

Weierstraß-Institut
für Angewandte Analysis und Stochastik
Leibniz-Institut im Forschungsverbund Berlin e. V.

Report

ISSN 0946 – 8838

Modellierung, experimentelle Untersuchung und
Simulation für
Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen (MikroDMFC)

Jürgen Fuhrmann (Editor)

Report No. 28
Berlin, June 28th, 2010



Edited by
Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik (WIAS)
Leibniz-Institut im Forschungsverbund Berlin e. V.
Mohrenstraße 39
10117 Berlin
Germany

Fax: +49 30 20372-303
E-Mail: preprint@wias-berlin.de
World Wide Web: <http://www.wias-berlin.de/>



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Verbundprojekt

**Modellierung, experimentelle Untersuchung und Simulation für
Direkt- Methanol-Mikrobrennstoffzellen (MikroDMFC)**

Abschlussbericht

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassender Bericht	3
03SF0311A: Numerische Simulation für Direktmethanol-Mikrobrennstoffzellen	7
03SF0311B: Design und Simulation von passiven Komponenten zum Fluidmanagement in Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen	25
03SF0311C: Ermittlung kinetischer Parameter und Produktverteilungen unter definierten Transportbedingungen	41
03SF0311D: Validierung, Parameterermittlung und Mikrostrukturierung	75
03SF0311E: Herstellung und Charakterisierung von DMFC-Membranen und -MEAs	91

Modellierung, experimentelle Untersuchung und Simulation für Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen (MikroDMFC)

Zusammenfassender Bericht

Ziel des Verbundes MikroDMFC war es, auf der Grundlage experimenteller und numerischer Untersuchungen ein vertieftes Verständnis des Verhaltens von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) zu gewinnen, und auf dieser Grundlage Materialien und Design für Mikrobrennstoffzellen für den portablen Einsatz weiterzuentwickeln. Die Spannweite der im Verbund vertretenen Arbeitsgruppen reichte von der Vertretern der Mathematik über Vertreter der experimentellem Grundlagenforschung bis hin zu ingenieurtechnisch orientierten Arbeitsgruppen.

Dieser Bericht fasst die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit des Verbundes zusammen und beschreibt die unternommenen Aktivitäten auf Verbundebene. Details zu den Arbeiten finden sich in den Einzelberichten der Arbeitsgruppen.

1. Zusammenfassung der wichtigsten Resultate der Arbeitsgruppen

1.1. Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik (WIAS), 03SF0311A: Numerische Simulation für Direktmethanol-Mikrobrennstoffzellen. Das dem Projekt als Ausgangspunkt zugrunde liegende DMFC-Modell konnte an die neue Simulationsumgebung `pdelib2/fvsys` im WIAS angepasst werden. Dieser Simulationsumgebung wurden Berechnungsmöglichkeiten für Impedanzspektren und Zyklovoltammogramme hinzugefügt, die damit für eine grössere Klasse von Modellen zur Verfügung stehen. In der Kooperation mit dem IZM wurden die Strömungsverhältnisse in den Zuführungskanälen der μ -DMFC untersucht. Es wurden auf der Basis von 2D- und 3D-Simulationen von Teilabschnitten Modelle entwickelt, welche es erlauben, Rückschlüsse auf den Druckabfall für grössere Mäanderzahlen zu ziehen. Weiterhin wurden Simulationsresultate zu Frage des jeweiligen Anteils des Fluidtransports in der freien Strömung und in den porösen Transportschichten erzielt.

Im Rahmen des Projektes konnte eine erfolgreiche Zusammenarbeit mit dem Institut für Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm entwickelt werden. Die dort entwickelte Flusszelle erlaubt - im Vergleich zu bisher existierenden - eine einfachere Modellierung der Strömungsverhältnisse. In Kooperation mit den Kollegen konnten erfolgreich gemessene und berechnete Grenzstromkurven für die Wasserstoffoxidation an Platinelektroden berechnet werden. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass nur ein Teil der Messpunkte im Bereich der Gültigkeit der oft in der Elektrochemie verwendeten asymptotischen Ansätze liegt. Andererseits ist das numerische Modell unter gewissen Voraussetzungen an die Diskretisierungsgitter in der Lage, für hohe Fliessgeschwindigkeiten (die über den üblichen Messbereich hinausgehen), die asymptotischen Resultate nachzubilden. Auf dieser Grundlage wurden weitere Modelle entwickelt, die eine grössere Anzahl von Spezies beschreiben, und auf deren Grundlage weitere, komplexere Messungen interpretiert werden können. Insbesondere wurde ein Model zur Beschreibung von "Desorption-Readsorption-further reaction" begonnen.

der Druckverlust ermittelt und das zeitliche elektrische Verhalten aufgenommen, woraus auch UI-Kennlinien gewonnen wurden. Diese Daten wurden dem WIAS übermittelt.

Gleichzeitig mit der elektrischen Charakterisierung der aufgebauten Brennstoffzellen wurde die Kathodenabluft mittels Massenspektrometer analysiert und daraus Aussagen über den Methanol- und Gascrossover abgeleitet.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen konnten verbesserte DMFC hergestellt werden, die wieder mit den Simulationsergebnissen abgeglichen wurden. Für nachfolgende Forschungsarbeiten und Produktentwicklungen stehen durch den erfolgreichen Projektabschluss Designrichtlinien zur Verfügung, welche durch die Ergebnisse der Projektpartner gestützt werden konnten.

1.5. Institut für Mikrosystemtechnik, TU Hamburg-Harburg, 03SF0311E: Herstellung und Charakterisierung von DMFC-Membranen und -MEAs. An der TUHH wurden eine Reihe von Arbeiten zur Untersuchung möglicher Basistechnologien für verbesserte μ -DMFC-Strukturen ausgeführt.

Im Rahmen der Plasmaabscheidung von Membranen mit hoher Ionenleitfähigkeit, geringer Methanol- und Wasserpermeation und geringem Wasserbedarf wurden Membranen aus C_4F_8 , C_2F_4 , Propylen und Toluol polymerisiert. Ionenleitende Gruppen wurden durch Hinzufügen von Vinylphosphonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Ethansäure und Wasser realisiert. Die Ionenleitfähigkeit liegt zum Teil deutlich über der von kommerziell vertriebenen Membranen (z.B. Nafion). Eine bessere Sperrwirkung gegenüber Methanol konnte auch erreicht werden.

Mit dem Ziel hoher Permeation für die Reaktionsprodukte und -edukte an der Dreiphasengrenze wurden Gradientenmembranen auf porösen Siliziumträgern hergestellt, wobei der Einfluss der höheren Permeabilität an der Dreiphasengrenze noch nicht identifiziert werden konnte.

Es wurden Untersuchungen zur konformen Abscheidung dieser Membranen auf porösen leitfähigen Trägersubstraten (z.B. poröse Siliziummembran) mit vollständiger Abdeckung der Poren bei Schichtdicken von wenigen Mikrometern vorgenommen. Es stellte sich heraus, dass die Oberflächenstruktur des Siliziums eine unangemessen hohe Schichtstärke erforderte (16-20 μm), die den Vorteil der Plasmaabscheidung relativiert. Aus diesem Grunde wurde ein anderer Herstellungsprozess für die porösen Membranen gesucht. Eine konforme Abscheidung liess sich durch REM-Aufnahmen belegen, allerdings kommt es (wiederum durch die unebene, brüchige Siliziumoberfläche) zu Rissen in der sehr dicken Polymerschicht.

Die Herstellung der Gradientenmembranen hat sich als gut durchführbar erwiesen, eine vollständige Untersuchung der Dreiphasengrenze steht jedoch noch aus, da (wie bereits beschrieben) durch die bröckelige Substratoberfläche kein zuverlässiger Schichtverbund hergestellt werden konnte.

Die Polymerzusammensetzung wurde zum grössten Teil durch FTIR-Transmissionsmessungen bestimmt, insbesondere der Zusammenhang zwischen detektierten potentiell protonenleitenden Gruppen und der tatsächlich durch Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeit lässt auf die Vernetzung und die Ausbildung wasserführender Kanäle schliessen, welche einen grossen Einfluss auf die Hydratation und somit die Protonenleitfähigkeit haben.

Experimente zur Katalysatoraktivität auf porösem Silizium zeigten, dass ein Niederschlag der Pt-Cluster auch in den Poren erfolgte, so dass die Dreiphasengrenze bei aufgedruckter Nafion-Membran vergrößert wurde, die max. Leistungsdichte stieg bis auf den 10-fachen Wert. Die Abscheidung der Polymermembran aus der Gasphase ist weitgehend konform, da die Porenmorphologie bis zuletzt weiter optimiert wurde, liegen hier noch keine endgültigen quantitativen Ergebnisse vor. Die Katalysatoreffektivität ergibt sich weitestgehend aus der Morphologie des unterliegenden Substrats, Messungen der Leistungsdichte unter Verwendung poröser Siliziumelektroden bestätigten dies.

Es wurden MEAs mit porösen Siliziumelektroden, aufgesputterter Pt- bzw. PtRu-Schicht und plasmapolymersierter Elektrolytmembran sowohl uniform als auch mit einem Gradienten im Vernetzungsgrad hergestellt. Die Funktion der Einzelkomponenten sowie auch des Gesamtsystems ist nachgewiesen, bedingt durch die ungünstig raue Oberfläche der Siliziumelektroden kam es zu folgenden Problemen: Eine dicke Membran ist zum Verschliessen der Poren notwendig: Ein hoher Widerstand für den Ionenstrom entsteht, lange Prozesszeiten sind nötig. Ausserdem quillt die Membran deutlich, was bei den dicken Schichten zu Spannungen und Rissbildung führt. Es wurden deshalb sehr geringe Leistungsdichten gemessen, ausserdem waren die Systeme durch das Aufquellen der Membran nicht langzeitstabil.

2. Aktivitäten des Verbundes

Koordinator des Verbundes war Dr. Jürgen Fuhrmann (WIAS). Arbeitsebenen des Verbundes waren eine grosse Zahl bilateraler Treffen, regelmässige Treffen auf Verbundebene, sowie die Teilnahme an den BMBF-Statusseminaren.

Der Verbund organisierte zwei Workshops mit Beteiligung von internationalen Wissenschaftlern und Industrievertretern. Diese Workshops, die Publikation einer Reihe wichtiger Resultate in internationalen Fachzeitschriften, sowie die regelmässige Präsenz von Vertretern der einzelnen Gruppen auf internationalen Tagungen haben den Verbund national und international sichtbar gemacht.

2.1. Aktivitäten auf Verbundebene. Die gemeinsame Abstimmung der Arbeiten wurde auf mehreren bilateralen Treffen, Treffen des Verbundes, sowie anlässlich der Veranstaltungen des Netzwerks " H_2 und Methanol-PEM-Brennstoffzellen" vorgenommen.

- Kick-Off-Meeting am IZM am 30.9.2005, Berlin
- Verbundtreffen am WIAS 25.10.2005, Berlin
- BMBF-Statusseminar Dezember 1.-2.12. 2005, Stuttgart
- Workshop "Apparative Ausstattung, Messung, Materialcharakterisierung und Parameterbestimmung", 6.-7.3.2006, TU Ilmenau (Teilnahme)
- Verbundtreffen am WIAS, 6.11.2006, Berlin
- Workshop "Modelling and Simulation of PEM Fuel Cells", WIAS Berlin, 18.-20.9.2006 (Mitorganisation)
- BMBF-Statusseminar 12. - 13.03.2007, Berlin
- Workshop "Neue Technologien für Zell- und Stackdesign", 19.6.2007, TU-Hamburg-Harburg (Organisation)

- Verbundtreffen am WIAS, 24.6.2007, Berlin
- Verbundtreffen an der Uni Ulm, 8.-9.2. 2008
- Verbundtreffen am WIAS, 4.7.2008, Berlin
- Öffentliches BMBF Statusseminar, 26.-28.10.2008, Duisburg

2.2. Netzwerk “ H_2 und Methanol-PEM-Brennstoffzellen”. Mit der Koordination des Verbundes MikroDMFC übernahm Jürgen Fuhrmann gleichzeitig die Rolle des Sprechers des Netzwerks “ H_2 - und Direktmethanol-PEM-Brennstoffzellen”, welches sich aus vier vom BMBF bewilligten thematisch verwandten Forschungsverbänden im Rahmen der “Netzwerke Grundlagenforschung für Erneuerbare Energien und Rationelle Energieanwendung” zusammensetzte. Zwei weitere Verbände stiessen später zu diesem Netzwerk hinzu. Hauptaktivität des Netzwerks war die Organisation der Workshops

- Workshop “Apparative Ausstattung, Messung, Materialcharakterisierung und Parameterbestimmung”, 6.-7.3.2006, TU Ilmenau
- Workshop “Modelling and Simulation of PEM Fuel Cells”, WIAS Berlin, 18.-20.9.2006
- Workshop “Neue Technologien für Zell- und Stackdesign”, 19.6.2007, TU-Hamburg-Harburg.

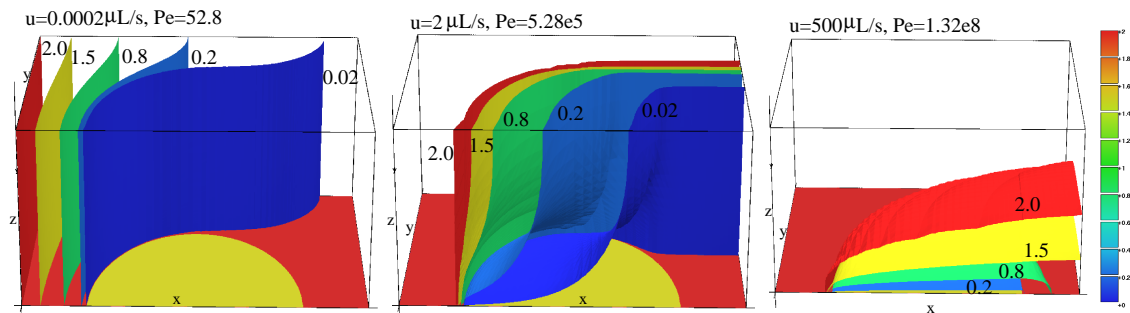
Effektiv hat dieses Netzwerk wesentlich dazu beigetragen, die Kommunikation in der Community der Modellierung und experimentellen Untersuchung von PEM-Brennstoffzellen weiterzuentwickeln.

2.3. Vom Verbund MikroDMFC organisierte Workshops.

2.3.1. *Workshop “Modelling and Simulation of PEM Fuel Cells”, Berlin, 18-20.9.2006.* Dieser internationale Workshop wurde gemeinsam mit der Abteilung Angewandte Mathematik der Universität Freiburg (M. Ohlberger, B. Haasdonk) als Veranstaltung des Netzwerks “ H_2 und Direkt-Methanol-PEM-Brennstoffzellen” mit Unterstützung des BMBF organisiert. Insgesamt nahmen 50 Wissenschaftler und Vertreter der Industrie daran teil, davon 5 eingeladene Vortragende. Themen des Workshops waren die Modellierung und Simulation von H_2 und Methanol-Brennstoffzellen und Stacks mit einem Schwerpunkt zur Blasendynamik. Weitere Themen waren die mathematische Beschreibung poröser Transportschichten, molekulardynamische Simulationen neuartiger Polymerelektrolytmembranen, sowie Ansätze zur optimalen Steuerung und Parameterreduktion für komplexe nichtlineare Systeme.

In Kooperation mit M. Ohlberger und B. Haasdonk vom Verbund “PEMDesign” wurden ausgewählte Beiträge des Workshops einer Special Issue des “Journal of Fuel Cell Science and Technology” ediert, im Guest Editorial wurde auf die zugrundeliegenden Förderstrukturen verwiesen.

2.3.2. *Workshop “Neue Technologien für Zell- und Stackdesign”, Hamburg-Harburg, 19.6.2007.* Dieser Workshop wurde vom Institut für Mikrosystemtechnik der TU Hamburg-Harburg organisiert. An ihm nahmen Vertreter der experimentellen Forschung und der Modellierung im Bereich PEM-Brennstoffzellen, sowie eine Anzahl von Kollegen aus der Industrie teil. In 10 Vorträgen konnte ein aktueller Stand der Arbeiten auf diesem Gebiet vermittelt werden.



03SF0311A

Numerische Simulation für Direktmethanol-Mikrobrennstoffzellen

**Weierstrass Institut für Angewandte Analysis und Stochastik (WIAS)
Berlin**



Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik

Abschlußbericht

Zuwendungsempfänger: Dr. Jürgen Fuhrmann
Förderkennzeichen: 03SF0311A
Vorhabenbezeichnung: Numerische Simulation für Direktmethanol-Mikrobrennstoffzellen im Verbund MikroDMFC
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2005-30.06.2008, verlängert bis 31.12.2008

1. Aufgabenstellung

Ausgangspunkt des Vorhabens war ein vorhandenes Modell zur Modellierung der Membran-Elektrodeneinheit in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC). Ziel war die Weiterentwicklung des Modells, um es an die Gegebenheiten von MikroDMFC anzupassen, und die Berechnungsmöglichkeiten zu erweitern, sowie die Unterstützung von Arbeiten zur Aufklärung der komplexen Parameterverhältnisse.

2. Voraussetzungen des Projektes

Am Weierstraß-Institut für angewandte Analysis und Stochastik wird seit geraumer Zeit an der Entwicklung und Implementation von Simulationsverfahren auf der Grundlage der Finite-Volumen-Methode gearbeitet [1, 2, 3, 4]. Die bisherigen Schwerpunkte in diesem Zusammenhang lagen auf Systemen von Konvektions - Diffusions-Reaktionsgleichungen, mit Anwendungen im Bereich Halbleiter und poröse Medien. Die Vorteile des Finite-Volumen-Verfahrens liegen hauptsächlich in einer adäquaten Übertragung qualitativer Eigenschaften des kontinuierlichen physikalischen Problems in den diskreten Bereich.

Auf dieser Grundlage wurde in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich ein detailliertes numerisches Modell für die Prozesse in der Membran-Elektrodeneinheit (MEA) einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle entwickelt, welches die wesentlichen Prozesse auf makroskopischer Ebene erfasst [5, 6]. Dazu zählen

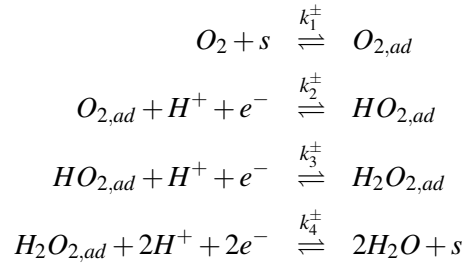
- Zweiphasenströmung (Wasser/Gas) in den porösen Transportschichten unter Berücksichtigung der gemischten Benetzbarkeit
- Ladungsträgertransport in der Matrix der porösen Transportschichten und der Membran
- Katalytische Reaktionen unter Einbeziehung der Katalysatorbedeckungen
- Strömung eines Gasgemischs (Stefan-Maxwell-Gleichung).
- Transport gelöster Substanzen (Methanol, CO_2).
- Phasenübergänge zwischen flüssiger und gasförmiger Phase
- Energiebilanz.

Nicht erfaßt in diesem Modell ist sind die Strömungsprozesse in den Zuführungskanälen, und deren Kopplung mit der MEA. Eine schematische Darstellung der Struktur findet sich in Abb. 1. Da die Modellierung im wesentlichen auf die Berechnung von stationären Zuständen abzielte, wurde nur ein Teil der transienten Effekte in das Modell aufgenommen, insbesondere fand die Doppelschichtkapazität keine Beachtung.

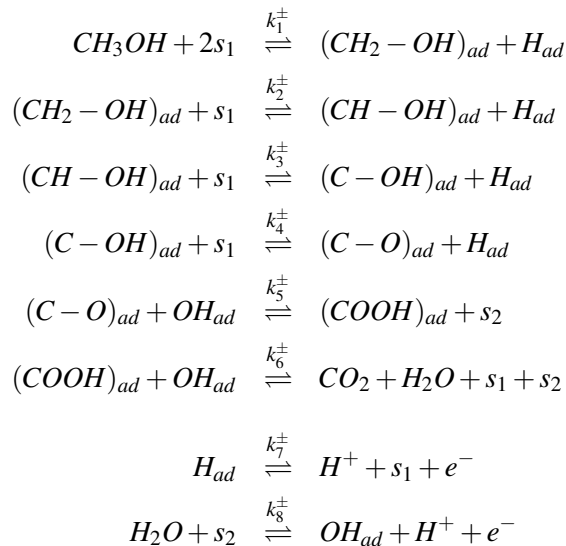
$s_w = s_w(\sum p_i - p_w)$ steht für die Wassersättigung, $s_g = 1 - s_w$ für die Gassättigung. Ausführliche Informationen zu den Konstanten finden sich in [5, 6].

$$\begin{aligned} \partial_t \frac{\rho_w s_w \phi}{M_w} - \nabla \cdot \frac{\rho_w k_f k_{rw}}{M_w \mu_w} (\nabla p_w + n_{\text{drag}} \mathbb{N}_{H^+}) &= R_w^{\text{evap}} + R_w^{\text{chem}} \\ \partial_t \left(\phi s_g \frac{p_i}{RT} \right) - \nabla \cdot k_{rg} \sum_{j=1}^{n_{\text{gas}}} D_{ij}^{SM} (p_1, \dots, p_{n_{\text{gas}}}) \nabla p_j &= R_{\text{gas},i}^{\text{chem}} + R_{\text{gas},i}^{\text{evap}} \quad i = 1, \dots, n_{\text{gas}} \\ \partial_t (\phi C_i s_w) - \nabla \cdot \left(D_i^d \phi s_w \nabla C_i + C_i \frac{M_w}{\rho_w} \mathbb{N}_w \right) &= R_{\text{solute},i}^{\text{chem}} + R_{\text{solute},i}^{\text{evap}} \quad i = 1, \dots, n_{\text{solute}} \\ -\nabla \cdot \frac{1}{F} \boldsymbol{\varepsilon}_i^2 \boldsymbol{\sigma}_i \nabla \varphi_i &= R_{e_i}^{\text{chem}} \quad i = e^-, H^+ \\ \partial_t (\rho_s c_s T) - \nabla \cdot \left(\bar{\lambda}_s(T) \nabla T + T \sum_{i=1}^N c_i M_i \mathbb{N}_i \right) &= R_{\text{Temp}} \end{aligned}$$

Die Sauerstoffreduktion an der Kathode wird durch folgende katalytische Reaktionsschritte beschrieben (s – Pt-Sorptionsplatz, \cdot_{ad} – adsorbierte Spezies):



Für die Methanoloxidation wird angenommen: (s_1 : Pt-Sorptionsplatz; s_2 : Ru-Sorptionsplatz; \cdot_{ad} : adsorbierte Spezies):



Aus den chemischen Reaktionsgleichungen werden auf der Basis der Langmuir-Annahme (Massenwirkungsgesetz für die Sorptionsprozesse) unter zusätzlicher Einbeziehung von Temkin-Kinetiken mathematische Reaktionsgleichungen abgeleitet, welche die Reaktionsterme R^{chem} ergeben. Auf der Basis des Henry-Gesetzes werden die Phasengleichgewichte abgeleitet, welche schließlich in den Reaktionstermen R^{evap} resultieren.

4.1.2. *Verbesserung der Softwarebasis.* In der Anfangsphase des Projektes wurde die Portierung des DMFC-Modells auf die neue Version der am WIAS entwickelten Softwarebibliothek pdelib abgeschlossen. Hierbei kam der Finite-Volumen-Solver-Kernel pdelib2/fvsys zum Einsatz. Dieser Code ist in der Lage, Systeme von Reaktions-Diffusions-Konvektionsgleichungen, und damit Transportprozesse im porösen Medium, sowie unter vereinfachten Bedingungen in freien Strömungen (Hagen-Poiseuille, Potentialströmung) zu beschreiben.

4.1.3. *Verbesserung der Berechnungsmöglichkeiten für das Stefan-Maxwell-Problem.* Bei der Simulation von DMFC ist der Transport in den porösen Transportschichten sowohl für flüssige als auch für gasförmige Spezies zu beachten. Wegen der verschiedenen physikalischen Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten werden dabei unterschiedliche Modellansätze genutzt. In Gasgemischen unterscheidet werden die Anteile der einzelnen Spezies durch ihre Partialdrücke beschrieben. Die Beschreibung der Beziehung zwischen den Flüssen und den Partialdrücken basiert auf einer als Maxwell-Stefan-Modell bekannten Formulierung, die für die Strömung in porösen Medien modifiziert wurde. In diesem in der Literatur als 'Mean Pore Transport Model' (MPTM) bezeichneten Modell werden dem Ansatz nach Maxwell-Stefan die Knudsen-Diffusion und eine geeignete Beschreibung der Permeation hinzugefügt [5, 6]. Die in das Modell eingehenden Koeffizienten werden dabei aus Literaturdaten gewonnen. Die Struktur des Maxwell-Stefan Ansatzes und die Tatsache, dass die eingehenden Koeffizienten von Druck und Temperatur abhängen, führen auf einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Flüssen und Partialdrücken. Numerisch werden diese auftretenden Nichtlinearitäten iterativ mit Hilfe des Newtonverfahrens aufgelöst. Um eine schnellere Konvergenz des Newtonverfahrens zu erhalten, wurde die bisherige Approximation der Jacobimatrizen um die entsprechenden partiellen Ableitungen der Berechnungsformeln nach den Partialdrücken ergänzt.

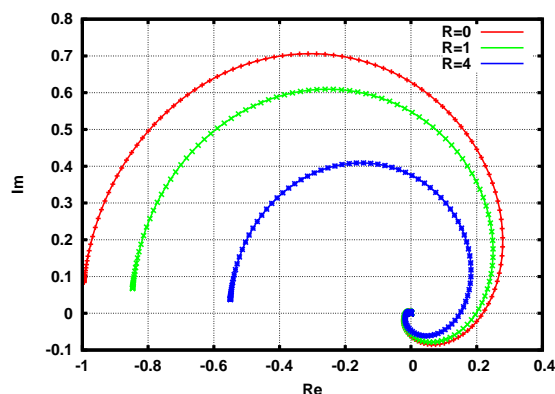


ABBILDUNG 2. Nyquist-Plot für Modellproblem

$Cu_t - (Du_x)_x + Ru = 0$, Vergleich der analytischen Lösung mit dem numerischen Modell.

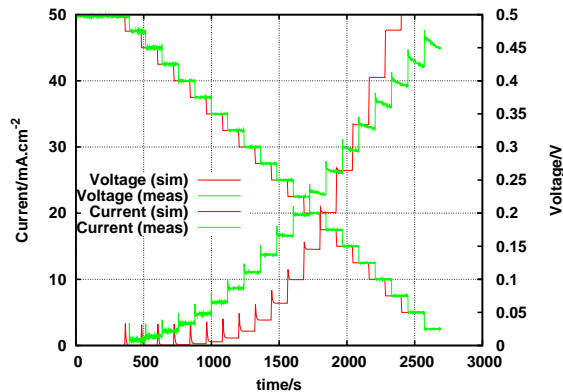


ABBILDUNG 3. Effekt der Doppelschichtkapazität in berechneten und gemessenen Stufenkennlinien

4.1.4. *Impedanzspektroskopie.* Um impedanzspektroskopische Rechnungen ohne Ersatzschaltbild möglich zu machen, wurde die toolbox `pdelib2/fvsys` um diese Berechnungsmöglichkeit erweitert und anhand von analytischen Lösungen verifiziert (Abb.2) [7]. Auf dieser Basis ist ein fundierterer Vergleich mit experimentellen Daten möglich.

4.1.5. *Doppelschichtkapazität.* Um eine Vervollständigung der Modellierung der transienten Verhältnisse zu erreichen, wurde die Doppelschichtkapazität in das Modell eingeführt. Damit wurde eine bessere Übereinstimmung mit den im IZM gemessenen Stufenkennlinien erreicht (Abb.3).

4.2. Untersuchung der Strömungsverhältnisse in den Zuführungskanälen einer MikroDMFC. Aufgrund der Interessenlage beim Partner IZM hat sich als Schwerpunkt der Arbeiten die Modellierung von Strömungsprozessen in den mäandrierenden Zuführungskanälen der DMFC herausgebildet. Aufgrund der Tatsache, daß zu dem Zeitpunkt der Bearbeitung dieser Fragestellung noch kein WIAS-eigener Code zur Berechnung dieser Strömungen zur Verfügung stand, wurde hierfür COMSOL Multiphysics eingesetzt. In einem parallel gelagerten Projekt wurden diese Berechnungsmöglichkeiten inzwischen geschaffen [8, 9, 10].

Die freie Strömung wird mit Hilfe der stationären inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben, welche im entdimensionalisierten Fall die Form

$$(\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}) + \nabla p + \frac{1}{Re} \nabla (\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T) = 0$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

annehmen. Hier ist p der Druck, \vec{v} die Strömungsgeschwindigkeit, und Re die dimensionslose Reynolds-Zahl. An den Rändern der Kanäle nehmen wir zunächst "No-Slip"-Randbedingungen an.

4.2.1. *Zweidimensionale Modellierung.* Im betrachteten Modell bestehen Mäanderdesigns aus einer Anzahl gerader Sektionen mit im Wesentlichen unidirektionaler Strömung, welche mit Kehren verbunden sind. Eine Struktur aus zwei geraden Sektionen der normalisierten Länge $L=10$ und dem normalisierten Halbabstand $r=0.1$ wurde untersucht. Am Einflußrand wurde ein quadratisches Profil angesetzt, am Ausflußrand der Druck auf 0 gesetzt.

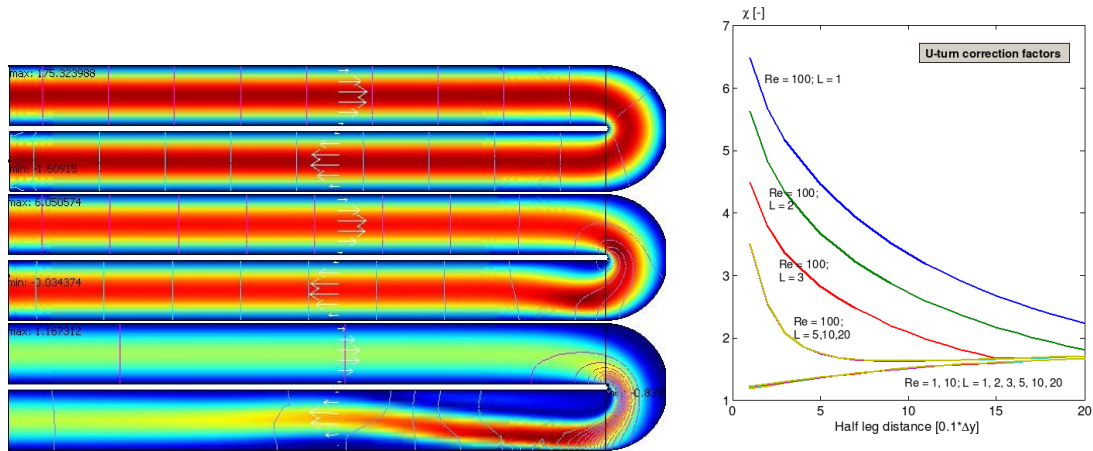


ABBILDUNG 4. Strömung in Mäanderschleife für $Re = 1, 30, 100$ (links), Widerstandsbeiwert der Strömung (rechts)

Im Falle der unidirektionalen Strömung u.a. zwischen zwei parallelen Platten läßt sich der Druckabfall für eine normalisierte Geometrie auf der Basis des Hagen-Poiseuille-Profiles ausdrücken als $\Delta p = \frac{8}{Re} L$.

Das numerische Modell wurde dazu genutzt, einen Widerstandsbeiwert χ zu berechnen, welcher in eine Formel für den Druckabfall für ein Mäandermodell mit n Sektionen eingeht:

$$\Delta p = \frac{8}{Re} (nL + (n-1)\chi \frac{\pi}{2} (1+r))$$

Generell (siehe Abb. 4) wächst der Widerstandsbeiwert χ mit L und Re . Für $Re = 100$ hängt der Widerstandsbeiwert stark von der L und r ab. Für $Re \leq 10$ ist diese Abhängigkeit schwach.

Die so gewonnene Information kann genutzt werden, um den Zusammenhang zwischen notwendiger Pumpleistung und dem Design der Zuführungskanäle abzuschätzen [11].

4.2.2. Dreidimensionale Modellierung. Eine dreidimensionale Modellierung wurde in einem Mäandergebiet mit rechteckigem Querschnitt der Höhe $H = 1$, der Breite $B = 1$, der Sektionslänge $L = 10$, und dem Sektionsabstand $D = 1$ vorgenommen. Das Strömungsfeld am Einlaß wurde nach einem analytischen Ausdruck vorgegeben, am Auslaß wurde der Druck auf 0 gesetzt. Abb. 5 zeigt die typischen Strömungsverhältnisse.

Auch für diesen Fall wurde eine Formel für den Druckabfall für ein Mäandersystem aus n Mäandern entwickelt, in welche ein Widerstandsbeiwert χ eingeht, der numerisch berechnet wird:

$$\Delta p = \frac{28.456 v_{mean}}{Re} (nL + (n-1)\chi(\sqrt{2} + D))$$

4.2.3. Strömungsverhältnisse unter Einbeziehung der porösen Transportschichten. Die oben beschriebenen Mäandermodelle nehmen undurchlässige Wände an. Die Zuführungskanäle der DMFC sind aber durch den Übergang zu porösen Transportschichten gekennzeichnet. Daher wurde im weiteren Verlauf ein Modell entwickelt, welches diesen Übergang enthält.

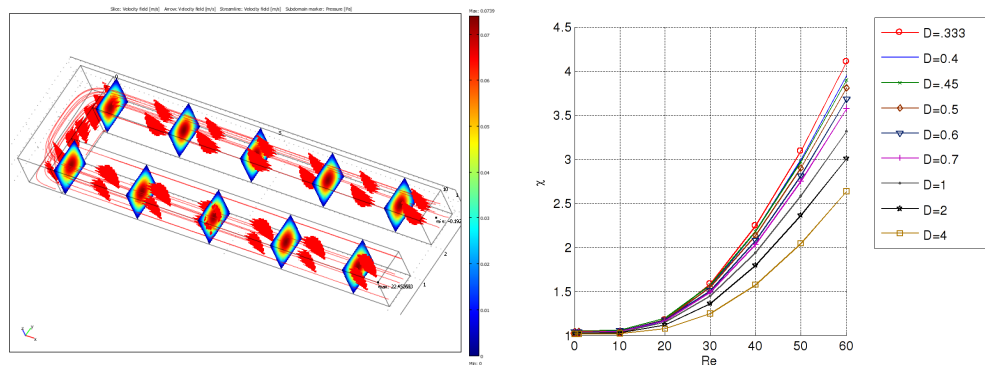


ABBILDUNG 5. Strömung in 3D-Mäandergebiet mit rechteckigem Querschnitt (links), Widerstandsbeiwert χ (rechts)

Eine Möglichkeit, diesen Übergang zu modellieren, ist die Verwendung der Brinkmann-Gleichung. Diese besteht in der Erweiterung der Stokes-Gleichung um einen Term, der als ein Darcy-Gesetz zur Beschreibung einer Strömung im porösen Medium angesehen werden kann. Im entdimensionalisierten Fall ist der Ansatz wie folgt:

$$\kappa \vec{v} + \nabla p + \frac{1}{\phi Re} \nabla(\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T) = 0$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

Die zusätzlich eingehenden Daten sind der Brinkman-Parameter κ , welcher invers proportional zur Permeabilität des porösen Mediums ist, sowie die Porosität ϕ . Diese Gleichung ist für große Porositäten in der Nähe von 1 validiert. Der Vorteil dieses Ansatzes ist die Möglichkeit, den Parameter κ zu nutzen, um freier Strömung ($\kappa = 0$) und poröses Medium ($\kappa > 0$) simultan zu beschreiben.

Für das konkrete Modell wird wiederum eine analytisch gewonnenes Strömungsprofil am Einlaß und ein vorgeschriebener Druck am Auslaß angenommen. An den undurchlässigen Wänden gelten no-slip-Randbedingungen. Als Übergangsbedingungen zwischen freier Strömung und porösem Medium ergibt sich die Stetigkeit der Drücke und der Geschwindigkeiten.

Es wurden drei Designs mit Hilfe numerischer Simulationen auf der Basis von COMSOL untersucht: a) gerade Kanäle, b) Mäander, c) unverbundene Kanäle, siehe Abb. 6 [12].

Abb. 7 zeigt exemplarische Strömungsverhältnisse für die verschiedenen Fälle. Für Design a) bleiben die Stromlinien in der Kanalregion, nur bei höheren Permeabilitäten des porösen Mediums ist eine signifikante Strömung außerhalb der Kanäle zu sehen. Im Falle von Design b) umgeht ein Teil der Strömung die Mäanderkehre und "tunnelt" durch das poröse Medium. Im Falle vom Design c) geht naturgemäß die gesamte Strömung durch das poröse Medium.

Abb. 8 (links) vergleicht die Resultate für die verschiedenen Designs. Design a) hat den geringsten Druckabfall bei gegebener Reynolds-Zahl, Design c) den höchstem, Design c) liegt in der Mitte. Im Falle von Design 3 wird der Druckabfall für hohe Brinkman-Parameter ins Extreme steigen.

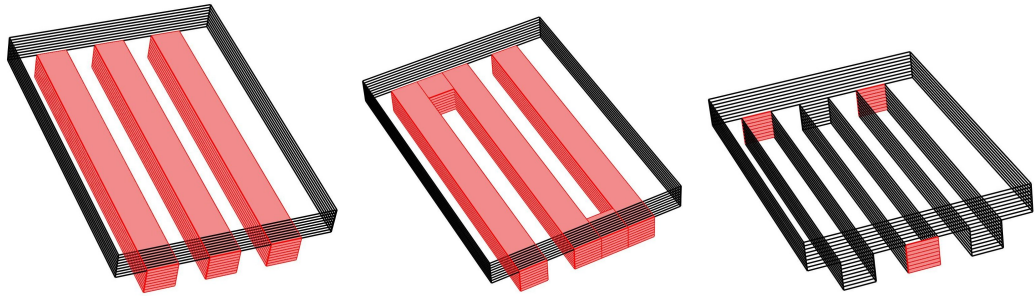


ABBILDUNG 6. Verschiedene Varianten des Zuflussdesigns: gerade Kanäle mit Ein- und Auslaß(links); Mäander (Mitte); unverbundene Kanäle (rechts, zwei Kanäle mit Einlaß, einer mit Auslaß). Das poröse Medium wird jeweils durch den transparenten Block oberhalb der Kanalsysteme beschrieben.

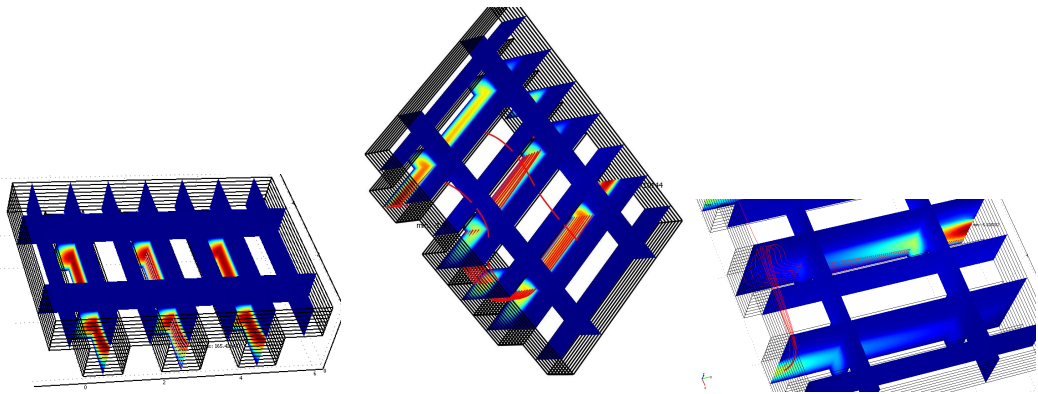


ABBILDUNG 7. Visualisierung der Strömungsverhältnisse für verschieden Varianten des Zuflußdesigns:gerade Kanäle mit Ein- und Auslaß(links); Mäander (Mitte); unverbundene Kanäle (rechts, Detail)

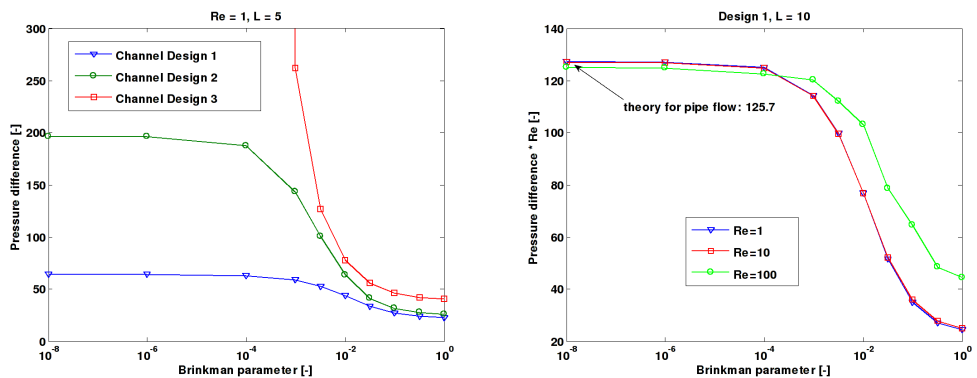


ABBILDUNG 8. Druckabfall vs. Brinkman-Parameter für die verschiedenen Designs (links); Produkt aus Re and Druckabfall vs. Brinkman-Parameter für Design a) (rechts).

4.3. Modellierung von Flußzellen. Ziel der Arbeiten ist die Entwicklung von simulationsgestützten Verfahren zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zur Bestimmung von kinetischen Parametern der katalytischen Oxidation von Methanol auf der Grundlage makroskopischer Modellansätze. Diese Arbeiten wurden in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe an

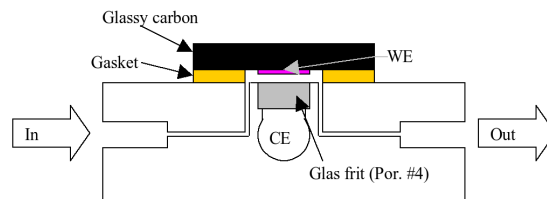


ABBILDUNG 9. Schematischer Querschnitt durch die Flußzelle

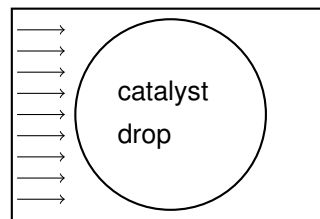


ABBILDUNG 10. Aufsicht auf die Anode der Flußzelle

der Universität Ulm ausgeführt. Dort wurde, u.a. motiviert durch die Anforderungen der Modellierung, eine neuartige Flusszelle entwickelt, deren Geometrie eine vereinfachte Betrachtung der Strömung erlaubt. Ein weiterer Vorteil dieser Flußzelle ist die Möglichkeit, bei erhöhten Temperaturen und Drücken zu messen.

Die nachfolgend beschriebenen numerischen Modelle wurden im Rahmen des am WIAS entwickelten Codes `pdelib2/fvsys` mit Hilfe des Finite-Volumen-Verfahrens implementiert [13]. Voruntersuchungen dazu wurden mit Hilfe von COMSOL Multiphysics vorgenommen [14].

4.3.1. *Verifikation der Kopplung zwischen und Strömung, Transport und Reaktion auf der Basis des Vergleichs von Messungen und Berechnung.* Die Konstruktion der Zelle (siehe Abb. 9), sowie die Durchflußraten erlauben die Annahme einer Kanalströmung, so daß anstelle einer Modellierung der Strömung mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichung ein Hagen-Poiseuille-Profil angenommen werden kann. Anhand von Messungen des Grenzstroms können Modelle für Strömung und Transport verifiziert werden.

Im Experiment wird die Zelle mit Wasserstoff, gelöst in 0.5 molarer Schwefelsäure, gespeist. Bei entsprechend angelegter Spannung wird der gesamte zur Anode transportierte Wasserstoff oxidiert, und es entstehen Protonen, die im Elektrolyten zur Kathode fließen, sowie Elektronen, deren Fluß als Anodenstrom gemessen werden kann. Dieser Strom ist der unter den gegebenen Transportbedingungen maximal mögliche und wird daher Grenzstrom genannt. Unter der Annahme eines gegebenen Feldes \vec{v} der Strömungsgeschwindigkeiten läßt sich die Wassertoffkonzentration c_{H_2} in der Zelle mit Hilfe einer stationären Transportgleichung beschreiben, für die man an der Anode eine homogene Dirichlet-Bedingung annimmt:

$$-\nabla \cdot (Dc_{H_2} - c_{H_2}\vec{v}) = 0$$

Aufgrund der kreisförmigen Geometrie der Anode (Abb. 10) ist das numerisch zu lösende Problem dreidimensional.

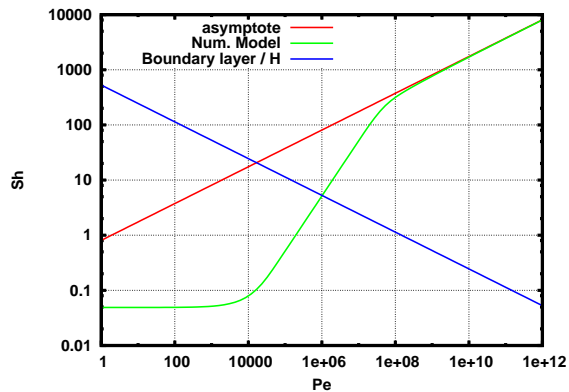


ABBILDUNG 11. Übereinstimmung mit asymptotischer Theorie (Grenzstrom \approx Durchfluss^{1/3})

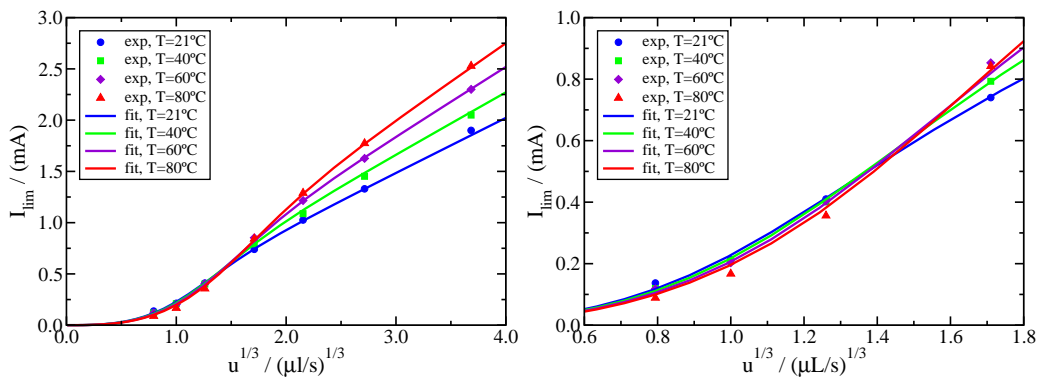


ABBILDUNG 12. Übereinstimmung zwischen Meßdaten und Simulation mit angepaßten Parametern bei verschiedenen Temperaturen und 3 bar Druck (feste Henry-Konstante, Arrheniusartiger Ansatz für die Temperatur)

Das Modell wurde anhand asymptotischer Abschätzungen verifiziert [13], (Abb. 11). Um dieses in für hohe Fließgeschwindigkeiten zufriedenstellend tun zu können, wurden speziell angepaßte Gitter für zwei und dreidimensionale Rechnungen verwendet. Es wurden Vergleiche mit Meßwerten vorgenommen, welche zeigten, daß unter der Annahme von Literaturwerten für die wesentlichen Parameter des Systems – die Eingangskonzentration von Wasserstoff (welche sich unter der Annahme, daß sich der Prozeß des in-Lösung-Gehens im Gleichgewicht befindet aus der Henry-Konstante berechnet), und der molare Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Wasser – die gemessenen Daten unter den berechneten liegen. Allerdings liegen nur wenige publizierte Werte für höhere Drücke und Temperaturen vor. Daher wurden Parameter für verschiedene Modelle für die benannten Daten an die Messungen angepaßt. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung für die Annahme einer temperaturunabhängigen Henry-Konstante und eines Arrhenius-artigen Ansatzes für den Diffusionskoeffizienten (Abb. 12) [13]. Zum Vergleich sind die Resultate einer individuellen Anpassung für die verschiedenen Temperaturen (Abb. 13) dargestellt.

Aus dieser Modellierung kann entnommen werden, daß bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten die Höhe der Zelle geringer ist als die Dicke der Konzentrationsrandschicht (siehe Abb. 14).

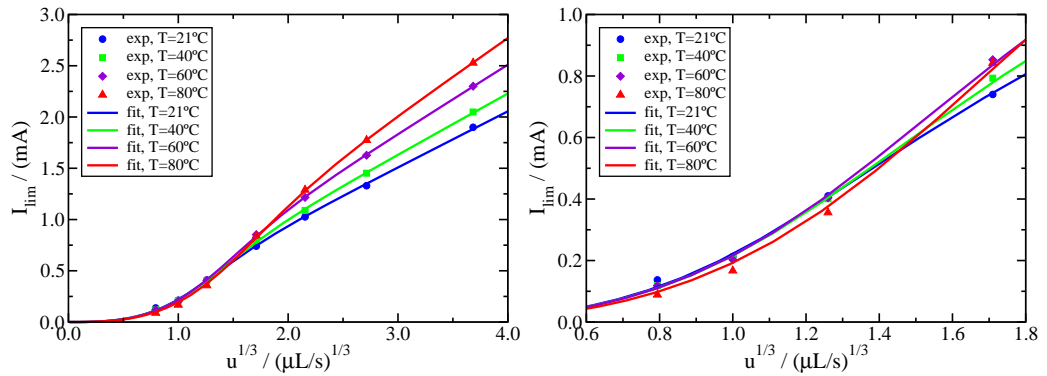


ABBILDUNG 13. Übereinstimmung zwischen Meßdaten und Simulation mit für jede Temperatur individuell angepaßten Parametern

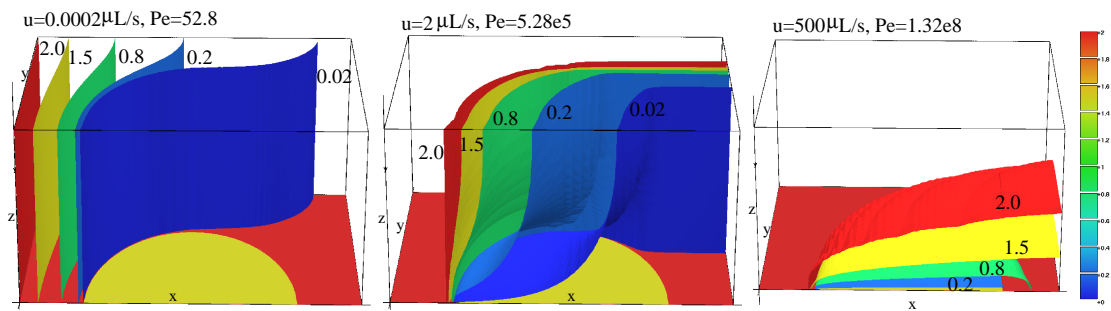


ABBILDUNG 14. Isoflächen der Wasserstoffkonzentration für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

Insbesondere ist es in diesem Falle nicht möglich, mit Ansätzen für den Anodenstrom zu operieren, die aus der asymptotischen Theorie abgeleitet sind, zu operieren.

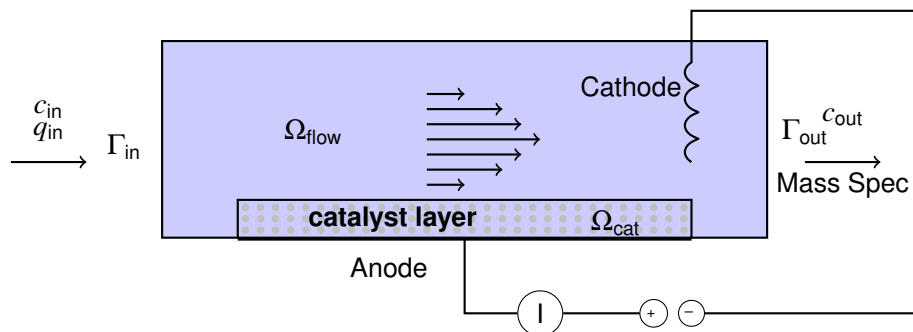


ABBILDUNG 15. Schematischer Querschnitt durch eine Flusszelle

4.3.2. *Erweiterung des Modells um verschiedene Spezies.* Die ausgeführten Arbeiten beinhalten zunächst die Verifikation eines prototypischen transienten Modells für die Identifikation von Reaktionsparametern. anhand des H_2/CO -Systems vorgenommen (Abb. 16, 17, 18), [15].

Das einfache Transportmodell wurde ergänzt um die Spezies CO, und um die Berechnung der des Stofftransports in der Zelle, die Diffusion in der porösen Katalysatorschicht und die Modellierung der Katalysatorbedeckungen.

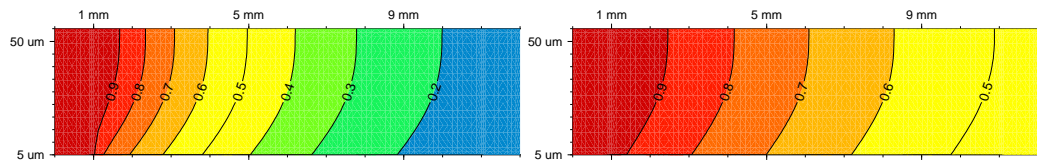


ABBILDUNG 16. Simulierte Konzentration des gelösten Wasserstoffs in der porösen Katalysatorschicht einer Flusszelle nach 200 s (links) und 400s (rechts) im Laufe eines CO-Vergiftungsprozesses

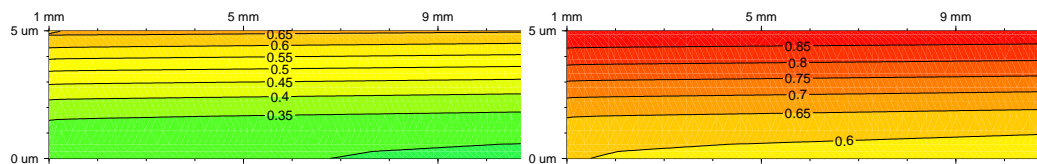


ABBILDUNG 17. Simulierte Konzentration des adsorbierten CO in der porösen Katalysatorschicht einer Flusszelle nach 200 s (links) und 400s (rechts) im Laufe eines CO-Vergiftungsprozesses

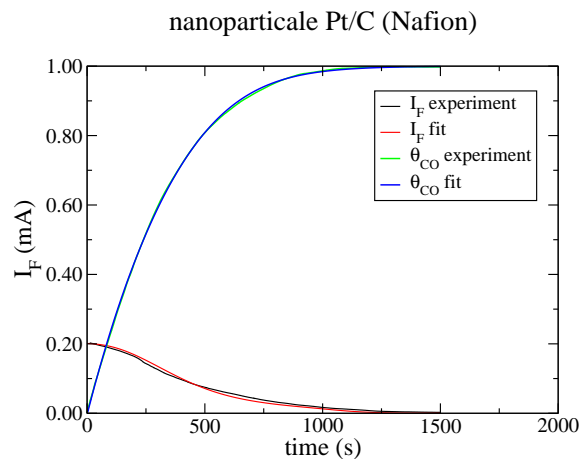


ABBILDUNG 18. Vergleich zwischen gemessenen und angepaßten Daten

4.3.3. Implementation und Test von Modellen zur Reaktionsprozessen an Pt Elektroden.

Das Modell wurde um

- Beschreibung der elektronischen und protonischen Ströme mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes
- Einführung der Doppelschichtkapazität
- Einführung weiterer Spezies, Verallgemeinerung der Reaktionskinetik

erweitert.

Während die Grenzstromberechnung die numerische Lösung eines stationären Transportproblems beinhaltet, ist die Berechnung von zyklischen Voltammogrammen erheblich komplexer. Zuerst ist hier der Katalysator als eine dünne, aber dennoch räumlich verteilte poröse Schicht zu modellieren. Entsprechend [15] wurde zur Vereinfachung der Rechnung angenommen, daß die Strömungsgeschwindigkeit in der porösen Schicht null ist. Des Weiteren wurden die elektrochemischen Reaktionen in der porösen Katalysatorschicht nach Langmuir-Annahme

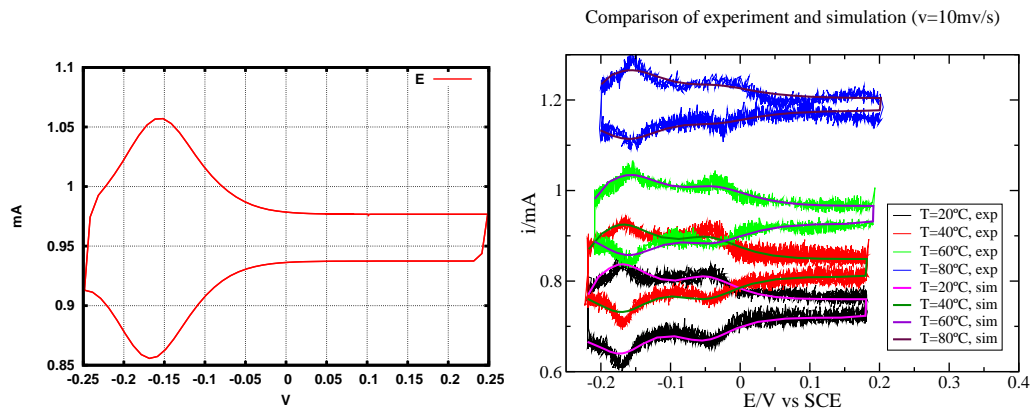


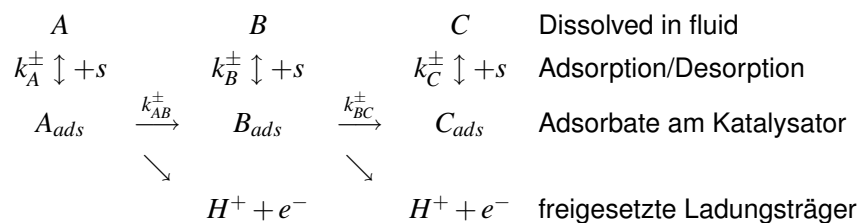
ABBILDUNG 19. Simuliertes Zyklovoltammogramm für ein Art von Sorptionsplätzen (links); Vergleich zwischen Messung bei verschiedenen Temperaturen und Simulation mit zwei Arten von Sorptionsplätzen (rechts)

(Massenwirkungsgesetz für Adsorption) und dem Massenwirkungsgesetz mit einer von dem Potentialsprung zwischen Elektrolyten und Porenmatrix abhängigen Aktivierungsenergie modelliert. Die elektrostatischen Potentiale der Porenmatrix und des Elektrolyten wurden nach der Theorie für poröse Elektroden [16] unter Annahme von Ladungsneutralität und dünnen Doppelschichten mit Hilfe zweier ohmscher Gesetze modelliert, welche über die Faradayschen Reaktionen und die Doppelschichtladung gekoppelt sind. Ein solches Modell ist in prinzipiell in der Lage, im berechneten Zyklovoltammogramm typische Sorptionspeaks, sowie Effekte der Doppelschichtladung zu zeigen [17].

In Ulm gemessene Zyklovoltammogramme deuten darauf hin, daß es verschiedene Sorptionsplätze für Wasserstoff an Platin gibt, was u.a. dadurch erklärt werden kann, daß die aktiven Oberflächen der Pt-Partikel in verschiedene Kristallrichtungen orientiert sind. In einem erweiterten Modell mit zwei Arten von Sorptionsplätzen wurde versucht, dieses Verhalten abzubilden, und die Kinetikparameter entsprechend dem CV anzupassen. Der Vergleich mit der Messung zeigt gute Tendenz zur qualitativen Übereinstimmung (Abb 19).

Weitere Arbeiten betrafen die modellmäßige Vorbereitung für den Vergleich mit Messungen zur Oxidation von Methanol und Formaldehyd.

4.3.4. *Prototypmodell zur Beschreibung der Desorption und Readsorption von Zwischenprodukten.* Dieses Modell wurde als minimales mathematisches Modell entwickelt, um die im Ulm gemessene Abhängigkeit des Anteils der Zwischenprodukte am Auslaß zu interpretieren. Dieses Modell enthält drei hypothetische Spezies A, B, C , wobei am Katalysator A zu C mit dem Zwischenprodukt B nach folgendem Schema reagiert:



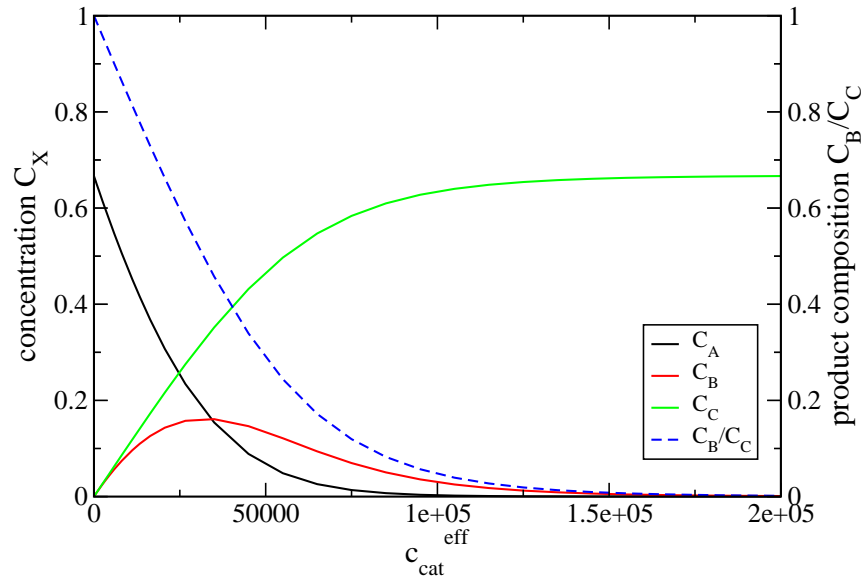


ABBILDUNG 20. Berechnete Abhängigkeit der Speziesflüsse und des Verhältnisses des Flusses des Zwischenprodukts zum dem des Endprodukts am Zellauslaß von der vorhandenen Katalysatormenge

Der Spezietransport im Bulk wird mit Hilfe dreier Konvektions-Diffusionsgleichungen modelliert.

$$\partial_t c_X - \nabla \cdot (D_X \nabla c_X - c_X \vec{v}) = 0 \quad X = A, B, C$$

Unter Zuhilfenahme der Langmuir-Annahme für die Adsorption/Desorption wird deren Kinetik an der Katalysatoroberfläche analog zu [5, 6] beschrieben durch

$$r_X = k_X^+ c_X \theta_f - k_X^- \theta_X \quad X = A, B, C$$

$$\theta_f + \theta_A + \theta_B + \theta_C = 1.$$

Hier beschreibt θ_X die Konzentration der adsorbierten Spezies, und θ_f die freien Plätze.

Unter Annahme eines fixen Potentials läßt sich der zweistufige Oxidationsprozeß am Katalysator beschreiben durch

$$r_{AB} = k_{AB}^+ \theta_A - k_{AB}^- \theta_B \quad r_{BC} = k_{BC}^+ \theta_B - k_{BC}^- \theta_C.$$

Die so gewonnenen Reaktionsterme fügen sich als Randbedingungen in das Konvektions-Diffusionssystem ein:

$$(D_X \nabla c_X - c_X \vec{v}) \cdot \vec{n} = -c_{cat} r_X, \quad X = A, B, C$$

$$\partial_t \theta_A = r_A - r_{AB}$$

$$\partial_t \theta_B = r_B + r_{AB} - r_{BC}$$

$$\partial_t \theta_C = r_C + r_{BC}.$$

Die Menge der Spezies, die die Zelle am Auslaß Γ_{out} verläßt ist beschrieben durch

$$N_{Xout} = \int_{\Gamma_{out}} (D_X \nabla c_X - c_X \vec{v}) \cdot \vec{n} ds$$

Interessant ist nun die Abhängigkeit des Verhältnisses von Zwischenprodukt und Endprodukt von der Katalysatormenge c_{cat} :

$$\frac{N_{Bout}}{N_{Cout}} = \mathcal{F}(c_{cat})$$

Abbildung 20 zeigt, daß mit wachsender Katalysatormenge der Anteil des Zwischenprodukts sinkt. Da in einem Modell dieser Art in erster Näherung Temperatur und Spannung den Wert von c_{cat} beeinflussen, lassen sich entsprechende Aussagen auch für wachsende Temperatur und Spannung treffen. Damit ist zunächst einmal eine qualitative Übereinstimmung mit den Meßergebnissen in Ulm erreicht.

5. Bezug auf Ziele, Ablauf des Projektes

Das dem Projekt als Ausgangspunkt zugrunde liegende DMFC- Modell konnte an die neue Simulationsumgebung `pdelib2/fvsys` im WIAS angepaßt werden. Dieser Simulationsumgebung wurden Berechnungsmöglichkeiten für Impedanzspektren und Zyklovoltammogramme hinzugefügt, die damit für eine größere Klasse von Modellen zur Verfügung stehen. In der Kooperation mit dem IZM hat sich eine Verschiebung des Gewichts von der MEA-Modellierung hin zur Modellierung der Strömungsverhältnisse in den Zuführungskanälen ergeben. In diesem Zusammenhang wurden auf der Basis von 2D- und 3D-Simulationen von Teilabschnitten Modelle entwickelt, welche es erlauben, Rückschlüsse auf den Druckabfall für größere Mäanderzahlen zu ziehen. Weiterhin wurden Simulationsergebnisse zu Frage des jeweiligen Anteils des Fluidtransports in der freien Strömung und in den porösen Transportschichten erzielt.

Im Rahmen des Projektes konnte eine erfolgreiche Zusammenarbeit mit der Gruppe Behm an der Universität Ulm entwickelt werden. Die dort entwickelte Flußzelle erlaubt - im Vergleich zu bisher existierenden - eine einfachere Modellierung der Strömungsverhältnisse. In Kooperation mit den Kollegen konnten erfolgreich gemessene und berechnete Grenzstromkurven für die Wasserstoffoxidation an Platinelektroden berechnet werden. Insbesondere konnte gezeigt werden, daß nur ein Teil der Meßpunkte im Bereich der Gültigkeit der oft in der Elektrochemie verwendeten asymptotischen Ansätze liegt. Andererseits ist das numerische Modell unter gewissen Voraussetzungen an die Diskretisierungsgitter in der Lage, für hohe Fließgeschwindigkeiten (die über den üblichen Meßbereich hinausgehen), die asymptotischen Resultate nachzubilden. Auf dieser Grundlage wurden weitere Modelle entwickelt, die eine größere Anzahl von Spezies beschreiben, und auf deren Grundlage weitere, komplexere Messungen interpretiert werden können.

6. Verwertungsplan

6.1. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten. Eine wirtschaftliche Verwertung ist nach dem heutigen Stand nur indirekt möglich, in dem Sinne, daß die verfolgten Modellierungsansätze über ein verbessertes Prozeßverständnis die Entwicklung zukünftiger Produkte beeinflusst.

6.2. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten. Die erarbeiteten Modellansätze für Flußzellen haben das Potenzial, Ausgangspunkt für weitere detaillierte Vergleiche

zwischen Experiment und mathematischer bzw. numerischer Modellierung im Bereich der Elektrochemie zu sein. Die Förderung im Rahmen der "Netzwerke Grundlagenforschung für Erneuerbare Energien und Rationelle Energieanwendung" hatte den großen Vorteil, Arbeitsgruppen aus verschiedenen Fachgebieten zu vereinen. Eine erfolgreiche Weiterführung der begonnenen Arbeiten kann wesentlich durch weitere interdisziplinäre Förderprogramme beschleunigt werden.

6.3. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit. Die im Rahmen des Mikro-DMFC-Projektes ausgeführten Arbeiten haben eine Reihe weiterer Projekte beeinflusst.

Das abgeschlossene Projekt C23 im DFG-Forschungszentrum Matheon beinhaltete die Untersuchung von divergenzfreien Diskretisierungen der Navier-Stokes-Gleichungen. Anwendungsgebiete sind gleichfalls Flusszellen, allerdings mit einem Aufbau, der den Ansatz einer analytischen Lösung der Navier-Stokes-Gleichung nicht erlaubt [18]. In der Dissertation [8] wurde das divergenzfreie Scott-Vogelius-Element eingehend untersucht. Weiterhin wurde die Kopplung mit dem Finite-Volumen-Verfahren für die Transportgleichung vorgenommen, welche das diskrete Maximumprinzip für die Konzentrationen auch im Falle eines numerisch berechneten Strömungsfeldes garantiert. Unter Anwendung der in der Kooperation mit Ulm gewonnenen Daten [13] für die Henry-Konstante und den Diffusionskoeffizienten wurden Vergleiche mit Grenzstrommessungen [19] vorgenommen, welche auf Anhieb eine gute Übereinstimmung lieferten [9].

Im Rahmen des Wettbewerbsverfahrens der Leibnizgemeinschaft konnte das Kooperationsprojekt "Gekoppelte Strömungsprozesse in Energie- und Umweltforschung" eingeworben werden. In diesem Projekt wird an der Entwicklung von Finite-Volumen-Verfahren gearbeitet, die divergenzfreie Kopplung zwischen Navier-Stokes-Gleichung und Stofftransport ermöglichen. Weiterhin werden in diesem Rahmen am WIAS Verfahren zur Kopplung freier Strömungen mit Strömungen in porösen Medien untersucht. Ziel ist es, die WIAS-Simulationsumgebung auf der Basis des finite-Volumen-Verfahrens so zu erweitern, daß die Kopplung an die Prozesse in der freien Strömung in konsistenter Weise vorgenommen werden kann.

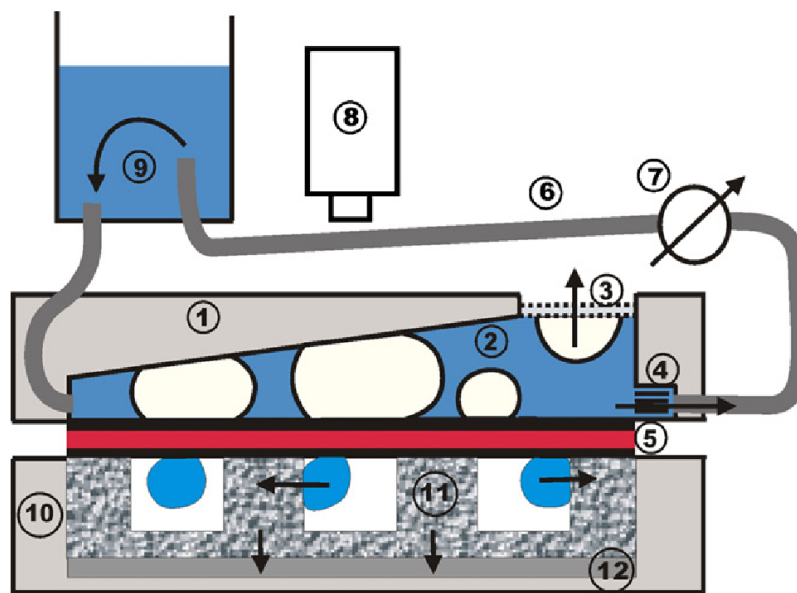
Im Rahmen des Graduiertenkollegs 1128 "Analysis, Numerics, and Optimization of Multiphase Problems" der DFG wird gemeinsam mit PD Dr. W. Dreyer (WIAS) eine Dissertation zur Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts von CO₂-Blasen betreut. Hier wurden erste Schritte zur Modellierung des Stoffüberganges zwischen Blase und Flüssigkeit im Gemisch von Methanol, Wasser und CO₂ vorgenommen und für den radialsymmetrischen Fall numerisch implementiert.

Es besteht erhebliches Potenzial für die Weiterentwicklung dieses Arbeitsgebiets.

Literatur

- [1] J. Fuhrmann and H. Langmach. Stability and existence of solutions of time-implicit finite volume schemes for viscous nonlinear conservation laws. *Appl. Numer. Math.*, 37(1-2):201–230, 2001.
- [2] H. Gajewski and K. Gärtner. On the discretization of van Roosbroeck's equations with magnetic field. *Z. Angew. Math. Mech.*, 76(5):247–264, 1996.
- [3] J. Fuhrmann. Multiphysics systems solution by time-implicit Voronoi box finite volumes. In *Finite Volumes in Complex Applications III: Proc. Porquerolles*, pages 551–559, Paris, 2002. HERMES. ISBN-1-9039-9634-1.
- [4] R. Eymard, J. Fuhrmann, and K. Gärtner. A finite volume scheme for nonlinear parabolic equations derived from one-dimensional local Dirichlet problems. *Numerische Mathematik*, 102(3):463 – 495, 2006.

- [5] J. Divisek, J. Fuhrmann, K. Gärtner, and R. Jung. Performance modeling of a direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 150(6):A811–A825, 2003.
- [6] J. Fuhrmann and K. Gärtner. *Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells*, volume 113 of *Topics in Applied Physics*, chapter Modeling of Two-Phase Flow and Catalytic Reaction Kinetics for DMFCs, pages 297–316. Springer, 2009.
- [7] J. Fuhrmann. Model based numerical impedance calculation in electrochemical systems. Manuscript. in preparation.
- [8] A. Linke. *Divergence-free Mixed Finite Elements for the Incompressible Navier-Stokes Equation*. PhD thesis, Univ. Erlangen, 2008.
- [9] J. Fuhrmann, A. Linke, H. Langmach, and H. Baltruschat. Numerical calculation of the limiting current for a cylindrical thin layer flow cell. *Electrochimica Acta*, 2009. available online, doi:10.1016/j.electacta.2009.03.065.
- [10] M. Ehrhardt, J. Fuhrmann, A. Linke, and E. Holzbecher. *mathematical modeling of channel-porous layer interfaces in PEM fuel cells*. In B. Davat and D. Hissel, editors, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells, Proc. Nancy, Dec. 10–12, 2008*. ISBN 978-2-7466-0413-1.
- [11] E. Holzbecher. *Meandering flow in microchannels*. In FEMLAB GmbH, editor, *COMSOL Anwenderkonferenz 2006 Frankfurt a.M., pages 170–172, 2006*.
- [12] E. Holzbecher and S. Krumbholz. *Modelling of channel - gas diffusion layer systems*. In European COMSOL 2007, Grenoble, pages 392–397, 2007.
- [13] J. Fuhrmann, H. Zhao, E. Holzbecher, H. Langmach, M. Chojak, R. Halseid, Z. Jusys, and R. Behm. *Experimental and numerical model study of the limiting current in a channel flow cell with a circular electrode*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:3784 – 3795, 2008. DOI: 10.1039/b802812p.
- [14] E. Holzbecher, R. Halseid, Z. Jusys, J. Fuhrmann, and J. Behm. *Thin layer flow cell modelling*. In FEMLAB GmbH, editor, *COMSOL Anwenderkonferenz 2006 Frankfurt a.M., pages 112–115, 2006*.
- [15] J. Fuhrmann, H. Zhao, E. Holzbecher, and H. Langmach. *Flow, transport and reactions in a thin layer flow cell*. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 5(2):021008, 2008.
- [16] J. Newman and K. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. Wiley-Interscience, 2004. 3rd Edition.
- [17] J. Fuhrmann, H. Zhao, H. Langmach, and E. Holzbecher. *Modeling and simulation of coupled species transport, porous electrode effects and catalytic reactions in a rectangular flow cell*. In R. Eymard and J.-M. Herard, editors, *Finite Volumes for Complex Application V, pages 423–431*. ISTE Ltd, 2008. ISBN 978-1-84821-035-6.
- [18] Z. Jusys, H. Massong, and H. Baltruschat. *J. Electrochem. Soc.*, pages 1093–1098, 1999.
- [19] H. Wang. *PhD thesis, Beijing Normal University, 2001*.
- [20] J. Fuhrmann, B. Haasdonk, E. Holzbecher, and M. Ohlberger. *Modelling and simulation of PEM fuel cells*. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 5(2):020301, 2008. *Guest Editorial*.
- [21] E. Holzbecher, J. Fuhrmann, H. Zhao, and H. Langmach. *A model of thin layer flow cells aimed at kinetic parameter estimation*. In European Fuel Cell Technology and Applications Conference (EFC2007), Rome, Italy, December 2007.
- [22] E. Holzbecher, J. Fuhrmann, H. Zhao, H. Langmach, and K. Gärtner. *Modelling of direct methanol fuel cells for microelectronic applications*. In World Hydrogen Technologies Convention (WHTC2007), Montecatine Terme, Italy, November 2007.



**Design und Simulation von passiven Komponenten zum
Fluidmanagement in Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen**

03SF0311B

**Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Fakultät für Angewandte Wissenschaften
IMTEK - Anwendungsentwicklung**



Abschlussbericht-IMTEK

Zuwendungsempfänger:	Albert-Ludwigs-Universität Freiburg Fakultät für Angewandte Wissenschaften IMTEK - Anwendungsentwicklung
Förderkennzeichen:	03SF0311B
Vorgabenbezeichnung:	Verbundprojekt μ DMFC: Design: Modellierung, experimentelle Untersuchung und Simulation für Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen: Design und Simulation von passiven Komponenten zum Fluidmanagement in Direkt-Methanol- Mikrobrennstoffzellen.
Laufzeit des Vorhabens:	01.07.05 – 31.12.08
Berichtszeitraum:	01.07.05 – 31.12.08

1.) Aufgabenstellung des Projektes

Im Rahmen des vorgestellten Projektes wurden Simulationsmethoden und Konzepte entwickelt und validiert, die die Auslegung und Berechnung von passiven mikrofluidischen Komponenten zur Ver- und Entsorgung von Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen (MikroDMFC) mit Fluiden ermöglichen. Als passive Komponenten werden anodenseitig mikrostrukturierte Polymerbauteile mit funktionalen Beschichtungen verstanden, welche den Fluidtransport von Methanol bzw. CO₂ bewältigen ohne dabei aktive Aktorkomponenten zu enthalten (z. B. Pumpen). Kathodenseitig wurde ein Flowfield aus mikrostrukturierter Karbonfaser realisiert, welches das Reaktionsprodukt Wasser durch Kapillarkräfte passiv abtransportiert. Für das Fluidmanagement ist demnach keine Energie erforderlich.

2.) Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Forschungsvorhaben wurden im Rahmen eines Verbundprojektes im Netzwerk Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung in Kooperation mit fünf Projektpartnern durchgeführt.

Fluidtransport in MikroDMFCs ohne aktive energieverbrauchende Elemente realisieren und einen stabilen DMFC Betrieb ermöglichen, vollständig und umgesetzt werden. Darüber hinaus konnte ein lageunabhängiger Betrieb der passiven DMFC nachgewiesen werden

4.) Wissenschaftlich- technischer Ausgangspunkt und Projektergebnisse

4.1) Wissenschaftlich- technischer Ausgangspunkt

Eigene Vorarbeiten hatten gezeigt, dass Gasblasen passiv, d.h. ohne das Aufprägen externer Druckgradienten, transportiert werden können. Es bestand eine Schutzrechtsanmeldung für den entwickelten Transportmechanismus und das Prinzip konnte auf die Entgasung einer Brennstoffzelle angewendet werden [1].

Ein durch wandernde Gasblasen induziertes Pumpen der Methanollösung, die Funktionalität des Mechanismus unabhängig von der Lage der DMFC, sowie die Entwicklung eines geeigneten Modells für die Simulation des gasblasengetriebenen Pumpmechanismus war Bestandteil und Ergebnis der im Zusammenhang mit diesem Förderprojekt durchgeführten Forschungsarbeiten.

Passiver Brennstoffzellenbetrieb wurde in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten kurz vor Projektbeginn behandelt und weitere Publikationen folgten während des Projektzeitraumes [2-13]. Allerdings zeigte bis auf eine Konferenzveröffentlichung [14] keines der Konzepte eine Struktur für potentiell lageunabhängige passive Entgasung und Brennstoffnachführung. Ein lageunabhängiger Betrieb wurde auch in [14] nicht untersucht. Zahlreiche weitere wissenschaftliche Arbeiten sind in der im Zusammenhang mit dem Förderprojekt entstehenden Dissertation sowie in den bereits erfolgten Veröffentlichungen [15-21] referenziert und diskutiert.

4.2) Zusammenfassung der Projektergebnisse

Im ersten Projektzeitraum (07.2005-01.2006) wurden eine geeignete Simulationsmethode und ein geeigneter Simulationscode für die Simulation von kapillar getriebener Mehrphasenströmung identifiziert (AP 3 → Meilenstein 1). Die Ergebnisse wurden in [22] veröffentlicht.

Für die Evaluierung der Simulationsmethode wurden gemäß AP5 Basisexperimente im „Tapered wide channel“ durchgeführt. Dabei wurde die Dynamik von wandernden Gasblasen in konisch zulaufenden Kanälen quantitativ untersucht und die Experimente mit den in AP3 identifizierten Simulationsmethoden verglichen (02.2006-12.2006). Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengefasst.

- Eine Rechenzeitverkürzung gemäß AP1 für Meilenstein 2 und 3 konnte zwar erreicht werden, aber die quantitative Genauigkeit der Simulationsergebnisse war nicht hinreichend. Als Grund für Differenzen zwischen Simulationen und experimentellen Ergebnissen wurden Kontaktlinienphänomene identifiziert, die von der Simulationsmethode nicht hinreichend erfasst werden. Die Entwicklung der fluidisch hoch komplexen Blasenpumpe auf Simulationsbasis schien ingenieurtechnisch weitaus weniger vielversprechend als experimentelle Arbeiten.
- In Absprache mit den Projektpartnern wurde die Weiterentwicklung des passiven Fluidmanagements zunächst experimentell betrieben. Damit wurde der Schwerpunkt von Meilenstein 6 auf experimentelle Arbeiten verlegt und das Arbeitspaket vorverlegt. Des Weiteren wurden ca. 8 PM aus AP1 nach AP5 transferiert.

Es folgte die Entwicklung eines experimentellen Aufbaus zur Charakterisierung einer Blasenpumpe für die passive Versorgung der Anode einer DMFC (12.2006-06.2007). Als Modell diente ein im Zusammenhang mit dem PlanarFC Projekt entwickelter passiver DMFC Prototyp, der zusätzlich elektrisch charakterisiert wurde. Die Ergebnisse wurden in [18] publiziert. Für die weitere Entwicklung passiver DMFC-versorgung wurden folgende Ziele identifiziert:

- Lageunabhängigkeit des passiven Versorgungssystems (Unabhängigkeit von der Schwerkraft)
- Stabiler Betrieb mit geringen Leistungsschwankungen (< 15%)
- Deutliche Steigerung der Leistungsdichte

Das DMFC-Design wurde überarbeitet (07.2007-06.2008). Ein passiver und stabiler DMFC-Betrieb konnte experimentell in allen räumlichen Orientierungen aufgezeigt werden. Zusätzlich zum passiven Anodenbetrieb wurde ein passives Wassermanagement für die Kathode entwickelt und charakterisiert. Die Ergebnisse wurden in [19] publiziert. Der Meilenstein 6 konnte somit auf experimenteller Basis verwirklicht werden.

Parallel zu der DMFC Entwicklung wurde ein Modellierungsansatz für den passiven Anodenbetrieb herausgearbeitet. Aus den experimentellen Studien wurden wichtige Informationen für die Simulationen gewonnen:

- Kontaktliniendynamik wird von der „stationären“ Kontaktwinkelhysterese dominiert (Meilenstein 4).

- Zusätzliche Modelle für Gasblasenentstehung, Entgasung durch poröses Medium und Kontaktwinkelhysterese sind notwendig (Erweiterung der im Projektantrag genannten Arbeitspakete).

Die zusätzlichen Modelle wurden entwickelt und als User-subroutine in den kommerziellen CFD-code der ESI- Group implementiert. Simulationsstudien ermöglichen nun die Untersuchung einzelner Kapillareffekte auf die induzierten Pumpraten für die Methanolversorgung der Anode. Im Detail lässt sich der Einfluss folgender Phänomene untersuchen:

- Gasblasenentstehung
- Gasblasenvereinigung
- Transfer der Blasen in den Gassammelkanal
- Kontaktwinkelhysterese
- Entgasung durch poröse Teflonmembran

Die Bearbeitung des Simulationsteils fand parallel zu den experimentellen Studien während des gesamten Projektzeitraums statt. Meilenstein 5 und 6 wurden zum Projektende hin auch simulationstechnisch abgeschlossen. Die Ergebnisse der Simulationsstudie sind in [21] veröffentlicht. Derzeit ist ein Manuskript für das Fachjournal Computers and Fluids in Vorbereitung.

Das Forschungsvorhaben wurde ab der Entwicklung des experimentellen Aufbaus zur Charakterisierung der Blasenpumpe in einer Dissertation niedergeschrieben, die die experimentellen Studien und die Simulationen im Detail erläutert. Im Folgenden wird auf die einzelnen Projektabschnitte eingegangen.

4.3) Auswahl eines geeigneten Simulationstools

Die Dynamik der Phasengrenzfläche von Gasblasen wird bei den projektbezogenen CFD-Berechnungen mit der VOF-Methode berechnet. Dabei wird eine Transportgleichung für VOF-Werte gelöst, die den Anteil der jeweiligen Phase in den einzelnen Rechenzellen angeben. Anschließend muss zu jedem Zeitschritt die Phasengrenzfläche über die VOF-Werte rekonstruiert werden und zwar mit einem Verfahren, das es erlaubt, Oberflächenkrümmungen zu berechnen. Aus den Krümmungsradien folgt über die Young-Laplace-Gleichung ein Drucksprung über die Phasengrenzfläche. Wenn die Krümmung über eine Blase nicht homogen ist, d.h., dass die Blase keine Kugelform hat, ergibt sich eine

Druckdifferenz über die Blase. Diese Druckdifferenz dient als treibende Kraft, um Blasen in mikrofluidischen Systemen passiv, d.h. ohne einen von außen aufgetragenen Druckgradienten zu transportieren. Eine möglichst genaue Berechnung der Phasengrenzfläche mit ihren Krümmungen ist demnach eine Voraussetzung für die realitätsnahe Simulation der Blasendynamik. Dies stellte das erste Kriterium der Benchmarkuntersuchung dar. Die Ergebnisse wurden in [22] publiziert. Für die weitere Projektbearbeitung wurde der kommerzielle CFD-code CFDRC von der ESI-Group verwendet.

4.4) Simulation und experimentelle Charakterisierung der Dynamik von Gasblasen in konischen Kanälen

Die Untersuchung von Gasblasendynamik in konischen Kanälen wurde im Zwischenbericht für das Projektjahr 2006 erläutert. Da es zu diesem Bereich derzeit keine Veröffentlichung gibt, wird im Folgenden die Projektarbeit zu diesem Thema vorgestellt.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb.1 dargestellt. Die Dynamik von Gasblasen zwischen zwei aufeinander zulaufenden Ebenen wurde mit einer Kamera aufgezeichnet. Gas wird durch den Schlauch (c) in die durch Kapillarkräfte zwischen den ebenen gehaltene Flüssigkeit (a) gepumpt. Eine deformierte Gasblase mit unterschiedlichen Radien an Vorder- und Rückseite entsteht. Aufgrund von Kapillarkräften entwickelt sich ein Druckgradient entlang der Blase.

Erreicht dieser einen kritischen Wert, bzw. die Blase eine kritische Größe, reißt sie ab und läuft in die Richtung des sich öffnenden Winkels, bis sie ihre Gleichgewichtsposition erreicht (Abb.2). Die Krümmung der Flüssig-Gas Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Gas ist dann homogen, die Blase formt eine Kugel.

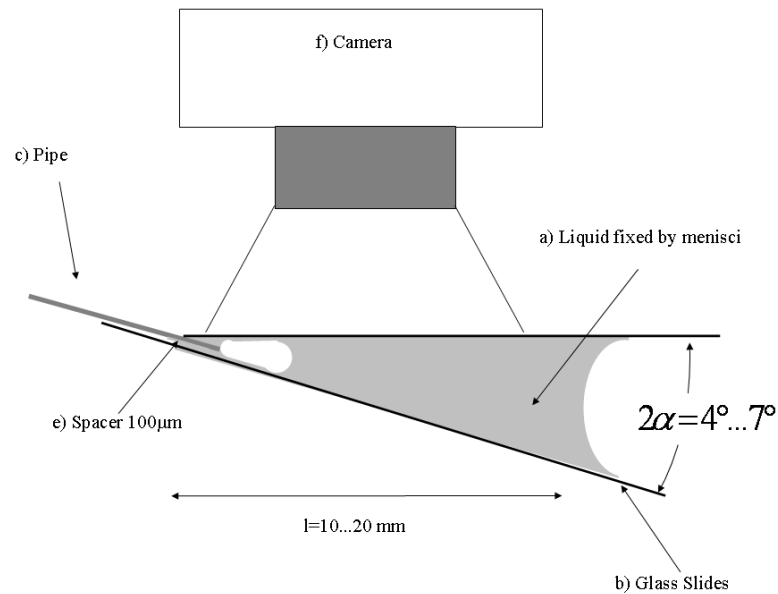


Abb.1: Experimenteller Aufbau für die Untersuchung von Gasblasendynamik in breiten getaperten Kanälen.

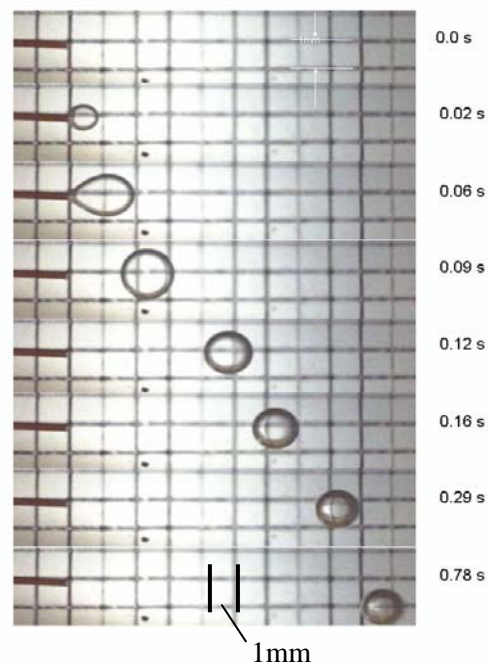


Abb.2: Bildsequenz einer anwachsenden, abreißenden und von der flachen (linken) zur hohen (rechten) Seite wandernden Blase.

Mit der Kamera wurde der Abstand der Blasen von der Schnittlinie der Eben ermittelt. Dieselbe Konfiguration wurde mit CFD-simulationen nachgebildet. Mit Hilfe der experimentell ermittelten Daten wurde das CFD-Modell überprüft. In *Abb.3* ist die Position der Blasen vom Abstand der Schnittlinie der beiden Ebenen über der Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Dynamik von dem Standard CFD Modell überschätzt wird. Die Ursachen hierfür liegen in den Vereinfachungen, die für die Modellierung herangezogen werden.

- Der Kontaktwinkel der Flüssig-Gas-Phasengrenzfläche auf der Wand wird als eine statische von den dynamischen Variablen unabhängige Größe angenommen. Die Phasengrenzfläche wird aber aufgrund hydrodynamischer Effekte in einer mikroskopischen Grenzschicht gebeugt, was zu einer Verminderung der Krümmungsdifferenz zwischen Vorder- und Hinterseite der Gasblase und damit zu einer Verminderung der antreibenden Kraft führt.
- Die Wand wird in den Simulationen als „glatt“ angenommen. Reale Kanalwände weisen eine gewisse Oberflächenrauigkeit auf, die aufgrund von Pinningeffekten oder Kontaktwinkel Hysterese die Dynamik der Phasengrenze verlangsamen.
- Während der Blasenbewegung kommt es zur Ablagerung dünner Flüssigkeitsfilme zwischen der Gasblase und der Kanalwand. Die Dynamik in diesen dünnen Filmen ist hohen Scherkräften ausgesetzt. Dadurch trägt auch dieses Phänomen zur Verlangsamung der Gasblasendynamik bei.

Die oben genannten Phänomene stellen ein eigenständiges anspruchsvolles Forschungsgebiet dar, das auf der Simulationsebene heutzutage mit Molekulardynamik Simulationen untersucht wird. Im Rahmen dieses Projektes sollen die einzelnen Phänomene nicht im Detail untersucht und quantifiziert werden, da dies bei weitem den Rahmen des Vorhabens sprengen würde. Vielmehr sollen geeignete Modelle herangezogen werden, die anhand von experimentellen Untersuchungen quantifiziert und validiert werden. Ziel ist dabei, ein Satz von Modellen zusammenzustellen, welches die Dynamik der Gasblasen in Flowfields der μ -DMFC hinreichend genau abbildet.

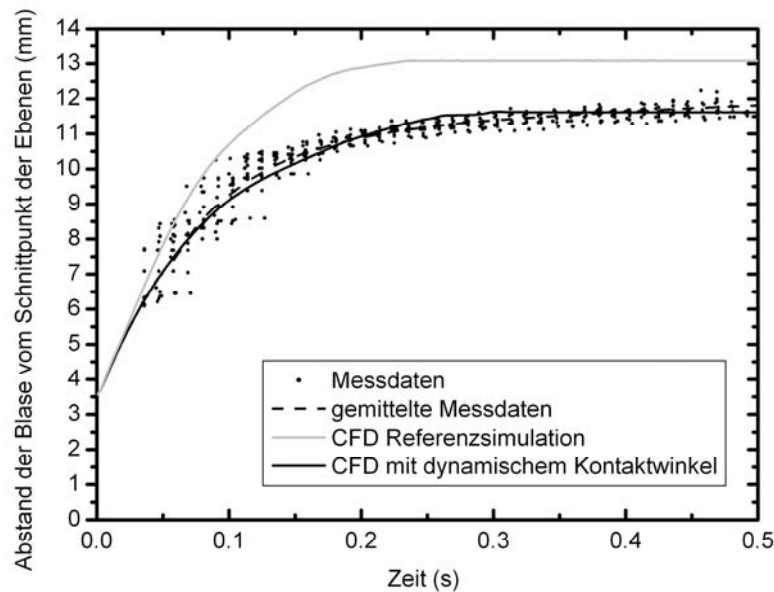


Abb. 3: Abstand der Gasblase von der Schnittlinie der Ebenen. CFD-Simulationen im Vergleich zu experimentellen Daten.

Um das dynamische Verhalten des Kontaktwinkels Θ_d zu berücksichtigen, wurde eine vereinfachte Form des hydrodynamischen Modells nach Cox ausgewählt [23]:

$$\theta_d^3 - \theta_0^3 = \alpha Ca \quad (1)$$

Θ_0 stellt hier den stationären Kontaktwinkel dar, der sich aus der freien Energie der Oberflächen ergibt. Ca ist die Kapillarzahl,

$$Ca = \frac{\eta v_{tr}}{\sigma} \quad (2)$$

wobei η die dynamische Viskosität, σ die Oberflächenspannung der Phasengrenze und v_{tr} die Geschwindigkeit der Dreiphasenlinie senkrecht zu ihrer Orientierung darstellt. In der Arbeit von Cox ist α eine Funktion von einer mikroskopischen Sliplänge an der Wand in der Nähe der Dreiphasenlinie. In dem hier vorgestellten Modell wird der Parameter α verwendet, um die Simulationsergebnisse and Experimente anzupassen.

In *Abb.3* ist die Dynamik der Blase mit dem mit dem Cox Modell erweiterten CFD Ansatz dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die CFD Simulationen mit geeigneten Modellen an experimentelle Daten angepasst werden können. Für α wurde ein Wert zwischen 5 und 15 je nach Geometrie und Verformung der Blasen identifiziert, in der in der Abbildung dargestellten

Simulation wurde ein α von 7 angenommen. Allerdings hängt die mit CFD ermittelte Dynamik von der örtlichen Diskretisierung des Rechengitters und vom Zeitschritt der Simulationen ab.

Die im Meilenstein 2 und 3 erwähnte Rechenzeitverkürzung konnte zwar wie im Zwischenbericht für das Projektjahr 2006 erläutert erreicht werden, allerdings ist aufgrund der komplexen Anpassung der Simulation an experimentelle Daten der damit zusammenhängende Kenntniskern geringer als erwartet. Das gesamte System der durch Kapillarkräfte angetriebenen Blasenpumpe konnte somit zunächst nicht modelliert werden. Eine Kombination aus Multiskalenproblem und der limitierten quantitativen Genauigkeit bei der Simulation von Gasblasendynamik im Anodenflowfield ließ eine Weiterentwicklung der Simulationsmethode zunächst als nicht sinnvoll erscheinen. Wie im Zwischenbericht für das Projektjahr 2006 diskutiert, wurden aus diesem Grund passive Bauelemente verstärkt auf experimenteller Basis entwickelt und charakterisiert. Wie im Folgenden ausgeführt wird, ermöglichte dies eine starke Beschleunigung der Komponentenentwicklung.

4.5) Experimentelle Charakterisierung der Pumpraten und Untersuchung des passiven DMFC Betriebes

Zu diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zusammengefasst dargestellt. Details sind in [18] veröffentlicht. Diese Veröffentlichung ist an den Projektbericht angehängt [Anlage B].

In der experimentellen Studie konnte gezeigt werden, dass die Gasblasenbewegung in konischen Kanalstrukturen eine ausreichende Flüssigkeitskonvektion induziert, um eine DMFC mit Brennstoff zu versorgen. Die experimentell bestimmten Pumpraten steigen annähernd proportional mit dem Gasfluss. Durch eine Verkleinerung des Öffnungswinkels konnte der Pumpmodus verändert und damit der Volumenstrom der Flüssigkeit bei gleich bleibendem Gasfluss verdoppelt werden. Angewendet auf eine DMFC konnte ein vollständig passiver Betrieb realisiert werden, in dem sich jeder einzelne Kanal selbsttätig mit Brennstoff versorgt. Damit wurde ein kompaktes ohne externe Pumpen auskommendes Brennstoffzellensystem demonstriert.

4.6) Überarbeitung des DMFC Designs: Verbesserung der Pumpraten und lageunabhängiger Betrieb

In einem weiteren Designzyklus konnte die Pumpeffizienz von maximal 13% auf bis zu 40% gesteigert werden. Details sind in [19] publiziert, die ebenfalls angehängt ist [Anlage C]. In allen Lagen der DMFC wird mindestens die 3.5-fache Menge an Methanol zur Anode transportiert, welche stöchiometrisch durch die Methanoxidationsreaktion verbraucht wird. Über einen weiten Betriebsbereich folgen die Flussraten im Mittel der elektrischen Last. Somit regelt sich das passive Versorgungsprinzip selbst. Je mehr Methanol benötigt wird, desto mehr Methanol wird antransportiert. Auf der Kathode erfolgt die DMFCversorgung

durch Diffusion von Sauerstoff in Luft. Das Abtransport von dem Reaktionsprodukt Wasser wird mit Hilfe eines hydrophilisierten und mikrostrukturierten Kathodenflowfields aus Karbonfaser realisiert. Anfallendes Wasser wird durch Kapillarkräfte in das Bulkmaterial des Flowfields gesaugt und gibt somit die Kanäle für die Sauerstoffdiffusion frei. Mit Hilfe dieser passiven Komponenten konnte ein stabiler DMFC Betrieb über mehr als 40 Stunden in allen räumlichen Orientierungen nachgewiesen werden.

Die DMFC wird wie im ersten Zyklus beschrieben ohne Hilfe externer Komponenten mit Brennstoff versorgt. Im Vergleich mit der ersten Version konnte nun ein konstanter Betrieb in allen Lagen, sowie mindestens eine Verdopplung der spezifischen elektrischen Leistung erreicht werden. Insbesondere die Lageunabhängigkeit des Versorgungssystems stellt einen Meilenstein in der Anwendbarkeit von passiven DMFCs für portable elektronische Geräte dar. Als vielversprechend für eine weitere Verbesserung der spezifischen Leistung wurde ein detailliertes Fluidmanagement in den mikro- und nanoporösen Transportschichten (engl. porous transport layers (PTLs)) sowie an der Katalysatorschicht der Membran Elektroden Einheit (MEA) identifiziert.

4.7) Modellierung und Simulation der Zweiphasenströmung an der Anode der passiven DMFC

Aus den in Abschnitt 1.4) und 1.5) zusammengefassten experimentellen Arbeiten geht hervor, dass bezüglich der Kontaktliniendynamik die Kontaktwinkelhysterese entscheidenden Einfluss auf das gasblaseninduzierte Pumpverhalten in konischen Kanälen hat. Demgegenüber kann die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Kapillarzahl vernachlässigt werden. Allerdings war ein geeigneter Simulationsansatz für die Kontaktwinkelhysterese in kommerziellen CFD-tools nicht vorhanden. Dementsprechend wurde der Schwerpunkt der Simulationsstudien auf die Entwicklung und Implementierung eines Kontaktwinkelhysterese-modells gelegt. Die Ergebnisse der Simulationsstudie sind teilweise in [21] [Anlage D] veröffentlicht. Derzeit wird ein Manuskript für ein internationales Fachjournal überarbeitet. Die Simulationsstudie zeigt den Einfluss von Membranparametern der Entgasung, von der Schwerkraft, sowie von Kontaktwinkelhysterese auf die Blasenkonfiguration im konisch zulaufenden Kanal und die daraus resultierenden Pumpraten. Ferner konnten einzelne durch Kapillarkräfte hervorgerufene Phänomene wie Blasenvereinigung und Transfer der Blasen aus dem konischen in den Gassammelkanal untersucht und deren Einfluss auf die induzierten Pumpraten quantifiziert werden.

5.) Projektablauf und Bezug auf Projektziele

5.1) Verwendung der Zuwendungen

Wie Anlage [A] zu entnehmen ist, wurde der mit Abstand größte Anteil der Zuwendungen für Personalmittel eingesetzt. Ein weiterer Anteil wurde für die Ausstattung eines Messplatzes sowie für Lizenzen für CFD Software verwendet. Die wichtigsten Posten sind in Tab. 1 aufgelistet.

5.2) Vergleich des Stands des Vorhabens mit der ursprünglichen Arbeits- Zeit- und Ausgabenplanung

Die im Projektantrag gestellten Ziele konnten in etwas anderer Reihenfolge als im Projektantrag vorgesehen umgesetzt und durch die Entwicklung einer vollständig passiven DMFC, die in allen Lagen stabile Arbeitspunkte aufweist, noch übertroffen werden. Die Zuwendung war notwendig, da der Zuwendungsempfänger nicht über die Personal- und Sachmittel für die Projektdurchführung verfügte. Im Rahmen des Projektes konnten wichtige wissenschaftliche Erkenntnisse gewonnen und in renommierten internationalen Fachzeitschriften [18,19] sowie auf nationalen [15] und internationalen [16,17,20] Konferenzen publiziert werden. Ein weiteres Manuskript, das wesentliche Erkenntnisse aus dem Projekt berichtet, ist derzeit in Bearbeitung und wird zeitnah bei einem internationalen Fachjournal eingereicht.

Aufgrund der wichtigen wissenschaftlichen Erkenntnisse ist die geleistete Zuwendung für die Grundlagenforschung, die im Projektrahmen durchgeführt wurde nach Ansicht des Zuwendungsempfängers angemessen.

Datum der Zahlung	Investitionsgrund	Zahlung erfolgt an	Summe
26.08.2005	Erweiterung der Hardware für CFD - simulationen um 4 Prozessoren	Mix Computerversand	2807,29
28.11.2005	CFD-Jahreslizenz	Fluent Deutschland GmbH	4872,00
23.01.2007	CFD-Jahreslizenz	Esi GmbH	3094,00
14.12.2007	AD-wandler PC Karte für Messplatz	Meilhaus Electronic	585,48

Tab. 1: Wichtigste Posten der Verwendung der Sachmittel

5.3) Wurden Änderungen in der Zielsetzung notwendig?

Eine Umsetzung der Zielsetzung war nicht nötig. Es konnten alle Ziele erreicht werden. Lediglich eine Umstrukturierung und eine Verlegung des Schwerpunktes der Forschungsmethoden auf eine experimentelle Basis ist aus oben genannten Gründen vorgenommen worden.

5.4) Sind inzwischen von dritter Seite Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind?

Es sind keine wesentlichen Ergebnisse Dritter bekannt geworden, die das Forschungsvorhaben maßgeblich beeinflussten.

5.5) Verwertungsplan

Schutzrechtsanmeldungen:

Zum jetzigen Zeitpunkt wurden keine Schutzrechtsanmeldungen gemacht oder in Anspruch genommen.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten haben sich seit Projektbeginn nicht wesentlich geändert. Aufgrund der Tatsache, dass nicht nur eine passive CO₂ Entgasung, sondern auch eine passive Methanolversorgung realisiert worden ist, haben sich die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten der passiven μ -DMFC verbessert. Die Entwicklung eines passiven

Versorgungssystem, welches unabhängig von der DMFC-orientierung die Zelle mit Brennstoff versorgt, ist ein wichtiger Schritt für die Anwendung von DMFCs für die Stromversorgung transportabler elektronischer Geräte. Die Entwicklung eines Softwarepakets für die Auslegung passiver Zellen gestaltet sich aufgrund der sehr komplexen physikalischen Vorgänge in einem passiven μ -DMFC System weiterhin schwieriger als zu Projektbeginn angenommen. Allerdings wurden mit den entwickelten Modellen wichtige Grundsteine gelegt. In den angehängten Veröffentlichungen werden Modelle für das Abschätzen verschiedener Pumpmoden sowie für die Funktionalität der Blasenpumpe in Abhängigkeit von der Schwerkraft vorgestellt und evaluiert. Nach Ansicht des Zuwendungsempfängers sind die diskutierten Modelle sowie die vorgestellten experimentellen Untersuchungen hinreichendes Material für ein Design des propagierten passiven Versorgungssystems.

Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die wissenschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten haben sich im Vergleich zum Zeitpunkt des Antrages dahin gehend verbessert, dass im Rahmen des Projektes ein vollständig passiver DMFC Betrieb in allen räumlichen Orientierungen realisiert wurde. Dies ist ein wichtiger Schritt für die Anwendung der DMFC in transportablen Geräten.

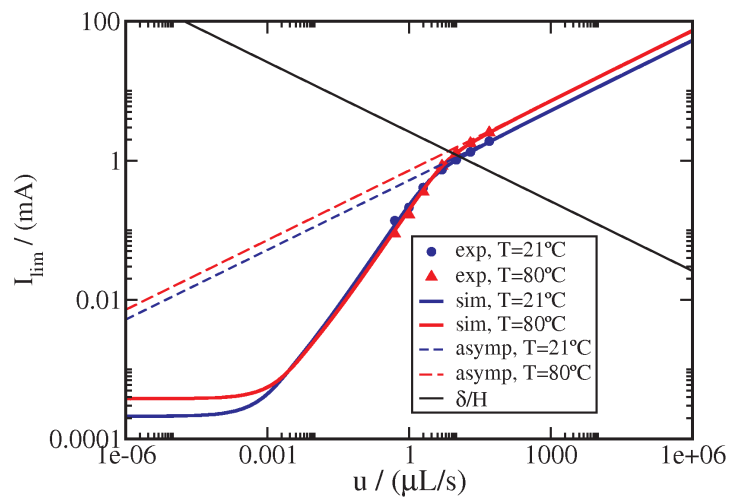
Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens erzielten Ergebnisse lassen sich direkt auf die Weiterentwicklung von passiven DMFC Systemen anwenden. Derzeit wird im Rahmen eines AIF geförderten Projektes eine passive DMFC für die Anwendung im maritimen Bereich entwickelt. Ferner sind mehrphasige Transportprozesse ein zentraler Bereich in der Mikrofluidik und treten unter anderem auch in mikrofluidischen Systemen der Medizintechnik auf. Aus diesem Grund werden die im Projektrahmen gewonnenen Erkenntnisse in der Modellierung und den experimentellen Studien der mehrphasigen Mikrofluidik auch in anderen Bereichen Anwendung finden. Insbesondere das Modell für Kontaktwinkelhysterese wird disziplinübergreifend zum Einsatz kommen.

6.) Referenzen

- [1] C. Litterst, S. Eccarius, C. Hebling, R. Zengerle, P. Koltay, *J. Micromech. Microeng.*, 16 (2006) S248-S253.
- [2] D.J. Kim, E.A. Cho, S.A. Hong, I.H. Oh, H.Y. Ha, *J. Power Sources*, 130 (2004) 172-177.
- [3] Q. Ye, T.S. Zhao, *J. Power Sources*, 147 (2005) 196-202.
- [4] R. Chen, T.S. Zhao, J.G. Liu, *J. Power Sources*, 157 (2005) 351-357.
- [5] B.K. Kho, B. Bae, M.A. Scibioh, J. Lee, H.Y. Ha, *J. Power Sources*, 142 (2005) 50-55.
- [6] Z. Guo, A. Faghri, *J. Power Sources*, 160 (2006) 1142-1155.
- [7] B. Bae, B.K. Kho, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, H.Y. Ha, *J. Power Sources*, 158 (2006) 1256-1261.
- [8] T. Shimizu, T. Momma, M. Mohamedi, T. Osaka, S. Sarangapani, *J. Power Sources*, 137 (2004) 277-283.
- [9] Y.H. Chan, T.S. Zhao, R. Chen, C. Xu, *J. Power Sources*, 176 (2008) 183-190.
- [10] M.A. Abdelkareem, N. Morohashi, N. Nakagawa, *J. Power Sources*, 172 (2007) 659-665.
- [11] Y.M. Yang, Y.C. Liang, *J. Power Sources*, 165 (2007) 185-195.
- [12] Y.H. Chan, T.S. Zhao, R. Chen, C. Xu, *J. Power Sources*, 176 (2008) 183-190.
- [13] A. Faghri, Z. Guo, *Applied Thermal Engineering*, 28 (2008) 1614-1622.
- [14] D.D. Meng, C.J. Kim, *Proc. of IEEE MEMS 2007*, Kobe, 2007, pp. 85-88.
- [15] N. Paust, C. Litterst, T. Metz, R. Zengerle, P. Koltay, *Proceedings, Dresden, Germany, 2007*, pp. 481-484.
- [16] N. Paust, C. Litterst, T. Metz, M. Eck, R. Zengerle, P. Koltay, *Proceedings of PowerMEMS 2007*, Freiburg, Germany, 2007, pp. 185-188.
- [17] N. Paust, C. Litterst, T. Metz, R. Zengerle, P. Koltay, *Proceedings of the 21st IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, MEMS*, Tucson, USA, 2008, pp. 34-37.
- [18] N. Paust, C. Litterst, T. Metz, M. Eck, C. Ziegler, R. Zengerle, P. Koltay, *Microfluidics & Nanofluidics*, (2009).
- [19] N. Paust, S. Krumbholz, S. Munt, C. Müller, P. Koltay, R. Zengerle, C. Ziegler, *J. Power Sources*, 192 (2009) 442-450.

- [20] N. Paust, S. Krumbholz, S. Munt, C. Mueller, R. Zengerle, C. Ziegler, P. Koltay, Proc. of IEEE-MEMS 2009, 2009, pp. 1091-1094.
- [21] N. Paust, P. Koltay, C. Ziegler, R. Zengerle, 1st European Conference on Microfluidics, 2008.
- [22] T. Glatzel, C. Litterst, C. Cupelli, T. Lindemann, C. Moosmann, R. Niekrawietz, W. Streule, R. Zengerle, P. Koltay, Computers & Fluids, 37 (2008) 218-235.
- [23] R.G. Cox, Journal of Fluid Mechanics, 168 (1986) 169-194.



Ermittlung kinetischer Parameter und Produktverteilungen unter definierten Transportbedingungen

03SF0311C

**Institut für Oberflächenchemie und Katalyse (IOK)
Universität Ulm**



Modellierung, experimentelle Untersuchung und Simulation für Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen: Ermittlung kinetischer Parameter und Produktverteilungen unter definierten Transportbedingungen (03SF0311C)

Institut für Oberflächenchemie und Katalyse (IOK), Universität Ulm

1. Definition des Problems / Aufgabenstellung

Die elektrokatalytische Oxidation von Methanol (MOR) ist ein mehrstufiger Prozess, der aus einem Netzwerk von sequentiellen dissoziativen Adsorptions-/Dehydrogenierungsschritten besteht [1,2]. Dieses resultiert in der Bildung von stark adsorbierenden Adsorbaten (CO), die auch den Katalysator vergiften, und unvollständig oxidierten Methanol-Oxidationsprodukten (Formaldehyd und Ameisensäure). [3,4]. Die Produktverteilung der Methanol Oxidation hängt dabei stark vom Massentransport zur/von der Elektrode und in/an der Katalysatorschicht ab. Zusätzlich kommt es zur Diffusion von Methanol durch die Nafion-Membran hin zur Kathode. Durch die zeitgleiche Reduktion von Sauerstoff und Methanol Oxidation bei typischen Kathodenpotentialen bilden sich so genannte Mischpotentiale, die zu einer Verringerung der Leistung und Effizienz der Brennstoffzelle führen [5].

Das Hauptziel des Verbundprojekts ist es, auf der Grundlage experimenteller und numerischer Untersuchungen ein vertieftes Verständnis über das Verhalten von Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen zu gewinnen. Diese neuen Erkenntnisse sollen eingesetzt werden, um Materialien und Design für Mikrobrennstoffzellen für den portablen Einsatz weiterzuentwickeln. Die Hauptaufgabe der Ulmer Arbeitsgruppe, innerhalb des Verbundprojekts ist es, Modelluntersuchungen zur Methanol-Oxidation unter Brennstoffzellen-relevanten Bedingungen (erhöhte Reaktionstemperaturen, definierter Massentransport, realistische Katalysatoren) durchzuführen. Diese Arbeiten stellen die experimentelle Basis zur Entwicklung und Überprüfung von numerischen Simulationen dar, die am WIAS in Berlin durchgeführt werden sollen. Eine weitere Hauptaufgabe der Ulmer Gruppe ist die Entwicklung eines Verfahren zur on-line Detektion der Methanol Oxidationsprodukte mittels Elektro Spray Ionisations - Massenspektrometrie – ESI-MS.

4. Wichtigste Ergebnisse

4. 1. Hochtemperatur/Hochdruck Dünnschicht-Flusszelle (AP1)

Wir haben eine Dünnschicht-Flusszelle entwickelt, die es ermöglicht, elektrochemische Modelluntersuchungen bei hohen Temperaturen (bis 100°C) und hohen Drücken (3 barg) auf Kohlenstoff-geträgerten Katalysatoren und damit unter Brennstoffzellen-relevanten Messbedingungen durchzuführen. Basierend auf theoretischen Simulationen der kooperierenden Projektgruppe am WIAS in Berlin wurde das Design der elektrochemischen Flusszelle darauf hin optimiert, möglichst einfache, gut definierte Flussbedingungen zu erhalten. Diese sind wiederum Voraussetzung für eine Modellierung der Reaktionsabläufe. Die elektrochemische Flusszelle wurde an Hand von Modelluntersuchungen zur Wasserstoff-Oxidation bei verschiedenen Temperaturen (bis 100°C) charakterisiert, dazu wurden entsprechende ‚Fluid Dynamics Berechnungen zum Massentransport im Elektrolytkanal unter Reaktionsbedingungen durchgeführt (WIAS Berlin). Die Ergebnisse sind in einer gemeinsamen Veröffentlichung publiziert (Ref. 7). Die theoretischen Simulationen ermöglichen eine Vorhersage des Massentransport-limitierten Grenzstroms für die Wasserstoff Oxidation. Das Diffusionsmodell kann prinzipiell auf andere elektrokatalytische Reaktionen übertragen werden. Für Details zu den Ergebnissen wird auf Ref. 7 verwiesen.

Zusammenfassung von Abschnitt 4.1:

- Entwicklung einer Hochdruck Dünnschicht Flusszelle mit einem vereinfachten Flussfeld für Messungen bei erhöhten Temperaturen → erreicht ;
- Modulares Design ermöglicht Kopplung der elektrochemischen Flusszelle mit einer massenspektrometrischen (Elektronen Stoss Ionisation MS oder ESI-MS) oder elektrochemischen (Kollektor Elektrode) Produktanalyse → erreicht;
- Charakterisierung der Massentransportbedingung durch elektrochemische Modelreaktionen (H₂ Oxidation, O₂ Reduktion) → erreicht;
- Kinetische Untersuchungen von einfachen Modellreaktionen: Wasserstoffoxidation → erreicht, und CO Adsorption → nicht erreicht (geringe Permeabilität der Membran für die HT/HP DEMS Messungen);
- Experimentelle Daten zur Modellierung (über das Hagen-Poiseuille Gesetz) des Elektrolyttransports innerhalb der Zelle und des Massentransport zur/von der

Elektrode wurden bereitgestellt. Die entsprechenden Modellierungen wurden am WIAS Berlin durchgeführt und die Ergebnisse sind in Ref. 7 veröffentlicht. → erreicht;

- Modelluntersuchungen unter wohl definierten, Brennstoffzellen relevanten Bedingungen sind möglich (realistische Katalysatoren, kontrollierter Massentransport, erhöhte Temperaturen/Drücke)

4.2. Kombination der elektrochemischen HT/HP Zelle mit der MS Analyse (AP2)

Der Nachweis von gasförmigen Reaktionsprodukten über das bisher verwendete MS Einlass-System mittels poröser Teflon Membran würde bei erhöhten Temperaturen zu einem starken Anstieg des Wasser-Partialdrucks in der MS Analysenkammer führen. Unter diesen Bedingungen wäre eine MS Produktanalyse nicht sinnvoll durchzuführen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein modularer Aufbau entwickelt, das sich aus folgenden Komponenten zusammensetzt: i) einem separaten Dünnschicht-Flusszellen Kompartiment, hergestellt aus einem chemisch inertem Material (Poly-Ether-Ether-Keton, PEEK) und ii) einem zweiten Kompartiment, in dem über eine nicht-poröse Teflon Membran flüchtige Reaktionsprodukt in die MS Analyse Kammer überführt werden. Alternativ kann das zweite Kompartiment auch mit einer Kollektor-Elektrode ausgestattet werden, um eine elektrochemische Produktanalyse, z.B. der Nachweis von Peroxidbildung bei der Sauerstoff Reduktion, durchzuführen. Der Gesamtaufbau kann bei Drücken bis zu 4 bar (3 bar Überdruck) betrieben werden womit Messungen in wässrigen Elektrolyten bei Temperaturen bis zu mindestens 100°C möglich sind. Das HT/HP on-line Massenspektrometrie-System wurde entwickelt [8] und für Modelluntersuchungen zur Methanol, Ethanol und Ethylen Glykol Oxidation an Pt/C Katalysatoren verwendet [9-11].

4.3. Hochdruck/Hochtemperatur-Untersuchungen zur Methanol Oxidation (AP3)

Dem Arbeitsplan folgend, wurde der Einfluss erhöhter Reaktionstemperaturen auf die Aktivität/Selektivität der Methanol-Oxidation auf Kohlenstoff-geträgerten Pt/C Katalysatoren unter Verwendung des neu entwickelten HT/HP on-line DEMS Aufbaus bei Brennstoffzellen-relevanten Bedingungen, systematisch untersucht.

Die Faraday'schen Ströme (a,d,g), die massenspektrometrischen Ströme für $m/z = 44$ (b,e,h) und die CO_2 Stromausbeuten (c,f,i) während der potentiostatischen Oxidation

von 0.1 M Methanol-haltiger 0.5 M H_2SO_4 bei unterschiedlichen, konstanten Potentialen (siehe Abbildung), verschiedenen Temperaturen (siehe Abbildung) und unterschiedlichen Flussraten (siehe Abbildung) sind in Abbildung 1 gezeigt. (Bemerkung: Eine detaillierte Beschreibung und Diskussion der gezeigten Daten befindet sich im Anhang). Aus diesen Daten wurden die partiellen Ströme für einen Reaktionsweg, die Bildung von CO_2 während der Methanol Oxidation, für eine breite Spanne an experimentellen Parametern (siehe oben) berechnet, aus denen folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden können:

1. Eine Erhöhung der Temperatur auf 100°C resultiert bei sonst gleichen Parametern, (z.B. Potential, Flussrate) in einem kontinuierlichen Anstieg der Methanol Gesamtoxidationsrate. Ein ähnliches Verhalten wird auch für den Teilstrom für die Bildung von CO_2 beobachtet, der sogar noch stärker mit der Temperatur ansteigt.

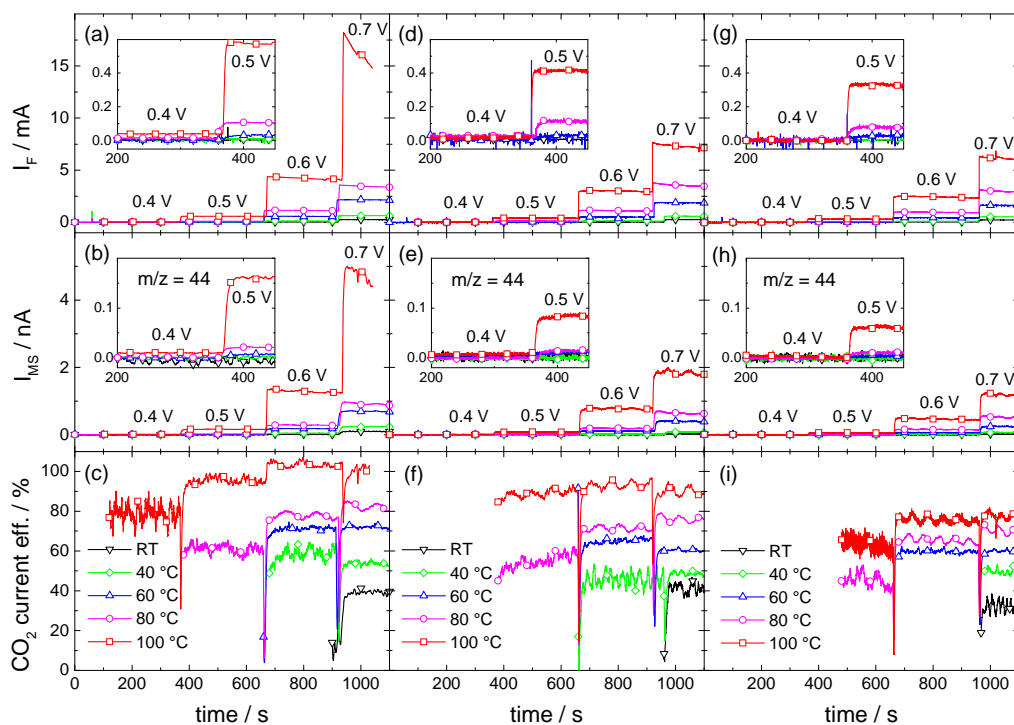


Abb.1 Zeitgleich aufgenommene Faraday'sche (a,d,g) und massenspektrometrische Ströme (b,e,h) während der potentiostatischen Methanol-Oxidation auf einer Pt/C Elektrode bei verschiedenen Temperaturen und die daraus berechneten Stromausbeuten für die Bildung von CO_2 (c,f,i). Elektrolyt: 0.1 M Methanol in 0.5 M H_2SO_4 , 3 bar Argon Überdruck. Flussraten: 10 $\mu\text{l/s}$ (a-c), 15 $\mu\text{l/s}$ (d-f) und 20 $\mu\text{l/s}$ (g-i); Katalysator Beladung: 10 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$

2. Sowohl der Anstieg der Gesamtoxidationsrate (Faraday'scher Strom) als auch der Anstieg für die Umwandlung von Methanol zu CO_2 (massenspektrometrischer

Strom für $m/z = 44$) mit der Temperatur folgen einem Arrhenius typischen Verhalten, mit einem linearen Zusammenhang zwischen der logarithmierten Reaktionsrate und $1/T$ über den gesamten Temperaturbereich. Dieser experimentelle Befund deutet darauf hin, dass sich der ratenlimitierende Schritt unter diesen Bedingungen nicht ändert. Die resultierenden scheinbaren Aktivierungsenergien hängen empfindlich von den experimentellen Messbedingungen ab. Sie sinken i) mit steigendem Potential, ii) mit erhöhtem Elektrolytfluss, und iii) mit sinkender Katalysator Beladung. Die zuletzt genannten beiden Effekte zeigen, dass die scheinbaren Aktivierungsenergien nicht mit der Aktivierungsbarriere einer Elementarreaktion gleichgesetzt werden können, sondern einen effektiven Wert darstellen, der das Verhalten eines komplexen Reaktionsnetzwerkes beschreibt.

3. Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Oxidation von Methanol zu CO_2 ist unter sonst identischen Bedingung um typischerweise 10 kJ/mol größer als die für den Gesamtprozess der Methanol Oxidation. Daraus resultiert ein eindeutiger Anstieg der Selektivität für die CO_2 Bildung mit Erhöhung der Temperatur. So wird bei 100°C ein vollständiger Umsatz des Methanols zu CO_2 erreicht, während die CO_2 Stromausbeute bei Raumtemperatur abhängig von den experimentellen Bedingungen typischerweise in einem Bereich zwischen 30 und 40% liegt. Der Ausstoß unvollständig oxidierten Nebenprodukte wie Formaldehyd und Ameisensäure sinkt entsprechend mit steigender Reaktionstemperatur.
4. Die Stromausbeute und damit die Selektivität zur Bildung von CO_2 steigen mit i) reduzierter Flussrate und ii) erniedrigter Beladung unter ansonsten konstanten Bedingungen. Diese Abhängigkeiten können mit Massentransport-Effekten erklärt werden, d.h., mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für Re-adsorption und weiterer Oxidation der desorbierten, unvollständig oxidierten Reaktionsnebenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure („Desorptions – Re-adsorptions – Reaktions - Modell“).
5. Für praktische Anwendungen in einer DMFC ist die Reaktionstemperatur der wichtigste Parameter. Er erhöht nicht nur drastisch die Gesamtaktivität der Methanol Oxidation, sondern fördert gleichzeitig die vollständige Umsetzung von Methanol zu CO_2 . So wird unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen ($0.5 - 0.6 \text{ V}$, $0.1 \mu\text{l s}^{-1}$, $0.1 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) bei 100°C eine vollständige Oxidation von Methanol zu CO_2 erreicht. Dieser Befund der Modelluntersuchung ist

in enger Übereinstimmung mit Ergebnissen von Messungen an realen DMFC Systemen, bei denen am Auspuff der Zelle hauptsächlich bzw. ausschließlich CO_2 als Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde. Auf Grund der hohen Abhängigkeit der Produktverteilung von der Katalysator Beladung muss bei einer angestrebten weiteren Reduzierung der Pt Beladung in Direkt-Methanol Brennstoffzellen berücksichtigt werden, dass eine solche Reduktion nicht nur eine reduzierte Aktivität zur Folge hat, sondern zusätzlich auch die Produktverteilung beeinflusst. Dieser Aspekt ist besonders wichtig in Bezug auf die Bildung und Emission von toxischem Formaldehyd.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse die Aussagekraft von Modelluntersuchungen für Vorhersagen über die Reaktionscharakteristik in technischen Anwendungen, vorausgesetzt die Modelluntersuchungen werden unter anwendungsnahen Bedingungen durchgeführt.

Zusammenfassung: Wie im Arbeitsplan vorgesehen, haben wir den neu entwickelten HT/HP on-line DEMS Aufbau dazu verwendet die Aktivität/Selektivität der Methanol Oxidation als Funktion der:

- Katalysatorbeladung → durchgeführt (Details siehe Ref. 5, und Anhang),
- Flussrate → durchgeführt (Details siehe Ref. 5, und Anhang),
- Reaktionstemperatur → durchgeführt (Details siehe Ref. 5, und Anhang),
- Reaktanden Konzentration → nicht durchgeführt (zu geringe CO_2 Bildungsraten bei niedrigeren Konzentrationen bzw. zu hohe Faraday'sche Ströme bei höheren Konzentrationen),

systematisch zu untersuchen. An Hand dieser Daten sollten individuelle Reaktionsratenkonstanten unter Brennstoffzellen-relevanten Bedingungen abgeleitet werden. Dies wurde teilweise erreicht, z.B. wurden die Raten für die CO_2 Bildung quantifiziert. Aus diesen Daten sollte eine Matrix aufgestellt werden, die die Raten der einzelnen Reaktionspfade als Funktion der o.a. Reaktionsparameter darstellt. Dies wurde teilweise erreicht.

Die für eine Computer-Modellierung benötigten kinetische Parameter sollten extrahiert werden, was teilweise erreicht wurde (mehr Parameter sollten variiert werden in einer größeren Bandbreite, was allerdings trotz der erheblichen experimentellen Verbesserungen immer noch durch technische Schwierigkeiten eingeschränkt ist).

4.4. Entwicklung einer neuen Methode zum direkten on-line Nachweis der Methanol-Oxidationsprodukte Formaldehyd und Ameisensäure in stark saurem Elektrolyten mittels Elektro-Spray-Ionisations Massenspektrometrie (ESI-MS)

Herausforderungen:

- Hohe Konzentration an Schwefelsäure (Reduzierung der Ionisation der Zielmoleküle, Korrosion des Geräts);
- Aldehyde sind mittels ESI nicht ionisierbar;
- Potentiostat und elektrochemische Zelle müssen elektronisch von der Elektro-Spray-Ionisation entkoppelt sein.

Ein Hauptbereich der Arbeiten innerhalb des Projekts bestand in der Kopplung zwischen dem aus Projektmitteln erworbenem ESI-MS und den on-line elektrochemischen Messungen. Das ESI-MS ist u.A. für die Analyse von nicht-flüchtigen Reaktionsprodukten geeignet, da hier die flüssige Phase direkt in die Massenspektrometer-Kammer eingesprüht werden kann. Die on-line Analyse ist jedoch durch die Anwesenheit der Schwefelsäure im Elektrolyten deutlich erschwert, da auf Grund der gleichzeitigen Ionisation der Schwefelsäure die gewünschte Ionisation von schwächeren Säuren unterdrückt wird und eine Nachweis von Carbonsäuren wie z.B. der Ameisensäure kaum möglich ist. Zusätzlich wird durch das Einsprühen von Schwefelsäure in die MS Kammer das Massenspektrometers und die Apparatur selbst stark korrodiert. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde in einem ersten Schritt ein Ionenaustauscher eingesetzt. Dieses Analyseverfahren stellte sich allerdings als zeitaufwendig heraus (mindestens 30 Minuten), und ist damit nicht für eine on-line Analyse geeignet. Außerdem war die Konzentration an Schwefelsäure selbst nach dem Ionenaustausch immer noch zu hoch und reduzierte dadurch die Nachweisempfindlichkeit der Karbonsäuren. Ein weiterer negativer Effekt des Ionenaustausches war, dass neben Sulfat-Ionen auch Carboxylat-Ionen aus dem Elektrolyten entfernt wurden und damit ein quantitativer Nachweis der Säuren nicht möglich war.

Formaldehyd, das andere Nebenprodukt der Methanol Oxidation, wird über die ESI nur zu einem sehr geringen Anteil ionisiert und muss daher zuerst mittels 2,4-Dinitrophenyl-Hydrazin (2,4-DNPH) derivatisiert werden, um ein leicht zu ionisierendes Hydrazon zu erhalten. Diese Reaktion ist bei hohen pH-Werten (4-7), die nach dem Ionenaustausch vorliegen, sehr langsam und damit erwies sich das Verfahren „Ionenaustausch mit anschließender Derivatisierung“ als ungeeignet für eine on-line

Produktanalyse. Mit diesen Problemen konfrontiert, haben wir eine neuartige on-line Extraktionsmethode zum direkten Nachweis der flüssigen Reaktionsprodukte der Methanol Oxidation in stark saurem Elektrolyten mittels ESI-MS entwickelt. Dazu wurde ein on-line Extraktor für die Extraktion von Ameisensäure und Formaldehyd aus dem schwefelsauren Elektrolyten in eine organische Phase konstruiert. Die Konzentration der Schwefelsäure in der organischen Phase ist dabei äußerst gering. Für den kompletten Vorgang „Reaktion - Extraktion - Separation“ werden bei einer Flussrate von 0.1 ml/min nur 2 bis 3 Minuten benötigt (siehe Abb. 2 and Präsentation im Anhang).

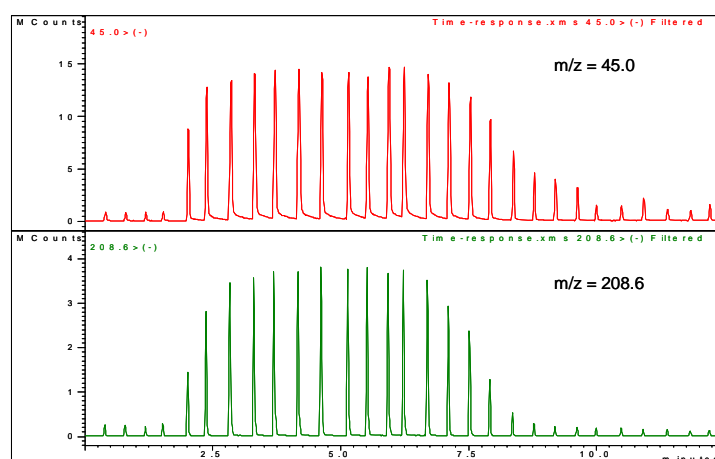


Abb.2. Zeitlicher Verlauf der massenspektrometrischen Signale für Ameisensäure ($m/z = 45$) und 2,4-Dinitrophenyl Hydrazon ($m/z = 208.6$) nach einem Elektrolytaustausch von reinem Wasser zum Analyten ($100 \mu\text{M}$ Ameisensäure und $100 \mu\text{M}$ Formaldehyd in 0.5 M Schwefelsäure) bei $t = 0$, und zurück zu reinem Wasser bei $t = 5 \text{ min}$).

Diese Konstruktion ist eine in der Tat neuartige Entwicklung und ein signifikanter Schritt in Richtung kontinuierlicher Aufzeichnung nicht-flüchtiger Reaktionsprodukte der Methanol Oxidation mittels ESI-MS. Dieses Analyseverfahren, das in der Verlängerungsperiode des Projekt fertig gestellt wurde, besteht aus: i) on-line Derivatisierung des Formaldehyds mittels 2,4 DNPH im sauren Elektrolyten, ii) on-line Extraktion von Ameisensäure und dem derivatisierten Hydrazin in eine mit Wasser nicht mischbare organische Phase, iii) on-line Phasen-Separation und Einsprühen der organischen Phase ins ESI-MS, iv) quantitative Detektion von Ameisensäure und derivatisiertem Formaldehyd. Die benötigte Zeit für die Reaktionssequenz beträgt ca. 2 Minuten. Damit ist dieses Verfahren sehr gut für den quantitativen on-line Nachweis der Methanol-Oxidationsprodukte Formaldehyd und Ameisensäure geeignet. Details zu

Aufbau und Leistungsfähigkeit sind im Anhang gezeigt und diskutiert. Die wichtigsten Ergebnisse sind hier kurz zusammengefasst:

1. Der on-line Nachweis von Ameisensäure und Formaldehyd wurde erfolgreich durchgeführt und quantitative Ergebnisse erhalten. Eine realistische Probe der kontinuierlichen Methanol Oxidation in einer elektrochemischen Flusszelle wurde aufgefangen und mittels dem on-line Extraktionsverfahren analysiert. An Hand einer Kalibrierungskurve für Ameisensäure und Formaldehyd konnten reproduzierbare Ergebnisse für die Konzentrationen beider Produkte erhalten werden.
2. Die elektrochemische Dünnschicht-Flusszelle (siehe Kapitel 4.1) kann direkt mit dem ESI-MS Aufbau gekoppelt werden, indem der Ausfluss der elektrochemischen Zelle direkt an den Eingang des Derivatisierung/Extraktion/Separation Bauteils angeschlossen wird. Dazu müssen allerdings Potentiostat und elektrochemische Zelle vom ESI entkoppelt werden.
3. Nach der Auswahl einer geeigneten organischen Phase für die Extraktion kann ein ähnliches Verfahren auch für die quantitative Produktanalyse der nicht flüchtigen-Reaktionsprodukte der Ethanol Oxidation (z.B. Essigsäure), mittels ESI-MS, eingesetzt werden.
4. Der entwickelte on-line ESI-MS Aufbau zur Detektion nicht-flüchtiger Reaktionsprodukte kann prinzipiell mit der bestehenden kombinierten in-situ ATR-FTIRS/DEMS Apparatur (Adsorbat Detektion mittels IR Spektroskopie, Analyse flüchtiger Reaktionsprodukte mittels on-line DEMS) kombiniert werden. Damit stehen die vollen kinetischen Informationen zu den Reaktionsprodukten/Adsorbaten zur Verfügung.

Zusammenfassung 4.3:

- Vollständige Entfernung der Schwefelsäure aus dem Analyten → erreicht
- Online Derivatisierung von Formaldehyd mittels 2,4-dinitrophenyl Hydrazin → erreicht
- Online Detektion und Quantifizierung der MOR Produkte → erreicht

5. Kooperation innerhalb des Projekts:

Die elektrochemische Flusszelle, die für die Messungen innerhalb des Projekts verwendet wurde, wurde an Hand von Modelluntersuchungen zur Wasserstoff-

Oxidation bei verschiedenen Temperaturen (bis 100 °C) charakterisiert (IOK Ulm). Die entsprechenden ‚Fluid Dynamics‘ Berechnungen zum Massentransport im Elektrolytkanal unter Reaktionsbedingungen wurden am WIAS Berlin durchgeführt. Die Ergebnisse sind in einer gemeinsamen Veröffentlichung publiziert (Ref. 1) Die theoretischen Simulationen ermöglichen eine Vorhersage des Massentransport-limitierten Grenzstroms für die Wasserstoff-Oxidation; das Diffusionsmodell kann prinzipiell auf andere elektrokatalytische Reaktionen übertragen werden.

6. Verwendung der Zuwendungen

Die Ausgaben innerhalb des Projekts wurden entsprechend dem Projektplan getätigt und sind detailliert im Zuwendungsnachweis beschrieben.

7. Vergleich Stand - Plan

Die im Projektantrag beschriebenen Meilensteine wurde größtenteils erreicht, detaillierte kinetische Daten zur Methanol Oxidation liegen vor. Messungen an Mischungen aus Methanol und Formaldehyd und Messungen zur Ausbildung von Mischpotentialen fehlen auf Grund der teilweisen Umwidmung von Arbeitszeit auf die Entwicklung der on-line Detektion von Formaldehyd und Ameisen mittel ESI-MS.

8. Anpassungen des Arbeitsplans

Zusätzlich zum Arbeitsplan im ersten Antrag wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um i) das nachträglich bewilligte und beschaffte ESI-MS mit den elektrochemischen Messungen zu koppeln, ii) die on-line Detektion von Formaldehyd und Ameisensäure mittels ESI-MS zu entwickeln und zu etablieren

9. Ergebnisse von dritter Seite

Projekt-relevante Ergebnisse wurden nicht berichtet.

10. „Verwertungsplan“

siehe zusätzliches Dokument

Referenzen:

1. V.S. Bagotzky, Y.B. Vassiliev, O.A. Khazova, J. Electroanal. Chem. **81** (1977) 229-238.
2. T.D. Jarvi and E.M. Stuve, in *Electrocatalysis*, J. Lipkowski and P. N. Ross, eds. (Wiley-VCH, Heidelberg, 1998), 775-153.
3. K.I. Ota, Y. Nakagawa, M. Takahashi, J. Electroanal. Chem. **179** (1984) 179-186.
4. Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, Langmuir, **19** (2003) 6759-6769.
5. Z. Jusys and R.J. Behm, Electrochim. Acta, **49** (2004) 3891-3900.
6. E. Holzbecher, R. Halseid, Z. Jusys, J. Fuhrmann, R.J. Behm, in *Proc. COMSOL Anwenderkonferenz*, FEMLAB GmbH, Göttingen, 2006, pp. 112-115.
7. J. Fuhrmann, E. Holzbecher, H. Langmach, H. Zhao, M. Chojak, R. Halseid, Z. Jusys, R.J. Behm, Phys. Chem. Chem. Phys., **10** (2008) 3784-3795.
8. Z. Jusys and R.J. Behm, ECS Transactions, **16** (2008) 1243-1251.
9. M. Chojak Halseid, Z. Jusys, and R.J. Behm, *in Vorbereitung*.
10. S. Sun, M. Chojak Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Power Sources, **190** (2009) 2-13.
11. M. Chojak Halseid, Z. Jusys, R.J. Behm, J. Electroanal. Chem., im Druck, doi:10.1016/j.jelechem.2009.05.006

Publikation aus dem Projektbereich

1. J. Fuhrmann, E. Holzbecher, H. Langmach, H. Zhao, M. Chojak, R. Halseid, Z. Jusys, R.J. Behm, *Experimental and numerical model study of the limiting current in a channel flow cell with a circular electrode*. Phys. Chem. Chem. Phys., **10** (2008) 3784-3795.
2. Z. Jusys and R.J. Behm, *DEMS Analysis of Small Organic Molecule Electrooxidation Products: High-Temperature High-Pressure DEMS study*. In *ECS Transactions*, Volume 16, Issue 2, 214th ECS Meeting, October 12 - October 17, 2008, Honolulu, HI, USA. T. Fuller, et al. (Eds.) (The Electrochemical Society, Pennington, 2008), p. 1243-1251.
3. S. Sun, M. Chojak Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, and R.J. Behm, *Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study*. J. Power Sources, **190** (2009) 2-13.
4. M. Chojak Halseid, Z. Jusys and R.J. Behm, *Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study*. J. Electroanal. Chem., im Druck, doi:10.1016/j.jelechem.2009.05.006
5. M. Chojak Halseid, Z. Jusys and R.J. Behm, *Methanol Oxidation over Pt/C Catalyst at High Temperature and Pressure: An On-line Electrochemical Mass Spectrometry Study*, in Vorbereitung.
6. R. Halseid, M. Chojak Halseid, Z. Jusys and R.J. Behm, *A new set-up for high-temperature / high pressure DEMS measurements*, in Vorbereitung.
7. W. Zhao, Z. Jusys, and R.J. Behm. *On-Line Analysis of Liquid Phase Products of Methanol Oxidation using Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, in Vorbereitung.

Präsentationen auf Konferenzen:Poster Beiträge:

J. Schnaidt, M. Heinen, M. Chojak, Z. Jusys, and R.J. Behm, *Model studies on the electrooxidation of ethylene glycol.*, Poster, 11th Ulm ElectroChemical Talks. Neu Ulm, 11-12.06.2008

S. Sun, M. Chojak, Z. Jusys, R.J. Behm, *Ethanol Oxidation on Carbon-Supported Pt catalyst at Elevated Temperature and Pressure: On-line Electrochemical Mass Spectrometry Study.*, Poster, 11th Ulm ElectroChemical Talks. Neu Ulm, 11-12.06.2008

M. Chojak, Z. Jusys, and R. J. Behm, *Differential Electrochemical mass Spectrometry Studies of Methanol Oxidation at Elevated Temperature and Pressure.*, Poster, 11th Ulm ElectroChemical Talks. Neu Ulm, 11-12.06.2008

Vorträge:

M. Chojak, Z. Jusys, and R.J. Behm, *Methanol Oxidation over Pt/C Catalyst at Elevated Temperatures and Pressures: An On-line Electrochemical Mass Spectrometry Study.*, Oral Presentation, 59th Annual ISE Meeting, Seville, Spain, 7-12.09.2008

M. Chojak, Z. Jusys, and R.J. Behm, *Methanol oxidation at elevated temperature and pressure – a differential electrochemical mass spectrometry study.*, Oral Presentation, 1st Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Rovinj/Istra, Croatia, 4-8.05.2008

Z. Jusys and R.J. Behm *DEMS Analysis of Small Organic Molecule Electrooxidation Products*, 214th ECS Meeting, PRiME, Honolulu, Hawaii, USA, 12-17.10.2008

R.J. Behm, M. Chojak, and Z. Jusys, *The Influence of the Reaction Temperature on the Oxidation of Small Organic Molecules*, Oral Presentation, 3rd German-Italian-Japanese Workshop, Taormina/Italy, 25.05.-28.05.2008

11. Anhang

To Chapter 4.3:

Here we present and discuss the major results for temperature effects on complete methanol oxidation to CO_2 over the Pt/C in potentiodynamic and potentiostatic measurements. Furthermore, the CO_2 formation current efficiency was determined as a function of the reaction temperature, electrode potential, catalyst loading and the electrolyte flow rate. Following the project tasks and goals, we estimated the apparent activation energies for the overall reaction and for methanol oxidation to CO_2 from these measurements and discuss the role of the incomplete oxidation intermediates formaldehyde and formic acid.

Potentiodynamic measurements. Fig. 1 depicts the Faradaic current (a), mass spectrometric $m/z=44$ ion current (b) and the current efficiency for CO_2 formation during the positive-going potential scan for methanol oxidation over a Pt/C catalyst ($10 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ loading) for different electrolyte flow rates at reaction temperatures between room temperature and 100°C . With increasing reaction temperature, i) the onset of the reaction shifts to lower potentials (see inset in Fig. 1a), from ca. 0.6 V at room temperature to about 0.4 V at 100°C . ii) Also the peak maxima shift negatively by about 50 mV, from ca. 0.8 V at room temperature to ca. 0.75 V at 100°C ; and iii) going from room temperature to 100°C , the maximum current increases by factor of about 40. A significant thermal activation of the methanol oxidation reaction agrees well with reports from previous studies [14-18]. It should be noted, that the increase in reaction rate at elevated temperatures may partly be related to a decrease in a steady-state coverage of reaction inhibiting CO_{ad} species with increasing temperature, in addition to the activation of the rate determining step (rds) in the dominant reaction pathway [16,19,20]. The Faradaic current for methanol oxidation, however, reflects only the integral response of the methanol oxidation to formaldehyde, formic acid and CO_2 , while the specific contributions from the respective reaction pathways and the related partial current are not directly accessible. Thus, the kinetic information from the Faradaic current alone is rather limited. Fig. 1b shows simultaneously recorded mass spectrometric signals of CO_2 formation during the MOR experiments, as described above. Compared to the Faradaic current response, the mass spectrometric $m/z=44$ ion current exhibits an earlier onset (see inset of Fig. 1b) and an even more pronounced increase in the peak

height with increasing reaction temperature. Notably, a similar shift of the onset of CO₂ formation with increasing temperature was reported also for oxidation of saturated CO ad-layers [21-23].

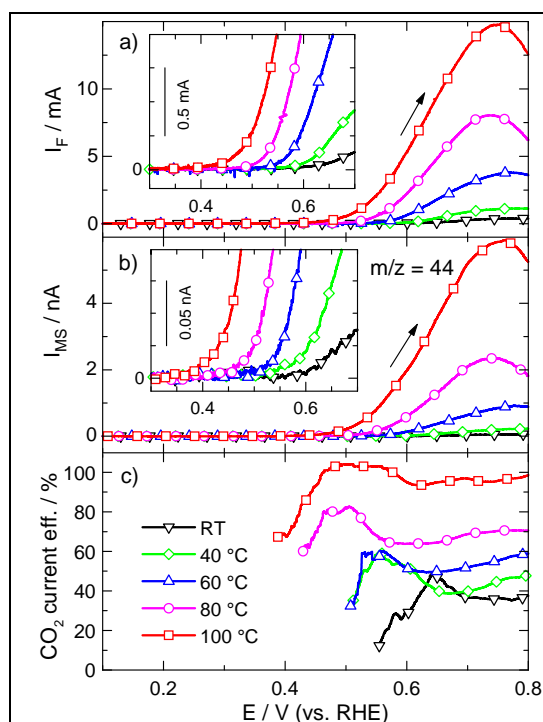


Figure 1
Simultaneously recorded Faradaic (a) and mass spectrometric $m/z=44$ ion currents (b) recorded during potentiodynamic (positive-going scan) methanol oxidation on a Pt/Vulcan catalyst electrode at different reaction temperatures, as well as the current efficiency for CO₂ formation calculated from these data (c) (for assignments see figure). Electrolyte: 0.1 M methanol in 0.5 M H₂SO₄, pressurized at 3 bar Ar overpressure; electrolyte flow rate: 15 $\mu\text{l s}^{-1}$; potential scan rate: 10 mV s^{-1} ; catalyst loading 10 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$.

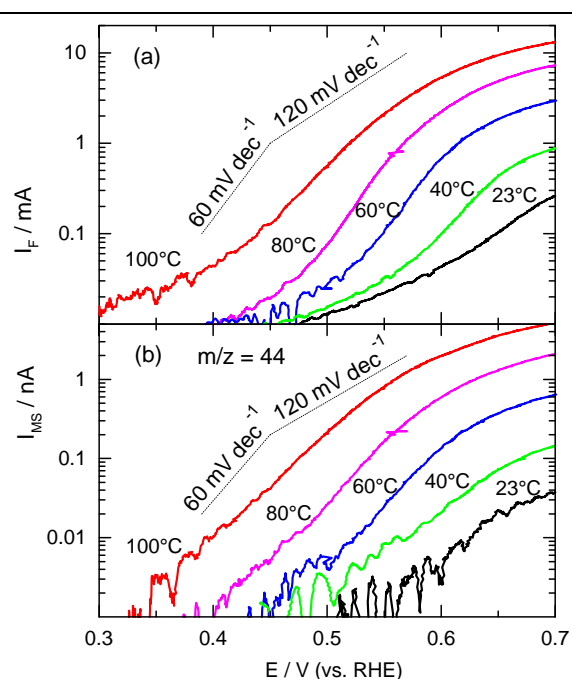


Figure 2
Tafel plots of the Faradaic (a) and mass spectrometric $m/z=44$ ion currents (b) during potentiodynamic (positive-going scan) methanol oxidation on a Pt/Vulcan catalyst electrode at different reaction temperatures (data from Figs. 1a, b).

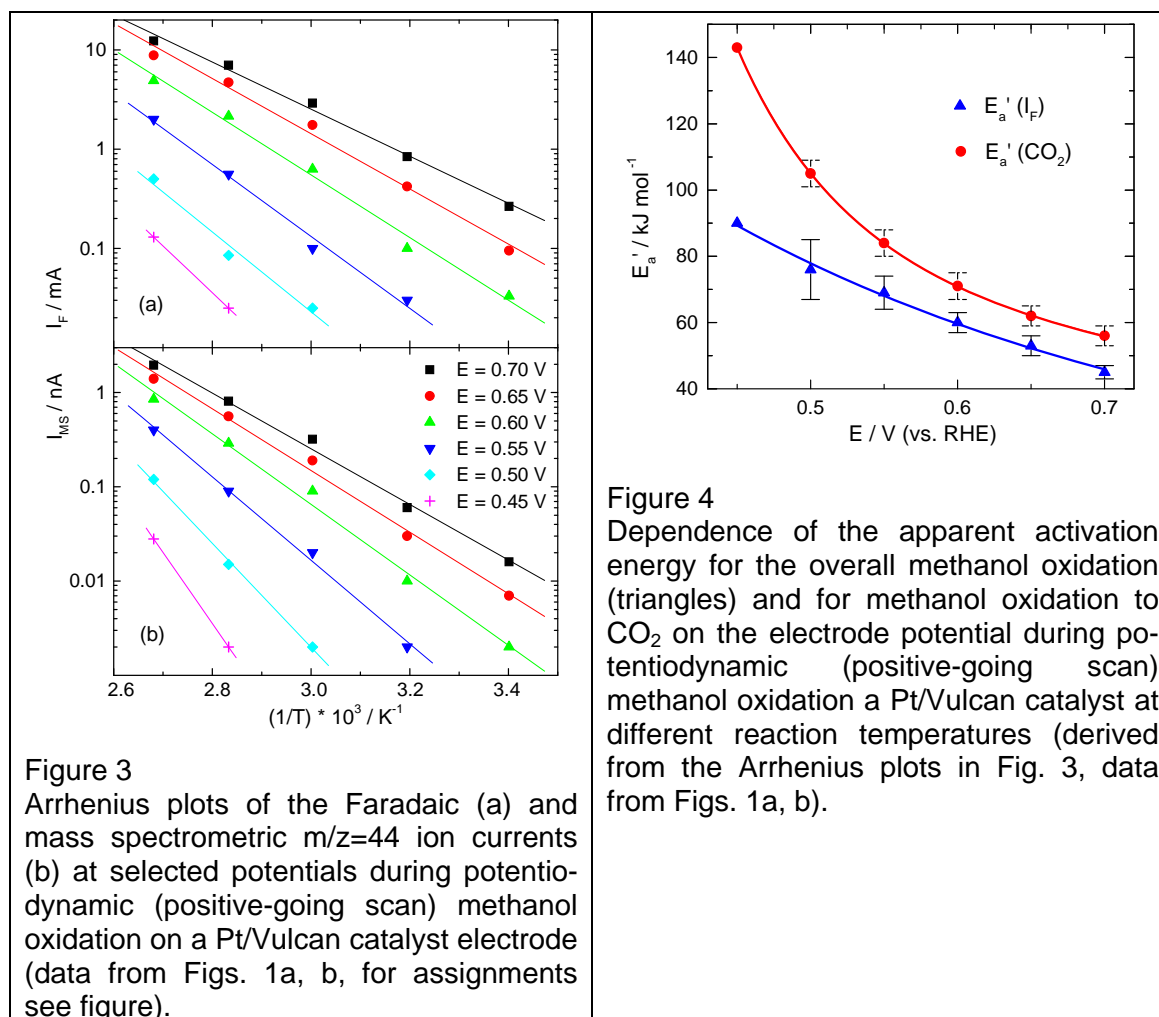
The maximum CO₂ formation rate at 100 °C increased by a factor of ~ 100 relative to room temperature, which is significantly larger than the ~ 40 -fold increase in Faradaic current in the same temperature range. This experimental finding indicates that the MOR selectivity changes towards complete conversion of methanol to CO₂ with increasing reaction temperature. To quantify the temperature effect on the MOR selectivity, the current efficiency for CO₂ formation was calculated from the ratio of the partial

Faradaic current for CO₂ formation and the overall Faradaic current. The resulting values are plotted in Fig. 1c. The higher current efficiency for CO₂ formation at the onset of methanol oxidation may be correlated with contributions from the oxidation of adsorbate species which have been formed at lower potentials.

For more detailed kinetic information, both Faradaic (a) and mass spectrometric (b) currents for methanol oxidation at different temperatures are presented in Fig. 2 as semi-logarithmic Tafel plots. At the onset of methanol oxidation, the slope of the Faradaic current plot is closer to 120 mV cm⁻¹ which is usually attributed to a one electron transfer in the rate-determining C-H bond dissociation step [24]. With increasing potential, the Tafel slope gets closer to 60 mV dec⁻¹, and then changes back to close to 120 mV cm⁻¹ (Fig. 2a). More specific kinetic information can be gained from the Tafel plots of the partial currents for CO₂ formation during methanol oxidation (Fig. 2b), which is better defined than the overall Faradaic current resulting from methanol oxidation to formaldehyde, formic acid and CO₂. After the onset of CO₂ formation, the CO₂ formation rate displays a Tafel slope of around 60 mV dec⁻¹ which does not depend much on the reaction temperature, indicating a two electron transfer in the rate-determining step (rds) for CO₂ formation. This does not allow, however, a definite decision on the reaction pathway, e.g., on whether CO₂ formation proceeds via formation and oxidation of CO_{ad} ('indirect pathway') or via the 'direct' (non-CO_{ad}) pathway [25].

The apparent activation energies of the MOR during potentiodynamic oxidation were determined in Arrhenius plots of the Faradaic current (Fig. 3a) and of the mass spectrometric m/z=44 ion currents (Fig. 3b) at various electrode potentials. (Note that at lower potentials current measurements are only possible at higher temperatures, resulting in an increasingly smaller number of points in the Arrhenius plots). This variation of the apparent activation energies with potential is illustrated in Fig. 4. The apparent activation energies for the overall reaction (Faradaic current) in the positive-going scan (Fig. 3a) decrease from 90 kJ mol⁻¹ at 0.45 V to about half (~45±2 kJ mol⁻¹) at 0.7 V.

The apparent activation energy for CO₂ formation (Fig. 4) displays a potential dependence similar to that for the overall reaction, decaying with the increase in potential from about 145 kJ mol⁻¹ at 0.45 V to ca. 65±3 kJ mol⁻¹ at 0.7 V. Hence, the apparent activation energy values for CO₂ formation are higher than those for the overall methanol oxidation current at the same potential, but the difference decreases from about 55 kJ mol⁻¹ at 0.45 V to 10 kJ mol⁻¹ at 0.6 – 0.7 V. The high value of the apparent activation



energy (ca. 145 kJ mol^{-1}) at the onset of the MOR corresponds quantitatively to that estimated for CO_{ad} monolayer oxidation on a Pt(111) electrode [21].

Potentiostatic measurements. Because of the dynamic variation of the surface composition during potentiodynamic measurements, well-defined values of the kinetic data, including the apparent activation energy, can be obtained only under steady-state conditions, i.e., in potentiostatic measurements, which were performed to deconvolute dynamic and kinetic effects. A series of constant potential experiments were performed at different electrolyte flow rates (10 , 15 and $20 \mu\text{l s}^{-1}$). Representative Faradaic current (a, d, g) and mass spectrometric current (b, e, h) transients as well as the resulting current efficiencies for CO_2 formation (c, f, i) at different constant potentials and reaction temperatures for $10 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ Pt/C catalyst loading and at electrolyte flow rates of 10 , 15 and $30 \mu\text{l s}^{-1}$, respectively, are shown in Fig. 5. Measurable Faradaic currents (see insets Fig. 5a, d, g) and the mass spectrometric CO_2 signals (see insets Figs. 5b, e, h) appear at 0.4 V and an electrolyte flow rate of $10 \mu\text{l s}^{-1}$ at higher temperatures ($>80^\circ\text{C}$).

At higher electrolyte flow rates (Figs. 5d, g and 5e, h); however, methanol oxidation is barely detectable at this potential and this catalyst loading. Going to more positive potentials both, the overall oxidation current and CO_2 formation rates increase. Higher reaction rates are achieved also at increasing temperatures. Notably, both Faradaic and mass spectrometric currents are decreasing with increasing electrolyte flow rates. The resulting CO_2 formation current efficiencies, calculated from the respective mass spectrometric and Faradaic currents, are plotted in Figs. 5c, h, i for the different potentials, temperatures and electrolyte flow rates, respectively.

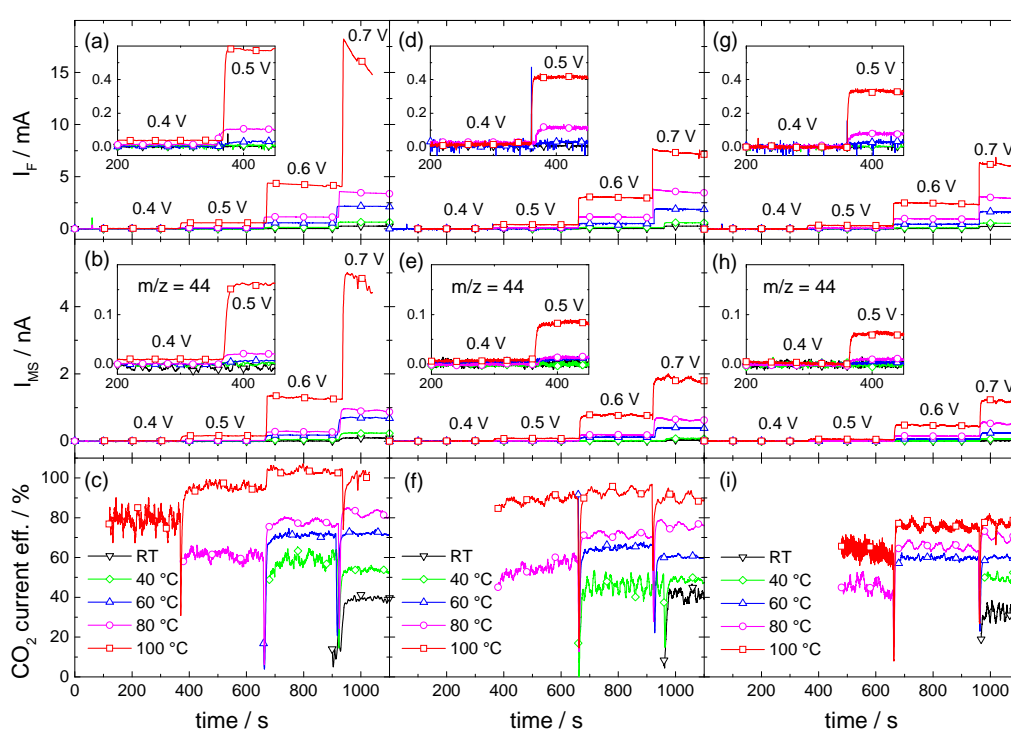


Figure 5 Simultaneously recorded Faradaic (a, d, g) and mass spectrometric $m/z=44$ ion currents (b, e, h) and CO_2 formation current efficiency (c, f, i) during constant potential methanol oxidation on a Pt/Vulcan catalyst electrode at different reaction temperatures, as well as the current efficiency for CO_2 formation calculated from these data (c) (for assignments see figure). Electrolyte: 0.1 M methanol in 0.5 M H_2SO_4 , pressurized at 3 bar Ar overpressure. Electrolyte flow rates: 10 $\mu\text{l s}^{-1}$ (a-c), 15 $\mu\text{l s}^{-1}$ (d-f) and 20 $\mu\text{l s}^{-1}$ (g-i); catalyst loading 10 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$.

The current efficiencies for CO_2 formation increase with increasing electrode potential and reaction temperature. In contrast, they decrease with increasing electrolyte flow rate. The latter can be interpreted in terms of a shorter residence time of reaction intermediates (formaldehyde and formic acid) at the electrode, thus diminishing a probability of their re-adsorption/further oxidation [4]. The effect of the mass transport (elec-

trolyte flow) on the MOR selectivity can be understood in terms of the ‘desorption – re-adsorption – reaction’ scheme described recently [26]. In that model, weakly adsorb reaction intermediates can undergo further reaction after desorption, by re-adsorption of the dissolved species from the diffusion layer and its further reaction to another reaction intermediate or to the stable final product [26]. Due to the shorter residence time of the reaction intermediate in the diffusion layer at the electrode surface at faster electrolyte flow rates (thinner diffusion layer), the probability for re-adsorption decreases with increasing mass transport and electrolyte flow rate, and thus also the probability for incomplete oxidation products to be transported out of the flow cell is expected to increase. Accordingly, CO_2 formation should decrease.

In Figs. 6a – 6c the resulting data are summarized and compared in Arrhenius plots of the respective Faradaic currents (overall methanol oxidation current) and the partial current for methanol oxidation to CO_2 (derived from the mass spectrometric data. The related current efficiencies for CO_2 formation are plotted in Figs. 6d – 6f. In all cases, the logarithmic rates decay about linearly with the inverse temperature, indicating that the mechanism and the rate determining step of the reaction do not change over this temperature range. Similar to the trends observed in the apparent activation energies derived from the potentiodynamic data, the apparent activation energies for the total reaction (Faradaic current) are lower than those for the pathway leading to CO_2 forma

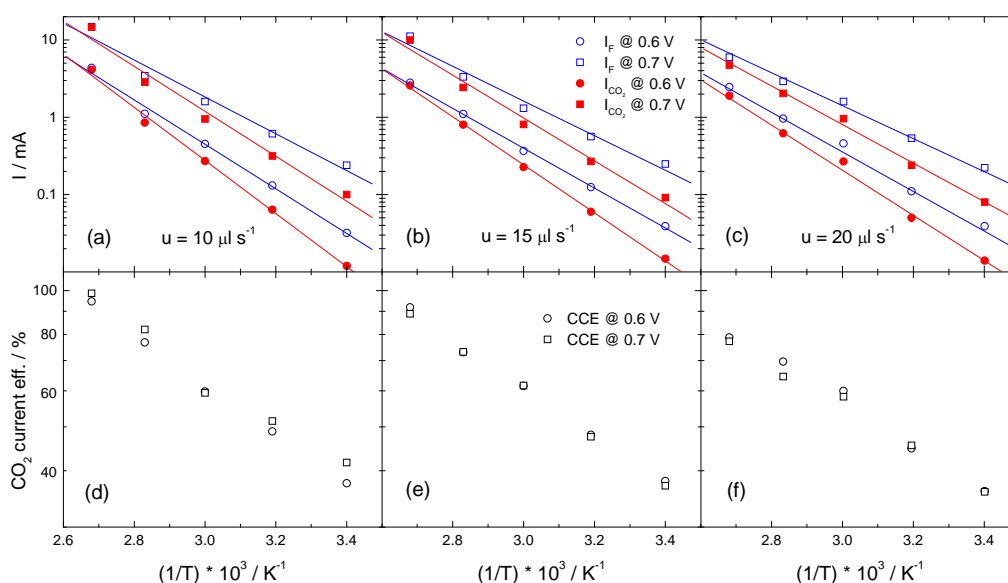


Figure 6 Arrhenius plots of the Faradaic current (open symbols), the current for CO_2 formation (filled symbols) (a - c), and of the CO_2 current efficiency (d - f) under steady-state during constant potential oxidation of methanol over a Pt/Vulcan catalyst at different reaction potentials (data from Fig. 5 and similar measurements, for assignments see figure).

tion. This must be due to lower barriers in the pathways leading to formaldehyde and formic acid formation, which contribute significantly to the total methanol conversion measured by the Faradaic current. The current efficiencies for CO_2 formation (calculation see experimental section) are plotted in a semi-logarithmic scale vs. $1/T$ in Figs. 6d - 6f for potentials of 0.6 and 0.7 V at different electrolyte flow rates. They show an about linear increase in the CO_2 formation current efficiency with the temperature, from ca. 40% at room temperature to 80-100% (depending on the flow rate) at 100°C , which could be expected from the linear slopes for both overall and partial currents (Figs. 6a - 6c).

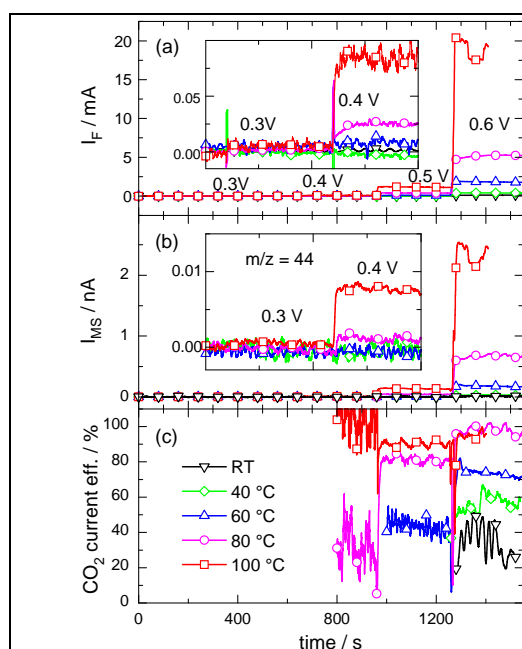


Figure 7
Simultaneously recorded Faradaic (a), mass spectrometric $m/z=44$ current (b) and CO_2 formation current efficiency (c,f,i) during constant potential oxidation of methanol over a Pt/Vulcan catalyst ($40 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$) at different temperatures (for assignments see figure). Electrolyte: 0.1 M methanol in 0.5 M H_2SO_4 , 3 bar Ar overpressure, flow rate: $15 \mu\text{l s}^{-1}$.

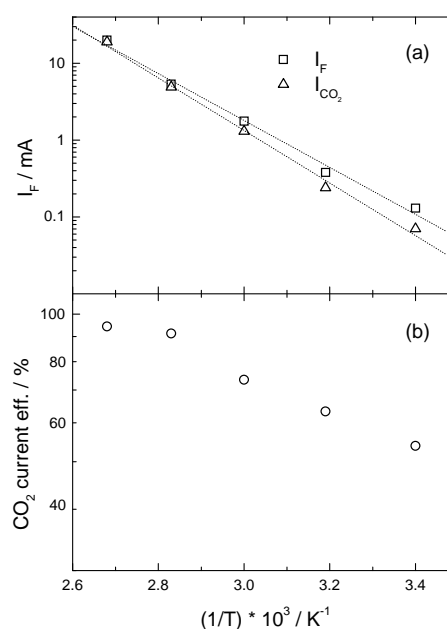


Figure 8
Arrhenius plots of the Faradaic current (open symbols), the current for CO_2 formation (filled symbols) (a), and of the CO_2 current efficiency (b) under steady-state during constant potential oxidation of methanol over a Pt/Vulcan catalyst at different reaction potentials (for assignments see figure). Reaction conditions same as for Fig. 8.

Similar effects are expected also for varying the catalyst loading on the electrode: the higher the catalyst loading, the lower the probability of incomplete oxidation products to escape from the reaction cell. This agrees with predictions based on the more general term of the space velocity [27]. According to rules developed in Heterogeneous Cataly-

sis, the product distribution should shift towards the thermal equilibrium distribution with decreasing space velocity (increasing catalyst mass, decreasing reactant flow), which is equivalent to an increasing contact time between reactants /reaction intermediates and catalyst [27]. To test this hypothesis also at elevated reaction temperatures, the effect of the catalyst loading on the MOR activity and selectivity was also studied as a function of temperature. As expected from the ‘desorption – re-adsorption – reaction’ scheme, increasing the catalyst loading from 10 to 40 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ indeed results in a higher conversion of methanol to CO_2 (Fig. 8b). Under these conditions, 100% current efficiency for CO_2 formation are reached already at 80°C at an electrolyte flow rate of 15 $\mu\text{l s}^{-1}$ (see Fig. 8b). Based on these findings, we expect essentially full conversion of methanol to CO_2 at high catalyst loadings, high operation temperatures and low flow rates, i.e., under reaction conditions which are characteristic for realistic DMFCs, at least considering the catalyst loading and reaction temperature, in agreement with the product analysis at the DMFC exhaust [28].

Table 1. Apparent activation energies for the overall methanol oxidation reaction (Faradaic current) and oxidation to CO_2 (partial current for CO_2 formation) at different electrolyte flow rates, electrode potentials and catalyst loading, determined from the Arrhenius plots of the steady-state reaction rates (see Figs. 6a-6c and 8a).

Flow rate/ $\mu\text{l s}^{-1}$	Pt loading, 10 $\mu\text{g cm}^{-2}$				Pt loading, 40 $\mu\text{g cm}^{-2}$	
	$E_a'(I_F) /$ kJ mol^{-1}	$E_a'(I_{\text{CO}_2}) /$ kJ mol^{-1}	$E_a'(I_F) /$ kJ mol^{-1}	$E_a'(I_{\text{CO}_2}) /$ kJ mol^{-1}	$E_a'(I_F) /$ kJ mol^{-1}	$E_a'(I_{\text{CO}_2}) /$ kJ mol^{-1}
	(E=0.6 V)	(E=0.6 V)	(E=0.7 V)	(E=0.7 V)	(E=0.6 V)	(E=0.6 V)
10	56±3	66±3	42±3	53±3	-	-
15	49±2	58±2	38±2	49±2	58±3	68±3
20	47±3	56±3	38±1	46±2	-	-

The apparent activation energies for the total reaction (Faradaic current) are lower (ca. 10 kJ mol^{-1}) than those for the pathway leading to CO_2 formation were estimated from the Arrhenius plots (Figs. 6a-6c, 8a) for different electrolyte flow rates, electrode potential and Pt loading (Table 1). This must be due to lower barriers in the pathways leading to formaldehyde and formic acid formation, which contribute significantly to the total methanol conversion measured by the Faradaic current. Also the decay of the apparent activation energies with increasing potential (0.6 \rightarrow 0.7 V) resembles the trend in the potentiodynamic data. Finally, the apparent activation energy also increase when going

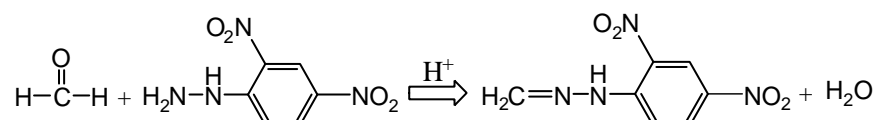
to the higher Pt/C catalyst loading, by about 10 kJ mol^{-1} (from $49 \pm 2 / 58 \pm 2$ to $58 \pm 3 / 68 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$) for otherwise identical parameters, which correlates with higher methanol conversion to CO_2 (full conversion at 80 and 100 °C) with increasing catalyst loading.

Appendix to Chapter 4.4:

The electro spray ionization mass spectrometry (ESI-MS) allows the detection of non-volatile products in a liquid phase [29]. In the case of model studies of electrocatalytic reactions the direct determination of non-volatile reaction products in liquid phase is complicated due to the high concentration of supporting electrolyte (e.g., sulfuric acid), which not only suppress the ionization probability of small amounts of organic molecules, but also leads to a severe corrosion of the instrument. For continuous monitoring of the reaction products sulfuric acid must be efficiently removed before the solution containing the analytes reaches the ESI.

Preliminary work (Part I): Formic acid detection. IN a first approach an ion-exchanger was be used for the suppression of sulfuric acid [30] employing the ion exchange membranes which provide elimination of the sulfate ions by hydroxyl. However, when using the ion-exchanger carboxylic acid (formic acid) also will be partly removed from the analyte, thus not allowing their quantitative detection. In addition, it turned out that the time needed for the ion exchange exceeds 30 min which is unacceptable for on-line analysis. Due to these reasons the concept of sulfuric acid removal by the ion exchanging was excluded after testing this approach for different exchange times, which still not ensures a complete removal of sulfuric acid as evidenced by the ESI-MS analysis.

Preliminary work (Part II): Formaldehyde detection. The soft ionization model of ESI is not able to ionize carbonyl groups (aldehydes and ketones) because the functional group can hardly add or lose a proton. Therefore, a derivatization process is necessary for the detection of formaldehyde. As well known, 2,4-DNPH is commonly used as a derivatization reagent for aldehydes to form 2,4-dinitrophenyl hydrazone, which provides a lone electron pair at nitrogen atom to add/lose proton [31]:



The reaction proceeds fast in acidic solution. Therefore, the derivatization reaction was performed in 0.5 M sulfuric acid before the extraction. To optimize the reaction conditions, the reaction was performed at room temperature (20-22 °C), 40, 60 and 80 °C, with three different concentrations (1.0 μM, 5.0 μM and 20.0 μM) of formaldehyde and 50.0 μM 2,4-DNPH in 0.5 M sulfuric acid (pH 1.0). After the derivatization reaction and organic extraction, 2,4-dinitrophenyl hydrazone was extracted with the organic solvent and tested with ESI-MS. Based on the mass spectra signals of 2,4-dinitrophenyl hydrazone ($m/z = 208.6$), we found that there were no significant differences in the reaction yield within the 0-10 min reaction time and by increasing the temperature. The derivatization can proceed at room temperature and achieve steady-state very fast at pH 1.0, which is suited for monitoring non-volatile MOR products on-line. However, the sulfuric acid still needs to be removed from the analyte before supplying it to ESI-MS (see above).

Novel concept: based on the preliminary work a novel concept was developed for on-line quantitative detection of the non-volatile MOR products (formic acid and formaldehyde) in strongly acidic solutions using ESI-MS analysis. To the best of our knowledge, until now such approach for the product analysis of fuel cell related electrocatalytic reactions was not reported so far. A novel approach consisted of i) on-line derivatization of formaldehyde by 2,4 DNPH in acidic solution, ii) on-line extraction of formic acid and derivatized hydrazine into an immiscible organic phase, iii) on-line phase separation feeding the organic phase into the ESI-MS; iv) quantitative on-line detection of both formic acid and derivatized formaldehyde by ESI-MS. The time response for this reaction sequence was ca. 2 min making a newly developed approach suitable for the quantitative on-line ESI-MS analysis of non-volatile electrooxidation products.

On-line extraction. The on-line extraction device is composed of three parts: a mixer, an extractor and a separator. A three-port "T" connector with an inner diameter of 0.5 mm was employed as the mixer of aqueous and organic phases. The flow rate of the aqueous and organic solutions was controlled as 0.1 ml/min by a multi-syringe pump. A 1/16" Teflon tubing with an inner diameter of 0.75 mm and a length of 20 cm was used as extractor. The organic phase and aqueous phase were observed as separate regular segments, which passed through the extractor one by one, enabling the extraction at the liquid-liquid phase interface during the flow in the capillary. Another three-port "T" connector with an inner diameter of 2.0 mm, served as separator for the two phases. Utilizing the difference in density, the organic phase and aqueous phase were sepa-

rated and ca. 30% of organic solution was drawn by a syringe pump. The principle structure of the device is shown in Figure 9.

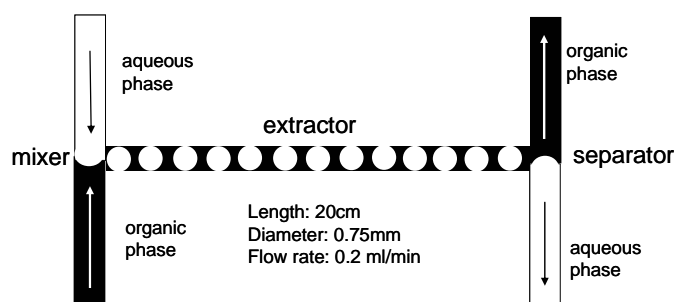


Figure 9 Schematic presentation of on-line liquid-liquid extraction device

Selection of the organic phase for extraction. For the extraction of formic acid and derivatized product of formaldehyde (2,4-dinitrophenyl hydrazone) from sulfuric acid solution, the desired organic solvent should be not only a polar molecule, but also immiscible with water. Six organic solvents and mixture solvents were examined based on preliminary off-line extraction of formic acid from 0.5 M sulfuric acid, and tested with ESI-MS. The pros and cons for using these solvents are compared and summarized in Table 2.

Table 2. Pros and Cons of different organic solvents for extraction

Organic Solvents	Pros	Cons
Dicloromethane	water solubility: 0.17%	low extraction efficiency
n-Butanol	polarity: 3.7	water solubility: 20%
Ethyl Acetate	polarity: 4.3 water solubility: 2.9%	easily hydrolyzed in sulfuric acid
Diethylether	polarity: 2.9 water solubility: 2%	highly-volatile
Isobutyl acetate	polarity: 4.0 water solubility: 2%	
Isobutyl methyl ketone	polarity: 4.2	water solubility: 11%
Ethyl Acetate: Diethylether =1:1(v/v)	Extraction efficiency for formic acid: 80% in water	highly-volatile

Based on both the extraction efficiency for formic acid and the remaining of sulfuric acid in the organic phase, isobutyl acetate and the mixture of ethyl acetate and diethyl ether were selected as the adequate solvents. For isobutyl acetate and the mixing solvent, the extraction efficiencies for the extraction of formic acid in water were 80%, and 82%, in 0.5 M sulfuric acid were both 25%, and the remaining of sulfuric acid is

less than $10\ \mu\text{M}$ and $20\ \mu\text{M}$, respectively. However, during the on-line testing, we found that ethyl acetate and diethyl ether could be easily evaporated and form the bubbles in the capillaries thus causing the unstable mass spectrometric signal. Therefore, isobutyl acetate was finally chosen as the proper extraction phase for the on-line detection of formic acid and formaldehyde.

On-line detection of formic acid: The on-line detection was achieved using the on-line extraction device illustrated schematically in Figure 9. The organic solvent (isobutyl acetate) and formic acid solution (with 0.5 M sulfuric acid) were filled in two 25 ml syringes and pumped by a multi-syringe pump with equal flow rate of 0.01 ml/min. They passed through the device and finished the extraction process. Then, the organic solution was pumped into the sample loop of a 6 port valve, and injected into ESI-MS from mobile water phase. The principle of the scheme is shown in Figure 10.

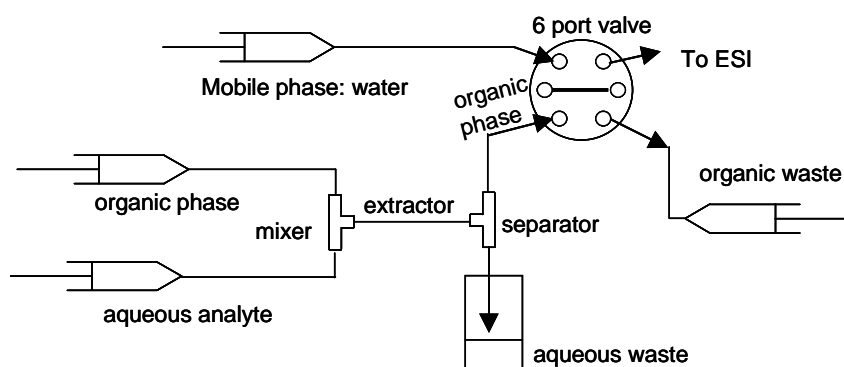


Figure 10 Principle scheme for on-line detection of formic acid.

Standard solutions of formic acid with concentrations from $1.0\ \mu\text{M}$ to $50.0\ \mu\text{M}$ in 0.5 M sulfuric acid were tested. Further, the influence of methanol, formaldehyde and the derivatization reagent (2,4-DNPH) to the response of formic acid were examined. As shown in Figure 11A, the addition of 0.1 M methanol increased the intensity of formic acid response. The purity of methanol solution was examined separately with ESI-MS, and $1.0 - 2.0\ \mu\text{M}$ concentration of formic acid was estimated in pure methanol. Therefore, the concentration of formic acid in 0.1 M methanol aqueous solution was in the pM range, which means that it could barely influence the detection of formic acid. Therefore, it was assumed that the addition of methanol might increase the extraction efficiency for formic acid. Figure 11B demonstrates that with $50.0\ \mu\text{M}$ 2,4-DNPH, the mass spectra signal of formic acid decreased. This can be attributed to the competition during the ionization. Figure 11C shows that the addition of formaldehyde barely influ-

enced the response of formic acid. The detection limit of formic acid after extraction/separation is about 0.5 μM .

On-line detection of formaldehyde. For ESI-MS detection formaldehyde must be to be derivatized (see above). The on-line derivatization of analytes is not widespread. The difficulties mainly concern the compatibility of the derivatization reagent and derivatized products with the mobile phase used for separation. Herráez-Hernández and co-workers reported about the on-line derivatization into pre-columns for the determination of drugs by liquid chromatography [32]. They used both pre-column and analytical column for the derivatization and separation of analytes, which required electrically controlled switching valves. In the case of formaldehyde derivatization, it is much easier because the derivatized products don't have to be separated from the derivatization reagents for detection. The derivatization reaction proceeds after mixing the analyte and derivatization reagent during flow in a separate capillary before the organic extraction.

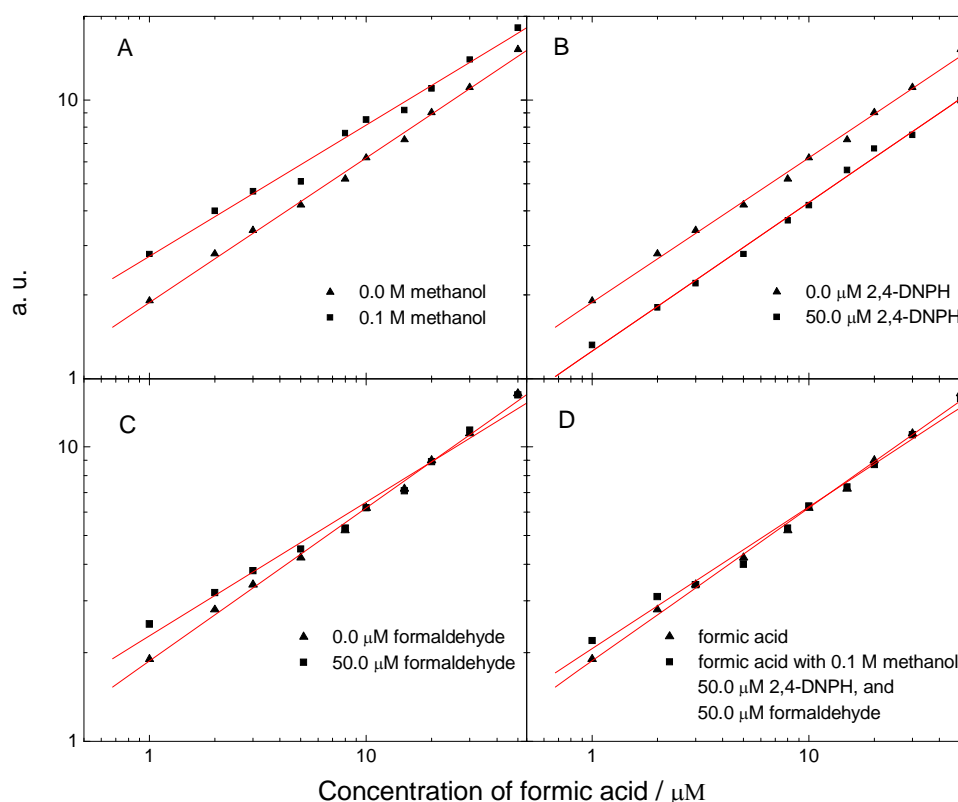


Figure 11 Influence of methanol (A), 2,4-DNPH (B), formaldehyde (C) and all of them (D) to the calibration curve of formic acid.

In the present work the formaldehyde solution (with 0.5 M sulfuric acid) and 50.0 μM 2,4-DNPH solution (with 0.5 M sulfuric acid) were filled in two 25 ml syringes and pumped at a flow rate of 0.05 ml/min into a "T" connector (inner diameter: 0.5 mm)

where they were mixed in the following capillary (diameter: 0.75 mm; length: 20 cm) for the on-line derivatization reaction. Then, the aqueous phase containing derivatized product were pushed through the extraction device to proceed the on-line extraction. Finally, the organic phase was separated from the aqueous phase at the T connector and guided to the ESI-MS for the analysis. The principle scheme is shown in Figure 12.

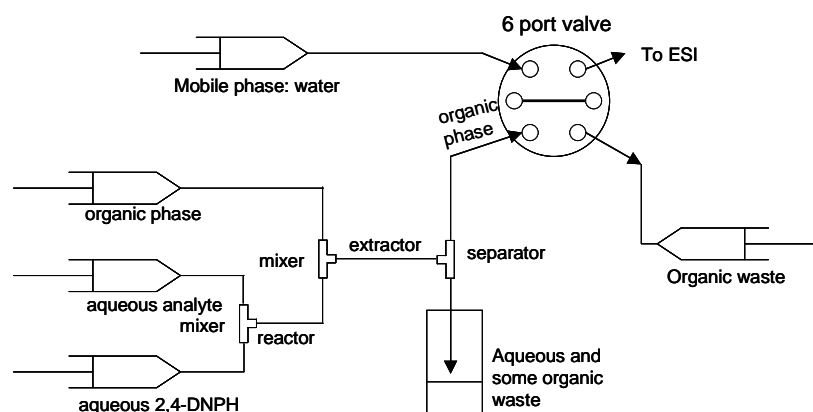


Figure 12 Principle scheme for on-line detection of formaldehyde.

Standard solutions of formaldehyde with concentrations from 1.0 μM to 50.0 μM in 0.5 M sulfuric acid were prepared and tested. Furthermore, the influence of methanol and formic acid on the formaldehyde signal was examined. As shown in Fig. 13A, the addition of 0.1 M methanol increases the intensity of formaldehyde. Since the concentra-

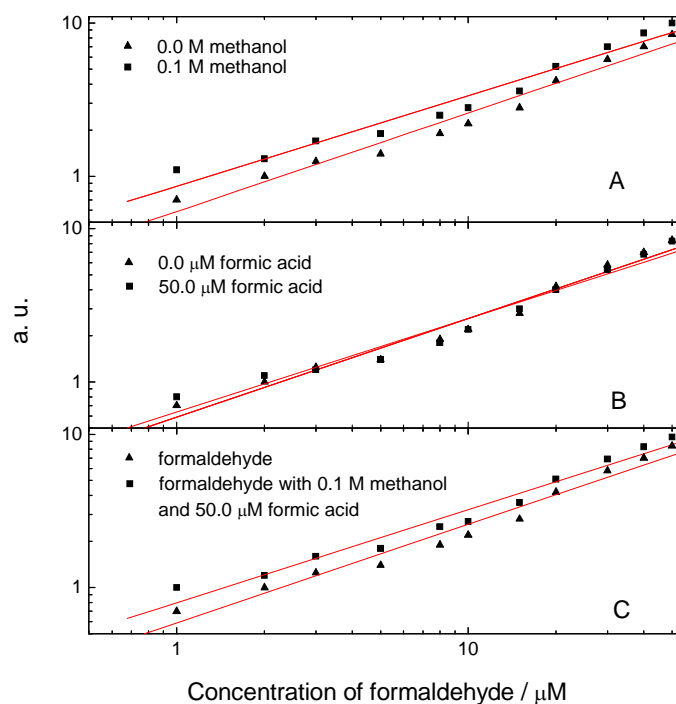


Figure 13 Influence of methanol (A), formic acid (B), and both of them (C) on the calibration curve of formaldehyde.

tion of formaldehyde in 0.1 M methanol solution is in pM range, this increase could be attributed to higher extraction efficiency in presence of methanol. Fig. 13B shows that the addition of formic acid barely influences the formaldehyde signal. Finally, formaldehyde in 0.5 M sulfuric acid solution containing 0.1 M methanol and 50 μM formic acid was tested (Fig. 13C). The detection limit of formaldehyde is $\sim 0.5 \mu\text{M}$

The time response on the on-line 'mixing – reaction – extraction – separation – analysis' sequence. For the on-line detection of MOR products, the sample pretreatment procedure should be as fast as possible. It is necessary to estimate how long it would take for the on-line extraction process. Here, we used three triple valves for switching from water to the analyte under continuous flow. As shown in Fig. 14A, the valves first lead a pure water flow into the extraction device, to get a stable background signal. Then the valves were switched to the analyte flow through the extraction device (see Fig. 14B). The time between switching the valves to analyte and approaching a stable mass spectrometric signal was defined as the time response.

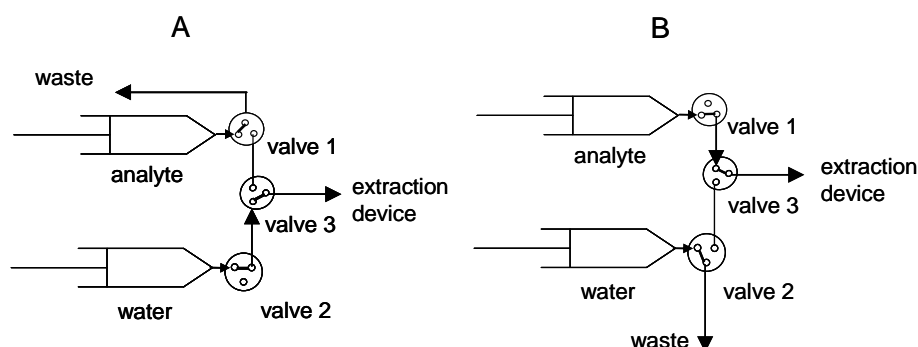


Figure 14 Schematic representation of the set-up for the time response experiments.

100.0 μM formic acid and 100.0 μM formaldehyde in 0.5 M sulfuric acid solution was utilized as the test analyte for the time response experiment. The flow rate was set as 0.1 ml/min. At first, the three-way valves were switched to pure water supply in the whole line. After a couple of minutes, they were switched to the analyte and simultaneously starting to record the mass spectra. For the first 2 minutes, only weak signals were detectable which might be the residues of the analyte remains in the sample loop and connecting capillaries. After ca. two minutes the signals started to increase and became stable after three minutes. Then the valves were switched back to pure water (\sim fifth minute), and the resulting decay of signals appeared after two minutes. After 4 to 5 min both mass spectra signals of formic acid and the derivatized formaldehyde decreased back to a background level (Fig. 15). It takes about 3 min for the detection of stable ESI-MS signals after introducing the analyte into 'mixing – reaction – extraction –

separation – analysis’ device thus the requirement for the on-line analysis can be fulfilled accounting the corresponding time delay. To further improve (shorten) the response time the length and the diameter of corresponding capillaries and/or the flow rate can be optimized not losing, however, the extraction efficiency, which defines the sensitivity and the detection limit.

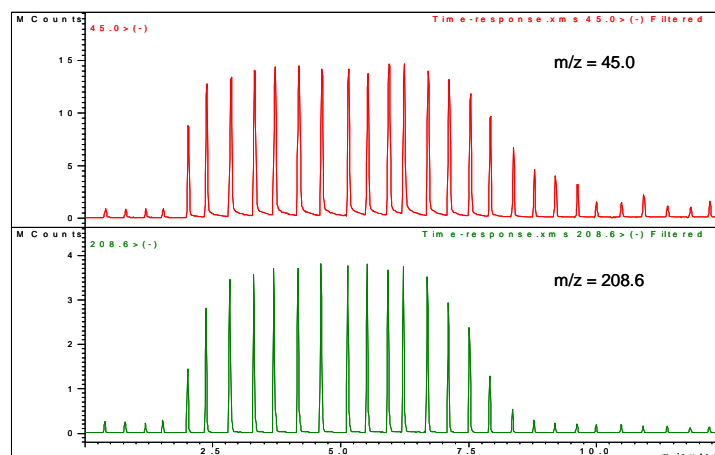


Figure 15 The time response of the mass spectrometric signals for formic acid ($m/z = 45$) and 2,4-dinitrophenyl hydrazone ($m/z = 208.6$) after switching from pure water to the analyte ($100.0 \mu\text{M}$ formic acid and $100.0 \mu\text{M}$ formaldehyde in 0.5 M sulfuric acid) at zero time and back to pure water (after 5 min).

ESI-MS analysis of the MOR products. Formic acid and formaldehyde were detected with the developed on-line ESI-MS system (Fig. 16) from the “real-exhaust” of a flow-cell during methanol (10 mM) oxidation (at 0.6 V vs. RHE) over a $40 \text{ wt.}\%$ Pt/C catalyst (E-TEK) at electrolyte flow rate ($20 \mu\text{L/s}$). The signal of formic acid is quite stable and the concentration $\sim 10.0 \mu\text{M}$ was found from the calibration curve. Since the concentration of formaldehyde is close to the detection limit (ca. $0.5 \mu\text{M}$), the signal was weak and not very stable. The concentration of formaldehyde was estimated in the range 1.0 to $3.0 \mu\text{M}$. These results are consistent with the MOR product quantitative analysis Pt/C fuel cell catalysts at high loadings due to above mention re-adsorption/further oxidation of incomplete methanol oxidation products (formaldehyde and formic acid) [4].

31

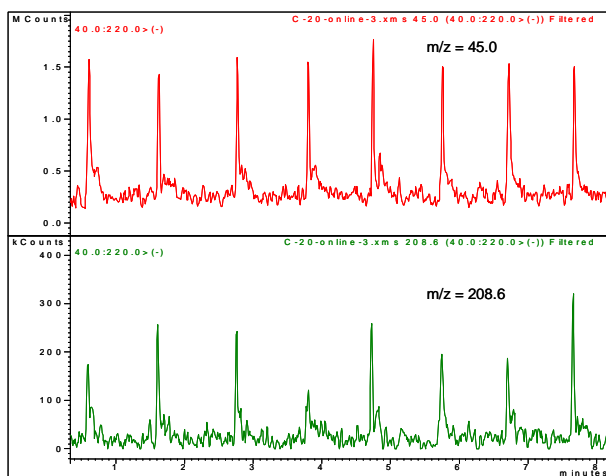
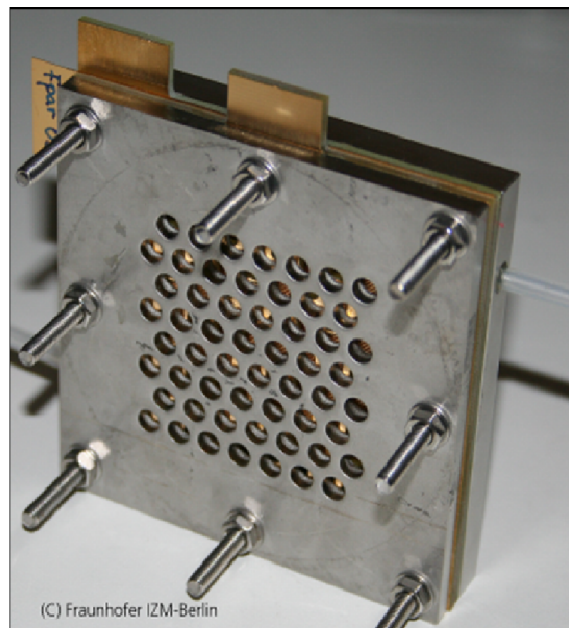


Figure 16 Mass spectra signals for the on-line detection of formic acid ($m/z = 45$) and formaldehyde ($m/z = 208.6$) from the 0.1 M methanol in 0.5 M sulfuric acid solution sample after methanol electrooxidation over Pt/C catalyst in a thin-layer flow-cell.

References

1. V.S. Bagotzky, Y.B. Vassiliev, O.A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.* **81** (1977) 229-238.
2. T.D. Jarvi and E.M. Stuve, in *Electrocatalysis*, J. Lipkowski and P. N. Ross, eds. (Wiley-VCH, Heidelberg, 1998), 775-153.
3. K.I. Ota, Y. Nakagawa, M. Takahashi, *J. Electroanal. Chem.* **179** (1984) 179-186.
4. Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Langmuir*, **19** (2003) 6759-6769.
5. Z. Jusys and R.J. Behm, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 3891-3900.
6. E. Holzbecher, R. Halseid, Z. Jusys, J. Fuhrmann, R.J. Behm, in *Proc. COMSOL Anwenderkonferenz*, FEMLAB GmbH, Göttingen, 2006, pp. 112-115.
7. J. Fuhrmann, E. Holzbecher, H. Langmach, H. Zhao, M. Chojak, R. Halseid, Z. Jusys, R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 3784-3795.
8. Z. Jusys and R.J. Behm, *ECS Transactions*, **16** (2008) 1243-1251.
9. M. Chojak Halseid, Z. Jusys, and R.J. Behm, *in preparation*.
10. S. Sun, M. Chojak Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Power Sources*, **190** (2009) 2-13.
11. M. Chojak Halseid, Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, in press, doi:10.1016/j.jelechem.2009.05.006
12. L. M. Roen and E. M. Stuve, *ECS Transactions*, **3** (2006) 969-979.
13. R. Halseid, M. Chojak Halseid, Z. Jusys, R.J. Behm, *in preparation*.
14. N. Wakabayashi, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Sol. Let.* **5** (2002) E62-E65.
15. T.H. Madden, N. Arvindan, E.M. Stuve, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E1-E10
16. T.H. Madden and E.M. Stuve, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E571-E577.
17. T. Seiler, E.R. Savinova, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3927-3936.
18. J.L. Cohen, D.J. Volpe, H.D. Abruña, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 49-77.
19. D. Kardash and C. Korzeniewski, *Langmuir* **16** (2000) 8419-8425.
20. D. Kardash, J. Huang, C. Korzeniewski, *Langmuir* **16** (2000) 2019-2023.
21. E. Herrero, J.M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, *Langmuir* **16** (2000) 4779-4783.
22. E. Herrero, B. Alvarez, J.M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.* **567** (2004) 139-149.
23. R.J. Behm and Z. Jusys, *J. Power Sources* **154** (2006) 327-342.
24. E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5074-5083.
25. Z. Jusys and R.J. Behm, in *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*, M.T.M. Koper, Ed. (Wiley&Sons, Chichester, 2008), Chap. 13, P. 411-464.
26. Y.E. Seidel, A. Schneider, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R.J. Behm, *Faraday Discuss.* **140** (2008) 167-184.
27. J.M. Thomas and W.J. Thomas, in *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, (VCH, Weinheim, 1997).
28. S. Wasmus, J.-T. Wang, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 3825-3833.

29. R.B. Cole, (Ed.) *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, Wiley, New York 1997.
30. R.F. Ledford, J.C. Hesler, *Ind. Eng. Chem.* **47** (1955) 83-86.
31. D.C. Lowe, U. Schmidt, D.H. Ehhalt, C.G.B. Frischkorn, H.W. Nürnberg, *Environ. Sci. Technol.* **15** (1981) 819-823.
32. R. Herráez-Hernández, P. Campíns-Falcó, A. Sevillano-Cabeza, *Anal. Chem.* **68** (1996) 734-739.



Validierung, Parameterermittlung und Mikrostrukturierung

03SF0311D

**Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM),
Berlin**



Fraunhofer Institut
Zuverlässigkeit und
Mikrointegration

Anlage 1

(zu Nr. 8.1 NKBF 98)

Abschlussbericht zu Nr. 8.1

Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM),
Berlin

Förderkennzeichen: 03SF0311D

Vorhabenbezeichnung: Verbundprojekt PEM-FC: Design, Modellierung, experimentelle
Untersuchung und Simulation für Direkt-Methanol-
Mikrobrennstoffzellen: Validierung, Parameterermittlung und Mikrostrukturierung

Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2005 - 30.06.2008

Entwurf von Teststrukturen zur Strömungsuntersuchung

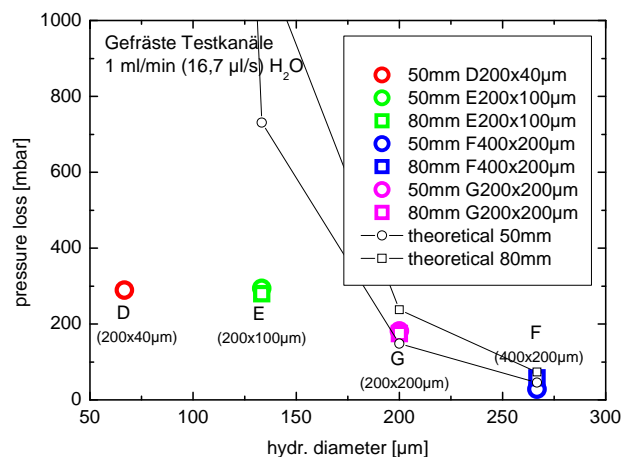
Es wurden Teststrukturen entworfen und realisiert um genauere Strömungsuntersuchungen in definierten Einzelkanälen und den strömungstechnischen Einfluss des Backinglayers durchführen zu können. Besonders Augenmerk wurde hierbei auf eine geringe Oberflächenrauigkeit gelegt. Da sich während des Betriebs von DMFC Kohlendioxid-Blasen in der Methanollösung anreichern, war die Untersuchung von Zweiphasenströmungen von besonderem Interesse. Die Strukturen wurden in PMMA-Substraten gefertigt, um zusätzlich zu den Strömungs- und Druckabfalluntersuchungen auch eine Blasenbewegung abhängig von den drucktechnischen Bedingungen beobachten zu können. Für diese Untersuchung besteht die Möglichkeit extern Blasen in die zu untersuchende Kanalstruktur einzuleiten.

ähnlich wie gering konzentrierte Methanollösungen verhält. Die Förderrate wurde mittels einer computergesteuerten Mikrozahnringpumpe vorgegeben.

Die Ergebnisse der Einzelkanaluntersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Druckverlust [mbar] bei
1 ml/min H₂O, 20°C

D _{hydr} [μm]	50mm	80mm
200 (200x200)	193	187
267 (400x200)	28	60



Die Ergebnisse der Einzelkanaluntersuchungen fließen in die Entwicklung der anodischen und kathodischen Strömungsfelder ein. Die daraus entwickelten Strömungsfelder wurden mit dem WIAS abgestimmt und realisiert.

Design und Aufbau von Strömungsfeldern für Brennstoffzellen

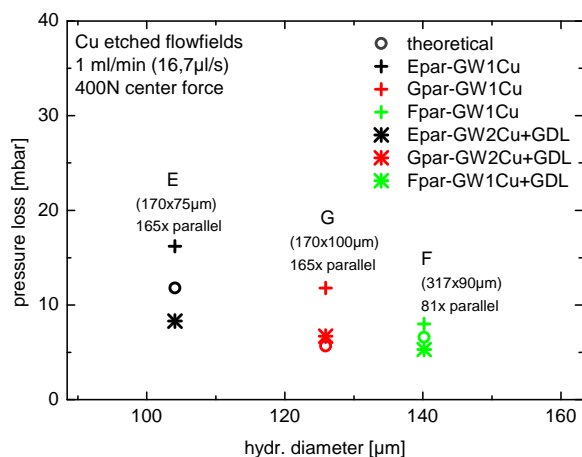
Es wurde mit dem WIAS eine Größe der Testzelle mit einer aktiven Fläche von 50 x 50 mm² abgestimmt. Daraus ergibt sich für das Strömungsfeld ein Außenmaß von 50 x 50 mm². Auf dieser Fläche wurden sowohl Parallelkanalstrukturen, wie auch Mäander mit einer Variation von Kanalquerschnitten aufgebaut.

Im Einzelnen wurden Strömungsfelder mit einem Querschnitt von 1400 x 700 µm² (FC125) in Graphit realisiert, um für vergleichende Untersuchungen eine Referenz zu erhalten, die es erlaubt, den Einfluss von Komponenten wie die Membrane bzw. auch die Backinglayer abschätzen zu können. Außerdem wurden feinere Strömungsfeld-Strukturen (Variante „F“) mit einem Kanalquerschnitt von 317 x 90 µm² gefertigt. Die etwas unrunderen Werte für die Kanalweite ergeben sich aus den gewählten Fertigungstechnologien. Da sich auch beim Mikrostrukturieren mittels Laser eine starke Gratbildung von mindestens 5 µm zeigt, wurden die Strömungsfeld-Mikrostrukturen durch Nassätzen hergestellt. Diese Entscheidung schränkt die Auswahl der Designs auf Grund der Unterätzung auf rechteckige Kanalquerschnitte ein, was durch die realisierten Kanäle von 170x100 µm² und 317x90 µm² deutlich wird. Die exakten Kanalabmessungen wurden wiederum mittels eines Tiefenprofilometers ermittelt. Das kleinere Strömungsfeld wurde sowohl als Parallelkanalstruktur mit geraden Kanälen (81 Stk. à 50 mm), als auch in fünf nebeneinander liegenden Mäandern aufgebaut. Diese Strömungsfeldvarianten wurden sowohl mit sowie auch ohne Backinglayer drucktechnisch untersucht und charakterisiert. Die Druckverluste sind in den folgenden Grafiken und Tabellen dargestellt.

Druckverlust [mbar] bei
1 ml/min H₂O, 20°C

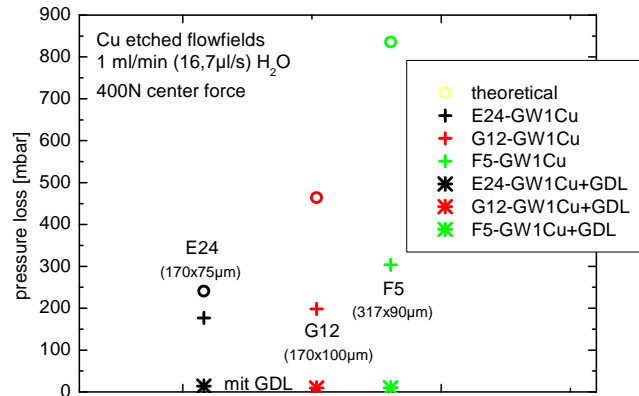
ohne GDL

Dhydr [µm]	parallel	Mäander
200 (200x200) real (170x100)	11,8	198
267 (400x200) real (317x90)	8	303,4



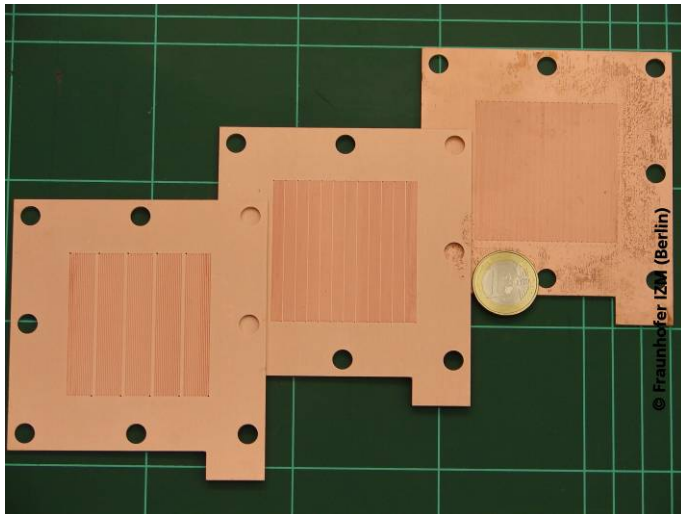
Druckverlust [mbar] bei
1 ml/min H₂O, 20°C
mit GDL

D _{hydr} [μm]	parallel	Mäander
200 (200x200) real (170x100)	6,7	9,4
267 (400x200) real (317x90)	5,3	10,2
1400 x 700 (FC125)	-	0,8

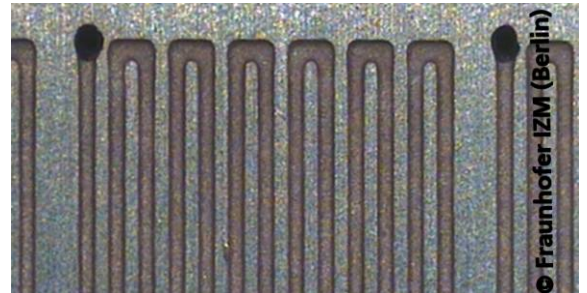


Es hat sich gezeigt, dass bei den Mäanderkanälen eine starke Kurzschlussströmung auftreten muss, da die auftretenden Druckverluste wesentlich kleiner sind als berechnet. Außerdem wird der Effekt im Beisein einer porösen Schicht (GDL) verstärkt und zeigt dann gleichmäßig niedrige Druckverluste.

Die folgenden Abbildungen zeigen in Leiterplattentechnologie aufgebaute Stromkollektoren mit integrierten mikrostrukturierten Strömungsfeld-Strukturen für Zellen mit einer aktiven Fläche von 25 cm².



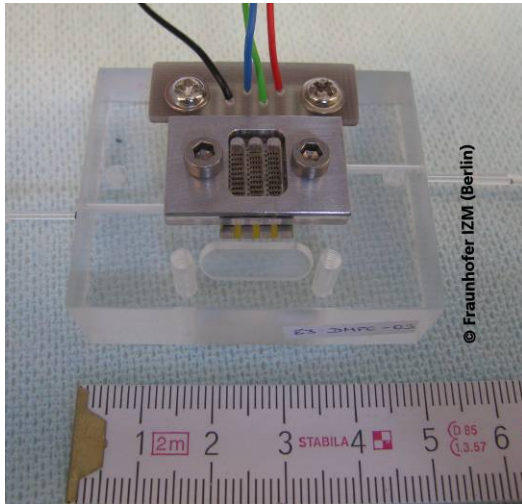
Stromkollektoren mit mikrostrukturierten Strömungsfeld für Zellen mit eine aktiven Fläche von 5 x 5 cm²



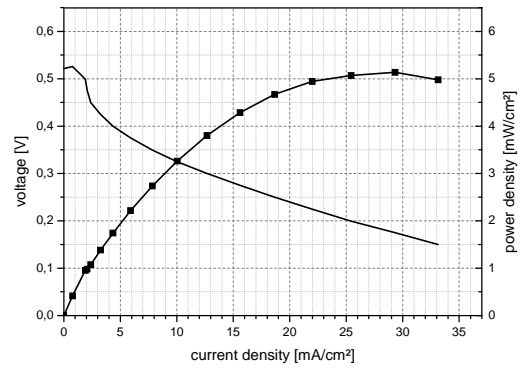
Detailbild eines mikrostrukturierten Strömungsfelds

Messung Mikrobrennstoffzelle

Es wurden Mikrobrennstoffzellen mit einer aktiven Fläche von 0,5472 cm² realisiert und unter den im Pflichtenheft aufgeführten Bedingungen vermessen. Es konnte reproduzierbar eine Peak-Leistung von 5 mW/cm² bei Raumtemperatur und selbstatmendem Betrieb auf der Kathodenseite nachgewiesen werden. Die erzielten Messergebnisse wurden mit dem WIAS abgestimmt und sind als erste Grundlage für Simulationsrechnungen herangezogen worden.



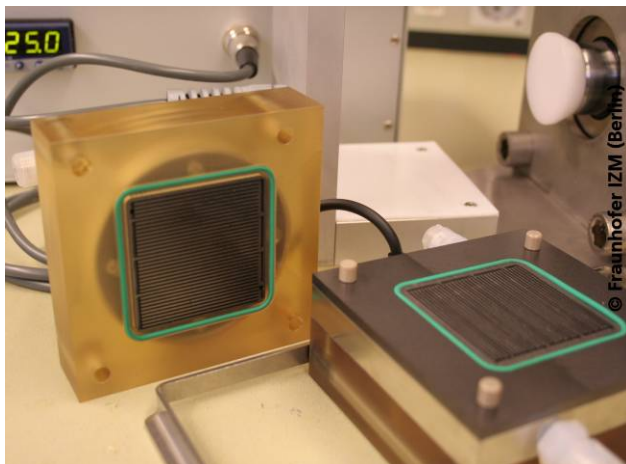
aktive Fläche von 0,5472 cm²
 MEA Nafion 117 – (heliocentris)
 cathode 3mg/cm² PtBlk
 anode 3mg/cm² PtRu



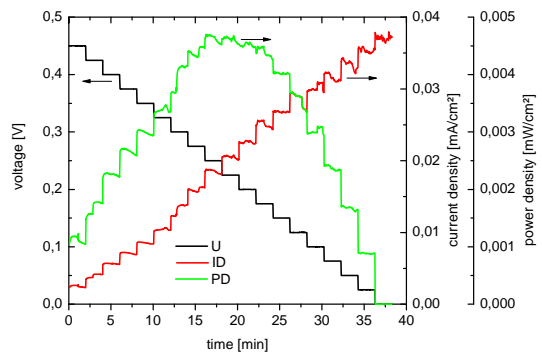
T=25°C
 0,5 Molare Methanollösung
 0,2 ml/min, dP=65mbar
 1 Ohm Impedanz

Charakterisierung von Standardkomponenten

Um eine größere Variation an Standardmaterialien zu untersuchen, wurde ein Messsystem realisiert, mit Hilfe dessen eine schneller Wechsel von Gasdiffusionsschichten sowie MEAs möglich ist. Die geometrischen Abmessungen der realisierten anoden- und kathodenseitigen Strömungsfelder wurden dem WIAS für die fluidische Simulation zur Verfügung gestellt. Bei diesem Messsystem war es möglich, die Brennstoffzelle zu temperieren, um konstante und höhere Zelltemperaturen zu erreichen.



Messsystem zum schnellen MEA und GDL-Wechsel



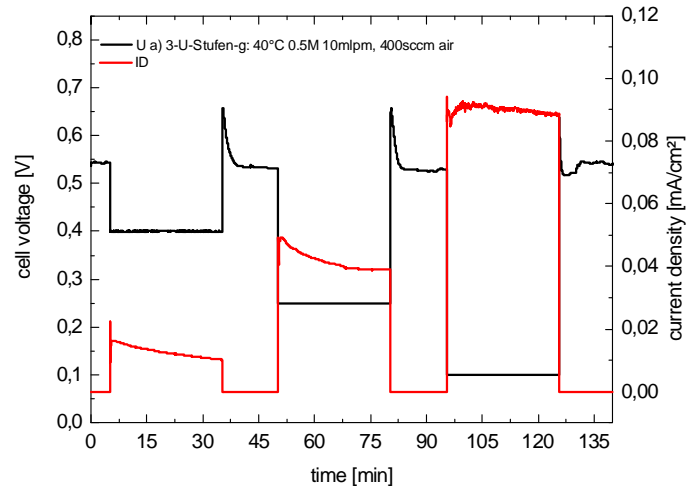
15 ml/min, 50°C MeOH
 120 ml/min Luft
 Zelltemperatur 45°C
 MEA „N1135“
 GDL: Torray TDG-H-60

Die Messungen an diesem System umfassen potentiostatische und galvanische Stufen, sowie Stufenkennlinien an denen das Lastwechselverhalten zeitlich aufgelöst untersucht wurde.

Potentiostatische Stufen:

400 mV, 250 mV, 100 mV

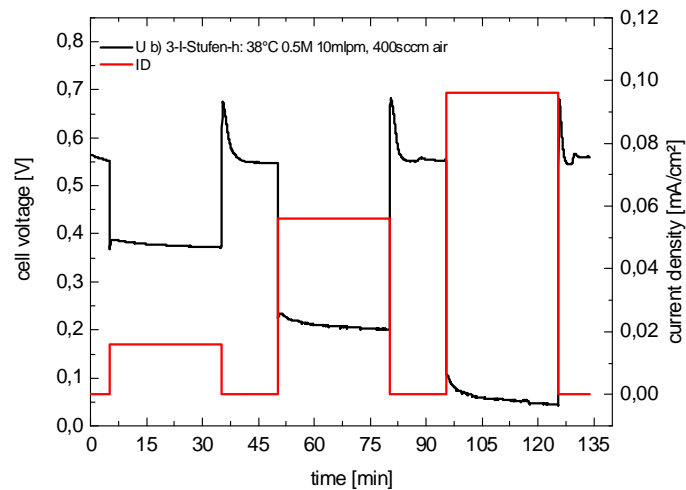
10 ml/min 40° 0.5 M MeOH
400 ml/min Luft
Zellheizung auf 40°



Galvanostatische Stufen:

16 mA/cm² (400 mA)
56 mA/cm² (1400 mA),
96 mA/cm² (2400 mA)

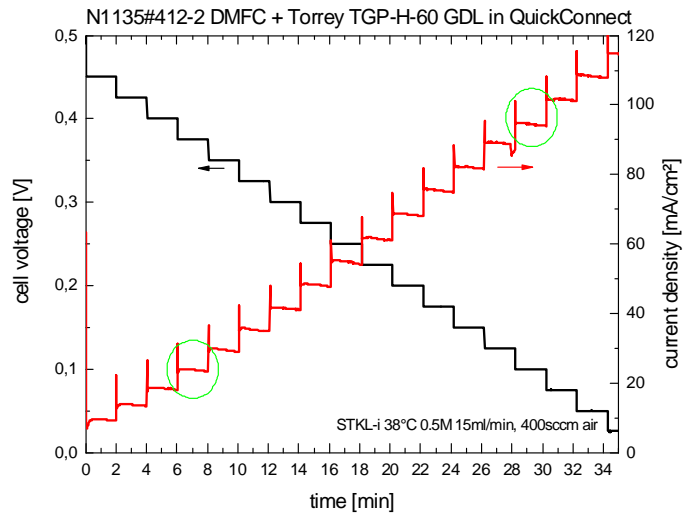
10 ml/min 38° 0.5 M MeOH
400 ml/min Luft
Zellheizung auf 40°



In der höheren zeitlichen Auflösung der Stufenkennlinie kann man den Einfluss der Doppelschichtkapazität und das Einschwingen auf den stationären Zustand erkennen. Der Einschwingvorgang zeigt zunächst ein Überschwingen in den ersten Sekunden nach dem Lastwechsel und geht dann in einen mehrere Minuten dauernden Kriechfall über. Aus dem Verlauf der Kurven lassen sich Parameter für Ersatzschaltbilder und die Modellentwicklung ableiten. Hierfür wurden die Daten zeitnah dem WIAS zur Verfügung gestellt.

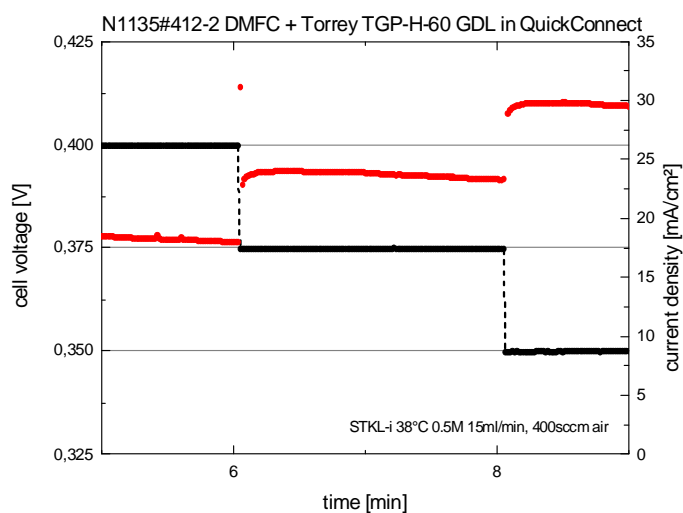
Stufenkennlinie:

15 ml/min 38° 0.5 M MeOH
400 ml/min Luft
Zellheizung auf 40°



Ausschnitt der Stufenkennlinie bei 0,375V:

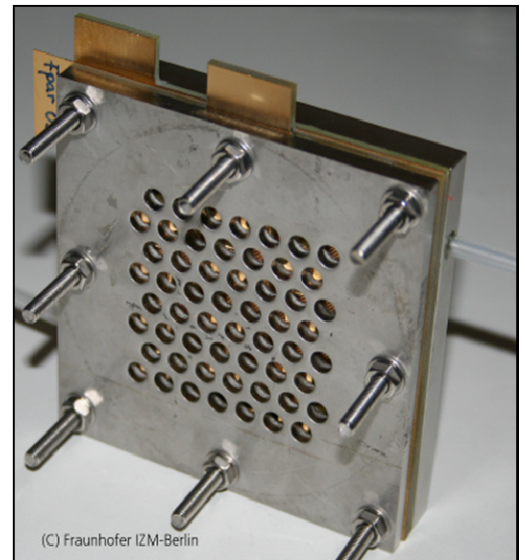
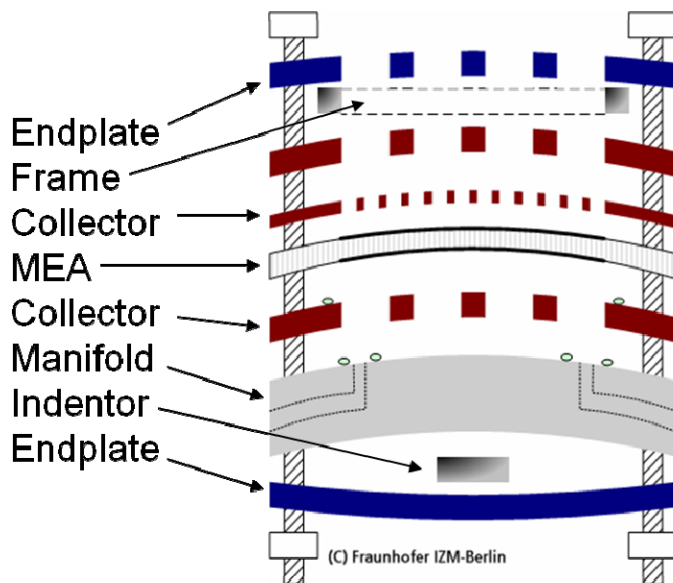
15 ml/min 38° 0.5 M MeOH
400 ml/min Luft
Zellheizung auf 40°



Elektrische Charakterisierung von Testzellen

Für weitere vergleichende Untersuchungen wurden aus den diskutierten Strömungsfelddesigns Brennstoffzellen hergestellt. Hier hat sich die große quadratische Grundfläche für den planaren passiven Aufbau als problematisch erwiesen, da es in der Zellmitte zu einem Verlust an Andruckkraft kommt. Dadurch ist kein ausreichender Kontakt der Stromkollektoren mit den Katalysator-Elektroden-Schichten gewährleistet. Dieses Problem wurde durch Einbauen von Andruckstrukturen (in der Skizze „Indentor“ und „Frame“) zunächst behoben, wurde aber in einem Redesign durch Änderung der Zellgröße und des Aufbaukonzeptes verhindert.

Für die elektrische Charakterisierung der entwickelten Zellen wurden die Messszenarien und Parameterräume mit dem WIAS abgestimmt und in einem bilateralen Pflichtenheft zusammengefasst. Für die elektrischen Untersuchungen der Testzellen wurden die benötigten Systeme aufgebaut.



Aufbau von Testzellen mit einer aktiven Fläche von 5 x 5 cm²

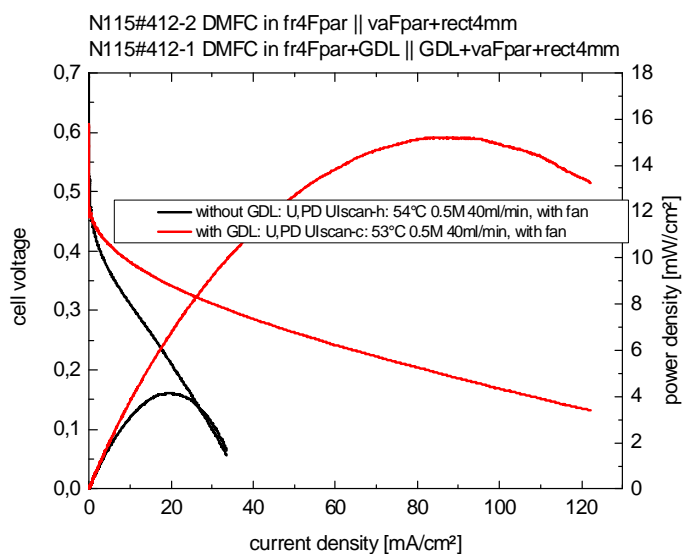
Mit diesen Testzellen wurde untersucht, ob es durch die Verwendung von Strömungskanälen im Sub-Millimeterbereich möglich ist, auf GDL zu verzichten. Der Verzicht auf GDL würde eine gerichtete Strömung in den Anodenkanälen bewirken, hat aber den Nachteil der höherohmigen Kontaktierung und der schlechteren Feinverteilung von Edukten und Produkten.

Die folgende Abbildung zeigt, dass die Verwendung von GDL eine ca. fünffache Leistungssteigerung ermöglicht.

UI-Kurven mit und ohne Anwendung von GDL

40 ml/min 38° 0.5 M MeOH

SGL-Carbon GDL
N115 3mgPtRu / 1.3mgPtC



Weitere Leistungseinbußen sind in der Wahl der Kanalstrukturen zu suchen, wie das Degradationsmuster einer mehrfach verwendeten Anodenkanalstruktur vermuten lässt. In der Abbildung ist zu sehen, dass das Strömungsfeld sehr ungleichmäßig degradiert ist, was wiederum auf eine sehr un-

gleichmäßige Durchströmung zurückgeführt wird. Aus diesen Betrachtungen heraus wurde ein Redesign durchgeführt.

Ungleichmäßiges Korrosionsmuster, korrelierend mit Flow- und Anpressstruktur:

Vermutlich 1/3 der Fläche nicht ausreichend mit Brennstoff versorgt

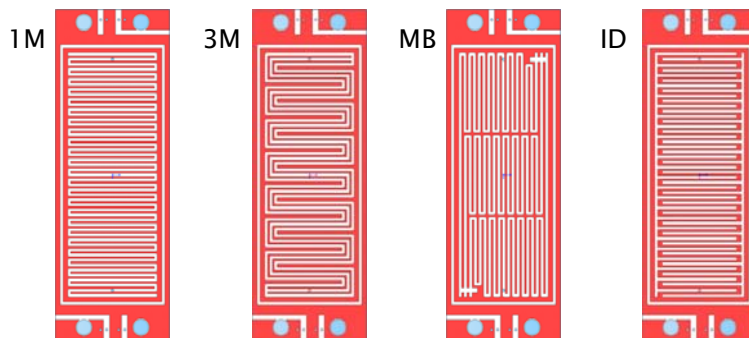
- Evtl. besser mit Mäanderdesign
- Besser mit GDL



Redesign verbesserter Brennstoffzellen

Aus den Untersuchungen der ersten Projekthälfte wurde ein Redesign der Brennstoffzellen in Hinblick auf Geometrie und Aufbaukonzept durchgeführt. Die aktive Fläche wurde auf 5x2 cm² festgelegt. Eine Kanalstruktur mit parallelen Kanälen wurde nicht mehr vorgesehen, stattdessen wurden Strukturen aus einem einzelnen Mäander (1M), drei verschlaufte Mäander (3M), drei parallele Mäander (MB) und ein interdigitales Design erstellt.

Designs im Format 5x2 cm² mit verschiedenen Kanalformen nach Strömungsaspekten



	Zuleitung	jeweils zzgl. Kanalbreite				Kanalbreite	Kanal tiefe	d-Hydr	Gesamtlänge
		Anzahl	lang	Anzahl	kurz				
3M	13,8	13	15,6	14	2,7	0,6	0,4	0,48	284,4 mm
MB	30	15	14,8	16	0,4	0,6	0,4	0,48	307 mm
1M	14,8	45	17,6	46	0,4	0,6	0,4	0,48	894,6 mm
ID	23,9	1	8,3	0		0,6	0,4	0,48	56,7 mm

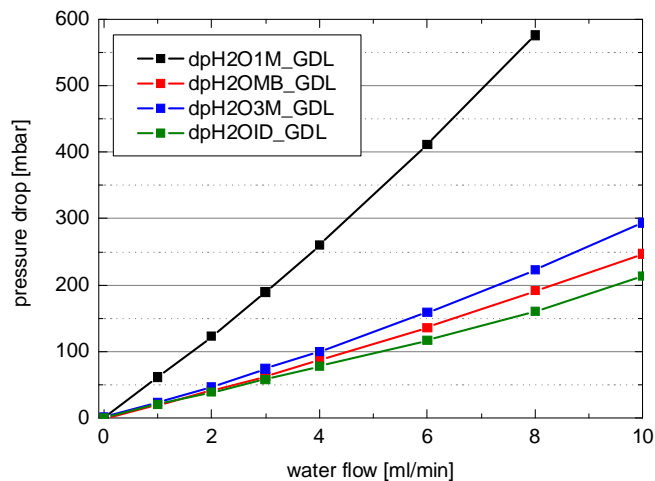
Das Aufbaukonzept beinhaltet nun Andruckstrukturen bzw. Abstandshalter mit einem großen Öffnungsverhältnis, um einen passiven oder semipassiven Betrieb der Brennstoffzelle zu ermöglichen. Gleichzeitig ist das Stapeln zu einem Brennstoffzellenstack vorgesehen, um eine Leistungsanpassung des Systems Brennstoffzelle an eine potentielle Anwendung vornehmen zu können.

Aufbaukonzept der stapelbaren Brennstoffzelle im 5 x 2 cm²-Design.



Zu den neuen Designs wurden wiederum Strömungsuntersuchungen durchgeführt, um die Qualität der Strömung in den neu designten Kanalstrukturen einschätzen zu können. Die folgende Abbildung zeigt, dass der Druckverlust für den einzelnen Mäander erwartungsgemäß deutlich größer ist als bei den anderen Strukturvarianten. Bei den übrigen Strukturen liegt der Druckverlust bei niedrigen 20 ml min⁻¹ mbar⁻¹. Der geringe quadratische Anteil in den Druckverläufen in Abhängigkeit vom Volumenstrom ist in dem geringen turbulenten Strömungsanteil in den Mäanderumkehrungen begründet. Ansonsten bestätigt der fast lineare Verlauf eine annähernd laminare Strömung ausgehen, was für den Brennstoffzellenbetrieb von Vorteil ist.

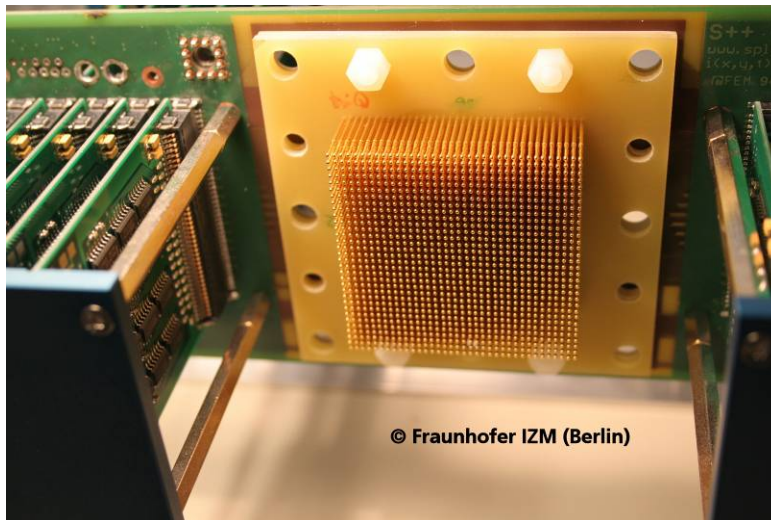
	2ml/min	8ml/min
1M	123 mbar	575 mbar
MB	41,3 mbar	191 mbar
3M	46,5 mbar	223 mbar
ID	38,7 mbar	161 mbar



Messung der Stromdichteverteilung

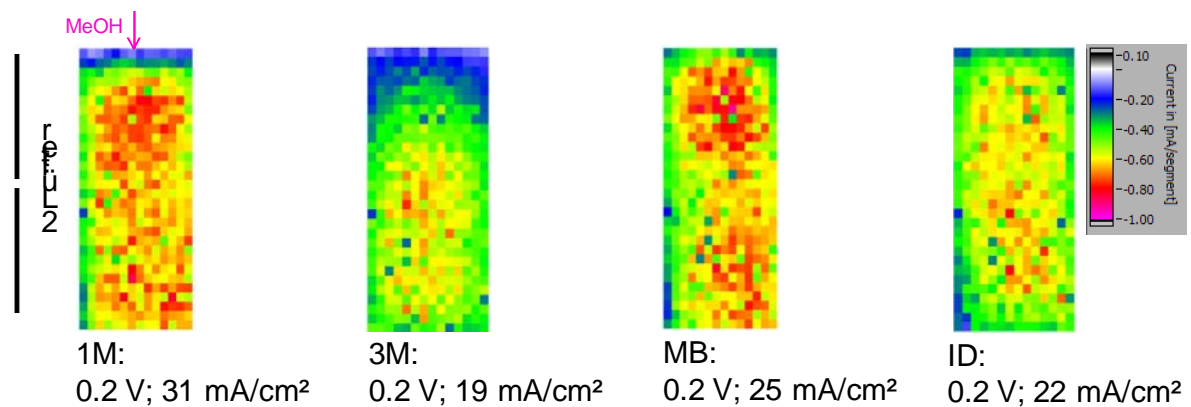
Da bisher keine genauen Aussagen zur tatsächlichen Strömungsverteilung und Stromdichteverteilung in Brennstoffzellen vorliegen, wurde ein Messsystem zur hochauflösenden segmentierten Charakterisierung der Brennstoffzellen konzipiert und fertig gestellt. Die örtlich aufgelösten Stromdichten einer Brennstoffzelle mit einer Fläche von 5 x 5 cm² kann mit diesem Messsystem über 32 x 36 Segmente

gemessen werden. Es wurde außerdem ein Messadapter für die aktive Fläche von $5 \times 2 \text{ cm}^2$ aufgebaut.



Ortsaufgelöstes Messsystem mit 32×36 Segmenten

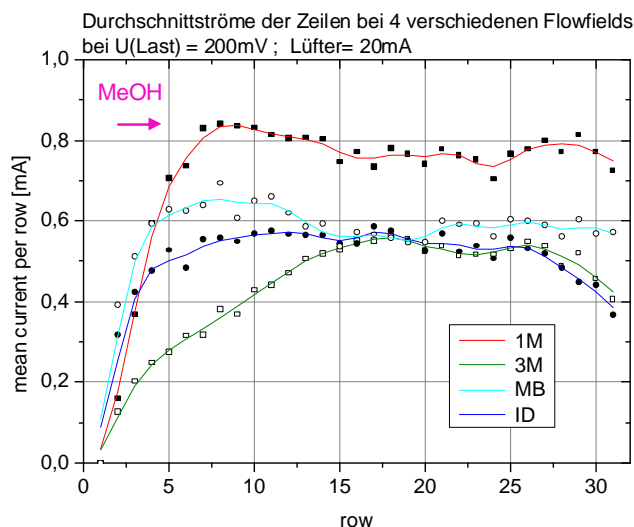
Das Messsystem liefert bei einem konstanten einstellbaren Potential die sich pro Segment einstellende Stromstärke, welche man in einem Farbdiagramm darstellen kann.



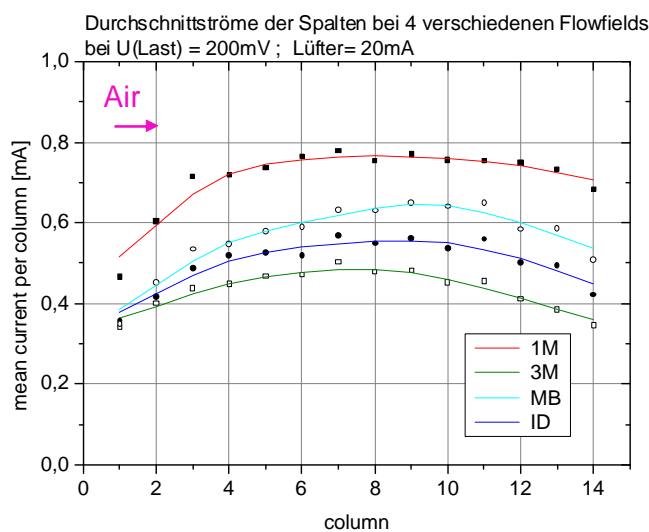
Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung, $U = 0.2 \text{ V}$
 3 ml/min 0.5 M Methanol, 23° C all fluids

In den beiden folgenden Schnittdarstellungen kann man sehen, dass sowohl die Variante 1M als auch MB gute Homogenität und Leistung liefern, mit leichtem Vorzug für 1M.

Schnittdarstellung der Stromdichteverteilung in Längsrichtung der Zelle. Position 0 entspricht MeOH-Einlass.



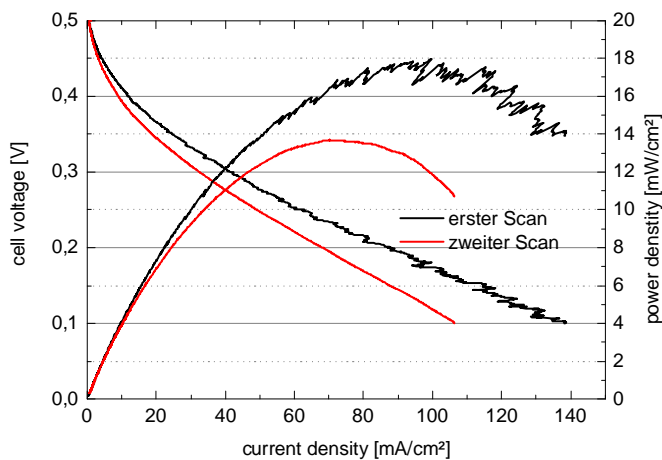
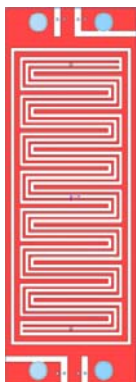
Schnittdarstellung der Stromdichteverteilung in Querrichtung der Zelle. Position 0 entspricht Lüfterposition.



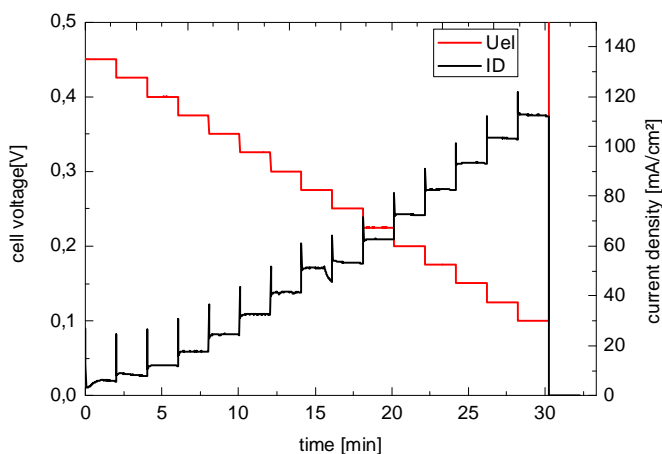
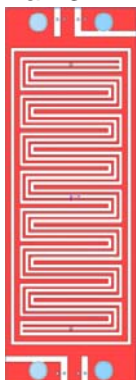
Elektrische Charakterisierung der Brennstoffzellen

Aus den neu hergestellten Anodensubstraten wurden Brennstoffzellen aufgebaut, die elektrisch charakterisiert wurden. Dabei konnte mit konvektiver Luftzufuhr und auf 40°C erwärmter Methanollösung eine maximale Leistung von $18\text{ mW}/\text{cm}^2$ erreicht werden. Die starke Abhängigkeit von der Vorgeschichte (erster Scan/ zweiter Scan) lässt den Schluss zu, dass das Wassermanagement auf der Kathodenseite nicht vollständig gelöst ist. Hierzu wurden weitere Untersuchungen eingeplant.

3 ml/min,
40°C, 0.5 M MeOH
Freie Luftkonvektion
Var. 3M



3 ml/min,
40°C, 0.5 M MeOH
Freie Luftkonvektion
Var. 3M

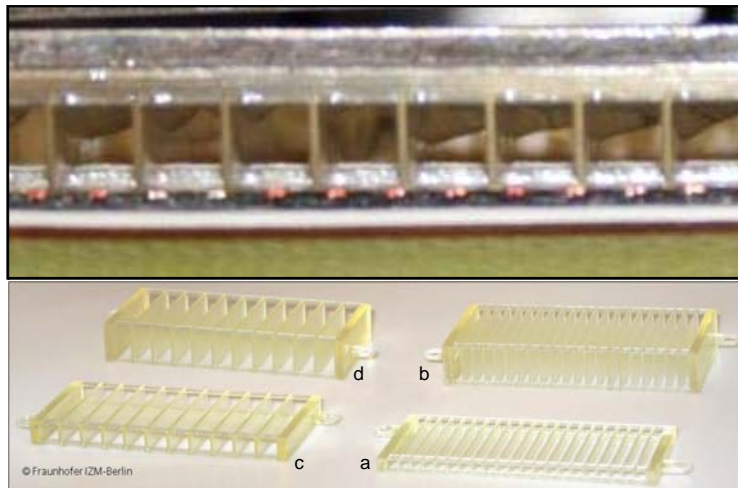


Variation der Kathodenstrukturen

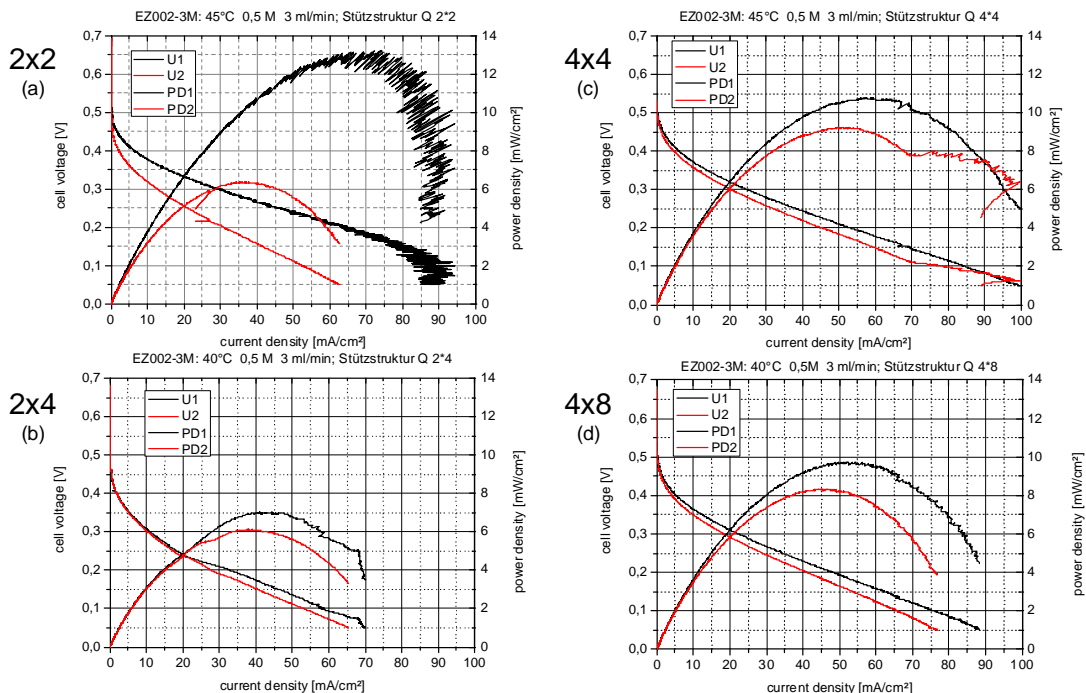
Da die elektrischen Charakterisierungen die Annahme begründen, dass das Wassermanagement auf der Kathodenseite unzureichend ausgelegt ist, wurden die Kathodenstrukturen, die eine freie Konvektion der Luft und damit eine passive Sauerstoffversorgung ermöglichen, variiert.

Probleme im Wassermanagement (oben)

Verschiedene Andruckstrukturen 4x8 mm, 4x4 mm, 2x8 mm, 2x2 mm (unten).



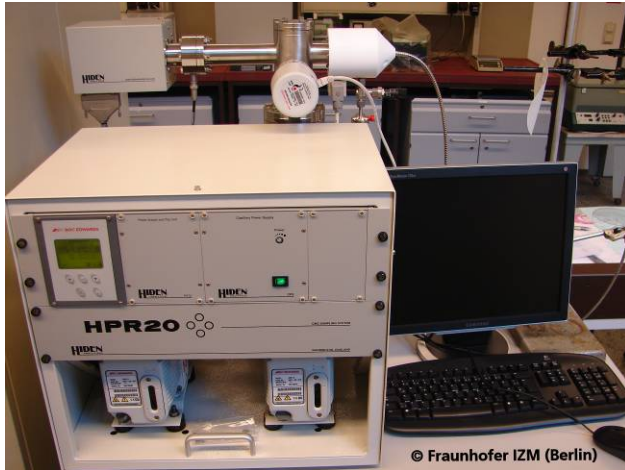
Die Stromspannungs-Kennlinien der mit den verschiedenen Strukturen aufgebauten Brennstoffzellen, zeigen, dass große Öffnungen das Wassermanagement günstig beeinflussen. Man sieht in den Kennlinien einen geringeren Unterschied zwischen erstem und zweitem Scan.



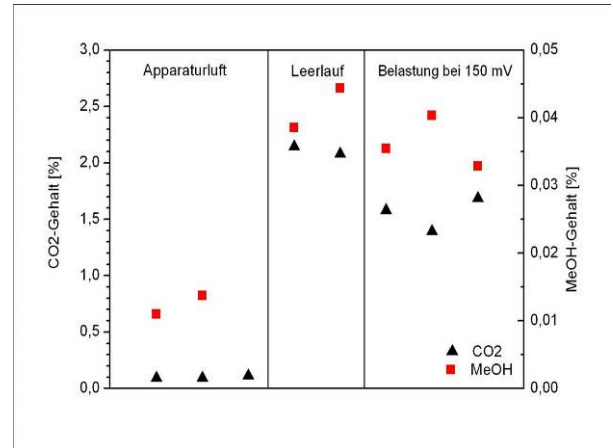
Massenspektroskopische Untersuchungen

Um bei den geplanten und im Pflichtenheft festgelegten Messreihen festzustellen, inwieweit die elektrochemische Reaktion in den Brennstoffzellen vollständig abläuft und in welchem Maß unerwünschte Nebenprodukte oder Katalysatorgifte entstehen wurde ein Massenspektrometer-Messplatz aufgebaut. Hierzu wurde ein Gerät der Firma Hi-den Analytical angeschafft. Der Messplatz wurde in Betrieb genommen und kalibriert.

Mittels dieses Messplatzes wurden der Kohlendioxid- und Methanolgehalt in der Kathodenabluft bestimmt.



Massenspektrometer-Messplatz



Methanol- und CO₂-Gehalt an der Kathodenabluft

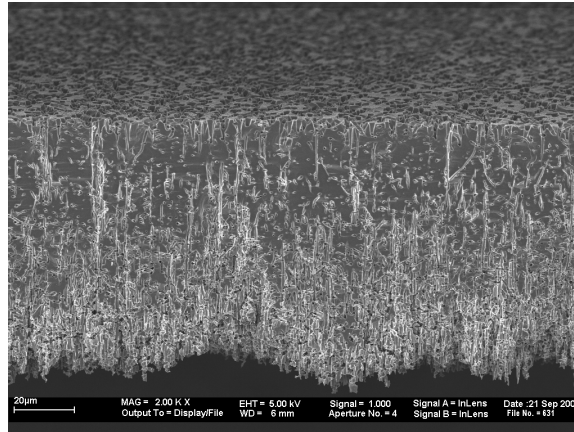
Zusammenfassung

Im Teilprojekt des Fraunhofer IZM wurden Untersuchungen der Kanalströmung für eine Reihe definierter Kanalgeometrien durchgeführt. Dabei wurden Einzelkanäle und andere Einzelstrukturen aufgebaut und untersucht. In der Folge wurden durch Auswahl geeigneter Fertigungsverfahren Strömungsfelder hergestellt. Die Strömungsfelder wurden für die exakte Simulation durch ein Profilometer vermessen und bezüglich der Fluidströmung charakterisiert.

Um Parameter für die Simulationen des WIAS zu generieren wurden Brennstoffzellen für den DMFC-Betrieb aufgebaut und sowohl fluidisch als auch elektrisch vermessen. Es wurde der Druckverlust ermittelt und das zeitliche elektrische Verhalten aufgenommen, woraus auch UI-Kennlinien gewonnen wurden. Diese Daten wurden dem WIAS übermittelt.

Gleichzeitig mit der elektrischen Charakterisierung der aufgebauten Brennstoffzellen wurde die Kathodenabluft mittels Massenspektrometer analysiert und daraus Aussagen über den Methanol- und Gascrossover abgeleitet.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen konnten verbesserte DMFC hergestellt werden, die wieder mit den Simulationsergebnissen abgeglichen wurden. Für nachfolgende Forschungsarbeiten und Produktentwicklungen stehen durch den erfolgreichen Projektabschluss Designrichtlinien zur Verfügung, welche durch die Ergebnisse der Projektpartner gestützt werden konnten.



Herstellung und Charakterisierung von DMFC-Membranen und -MEAs

03SF0311E

Institut für Mikrosystemtechnik, TU Hamburg-Harburg

Modellierung, experimentelle Untersuchung und Simulation für Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen (MikroDMFC)

Teilvorhaben: Herstellung und Charakterisierung von DMFC-Membranen und -MEAs

Prof. Dr.-Ing. habil. Jörg Müller

Institut f. Mikrosystemtechnik, TU Hamburg-Harburg

Eißendorfer Str. 42, 21073 Hamburg

1. Aufgabenstellung

Aufgabe des Instituts für Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg im Rahmen des Verbundprojektes ist die Herstellung und Charakterisierung von DMFC-Membranen und kompletten Membran-Elektroden-Einheiten auf Basis der MEMS-Technologien. Als mechanischer Träger und Gas-Diffusions-Layer dient mittels metall-unterstützten sowie elektrochemischen Ätzens porösifiziertes Silizium. Der die Brennstoffzellenreaktion antreibende Katalysator aus Platin und Platin-Ruthenium wird in einem Kathodenzerstäubungsverfahren (Sputtern) aufgebracht. Den ionenleitenden Elektrolyt bildet eine im PECVD-Prozess plasmapolymersierte Membran.

2. Voraussetzungen

In vorhergehenden Arbeiten wurden bereits Komponenten für eine Mikrobrennstoffzelle entwickelt, so wurden bereits Polymermembranen mit ionenleitenden Komponenten realisiert, die eine hohe Leitfähigkeit aufweisen und sich für den Einsatz in Brennstoffzellen eignen. Auf den direkten Einsatz von Methanol spezialisierte Brennstoffzellen stellen erhöhte Anforderungen an die Materialien und den Aufbau. Durch den regelmäßigen Austausch von Teilergebnissen unter den Projektpartnern konnten die Arbeiten schnell an sich ändernde Fragestellungen angepasst werden.

5.4. Analyse gesputterter Katalysatorschichten im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Pt-C-Elektroden. Da als Katalysator Platin bzw. Platin-Ruthenium eingesetzt wird, ist es erstrebenswert, die benötigte Menge des teuren Edelmetalls auf ein Minimum zu reduzieren. Durch Kathodenzerstäubungsverfahren (Sputtern) aufgetragene Schichten sowohl auf kommerziell vertriebenen Gewebe-Elektroden (ELAT, E-Tek) als auch auf poröses Siliziumsubstraten wurden auf ihre Leistungsausbeute in Abhängigkeit von der aufgetragenen Pt-Menge untersucht. Die gesputterten Schichten zeigten eine deutlich bessere Ausnutzung des Materials, da die maximale Leistung pro eingesetzter Menge Platin um eine bis zwei Größenordnungen höher liegt als bei den im Siebdruck aufgetragenen Katalysatorschichten (Vulcan XC72 mit Platin).

5.5. Aufbau von Voll- und Halbzellen aus den entwickelten Komponenten. Die porösen Siliziumelektroden wurden mit Katalysatordünnschichten versehen, Elektrolytmembranen darauf abgeschieden und Zellen auf folgende Weise komplettiert: Für den Wasserstoffbetrieb wurde eine weitere Platinschicht auf den Membranen abgeschieden und Palladium als wasserstoffdurchlässiger Stromsammler aufgedampft. Da ein Aufputtern von Pt direkt auf die Membran keine so günstige Clusterbildung wie auf den Siliziumoberflächen ergab, war die Leistungsdichte der Zellen gering. Ein Zusammenfügen zweier pSi-Polymer-Verbünde unter Druck führte zu Rissen speziell in den Siliziumelektroden hoher Porosität, da das Material herstellungsbedingt sehr brüchig war. Es konnten bereits Verbesserungen in der Porenstruktur erreicht werden, so dass in weiterführenden Arbeiten dieser Zellaufbau genutzt werden kann.

6. Stand der Technik und Fortschritte in den Teilbereichen

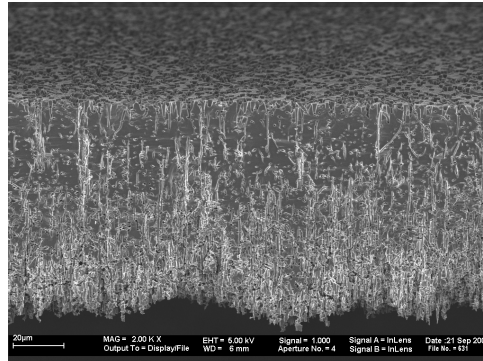


ABBILDUNG 1. Poröse Siliziummembran, durch metallunterstütztes Ätzen hergestellt

6.1. Poröses Silizium. Für den Aufbau von Brennstoffzellen werden i.d.R. flexible Elektroden mit Gasdiffusionsschichten verwendet, die mit den verwendeten Membranen einen Verbund bilden und zwischen Bipolarplatten eingespannt werden. Die Bipolarplatten (meist aus Metall oder Graphit) besitzen Kanäle zur Brennstoffzufuhr (bzw. Abfuhr der Reaktionsprodukte) und dienen als Stromsammler. Für Mikrobrennstoffzellen (Abmessungen im mm-Bereich) bietet es sich an, für die Herstellung der Fluidik-Strukturen Verfahren der Mikrostrukturierung einzusetzen. Für Silizium als Basismaterial existieren umfangreiche, etablierte Prozesse für die Strukturierung durch Ätzverfahren sowie die Aufbau- und Verbindungstechnik. Die Eigenschaft, unter bestimmten Bedingungen selbstorientiert Poren auszubilden, ermöglicht die Herstellung von porösen Gasdiffusionsschichten. Die Anforderungen an die Elektroden aus porösem Silizium waren die folgenden:

- große spez. Oberfläche zur optimalen Ausnutzung des Katalysatormaterials an der Dreiphasengrenze
- ausreichende Leitfähigkeit, um als Stromsammler zu dienen
- kleiner Porendurchmesser an der Oberfläche, um eine geschlossene Membran schon mit dünnen Polymerfilmen zu erreichen

Wie im folgenden gezeigt wird, können hochdotierte Siliziumsubstrate zur Ätzung der porösen Struktur Verwendung finden. Bei Si-Wafern mit einem spez. Widerstand von $0,5 \Omega cm$ lässt sich ein Widerstand der Elektrode von unter $10 m\Omega$ realisieren (bei $1 cm^2$ Fläche). Durch nachträgliches Dotieren mit Phosphor lässt sich die Leitfähigkeit erhöhen. Die Elektroden, die durch stromloses Ätzen unter Zuhilfenahme von Goldpartikeln hergestellt wurden, zeichneten sich durch eine hohe Porosität und (durch große Porendurchmesser) gute Permeabilität für den Brennstoff aus. Als Ätzmedium diente Flußsäure, verdünnt mit Wasser und Ethanol. Der Aufbau von Zellen unter Verwendung dieser Elektroden zeigte jedoch, dass die rauhe, zerklüftete Oberfläche (siehe Abb. 1) trotz konformer Abscheidung der Polymermembran nur mit dicken Schichten verschlossen werden konnte, so dass die Vorteile einer sehr dünnen

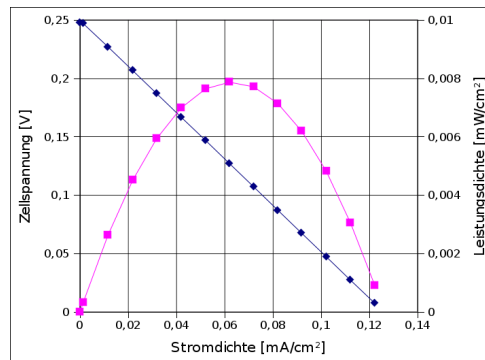


ABBILDUNG 2. Leistungs- und Spannungsverlauf einer Zelle mit pSi-Elektroden und plasmapolymersierter Membran

Polymerschicht wie z.B. ein geringer Widerstand für den Ionenstrom nicht zum Tragen kam. Die Leistungsausbeute der Zellen war dadurch sehr gering. Die Zellspannung wird durch Brennstoffpermeation, hervorgerufen durch Risse und Fehlstellen in der Polymermembran, stark reduziert. Es wurde

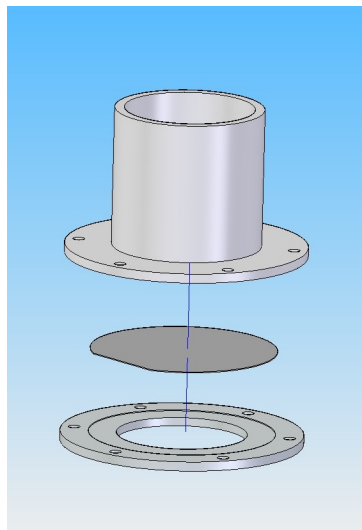


ABBILDUNG 3. Ätzhalterung zum großflächigen Ätzen der Wafer

ein geeigneter Ätzprozess für eine makroporöse Schicht (Porendurchmesser unter $1 \mu m$) entwickelt. Elektrochemisches Ätzen von porösem Silizium ist seit langem bekannt. Hier kam sowohl photoinduziertes Ätzen zum Einsatz, bei dem die erforderlichen Defektelektronen im Silizium durch Photogeneration in n-dotiertem Silizium mit unterschiedlichen Dotierstoffkonzentrationen erzeugt wurden, als auch die Verwendung von p-Silizium, bei dem die Ladungsträger durch die eingebrachten Fremdatome bereitgestellt wurden. Flusssäure bewirkt die lokale Auflösung des Siliziums, als Lösungsmittel werden Wasser, Ethanol und Dimethylsulfoxid verwendet. Die Verwendung von n-Silizium erfordert eine geringe Dotierstoffkonzentration, um die Lebensdauer der Minoritätsträger nicht zu weit herabzusetzen. Bei einer zu geringen Diffusionslänge erreichen die Löcher (Defektelektronen) nicht mehr die Grenzfläche zum Ätzmedium, so dass kein ausreichender Strom fließt und keine Poren gebildet werden können.

Außerdem besitzt das Material nur eine geringe Leitfähigkeit und muß auf jeden Fall nachträglich dotiert werden. Dadurch, dass eine Beleuchtung des Substrates für den Ätzvorgang nötig ist, kann

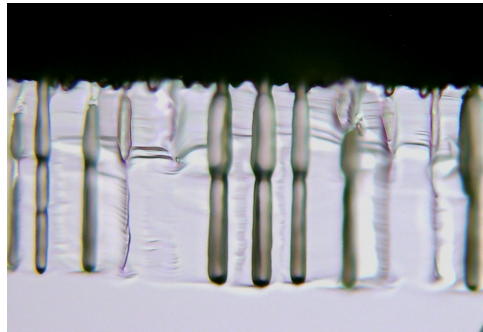


ABBILDUNG 4. Poren in n-Typ Silizium mit sprunghaft geändertem Strom (Porendurchmesser wird verringert)

man allerdings durch eine Abschattung eine Maskierung des zu ätzenden Bereiches erreichen. Die Verwendung von p-(Bor-)dotiertem Silizium ermöglicht einen Stromfluss ohne weitere Generation von Ladungsträgern. Durch Variation von Substratdotierung, Elektrolytzusammensetzung und Stromdichte kann die Morphologie der porösen Schicht angepasst werden. Substrate mit einem spezifischen Widerstand von $0,01\text{--}20\ \Omega\text{cm}$ wurden verwendet. Eine höhere Dotierung bzw. ein geringerer Widerstand bewirkt einen kleineren Porendurchmesser und einen geringeren Abstand der Poren, die Dimension entspricht in etwa der Weite der Raumladungszone im Silizium. Unter Verwendung von organischen aprotischen Lösungsmitteln (Dimethylsulfoxid) kann man eine parallele Ausrichtung der Poren erreichen, deren Durchmesser liegt im Bereich von $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ bei gering Bor-dotiertem Silizium ($10\text{--}20\ \Omega\text{cm}$). In höher dotiertem Material können kleinere Poren erzeugt werden, allerdings beginnen diese dann, un-

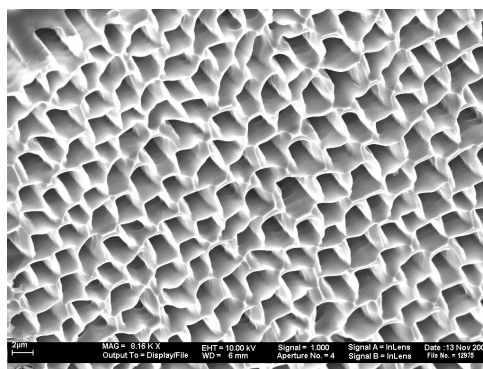


ABBILDUNG 5. Große Makroporen in p-Silizium

gerichtet zu wachsen und verzweigen sich stark. Das ist für die Verwendung als Gasdiffusionsschicht von Vorteil, da so eine laterale Diffusion von Brennstoff ermöglicht wird.

Im Vergleich mit den Au-katalysiert geätzten Proben zeigt die poröse Schicht eine sehr gute Homogenität über die Ätztiefe und die Substratfläche. Die starke Variation der Tiefe der einzelnen Poren bei

dem Au-katalysierten Ätzprozess tritt hier nicht auf. Es werden Ätzraten von bis zu $150 \mu\text{m}/\text{h}$ erreicht. Die Stromdichte wirkt sich im betreffenden Bereich annähernd linear auf die Ätzrate aus, allerdings wird der Porendurchmesser ebenfalls größer. Durch rückseitiges Ätzen von Verteilerkanälen wird die Brennstoffzufuhr an die Membran ermöglicht. Bei Herstellung einer besonders feinen Porenstruktur (unter 100 nm Porengröße) bleibt die blanke, spiegelnde Waferoberfläche erhalten, bei größeren Poren kommt es wieder zu einer stärker zerklüfteten Oberfläche. Die ursprüngliche Waferoberfläche wird durch Materialabtrag zurückverlagert.

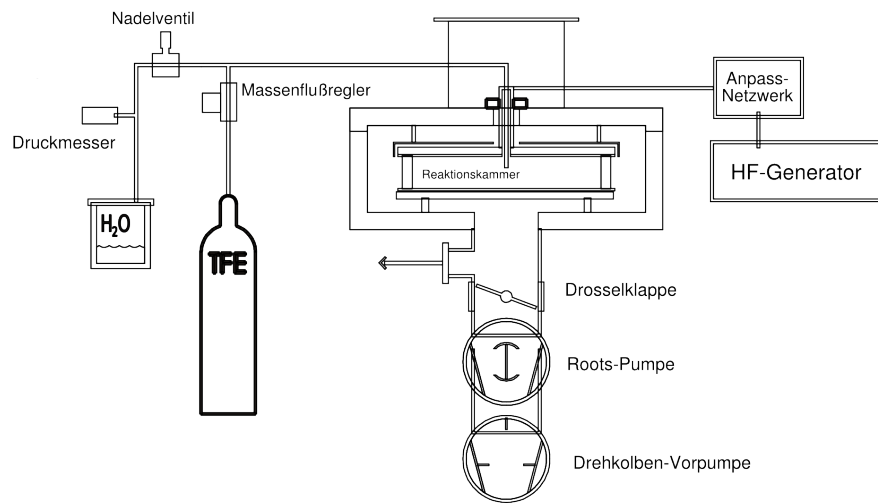


ABBILDUNG 6. Schema des Plasmareaktors zur Herstellung ionenleitender Membranen

6.2. Plasmapolymerisation. Bislang für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen verwendete Elektrolytmembranen (Beispielsweise Nafion der Firma DuPont) bestehen i.d.R. aus einem sulfonierten Fluor-Kohlenstoff-Polymer. Die in klassischer Polymerisation erzeugten Membranen besitzen eine gute Protonenleitfähigkeit, sind aber durch ihren geringen Vernetzungsgrad anfällig für Methanoldiffusion durch die Membran. Das zur Anode diffundierte Methanol führt zu Mischpotentialen und senkt somit die Zellspannung. Außerdem belegt das bei der Umsetzung von Methanol entstehende CO bevorzugt den Katalysator, so dass dieser nicht mehr für die Reduktion der Protonen zur Verfügung steht. Eine deutlich verringerte Stromabgabe ist die Folge. Es werden nun also Membranen ent-

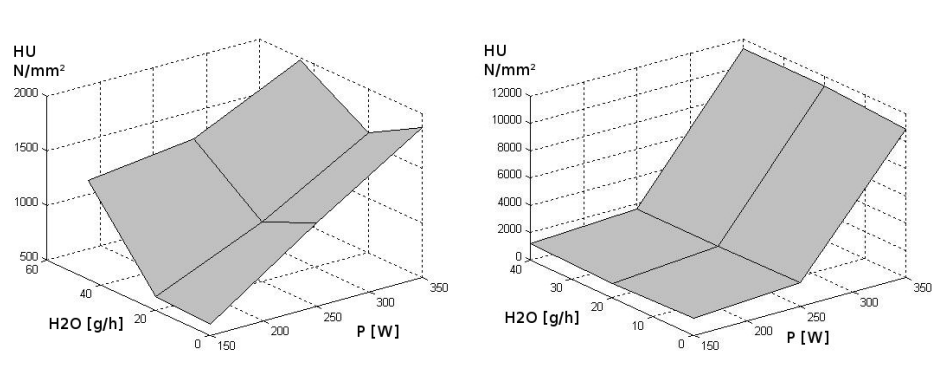


ABBILDUNG 7. Unkorrigierte Messung der Universalhärte, links für TFE und rechts für OFCB, in Abhängigkeit von HF-Leistung und Wassermenge

wickelt, die eine ausgeprägte Sperrwirkung für die Methanoldiffusion besitzen, aber gleichzeitig noch eine ausreichende Leitfähigkeit für Protonen aufweisen. Die Herstellung der Membranschicht erfolgt in einem Plasmapolymerisationsprozess; Die Reaktanden werden in einen ständig evakuierten Reaktor geleitet, bei niedrigen Drücken (1-100 Pa) wird zwischen zwei Plattenelektroden eine

Gasentladung (Plasma) gezündet. Durch den Energieeintrag werden die Monomere angeregt, ionisiert und fragmentiert. Teilchen dieser Gasatmosphäre setzen sich auf dem darin befindlichen Sub-

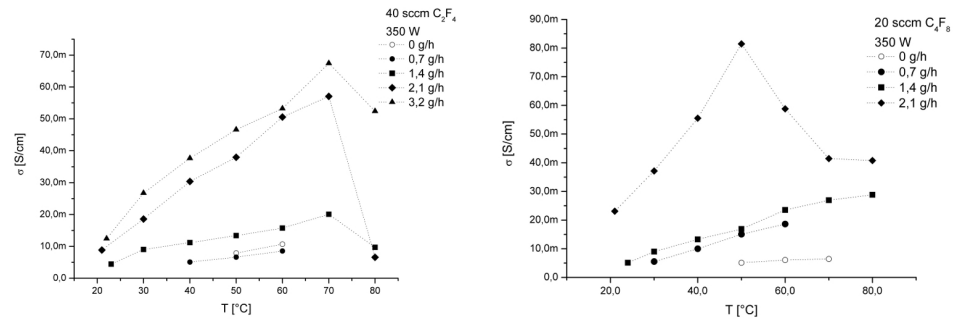


ABBILDUNG 8. Ionenleitwert bei unterschiedlichem Wassergehalt, links TFE, rechts OFCB

strat ab und vernetzen, je nach Fragmentierungsgrad, zu einer mehr oder weniger dichten Schicht. Flüssige Ausgangsstoffe werden in einem beheizten Reservoir verdampft und dann gasförmig in den Rezipienten geleitet, wobei der Zufluss über ein Nadelventil eingestellt wird. Polymerelektrolyt-

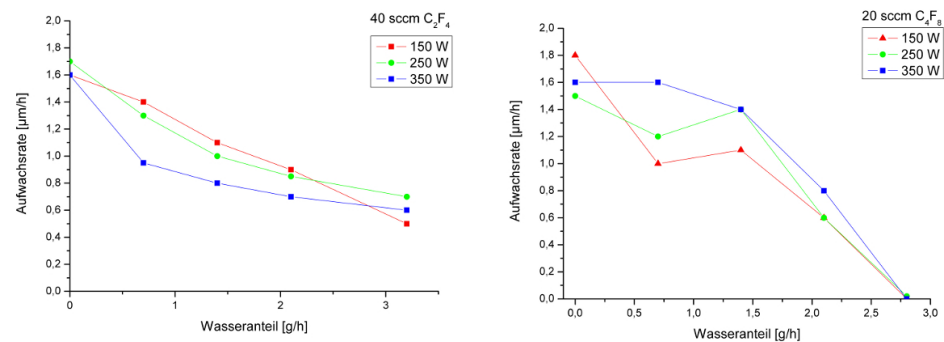


ABBILDUNG 9. Abscheiderate in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Membranen, die im Plasma aus Tetrafluorethylen (TFE) und Vinylphosphonsäure bzw. Wasser polymerisiert wurden, sind bereits in Vorgängerprojekten erforscht und dokumentiert worden. Es wurden Ionenleitfähigkeiten von 50–100 mS/cm erreicht, die Abscheiderate betrug ca. 1 μm/h. Durch Erhöhung des Prozessdrucks konnte diese auf 3–4 μm/h gesteigert werden. Da die Handhabung der Vinylphosphonsäure keine zufriedenstellende Prozessführung erlaubte, wurde stattdessen Wasser dem Prozess zugeführt, so dass Hydroxylgruppen in das Polymer angebunden werden konnten, die eine Ionenleitfähigkeit bewirken. Als matrixbildendes Monomer wurde auch Octafluorocyclobutan (OFCB, C₄F₈) eingesetzt. Eine Flussrate von 1,0–2,0 g/h Wasser lieferte den besten Kompromiss zwischen hoher Abscheiderate und ausreichendem Ionenleitwert. Die zugeführte Wassermenge hat auch einen Einfluss auf die Vernetzung der Polymermatrix, was durch Härtemessungen der Schicht belegt wurde. Die Dichte der polaren Gruppen lässt sich am Oberflächen-Kontaktwinkel (gemessen mit Wasser) erkennen. Die Schichten werden mit steigender Wassermenge hydrophiler. Durch Variation

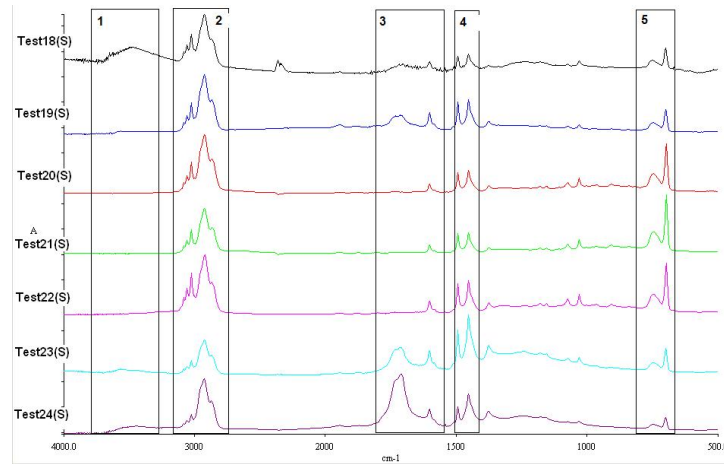


ABBILDUNG 10. FTIR-Spektren des Toluol-Ethansäure-Polymers

der HF-Leistung während des Prozesses kann ein Gradient in der Vernetzungsdichte erreicht werden.

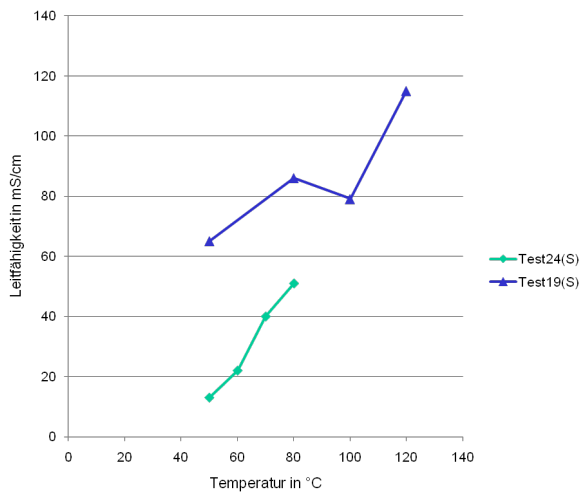


ABBILDUNG 11. Ionenleitfähigkeit der aromatischen Toluol-C₂H₄O₂-Polymere

Alternativ wurden Membranschichten hergestellt, die über eine Polymermatrix aus fluorfreien Kohlenwasserstoffen verfügen. Als Monomere wurden Propylen und Toluol eingesetzt. Um einen ionenleitenden Elektrolyten zu erhalten, wurden Trifluormethansulfonsäure, Ethansäure oder Wasser dem Prozess beigemischt. Die besten Ergebnisse wurden hier bei der Copolymerisation von Toluol mit Ethansäure erzielt. Es konnten Carbonsäuren als Protonendonatoren eingebaut werden, die Ionenleitfähigkeit lag jedoch mit 70–80 mS/cm (50 °C) unter der der TFE/H₂O-Polymere. In Abbildung 10 sind die folgenden Absorptionsbereiche zu erkennen: 1: OH-Gruppen, 2: OH in COOH (Carboxyl), 3: C=O und C=C, 4: CH₃- Bindungen, 5: Aromat. C-H Bindungen

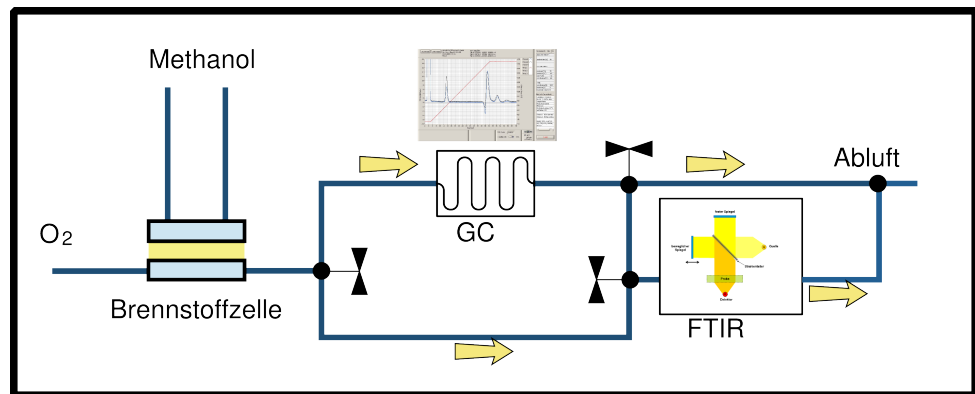
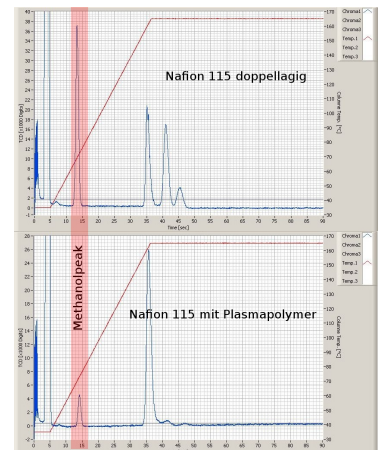


ABBILDUNG 12. Aufbau des Messplatzes zur Gasanalyse mit DMFC-Teststand

6.3. Abgasanalyse. Die Umsetzungsreaktion von Methanol an der Kathode einer Brennstoffzelle beinhaltet mehrere Zwischenreaktionen, wobei der Ablauf noch nicht hinreichend quantitativ beschrieben werden konnte. Die Anteile der jeweiligen Zwischenprodukte können direkt an der Katalysatoroberfläche bestimmt werden (Siehe Teilvorhaben des IOK der Uni Ulm) oder aber auch über die Zusammensetzung des Abgases analysiert werden. Weitere Schlüsse auf die ablaufenden Vorgänge kann man aus der Korrelation der Messergebnisse ziehen. Um die Zusammensetzung des Abgases unter realen Betriebsbedingungen ermitteln zu können, wurde ein Messplatz bestehend aus einem Teststand für Brennstoffzellen bzw. MEAs mit den erforderlichen Geräten zur elektrischen Messung, einem schnellen Mikro-Gaschromatographen und einem FTIR-Spektrometer aufgebaut. Der Mikro-GC und das FTIR können sowohl einzeln, parallel oder auch seriell in den Abgasstrom geschaltet werden. Das FTIR kann als Detektor nach der Auftrennung des Stoffgemisches in der Trennsäule des Mikro-GC benutzt werden. Abbildung: Vergleich des Methanolanteils im Abgas zweier Brennstoffzellen: oben mit Nafion-115-Membran, unten zusätzlich mit einer Plasmapolymerschicht



ABBILDUNG

13. Reduktion des permeierten Methanols im Abgas

6.4. Gesputterte Katalysatorschicht. Auf dem Markt befindliche Gasdiffusionselektroden bestehen meist aus Geweben oder Filzen aus Kohlenstofffasern, die mit einer porösen Schicht aus Rußpartikeln (Carbon Black) versehen sind, diese Schicht enthält eine darin dispergierte Menge Platin bzw. einer Platin-Ruthenium-Legierung als Katalysator. Nicht die gesamte Menge Platin steht für die Oxidation bzw. Reduktion des Brennstoffs zur Verfügung, so dass die Gesamtkosten der Brennstoffzelle durch eine Reduktion des Edelmetallanteils ohne Leistungseinbußen möglich sein muß. Im Rahmen dieses Projektes wurden marktübliche Pt- bzw. Pt-Ru-

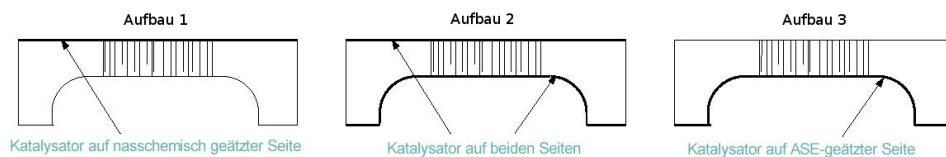


ABBILDUNG 14. Unterschiedlicher Auftrag der Katalysatorschicht

basierte Katalysatorschichten (auf catalyzed ELAT, E-Tek) mit selbst aufgetragenen Pt-Dünnschichten in Bezug auf die mögliche Leistungsausbeute verglichen. Eine Clusterbildung der aufgesputterten Pt-Schicht auf den porösen Oberflächen der ELAT-Elektroden sorgt für eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche, welche eine gute Ausnutzung des Katalysatormaterials ermöglicht. In einem Vorgängerprojekt wurden gesputterte Schichten der Stärken 10, 20, 50, 100, 200 und 500 nm untersucht, wobei es ab 100 nm Stärke zu beginnendem Verschluß der Poren kam. Darauf aufbauend wurden Platin-Dünnschichten auch auf porösen Siliziummembranen abgeschieden, wobei ein Auftrag auf beiden Seiten des Siliziums (Aufbau 2) mit einem Auftrag auf der Vorderseite (Aufbau 1) und auf der Rückseite (Aufbau 3) verglichen wurde. Um den Einfluss der Polymermembran gering zu halten, wurde jeweils eine Referenzmembran (Nafion, DuPont) verwendet. Es zeigte sich, dass ein beidseitiger Platinauftrag eine deutlich höhere Maximalleistung brachte (bis 12 mW/cm^2), was darauf schließen lässt, dass die Polymermembran beim Zusammenbau in die Poren des Siliziums eindringt und somit die Dreiphasengrenze in der Fläche deutlich vergrößert wird, also auch in den Poren vorhandener Katalysator genutzt wird. Auf den porösen Siliziumelektroden zeigte sich, dass die Oberfläche der porös geätzten Proben einen großen Einfluss auf die Wirkung des Katalysators hat. Anscheinend kommt es bei hohen Platinbeladungen (ca. 100 nm Schichtdicke) zu einem Verschluß der Poren zunächst auf der Rückseite, da dort eine glattere

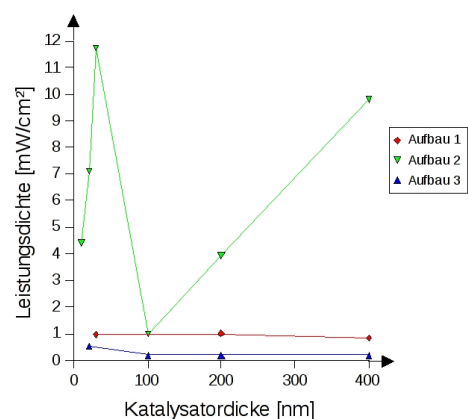


ABBILDUNG 15. Erzielte Leistungsdichte der Proben nach Aufbau 1–3

Oberfläche vorliegt. Die maximale Leistungsdichte erreichte hier lediglich $0,5 \text{ mW/cm}^2$. Auf der Vorderseite ist die Oberfläche stark zerklüftet, so dass die effektive Schichtstärke geringer ist und sich das Platin auf einer größeren Fläche verteilt. Die Leistungsdichte stieg auf 1 mW/cm^2

7. Bezug auf die angestrebten Ziele laut Projektantrag

7.1. Plasmaabscheidung von Membranen mit hoher Ionenleitfähigkeit, geringer Methanol- und Wasserpermeation und geringem Wasserbedarf. Es wurden Membranen aus C_4F_8 , C_2F_4 , Propylen und Toluol polymerisiert, ionenleitende Gruppen wurden durch Hinzufügen von Vinylphosphonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Ethansäure und Wasser realisiert. Die Ionenleitfähigkeit liegt zum Teil deutlich über der von kommerziell vertriebenen Membranen (z.B. Nafion). Eine bessere Sperrwirkung gegenüber Methanol konnte auch erreicht werden.

7.2. Aufbau von Gradientemembranen mit hoher Permeation für die Reaktionsprodukte und Edukte an der Dreiphasengrenze. Gradientemembranen wurden auf porösen Siliziumträgern hergestellt, wobei der Einfluss der höheren Permeabilität an der Dreiphasengrenze noch nicht identifiziert werden konnte.

7.3. Konforme Abscheidung dieser Membranen auf porösen leitfähigen Trägersubstraten (z.B. poröse Siliziummembran) mit vollständiger Abdeckung der Poren bei Schichtdicken von wenigen Mikrometern. Die Membranstärke wurde schrittweise erhöht und die Permeabilität der Schicht gemessen. Es stellte sich heraus, dass die Oberflächenstruktur des Siliziums eine unangemessen hohe Schichtstärke erforderte (16-20 μm), die den Vorteil der Plasmaabscheidung relativiert. Aus diesem Grunde wurde ein anderer Herstellungsprozess für die porösen Membranen gesucht. Eine konforme Abscheidung ließ sich durch REM-Aufnahmen belegen, allerdings kommt es (wiederum durch die unebene, brüchige Siliziumoberfläche) zu Rissen in der sehr dicken Polymerschicht.

7.4. Optimierung der Substrate bezüglich Porengröße und -art nach Vorgabe der Simulationsergebnisse aus den Modellierungen. Zum Zeitpunkt der Prozessentwicklung für die porösen Siliziummembranen lagen noch keine Daten zur optimalen Porenmorphologie vor.

7.5. Integration von Pt- bzw. PtRu-Nanoclustern in optimaler Ausrichtung, Kristallinität, Dichte und Größe basierend auf den Modellierungen. Zum Zeitpunkt des Versuchsbeginns lagen noch keine Werte vor, da die Theorie für eine optimale Katalysatoranordnung parallel von den Projektpartnern entwickelt wurde.

7.6. Aufbau der Dreiphasengrenze mit den o. g. Gradientenmembranen. Die Herstellung der Gradientenmembranen hat sich als gut durchführbar erwiesen, eine vollständige Untersuchung der Dreiphasengrenze steht jedoch noch aus, da (wie bereits beschrieben) durch die bröckelige Substratoberfläche kein zuverlässiger Schichtverbund hergestellt werden konnte.

7.7. Untersuchungen, zur Vergrößerung der Fläche der Dreiphasengrenze Katalysator-Nanocluster und ionenleitende Membran auch in den Poren niederzuschlagen. Die Experimente zur Katalysatoraktivität auf porösem Silizium zeigten, dass ein Niederschlag der Pt-Cluster auch in den

Poren erfolgte, so dass die Dreiphasengrenze bei aufgepresster Nafion-Membran vergrößert wurde, die max. Leistungsdichte stieg bis auf den 10-fachen Wert. Die Abscheidung der Polymermembran aus der Gasphase ist weitgehend konform, da die Porenmorphologie bis zuletzt weiter optimiert wurde, liegen hier noch keine endgültigen quantitativen Ergebnisse vor.

7.8. Aufbau von MEAs auf Basis dieser Strukturen. Es wurden MEAs mit porösen Siliziumelektroden, aufgesputterter Pt- bzw. PtRu-Schicht und plasmapolymersierter Elektrolytmembran sowohl uniform als auch mit einem Gradienten im Vernetzungsgrad hergestellt. Die Funktion der Einzelkomponenten sowie auch des Gesamtsystems ist nachgewiesen, bedingt durch die ungünstig rauhe Oberfläche der Siliziumelektroden kam es zu folgenden Problemen: Eine dicke Membran ist zum Verschließen der Poren notwendig: Ein hoher Widerstand für den Ionenstrom entsteht, lange Prozesszeiten sind nötig. Außerdem quillt die Membran deutlich, was bei den dicken Schichten zu Spannungen und Rissbildung führt. Es wurden deshalb sehr geringe Leistungsdichten gemessen, außerdem waren die Systeme durch das Aufquellen der Membran nicht langzeitstabil.

7.9. Charakterisierung der Membranen mit Hilfe von REM, TEM, EDX, FTIR, XPS, Frequenzspektroskopie, Methanolpermeation und Temperaturbeständigkeit in Abhängigkeit von Struktur- und Prozessparametern zur Gewinnung von belastbaren Struktur- und Materialparametern für die Modellierung. Die Polymerzusammensetzung wurde zum größten Teil durch FTIR-Transmissionsmessungen bestimmt, insbesondere der Zusammenhang zwischen detektierten potentiell protonenleitenden Gruppen und der tatsächlich durch Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeit lässt auf die Vernetzung und die Ausbildung wasserführender Kanäle schließen, welche einen großen Einfluss auf die Hydratation und somit die Protonenleitfähigkeit haben.

7.10. Charakterisierung der Katalysatoreffektivität und der Medienver- und -entsorgung in Abhängigkeit von den Materialparametern und der Struktur der Dreiphasengrenze, der Poren und der Katalysatorcluster und deren Verteilung mit Hilfe von in dieser Technologie aufgebauten Halb- und Vollzellen. Die Katalysatoreffektivität ergibt sich weitestgehend aus der Morphologie des unterliegenden Substrats, Messungen der Leistungsdichte unter Verwendung poröser Siliziumelektroden bestätigten dies. Da die Oberfläche des porösen Siliziums noch gewisser Modifikationen bedarf, konnten weiterführende Messungen an vollständigen Zellen noch nicht durchgeführt werden. Die Untersuchungen konnten einen großen Beitrag zur Konstruktion der Messzelle liefern, die von den Projektpartnern in Ulm eingesetzt wird.

7.11. Modellierung der Permeation durch die PEM. Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen Diffusionskoeffizienten für Methanol in gewässerten Membranen bestimmt wurden. Diese Koeffizienten werden als Grundlage für die gesamte Modellbildung herangezogen.

8. Änderungen der Zielsetzung

Die angestrebten Entwicklungsziele wurden konsequent verfolgt, im Laufe des Projektes zeigte sich, dass die porösen Siliziumelektroden noch nicht die ideale Grundlage zum Aufbau von Brennstoffzellen darstellten. Es wurden deshalb Anstrengungen unternommen, die Elektroden weiter zu verbessern. Zur Optimierung der mechanischen Stabilität wurde die Porenstruktur verändert. Die elektrische Leitfähigkeit ließ sich durch nachträgliches Dotieren stark verbessern, da eine große spezifische Oberfläche zur Eindiffusion der Dotierstoffe bereitsteht. Durch eine hohe Porosität und günstige Ausrichtung der Poren kann eine sehr gute Permeabilität für die Brenngase erreicht werden.

9. Verwertungsmöglichkeiten

Zunächst lassen sich die gewonnenen Ergebnisse hier am Institut zur Weiterentwicklung einer integrierbaren Energieversorgung für Mikrosysteme nutzen. Die entwickelten Prozesse und Technologien werden in Zukunft die großtechnische Herstellung von Brennstoffzellen auf Waferebene ermöglichen. Eine solche Integration verspricht eine Vielzahl neuer Lösungsmöglichkeiten für mikrotechnische Anwendungen in der Messtechnik, Sensorik oder Medizintechnik. Das poröse Silizium kann durch seine Variationsmöglichkeiten Einsatz in mikrofluidischen Systemen finden, bereits jetzt wird es hier am Institut für Mikrosystemtechnik für Mikropumpen und als Filter für Mikroanalyse-Systeme eingesetzt. Im Rahmen des Projektes „SysCompart - New technologies and methods for analysing and modeling of eukaryotic metabolism involved in compartmentation“ wird poröses Silizium zur Abtrennung von Zellbestandteilen aus Flüssigkeiten untersucht. Es wurden ionenleitende Polymerschichten basierend auf verschiedenen Materialsystemen hergestellt. Diese Polymermembranen zeichnen sich durch eine hohe Sperrwirkung gegenüber Methanol aus und können außer in Brennstoffzellen beispielsweise als Ionenaustauschmembranen in Analysesystemen und als Beschichtung genutzt werden.

Literatur

- [1] A. Hönig-d'Orville, J. Müller: *Fabrication and Characterization of PEM and DMFC Membranes and MEAs in Micro-System Technologies*, Bulletin of the 3rd Int'l Hydrogen & Fuel Cell Expo (FC Expo 2007), February 7-9, 2007, Tokyo, Japan
- [2] D. Gruber, N. Ponath, J. Müller, F. Lindstaedt: *Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells*, Journal of Power Sources 2005
- [3] D. Gruber, N. Ponath, J. Müller: *Plasma-Polymerized Proton-Conducting Membranes for Reducing Methanol Permeation in DMFCs*, Journal of Fuel Cell Science and Technology 2005
- [4] D. Gruber, N. Ponath, J. Müller: *Microfabricated polymer electrolyte membrane fuel cells with low catalyst loadings*, Electrochimica Acta, 2005
- [5] S.Cruz, A. Hönig-d'Orville, J. Müller: *Fabrication and Optimization of Porous Silicon Substrates for Diffusion Membrane Applications*, Journal of The Electrochemical Society, 152 (6) C418-C424 (2005)
- [6] L. Mex, M. Sussiek, J. Müller: *Plasma Polymerized Electrolyte Membranes and Electrodes for Miniaturized Fuel Cells*, Chem. Eng. Comm. 2003
- [7] F. Hoffmann, J. Müller: *Gradientenschichten in porösem Silizium zum Einsatz in Mikro-Brennstoffzellen*, noch zu veröffentlichen (2009)
- [8] F. Hoffmann, J. Müller: *Fluorfreie plasmapolymersierte Elektrolytmembranen*, noch zu veröffentlichen (2009)
- [9] K.-B. Min, S. Tanaka and M. Esashi: *Fabrication of novel MEMS-based polymer electrolyte fuel cell architectures with catalytic electrodes supported on porous SiO₂*, J. Micromech. Microeng. 16 (2006)
- [10] K. L. Chu, M. A. Shannon and R. I. Masel: *Porous silicon fuel cells for micro power generation*, J. Micromech. Microeng. 17 (2007)
- [11] S. Lust, C. Levy-Clement: *Macropore Formation on Medium Doped p-Type Silicon*, phys. stat. sol. (a) 182, 17 (2000)
- [12] R. L. Smith and S. D. Collins: *Porous silicon formation mechanisms*, J. Appl. Phys 1992
- [13] Marc Christophersen: *Untersuchungen zur Makroporenbildung in Silizium und deren technologischen Nutzung*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel 2002
- [14] V. Lehmann, S. Rönnebeck: *The Physics of Macropore Formation in Low-Doped p-Type Silicon*, Journal of the Electrochemical Society 1999