

Weitere Entwicklungspotenziale der Polymermembran- und Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Joachim Scholta, Ludwig Jörissen, Jürgen Garche
Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
Helmholtzstr. 8, 89081 Ulm
ludwig.joerissen@zsw-bw.de

Zusammenfassung

In jüngster Zeit wurden beträchtliche Fortschritte bei der Entwicklung von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEFC) erreicht. Ein wirtschaftlicher Einsatz von Brennstoffzellen wird möglich sein, wenn es gelingt, mit der Steigerung der Leistungsdichte, auch kostengünstige Herstellungsverfahren für die Zellkomponenten, Brennstoffe und Elektrodenmaterialien (Katalysatoren) zu entwickeln. Reformier für die Bereitstellung von H₂-reichen Brenngasen sowie die Erhöhung von CO Toleranz und Langzeitstabilität sind weitere Entwicklungsziele. Die Wasserstoffherzeugung mittels Reformier vor Ort macht eine sehr komplexe Systemtechnik erforderlich. Aus diesem Grunde wurde bereits frühzeitig versucht Methanol direkt in einer sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) umzusetzen. Aus den im Vergleich zur PEMFC geringeren Leistungsdichten und/oder Wirkungsgraden läßt sich der folgende weitere Forschungs- und Entwicklungsbedarf für die DMFC ableiten: Optimierung der Elektrokatalysatoren und der Elektrodenstruktur für die Methanoloxidation, Optimierung der Betriebsbedingungen, Verwendung neuartiger Membranmaterialien zur Temperaturerhöhung und Verminderung der Methanoldurchlässigkeit sowie der Entwicklung von methanolunempfindlichen Sauerstoffkatalysatoren.

Einführung

Brennstoffzellen sind Stromquellen der Zukunft, sie erzeugen direkt, ohne den Umweg über Wärme und mechanische Energie mit hohem Wirkungsgrad, geräusch- und emissionsarm elektrische Energie. Mit neuartigen Werkstoffen und weiter entwickelter Systemtechnik öffnet sich für diese Technologie ein Markt mit einem großen Einsatzspektrum: zur Versorgung netzunabhängiger Geräte, in der dezentralen Kraft-Wärme-Kopplung oder als Antriebssystem für Fahrzeuge. In jüngster Zeit wurden beträchtliche Fortschritte bei der Entwicklung von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) erreicht. Für Anwendungen in Kraftfahrzeugen und als portable Stromquellen sind aufgrund der Betriebstemperatur unter 100°C insbesondere die Membran-Brennstoffzellen geeignet. Ein wirtschaftlicher Einsatz von Brennstoffzellen wird möglich sein, wenn es gelingt, mit der Steigerung der Leistungsdichte, auch kostengünstige Herstellungsverfahren für die Zellkomponenten, Brennstoffe und Elektrodenmaterialien (Katalysatoren) zu entwickeln. Reformier für die Bereitstellung von H₂-reichen Brenngasen sowie die Erhöhung von CO-Toleranz und Langzeitstabilität sind weitere Entwicklungsziele. PEMFC benötigen jedoch zum Betrieb Wasserstoff. Andere Treibstoffe wie z.B. Erdgas oder Methanol müssen vorher chemisch in ein wasserstoffhaltiges Gasgemisch aufbereitet und von CO-Verunreinigungen

befreit werden, wodurch sich die spezifische Leistung (W/kg) und die Leistungsdichte (W/l) verringert. In Abbildung 1 sind drei verschiedene Konzepte zur Versorgung eines Brennstoffzellensystems dargestellt.

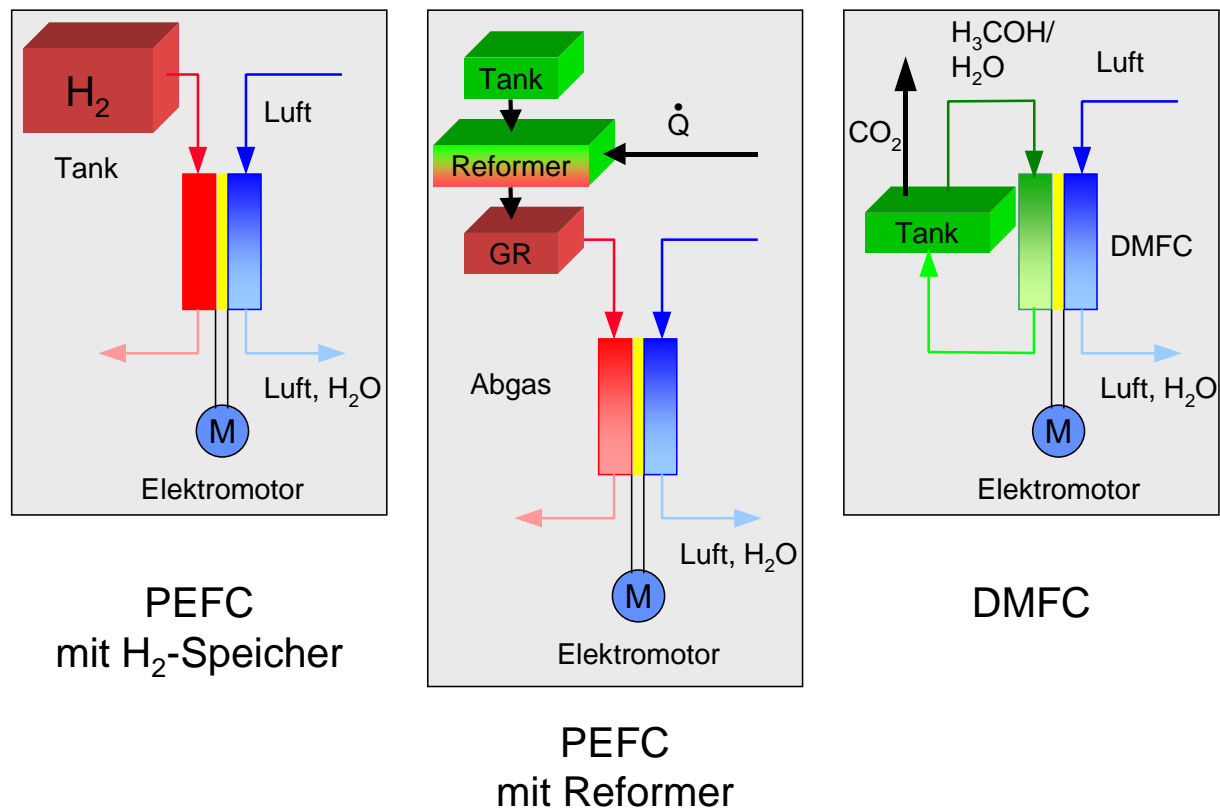


Abbildung 1: Konzepte zur Brennstoffversorgung eines Brennstoffzellensystems

Die Speicherung von Wasserstoff erfordert entweder den Umgang mit komprimierten oder tiefkalten, verflüssigten Gasen. Die Verwendung eines bei Raumtemperatur flüssigen Kraftstoffs, z.B. Methanol, bedeutet hier eine beträchtliche Systemvereinfachung. Die Wasserstoffherzeugung mittels Reformer vor Ort macht eine sehr komplexe Systemtechnik erforderlich. Aus diesem Grunde wurde bereits frühzeitig versucht Methanol direkt in einer sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) umzusetzen. Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der DMFC wurden von Hogarth und Hards [1], Wasmus und Küver [2] sowie McNicol et al. [3] zusammengefasst. Methanol erweist sich als vorteilhafter Brennstoff für die Anwendung in Fahrzeugen. Es ist unter Normalbedingungen flüssig, hat eine hohe Energiedichte (6,03 kWh/kg), ist biologisch abbaubar und aus verschiedenen, auch regenerativen Quellen leicht zugänglich (Erdgas, Kohle, Biomasse, CO₂ der Luft). Als Nachteile sind die Toxizität von Methanol und dessen unbegrenzte Mischbarkeit mit Wasser zu nennen. Die DMFC kann bereits heute im Watt-Bereich eingesetzt werden. Zukünftig sind folgende Anwendungsfelder möglich:

- Kleinstleistungsbereich (1 W-100 W).
Die DMFC könnte als Batterieersatz z.B. im Mobiltelefon oder Laptop dienen, wodurch eine längere Betriebsdauer zwischen zwei Ladezyklen und eine Erhöhung der Gesamtlebensdauer zu erwarten wäre.
- Kleiner bis mittlerer Leistungsbereich (0,1 kW bis 1 kW).
Als Einsatzfeld bietet sich die dezentrale Energieversorgung, z.B. in Gebieten ohne Strom und Erdgasversorgung als Ersatz von Dieselgeneratoren an.

- Fahrzeugantrieb (ca. 50 kW).
Die DMFC führt zu einer Reduktion des Ausstoßes an CO₂ und anderen Luftschadstoffen. Gegenüber einer mit Reformwasserstoff betriebenen PEFC ergibt sich eine beträchtliche Systemvereinfachung.

Anwendungen der PEMFC

Das Funktionsprinzip einer PEMFC wird z.B. in [4] behandelt. Den prinzipiellen Aufbau einer Brennstoffzelle zeigt Abbildung 2.

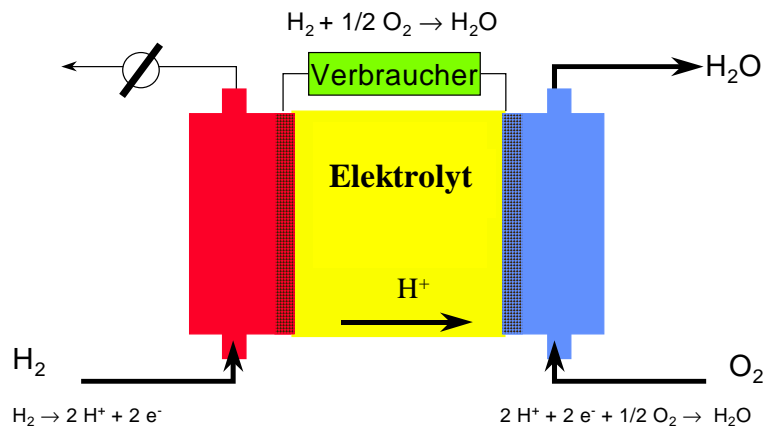


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle mit H⁺-leitendem Elektrolyten

Niedertemperatur-Brennstoffzellen für Anwendungen im kleinen Leistungsbereich

Die Anwendungen im kleinen Leistungsbereich betreffen die Energieversorgung portabler elektrischer Geräte, wie zum Beispiel Laptops. Hier sind die in Abbildung 3 dargestellten Konzepte entwickelt und untersucht worden [5].

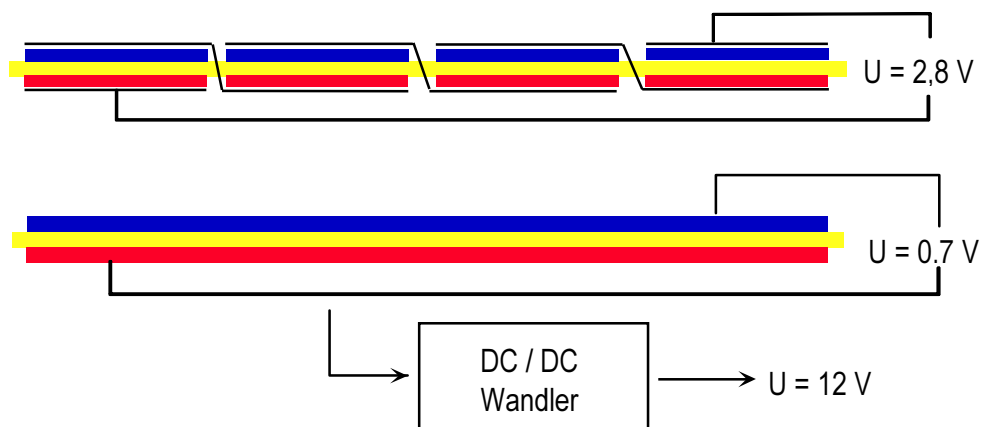


Abbildung 3: Konzepte für Brennstoffzellen im kleinen Leistungsbereich:

Bild oben: Streifenmembran-Brennstoffzelle

Bild unten: Einzelzelle mit DC-Wandler

Das erste Konzept ist die Streifenmembran-Brennstoffzelle. Jeweils mehrere Brennstoffzellen sind in einer Ebene angeordnet entgegen der sonst üblichen Stapelbauweise. Durch die Reihenschaltung der Zellen ist eine hohe Spannung bei flacher Bauweise zu erreichen. In

Kombination mit einem flachen Metallhydridspeicher konnte so die Akkuversorgung eines handelsüblichen Laptops ersetzt werden.

Das zweite Konzept ist die Einzelzelle mit DC-Wandler. Dieser am Fraunhofer ISE entwickelte Wandler ist in der Lage bei einem Wirkungsgrad von bis zu 90 % die Betriebsspannung der Einzelzelle von etwa 0,7 V auf 12 V zu transformieren. Dieses Konzept läßt noch flacheres Design zu, wie es bei der Gehäuseintegration, z. B. hinter Flachbildschirmen gefordert wird.

Niedertemperatur-Brennstoffzellen für den Einsatz in Kraftfahrzeugen

Neben den Anwendung von Membran-Brennstoffzellen (PEFC) in Elektronik und stationären Systemen spielt vor allem in der heutigen Entwicklung der PEFC der Einsatz in Kraftfahrzeugen als neuer Antrieb in Verbindung mit einem Elektromotor eine entscheidende Rolle. Grund hierfür sind die großen Anstrengungen der Automobilindustrie bei der Effizienz- und Emissionsverbesserung von Fahrzeugen. Für den Einsatz von Brennstoffzellen im mobilen Bereich muß die zum Fahrbetrieb erforderliche Energie an Bord mitgeführt werden, z.B. in Form von Wasserstoff, der flüssig oder in Druckgasspeichern gespeichert wird. Beim Einsatz von reinem Wasserstoff als Energieträger kann dieser der Brennstoffzelle direkt zugeführt werden. Dagegen muß beim Einsatz von kohlenstoffhaltigen Kraftstoffen (z.B. Methanol, Benzin) der Wasserstoff zuerst aus den Kohlenstoffverbindungen und Wasser gewonnen werden, um dann in Form eines wasserstoffreichen Brenngases der Brennstoffzelle zugeführt werden zu können. Die verschiedenen Möglichkeiten der Gasversorgung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

Diese Brenngasaufbereitung kann mit verschiedenen Verfahren der Reformierung und der Gasreinigung erfolgen [6]. Für Elektroantriebe mit Brennstoffzellen ist aus heutiger Sicht bezüglich Fragen der Infrastruktur, Speicherbarkeit und Handhabbarkeit kurz- und mittelfristig der Einsatz von Methanol, Ethanol oder Benzin beziehungsweise Diesel als Energieträger dem von Wasserstoff vorzuziehen. Andererseits weist die Speicherung von (Druck-)Wasserstoff im Fahrzeug gegenüber der Speicherung von Kohlenwasserstoffen und "on board"-Reformierung einen deutlichen Wirkungsgradvorteil auf [7].

Der spezifische Edelmetallbedarf von Brennstoffzellen (PEFC) liegt heute bei etwa 1,5 g pro kW. Für einen 75 kW_{el,Brutto} Brennstoffzellenantrieb würde das einen Edelmetallbedarf von 112 g bedeuten, ohne Berücksichtigung des Katalytkonverters und der möglichen Gastrennmembran. Der Edelmetallbedarf für einen vergleichbaren konventionellen Verbrennungsmotor-Antrieb liegt bei 2 - 4 g für den Abgaskatalysator eines Pkw.

So kann heute schon festgestellt werden, daß auf der Basis der Literaturdaten und unter Hinzunahme von verschiedenen Annahmen, wie z.B. den Zieldaten des amerikanischen PNGV-Programms (*Partnership for a New Generation of Vehicles*), der spezifische Edelmetallbedarf von Brennstoffzellen (PEFC) für mobile Anwendungen um den Faktor 10 gesenkt werden muß. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen Platinbelegungen unter 0,1 mg/cm² und Zelle realisiert werden.

Einen Beitrag dazu könnte ein vom Land Nordrhein-Westfalen gefördertes Verbundprojekt „**NaKaB: Nanomaterialien als Katalysatoren in PEFC-Brennstoffzellen**“ unter Federführung der *Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungsinstitutionen e.V. (AGEF)* leisten.

Ziel des Projektes ist es, neue Katalysatoren auf der Basis von nanodispersierten Partikel zu entwickeln und ein Verfahren zur Optimierung der Katalysatorstruktur über eine gezielte elektrochemische bzw. chemische Abscheidung des Katalysators aus einer Polymerelektrolyt-Lösung an den Phasengrenzen zwischen Elektrolyt und elektronisch leitender Phase zu erstellen.

Durch die gezielte chemische oder elektrochemische Abscheidung des Katalysators [8, 9] an der Dreiphasenzone (Abbildung 4) kann der Anteil des aktiven Katalysatormaterials erhöht und die erforderliche Katalysatormenge reduziert werden.

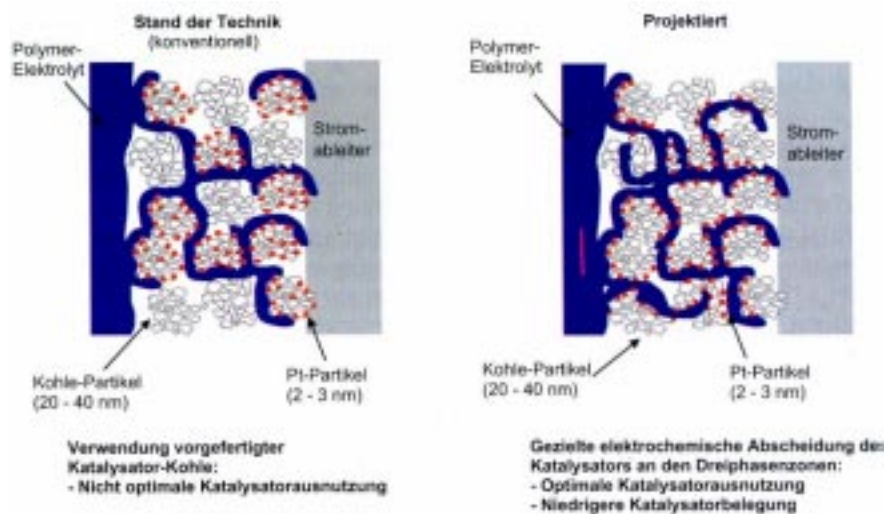


Abbildung 4: Vergleich zwischen konventioneller und projektierte Katalysatorschicht-Herstellung

Weltweit werden große Anstrengungen bei der Systemintegration unternommen. Die wichtigsten Probleme dabei sind das Zusammenspiel von Brenngaserzeugungssystem und Brennstoffzelle, Reduzierung von Masse und Volumen des Brenngaserzeugungssystems und Zusammenwirken des Gesamtsystems einschließlich der Kühlung und der Wasserversorgung. Daneben sind noch die Optimierung von Dynamik und Energiemanagement des Gesamtsystems sowie die Entwicklung von Kaltstarteinrichtungen wichtige Arbeitsfelder.

Bereitstellung und Aufbereitung von Brenngas

Bereitstellung von Brenngas - Erdgasreformierung

Die heutigen Anwendungen von Membran-Brennstoffzellen zur stationären Strom- und Wärmeerzeugung oder zum Antrieb eines Elektrofahrzeugs erfordern aus Kostengründen die Erzeugung des Brenngases Wasserstoffs vor Ort aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern wie Erdgas, Flüssiggas, Benzin oder Methanol. Für die Erdgasaufbereitung sind derzeit hauptsächlich die Verfahren der Dampfreformierung und der Autothermen Reformierung von Interesse [10]. Vorteil des ersten Verfahrens ist der hohe Wasserstoffgehalt von ca. 75 % im auskondensierten Produktgas. Wegen der Beheizung des Reaktors von außen durch einen Brenner sind allerdings sehr schnelle Lastwechseländerungen des Reformers nur bedingt möglich.

Im Autothermen Reformierungsverfahren wird zusätzlich Luft unterstöchiometrisch den Edukten Methan und Wasserdampf beigegeben. Durch Oxidation wird unmittelbar Reaktionswärme an die gleichzeitig stattfindende endotherme Reformierung abgegeben, so dass eine äußere Beheizung entfällt. Prinzipiell sind so sehr dynamische Lastwechsel möglich. Nachteilig ist hier der mit 30-40 Vol% relativ niedrige Wasserstoffgehalt des Produktgases, Stickstoff ist mit 40-50 Vol% enthalten. Eine Anwendung der autothermen

Reformierung wird daher eine Weiterentwicklung der PEMFC hinsichtlich ihrer Leistung bei hohen Inertgasgehalten erfordern.

Zellintegrierte CO-Feinreinigung

In realen PEMFC-Systemen wird Wasserstoff mittels Reformierung von Methanol, Erdgas oder Benzin/Diesel hergestellt. Bei diesen Prozessen entsteht gleichzeitig Kohlenmonoxid (CO), das über einen mehrstufigen Prozeß aus dem Gas entfernt wird. Einer PEMFC herkömmlicher Bauweise können bis zu 100 ppm CO zugemutet werden, sofern dem Anodengas zusätzlich Sauerstoff beigemischt wird [11]. CO wird hierbei katalytisch am Pt-Katalysator der EME verbrannt.

Platinhaltige Katalysatoren erreichen ihren optimalen Arbeitspunkt für die Oxidation von CO in der Gasphase jedoch erst bei einer Temperatur erheblich oberhalb von 150 °C [12]. Es ist bekannt, daß metalloxidgetragene Goldkatalysatoren höhere Aktivität bei niedrigeren Temperaturen besitzen [13]. Ferner bleibt bei niedrigen Temperaturen die Selektivität bezüglich der CO-Oxidation relativ hoch.

Aus diesem Grund wurden am ZSW metalloxidgetragene Goldkatalysatoren verschiedenen Fällungsverfahren hergestellt [14] und hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität für die selektive CO-Oxidation bei Temperaturen unterhalb von 100 °C [15-16] untersucht. Man findet hohe Aktivität und Selektivität bei Trägermaterialien, die eine hohe Sauerstoffmobilität aufweisen (z.B. TiO_2) oder die leicht oxidier- und reduzierbar sind (z.B. Eisenoxide). Von besonderer Bedeutung ist die Erzeugung von stabilisierten Goldclustern mit einer Partikelgröße unterhalb von 5 nm. Die Trägerpartikel sollten jedoch von ausreichender Größe und Porosität sein, um eine Vergrößerung der Goldpartikel sicher verhindern zu können. Die Langzeitbeständigkeit der Katalysatoren wird durch die Stabilität der Trägermaterialien im Reformatstrom beeinflusst. Schnelle Desaktivierung ist bei Trägermaterialien zu beobachten, die stabile Carbonate bilden (z.B. MgO , MnO_x).

Die hohe Aktivität der Au/MeO_x -Katalysatoren bei niedriger Temperatur ermöglicht die Unterbringung einer zusätzlichen Katalysatorschicht in der Gasverteilschicht der PEMFC. In dieser Schicht wird CO chemisch selektiv oxidiert. Der Katalysator wird in eine poröse, elektrisch leitfähige Struktur ähnlich der Gasdiffusionslage eingebettet.

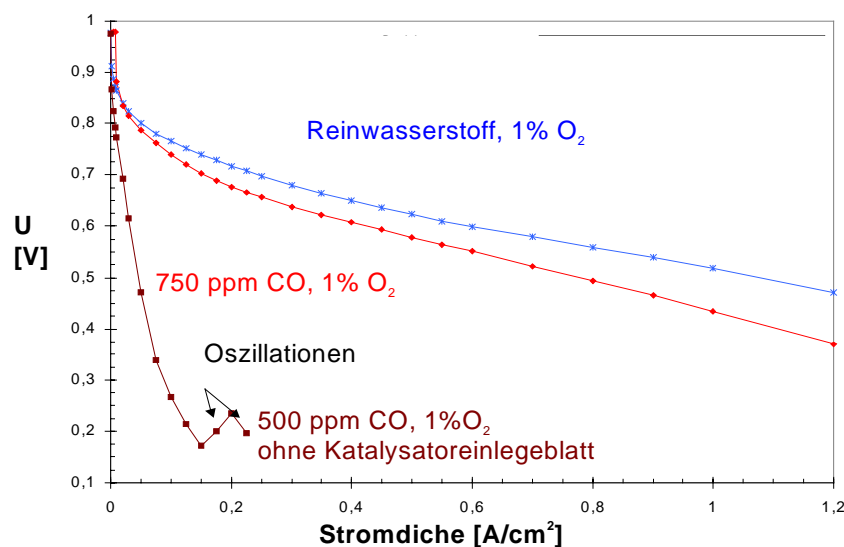


Abbildung 5: Einfluß des Katalysatoreinlegeblatts auf die CO-Empfindlichkeit der PEMFC

Abbildung 5 zeigt den Einfluß eines solchen „Katalysatoreinlegeblatts“ auf die CO-Toleranz einer 25 cm² PEFC. Man erkennt, daß die Leistung einer Zelle ohne Katalysatoreinlegeblatt bei Zugabe von 500 ppm CO zum Wasserstoff selbst bei Dosierung von 1 % Sauerstoff rasch einbricht. Ab einer Stromdichte von 100 mA/cm² beginnt die Zellspannung zu oszillieren. Die Kennlinie einer Zelle mit Katalysatoreinlegeblatt verläuft bei Zugabe von 1% Sauerstoff und 750 ppm CO bis zu Stromdichten von 1 A/cm² nur geringfügig unterhalb (< 100 mV) einer mit Reinwasserstoff betriebenen Zelle. Das Katalysatoreinlegeblatt beinhaltet jedoch die Gefahr einer zusätzlichen Stofftransporthemmung bei Verwendung von Reformergasen mit niedrigem Wasserstoffgehalt. Alternativ dazu kann der entwickelte Au/MeO_x-Katalysator auch separat in einem Feinreinigungsreaktor untergebracht werden. Diese Anwendung wird derzeit an einer 5 kW-PEMFC-BHKW-Anlage des ZSW erprobt [17].

Grundlagen der DMFC

Die DMFC wandelt Methanol an der Anode der Brennstoffzelle direkt in Protonen und CO₂ um. Infolge der CO₂-Bildung an der Anode werden saure Elektrolyten bevorzugt.

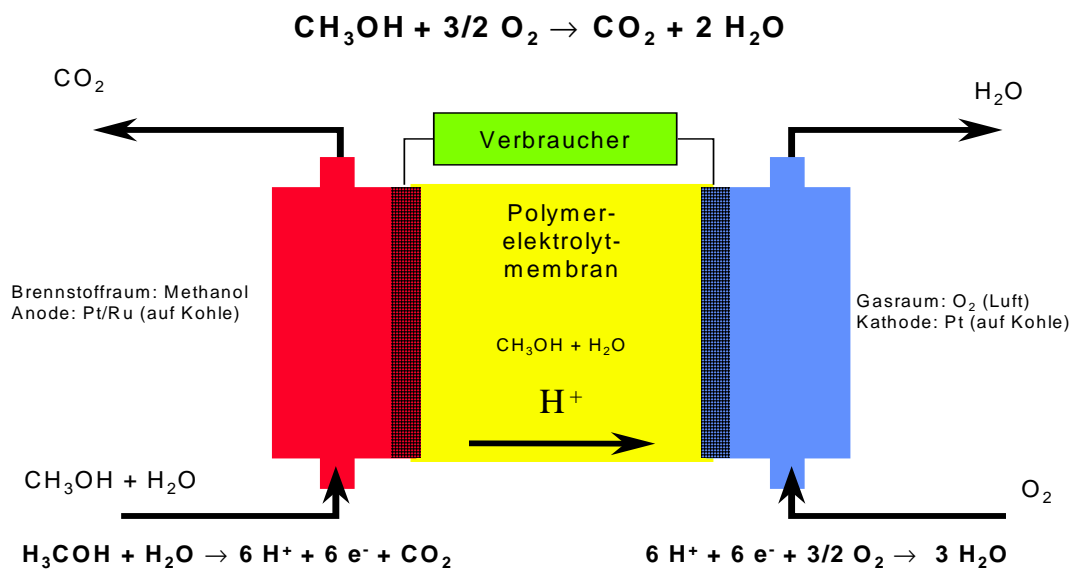


Abbildung 6: Arbeitsweise einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

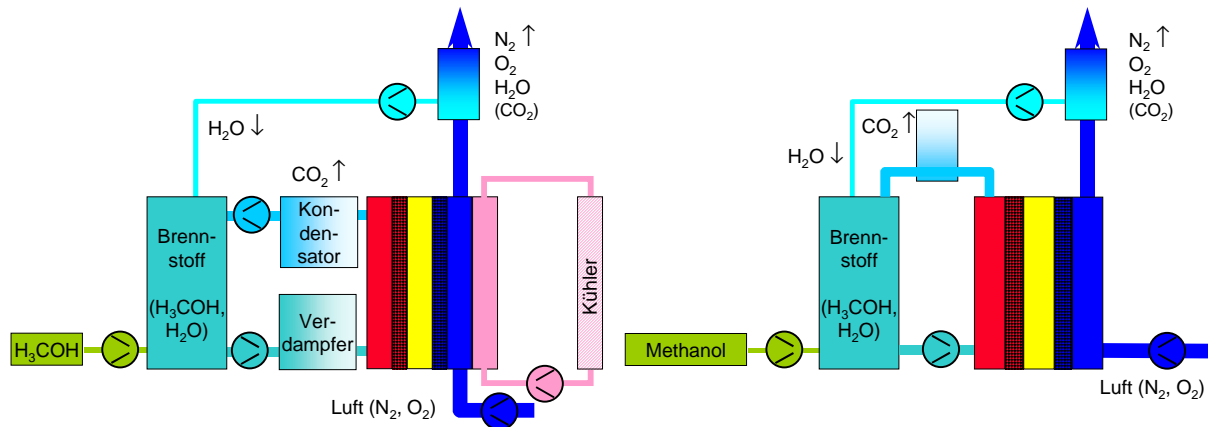
An den Elektroden laufen folgende elektrochemischen Bruttoreaktionen ab:

Anode:	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$U^0 = 0,043 \text{ V}$
Kathode:	$1,5 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$\longrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$	$U^0 = 1,229 \text{ V}$
Zelle:	$\text{CH}_3\text{OH} + 1,5 \text{O}_2$	$\longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$U^0 = 1,186 \text{ V}$

Weitergehend sind die Reaktionsschritte z.B. in [18] abgehandelt. Als Zwischenprodukt der Methanoloxidation erfolgt die Bildung eines CO-Adsorbats (Pt-CO_{ads.}). Die Zwischenprodukte der Methanoloxidation sind an Platin, einem ansonsten stabilen und universellen Elektrokatalysator so fest gebunden, daß sie erst ab stark positiven Potentialen (oberhalb 450-500 mV vs. RHE) oxidiert werden. Es bildet sich also eine dichte CO-Belegung der Katalysatoroberfläche aus, wodurch die Bildung von Pt-OH_{ads.} zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion wird.

Die elektrochemische Oxidation von Methanol kann beschleunigt werden, indem Platin-Legierungskatalysatoren eingesetzt werden. Das Legierungselement kann entweder über elektronische Effekte die Bindungsstärke der $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$ Oberflächenverbindung schwächen oder die Bildung sauerstoffhaltige Adsorbate fördern.

Die Brennstoffversorgung der DMFC kann sowohl aus der Dampfphase (Abbildung 7 a) als auch aus flüssiger Phase (Abbildung 7 b) erfolgen.



a) Dampfförmiger Treibstoff

b) Flüssiger Treibstoff

Abbildung 7. Bauformen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Man erkennt die beträchtliche Vereinfachung des Gesamtsystems, wenn die Brennstoffversorgung der DMFC aus der flüssigen Phase erfolgt.

Forschungs- und Entwicklungsbedarf für die DMFC

Beim praktischen Betrieb einer DMFC unter anderem folgende Schwierigkeiten auf:

- Potentialverluste an der Anode aufgrund geringer Katalysatoraktivität
- Wirkungsgradeinbußen infolge von Methanoldurchtritt durch die Elektromembran
- Potentialverluste an der Kathode aufgrund einer Mischpotentialbildung

Für eine Anwendung der DMFC, z.B. in einem Fahrzeug, muß vor allem ihr Wirkungsgrad mit dem eines aus Methanolreformer und Wasserstoff-Brennstoffzelle bestehenden Systems vergleichbar sein.

Unterstellt man für den Reformer einen Wirkungsgrad von 60 % bis 80 % und einen Wirkungsgrad für eine wasserstoffbetriebene Brennstoffzelle von 50 % so kann für das reformatbetriebene Brennstoffzellensystem ein Wirkungsgrad im Bereich von 30 % bis 40 % unterstellt werden.

Die theoretische Zellspannung einer DMFC entspricht 1,19 V. Unterstellt man 10 % Verluste infolge der Diffusion von Methanol durch die Elektromembran, so muß die Zellspannung im Arbeitspunkt für einen Wirkungsgrad größer als 30 % mindestens 400 mV betragen.

Fordert man ferner eine Leistungsdichte des DMFC-Systems von 250 mW/cm^2 , so muß bei einer Zellspannung von 400 mV eine Stromdichte von 625 mA/cm^2 erreicht werden. Für die praktische Anwendung der DMFC ist jedoch ein Arbeitspunkt von 500 mA/cm^2 bei einer mittleren Einzelzellspannung 500 mV zu bevorzugen.

Erlaubt man den Einsatz hoher Edelmetallmengen vor allem auf der Kathode so kann der oben genannte Zielpunkt erreicht werden (Abbildung 8).

Neben der Effizienz und einer Verbesserung der elektrischen Parameter, sollte auch der Edelmetallbedarf der DMFC den eines reformatbetriebenen Systems nicht übersteigen, demzufolge sind Katalysatorbeladungen $< 1 \text{ mg/cm}^2$ anzustreben. In Abbildung 9 sind typische Kennlinien von DMFCs mit niedriger Katalysatorbeladung dargestellt.

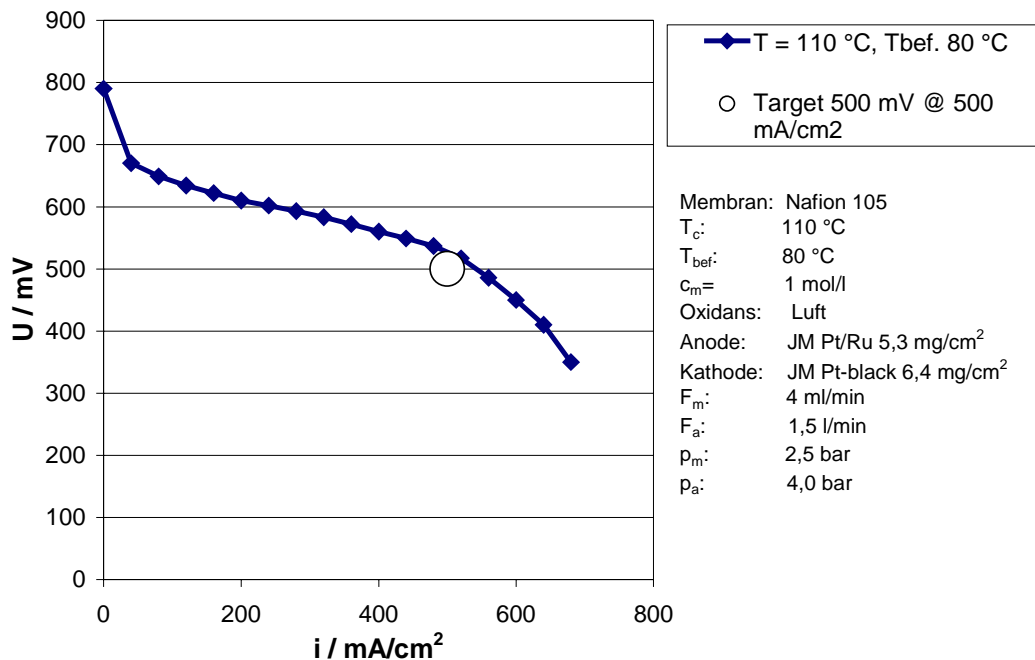


Abbildung 8: Kennlinie einer DMFC mit hoher Katalysatorbeladung.

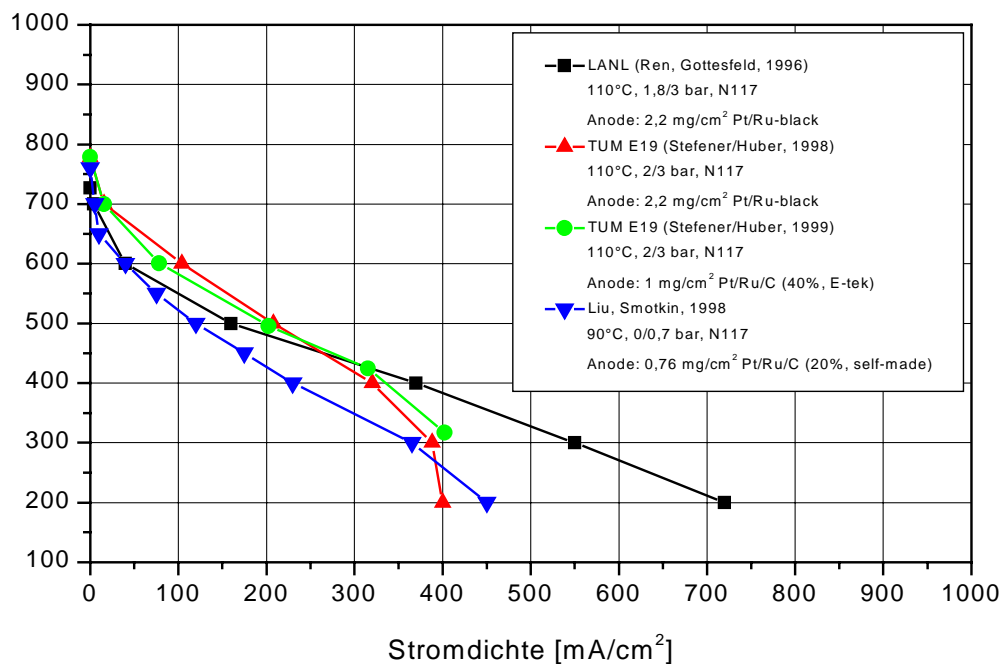


Abbildung 9: Kennlinien von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen mit niedrigem Katalysatorgehalt

Aus den oben geschilderten Anforderungen läßt sich der folgende weiter Forschungs- und Entwicklungsbedarf für die DMFC ableiten.

- Optimierung der Elektrokatalysatoren für die Methaoloxidation
- Optimierung der Betriebsbedingungen
 - Temperatur, Druck, Brennstoff- und Luftfluß
- Verbesserung der Elektrodenstruktur
 - Material, Porosität, Katalysatorbelegung
- Verwendung neuartiger Membranmaterialien
 - Z.B. PEEK, PBI, protonenleitende Keramiken
- Entwicklung von methanolunempfindlichen Sauerstoffkatalysatoren
 - z.B. Chevrelphasen

Stellvertretend für diese Bereiche wird im folgenden auf die Breiche "Betriebsbedingungen" und "Elektrolyte" näher eingegangen.

Betriebsbedingungen

Die Leistung einer DMFC kann durch Erhöhung der Betriebstemperatur infolge der Aktivierung der Anodenreaktion beträchtlich gesteigert werden. Man findet erwartungsgemäß eine exponentielle Abhängigkeit (Abbildung 10). Der stärkste Temperatureinfluß wird infolge der begrenzten Anodenkinetik bei einer Zellspannung von 500 mV beobachtet. Bei einer Zellspannung von 400 mV bzw. am Punkt maximaler Leistung ist der Temperatureinfluß geringer.

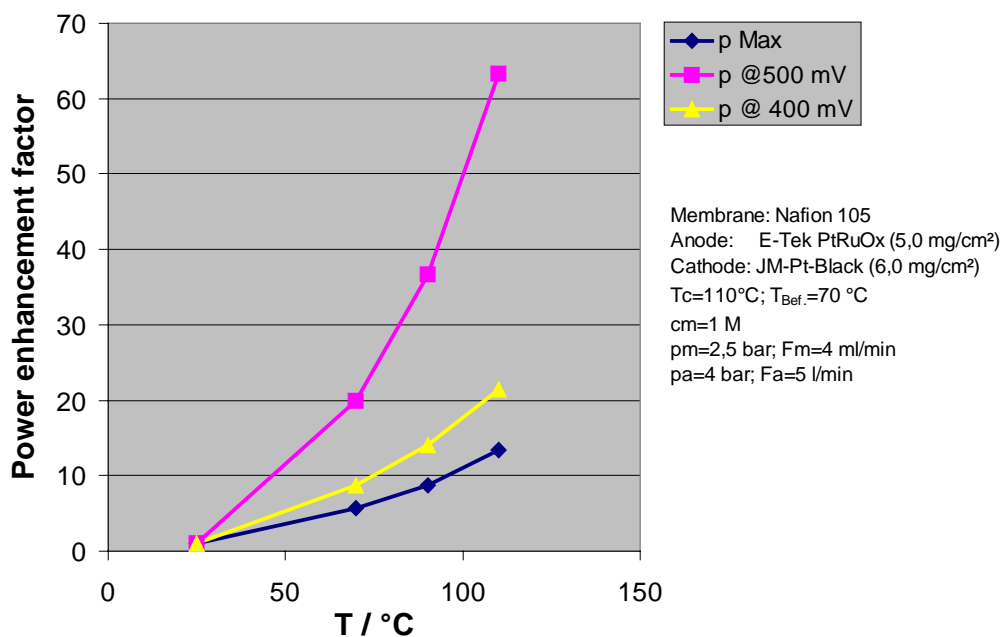


Abbildung 10: Leistungssteigerung einer DMFC in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit der Leistungsdichte einer DMFC mit reduzierter Katalysatorbelegung von den Parametern Luftfluß und -druck am Zellausgang. Man erkennt die starke Zunahme der Leistungsdichte mit zunehmendem Luftfluß. Die Kathode der DMFC wird von durch die Nafionmembran tretendem Wasser und Methanol regelrecht geflutet. Durch den hohen Luftfluß werden Wasser und Methanol verstärkt ausgetragen und somit geflutete Bereiche der Elektrode wieder zugänglich gemacht.

Die Erhöhung des Kathodendrucks führt ebenfalls zu einer Steigerung der Zelleistung vor allem bei hohen Luftflüssen.

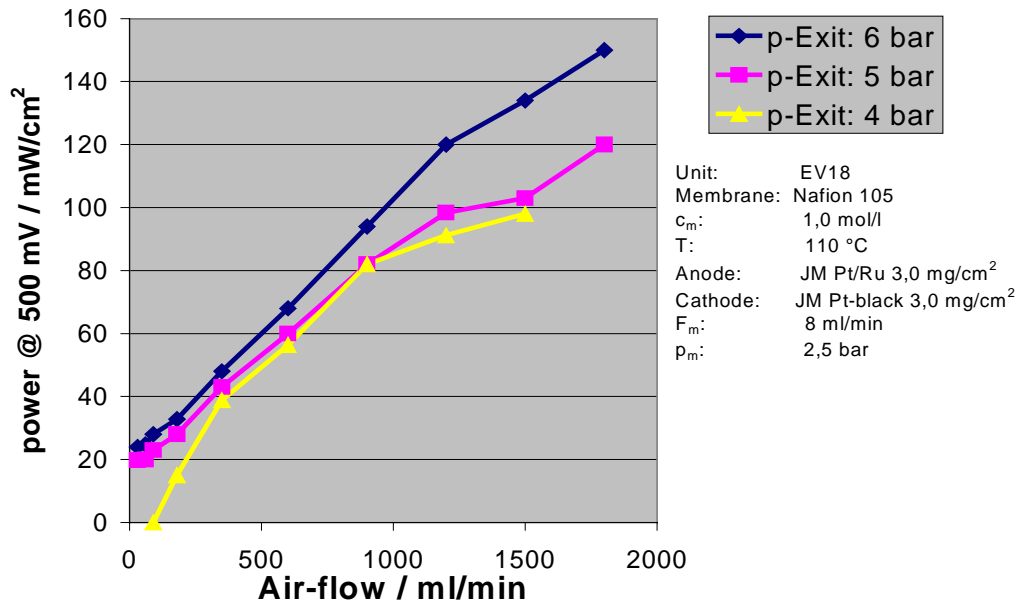


Abbildung 11: Abhängigkeit der Leistungsdichte einer DMFC bei einer Zellspannung von 500 mV von Luftfluß und Druck

Methanol diffundiert infolge seiner großen Ähnlichkeit zu Wasser nahezu ungehindert durch die Elektrolytmembran. Ferner kann Methanol zur Solvatisierung der Protonen in der Elektrolytmembran dienen, wodurch es von den Protonen zur Kathode geschleppt werden kann.

In Abbildung 12 ist der Einfluß der Methanolkonzentration auf die Kennlinie der DMFC dargestellt.

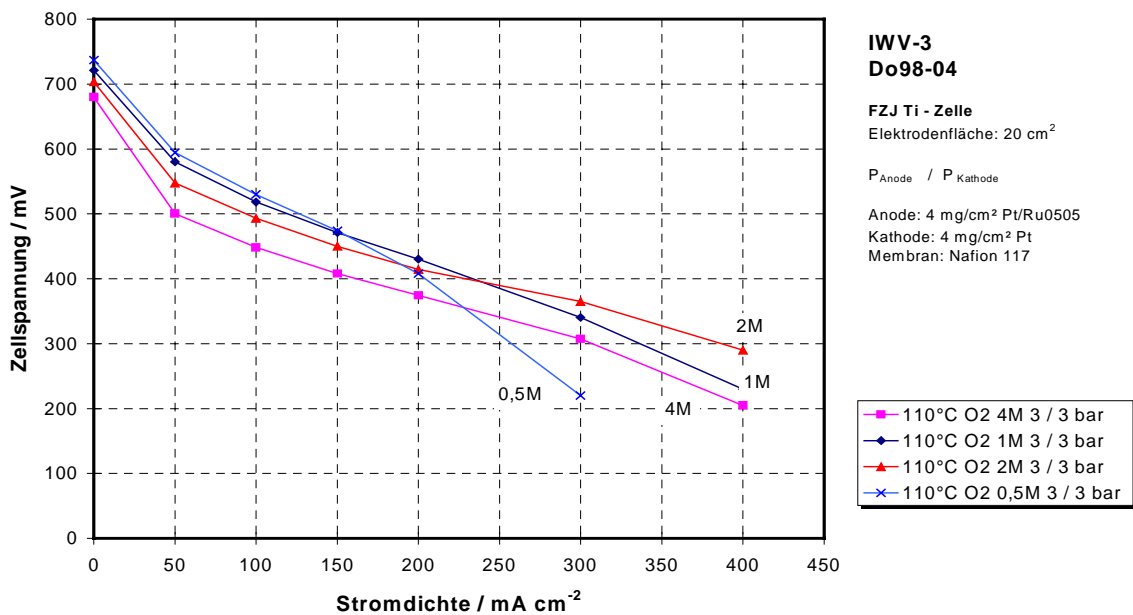


Abbildung 12: Einfluß der Methanolkonzentration auf die Kennlinie der DMFC

Man erkennt, daß bei kleineren Stromdichten als 100 mA/cm^2 die Zellspannung als Folge des Methanoldurchtritts durch die Membran mit zunehmender Methanolkonzentration abnimmt. Bei Stromdichten oberhalb von 300 mA/cm^2 beobachtet man bei einer Methanolkonzentration von $0,5 \text{ mol/l}$ bereits den Einfluß einer Verarmung des Brennstoffs. Die Zellspannung steigt bei diesen Stromdichten bis zu einer Konzentration von 2 mol/l . Die Kennlinie bei einer Methanolkonzentration von 4 mol/l verläuft bei allen Konzentrationen bei der geringsten Zellspannung.

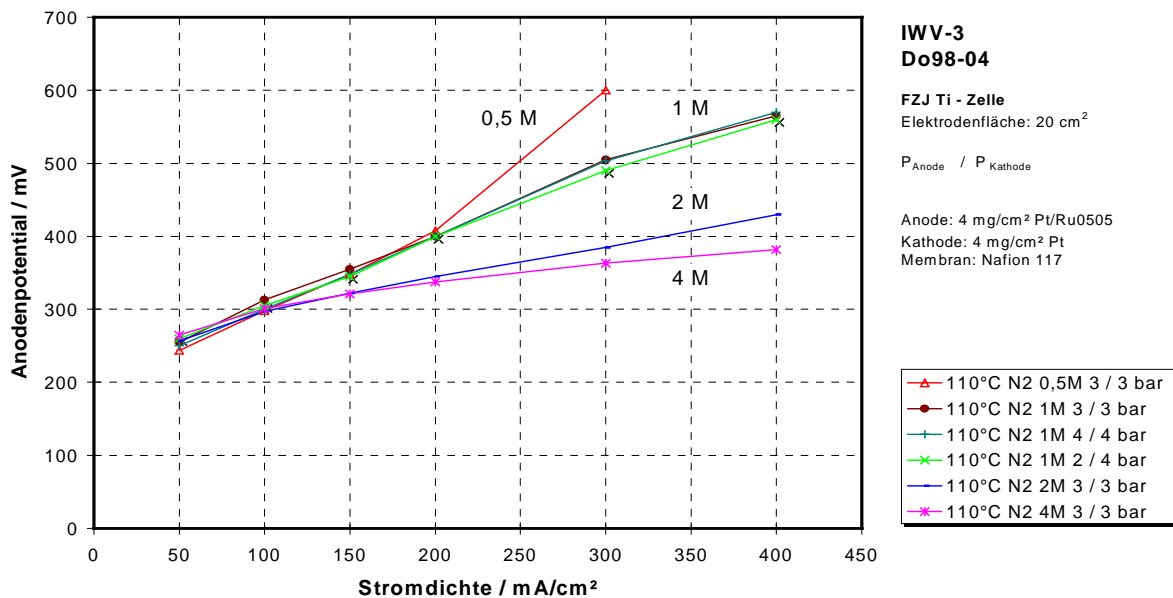


Abbildung 13: Einfluß der Methanolkonzentration auf das Potential der Anode

Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit des Anodenpotentials von Stromdichte und Methanolkonzentration. Erwartungsgemäß sinkt das Anodenpotential mit steigender Methanolkonzentration. In Abbildung 14 ist der Methanoldurchtritt in Abhängigkeit der Stromdichte und der Methanolkonzentration dargestellt.

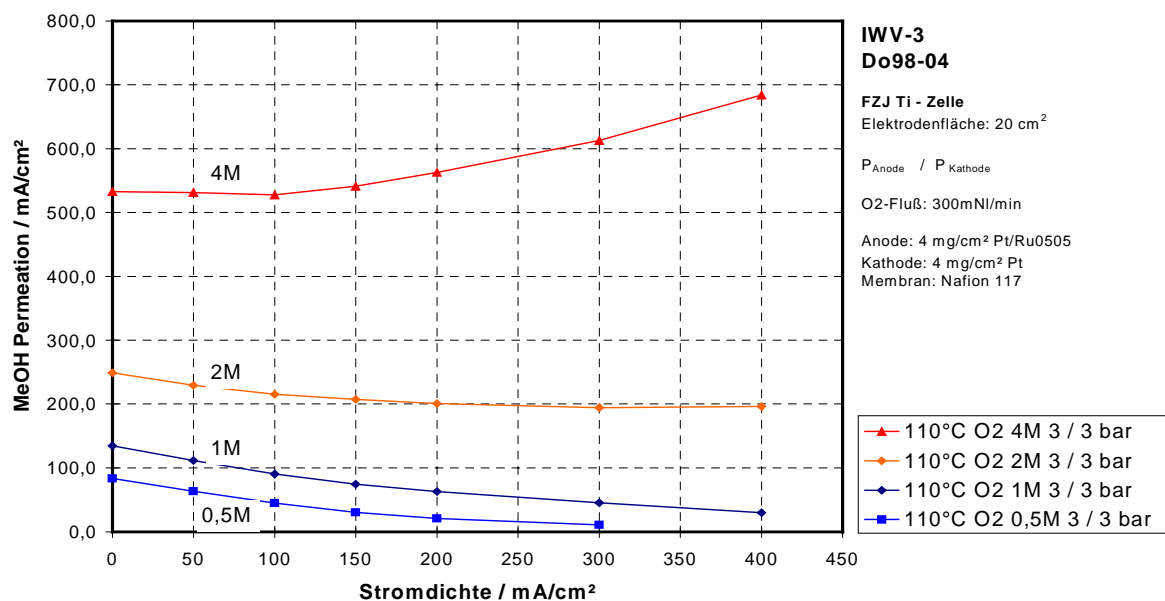
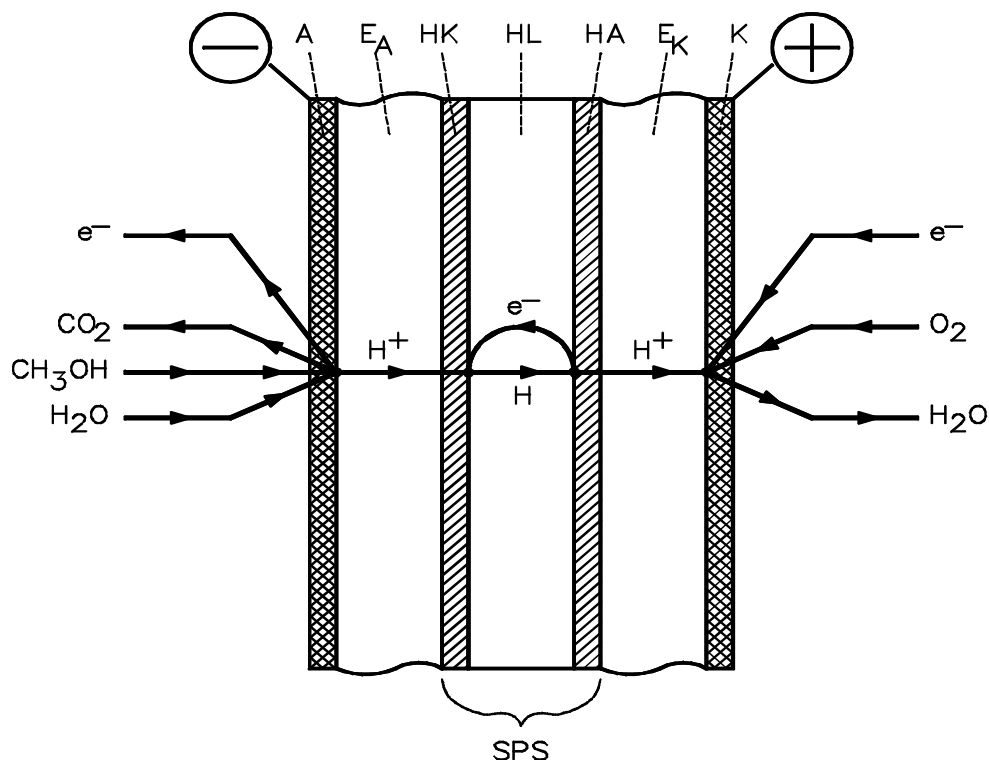


Abbildung 14: Methanoldurchtritt durch die Elektrolytmembran

Man erkennt, daß bei Konzentrationen von 0,5 mol/l bis 2 mol/l der Methanoldurchtritt mit zunehmender Stromdichte sinkt. Die zunehmende Stromdichte führt zu einer Verminderung des Methanolangebots an der Grenzfläche zur Elektrolytmembran, wodurch eine verminderter Methanoldurchtritt erreicht wird. Bei einer Methanolkonzentration von 4 mol/l wird das Methanolangebot an der Grenzfläche nicht weit genug abgesenkt. Mit zunehmender Stromstärke wird somit zusätzliches Methanol durch den Elektrolyten zur Kathode geschleppt, was eine zusätzliche Absenkung der Zellspannung bewirkt.

Elektrolyt

Der Methanoldurchtritt kann durch eine geeignete Wahl des Elektrolyten oder durch den Einbau methanolundurchlässiger Schichten in die Elektrolytmembran minimiert werden. In Abbildung 15 ist das Konzept einer DMFC mit innenliegender Methanol-Sperrschicht dargestellt.



- | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| A: Anode | E _A : Elektrolyt (anod.) | HK: Hilfskathode |
| HL: Wasserstoffleiter | HA: Hilfsanode | E _K : Elektrolyt (kathod.) |
| K: Kathode | SPS: Sperrschicht | |

Abbildung 15: Konzepte einer DMFC mit innenliegender Methanol-Sperrschicht

Polyarylmembranen haben sich als vielversprechend bezüglich der Senkung der Methanolpermeation erwiesen. Abbildung 16 zeigt den Vergleich zwischen einer MEA, die mit der Polyarylmembran (ICVT-E504) hergestellt wurde und einer mit Nafion 105 hergestellten MEA. Man erkennt, daß bei ähnlicher U/I-Kennlinie der Methanoldurchtritt durch die ICVT-504 Membran bei niedrigen Stromdichten etwa Hälfte des bei Nafion 105 beobachteten Wertes beträgt. Bei hohen Stromdichten gleichen sich die Werte für den Methanolduchtritt infolge des Verzehrs in der Elektrode wieder an.

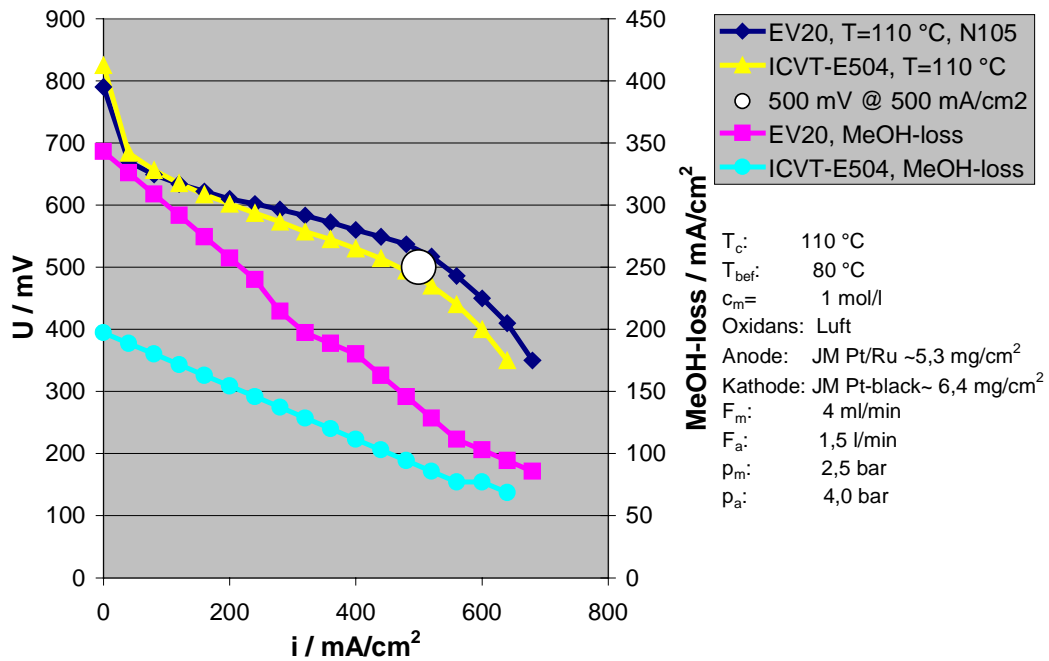


Abbildung 16: U/I-Kennlinien und Methanolverluste von MEAs mit unterschiedlichen Elektrolyten

Ausblick

Die beschriebenen derzeitigen sowie künftigen Forschungsaktivitäten werden in Verbindung mit den sich durch Massenfertigung ergebenden Kostenreduktionspotentialen eine Ausweitung von PEMFC- und DMFC-Anlagen auf viele Bereiche des täglichen Lebens erlauben. Stellvertretend hierfür seien die Bereiche der unabhängigen Stromversorgung, der kombinierten Strom- und Wärmeerzeugung im Haushalt sowie für Fahrzeuganwendungen genannt.

Literatur

- [1] M.P. Hogarth, G.A. Hards, „Direct Methanol Fuel Cells, technological Advances and Further Requirements“, *Platinum Metals Rev.*, **40**, (1996) 150
- [2] S. Wasmus, A. Küver, „methanol Oxidation and Direct Methanol Fuel cells: A Selective Review“, *J. Electroanal. Chem.*, **461**, (1999), 14
- [3] B.D. McNicol, D.A.J. Rand, K.R. Williams, „Direct Methanol-Air Fuel Cells for Road Transportation“, *J. Power Sources*, **83**, (1999), 15
- [4] Brennstoffzellen – Strom aus Wasserstoff und Sauerstoff –, *Strom Basiswissen*, Informationszentrale der Elektrizitätswirtschaft, Frankfurt, ISSN 0946-0381
- [5] A.Heinzel, M. Zedda, A. Heitzler, T. Meyer, H. Schmidt: „Compact Fuel Cell Power Source for Laptops and Similar Electronic Devices“, *Proc. Int. Conf. Portable Fuel Cells*, Luzern (1999), S. 55-59
- [6] R. Menzer, B. Höhle: „Verfahrensanalyse von Brennstoffzellensystemen zur Stromerzeugung für Elektroantriebe in Fahrzeugen bei Nutzung unterschiedlicher Kraftstoffe“, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-3666, Juni 1999
- [7] B. Höhle, J. Nitsch, U. Wagner: „Ganzheitliche Systemuntersuchung zur Energiewandlung durch Brennstoffzellen“, *Brennstoffzellen-Studie*, Vorhaben 686, Heft 657, Abschlußbericht, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., Frankfurt am Main, 1998
- [8] E.J. Taylor, E.B. Anderson, N.R. Vilambi: „Preparation of High-Platinum-Utilization Gas Diffusion Electrodes for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells“, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) L45
- [9] M.W. Verbrugge: „Selective Electrodeposition of Catalyst within Membrane-Electrode Structures“, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 46
- [10] A. Heinzel, C. Palm, B. Vogel: Reformierung von Kohlenwasserstoffen, Forschungsverbund Sonnenenergie, „Themen 1999/2000“, 54-58
- [11] S. Gottesfeld, J. Pafford, „A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures“, *J. Electrochem Soc.* 135 (1988) 2651
- [12] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm: „Preferential Oxidation of CO over Pt/-Al₂O₃ and Au/-Fe₂O₃: Reactor Design Calculations and Experimental Results“, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 1 (1998) 36
- [13] M. Haruta, „Size- and Support-Dependency in the Catalysis of Gold“, *Catal. Today* 36 (1997) 153
- [14] V. Plzak, „Au/Fe₂O₃-Katalysatormaterialien, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung“, *Patentanmeldung DE:198 36 585.3-41* (1998)
- [15] V. Plzak, B. Rohland, „Zusammenhang zwischen Aktivität und Stabilität von Katalysatoren zur selektiven Niedertemperatur –CO-Oxidation in Reformergasen“, *Posterpräsentation „XXXI Jahrestreffen Deutscher Katalytiker“*, Leipzig (1998)
- [16] V. Plzak, B. Rohland, L. Jörissen: „Preparation and Screening of Au/MeO_x Catalysts for the Preferential Oxidation of CO in H₂-containing Gases“, *Posterbeitrag „50th ISE Meeting“*, Pavia (1999)
- [17] B. Rohland, J. Scholta, L. Jörissen, J. Garche, *Erdgasbetriebene PEMFC-Hausenergieanlage*, Abstracts, Tagung der Dt. Bunsengesellschaft für Physik. Chemie, 1.-3. Juni 2000, Würzburg
- [18] L. Jörissen, H. Dohle, U. Stimming, M. Zedda: *Stand und Zukunft der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle*, Forschungsverbund Sonnenenergie, „Themen 1999/2000“, 32-39