
Name Forschungsstelle 1

AiF-Vorhaben-Nr.

01.09.2005 - 30.09.2008

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.09.2005 - 30.09.2008
(Forschungsstelle 1 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema:

**Entwicklung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen
(DMFCs) für den stationären Einsatz im Berg- und
Tunnelbau**

Für ein ZUTECH Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Name Forschungsstelle 2

AiF-Vorhaben-Nr.

01.09.2005 - 30.09.2008

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.09.2005 - 30.09.2008
(Forschungsstelle 2 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema:

**Entwicklung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen
(DMFCs) für den stationären Einsatz im Berg- und
Tunnelbau**

Für ein ZUTECH Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	4
2 Grundlagen	5
2.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer DMFC	5
2.2 Methanol-Crossover als unerwünschte Nebenreaktion	6
2.3 Elektrische Kenndaten einer DMFC	6
2.4 Aktive und passive Systeme	8
2.5 Aufbau und Arbeitsweise eines autonom arbeitenden DMFC-Systems	8
3 Projektpartner	11
3.1 Institut für Bergbau – Forschungsstelle (1)	11
3.2 Institut für Chemische Verfahrenstechnik – Forschungsstelle (2)	11
4 Stand der Technik zu Beginn des Vorhabens	13
5 Durchgeführte Arbeiten und ihre Ergebnisse	14
5.1 Membranen	14
5.2 Katalysatoren	14
5.3 Katalysatorbeschichtete Membranen (CCMs)	15
5.4 Diffusionsschichten	17
5.5 Mono- und Bipolarplatten	17
5.5.1 Materialauswahl	17
5.5.2 Plattendesign und -größe	19
5.5.3 Flowfields	20
5.6 Stromkollektoren	23
5.7 Endplatten	24
5.8 Dichtungen	24
5.9 Versuche an Einzelzellen	26
5.9.1 Betrieb mit reinem Sauerstoff	26
5.9.2 Betrieb mit Luft	26
5.9.3 Betrieb unter realitätsnahen Bedingungen	28
5.9.4 Versuche mit alternativen Brennstoffen	31
5.9.5 Einfluss ionischer Einträge	33
5.9.6 Langzeitversuche	36
5.10 Versuche mit Stacks	38
5.11 Periphere Ausstattung und verfahrenstechnische Auslegung	41
5.11.1 Steuer- und Regeleinheit	41
5.11.2 Förderaggregate	41
5.11.3 Füllstands- und Methanol-Konzentrationsmessung	42
5.11.4 Wärmemanagement und Stoffströme	44
5.11.5 Betrieb eines DMFC-Systems	45
5.11.6 Überlegungen zur Anpassung eines DMFC-Systems an Ex-Schutz -Anforderungen	46
5.12 Einsatz eines DMFC-Systems unter Tage	47
6 Schlussfolgerung und Ausblick	49
7 Förderhinweis und Danksagung	50
8 Literaturverzeichnis	51
9 Verzeichnis der beteiligten Forschungsstellen	52
9.1 Institut für Bergbau	52
9.2 Institut für Chemische Verfahrenstechnik	52

1 Einleitung

Im Berg- und Tunnelbau kommen unterschiedliche elektrisch betriebene Geräte mit einem vergleichsweise geringen durchschnittlichen Leistungsbedarf zum Einsatz. Dies sind insbesondere Mess- und Überwachungsstationen, hydraulisch nachgeführte Stempel und Grubenlampen.

Die bislang üblichen Methoden zur Energieversorgung weisen erhebliche Nachteile auf. Das Verlegen von Kabeln ist im Untertagebereich äußerst kostenaufwändig (im Durchschnitt etwa 150 Euro pro Meter [1]), und kommt deshalb für Anwendungen in größerem Abstand zu bestehenden Verteilerstationen, oder für Geräte, deren Standort häufig wechselt, nicht in Betracht. Die andere Alternative, die Energieversorgung mittels wiederaufladbarer Akkumulatoren, erfordert deren regelmäßigen Wechsel und Transport zwischen Einsatzort und Ladestation. Aufgrund der z. T. großen Entfernungen kann diese Aufgabe mehrere Arbeitskräfte und Fahrzeuge rund um die Uhr beanspruchen. Was die Grubenlampen betrifft, so wird von den Beschäftigten üblicherweise ein am Gürtel befestigter Akkumulator mitgeführt, der den Träger aufgrund seines erheblichen Gewichts je nach Situation mehr oder weniger behindert.

Als Lösung der angeführten Probleme bietet sich der Einsatz von Brennstoffzellen an. Sie weisen im Vergleich zu kommerziell verfügbaren Akkumulatoren geringes Gewicht auf, und ihre Versorgung erfordert lediglich den Transport eines geeigneten Brennstoffes. Der für den Brennstoffzellenbetrieb üblicherweise verwendete Wasserstoff ist für den Einsatz unter Tage jedoch nur sehr eingeschränkt geeignet (hohes Transportgewicht, Verbot des Einsatzes von Druckgasflaschen oder brennbaren Gasen in vielen Untertagebereichen). Unter diesem Aspekt erscheint die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) für den Einsatz im Berg- und Tunnelbau als die geeignetste Brennstoffzellenvariante. Ihre besonderen Vorteile bestehen in ihrem einfachen Aufbau und in ihrer Versorgung mit dem flüssigen, einfach zu beschaffenden, nur wenig gesundheitsgefährdenden und gut handhabbaren Brennstoff Methanol [4].

Derartige Anwendungen sind derzeit im Berg- und Tunnelbau nicht anzutreffen, und können daher als Innovationen bezeichnet werden. Da deutsche Bergbauunternehmen führend auf dem Weltmarkt sind, ist auch eine schnelle Entwicklung dieser Schlüsseltechnologie auf diesem neuen Gebiet denkbar. Zur Steigerung des Bekanntheitsgrades und zur Erhöhung der Akzeptanz ist der stetige Kontakt mit Industrie- und Projektpartnern daher ein wichtiger projektbegleitender Bestandteil. Ein erfolgreicher praktischer Einsatz in einer für das System hochanspruchsvollen Umgebung wäre ein weiterer Schritt in Richtung zuverlässiger Stromversorgung.

Ziel des AiF-Forschungsvorhabens ist die Entwicklung einer DMFC für die genannten Einsatzgebiete, unter Berücksichtigung hierfür typischer Anforderungen, wie z. B. hohe Staubbelastung (insbesondere durch Salzstäube) oder explosionsgefährdete Bereiche. Auf Basis der bisherigen Entwicklungen sollen geeignete Komponenten entwickelt bzw. ausgewählt werden, aus denen abschließend ein funktionsfähiges, energieautarkes Demonstrationssystem für den Untertage-Einsatz in einem Salzbergwerk erstellt werden soll, mit einer durchschnittlichen Leistungsabgabe von wenigstens 2W. Das Demonstrationssystem ist über einen längeren Zeitraum im Unter-Tage-Einsatz versuchsweise zu betreiben, um erste Betriebserfahrungen zu sammeln.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer DMFC

Eine DMFC besteht im Prinzip aus einer protonenleitfähigen Membran (üblicherweise aus einem Polymermaterial mit Ionentauscher-Eigenschaften), die beidseitig in innigem Kontakt mit einer katalytisch wirksamen Schicht steht. Diese besteht üblicherweise aus einem elektrisch leitfähigen, edelmetalldotierten Ruß und einem protonenleitfähigen Bindemittel. Führt man je einer der Katalysatorschichten eine wäßrige Methanollösung bzw. ein sauerstoffhaltiges Gas (üblicherweise Luft, seltener reinen Sauerstoff) zu, und schafft man eine elektrisch leitfähige Verbindung zwischen den Katalysatorschichten, dann laufen folgende elektrochemische Reaktionen ab (s. Abb. 2.1-1):



und



Der resultierende Elektronenfluss von der Anode zur Kathode kann zur Gewinnung von elektrischer Energie genutzt werden.

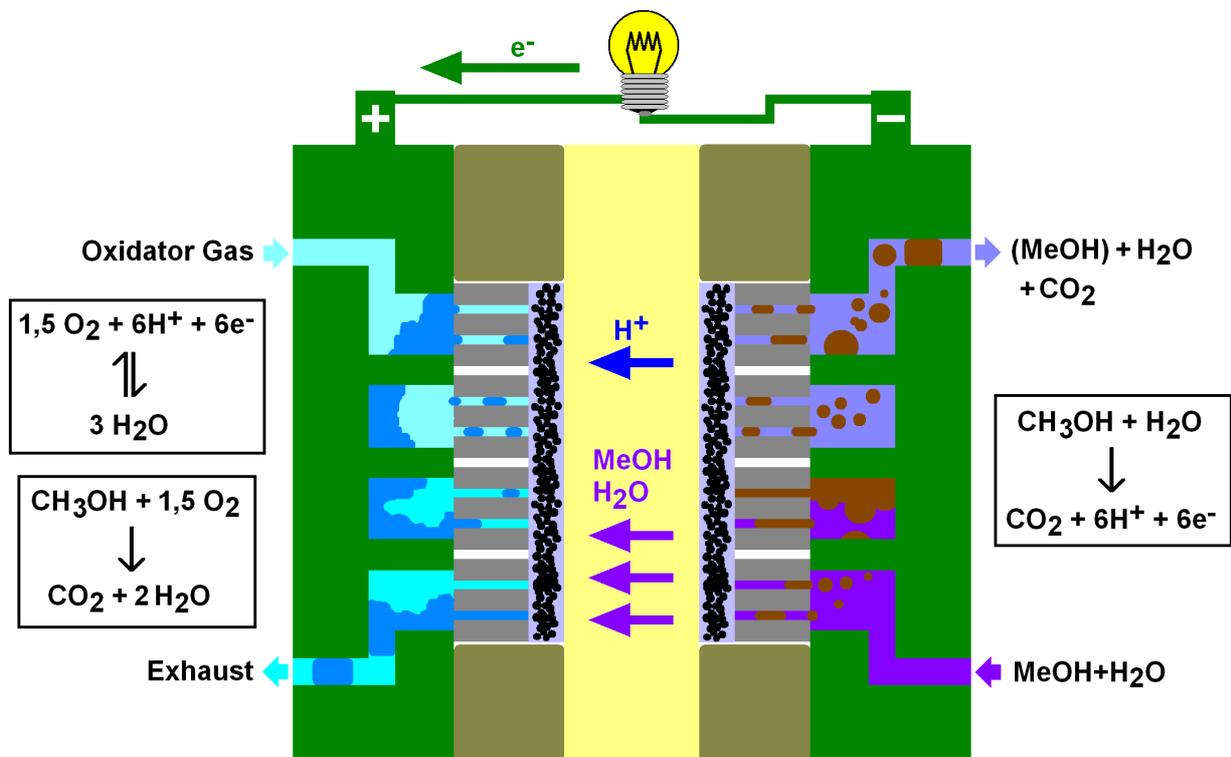


Abb. 2.1-1: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise einer DMFC

Die um die Membran herum angeordneten Bauteile (Monopolarplatten mit Kanälen zur Stoffzu- und abfuhr, Diffusionsschichten und Dichtungen) dienen der kontrollierten Versorgung der Katalysatorschichten mit den jeweiligen Reaktanden, bzw. der Abfuhr der Reaktionsprodukte, sowie dem Transport der Elektronen von der anodenseitigen zur kathodenseitigen Katalysatorschicht, normalerweise über einen angeschlossenen elektrischen Verbraucher.

2.2 Methanol-Crossover als unerwünschte Nebenreaktion

Zusätzlich zum eigentlichen elektrochemischen Vorgang findet der Prozess des sogenannten Methanol-Crossover statt. Dabei permeieren Methanol und Wasser durch die Membran und gelangen auf die Kathodenseite, wo das Methanol direkt unter Wärmeentwicklung mit dort vorhandenem Sauerstoff reagiert, und gleichzeitig die katalytische Aktivität des Platinkatalysators verringert [4]. Dies führt einerseits, durch Mischpotentialbildung, zu einer erheblichen Verringerung der verfügbaren elektrischen Spannung, und andererseits zu einer kathodenseitigen Verarmung an Sauerstoff, die den Ablauf der elektrochemischen Reaktionen behindert. Beide Phänomene vermindern in erheblichem Maße die elektrische Energieausbeute, so dass die Wirkungsgrade heutiger DMFCs unter optimalen Betriebsbedingungen lediglich etwa 25% betragen. Eine optimale Betriebsbedingung in diesem Sinne ist die optimale Methanolkonzentration, die einerseits hoch genug ist, um eine hinreichende Methanolversorgung am Anodenkatalysator zu gewährleisten, und andererseits niedrig genug, um aufgrund der demzufolge geringen Methanol-Permeationsrate kathodenseitig nicht allzuviel Sauerstoff zu verzehren.

Die Permeation von Methanol durch die Membran steigt mit der Temperatur, der kathodenseitigen Methanolkonzentration und dem Protonenstrom durch die Membran [11]. Andererseits nimmt der Einfluss des permeierten Methanols auf das Sauerstoffangebot an der Kathode, und damit auf den Ablauf der Kathodenreaktion, mit zunehmender Sauerstoffversorgung ab. Demzufolge ist, bei gegebener Membran, die optimale Methanolkonzentration bei hoher Betriebstemperatur und geringer Luftzufuhr am niedrigsten, bei niedriger Betriebstemperatur und Zufuhr von reinem Sauerstoff im Überschuss am höchsten.

2.3 Elektrische Kenndaten einer DMFC

Wie bei elektrochemischen Zellen aller Art üblich, nimmt auch bei der DMFC mit steigender Strombelastung die Klemmenspannung stetig ab. Im Gegensatz zu den meisten Trockenbatterien und Akkumulatoren weist die Strom-Spannungs-Kurve einer DMFC (s. Abb. 2.3-1) jedoch deutliche nichtlineare Bereiche auf.

Der aussagekräftigste Parameter zur Charakterisierung einer DMFC hinsichtlich ihrer technischen Nutzbarkeit ist die maximale elektrische Leistungsabgabe, die sich aus der Strom-Leistungskurve unschwer ermitteln lässt. Unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden Betriebsparameter (insbesondere der für den betreffenden Luftvolumenstrom aufzuwendenden Kompressorleistung) ergibt sich hieraus die maximal erzielbare Nutzleistung eines autonom betriebenen DMFC-Gesamtsystems.

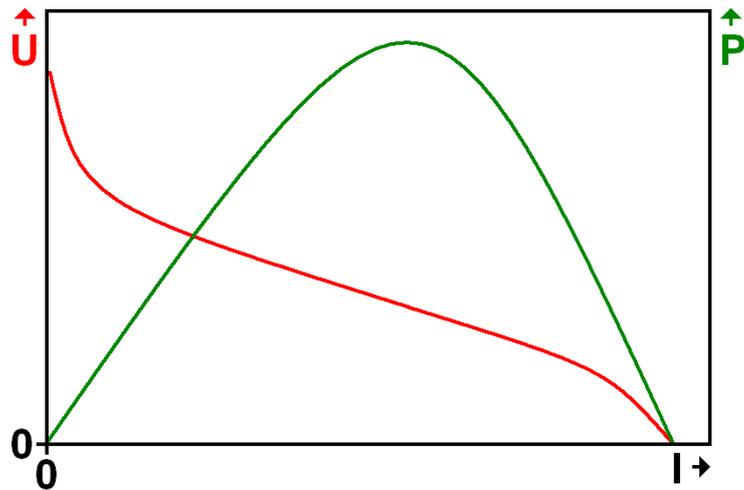


Abb. 2.3-1: Verlauf der Klemmenspannung U und der elektrischen Leistung P einer DMFC über der Stromstärke unter ansonsten konstanten Betriebsbedingungen

Die Klemmenspannung einer DMFC beträgt, je nach Betriebsbedingungen, im lastfreien Betrieb etwa 500 bis 650 mV, bei maximaler elektrischer Leistung typischerweise etwa 300 mV. Aus Letzterem folgt für technische Anwendungen zwingend die Notwendigkeit, mehrere Zellen in Form eines sogenannten Brennstoffzellen-Stacks hintereinanderschalten, wie in Abb. 2.3-2 dargestellt.

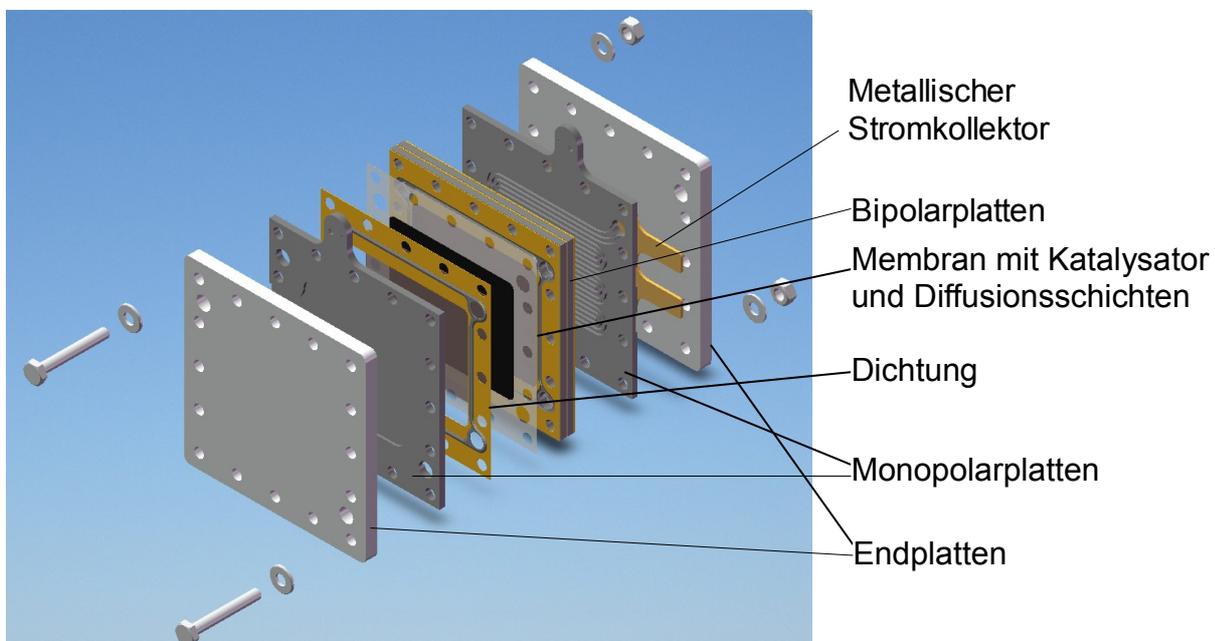


Abb. 2.3-2: Explosionszeichnung eines (dreizelligen) Stacks

Die Bipolarplatten (BPP) dienen der kontrollierten Zu- und Abfuhr der Reaktanden bzw. Reaktionsprodukte, sowie der Ab- und Zuleitung der Elektronen. Eine BPP stellt in einem Stack die Verbindung zwischen zwei Zellen dar, und weist daher auf der einen Seite ein für den Anodenprozess konfektioniertes, auf der anderen Seite ein für den Kathodenprozess konfektioniertes Flowfield auf. Die endständigen Platten besitzen lediglich ein Flowfield,

und heißen demzufolge Monopolarplatten (MPP). Auf ihrer Rückseite befindet sich eine Vertiefung zur Aufnahme eines Stromkollektors, der in der Regel aus einem metallischen Werkstoff besteht.

2.4 Aktive und passive Systeme

Bei Brennstoffzellen unterscheidet man grundsätzlich zwischen aktiven und passiven Systemen. Aktive DMFC-Systeme sind dadurch gekennzeichnet, dass mit Hilfe einer Pumpe und eines Kompressors eine aktive Versorgung der Anode bzw. der Kathode mit Methanollösung bzw. Luft oder Sauerstoff erfolgt. Passive DMFC-Systeme sind so konstruiert, dass Anode und Kathode in direktem Kontakt zur Methanollösung bzw. zur Umgebungsluft stehen, so dass Methanol bzw. Sauerstoff auf kurzem Wege zur Anode diffundieren können. Da der Verbrauch von Methanol bzw. Sauerstoff jeweils mit einer Dichteänderung verbunden ist, erfolgt durch freie Konvektion eine stetige Erneuerung von Lösung bzw. Luft in unmittelbarer Nähe zu den Diffusionsschichten.

Es sind auch Mischformen möglich, bei denen z. B. lediglich der Methanollösungskreislauf aktiv mit Hilfe einer Pumpe erfolgt, während die Kathodenseite direkten Kontakt zur Umgebungsluft hat.

2.5 Aufbau und Arbeitsweise eines autonom arbeitenden DMFC-Systems

Sinn und Zweck eines autonom arbeitenden DMFC-Systems ist es, unter Verbrauch von Methanol und Umgebungsluft elektrische Energie für den Betrieb systemexterner Verbraucher zu erzeugen. Dies geschieht dadurch, dass ein DMFC-Stack mit Hilfe sogenannter peripherer Geräte (Kontrollelektronik, Pumpen, Kompressor(en)) in ausreichendem Maße mit Luft und einer wässrigen Methanollösung versorgt wird. Die elektrische Leistung für den Betrieb der peripheren Geräte liefert ein Pufferakkumulator, der wiederum durch den vom Stack erzeugten Strom nachgeladen wird. Bei positiver Leistungsbilanz entsteht dabei ein Überschuss an elektrischer Leistung, der für den Betrieb externer Geräte zur Verfügung steht. Bei ausgeglichener Leistungsbilanz kann das System auf Dauer gerade seinen eigenen Betrieb aufrechterhalten, bei negativer Leistungsbilanz wird sein Betrieb früher oder später zum Erliegen kommen, wenn der Pufferakkumulator entladen ist. Das Ziel für ein autonom arbeitendes DMFC-System wird folglich bei ausgeglichener oder negativer Leistungsbilanz nicht erreicht.

Wie ein autonom arbeitendes DMFC-System aufgebaut ist, veranschaulicht Abb. 2.5-1.

Zur Versorgung der Kathode mit Sauerstoff wird Luft mit Hilfe eines Kompressors durch den Stack gefördert. Die austretende Abluft ist an Sauerstoff verarmt und enthält aus der Kathodenreaktion entstandenes Wasser, sowie Wasser, das durch die Membran permeiert ist ("Crossover-Wasser") und Wasser aus der direkten Reaktion von Crossover-Methanol mit Sauerstoff. Je nach Temperatur und Volumenstrom der Abluft liegt das Wasser mehr oder weniger in Dampfform vor. Falls der Umsatz des Crossover-Methanols nicht vollständig ist, wird auch eine geringe Menge Methanol mit dem Abluftstrom ausgetragen.

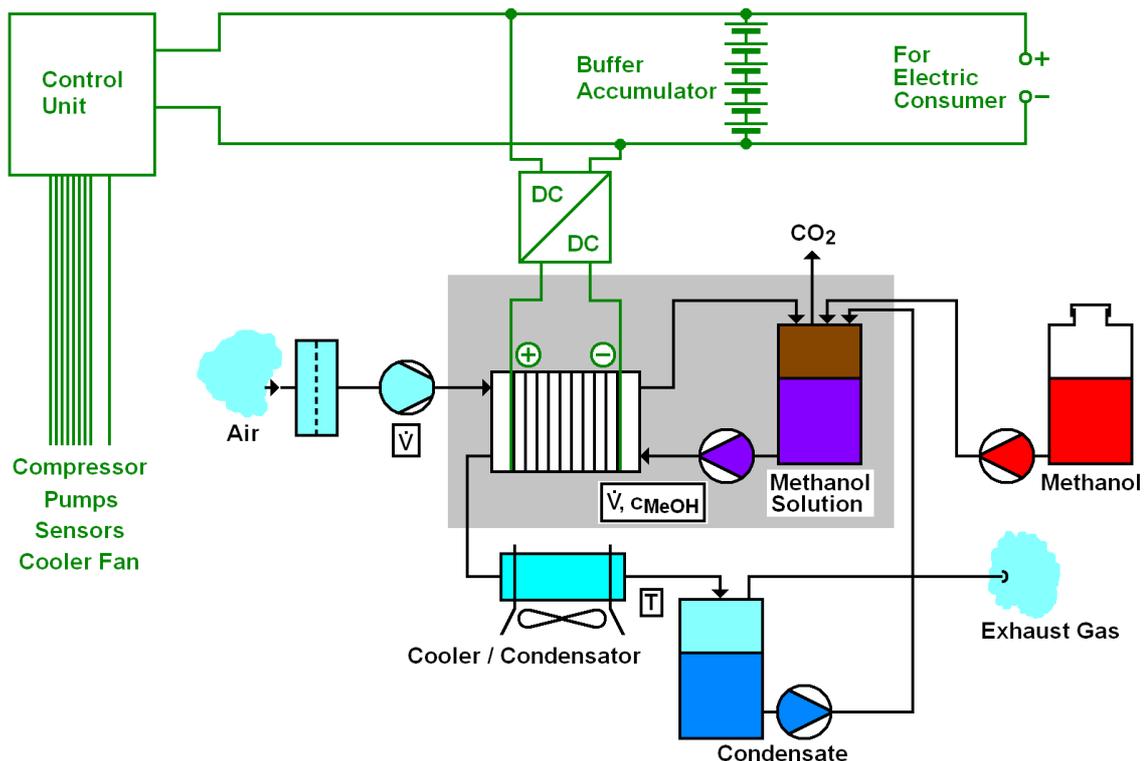


Abb. 2.5-1: Prinzipieller Aufbau eines autonom arbeitenden DMFC-Systems

Mit Hilfe eines Kühlers mit Flüssigkeitsabscheider wird die Hauptmenge des Wassers kondensiert (soweit dampfförmig) und in einem Auffangbehälter zwischengespeichert. Die Abluft wird an die Umgebung abgegeben.

Zur Versorgung der Anode wird Methanollösung aus dem sogenannten Kreislaufbehälter durch den Stack gepumpt. Stack, Kreislaufbehälter und Methanolpumpe befinden sich gemeinsam in einer Box, die gegen die Umgebung thermisch isoliert ist. Die zusammen mit CO₂ aus dem Stack austretende Lösung wird in den Kreislaufbehälter zurückgeführt. Sie ist, aufgrund der Anodenreaktion und des Crossover, im Vergleich zur Lösung im Kreislaufbehälter etwas methanolärmer, und ihr Volumenstrom ist geringer als der der in den Stack geförderten Lösung. Daher müssen Füllstand und Methanolkonzentration im Kreislaufbehälter durch geregelte Zufuhr von Kondensat aus dem Kondensatbehälter, bzw. durch Zudosieren von reinem Methanol aus einem Vorratsbehälter konstantgehalten werden.

Das im Kreislaufbehälter abgeschiedene CO₂-haltige Anodenabgas kann im einfachsten Fall direkt an die Umgebungsluft abgegeben werden. Aufgrund der erhöhten Temperatur im Kreislaufbehälter enthält das Anodenabgas jedoch erhebliche Anteile Wasser- und Methanoldampf. Insbesondere letzterer muss in der Regel daraus entfernt werden, was z. B. durch eine Gaswäsche mit kaltem Kondensat weitestgehend erreicht werden kann. Im einfachsten Fall würde das Anodenabgas am Boden des Kondensatbehälters, also möglichst tief unter der Flüssigkeitsoberfläche, eingeleitet.

Die am DMFC-Stack anliegende elektrische Spannung hängt in hohem Maße von dessen Betriebsbedingungen, insbesondere von der aktuellen Stromstärke ab. Da sowohl der Pufferakkumulator als auch die angeschlossenen Geräte eine in engen Grenzen konstante

Eingangsspannung erfordern, muss zunächst mit Hilfe eines elektronischen DC/DC-Wandlers die variable Ausgangsspannung des Stacks in die gewünschte stabilisierte Spannung konvertiert werden. Für einen "12 V"-Bleiakkumulator z. B. ist eine Versorgung mit 13,8 V ideal. Bei dieser Spannung wird der Akkumulator bis an die Kapazitätsgrenze geladen, ohne dass die Gefahr einer Überladung besteht.

Die Kontrolleinheit muss folgende Aufgaben erfüllen:

- Regelung der Pumpen und Kompressoren zur Anpassung der Stoffströme an den aktuellen Bedarf des Stacks (bei Volllast-, Teillast- oder Standby-Betrieb)
- Erfassung der für die Regelungsaufgaben benötigten Messwerte
- Regelung der Füllstände im Kreislauf- und Kondensatbehälter
- Regelung, oder zumindest Steuerung, der Methanolkonzentration im Kreislauf
- Durchführung regelmäßiger Abschaltzyklen zur langfristigen Erhaltung der Leistungsfähigkeit des Stacks
- Überwachung der einwandfreien Funktion aller Aggregate, im Störfall sicheres Herunterfahren des Systems
- Gewährleistung der Priorität der Systemversorgung: Bei Übermäßigem Verbrauch seitens der externen Verbraucher muss spätestens beim Erreichen eines kritischen Ladezustandes des Akkumulators die Energieabgabe an die Verbraucher so begrenzt werden, dass das DMFC-System seinen eigenen Betrieb sicher aufrechterhalten kann.

Die Realisierung dieser vielfältigen und anspruchsvollen Aufgaben kann mit vertretbarem Aufwand nur durch eine mikroprozessorgestützte Steuerung erfolgen. Diese hat gegenüber konventionellen Steuerungen den zusätzlichen Vorteil, dass neue Erkenntnisse bezüglich eines optimierten Stack- oder Systembetriebes mit geringem Aufwand in bestehenden Kontrolleinheiten implementiert werden können.

3 Projektpartner

3.1 Institut für Bergbau – Forschungsstelle (1)

Am Institut für Bergbau existiert ein umfangreiches Knowhow über die speziellen Gegebenheiten und Anforderungen im Zusammenhang mit dem Bergbau und den besonderen Betriebsbedingungen unter Tage. Dies gilt insbesondere für die "bergbaugerechte" Auslegung aller Arten von Maschinen, Fahrzeugen und Förderanlagen für feste, flüssige und gasförmige Medien, sowie sonstigen Aggregaten. Folgerichtig wurden am Institut für Bergbau im Wesentlichen diejenigen Teilprobleme bearbeitet, die den praktischen Aufbau eines autonom lauffähigen Gesamtsystems betreffen. Dies sind im Einzelnen:

- Entwicklung und Herstellung der Mono- und Bipolarplatten, einschl. Flowfields
- Auswahl und Bereitstellung geeigneter Dichtungsmaterialien
- Strömungsuntersuchungen
- Langzeituntersuchungen an Einzelzellen
- Aufbau von Stacks und Untersuchung ihrer Kenndaten
- Entwicklung einer mikrocontrollergestützten Steuer- und Regeleinheit
- Entwicklung und Erprobung eines praxistauglichen Methanolsensors, der eine kontinuierliche oder quasikontinuierliche Kontrolle und Regelung der Methanolkonzentration ermöglicht
- Auswahl und Beschaffung peripherer Komponenten (Kompressor, Pumpen, Sensoren, Akkumulatoren etc.)
- Aufbau und Inbetriebnahme des autonom arbeitenden Demonstrationssystems
- Grundsätzliche Überlegungen bezüglich der Adaption eines solchen Systems an die Anforderungen explosionsgeschützter Bereiche.

Dabei wurden anwendungsspezifische Größen wie Design, Systemgröße, Verschaltung der Zellen zu Stacks und die Versorgung mit den Reaktionspartnern (Methanol und Luft) berücksichtigt. Ein auf die speziellen Anforderungen im Berg- und Tunnelbau zugeschnittener Versuchsplan wird den speziellen Anforderungen an das System gerecht.

Zu Beginn des Vorhabens waren am Institut für Bergbau die erforderlichen Werkstatt-, Prüf- und Messeinrichtungen im Wesentlichen bereits vorhanden. Hierzu gehören insbesondere:

- Ein CNC-gesteuerter Frästisch für die variable Herstellung von Mono- und Bipolarplatten
- Ein Brennstoffzellen-Prüfstand, ausgelegt für DMFCs, mit allen erforderlichen Sicherheitseinrichtungen zur Durchführung von Langzeitversuchen an DMFC-Einzelzellen

3.2 Institut für Chemische Verfahrenstechnik – Forschungsstelle (2)

Am Institut für Chemische Verfahrenstechnik verfügt man über langjährige Erfahrung in der Entwicklung, Bewertung und Fertigung von DMFC-Komponenten, insbesondere von katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs, = Catalyst Coated Membranes) und Diffusionsschichten (DLs, = Diffusion Layers). Des Weiteren wurden die Vorgänge innerhalb von DMFCs untersucht, wie z. B. der Stofftransport, die Fluidverteilung und das

Verhalten unterschiedlicher Werkstoffe unter Betriebsbedingungen. Auch in Bezug auf die Verwendung neuer Materialien und deren Verarbeitung zu CCMs hat das ICVT bereits wesentliche Arbeiten beigetragen. Hierzu gehört vor Allem die Entwicklung neuartiger DMFC-Katalysatoren auf Basis edelmetalldotierter Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNTs), von denen man annimmt, dass sie bei gleicher Edelmetallbeladung eine deutlich höhere katalytische Aktivität erreichen werden als die konventionellen rußbasierten Katalysatoren.

Aufgrund dieser Kompetenzen, sowie der vorhandenen umfangreichen Grundkompetenz im Bereich Verfahrenstechnik, wurden am ICVT folgende Teilaufgaben bearbeitet:

- Auswahl geeigneter Materialien für die Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs) und von Diffusionsschichten (DLs)
- Entwicklung und Optimierung geeigneter Beschichtungsverfahren für CCMs und DLs
- Herstellung der CCMs und DLs
- Aufbau von DMFC-Einzelzellen und Untersuchung ihrer Kenndaten
- Untersuchungen zu alternativen Brennstoffen (Ethanol, Ameisensäure)
- Untersuchung des Einflusses von ionischen Einträgen auf der Kathodenseite
- Verfahrenstechnische Auslegung des Gesamtsystems, einschließlich der dafür erforderlichen Untersuchungen

Zu Beginn des Vorhabens waren am Institut für Chemische Verfahrenstechnik die erforderlichen Prüf- und Messeinrichtungen, sowie die zur CCM- und DL-Herstellung benötigten Apparate im Wesentlichen bereits vorhanden. Hierzu gehören insbesondere:

- Ein PC-gesteuerter halbautomatischer Sprühtisch zum Auftrag von Katalysatorsuspensionen auf geeignete Membranen
- Ein PC-gesteuerter halbautomatischer Sprühtisch zum Auftrag einer Ruß/PTFE-suspension auf Kohlenstoffgewebe oder -papiere
- Eine hydraulische Presse und ein Muffelofen zur Konditionierung der CCMs und DLs
- Ein Brennstoffzellen-Prüfstand, ausgelegt für DMFCs, mit großer Variationsbreite bezüglich der Größe eingesetzter DMFC-Einzelzellen, zur Durchführung der erforderlichen Messungen zur Ermittlung der Kenndaten von DMFC-Einzelzellen. Dieser Prüfstand ist bewusst einfach konzipiert, und kann deshalb rasch und problemlos an geänderte Anforderungen angepasst werden.

4 Stand der Technik zu Beginn des Vorhabens

Aus entsprechenden Untersuchungen der Projektpartner in den Vorjahren ging hervor, dass die von den Projektpartnern entwickelten Direktmethanol-Brennstoffzellen aufgrund ihrer hohen Leistung bei vergleichsweise geringer Edelmetallbeladung der Membranen grundsätzlich für die Erzeugung von elektrischer Energie geeignet sind, mit der begründeten Aussicht, hieraus ein kommerziell verwertbares Produkt entwickeln zu können. Zu Beginn des Vorhabens hatten erste kommerzielle Systeme begonnen, sich am Markt zu etablieren [13]. Eine Anzahl weiterer Versuche, DMFC-Produkte bis hin zur Marktreife zu entwickeln, führte bislang lediglich zur Präsentation verschiedener Demonstrationssysteme, insbesondere auf den einschlägigen Fachmessen. Für Verbraucher mit geringer Leistungsaufnahme (wenige Watt) wurden erste passive Systeme vorgestellt, die jedoch gemessen an ihrer Leistung vergleichsweise groß dimensioniert waren.

Es hatte sich darüber hinaus gezeigt, dass ein versuchsweiser Einsatz einer DMFC unter den Bedingungen in einem Bergwerk zu einer raschen, irreversiblen Degradation ihrer Leistungskenndaten führte [1,12].

5 Durchgeführte Arbeiten und ihre Ergebnisse

5.1 Membranen

Für die zu Beginn des Berichtszeitraumes als Standardmaterial für die grundlegenden Untersuchungen verwendete Nafion-117-Elektrolytmembran wurden mögliche Alternativen erprobt. Die mit den getesteten Materialien erstellten Versuchszellen zeigten in Vergleichsversuchen gegenüber dem Standardmaterial allesamt deutlich schlechtere Leistungen, und wurden daher nicht mehr zu weiteren Untersuchungen herangezogen. Für die im Projekt angestrebten Prototypen wurde folgerichtig weiterhin Nafion als Elektrolytmembran verwendet.

Andere Untersuchungen [4,5,11,14,15] zeigten, dass mit abnehmender Methanoldurchlässigkeit in aller Regel auch die Protonenleitfähigkeit in ähnlichem Maße zurückgeht. Inzwischen wurden einige vielversprechende Membranmaterialien gefunden bzw. entwickelt, die z. T. nicht mehr auf fluorierten, sondern auf aromatischen Kohlenwasserstoffen als polymerem Grundgerüst basieren [14]. Diese Materialien weisen im Vergleich zu Nafion deutlich geringere Methanoldurchlässigkeiten auf, bei nicht in gleichem Maße geringerer Ionenleitfähigkeit.

In [5,14] wird ein positiver Effekt durch Einlagerung unterschiedlicher anorganischer Füllstoffe in Nafionmembranen und andere protonenleitfähige Membranen beschrieben. Die untersuchten Einlagerungen führten jeweils zu einer verminderten Methanoldurchlässigkeit, ohne nennenswerte Beeinträchtigung der Protonenleitfähigkeit.

Bezüglich des Membranmaterials sind folglich zukünftige Verbesserungen zu erwarten.

5.2 Katalysatoren

Als Ergebnis umfangreicher Vergleichsmessungen wurden als Standardkatalysatoren zwei von der US-Firma E-Tek (inzwischen von der BASF übernommen und seitdem unter dem Namen BASF Fuel Cells firmierend) kommerziell erhältliche Katalysatorruße verwendet, mit denen vergleichsweise gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Diese Katalysatorruße sind folgendermaßen spezifiziert:

- Für die Anodenseite: 60% HP Pt/Ru-Alloy 1:1 on Vulcan XC-72
- Für die Kathodenseite: 60% HP Pt on Vulcan XC-72

Beide Katalysatoren weisen für die chemischen Umsetzungen in der DMFC gute Eigenschaften hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Lebensdauer und Reproduzierbarkeit auf.

Trotz der momentanen Festlegung eines Katalysator-Standards erfolgten für diesen Bereich auch weiterhin Untersuchungen mit am ICVT selbst dargestellten Katalysatorproben auf neuen Kohlenstoffmaterialien, insbesondere CNTs, als Träger. Beide in der Literatur ausgewiesenen grundsätzlichen Herstellungsverfahren (nass- bzw. elektrochemische Edelmetallabscheidung) wurden zur Herstellung von Katalysatorproben für den Kathodenbereich herangezogen. Soweit diese Proben zur Herstellung beschichteter Membranen geeignet und in ausreichender Menge vorhanden waren, wurden diese in Versuchszellen eingebaut und getestet. Die erzielten Ergebnisse können bislang nicht direkt mit denen aus Standard-CCMs verglichen werden, deuten aber auf ein vielversprechendes Potenzial im Hinblick auf mögliche Leistungsverbesserungen hin.

Verschiedene Forschergruppen [4,16,18] fanden zudem eine verbesserte katalytische Aktivität und/oder eine deutlich verbesserte Langzeitstabilität der Katalysatoren, wenn

zusätzlich zu Platin und Ruthenium bestimmte weitere Elemente zugegen sind. Möglicherweise lassen sich diese Erkenntnisse zu einem späteren Zeitpunkt für kommerzielle DMFCs, oder für eine Beladung von CNTs mit alternativen Katalysatoren nutzen.

5.3 Katalysatorbeschichtete Membranen (CCMs)

Das zu Beginn des Projektes als Standardverfahren für das Aufbringen der Katalysatorschichten auf die Membran etablierte mechanisierte Sprühverfahren wurde im Prinzip beibehalten. Dabei wird die lufttrockene Membran zunächst in einen metallenen Doppelrahmen mit 90 mm x 110 mm großen Fenstern eingespannt und bei erhöhter Temperatur getrocknet, wobei sich die zunächst verhältnismäßig unebene Membran strafft. Der Sprührahmen wird manuell auf einem PC-gesteuerten, in 2 Richtungen beweglichen Sprühtisch exakt platziert und das Sprühprogramm gestartet. Während der Sprühkopf Bahn für Bahn über den im Rahmenfenster freiliegenden Teil der eingespannten Membran hinwegzieht, wird mittels einer Schlauchpumpe ein bestimmter Volumenstrom einer Katalysatorruß-Suspension definierter Zusammensetzung in die Düse gefördert. Das Zerstäuben der Suspension am Düsenausgang geschieht mit Hilfe von Stickstoff aus einer Druckgasflasche. Während der für den Wechsel von einer Bahn zur nächsten notwendigen Querbewegungen des Düsenkopfes werden Pumpe und Stickstoff automatisch abgeschaltet. Auf das Sprühen der festgelegten Bahnen in X-Richtung folgt ein zweiter Sprühdurchlauf mit in Y-Richtung verlaufenden Bahnen.

Zur Erhöhung der Produktionsrate wurde zu Beginn der zweiten Hälfte des Berichtszeitraumes der bisher am Sprühtisch montierte Einfach-Sprühkopf durch einen selbst erstellten 4fach-Sprühkopf ersetzt. Beim Sprühen der Membranen werden die geringen, nicht vermeidbaren Unterschiede der Suspensions-Volumenströme in den 4 Pumpensträngen durch rotationsweisen Wechsel der 4 Membranen eines Satzes zwischen den Sprühdurchgängen weitgehend kompensiert.

Die Kontrolle der auf die Membranen aufgetragenen Katalysatormengen wurde in einem ersten Stadium dadurch zu erreichen versucht, dass die Membranen mitsamt den Rahmen vor dem Besprühen und nach den einzelnen Sprühdurchgängen gewogen wurden, und nach Erreichen des berechneten Sollgewichtes das Besprühen beendet wurde.

Es zeigte sich jedoch, dass die Anzahl der Sprühdurchgänge bis zum messtechnischen Erreichen des Sollgewichtes von Membran zu Membran variierte, obwohl sie aufgrund der gleichmäßigen Dosierung durch die automatisierte Sprühanlage eigentlich konstant sein sollte. Zudem wurde bei Wägeversuchen festgestellt, dass das Wägeregebnis bei ein und derselben Membran um bis zu mehr als 100 mg variierte, je nachdem, wie lange diese im Trockenschrank zugebracht hatte. Während der Wägung erhöhte sich das abgelesene Gewicht rasch, wofür zwei Ursachen verantwortlich sind:

- Rasche Aufnahme von Luftfeuchtigkeit durch die abkühlende Membran (bis zu einigen 10 mg pro Minute)
- Stetige Abnahme eines nach oben gerichteten Sogeffekts, der durch die vom heißen Rahmen verursachte Konvektion herrührt (scheinbarer Gewichtsunterschied zwischen heißem und kaltem Rahmen: ca. 20 mg)

Unter diesen Umständen erscheint einerseits eine Belegungskontrolle über die Gewichts-differenz unter den Bedingungen eines forcierten Fertigungsprozesses als bei Weitem zu ungenau, andererseits hätte eine Anpassung des Produktionsprozesses an die Erfordernisse einer hinreichend reproduzierbaren Gewichtsbestimmung eine erhebliche Verlang-

samung des Produktionsprozesses zur Folge gehabt. Daher wurde bereits zu einem frühen Zeitpunkt damit begonnen, die Belegungsmenge mittels der betreffenden Anzahl an Sprühdurchgängen zu bestimmen. Diese Methode erfordert eine ständige Kontrolle der tatsächlichen Förderleistung der verwendeten Pumpe, welche durch regelmäßige protokollierte Wägung des Suspensions-Vorratsgefäßes und Differenzbildung, sowie durch Förderversuche mit Stoppuhr und Messzylinder erfolgt.

Die innerhalb der Fensterfläche je Sprühdurchgang aufgebrauchte Feststoffmenge, aus der sich die Edelmetallmenge pro cm^2 errechnen lässt, wurde vor Aufnahme des geänderten Verfahrens einmal für alle 4 Sprühlinien durch mehrfaches Besprühen je eines Stückes Metallfolie und Messung der Gewichtszunahme bestimmt. Die besprühten Metallfolien zeigten nach der Trocknung im Trockenschrank eine sehr gute Gewichtskonstanz, so dass es bei der Gewichtsbestimmung keine Schwierigkeiten gab.

Die fertig besprühten Membranen werden aus ihren Rahmen entfernt und in einem eigens dafür konstruierten Presswerkzeug stapelweise zwischen 2mm-Edelstahlblechen so eingelegt, dass die besprühten Membranteile exakt übereinanderliegen. Das Presswerkzeug wird in einem Muffelofen über einen Zeitraum von 6 Stunden auf 130°C erhitzt, und die Katalysatorschichten auf den Membranen anschließend im Presswerkzeug mit Hilfe einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 95 bar heiß gepresst.

Nach dem Pressen werden die beschichteten und auch die unbeschichteten Membranteile mit Hilfe einer Messschraube je an mehreren vorgegebenen Stellen hinsichtlich ihrer Dicke vermessen. Diese Dickenmessung dient als grobe Nachkontrolle hinsichtlich einer korrekten Belegung. Eine genauere zerstörungsfreie Methode hierfür steht derzeit nicht zur Verfügung.

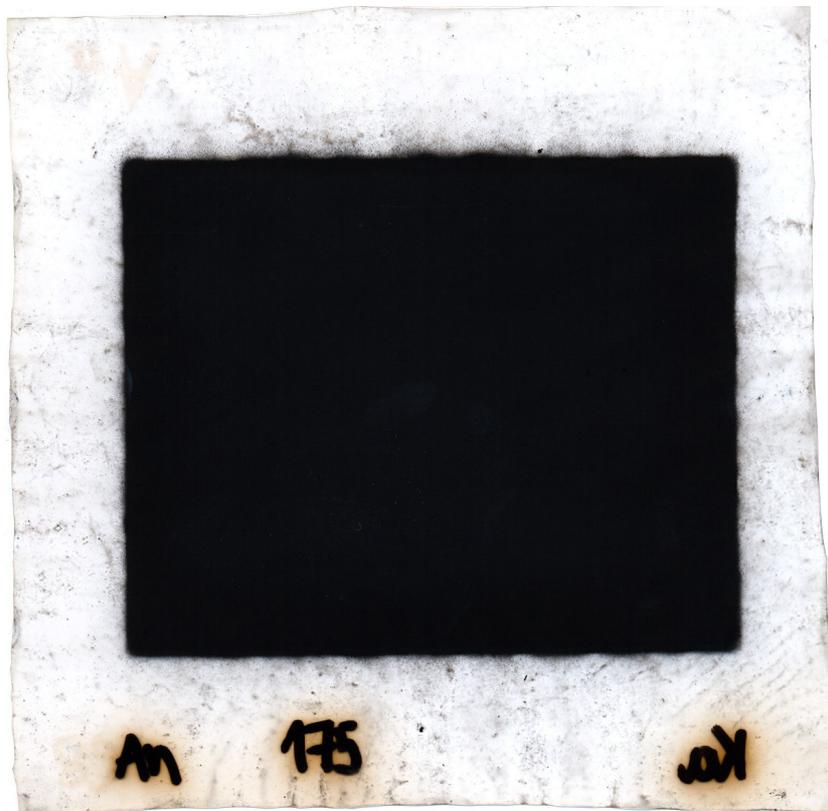


Abb. 5.3-1: Für die Untersuchungen verwendete Standard-CCM

5.4 Diffusionsschichten

Bezüglich der Diffusionsschichten wurde ebenfalls auf kommerziell erhältliche Materialien zurückgegriffen. Diese sind:

- Kohlenstofffasertuch Typ AvCarb 1071 HCB der Firma Ballard
- Elektrisch leitfähiger Ruß Ketjenblack EC 300J der Firma Akzo Nobel
- Handelsübliche PTFE-Suspension (Konzentrat)

Die Belegung der zuvor mit PTFE-Suspension definiert hydrophobisierten Kohlenstofftücher durch reproduzierbares, maschinelles Besprühen mit einer PTFE-haltigen Ketjenblack-Suspension vorgenommen. Die fertig belegten Tücher wurden anschließend kalt gepresst und danach bei erhöhter Temperatur gesintert.

Neben den am ICVT gefertigten Diffusionsschichten wurden auch Proben externer Hersteller in Verbindung mit den am ICVT gefertigten CCMs in Versuchszellen getestet. Die im Vergleich mit den selbstgefertigten DLs geringere Dicke der fremdgefertigten DLs wurde durch spezielle, entsprechend dünnere Dichtungen kompensiert. Die Leistungsdaten der Zellen mit den fremdgefertigten DLs waren im Vergleich mit denen der Zellen mit selbstgefertigten DLs in der Regel deutlich schlechter, in wenigen Fällen annähernd vergleichbar, und in einem Fall besser. Die betreffende DL-Probe war jedoch nach einem speziellen Verfahren, das nicht auf einen industriellen Produktionsprozess übertragbar ist, gefertigt worden, und kommt daher als Ersatz für die selbstgefertigten DLs nicht in Frage.

5.5 Mono- und Bipolarplatten

5.5.1 Materialauswahl

Am Beginn des Berichtszeitraumes standen bereits erfolgreich erprobte und verwendete Versuchszellen mit 22 cm² Elektrodenfläche zur Verfügung. Das Material für die dazugehörigen Monopolarplatten ist goldbeschichtetes Titan, das eine hohe mechanische Festigkeit, sowie eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit aufweist, und hinreichend korrosionsbeständig ist (s. Abb. 5.5.1-1). Die Nachteile dieser Werkstoffkombination als MPP- und BPP-Material sind ihr hohes spezifisches Gewicht, ihre schwierige Bearbeitbarkeit, ihre Empfindlichkeit gegen mechanischen Abrieb, und nicht zuletzt ihr hoher Preis.

Für die geplante Realisierung praxistauglicher DMFC-Stacks und entsprechender Versuchszellen im gleichen Maßstab, war es erforderlich, ein preiswerteres Material zu finden, das die genannten Nachteile in deutlich geringerem Maße aufweist.

Aufgrund seiner guten elektrischen Leitfähigkeit und chemischen Beständigkeit wurde zunächst Graphit als Material für MPPs und BPPs erprobt. Während die elektrischen Eigenschaften der getesteten Graphitsorten den Anforderungen entsprachen, erwiesen sich ihre mechanischen Eigenschaften für den vorgesehenen Zweck als ungenügend. Die aus Graphit gefertigten MPPs brachen häufig bereits während des Einbaus in die Versuchszellen, oder sie waren so dick, dass aus ihnen erstellte Stacks die üblichen Anforderungen an Gewicht und Volumen keinesfalls erfüllt hätten.

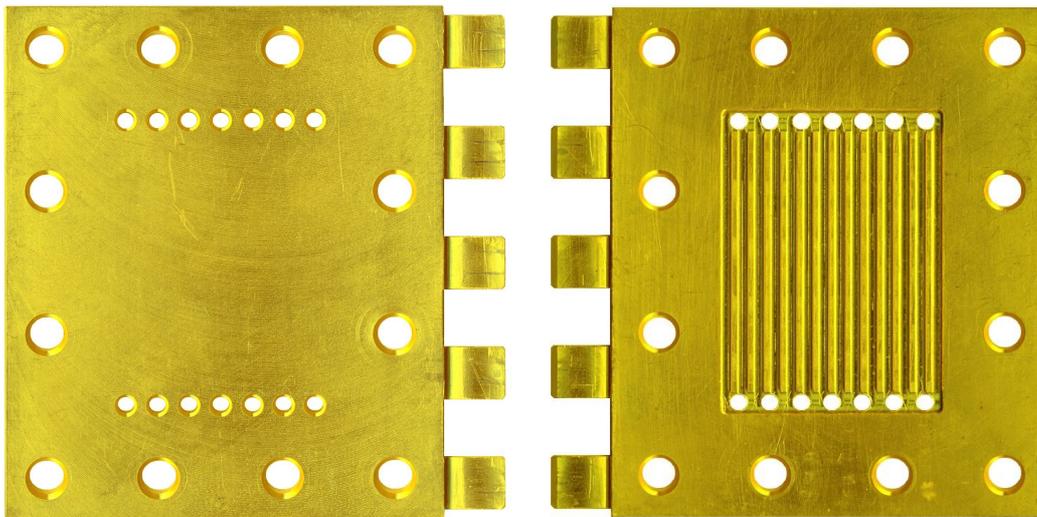


Abbildung 5.5.1-1: Goldbeschichtete Titan-Monopolarplatte einer 22cm²-Versuchszelle

Compound-Materialien aus einem chemisch und mechanisch stabilen Polymer und einem ebenfalls chemisch beständigen, elektrisch leitfähigen Füllstoff boten sich als Problemlösung an. Es zeigte sich, dass die betreffenden derzeit verfügbaren Compound-Materialien zwar eine höhere mechanische Festigkeit aufweisen als Graphit, ihre elektrische Leitfähigkeit jedoch in allen untersuchten Fällen deutlich geringer ist. Wie beim Graphit, gibt es bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit auch bei den Compoundmaterialien eine Vorzugsrichtung. Grundsätzlich gilt, dass mit steigendem Füllstoffanteil die Bruchfestigkeit des Compoundmaterials steigt, während sich die elektrische Leitfähigkeit verringert.

Im Sinne eines zufriedenstellenden Kompromisses zwischen beiden Größen wurde letztendlich das Material BMA-5 der Firma SGL (seit 01.01.2007 Eisenhuth) als geeignetes Compound-Material für die MPP- und BPP-Herstellung ausgewählt. Die Verarbeitung zu MPPs und BPPs erfolgt in der Weise, dass die Richtung der höchsten elektrischen Leitfähigkeit senkrecht zur Platte verläuft, um ohmsche Verluste in einem Stack möglichst gering zu halten.

In einem Vergleichstest mit einer 22-cm²-Versuchszelle wurden folgende maximale elektrische Leistungswerte gemessen (Mittelwerte aus jeweils mehreren Versuchen):

- Mit Titan-MPPs: 63 mW/cm²
- Mit BMA-5-MPPs: 65 mW/cm²

Wurde am BMA-Material der elektrische Strom statt mit einem metallenen Stromkollektor direkt seitlich am BMA-Material abgegriffen, so betrug die gemessene Leistungsdichte nur noch ca. 26 mW/cm².

Diese Versuchsergebnisse belegen die Eignung des BMA-5 als Werkstoff für MPPs/BPPs, sowie die Notwendigkeit für die Verwendung metallener Stromkollektoren an beiden Stackenden.

Die Kosten für die BMA-5-Platten sind deutlich geringer als die für vergoldete Titanplatten, jedoch noch immer so hoch, dass allein aus diesem Grund die Suche nach weiteren MPP/BPP-geeigneten Materialien fortgesetzt werden muss. Obwohl sich hierfür im Laufe des

Projekt ein interessanter Ansatz ergab, wurde bis zum Projektende und darüber hinaus bis auf Weiteres das BMA-5 als Standardmaterial für MPPs und BPPs verwendet, da die potenziellen Alternativmaterialien zunächst im Rahmen eines anderen Projektes hinsichtlich ihrer Eignung für DMFCs umfassend getestet werden müssen.

5.5.2 Plattendesign und -größe

Die Ergebnisse vorangegangener Projekte, in denen vergleichsweise großflächige Stacks konstruiert und z. T. als Prototypen verwirklicht worden waren, hatten gezeigt, dass mit steigender Elektrodenfläche die Probleme bezüglich der Abdichtung deutlich größer wurden. Aus diesem Grunde, und um im Hinblick auf die geforderte Leistungsabgabe einigermaßen flexibel zu bleiben, wurde als aktive Fläche eine Fläche von ca. 100 cm² gewählt, ausgeführt in Form eines Rechtecks mit 90 mm x 110 mm (entspr. 99 cm²) Kantenlänge (s. Abb. 5.5.2-1).

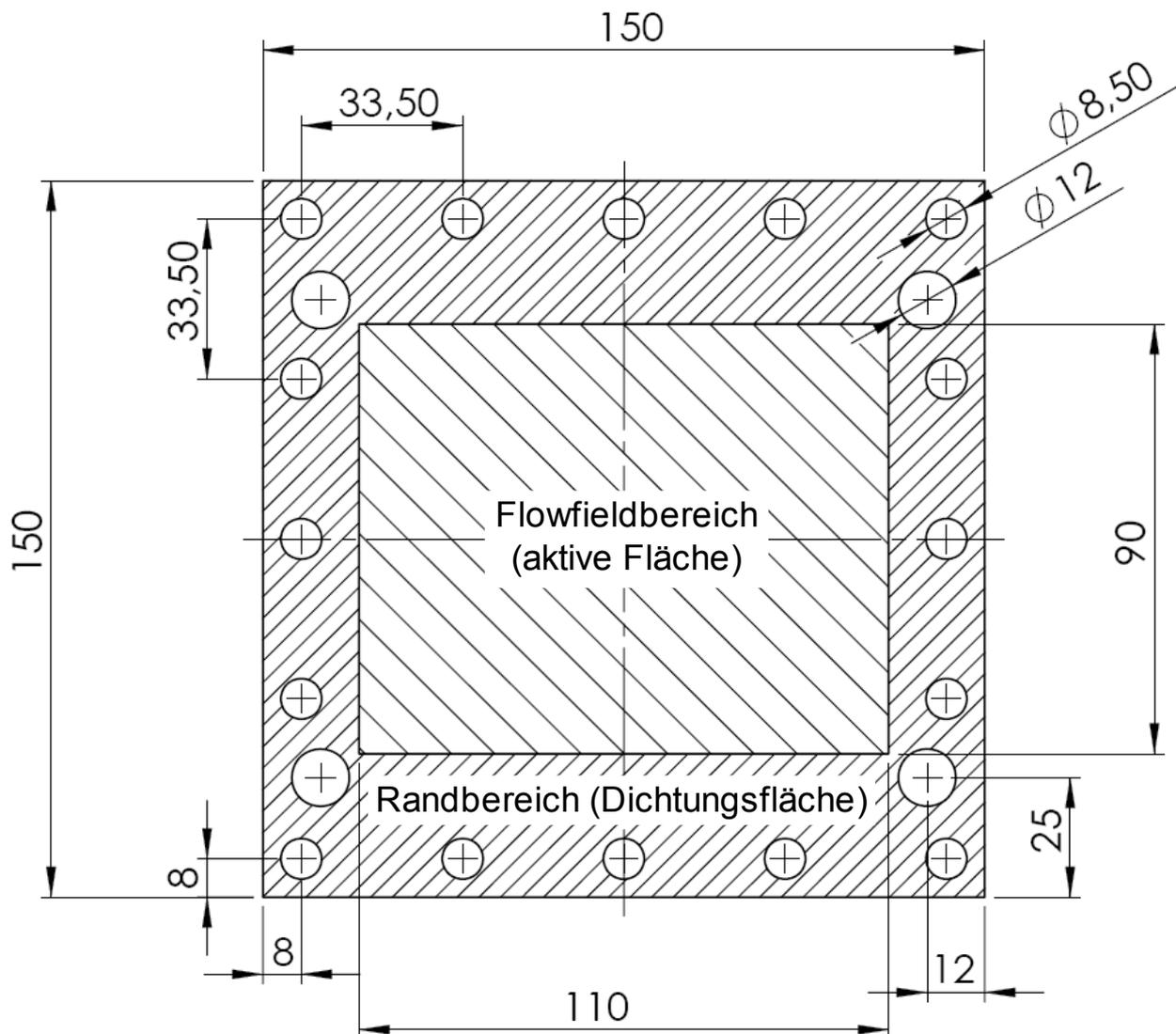


Abb. 5.5.2-1: Bemaßung der Brennstoffzellenkomponenten für das Projekt

Der umgebende Randbereich wurde mit 150 mm x 150 mm hinreichend groß gewählt, um genügend Platz für die Durchführungen für die Montageschrauben sowie für die Bohrungen für die Zu- und Abfuhr der Reaktanden bzw. Reaktionsprodukte zur Verfügung zu haben, und dazwischen noch ausreichend Raum für unterschiedliche Arten von Dichtungen zu belassen, da die Wahl einer Standarddichtung zum betreffenden Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen war. Für eine eventuelle spätere Serienfertigung von Stacks mit entsprechend dimensionierten aktiven Flächen ist es allerdings vorgesehen, den Randbereich erheblich zu verkleinern, um einerseits Größe und Gewicht der Stacks zu vermindern, und andererseits Materialkosten für MPP/BPP- sowie für Membranmaterial einzusparen.

5.5.3 Flowfields

Für die Gestaltung von Flowfields steht eine Reihe von Grundtypen zur Auswahl, von denen die Mäanderstrukturen für Flowfields mit Zweiphasenströmungen, wie sie an Anode und Kathode einer DMFC vorliegen, grundsätzlich am besten geeignet sind [2,9]. Wegen ihres prinzipiell erheblich geringeren Strömungswiderstandes und des damit verbundenen geringeren Energiebedarfs für die Förderung der Luft durch die Kathoden wurden anfangs auch Parallel-Flowfields kathodenseitig erprobt (s. Abb. 5.5.3-1).

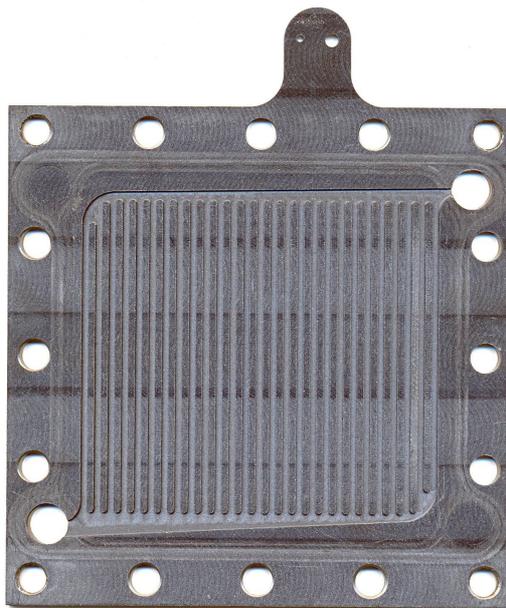


Abb. 5.5.3-1: Frühe MPP mit paralleler Strömungsführung (Kathodenseite)

Auf der Anodenseite wurde von Anfang an ein Mäander-Flowfield verwendet, da aufgrund der relativ geringen (Flüssigkeits-)Fördermenge auch bei einem nicht unerheblichen Druckabfall nicht mit einer erheblichen Leistungsaufnahme der Pumpe gerechnet wurde.

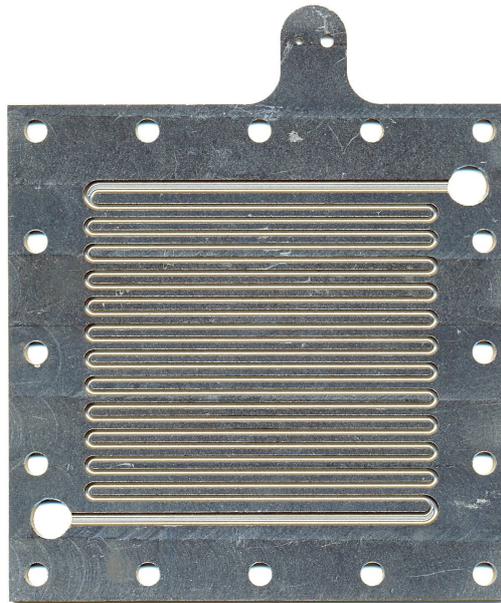


Abb. 5.5.3-2: Frühe MPP mit Einfachmäander (Anodenseite) und halbkreisförmigen Kanälen

Nach den ersten Betriebserfahrungen mit einem aus diesen MPPs/BPPs der ersten Generation gefertigten 7-zelligen Stack (Totalausfall mehrerer, jedoch nicht stets derselben, Zellen, der durch "Ausblasen" von angesammelter Flüssigkeit aus den kathodenseitigen Flowfields vorübergehend wieder aufgehoben wurde) wurde auch für die Kathodenseite ein Mäander-Flowfield entworfen. Da Versuche mit einem Einkanal-Mäander zu sehr hohen Druckverlusten von mehr als 200-300 mbar führten, Zweikanal-Mäander (s. Abb. 5.5.3-3) immer noch zu Druckverlusten bis zu 100 mbar, wurde im weiteren Verlauf des Projektes ein Dreifach-Mäander verwendet. Die zunächst aus fertigungstechnischen Gründen versuchsweise verwendete halbrunde Kanalform verursachte zwar bei den Einzelzellen-Versuchen keine Probleme, wurde jedoch nach den ersten frühen Stackversuchen zugunsten einer rechteckigen Kanalform aufgegeben, wie auch in [2] empfohlen wird. Eckige Kanalformen sind weit weniger anfällig gegen Verstopfung durch in den Kanal hereinquellende Diffusionsschichten als halbrunde, was sich ggfs. positiv auf die Gleichmäßigkeit der Strömungsverteilung auswirken sollte.

Bis zu dieser Entwicklungsstufe waren die Flowfields vor Allem in senkrechter Richtung verhältnismäßig weit ausgedehnt, um die gesamte verfügbare mit Katalysator belegte Fläche mit Substraten versorgen zu können. Bei diesen Flowfields verliefen jedoch die Ränder der Diffusionsschichten stets mehr oder weniger entlang oder über einem der randlagigen Kanäle (s. Abb. 5.5.3-3), so dass nicht ausgeschlossen werden konnte, dass sich einer oder beide der waagrecht verlaufenden Diffusionsschichtränder in den darunterliegenden Kanal hineinbog und ihn dadurch verstopfte.

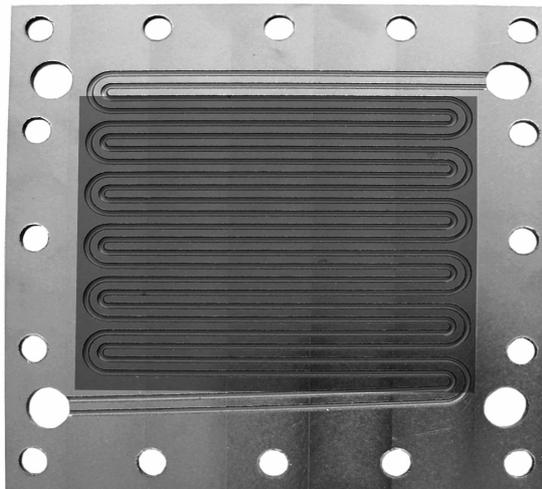


Abb. 5.5.3-3: Erster 2-fach-Mäander für die Kathodenseite, mit halbkreisförmigen Kanälen (Der dunkler dargestellte Bereich repräsentiert die Lage der Diffusionsschicht.)

Daher wurde im Folgenden dazu übergegangen, die Flowfields so auszulegen, dass ihre Kanäle, mit Ausnahme der nur schwer vermeidbaren Zulaufkanäle, stets in mindestens einigen Millimetern Abstand zu den Rändern der DLs verlaufen (s. Abb. 5.5.3-4 und 5.5.3-5).

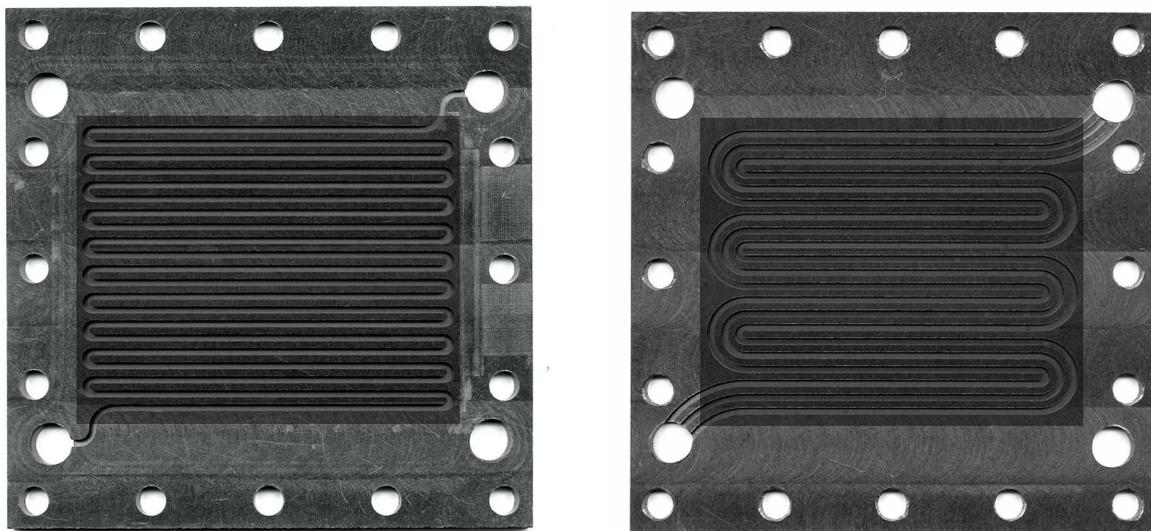


Abb. 5.5.3-4: Flowfields für Anoden- und Kathodenseite mit rechteckigen Kanalquerschnitten (2 mm breit, 1 mm tief), die in den meisten der im Berichtszeitraum erprobten Stacks verwendet wurden. Diese Flowfields wurden auch, auf Platten mit 5 mm Dicke, in einer Variante mit 2 mm tiefen Kanälen in Einzelzellen und in einem Stack erprobt (Der dunkler dargestellte Bereich repräsentiert jeweils die Lage der Diffusionsschicht.)

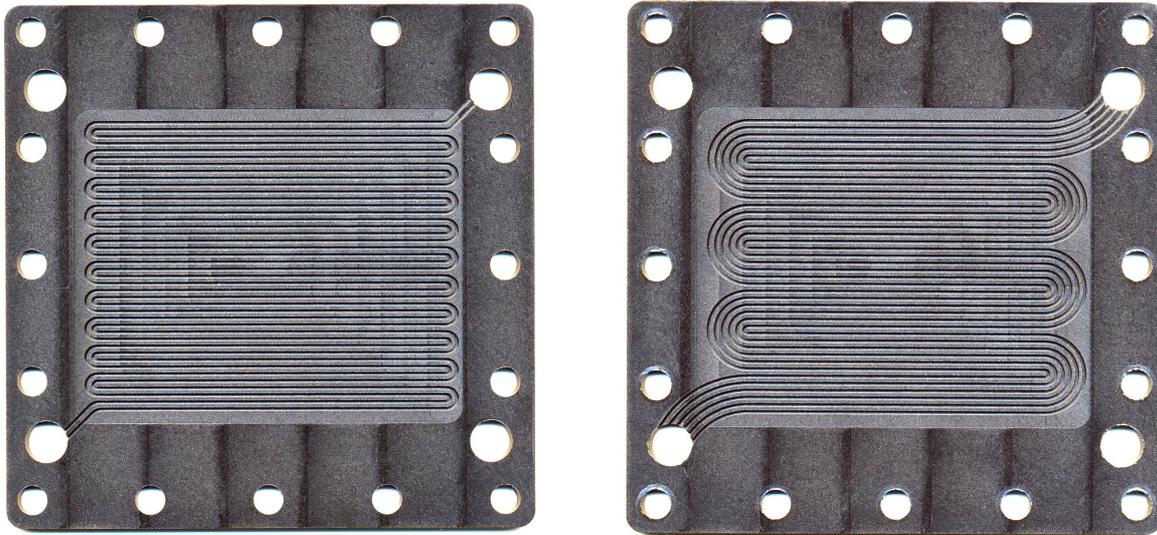


Abb. 5.5.3-5: Flowfields für Anoden- und Kathodenseite mit rechteckigen Kanalquerschnitten (1 mm breit, 1 mm tief), die gegen Ende des Berichtszeitraumes erprobt und in einem Stack auch eingesetzt wurden.

Die MPPs und BPPs waren standardmäßig 3 mm dick, die Kanäle 1 mm tief. Lediglich im Falle einer Anzahl MPPs und BPPs mit 2 mm tiefen Kanalstrukturen mussten aus naheliegenderm Grunde dickere (5 mm) Platten verwendet werden.

Die Kanäle auf Anoden- und Kathodenseite wurden grundsätzlich so angelegt, dass jeweils zwei Kanäle und zwei Stege sich direkt gegenüber befanden. Auf diese Weise wird weitgehend verhindert, dass ein Steg die zwischen den Platten befindlichen DLs und die CCM in einen gegenüber befindlichen Kanal hineindrückt. Außerdem wird hierdurch gewährleistet, dass weder die beteiligten Protonen noch die Elektronen unnötige Wege parallel zur Membranfläche zurücklegen müssen. Lediglich im Falle des senkrecht verlaufenden parallelen Flowfields, gepaart mit einer anodenseitigen Mäanderstruktur, verliefen die Kanäle in sich überkreuzenden Richtungen.

5.6 Stromkollektoren

Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit der MPP/BPPs senkrecht zur Stackachse ist es erforderlich, den elektrischen Strom an den (endständigen) MPPs auf der gesamten aktiven Fläche mit Hilfe eines metallenen Stromkollektors abzugreifen und seitlich aus dem Stack herauszuführen.

Die für die Versuche verwendeten Stromkollektoren sind aus Kostengründen zunächst aus 1mm-Messingblech gefertigt, und werden vor jeder Neumontage einer Versuchszelle blankpoliert. Dieses Verfahren hat sich in der Versuchspraxis gut bewährt. Für einen längeren Einsatz unter Realbedingungen konzipierte Stacks sollen mit Stromkollektoren aus einem korrosionsbeständigeren Material ausgestattet werden. Hierfür kommt, sofern zwischenzeitlich kein besseres oder preiswerteres Material gefunden wird, grundsätzlich ein vergoldetes Titanblech in Frage.

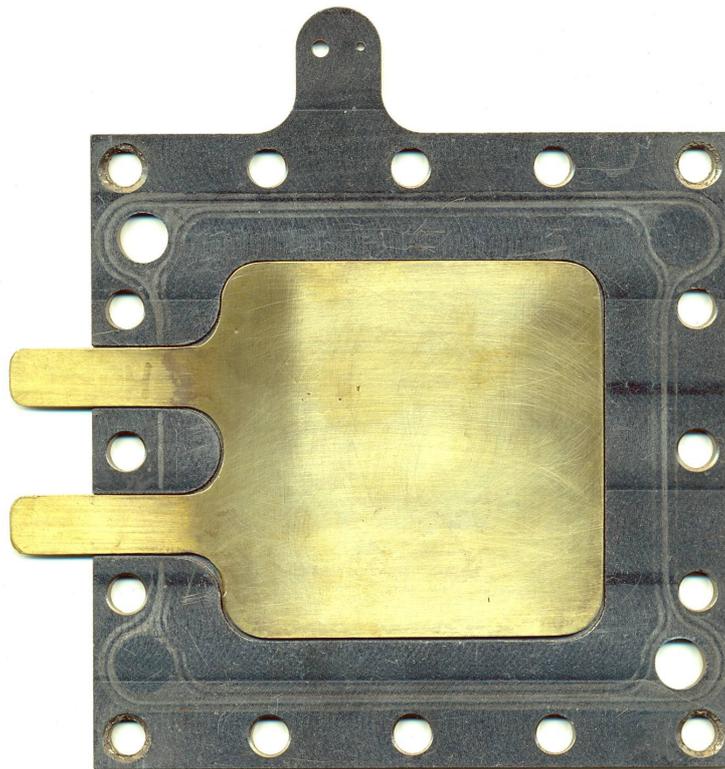


Abb. 5.6-1: Rückseite einer MPP mit Stromkollektor

5.7 Endplatten

Für die Endplatten wurde und wird aus mehreren Gründen Aluminium verwendet:

- Gute mechanische Festigkeit bei vergleichsweise geringem Gewicht
- Sehr gute Wärmeleitfähigkeit (wichtig für eine gleichmäßige Beheizung der Versuchszellen mit Hilfe von Heizpatronen)

Wegen der schlechten Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums sind in die für die strömenden Medien vorgesehenen Ein- und Austrittsstellen Edelstahlhülsen zur Aufnahme der Schlauchanschlüsse gas- und flüssigkeitsdicht eingepresst.

Bezüglich der Endplatten ist eine spätere Modifizierung vorgesehen, mit dem Ziel einer Verbesserung der Festigkeit, einer Verringerung des Gewichts und, soweit zusätzlich hierzu möglich, einer Verringerung des Platzbedarfs. Zudem wurden erste Endplatten mit seitlichen Bohrungen für die Stoffver- und -entsorgung erstellt, mit dem Ziel, mehrere Stacks ohne Zwischenraum direkt aneinanderstellen zu können.

5.8 Dichtungen

Die Dichtungen werden beiderseits der Membranen zwischen Membran und MPP/BPP installiert, und müssen folgende Dichtfunktionen erfüllen:

- Abdichten des Stack gegen Stoffaustritte in die Umgebung
- Abdichten der Flowfields gegen Stoffaustausch mit den Ver- und Entsorgungskanälen, außer an den vorgesehenen Zu- und Abflussstellen

- Abdichten der Ver- und Entsorgungsbohrungen gegeneinander, zur Vermeidung eines gegenseitigen Stoffaustausches

Für die ersten Versuche wurden Flachdichtungen aus unterschiedlichen Dichtmaterialien von Hand ausgeschnitten. Diese Dichtungen reichten zunächst aus, um erste Versuche mit Einzelzellen durchzuführen, erwiesen sich jedoch als wenig geeignet, um die gestellten Anforderungen zuverlässig zu erfüllen, da immer wieder Undichtigkeiten auftraten, z. T. erst nach dem ersten Aufheizen der betreffenden Zelle. Auch die Verwendung von MPP/BPP mit gefrästen Nuten für 4 O-Ringe und eine Dichtschnur führte häufig zu Leckagen, sowohl nach außen hin, als auch zwischen den Stoffströmen. Daher wurde nach einem grundsätzlich anderen Dichtungskonzept gesucht, das überdies preiswert in der Herstellung und leicht in Brennstoffzellen und Stacks montierbar sein sollte. Von den hierauf angesprochenen Dichtungsherstellern war als einzige die Firma ElingKlinger bereit, eine geeignete Dichtung in einer zunächst geringen Stückzahl herzustellen und weiterzuentwickeln. Eine solche Dichtung besteht aus einem Metallblechrahmen mit den benötigten Bohrungen für die Montageschrauben und die Stoffzu- und Abfuhr, in den eine Sicke eingepresst ist. Im Bereich der Sicke ist das Metall beidseitig mit einer Gummierung versehen (s. Abb. 5.8-1).

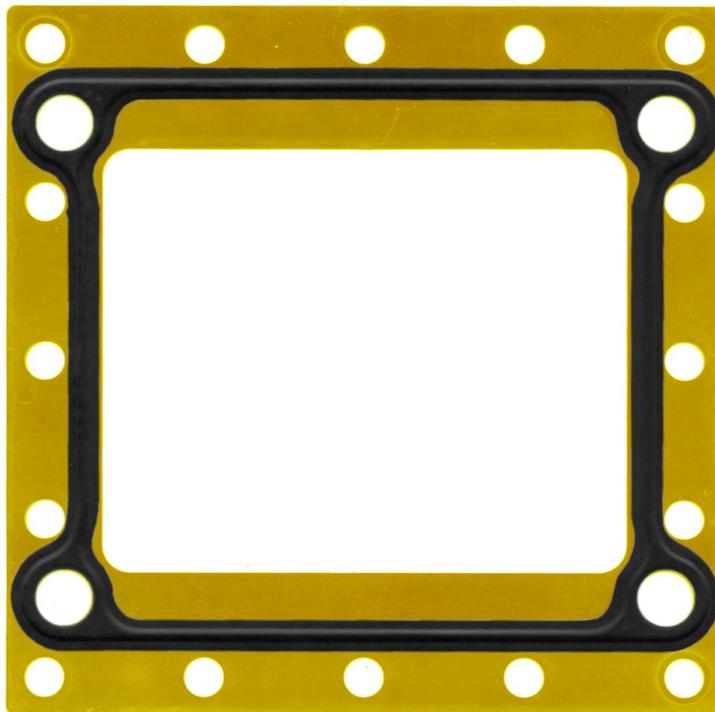


Abb. 5.8-1: Verwendete Metaloseal®-Dichtung mit gummierter Dichtsicke

Um ihre Dichtfunktion in einem DMFC-Stack einwandfrei zu erfüllen, müssen diese Dichtungen in der jeweils richtigen Orientierung eingebaut werden, d. h. die konkaven Seiten der Sicken müssen an den MPPs/BPPs anliegen, die konvexen Seiten an den nicht mit Katalysator beschichteten Randbereichen der CCMs. Bei moderatem Anziehen der 16 Montageschrauben werden die Sicken nämlich nicht vollständig flachgedrückt, so dass auf der konvexen Seite quasi Kanäle zwischen den Ver- und Entsorgungsbohrungen entstehen, die durch das aufquellende Membranmaterial verschlossen werden.

Wenngleich diese Dichtungen ihre Dichtfunktion zufriedenstellend erfüllten, löste sich während des Betriebs der ersten Versuchsmuster die Gummierung vom Metallrahmen. Bei nachfolgenden Versuchen mit einer weiterentwickelten Dichtung blieb zwar die Gummierung weitgehend stabil, doch war auf den Metallteilen nach Versuchsende ein deutlicher Rostfraß zu erkennen. Die Ursache hierfür war die Verwendung einer anderen, elastischeren Stahlsorte ("Federstahl"), von der man sich noch weiter verbesserte Dichteigenschaften versprochen hatte. Schließlich führten Versuche mit Dichtungen aus Edelstahlblechen zu zufriedenstellenden Ergebnissen, sowohl bezüglich der Korrosionsbeständigkeit als auch der Dichteigenschaften, so dass diese Ausführung bis heute standardmäßig in den 99-cm²-Zellen und -Stacks zum Einsatz kommt.

5.9 Versuche an Einzelzellen

5.9.1 Betrieb mit reinem Sauerstoff

Am Beginn des Versuchszeitraumes waren Versuche zum Betrieb der 22-cm²-Versuchszellen mit reinem Sauerstoff die Standardmethode zur Charakterisierung der Leistungseigenschaften einer Membran. Um eventuelle Einflüsse eines kathodischen Sauerstoffmangels auf die elektrische Leistung auszuschließen, wurden diese Versuche bei einem sehr hohen Sauerstoffüberschuss durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde bei Versuchen mit Variation der Methanolkonzentration gefunden, dass die maximal erzielbare elektrische Leistung bei einer 2-molaren Methanollösung am größten ist.

Die erzielten Leistungsmaxima lagen bei den 22-cm²-Versuchszellen (derzeitige Standard-CCM-Belegung: je 1 mg/cm² Pt an Anode und Kathode) normalerweise bei etwa 60 bis 80 mW/cm², mit einem CCM-Einzel Exemplar wurden mehr als 120 mW/cm² erreicht. In weiteren Einzelfällen wurden nur sehr geringe Leistungen erzielt. Die Ursache hierfür konnte nicht ermittelt werden.

Diese unter angenäherten Idealbedingungen ermittelten Leistungskennwerte sind hilfreich, wenn es um einen Vergleich zwischen unterschiedlichen CCMs, oder auch DLs, geht, sind aber wenig aussagekräftig hinsichtlich der in einem Realbetrieb mit Luft zu erwartenden Leistungswerte.

Erste Versuche mit den neuen 99-cm²-Versuchszellen und einer CCM-Pt-Belegung (Anode/Kathode) = 1/1 mg/cm² ergaben bei vergleichbaren Bedingungen (80°C, hoher Sauerstoffüberschuss) maximale Leistungen um 50 bis 60 mW/cm².

5.9.2 Betrieb mit Luft

Im Realbetrieb mit Luft ist zunächst die Sauerstoffkonzentration im Kathodengas deutlich geringer als beim Betrieb mit reinem Sauerstoff. Hinzu kommt, dass die kathodische Gasversorgung eines Standalone-DMFC-Systems mit Hilfe eines Kompressors erfolgen muss, der einen erheblichen Anteil der vom Brennstoffzellen-Stack erzeugten elektrischen Energie verbraucht, und daher dem Umfang einer realistischen Luftversorgung enge Grenzen gesetzt sind.

Die ersten, mit 22-cm²-Zellen durchgeführten Versuche mit Luft wurden unter dem Aspekt einer möglichst guten Vergleichbarkeit mit den Sauerstoff-Versuchen durchgeführt. Aus diesem Grunde wurde auch die Luft in hohem Überschuss zugeführt, d. h. mit dem gleichen Volumenstrom wie der Sauerstoff bei den Standardversuchen (1 l/min). Auch die im Sauerstoffbetrieb standardmäßig verwendete 2-molare Methanollösung wurde weiter-

hin verwendet, da davon ausgegangen wurde, dass die optimale Methanolkonzentration bei hinreichender Sauerstoffversorgung im Wesentlichen durch die verwendete Membran bestimmt wird.

Abb. 5.9.2-1 zeigt ein typisches Beispiel für gemessene Spannungs- und Leistungsdichtewerte im Sauerstoff- und im Luftbetrieb derselben 22-cm²-Versuchszelle.

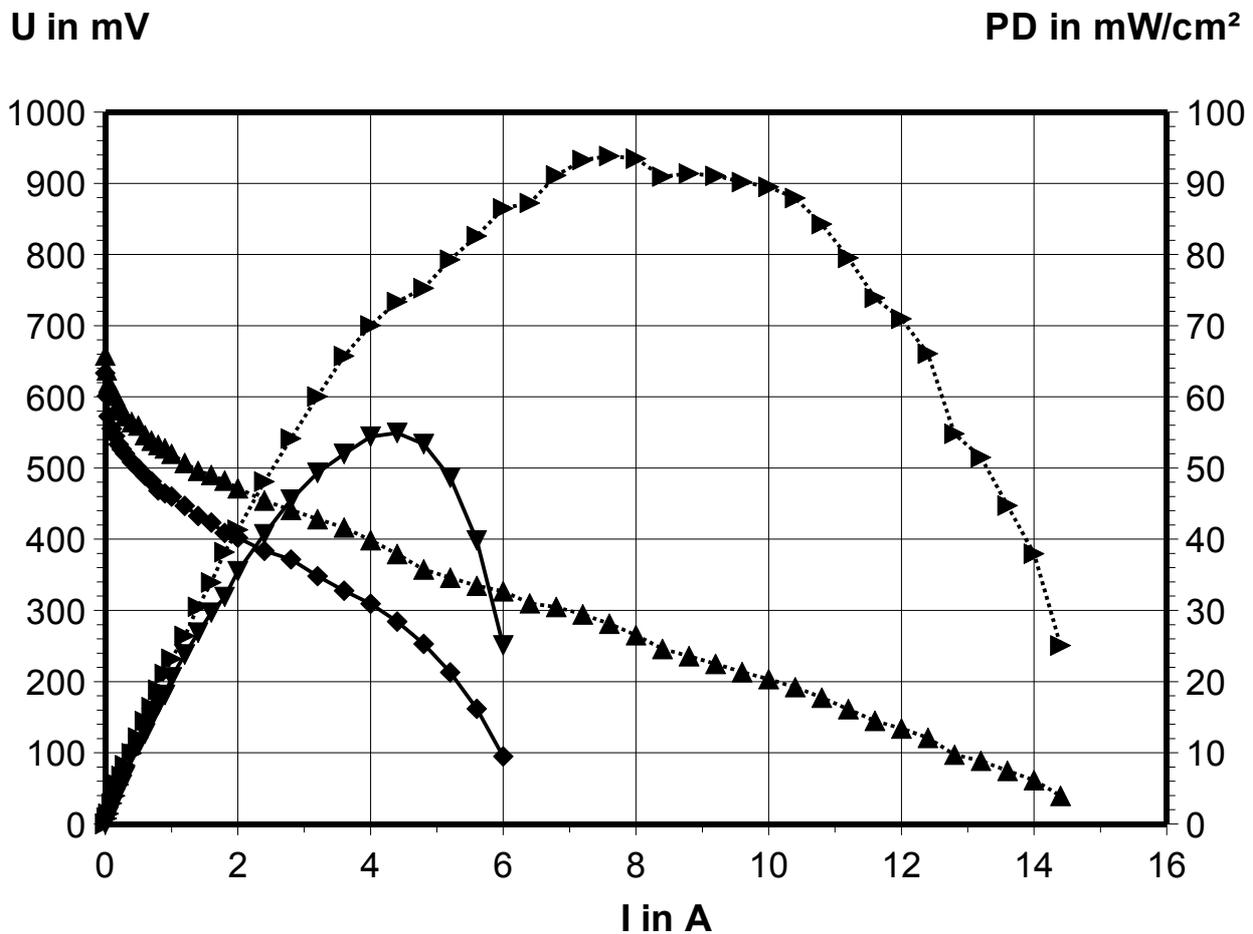


Abb. 5.9.2-1: Spannungs- und Leistungscharakteristik einer 22-cm²-Versuchszelle im Sauerstoff- und im Luftbetrieb (gepunktete bzw. durchgezogene Linien)

Um einen Eindruck von der Höhe des stöchiometrischen Sauerstoffüberschusses zu vermitteln, seien an dieser Stelle die "elektrochemischen" Lambda-Werte bei der jeweiligen Stromstärke am Leistungsmaximum genannt. Diese liegen um 30 im Sauerstoff- und um 12 im Luftbetrieb. Die "elektrochemischen" Lambda-Werte beziehen sich ausschließlich auf den für die elektrochemische Kathodenreaktion berechneten Sauerstoffbedarf, und sind daher in der Regel höher als die realen Lambda-Werte, die auch den zusätzlichen Sauerstoffbedarf durch die Direktreaktion von Sauerstoff mit dem durch die Membran zur Kathode permeierten "Crossover"-Methanol berücksichtigen. Da der Methanol-Crossover-Strom jedoch in der Regel nicht oder nur unzureichend bekannt ist, stehen reale Lambda-Werte zumindest für die hier diskutierten Versuchsergebnisse nicht zur Verfügung.

5.9.3 Betrieb unter realitätsnahen Bedingungen

Bei den Versuchen mit den 99-cm²-Zellen stand der Bedarf an unter realistischen Betriebsbedingungen ermittelten Betriebsdaten im Vordergrund. Dabei war vor Allem zu ermitteln, welchen Einfluss der Luftvolumenstrom, die Belegungsichte der CCMs, die Methanolkonzentration und die Temperatur auf die maximale Leistungsabgabe einer 99-cm²-Zelle hat.

Der Einfluss des Luftvolumenstromes wurde zunächst an einer CCM mit der im betreffenden Zeitraum üblichen Pt-Standardbelegung von je 1 mg/cm², bei 80°C Zelltemperatur, und bei der bis dahin ebenfalls als Standard eingesetzten Methanolkonzentration von 2,0 mol/l. Das Versuchsergebnis ist in Abb. 5.9.3-1 dargestellt.

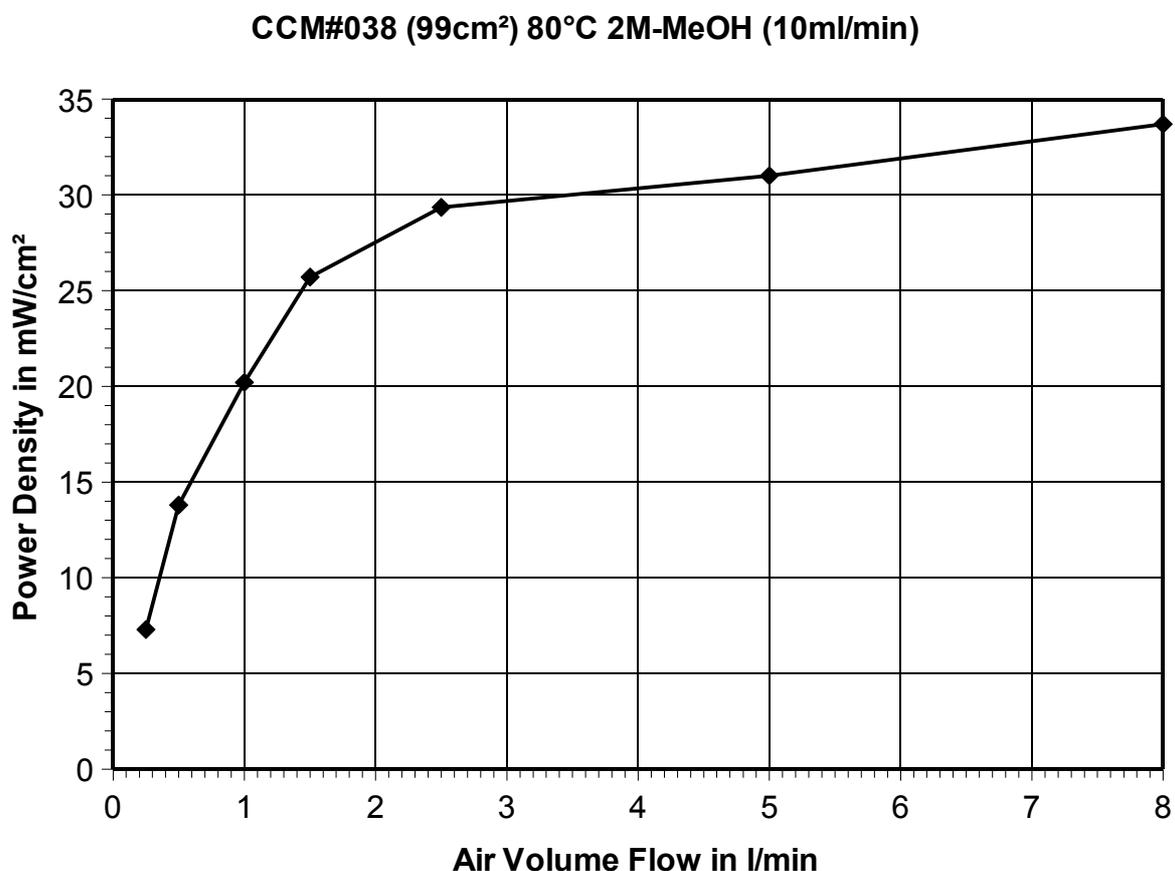


Abb. 5.9.3-1: Einfluss des Luftvolumenstroms auf die maximale Leistungsdichte einer 99-cm²-Einzelzelle

Die dargestellte Kurve deutet darauf hin, dass ab etwa 2,5 l/min Luftversorgung entweder praktisch kein Sauerstoffmangel mehr an der Kathode herrscht, oder dass die Sauerstoffversorgung an der Katalysatorschicht hauptsächlich vom Diffusionswiderstand in der Diffusionsschicht bestimmt wird.

Da ein kathodenseitiger Sauerstoffmangel zu einem erheblichen Teil durch die Direktreaktion mit crossoverbedingtem Methanol verursacht wird, ist zu erwarten, dass vor Allem im Bereich knapper Luftversorgung eine Leistungssteigerung durch Verringerung der Methanolkonzentration möglich ist. Tatsächlich konnte in Versuchen mit 1,0-molarer Methanollösung bei 1 l/min Luftzufuhr die Leistungsdichte im Vergleich zur 2,0-molaren

Lösung um ca. 5 mW/cm² gesteigert werden. Bei 2,5 l/min Luftzufuhr dagegen war eine Leistungsdifferenz zwischen dem Betrieb mit 2,0-molarer und 1,0-molarer Lösung kaum noch erkennbar.

Diese Erkenntnisse legen den Schluss nahe, dass, sofern man ein aus solchen Zellen aufgebautes DMFC-System bei einer leistungsoptimierten Methanolkonzentration betreibt, ein Luftvolumenstrom von etwa 1 l/min pro Zelle eine ausreichende Sauerstoffversorgung an der Kathode gewährleistet, und dass eine weitere Steigerung des Luftvolumenstromes nicht sinnvoll ist, da die geringe zu erwartende Leistungssteigerung den für den Kompressor aufzuwendenden Mehrverbrauch nicht überkompensieren kann.

Dies geht auch aus Abb. 5.9.3-2 hervor, in der die Abhängigkeit der Leistungsdichte einer mit 3 und 5 mg Pt/cm² an der Anode bzw. Kathode vergleichsweise hoch belegten Membran dargestellt ist.

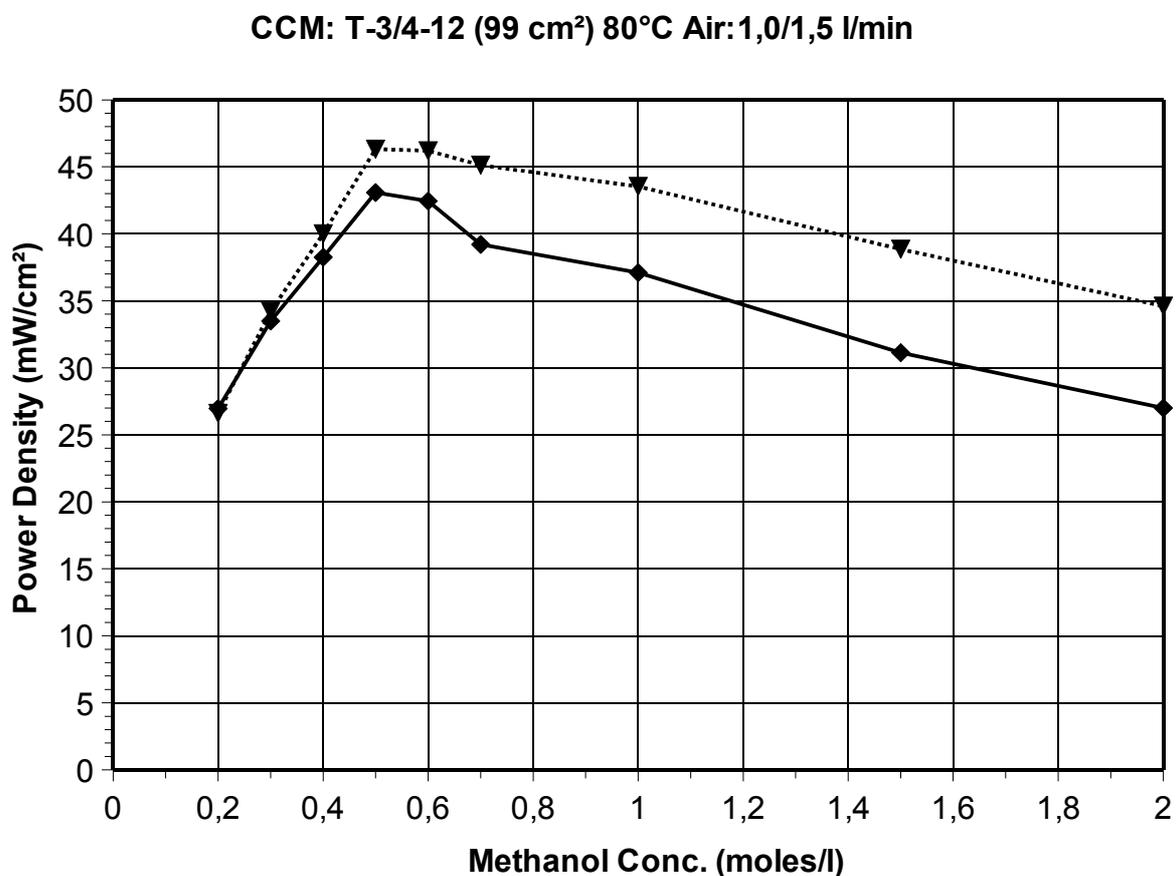


Abb. 5.9.3-2: Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Methanolkonzentration (durchgezogene Linie: bei 1,0 l/min Luft, gepunktete Linie: bei 1,5 l/min Luft)

Wie deutlich sichtbar ist, wird bei der geringsten untersuchten Methanolkonzentration die Zelleistung praktisch ausschließlich von der Anodenreaktion bestimmt, eine verbesserte Luftversorgung hat keinen erkennbaren Einfluss. Mit steigender Methanolkonzentration wächst zunächst die Zelleistung, wobei gleichzeitig der Einfluss der Luftversorgung zunimmt. Dieser ist bei der optimalen Methanolkonzentration (etwa 0,5 bis 0,6 Mol/l Methanol) jedoch noch zu gering, um eine weitere Erhöhung der Luftzufuhr zu rechtfertigen. Bei weiterer Erhöhung der Methanolkonzentration bestimmt dann vor Allem die schlechter werdende Sauerstoffversorgung an der Kathode den elektrochemischen Prozess, so dass die Leistung wieder stetig geringer wird.

Ein adäquates Verhalten wurde auch bei einer Membran mit geringerer, ebenfalls asymmetrischer Belegung (1 mg/cm² Pt an der Anode, 3 mg/cm² Pt an der Kathode) festgestellt, mit einer optimalen MeOH-Konzentration von ca. 0,7 mol/l, und Leistungsmaxima bei 50 bzw. 60 mW/cm² bei 1,0 bzw. 1,5 l/min Luftversorgung.

Der Einfluss der Belegungsdichte wurde an einer Reihe unterschiedlich belegter Membranen untersucht (s. Tabelle 5.9.3-1). Dabei zeigten Membranen mit zugunsten der Kathode asymmetrischen Beladung (Pt-Beladung an der Kathode höher als an der Anode) grundsätzlich bessere Ergebnisse als symmetrisch oder zugunsten der Anode asymmetrisch beladene Membranen. Als insgesamt kostengünstigste Variante wird zur Zeit die 1/3-Beladung angesehen. Mit dieser werden die höchsten gemessenen Leistungen bei akzeptablem Luftbedarf gemessen, bei vergleichsweise geringem Aufwand an Katalysatormaterial.

CCM#	Pt-Beladung Anode (mg/cm ²)	Pt-Beladung Kathode (mg/cm ²)	Leist.dichte b. opt. Meth.- konz. (mW/cm ²)	Optimale MeOH-Konz. (mol/l)
38	1	1	24,7	1,0
T-2/2-1	2	2	24,4	1,0
T-3/3-1	3	3	35,8	1,0
T-3/4-12	3	4	43,1	0,5
38	1	1	24,7	1,0
T-1/2-2	1	2	36,3	1,0
T-1/3-1	1	3	50,4	0,7
T-1/4-1	1	4	41,2	0,7
T-1/4-2	1	4	40,7	0,3
T-1/5-1	1	5	46,0	0,7
T-3/1-1	3	1	25,7	1,0

Tabelle 5.9.3-1: Maximale Leistungen an unterschiedlich belegten CCMs im Luftbetrieb

Der Einfluss der Temperatur auf die Leistungsabgabe einer DMFC ist beträchtlich, wie in Abb. 5.9.3-3 dargestellt. Dies ist aufgrund der bekanntermaßen starken allgemeinen Abhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur auch zu erwarten, soweit nicht die Reaktionslimitierung durch den Stofftransport oder durch Nebenreaktionen dominiert. Solche Limitierungen sind aber offenbar im betrachteten Beispiel nicht gegeben.

Mit abnehmender Temperatur verringert sich allerdings auch das Methanol-Crossover deutlich, so dass sich die optimale Methanolkonzentration zu größeren Werten hin verschiebt. Aufgrund des auf diese Weise gewinnbaren Leistungszuwachses bei niedrigen Temperaturen ist die tatsächliche Temperaturabhängigkeit der Leistung deutlich geringer.

CCM: T-0,33/3-1 (99 cm²) MeOH: 1,0 mol/l Air: 1,5 l/min

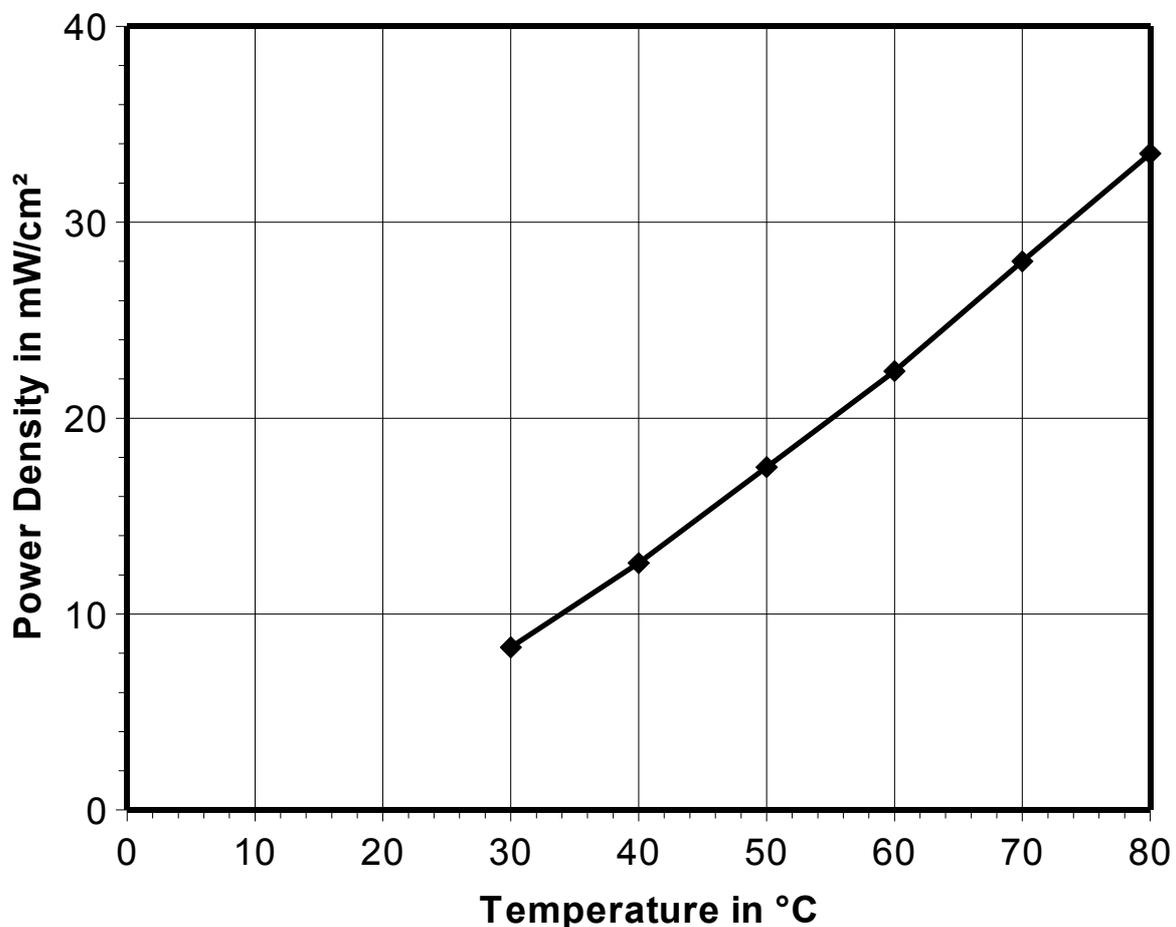


Abb. 5.9.3-3: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leistung einer DMFC

5.9.4 Versuche mit alternativen Brennstoffen

Die Anodenreaktion in einer DMFC kann auch mit anderen Brennstoffen als Methanol ablaufen. Erste orientierende Versuche mit einer 2M-Ethanol-Lösung in einer 22-cm²-Versuchszelle ergaben deutlich geringere Leistungen im Vergleich zum Methanolbetrieb, so dass Ethanol als Brennstoff in den verwendeten Versuchszellen zunächst als wenig aussichtsreich angesehen und bislang nicht weiter untersucht wurde. Diese Auffassung wird zwar durch externe Versuchsergebnisse [5], sowie durch die Überlegung, dass Ethanol aufgrund der C-C-Bindung schlechter als Methanol reagieren sollte, gestützt, jedoch fehlen für eine sichere Aussage insbesondere noch Versuchsergebnisse für einen Betrieb mit höher und geringer konzentrierten Ethanolösungen. Derartige Versuche sind zur Zeit in Planung.

Im Gegensatz zum Ethanol sollte Ameisensäure wegen ihrer leichten Oxidierbarkeit sogar leichter in einer Brennstoffzelle umzusetzen sein als Methanol. Aufgrund ihrer von denen des Methanols z. T. sehr unterschiedlichen Eigenschaften ist zusätzlich in Betracht zu ziehen, dass die Permeation von Ameisensäure durch die Nafion-Membran erheblich geringer ist als die des Methanols [3,6], und folglich die optimale Ameisensäurekonzentration deutlich höher sein sollte als die optimale Methanolkonzentration. Bei zu hoher Ameisensäurekonzentration können grundsätzlich zwei Effekte die Zelleistung

begrenzen: einerseits eine hohe Permeationsrate der Ameisensäure, und andererseits eine Dehydrierung der Membran aufgrund osmotischer Effekte [3]. Da aufgrund der im Vergleich zu Methanol viel geringeren Ameisensäure-Permeation eine bessere anodische Brennstoffversorgung möglich ist, sollten mit Ameisensäure, eine entsprechende anodische Reaktionsgeschwindigkeit vorausgesetzt, auch höhere elektrische Leistungen erzielbar sein. Zhul, Ha und Masel [6] fanden tatsächlich um 87% bzw. 64% höhere Leistungen im Ameisensäurebetrieb gegenüber dem Methanolbetrieb bei 18 bzw. 30°C.

Das in Abb. 5.9.4-1 dargestellte Versuchsergebnis aus Messungen an einer 99-cm²-Zelle (bei 80°C: Leistung mit Ameisensäure ca. 20 bis 30% größer als im Methanolbetrieb) steht in guter Übereinstimmung mit dem in [6] gefundenen Trend, dass das Verhältnis der betreffenden Leistungswerte mit der Temperatur abnimmt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die in [6] angegebene optimale Methanolkonzentration mit 3 mol/l im Vergleich sehr gering ist.

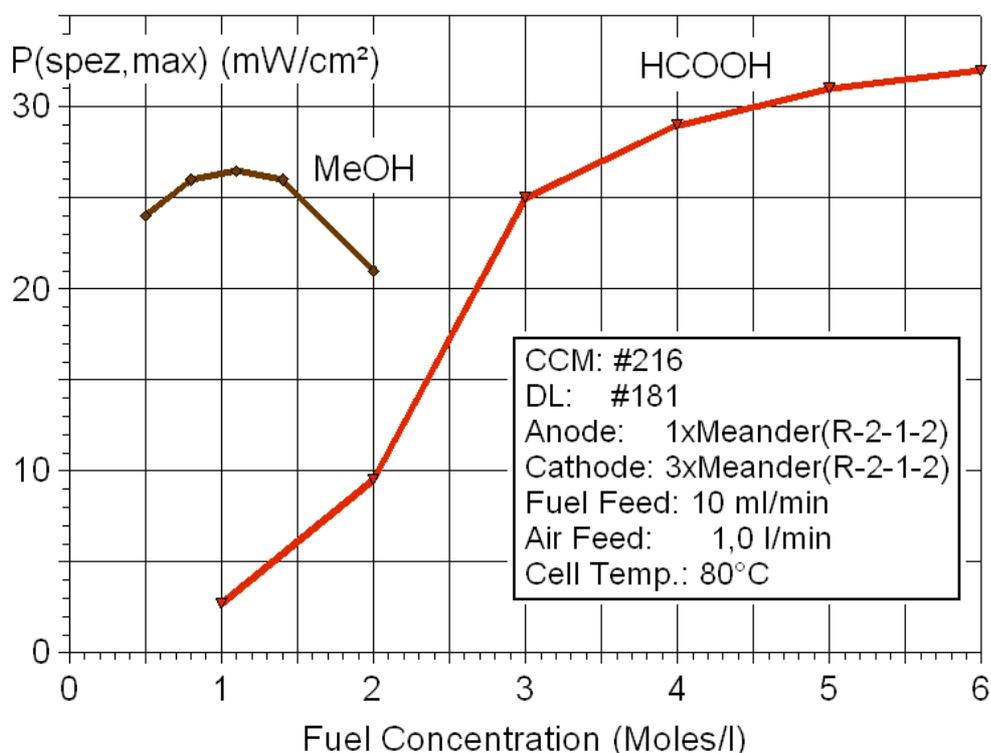


Abb. 5.9.4-1: Maximale elektrische Leistung einer DMFC beim Betrieb mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen von Methanol und Ameisensäure

Weitere Untersuchungen bestätigen die im vorliegenden Bericht beschriebene hohe optimale Ameisensäurekonzentrationen für DFAFC (Direct Formic Acid Fuel Cells). So wurden optimale Ameisensäurekonzentrationen an kleinen (wenige cm² aktive Fläche) DFAFCs von 12 [3] und 5 bis 10 mol/l [7] gemessen.

Nach Abschluss der Versuche mit Ameisensäure wurde beim Demontieren der Versuchszelle beobachtet, dass sich die Rußbeschichtungen der Diffusionsschichten nahezu vollständig vom Trägertuch gelöst hatten, und an der Katalysatorschicht verblieben. Ablösungen von kleineren Bereichen der DL-Beschichtungen wurde zwar auch nach Methanol-

betrieb hin und wieder beobachtet, jedoch niemals in größerem Umfang, so dass gebrauchte Diffusionsschichten gewöhnlich mehrfach verwendet werden können.

Zu beachten ist überdies, dass über die Langzeitstabilität der verwendeten metallischen Dichtungen in Anwesenheit von Ameisensäure noch keine Erkenntnisse vorliegen. Bei einer Korrosion der eisenhaltigen Dichtungsrahmen wäre eine irreversible Schädigung der Membranen durch die freigesetzten Ionen (Fe, vermutlich auch Co, Ni etc.) zu erwarten.

5.9.5 Einfluss ionischer Einträge

Eine entscheidende Rolle bei der Funktion einer DMFC nimmt die protonenleitfähige Membran ein. Voraussetzung für eine hinreichende Protonenleitfähigkeit ist eine vorzugsweise Besetzung der anionischen funktionalen Gruppen in der Membran mit Wasserstoffionen ("Protonen"). Andere Kationen, die in die Membran gelangen, können bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts Protonen von ihren Plätzen verdrängen, und so die Funktionalität der Membran erheblich beeinträchtigen.

Okada und Mitarbeiter [17] fanden für einen von 0 auf 100% zunehmenden Anteil an Natriumionen (Rest jeweils Wasserstoffionen) eine annähernd lineare Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit von 0,16 auf 0,03 S/cm. Der Einfluss auf die Leistung einer Brennstoffzelle dürfte noch erheblich größer sein, da Natriumionen zwar einen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit, nicht jedoch zur Kathodenreaktion leisten können.

Auch bestimmte anionische Verunreinigungen können sich ungünstig auf die Funktion einer Brennstoffzelle auswirken. So wurde zwar für Sulfat-, Nitrat- und Fluoridionen keine Beeinträchtigung der Leistung gefunden, jedoch bewirken Chloridionen eine elektrochemische Korrosion des Platins, das z. T. in der Membran wieder abgelagert wird [10]. Chloridionen stellen einen der Hauptbestandteile des Salzes in Kalisalzbergwerken dar, und verdienen daher besondere Beachtung.

Da ein DMFC-Stack nach außen hin abgedichtet ist, kommen vor Allem die Feedströme als mögliche Eintragsquellen für schädliche Kationen und Anionen in Betracht. Während sich der anodenseitige Methanollösungskreislauf und der Methanolvorratstank verhältnismäßig leicht vor einem Eindringen unerwünschter Fremdstoffen schützen lassen, besteht auf der Kathodenseite grundsätzlich die Gefahr, dass mit der Umgebungsluft auch Verunreinigungen in den Stack transportiert werden. Umgebungen mit ionischen Verunreinigungen gibt es z. B. an der See und in Salzbergwerken. Da einerseits innerhalb eines Betriebsjahres durch jede einzelne Stackzelle ca. 300 bis 500 m³ Luft gefördert werden, und andererseits bereits ein Eintrag geringer Mengen ionischer Substanzen zumindest theoretisch für eine Deaktivierung der Membran ausreichend sein kann, sind an die Abscheidung von Stäuben und Aerosolen aus der Ansaugluft entsprechend hohe Anforderungen zu stellen.

Um diese Anforderungen größenordnungsmäßig beziffern zu können, und als Grundlage für realitätsnahe Salzbelastungsversuche, wurde im Salzbergwerk Unterbreizbach der Kali und Salz AG an einer stark staubbelasteten Stelle in der Nähe laufender Abbauarbeiten eine Versuchsanlage wie in Abb. 5.9.5-1 skizziert aufgebaut.

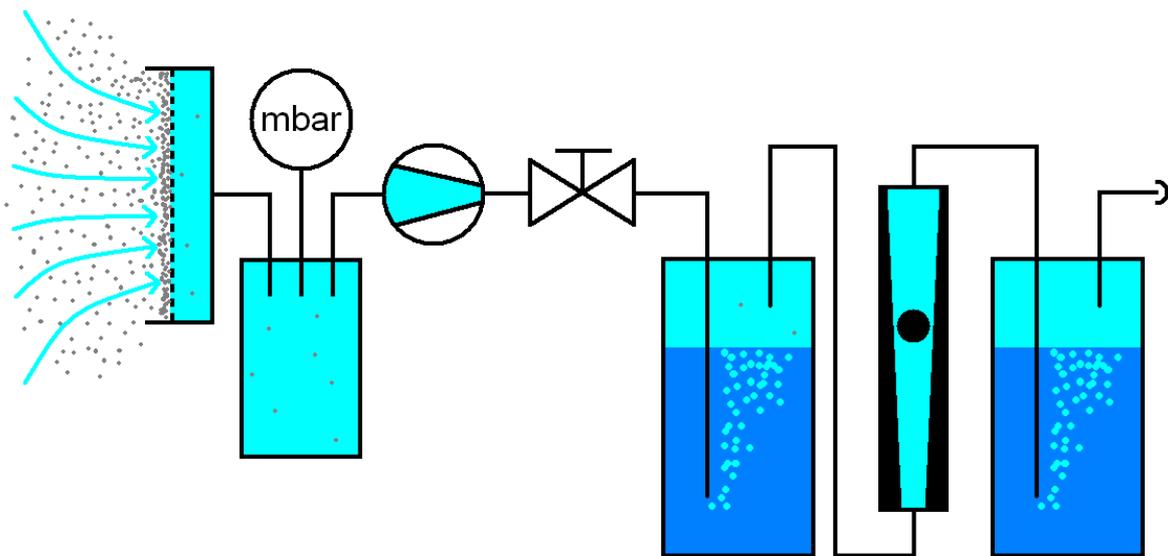


Abb. 5.9.5-1: Aufbau des Versuches zur Bestimmung der realen Salzstaubkonzentration in einem Salzbergwerk und der Wirkung eines handelsüblichen Feinststaubfilters

Mit Hilfe eines Kompressors wurde Luft angesaugt, und mittels Fritten durch zwei mit destilliertem Wasser gefüllte Absorptionsbehälter gefördert. Die Wassermenge war so bemessen, dass eine vollständige Verdunstung des Wassers in beiden Kanistern erst nach mehr als zweiwöchigem Betrieb zu erwarten war. Beide Behälter sind thermisch isoliert, so dass die verdunstungsbedingte Abkühlung die Verdunstungsrate verringert. Mit Hilfe eines Kegelventils und eines Schwebekörperdurchflussmessers konnte ein bestimmter Volumenstrom (im Versuch 13 ml/min) eingestellt und erforderlichenfalls nachjustiert werden, falls im Filter abgeschiedenes Salz dessen Strömungswiderstand merklich veränderte. Ein dem Filter nachgeschalteter Windkessel dämpfte die vom verwendeten Membrankompressor verursachten Druckschwankungen, um einerseits einen gleichmäßigen Luftstrom durch den Filter zu gewährleisten, und andererseits eine ordnungsgemäße Druckmessung zu ermöglichen.

Als Filter wurde ein handelsüblicher, für Atemschutzmasken bestimmter P3-Feinststaubfilter verwendet. Ein solcher Filter weist folgende Vorteile für den vorgesehenen Verwendungszweck auf:

- Sehr geringer Druckverlust (Atemschutzfilter)
- Einfach zu wechseln
- Preiswert
- In vielen Betrieben ohnehin im Gebrauch (keine gesonderte Beschaffung notwendig)

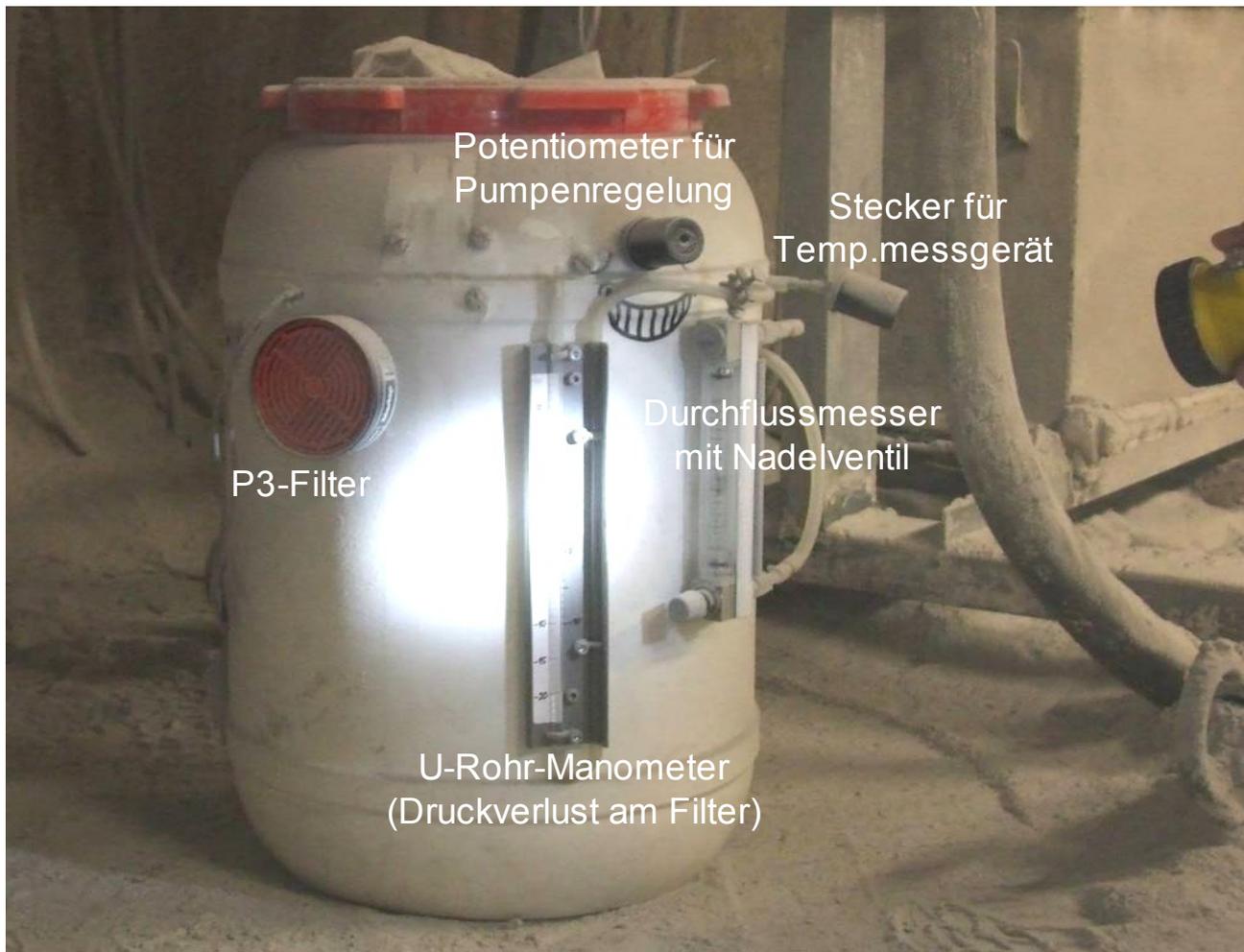


Abb. 5.9.5-2: Versuchsanordnung in einem luftdichten Behälter vor Ort. An den Ablagerungen ist die erhebliche Salzstaubbelastung an diesem Standort deutlich erkennbar. Am Behälter außen angebracht sind Mess- und Einstellvorrichtungen, der Potentiometerdrehknopf, sowie der Anschlussstecker für ein Thermoelement im Inneren des Behälters sind jeweils durch eine luftdicht schließende, abnehmbare Kappe geschützt.

Ergebnis des Versuchs

- Mittlerer Salzstaubgehalt der Umgebungsluft vor Ort: ca. 8 mg/m^3
- Mittlerer Salzstaubgehalt der Luft hinter dem Filter: ca. $1..2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$
- Salzstaubzusammensetzung vor Filter: 5,7% Na, 6,8% K, 5,0% Mg, 0,6% Ca
- Bei einem erwarteten Luftvolumenstrom von $0,75 \text{ l/min/Zelle}$ werden innerhalb von 5 Jahren ca. 2000 m^3 Luft durch jede Zelle gefördert. Bei Verwendung eines P3-Filters ist folglich mit einem Salzeintrag von 2 bis 4 mg pro Zelle innerhalb dieses Zeitraumes zu rechnen.

Erste Versuche, einen entsprechenden Salzeintrag in eine DMFC-Versuchszelle vorzunehmen, um die Auswirkungen zu beobachten, wurden im Rahmen einer Studienarbeit durchgeführt. Da die Erzeugung einer salzstaubbelasteten Luft definierter Zusammensetzung äußerst aufwändig ist, wurde das zuzuführende Salz (aus einer Probe aus dem Salzabbau der Kali+Salz AG, Werk Unterbereizbach) statt dessen in Wasser aufgelöst und über mehrere Stunden verteilt in den kathodischen Luftstrom dosiert. Dabei stellte sich

heraus, dass bereits die Dosierung reinen Wassers die Zelleistung vorübergehend je nach Wassermenge mehr oder weniger stark herabsetzt. Der Effekt ist bereits bei Wassermassenströmen um 1 ml/min sehr ausgeprägt. Dieses Problem wurde durch größtmögliche Verringerung der dosierten Wassermenge auf wenige ml/h weitgehend umgangen.

Obgleich die Versuche zur Zeit noch nicht abgeschlossen sind, sei als vorläufiges Ergebnis bereits erwähnt, dass ein kathodischer Eintrag einer Salzmenge, die den o. g. 2 bis 4 mg pro Zelle entspricht, im Versuch zu keiner merklichen Verminderung der Zelleistung geführt hat. Dieses vorläufige Ergebnis ist jedoch durch weitere Versuche zu verifizieren.

Darüber hinaus ist geplant, den schädlichen Einfluss einzelner häufig vorkommender Kationen (z. B. Na, K, Ca, Mg) gesondert zu bestimmen und miteinander zu vergleichen.

5.9.6 Langzeitversuche

Langzeitversuche wurden bislang lediglich mit 22-cm²-Versuchszellen durchgeführt, da einerseits der betreffende Prüfstand für Zellen dieser Größe ausgelegt war, und andererseits zu Beginn des Berichtszeitraumes bereits hinreichend Betriebserfahrung mit Zellen dieser Größe vorhanden war.

Ein erster Langzeitversuch mit konstanter Stromstärke wurde bereits nach 70 Stunden abgebrochen, weil die Spannung, und damit die Leistung, der Versuchszelle innerhalb dieses Zeitraumes bereits deutlich abgenommen hatte (s. Abb. 5.9.6-1).

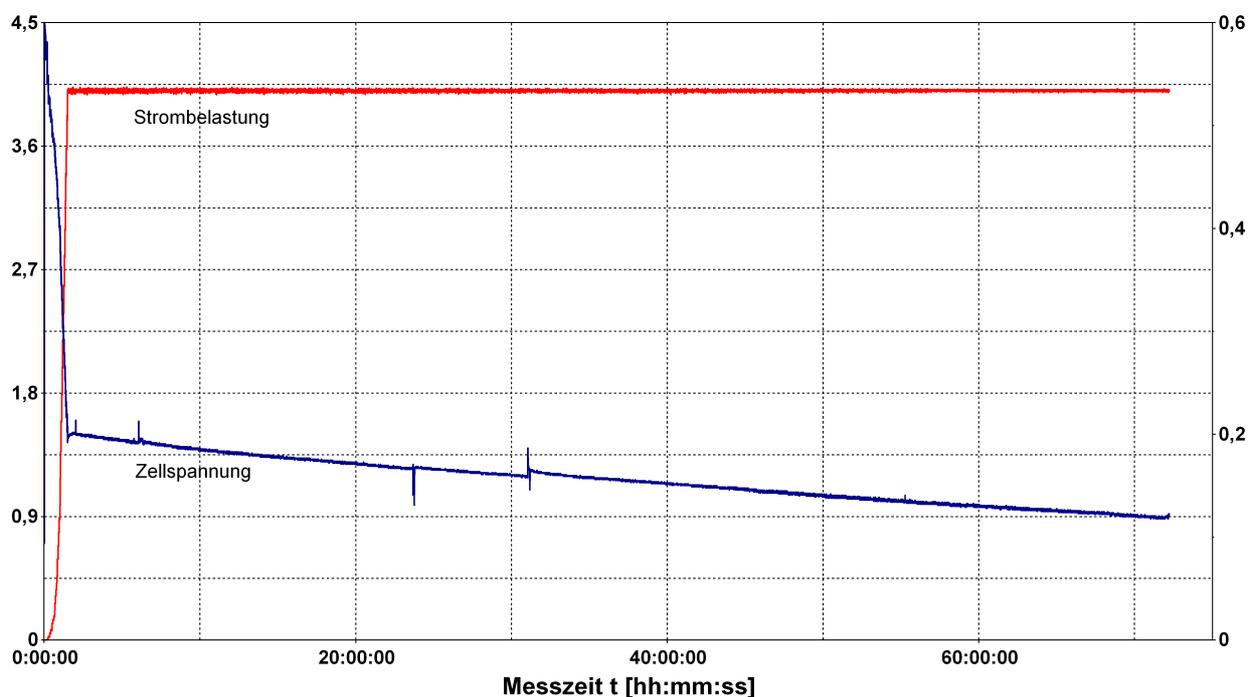


Abb. 5.9.6-1: Erster Langzeitversuch mit konstanter Zellspannung

Bei einem zweiten Langzeitversuch mit einer anderen CCM wurde die Luftversorgung periodisch alle 10 Minuten für 30 Sekunden unterbrochen. Offenbar kann sich der Kataly-

sator durch diese Maßnahme regelmäßig in kurzen Abständen regenerieren. Welcher Mechanismus diesem Vorgang zugrunde liegt, ist noch nicht geklärt.

Die Stromstärke für diesen Versuch wurde über den gesamten Versuchszeitraum, mit Ausnahme der Ausfallzeiten, konstant gehalten. Sie wurde zu Beginn des Versuches am zu diesem Zeitpunkt aktuellen Leistungsmaximum ermittelt.

Wie aus Abb. 5.9.6-2 hervorgeht, wird durch die beschriebene periodische Betriebsweise gegenüber einem konstanten Betrieb eine vielfach größere Standzeit erreicht.

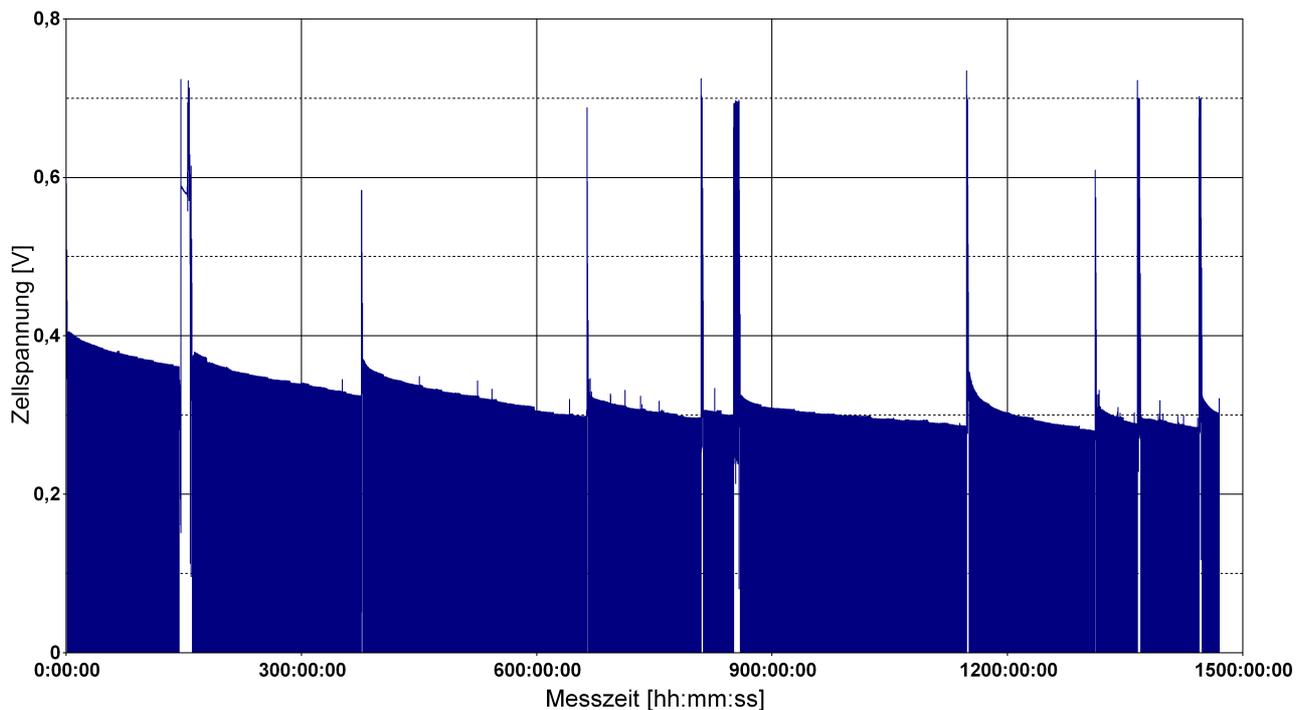


Abb. 5.9.6-2 Langzeitversuch mit periodischer Unterbrechung der Luftzufuhr

Nach unbeabsichtigten Unterbrechungen des Versuchs (in der Regel durch Störungen im Prüfstandsbetrieb, z. B. Abschaltung bei Stromausfall) wurde nach der Wiederaufnahme des Versuchs eine offensichtliche Regeneration der Zelle innerhalb der Betriebspause beobachtet. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt.

Die "Peaks" zu Beginn der Versuchswiederaufnahme entstanden durch mehr oder weniger lange Phasen ohne Strombelastung.

Die Auswertung eines derartigen Leistungsverlaufes ist nicht einfach, und kann lediglich einen grobe Anhaltswerte liefern. Je nach angewandter Methode ergibt sich über den Versuchszeitraum eine durchschnittliche gemessene Spannungsverringerung um etwa 20 bis 25%.

Die gemessene Spannungsänderung ist zum Teil auf die Degradation der CCM, und eventuell weiterer Zellkomponenten, wie z. B. der DLs, zurückzuführen, zum Teil aber auch darauf, dass sich bei konstanter Strombelastung der Betriebspunkt immer weiter vom Leistungsoptimum entfernt, und somit eine zunehmend geringere als die maximal erzielbare Leistung gemessen wird. Die tatsächliche Abnahme der Leistungsfähigkeit der Zelle über die Versuchszeit ist demnach deutlich geringer als die o. g. 20 bis 25%.

Um diese Unsicherheit bezüglich der Ergebnisse weitestgehend zu vermeiden, soll bei zukünftigen Langzeitversuchen die Strombelastung in regelmäßigen Abständen an das jeweils aktuelle Leistungsoptimum angepasst werden. Darüber hinaus ist die beobachtete Erholung der Zelle bei Betriebsunterbrechungen von einigen Stunden bis einigen Tagen Dauer bei der Planung zukünftiger Langzeitversuche zu berücksichtigen.

5.10 Versuche mit Stacks

Nachdem an Einzel-Zellen zahlreiche Versuche durchgeführt wurden, deren Ziel es primär war, ein geeignetes Flowfield zu finden und die Verfahren zur Herstellung größerer Membranen und Diffusionsschichten zu überprüfen, waren nun höhere Leistungen und höhere elektrische Spannungen durch Kombination mehrerer Zellen zu einem Zellstapel, dem sogenannten Stack, darzustellen.

Ein erster, 7-zelliger Stack im 99-cm²-Format, mit Parallel-Flowfields auf den Kathodenseiten, und Einfachmäander-Flowfields auf den Anodenseiten (s. Kap. 5.5.3), wurde erstellt. Dieser Stack erbrachte auf dem Prüfstand weit geringere Leistungen als aufgrund der Ergebnisse der Einzelzellenversuche zu erwarten gewesen wäre. Als Hauptursache hierfür stellte sich heraus, dass sich offenbar einzelne Kathodenseiten mit Flüssigkeit füllten, und dadurch weitgehend inaktiv wurden. Durch eine kurzzeitig stark erhöhte Luftzufuhr ("Purging") konnten die betreffenden Zellen zwar "ausgeblasen" werden, und funktionierten dann wieder. Nach Normalisierung der Luftzufuhr kam es jedoch nach kurzer Zeit erneut zum Versagen einer oder mehrerer Zelle(n). Hiervon waren nicht stets dieselben Zellen betroffen, so dass davon auszugehen ist, dass nicht einzelne Zellen fehlerhaft waren, sondern dass die Flüssigkeitsstaus eher durch zufällige Schwankungen initiiert worden sind.

Nach den enttäuschenden Ergebnissen dieser ersten Stackversuche wurden die bis dahin auf der Kathodenseite verwendeten Parallel-Flowfields durch Mäanderstrukturen ersetzt (s. Kap. 5.5.3). Diese wurden zunächst wieder in Einzelzellen getestet, um deren grundsätzliches Verhalten kennenzulernen.

Eine wichtige Eigenschaft eines Kathoden-Flowfields ist der Druckabfall. Je höher der Druckabfall, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer Verstopfung einzelner Kanäle mit Flüssigkeit. Zudem sollte der Druckabfall im Flowfield mindestens eine Größenordnung höher sein als der in den Verteilerleitungen [2], um eine gleichmäßige Strömungsverteilung zwischen den einzelnen Zellen überhaupt zu ermöglichen. Andererseits steigt mit dem Druckabfall die von einem Kompressor aufzuwendende Förderleistung, und damit der Eigenenergieverbrauch eines Standalone-DMFC-Systems, so dass ein unnötig hoher Druckabfall zu vermeiden ist.

Um den maximal zu erwartenden Druckverlust in den kathodenseitigen Verteilerleitungen (Durchmesser = 12 mm) abzuschätzen, wurde ein 50-zelliger Stack als vorläufige maximale Stackgröße zugrundegelegt, bei einer Arbeitstemperatur von 80°C und einer Luftversorgung von 1,0 l/min (auf 20°C bezogen) pro Zelle. Als Rohrrauigkeitswert wurde 1 mm angesetzt, hauptsächlich wegen der z. T. in den Kanal hineinragenden Membranen. Für den austretenden Abluftstrom wurde der Sauerstoffverlust vernachlässigt, und ein Wasserdampfgehalt von 70% der Luftmenge veranschlagt. Die Druckverlustberechnung wurde jeweils für den eingehenden und ausgehenden Luftstrom für jeweils einen Abschnitt von 10 Zellen gesondert berechnet, und die Einzelergebnisse addiert, um die Volumstromabnahme über der Länge zu berücksichtigen [8]. Die so berechneten Druckverluste

betragen ca. 0,4 mbar für den eingehenden, und ca. 1,0 mbar für den ausgehenden Verteilerkanal.

Druckverlustmessungen an Flowfields mit einem, zwei und drei parallelen Mäandern (je 2 mm breit und 1 mm tief) ergaben, dass der Einfach- und der Zweifachmäander aufgrund der zu hohen Druckverluste als Kathodenflowfields ausschieden, obwohl die elektrische Leistung der betreffenden Testzellen zufriedenstellend war. Der Druckverlust am Dreifachmäander lag mit ca. 20 mbar bei 1,0 l/min und 35 mbar bei 1,5 l/min Luftvolumenstrom im gewünschten Bereich, bei ebenfalls zufriedenstellender elektrischer Leistung, daher wurde der 3-fach-Mäander als vorläufige Standardform für das Kathodenflowfield gewählt.

Auf der Anodenseite wurde weiterhin ein Einfachmäander eingesetzt, da aufgrund des vergleichsweise geringen anodischen Volumenstroms der Druckverlust über das Anodenflowfield bereits bei Verwendung eines Einfachmäanders hinreichend gering ist.

Es wurden zunächst mehrere 10-zellige Stacks montiert und getestet. Lediglich der vierte von ihnen lieferte, mit einer 2-molaren Methanollösung und einer vergleichsweise guten Luftversorgung, bei 70 °C eine einigermaßen zufriedenstellende Leistung von bis zu 32 W (s. Abb. 5.10-1).

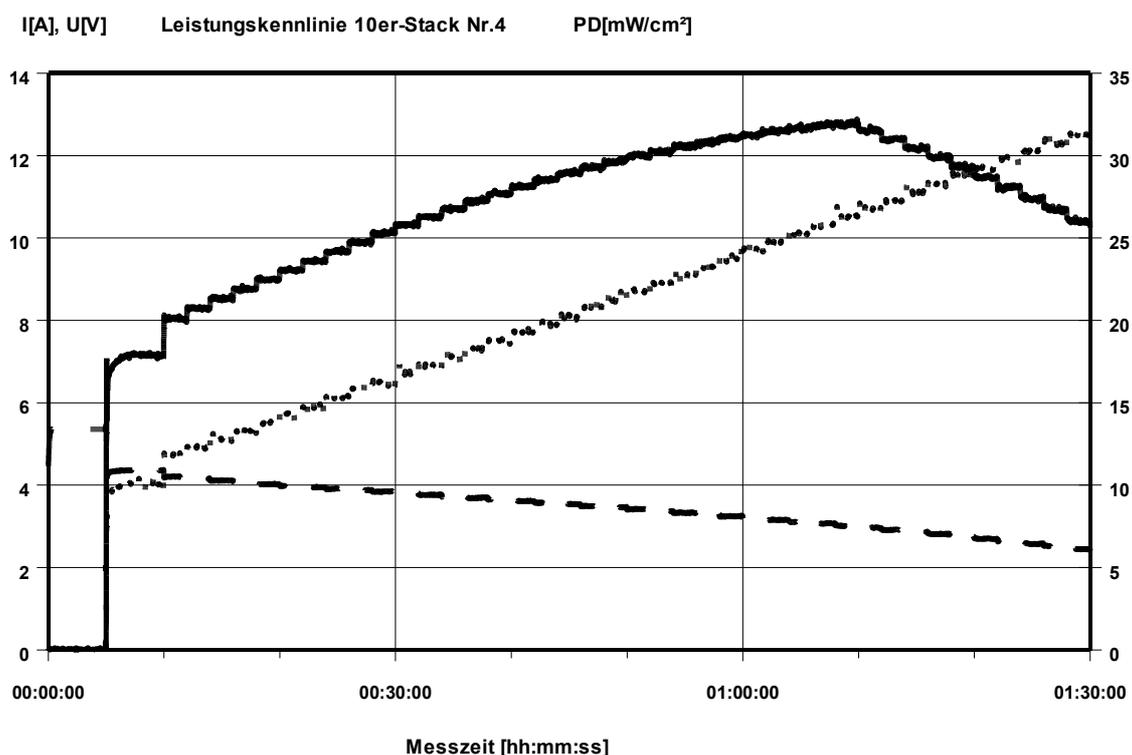


Abb. 5.10-1: Leistungskennlinie des 4. 10er-Stacks mit 2-molarer Methanollösung, bei 70 °C und 17 l/min Luftvolumenstrom (gepunktet: Stromstärke, gestrichelt: Spannung, durchgezogen: Leistungsdichte)

Die übrigen drei dieser Gruppe erbrachten eine ungenügende Leistung, die vor Allem auf ein Versagen jeweils mehrerer Zellen bei höheren Stromstärken zurückzuführen ist. Für einen gegebenen Stack waren es stets dieselben Zellen, deren Spannung bei Erreichen der für hohe Leistungen erforderlichen Stromstärke bis in den negativen Bereich gesunken war. Aus einem entsprechenden Einzelzellversuch ist bekannt, dass die Spannung einer

durch aufgeprägten Strom belasteten Zelle bis zu etwa -600 mV absinkt, wenn ihre Funktion, z. B. durch Drosselung der Luftzufuhr, erheblich beeinträchtigt ist. Da im Leistungsoptimum eine funktionierende Zelle etwa 300 mV liefert, benötigt jede einzelne komplett ausgefallene Zelle zwei gut funktionierende Zellen für die Kompensation, d. h. die Leistung eines 20-zelligen Stacks mit 2 inaktiven Zellen würde lediglich etwa der Leistung eines 14-zelligen Stacks entsprechen.

Erstaunlicherweise war bei vielen Stacks, im Vergleich zu den Ergebnissen der Einzelzellenversuche, die optimale Methanolkonzentration im Luftbetrieb deutlich höher. So leistete der 4. 10er-Stack mit einer 2-molaren Methanollösung 32 W, mit einer 1-molaren Methanollösung lediglich knapp 23 W.

Zwei 20er-Stacks, einer davon versuchsweise mit 2 mm tiefen Flowfield-Kanälen und entsprechend dickeren BPPs ausgestattet (Flowfields ansonsten gleich) erbrachten in einer Reihe von Versuchen nur ungenügende elektrische Leistungen bis zu etwa 20 W.

Neben den erwähnten 10-zelligen Stacks wurden zwei 20-zellige Stacks erstellt. Es wurde das gleich Konstruktionsprinzip wie bei den 10-zelligen Stacks verwendet, jedoch wurde einer der 20-Zeller mit 5 mm starken BPPs ausgestattet, um anoden- wie kathodenseitig ein 2 mm statt 1 mm tiefes Flowfield realisieren zu können. Das tiefere Flowfield sollte zuverlässig verhindern, dass einzelne Kanäle durch hineingequetschte Diffusionsschichten stellenweise verstopft oder zu sehr verengt werden. Auch bei diesen zwei Stacks wurden weit geringere Leistungen erzielt als aufgrund der Ergebnisse der Einzelzellenversuche zu erwarten gewesen wäre. Wie auch bei den 10-zelligen Stacks, zeigen einzelne Zellen unter Last negative Zellspannungen. In der Spitze wurden Gesamtleistungen von lediglich ca. 25 W erreicht.

Als Folge der unbefriedigenden Versuchsergebnisse mit den bis dahin getesteten Stacks wurde das bisherige Flowfelddesign neu diskutiert, mit dem Ergebnis eines veränderten Flowfields sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite (siehe auch Kap. 5.5.3). Die Überlegung, durch eine Halbierung der Kanalbreite und des Kanalabstandes auf je 1 mm ein Verstopfen der Kanäle durch hineinquellende Diffusionsschichten zu verhindern, ohne dafür dickere BPPs in Kauf nehmen zu müssen, führte zur Erstellung von zweikanaligen Mäandern auf der Anoden- und von sechskanaligen Mäandern auf der Kathodenseite. Die Verdopplung der Kanalzahl war notwendig, um im Sinne eines akzeptablen Druckverlustes die Halbierung der Kanalquerschnittsfläche annähernd zu kompensieren, ohne tiefere Kanäle, und damit entsprechend dickere BPPs in Kauf nehmen zu müssen.

Abb. 5.10-2 zeigt beispielhaft die an einem 3-zelligen Stack aufgenommene U-P-I-Kennlinie.

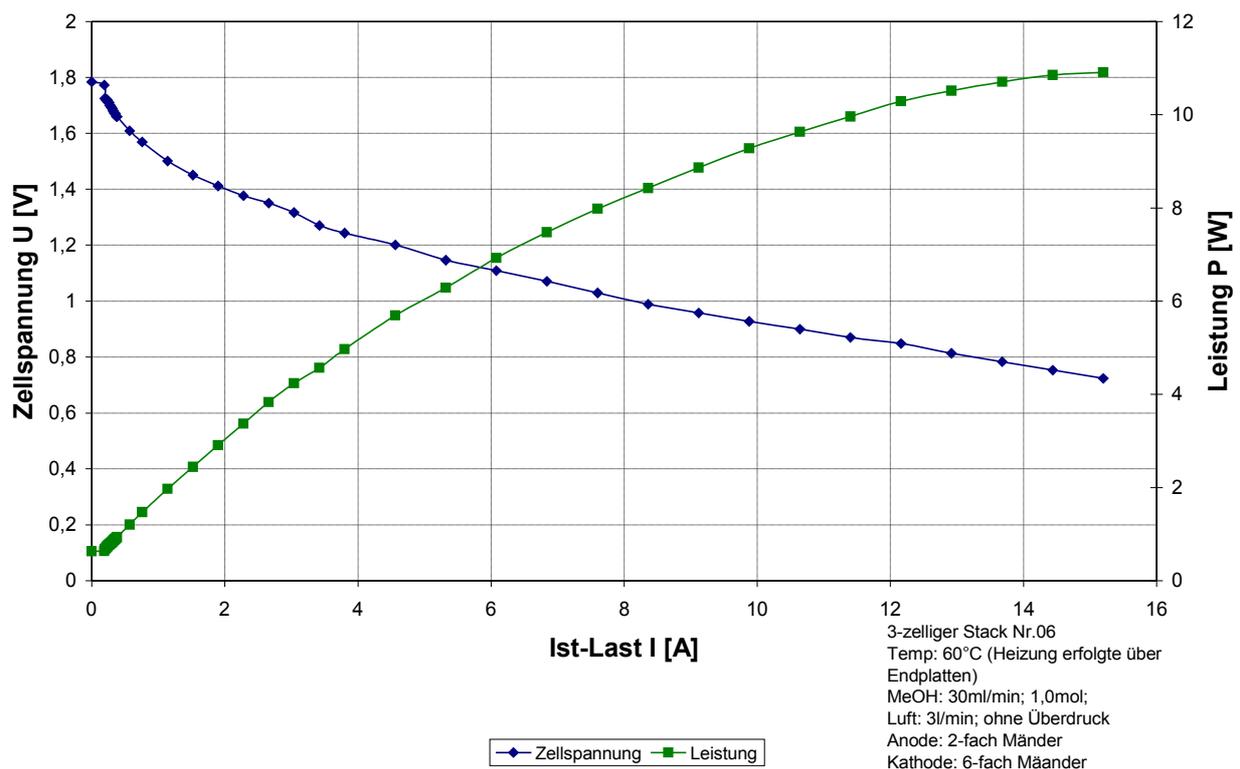


Abb. 5.10-2: Typische Leistungscharakteristik eines 3-zelligen Stacks bei 60°C

Auch bei Verwendung des neuen Flowfields zeigte sich, dass eine Vervielfachung der Zellanzahl in einem Stack über die Anzahl 3 hinaus nicht zu einer entsprechenden Vervielfachung der Leistung führte. So erbringt zwar ein 3-zelliger Stack, wie oben gezeigt, annähernd die dreifache Leistung einer Einzelzelle, ein 5-zelliger Stack jedoch nur etwa die 4-fache, und ein 7-zelliger Stack nur etwa die 5-fache.

5.11 Periphere Ausstattung und verfahrenstechnische Auslegung

5.11.1 Steuer- und Regeleinheit

Die Steuer- und Regeleinheit wurde als mikroprozessorgestütztes System entwickelt und erstellt. Das System erlaubt bei entsprechender Programmierung ein selbsttätiges An- und Abfahren des gesamten DMFC-Systems, sowie eine kontinuierliche Anpassung der Betriebsparameter an die aktuelle Bedarfssituation (siehe auch Kap. 2.5).

5.11.2 Förderaggregate

In einem Standalone-DMFC-System muss der Stack kontinuierlich mit Brennstoff und Luft versorgt werden. Die hierfür erforderlichen Pumpen, und in besonderem Maße der Kompressor, benötigen zu ihrem Betrieb eine erhebliche elektrische Leistung, die vom Stack erbracht werden muss, und die nicht als Nutzleistung für systemexterne Verbraucher zur Verfügung steht.

Folglich beinhalten die Eignungskriterien für Kompressor und Pumpen neben einer ausreichenden Fördermenge und Standzeit vor Allem einen geringen fördermengen-spezifischen Energiebedarf. Der thermodynamische Wert für diese Größe ist bei geringen

Druckdifferenzen annähernd gleich der Druckdifferenz. Für einen Druckverlust von 40 mbar ergibt sich daher für die Förderung von 1 l/min Luft ein theoretischer (Mindest-)Leistungsbedarf von ca. 0,07 W. Die tatsächliche Leistungsaufnahme der auf dem Markt verfügbaren Kleinkompressoren liegt in der Regel weit darüber, häufig zwischen etwa 0,7 und 3 W/(l/min). Im für DMFC-Systeme relevanten Bereich nimmt mit zunehmender Größe der Kompressoren die volumenstrombezogene Leistungsaufnahme in der Tendenz sogar noch zu. Der Grund für die schlechten Wirkungsgrade bei geringem Druckverlust scheint vor Allem das Bestreben der Hersteller zu sein, möglichst universell einsetzbare Kompressoren anzubieten, die auch gegen höhere Drücke fördern können. Die maximalen Förderdrücke liegen bei den kleineren Aggregaten bei einigen 100 mbar bis ca. 1 bar, bei den größeren bis zu etwa 5 bar. Die entsprechend leistungsstark ausgelegten Antriebe führen dann bei Förderung gegen lediglich 40 mbar zu schlechten Wirkungsgraden. Hinzu kommt, dass ein guter Wirkungsgrad bei Kleinkompressoren vermutlich in aller Regel kein entscheidendes Verkaufsargument darstellt, und somit auch in der Entwicklung keine hohe Priorität haben dürfte. Dies wird sich mit zunehmender Etablierung der Brennstoffzellentechnologie möglicherweise in Zukunft insoweit ändern, dass eine größere Auswahl brennstoffzellensystemtauglicher Kompressoren und Pumpen entwickelt und angeboten wird.

Die energieeffizientesten unter den untersuchten Kompressoren sind Sonderausführungen für die Hersteller kommerzieller Brennstoffzellensysteme. Einer dieser Kompressoren ist inzwischen auch frei am Markt erhältlich, seine Leistungsaufnahme liegt je nach Betriebsbedingungen bei etwa 0,3 bis 0,5 W/(l/min). Dieser Kompressor benötigt für den Betrieb eine 12-V-Wechselspannung, die unschwer auf elektronischem Wege erzeugt werden kann. Er soll im ersten Prototypen eines Untertage-Brennstoffzellensystems eingesetzt werden.

Wie bei den Kompressoren, so besteht auch bei den Flüssigkeitspumpen noch erheblicher Entwicklungsbedarf hinsichtlich sehr energieeffizienter Ausführungen. Zumindest für den ersten Prototypen eines Untertage-Brennstoffzellensystems müssen unnötig hohe Leistungsverluste durch periphere Aggregate noch hingenommen werden.

5.11.3 Füllstands- und Methanol-Konzentrationsmessung

Für eine exakte Nachdosierung von Kondensat und Methanol in den Kreislauftank, im Sinne einer sich stets im Bereich des Optimums bewegenden Methanolkonzentration, ist die Kenntnis des Füllstandes und der aktuellen Methanolkonzentration erforderlich. Eines der Projektziele war und ist daher die Entwicklung und/oder Auswahl geeigneter Sensoren.

Für die Füllstandsmessung ist eine Vielfalt unterschiedlicher Sensoren, deren Funktionsweise z. T. auf unterschiedlichen Messprinzipien beruht, am Markt verfügbar. Dagegen gibt es für eine automatische Messung der Methanolkonzentration im Bereich 0 bis 3 mol/l praktisch keine einfache und preiswerte Lösung.

Aufgrund der bekannten starken Abhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens einer DMFC von der Methanolkonzentration wurden zunächst Tests mit kleinen DMFC-Zellen vorgenommen. Als Messsignal wurde die Klemmenspannung der Messzelle bei unterschiedlichen Belastungszuständen, realisiert durch eine elektrische Verbindung zwischen Anode und Kathode mit unterschiedlich großen Widerständen, bei Beaufschlagung mit unterschiedlich konzentrierten Methanollösungen erprobt. Die getesteten Messzellen erwiesen sich bislang als nicht oder nur sehr bedingt geeignet, hinreichend reproduzierbare Messergebnisse konnten nur im Temperaturbereich unter etwa 30 °C

gewonnen werden. Da überdies das Messsignal bei einer bestimmten Methanolkonzentration ein Maximum aufweist, der Schluss vom Messsignal auf die Methanolkonzentration somit nicht immer eindeutig ist, und aufgrund der zweifelhaften Langzeitstabilität, wird dieses Messprinzip zur Zeit nicht mehr als aussichtsreich betrachtet.

Bei einem Zweistoffsystem kann im Prinzip jede automatisiert messbare physikalische Eigenschaft, die eindeutig von der Gemischzusammensetzung abhängt, zur Konzentrationsmessung herangezogen werden. Im vorliegenden Fall ist aufgrund des kleinen Konzentrationsbereiches jedoch eine sehr genaue und reproduzierbare Messung erforderlich, um mit der erforderlichen Sicherheit auf die Methanolkonzentration schließen zu können.

Im einzelnen wurden folgende physikalische Eigenschaften, deren vollautomatische Messung routinemäßig möglich ist, als Messgrundlage untersucht:

- Schallgeschwindigkeit
- Dichte
- Dielektrizitätskonstante

Nach Durchführung entsprechender Versuchsreihen wurden schließlich die Dielektrizitätskonstante und die Dichte als am aussichtsreichsten für die Lösung des Messproblems befunden. Auf Basis einer Dichtemessung wurden bereits zwei unterschiedliche, schnell und einfach durchzuführende und äußerst preiswert zu realisierende Messmethoden entwickelt, mit einer Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit um $\pm 0,05$ bis $0,1$ mol/l bzw. $\pm 0,2$ mol/l. Diese Messmethoden sind jedoch derzeit rein manuelle Verfahren, ihre Mechanisierung wäre beim derzeitigen Stand der Technik für einen Einsatz in Brennstoffzellensystemen zu kompliziert und kostspielig. Eines der Messverfahren erfordert im Übrigen einen je nach geforderter Messgenauigkeit verhältnismäßig hohen Messaufbau.

Eine einfache, preiswerte, bewährte und hinreichend empfindliche Methode für eine Dichtebestimmung ist der Einsatz eines Aräometers. An der Entwicklung einer einfachen Methode, die Eintauchtiefe eines Aräometers bei veränderlichem Flüssigkeitspegel reproduzierbar in ein elektrisches Signal umzusetzen, wird zur Zeit an beiden Forschungsstellen gearbeitet. Eine solche Messanordnung wäre allerdings verhältnismäßig groß, und könnte daher ausschließlich im Kreislaufbehälter selbst untergebracht werden. Um Störeinflüsse durch zu- und ablaufende Flüssigkeit zu vermeiden, müsste für die Messungen die Kreislaufpumpe jeweils für kurze Zeit abgeschaltet werden. Dies könnte sinnvollerweise in 10-Minuten-Abständen gleichzeitig mit der regelmäßigen Luftabschaltung geschehen.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dichte muss bei dichtebasierten Methanolkonzentrationsmessungen stets auch die Temperatur gemessen werden.

Die Messung der mittleren Dielektrizitätskonstante zwischen zwei elektrischen Leitern, die in die betreffende Flüssigkeit eintauchen, wird bereits routinemäßig für die Messung von Füllständen eingesetzt. Voraussetzung für eine kapazitive Füllstandsmessung sind eine zu jedem Messzeitpunkt bekannte Dielektrizitätskonstante, sowie eine hinreichend geringe elektrische Leitfähigkeit der betreffenden Flüssigkeit. Beide Voraussetzungen sind bei einer deionisierten wässrigen Methanollösung, wie sie in DMFCs üblicherweise verwendet wird, hinreichend erfüllt. Die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Methanolkonzentration ist im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 3 mol/l hinreichend gering, um eine akzeptable Genauigkeit bei einer Füllstandsmessung zu gewährleisten, andererseits

jedoch so groß, dass mit Hilfe einer hochauflösenden Kapazitätsmessung eine Methanolbestimmung mit der geforderten Genauigkeit von ca. $\pm 0,1$ mol/l realisierbar erscheint.

Versuche mit einer selbst erstellten Kombielektrode zur gleichzeitigen Messung von Füllstand und Methanolkonzentration waren bezüglich der Füllstandsmessung bereits erfolgreich. Eine Messung der Methanolkonzentration mit dieser Elektrode gelang dagegen noch nicht. Die betreffenden Untersuchungen sind jedoch noch nicht abgeschlossen, und somit zur Zeit ergebnisoffen.

5.11.4 Wärmemanagement und Stoffströme

Für eine grundsätzliche Abschätzung der Wärmebilanz einer DMFC wurden die ein- und ausgehenden Stoffströme während eines konstanten Betriebes bilanziert. Die Betriebsparameter waren:

- Temperatur: 80°C
- Eingangsstoffstrom Anode: 10 ml/Min 1,0-M-Methanollösung
- Eingangsstoffstrom Kathode: 1,5 NI/min Luft
- Elektrische Lastdaten: 8.7 A, 360 mV, 3,2 W

Die Stoffströme betragen:

- Luft zur Kathode: 0,00104 mol/s
- Sauerstoff zur Kathode: 0,00022 mol/s
- Wasser aus der Kathode: 0,00063 mol/s (100% dampfförmig)
- Methanol zur Anode: 0,000167 mol/s
- Wasser zur Anode:
- Methanollösung aus der Anode: 8,86 ml/min, mit ca. 0,85..0,95 mol/l Methanol
- Methanol aus der Anode: 0,000126..0,000140 mol/s

Aus der Stromstärke von 8,7 A wurden folgende Stoffströme berechnet:

- Elektrochem. Sauerstoffverbrauch an der Kathode: 0,000023 mol/s
- Elektrochem. Wassererzeugung an der Kathode: 0,000045 mol/s
- Elektrochem. Methanolverbrauch an der Anode: 0,000015 mol/s
- Elektrochem. Wasserverbrauch an der Anode: 0,000015 mol/s

Daraus können folgende Schlüsse gezogen bzw. folgende Werte berechnet werden:

- Unter den gegebenen Betriebsbedingungen wurden nur etwa 10% des Kathodenwassers elektrochemisch erzeugt, der überwiegende Teil muss folglich durch die Membran permeiert oder durch direkte Reaktion von durch die Membran permeiertem Methanol mit Luft entstanden sein.
- Allein auf die elektrochemische Kathodenreaktion bezogen, betrug der Lambda-Wert etwa 10.
- Zum Aufheizen des Anodenzulaufs werden je 1 °C etwa 0,7 W benötigt. Für ein Standalone-System im stationären Zustand kann davon ausgegangen werden, dass die Temperaturdifferenz zwischen Anodenzulauf und Stack annähernd von der zurückgeführten Kondensatmenge und deren Temperatur bestimmt wird. Da von

den eingesetzten 10 ml/min Feed ca. 0,7 ml/min durch Crossover auf die Kathodenseite gelangen und wieder ersetzt werden müssen, ergibt sich bei einer angenommenen Kondensattemperatur von 35°C eine Mischungstemperatur von ca. 77°C, das entspricht nach dem o. A. einer Wärmeleistung von ca. 2 W.

- Zum Aufheizen des Luftstromes von 20 auf 80°C sind ebenfalls etwa 2 W erforderlich.
- Die Verdampfung des gesamten aus dem Kathodenraum stammenden Wassers verursacht mit etwa 26 W Wärmeleistung den weitaus größten Teil des Wärmeverlustes.
- Eine Wärmerückgewinnung ist nur insofern möglich, als dass mittels eines Wärmeaustauschers mit einem Teil der beim Kondensieren im Kühler freigesetzten Wärme die Ansaugluft und das in den Kreislaufbehälter geführte Kondensat aufgeheizt werden. Insgesamt ließen sich auf diese Weise jedoch höchstens etwa 4 W zurückgewinnen. Der hierfür zu betreibende Aufwand stünde in keinem vertretbaren Verhältnis zum zu erwartenden Nutzen.
- Der Methanolverbrauch bewegt sich insgesamt im Bereich von etwa 0,000027..0,000041 mol/s. Dies entspricht einer Wärmeleistung von etwa 19...29 W. Hiervon müssen etwa 3 W subtrahiert werden, die der Stack als elektrische Leistung abgibt, um die tatsächliche Wärmeleistung zu ermitteln.
- Zieht man zusätzlich die Wärmeverluste durch die Wärmeisolation des Systems hindurch an die Umgebung in Betracht, dann folgt, dass unter den gegebenen Betriebsbedingungen der Wärmeverlust die Wärmeerzeugung überwiegt, und somit ein Standalone-Betrieb bei 80°C nicht möglich ist.

5.11.5 Betrieb eines DMFC-Systems

An ein DMFC-System werden je nach Verwendungszweck unterschiedliche Anforderungen gestellt. So kann der Leistungsbedarf der angeschlossenen Geräte konstant oder wechselnd sein, und auch längere Standby-Perioden einhalten. Des Weiteren sind die jeweiligen Standorteinflüsse zu berücksichtigen, insbesondere die Umgebungstemperatur und der Luftdruck.

Zur Anpassung des Betriebszustandes an die aktuellen Erfordernisse können grundsätzlich die Volumenströme der Methanollösung und der Ansaugluft, der vom Kühlgebläse erzeugte Luftstrom, sowie die Methanolkonzentration im Kreislaufbehälter variiert werden. Die Einflüsse dieser Stellgrößen sind im Folgenden dargestellt.

- Die optimale Methanolkonzentration hängt von der Temperatur ab, und sollte bei hohem Leistungsbedarf möglichst genau eingehalten werden. Im Teillast- und Standbybetrieb kann die Methanolkonzentration vermindert werden, um den Brennstoffverlust durch Crossover zu minimieren. Parallel hierzu sollte auch der Luftvolumenstrom verringert werden, um den Wärmeverlust zu begrenzen.
- Das Kühlgebläse, sofern vorhanden, sollte im Normalfall so betrieben werden, dass gerade eben die zur Niveauerhaltung im Kreislaufbehälter benötigte Menge Kondensat erzeugt wird. Hierdurch wird der Eigenenergieverbrauch durch den Lüfter minimiert, eine unnötig niedrige Kondensattemperatur vermieden, und eine Abgabe von Kondensat an die Umgebung kann unterbleiben.

- Der Volumenstrom im Anodenkreislauf muss einerseits eine hinreichende Versorgung der Anode mit Methanol gewährleisten, andererseits muss er ausreichen, um eine Austrocknung von Teilen der Membranen auszuschließen. Beides ist bei Methanolvolumenströmen ab etwa 1 ml/min theoretisch erfüllt, im Sinne einer gleichmäßigen Methanolkonzentration über den gesamten Anodenbereich, sowie im Hinblick auf eine mögliche Ungleichverteilung des Methanollösungsstromes über die Zellen des Stack, sollten pro Zelle etwa 5 bis 10 ml/min vorgesehen werden. Versuche haben gezeigt, dass die Zelleistung praktisch nicht vom Volumenstrom der Methanollösung abhängt, so dass dessen weitere Erhöhung lediglich einen (unerwünschten) Anstieg des Energieverbrauchs seitens der Pumpen zur Folge hätte.
- Der Luftvolumenstrom ist im Vollastbetrieb hinsichtlich einer noch ausreichenden Sauerstoffversorgung einerseits, und einer möglichst geringen Wärmeabfuhr sowie eines möglichst geringen Energieverbrauchs des Kompressors andererseits, zu optimieren. Bei entsprechender Programmierung kann die Steuereinheit in regelmäßigen Abständen eine Luftvolumenstrom-Leistungs-Kennlinie aufnehmen, und so das aktuelle Optimum ermitteln. Im Teillast- oder Standbybetrieb sollte die Luftzufuhr entsprechend gedrosselt werden.

5.11.6 Überlegungen zur Anpassung eines DMFC-Systems an Ex-Schutz-Anforderungen

Eine intensive Bearbeitung des Themas Explosionsschutz für DMFC-Systeme wäre mit einem Aufwand verbunden, der den Rahmen dieses Projektes gesprengt hätte. Zudem ist die Erstellung eines ex-geschützten DMFC-Systems nicht Ziel dieses Projektes. Dennoch wurden einige grundsätzliche Überlegungen zu diesem Thema angestellt.

Für den verfahrenstechnischen Entwurf eines DMFC-Systems stellt sich hinsichtlich einer späteren Anpassung an Ex-Schutz-Belange vornehmlich die Frage, wie ein Austritt der themenrelevanten Stoffe Methanol und Methanoldampf verhindert werden kann. Methanol und Methanoldampf können ein korrekt abgedichtetes und funktionierendes DMFC-System grundsätzlich auf drei Wegen verlassen:

- mit ausgeschleustem überschüssigem Kondensat (sofern Methanol an der Kathode austritt),
- mit der Abluft, die nach Kondensation und Abscheidung des Hauptteils der enthaltenen Dämpfe (sofern Methanol an der Kathode austritt) an die Umgebung abgegeben werden muss,
- mit dem anodisch entstandenen CO_2 , das entsprechend der Verdampfungs-gleichgewichte bei der Temperatur des Methanollösungskreislaufes erhebliche Anteile Methanol- und Wasserdampf mitführt.

Erste orientierende Versuche haben gezeigt, dass zwar bei hinreichend hoher Temperatur und Luftzufuhr praktisch kein Methanol aus dem Kathodenraum emittiert wird, bei niedrigen Betriebstemperaturen, also etwa während einer (Wieder-)Inbetriebnahme, das Kondensat bis zu etwa 0,2 mol/l Methanol enthalten kann. Als einfache Abhilfe käme zumindest theoretisch die Nachschaltung eines Aktivkohlefilters in Frage. Bei entsprechend niedrigen Umgebungstemperaturen könnte zusätzlich dazu durch besonders intensive Kühlung der Abluft ein deutlich größerer Teil des dampfförmigen Methanols auskondensiert werden. Da hierbei zwangsläufig ein Kondensatüberschuss entsteht, der

nicht in den Methanollösungskreislauf eingebracht werden kann, wäre das überschüssige Kondensat in einem geeigneten Auffangbehälter zu sammeln.

Das an der Anode entstandene und im Kreislaufbehälter abgeschiedene CO₂ kann im Prinzip zusammen mit der Kathodenabluft durch den Kühler geleitet werden, wobei das enthaltene Methanol zusammen mit dem Wasser- und ggfs. Methanoldampf aus der Kathode kondensiert. Da sich hierdurch der Methanolgehalt des Kondensates erhöht, würde allerdings in entsprechendem Maße auch die Methanol-Restdampfkonzentration in der abgegebenen Abluft zunehmen.

Bei höheren Betriebstemperaturen wird das durch die Membran permeierende Methanol anscheinend vollständig mit Sauerstoff umgesetzt. Möglicherweise könnte dies auch für Methanoldampf gelten, der zusätzlich zur Versorgungsluft in den Kathodenraum gelangt. In welchem Maße und unter welchen Bedingungen sich durch Zufuhr des Anodenabgases in die Ansaugluft der enthaltene Methanoldampf an der Kathode mit Sauerstoff umsetzen lässt, wurde noch nicht untersucht.

Sofern für den Anwender zumutbar, käme in Einzelfällen möglicherweise auch die Ausschleusung des gesamten Abluftstromes aus dem explosionsgefährdeten Bereich über eine entsprechend lange Rohr- oder Schlauchleitung in Betracht.

5.12 Einsatz eines DMFC-Systems unter Tage

Zum Nachweis der Funktionsfähigkeit des entwickelten DMFC-Systems unter den Umgebungsbedingungen unter Tage soll ein Demonstrationssystem erstellt und an einem geeigneten Standort in einem Salzbergwerk betrieben werden.

Die hierfür benötigten Einzelkomponenten für die Peripherie wurden, mit Ausnahme des Methanolsensors, entwickelt, erstellt und mit geeigneten Testapparaturen erprobt, bzw. unter kommerziell verfügbaren Varianten ausgewählt und beschafft. Probleme hinsichtlich der Installation bereiten zur Zeit noch die verfügbaren Stacks, deren elektrische Leistung bestenfalls für einen autonomen Betrieb des Systems ausreicht, jedoch keine nennenswerte Leistungsentnahme seitens externer Verbraucher erlaubt. Die Ursache hierfür wurde noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Versuche haben gezeigt, dass aus den derzeit verfügbaren Komponenten Stacks bis zu 3 Zellen zusammengesetzt werden können, deren Leistung knapp der von 3 Einzelzellen entspricht. Bei Installation zusätzlicher Zellen nimmt die Leistung pro Zelle mit der Anzahl der Zellen ab.

Bis zur Lösung dieses Problems kann demzufolge ein funktionierendes Standalone-DMFC-System nur mit mehreren elektrisch hintereinandergeschalteten 3-zelligen Stacks erstellt werden. Ein erster Prototyp aus 3 3-Zellern wurde bereits in einer provisorischen Versuchsanordnung montiert und ersten Tests unterzogen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei einer ausreichenden thermischen Isolierung von Stacks und Kreislaufbehälter das System eine Überschussleistung im Bereich von einigen Watt an einen Verbraucher abgeben kann.



Abb. 5.12-1: 3-zelliger Stack

Zur Verbesserung des noch nicht zufriedenstellenden Systemwirkungsgrades können ein oder mehrere zusätzliche 3-zellige Stacks integriert werden. Zudem wird die Steuer- und Regeleinheit derzeit hinsichtlich ihres Eigenstrombedarfs weiter optimiert. Bei Messungen der Leistungsaufnahmen der einzelnen Schaltungskomponenten auf der Platine hat sich herausgestellt, dass der Leistungsbedarf der Steuer- und Regeleinheit in Höhe von knapp 2 W hauptsächlich auf drei aktive Sensoren für die Messung der Stromstärken im Primärkreis des Stacks, von und zum Pufferakku, sowie zum externen Verbraucher zurückzuführen ist. Diese drei Sensoren allein verbrauchen insgesamt etwa 1,5 W. Sie werden zur Zeit durch je eine Kombination aus einem Stromshunt-Widerstand und einem Messverstärker ersetzt, die zusammen maximal einige 100 mW Leistung benötigen. Da die betreffenden Bauteile nicht einfach auf der vorhandenen Platine untergebracht werden können, wird hierfür eine komplett neue Steuer- und Regeleinheit erstellt.

Als luftdichtes Gehäuse für das Vor-Ort-Demonstrationssystem ist die bereits für die Untertage-Salzstaubmessung erfolgreich verwendete Kunststofftonne vorgesehen.

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen des Projektes wurde ein eigenständiges, tragfähiges Konzept für die Herstellung von DMFCs mittlerer Leistung erarbeitet. Dieses Konzept umfasst sowohl Entwurf, Herstellung und Test der Brennstoffzellenkomponenten (katalysatorbeschichtete Membranen, Diffusionsschichten, Bipolarplatten, Dichtungen), als auch den Bau von Stacks und die Entwicklung und Bau eines Standalone-DMFC-Systems für die elektrische Versorgung von Messgeräten.

Bezüglich der Entwicklung und Herstellung bzw. Auswahl aller benötigten Einzelkomponenten wurde das Projektziel weitestgehend erreicht. Es wurde eine für die geplanten Versuche ausreichende Anzahl katalysatorbeschichtete Membranen, Diffusionsschichten und Dichtungen hergestellt bzw. beschafft. Die benötigten Bipolarplatten werden jeweils nach Bedarf kurzfristig gefertigt, da bei der Entwicklung der Flowfields noch Verbesserungspotenzial besteht. Die für eine verfahrenstechnische Auslegung eines Standalone-DMFC-Systems benötigten Daten über das Betriebsverhalten von Einzelzellen und Stacks wurden ermittelt.

Dass zum Ende des Projektzeitraumes noch kein betriebsfähiges Standalone-Demonstrationssystem mit ersten Untertage-Betriebserfahrungen zur Verfügung stand, hat seine Ursache vor Allem darin, dass die verfügbaren Komponenten zwar in Einzelzellen und 2- bis 3-zelligen Stacks zufriedenstellend arbeiten, in Stacks zunehmender Zellenanzahl jedoch zunehmend weniger Leistung pro Zelle erbringen. Bis die Ursachen für dieses Phänomen ermittelt und beseitigt sind, können zum Aufbau eines Standalone-Systems lediglich mehrere 3-zellige Stacks miteinander gekoppelt werden. Diese Option wird kurzfristig verwirklicht werden. Parallel hierzu werden Stacks mit modifizierten Flowfields untersucht, um der Ursache für die Leistungsschwäche größerer Stacks auf die Spur zu kommen.

Bezüglich der Steuer- und Regelelektronik wurde das Projektziel ebenfalls weitestgehend erreicht. Lediglich ein zufriedenstellend funktionierender Methanolkonzentrationsensor konnte bislang nicht realisiert werden. Die diesbezüglichen Versuche werden jedoch weitergeführt. Die Auswahl der Pumpen und Kompressoren kann nur vorläufig als abgeschlossen betrachtet werden, da hinsichtlich des spezifischen Energieverbrauchs noch deutliche Verbesserungen möglich sind, sofern es gelingt, die Hersteller der betreffenden Förderaggregate für das Problem zu sensibilisieren.

Eine Membrandeaktivierung durch kathodenseitig eingetragene Ionen im Unter-Tage-Einsatz bei hoher Salzstaubbelastung kann, wie durch entsprechende Untersuchungen belegt wurde, durch Verwendung einfacher P3-Feinststaubfilter vermieden werden.

Zusammenfassend betrachtet wurde ein DMFC-System entwickelt, das große Aussicht hat, kurzfristig in Form eines Prototyps verwirklicht zu werden und die gestellten Anforderungen zu erfüllen. In einigen Teilbereichen besteht noch erheblicher Forschungsbedarf, um das System und seine Komponenten weiter optimieren zu können, und vor Allem für die Lösung einzelner Probleme, die derzeit noch dem Aufbau eines in allen Aspekten zufriedenstellend funktionierenden Systems im Wege stehen.

7 Förderhinweis und Danksagung

Dieses Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF finanziert. Wir bedanken uns für die Förderung.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Liebscher, Herbert, Kali+Salz AG, Werk Unterbreizbach, persönliche Mitteilung
- [2] Frano Barbir, PEM Fuel Cells - Theory and Practice, Elsevier Academic Press, USA, 2005
- [3] Rice, Ha, Masel, Waszczuk, Wieckowski, Barnard: Direct formic acid fuel cells, Journal of Power Sources 111 (2002) 83–89
- [4] Peter Biedermann, Thomas Grube, Bernd Höhlein, Methanol as an Energy Carrier, Schriften des FZ Jülich, Reihe Energietechnik Band 55 (2006), ISBN 3-89336-446-3
- [5] The Power of Ethanol, Fraunhofer Team Direct Ethanol Fuel Cell, Aufsatz des Fraunhofer Verbund Energie
- [6] Yimin Zhu¹, Su Y. Ha, Richard I. Masel, High power density direct formic acid fuel cells, Journal of Power Sources 130 (2004) 8–14
- [7] Yeom, Jayashree, Rastogi, Shannon, Kenis, Passive direct formic acid microfabricated fuel cells, Journal of Power Sources 160 (2006) 1058-1064
- [8] Schmitz, Norbert, Online-Rechner auf www.druckverlust.de
- [9] Li, X., Sabir, I., Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 359 – 371
- [10] Matsuoka K., Sakamoto S., Nakato K., Hamada A., Itoh Y., Degradation of polymer electrolyte fuel cells under the existence of anion species, J. Power Sources 179 (2008) 560–565
- [11] Martin Johannes Müller, Entwicklung und Optimierung von Direktmethanol-Brennstoffzellenstapeln, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik Band 51 (2006), ISBN 3-89336-434-X
- [12] Kunz, Ulrich, Inst. f. Chem. Verfahrenstechnik, TU Clausthal, persönliche Mitteilung
- [13] <http://www.sfc.com/de/sfc-brennstoffzellen-produkte.html>
- [14] Neburchilov, Martin, Wang, Zhang, A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, Journal of Power Sources 169 (2007) 221–238
- [15] Taeger, Vogel, Lenk, Schlenstedt, Komber, Jehnichen, Lehmann, Meier-Haack, Protonen leitende Membranen für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), http://www.ipfdd.de/fileadmin/user_upload/ax/OEA/JB2003/07_lang06.pdf
- [16] V. Gogel, K. Lasch, J. Kerres, L. Jörissen, J. Garche, Direct Methanol Fuel cells – Materials and Systems Issues, http://www.aba-brno.cz/aba2000/part_I/23-Garche.pdf
- [17] Okada, Möller-Holst, Gorseth, Kjelstrup, Transport and equilibrium properties of Nafion membranes with H⁺ and Na⁺ ions, J. Electroanalytical Chem. 442(1998)137-145
- [18] Colmenares, Jusys, Behm, Activity and selectivity of DMFC cathode catalysts toward methanol oxidation and oxygen reduction, http://www.o2rednet.de/files/ws2_abstract_aok.pdf

9 Verzeichnis der beteiligten Forschungsstellen

Forschungsstelle (1):
Technische Universität Clausthal
Institut für Bergbau
Erzstraße 20
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Forschungsstelle (2):
Technische Universität Clausthal
Institut für Chemische Verfahrenstechnik
Leibnizstraße 17
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

9.1 Leiter der Forschungsstellen

Forschungsstelle (1):
Prof. Dr.-Ing. habil. H. Tudeshki

Forschungsstelle (2):
Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Clausthal-Zellerfeld, den

Prof. Dr.-Ing. Hossein Tudeshki (FS 1)
Unterschrift Institutsleiter (FS 1)

Clausthal-Zellerfeld, den

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek (FS 2)
Unterschrift Institutsleiter (FS 2)

9.2 Projektleiter

Forschungsstelle (1):
Prof. Dr.-Ing. Oliver Langefeld

Forschungsstelle (2):
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

Clausthal-Zellerfeld, den

Prof. Dr.-Ing. Oliver Langefeld (FS 1)
Unterschrift Projektleiter (FS 1)

Clausthal-Zellerfeld, den

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz (FS 2)
Unterschrift Projektleiter (FS 2)

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes "Entwicklung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFCs) für den stationären Einsatz im Berg- und Tunnelbau" wurden die benötigten Brennstoffzellenkomponenten, wie katalysatorbeschichtete Membranen, Diffusionsschichten und Bipolarplatten, ausgelegt für Stacks mit ca. 20 bis 200 W elektrischer Leistung, entwickelt und gefertigt. Geeignete Dichtungen wurden in Kooperation mit einer Dichtungshersteller-Firma entwickelt. Aus den Einzelkomponenten wurden eine Anzahl Einzelzellen und Stacks zusammengesetzt und in Brennstoffzellenprüfständen verschiedenen Tests unterworfen.

Die Einzelzellen lieferten zufriedenstellende Leistungskennzahlen, sowohl im Betrieb mit Sauerstoff, als auch im Luftbetrieb. Voraussetzung für eine hinreichende Langzeitstabilität ist eine regelmäßige kurzzeitige Betriebsunterbrechung für den Stack. Membranen mit höherer Edelmetallbelegung an der Kathode als an der Anode erwiesen sich als leistungsfähiger als symmetrisch belegte oder solche mit höherer Belegung an der Anode. Ein zufriedenstellender kommerziell verfügbarer Ersatz für die selbstgefertigten Diffusionsschichten wurde bislang nicht gefunden. Abhängig von der Betriebstemperatur und der Sauerstoffversorgung gibt es jeweils eine optimale Methanolkonzentration im Feed, bei der die Zelle ihre größte elektrische Leistung erzeugen kann. Mit Ameisensäure als Brennstoff wurden im Vergleich mit Methanol um einige 10% bessere Leistungen erzielt, wobei die optimale Ameisensäurekonzentration ein Mehrfaches der optimalen Methanolkonzentration betrug. Der Betrieb mit Ameisensäure führte jedoch dem Augenschein nach zu Schädigungen an den Diffusionsschichten.

Die Entwicklung der Bipolarplatten führte über verschiedene Zwischenstufen von einer Kombination eines anodenseitigen Einfachmäanders mit kathodenseitigen Parallelkanälen schlussendlich zu einem Zweifachmäander auf der Anoden- und einem Sechsfachmäander auf der Kathodenseite. Als Material für die Bipolarplatten wurde und wird ein Graphit-Polymer-Compound verwendet.

Ein Sensor, der die Methanolkonzentration hinreichend genau und reproduzierbar in ein elektrisches Signal umsetzt, konnte bislang nicht entwickelt werden. Die betreffenden Untersuchungen sind jedoch noch nicht abgeschlossen, und sind ergebnisoffen.

Entsprechende Versuche haben gezeigt, dass mit einem vorgeschalteten P3-Filter auch an stark mit Salzstaub belasteten Standorten unter Tage eine spürbare Beeinträchtigung der Funktion eines DMFC-Systems langfristig vermieden werden kann.

Bezüglich des Aufbaus eines Standalone-DMFC-Systems wurde für die Ausübung der erforderlichen Steuer- und Regelfunktionen eine mikroprozessorgesteuerte Kontrollplatine entwickelt. Zur Zeit wird ein zweites Exemplar gefertigt, das im Vergleich zur ersten Version einen deutlich geringeren Eigenenergieverbrauch aufweist. Aus einer Reihe kommerziell verfügbarer Miniaturpumpen und Kleinkompressoren erwiesen sich nur wenige Modelle im Hinblick auf ihren spezifischen Energieverbrauch als geeignet für eine Verwendung in einem DMFC-System. Ein tragfähiges verfahrenstechnisches Konzept für die Behandlung der Stoffströme wurde erarbeitet.

Bei Verwendung der vorgesehenen Komponenten nimmt ab einer Zellenanzahl von 3 die pro Zelle erzeugte Leistung mit der Anzahl der Zellen deutlich ab. Bis zur eindeutigen Klärung der Ursache und der Erarbeitung einer Problemlösung werden die zu erstellenden Demonstrationssysteme folgerichtig aus mehreren 3-zelligen Einzelstacks bestehen. Ein erstes System dieser Art wird zur Zeit erstellt.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.