Mäander-Strömungsfeld der Fall ist. Dafür findet der Abtransport von Blasen und anderen Reaktionsprodukten, die die aktiven Katalysatorpartikel blockieren, im SSFF effizienter statt. Dies scheint ein Vorteil gegenüber dem GFF zu sein, der den positiven Effekt durch die höhere Homogenität übertrifft.

5.3. Unterschiedliche Lösungen

Eine alleinige Erhöhung der Ethanol-Konzentration in der Lösung führt zu einer Verstärkung des Übertritts von Ethanol auf die Kathodenseite, was einen negativen Effekt auf die Zelleistung zur Folge hat.

Durch die Zugabe von Additiv wird nicht nur die Leitfähigkeit verbessert, es wird zusätzlich auch der Alkohol zum entsprechenden Alkoholat umgesetzt. Der so entstandene deprotonierte Alkohol ist von einer Hydrathülle umgeben und in seiner Diffusion durch die Membran gehindert, während die Adsorption am Katalysator für den dissoziierten Alkoholrest begünstigt ist. Es kommt zu einer Verringerung der Diffusion von Ethanol durch die Membran, wodurch dann der positive Effekt, den die höhere Ethanol-Konzentration auf die Reaktion hat, genutzt werden kann. Bei der Verwendung von Lösung 2 ist das nicht der Fall.

5.4. Unterschiedliche Flussgeschwindigkeiten

Im Falle des Einfach-Mäander-Strömungsfeldes führt eine Erhöhung der Flussrate zu einer Verschlechterung der Zelle. Wie auch bei höheren Ethanol-Konzentrationen liegt dessen eine Erhöhung des Übertrittes des Alkohols auf die Kathodenseite zu Grunde.

Dieser negative Effekt zeigt sich beim Gitter-Strömungsfeld in einem weitaus geringeren Ausmaß. Hier führt ein stärkerer Durchfluss zu einer Verbesserung des Abtransportes von Blasen und Reaktionsprodukten, die sonst den Zugang des Ethanols zum Katalysator blockieren.

Durch die Erhöhung der Luftflussgeschwindigkeit auf 50 ml/min ist kein eindeutig positiver Effekt auf die offene Zellspannung erkennbar. Eine leichte Verbesserung ist nur im Fall der Zelle mit Gitter-Strömungsfeld erkennbar.

Bei der maximalen Flusstärke von 100 ml/min konnte eine Erhöhung der OCV festgestellt werden. In Bereichen geringer Stromdichten zeigte demnach ein hoher Luftfluss einen positiven Einfluss. Die Spannung nahm hierbei während des Aufzeichnens der Strom-Spannungs-Kurve dann jedoch rasch ab. In Bereichen mit höheren Stromdichten erweist sich dann eine Durchflussrate von 50 ml/min als geeigneter. Da es sich hier um den diffusionskontrollierten Bereich der Kurve handelt liegt es also nahe, dass der Massentransport in die Elektrode bei der mittleren Flussgeschwindigkeit ein Maximum erreicht. Eine Steigerung der Durchflussgeschwindigkeit von 10 ml/min auf höhere Werte bringt eine Erhöhung der offenen Zellspannung.

Das Optimum für die Luftflussrate liegt im Bereich von 50 ml/min.

Der Einfluss des Ethanoldurchflusses ist stark vom Typ des Strömungsfeldes abhängig. Eine Erhöhung zeigt bei Verwendung eines Gitter-Strömungsfeldes einen positiven und bei Verwendung eines Einfach-Mäander-Strömungsfeldes einen negativen Effekt.

5.5. Unterschiedliche Katalysatoren

Unter Verwendung eines Palladium-basierten Katalysators konnten zu Beginn der Messungen kurz gute Werte für die offene Zellspannung erzielt werden. Es stellten sich jedoch rasch Verschleißerscheinungen ein.

Dies steht im Widerspruch zur Literatur [6]. Es wurde das Palladium allerdings auf Kohlenstoff (Vulcan XC72) reduziert, während für das in dieser Arbeit verwendete Katalysatorsystem feines Pulver aus elementarem Palladium mit Vulcan XC-72 in dem gewünschten Verhältnis von 1:1 vermengt worden war. Daher konnten sich weniger Drei-Phasen-Bereiche ausbilden und die

Elektronen- beziehungsweise Ionenleitfähigkeit ist nicht optimal gegeben, worunter die Effizienz des Systems leidet.

5.6. Trägermaterialien

Die wesentliche Verbesserung der Lebensdauer der Zelle bei Verwendung eines Nickelschaumes statt dem herkömmlichen Kohlenstoffpapier impliziert, dass viele der Schädigungen in der Trägerschicht stattfinden und so die Zelleistung rasch mindern.

Insbesondere durch den Einsatz von KOH als Additiv wird die auf Kohlenstofffasern basierte Trägerschicht stark geschädigt.

Es wäre sinnvoll in weiteren Versuchen chemisch stabilere Materialien als das hier verwendete Kohlenstoffpapier für den Einsatz in alkalischen Direkt Ethanol Brennstoffzellen zu suchen.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die unterschiedlichen Einflüsse, die die Leistungsfähigkeit der Direkt Ethanol Brennstoffzelle bestimmen, analysiert. Sie unterscheidet sich grundlegend von mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzellen, da der Energieträger im hier verwendeten System flüssig ist und in wässriger Lösung in die Zelle gelangt. Die Zellkomponenten wurden an die geänderten Anforderungen angepasst. Die Geometrie und die Art der eingesetzten Materialien an der Anode wurden vollständig überarbeitet, um die Zellen effizient betreiben zu können. Besonderes Augenmerk wurde auf das Strömungsfeld der Bipolarplatte und das Trägermaterial der Elektrode gelegt.

Nach intensiver Literaturrecherche wurden die zwei für den Einsatz in einer Ethanol-basierenden Zelle vielversprechendsten Strömungsfeldtypen ausgewählt und auf die zu fertigende Testzelle angepasst. Die Strömungsfeldplatten wurden aus Graphit-Polymer-Verbundwerkstoff gefertigt und in Einzelzellversuchen charakterisiert. Experimentell wurde gezeigt, dass sich das Einfach-Mäander-Strömungsfeld (SSFF) für den Einsatz in der Direkt Ethanol Brennstoffzelle besser eignet als das Gitter-Strömungsfeld. Das SSFF weist eine homogene Reaktandenverteilung auf und verbessert den Massentransport.

Durch die Verwendung von Ethanol als Brennstoff ist eine höhere Metallbeladung des Katalysators nötig und es wurde auch neuen Ansätzen zur Optimierung der Anode nachgegangen. Die Elektroden wurden speziell für den Einsatz in einer Direkt Ethanol Brennstoffzelle gefertigt und konnten daher an die Anforderungen angepasst werden. Durch die höhere Metallbeladung steigen die Katalysatorkosten stark an. Es wurden daher auch Zellen mit einem anderen Metall anstelle von Platin charakterisiert.

Palladium zeigt eine hohe Aktivität im Hinblick auf die Ethanol-Oxidation und wurde daher in Einzelzelltests als Anodenkatalysator eingesetzt. Im Versuch zeigte sich, dass reine Palladiumkatalysatorsysteme für den Einsatz in einer mit Ethanol betriebenen Zelle chemisch zu wenig stabil sind. Um diesen Ansatz für einen neuen Katalysator weiter verfolgen zu können ist eine Stabilisierung des Metalls nötig.

Aufgebracht wurde die Katalysatorschicht auf ein Trägermaterial, das aus Kohlenstoffpapier besteht. Da es durch das Einwirken von wässrigen Lösungen zu erhöhter korrosiver Oxidation kommt, sind andere Materialien jedoch besser geeignet. Besonders Metallschäume bieten sich aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit an. Durch den Einsatz von Nickelschaum als Anodenträgermaterial

konnte die Zelllebensdauer signifikant verlängert werden und auch in Hinsicht auf andere Zellparameter wie die Stromdichte und die Leistungsdichte konnte eine Verbesserung erzielt werden.

Neben dem Aufbau des Zellsystems haben auch die Betriebsparameter einen wesentlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zelle.

Besonderes Augenmerk gilt es auf die Wahl und die Konzentration der Additive zu legen. Setzt man der Reaktionslösung Kaliumhydroxid zu, so verbessert sich die Leitfähigkeit und die Stromausbeute wird erhöht. Auch der Massentransport von Ethanol durch die Membran wird verringert und das Entstehen von Mischpotentialen wird verhindert. Wird die Konzentration zu hoch gewählt, wird die Degradation der Membran-Elektroden-Einheit verstärkt und die Zellalterung beschleunigt. Die Zugabe von Additiven kann die Zelleistung und Lebensdauer erhöhen, falsch eingesetzt bewirken sie jedoch das Gegenteil. Für die genaue Abstimmung auf das System sind exakte Kenntnisse über alle verwendeten Komponenten Voraussetzung.

Gleiches gilt für die verwendete Ethanol-Konzentration. Ethanol dient als Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, unter anderem auch für die in der AEM-Herstellung verwendeten Polymere. Ist die Ethanol-Konzentration zu gering wird die Anode nicht ausreichend mit Brennstoff versorgt und die Zelleistung wird verringert. Dies kann zur Zersetzung des Anodenmaterials führen. Gleichzeitig führt eine zu hohe Konzentration zu beschleunigter Degradation an der Membran, wodurch es zu einer verstärkten Diffusion der Reaktanden zwischen Anode und Kathode kommt. Dies führt zu Mischpotentialen, Kurzschlüssen und weiterer Degradation. Da es durch ungünstige Lösungsparameter schneller zu wesentlichen Schädigungen von Systemkomponenten kommt ist eine genaue Abstimmung der Konzentration auf das System essentiell.

Im Versuch konnten gute Ergebnisse mit 3 M Ethanol und 1 M Kaliumhydroxid in wässriger Lösung erreicht werden.

Weitere wichtige Parameter für den Zellbetrieb sind die Flussgeschwindigkeiten der Luft und der Reaktionslösung. Ob eine Erhöhung einen positiven oder negativen Einfluss auf die Zelleistung hat, hängt stark von der Geometrie des Strömungsfeldes und der angelegten elektrischen Last ab. Die Strömungsfelder bieten unterschiedliche Voraussetzungen im Hinblick auf die Massentransporteigenschaften. Transportprozesse finden im Gitter-Strömungsfeld (GFF) im Vergleich zum Einfach-Mäander-Strömungsfeld eher träge statt. Im GFF zeigen daher höhere Flussraten auf beiden Elektrodenseiten einen positiven Einfluss. Für das Einfach-Mäander-Strömungsfeld fällt der Effekt grundsätzlich negativ aus. Befindet sich die Zelle jedoch im

Lastmaximum wird die Reaktion durch die Diffusion der Reaktanden limitiert. Die höhere Flussgeschwindigkeit verbessert in diesem Fall den Massentransport und somit die Leistungsfähigkeit der Zelle.

Die Flussgeschwindigkeiten sind an die Anforderungen der Zellen anzupassen, wie alle anderen Parameter auch. Sie sollten dabei an die jeweils an der Zelle anliegende elektrische Last angeglichen werden um diese ideal betreiben zu können und eine optimale Brennstoffausnutzung zu erreichen.

7. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Englische Bezeichnung	Deutsche Bezeichnung
AB-DEFC	Air Breathing Direct Ethanol Fuel Cell	Passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle
AEM	Anion Exchange Membrane	Anionen Austauscher Membran
AM-DEFC	Alkaline Membrane Direct Ethanol Fuel Cell	Alkalische Membran Direkt Ethanol Brennstoffzelle
BL	Backing Layer	Trägerschicht
CL	Catalyst Layer	Katalysatorschicht
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell	Direkt Alkohol Brennstoffzelle
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell	Direkt Ethanol Brennstoffzelle
DL	Diffusion Layer	Diffusionsschicht
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	Direkt Methanol Brennstoffzelle
EOR	Ethanol Oxidation Reaction	Ethanol Oxidation Reaktion
FC	Fuel Cell	Brennstoffzelle
FF	Flow Field	Strömungsfeld
GFF	Grid Flow Field	Gitter-Strömungsfeld
IFF	Interdigitated Flow Field	Ineinandergreifendes Strömungsfeld
MEA	Membrane Electrode Assembly	Membran Elektroden Einheit
MFF	Mixed Flow Field	Gemischtes Strömungsfeld
MPL	Micro Porous Layer	Mikro Poröse Schicht
MSFF	Multi Serpentine Flow Field	Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld
OCV	Open Circuit Voltage	Offene Zellspannung
ORR	Oxygen Reduction Reaction	Sauerstoff Reduktion Reaktion
PFF	Parallel Flow Field	Paralleles Strömungsfeld
PMMA	Poly-(methyl-methacrylate)	Polymethylmethacrylat/Plexiglas
POL	Polarisation Measurement	Polarisationsmessungen
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Polytetrafluorethylen/Teflon
SSFF	Single Serpentine Flow Field	Einfach-Mäander-Strömungsfeld
UI	Current-Voltage	Strom-Spannung

8. Geräte- und Materialliste

8.1. Geräte

Umlaufthermostat: Julabo GmbH

Pumpe: Gilson® 307 Piston Pump

Elektrochemische Arbeitsstation: Zahner® IM6ex, ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG

Massendurchflussregler: red-y smart controller, Vögtlin Instruments AG

Thermofühler: TM914C, Lutron Electronic Enterprise CO., LDT

8.2. Materialien

8.2.1. Katalysatoren und Katalysatorbestandteile

Platin auf Kohlenstoff (50/50), Alfa Aesar Johnson Matthey GmbH

Platin-Ruthenium auf Kohlenstoff (40/20/40), Alfa Aesar Johnson Matthey GmbH

Palladium black, Fischer Chemicals AG

Vulcan® XC72, Cabot Corporation

8.2.2. Dichtungen

Elastosil® RT 622B, Wacker Silicones

PTFE-Papier S1803-04, Bohlender GmbH

8.2.3. Membranen und Ionomere

Nafion 115 Membran, DuPont

Nafion 117 Ionomer, DuPont

A201 Membran, Tokuyama Corporation

A203 Ionomer, Tokuyama Corporation

8.2.4. Trägermaterialien

Kohlenstoffpapier: Sigracet® GDL 24BA, SGL Carbon SE

Nickel-Schaum, 95%, Goodfellow Cambridge Ltd.

8.2.5. Strömungsfeldplatten, Stromabnehmer und Außenmaterial

BBP4 Sigracet®, Firma Eisenhuth GmbH & Co. KG

Nickelnetz (w=0,53 mm, d=0,10 mm), CM Pieper & Comp. GmbH

Kupfer-Blech (d=0,2 mm), Hans-Erich Gemmel & Co. GmbH

Vergolden des Kupfer-Blechs, Hermann Weikhard Juwelier & Uhrenhaus GmbH & Co. KG

Polymethylmethacrylat, Glas Zemann GmbH

9. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematischer Aufbau einer alkalischen Direkt Ethanol Brennstoffzelle.....	9
Abb. 2: Einfach-Mäander-Strömungsfeld.....	14
Abb. 3: Mehrfach-Mäander-Strömungsfeld.....	14
Abb. 4: Ineinandergreifendes Strömungsfeld	15
Abb. 5: Paralleles Strömungsfeld	15
Abb. 6: Gitter-Strömungsfeld	16
Abb. 7: Gemischtes Strömungsfeld	16
Abb. 8: Aufbau des Teststandes: 1) Zelle mit Kathode oben, 2) Gas-Einlass, 3) Gas-Auslass, 4) Ethanol-Einlass, 5) Ethanol-Auslass, 6) Anode, 7) Kathode, 8) elektrochemische Arbeitsstation, 9) Gasflussregler, 10) Befeuchter für synthetische Luft, 11) Pumpe, 12) Ethanol-Reservoir aus dem die Pumpe fördert, 13) Verbindung mit dem Umlaufthermostat um die Zelle zu temperieren, 14) Thermometer	23
Abb. 9: Hergestellte Strömungsfeldplatten aus BBP4: a) GFF Anode, b) SSFF Anode, c) SSFF Kathode	26
Abb. 10: Passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle mit MEA, Schrägansicht: 1) Ethanol-Auslass, 2) Ethanol-Einlass, 3) Anodenstromabnehmer, 4) Kathodenstromabnehmer, 5) Kathodenseite mit Nickelnetz als Stromabnehmer und eingespannter MEA, 6) PTFE-Papier als Dichtung	27
Abb. 11: Passive Direkt Ethanol Brennstoffzelle mit MEA, Seitenansicht: 1) Ethanol-Auslass, 2) Ethanol-Einlass, 3) Stromabnehmer, 4) Kathodenseite, 5) eingespannte MEA und PTFE-Papier als Dichtung, 6) Ethanol-Reservoir an der Anode.....	28
Abb. 12: Gepresste Membran-Elektroden-Einheit mit einer Tokuyama A201 Membran	32
Abb. 13: Exemplarische Stromdichte-Spannungskennlinie inklusive Leistung einer SSFF Zelle unter Verwendung von Lösung 3, eine potentiostatisch und eine galvanostatisch (im Gleichgewicht befindlich) aufgezeichnete Messung.....	33
Abb. 14: Exemplarischer Potentialverlauf bei einer galvanostatischen und einer potentiostatischen Messung mit einer passiven Zelle unter Verwendung von Lösung 1.....	34
Abb. 15: Exemplarischer Stromdichteverlauf bei einer galvanostatischen und einer potentiostatischen Messung mit einer passiven Zelle unter Verwendung von Lösung 1.....	35
Abb. 16: Exemplarischer vorgegebener Stromdichteverlauf bei der in drei Zyklen erfolgenden Aktivierung einer Zelle mit einem Einfach-Mäander-Strömungsfeld unter Verwendung der Lösung 1	37
Abb. 17: Exemplarische Potentialantwort bei der in drei Zyklen erfolgenden Aktivierung einer Zelle mit einem Einfach-Mäander-Strömungsfeld unter Verwendung der Lösung 1.....	37
Abb. 18: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich eines Einfach-Mäander-Strömungsfeldes mit einem Netz-Strömungsfeld unter Verwendung von Lösung 3	39
Abb. 19: Spannungsverlauf für jeweils ein SSFF und ein GFF unter Verwendung von Lösung 3	40
Abb. 20: Potentiostatische chronoamperometrische Messungen für jeweils ein SSFF und ein GFF unter Verwendung von Lösung 3	40
Abb. 21: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich einer sauren mit einer alkalischen Zelle mit einem GFF unter Verwendung der Lösung 1.....	41

Abb. 22: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich einer sauren mit einer alkalischen Zelle mit einem GFF unter Verwendung der Lösungen 2 bzw. 3	41
Abb. 23: Vorgegebener Stromdichten-Verlauf für jeweils ein saures und ein alkalisches System mit einem GFF und unter Verwendung von Lösung 1	42
Abb. 24: Galvanostatische chronopotentiometrische gemessene Spannungsantwort für jeweils ein saures und ein alkalisches System mit einem GFF und unter Verwendung von Lösung 1	42
Abb. 25: Vorgegebener Stromdichten-Verlauf für jeweils ein saures und ein alkalisches System mit einem GFF und unter Verwendung der Lösungen 2 bzw. 3	43
Abb. 26: Galvanostatische chronopotentiometrische gemessene Spannungsantwort für jeweils ein saures und ein alkalisches System mit einem GFF und unter Verwendung der Lösungen 2 bzw. 3	43
Abb. 27: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich einer Palladium-basierten Zelle mit einer mit einem Platin-Ruthenium-Katalysator mit einem SSFF und unter Verwendung der Lösung 3	44
Abb. 28: Vorgegebener Stromdichten-Verlauf für jeweils eine Zelle mit einem Platin-Ruthenium- und einem Palladium-Katalysator mit einem SSFF und unter Verwendung der Lösung 3.....	45
Abb. 29: Galvanostatische chronopotentiometrisch gemessene Spannungsantwort für jeweils eine Zelle mit einem Platin-Ruthenium- und einem Palladium-Katalysator mit einem SSFF und unter Verwendung der Lösung 3.....	45
Abb. 30: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich der Lösungen 1, 2 und 3 unter Verwendung eines SSFF	46
Abb. 31: Vorgegebener Spannungs-Verlauf für die verschiedenen Lösungen unter Verwendung eines SSFF.....	47
Abb. 32: Potentiostatische chronoamperometrische Stromantwort für die verschiedenen Lösungen unter Verwendung eines SSFF.....	47
Abb. 33: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich unterschiedlicher Flussgeschwindigkeiten mit einem SSFF unter Verwendung von Lösung 3.....	48
Abb. 34: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich unterschiedlicher Flussgeschwindigkeiten mit einem GFF unter Verwendung von Lösung 3.....	49
Abb. 35: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich unterschiedlicher Flussgeschwindigkeiten der synthetischen Luft mit einem SSFF unter Verwendung von Lösung 3.....	50
Abb. 36: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich unterschiedlicher Flussgeschwindigkeiten der synthetischen Luft mit einem GFF	50
Abb. 37: Strom-Spannungs-Kennlinie für den Vergleich zwischen einer an der Anodenseite aktiv und passiv betriebenen Zelle unter Verwendung von Lösung 1	52
Abb. 38: Strom-Spannungs-Kennlinie für den Vergleich zwischen einer an der Anodenseite aktiv und passiv betriebenen Zelle unter Verwendung von Lösung 3	53
Abb. 39: Vorgegebener Spannungsverlauf für je eine semi-passive (aktiv) und eine vollständig passive (passiv) Zelle unter Verwendung von Lösung 1.....	53
Abb. 40: Potentiostatische chronoamperometrische Stromantwort für je eine semi-passive (aktiv) und eine vollständig passive (passiv) Zelle unter Verwendung von Lösung 1	54
Abb. 41: Vorgegebener Spannungsverlauf für eine vollständig passive Zelle unter Verwendung von Lösung 3.....	54

Abb. 42: Potentiostatische chronoamperometrische Stromantwort über eine Stunde für eine vollständig passive Zelle unter Verwendung von Lösung 3.....	55
Abb. 43: Strom-Spannungs-Kennlinie für den Vergleich zwischen zwei passiven Zellen, die einmal mit Kohlenstoffpapier und einmal mit Nickel-Schaum unter Verwendung von Lösung 1 betrieben wurden	56
Abb. 44: Strom-Spannungs-Kennlinie für den Vergleich zwischen zwei passiven Zellen, die einmal mit Kohlenstoffpapier und einmal mit Nickel-Schaum unter Verwendung von Lösung 3 betrieben wurden	56
Abb. 45: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich der verschiedenen Lösungen für eine passive Zelle mit Kohlenstoffpapier als Trägerschicht.....	57
Abb. 46: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich der verschiedenen Lösungen für eine passive Zelle mit Nickelschaum als Trägerschicht.....	58
Abb. 47: Strom-Spannungs-Kennlinien für den Vergleich der verschiedenen Flussgeschwindigkeiten für eine passive Zelle mit Kohlenstoffpapier als Trägerschicht.....	59
Abb. 48: Verlauf der offenen Zellspannung über die Dauer eine typischen Messreihe bei unterschiedlichen Bedingungen und mit unterschiedlichen Lösungen mit einem SSFF; * Lösungsfluss von 3 ml/min, ** Synthetische Luft-Fluss von 50 ml/min, *** Synthetische Luft-Fluss von 100 ml/min	60

10. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Eigenschaften des Nickelschaumes.....	30
Tab. 2: Unterschiedliche, für die Messungen eingesetzte Lösungen.....	38
Tab. 3: Übersicht über die Maximalen Werte für die offene Zellspannung für die jeweiligen Lösungen mit den jeweils verwendeten Zelltypen	61
Tab. 4: Übersicht über die Maximalen Werte für die offene Zellspannung für die jeweiligen Zelltypen mit den jeweils verwendeten Lösungen.....	61
Tab. 5: Maximal erreichte Strom- und Leistungsdichten unter Verwendung der unterschiedlichen Lösungen mit dem jeweilig verwendeten Zelltyp	62
Tab. 6: Maximal erreichte Strom- und Leistungsdichten unter Verwendung der unterschiedlichen Zelltypen mit den jeweilig verwendeten Lösungen	63

11. Literatur

- [1] V. Alzate, K. Fatih, H. Wang, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 10625.
- [2] E.H. Yu, X. Wang, U. Krewer, L. Li, K. Scott, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 5668.
- [3] J.-H. Kim, H.-K. Kim, K.-T. Hwang, J.-Y. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 768.
- [4] C. Roth, N. Benker, M. Mazurek, F. Scheiba, H. Fuess, *Applied Catalysis A: General* 319 (2007) 81.
- [5] Y.J. Zhang, a. Maroto-Valiente, I. Rodriguez-Ramos, Q. Xin, a. Guerrero-Ruiz, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 619.
- [6] C. Bianchini, V. Bambagioni, J. Filippi, A. Marchionni, F. Vizza, P. Bert, A. Tampucci, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1077.
- [7] Q. He, S. Mukerjee, B. Shyam, D. Ramaker, S. Parres-Esclapez, M.J. Illán-Gómez, a. Bueno-López, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 408.
- [8] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri, *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 1521.
- [9] R. a. Antunes, M.C.L. de Oliveira, G. Ett, V. Ett, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2945.
- [10] H. Yang, T. Zhao, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3243.
- [11] X. Li, I. Sabir, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 359.
- [12] E.. Cho, U.-S. Jeon, H.. Ha, S.–. Hong, I.-H. Oh, *Journal of Power Sources* 125 (2004) 178.
- [13] A.E. Fetohi, R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatib, E.R. Souaya, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 10807.
- [14] V. V. Nikam, R.G. Reddy, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6338.
- [15] M.H. Oh, Y.S. Yoon, S.G. Park, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 777.
- [16] V.B. Oliveira, C.M. Rangel, a. M.F.R. Pinto, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 174.
- [17] T. Bewer, T. Beckmann, H. Dohle, J. Mergel, D. Stolten, *Journal of Power Sources* 125 (2004) 1.
- [18] G.-B. Jung, A. Su, C.-H. Tu, Y.-T. Lin, F.-B. Weng, S.-H. Chan, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 212.
- [19] B. Bae, B.K. Kho, T.-H. Lim, I.-H. Oh, S.-A. Hong, H.Y. Ha, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 1256.

- [20] A.S. Aricò, P. Cretì, V. Baglio, E. Modica, V. Antonucci, (2000) 202.
- [21] S. Arisetty, A.K. Prasad, S.G. Advani, Journal of Power Sources 165 (2007) 49.
- [22] Y.-C. Park, P. Chippar, S.-K. Kim, S. Lim, D.-H. Jung, H. Ju, D.-H. Peck, Journal of Power Sources 205 (2012) 32.
- [23] W. Yuan, Y. Tang, Z. Wan, M. Pan, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 2237.
- [24] L. Feng, W. Cai, C. Li, J. Zhang, C. Liu, W. Xing, Fuel 94 (2012) 401.
- [25] W. Yuan, Y. Tang, X. Yang, B. Liu, Z. Wan, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 9298.
- [26] W. Hellrich, G. Harsch, S. Haenle, Werkstoffführer Kunststoffe - Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte, 9. Auflage, Hanser Verlag, München, 2004.
- [27] M. Bodner, A. Stadlhofer, V. Hacker, Nickelbasierte Anodenkatalysatormaterialien Für ADFEC, 2011.
- [28] K. Scott, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, Journal of Electroanalytical Chemistry 477 (1999) 97.
- [29] A. Kadhum, A. Mohamad, W. Daud, (2004).