

Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Markus Stähler



Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band/Volume 47

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3:
Energieverfahrenstechnik

Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Markus Stähler

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 47

ISSN 1433-5522

ISBN 3-89336-428-5

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2006

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 47

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2005)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-428-5

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode in der Direkt-Methanol Brennstoffzelle

von Markus Stähler

Kurzfassung:

Direkt-Methanol Brennstoffzellen (DMFCs) können die chemische Energie aus dem flüssigen Energieträger Methanol direkt in elektrische Energie umwandeln. Da die Energiedichte von Methanol wesentlich größer ist als von Wasserstoff, können DMFC-Systeme im Vergleich zu anderen Brennstoffzellentypen mit einer weniger komplizierten Systemtechnik gebaut werden. Allerdings ist der Wirkungsgrad einer DMFC deutlich geringer als der Wirkungsgrad einer mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle. Der Grund hierfür liegt in einer Reihe von gekoppelten physikalisch-chemischen Prozessen, die für die Umwandlung des Methanols wichtig sind und für den Betrieb aufeinander abgestimmt werden müssen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit elektrochemischen Messmethoden, die für die Untersuchungen der Prozesse in der DMFC speziell weiterentwickelt werden mussten. Die Methodenschwerpunkte bilden hierbei die Bezugselektrodenmessung und die Impedanzspektroskopie.

Das Herzstück einer DMFC besteht aus den Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs: Membrane Electrode Assemblies). Die bisherige Entwicklung konzentriert sich auf die Analyse der kompletten MEA, die aus zwei Substratschichten, zwei dünnen Kohleschichten (Micro Layer), zwei Katalysatorschichten und einer Membran besteht. Die physikalische Interpretation der elektrochemischen Messergebnisse wird umso ungenauer, je mehr Schichten in einer solchen MEA enthalten sind. Aus diesem Grund wurde zunächst ein Verfahren für die Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen (CCM: Catalyst Coated Membrane) entwickelt, hierdurch konnte auf den Einsatz der Micro Layer sowie der Substrate verzichtet werden. Die Untersuchungen von CCMs zeigen viel deutlicher die Prozesse in den Katalysatorschichten, ermöglichen aber noch keine elektrodenselektiven Aussagen.

Für elektrodenselektive Messungen wurde eine Testzelle mit integrierter Wasserstoff-Bezugselektrode entwickelt. Die verwendete Technik ist seit vielen Jahren bekannt, wird aber aufgrund des großen Fehlerpotentials, das bei Bezugselektrodenmessungen zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen führen kann, wenig verwendet und wurde bisher experimentell nicht systematisch analysiert. In dieser Arbeit wurde der Einfluss unterschiedlicher Messfehler der Bezugselektrodenteknik untersucht und Methoden für deren Beseitigung entwickelt. Hierbei zeigte sich, dass die Impedanzspektroskopie für die Auswertung von Bezugselektrodenmessungen ein unerlässliches Werkzeug darstellt.

Voraussetzung für die Anwendung der Impedanzspektroskopie sind mathematische Elektrodenmodelle. Ein solches stand für die Untersuchungen der DMFC-Anode nicht für den vollen Frequenzbereich zur Verfügung und musste daher in dieser Arbeit neu entwickelt werden. Mit diesem Modell können die Ergebnisse der Bezugselektrodenmessung mit den Ergebnissen der Impedanzmessungen kombiniert und auf Fehler überprüft werden.

Durch die Kombination der entwickelten Verfahren ist es möglich, das Fehlerpotential der Bezugselektrodenmesstechnik deutlich zu reduzieren und die Elektroden selektiv zu untersuchen. Demonstriert wurde dies am Beispiel der DMFC-Anode für kleine Stromdichten. Die Probleme der Bezugselektrodenmesstechnik sind damit noch nicht alle beseitigt, aber mit den vorgestellten Methoden kann der Einfluss von Störeffekten nachgewiesen und die Zuverlässigkeit der Messungen überprüft werden.

The Normal Hydrogen Electrode as a Reference Electrode in Direct Methanol Fuel Cells

by Markus Stähler

Abstract:

Direct methanol fuel cells (DMFCs) are able to directly convert the chemical energy of methanol into electrical energy. The engineering effort required for handling methanol is not great and therefore the design of DMFC systems is much simpler than that of other fuel cell systems. A disadvantage of DMFCs in comparison to hydrogen-driven fuel cells is the low electrochemical efficiency as a result of several physicochemical processes. These processes, important for the conversion of methanol, are coupled and have to be adjusted in the operation of the DMFC. The aim of the present work is the further development of electrochemical measuring methods for investigating the physicochemical processes in the DMFC during operation. Interest is focused on the reference electrode and impedance measurements.

The main part of a DMFC is the membrane electrode assembly (MEA). Developments have so far concentrated on analysing the entire MEA consisting of two substrate layers, two microlayers, two catalyst layers and one membrane. Due to the uncertainty about the contribution of each layer to the measured signal, it is very difficult to physically interpret the measured information. Therefore, the first part of this work concentrates on a new procedure for the production of catalyst-coated membranes (CCMs). The CCMs are used in the test cells without substrates or microlayers and therefore the measured signal contains only the contributions of the catalyst layers and the membrane. For electrode-selective measurements it is necessary to split this cell signal into two single electrode signals. For this purpose a special test cell with a third electrode inside the cell, a so-called reference electrode, has been developed.

The technique of using reference electrodes in fuel cells is well known. Different simulations have shown that this method involves several sources of errors. Because of these errors it is not clear whether the measured signals are useful or not, and no experiments systematically investigating these errors are known. For this reason, the influence of different errors on the application of reference electrodes and the effect on the measured voltage signal is investigated in the present work. It can be shown that impedance measurements are indispensable for validating the single electrode signals measured with the reference electrode.

A precondition for the application of impedance spectroscopy is a mathematical model for the investigated system. An impedance model for the whole frequency range of the DMFC anode catalyst layer was not available and therefore had to be developed. With this model, the reference electrode measurements can be combined with the impedance measurements and this combination enables the measured signals to be validated.

The combination of the methods presented here considerably reduces the error potential of reference electrode measurements. Single electrode measurements for the DMFC anode, measured with a hydrogen reference electrode, are demonstrated for small current densities. The problems with these kinds of measurements have not been completely solved, but with the methods presented it is possible to detect the influence of measuring errors and to test the reliability of the measured signals.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Elektrochemische Grundlagen	3
2.1.1 Thermodynamik und Kinetik	3
2.1.2 Verwendete Elektroden	6
2.2 Funktionsprinzip der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	8
2.3 Eigenschaften poröser Elektroden	10
2.3.1 Das Agglomeratmodell	11
2.3.2 Lokale und globale Elektrodenbetrachtung	12
2.4 Untersuchungsmethoden	13
2.4.1 Spannungs-Strom-Kennlinien	14
2.4.2 Transientenmethoden	16
2.4.3 Impedanzspektroskopie	17
3 Stand der Forschung	21
3.1 Bezugselektrodenmessung	21
3.2 Impedanzmessungen an Einzelelektroden	27
3.2.1 Theorie zur Impedanzmessung mit Bezugselektroden	27
3.2.2 Impedanzmodelle der Direkt-Methanol-Brennstoffzellenelektroden	29
4 Teststand-, Methoden- und Modellentwicklung	33
4.1 Membranbeschichtungsverfahren	33
4.2 Entwicklung und Aufbau der Testzelle	39
4.3 Bilanzierung des Wasserhaushaltes an der Kathode	40
4.4 Teststandentwicklung	43
4.4.1 Aufbau und Funktionsweise des Teststandes	43
4.4.2 Betriebsparameter, Messgrößen und deren Ungenauigkeiten	44
4.5 Automatisierung des Teststandes	45
4.5.1 Steuersoftware	45
4.5.2 Messprotokolle	46

4.6 Weiterentwicklung des Anodenimpedanzmodells	49
5 Messergebnisse und Diskussion	57
5.1 Stabilität der Einzelelektrodenspannungen	57
5.1.1 Einfluss der Temperaturregelung	58
5.1.2 Methanolpermeation und Wasseraustrag an der Kathode	58
5.2 Validierung der Bezugselektrodenmessungen	65
5.2.1 Einfluss der Wasserstoffbefeuchtung auf das Bezugspotential	65
5.2.2 Vorwiderstandsbestimmung der Anode	67
5.2.3 Bezugselektrodenmessung und Quasi-Halbzellenmessung	72
5.2.4 Qualitätskriterium für Bezugselektrodenmessungen	74
5.3 Einfluss der Zellgeometrie	75
6 Analysemethode für die Anodenspannung	79
6.1 Kennzahlen einer Agglomeratelektrode	79
6.2 Quantifizierung der Leistungsverluste	81
6.3 Sensitivitätsanalyse	83
7 Zusammenfassung und Ausblick	87
8 Anhang	89
8.1 Nomenklatur	89
8.2 Ergänzungen zu Kapitel 4.3	91
8.2.1 Berechnungen zum Wasseraustrag	91
8.2.2 Berechnungen zur relativen Feuchte im Kathodenraum	92
8.3 Ergänzungen zu Kapitel 4.4	93

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Das grundlegende Prinzip von Galvanischen Elementen ist, eine chemische Reaktion in räumlich getrennten Teilschritten an zwei Elektroden ablaufen und die, bei der Reaktion ausgetauschten, Elektronen über einen äußeren Leiterkreis fließen zu lassen. Bei der stromliefernden Reaktion wird chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt.

Eine Brennstoffzelle ist ein Galvanisches Element, bei dem die für die Reaktion benötigten Reduktions- und Oxidationsmittel kontinuierlich zugefügt werden. Brennstoffzellen unterscheiden sich voneinander durch die verwendeten Oxidations- und Reduktionsmittel, die Elektrolyte, das Elektrodenmaterial und die Betriebstemperatur. Je nach Betriebstemperatur spricht man von Nieder- oder Hochtemperaturbrennstoffzellen. Im Hochtemperaturbereich zwischen 500 und 1100 °C wird als Oxidationsmittel Sauerstoff und als Reduktionsmittel reaktionsfähige Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methan, verwendet. Als Elektrodenmaterial kommt oft Nickel und als Elektrolyt keramische ionenleitfähige Feststoffe (Oxidkeramische-Brennstoffzelle, SOFC) oder Salzschnmelzen (Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle, MCFC) zum Einsatz.

Bei Niedertemperaturbrennstoffzellen dient ebenfalls Sauerstoff als Oxidationsmittel, als Reduktionsmittel werden reaktive Substanzen, wie Wasserstoff oder niedere Alkohole, benötigt. Das Elektrodenmaterial besteht aus Edelmetallen, wie Platin, und als Elektrolyt werden Basen, wie Kaliumhydroxidlösung, oder Säuren, wie Schwefelsäure, eingesetzt. Auch Kationenaustauschermembranen, die für die Chlor-Alkali-Elektrolyse entwickelt wurden, können als Elektrolyt in Niedertemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden und ermöglichen den Bau von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC). Diese können mit Wasserstoff oder, wie in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), auch mit Methanol als Reduktionsmittel betrieben werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der DMFC, die eine deutlich geringere Leistungsdichte als die mit Wasserstoff betriebene PEFC hat, ihr wesentlicher Vorteil liegt aber in der leichteren Handhabung des flüssigen Methanols und der höheren Energiedichte. Methanol hat ca. 50% der Energiedichte von Benzin [1] und ein Vertrieb über modifizierte Zapfsäulen wäre denkbar.

Die DMFC eignet sich unter anderem für Anwendungen mit einer Leistungsaufnahme in der Größenordnung von einem Watt. Entsprechende Systeme lassen sich sehr einfach bauen und durch Kombination mit Akkumulatoren kann die Betriebsdauer von Kleingeräten im Vergleich zum reinen Akkumulatorbetrieb deutlich gesteigert werden [2]. Mittlerweile sind erste DMFC-Systeme in der 50 Watt Leistungsklasse kommerziell erhältlich [3] und Prototypen im Kilowattbereich wurden entwickelt [4].

Bei den derzeitigen Forschungsarbeiten steht die Senkung der Herstellungskosten von DMFC-Systemen im Vordergrund. Da der größte Kostenanteil dem Platinkatalysator zukommt, ist die Erhöhung der spezifischen Leistungsdichte bei verringerter Platinbelegung das Ziel [5]. Die Arbeitsansätze konzentrieren sich zum einen auf den Einsatz neuer Materialien, wie Katalysatoren [6,7,8], kohlenstoffbasierenden Nanostrukturen [9,10,11] und neuen Membranmaterialien [12,13,14], für die Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Zum anderen sollen physikalisch-chemische Leistungsverluste in der MEA reduziert werden.

Vereinfacht dargestellt besteht eine MEA aus Diffusionsschichten, Katalysatorschichten und einer Polymerelektrolytmembran. Die physikalisch-chemischen Prozesse in den einzelnen Komponenten werden durch mathematische Modelle beschrieben, die die Zusammenhänge dieser Prozesse in der MEA verständlich machen sollen [15,16,17,18]. In diesen Modellen erscheinen die physikalischen Parameter der MEA nicht mehr isoliert, sondern als Kennzahlen des Systems. Diese Kennzahlen und einige charakteristische Größen können im Experiment ermittelt und daraus die Leistungsverlustbeiträge der einzelnen Prozesse berechnet werden. Es ist jedoch häufig nicht möglich, aus diesen Kennzahlen die physikalischen Größen der MEA-Komponenten eindeutig zu bestimmen, da es mehr unbekannte Größen als Kennzahlen gibt. Je größer die Anzahl der Komponenten in einer MEA ist, desto größer ist auch die Zahl der Prozesskopplungen und desto weniger Größen können anhand der Messungen eindeutig bestimmt werden.

Es ist daher ein Hauptanliegen dieser Arbeit, möglichst viele physikalisch-chemische Prozesse im Experiment zu entkoppeln, die nicht entkoppelbaren Prozesse messtechnisch voneinander zu trennen und möglichst viele Messmethoden für relevante Elektrodeneigenschaften zu finden, um die physikalischen Größen der MEA-Komponenten bestimmen zu können.

Durch den Verzicht von Diffusionsschichten können in dieser Arbeit die Prozesse in den Katalysatorschichten isoliert von den Transportprozessen in den Diffusionsschichten untersucht werden. Dazu wird ein Verfahren entwickelt, mit dem katalysatorbeschichtete Membranen hergestellt und ohne Diffusionsschichten elektrochemisch untersucht werden können.

Die Anoden- und Kathodenreaktion in einer Brennstoffzelle können nicht physikalisch entkoppelt werden, ohne die Gesamtreaktion in der Zelle und damit das zu untersuchende System zu verändern. Durch den Einsatz von Bezugselektroden können die Katalysatorschichten selektiv untersucht und damit entsprechende Modelle mit wenigen physikalischen Parametern verwendet werden. Für die elektrodenselektive Untersuchung der katalysatorbeschichteten Membranen müssen spezielle Testzellen entwickelt werden.

Die Verwendung der Bezugselektrode in der DMFC erfordert die Kenntnis der Anodenimpedanz, die mit den bekannten Modellen bislang nur unzureichend beschrieben werden kann. Die Modelle sollen daher weiterentwickelt werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Wasseraustrag eine wichtige Elektrodeneigenschaft der Kathode ist. Um diesen kontinuierlich messen zu können, wird ein neues Verfahren entwickelt.

Am Beispiel der Anode wird am Ende der Arbeit eine Methode vorgestellt, mit der die Leistungsverlustbeiträge einzelner Prozesse in der Katalysatorschicht quantifiziert werden können. Des Weiteren werden durch eine Sensitivitätsanalyse die, in Bezug auf die Leistungsverluste, einflussreichsten Größen identifiziert.

2 Grundlagen

Neben den elektrochemischen Grundlagen zu den Elektrodenprozessen wird im folgenden Kapitel das Funktionsprinzip der DMFC vorgestellt. Weiterhin wird gezeigt, wie durch das Zusammenspiel der physikalisch-chemischen Prozesse die Eigenschaften poröser Elektroden durch charakteristische Größen bestimmt werden. Das Kapitel wird durch eine Zusammenstellung der verwendeten elektrochemischen Untersuchungsmethoden abgeschlossen.

2.1 Elektrochemische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden allgemeine thermodynamische und kinetische Aspekte von Elektrodenprozessen erläutert und wichtige Zusammenhänge für die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden zusammengefasst.

2.1.1 Thermodynamik und Kinetik

Im Folgenden bezeichnet S_{ox} den oxidierten und S_{red} den reduzierten Zustand einer Substanz S . In Abbildung 2-1 wird eine Platinelektrode dargestellt, die in Kontakt mit einem Elektrolyten und einer Substanz S_{red} , zum Beispiel mit Wasserstoff (H_2), steht. Befinden sich die energiereichsten Elektronen der Substanz S_{red} in einem Atom- oder Molekülorbital, das energetisch über dem Fermi-Niveau des Elektrodenmaterials liegt, dann fließen die Elektronen von der Substanz S_{red} in die Elektrode, S_{red} wird dabei oxidiert ($S_{\text{red}} \rightarrow S_{\text{ox}}$). Bei diesem Prozess sinkt das Energieniveau der Elektronen in der Substanz S_{ox} und steigt in der Elektrode bis sich die elektrochemischen Potentiale der Elektronen μ_{Elektron} im Gleichgewicht befinden. S_{ox} lagert sich hierbei an die Oberfläche der Elektrode an und bildet zusammen mit den abgegebenen Elektronen im Metall eine elektrochemische Doppelschicht [19].

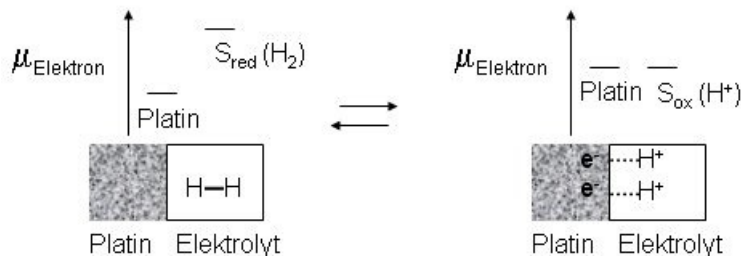


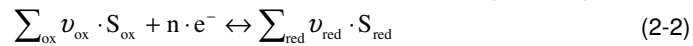
Abbildung 2-1 : Elektrodenreaktion an einer Platinelektrode am Beispiel des Wasserstoffs. Der obere Teil der Skizze stellt die elektrochemischen Potentiale der beteiligten Elektronen vor und nach dem Übergang dar. Im unteren Teil ist die Phasengrenze zwischen Elektrode (Platin) und Elektrolyt, in dem sich der Wasserstoff bzw. die Protonen befinden, dargestellt.

Liegt vor der Reaktion das energieärmste unbesetzte Atom- oder Molekülorbital unter dem Fermi-Niveau der Elektrode, dann läuft der Prozess genau umgekehrt ab: S_{ox} wird reduziert ($S_{\text{ox}} \rightarrow S_{\text{red}}$). Im elektrochemischen Gleichgewicht gehen ebenso viele Elektronen vom Metall zur Substanz S_{ox} (Oxidation) wie Elektronen von der Substanz S_{red} in das Metall über (Reduktion).

Die Gleichgewichtsstromdichte dieser Redoxreaktion wird als Austauschstromdichte j_0 und das elektrische Potential der Elektrode als Redoxpotential bezeichnet. Ist nur eine Substanz an der Reaktion beteiligt, dann kann der Redoxprozess an einer Elektrode wie folgt beschrieben werden:



Sind mehrere Substanzen S_i mit den stöchiometrischen Faktoren v_i beteiligt, dann gilt:



Die sogenannte Galvanispannung $\Delta\Phi_0$ beschreibt die Gleichgewichtsdifferenz zwischen Elektroden- und Elektrolytpotential. Sie lässt sich durch die Nernst'sche Gleichung berechnen [20].

$$\Delta\Phi_0 = \Delta\Phi_{00} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\prod_{ox} a_{ox}^{v_{ox}}}{\prod_{red} a_{red}^{v_{red}}} \right) \quad (2-3)$$

F symbolisiert die Faraday-Konstante, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante.

Der $\Delta\Phi_{00}$ -Term beschreibt das elektrische Potential unter Standardbedingungen, d.h. $T=298\text{ K}$, $a_{red,ox}=1$. Bei Abweichungen von diesen Bedingungen liefern die chemischen Aktivitäten ($a_{red,ox}$) der Substanzen zusätzliche Potentialbeiträge.

Die Galvani- oder Gleichgewichtsspannung an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt ändert sich, wenn ein Elektronenstrom fließt und somit ein ständiger Stoffumsatz erfolgt. Die Substanz S_{ox} wird produziert und muss abtransportiert werden und gleichzeitig muss S_{red} ständig antransportiert und an der Elektrodenoberfläche oxidiert werden. Die hierbei auftretenden physikalisch-chemischen Prozesse verbrauchen Energie, die von der elektrochemischen Reaktion erbracht werden muss und in Form von Spannungsverlusten, den sogenannten Überspannungen η , auftreten.

So entsteht zum Beispiel beim Abbau der Substanz S_{red} ein Gradient in der Konzentration von S_{red} und S_{ox} im Elektrolyten, der zu einer räumlichen Veränderung der chemischen Potentiale führt. Dieser Gradient führt dann zur Ausbildung von Diffusionsströmen der Substanzen S_{red} und S_{ox} . Die damit verbundene Überspannung wird als *Diffusionsüberspannung* η_{Diff} bezeichnet.

Wenn Moleküle auf der Oberfläche der Elektrode adsorbiert werden, müssen diese für den Ladungsdurchtritt umgelagert werden und Zwischenprodukte bilden, bevor sie oxidiert oder reduziert werden können. Diese Zwischenschritte erfordern ebenfalls Energie und führen zur sogenannten *Reaktionsüberspannung* η_R .

Befinden sich die Elektronen dann in einem Zustand, von dem aus sie über einen sogenannten aktivierten Komplex direkt in die Elektrode übergehen können, dann wird die damit verbundene Potentialdifferenz als *Durchtrittsüberspannung* η_D bezeichnet. Nachfolgende Skizze verdeutlicht diese Prozesse für den Fall des Wasserstoffumsatzes an einer Elektrode.

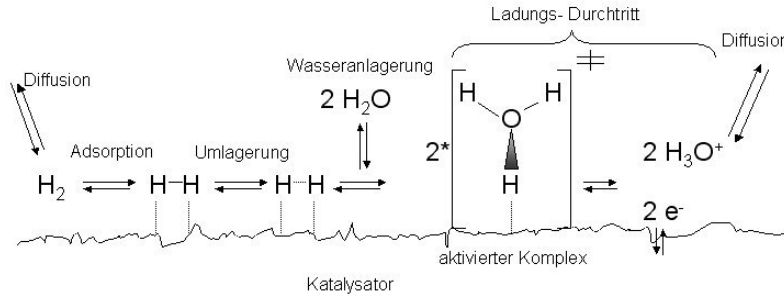


Abbildung 2-2 : Vereinfachte Darstellung der energieverbrauchenden Prozesskette für den Fall der Wasserstoffoxidation. Jeder Prozess ist mit der Ausbildung einer Überspannung verbunden: Diffusionsüberspannung, Reaktionsüberspannung (Adsorption, Umlagerung und Wasseranlagerung) und Durchtrittsüberspannung.

Für die Beschreibung einer solchen Prozesskette ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entscheidend. Ist dieser bekannt, dann kann eine Relation zwischen der elektrischen Nettostromdichte j und der dabei auftretenden Überspannung η berechnet werden.

Ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Reaktion der simultane Ladungsdurchtritt von n Elektronen durch die Phasengrenze, dann ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der Nettostromdichte und der Durchtrittsüberspannung η_D die sogenannte „Butler-Volmer-Gleichung“, siehe [21].

$$j_D = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) \right) \quad (2-4)$$

In dieser Gleichung beschreibt j_0 die Austauschstromdichte und α den Durchtrittsfaktor. Gilt für die Überspannung $\eta_D \gg RT/nF$, dann ist der zweite Teil der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigbar und folgende Näherung gültig:

$$j_D = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) \quad (2-5)$$

Die Kinetik der Reaktion wird in diesem Fall als Tafel-Kinetik bezeichnet.

Die logarithmierte Form von Gleichung (2-5) wird „Tafel-Gleichung“ und der Parameter b' die „Tafel-Steigung“ genannt.

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot 2,3 \cdot \log(j_0) + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot 2,3 \cdot \log(|j_D|) = a + b' \cdot \log(|j_D|) \quad (2-6)$$

In dieser Arbeit wird an Stelle von b' der Parameter $b = b'/2,3$ verwendet und als Tafel-Parameter bezeichnet.

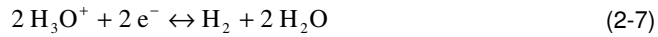
Für die verwendeten Elektroden wurde nachfolgend jeweils das elektrochemische Gleichgewicht der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion, die entsprechende Nernst'sche Gleichung und der Zusammenhang zwischen j_D und η_D vorgestellt.

2.1.2 Verwendete Elektroden

In einer DMFC werden eine Methanolelektrode als Anode und eine Sauerstoffelektrode als Kathode verwendet (Kapitel 2.2). Diese beiden Elektroden werden nachfolgend genauer beschrieben. Die Wasserstoffelektrode wird in dieser Arbeit als sogenannte Bezugselektrode eingesetzt (Kapitel 3.1), sie wird daher ebenfalls an dieser Stelle diskutiert. Ausführlicher werden die jeweiligen Elektrodeneigenschaften in [20] für H_2 , in [16] für Methanol und in [22] für O_2 diskutiert.

Die Wasserstoffelektrode

Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt bei der Wasserstoffelektrode ist der Ladungsdurchtritt. Die einzelnen Prozesse (Abbildung 2-2) werden daher zur folgenden Gleichgewichtsreaktion zusammengefasst.



Für die Nernst'sche Gleichung ergibt sich nach Gleichung (2-3)

$$\Delta\Phi_0^{Pt/H_2, H_{aq}^+} = \Delta\Phi_{00}^{Pt/H_2, H_{aq}^+} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a(H_3O^+)^2}{a(H_2) \cdot a(H_2O)^2} \right) \quad (2-8)$$

Die Wasserstoffelektrode wird unter Standardbedingungen, d.h. $T = 298 \text{ K}$, $a(H_3O^+) = a(H_2) = 1$ und $a(H_2O) = 1$, im Allgemeinen als Bezugselektrode verwendet. Sie erhält definitionsgemäß den Potentialwert null und wird als NHE (Normal Hydrogen Electrode) bezeichnet. Elektrodenpotentiale, die gegen eine NHE gemessen werden, erhalten die Kennzeichnung „(vs.NHE)“.

Die Protonen- und Wasseraktivitäten können in einer Brennstoffzelle nicht einfach gleich eins gesetzt werden, da die Wasseraktivität in Polymerelektrolytmembranen Schwankungen unterworfen und von der Betriebsführung der Brennstoffzelle abhängig ist. Verhalten sich die beteiligten Gase thermodynamisch ideal, dann ergibt sich nach dem Henry'schen Gesetz die Aktivität aus dem jeweiligen Stoffmengenanteil der Substanz [20].

Der Zusammenhang zwischen j_D und η_D wird für den Ladungsdurchtritt durch die Butler-Volmer-Gleichung wiedergegeben.

$$j_D = j_0(Pt/H_2, H_{aq}^+) \cdot \left(\exp \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T} \right) \right) \quad (2-9)$$

Der Durchtrittsfaktor der Wasserstoffreaktion beträgt $\alpha = 0,5$ [20], sodass Gleichung (2-9) nach einer Taylor-Reihenentwicklung wie folgt dargestellt werden kann:

$$\frac{j_D}{j_0(Pt/H_2, H_{aq}^+)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\eta_D^n}{n! \cdot b^n} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \eta_D^n}{n! \cdot b^n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2 \cdot \eta_D^{2n+1}}{(2 \cdot n + 1)! \cdot b^{2n+1}} \quad ; b = \frac{0,5 \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \quad (2-10)$$

Sind die Überspannungen η_D klein, d.h. $\eta_D/b \ll 1$, dann können die höheren Terme vernachlässigt und die Gleichung (2-10) linearisiert werden. In Näherung gilt dann:

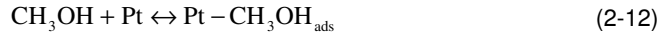
$$j_D = \frac{j_0(Pt/H_2, H_{aq}^+) \cdot 2}{b} \cdot \eta \quad (2-11)$$

Für die Wasserstoffelektrode gilt somit bei kleinen Überspannungen eine Ohm'sche Beziehung zwischen Überspannung η_D und Durchtrittsström j_D . Die Austauschstromdichte $j_0(Pt/H_2, H_{aq}^+)$ beträgt bei 298 K und einem pH-Wert von null an Platin ca. $0,1 \text{ mA/cm}^2$ [20].

Die Methanolelektrode

Die wichtigsten Prozesse bei der Methanoloxidation sind folgende Reaktionsschritte [16]:

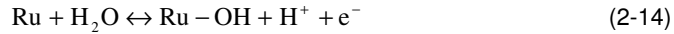
Das Methanol wird aus der Lösung zum Katalysator transportiert und dort adsorbiert.



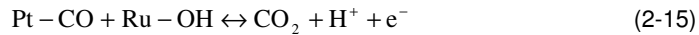
Adsorbiertes Methanol an der Platinoberfläche wird sukzessiv unter Bildung von adsorbiertem Wasserstoff H_{ads} , der schnell zu Protonen oxidiert wird, sowie adsorbiertem Kohlenmonoxid CO_{ads} dehydrogeniert.



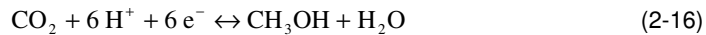
Das adsorbierte CO_{ads} kann nur durch sauerstoffhaltige Adsorbate auf der Platinoberfläche, die als „aktiviertes Wasser“ bezeichnet werden, weiter oxidiert werden. Da Platin diese Adsorbate erst ab 700 mV (vs. NHE) bildet [23], wird der Elektrode Ruthenium als Kokatalysator zugefügt. Ruthenium ist leichter oxidierbar als Platin und liefert bereits bei 200 mV mit Wasser die benötigten Adsorbate [24].



Die katalysierende Wirkung des Rutheniums bei der Methanoloxidation besteht daher in der Beschleunigung der CO-Oxidation.



Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [16]. Die Gesamtreaktion der Methanoloxidation lautet also:



Die Nernst'sche Gleichung ergibt sich aus Gleichung (2-3).

$$\Delta\Phi_0^{\text{PtRu} / \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_{\text{aq}}^+} = \Delta\Phi_{00}^{\text{PtRu} / \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_{\text{aq}}^+} + \frac{R \cdot T}{6 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a(\text{CO}_2) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)^6}{a(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \right) \quad (2-17)$$

Unter Berücksichtigung der Anlagerungsreaktion (Gleichung (2-12)) ergibt sich für die Stromdichte j_D und der Überspannung η_D folgende Relation [16]:

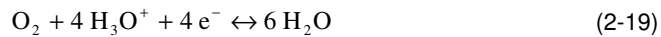
$$j_D = \frac{j_0(\text{Pt} / \text{Ru}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_{\text{aq}}^+) \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha_2) \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right)}{1 + \frac{j_0(\text{Pt} / \text{Ru}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_{\text{aq}}^+)}{j_{\text{lim}}} \exp\left(\frac{(1-\alpha_2) \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right)}, \quad \eta_D \gg \frac{R \cdot T}{(1-\alpha_2) \cdot F} \quad (2-18)$$

Die Grenzstromdichte j_{lim} ergibt sich aus den Bedingungen für den Methanoltransport und der Methanoladsorption an der Elektrode, während α_2 den Durchtrittsfaktor zur Reaktion in Gleichung (2-15) darstellt.

Bisher konnten für die Oxidation von Methanol an einem Platin-Ruthenium-Katalysator in der Literatur keine Werte für den Durchtrittsfaktor oder die Austauschstromdichte gefunden werden.

Die Sauerstoffelektrode

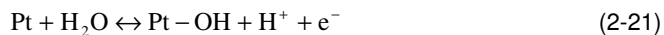
Die Sauerstoffreduktion in sauren Elektrolyten an Platin bei Potentialen über 300 mV (vs. NHE) erfolgt nach dem sogenannten Vierelektronenmechanismus [20].



Für die Nernst'sche Gleichung ergibt sich nach Gleichung (2-3):

$$\Delta\Phi_0^{\text{Pt}/\text{O}_2, \text{H}_{\text{aq}}^+} = \Delta\Phi_{00}^{\text{Pt}/\text{O}_2, \text{H}_{\text{aq}}^+} + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a(\text{O}_2) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)^4}{a(\text{H}_2\text{O})^6} \right) \quad (2-20)$$

Bei Potentialen über 700 mV (vs. NHE) beginnen Platinoberflächen bei Anwesenheit von Wasser Oberflächenhydroxide zu bilden [23].



Da die oxidierte Oberfläche nicht mehr für die Sauerstoffreduktion (2-19) zur Verfügung steht, sinkt die katalytische Aktivität mit weiter steigendem Potential. Für den Zusammenhang zwischen Stromdichte j_D und Überspannung η_D gilt:

$$j_D = j_0(\text{Pt}/\text{O}_2, \text{H}_{\text{aq}}^+) \cdot \exp \left(\frac{\alpha(\text{O}_2, \text{red}) \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T} \right) \quad (2-22)$$

Die Austauschstromdichte $j_0(\text{Pt}/\text{O}_2, \text{H}_{\text{aq}}^+)$ an Platin bei 298 K und einem pH-Wert von null beträgt $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [20].

2.2 Funktionsprinzip der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

In Abbildung 2-3 ist der schematische Aufbau einer flüssig betriebenen DMFC dargestellt.

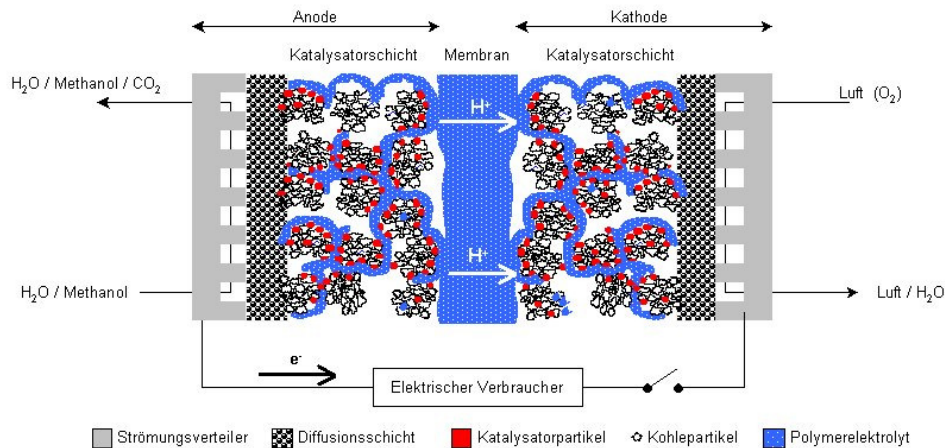
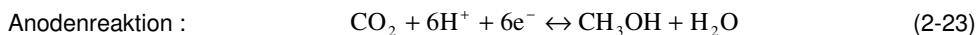


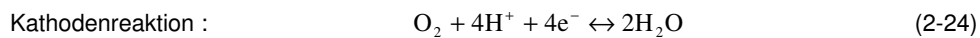
Abbildung 2-3 : Schematischer Aufbau einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Eine wässrige Methanollösung wird auf der Anodenseite in die Brennstoffzelle eingepumpt und durch einen Strömungsverteiler gleichmäßig über die Diffusionsschicht verteilt. Durch diese offenporige Schicht diffundiert die Methanollösung zur Katalysatorschicht, an der sich das folgende elektrochemische Gleichgewicht einstellt.



Die freigesetzten Elektronen werden von den metallischen Katalysatorpartikeln und die Protonen von dem protonisch leitenden Polymerelektrolyt aufgenommen. Gleichzeitig ermöglichen offene Poren in der Diffusionsschicht den Antransport des Methanols und Wassers und den Abtransport des Kohlendioxids. Für die Reaktion ist also die Koexistenz von vier Phasen in einer Zone erforderlich: eine elektronenleitende und katalytisch aktive Phase, eine protonenleitende Phase, eine Flüssig- und eine Gasphase. Eine solche Zone wird als Vierphasenzone bezeichnet.

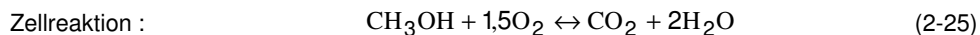
Auf der Kathodenseite wird Luft in die Zelle eingeleitet und über einen Gasverteiler gleichmäßig verteilt. Die Luft diffundiert durch das offenporige System der Diffusionsschicht bis zur Katalysatorschicht. Der Sauerstoff lagert sich an die Katalysatoroberfläche an und bildet mit den Elektronen aus dem Katalysator, den Protonen aus dem Polymerelektrolyt und Wasser folgendes elektrochemisches Gleichgewicht:



An der Anode und der Kathode bildet sich jeweils ein unterschiedliches elektrisches Potential aus und zwischen diesen Elektroden kann die sogenannte Ruheklemmspannung gemessen werden.

Werden die Elektroden in Abbildung 2-3 durch den äußeren Leiterkreis verbunden, dann bewirkt das positivere Potential der Kathode, dass die Elektronen von der Anode über den elektrischen Verbraucher zur Kathode fließen und dort mit dem Sauerstoff und den über die Membran geflossenen Protonen zu Wasser reagieren.

Für die Gesamtreaktion ergibt sich:



Damit die Reaktionen in der dargestellten Weise ablaufen können, müssen die einzelnen Komponenten der DMFC folgende physikalische Eigenschaften aufweisen:

Diffusionsschichten

In den Diffusionsschichten werden für den Gastransport offene, hydrophobe Poren und für die Elektronenleitung eine möglichst große elektrische Leitfähigkeit benötigt. Auf der Anodenseite müssen zudem noch hydrophile Kanäle für den Methanol- und Wassertransport vorhanden sein.

Hergestellt werden die Diffusionsschichten durch die Auftragung einer viskosen Kohledispersion auf ein Kohlegewebe oder Kohlepapier. Damit bei diesem Verfahren hydrophobe Kanäle für den Gastransport entstehen, wird Polytetrafluorethylen(PTFE)-Dispersionen hinzugefügt und auch das Kohlegewebe mit PTFE beschichtet. Der Verbund aus Kohleträger und Kohleschicht wird als Gasdiffusionsschicht (Gas Diffusion Layer, GDL) bezeichnet.

Katalysatorschichten

Damit sich die benötigten Vierphasenzonen in den Katalysatorschichten ausbilden können, müssen diese elektrisch sowie protonisch leitfähig sein. Auf der Anodenseite werden neben offenen, hydrophoben Poren für den Gastransport auch offene, hydrophile Poren für den Flüssigkeitstransport benötigt. Die Kathode sollte keine hydrophilen Poren enthalten, da sich diese ansonsten mit Wasser zusetzen und den Antransport von Sauerstoff verhindern.

Um einen kontinuierlichen elektrischen Strom über einen Verbraucher fließen zu lassen, müssen die Elektroden permanent mit Methanol und Sauerstoff versorgt werden. Die

Stoffmenge dn_i an Sauerstoff und Methanol, die pro Zeiteinheit dt den Elektroden zugeführt werden muss, ergibt sich aus dem Faraday'schen Gesetz:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{j \cdot A_z}{n_i \cdot F} \quad (2-26)$$

Hierbei bezeichnet j die elektrische Stromdichte, A_z die Zellfläche, n_i die Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen ($n_{\text{Methanol}} = 6$, $n_{\text{Sauerstoff}} = 4$). Das Verhältnis aus zugeführter und benötigter Stoffmenge wird mit dem Lambda-Parameter λ_i angegeben.

Auf der Anodenseite der DMFC wird ein Platin-Ruthenium-Katalysator für die Methanoloxidation und auf der Kathodenseite ein Platinkatalysator für die Sauerstoffreduktion eingesetzt. Für die Herstellung von Katalysatorschichten wird eine Katalysatordispersion mit einer Nafion®-Dispersion vermischt, und diese Mischung anschließend entweder auf eine GDL oder auf die verwendete Membran aufgetragen. Im ersten Fall entsteht eine Gas-Diffusions-Elektrode (Gas Diffusion Electrode, GDE), im zweiten Fall eine katalysatorbeschichtete Membran (Catalyst-Coated Membrane, CCM).

Elektrolytmembran

Die Polymerelektrolytmembran (PEM) hat die Aufgabe, den Gas- und Flüssigkeitstransport zwischen Anodenraum und Kathodenraum zu unterbinden und nur Protonen passieren zu lassen. Die derzeit überwiegend verwendeten Membranen bestehen aus einem perfluorierten Polymergerüst mit sulfonierten Seitenketten. Wenn die Membran mit der wässrigen Methanollösung in Kontakt kommt, nimmt diese Wasser auf und die Sulfonsäuregruppen dissoziieren zu Hydronium-Ionen und Sulfonsäureanionen. Je stärker die Ionen hydratisieren, desto schwächer werden die Wechselwirkungen zwischen ihnen und desto mehr Wasser nimmt die Membran auf, die Membran quillt. Hierdurch steigt die Beweglichkeit der Protonen und damit die Membranleitfähigkeit σ_p . Bewegen sich nun diese hydratisierten Protonen zur Kathode, dann geben sie nach ihrer Reaktion mit dem Sauerstoff das Hydratwasser wieder an die Umgebung ab. Dieser Wassertransport wird als Elektroosmotischer Transport oder „drag“ bezeichnet.

Da ein Methanolkemkül von seinem Aufbau her dem Wasser sehr ähnlich ist, wird auch Methanol in die Membran eingelagert und zur Kathode transportiert. Dort reagiert es mit dem Sauerstoff und wird abgebaut, sodass ein Gradient in der Methanolkonzentration über die Membran entsteht. Dieser Gradient führt zu einem permanenten Methanolfluss, der als Methanolpermeation bezeichnet wird.

2.3 Eigenschaften poröser Elektroden

Die beschriebenen Eigenschaften der verwendeten Elektroden (Kapitel 2.1.2) sind für die Betrachtungen an einzelnen Phasengrenzen gültig. Nachfolgend wird erläutert, wie sich die Beschreibung der Prozesse an einer Phasengrenze auf eine ausgedehnte, dreidimensionale Elektrode mit sehr vielen einzelnen Reaktionszonen übertragen lässt. Hierfür wird das Agglomeratmodell für poröse Elektroden vorgestellt. Eine ausführliche Ableitung der Gleichungen findet sich in [25] und [26].

2.3.1 Das Agglomeratmodell

Das Agglomerat-Modell für poröse Elektroden basiert auf folgenden Annahmen:

1. Die physikalischen Eigenschaften der Elektroden sind zeitlich konstant.
2. Die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten hat ein Ohm'sches Verhalten.
3. Die physikalischen Größen ändern sich nur entlang der Flächennormalen, d.h. die physikalischen Eigenschaften der Elektrode über die Fläche sind konstant.
4. Alle Katalysator-Partikel haben einen Kontakt zum Elektrolyten und dem Gasraum.

Unter der weiteren Annahme, dass die Konzentration der Edukte an den Elektroden konstant sind, können zudem Transporteffekte vernachlässigt werden.

Eine poröse Elektrode hat sehr viele räumlich verteilte Reaktionszentren und Elektrolytbereiche. Die Überspannung zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt an einer lokalen Reaktionszone am Ort z wird mit $\eta(z)$ bezeichnet.

$$\eta(z) = \Phi_{\text{Elektrode}}(z) - \Phi_{\text{Elektrolyt}}(z) \quad (2-27)$$

Da die elektrische Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen größer ist als die protonische Leitfähigkeit (Kapitel 4.6), kann der Gradient von $\eta(z)$ mit dem Gradienten in der protonischen Phase genähert werden. $\eta(z)$ beschreibt daher in folgenden Gleichungen das protonische Potential im Elektrolyten.

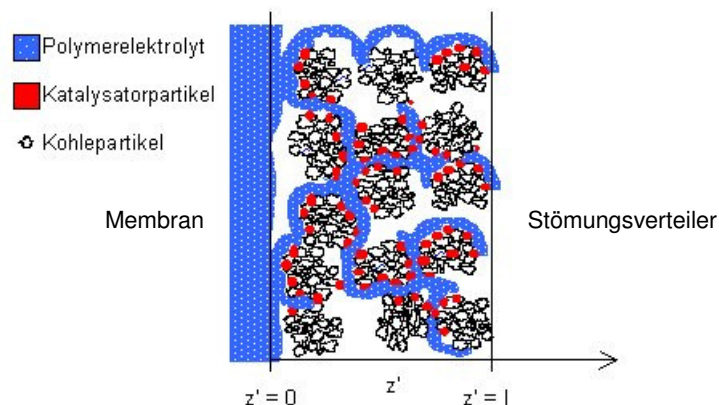


Abbildung 2-4: Aufbau einer idealisierten, porösen Elektrode. Für die nachfolgenden Betrachtungen wurde der Bezugspunkt zwischen die Katalysatorschicht und die Membran gelegt. Die Koordinate z' wurde normiert $z=z'/l$.

In Anlehnung an Abbildung 2-4 lautet das Ohm'sche Gesetz für den Protonentransport durch den Elektrolyt:

$$\frac{\partial \eta(z)}{\partial z} = -l \cdot \frac{j(z)}{\kappa_p} \quad (2-28)$$

l ist die Dicke der Katalysatorschicht, während κ_p die spezifische Leitfähigkeit des Protonenleiters beschreibt.

Zwischen zwei Punkten am Ort z und $z+dz$ wird die Änderung der protonischen Stromdichte gerade durch die Reaktionsrate $Q(z)$ in Zusammenhang mit der effektiven Vierphasenfläche S_o beschrieben. Dieser Zusammenhang führt dann zu Gleichung (2-29).

$$\frac{\partial j(z)}{\partial z} = -S_0 \cdot Q(z) \quad (2-29)$$

Eine erste Anwendung findet das Agglomeratmodell bei einem Vergleich zwischen lokaler und globaler Stromdichte im nächsten Abschnitt.

2.3.2 Lokale und globale Elektrodenbetrachtung

Nachfolgend wird eine wasserstoffentwickelnde, poröse Kathode als Beispiel betrachtet. η_g und j_g bezeichnen jeweils die messbaren globalen Größen.

Der Zusammenhang zwischen der Überspannung η und der Stromdichte j lautet für die Wasserstoffreaktion an einer Phasengrenze (Gleichung (2-11)):

$$\text{lokal} \quad j_{el} = j_0 \cdot \frac{2}{b} \cdot \eta \quad ; \quad \frac{\eta}{b} \ll 1 \quad (2-30)$$

Die elektrische Stromdichte j_{el} entspricht der protonischen Stromdichte j_P und diese der Reaktionsrate Q . Dieser Zusammenhang gilt für die Betrachtung an einer Phasengrenzfläche, also der lokalen Betrachtung.

Wird in die Gleichung (2-30) für die Reaktionsrate $Q(z) = j$ in Gleichung (2-29) eingesetzt und das Differentialgleichungssystem bestehend aus Gleichung (2-28) und (2-29) gelöst, dann ergibt sich für den Zusammenhang der Überspannung η_g und der Stromdichte j_g [25]:

$$\text{global} \quad j_g = \sqrt{\frac{j_0 \cdot S_0 \cdot \kappa_P}{b}} \cdot \tanh\left(\frac{l}{l_c}\right) \cdot \eta_g \quad ; \quad l_c = \sqrt{\frac{\kappa_P \cdot b}{j_0 \cdot S_0}} \quad (2-31)$$

Ein Vergleich von Gleichung (2-30) und Gleichung (2-31) zeigt, dass bei globaler Betrachtung zusätzliche Strukturparameter der Elektrode, wie Schichtdicke l , spezifische protonische Leitfähigkeit κ_P und effektive Vierphasenfläche S_0 in die Relation zwischen η_g und j_g eingehen.

Die Lösung des Differentialgleichungssystems liefert weiterhin eine Funktion für die Ortsabhängigkeit der Stromdichte [25]

$$j(z) = \frac{\sinh\left(\frac{l}{l_c} \cdot (1-z)\right)}{\sinh\left(\frac{l}{l_c}\right)} \cdot j_g \quad (2-32)$$

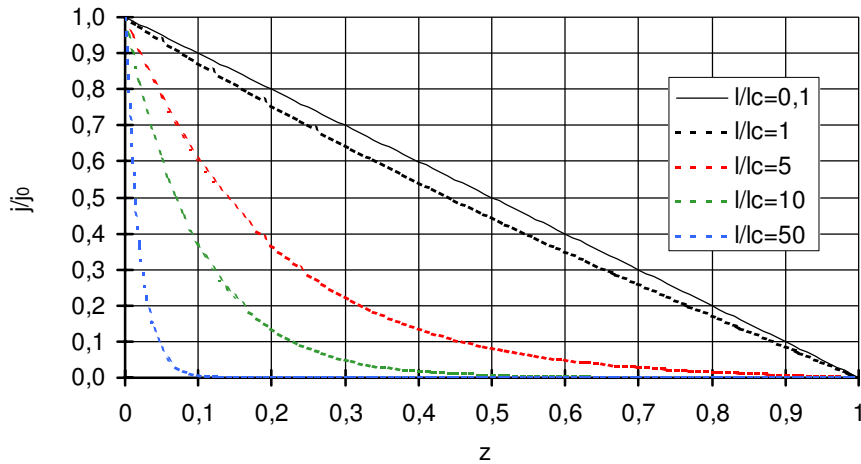


Abbildung 2-5 : Einfluss des Parameterwertes l/l_c auf die Stromdichteverteilung innerhalb der Elektrode.

Die graphische Darstellung von $j(z)/j_0$ für unterschiedliche Parameterwerte l/l_c (Abbildung 2-5) zeigt deutlich, dass sich die Stromdichte innerhalb der Katalysatorschicht für große Werte von l/l_c in dem Bereich vor der Membran erhöht. Gleichzeitig verringert sich die Stromdichte in den Bereichen vor dem Strömungsverteiler (Abbildung 2-4). Die höheren Stromdichten erzeugen große Überspannungen und damit größere Leistungsverluste als bei kleineren Werten für l/l_c . Der Katalysator wird in diesem Fall in der Nähe des Strömungsverteilers kaum genutzt und führt zu einem ineffizienten Betrieb der Elektrode.

2.4 Untersuchungsmethoden

Das Ziel der experimentellen Untersuchung ist die Bestimmung von charakteristischen Größen der CCM-Komponenten, wie zum Beispiel die Größe l/l_c für die Katalysatorschicht (Kapitel 2.3.2). Diese können über die Korrelation der Elektrodenpotentiale von den Betriebsparametern bestimmt werden, siehe als Beispiel Gleichung (2-31).

Um den Einfluss der zahlreichen Parameter auf die Elektrodenpotentiale (Φ_X , $X \in \{\text{Anode, Kathode}\}$) übersichtlich darzustellen, werden diese in drei Klassen eingeteilt:

- Materialparameter m_i (Katalysatortyp, Nafion®-Lösung, Kohlesorte...)
- Herstellungsparameter h_j (Lösungsmittel, Dispersionsmethode, Presstemperatur...)
- Betriebsparameter b_k (Zelltemperatur, Stromdichte, Lambda-Wert...)

Für die Bestimmung von charakteristischen Größen ist die Darstellung der Parameterabhängigkeit des Potentials $\Phi_X = \Phi_X(m_i, h_j, b_k)$ über das totale Differential $d\Phi_X$ hilfreich.

$$d\Phi_X = \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial \Phi_X}{\partial m_i} \right)_{m_j \neq m_i, h_j, b_k} dm_i + \left(\frac{\partial \Phi_X}{\partial h_j} \right)_{h_j \neq h_j, m_i, b_k} dh_j + \left(\frac{\partial \Phi_X}{\partial b_k} \right)_{b_k \neq b_k, h_j, m_i} db_k \quad (2-33)$$

Sind die Elektroden einzeln messbar, dann gilt zum Beispiel für den in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Fall folgende Relation:

$$\left(\frac{\partial \eta_{\text{Kathode}}}{\partial j} \right) = \left(\frac{\partial \Phi_{\text{Kathode}}}{\partial j} \right) = \left(\sqrt{\frac{j_o \cdot S_0 \cdot \kappa_P}{b}} \cdot \tanh\left(\frac{l}{l_c}\right) \right)^{-1} \quad (2-34)$$

Das allgemeine Ziel der Untersuchungen besteht darin, durch die Variation unterschiedlicher Parameter die Werte von charakteristischen Größen zu bestimmen. Da Gleichung (2-33) eine sehr große Anzahl von Parametern enthält, würde eine vollständige Beschreibung der entsprechenden Methoden weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Die in diesem Abschnitt zusammengestellten Methoden beziehen sich auf die elektronischen Untersuchungsmethoden ($b_k=j$), die standardmäßig in der Brennstoffzellenentwicklung eingesetzt werden. Diese Zusammenstellung ist nicht vollständig, sondern behandelt nur die für diese Arbeit relevanten Methoden.

Elektronische Untersuchungsmethoden

Fließt ein elektrischer Strom durch einen Stromkreis, dann kann zwischen zwei beliebigen Punkten, dem sogenannten Zweipol, eine Potentialdifferenz $U(t)$ und der durch ihn fließende Strom $I(t)$ gemessen werden. Aus der Elektrizitätslehre ist bekannt, dass ein Zweipol durch $U(t)$ und $I(t)$ elektrisch vollständig beschrieben wird. Ist der Zusammenhang zwischen der Spannung U und dem Strom I linear, dann bezeichnet die Impedanz Z den Proportionalitätsfaktor.

$$Z = \frac{U}{I} \quad (2-35)$$

Verhält sich der Zweipol nicht linear, dann wird die differentielle Impedanz Z_{diff} betrachtet.

$$Z_{diff} = \frac{\partial U}{\partial I} \quad (2-36)$$

Je nachdem, welche Rolle die Zeit bei der Untersuchung des Zweipols zukommt, wird zwischen folgenden Untersuchungsmethoden unterschieden:

1. Die Zeit wird nicht betrachtet (stationärer Fall).
 - $U = \text{konstant}$ und $I = \text{konstant}$, gemessen wird die Spannung-Strom-Kennlinie, kurz $U(I)$ -Kennlinie.
2. Nur zum Zeitpunkt t_0 wird der Zustand des Zweipols einmalig verändert.
 - Transientenmethode, gemessen wird die Sprungantwort des Zweipols.
3. Der Zustand des Zweipols wird periodisch verändert.
 - Impedanzspektroskopie, gemessen wird die Frequenzabhängigkeit des Zweipols.

Nachfolgend werden diese drei Untersuchungsmethoden erläutert.

2.4.1 Spannungs-Strom-Kennlinien

Für Untersuchungen an Brennstoffzellen wird nicht der absolute, sondern der flächennormierte Strom, die Stromdichte j , betrachtet. Für die Spannungsmessung an Brennstoffzellen werden häufig die beiden Elektroden als zu untersuchende Pole gewählt und so die Zellimpedanz bestimmt. Ermittelt wird die Zellspannung, die sich bei einem konstanten Stromfluss einstellt. Aus der Variation von j ergibt sich so die Zellspannung als Funktion der Stromdichte. Diese Funktion wird als $U(j)$ -Kennlinie bezeichnet. Weitere Details der Messung werden in Kapitel 4.5.2 behandelt. Abbildung 2-6 zeigt eine typische Kurvenform der $U(j)$ -Kennlinie.

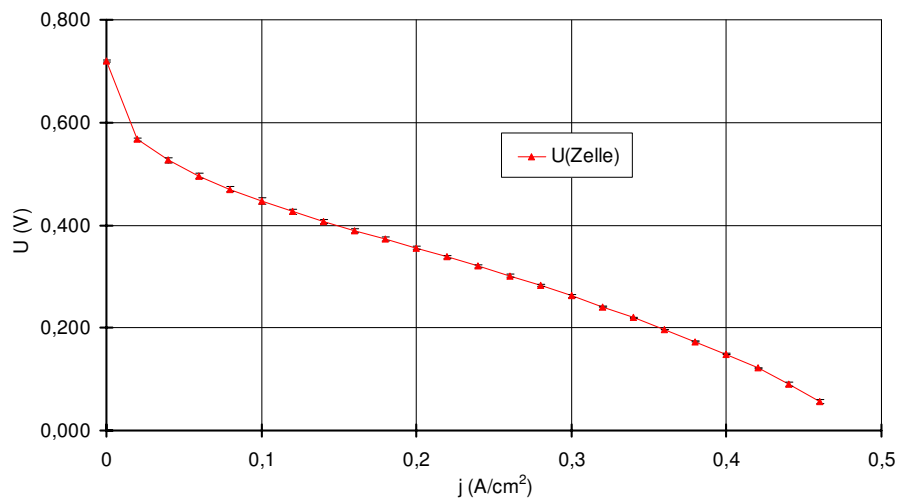


Abbildung 2-6 : Zellspannung einer DMFC als Funktion der Stromdichte. Typisch für den Verlauf ist eine starke Verringerung der Zellspannung bei Erhöhung der Stromdichte von null bis 50 mA/cm². Dieser Bereich wird als kinetisch kontrollierter Bereich bezeichnet. Es folgt ein linearer Spannungsverlauf von 100 bis 300 mA/cm², der bei weiterer Erhöhung der Stromdichte in den durch den Stofftransport kontrollierten Bereich übergeht.

Kann im Experiment sichergestellt werden, dass einer der beiden Elektrodenimpedanzbeiträge vernachlässigbar klein ist, dann kann mit einer Zellspannungsmessung näherungsweise elektrodenselektiv gemessen werden. Solche Messungen werden als Quasi-Halbzellenmessungen bezeichnet.

Quasi-Halbzellenmessung

Ein häufig benutztes Verfahren zur Einzelspannungsuntersuchung der DMFC-Anode ist der Betrieb mit einer wasserstoffproduzierenden Kathode [27,28]. Die Kathode wird mit befeuchtetem Wasserstoff gespült und als Normalwasserstoffelektrode (NHE) angesehen (Kapitel 2.1.2). Da die Methanoxidation mit der kathodischen Wasserstoffentwicklung ein energieverbrauchender Prozess ist, ist hierfür eine Stromquelle erforderlich.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber einer Messmethode mit Bezugselektrode, wie sie in Kapitel 3.1 vorgestellt wird, ist, dass die Messung unabhängig von Elektrodenrandeffekten ist. Der wesentliche Nachteil einer Quasi-Halbzellenmessungen ist, dass diese Methode keine Möglichkeit bietet, die Anode und Kathode im DMFC-Betrieb gleichzeitig zu erfassen. Da die Elektrodenpotentiale nicht nur durch die elektrochemischen Prozesse sondern auch durch Ladungstransport beeinflusst werden, ist die Annahme, dass die wasserstoffproduzierender Kathode keine Überspannungen erzeugt, mit zunehmender Stromdichte immer weniger gerechtfertigt.

Bei der Quasi-Halbzellenmessungen werden die Zellspannung und daher auch der gesamte Spannungsabfall über der Membran gemessen, d.h. die Zellspannung setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, der Anodenspannung und dem Ohm'schen Spannungsabfall über die Membran.

$$U_{Zelle} = U_{Anode} + R_{Membran} \cdot I \quad (2-37)$$

Ist der Ohm'sche Widerstandsanteil R_{Membran} aus einer Abschaltmessung (Kapitel 2.4.2) bekannt, kann die Anodenspannung aus einer Korrektur der Zellspannung nach Gleichung (2-37) berechnet werden. Die Korrektur einer Elektrodenspannung um den Spannungsabfall von einem Vorwiderstand wird als „IR-Korrektur“ bezeichnet.

2.4.2 Transientenmethoden

Wird ein System zu einem Zeitpunkt t_0 durch einen Ein- oder Ausschaltprozess gestört, dann lässt sich eine charakteristische Sprungantwort messen, mit der dann Informationen über den Aufbau des Systems erhalten werden können. Diese Methode wird bei der Analyse von Netzwerken intensiv genutzt [29]. An dieser Stelle soll nur die für die Brennstoffzellenanalyse häufig genutzte „Abschaltmessung“ diskutiert werden.

Fließt ein Strom I durch die Brennstoffzelle, dann erzeugt dieser Strom einen entsprechenden Spannungsabfall U . Dieser Spannungsabfall wird durch unterschiedliche Impedanzkomponenten in der Brennstoffzelle erzeugt. Wird der Strom I zum Zeitpunkt $t_0=0$ abgeschaltet, dann reduziert sich der Spannungsabfall an induktiven und kapazitiven Impedanzen mit einer Zeitverzögerung im Bereich von Millisekunden, bei Ohm'schen Widerständen von Mikrosekunden [30].

Wird der Strom I also zum Zeitpunkt t_0 unterbrochen, dann kann aus der Spannungsänderung zu diesem Zeitpunkt aus $\Delta U/I$ der Ohm'sche Gesamtwiderstand der Zelle berechnet werden.

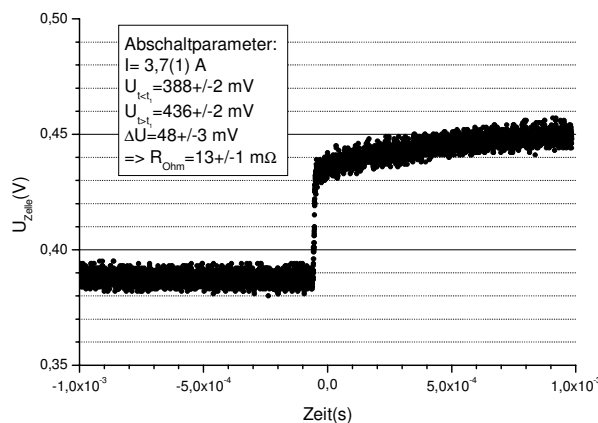


Abbildung 2-7 : Spannung der Brennstoffzelle als Funktion der Zeit. Der Spannungssprung zum Zeitpunkt $t_0=0$ wird durch einen Ohm'schen Widerstand hervorgerufen. Sein Wert ergibt sich aus $\Delta U/I$ und wird im Diagramm angegeben. Der Fehler wird über Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet.

Um einen Abschaltprozess im Mikrosekundenbereich beobachten zu können, werden Oszilloskope mit einer Bandbreite von über einem MHz benötigt. Durch die große Bandbreite werden bei der Abschaltmessung auch elektromagnetische Störungen erfasst. Dies ist die Ursache für die starke Streuung der Spannungswerte in Abbildung 2-7.

2.4.3 Impedanzspektroskopie

Das Prinzip der Impedanzspektroskopie ist, einen Betriebsparameter im System um einen Arbeitspunkt periodisch mit der Frequenz f_1 zu stören und die Reaktion einer der Messgrößen im Systems zu untersuchen. Ist die Störung um den Arbeitspunkt so klein, dass sich die Messgröße linear verhält, dann oszilliert die Messgröße bei gleicher Frequenz mit einer Amplitude und einer Phasenverschiebung. Ist die Linearität nicht gegeben, dann sind die Impedanzmessungen nicht auswertbar [30].

Zum Beispiel kann im Rahmen einer Impedanzmessung an einer Brennstoffzelle der Strom periodisch geändert und die Änderung der Zellspannung gemessen werden (Abbildung 2-8). Eine solche Messung wird als galvanostatische Impedanzmessung, die Variation der Spannung und Aufzeichnung der Zellstromänderung als potentiostatische Messung bezeichnet.

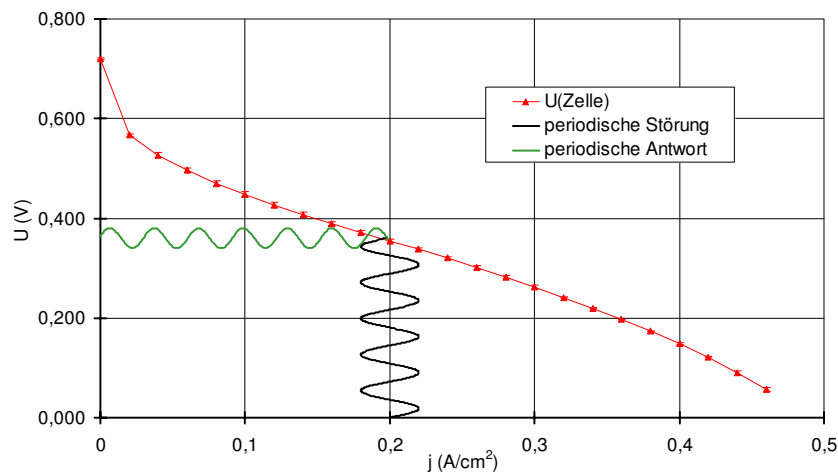


Abbildung 2-8 : Prinzip einer impedanzspektroskopischen Messung. Die periodische Störung der Stromdichte um einen konstanten Wert $j=0,2 \text{ A/cm}^2$ führt zu einer periodischen Zellspannungsänderung. Die Übertragung der Amplituden ist von den physikalischen Eigenschaften der Elektroden, wie protonische Leitfähigkeit oder Dreiphasenfläche, abhängig.

In Abhängigkeit der Frequenz enthält die Systemantwort unterschiedliche Informationen:

- Bei einer Störung mit Frequenzen unter 10 Hz wird ein kleiner Teil der $U(j)$ -Kennlinie um den Arbeitspunkt j_0 durchfahren (Abbildung 2-8). Die Impedanz wird durch kinetische Parameter, wie der Austauschstromdichte und dem Oberflächenbedeckungsgrad der Elektrode, bestimmt. Die Impedanz enthält somit Informationen über die chemische Reaktion an den Elektroden.
- Bei Frequenzen im Kilohertzbereich sind die damit einhergehenden Ladungsumlagerungen an den Elektroden so schnell, dass die mit der chemischen Reaktion verbundenen Molekül- oder Ionenumlagerungen diesen Änderungen nicht mehr folgen können. Die Impedanz wird in diesem Fall durch Ladungsumlagerungen in der elektronischen und protonischen Phase und damit durch den Ohm'schen Widerstand der Zelle bestimmt.

Die periodische Stromdichteänderung wird durch die zwei Parameter Frequenz und Amplitude beschrieben. Für die Darstellung einer solchen Größe eignen sich komplexe Zahlen. Auch die Impedanz Z lässt sich als komplexe Zahl beschreiben, sodass die Darstellung über den Betrag und die Phase in der Gauß'schen Zahlenebene in einer sogenannten Ortskurve oder über den Real- und Imaginärteil als Funktion der Frequenz in einem sogenannten Bode-Diagramm erfolgen kann. Dies soll beispielhaft an folgender Schaltung verdeutlicht werden.

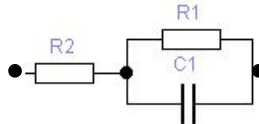


Abbildung 2-9 : Ersatzschaltbild für die Beschreibung einer elektrochemischen Reaktion an einer Phasengrenze. Der Widerstand R_2 stellt die seriellen Ohm'schen Widerstände dar, die sich zum Beispiel aus den Kabelzuleitungen im Experiment ergeben. Die elektrochemische Doppelschicht an der Phasengrenzfläche (Kapitel 2.1.1) wird durch die Kapazität C_1 und der beim Ladungsdurchtritt auf die Elektronen wirkende Widerstand durch den Ohm'schen Widerstand R_1 dargestellt.

Im Folgenden wurde das Impedanzspektrum des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 2-9 mit den Werten $R_1 = 0,2 \, \Omega$, $R_2 = 0,1 \, \Omega$ und $C = 10 \, \text{mF}$ berechnet. Wird zwischen den beiden äußeren Kontakten eine hochfrequente Wechselspannung angelegt, dann schließt die Kapazität C_1 , mit der Impedanz $Z_{C_1} = 1/(i \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_1)$, den Widerstand R_1 kurz und R_2 bestimmt die Gesamtimpedanz. In der Ortskurve (Abbildung 2-10) wird die Impedanz durch einen rein reellen Wert auf der Abszisse dargestellt, während in den Bode-Diagrammen (Abbildung 2-11) für große Frequenzen der Widerstandswert für R_2 direkt aus dem Betragsspektrum abgelesen werden kann.

Wird die Frequenz verringert, dann steigt die Impedanz der Kapazität und verschiebt dabei die Phase des fließenden Stromes zu negativen Werten. Die Gesamtimpedanz wird somit größer und die Phase verschiebt die Impedanz in der Ortskurve in den vierten Quadranten. Bei sehr kleinen Frequenzen wird die Impedanz der Kapazität sehr groß, sodass die Gesamtimpedanz durch R_1 und R_2 bestimmt wird. Diese rein Ohm'sche Impedanz liegt in Abbildung 2-10 auf der Abszisse und bestimmt so den zweiten Schnittpunkt der Ortskurve mit der reellen Achse. Bei der Aufnahme eines Frequenzspektrums entsteht so ein Halbkreis in der komplexen Ebene.

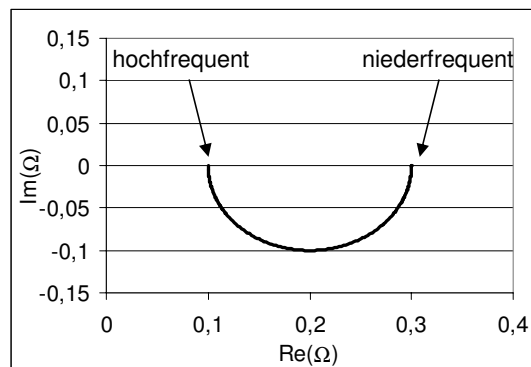


Abbildung 2-10 : Parameterdarstellung der komplexen Impedanz in der Gauß'schen Zahlenebene (Ortskurve). Die Schnittpunkte der Kurve mit der reellen Achse werden durch den Ohm'schen Vorwiderstand (große Frequenz) und der Summe aus Ohm'schen Vorwiderstand und Reaktionswiderstand (kleine Frequenz) bestimmt.

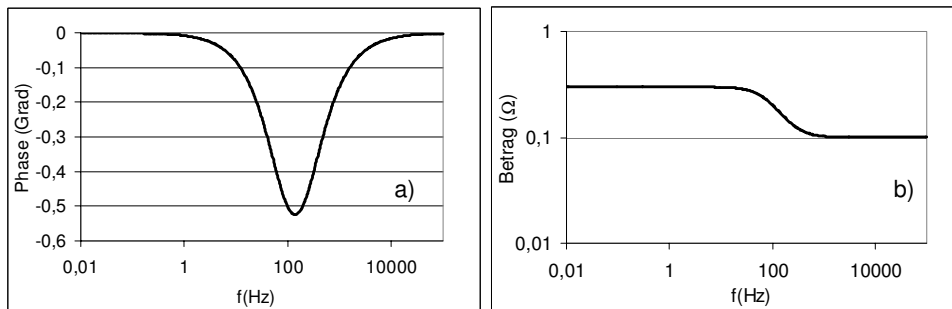


Abbildung 2-11 : Darstellung der Bode-Diagramme. a) Phasenspektrum der komplexen Impedanz. Da die Ohm'schen Widerstände, die keine Phasenverschiebung erzeugen können, den oberen und unteren Teil des Spektrums dominieren, kann die Kapazität nur im mittleren Frequenzbereich zur Wirkung kommen und muss dort aus Stetigkeitsgründen ein Phasenminimum erzeugen. b) Betrag der komplexen Impedanz. Im oberen Frequenzbereich bildet die Kapazität einen Kurzschluss für den Widerstand R_1 und der Widerstand R_2 bestimmt den Betrag. Bei kleinen Frequenzen sperrt die Kapazität C_1 , und die Summe aus R_1 und R_2 ergibt den Gesamtwiderstand.

Die Werte der einzelnen Impedanzelemente können aus den Diagrammen wie folgt ermittelt werden:

1. Der serielle Widerstand R_2 ergibt sich aus dem linken Schnittpunkt der Ortskurve mit der Abszisse (Abbildung 2-10) und aus dem Betragswert der Impedanz bei hohen Frequenzen (Abbildung 2-11).
2. Der Wert des zu C_1 parallelen Widerstandes R_1 ergibt den Durchmesser des Halbkreises (Abbildung 2-10).
3. Der Kehrwert des Produktes R_2 und C_1 ergibt sich aus der Frequenz am Minimum des Phasenspektrums (Abbildung 2-11).

Die Kenntnis über den Aufbau der Gesamtimpedanz und die daraus berechenbare Frequenzabhängigkeit der Impedanz erlaubt in Verbindung mit dem gemessenen Spektrum die Bestimmung der Parameterwerte.

Nach einem allgemeinen Satz aus der Netzwerktheorie können unterschiedliche Impedanznetzwerke zu dem gleichen Impedanzspektrum führen. Die Rekonstruktion der Gesamtimpedanz kann daher nicht anhand der gemessenen Spektren erfolgen.

Die Impedanzspektroskopie wird in der Brennstoffzellenentwicklung für die Wertebestimmung von physikalischen Größen benötigt. Die Herausforderung ist, die dominanten physikalisch-chemischen Prozesse zu identifizieren, um daraus ein Impedanznetzwerk und damit die Frequenzabhängigkeit berechnen zu können.

Zusammenfassung:

Die Eigenschaften von Brennstoffzelelektroden werden durch das Zusammenspiel unterschiedlicher physikalisch-chemischer Prozesse bestimmt. Die Bedeutung der Prozesse hängt von den Werten einzelner physikalischer Größen, wie zum Beispiel protonische Leitfähigkeit und Vierphasenfläche, ab. Diese Größen sind im Experiment nicht direkt messbar.

Die mathematischen Modelle der Elektroden ermöglichen durch eine Systemanalyse die Bestimmung von charakteristischen Elektrodengrößen, die sich aus den physikalischen Größen zusammensetzen. Diese charakteristischen Parameter bestimmen zum Beispiel die Relationen zwischen der messbaren Stromdichte und der Elektrodenspannung und sind somit im Experiment zugänglich. Um aus den charakteristischen Parametern die Werte der unterschiedlichen physikalischen Größen berechnen und damit die Bedeutung der einzelnen Prozesse bestimmen zu können, müssen weitere Zusammenhänge zwischen diesen Größen erschlossen werden.

Das Ziel der elektrochemischen Untersuchungen ist es, die charakteristischen Elektrodenparameter zu bestimmen und deren Einfluss auf die einzelnen Elektrodenpotentiale und damit auf die spezifische Leistungsdichte der Brennstoffzelle zu ermitteln. Hierfür werden unterschiedliche Untersuchungsmethoden wie $U(j)$ -Kennlinien, Transientenmethoden und Impedanzmessungen eingesetzt.

3 Stand der Forschung

Die Elektrodenparameter bestimmen die lokale Stromdichteverteilung und damit die lokale Verteilung der Überspannungen innerhalb der Elektrode. Für eine Optimierung müssen diese Parameterwerte im Experiment ermittelt werden. Dies kann nur gelingen, wenn die Elektrodenpotentiale selektiv, d.h. unabhängig voneinander, gemessen werden können.

In dem nachfolgenden Kapitel werden die gängigen Methoden und die zugrunde liegende Theorie für solche elektrodenselektiven Messungen in Brennstoffzellen erläutert und die für diese Arbeit verwendete Methode vorgestellt. Es wird im Detail auf Impedanzmessungen mit Bezugselektroden und zwei Impedanzmodelle für die DMFC-Elektroden eingegangen.

3.1 Bezugselektrodenmessung

Die klassische Methode, eine Bezugselektrode für die elektrochemische Untersuchung einer Einzelelektrode zu nutzen, ist der Einsatz einer Haber-Luggin Kapillare, siehe Abbildung 3-1. Diese besteht aus einer sehr dünn ausgezogenen Glaskapillare, über die der Elektrolyt Kontakt zu einer Bezugselektrode hat [20].

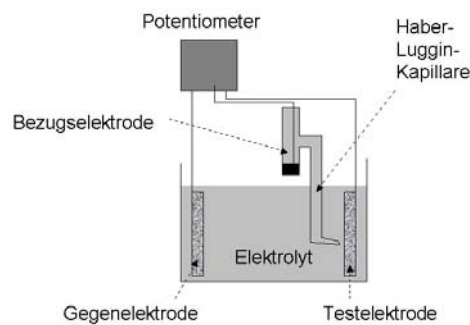


Abbildung 3-1 : Schematischer Aufbau einer Einzelelektrodenmessung mit einer Haber-Luggin-Kapillare. Die zu untersuchende Elektrode wird als Testelektrode und die andere als Gegenelektrode bezeichnet.

Die Polymerelektrolytmembran in einer DMFC ist jedoch fest, sodass keine Kapillare bis zur Elektrode geführt werden kann. Eine Bezugselektrode kann nur über das elektrische Feld in der Membran eine Verbindung mit der Testelektrode erlangen. Dieses Feld entsteht wie folgt:

Beim Betrieb einer DMFC bildet sich an der anodischen Phasengrenze in der Membran ein positives und in der Membran an der kathodischen Phasengrenze ein negatives protonisches Potential aus (Kapitel 2.1.1). Wird die Brennstoffzelle elektrisch belastet, dann stellt sich in der Membran ein Protonenstrom ein, der durch den Ohm'schen Widerstand des Elektrolyten einen linearen Spannungsverlauf in der Membran erzeugt. Die sich hierbei ausbildende Potential- und Stromdichteverteilung wurde im Fall der DMFC für einen Elektrodenanordnung gemäß Abbildung 3-2 nach folgendem Konzept berechnet [31,32]:

Mathematisches Modell für die Bezugsselektrodenmessung mit festem Elektrolyt

Außerhalb der elektrochemischen Doppelschichten gilt in der Elektrolytschicht (Membran) für das Potential Φ aufgrund der Ladungsneutralität die Laplace-Gleichung:

$$\Delta\Phi = 0 \quad (3-1)$$

Der Protonenstrom i_p durch die Membran erzeugt einen Ohm'schen Spannungsabfall.

$$i_p = -\sigma_p \cdot \nabla\Phi \quad (3-2)$$

In Gleichung (3-2) steht σ_p für die protonische Leitfähigkeit. Folgende Randbedingungen sind zu berücksichtigen:

$$\vec{n} \cdot (-\sigma \cdot \vec{\nabla}\Phi) = i \quad (3-3)$$

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}\Phi = 0 \quad (3-4)$$

Gleichung (3-3) ist das Skalarprodukt aus der Flächennormalen $\vec{n}$ der Membran und dem elektrischen Feld in der Membran. Dort, wo keine Katalysatorschicht ist, muss der elektrische Feldvektor senkrecht zur Flächennormale $\vec{n}$ stehen (Gleichung (3-4)). Abbildung 3-2 zeigt den berechneten Potentiallinienverlauf. Durch die symmetrische Anordnung treten die Potentiallinien mit der geringsten Krümmung weit aus der Region zwischen den Elektroden heraus und bestimmen dort das protonische Potential in der Membran. Der Einfluss der Gradienten an den Elektrodenrändern auf die Messung kann durch einen Abstand zwischen Bezugsselektrode und Elektroden von mindestens der dreifachen Elektrolytdicke ausgeschlossen werden [33].

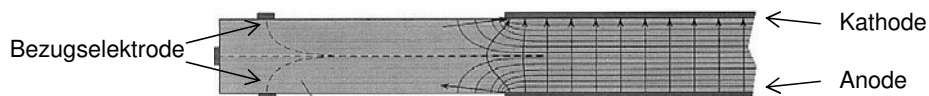


Abbildung 3-2 : Berechnete Potentialverteilung in der Membran einer Brennstoffzelle. Die Pfeile geben den Feldlinienverlauf, die dazu senkrechten Linien die Äquipotentiallinien wieder. (Quelle: Adler [33])

Das protonische Potential im Elektrolyten wird durch ein elektrochemisches Gleichgewicht an der Bezugsselektrode an ein elektrisches Potential gekoppelt. Im Fall einer Niedertemperaturbrennstoffzelle, wie der DMFC, eignet sich zum Beispiel eine Wasserstoffelektrode (Kapitel 2.1.2). Nachfolgend wird der Stand der Technik für Bezugsselektrodenmessungen in Niedertemperaturbrennstoffzellen zusammengefasst.

Die Wasserstoffelektrode als interne Bezugsselektrode in Niedertemperaturbrennstoffzellen

Ein Aufbau wie in Abbildung 3-2 dargestellt, bietet die Möglichkeit, die Bezugsselektrode mit Wasserstoff zu spülen (NHE). Alternativ kann mit einer Stromquelle ein kleiner anodischer Strom von 0,01 bis 0,04 mA zwischen Kathode und Bezugsselektrode aufgeprägt und Wasserstoff elektrochemisch an der Bezugsselektrode entwickelt werden (Dynamic Hydrogen Electrode (DHE)). Die DHE eignet sich besonders für den Betrieb mit Methanol, da durch die Wasserstoffentwicklung die Bezugsselektrode gleichzeitig gereinigt und so einer möglichen Methanolvergiftung vorgebeugt wird [34]. Als weiterer Vorteil ist die leichtere Handhabbarkeit der DHE im Vergleich zur NHE zu erwähnen, da die DHE keinerlei Gasversorgung benötigt.

Normal-Wasserstoffelektroden wurden bereits in H_2/O_2 -Brennstoffzellen [35] und in einer DMFC [36] verwendet. Eine DHE kam bereits in mehreren Fällen in einer DMFC zum Einsatz [27,28,37].

Die Wasserstoffelektrode als externe Bezugs elektrode in Niedertemperaturbrennstoffzellen

Die Verwendung einer internen Bezugs elektrode erfordert den Umbau der Testzelle, da die Bezugs elektrode elektrisch kontaktiert und im Fall der NHE mit Wasserstoff versorgt werden muss. Um einen solchen Umbau zu umgehen, wurde eine weitere Methode entwickelt, bei der eine externe Bezugs elektrode über eine Nafion®-Membranbrücke an die Nafion®-Membran angesetzt wird, siehe Abbildung 3-3.

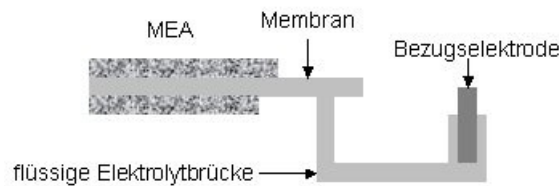


Abbildung 3-3 : Methode der Einzelelektrodenmessung mit externen Bezugs elektrode. (Quelle: He [32])

Welche der unterschiedlichen Bezugs elektroden in dieser Arbeit verwendet werden soll, richtet sich nach der Langzeitstabilität des Bezugs elektrodenpotentials. Die Stabilität der externen Bezugs elektrode hängt unter anderem von der Befeuchtung des Membranstreifens zwischen Bezugs elektrode und der Membran der MEA ab, da deren Potential eine Funktion der Wasseraktivität in der Membran ist (Abbildung 3-3). Im Experiment konnte bereits ab 70 °C das Potential nicht länger als 40 Stunden stabilisiert werden [32]. Für die Optimierung der DMFC muss das Langzeitverhalten der Elektroden untersucht werden, Zeiträume von 40 Stunden sind hierfür nicht ausreichend. Diese Art der Bezugs elektrodenmessung wird daher für diese Arbeit nicht weiter betrachtet.

Im Vergleich zur externen Bezugs elektrode ist die Bewertung der internen Bezugs elektrode deutlich komplizierter. Zum einen kann angenommen werden, dass die Wasseraktivität der Bezugs elektrode neben der Anode durch die Versorgung der Anode mit wässriger Methanollösung stabil ist. Zum anderen weisen zahlreiche Modellrechnungen auf ein großes Potential von Messfehlern durch Elektrodenrandeffekte hin [31,32,33,38,39]. Zur Zeit sind aber keine systematischen Untersuchungen an einer DMFC bekannt, die belegen, inwieweit die Messergebnisse durch die Randeffekte tatsächlich beeinträchtigt werden. Zwar wird sowohl die DHE als auch die NHE verwendet, die Diskussion von Messfehlern durch Elektrodenrandeffekte bleibt aber häufig aus [28,35,36,37]. Nur in wenigen Fällen werden die Messwerte der DMFC durch den Vergleich der anodischen $U(j)$ -Kennlinie, die mit der Bezugs elektrode gemessen wurde, mit der aus einer Quasi-Halbzellenmessung (Kapitel 2.4.1) validiert [27,28].

Zum besseren Verständnis der Randeffekte, wird an dieser Stelle das verwendete mathematische Modell, insbesondere die gewählten Randbedingungen, diskutiert und die zu den Fehlmessungen führenden physikalischen Prozesse erläutert. In Abbildung 3-4 wird die Bedeutung der Randbedingungen an den entsprechenden Stellen in der Membran verdeutlicht.

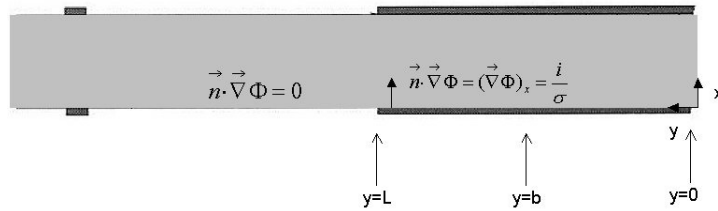


Abbildung 3-4 : Bedeutung der Randbedingungen für den Feldlinienverlauf

Die Randbedingungen, ausgedrückt durch Gleichungen (3-3) und (3-4), fordern, dass die x-Komponente des elektrischen Feldes, also $E_x = -(\nabla \Phi)_x$, an der Katalysator/Membranphase ($L > y > 0$) proportional zum Protonenstrom i_p ist und außerhalb der Elektroden ($y > L$) null wird, der Vektor $\mathbf{E}$ außerhalb also senkrecht zur Flächennormale $\mathbf{n}$ steht. Dies erfordert, dass in Abbildung 3-4, ausgehend von $y=b$ zum Punkt $y=L$, die Vektorkomponente E_y von null beginnend größer und E_x kleiner wird. Der Vektor $\mathbf{E}$ dreht sich also nach links. Folgende Relation ist hierbei wichtig:

Je schneller die Komponente E_y , ausgehend von $y=b$ zum Punkt $y=L$, anwächst, umso stärker ist die Krümmung der Äquipotentiallinien und umso weniger Potentiallinien treten aus der aktiven Region.

Ein starker Anstieg der Komponente E_y führt dann dazu, dass aus Symmetriegründen nur die mittlere Äquipotentiallinie weit aus der aktiven Region heraustritt. Wenn die Katalysatorschichten nicht exakt übereinanderstehen, sondern um einen Betrag δ verschoben sind, dann fließt der Protonenstrom schräg durch die Membran, um zur Gegenelektrode zu gelangen (Abbildung 3-5). Dieser Prozess ist mit der Ausbildung einer zusätzlichen Feldkomponente E_y mit negativer Richtung verbunden, d.h. er verringert die Krümmung der Äquipotentiallinien an der überhängenden Elektrode. Dies führt dazu, dass diese Potentiallinien stärker in den Außenbereich eindringen.

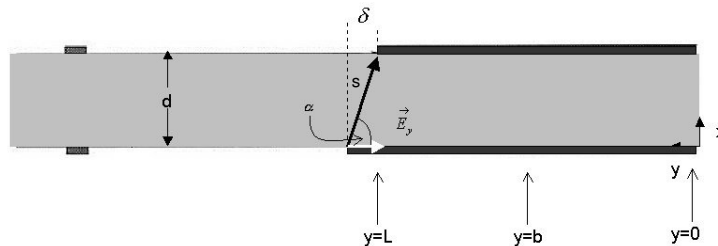


Abbildung 3-5 : Auswirkung von gegeneinander verschobenen Elektroden

Die Stärke dieses Effektes hängt nach dem Ohm'schen Gesetz ($i_p = \sigma_P \cdot E_y$) vom Ionenstrom i_p und der Leitfähigkeit des Elektrolyten ab. Die Leitfähigkeit zwischen den Elektroden ist eine Funktion der Weglänge s der Protonen und der spezifischen Leitfähigkeit κ_P des Elektrolyten. Ein Maß für den Weg s ist bei gegebener Membrandicke und aktiver Fläche der $\cot(\alpha)$

$$\cot(\alpha) = \frac{\delta}{d} \quad (3-5)$$

Dieser Wert wird in der Literatur als „misalignment-factor“ bezeichnet.

Der Protonenstrom i_p , der wie zuvor erläutert am Elektrodenrand gleich null sein muss, um die Randbedingungen zu erfüllen, wird durch eine Verschiebung der Katalysatorschichten am Rand zusätzlich reduziert, da er von dort aus einen größeren Widerstand zu überwinden hat als zum Beispiel vom Ort $y=b$. Hierdurch wird die chemische Reaktion am Rand mit zunehmender Verschiebung reduziert. Oberhalb eines Verschiebungswertes wird dann die Reaktion am Rand zum Stillstand kommen und das Potential wird dort durch die ausgebildete Doppelschicht geprägt. In diesem Fall erfasst eine Bezugselektrode nicht die Reaktion in der aktiven Region, sondern nur einen unwichtigen Randeffect.

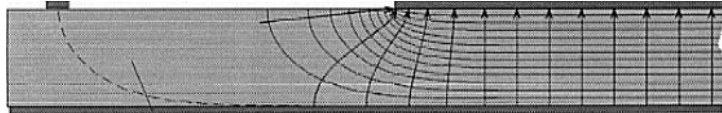


Abbildung 3-6 : Berechnete Potentialverteilung im Elektrolyten bei einer starken relativen Verschiebung der Elektroden. (Quelle: Adler [33])

Die Rechnungen zeigen, dass sich die Wirkung der verschobenen Elektrodenränder bei den Niedertemperaturbrennstoffzellen durch die Asymmetrie in den Elektrodenkinetiken zusätzlich verstärkt. Auch bei optimal ausgerichteten Elektroden wird von der Bezugselektrode nicht das mittlere Potential erfasst [31,32].

Am Beispiel der H_2 -PEFC soll verdeutlicht werden, warum eine unterschiedliche Kinetik an beiden Elektroden, auch bei perfekter Ausrichtung, eine asymmetrische Potentialverteilung verursacht. Die Austauschstromdichte der Wasserstoffreaktion ist um ca. 3 Größenordnungen größer als die der Sauerstoffreduktion (Kapitel 2.1.2). Die Wasserstoffkinetik kann daher mit einem linearen, die Sauerstoffkinetik mit einem exponentiellen Zusammenhang zwischen Stromdichte j und Überspannung η genähert werden.

Ausgehend vom Punkt $y=b$ zum Punkt $y=L$ (Abbildung 3-5) muss an der Anode die Feldkomponente $E_x = -(\nabla\Phi)_x$ nach null gehen, damit die Randbedingungen eingehalten werden. $(\nabla\Phi)_x$ ist aber linear zu i_p , also muss i_p auch kleiner werden. Bei einem linearen Zusammenhang zwischen j und η auf der Anode ändert sich η nur wenig im Vergleich zur Kathode. Grundsätzlich aber erhöht sich durch den kleiner werdenden Strom i_p das Membranpotential an der Phasengrenze, da von ihr weniger Protonen in die Membran fließen. Die Zunahme des Membranpotentials Φ entlang des Weges von $y=b$ nach $y=L$ führt erneut zur Ausbildung eines Feldvektors $E^A_y = -(\nabla\Phi)_y$, wie im Fall einer relativen Elektrodenverschiebung (Abbildung 3-5). An der Kathodenseite ist die Situation ähnlich, nur ist die Feldkomponente E^K_y deutlich stärker, da die Verringerung der Stromdichte i_p durch die schlechtere Kinetik zu einer stärkeren Potentialänderung an der Doppelschicht führt. Die Elektrode mit der stärkeren Feldkomponente E^K_y (schlechtere Elektrodenkinetik) krümmt die Äquipotentiallinien wieder schwächer, wodurch sich diese weiter in den Bereich verschieben, den die Bezugselektrode erfasst.

Da die Asymmetrie der Kinetiken von der Stärke der Protonenströme abhängt, ist die Stärke der Verschiebung ebenfalls stromdichteabhängig.

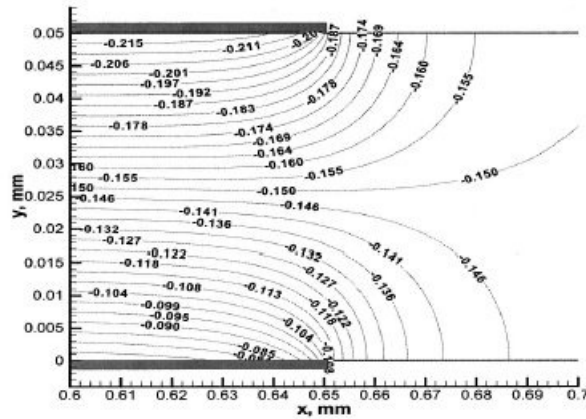


Abbildung 3-7 : Berechnete Potentialverteilung an den Elektrodenrändern einer H_2/O_2 -betriebenen PEFC bei 0,5 V. Die Anode (unten) und die Kathode (oben) sind exakt ausgerichtet. Die mittlere Potentiallinie mit $\Phi = -146 \text{ mV}$ wird rechts stärker gekrümmt als die -150 mV Potentiallinie. Damit würde eine rechts angesetzte Bezugselektrode mehr von der Kathode erfassen als von der Anode. (Quelle: He [32])

Inwieweit diese berechneten Einflüsse der Elektrodenränder bei Bezugselektrodenmessungen tatsächlich in Erscheinung treten, ist zur Zeit noch unklar. Die fertigungstechnischen Ungenauigkeiten bei der Herstellung von CCMs oder MEAs erzeugen sicherlich immer eine geringe relative Verschiebung der Elektrodenanordnung. Allerdings ist es auch nicht möglich, eine so perfekte Elektrodenkante zu produzieren, dass die Randbedingungen (Gleichung (3-3) und (3-4)) entsprechend zur Wirkung kommen. Die exakte Position einer Elektrodenkante mit fraktaler Geometrie kann zum Beispiel nicht angegeben werden.

Bei Einzelelektrodenmessungen mit interner Bezugselektrode müssen somit folgende Punkte berücksichtigt werden:

1. Die relative Verschiebung der DMFC-Elektrodenränder bestimmt, welche Äquipotentiallinie die interne Bezugselektrode erfasst.
2. Eine Asymmetrie der Reaktionskinetiken an den Elektroden verstärkt die Wirkung von Randeffekten.
3. Die spezifische Elektrolytleitfähigkeit und die Elektrolytdicke haben einen Einfluss auf die Stärke der Randeffekte.
4. Es ist möglich, dass die Äquipotentiallinie an der Bezugselektrode nicht die aktive Region der Zelle erfasst.

Für die DMFC gilt:

1. Sowohl die Methanoloxidation als auch die Sauerstoffreduktion sind vergleichsweise langsam [31]. Die Situation ist in Bezug auf die Kinetik symmetrischer als in der H_2/O_2 -betriebenen PEFC. Die berechneten Messfehler durch Randeffekte sind für Stromdichten unter 300 mA/cm^2 und bei einem „misalignment“ Faktor von 0,5 kleiner als 5 % [31].
2. Wegen der Methanolpermeation werden 3,5 mal dickere Membranen benutzt als bei der H_2 -betriebenen PEFC. Dies verringert den Randeffect ebenfalls.

Das permanente Wasserreservoir an der Anode der DMFC gewährleistet eine große spezifische Elektrolytleitfähigkeit. Die Verwendung einer internen Bezugselektrode in der DMFC scheint daher besser geeignet zu sein als in der H_2/O_2 -betriebenen PEFC.

Die DHE bietet den Vorteil, dass sie weniger Umbaumaßnahmen für die vorhandenen Testzellen erfordert und dass sie durch die Wasserstoffentwicklung eine ständige Reinigungswirkung auf die Elektrode ausübt. Sie hat jedoch den Nachteil, dass sie eine Stromquelle benötigt. Diese Stromquelle beeinflusst bei einer Impedanzmessung das Frequenzspektrum dessen rechnerische Korrektur nur schwer möglich ist. Da die Impedanzspektroskopie ein sehr wichtiges Werkzeug für die Charakterisierung von elektrochemischen Systemen darstellt und auf diese Methode nicht verzichtet werden kann, wurde in dieser Arbeit die NHE verwendet.

3.2 Impedanzmessungen an Einzelelektroden

Die Impedanzspektroskopie wird vorwiegend für Messungen an Einzelzellen eingesetzt. In Bezug auf die Einzelelektroden ist zunächst zu klären, ob sich die Impedanzmessungen auf Bezugselektrodenmessungen übertragen lassen. Nachfolgende Abschnitte beschreiben die möglichen Störeffekte, die bei Impedanzmessungen mit internen Bezugselektroden auftreten können und stellen je ein Impedanzmodell für die Anode und Kathode der DMFC vor.

3.2.1 Theorie zur Impedanzmessung mit Bezugselektroden

Modellrechnungen zeigen für Impedanzmessungen, im weiteren Verlauf als „AC-Fall“ (alternating current) bezeichnet, mit einer internen Bezugselektrode, dass mit einer großen Fehleranfälligkeit der Messergebnisse aufgrund von Randeffekten, analog zum stationären Fall (DC-Fall, direct current), gerechnet werden muss [40].

Um die einzelnen Prozesse bei der Impedanzmessung mit einer internen Bezugselektrode berechnen zu können, werden zunächst die Gleichungen (3-1) bis (3-4) für Wechselfelder (AC-Felder) ermittelt [40]. Das gesuchte komplexe Membranpotential Φ muss orts- und zeitabhängig sein und analog zu Gleichung (3-1) die Laplace-Gleichung erfüllen.

$$\Delta\Phi = 0 \quad (3-6)$$

Φ wird als separabel angenommen. Es gilt:

$$\vec{\Phi}(x,t) = \vec{\Phi}(x) \cdot e^{i\omega t} \quad (3-7)$$

Wie im DC-Fall gilt an der Phasengrenze Membran/Katalysator:

$$\vec{n} \cdot (-\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}\Phi) = i_{\perp} = i_{\perp}(x) \cdot e^{i\omega t} \quad (3-8)$$

Im AC-Fall wird die Stromdichte durch die Ladungsverschiebung an der Phasengrenze bestimmt. Diese ist linear zum Kehrwert der Impedanz und linear zur Differenz zwischen

Elektrodenpotential Ψ , gemessen gegen das Bezugspotential und Membranpotential an der Elektrode $\Phi|_{\text{Elektrode}}$. [40].

$$i_{\perp}(x, t)|_{\text{Elektrode}} = \vec{n} \cdot (-\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \Phi(x)|_{\text{Elektrode}}) = \frac{1}{Z_{\text{Elektrode}}} \cdot \left(\Psi(t) - \Phi(x, t)|_{\text{Elektrode}} \right) \quad (3-9)$$

Wird nur die Phasengrenze betrachtet, dann kann für $Z_{\text{Elektrode}}$ ein Ersatzschaltbild nach Abbildung 2-9 mit $R_2=0$ angenommen und $Z_{\text{Elektrode}}$ berechnet werden. Mit einem harmonischen Ansatz für die Funktion $\Psi(t)=\Psi^*e^{i\omega t}$ ergibt sich folgende Relation:

$$i_{\perp}(x)|_{\text{Elektrode}} = \frac{1}{R_1} \cdot (1 - i \cdot \omega \cdot R_1 \cdot C_1) (\Psi - \Phi(x)|_{\text{Elektrode}}) \quad (3-10)$$

Gleichung (3-10) stellt, analog zur Gleichung (3-3), die Randbedingung für den aktiven Bereich im AC-Fall dar.

Die Randbedingung für den inaktiven Bereich lautet:

$$\vec{n} \cdot (-\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \Phi) = i_{\perp} = 0 \quad (3-11)$$

Die Lösung der Potentialverteilung Φ ergibt dann über Gleichung (3-12) die Impedanz der Elektrode

$$Z = \frac{\Psi|_{\text{Bezugselektrode}} - \Phi|_{\text{Elektrode}}}{\int_A i_{\perp}(x, t)|_{\text{Elektrode}} dA} \quad (3-12)$$

Die zu erwartenden Störungen bei Impedanzmessungen lassen sich wie folgt zusammenfassen [40].

1. Die Art der Störungen durch Randeffekte sind u.a. abhängig von der Frequenz und der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Je größer die Leitfähigkeit des Elektrolyten, desto geringer sind die Störungen.
2. Durch eine asymmetrische Ausrichtung der Elektroden auf der Membran können sogenannte „induktive Artefakte“ als zusätzliche Halbkreise im ersten Quadranten der komplexen Ebene auftreten. Solche Halbkreise können sowohl im hochfrequenten als auch im niederfrequenten Teil des Spektrums entstehen und verzerren die Form der Impedanzkurve, siehe Markierungen in Abbildung 3-8.

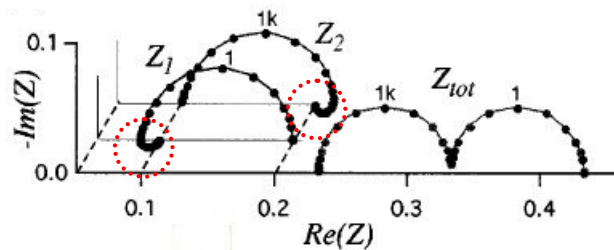


Abbildung 3-8 : Darstellung der von einem Induktiveffekt an den Bezugselektroden verursachten Störungen. (Quelle: [40])

3. Auch bei einer perfekten Ausrichtung der Elektroden führen Asymmetrien in den Elektrodenkinetiken zu Verzerrungen der Impedanzkurve.
4. Die Verzerrungen und Verschiebungen der Impedanzkurven lassen sich nicht durch einen Kramers-Kronig-Transformations-Test nachweisen, da es sich um die Auswirkung physikalischer Effekte an den Elektrodenrändern und nicht um Messfehler handelt.

Ob nun diese berechneten Effekte im Experiment auftreten, lässt sich nur anhand von Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Impedanzspektren ermitteln. Für die weiteren Betrachtungen wird deshalb ein detailliertes Elektrodenmodell benötigt.

3.2.2 Impedanzmodelle der Direkt-Methanol-Brennstoffzellenelektroden

Es existieren zur Zeit unterschiedliche theoretische Arbeiten zu Impedanzmodellen für DMFC-Elektroden [41,42,43]. Nachfolgend wird beschrieben, mit welchem Modell die einzelnen charakteristischen Teile eines Anoden- und Kathodenimpedanzspektrums erklärt werden können. Basierend auf den Modellen von Müller [43] und Eikerling et. al. [42] wurden die Impedanzspektren mit willkürlich ausgewählten Werte berechnet und graphisch dargestellt (Abbildung 3-10 bis Abbildung 3-13).

Anodenimpedanzmodell

Ein DMFC-Anodenimpedanzmodell muss berücksichtigen, dass sich beim Methanolabbau kurzfristig Zwischenprodukte auf der Oberfläche bilden, die erst nach weiterer Oxidation abgebaut werden und die besetzte Oberfläche wieder freigeben (Kapitel 2.1.2).

Die Auswirkungen solcher Prozesse auf die Impedanzspektren lassen sich durch unterschiedliche Ersatzschaltbilder darstellen [41]. In diesen Modellen wird der Methanolabbau (Kapitel 2.1.2) über einen Zwei-Stufen-Mechanismus an einer Phasengrenze beschrieben [43]. Der erste Teilschritt der Reaktion, die Dehydrogenierung, erzeugt eine übliche RC-Kombination, während der Abbau der CO-Absorbate eine zur RC-Kombination parallele Serienschaltung von einem Widerstand und einer Induktivität führt [41,43]. Insgesamt ergibt sich folgendes Ersatzschaltbild:

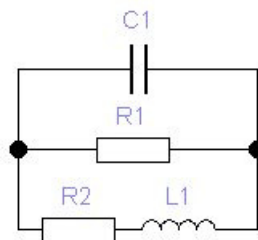


Abbildung 3-9 : Ersatzschaltbild nach Harrington et. al. [41] für einen Zwei-Stufen-Oxidationsmechanismus des Methanols.

Analog zum Ersatzschaltbild in Abbildung 2-9 entsteht im vierten Quadranten der komplexen Zahlenebene durch R_1 und C_1 ein Halbkreis. Bei kleinen Frequenzen sperrt der Kondensator und die Impedanz wird durch die Parallelschaltung von R_1 mit der seriellen R_2 -L-Kombination bestimmt. Da die Impedanz der Induktivität proportional zur Frequenz ist, $Z_L = i \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L$, wird diese zu positiven Phasenwerten verschoben. Für Frequenzen nahe null

wird die Impedanz durch die Parallelschaltung von R_1 und R_2 bestimmt, es liegt also ein Ohm'scher Widerstand vor.

Die Ortskurve muss somit bei der Aufnahme eines Frequenzspektrums die reelle Achse in der komplexen Zahlenebene dreimal schneiden und für große Frequenzen im vierten Quadranten und für kleine Frequenzen im ersten Quadranten liegen. Neben dem von der Kinetik verursachten R_1 IC-Halbkreis im vierten Quadranten entsteht also ein zusätzlicher Induktiv-Halbkreis im ersten Quadranten, siehe Abbildung 3-10.

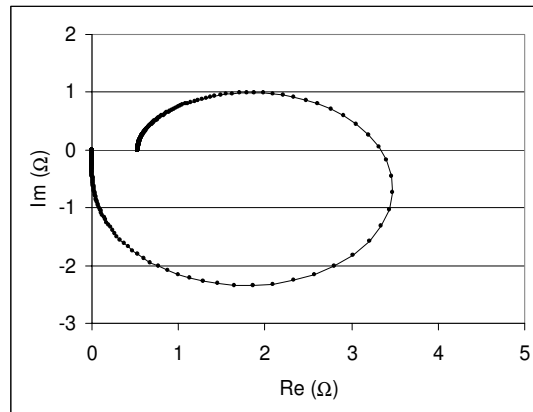


Abbildung 3-10 : Ortskurve des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 3-9

Im Phasenspektrum wird deutlich, wie die negative 90° Phase der Kapazität durch die Induktivität zu positiven Phasenwerten verschoben wird, wenn die Frequenz verringert wird. Weiterhin hat das Spektrum des Impedanzbetrages ein charakteristisches Maximum, das durch das Zusammenspiel zwischen kapazitiver Doppelschicht und induktiv wirkenden Oberflächenprozessen der Anodenimpedanz entsteht (Abbildung 3-11).

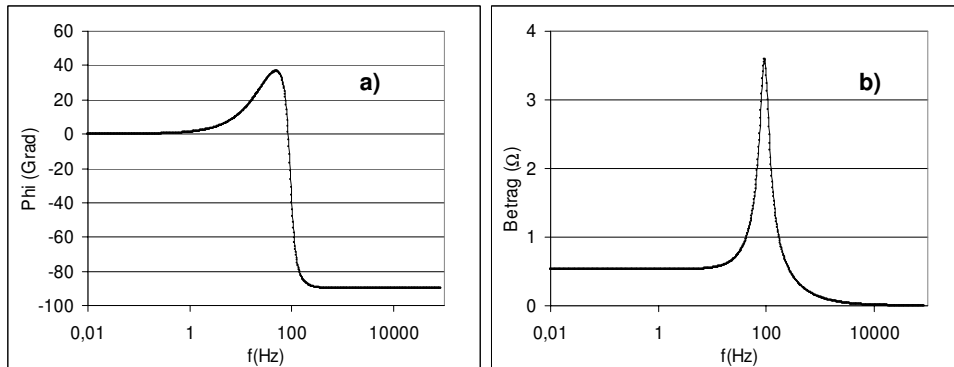


Abbildung 3-11 : Bode-Diagramme zur Impedanz nach Abbildung 3-9. a) Phasenspektrum, b) Betragsspektrum

Kathodenimpedanzmodell.

Das Impedanzmodell von Eikerling et. al. [42] geht von dem Agglomeratmodell für die PEFC-Kathode aus (Kapitel 2.3). Die physikalischen Parameter einer solchen Agglomerat-Elektrode sind unter anderem die protonische Leitfähigkeit σ_p des Elektrolyten in der Katalysatorschicht, die Diffusionskonstante D_O für die Sauerstoffversorgung, die Parameter für Tafel-Kinetik der Sauerstoffreduktion b' und i^* und die Dicke der Katalysatorschicht l [42]. Die Impedanz einer Agglomerat-Elektrode kann nicht mehr durch ein einfaches Ersatzschaltbild verdeutlicht werden, sondern wird durch eine komplexe Funktion beschrieben. Oberhalb einer Winkelgeschwindigkeit ω_c folgt die Impedanz Z der Elektrode einem konstanten -45° Winkel.

$$\omega_c = \frac{2 \cdot i_0 \cdot \delta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S_{dl}} \quad (3-13)$$

S_{dl} ist die spezifische Phasengrenzfläche zwischen Kohle und Katalysator, δ die Dicke der Doppelschicht und ε die Dielektrizitätskonstante.

$$Z_{\omega \gg \omega_c} = \sqrt{\frac{\delta}{\sigma_p \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S_{dl}}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2 \cdot \omega}} \cdot (1 - i) \quad (3-14)$$

Dieses Verhalten wird ausschließlich durch elektronische und protonische Umlagerungsprozesse in der Doppelschicht und durch den Transport dieser Ladungsträger innerhalb der Agglomerat-Elektrode verursacht [42].

Zusammen mit dem für die Kinetik üblichen RIIK-Halbkreis ergibt sich so bei Vernachlässigung von Transporteigenschaften die folgende Ortskurve für die Impedanz einer Tafel-Kinetik an einer Agglomerat-Elektrode [42].

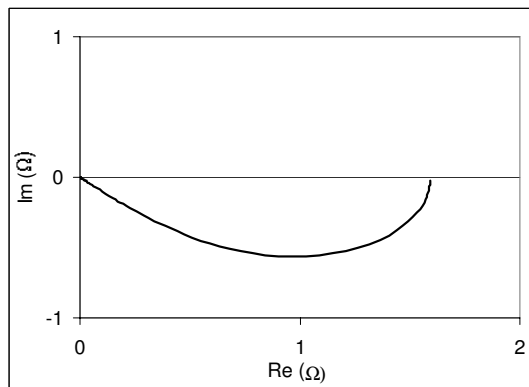


Abbildung 3-12 : Ortskurve der Impedanz einer Agglomerat-Elektrode

Wenn kein serieller Ohm'scher Widerstand vorliegt, lässt sich der -45° -Phasenverlauf im Phasenspektrum sehr gut erkennen (Abbildung 3-13).

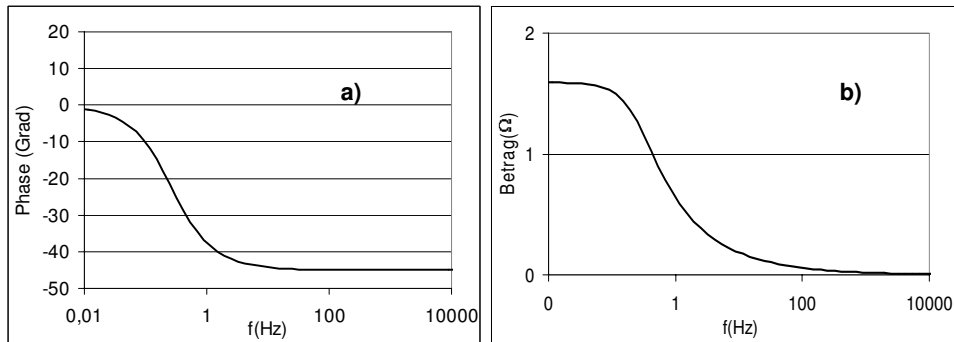


Abbildung 3-13 : Bode-Diagramme einer Agglomerat-Elektrode. a) Phasenspektrum, b) Betragsspektrum

Zusammenfassung

Trotz großer Störanfälligkeit von internen Bezugsелектrodenmessungen sollten die auftretenden Messfehler, bedingt durch die verwendete dicke Membran, der hohen Leitfähigkeit und den schlechten Reaktionskinetiken, bei der DMFC gering sein. Selbst bei Elektrodenverschiebungen von 100 μm sind die berechneten Messfehler für Stromdichten unter 300 mA/cm^2 kleiner als 5 % [36].

Für die Anwendung sind folgende Anforderungen zu erfüllen:

1. Der Herstellungsprozess muss in Bezug auf eine genaue Elektrodenpositionierung optimiert werden. Die Depositionierung der Elektroden sollte weniger als 100 μm betragen.
2. Es wird ein Verfahren benötigt, mit dem festgestellt werden kann, ob die Bezugsелектrode eine Potentiallinie aus der aktiven Region erfasst.
3. Aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Elektrodenherstellung werden die Bezugsелектroden der unterschiedlichen CCMs immer unterschiedliche Potentiallinien erfassen. Für eine Vergleichbarkeit der Einzelelektrodenmessungen unterschiedlicher CCMs wird ein Verfahren benötigt, mit dem die Vorwiderstände bestimmt und die Messwerte IR-korrigiert werden können (Kapitel 2.4.1).

Die kontroverse Diskussion über die Fehleranfälligkeit der Bezugsелектrodenmessungen in Brennstoffzellen zeigt, dass die Anwendung dieser Technik mit einer sehr kritischen Betrachtung der Messergebnisse einhergehen muss. Die Gefahr, dass Artefakte, wie Elektrodenrandeffekte, die Messwerte bestimmen, machen Kontrollen durch Messungen erforderlich, die unabhängig sind von der Bezugsелектrode.

Die für die Impedanzspektroskopie wichtigen Elektrodenmodelle stehen nur für die Kathode für den vollständigen Frequenzbereich zur Verfügung. Das DMFC-Anodenmodell ist in der Form, die Müller et. al. [43] benutzt, nicht anwendbar, da es die Effekte von Agglomeratelektroden, wie die -45° Phase für große Frequenzen, nicht berücksichtigt. Für eine detailliertere Betrachtung der Anodenimpedanz ist eine Weiterentwicklung des Modells notwendig.

4 Teststand-, Methoden- und Modellentwicklung

Nachfolgend werden die Methoden und Geräte beschrieben, die in dieser Arbeit entwickelt und verwendet wurden. Vorgestellt werden ein Verfahren für die Katalysatorbeschichtung von Nafion®-Membranen, eine Testzelle für elektrodenselektive Messungen, ein automatisierter Teststand sowie eine Methode für die kontinuierliche Wasserbilanzierung an der Kathode. Weiterhin wird ein Anodenimpedanzmodell für Agglomerat-Elektroden entwickelt.

4.1 Membranbeschichtungsverfahren

Mit den derzeitigen Beschichtungsverfahren lassen sich keine homogenen Katalysatorschichten auf Nafion®-Membranen erzeugen. Eines dieser Verfahren ist das sogenannte Decal-Verfahren [44]. Hierbei wird eine Mischung aus Katalysator- Kohle- und Nafion®-Dispersion auf eine nicht quellfähige Polymerfolie durch Sprühen, Rakeln oder Pinseln aufgetragen, getrocknet und die getrocknete Schicht anschließend mit der Polyelektrolytmembran bei ca. 130 °C verpresst. Die Polymerfolie, die in der Regel aus fluorierten Materialien, wie PTFE oder FEP (Fluoriertes Ethylen-Propylen), besteht, löst sich dabei von der Katalysatorschicht ab.

Abbildung 4-1 zeigt anhand einer Kohle-Nafion®-Dispersion, dass bei diesem Verfahren die Gefahr der Entmischung von Nafion®- und Katalysatorphase während der Trocknung besteht.

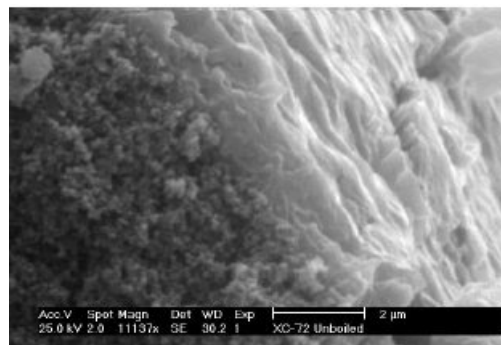


Abbildung 4-1 : SEM (Scanning Electron Micrograph)- Aufnahme einer Kohleschicht. Zu sehen ist der Querschnitt einer Schicht, die mit einer Kohle-Nafion®-Dispersion auf einer PTFE-Folie über das Decal-Verfahren hergestellt wurde. Die helle Schicht im rechten Teil des Bildes ist eine 0,7 µm dicke Nafion®-Schicht. (Quelle: [45])

Diese Entmischung ist auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Nafion®-Partikeln und der fluorierten Polymerfolie zurückzuführen und hinterlässt auf der Schicht einen Nafion®-Film [45]. Dieser Film quillt bei Kontakt mit Wasser auf und stört die Medienversorgung der Katalysatorschicht. Obwohl das Decal-Verfahren immer noch Verwendung findet [46,47], erscheint es für diese Arbeit ungeeignet.

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass auch das gängige Verfahren, Katalysatordispersionen auf gequollene Membranen aufzutragen, nicht geeignet ist, um reproduzierbare, homogene Schichten zu erzeugen. Aufgrund anisotroper Entquellung bei der Trocknung deformiert der beschichtete Bereich auf der Membran, und es besteht die Gefahr der Rissbildung und Ablösung der Katalysatorschicht. Deshalb wurde eine neue Membranbeschichtungsmethode entwickelt, die folgende Anforderungen erfüllen sollte:

1. Beim Auftragen der Katalysatordispersion darf die Membran nicht oder nur unwesentlich quellen.
2. Die Trocknungsgeschwindigkeit der Katalysatorschichten sollte sich ohne großen apparativen Aufwand einstellen lassen.

Quellung der Membran

Bei fluorierten Elektrolytmembranen ist der Aufbau von Solvathüllen um die Sulfonsäuregruppen der wesentliche Grund für die Quellung (Kapitel 0). Die elektrischen Dipole der Dispersionsmittelmoleküle wechselwirken mit den elektrischen Ladungen der Sulfonsäuregruppen. Dispersionsmittel mit einem deutlich geringeren elektrischen Dipolmoment als Wasser oder Alkohole, die typische Werte von 3-5 Debye aufweisen, führen nur in geringem Maße zur Ausbildung von Solvathüllen. Mit organischen Lösungsmitteln, die kein permanentes elektrisches Dipolmoment haben, beispielsweise Alkane, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder p-Xylol, lässt sich zwar die Quellung der Membran soweit verringern, dass sie vernachlässigbar wird, aber es lässt sich mit ihnen auch keine Katalysator-Nafion®-Dispersion herstellen, weil keine polaren Wechselwirkungen für die Stabilisierung der Dispersion vorhanden sind. Durch die Verwendung einer Mischung eines unpolaren und eines polaren Lösungsmittels lassen sich die gewünschten physikalischen Eigenschaften in der Mischung durch die jeweiligen Anteile einstellen. Da die Membranquellung nur durch große Anteile an unpolarem Dispersionsmittel in der Mischung deutlich verringert werden kann, wird die Trocknungsgeschwindigkeit auch von diesem Dispersionsmittel bestimmt.

Trocknung der Katalysatorschicht

Die Geschwindigkeit, mit der die Katalysatorschicht trocknet, wird im Wesentlichen durch die Trocknungstemperatur und dem Partialdruck des Dispersionsmittels in der umgebenden Luft bestimmt. Der Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$ des Dispersionsmittels unmittelbar über der Flüssigkeitsphase ist eine Funktion der Trocknungstemperatur und zusammen mit dem Partialdruck des Dispersionsmittels in der umgebenden Luft ($rF \cdot p_s(T)$) ergibt sich die Stärke des Konzentrationsgradientens und damit die Triebkraft für die Verdampfung.

Der Dampfdruckgradient ergibt sich aus Gleichung (4-1):

$$\nabla p = k \cdot (p_s(T) - rF \cdot p_s(T)) \quad (4-1)$$

Am Beispiel des Dispersionsmittels Wasser wird deutlich, dass die Schwankungen der beiden Größen einen deutlichen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Trocknungsgeschwindigkeit haben.

Im Jahr 2002 schwankte die Außentemperatur zwischen -7 °C und 34 °C, die Raumtemperatur zwischen 18 °C und 34 °C. Die relative Feuchte schwankte zwischen 28 und 98 % [48]. Abbildung 4-2 zeigt den Differenzdruck, bestehend aus dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei Raumtemperatur und dem Wasserdampfpartialdruck der Umgebungsluft, der mit dem maximal auftretenden Jahreswert normiert wurde.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Dampfdruckgradient über den betrachteten Zeitraum um mehr als eine Größenordnung schwankte. Die Veränderungen der meteorologischen Größen, wie Temperatur und relative Feuchte, beeinflussen somit den Trocknungsprozess der Katalysatorschicht, insbesondere bei wässrigen Dispersionsmitteln, erheblich.

Abbildung 4-2 gibt zusätzlich den Sättigungsdampfdruck des Wassers bei Raumtemperatur an. Der große Einfluss durch die Schwankungen der relativen Feuchte ist dadurch deutlich zu erkennen.

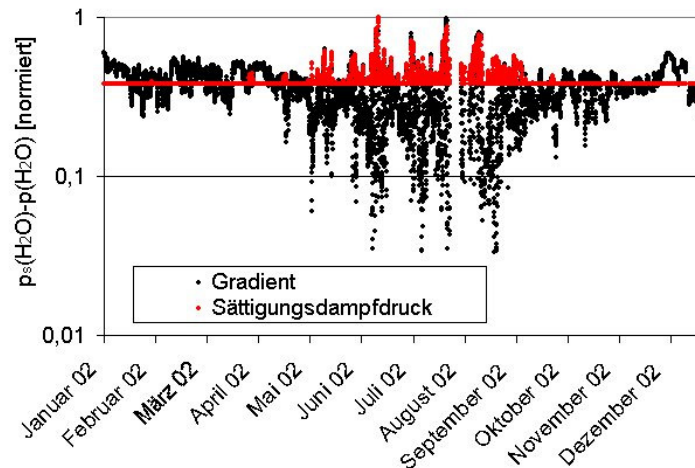


Abbildung 4-2 : Auswirkungen der Temperatur- und Feuchteschwankungen auf den Gradienten im Wasserdampfpartialdruck über einer zu trocknenden Katalysatorschicht im Jahresvergleich. Neben dem Gradienten sind die Schwankungen im Sättigungsdampfdruck des Wassers aufgrund der Temperaturschwankungen angegeben (rot).

Durch die Verwendung nicht-wässriger Dispersionsmittel verschwindet der Einfluss des Umgebungspartialdrucks, und die Schwankungen in der Trocknungsgeschwindigkeit werden ausschließlich durch Temperaturschwankungen verursacht.

Die Wahl des Dispersionsmittels erfolgt nach folgenden Kriterien:

1. Das permanente elektrische Dipolmoment sollte klein sein, d.h. $\mu_{\text{elektrisch}} \ll 3$ Debye.
2. Es muss mischbar sein mit einem polaren Lösungsmittel.
3. Der Siedepunkt sollte hoch sein, aber unter der Presstemperatur von 130 °C liegen, damit das beim Trocknungsprozess nicht vollständig verdampfte Dispersionsmittel beim Pressen von der Oberfläche verdampfen kann.
4. Es sollte nicht toxisch oder krebserregend sein.

Toluol hat ein permanentes elektrisches Dipolmoment von 0,3 Debye, es mischt sich gut mit Alkoholen, ist nicht toxisch, siedet bei 110 °C und erfüllt somit alle Bedingungen [49].

Vorgehensweise

Da Toluol bzw. Toluol/Alkohol-Gemische und Wasser nicht mischbar sind, muss der Herstellungsprozess für die Katalysator/ Nafion®-Dispersion in drei Schritte aufgeteilt werden:

- Herstellung einer Katalysatordispersion mit polaren Dispersionsmittel nach Standardverfahren.
- Trocknung der hergestellten Dispersion.
- Erneute Dispersion des Katalysator/Nafion®-Pulvers in einem Gemisch aus Toluol und Methanol.

Der Anteil an Methanol im Toluol/Methanol-Gemisch ist abhängig von den eingesetzten Katalysatormaterialien und muss für jedes Material in einer Messreihe bestimmt werden. Befindet sich in der Mischung zu wenig Methanol, dann sind die Dispersionen nicht stabil. Bei zu großem Methanolanteil quillt die Membran bei der Beschichtung und wellt sich.

Für die Quantifizierung der Quellung einer Nafion®-(117)-Membran wird die Masse eines Membranstückes vor und nach der Quellung im Dispersionsmittel gewogen. Die folgende Größe m' ist dann ein Maß für die Quellung.

$$m' = \frac{m_{\text{nachher}}}{m_{\text{vorher}}} - 1 \quad (4-2)$$

Für Standard-Dispersionsmittel, wie Wasser- Isopropanol-Gemische, liegt m' bei ca. 1,8. Die Abbildung 4-3 zeigt die Massenzunahme von Nafion®-(117) bei Kontakt mit einer Toluol/Methanol-Mischung in Abhängigkeit des Methanol-Volumenanteils $\beta(\text{MeOH})$.

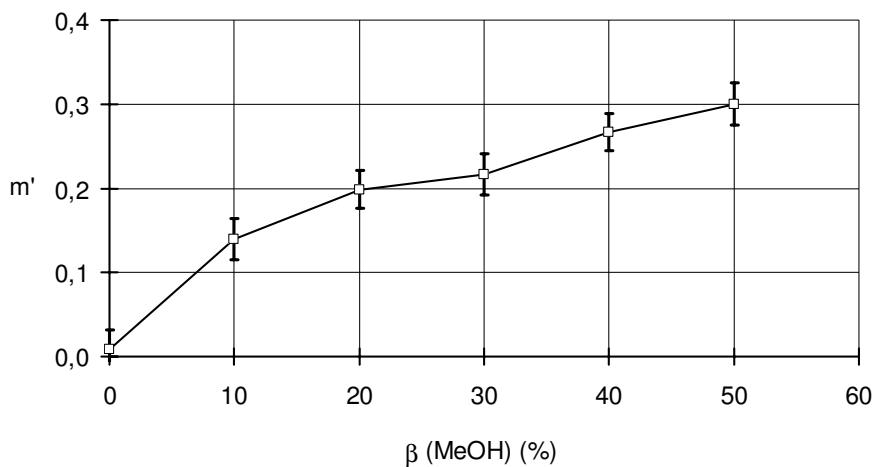


Abbildung 4-3: Massenzunahme durch die Quellung von Nafion®-(117)-Membranen in Abhängigkeit von $\beta(\text{MeOH})$. Die Quelldauer beträgt 5 Stunden. Vergleichswert für m' bei Standard-Dispersionsmitteln: $m'=1,8$. An der Membran anhaftendes Lösungsmittel wurde nach dem Quellprozess durch Auflegen von Glasfilterplatte mit einer mittleren Porenradienverteilung von 100 μm entfernt.

Durch die Verwendung von Toluol/Methanollösungen kann die Quellung einer Nafion®-(117)-Membran im Vergleich zu polaren Standard-Dispersionsmitteln um den Faktor 10 reduziert werden, wenn der Volumenanteil von Methanol unter 20 % bleibt.

In dieser Arbeit wurde mit Methanolanteilen zwischen 1-10% gearbeitet. Die Membranquellung ist für diese Anteile vernachlässigbar.

Membranbeschichtung

Da Toluol die Membran nicht aufquillt, ergeben sich neuartige Möglichkeiten der Membranbeschichtung.

Eine Nafion[®]-Membran wird zwischen zwei Schablonen gelegt, die miteinander verschraubt werden. Die verschraubten Schablonen werden auf eine waagerechte Unterlage gelegt. Die Dispersion wird über den Methanolanteil so eingestellt, dass diese dünnflüssig ist und nach wenigen Minuten zur Sedimentation ansetzt. Der Vorteil bei diesem Verfahren ist, dass sich nach dem Eingießen der Dispersion in die Schablone eine hydrostatische Gleichverteilung einstellt und somit homogene Schichten erzeugt werden können.

Die Katalysator-Nafion[®]-Partikel sedimentieren und bauen die Schicht auf. Das Dispersionsmittel wird anschließend verdampft und die Trocknungsgeschwindigkeit über eine auf die Schablone gelegte poröse Graphitplatte als Diffusionsbarriere eingestellt. Nach der Trocknung wird auf die Katalysatorschicht ein Pressstempel gelegt, die Schablone umgedreht und die andere Seite beschichtet. Die Schablonen mit den Pressstempeln werden nach Trocknung der zweiten Schicht in eine Presse gelegt und bei einer Presstemperatur T und einem Druck p_P verpresst. Nachfolgende Abbildung fasst die wesentlichen Schritte dieses Verfahrens zusammen.

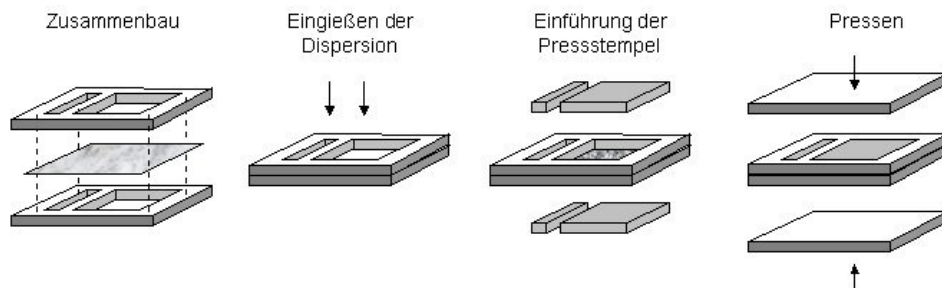


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des Gießverfahrens für die Membranbeschichtung einer Nafion[®]-Membran. Die Membran wird zwischen zwei Schablonen eingespannt, dann die Dispersion eingegossen, die Pressstempel aufgelegt und anschließend verpresst. Der kleine Beschichtungsbereich links in den Schablonen ist für den Einbau der Bezugselektrode vorgesehen.

Nachfolgende Abbildung zeigt eine mit dem Gießverfahren hergestellte CCM.

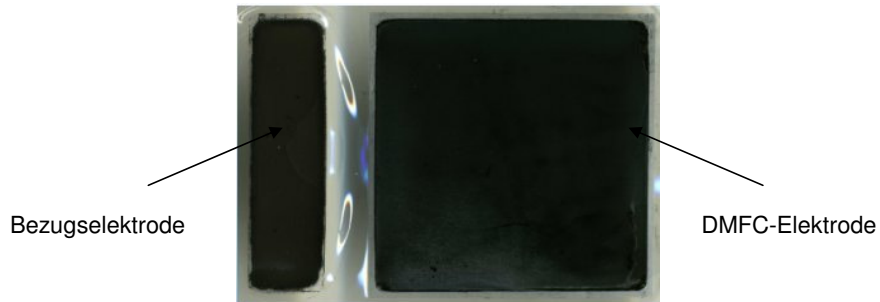


Abbildung 4-5 : Mit dem Gießverfahren hergestellte CCM.

Das neue Verfahren wurde für die Herstellung aller in dieser Arbeit untersuchten CCMs benutzt und wird im weiteren Verlauf als Toluol-Dispersion-Gieß(TDG)-Verfahren bezeichnet. Für dieses Verfahren wurde beim Deutschen Patent- und Markenamt unter dem Amtszeichen 10 2004 041 782.2 eine Patentanmeldung hinterlegt.

Der wesentliche Vorteil des TDG-Verfahrens ist, dass die Membranbeschichtung unabhängig von Quellungs- und Entquellungsseffekten erfolgen kann und die Reproduzierbarkeit, die zur Zeit nur qualitativ an Merkmalen wie Rissstärke oder Katalysatorhaftung festgemacht wird, deutlich besser ist als bei den bisherigen Verfahren. Abbildung 4-6 zeigt einen Vergleich der Rissstärke unterschiedlich hergestellter Katalysatorschichten.

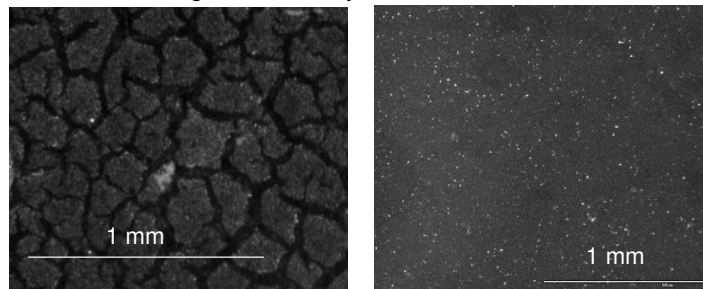


Abbildung 4-6 : Vergleich der Rissstärke unterschiedlich hergestellter Katalysatorschichten. Die Schichten wurden aufgetragen, getrocknet und verpresst. Links eine Schicht die mit dem Decal-Verfahren hergestellt wurde, rechts die Schicht über das TDG-Verfahren.

4.2 Entwicklung und Aufbau der Testzelle

Das TDG-Verfahren ermöglicht in Kombination mit der Schablonentechnik die genaue Positionierung der Katalysatorschichten in folgender Weise. Bei der Herstellung der Schablonen, die in Abbildung 4-4 zu sehen sind, wurden die verwendeten Metallplatten zunächst miteinander verschraubt und Bohrungen für Positionierstifte in den Ecken der Platten zugefügt. Diese Stifte erlauben es, die späteren Schablonen auch nach dem Lösen und erneuten Zusammenbau mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{m}$ zu positionieren.

Aus den miteinander verschraubten Metallplatten wurde dann der Bereich für die spätere Beschichtung herausgefräst. Durch einen 1 Millimeter breiten und 1 Millimeter hohen Steg rund um den ausgefrästen Bereich kann der Anpressdruck beim Zusammenbau lokal erhöht und das Unterlaufen der Schablonenkanten bei der Beschichtung vermieden werden.

Beim Ausbau der gepressten CCM aus den verschraubten Schablonen und dem späteren Einbau in die Testzellen kann es vorkommen, dass die Elektrodenränder beschädigt werden und etwas Abrieb vom Katalysator den Rand verwischt. Eine solche Veränderung des Elektrodenrandes muss vermieden werden (Kapitel 3.1). Um die Randstruktur nach der Fertigung zu schützen, werden die Stege an den Schablonenkanten vor dem Zusammenbau graphitiert. Der Graphitrand verhindert den Kontakt von abgeriebenem Katalysator mit der Membran. Ohne Kontakt zum Elektrolyten ist der Katalysator nicht aktiv und kann somit auch nicht stören.

Für den Einbau der CCM in die Testzelle (Abbildung 4-7) wird diese zwischen zwei ca. $100 \mu\text{m}$ dicke Platinnetze mit einer Maschenweite von $125 \mu\text{m}$ und einer Drahtdicke von $50 \mu\text{m}$ gelegt. Die Pt-Netze haben die Aufgabe, die CCM in Form zu halten, da diese ohne Diffusionsschichtgewebe in den Strömungsverteiler der Testzelle eindringen würde, sobald sie Kontakt mit Wasser bekommt und quillt.

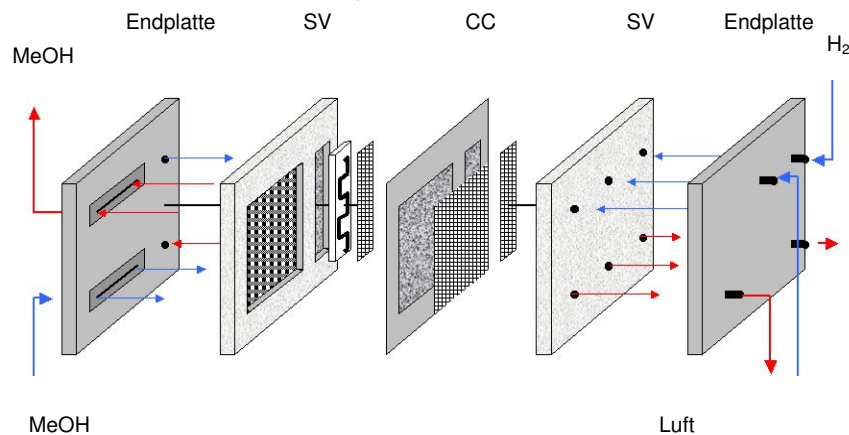


Abbildung 4-7 : Schematischer Aufbau der verwendeten Testzelle. SV steht für Strömungsverteiler. Die blauen Pfeile bezeichnen jeweils die Eingänge, die roten die Ausgänge des jeweiligen Stoffes.

Die Edelstahlendplatten in Abbildung 4-7 enthalten je eine 100 W Heizpatrone, die über einen Temperaturregler angesteuert werden. Die Strömungsverteiler, mit den Maßen 4,1 cm mal 4,1 cm, haben eine sogenannte Füßchenstruktur und wurden aus Graphit hergestellt. Um die Bezugselektrode elektrisch von dem Rest der Zelle zu isolieren, wurde deren Strömungsverteiler aus PTFE gefertigt. Zwischen den Strömungsverteilern und den Katalysatorschichten befinden sich auf allen Elektroden Platinnetze. Die Bezugselektrode hat die Maße 1 cm mal 4,3 cm und befindet sich in einem Zentimeter Abstand zu den DMFC-Elektroden. Die Testzelle wird über Zuganker, die mit einem Drehmoment von 5 Nm angezogen werden, mit den Endplatten zusammengedrückt. Damit beim Zusammendrücken keine Asymmetrien auftreten können, wurde die Testzelle symmetrisch gebaut, d.h. auf jeder Seite befindet sich eine Bezugselektrode.

4.3 Bilanzierung des Wasserhaushaltes an der Kathode

Die bisher bekannten Verfahren für die Wasserbilanzierung an der Kathode haben den Nachteil, dass nur diskontinuierlich nach Zeiträumen von 30 bis 60 Minuten die aus der Kathode austretende Wassermenge bestimmt werden kann. Benötigt wird ein Verfahren, dass die Aufzeichnung der austretenden Wassermenge im Sekunden und Minutentakt über Tage und Wochen ermöglicht.

Für die Bilanzierung des Wasserhaushaltes wird sehr häufig die Kathodenabluft durch Trocknungspatronen oder Kondensatoren geleitet, das Wasser dabei gesammelt, die Massenzunahme der Trocknungssubstanz oder das Kondensat ausgewogen und der Wasseraustrag pro Zeit und Zellfläche berechnet [50].

Wenn die zu bilanzierende Wassermenge ausschließlich gasförmig vorliegt, kann diese mit einem Feuchtesensor gemessen werden. Feuchtesensoren gibt es in Form von Taupunktspiegel oder kapazitiven Feuchtemessern. Bei den Taupunktspiegeln wird die feuchte Luft über einen kleinen Spiegel, der periodisch gekühlt und geheizt wird, geleitet. Hat der Spiegel eine Temperatur, die dem Taupunkt der Luft entspricht, dann kondensiert Wasser und ändert dabei die Oberflächenreflexion des Spiegels. Diese kann mit einer Lichtquelle gemessen und so der Taupunkt bestimmt werden. Solche Geräte können den Taupunkt mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ °C messen und zählen zu den genauesten Messgeräten für die Bestimmung der Feuchtigkeit. Kapazitive Feuchtemesser bestimmen die Kapazität eines Kondensators, der ein bestimmtes Polymer als Dielektrikum enthält. Das Polymer reichert sich mit Wasser an, ändert dadurch die Dielektrizitätskonstante und somit auch die Kapazität des Kondensators. Diese Kapazitätsänderung kann direkt in eine Änderung der Feuchte umgerechnet werden. Kapazitive Sensoren sind deutlich kostengünstiger als Taupunktspiegel, haben aber auch größere Messfehler, insbesondere wenn sie für große Feuchtebereiche verwendet werden. Bei relativen Feuchten oberhalb 80% zeigt die Wassereinlagerung in das Polymer Sättigungsverhalten und reduziert dadurch die Auflösung.

Bei dem neu entwickelten Verfahren wird die Ausbildung von Wassertropfen am Kathodenausgang durch einen Verdampfer unterbunden und der Wasseraustrag über die Feuchte der Kathodenabluft, die mit einem kapazitiven Feuchtesensor gemessen wird, berechnet. Die Genauigkeit des kapazitiven Feuchtesensors wird durch die Kalibrierung mit einem Taupunktspiegel verbessert und der Messbereich durch die Betriebstemperatur von 140 °C auf null bis 20 % reduziert. Durch den Betrieb des Sensors bei so geringen Feuchten kann die Vergiftung durch eventuell an der Kathode austretenden Methanoldampf vermieden werden.

Mit der relativen Feuchte $rF(T)$ des Kathodenabgases bei einer Gastemperatur T kann der Wasseraustrag W' unter Berücksichtigung der Parameter P_i berechnet werden. Wird zusätzlich über einen Temperatursensor im Zentrum des kathodischen Strömungsverteilers die Gastemperatur gemessen und dieser Wert als mittlerer Temperaturwert angenommen, dann kann hieraus die mittlere relative Feuchte im Kathodenraum berechnet werden (Gleichung (4-4) bis (4-6)).

Aus diesen Überlegungen ergibt sich ein experimenteller Aufbau wie in Abbildung 4-8 zu sehen.

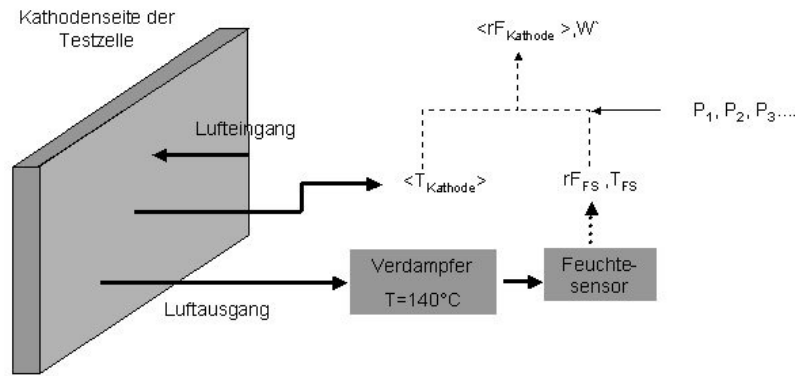


Abbildung 4-8 : Aufbau für die Messung des kathodischen Wasseraustrages. Parameter P_i sind zum Beispiel der Luftdruck oder die Dichte der trockenen Luft (Anhang (8.2)).

Der Feuchtesensor in Abbildung 4-8 misst die relative Feuchte rF bei der Sensortemperatur T_{FS} . Über die Temperatur T_{FS} kann dann der Sättigungsdruck des Wasserdampfes $p_s(T_{FS})$ bestimmt werden. Die Tabellenwerte für T und $p_s(T)$ wurden aus [51] für den Temperaturbereich von $T=0$ bis $T=170$ °C entnommen und über die Magnus-Formel (Gleichung (4-3)) angepasst.

$$p_s(T_{FS}) = A \cdot e^{\frac{m \cdot T_{FS}}{T_n + T_{FS}}} \quad (4-3)$$

Die Anpassung liefert die Magnusparameter T_n , A und m .

$A = (5,85 \pm 0,02) \text{ mbar}$	$T_n = (225,2 \pm 0,4) \text{ K}$	$m = 16,764 \pm 0,007$
------------------------------------	-----------------------------------	------------------------

Mit der Magnus-Formel kann aus rF und T_{FS} der Wasserdampfpartialdruck $p_W(T_{FS})$ berechnet werden.

$$p_W(T_{FS}) = rF \cdot p_s(T_{FS}) \quad (4-4)$$

Der Wasseraustrag W' wird über die Beladung X , die Dichte der Luft ρ , den Volumenstrom V' und einen Umrechnungsfaktor γ wie folgt berechnet [52]:

$$W' = X \cdot \rho \cdot V' \cdot \gamma = \frac{M_W \cdot p_W(T_{FS})}{M_L \cdot (p - p_W(T_{FS}))} \cdot \rho \cdot V' \cdot \gamma \quad (4-5)$$

Auf diesem Wege kann zu jedem Wertepaar (rF, T_{FS}) über die Angabe der Parameter T_n , m , A , V' , ρ ... der Wasseraustrag W' berechnet werden. Die vollständige Herleitung der Gleichung (4-5), die Parameterwerte sowie die Berechnung des Fehlers von W' über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung befinden sich im Anhang (8.2).

Durch den zusätzlichen Einbau eines Temperatursensors in das Zentrum des kathodischen Strömungsverteilers kann die mittlere Kathodentemperatur T_K gemessen und über folgende Relation die mittlere relative Feuchtigkeit $\langle rF_K \rangle$ im Strömungsverteiler berechnet werden:

$$\langle rF_K \rangle = rF(T_{FS}) \cdot \frac{p_s(T_{FS})}{p_s(T_K)} \quad (4-6)$$

Da die verwendete Luft trocken ist und damit die relative Feuchtigkeit im Kathodenraum am Lufteingang gering und am Luftausgang höher sein wird, liefert diese Messmethode nur einen Mittelwert für die relative Feuchtigkeit im Kathodenraum. Der Fehler der Größe $\langle rF_K \rangle$ wird über Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet (Anhang (8.2.2)).

4.4 Teststandentwicklung

Der Teststand soll die Untersuchung von Einzelzellen unter den Betriebsbedingungen ermöglichen, die für einen DMFC-Stapel vorgesehen werden. Die Auslegung des Teststandes orientierte sich an folgenden Vorgaben:

1. Luftbetrieb unter Normaldruck
2. Zelltemperatur bis 90 °C
3. Methanolkonzentration $c(\text{MeOH}) \leq 5 \text{ mol/l}$
4. Luft- und Methanolvolumenströme, die einem $\lambda_{\text{Luft}} \leq 4$ entsprechen
5. Stromdichten bis $0,5 \text{ A/cm}^2$

4.4.1 Aufbau und Funktionsweise des Teststandes

Abbildung 4-9 zeigt den Aufbau des DMFC-Teststandes. Aus einem Vorratsbehälter wird die Methanollösung über eine Schlauchpumpe in den Anodeneingang der Testzelle gepumpt. Die Schlauchleitungen bestehen aus einem speziellen Kunststoff, sodass der Katalysator in der Zelle nicht durch ausgespülte Weichmacher vergiftet werden kann.

Aus einer Druckluftleitung wird Luft über einen Massenflussregler in den Kathodeneingang geleitet. Der Kathodenausgang führt in einen auf 140 °C temperierten Überhitzer, in dem eventuell auskondensierte Wassertropfen verdampfen. Nach Passieren des Überhitzers tritt die feuchte Luft in den auf 140 °C temperierten Feuchtesensor (Kapitel 4.3).

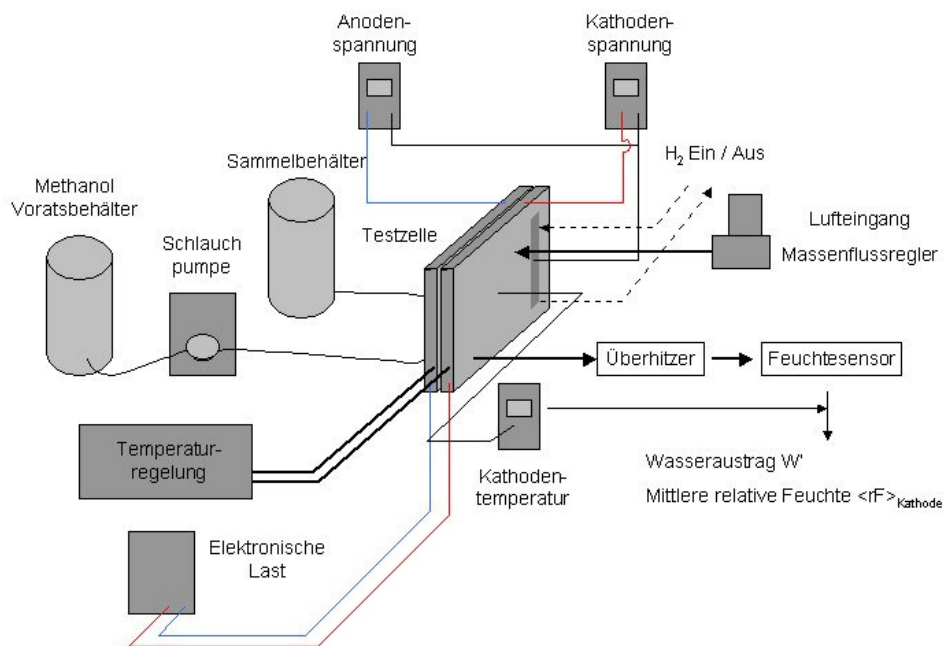


Abbildung 4-9 : Schematischer Aufbau des verwendeten DMFC- Teststandes

Eine Zusammenstellung mit der genauen Bezeichnung der verwendeten Geräte befindet sich im Anhang (8.3). Der Temperatursensor im kathodischen Strömungsverteiler wird über ein Multimeter ausgelesen. Zusammen mit den Daten vom Feuchtesensor kann über die Temperatur die mittlere relative Feuchte im Kathodenraum berechnet werden. Über eine

elektronische Last können Zellstromdichten bis $0,54 \text{ A/cm}^2$ eingestellt werden. Auf der Anoden- und Kathodenseite werden mit einem Multimeter die Einzelelektrodenpotentiale gegen die Wasserstoff-Bezugselektrode gemessen.

4.4.2 Betriebsparameter, Messgrößen und deren Ungenauigkeiten

Betriebsparameter:

Zelltemperatur:

Die Temperatur der Messzelle kann bei konstanten Betriebsbedingungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt werden. Bei Veränderungen der Volumenströme, besonders der anodischen Volumenströme, kommt es zu Regelschwingungen die je nach Stärke der Änderung bis zu 10 Minuten benötigen, um wieder abzuklingen und dabei Temperaturschwankungen von $2\text{-}3 \text{ }^\circ\text{C}$ erzeugen. Um diese Regelschwingungen zu reduzieren, wird die Zelle meistens bei konstanten anodischen Volumenströmen betrieben.

Volumenströme:

Der Massenflussregler und die Schlauchpumpe werden halbjährlich kalibriert. Die gemessenen Ungenauigkeiten gehen in die Fehlerdiskussionen ein.

Methanolkonzentration:

Die Methanollösung wird mit einem 100 ml Messzylinder für die Methanolentnahme und einem 2l-Maßkolben für den Ansatz der Lösung hergestellt. Die vom Hersteller angegebenen Fehler dieser Laborgeräte führen zu einer Ungenauigkeit der MeOH-Lösung von $\pm 0,01 \text{ mol/l}$.

Messgrößen:

Einzelelektrodenspannungen:

Die Ungenauigkeit der Multimeter ist vom Hersteller mit $\pm 0,2 \text{ mV}$ angegeben. Wie in Kapitel 3.1 erläutert wurde, ist weniger diese Ungenauigkeit der Spannungsmessung das Problem, sondern vielmehr der Einfluss von Randeffekten durch die Bezugselektrodenmessung. Die Einzelelektrodenspannungen müssen jeweils im Detail für die einzelnen Messungen diskutiert werden.

Feuchtedaten:

Um die Ungenauigkeiten der Feuchtedaten, wie Wasseraustrag und mittlere relative Feuchte im Kathodenraum, zu ermitteln, wird der Feuchtesensor im Halbjahresabstand mit einem Taupunktspiegel kalibriert. Hieraus ergibt sich bei einer Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung des Taupunktes und der Temperatur des Feuchtesensors von $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ über eine Gauß'sche Fehlerfortpflanzung die Messungenauigkeit. Diese beträgt $\pm 1,5 \text{ } \%$. Die Formeln für die Berechnungen sind im Anhang zu finden (8.2).

Kathodentemperaturmessung:

Für die Messungenauigkeit der Kathodentemperatur wird der Sensor über zwei Temperaturen, den Gefrier- und Siedepunkt von Wasser, kalibriert. Die Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung mit dem verwendeten Gerät beträgt $\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5 Automatisierung des Teststandes

Vorversuche zeigten, dass sich bei der Einstellung identischer Betriebsparameter zu unterschiedlichen Zeiten unterschiedliche Zellspannungen an einer MEA einstellen können. Kleine, eigentlich unwesentliche, Veränderungen an der Zelle hatten teilweise eine enorm große Wirkung auf die Zellspannung. So erbrachte beispielsweise eine MEA in einem Teststand eine reproduzierbare spezifische Leistungsdichte von 75 mW/cm^2 , wohingegen sie in einem anderen, vergleichbaren Teststand unter den gleichen Bedingungen eine reproduzierbare spezifische Leistungsdichte von 120 mW/cm^2 lieferte.

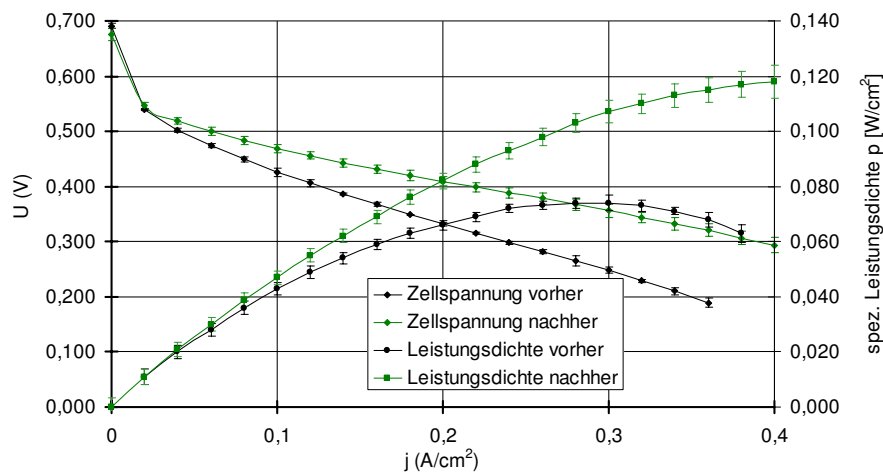


Abbildung 4-10 : Auswirkung des Aus- und Wiedereinbaus einer Testzelle in unterschiedliche Teststände auf die Leistungsdichte der MEA.

Die Ursache für solche Veränderungen kann zur Zeit nicht eindeutig geklärt werden. Um die Vergleichbarkeit von Messungen an unterschiedlichen CCMs gewährleisten zu können, wurde der Teststand automatisiert. Nur computergesteuerte Messprotokolle können sicherstellen, dass alle Testzellen identisch betrieben werden.

4.5.1 Steuersoftware

Die Aufgabe einer Steuersoftware ist es, die Geräte im Teststand für die Messungen immer in der gleichen Art und Weise anzusteuern. Über „Visual Basic for Applications“ (VBA) wurde unter Excel® Makros für die Initialisierung, die Ansteuerung, das Auslesen von Messwerten und die Abschaltung des Gerätes geschrieben. Als Beispiel ist in Abbildung 4-11 der Quellcode für die Ansteuerung der verwendeten Schlauchpumpe dargestellt.

<pre> Public Sub P_Open() Set COM_P = CreateObject("MSCommLib.MSComm") COM_P.CommPort = CP_P COM_P.Settings = "9600,N,8,1" COM_P.PortOpen = True End Sub </pre>	<pre> Public Sub Start_P() Wert P sendP ("H") End Sub </pre>
<pre> Public Sub P_trans(S As String) Dim Sstring As String Sstring = "1" + S + Chr\$(13) COM_P.Output = Sstring End Sub </pre>	<pre> Public Sub Stop_P() sendP ("I") End Sub </pre>
<pre> Public Sub P_close() COM_P.PortOpen = False End Sub </pre>	<pre> Sub Demo() Init_Pumpe Start_P sendP ("S16000") End Sub </pre>
<pre> Public Sub sendP(S As String) P_Open P_trans (S) P_close End Sub </pre>	

Abbildung 4-11 : VBA- Quellcode für die Ansteuerung der verwendeten Schlauchpumpe. Die Makros P_Open, P_trans, P_close, P_send, Start_P und Stop_P können in einem Steuer-Makro „Demo“ sehr benutzerfreundlich verwendet werden. Komplexe Makros zur Ansteuerung des Teststandes können so übersichtlich programmiert werden. „Demo“ initialisiert die Schnittstelle zum Gerät, startet die Pumpe und stellt die Drehzahl 160 min⁻¹ ein.

Für die Ansteuerung der Pumpe, der elektronischen Last, der Temperaturregelung, der Massendurchflussregler, des Feuchtesensors und der Multimeter wurden entsprechende Makros programmiert und Messprotokolle geschrieben.

4.5.2 Messprotokolle

Wie in Kapitel 2.4 erläutert wurde, soll die Änderung der Einzelpotentiale U_x als Funktion der Änderung eines Betriebsparameters $b_k \in \{j, \lambda_{\text{Luft}}, \lambda_{\text{MeOH}}, T_{\text{Zelle}}, c(\text{MeOH})\}$ untersucht werden. Bis auf die Änderung der Methanolkonzentration lassen sich alle weiteren Variationsverfahren im Teststand automatisieren. Es wurden Messprogramme mit entsprechenden Protokollen für folgende Messungen geschrieben.

Einfahrprozess

Langsame Prozesse wie die Membranquellung und Änderungen der Benetzung von Kohleoberflächen bewirken, dass CCMs einige Stunden und MEAs bis zu fünf Tage benötigen, bis sie stabile Messwerte liefern. Es konnte gezeigt werden, dass die wiederholte Aufnahme von $U(j)$ -Kennlinien diesen Einfahrprozess beschleunigt, die physikalischen Zusammenhänge sind aber noch nicht verstanden. Die bisherigen Versuche lassen vermuten, dass eine MEA oder CCM durch die zu schnelle Belastung Schaden nehmen kann. Um die Vergleichbarkeit der Messungen unterschiedlicher CCMs zu gewährleisten, wurde für diese Arbeit folgender Einfahrprozess gewählt.

Die CCMs werden nach Einbau in die Testzelle auf der Anodenseite 30 Minuten bei Raumtemperatur mit entionisiertem Wasser gespült. Danach wird die Temperatur innerhalb 30 Minuten auf 80°C geregelt und nach einer weiteren einstündigen Wasserspülung erfolgt die Versorgung der Anode mit einer 1M Methanollösung. 30 Minuten später wird die erste $U(j)$ -Kennlinie gemessen.

Anschließend wird mit einer jeweiligen Unterbrechung von 30 Minuten die $U(j)$ -Kennlinienmessung so oft wiederholt, bis sich für alle Stromdichten stabile Einzelspannungen ergeben. Dies ist spätestens nach der zehnten Messung der Fall.

$U(j)$ -Kennlinie

Eine $U(j)$ -Kennlinie ergibt sich aus der Messung der Einzelelektrodenspannungen gegen die Stromdichte, die in definierten Zeitabständen verändert wird. Parameter für dieser Kennlinie sind die Schrittweite Δj und Richtung, die Messdauer Δt pro Stromdichte j_n und die Luft- und Methanolvolumenströme. Folgendes Messprotokoll wurde in dieser Arbeit verwendet.

In 30 Minuten Intervallen werden drei $U(j)$ -Kennlinien wie folgt gemessen. Der Stromdichtewerte j_n und die Volumenströme werden eingestellt und nach der Dauer Δt die Spannungswerte, der Wasseraustrag sowie die mittlere relative Feuchte im Kathodenraum erfasst (Kapitel 4.3). Die Stromdichte wird in Abständen von 20 mA/cm^2 von 0 bis $0,5 \text{ A/cm}^2$ variiert. Eine Spannungsüberwachung bricht die Messung ab, wenn die Zellspannung unter 50 mV fällt.

Ein Auswerteprogramm errechnet für die vier aufgezeichneten Messgrößen die Mittelwerte und Standardabweichungen. Das Ergebnis einer solchen Messung zeigt Abbildung 4-12.

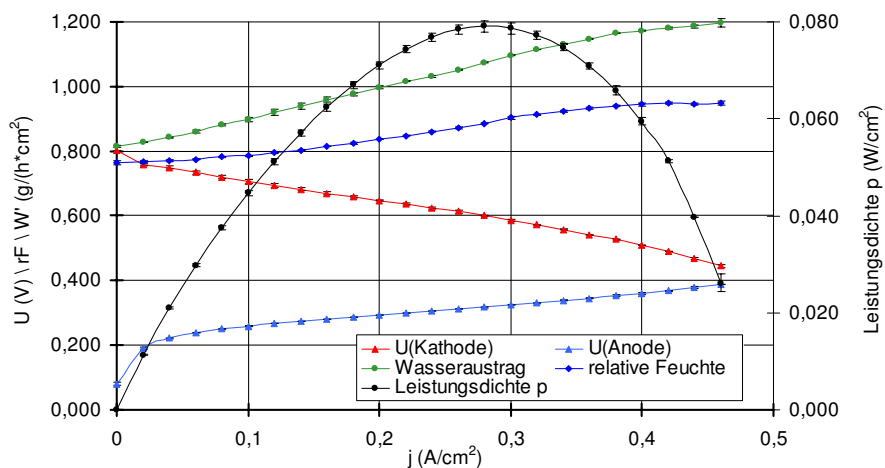


Abbildung 4-12 : Darstellung der Mittelwerte und Standardabweichungen der Messwerte einer $U(j)$ -Kennlinien-Messung. U - Spannung, rf - mittlere relative Feuchte im Kathodenraum, W' - Wasseraustrag aus der Kathode.

Aus diesen Messergebnissen können dann einige der partiellen Ableitungen aus Gleichung (2-33) bestimmt werden.

$U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeld

Für die Messung eines $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeldes wird für jede Stromdichte j_n der λ_{Luft} -Wert in einem Intervall variiert. Für das Messprotokoll sind die folgenden Parameter wichtig: j_{Start} , j_{Stop} , dj , $\lambda_{\text{Luft, Start}}$, $\lambda_{\text{Luft, Stop}}$, $d\lambda_{\text{Luft}}$ und die Wartezeit Δt zwischen den λ -Werten.

Es wurde ein Auswerteprogramm geschrieben, das jeweils für die Zeiten Δt die Mittelwerte und Standardabweichungen aller aufgezeichneten Messgrößen berechnet. Als Beispiel ist in Abbildung 4-13 das Ergebnis einer $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeld-Messung und in Abbildung 4-14 die zugehörige Standardabweichung für die Anodenspannung dargestellt.

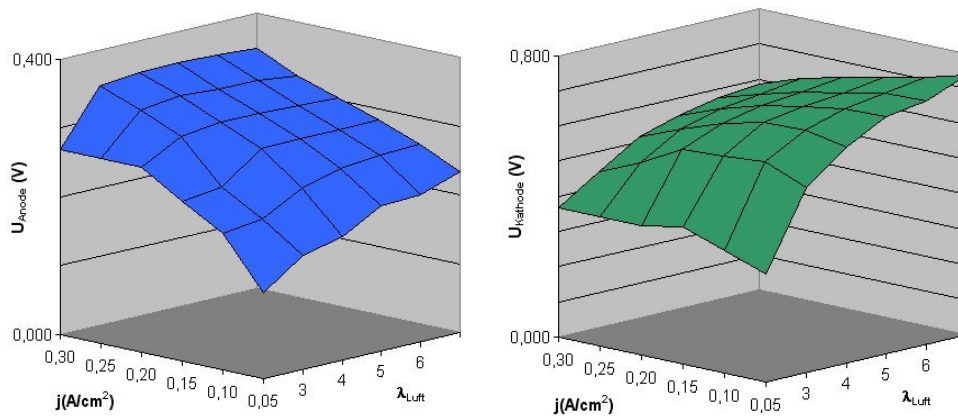


Abbildung 4-13 : Mittelwerte einer $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeld-Messung. Links sind die Anodenmittelwerte, rechts die Kathodenmittelwerte der gemessenen Spannungen dargestellt. Die z-Achsenskalierung beträgt pro Skaleneinheit 100 mV.

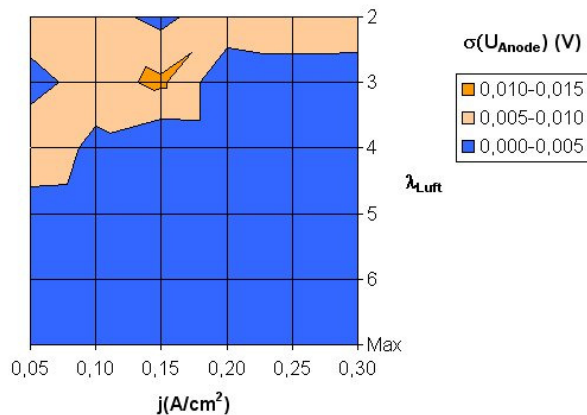


Abbildung 4-14 : Standardabweichung der Anodenspannung, errechnet aus der Zeitreihe einer $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeld-Messung. Diese Art der Darstellung wird im weiteren Verlauf als „Messkarte“ bezeichnet.

$U(j, \lambda_{\text{MeOH}})$ -Kennfeld

Für die Messung eines $U(j, \lambda_{\text{MeOH}})$ -Kennfeldes gilt prinzipiell das Gleiche wie für die $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeld-Messung. Die Variationen und die Art der Parameter sind identisch. Die Auswertungen erfolgen analog zu den Ausführungen für die $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeld-Messung.

 $U(j, T_{\text{Zell}})$ -Kennfeld

Für die Messung eines $U(j, T_{\text{Zell}})$ -Kennfeldes wird zunächst bei einer Zelltemperatur T_{Start} eine $U(j)$ -Kennlinienmessung durchgeführt. In Intervallen ΔT wird die Temperatur in dem Bereich $(T_{\text{Start}}, T_{\text{Stop}})$ variiert und jeweils die $U(j)$ -Kennlinien gemessen.

Die Automatisierung ermöglicht die Variation der vier Betriebsparameter $j, \lambda_{\text{Luft}}, \lambda_{\text{MeOH}}, T_{\text{Zelle}}$. Je nach Größe der Parameterintervalle kann eine vollständige Variation bis 2 Wochen dauern. Nachfolgende Tabelle enthält die üblichen Intervalle für die einzelnen Betriebsgrößen.

Betriebsgröße	Intervall-Anfang	Intervall-Ende
Stromdichte (A/cm^2)	0	0,5
λ_{Luft}	2	20
$\lambda_{\text{Methanol}}$	2	20
Zelltemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	40	90
Methanolkonzentration (mol/l)	0,1	5

4.6 Weiterentwicklung des Anodenimpedanzmodells

Aus der Literatur ist derzeit kein Anodenimpedanzmodell für Agglomeratelektroden der DMFC bekannt. Da ein solches Modell im Rahmen der Validierung von Bezugselektrodenmessungen für die Vorwiderstandsbestimmung der Anode benötigt wird, wird in diesem Kapitel ein Anodenimpedanzmodell für den vollständigen gemessenen Frequenzbereich abgeleitet. Die Grundlagen hierfür stammen aus den Arbeiten von Harrington et. al. [41], Eikerling et. al. [42] und Kulikovsky [26]. Dazu werden die physikalischen Effekte, die für eine Agglomeratelektrode relevant sind [42], mit den Effekten, die beim Abbau von Zwischenprodukten der Methanoloxidation auf der Elektrodenoberfläche verbunden sind [43], gekoppelt.

Für das Anodenimpedanzmodell werden folgenden Annahmen gemacht:

- Die Methanolkonzentration an der Anode ist ortsunabhängig
- Die Auswirkungen des CO_2 -Abtransports durch die Katalysatorschicht sind vernachlässigbar
- Die spezifische Protonenleitfähigkeit ist ortsunabhängig
- Es treten keine zweidimensionalen Effekte auf, d.h. die Anode arbeitet homogen
- Der Bedeckungsgrad θ ist ortsunabhängig

Annahme 1 bis 3 können im Experiment durch große Volumenströme für die Anodenversorgung mit Methanollösung bei kleiner elektrischer Stromdichte und Abwesenheit von Diffusionsschichten sichergestellt werden. Annahme 4 ist zur Zeit nicht überprüfbar. Folgende Skizze gibt die Wahl des Bezugssystems für die Diskussion wieder.

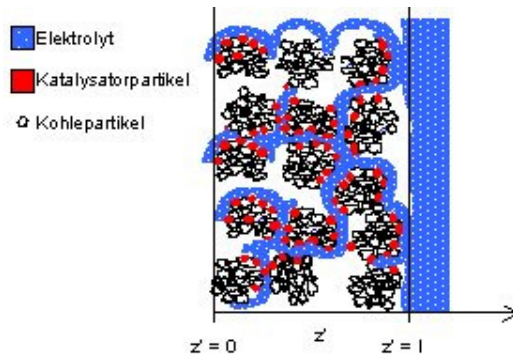


Abbildung 4-15 : Festlegung des Bezugspunktes für die Modellentwicklung der Anodenimpedanz. Die Elektrode wird von links mit Methanollösung versorgt, die Protonen fließen von $z' = 0$ über $z' = l$ in die Membran.

In Analogie zu Kapitel 2.3 werden folgende physikalische Prozesse betrachtet:

1. Protonentransport im Elektrolyten mit der spezifische Leitfähigkeit κ_p , Ohm'sches Gesetz

$$\frac{\partial \eta(z)}{\partial z} = l \cdot \frac{j(z)}{\kappa_p} \quad (4-7)$$

2. Ortsabhängigkeit der Reaktionsrate $Q(z)$

$$\frac{\partial j(z)}{\partial z} = l \cdot Q(z) \quad (4-8)$$

In Gleichung (4-7) und (4-8) ist die Ortskoordinate $z=z'/l$ auf 1 normiert. Die Reaktionsrate für die Methanoloxydation an der Anode wurde in Kapitel 2.1.2 diskutiert und entspricht Gleichung (2-18). Die Funktion $\eta(z)$ beschreibt die Potentialdifferenz zwischen dem Katalysator und dem Elektrolyten am Ort z , $\eta(z) = \Phi_{\text{Membran}}(z) - \Phi_{\text{Katalysator}}(z)$. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Kohle (Graphit) beträgt ungefähr 10^3 S/cm [53], während die protonische Leitfähigkeit der Nafion®-Phase mit $0,1 \text{ S/cm}$ um 4 Größenordnungen kleiner ist [54]. Der Katalysator bzw. die elektronische Phase kann daher als Äquipotentialbereich angesehen werden, und ein Gradient in $\eta(z)$ entspricht somit einem Gradienten in Φ_{Membran} . Bei einer zeitlichen Veränderung von η durch eine externe Wechselspannung wird j durch die Doppelschichtkapazitäten von Verschiebestömen überlagert. Für eine Kapazität C gilt in Bezug auf eine Ladungsverschiebung $Q_{\text{Versch.}}$ an einer Elektrode mit der Fläche A :

$$Q_{\text{Versch.}} = C \cdot U \Rightarrow j_{\text{Versch.}} = \frac{C}{A} \cdot \frac{\partial U}{\partial t} \quad (4-9)$$

Der Verschiebestrom $j_{\text{Versch.}}$ überlagert die aus der Reaktion folgende protonische Stromdichte j . Es folgt aus Gleichung (4-8):

$$\frac{\partial j(z)}{\partial z} = l \cdot Q(z) + \xi_{\text{DS}} \cdot \frac{\partial \eta(z)}{\partial t} \quad (4-10)$$

ξ_{DS} stellt die flächennormierte Doppelschichtkapazität der Elektrode dar.

Wird nun das Potential $\eta(z)=\Phi(z)$ periodisch gestört, dann kann angenommen werden, dass sich nach einer kurzen Einschwingphase auch die Reaktionsrate $Q(z)$ und die protonische

Stromdichte $j(z)$ periodisch ändern, d.h. eine diskrete Fouriertransformation dieser Größen ist zulässig.

$$\eta(z, t) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \bar{\eta}_m(z, \omega) \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t) \quad (4-11)$$

$$j(z, t) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \bar{j}_m(z, \omega) \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t) \quad (4-12)$$

$$Q(z, t) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \bar{Q}_m(z, \omega) \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t) \quad (4-13)$$

Wird nun Gleichung (4-7) und (4-10) entsprechend transformiert, dann ergibt sich bei monofrequenter Störung und linearem Verhalten der Elektrode ein stationäres ($m=0$) Gleichungssystem analog zu Gleichungen (2-28) und (2-29) sowie für $m=1$ das folgende dynamische Gleichungssystem:

$$\frac{d\bar{\eta}_1(z, \omega)}{dz} = \frac{l}{\kappa_p} \cdot \bar{j}_1(z, \omega) \quad (4-14)$$

$$\frac{d\bar{j}_1(z, \omega)}{dz} = \bar{Q}_1(z, \omega) + i \cdot \omega \cdot \xi_{DS} \cdot \bar{\eta}_1(z, \omega) \quad (4-15)$$

Es ist nun zu klären, wie sich die periodischen Potentialveränderungen in $\eta(z, t)$ auf die Reaktionsrate überträgt. Die Reaktionsrate $Q(z)$ ergibt sich für die Methanoloxidation aus Gleichung (2-18). Da die Potentialänderung in Bezug auf η klein sind und diese Änderungen auch nur kleine Störungen des Oberflächenbedeckungsgrades θ bewirken werden, kann $Q(z)$ nach Taylor entwickelt und die Reihe nach der ersten Ordnung abgebrochen werden.

$$\begin{aligned} Q(z, \eta_0 + d\eta, \theta_0 + d\theta) &\approx Q(z, \eta_0, \theta_0) + \left. \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right|_{\eta_0} \cdot d\theta + \left. \frac{\partial Q}{\partial \eta} \right|_{\theta_0} \cdot d\eta \\ Q(z, \eta_0 + d\eta, \theta_0 + d\theta) &\approx Q(z, \eta_0, \theta_0) + K_1(z) \cdot d\theta + K_2(z) \cdot d\eta \end{aligned} \quad (4-16)$$

Die $Q(z)$ -Abhängigkeit von dem Oberflächenbedeckungsgrad θ ergibt sich über die Austauschstromdichte und kann in erster Näherung wie folgt angenommen werden:

$$j_0(Pt / Ru, CH_3OH, H_{aq}^+) = K \cdot S_0 \cdot (1 - \theta) \quad (4-17)$$

Die bereits in Kapitel 2.3 erwähnte effektive Vierphasenoberfläche S_0 stellt die maximale Fläche in einem Raumvolumenelement der Elektrode dar. Der Parameter θ beschreibt in dieser Form den Anteil dieser Fläche, der durch Zwischenprodukte blockiert ist [43]. K ist eine Konstante, die hier nicht näher diskutiert werden soll. Die Reaktionsrate $Q(z)$ ist eine Funktion von η , $\eta = \eta(z)$ wiederum eine Funktion des Ortes und somit sind die partiellen Ableitungen ebenfalls Funktionen des Ortes, d.h. $K_1 = K_1(z)$ und $K_2 = K_2(z)$.

Damit Gleichung (4-16) im Differentialgleichungssystem (4-7) und (4-10) verwendet werden kann, muss ein Zusammenhang zwischen $d\eta$ und $d\theta$ ermittelt werden.

Es gilt ([43]):

$$d\theta = \bar{\theta}(z, \omega) = \frac{\left(\frac{\partial r_{CO}}{\partial \eta}\right)_{\theta}}{\frac{i \cdot \omega \cdot q_{CO}}{F} - \left(\frac{\partial r_{CO}}{\partial \theta}\right)_{\eta}} \cdot \bar{\eta}(z, \omega) = \frac{K_3}{i \cdot \omega \cdot K_4 + K_5} \cdot \bar{\eta}(z, \omega) \quad (4-18)$$

q_{CO} ist die benötigte Ladung zur vollständigen Bedeckung mit Adsorbat und r_{CO} beschreibt die Nettobildungsrate des Adsorbates (CO_{ads}) [43].

Zusammengefasst lauten die Ergebnisse aus Gleichung (4-14), (4-15), (4-16) und (4-18):

$$\frac{d\bar{\eta}_1(z, \omega)}{dz} = \frac{l}{\kappa_p} \cdot \bar{j}_1(z, \omega) \quad (4-19)$$

$$\frac{d\bar{j}_1(z, \omega)}{dz} = \left(\frac{K_1 \cdot K_3}{i \cdot \omega \cdot K_4 + K_5} + K_2 + i \cdot \omega \cdot \xi_{DS} \right) \cdot \bar{\eta}_1(z, \omega) \quad (4-20)$$

Es lässt sich zeigen, dass der eingeklammerte Term in Gleichung (4-20) dem Kehrwert der Impedanz von folgendem Ersatzschaltbild entspricht:

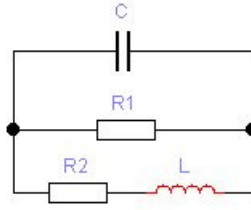


Abbildung 4-16: Ersatzschaltbild für die Impedanz in Gleichung (4-20). $C = \xi_{DS}$; $R1 = 1/K2$; $L = K5/(K1 \cdot K3)$; $R2 = K4/(K1 \cdot K3)$.

Dieses Ersatzschaltbild entspricht dem Harrington-Modell für die Anode aus Kapitel 3.2.2. Mit $l/\sigma_p = Z_p$ ergibt sich ein sehr übersichtliches Differentialgleichungssystem :

$$\frac{d\bar{\eta}_1(z, \omega)}{dz} = Z_p \cdot \bar{j}_1(z, \omega) \quad (4-21)$$

$$\frac{d\bar{j}_1(z, \omega)}{dz} = \frac{1}{Z} \cdot \bar{\eta}_1(z, \omega) \quad (4-22)$$

Damit die Elektroden über die Systemeigenwerte charakterisiert werden können, wird das Differentialgleichungssystem (4-21) und (4-22) nachfolgend linearisiert. Hierfür müssen die Impedanzen Z_p und Z unabhängig vom Ort sein. Während Z_p bereits zu Beginn der Rechnungen als ortsunabhängig angenommen wurde, ist Z über $K_1(z)$ und $K_2(z)$ eine Funktion von z . Die Parameter K_3 , K_4 und K_5 werden für die weiteren Rechnungen als konstant angenommen.

$$Z = \left(\frac{K_1(z) \cdot K_3}{i \cdot \omega \cdot K_4 + K_5} + K_2(z) + i \cdot \omega \cdot \xi_{DS} \right)^{-1} \quad (4-23)$$

Da K_1 und K_2 nach den Ausführungen zu Gleichung (4-16) nur über $\eta(z)$ ortsabhängig werden, muss der Potentialverlauf $\eta(z)$ konstant sein.

Für Stromdichten j , die größer sind als das geometrische Mittel aus der charakteristischen Stromdichte j_* (siehe Kapitel 2.3.1) und der Grenzstromdichte j_{lim} (siehe Kapitel 2.1.2), also für

$$\frac{j}{\sqrt{j_* \cdot j_{lim}}} \ll 1, \quad (4-24)$$

gilt die folgende Ortsabhängigkeit für die lokale Stromdichte [26]:

$$j(z) = j_* \cdot \Gamma \cdot \tan(z \cdot \Gamma); \Gamma = \sqrt{\frac{l \cdot Q(z=1)}{j_*} - \left(\frac{j(z=1)}{j_*}\right)^2} \quad (4-25)$$

Über Gleichung (4-7) folgt daraus für die Ortsabhängigkeit von $\eta(z)$:

$$\frac{\eta(z)}{b} = \frac{\eta(z=1)}{b} - \ln|\cos(z \cdot \Gamma)|^2 + konst. \quad (4-26)$$

Aus Gleichung (4-26) geht also hervor, dass die Ortsabhängigkeit von $\eta(z)$ für sehr kleine Γ verschwindet. Γ wird nach der Definition in Gleichung (4-25) dann sehr klein, wenn j/j_* klein wird. Damit ist auch die Reaktionsrate $Q(z=1)$ klein.

Für kleine Werte von Γ kann die Tangensfunktion in Gleichung (4-25) mit $z\Gamma$ genähert werden. Es folgt dann für $z=1$:

$$\frac{j(z=1)}{j_*} \approx \Gamma^2 = \frac{l \cdot Q(z=1)}{j_*} - \left(\frac{j(z=1)}{j_*}\right)^2 \Rightarrow \Gamma \approx \sqrt{\left(\frac{j(z=1)}{j_*}\right)} \quad (4-27)$$

Wurde j_* aus dem Experiment bestimmt, dann muss die Stromdichte j , bei der die Elektrode untersucht wird, entsprechend klein gewählt werden. Der Fehlereinfluss durch die Annahme der Ortsunabhängigkeit von $\eta(z)$ kann dann über Gleichung (4-26) abgeschätzt werden.

Wenn im Experiment gezeigt werden kann, dass für die verwendete Stromdichte die Parameter K_1 und K_2 ortsunabhängig sind, dann lässt sich das Differentialgleichungssystem (4-21) und (4-22) linearisieren und in folgende Matrixform umwandeln.

$$\frac{d\vec{y}}{dz} = M \cdot \vec{y} \quad ; \quad \vec{y} = \begin{pmatrix} \bar{\eta}(z, \omega) \\ \bar{j}(z, \omega) \end{pmatrix} \quad ; \quad M = \begin{pmatrix} 0 & Z_P \\ Z^{-1} & 0 \end{pmatrix} \quad (4-28)$$

Mit den Methoden der linearen Algebra ergeben sich die Eigenwerte der Systemmatrix M $E_{1,2}$.

$$E_{1,2} = \pm \sqrt{Z^{-1} \cdot Z_P} \quad (4-29)$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (4-29) hat zwei Freiheitsgrade (α_1, α_2) und lautet:

$$\vec{y}(z, \omega) = \alpha_1 \cdot e^{(z \cdot \sqrt{Z_P \cdot Z^{-1}})} \cdot \begin{pmatrix} Z_P \\ \sqrt{Z^{-1} \cdot Z_P} \end{pmatrix} + \alpha_2 \cdot e^{(-z \cdot \sqrt{Z_P \cdot Z^{-1}})} \cdot \begin{pmatrix} Z_P \\ -\sqrt{Z^{-1} \cdot Z_P} \end{pmatrix} \quad (4-30)$$

Die Randbedingung, die Gleichung(4-30) zu erfüllen hat, lautet:

$$\left(\vec{y}\right)_2 \Big|_{z=0} = \bar{j}(z=0, \omega) = 0 \Rightarrow \frac{d\bar{\eta}(z)}{dz} \Big|_{z=0} = 0 \Rightarrow \alpha_1 = -\alpha_2 \quad (4-31)$$

Diese Gleichung drückt aus, dass der Protonenstrom an der Stelle $z=0$ verschwindet, d.h. am Übergang zum Strömungsverteiler darf bzw. kann kein Protonenstrom fließen.

Unter Berücksichtigung der Gleichung (4-31) ergibt sich für die Impedanz der Anode somit:

$$Z_{Anode} = \frac{\bar{\eta}(z, \omega)}{j(z, \omega)} \Big|_{z=1} = \sqrt{Z \cdot Z_p} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{Z_p}{Z}} \right) \quad (4-32)$$

Die Formel für die Anodenimpedanz zeigt das Zusammenwirken der Ohm'schen Prozesse über Z_p mit den kinetischen Prozessen über Z in Form der Systemeigenwerte $(Z_p/Z)^{-1/2}$ und des geometrischen Mittels $Z_p \cdot Z$.

Diese Struktur, die auch schon in Gleichung (2-31) zu sehen war, entsteht durch die Art der Prozesskopplung in Gleichung (4-7) und (4-8) in Kombination mit der Linearisierung. Gleichung (4-32) kann unter Verwendung der obigen Ausdrücke für Z und Z_p verwendet werden, um die Ortskurve oder auch die Bode-Diagramme darzustellen.

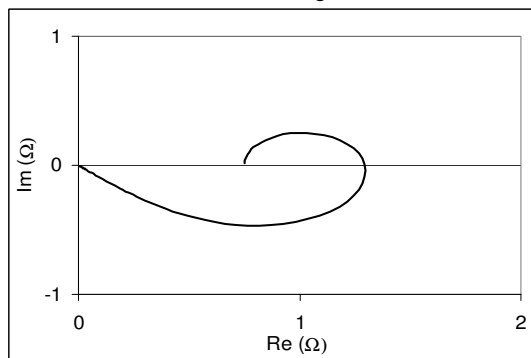


Abbildung 4-17 : Ortskurve der Impedanz aus Gleichung (4-32) für einen beliebigen Parametersatz.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Impedanz aus Gleichung (4-32) die diskutierten Eigenschaften des Harrington-Modells (Kapitel 3.2.2) mit denen des Eikerling-Modells (3.2.2) vereint. In der Ortskurve befindet sich ein Halbkreis im ersten Quadranten, im Betragsspektrum ist das charakteristische Maximum zu sehen und die Phase geht für große Frequenzen gegen -45° . Die Bodediagramme zeigen die vereinigten Eigenschaften des Harrington- und Eikerling-Modells (Abbildung 4-18).

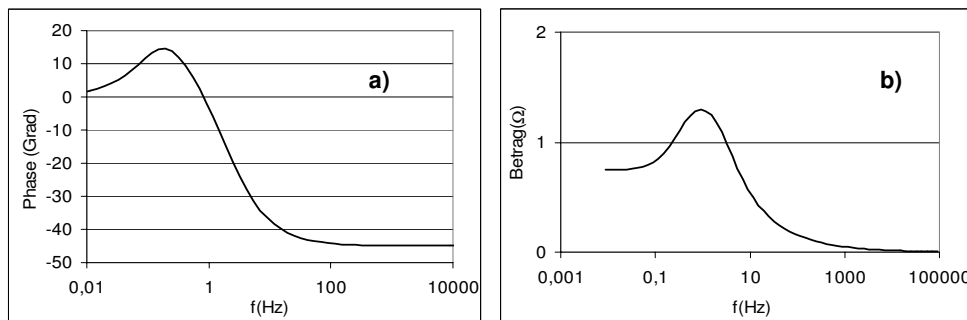


Abbildung 4-18 : Bode-Diagramme zur Impedanz in Gleichung (4-32). a) Phasenspektrum, b) Betragsspektrum.

Zusammenfassung

Mit den entwickelten Methoden können nun Membranen gleichmäßig über eine Gießtechnik mit Katalysator beschichtet und ohne Diffusionsschichten in Testzellen elektrochemisch vermessen werden. Diese Testzellen erlauben elektrodenselektive Messungen. Neben den Elektrodenpotentialen, gemessen gegen eine Wasserstoff-Bezugselektrode, kann der Wasseraustrag und die mittlere relative Feuchte im Kathodenraum berechnet werden. In dem entwickelten Teststand können umfangreiche Messreihen automatisiert gemessen werden. Weiterhin wurde für die Validierung der Bezugselektrodenmessungen ein Anoden-impedanzmodell entwickelt.

5 Messergebnisse und Diskussion

Nicht nur die Betriebsparameter, wie Stromdichte, Zelltemperatur, λ -Werte und Methanolkonzentration, beeinflussen die Einzelelektrodenspannungen, sondern auch Elektrodenrandeffekte und Instabilitäten des Bezugspotentials. Für die Bestimmung charakteristischer Elektrodengrößen müssen die Abhängigkeiten der Potentiale von den Betriebsbedingungen ermittelt werden. Da nach Gleichung (2-33) nur *Änderungen* der Potentiale in die zu bestimmenden partiellen Ableitungen eingehen, können Einzelelektrodenspannungen auch bei undefiniertem Bezugspotential und Elektrodenrandeffekten wichtige Informationen über die Prozesse in der Zelle liefern. Voraussetzung ist, dass das Bezugspotential und der Einfluss der Randeffekte konstant sind.

Ein Schwerpunkt der Arbeit bilden daher Stabilitätsuntersuchungen der Einzelelektrodenspannungen und die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse in Abhängigkeit der Betriebsparametervariation. Abschnitt 5.2 stellt die Ergebnisse der Bezugselektrodenvalidierung zusammen, mit denen der Einfluss von Elektrodenrandeffekten nachgewiesen werden kann.

5.1 Stabilität der Einzelelektrodenspannungen

Die oben genannten Betriebsparameter können eingestellt und damit konstant gehalten werden. Es kann gezeigt werden, dass sich die Einzelelektrodenspannungen auch bei konstanten Betriebsbedingungen mit der Zeit ändern. Die physikalischen Ursachen für dieser Änderungen sind noch nicht alle verstanden. Für die Bestimmung der partiellen Ableitungen in Gleichung (2-33) muss bekannt sein, wie zuverlässig der Änderung des Betriebsparameters ∂b_k eine Spannungsänderung ∂U_x als Reaktion zugeordnet werden kann, bzw. mit welcher Stabilität eine Einzelelektrodenspannung bei konstanten Betriebsparametern gemessen werden kann. Hierfür wird die Standardabweichung, die als Maß für die Stabilität einer Größe verwendet wird, berechnet (Kapitel 5.1.1).

Weiterhin muss nach der Änderung eines Betriebsparameters eine mögliche Bezugspotentialverschiebung ermittelt werden (Kapitel 3.1), damit die Einzelelektrodenspannungen über $(\partial U_x)_{\text{korr}} = (\partial U_x)_{\text{gemessen}} - \partial U_{\text{Bezugspotential}}$ korrigiert werden kann. Die korrigierten Werten erlauben dann eine Analyse der Einzelelektrodenspannungen über Gleichung (2-33).

Selbst bei CCMs die mit den gleichen Verfahren und aus den gleichen Materialien hergestellt wurden schwanken die Zeiträume für die Spannungsstabilisierung nach der Änderung von Betriebsparametern zwischen 5 Minuten und mehreren Tagen. Ob dies auf den Einfluss der Herstellungsbedingungen oder Inhomogenitäten in den verwendeten Materialien zurückzuführen ist, ist noch unklar. Die Stabilität der Einzelspannungswerte und Bezugspotentialverschiebungen müssen für jedes Experiment und jede CCM einzeln ermittelt werden, was nur durch die Automatisierung realisierbar ist. Die Einzelelektrodenspannungen werden für einen vorgegebenen Zeitraum, der je nach veränderten Betriebsparameter zwischen 15 und 45 Minuten beträgt, bei konstanten Betriebsparametern gemessen. Von den Messwerten werden jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet und in Diagrammen wie in Abbildung 4-14 dargestellt (Kapitel 5.1.2).

5.1.1 Einfluss der Temperaturregelung

Es zeigte sich, dass die untere Stabilitätsgrenze der Spannungen über einen Zeitraum von mehreren Stunden 1-2 mV beträgt ($\sigma(U_X)$). Diese Grenze resultiert aus den Regelschwankungen des Temperaturreglers, die zu Temperaturschwankungen der Methanollösung an der Anode führen, siehe Abbildung 5-1.

Während diese Spannungsschwankungen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen beobachtet werden können, wird die Korrelation mit der Temperatur der Methanollösung erst bei großen Volumenströmen sichtbar. Der Grund hierfür liegt in der CO_2 -Entwicklung in der Anode, die zu starkem Signalrauschen bei der Temperaturmessung im Fall kleiner Volumenströme führt, denn der benutzte Sensor hat abwechselnd Kontakt mit der Flüssigkeit und den Gasblasen.

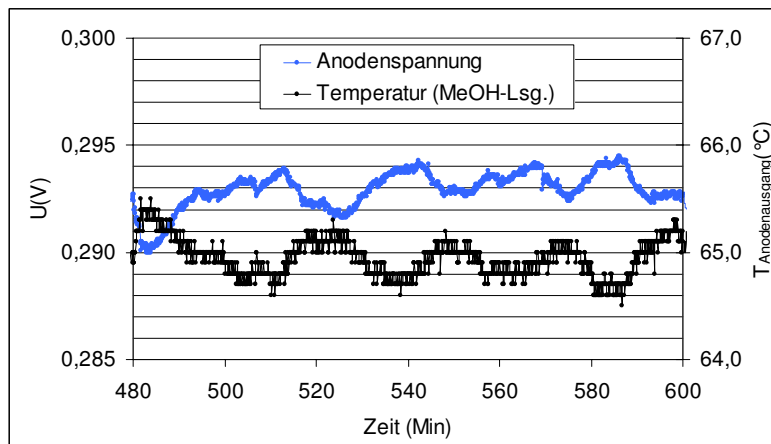


Abbildung 5-1 : Übertragung der Temperaturschwankungen in der Methanollösung auf die Anodenspannung. Die Stromdichte beträgt $0,05 \text{ A/cm}^2$ und das verwendete λ_{MeOH} hat den Wert 80.

Die durch die Variation von Betriebsparametern hervorgerufene Änderung der Einzel­elektroden­spannungen müssen für eine Bestimmung der partiellen Ableitungen aus Gleichung (2-33) somit deutlich größer als 2 mV sein. In dieser Arbeit werden nur Spannungsänderungen von mehr als 5 mV als Signal und kleinere Werte als Spannungsrauschen betrachtet.

5.1.2 Methanolpermeation und Wasseraustrag an der Kathode

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Methanolpermeation von der Anode zur Kathode dann zu Verschiebungen im Bezugspotential führt, wenn die Kathode mit so geringen Luftvolumenströmen versorgt wird, dass einige Teile durch Wasser blockiert und für Sauerstoff unzugänglich werden. Die Bezugspotentialverschiebungen lassen sich eindeutig nachweisen, wenn sich die Einzelelektroden­spannungen gleichzeitig verändern und diese Veränderung nicht in der Zellspannung auftritt.

Bei der Messung einer $U(j_n, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennlinie wird ein Effekt unterhalb eines bestimmten λ_{Luft} -Wertes messbar, der durch eine solche Verschiebung erklärt werden kann (Abbildung 5-2). Die Anodenspannung, die erwartungsgemäß auf eine Veränderung des kathodischen Luft- λ -Wertes nicht reagieren sollte, verringert sich bei der Änderung des λ_{Luft} -

Wertes von 4,2 auf 3,3 um 50 mV, während die Kathodenspannung um 70 mV geringer wird (Abbildung 5-2). Da sich die Zellspannung hierbei um 20 mV verringert, ist dies ein deutlicher Hinweis auf eine Verschiebung des Bezugspotentials um 50 mV. Von einer solchen Verschiebung ist auch die Kathode betroffen, d.h. die stärkere Abnahme der Kathodenspannung für λ_{Luft} -Werte unter 4 ist keine Reaktion auf eine Änderung von λ_{Luft} , und würde über $\partial U_X / \partial \lambda_{\text{Luft}}$ falsch interpretiert.

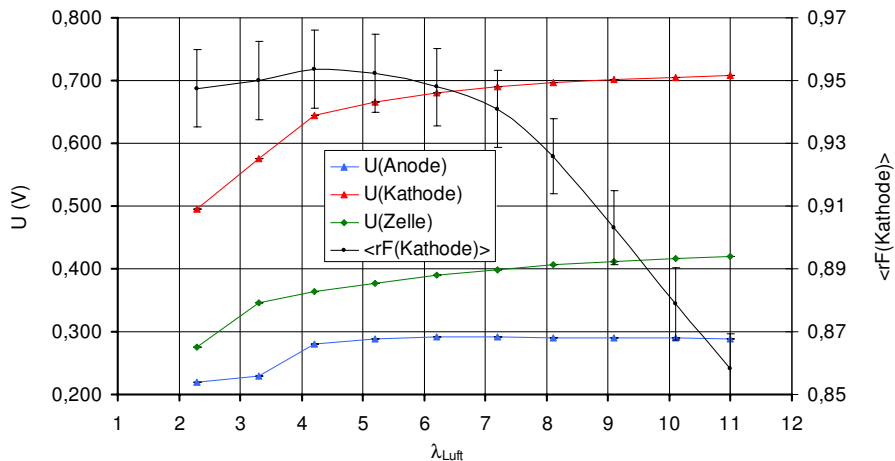


Abbildung 5-2 : Einzelspannungsverschiebung in Abhängigkeit des kathodischen Luft- λ . Die Fehler der mittleren relativen Feuchte geben den σ -Bereich des Messfehlers an, $\sigma = \pm 1,5\%$.

Die relative Feuchtigkeit im Kathodenraum befindet sich für λ_{Luft} -Werte unter 5 im Sättigungszustand (Abbildung 5-2). Da der Wert für die relative Feuchte ein Mittelwert über den Kathodenraum darstellt, sie am Eingang der Zelle kleiner und am Ausgang größer sein wird, muss es in Teilen der Zelle zur Kondensation kommen, bzw. das Wasser wird von dort aus nicht verdampfen können.

Es werden sich demnach in einigen Bereichen des Kathodenraumes Wassertropfen bilden, während andere Bereiche noch mit Sauerstoff versorgt werden. Das Modell in Abbildung 5-3 soll verdeutlichen, wie sich ein solcher Mischzustand der Zelle auf die Bezugselektrodenmessung auswirken könnte.

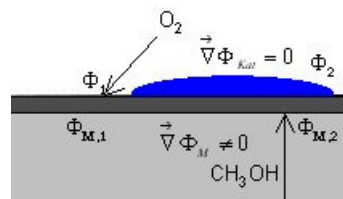


Abbildung 5-3 : Auswirkung eines Mischzustandes an der Kathode. Dargestellt ist die kathodische Katalysatorschicht, an der sich durch den Sauerstoff und dem permeierenden Methanol zwei unterschiedliche elektrochemische Doppelschichten ausbilden, die zu einem Gradienten $\nabla \Phi_M$ in der Membran führen.

Wenn Teile der Kathode mit Wasser blockiert sind, dann kann das permeierende Methanol dort nicht durch den Sauerstoff abgebaut werden und bildet wie an der Anode eine elektrochemische Doppelschicht aus (Abbildung 5-3). In der Katalysatorphase entsteht ein elektronisches Potential Φ_2 und in der Membranphase ein Potential $\Phi_{M,2}$. Durch den Sauerstoff bildet sich an den zugänglichen Bereichen in der Katalysatorphase ein Potential Φ_1 und in der Membranphase ein Potential $\Phi_{M,1}$ aus.

Da die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Katalysatorphase ca. 4 Größenordnungen größer ist als die spezifische ionische Leitfähigkeit von Nafion® (Kapitel 4.6), kann die Katalysatorphase als Äquipotentialbereich angesehen werden, während sich in der Membranphase Gradienten im protonischen Potential ausbilden werden, die senkrecht zur Flächennormale der Membran stehen. Solche Gradienten in der Membranphase haben einen großen Einfluss auf die Krümmung der Äquipotentiallinien außerhalb der aktiven Region und können somit zu einer Verschiebung der erfassten Potentiallinie bei der Bezugselektrodenmessung führen (Kapitel 3.1).

Um die Auswirkungen der partiellen Kathodenblockade im Experiment zu verifizieren, wurde die Testzelle zunächst ohne elektrische Belastung im Normalmodus betrieben und die Einzelspannungswerte aufgezeichnet. Zum Zeitpunkt t_1 wurden 50 μl Wasser mit einer Kanüle auf die Kathode gespritzt. Die Änderungen der Einzel- und Zellspannung ist in Abbildung 5-4 zu sehen.

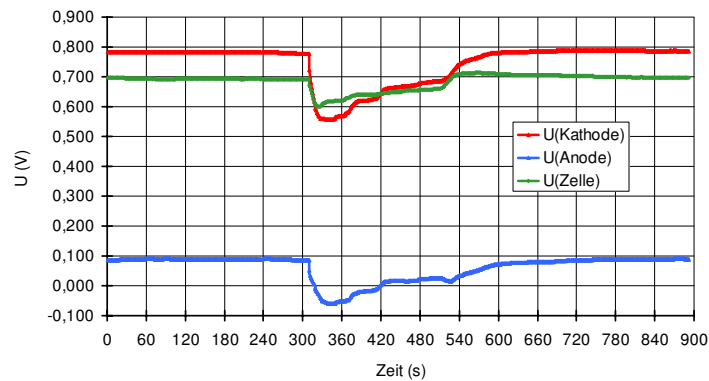


Abbildung 5-4 : Änderungen der Spannungen als Reaktion auf die Wassereinspritzung im stromlosen Betrieb. Die Anode wird mit einer 1M Methanollösung und die Kathode mit Luft versorgt. Einspritzung bei $t_1 \approx 300$ s.

Dass dieser Effekt unter anderem durch die Anwesenheit von Methanol an der Kathode verursacht wird, kann deutlich gemacht werden, wenn die Anode nicht mit Methanollösung, sondern mit Wasser gespült wird. Abbildung 5-5 zeigt, dass die Spannungen der Testzelle ohne Methanol auf der Anodenseite auf eine solche Wassereinspritzung nicht reagieren.

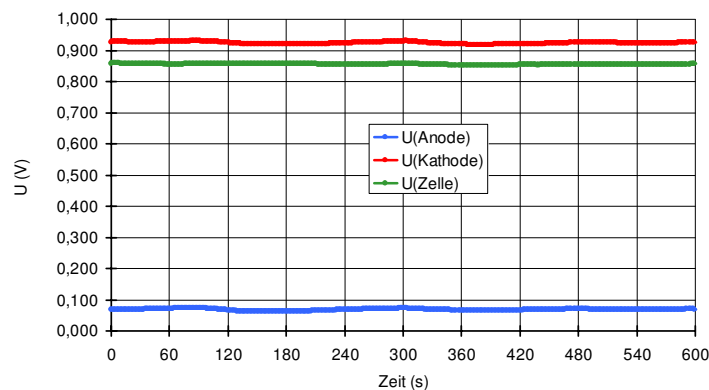


Abbildung 5-5 : Änderungen der Spannungen als Reaktion auf die Wassereinspritzung im stromlosen Betrieb. Die Anode wird mit Wasser und die Kathode mit Luft versorgt. Einspritzung bei $t_2 \approx 300$ s.

Da die Testzelle stromlos betrieben wird, können keine kinetischen Effekte eine solche Reaktion auf die Wassereinspritzung hervorrufen, sondern nur thermodynamische oder elektrodynamische Effekte. Gleichung (2-17) zeigt den Einfluss unterschiedlicher Aktivitäten auf das Anodenpotential. Um eine Potentialverschiebung von 50 mV an der Anode über einen Aktivitätsänderung zu erzielen, müssten sich diese um zwei Größenordnungen ändern. Eine solche Wirkung, verursacht von einem 50 μ l Wassertropfens an der Anode, ist eher unwahrscheinlich. Besonders die Umpolung der Anodenspannung als Reaktion auf die Einspritzung macht eine Bezugspotentialverschiebung als Interpretation sehr wahrscheinlich (Abbildung 5-4)

Die Wirkung der Wassereinspritzung auf die Spannungen ist nur qualitativ reproduzierbar. Die genaue Positionierung des Wassertropfens mit der Kanüle, durch den Lufteinlass der Zelle, den Einlass im Strömungsverteiler und durch das feinmaschige Platinnetz auf der Katalysatorschicht, ist nicht kontrollierbar. Wenn die Kanüle auf einen Knotenpunkt des Netzes gerichtet ist, dann wird dies einen Einfluss auf die Wassermenge haben, die die Katalysatorschicht direkt trifft. Dieser Umstand wird zur Zeit als Ursache für die unterschiedliche Stärke der Spannungsverschiebungen bei unterschiedlichen Einspritzungen angesehen. Abbildung 5-6 zeigt, dass durch eine Wassereinspritzung eine Reaktion in der Zelle hervorgerufen werden kann, die ausschließlich in den Einzelelektrodenspannungen gemessen werden kann und es sich daher um eine Bezugspotentialverschiebung handelt.

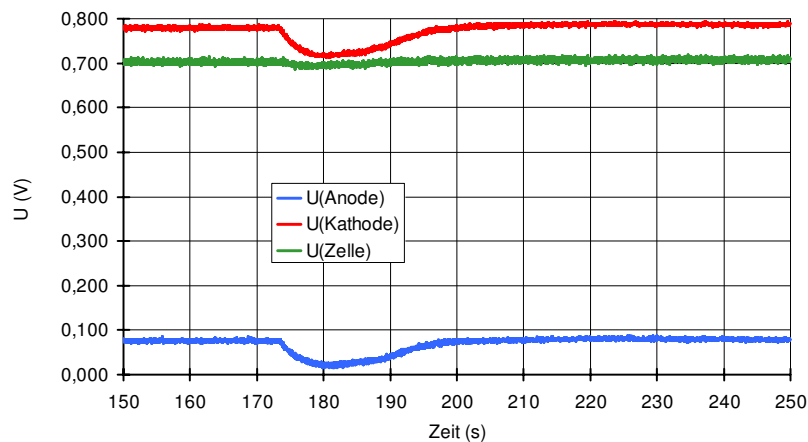


Abbildung 5-6 : Änderungen der Spannungen als Reaktion auf die Wassereinspritzung im stromlosen Betrieb. Die Anode wird mit 1M Methanollösung und die Kathode mit Luft versorgt. Wassereinspritzung bei $t_3 \approx 175$ s. Die Einspritzung von Wasser auf der Kathodenseite hat keine Wirkung auf die Zellspannung.

Auch für den Fall, dass die Zelle elektrisch belastet wird, kann gezeigt werden, dass bei Abwesenheit von Methanol die Einzelspannungsverschiebungen verschwinden. Wird die Anode mit Wasser gespült, die Kathode mit Luft versorgt und der Testzelle über eine Stromquelle ein elektrischer Strom von der Kathode zur Anode aufgeprägt, dann wird der Sauerstoff an der Kathode verbraucht und an der Anode entwickelt. Ein solcher Betrieb wird als „Sauerstoffpumpe“ bezeichnet. Die Ausbildung von Gradienten im Membranpotential nach Abbildung 5-3 ist nicht möglich. Die Aufnahme einer $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeld-Messung ergibt nicht mehr eine gekrümmte Fläche wie in Abbildung 4-13, sondern ein von λ_{Luft} unabhängige Anodenspannung, siehe Abbildung 5-7.

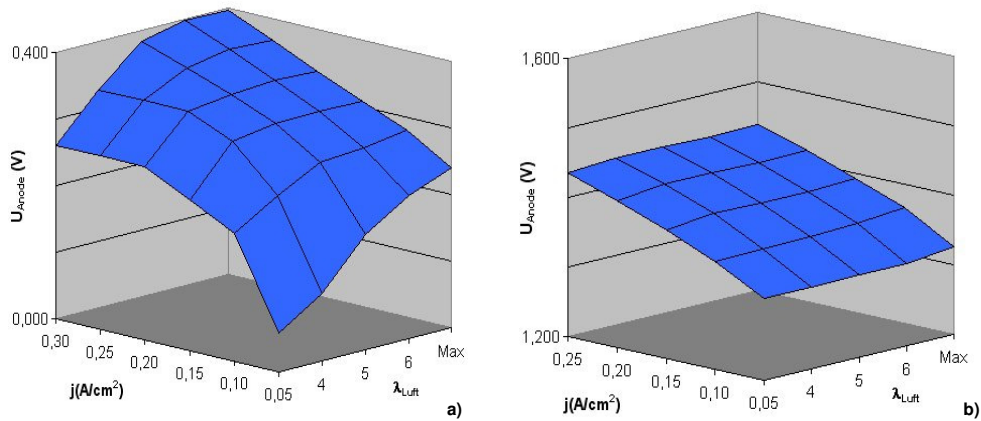


Abbildung 5-7 : Vergleich der gemessenen Anodenspannungen als Funktion der Stromdichte und λ_{Luft} . a) DMFC- Betrieb, b) Betrieb als Sauerstoffpumpe.

Für eine detailliertere Darstellung der Bezugspotentialverschiebungen während einer $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeld-Messung eignen sich die berechneten Standardabweichungen aus den gemessenen Zeitreihen, denn die Bezugspotentialverschiebungen sind deutlich größer als das Spannungsrauschen der Voltmeter (Kapitel 4.4.2) und so kann eine solche Verschiebung durch die Standardabweichung der Einzelspannungen detektiert werden, siehe Abbildung 5-8.

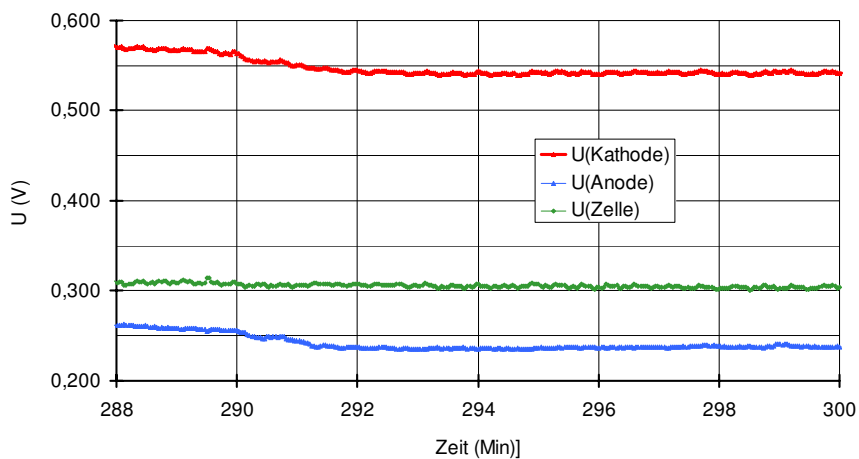


Abbildung 5-8 : Verschiebung der Einzelelektroden Spannungen während der Aufnahme eines $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeldes. Betriebsbedingungen: $j=0,15 \text{ A/cm}^2$, $\lambda_{\text{Luft}} = 3$, $T_{\text{Zelle}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Abbildung 5-9 wird deutlich, dass die Bezugspotentialverschiebungen, die nach Abbildung 5-7 bis zu 150 mV betragen können, um bis zu 15 mV schwanken und sowohl die Verschiebungen als auch die Schwankungen des Bezugspotentials bei Abwesenheit von Methanol verschwinden.

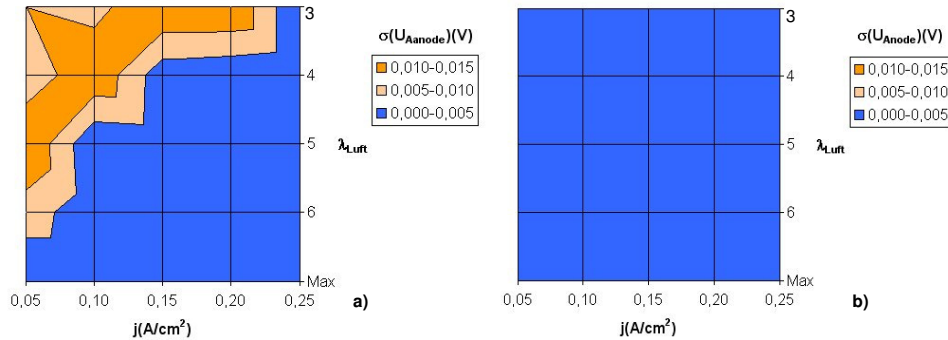


Abbildung 5-9 : Standardabweichung der Anodenspannung als Funktion der Stromdichte und λ_{Luft} . a) DMFC- Betrieb, b) Betrieb als Sauerstoffpumpe.

Das gleiche Resultat ergibt sich, wenn nicht das Methanol, sondern der Sauerstoff aus der Zelle entfernt wird. Wird die Anode mit Methanol versorgt, die Kathode mit Stickstoff gespült und der Zelle ein elektrischer Strom durch eine Stromquelle aufgeprägt, dann wird an der Kathode Wasserstoff entwickelt. Abbildung 5-10 zeigt die Messkarte einer so gemessenen CCM.

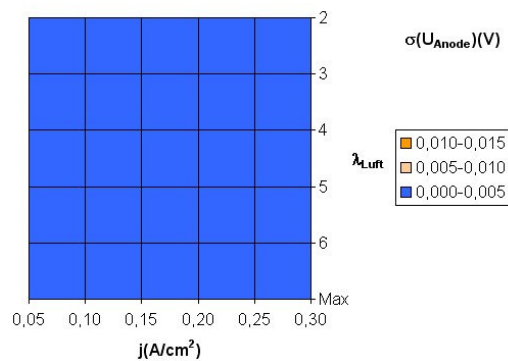


Abbildung 5-10: Standardabweichung der Anodenspannung als Funktion der Stromdichte und λ_{Luft} . Die wasserstoffproduzierende Kathode wurde mit Stickstoff gespült.

Zusammenfassend zeigen diese Messungen, dass die Methanolpermeation in Kombination mit einer Sauerstoffunterversorgung an der Kathode, hervorgerufen durch einen schlechten Wasserabtransport, Instabilitäten des Bezugspotentials hervorruft.

1. Für λ_{Luft} -Werte $> \lambda_{\text{min}}$ wird die Stabilität der Einzelelektrodenmessungen durch die Temperaturregler der Testzellen auf ± 2 mV beschränkt. λ_{min} ist ein spezifischer Wert der CCM, der aus Messkarten wie Abbildung 5-9 ermittelt werden kann.
2. Die Kombination aus Methanolpermeation und schlechtem Wasserabtransport an der Kathode können Verschiebungen des Bezugspotentials von bis zu 200 mV hervorrufen.

5.2 Validierung der Bezugsелектроденmessungen

Mit einem konstanten Bezugspotential lässt sich zwar die Wirkung von Betriebsparameteränderungen untersuchen, der Vergleich von Messwerten unterschiedlicher CCMs erfordert aber die Kenntnis des absoluten Bezugspotentialwertes. Das nächste Unterkapitel zeigt, dass neben den Randeffekten (Kapitel 3.1) auch die Wasseraktivität an der Bezugsелектроде einen großen Einfluss auf den absoluten Wert des Bezugspotentials hat. Für eine abschließende Validierung der Messungen, wird in Kapitel 5.2.2 der Anodenvorwiderstand anhand einer Impedanzmessung bestimmt.

5.2.1 Einfluss der Wasserstoffbefeuchtung auf das Bezugspotential

Um den Einfluss der Wasseraktivität nachzuweisen, wird nachfolgend die Bezugsелектроде mit der wasserstoffentwickelnden Kathode verglichen. Beides sind Wasserstoffelektroden, deren entscheidende Parameter die Protonen-, Wasser- und Wasserstoffaktivitäten sind (Kapitel 2.1.2).

Für die Elektrodenherstellung wird für die Bezugsелектроде und die Kathode die gleiche Nafion®-Dispersion verwendet. Es kann daher angenommen werden, dass die Protonenaktivitäten in den Katalysatorschichten vergleichbar sind.

Bei der Quasi-Halbzellenmessung wird in die Kathode ein kleiner, unbefeuchteter Wasserstoffstrom von 50 nml/min eingeleitet. Aus den Feuchtedaten der $U(j, \lambda_{\text{Luft}})$ -Kennfeldmessungen (Kapitel 4.5.2) geht hervor, dass bei Volumenströmen von 50-100 nml/min die an der Kathode austretende Luft wasserdampfgesättigt ist. Bei einer Zelltemperatur von 80 °C beträgt der Sättigungsdampfdruck von Wasser ca. 480 mbar (Gleichung (4-3)). Die Wasseraktivität in der Kathode kann daher nicht gleich eins gesetzt werden, sondern muss, wie nachfolgend gezeigt, bei der Berechnung des Potentialwertes mit berücksichtigt werden.

Auch die Bezugsелектроде wird mit Wasserstoff gespült, sodass eine Wasserstoffaktivität von eins gewährleistet ist. Bei früheren Messungen wurde aufgrund der großen Wasseraufnahme- und Transportkapazität einer Nafion®-Membran davon ausgegangen, dass die Bezugsелектроде, deren Wasserstoff im Teststand nur bei Raumtemperatur befeuchtet wird, durch die Membran mit ausreichenden Mengen an Feuchtigkeit versorgt wird. Diese Annahme ist aber nicht richtig, wie im Folgenden gezeigt werden kann.

Die Abhängigkeit des Bezugspotentials von den angesprochenen Aktivitäten ist aus Gleichung (2-8) zu entnehmen. Eine Umstellung des Logarithmus-Terms liefert:

$$\Delta\phi_0^{Pt/H_2, H_{aq}^+} = -\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(a(H_2) \cdot a(H_2O)^2) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(a(H_3O^+)) \quad (5-1)$$

Über einen Wasserstoffbefeuchter vor der Bezugsелектроде lässt sich der Wasserdampfpartialdruck im Wasserstoff durch die Wahl der Befeuchtertemperatur $T_{\text{Befeuchter}}$ regulieren. Unter der Annahme, dass sich das Wasserstoff/Wasserdampfgemisch thermodynamisch ideal verhält, gilt nach [55], dass die Aktivität der Komponenten dem Verhältnis aus Partialdruck und Gesamtdruck entspricht. Ist p der Gesamtdruck, dann gilt:

$$\Delta\phi_0^{Pt/H_2, H_{aq}^+} = -\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{(p - p(H_2O))}{p^3} \cdot p(H_2O)^2\right) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(a(H_3O^+)) \quad (5-2)$$

Die Veränderung des Wasserdampfpartialdruckes ändert auch die Protonenaktivität, da diese abhängig ist vom Wassergehalt in der Nafion®-Phase. Der Zusammenhang zwischen

diesen beiden Größen ist zur Zeit aber noch unbekannt und daher wird der zweite Term in Gleichung (5-2) für die weiteren Rechnungen vernachlässigt.

Die Abweichung des Wasserstoffpotentials ergibt sich über den Wasserdampfpartialdruck, der für die Befeuchtertemperatur aus die Magnus-Formel berechnet werden kann (Gleichung (4-4)). Die Differenz zwischen diesem Bezugselektrodenpotential und dem Potential einer bei 80 °C vollständig befeuchteten Wasserstoffelektrode ergibt dann den theoretisch zu erwartenden Messwert der Kathodenspannung im stromlosen Betrieb.

In Abbildung 5-11 werden die berechneten Werte für diese Potentialdifferenz mit den gemessenen Kathodenspannungen bei unterschiedlichen Temperaturen des Wasserstoffbefeuchters verglichen. Der in Gleichung (5-2) vernachlässigte Term liefert aufgrund der Bedingung $a(\text{H}_3\text{O}^+) \leq 1$ zusätzlich einen negativen Beitrag. Bei ausreichender Befeuchtung hat die Protonenaktivität den Wert eins. Es ist anzunehmen, dass die Differenzen zwischen den theoretischen und den gemessenen Werten in Abbildung 5-11 für kleine Befeuchtertemperaturen durch die veränderte Protonenaktivität bei schlechter Befeuchtung zurückzuführen sind.

Bei Befeuchtertemperaturen ab 70 °C treten 45-60 Minuten nach Erreichen dieses Temperaturwertes Instabilitäten im Bezugspotential auf. Bei plötzlichen Verschiebungen des Bezugspotentials lässt sich zeitgleich das Austreten von Wassertropfen aus der Bezugselektrode beobachten.

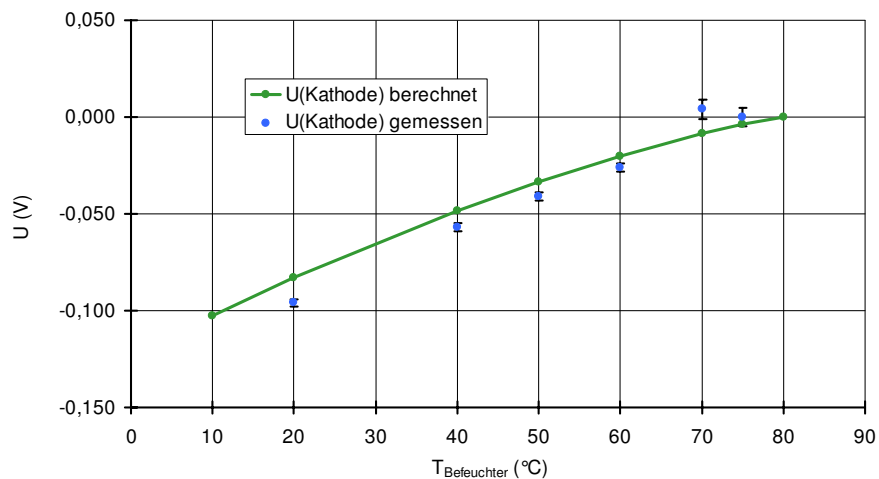


Abbildung 5-11 : Vergleich der gemessenen mit der berechneten Kathodenspannung. Bei Temperaturen im Befeuchter oberhalb 70 °C werden die Potentiale instabil. Als Standardabweichungen wurden die beobachteten Spannungsschwankungen eingetragen.

Dieses Phänomen wird zur Zeit mit der Ausbildung von Membranpotentialen wie folgt erklärt. Da der Strömungsverteiler die Bezugselektrode elektrisch von der umgebenden Graphitplatte isolieren muss, wird dieser aus einem Kunststoff wie PP oder PTFE hergestellt (Abbildung 4-7). Diese Kunststoffe sind hydrophob. Die Berechnung der relativen Feuchte an der Bezugselektrode bei der Befeuchtertemperatur von 75 °C liefert einen Wert von 82 %. Durch die zusätzliche Befeuchtung in der Bezugselektrode durch die Zellmembran wird die relative Feuchte weiter ansteigen. Bei 100 % relativer Feuchte kommt es auf hydrophoben Oberflächen zur Tröpfchenkondensation. Wenn sich nun in Betrieb ein solcher Tropfen löst

und auf die Bezugsselektrode trifft, dann bilden sich, wie nachfolgend dargestellt, störende Membranpotentiale aus.

Der Wassertropfen hat eine geringere Protonenaktivität als die Nafion®-Phase der Katalysatorschicht. Der entstehende Gradient im chemischen Potential treibt die Protonen aus der Nafion®-Phase in den Wassertropfen und hinterlässt im Nafion® die Sulfonsäure-Gegenionen, d.h. es baut sich ein elektrisches Feld auf. Dieser Prozess läuft solange ab, bis sich eine elektrische Potentialdifferenz gebildet hat, die der weiteren Diffusion entgegenwirkt und sie somit stoppt. Das Potential, das als Donnan- oder Membranpotential bezeichnet wird, wird von der Bezugsselektroden mitgemessen und führt somit zu Störungen und Instabilitäten.

Die Tröpfchenkondensation muss daher vermieden werden. Entweder wird der Gasverteiler aus porösen, nichtleitenden, hydrophilen Material gebaut, sodass die Tropfen sofort aufgesaugt werden, oder die relative Feuchte muss deutlich kleiner als 100% eingestellt werden. Eine entsprechende Abweichung des Potentials muss dann beim Abgleich mit den Ergebnissen der Quasi-Halbzellenmessungen rechnerisch korrigiert werden.

In dieser Arbeit wurde die Bezugsselektrode zyklisch betrieben, d.h. Messungen wurden zunächst mit der unbefeuchteten Bezugsselektrode durchgeführt, der Wasserstoffbefeuchter anschließend bei 75 °C betrieben und die Messungen innerhalb der folgenden 45 Minuten wiederholt. In diesem Zeitraum lieferte die Bezugsselektrode stabile Werte. Auf diese Weise konnte untersucht werden, welche Auswirkungen die Befeuchtung des Wasserstoffes an der Bezugsselektrode hat.

5.2.2 Vorwiderstandsbestimmung der Anode

Für die in Kapitel 3.1 genannte Methode zur Validierung von Bezugsselektrodenmessungen wird die Anodenkurve, die gegen die Bezugsselektrode gemessen wurde, mit der Anodenkurve aus einer Quasi-Halbzellenmessung verglichen, siehe Kapitel 2.4.1.

Voraussetzung für diesen Vergleich ist die Kenntnis des Membranwiderstandes für die IR-Korrektur der Quasi-Halbzellenmessung und des Vorwiderstandes der Anode für die IR-Korrektur der Anodenmessung (Kapitel 3.2.2).

Während der Korrekturwiderstand für eine Quasi-Halbzellenmessung aus einer Abschaltmessung (Kapitel 2.4.1) ermittelt werden kann, kann der Anodenvorwiderstand nur durch eine Impedanzmessung bestimmt werden (Kapitel 2.4.3). Wie nachfolgend gezeigt wird, kann dieser Vorwiderstand aufgrund eines unbekannten Störeffektes nur schwer bestimmt werden.

Die folgenden Impedanzspektren wurden alle bei konstanten Stromdichten von $0,05 \text{ A/cm}^2$ im Quasi-Halbzellen-Modus ohne Bezugsselektrodenbefeuchtung gemessen. Da bislang nicht alle elektromagnetischen Störeinkopplung bei der Aufnahme eines Impedanzspektrums vermieden werden können, wurde das Impedanzspektrometer im Frequenzbereich von 70 Hz bis 100 kHz im potentiostatischen Betrieb mit Störampplituden von 1 mV und im Bereich von 0,1 Hz bis 10 Hz im galvanostatischen Modus mit Störampplituden von $0,005 \text{ A/cm}^2$ betrieben. Die Messdaten wurden anschließend zu einem Spektrum zusammengefügt.

Abbildung 5-12 zeigt eine typische Ortskurve als Ergebnis einer Impedanzmessung der DMFC-Anode gegen die Bezugsselektrode.

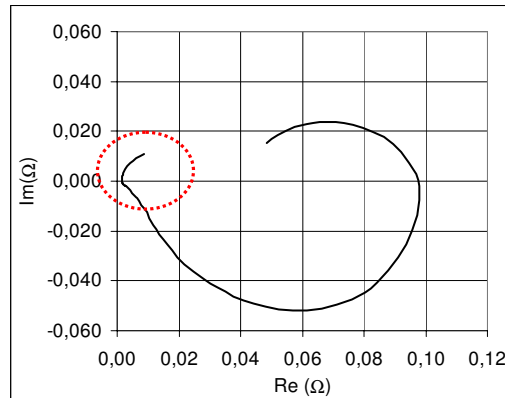


Abbildung 5-12 : Gemessene Anoden-Ortskurve einer CCM. Der markierte Bereich zeigt den nicht erwarteten Verlauf für hohe Frequenzen.

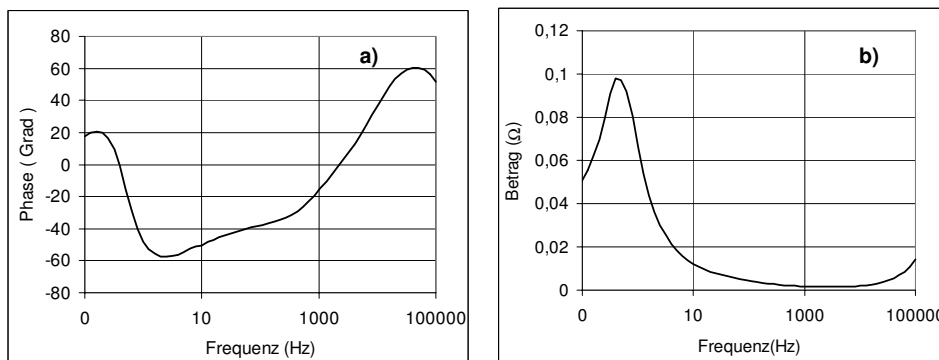


Abbildung 5-13 : Messergebnisse der Impedanzmessung. a) Phasenspektrum ohne konstante -45° Phase, b) Betragsspektrum mit charakteristischem Maximum

Folgende charakteristische Eigenschaften decken sich mit denen des entwickelten Anodenimpedanzmodells in Kapitel 4.6:

1. Ein Halbkreis im ersten Quadranten der Ortskurve
2. Ein Maximum im Betragsspektrum für kleine Frequenzen
3. Ein Phasendurchtritt von negativen zu deutlich positiven Phasenwerten für kleine Frequenzen

Für die Ableitung des Anodenimpedanzmodells ist die Näherung sehr wichtig, dass die verwendete Konstantstromdichte j deutlich kleiner als die charakteristische Stromdichte j_c der Katalysatorschicht ist. Um die Gültigkeit dieser Näherung im Experiment zu prüfen, wurde j_c wie folgt ermittelt:

Zunächst wurden Quasi-Halbzellenmessungen mit unterschiedlichen Methanolkonzentrationen durchgeführt, siehe Abbildung 5-14.

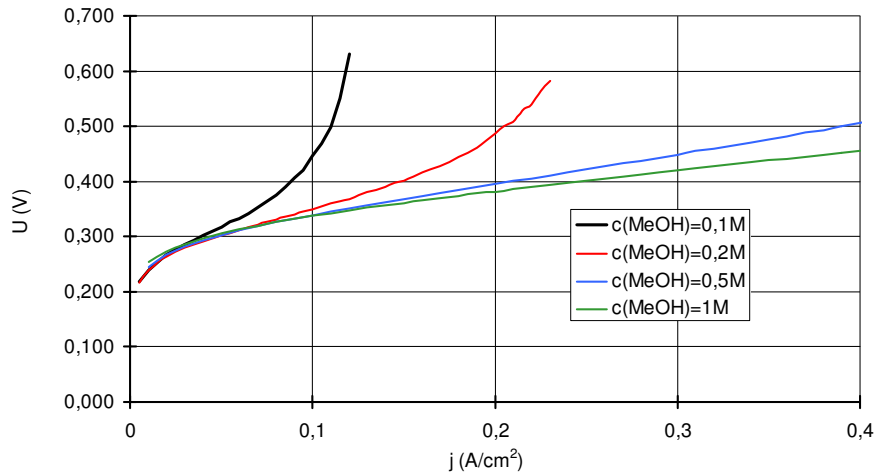


Abbildung 5-14 : Konzentrationsreihe für die Bestimmung von j .

Aus Gleichung (4-25) ergibt sich mit $z=1$ den Verlauf der impliziten $U(j)$ -Kennlinie, mit der die gemessenen Daten angepasst wurden. Die Anpassung der Kurven über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Gleichung (4-25) liefert für j einen Wert, der zwischen 0,8 und 2 A/cm² schwankt.

Für den schlechtesten Fall, $j=0,8$ A/cm² ergibt sich für die verwendete Stromdichte von $j=50$ mA/cm² ein Verhältnis j/j^* von ca. 0,06. Aus Gleichung (4-27) folgt so für $\Gamma \approx 0,25$. Wird dies mit $z=1$ in Gleichung (4-26) eingesetzt, so liefert der Logarithmus-Term einen Beitrag von ca. 0,06. Im Vergleich zum ersten Term $\eta(z=1)/b$, in dem $\eta(z=1)$ der gemessenen Zellspannung (siehe Abbildung 5-14) und b einem Wert von $RT/(\alpha F) \approx 0,03$ V entspricht, ist der Logarithmus-Term um mindestens zwei Größenordnungen kleiner. Somit kann $\eta(z)$ als konstant angenommen werden.

Das abgeleitete Anodenimpedanzmodell ist für die Diskussion der experimentellen Spektren somit anwendbar und lässt einen -45° Phasenverlauf im Impedanzspektrum erwarten. Dieser ist in Abbildung 5-13 allerdings nicht zu erkennen. Für hohe Frequenzen ist vielmehr ein unerwarteter Verlauf zu sehen, der in der Ortskurve einen weiteren Halbkreis vermuten lässt (siehe markierter Teil der Ortskurve in Abbildung 5-12).

Es kann weiterhin durch einen Vergleich des Anodenspektrums mit dem Impedanzspektrum der Zelle in Abbildung 5-15 gezeigt werden, dass es sich bei der Krümmung der Anodenimpedanzkurve im ersten Quadranten der Ortskurve, siehe Markierung in Abbildung 5-15, um einen Bezugselektrodeneffekt handelt.

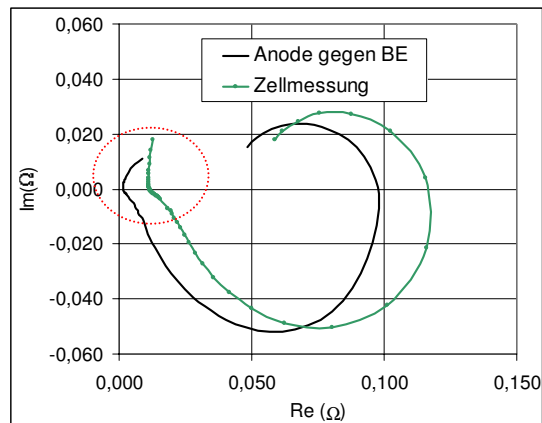


Abbildung 5-15 : Vergleich der Zellimpedanz einer Quasi-Halbzellenmessung mit der Anodenimpedanz aus einer Bezugsselektrodenmessung (BE).

Diese Krümmung, die nur bei Messungen mit der Bezugsselektrode auftritt, sieht den berechneten Störungen von Adler [40] für Impedanzmessungen mit Bezugsselektroden sehr ähnlich, siehe Kapitel 3.2.1. Solche Störeffekte werden umso geringer, je besser die Leitfähigkeit des Elektrolyten zwischen Bezugsselektrode und Elektrodenrand ist [40]. Da obige Impedanzen ohne Bezugsselektrodenbefeuchtung gemessen wurden, sollte der Störeffekt mit zunehmender Bezugsselektrodenbefeuchtung geringer werden, denn hierdurch wird die Wasserversorgung der Membran in dem kritischen Bereich verbessert und die Leitfähigkeit erhöht.

In Abbildung 5-16 ist diese Wirkung der Befeuchtung deutlich zu erkennen. Der störende Effekt wird bei zunehmender Befeuchtung kleiner. Das Phasenspektrum verändert sich und der erwartete -45° Winkel aus dem Anodenimpedanzmodell wird sichtbar (Abbildung 5-17). Der Störeffekt verzerrt besonders den linearen Bereich der Ortskurve. Diese Störung ist bei unterschiedlichen CCMs zu beobachten und kann durch die Befeuchtung des Wasserstoffes für die Bezugsselektroden deutlich reduziert werden kann.

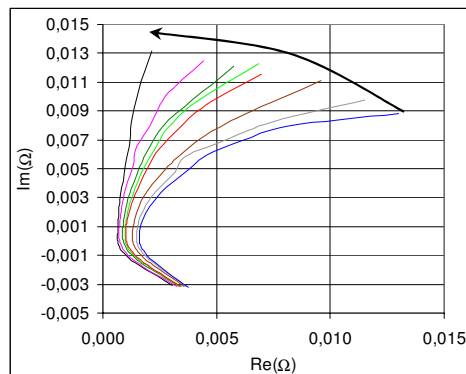


Abbildung 5-16: Einfluss der Bezugs Elektrodenbefeuchtung auf die Anodenimpedanz. Die Pfeilrichtung gibt den zunehmenden Befeuchtungsgrad der Bezugs elektrode wieder.

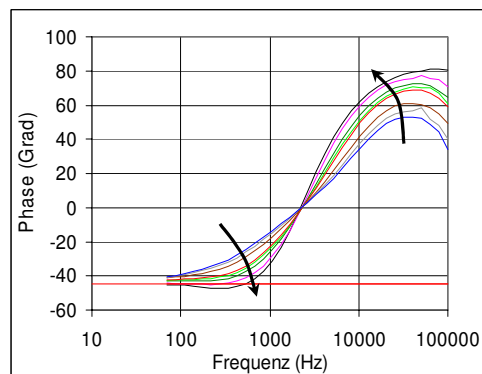


Abbildung 5-17 : Einfluss der Bezugs Elektrodenbefeuchtung auf das Phasenspektrum. Die Pfeilrichtungen gibt den zunehmenden Befeuchtungsgrad der Bezugs elektrode wieder. Die rote Linie markiert die -45° Phase.

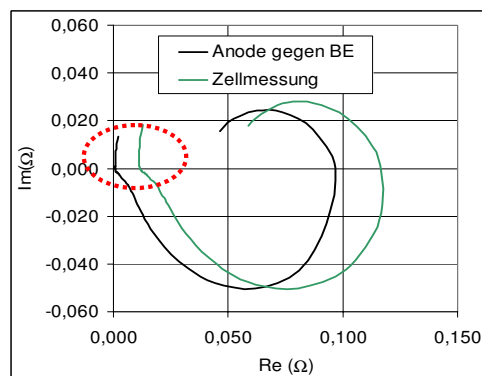


Abbildung 5-18 : Vergleich der Zellimpedanz einer Quasi-Halbzellenmessung mit der Anodenimpedanz aus einer Bezugs elektrodenmessung mit Befeuchtung. Der markierte Hochfrequenzbereich ist identisch und der Bezugs elektroden effekt damit beseitigt.

Aus dem entwickelten Anodenimpedanzmodell (Kapitel 4.6) ergibt sich, dass die im -45° Winkel auf die Realteilachse zulaufende Ortskurve diese in einem Punkt schneidet, der durch den Vorwiderstand bestimmt wird. Die genauere Betrachtung des Phasenspektrums in Abbildung 5-17 zeigt im Bereich von 100 Hz eine gemittelte Phase von -44° und die Verlängerung des linearen Bereiches zeigt in der Ortskurve genau auf den Ursprung, d.h. der Anodenvorwiderstand ist null.

Der Fehler dieses Vorwiderstandes wird mit $1\text{ m}\Omega$ abgeschätzt. Messungen an unterschiedlichen niederohmigen Systemen, wie Drähten, zeigen, dass genauere Widerstandsbestimmungen zur Zeit nicht möglich sind, da noch nicht alle Störeffekte bei den Messungen beseitigt werden konnten.

Die Auswertung der Impedanzspektren ergibt somit, dass die Bezugselektrode bei Stromdichten von $0,05\text{ A/cm}^2$ eine Potentiallinie erfasst, die sehr dicht an der Anode liegt. Der komplette Membranwiderstand bildet somit den Vorwiderstand der Wasserstoffproduzierenden Kathode. Mit Hilfe des Vorwiderstandes der Anode kann nun die Bezugselektrodenmessung validiert werden.

5.2.3 Bezugselektrodenmessung und Quasi-Halbzellenmessung

Im folgenden Diagramm werden die $U(j)$ -Kennlinie aus der Bezugselektrodenmessung und die Quasi-Halbzellenmessung korrigiert und miteinander verglichen.

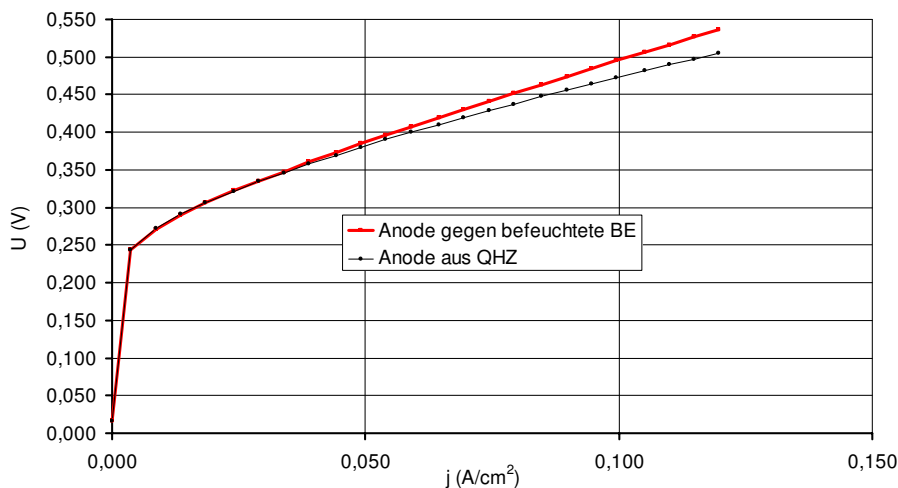


Abbildung 5-19 : Vergleich der Anodenmessung mit der befeuchteten Bezugselektrode (BE) mit der IR korrigierten Quasi-Halbzellenmessung (QHZ).

Abbildung 5-19 zeigt eine Übereinstimmung der beiden Kurven für kleine Stromdichten $j \leq 0,05\text{ A/cm}^2$. Für zunehmende Stromdichten wird die Differenz der Messwerte größer. Da der komplette Membranwiderstand als Vorwiderstand für die Kathode angesehen werden muss, kann diese Art der Validierung von Bezugselektrodenmessungen wie folgt erweitert werden:

Bei der Variation der Stromdichte sollte die Bezugselektrode, die eine Potentiallinie in der Nähe der Anode erfasst, für die Kathode einen linear zunehmenden Spannungsabfall messen, der sich in einer linearen Absenkung der Kathodenspannung bemerkbar machen sollte (Überspannungen der wasserstoffproduzierenden Kathode erscheinen negativ). In

Abbildung 5-20 wurde die Abbildung 5-19 zusammen mit der Kathodenspannung, die über die Bezugsselektrode gemessen wurde, dargestellt. Zusätzlich ist der aus dem Membranwiderstand errechnete Spannungsabfall angegeben.

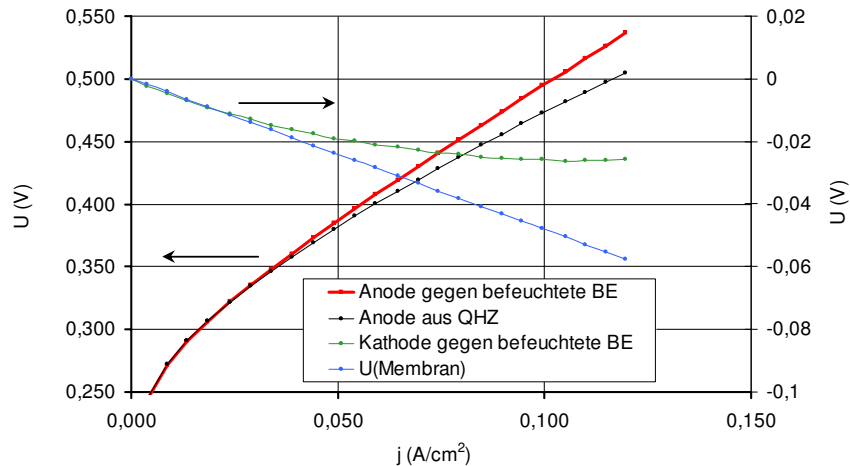


Abbildung 5-20 : Vergleich der $U(j)$ -Kennlinie der Kathode, die gegen die Bezugsselektrode gemessen wurde, mit dem berechneten Membranspannungsabfall. Die Anodenkurven wurden aus Abbildung 5-19 übernommen.

Die Kathodenspannung in obiger Abbildung zeigt den erwarteten linearen Abfall. Ab Stromdichten von ca. $0,05 \text{ A/cm}^2$ tritt eine Abweichung auf, die mit zunehmender Stromdichte größer wird. Dieser Trend setzt sich in gleichem Maße fort, wie die Differenz zwischen der Anodenkurve aus der Bezugsselektrodenmessung und der Quasi-Halbzellenmessung größer wird.

Nach den Ausführungen in Kapitel 3.1 wird die Bezugspotentiallinie, die bei $0,05 \text{ A/cm}^2$ aus einem noch unbekannten Grund an der Anode anliegt, bei Vergrößerung der Stromdichte den Kontakt zur aktiven Region der Zelle verlieren. Bei Stromdichten von $0,1 \text{ A/cm}^2$ erfasst die Bezugsselektrode bereits ein Potential, das mit den Abläufen in der aktiven Region der Zelle offensichtlich gar nichts mehr zu tun hat, das Potential wird konstant. Die Bezugsselektrodenmessungen sind daher für den Bereich über $0,05 \text{ A/cm}^2$ noch nicht verwendbar.

Aus den Überlegungen folgt, dass das gegen die Bezugsselektrode gemessene Kathodensignal Anteile des Anodensignals enthalten muss. Wenn die Bezugspotentiallinie bei Stromdichten von $0,05 \text{ A/cm}^2$ praktisch an der Anode liegt, dann stellt eine Kathodenmessung nur eine Differenzmessung zwischen der Kathode und Teilen der Anode dar. Wird in diesem Fall das Impedanzspektrum der wasserstoffentwickelnden Kathode gegen die Bezugsselektrode gemessen, dann muss zum Beispiel das charakteristische Maximum des Anodenspektrums zu erkennen sein. Wie in Kapitel 3.2.2 erläutert wurde, kommt dieses Maximum durch das Zusammenspiel der Oxidation der Methanol-Zwischenprodukte mit den Doppelschichtkapazitäten zustande. Dieser Prozess ist an der Kathode nicht möglich, denn an der Kathode gibt es keinen Oxidationsprozess.

Nachfolgende Abbildung zeigt das gemessene Betragsspektrum der Kathodenimpedanz.

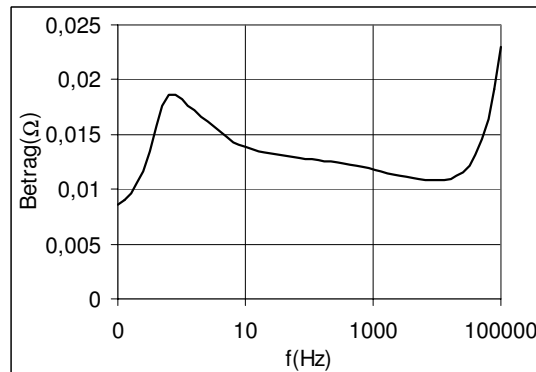


Abbildung 5-21 : Betragsspektrum der wasserstoffproduzierenden Kathode bei einer Stromdichte von $j = 0,05 \text{ A/cm}^2$

Das Maximum ist in Abbildung 5-21 deutlich zu erkennen.

5.2.4 Qualitätskriterium für Bezugselektrodenmessungen

Aus den bisherigen Überlegungen lässt sich ein einfaches Kriterium für die Zuverlässigkeit der Bezugselektrodenmessung ableiten:

Bei einer Quasi-Halbzellenmessung entsteht der Wasserstoff an der Kathode. Es ist bekannt, dass die kinetischen Verluste bei der Wasserstoffentwicklung für Stromdichten unter 1 A/cm^2 Beiträge von ca. $0,025 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ erzeugen [28].

Im günstigsten Fall kann für eine Bezugselektrodenmessung die erfasste Potentiallinie in der Mitte der Membran erwartet werden. Der Membranwiderstand beträgt bei einer spezifischen Leitfähigkeit σ von $0,1 \text{ S/cm}$ und einer Membrandicke L von $180 \text{ } \mu\text{m}$ (Nafion[®]-117) ungefähr

$$R \cdot A = \frac{L}{\sigma} = 0,18 \text{ } \Omega\text{cm}^2 \quad (5-3)$$

Liegt die erfasste Potentiallinie in der Mitte der Membran, so sollte ein Ohm'scher Flächenwiderstand von ca. $0,09 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ an der Kathode während einer Quasi-Halbzellenmessung einen linear abfallenden Spannungsverlauf bewirken. Der lineare Verlauf sollte unabhängig von der Lage der erfassten Potentiallinie auftreten, solange diese aus der aktiven Region der Zelle stammt und konstant ist. Wird der Ohm'sche Vorwiderstand durch eine Abschaltmessung ermittelt (Kapitel 2.4.2), dann lässt sich hieraus die maximal mögliche Steigung der Kathodenkurve abschätzen.

Sind die theoretischen Betrachtungen über die Abhängigkeit der Position der erfassten Potentiallinie in Bezug auf unterschiedliche Elektrodenkinetiken richtig (Kapitel 3.1), dann ist bei zunehmender Stromdichte eine Verschiebung der Potentiallinie zur Anode hin zu erwarten. Eine Vergrößerung des kathodisch gemessenen Spannungsabfalls mit zunehmender Stromdichte und damit ein konvexer Kurvenverlauf wären die Folge.

Eine für Bezugselektrodenmessungen notwendige Bedingung ist dann die Konvexität der Kathodenkurve $U_{\text{Kathode}}(j)$. Das für die Bezugselektrodenmessung zu testende Kriterium für die Kathodenspannung während einer Quasi-Halbzellenmessung lautet daher:

$$\frac{\partial U_{\text{Kathode}}(j)}{\partial j} < 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 U_{\text{Kathode}}(j)}{\partial j^2} \leq 0 \quad (5-4)$$

5.3 Einfluss der Zellgeometrie

Eine mögliche Ursache für die dichte Position der erfassten Potentiallinie an der Anode können nach der bisher behandelten Theorie (Kapitel 3.1) die Asymmetrie in der Elektrodenkinetik oder die geometrische Asymmetrie in der Elektrodenpositionierung sein. Wenn die Asymmetrie in der Kinetik von der Methanol- und Wasserstoffelektrode der Grund für die Position der Potentiallinie ist, dann müsste der Vorwiderstand der Anode anwachsen, wenn die Zelle als Wasserstoffpumpe betrieben wird. In diesem Fall wird Wasserstoffgas in die Kathode geleitet und über eine elektronische Last wird der Zelle ein elektrischer Strom von der Kathode zur Anode aufgeprägt. Dies führt an der Anode zur Wasserstoffentwicklung. Um Massentransportprobleme bei dieser Messung ausschließen zu können, wurde die Messung bei einer kleinen Stromdichte von $0,02 \text{ A/cm}^2$ durchgeführt. In diesem Experiment sind die Kinetiken an beiden Elektroden gleich und eine Impedanzmessung an Anode und Kathode müsste für beide Elektroden einen vergleichbaren Vorwiderstand liefern.

Abbildung 5-22 zeigt, dass dies nicht der Fall ist. Auch im Fall gleicher Kinetiken an der Kathode und Anode liegt die erfasste Bezugspotentiallinie dicht an der Anode. Somit können kinetische Gründe für die Lage der Potentiallinie ausgeschlossen werden.

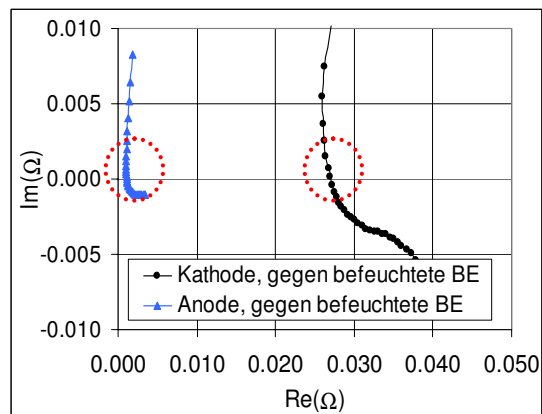


Abbildung 5-22 : Messergebnisse der Einzelelektroden-Impedanz einer beidseitig mit Wasserstoff befüllten Testzelle. Dargestellt ist nur der jeweils hochfrequente Teil der Spektren.

Für den Fall, dass die Ursache in den bisher diskutierten Effekten liegt, kann es sich nur um geometrische Asymmetrien der Elektroden handeln.

Aufgrund des verwendeten TDG- Verfahrens (Kapitel 4.1) können Unterschiede in den Elektrodenpositionen von mehr als $\pm 0,1$ mm ausgeschlossen werden, die Verschiebungen werden eher deutlich kleiner sein. Bei dem Versuch, diese Unterschiede in den Elektrodenpositionen zu messen, wurde deutlich, dass die Ränder der CCM durch den Einbau in die Zelle stark beschädigt werden.

Beim Einbau der CCM in die Zelle überlappt der Rand der CCM den Rand des verwendeten Strömungsverteilers um ca. 1 mm. Da die Positionierung von Hand erfolgt, ist eine genaue Fehlerangabe der Positionierung nicht möglich. Durch die geringe Überlappung soll eine zusätzliche Fixierung der Membran am Rand erreicht werden. Bis jetzt wurde angenommen, dass beim Einbau der CCM in die Zelle der vor dem Einbau saubere Rand durch das Einspannen seine Form nicht ändert. Die nachfolgenden Abbildungen der Elektrodenränder der CCM an der Bezugsseitenseite zeigen, dass dies nicht immer der Fall ist.

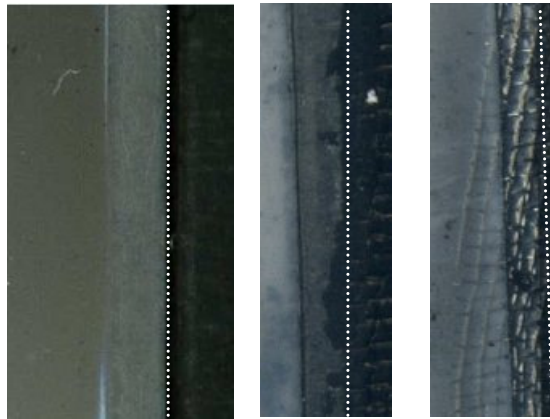


Abbildung 5-23 : Zerstörung der Elektrodenränder durch den Einbau in die Zelle. Links: Elektrodenrand vor dem Einbau (gepunktete Linie). Der Graphitrand ist 1 mm breit. Mitte: Elektrodenrand nach dem Ausbau aus der Zelle. Geringfügige Katalysatorreste am Rand wurden beim Einbau in beliebige Richtungen geschoben und haben den sauberen Rand dadurch zerstört. Rechts: Abdruck des verschobenen Pt-Netzes.

Aufgrund des 1 mm breiten Graphitrandes in Abbildung 5-23 kann abgeschätzt werden, dass sich der Rand an manchen Stellen bis zu 0,5 mm beim Einbau deformieren kann. Die Untersuchungen an unterschiedlichen CCMs zeigten auch, dass es zu einer Verschiebung des Pt-Netzes beim Einbau in die Zelle kommen kann. Im rechten Bild von Abbildung 5-23 ist zu erkennen, dass sich das Netz über den Graphitrand hinaus verschieben und dort Kontakt zur Membran bekommen kann. Tritt solch eine Verschiebung an der Anodenseite auf, so wird das durch die Membran diffundierende Methanol an diesen Stellen am Platinnetz eine Spannung ausbilden. Dies wäre mit einem Überlappen der Elektrode gleichzusetzen und würde die erfasste Bezugspotentiallinie zur Anode verschieben.

Zusammenfassung

Die Hypothese, dass die von der Bezugsselektrode erfasste Potentiallinie dicht an der Anode liegt, konnte experimentell bestätigt werden. Durch den Betrieb unterschiedlicher CCMs als Wasserstoffpumpe konnte weiter gezeigt werden, dass geometrische Asymmetrien die Ursachen für die dichte Position der erfassten Potentiallinie an der Anode sind. Die CCMs zeigen starke Deformationen der Elektrodenränder durch den Einbau in die Testzelle. Weiterhin können die Platinnetze beim Einbau verrutschen und über den schützenden Graphitrand hinaus einen Membrankontakt herstellen. Durch diesen Kontakt können sich Gleichgewichtspotentiale der Methanoloxidation weit außerhalb der aktiven Region bilden und die Bezugsselektrodenmessung deutlich stören. Die berechneten Störungen der Impedanzmessungen an Bezugsselektroden [40] konnten qualitativ im Experiment bestätigt werden. Noch ist aber unklar, ob die Induktivitäten durch die beschriebenen Effekte verursacht werden. Durch eine Bezugsselektrodenbefeuchtung konnten die von der Elektrolytleitfähigkeit abhängige Störung soweit verringert werden, dass sie die Messungen nicht mehr beeinflusst.

Anhand der $U(j)$ -Einzelelektrodenkennlinien aus einer Quasi-Halbzellenmessung kann nun die Verschiebung der erfassten Potentiallinie bei einer Bezugsselektrodenmessung qualitativ rekonstruiert werden. Zum einen kann durch den Vergleich der IR-korrigierten Anodenkennlinie mit der IR-korrigierten Zellspannung der Einfluss von Elektrodenrandeffekten nachgewiesen werden. Zum anderen kann durch die Konvexität der Kathodenkennlinie eine für die Bezugsselektrodenmessung notwendige Bedingung überprüft werden. Diese Möglichkeit wurde bisher nicht genutzt.

Es steht somit eine Validierungsmethode zur Verfügung, mit der die physikalischen Voraussetzungen für Bezugsselektrodenmessungen an Direkt-Methanol-Brennstoffzellen überprüft werden können.

6 Analysemethode für die Anodenspannung

Bislang ist keine Methode bekannt mit der die Anodenkennlinie einer DMFC auf der Grundlage des Agglomeratmodelles in einzelne, den physikalischen Prozessen in der Elektrode entsprechende, Überspannungsanteile aufgeteilt werden kann. Da der Verzicht von Diffusionsschichten die Anwendung eines einfachen Elektrodenmodells [26] ermöglicht, werden nachfolgend mit Hilfe der Dimensionsanalyse die Kennzahlen einer Agglomeratelektrode ermittelt, und die $U(j)$ -Kennlinie der Anode als Funktion der Kennzahlen beschrieben werden. Die Diskussion dieser Funktion liefert einen Vergleich der Leistungsverluste die auf Ohm'sche Leitungsprozesse, Massentransporthemmungen und kinetische Effekte zurückzuführen sind.

Da die Bezugselektrodenmessungen im Rahmen dieser Arbeit nur für Stromdichten bis zu 50 mA/cm^2 Spannungswerte mit vernachlässigbaren Messfehlern liefern, werden für die nachfolgende Analyse die Anodenspannungswerte verwendet, die aus Quasi-Halbzellenmessungen ermittelt wurden (Abbildung 5-14).

6.1 Kennzahlen einer Agglomeratelektrode

Die folgenden physikalischen Größen sind für die Beschreibung der Anode als Agglomeratelektrode relevant (Kapitel 2.3.1 und Kapitel 2.1.2):

Physikalische Größe G_i	Formelzeichen	Einheit	Dimension
Tafel-Parameter	b	V	$L^2 * M * S^{-3} * I^{-1}$
Austauschstromdichte	j_0	I/m^2	$L^{-2} * I$
Grenzstromdichte	j_{lim}	I/m^2	$L^{-2} * I$
Schichtdicke	d	m	L
spez. prot. Leitfähigkeit	κ_p	S/m	$L^{-3} * M^{-1} * S^3 * I^2$
effekt. Vierphasenfläche	S_0	m^2/m^3	L^{-1}

Tabelle 6-1 : Physikalische Größen der Agglomeratelektrode. Bedeutung der Dimensionen: L-Länge, M-Masse, S-Zeit, I-elektrische Stromstärke.

Aus den Exponenten der Dimensionen ergibt sich die folgende Dimensionsmatrix $\mathbf{DM}$:

$$\mathbf{DM} = \begin{pmatrix} 2 & -2 & -2 & 1 & -3 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ -3 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad (6-1)$$

Nach dem Buckingham Π Theorem existieren bei 4 unabhängigen Grundgrößen (L, M, S, I) und 6 physikalischen Größen ($b, j_0, j_{\text{lim}}, d, \kappa, S_0$), deren Dimensionsmatrix den Rang r hat, genau $6-r$ dimensionslose unabhängige Kennzahlen. Weiterhin gilt, dass der Kern der Matrix $\mathbf{DM}$ die Kennzahlen Π über die physikalischen Größen G_i wie folgt bestimmt:

$$\Pi = \prod_{j=1}^6 G_j^{\lambda_j} \quad ; \quad \vec{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_6) \in \text{Kern } \mathbf{DM} \quad (6-2)$$

Die Methoden der linearen Algebra zur Bestimmung von Matrixkernen liefern für **DM** einen dreidimensionalen Kern, der von folgenden Vektoren aufgespannt wird:

$$\begin{aligned}\bar{\lambda}_1 &= (0 \quad -1 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad 0)^T \\ \bar{\lambda}_2 &= (-1 \quad 1 \quad 0 \quad 1 \quad -1 \quad 0)^T \\ \bar{\lambda}_3 &= (0 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad 0 \quad 1)^T\end{aligned}\quad (6-3)$$

Aus diesen Vektoren ergeben sich nach Gleichung(6-2) die folgenden Kennzahlen:

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{j_0}{j_{lim}} \\ K_2' &= \frac{d \cdot j_0}{b \cdot \kappa_p} = \frac{2 \cdot j_0}{j_*} \\ K_3 &= d \cdot S_0\end{aligned}\quad (6-4)$$

Die Kennzahl K_1 stellt das Verhältnis von Austauschstromdichte j_0 und Grenzstromdichte j_{lim} dar, während K_2' das Verhältnis von doppelter Austauschstromdichte und der in [26] definierten charakteristischen Stromdichte j_* beschreibt. Für die weiteren Rechnungen wird an Stelle von K_2' die Kennzahl $K_2 = K_2'/2$ verwendet. K_3 beschreibt das aktive Volumen der Katalysatorschicht.

Das Differentialgleichungssystem in Gleichung (4-7) und (4-8) kann mit diesen Kennzahlen unter Verwendung der Reaktionsrate für die Methanolelektrode (Gleichung (2-18)) wie folgt umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{\eta}(z)}{\partial z} &= K_2 \cdot \bar{j}(z) \quad ; \bar{j} = \frac{j}{j_0} ; \bar{z} = \frac{z}{d} \\ \frac{\partial \bar{j}(z)}{\partial z} &= K_3 \cdot \frac{\exp(\bar{\eta})}{1 + K_1 \cdot \exp(\bar{\eta})} \quad ; \bar{\eta} = \frac{\eta}{b} \quad ; b = \frac{R \cdot T}{F \cdot (1 - \alpha_2)}\end{aligned}\quad (6-5)$$

Dieses Differentialgleichungssystem liefert, analog zur Rechnung in [26], folgende implizite Lösung für die $\eta(j)$ -Kennlinie:

$$j = j_* \cdot \Gamma \cdot \tan(\Gamma) \quad ; \quad \Gamma = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot \exp\left(\frac{\eta}{b}\right)}{1 + K_1 \cdot \exp\left(\frac{\eta}{b}\right)} - \left(\frac{j}{j_*}\right)^2}\quad (6-6)$$

Wird Gleichung (6-6) an die gemessenen Anodenkennlinien angepasst, dann kann die Kennzahl K_1 , das Produkt $K_2 \cdot K_3$ sowie die charakteristischen Größen b und j_* bestimmt werden. Für die Anodenkennlinie in Abbildung 6-1 ergeben sich so die folgenden Werte:

K_1	$3,8 \cdot 10^{-5}$
$K_2 K_3$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
b	40 mV
j_*	840 mA/cm ²

Tabelle 6-2 : Experimentell ermittelte Werte für die Parameter der Gleichung (6-6).

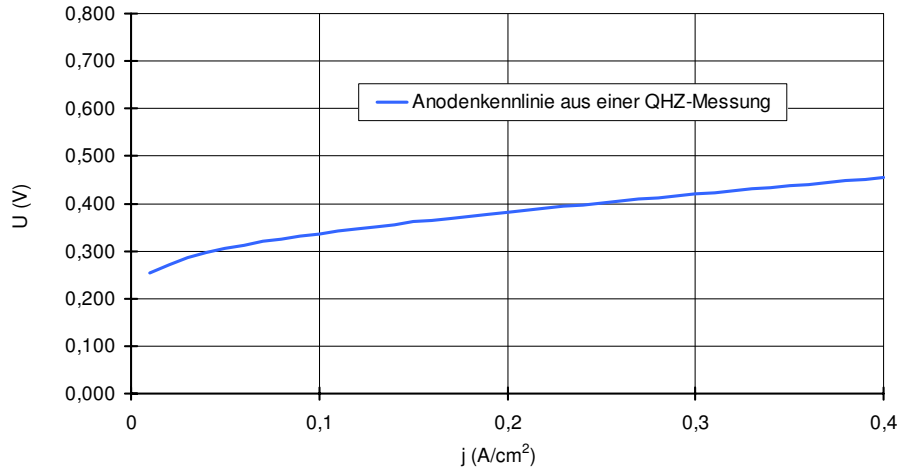


Abbildung 6-1 : Die Anodenkennlinie wurde aus einer QHZ-Messung ermittelt, die bei 80 °C und mit einer 1M Methanollösung gemessen wurde.

6.2 Quantifizierung der Leistungsverluste

Die Quantifizierung der Ohm'schen und kinetischen Leistungsverluste an der Anode kann mit Gleichung (6-6) erfolgen. Die implizite Form dieser Gleichung ist aber für die Verständnisbildung in Bezug auf die Kopplungen zwischen den physikalischen Prozessen wenig hilfreich. Wird die Taylor-Reihe der Gleichung (6-6) entwickelt, dann ergibt sich der folgender Ausdruck.

$$j = j_* \cdot \left[Q - \left(\frac{j}{j_*} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(Q - \left(\frac{j}{j_*} \right)^2 \right)^2 + \frac{2}{15} \left(Q - \left(\frac{j}{j_*} \right)^2 \right)^4 + \dots \right]; Q = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot \exp\left(\frac{\eta}{b}\right)}{1 + K_1 \cdot \exp\left(\frac{\eta}{b}\right)} \quad (6-7)$$

Um in den nachfolgenden Rechnungen die physikalischen Ursachen für die einzelnen Überspannungsterme deutlich zu machen, wird das Produkt $K_2 K_3$ in $j_0 K_3 / j_*$ umgeschrieben, die Reihe nach dem ersten bzw. nach dem zweiten Term abgebrochen und aus den resultierenden Gleichungen die Funktion $\eta(j)$ berechnet.

$$\frac{j}{j_*} = Q \Rightarrow \eta_1(j) = b \cdot \ln\left(\frac{j}{j_0 \cdot K_3}\right) - b \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}} \cdot K_3}\right); j_{\text{lim}} \cdot K_3 = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot j_*}{K_1} \quad (6-8)$$

$$\frac{j}{j_*} = Q - \left(\frac{j}{j_*} \right)^2 \Rightarrow \eta_2(j) = b \cdot \ln\left(\frac{j}{j_0 \cdot K_3}\right) - b \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}} \cdot K_3} \left(1 + \frac{j}{j_*}\right)\right) + b \cdot \ln\left(1 + \frac{j}{j_*}\right) \quad (6-9)$$

Wird nur der erste Term der Taylor-Reihe berücksichtigt, dann enthält die zugehörige $\eta_1(j)$ Funktion nur Terme die durch das Verhältnis von Austausch- und Grenzstromdichte bestimmt werden. Ohm'sche Prozesse haben keine Bedeutung, denn die für die Ohm'schen Prozesse wichtige Stromdichte j_* ist in der Gleichung nicht enthalten.

Die Wirkung der charakteristischen Stromdichte j_0 wird erst deutlich, wenn der zweite Term der Taylor-Reihe berücksichtigt wird. Die charakteristische Stromdichte j_0 verändert die Kopplung zwischen der Austausch- und Grenzstromdichte und führt zu einem zusätzlichen Überspannungsterm (Gleichung (6-9)).

Die Überspannung an der Anode lässt sich somit nicht ausschließlich in additive Einzelterme zerlegen, die jeweils einzelnen physikalischen Prozessen zugeordnet werden können, sondern enthält aufgrund der Kopplung von Protonenleitung und chemischer Reaktion gemischte Terme. Es kann gezeigt werden, dass die weiteren Terme der Taylor-Reihe für die derzeitigen experimentellen Betrachtungen vernachlässigbar klein sind.

Die experimentell ermittelten Werte aus Tabelle 6-2 ermöglichen in Kombination mit Gleichung (6-9) die Aufteilung der gemessenen Spannungs-Strom-Kennlinie in die einzelnen Überspannungsanteile. Die Zuordnung der Leistungsverlustanteile zu den unterschiedlichen physikalischen Prozessen ist damit möglich (Abbildung 6-2).

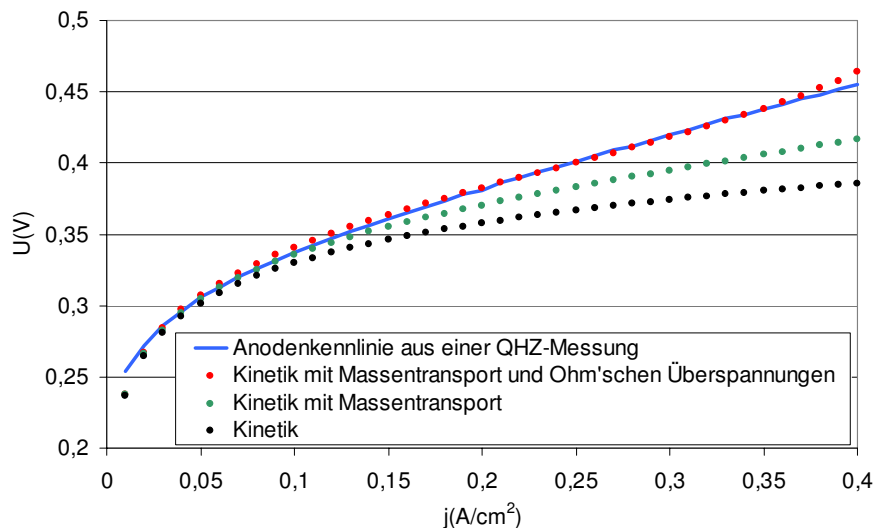


Abbildung 6-2 : Aufteilung der Anodenüberspannung in Ohm'sche, kinetische und transportbedingte Anteile nach Gleichung (6-9).

Nach Abbildung 6-2 bilden die Leistungsverluste aufgrund der schlechten Methanolkinetik die größten Anteile. Die Auswirkungen von Massentransporteffekten und Ohm'schen Verlustprozessen sind vergleichbar und führen bei Stromdichten von 200 mA/cm² zu Überspannungen von ungefähr 10 mV, die kinetischen Überspannungen betragen bei dieser Stromdichte fast 360 mV.

Dieses Zahlenbeispiel zeigt, dass die Kennzahlen für die Quantifizierung von Leistungsverlusten geeignet sind. Die Verluste können aber nur durch die Änderung der Elektrodenparameter verringert werden (Tabelle 6-1). Eine eindeutige Bestimmung der Elektrodenparameter über die experimentell erhaltenen Werte (Tabelle 6-2) ist nicht möglich, da für die Bestimmung der sechs Parameter nur vier Werte zur Verfügung stehen. Zur Zeit werden weitere Messmethoden entwickelt, die durch Kombination mit einer $U(j)$ -Kennlinienmessung die eindeutige Bestimmung der sechs Parameterwerte ermöglichen sollen.

Die Umrechnung der Kennzahlen in die Elektrodenparameter erfolgt über die Zuordnung

$$(j_*, b, K_1, K_2 \cdot K_3) \rightarrow \left(j_*, b, j_0 \cdot K_3 = j_* \cdot K_2 \cdot K_3, j_{\text{lim}} \cdot K_3 = \frac{j_* \cdot K_2 \cdot K_3}{K_1} \right) \quad (6-10)$$

und liefert für die Werte in Tabelle 6-2 :

j_*	0,844 A/cm ²
b	0,041 V
$j_0 K_3$	$2,9 \cdot 10^{-5}$ A/cm ²
$j_{\text{lim}} K_3$	0,75 A/cm ²

Tabelle 6-3 : Aus den Kennzahlen berechnete Werte der Elektrodenparameter. Die lokalen Größen j_0 und j_{lim} sind von den globalen Größen $j_0 K_3$ und $j_{\text{lim}} K_3$ zu unterscheiden

Für einen Vergleich der erhaltenen Werte konnten bisher noch keine Literaturstellen gefunden werden.

6.3 Sensitivitätsanalyse

Für die Verringerung der Überspannungen an der Anode wird nachfolgend die Größe $\eta_2(j)$ (Gleichung (6-9)) als Funktion der Elektrodenparameter ($b, j_*, j_0 K_3, j_{\text{lim}} K_3$) betrachtet und der Gradient dieser Funktion berechnet. Durch einen Vergleich der Komponenten kann der Parameter mit dem größten Einfluss auf die Überspannung ermittelt werden.

$$\begin{aligned}
 a) \frac{\partial \eta}{\partial b} &= \ln \left(\frac{j}{j_0 \cdot K_3} \right) - \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}} \cdot K_3} \left(1 + \frac{j}{j_*} \right) \right) + \ln \left(1 + \frac{j}{j_*} \right) \\
 b) \frac{\partial \eta}{\partial (j_0 \cdot K_3)} &= - \frac{b}{j_0 \cdot K_3} \\
 c) \frac{\partial \eta}{\partial j_*} &= - \frac{b}{1 - \frac{j}{j_{\text{lim}} \cdot K_3} \left(1 + \frac{j}{j_*} \right)} \cdot \frac{j^2}{j_{\text{lim}} \cdot j_*^2 \cdot K_3} - \frac{b}{1 + \frac{j}{j_*}} \cdot \frac{j}{(j_*)^2} \\
 d) \frac{\partial \eta}{\partial (j_{\text{lim}} \cdot K_3)} &= - \frac{b}{1 - \frac{j}{j_{\text{lim}} \cdot K_3} \left(1 + \frac{j}{j_*} \right)} \cdot \frac{j}{(j_{\text{lim}} \cdot K_3)^2} \left(1 + \frac{j}{j_*} \right)
 \end{aligned} \quad (6-11)$$

Die folgende Abbildung stellt die stromdichteabhängige Änderung von η bei einer Variation der jeweiligen Parameterwerte aus Tabelle 6-3 um +10 % dar.

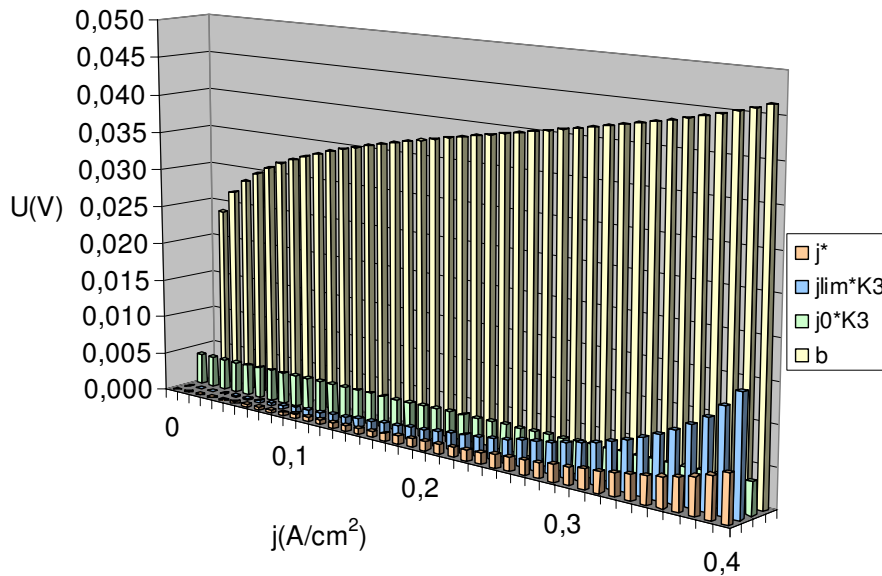


Abbildung 6-3 : Berechnete Abnahme der anodischen Überspannungen bei Vergrößerung der Elektrodenparameter (j^* , j_{lim} , K_3) bzw. Verringerung des Tafel-Parameters b um 10 % als Funktion der Stromdichte.

Die Berechnung der Gradientenkomponenten von der Funktion $\eta(b, j^*, j_0, j_{lim}, K_3)$ (Gleichung (6-11)) zeigt, dass der größte Einfluss auf die Überspannungen durch den Tafel-Parameter b erfolgt. Neben dem Tafel-Parameter hat für kleine Stromdichten die globale Austauschstromdichte $j_0 K_3$ den größten Einfluss auf die Überspannungen, gefolgt von der globalen Grenzstromdichte $j_{lim} K_3$, die bei höheren Stromdichten im Vergleich zur Austauschstromdichte den größeren Einfluss hat. Die charakteristische Stromdichte hat eher eine untergeordnete Bedeutung bei der Verringerung der anodischen Überspannungen.

Die Kopplung der Gradientenkomponenten durch den Parameter K_3 ist, mathematisch betrachtet, für eine Sensitivitätsanalyse ungeeignet. Die hier vorgestellte Darstellung orientiert sich am Experiment, in dem das Produkt $j_0 K_3$ zur Zeit nicht weiter aufgetrennt werden kann. Die besondere Bedeutung des Parameters K_3 lässt sich zur Zeit nur anhand der Gleichung b) und d) in (6-11) abschätzen. Die Differentiation von η nach K_3 führt in d) zu einem additiven Zusatzterm $-b/K_3$, der die Überspannung bei Variation von K_3 unabhängig von der Stromdichte weiter reduziert und somit neben dem Tafel-Parameter den größten Einfluss in der Elektrode haben wird.

Zusammenfassung

Die Dimensionsanalyse für eine Agglomerat-Anode zeigt, dass diese über drei Kennzahlen charakterisiert werden kann, wenn für die Anodenreaktion neben einer Tafelkinetik mit Stofftransporthemmung nur Ohm'sche Leitungsprozesse relevant sind. Durch Spannungs-Strom-Kennlinien lassen sich nicht alle Kennzahlen bestimmen, aber durch die experimentell ermittelbaren Parameterwerte können die Verlustleistungen, die den unterschiedlichen physikalischen Prozessen zuzuordnen sind, quantifiziert werden. Durch eine Sensitivitätsanalyse konnte gezeigt werden, dass für Stromdichten größer als 200 mA/cm^2 neben dem Tafel-Parameter das aktive Volumen der Elektrode für eine Minimierung der Überspannungen geeignet ist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Um die Kosten von DMFC-Systemen zu senken und diese marktfähig zu machen, zielen derzeitige Verbesserungen darauf, den Verbrauch kostenintensiver Materialien in DMFC-Stapeln zu reduzieren. Ein Ansatz ist, die spezifische Leistungsdichte zu erhöhen, bzw. die größten Leistungsverluste in der MEA zu verringern. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die physikalischen Prozesse in der MEA zu entkoppeln, die Elektroden getrennt voneinander zu vermessen und die Prozesse, die zu den größten Leistungsverlusten führen, zu identifizieren.

Es wurde eine Testzelle mit einer Normal-Wasserstoff-Bezugselektrode entwickelt. Der Einsatz dieser Elektrode wurde in flüssig betriebenen DMFCs bislang nicht systematisch untersucht und ermöglicht die elektrodenselektive Messung von Strom-Spannungskennlinien. Um die physikalisch-chemischen Prozesse zwischen Diffusions- und Katalysator-schicht zu entkoppeln, wurde außerdem ein Verfahren entwickelt, mit dem auf Diffusions-schichten in der MEA verzichtet werden kann. Die Besonderheit dieses Verfahrens besteht in der quellungsfreien Direktbeschichtung von Polymerelektrolytmembranen mit Katalysator-dispersionen.

Die CCMs wurden in einem neu entwickelten und automatisierten Teststand elektrochemisch untersucht. Dieser Teststand erlaubt die simultane Erfassung von Anoden- und Kathodenspannung, des Wasseraustrages an der Kathode sowie der relativen Feuchte im Kathodenraum. Dadurch konnte erstmals gezeigt werden, dass die Methanolpermeation in Zusammenhang mit einer Sauerstoffunterversorgung der Kathode zu erheblichen Störungen der Bezugselektrodenmessung durch Potentialverschiebungen führt.

Untersuchungen zur Spannungsstabilität der Einzelelektroden zeigten, dass die vom Temperaturregler hervorgerufenen Temperaturschwankungen in der Methanollösung zu Schwankungen der Einzelelektrodenspannungen führt. Die Stabilität der Einzelspannungsmessung wird durch diese Schwankungen auf ± 2 mV begrenzt.

Es wurde weiterhin demonstriert, dass der Wassergehalt des Wasserstoffes, der für die Bezugselektroden-spülung benötigt wird, einen deutlichen Einfluss auf die Lage des Bezugspotentials hat. Die experimentell bestimmte Korrelation zwischen Wassergehalt und Bezugselektrodenpotential stimmt mit der aus der Nernst'schen Gleichung abgeleiteten Korrelation überein. Ein zuvor beschriebenes Anodenmodell für die Berechnung von Spannungs-Strom-Kennlinien wurde im Rahmen dieser Arbeit zu einem Impedanzmodell weiterentwickelt. Dieses Modell erlaubt es erstmalig, Anodenimpedanzen über den vollen Messbereich des Frequenzspektrums vorhersagen zu können. Die Impedanzmessungen zeigen eine Verzerrung der Ortskurve, die durch den Einfluss von Elektrodenrandeffekten hervorgerufen wird und durch die Befeuchtung des Wasserstoffes für die Bezugselektroden-spülung beseitigt werden kann. Hierdurch ist es möglich, im Experiment einen charakteristischen Phasenverlauf im Impedanzspektrum zu messen, der mit dem entwickelten Anodenmpedanzmodell übereinstimmt.

Der Versuch, die Einzelelektrodenmessungen zu validieren, zeigte, dass die von der Bezugselektrode erfasste Potentiallinie bei kleinen Stromdichten dicht vor der Anode liegt, der Anodenvorwiderstand daher null beträgt. Weiterhin konnte demonstriert werden, dass die elektrodenselektiven Messungen bis zu Stromdichten von $0,05 \text{ A/cm}^2$ nicht durch Elektrodenrandeffekte beeinflusst werden, aber für größere Stromdichten fehlerhaft sind.

Die Ursache hierfür liegt eindeutig in einer geometrischen Asymmetrie der Testzelle. Die Analysen der CCMs nach dem Betrieb in den Testzellen zeigen, dass die ursprünglich intakten Elektrodenränder durch den Einbau in die Zelle so stark deformiert werden, dass sich die Konturen bis zu 0,5 mm verschieben. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei so großen Verschiebungen die Möglichkeit besteht, dass nur der Elektrodenrand, nicht aber der aktive Bereich der Brennstoffzelle bei der Messung erfasst wird und die Messwerte daher unbrauchbar werden.

Anhand der Anodenspannungswerte, die aus Quasi-Halbzellenmessungen ermittelt wurden und unabhängig von Elektrodenrandeffekten sind, wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem die Leistungsverluste der einzelnen physikalisch-chemischen Prozesse in der Elektrode quantifiziert werden können. Eine Dimensionsanalyse macht deutlich, dass alle relevanten Elektrodengrößen in dem zuvor beschriebenen Elektrodenmodell zu drei Kennzahlen zusammengefasst werden können. Die implizite Funktion für die Beschreibung der Spannungs-Strom-Kennlinie der Anode wurde in eine explizite Form umgewandelt und für eine Sensitivitätsanalyse der Überspannung verwendet. Es konnte so gezeigt werden, dass neben den elektrochemischen Parametern, wie Tafel-Parameter und Austauschstromdichte, das aktive Volumen der Elektrode den größten Einfluss auf die Überspannungen hat.

In den weiteren Arbeiten müssen nun die Voraussetzungen für die störungsfreie Bezugs elektrodenmessung der Anodenspannung bei Stromdichten über $0,05 \text{ A/cm}^2$ geschaffen werden. Eine Neukonstruktion der Testzelle muss sicherstellen, dass die Elektrodenränder nicht durch den Zusammenbau der Testzelle beschädigt werden und für die Kontaktierung der Katalysatorschicht mit dem Strömungsverteiler müssen mechanisch und chemisch stabile und katalytisch inaktive Materialien gefunden werden. Um Störungen des Bezugs elektrodenpotentials durch Donnan-Potentiale zu verhindern, muss die Tropfenbildung im Gasverteiler der Bezugs elektrode unterbunden werden. Durch die vorgestellte Validierungsmethode kann die Verringerung der Störungen jeweils untersucht werden.

Die neue Analyse methode für die Anodenspannung kann in weiteren Arbeiten verwendet werden, um die Wirkung der Betriebsparameter auf die Elektrodenparameter und damit die Leistungsverluste zu untersuchen. Außerdem ist in weiteren Arbeiten zu klären, welchen Einfluss die Herstellungsparameter auf die Eigenschaften der Katalysatorschicht sowie die Materialparameter auf die Elektrodenparameter haben. Hierdurch können die Herstellungsparameter variiert, die Elektrodenparameter quantifiziert und die Verlustleistungen gezielt minimiert werden. Mit Hilfe der abgeleiteten Kennzahlen können die Elektroden zukünftig einfacher verglichen und die Anzahl der zu untersuchenden Größen deutlich verringert werden.

Eine weitere Aufgabe ist es, die neuen Untersuchungsmethoden, die für die Anode entwickelt wurden, auch für die Kathode zu entwickeln, damit Materialien und Herstellungsmethoden für den Bau von MEAs so gewählt werden können, dass eine optimale Nutzung der verwendeten Materialien und damit minimale Herstellungskosten gewährleistet werden können.

8 Anhang

8.1 Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

A, T_n, m	[-]	Magnus Parameter
A_z	[cm ²]	Elektrodenfläche
a	[-]	chemische Aktivität
b	[V]	Tafel-Neigung
b'	[V]	Tafel-Parameter
c	[Mol/l]	Konzentration
C	[F]	Kapazität
F	[C/Mol]	Faraday-Konstante
i	[-]	Imaginäre Einheit
I	[A]	Elektrischer Strom
j_0	[A/cm ²]	Austauschstromdichte
$j_\bullet$	[A/cm ²]	Charakteristische Stromdichte
j_{lim}	[A/cm ²]	Grenzstromdichte
l	[cm]	Katalysatorschichtdicke
L	[H]	Induktivität
m	[kg]	Masse
M_L	[g/Mol]	Molare Masse der Luft
M_W	[g/Mol]	Molare Masse von Wasser
n	[-]	Zahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen
p	[mbar]	Luftdruck
p_P	[Pa]	Pressdruck
p_S	[mbar]	Sättigungsdampfdruck von Wasser
p_W	[mbar]	Wasserdampfpartialdruck
q_{CO}	[As]	Ladung zur vollständigen Bedeckung der Elektrode mit Adsorbat
Q	[Mol/(s cm ³)]	Volumenbezogene Reaktionsrate
r_{CO}	[Mol/s]	Nettobildungsrate des Adsorbates CO _{ads}
r_{FS}	[%]	Relative Feuchte im Feuchtesensor
$\langle r_{Kathode} \rangle$	[%]	Mittlere relative Feuchte im Strömungsverteiler der Kathode
R	[J/(Mol K)]	Gaskonstante
R_O	[Ω]	Ohm'scher Widerstand
S_0	[cm ⁻¹]	Effektive Vierphasenoberfläche
S_{DL}	[cm ⁻¹]	Spezifische Phasengrenzfläche zwischen Katalysator und Kohle
T	[K]	Absolute Temperatur
T_{FS}	[°C]	Temperatur des Feuchtesensors
$\langle T_{Kathode} \rangle$	[°C]	mittlere Temperatur im Strömungsverteiler der Kathode
U	[V]	Spannung
V'	[ml/Min]	Luftvolumenstrom
W'	[g/(h*cm ²)]	Kathodischer Wasseraustrag

X	[kg/kg]	Wasserbeladung
Z	[Ω]	Impedanz

Griechische Formelzeichen

α	[-]	Durchtrittsfaktor
β	[-]	Volumenanteil
χ	[-]	Stoffmengenanteil
δ	[m]	Dicke der elektrochemischen Doppelschicht
ε	[-]	Relative Dielektrizitätskonstante
ε_0	[As/(Vm)]	Absolute Dielektrizitätskonstante
ϕ	[V]	Elektrisches Potential
η_D	[V]	Durchtrittsüberspannung
η_{Diff}	[V]	Diffusionsüberspannung
η_R	[V]	Reaktionsüberspannung
κ_P	[S/cm]	Spezifische Protonenleitfähigkeit
λ_i	[-]	Stöchiometrischer Überschussfaktor
μ	[J/Mol]	Chemische Potential
ν	[-]	Stöchiometriefaktor
θ	[-]	Oberflächenbedeckungsgrad
ρ	[g/l]	Dichte der Luft
σ		Standardabweichung
ω	[1/s]	Kreisfrequenz
ξ	[F/m ²]	Flächennormierte Doppelschichtkapazität

Abkürzungen

DMFC	- Direktmethanol-Brennstoffzelle (Direct Methanol Fuel Cell)
MEA	- Membran-Elektroden-Einheit (Membran Electrode Assembly)
PEFC	- Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Fuel Cell)
PTFE	- Polytetrafluorethylen (Teflon®)
FEP	- Fluoriertes Ethylen-Propylen
CCM	- Katalysatorbeschichtete Membran (Catalyst-Coated Membrane)
PEM	- Polymerelektrolytmembran (Polymer Electrolyte Membrane)
SOFC	- Oxidkeramische Brennstoffzelle (Solid Oxid Fuel Cell)
NHE	- Normal-Wasserstoffelektrode (Normal Hydrogen Elektrode)
DHE	- Dynamische Wasserstoffelektrode (Dynamic Hydrogen Electrode)
VBA	- Visual Basic for Applications
PP	- Polypropylen
BE	- Bezugselektrode
MB	- Membranbefeuchter
S _{red}	- Reduzierte Substanz
S _{ox}	- Oxidierte Substanz
GDL	- Gasdiffusionsschicht (Gas Diffusion Layer)
GDE	- Gasdiffusionselektrode (Gas Diffusion Electrode)

8.2 Ergänzungen zum Kapitel 4.3

8.2.1 Berechnungen zum Wasseraustrag

Zur Beschreibung der Zusammensetzung feuchter Luft wird das Massenverhältnis X der Masse an Wasserdampf m_W zu der Masse an Luft m_L verwendet.

$$X = \frac{m_W}{m_L} \quad (8-1)$$

Wird der Wasserdampf als ideales Gas angesehen, dann gilt für Wasser und Luft

$$m_{W,L} = \frac{p_{W,L} \cdot V \cdot M_{W,L}}{R \cdot T} \quad (8-2)$$

$p_{W,L}$ -Partialdruck, V -Volumen, $M_{W,L}$ -molare Masse, R -allg. Gaskonstante, T -absolute Temperatur

Für die molare Masse der Luft gilt über die Gasanteile X_i

$$M_L = \sum_i X_i \cdot M_i = 28,965 \frac{g}{mol} \quad (8-3)$$

Mit $p_L = (p - p_W)$ folgt so

$$X = \frac{M_W}{M_L} \cdot \frac{p_W}{(p - p_W)} \quad (8-4)$$

p ist der Gesamtdruck und p_W ergibt sich aus Gleichung (4-4).

Für den Wasseraustrag W' durch einen Luftvolumenstrom V' gilt dann mit $m_L = \rho_{Luft} \cdot V$ und Gleichung (8-2):

$$W' = X \cdot \rho_{Luft} \cdot V' \cdot \gamma = \frac{M_W \cdot rF(T) \cdot A \cdot e^{\frac{m \cdot T}{T_n + T}} \cdot M_L \cdot p \cdot V' \cdot \gamma}{\left(p - rF(T) \cdot A \cdot e^{\frac{m \cdot T}{T_n + T}} \right) \cdot R \cdot T_L \cdot M'_L} \quad (8-5)$$

Zwischen M_L und M'_L wird unterschieden, da die in die Zelle eintretende Luft beim Oxidationsprozess an der Kathode verändert wird und sich somit auch deren molare Masse ändert. γ ist ein Faktor, der für die Umrechnung auf die Einheit $g/(h \cdot cm^2)$ benötigt wird.

Die Unsicherheit bei der Bestimmung von W' wird über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet

$$dW' = \sqrt{(dX \cdot \rho_{Luft} \cdot V')^2 + (X \cdot d\rho_{Luft} \cdot V')^2 + (X \cdot \rho_{Luft} \cdot dV')^2} \quad (8-6)$$

Es gilt

$$dX = \frac{p \cdot X}{(p - rF(T) \cdot p_s)} \sqrt{\left(\frac{drF(T)}{rF(T)} \right)^2 + \left(\frac{dp_s}{p_s} \right)^2} \quad (8-7)$$

Der Feuchtesensor wurde mit einem Taupunktspiegel kalibriert. Aus den Ungenauigkeiten der Kalibrierkurve wird $drF(T)$ ermittelt. Die Ungenauigkeit, mit der der Sättigungsdampfdruck p_s bei der Temperatur T ermittelt werden kann, beträgt:

$$dp_s = p_s \cdot \sqrt{\left(\frac{dA}{A} \right)^2 + \left(\frac{T \cdot dm}{T_n + T} \right)^2 + \left(\frac{m \cdot T_n \cdot dT}{(T_n + T)^2} \right)^2 + \left(\frac{m \cdot T \cdot dT_n}{(T_n + T)^2} \right)^2} \quad (8-8)$$

Die Ungenauigkeit der Luftdichte ergibt sich über die Ungenauigkeit der Temperatur dT , des Lufruckes p_L und der Ungenauigkeit der Angabe der molaren Masse aus:

$$d\rho_{Luft} = \sqrt{\left(\frac{p_L \cdot dM_L}{R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{M_L \cdot dp_L}{R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{p_L \cdot M_L \cdot dT}{R \cdot T^2}\right)^2 + \left(\frac{p_L \cdot dM_L}{R \cdot T}\right)^2} \quad (8-9)$$

Die Volumenstromungenauigkeit dV' ergibt sich aus der Kalibrierkurve des Gasflussreglers.

Für die Berechnung von W' und dW' werden folgende Werte verwendet:

$M_W = 18,016 \pm 0,001 \text{ g/mol}$		$A = 5,85 \pm 0,02 \text{ mbar}$	
$M_L = 28,965 \pm 0,001 \text{ g/mol}$		$m = 16,764 \pm 0,004$	
$T = \text{Sensortemperatur} \pm 0,1 \text{ K}$		$T_n = 225,4 \pm 0,4 \text{ K}$	
$P = 1013 \pm 10 \text{ mbar}$		$T_L = 295 \pm 2 \text{ K}$	

8.2.2 Berechnungen zur relativen Feuchte im Kathodenraum

Da der Wasserdampfpartialdruck im Kathodenraum der Gleiche sein muss wie im Feuchtesensor, gilt:

$$p_W = \langle rF_K \rangle \cdot p_S(T_K) = rF(T_{FS}) \cdot p_S(T_{FS}) \quad (8-10)$$

Daraus ergibt sich Gleichung (4-6). Aus der Fehlerfortpflanzung ergibt sich für die Ungenauigkeit der mittlere relativen Feuchte:

$$d\langle rF(T_K) \rangle = \sqrt{\left(\frac{p_S(T_{FS}) \cdot drF(T_{FS})}{p_S(T_K)}\right)^2 + \left(\frac{rF(T_{FS}) \cdot dp_S(T_{FS})}{p_S(T_K)}\right)^2 + \left(\frac{drF(T_{FS}) \cdot p_S(T_{FS}) \cdot dp_S(T_K)}{(p_S(T_K))^2}\right)^2} \quad (8-11)$$

Für dp_S gelten wieder die Relationen nach Gleichung (8-8)

Der in der Kathode eingebaute Ni/CrNi- Temperaturfühler, der den Wert T_K liefert, erzeugt mit $dT_K=0,3^\circ\text{C}$ den größten Beitrag. Die Ungenauigkeit in $\langle rF(T_K) \rangle$ von $\pm 2 \%$ ist im Wesentlichen auf die von T_K zurückzuführen.

8.3 Ergänzungen zum Kapitel 4.4

Liste der verwendeten Geräte

Gerät	Hersteller	Typ
Temperaturregler	Horst	RD 3551
Schlauchpumpe	Ismatec	Reglo Digital
Massendurchflussregler	Brooks	5850 S
Feuchtesensor	Vaisala	HMT 327
Digitalmultimeter	Unitest	Hexagon 720
Elektronische Last	ITS	714X-7141-Z
Impedanzspektrometer	Zahner	IM6

Literaturverzeichnis

- [1] H. Menrad et.al, "Alkoholkraftstoffe", Wien (1982), pp. 64
- [2] S. Gottesfeld et.al, in: "Development and Commercialization of DMFC Power, Sources for Hand Held Electronic Devices", FUEL CELL SEMINAR, San Antonio 2004.
- [3] "SFC products commercially available to end-users ", Fuel Cells Bulletin, (2003), Vol.10, pp. 1
- [4] H. Janßen et. al., in: "Water and Air Management in DMFC stacks and Its Impact on Performance and System Design", "Fuel Cell Seminar, San Antonio 2004
- [5] M. Hampden-Smith et.al, "A Review of Component Costs for Small Fuel Cells for Portable Applications ", in: "Small Fuel Cells for Portable Power Applications, Workshop, 2002
- [6] M.P. Hogarth et.al, "Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, Part III: Challenges for the Direct Methanol Fuel Cell", Platinum Metals Rev., (2002), Vol.46, pp. 146-164
- [7] M.P. Hogarth et.al, "Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, Part III: Challenges for Direct Methanol Fuel Cell", Platinum Metals Rev., (2002), Vol.46, pp. 146-164
- [8] X. Li et.al, "Methanol-tolerant Oxygen Reduction Electrocatalysts based on Carbon-supported Platinum-Macrocycles" in: "Joint International Meeting, 206th Meeting of The Electrochemical Society (ECS) 2004, Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (ECSJ) Honolulu 2004 Abstracts", Session P1, Abstract 1481
- [9] T. Matsumoto et.al, "Efficient Usage of Highly Dispersed Pt on Carbon Nanotubes for Electrode Catalysts of Polymer Electrolyte Fuel Cells", Catalysis Today, (2004), Vol.90, pp. 277-281
- [10] W. C. Choi et.al, "Bimetallic Pt-Ru Nanowire Network for Anode Material in a Direct Methanol Fuel Cell", J.Power Sources, (2003), Vol.124, pp. 420-425
- [11] C. Wang et.al, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes", Nano Letters, (2003), Vol.4, pp. 345-348
- [12] M.A. Navarra et.al, "PVDF-Based Membranes for DMFC Applications", Platinum Metals Rev., (2003), Vol.150, pp. A1528-A1532
- [13] R. Wycisk et.al, "Sulfonated Polyphosphazene-Polybenzimidazole Membranes for Direct Methanol Fuel Cells" in: "Joint International Meeting, 206th Meeting of The Electrochemical Society (ECS) 2004, Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (ECSJ) Honolulu 2004 Abstracts", Session P1, Abstract 1475
- [14] J.M. Song et.al, "Investigation of Sulfonated Polyimide Membranes for Direct Methanol Fuel Cells" in: "Joint International Meeting, 206th Meeting of The Electrochemical Society (ECS) 2004, Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (ECSJ) Honolulu 2004 Abstracts", Session P1, Abstract 1474
- [15] A.A.Kulikovsky et.al, "A Method for Analysis of DMFC Performance Curves", Electrochemistry Communucations, (2003), Vol.5, pp. 1030-1036
- [16] J.P. Meyers et.al, "Simulation of the Direct Methanol Fuel Cell, II Modeling and Data Analysis of Transport and Kinetic Phenomena", J. Electrochem. Soc., (2002), Vol.149, pp. A718-A728
- [17] J. P. Meyers et.al, "Simulation of the Direct Methanol Fuel Cell, I. Thermodynamic Framework for a Multikomponent Membrane ", J. Electrochem. Soc., (2002), Vol.149, pp. A710-A717
- [18] J. P. Meyers et.al, "Simulation of the Direct Methanol Fuel Cell, III. Design and Optimization ", J. Electrochem. Soc., (2002), Vol.149, pp. A729-A735
- [19] A.J. Bard et.al, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", (2001), New York
- [20] C.H. Hamann et.al, "Elektrochemie", (1998), Weinheim
- [21] J. T. Müller et.al, "Characterization of Direct Methanol Fuel Cells by AC Impedance Spectroscopy", J.Power Sources, (1998), Vol.75, pp. 139-143

- [22] K.H. Hamann et.al, "Austauschstromdichten und Reaktionsmechanismus der Sauerstoffelektrode", *Berichte der Bunsengesellschaft*, (1967), Vol.71, pp. 612-619
- [23] H.A. Gasteiger et.al, "Methanol Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys", *J. Phys. Chem.*, (1993), Vol.97, pp. 12020-12029
- [24] E. Ticianelli et.al, *J. Electroanal. Chem.*, (1989), Vol.258, pp. 61
- [25] M. Eikerling et.al, "Modelling the Performance of the Cathode Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. of Electroanalytical Chem.*, (1998), Vol.453, pp. 89-106
- [26] A.A. Kulikovskiy et.al, "Analytical Model of the Anode Side of DMFC: the Effect of Non-Tafel Kinetics on Cell Performance", *Electrochem. Com.*, (2003), Vol.5, pp. 530-538
- [27] G. Li et.al, "Measurement of Single Electrode Potentials and Impedances in Hydrogen and Direct Methanol PEM Fuel Cells", *Electrochimica Acta*, (2004), Vol.49, pp 4119-4126.
- [28] X. Ren et.al, "Water and Methanol Uptakes in Nafion Membranes and Membrane Effects on Direct Methanol Cell Performance", *J. Electrochem. Soc.*, (2000), Vol.147, pp. 92-98
- [29] H. Unbehauen et.al, "Regelungstechnik 1", (1997), Wiesbaden
- [30] J. R. Macdonald et.al, "Impedance Spectroscopy", (1987), New York
- [31] Z. Liu et.al, "Positioning the Reference Electrode in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Calculation of Primary and Secondary Current Distribution", *Electrochimica Acta*, (2004), Vol.49, pp 923-935.
- [32] W. He et.al, "Edge Effects on Reference Electrode Measurements in PEM Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, (2004), Vol.151, pp. A185-A195
- [33] S.B. Adler et.al, "Reference Electrode Placement and Seals in Electrochemical Oxygen Generators", *Solid State Ionics*, (2000), Vol.134, pp. 35-42
- [34] A. Küver et.al, "Distinct Performance Evaluation of a Direct Methanol SPE Fuel Cell. A new Method using a Dynamic Hydrogen Reference Electrode", *J.Power Sources*, (1994), Vol.52, pp. 77-80
- [35] J.T. Wang et.al, "A H₂/O₂ Fuel Cell Using Acid Doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte", *The ECS Proceeding Series*, (1995), Vol.95-23, pp. 202-213
- [36] L. Liu et.al, "Carbon Supported and Unsupported Pt-Ru Anodes for Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells", *Electrochimica Acta*, (1998), Vol.43 No. 24, pp. 3657-3663
- [37] H. Fukunaga et.al, "Impedance of Vapor Feed Direct Methanol Fuel Cells - Polarisation Dependence of elementary Processes at the Anode", *Electrochimica Acta*, (2003), Vol.49, pp. 2123-2129
- [38] A. Hashibon et.al, "Preferred Position for the Reference Electrode in Solid State Electrochemistry", *Solid State Ionics*, (2002), Vol.149, pp. 167-176
- [39] J. Winkler et.al, "Geometric Requirements of Solid Electrolyte Cells with a Reference Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, (1998), Vol.145, pp. 1184-1192
- [40] S. B. Adler et.al, "Reference Electrode Placement in Thin Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, (2002), Vol.149, pp. E166-E172
- [41] D.A. Harrington et.al, "AC Impedance of Faradaic Reactions Involving Electrosorbed Intermediates-I.Kinetic Theory", *Electrochimica Acta*, (1987), Vol.32, pp. 1703-1712
- [42] M. Eikerling et.al, "Electrochemical Impedance of the Cathode Catalyst layer in Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J.Electroanalytical Chemistry*, (1999), Vol.475, pp. 107-123
- [43] J.T. Müller et.al, "Direktverstromung flüssiger Energieträger in Brennstoffzellen", *Dissertation*, (2000), Aachen
- [44] M.S. Wilson et.al, "Thin-Film Catalyst Layers for Polymere Electrolyte Fuel Cell Electrode", *J. of Applied Electrochemistry*, (1992), Vol.22, pp. 1-7

- [45] J. Xie et.al, "The Ionomer Segregation in Composite Membrane Electrode Assemblies and the Effect on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells", 203rd ECS Meeting, (2003), Paris
- [46] H.A. Gasteiger et.al, "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading", J.Power Sources, (2004), Vol.127, pp. 162–171
- [47] S. Song et.al, "The Effect of the MEA Preparation Procedure on both Ethanol Crossover and DEFC Performance", J.Power Sources, (2004), Vol.140, pp. 103-110
- [48] Bericht der Umgebungsüberwachung des FZJ, Meteorologische Daten aus dem Jahr 2000
- [49] J.A. Riddick et.al, "Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification", (1986), Vol.2, pp. 138
- [50] P. Zelenay et.al, "Annex XI Phase II Collaborative Research on Polymer Electrolyte Fuel Cells, Summary Report May 17-18", J.Power Sources, (2002), pp. 71-76
- [51] E. Schmidt et.al, "Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf in SI-Einheiten", (1982), Berlin, pp. 22-28
- [52] H.D. Baehr, "Thermodynamik", (1996), Berlin
- [53] Kuchling et.al, "Taschenbuch der Physik", (1989), Frankfurt
- [54] G. Alberti et.al, "Solid State Protonic Conductors, Present Main Application and Future Prospects", Solid State Ionics, (2001), Vol.145, pp. 1-16
- [55] Wedler et.al, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", (1985), Weinheim

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2
7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1
13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel
cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4
14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for
Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2
16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3
17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1
18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),
205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6
19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6
20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4
21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7
24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7
27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1
28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6
29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3
30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6
31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 3-89336-365-3
33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten
ISBN: 3-89336-367-X
34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**
von P. Majerus (2004), 157 Seiten
ISBN: 3-89336-372-6
35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und μ c-Si:H**
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten
ISBN: 3-89336-378-5
36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten
ISBN: 3-89336-384-X
37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten
ISBN: 3-89336-391-2
38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**
von T. Seliga (2005), 106 Seiten
ISBN: 3-89336-392-0
39. **IWV-3 Report 2005. Zukunft als Herausforderung**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 3-89336-393-9
40. **Integrierter Photodetektor zur Längenmessung**
von E. Bunte (2005), XI, 110 Seiten
ISBN: 3-89336-397-1
41. **Microcrystalline Silicon Films and Solar Cells Investigated by Photoluminescence Spectroscopy**
by T. Merdzhanova (2005), X, 137 Seiten
ISBN: 3-89336-401-3

42. **IWV-3 Report 2005. Future as a challenge**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 3-89336-405-6
43. **Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon**
by T. Dylla (2005), X, 138 Seiten
ISBN: 3-89336-410-2
44. **Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)**
von M. Finkenrath (2005), IV, 155 Seiten
ISBN: 3-89336-414-5
45. **The structure of magnetic field in the TEXTOR-DED**
by K.H. Finken, S.S. Abdullaev, M. Jakubowski, M. Lehnen, A. Nicolai, K.H. Spatschek (2005), 113 Seiten
ISBN: 3-89336-418-8
46. **Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse**
von T. Wüster (2005), 211 Seiten
ISBN: 3-89336-422-6
47. **Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle**
von M. Stähler (2006), VI, 96 Seiten
ISBN: 3-89336-428-5

Direkt-Methanol Brennstoffzellen (DMFCs) können die chemische Energie aus dem flüssigen Energieträger Methanol direkt in elektrische Energie umwandeln. Sie eignen sich besonders für die mobile Stromversorgung bis in die Leistungsklasse von wenigen Kilowatt. Für die Optimierung der DMFC müssen klassische Untersuchungsmethoden der Elektrochemie weiter entwickelt und für die spezielle Situation in der DMFC angepasst werden. Die in diesem Buch beschriebenen Verfahren konzentrieren sich auf die Bezugsselektrodenmessung und impedanzspektroskopische Untersuchungen an katalysatorbeschichteten Membranen für die DMFC. Neben einer umfangreichen Diskussion und experimentellen Untersuchung der möglichen Messfehler wird eine Methode für die Charakterisierung von DMFC-Anoden vorgestellt.

Autor:

Markus Stähler hat an der Universität-Gesamthochschule Wuppertal und der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn Physik studiert. Am Institut für Angewandte Physik in Bonn beschäftigte er sich im Rahmen seiner Diplomarbeit im Bereich der Laserphysik mit Dunkelresonanzspektroskopie. Im Jahr 2002 begann er im Forschungszentrum Jülich am Institut für Energieverfahrenstechnik (IWW-3) mit der elektrochemischen Untersuchung von Membran-Elektroden-Einheiten für die DMFC. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigt.

Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energieverfahrenstechnik (IWW-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks oder Systemen für stationäre oder mobilen Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Diese Arbeiten werden von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systematischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 47
ISBN 3-89336-428-5

Energietechnik
Energy Technology