FILK Freiberg Institute

ENTWICKLUNG VON EFFIZIENTEN BESCHICHTUNGSTECHNOLOGIEN UND LEISTUNGSFÄHIGEN ELEKTRODENSCHICHTEN FÜR NEUARTIGE MT-PEM-BRENNSTOFFZELLEN

BMWi IGF 16593 BG | Laufzeit: 06.2010 – 08.2013 | Bastian Ruffmann, HIAT Schwerin; Renate Freudenberger, fem Dresden; Matthias Langer, FILK Freiberg; Jean-F. Drillet, DECHEMA Frankfurt a.M; Viktor Gogel, ZSW Stuttgart; Volker Peinecke, ZBT Duisburg

Das Projekt 16593 BG wurde im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages geförderten. Wir bedanken uns für die Unterstützung.

Mitteltemperatur-Brennstoffzellen (MT-PEMFC, Betriebsfenster 90 – 150 °C) existieren bislang vor allem mangels geeigneter protonenleitender Polymere für die Elektroden sowie entsprechender Membranen noch nicht.

Im Rahmen dieses Clusters beschäftigten sich sechs Forschungsstellen im Teilprojekt 3 (TP3) mit der Aufgabe, aus Materialien, die für die Mitteltemperaturanwendungen (PEMFC und DMFC) geeignet erscheinen, verfahrenstechnisch optimierte Kernkomponenten, wie Gasdiffusionselektroden (GDE) und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) zu entwickeln und umfassend zu charakterisieren. Unterschiedliche Beschichtungstechnologien wurden hierfür herangezogen und optimiert. Die notwendigen Membranen und Polymere wurden von den Partnern des Clusters in TP1 und die notwendigen Katalysatoren von den Partnern in TP2 entwickelt. Auch wurde ein neuartiger Ansatz mittels ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyte in Betracht gezogen.

Die anvisierten Projektziele bezüglich der PEMFC konnten nur zum Teil erreicht werden, da die gelieferten Materialien aus TP1 nicht für den gesamten gewünschten Temperaturbereich, sondern nur bis etwa 100 °C oder erst ab 140 °C geeignet waren. Damit funktionierten die Materialien entweder besser für den NT- Bereich oder für den HT- Bereich, je nachdem, wie die Zusammensetzung der Polymere gewählt wurde. Bei ca. 160 °C zeigten mit Phosphorsäure gedopte (HT-ähnliche) Blendmembranen noch die besten Leistungs-

dichten (300 mW/cm^2). Aus verfahrenstechnischer Sicht war durchweg keine direkte Beschichtung der Membranen mit Katalysatorschichten möglich, da Phosphorsäure gedopte Membranen im stark gequollenen Zustand vorlagen. Alle erfolgreichen Ansätze wurden daher über die Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDE) realisiert. Dabei konnte erfolgreich gezeigt werden, dass aus wässrigen Elektrolyten eine 3-dimensionale elektrochemische Abscheidung von nanoskaligen Pt-Partikeln auf Gasdiffusionselektroden mittels Pulse-Plating-Technik möglich ist. Die Menge, Größe und Verteilung der Katalysatorpartikel erfolgt dabei sehr definiert und mit großer Reproduzierbarkeit. Die Leistungsfähigkeit wird durch die erstaunlich hohen gemessenen Stromdichten während der Halbzellen-Untersuchungen dokumentiert. Und dies bereits mit einem Platingehalt auf der GDL von ca. 0,2 mg/cm² Platin. Das entspricht 1/10 der heute üblichen Katalysatormenge. Fazit: Es konnte gezeigt werden, dass eine 3-dimensionale elektrochemische Abscheidung von dispersen Pt-Partikeln auf ein Kohlenstoff-Substrat durchaus möglich ist. Dies wurde durch die erstaunlich hohen gemessenen Stromdichten während der Halbzellen-Untersuchungen z. B. an GDE56 belegt. Die Herstellungsschritte der GDE hierbei waren:

1. PEG Beschichtung
2. 1xMPL coating und
3. Puls ein/aus 1-999ms, 1Hz, 10A, RT, 40 min.

Bezüglich der Anwendung DMFC, wo die Elektroden mittels der air brush Technik direkt auf die Membran aufgebracht wurden, wurden die Leistungsziele des Vorhabens teilweise erreicht. Sehr gute Ergebnisse wurden mit projekteigenen, sehr dünnen Membranen und mit Elektroden auf Basis von Nafion (j = 500 mA/cm^2 bei U = 0,4 V) erreicht, wobei die Projektziele z. T. sogar übertroffen wurden. Allerdings zeigten auch hier die beiden genutzten Membrantypen bei der Skalierung noch Probleme mit der Homogenität, die sich durch Undichtigkeiten bei Zelltemperaturen oberhalb von 100 °C bemerkbar machten. Ein weiterer MEA-Typ mit projekteigenen Elektroden lieferte eine Stromdichte von 400 mA/cm^2 bei einer Zellspannung von 0,4 V und zeichnete sich gegenüber dem kommerziellen Standard durch einen deutlich geringeren Methanol-Crossover und zudem einen geringeren Luftüberschussbedarf aus. Mit derartigen MEAs wurde für TP4 ein 5-Zeller-DMFC-Stack gebaut und erfolgreich getestet.

Die geplanten Arbeiten im Bereich der ionischen Flüssigkeiten konnten aus Mangel an Materialien nur in unzureichendem Umfang durchgeführt werden. Neben dem Siebdruckverfahren wurde im Rahmen dieses Projekts ein ultraschallbasierter Sprühbeschichtungsprozess zur Herstellung von homogenen und definiert porösen Elektroden erfolgreich entwickelt und eingesetzt. Anhand der experimentellen Ergebnisse konnte mit Hilfe der Materialien aus TP1 und TP2 eine engere Auswahl der Materialien getroffen werden, aus denen der Aufbau der Stacks für TP4 ausgeführt werden sollte. Da die Materialien jedoch in nicht ausreichender Menge zur Verfügung standen, konnte kein
PEMFC-Stack mit projekteigenen MEAs betrieben werden. Als weitere Beschichtungsverfahren für die Beschichtung ausgewählter Gasdiffusionslagen wurden in diesem Projekt die Profilrakeltechnik und das Tiefdruck-Verfahren eingesetzt. Hierfür wurden die Zusammensetzung der Katalysatorpasten optimiert und die rheologischen Eigenschaften dieser Pasten ermittelt, so dass sich taugliche Beschichtungsverfahren ableiten ließen. Diese Arbeiten wurden durch Oberflächen- und Strukturanalysen unterstützt.

Neben den vielen Arbeiten zur Schichtenentwicklung und zu anschließenden experimentellen Untersuchungen wurde die Dreiphasengrenze der Kathodenkatalysatorschicht modelliert. Dieses Modell konnte zu umfangreichen Berechnungen genutzt werden und erlaubte in erweiterter Form auch eine Gradierung der Katalysatorschicht.

Aus Mangel an geeigneten Materialien aus TP1 wurden viele Untersuchungen mit herkömmlichen Brennstoffzellenkomponenten, die aus den Bereichen der NT- sowie HTPEM-Brennstoffzelle bekannt sind, durchgeführt, wobei hier aber Neuland betreten wurde und systematische Versuchsreihen unter Variation von Druck und Gasfeuchte bei Temperaturen bis zu 120 °C erfolgreich durchgeführt werden konnten. Dementsprechend wurden auch die projekteigenen Katalysatoren aus TP2 im Vergleich zu kommerziell verfügbaren Katalysatoren in Kombination mit handelsüblichen Membranen (Basis: PFSAPolymer) zu MEAs verarbeitet und charakterisiert. In Untersuchungen zum Leistungsverhalten sowie zur beschleunigten Alterung konnte belegt werden, dass die projekteigenen Katalysatoren zum einen eine sehr gute Leistung, zum anderen aber vor
allem eine deutlich erhöhte Stabilität im Vergleich zu Standard-Katalysatoren aufweisen. Im Rahmen dieses Projekts wurden zahlreiche Ergebnisse erzielt, die Rückschlüsse auf die Herstellung und Funktionsweise einer Mitteltemperatur-PEM-Brennstoffzelle und entsprechende Anforderungen an die Materialien ergeben. Abschließend ist festzustellen, dass es nun gut funktionierende neuartige Katalysatoren gibt, aber bislang noch keine qualitativ hochwertigen Membranen für den Mitteltemperaturbereich entwickelt werden konnten und die Stabilität aller bislang entwickelten Membranen noch zu verbessern ist. Ebenso konnten von allen neuartigen Materialien bisher nur kleinere Mengen dargestellt werden, so dass die Tests auf Stackebene bzw. Systemebene (TP4) nur in sehr geringem Umfang durchgeführt werden konnten.

Bericht anfordern