

Abschlussbericht gemäß NKBF 98 Nr. 8.2

ZE	GESELLSCHAFT FÜR FUNKTIONELLE MEMBRANEN UND ANLAGENTECHNOLOGIE MBH AM GRUBENSTOLLEN 11 D-66386 ST. INGBERT	Förderkennzeichen Nr.: 16SV3278 DDMFC
Vorhabenbeschreibung:	Verbundprojekt: Mikro-Direktmethanolbrennstoffzelle in Spritzgusstechnik mit diffusiver Luftversorgung und dampfförmiger Brennstoffzufuhr für portable Elektronik – DDMFC Teilvorhaben: Membranentwicklung für die DDMFC	
Laufzeit:	01.02.2007-31.01.2010	
Berichtszeitraum:	01.02.2007-31.01.2010	

I. Kurze Darstellung des Teilprojekts der FuMA-Tech GmbH innerhalb des DDMFC-Projekts

1. Aufgabenstellung der FuMA-Tech GmbH

Aufgabe der FuMA-Tech GmbH im DDMFC-Projekt war es, geeignete Membranen für die DDMFC Anwendung zu entwickeln und den Projektpartnern zur Verfügung zu stellen. Dazu sollten die Materialeigenschaften verbessert und so Schritt für Schritt das passende Membranmaterial für die DDMFC entwickelt werden. Die Entwicklungsarbeiten bezüglich Materialeigenschaften erfolgten unter zwei Gesichtspunkten: (i) Verbesserung der Materialeigenschaften hinsichtlich Protonentransport und Methanol-Barrierefunktion und (II) Optimierung der Membraneigenschaften für nachgeschaltete Verarbeitungstechnologien (MEA-Herstellung). Wesentliche Ziele der Membranentwicklung waren (i) eine reduzierte Membrandicke (Miniaturisierung), (ii) niedrige Kosten und (iii) eine massenfertigungstaugliche Herstellung.

Neben der Entwicklung, Evaluierung und Herstellung von neuartigen Membranen war auch die Entwicklung von Ionomeren für die Elektrodenherstellung ein weiterer wichtiger Punkt des DDMFC-Projektes. Nach Abschluss der Membranentwicklung und der Entscheidung zur Auswahl der im weiteren Projektverlauf zu verwendenden Membran sollten optimierte Spezialmembranen und Ionomerlösungen für die spätere MEA-Pilotfertigung in ausreichender Menge bereitgestellt werden.

2. Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Die FuMA-Tech GmbH ist seit ca. 15 Jahren auf dem Gebiet der Herstellung und Entwicklung von Membranen für den Einsatz in Elektrolyse- und Elektrodialyseverfahren tätig, besitzt umfangreiches Know-how in der Polymersynthese, Modifikation und Verarbeitung. Die FuMA-Tech GmbH verfügt am Standort St. Ingbert über eine Produktionsanlage zur Herstellung protonenleitender Polymermembranen für Brennstoffzellen und Elektrolyseure. Auf der kontinuierlich arbeitenden Flachziehmaschine werden sowohl fluorierte als auch nicht-fluorierte Ausgangsmaterialien in Form von Polymerlösungen verarbeitet. Die FuMA-Tech GmbH hat sich in den letzten Jahren gezielt auf die Entwicklung und Anwendung neuer Polymermaterialien für die Anwendung im Bereich der Brennstoffzelle konzentriert und verfügt seit einigen Jahren sowohl über perfluorierte als auch nicht-fluorierte Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Membranen. Die FuMA-Tech GmbH sieht sich hier in einer weltweit ausgezeichneten Position als Membranhersteller.

Der vorgeschlagene technologische Lösungsvorschlag einer passiven, dampfförmigen Methanolzufuhr war weltweit einzigartig. Nach dem Stand der Technik wurden als Membranmaterial perfluorierte Protonenleiter eingesetzt, sowie in letzter Zeit bei DMFC-Anwendungen auch zunehmend sogenannte "Hydrocarbon" Materialien, also Polymere aus Kohlenwasserstoffverbindungen. Nach dem Stand der Literatur schienen Membranen, die rein auf perfluoriertem Material basieren, für den Einsatz in einer DMFC allgemein wenig geeignet. Allerdings war zu erwarten, dass sich durch Modifikation des Grundpolymeren und Herstellung von Blendmembranen bzw. Composite die Methanolpermeabilität reduzieren lässt. Unter den nicht-fluorierten Polymeren zeichneten sich insbesondere die Gruppe der sulfonierten Polyarylene als Protonenleiter mit guter Oxidations- und Methanolstabilität sowie geringer Quellungsneigung aus. Diese haben den Vorteil inhärent kleinerer Methanolpermeabilität, besitzen jedoch im Allgemeinen gegenüber perfluorierten Ionomeren eine geringere Protonenleitfähigkeit. Eine Anpassung auf die DDMFC war in allen Fällen notwendig.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Um die MEA-Entwicklung der DDMFC-Projektpartner durch die Bereitstellung von innovativen Membran- und Ionomermaterial zu begleiten, wurden zunächst (1. Projektjahr) Fumatech-Membranen und Ionomer-Lösungen aus dem PFSA-Standardprogramm (fumapem® F Serie) für den Einsatz in einer mit Methanol-Dampf versorgten Brennstoffzelle evaluiert und an die Projektpartner weitergegeben. Parallel zur Bemusterung mit Standardmaterial wurden PFSA-Materialien hinsichtlich Äquivalentgewicht und Materialstärke modifiziert, Ionomer-Lösungen hinsichtlich der verwendeten Lösungsmittel. In einem zweiten Schritt wurden alternative Membranmaterialien entwickelt und auf DDMFC-Tauglichkeit untersucht. Dies umfasste die physikalische Vernetzung, Mehrschichtsysteme, Kohlenwasserstoffmembranen, sowie mikro- und makroskopische Komposite.

Das zweite Projektjahr stand ganz im Zeichen einer Fokussierung auf wenige Membranmaterialien und deren Evaluierung. Zur Auswahl standen PFSA-Materialien einschließlich der PFSA-Blend Membranen (fumapem® F-14100, F-1480 und F-1460), sowie Hydrocarbon-Membranen insbesondere vom Typ fumapem® ST. Während diese Membranen unter DMFC-Bedingungen sowie unter DDMFC-Bedingungen mit befeuchteter Kathode hervorragende Leistungen zeigten, konnten unter quasi passiven Bedingungen die gewünschten Leistungsdaten nicht erzielt werden.

Im dritten Projektjahr lag der Schwerpunkt neben der Entwicklung, Optimierung und Bereitstellung von PFSA-Ionomer (fumion F® Instant mit einem Äquivalentgewicht von $EW = 900 \text{ g / eq}$) für die Elektrodenherstellung auf der Evaluierung von SolviCore-MEAs. Durchschnittliche Leistungsdaten lagen im Bereich $3 - 4 \text{ mW/cm}^2$ und lagen damit ebenfalls unter den gewünschten Leistungsdaten.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand vor dem Projekt

Die FuMA-Tech GmbH beschäftigte sich schon vor dem DDMFC-Projekt intensiv mit der Entwicklung von Membranen für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC). Im Wesentlichen wurden zwei Materialklassen entwickelt, zum einen PFSA-basierte Membranen mit hohem Äquivalentgewicht (PFSA-Blend Membranen), zum anderen Kohlenwasserstoff-Membranen (Hydrocarbon-Membranen) auf Basis von Poly(ether ketonen) und Poly(sulfonen). In beiden Fällen sollte die Methanoldurchlässigkeit und Quellung in Methanol reduziert werden. Für eine DMFC mit dampfförmiger Methanolzufuhr gab es noch keinerlei Erfahrungen im Bereich Membranen. Da in einer DDMFC die Membran auf der Anode mit gasförmigen Methanol in hoher Konzentration in Berührung kommt, galten als Voraussetzungen für eine geeignete Membran insbesondere, (1) den Methanoldurchbruch zu reduzieren bei gleich bleibend hoher Protonenleitfähigkeit, (2) die Methanolquellung zu reduzieren und (3) die Beständigkeit gegen Methanol zu verbessern. Eine weitere Aufgabe im Projekt war es, den Raumbedarf des Gesamtsystems, und somit seiner Einzelkomponenten zu minimieren. Bezogen auf die Membran bedeutete dies eine Minimierung der Dicke.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt wurde in enger Zusammenarbeit innerhalb des DDMFC-Verbundes durchgeführt. Neben den regelmäßig organisierten Projekttreffen gab es aus Sicht der FuMA-Tech GmbH vorzugsweise mit dem HIAT, UMFC (SolviCore) und FWB einen offenen Austausch von Ergebnissen, Informationen und Daten. Regelmäßige Bemusterungen mit neuen Membranmaterialien und Ionomerproben durch die FuMA-Tech GmbH gemäß vorheriger Absprache garantierten einen effektiven Projektablauf. Über die Projekttreffen hinaus fand eine regelmäßige Diskussion mit dem FWB über Bedarf und Anforderungen einer Fertigungslinie statt.

II. Eingehende Darstellung

1. Ergebnisse und Ziele

Die Ergebnisse zur Membranentwicklung der FuMA-Tech GmbH innerhalb des DDMFC-Projekts werden im Folgenden chronologisch dargestellt, unterteilt nach Projektjahren. Im Anschluss wird eine Übersicht auf die bei der FuMA-Tech GmbH durchgeführten DDMFC-Messungen gegeben (Auswahl).

Projektjahr 1:

Um die MEA-Entwicklung der DDMFC-Projektpartner durch die Bereitstellung von innovativen Membran- und Ionomermaterial zu begleiten, wurden zunächst (1. Projektjahr) Fumatech-Membranen und Ionomer-Lösungen aus dem PFSA-Standardprogramm (fumapem® F Serie) für den Einsatz in einer mit Methanol-Dampf versorgten Brennstoffzelle evaluiert und an die Projektpartner weitergegeben. Parallel zur Bemusterung mit Standardmaterial wurden PFSA-Materialien hinsichtlich Äquivalentgewicht und Materialstärke modifiziert (Arbeitspaket B2.1 und 2.2), Ionomer-Lösungen hinsichtlich der verwendeten Lösungsmittel getestet. In einem zweiten Schritt wurden alternative Membranmaterialien entwickelt und auf DDMFC-Tauglichkeit untersucht. Dies umfasste die physikalische Vernetzung, Mehrschichtsysteme, Kohlenwasserstoffmembranen, sowie mikro- und makroskopische Komposite.

Variation des Äquivalentgewichts und PFSA-Blendtechnik (B2.1 und 2.2):

Das Äquivalentgewicht (Polymermasse je Moläquivalent austauschaktiver $-SO_3H$ Gruppen) bestimmt Protonenleitfähigkeit, Wasseraufnahme und Quellvermögen der Membran und hat maßgeblichen Einfluss auf den Wasser- und Methanoltransport durch die Membran.

In einer ersten Evaluierungsphase wurden Standardtypen von perfluorierten Sulfonsäure-basierten (PFSA) Membranen und Ionomer-Lösungen aus laufender Produktion sowie speziell anzufertigende Sondertypen mit vom Standard abweichenden Äquivalentgewichten den Partnern SolviCore und HIAT für Eignungstests unter DDMFC Bedingungen zur Verfügung gestellt.

Folgende Membranvariationen der fumapem® F-Serie, welche sich in Dicke und Äquivalentgewicht unterscheiden, wurden in Betracht gezogen: fumapem® F-930, F-950, F-970, F-1030, F-1050 und F-1070, darüber hinaus auch ein Material mit formalem Äquivalentgewicht von 1400 (fumapem® F-14100). Die Membranen wurden bezüglich Quellung in Wasser, Wasser-Methanol und reinem Methanol, sowie der Protonenleitfähigkeit, der Methanolpermeabilität und den mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Probenmaterial von fumapem® F-950 (1 m²), F-970 (0.5 m²), F-1050 (0.5 m²) und F-14100 (1 m²) wurden HIAT zur MEA-Herstellung zur Verfügung gestellt, während der Projektpartner SolviCore jeweils Membranen von F-950 (1 m²), F-970 (0.5 m²), F-1050 (0.5 m²), F-1070 (0.3 m²) und F-14100 (1 m²) erhalten hat. Darüber hinaus haben HIAT und SolviCore Ionomerlösung fumion® FL und Ionomerpulver Instant fumion® F (EW 900) zur MEA Herstellung erhalten.

Tabelle 1: Membrandaten der fumapem® F-Serie:

	Einheit	F-930	F-950	F-970*	F-1030	F-1050	F-1070	F-14100	N115	N117
IEC	meq g ⁻¹	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	0.7	0.9	0.9
EW	g eq ⁻¹	900	900	900	1000	1000	1000	1400	1100	1100
Dicke	µm	30	50	70	30	50	70	110 - 130	130	200
Wasseraufnahme in H ₂ O	wt %	36	36	40	26	32	32	12	24	19
in H ₂ O / MeOH	wt %	78	77	128	72	102	83	22	51	44
in MeOH	wt %	120	116	zu hoch	98	181	146	22	63	55
Quellung in H ₂ O	%	19	17	19	16	15	16	6	11	10
in H ₂ O / MeOH	%	38	38	50	36	49	35	12	26	25
in MeOH	%	54	53	zu hoch	50	73	74	12	32	31
Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	90 – 100	90 – 100	90 – 100	80 – 90	80 – 90	80 – 90	50	90	90
Flächenwiderstand	Ω cm ²	0.03	0.05	0.07	0.03	0.06	0.08	0.24	0.14	0.22
Methanolpermeation	Mol h ⁻¹ m ⁻²	200	120	94	180	> 120	91	12 – 18	45	34
E-Modul	MPa	200	200	200	200	200	200	300	250	250
Streckspannung	MPa	10	10	10	12	12	12	12 – 13	-	-
Dehnung bei Bruch	%	> 220	> 220	> 220	> 200	> 200	> 200	250	225	225
Glassübergang	°C	105 – 110	105 – 110	105 – 110	105 – 110	105 – 110	105 – 110	110	105	105

Messbedingungen:

Die Leitfähigkeit wurde mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Punkt-Messzelle in deionisiertem Wasser bei T = 25 °C gemessen.

Die Wasser- bzw. Methanolaufnahme und Quellung wurde durch Einlegen von Membranstücken (5 x 5 cm) in entsprechenden Lösungen bei T = 25 °C für 2 Stunden ermittelt. Als Referenz für die Wasseraufnahme wurde die Membran im Vakuum über P₂O₅ bei T = 50 °C getrocknet, als Referenz für die Quellung wurde die Membran bei Raumtemperatur und 50 % relativer Feuchte getrocknet.

Die Methanolpermeation wurde in einer Konzentrationszelle bestimmt (1.0 M Methanollösung gegen deionisiertes Wasser bei T = 50 °C).

Die mechanischen Daten wurden mittels einer Zug-Dehnungsmessung nach DIN EN ISO 527 bei T = 23 °C und 50 % relativer Feuchte bestimmt.

Der Glasübergang wurde mittels DMA bestimmt.

Die Ergebnisse aus Tabelle 1 bestätigten den zu erwartenden Trend, dass einerseits der Flächenwiderstand der Membran mit fallender Dicke und Äquivalentgewicht sinkt, im gleichen Maße jedoch die Methanolpermeation ansteigt. Ziel sollte es daher sein, den optimalen Kompromiss zwischen Dicke und Äquivalentgewicht zu finden.

Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass bei einem Äquivalentgewicht von $EW = 900 \text{ meq / g}$ die Quellung in methanolischer Lösung im Allgemeinen noch zu groß ist, was typischerweise auch zu einem zu starken Methanol-Crossover durch die Membran führt. Hingegen zeigten die Membranen mit einem Äquivalentgewicht von $EW = 1000 \text{ meq / g}$ eine akzeptable Quellung in methanolischer Lösung. Hier zeigte sich jedoch, dass mindestens eine Dicke von $70 \mu\text{m}$ erforderlich ist, um den Methanol-Crossover weitestgehend zu unterdrücken. Vielmehr sollte wahrscheinlich die Dicke im Bereich von $100 - 120 \mu\text{m}$ liegen, um den optimalen Kompromiss zwischen Flächenwiderstand und Methanolpermeation zu erreichen. In einem nächsten Schritt sollten daher Membranen hergestellt und evaluiert werden, die über $100 \mu\text{m}$ dick sind und ein Äquivalentgewicht im Bereich zwischen $EW = 1000 - 1100 \text{ meq / g}$ besitzen.

Gute Daten lieferte die fupapem[®] F-14100 Membran mit formalem Äquivalentgewicht von $EW = 1400 \text{ meq / g}$ (Dicke zwischen 100 und $120 \mu\text{m}$). Hier konnte durch das hohe Äquivalentgewicht die Quellung in Wasser deutlich unter 30% gesenkt werden. Auch die Methanolpermeation war deutlich reduziert, darüber hinaus lag die Leitfähigkeit noch in einem akzeptablen Bereich.

Physikalische Vernetzung (B2.3 und 2.4):

In einem zweiten Entwicklungsweg wurden Konzepte der physikalischen Vernetzung auf deren erfolgreichen Einsatz in der DDMFC erforscht. Durch Blenden mit einem anionischen Polyelektrolyten bzw. mit zur Ausbildung von Ammoniumstrukturen geeigneten Material kann unter weitgehendem Erhalt der Protonenleitfähigkeit ebenfalls das Wasser- und Methanolaufnahmevermögen und damit der Grad der Quellung zurückgedrängt werden. Das Polyanion wurde hier nur in geringen Anteilen zugesetzt. Die Membraneigenschaften sind dann überwiegend vom kationischen Ionenaustauschermaterial bestimmt.

Zunächst wurden Mischungen zweier Polymere (PFSA und anionischer Polyelektrolyt) in verschiedenen Zusammensetzungen getestet und deren Verträglichkeit bestimmt. In einem nächsten Schritt wurde eine Blendmembran hergestellt und auf DDMFC-Tauglichkeit geprüft. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Membraneigenschaften dieses Membrantyps (Blend aus PFSA mit $EW = 900 \text{ meq / g}$ und einem anionischen Polyelektrolyt, Laborbezeichnung MSC_293) zusammengefasst.

Tabelle 2: Membraneigenschaften eines Blends aus PFSA und anionischem Polyelektrolyt

	EW	Quellung H ₂ O RT	Quellung H ₂ O/MeOH RT	Quellung MeOH RT	Leitfähigkeit	Flächen- widerstand	Methanol Permeation	Dicke
		wt %	wt %	wt %	mS cm ⁻¹	Ω cm ²	Mol h ⁻¹ m ⁻²	μm
Nafion 117	1100	25	50	60	90	0.22	34	200
Nafion 115	1100	24	51	63	90	0.14	45	130
MSC_293	1250	32	89	zu hoch	80	0.12	73	100

Durch das Einbringen eines anionischen Polyelektrolyten wurde wie erwartet die Leitfähigkeit leicht reduziert, aufgrund der geringeren Dicke der Membran (ca. $100 \mu\text{m}$) ergibt sich jedoch ein kleinerer Flächenwiderstand als bei Standard-PFSA-Membranen (z.B. Nafion 115 und 117). Die geringere Dicke führte hingegen auch insgesamt zu einer höheren absoluten Methanolpermeation. Auch die Quellung in methanolischer Lösung war noch zu hoch. Dieser Ansatz wurde daher im Verlaufe des Projekts nicht mehr weiter verfolgt.

Zwei- und Mehrschichtstrukturen (B2.5 und 2.6):

Ziel dieses technischen Konzepts war es, die Aufgabenstellung "gute Protonenleitfähigkeit bei kleinem Methanol-Crossover" räumlich auf zwei Bereiche der Membran zu trennen. Eine dünne Schicht bestehend aus Ionomermaterial mit kleinem Äquivalentgewicht bildet anodenseitig eine

Durchtrittsbarriere für Methanol, gefolgt von einer mechanisch stabilen Trägerschicht mit ausreichender Dicke und hoher Protonenleitfähigkeit. Konzeptionell können mehrere Schichten aus PFSA gleicher oder unterschiedlicher Austauschkapazität kombiniert werden, darüber hinaus auch ein Materialwechsel zwischen den Schichtfolgen z.B. ein nicht-fluoriertes Ionomer (Hydrocarbon- bzw. Kohlenwasserstoffmembran) als Barrierschicht verwendet werden. Membranstrukturen dieser Art können bei Fumatech auf der mit bis zu drei Beschichtungsstationen ausgerüsteten Membranfertigungsanlage hergestellt werden.

Hierzu wurde eine Zweischichtmembran aus PFSA-PFSA mit jeweils gleichen Austauschkapazitäten hergestellt (EW = 900 meq/g, fumapem[®] F-9120). Membrandaten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Diese Membran sollte als Referenz für weitere Mehrschichtmembranen dienen. Durch das relativ hohe Äquivalentgewicht von EW = 900 meq/g zeigte die Membran trotz der hohen Dicke von 120 µm einen zu hohen Methanol-Crossover. Auch die Quellung in methanolischer Lösung erwies sich noch als zu hoch. Auch dieser Ansatz wurde daher im Verlaufe des Projekts nicht mehr weiter verfolgt.

Tabelle 3: Membraneigenschaften einer Zweischichtmembran aus PFSA-PFSA (EW=900 meq/g)

	EW	Quellung H ₂ O RT wt %	Quellung H ₂ O/MeOH RT wt %	Quellung MeOH RT wt %	Leitfähigkeit mS cm ⁻¹	Flächen- widerstand Ω cm ²	Methanol Permeation Mol h ⁻¹ m ⁻²	Dicke µm
Nafion 117	1100	25	50	60	90	0.22	34	200
Nafion 115	1100	24	51	63	90	0.14	45	130
F-9120	900	36	125	zu hoch	95 – 100	0.12	72	120

Hydrocarbon-Membranen:

Anstelle von Membranen mit Mehrschichtstrukturen bestehend aus PFSA und Kohlenwasserstoffpolymer wurden zunächst die reinen Kohlenwasserstoffmembranen betrachtet und deren Tauglichkeit für den DDMFC-Betrieb untersucht. Im Gegensatz zu fluorierten Materialien weisen nicht-fluorierte Materialien im Allgemeinen ein deutlich geringeres Quellverhalten in methanolischer Lösung auf.

Mehrere unterschiedliche Kohlenwasserstoffmembranen vom Typ fumapem[®] P, E, und ST wurden auf DDMFC-Tauglichkeit getestet. Dabei wurde Dicke und Austauschkapazität variiert. Wesentliche Membraneigenschaften sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Membrandaten der Kohlenwasserstoffmembranen des Typs ST, E und P:

	EW	Quellung H ₂ O RT wt %	Quellung H ₂ O/MeOH RT wt %	Quellung MeOH RT wt %	Leitfähigkeit mS cm ⁻¹	Flächen- widerstand Ω cm ²	Methanol Permeabilität Mol h ⁻¹ m ⁻²	Dicke µm
Nafion 117	1100	25	50	60	90	0.22	34	200
Nafion 115	1100	24	51	63	90	0.14	45	130
ST-870	850	20	34	30	30	0.23	< 20	70
ST-850	850	23	36	34	30	0.17	< 15	50
ST-1060	1010	18	31	32	18	0.35	< 2	60
ST-1130	1140	16	32	22	14	0.18	< 7	25 – 30
E-750	740	27	58	38	16	0.33	< 10	50
E-730	740	27	58	38	16	0.20	< 15	30
P-750	740	27	51	25	15	0.33	< 20	50
P-730	740	28	51	26	15	0.20	< 12	30

Einige Kohlenwasserstoffmembranen, wie z.B. ST-1130, ST-850, ST-870, E-750 und E-730, wurden dem Projektpartner HIAT für DDMFC-Tests zur Verfügung gestellt.

Im Vergleich zu PFSA-Membranen zeigten die Kohlenwasserstoffmembranen zwar eine geringere Leitfähigkeit, jedoch war die Methanolpermeation selbst bei sehr dünnen Kohlenwasserstoffmembranen signifikant kleiner als bei PFSA-Membranen. Die Möglichkeit zur Verwendung einer sehr dünnen Membran passte auch in das DDMFC-Gesamtkonzept, bei welcher

die Dickenreduktion der Membran und damit auch der MEA wichtiger Bestandteil ist. Darüber hinaus sollte eine dünne Membran (ca. 30 – 50 μm) auch die relativ geringe Leitfähigkeit durch den daraus resultierenden geringen Flächenwiderstand wieder kompensieren.

Zudem positiv zu bewerten war die deutlich höhere Stabilität und die geringere Quellung in methanolischer Lösung, was insgesamt für die Verwendung einer Kohlenwasserstoffmembran in einer DDMFC sprach.

Im Gegensatz zu PFSA-Membranen sollte jedoch bei Kohlenwasserstoffmembranen die MEA-Herstellung eine größere Herausforderung darstellen. Hier waren noch umfassende Untersuchungen zur Herstellung von Elektrokatalysatorpasten und dem Beschichtungsverfahren notwendig, welche im Wesentlichen in Zusammenarbeit mit dem HIAT durchgeführt wurden.

Mikro- und makroskopische Komposite (B2.7 und 2.8):

Die Fumatech verfügte über innovative Neuentwicklungen im Bereich der Darstellung bestimmter Zirkon-Schichtphosphate, die bei der Membranherstellung zu einem bestimmten Massenanteil eingebracht werden können und die wie eine mechanische Verstärkung im späteren Membranfilm wirken. Die Materialien werden unter verschiedenen Bedingungen und mit unterschiedlichem Feststoffanteil mit den Membranpolymeren gemischt.

Die Protonenleitfähigkeit der mit Zirkoniumphosphat (ZrP) modifizierten Komposit-Membran fumapem[®] FZP-1070 betrug bei $T = 20\text{ °C}$ in Wasser $\sigma = 75 - 85\text{ mS / cm}$. Die Quellung dieser mit ZrP modifizierten Membran lag insbesondere in reinem Methanol deutlich unter einer entsprechenden F-1070 (ohne ZrP). Dies wies auf den positiven Einfluss der anorganischen Phase zur Reduzierung des Quellverhaltens hin. Dieser Einfluss zeigte sich auch bei der Längenausdehnung der Membran und bei der Methanolpermeation. Der Flächenwiderstand war hingegen nur geringfügig höher als der einer entsprechenden F-1070 Membran. Die Daten der mechanischen Untersuchungen wiesen auf eine hohe Rissfestigkeit und mechanische Stabilität der Membranen hin (siehe Tabelle 5). Sie zeigten hohe Werte für das Zug / Dehnungsverhalten im Bereich von 340 – 460 MPa bei $T = 23\text{ °C}$ und 50 % relativer Feuchte.

Tabelle 5: Messwerte der Kompositmembran FZP-1070 (Dicke 70 μm , EW = 1000 mmol / g)

Geometrische Quellung in H_2O bei $T = 25\text{ °C}$	%	12
in H_2O / MeOH bei $T = 25\text{ °C}$	%	33
in MeOH bei $T = 25\text{ °C}$	%	52
Quellung in H_2O bei $T = 25\text{ °C}$	wt %	30
in H_2O / MeOH bei $T = 25\text{ °C}$	wt %	81
in MeOH bei $T = 25\text{ °C}$	wt %	144
Leitfähigkeit bei $T = 20\text{ °C}$ in Wasser	mS cm^{-1}	75 - 85
Flächenwiderstand bei $T = 20\text{ °C}$ in Wasser	$\Omega\text{ cm}^2$	0.09
MeOH-Permeation	$\text{Mol h}^{-1}\text{ m}^{-2}$	79
E-Modul bei $T = 23\text{ °C}$ und r.h. = 50 %	MPa	340 - 460
Streckgrenze	MPa	11 - 12
Streckspannung	%	10
Bruchdehnung	%	130 -150

Darüber hinaus konnten Membranen auch makroskopisch durch Einbringen des Ionomers in eine Stützstruktur (Gewebe, Vlies, poröse Folie) verstärkt werden. Die Trägermaterialien wurden auf der Beschichtungsanlage kontinuierlich mit Ionomerlösung imprägniert und getrocknet.

Projektjahr 2:

Das zweite Projektjahr stand ganz im Zeichen einer Fokussierung auf wenige Membranmaterialien und deren Evaluierung. Zur Auswahl standen PFSA-Materialien einschließlich der PFSA-Blend Membranen (fumapem[®] F-14100, F-1480 und F-1460), sowie Hydrocarbon-Membranen insbesondere vom Typ fumapem[®] ST.

Aus der Vielzahl von fumapem® F Membranen, welche sich in Dicke und Äquivalentgewicht unterscheiden, wurden folgende Membranen im zweiten Projektjahr weiterhin in Betracht gezogen: fumapem® F-950, F-1050 und F-1070. Alle weiteren Variationen des ersten Projektjahres wurden aufgrund unzureichender Eigenschaften für den DDMFC-Betrieb nicht mehr berücksichtigt. Darüber hinaus wurde auch eine extrudierte PFSA-Membran untersucht, sowie PFSA-Blendmembranen (fumapem® F-14-Serie) mit unterschiedlicher Dicke. Die Membranen wurden hinsichtlich Quellung in Wasser, Wasser-Methanol und reinem Methanol, sowie der Protonenleitfähigkeit, der Methanolpermeabilität und den mechanischen Eigenschaften evaluiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst:

Tabelle 6: Membrandaten der fumapem® F-Serie:

	Einheit	F-950	F-1050	F-1070	F (extrudiert)	N115	N117
IEC	meq g ⁻¹	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
EW	g eq ⁻¹	900	1000	1000	1100	1100	1100
Dicke	µm	50	50	70	130(160)	130	200
Wasseraufnahme in H ₂ O	wt %	36	32	32	25	24	19
in H ₂ O / MeOH	wt %	77	102	83	35	51	44
in MeOH	wt %	116	181	146	22	63	55
Quellung in H ₂ O	%	17	15	16	4	11	10
in H ₂ O / MeOH	%	38	49	35	7	26	25
in MeOH	%	53	73	74	10	32	31
Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	90 – 100	80 – 90	80 – 90	70	90	90
Flächenwiderstand	Ω cm ²	0.05	0.06	0.08		0.14	0.22
Methanolpermeation	Mol h ⁻¹ m ⁻²	120	> 120	91	42	45	34
E-Modul	MPa	200	200	200	240	250	250
Streckspannung	MPa	10	12	12	12	-	-
Dehnung bei Bruch	%	> 220	> 200	> 200	> 150	225	225
Glassübergang	°C	110	110	110	115	105	105

Messbedingungen: Die Leitfähigkeit wurde mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Punkt-Messzelle in deionisiertem Wasser bei T = 25 °C gemessen. Die Wasser- bzw. Methanolaufnahme und Quellung wurde durch Einlegen von Membranstücken (5 x 5 cm) in entsprechenden Lösungen bei T = 25 °C für 2 Stunden ermittelt. Als Referenz für die Wasseraufnahme wurde die Membran im Vakuum über P₂O₅ bei T = 50 °C getrocknet, als Referenz für die Quellung wurde die Membran bei Raumtemperatur und 50 % relativer Feuchte getrocknet. Die Methanolpermeation wurde in einer Konzentrationszelle bestimmt (1.0 M Methanollösung gegen deionisiertes Wasser bei T = 50 °C). Die mechanischen Daten wurden mittels einer Zug-Dehnungsmessung nach DIN EN ISO 527-1 bei T = 23 °C und 50 % relativer Feuchte bestimmt. Der Glasübergang wurde mittels DMA bestimmt.

Die Ergebnisse aus Tabelle 6 bestätigten den zu erwartenden Trend: Einerseits sinkt der Flächenwiderstand der Membran mit fallender Dicke und Äquivalentgewicht, im gleichen Zuge steigt jedoch die Methanolpermeation an. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass bei einem Äquivalentgewicht von EW = 900 g / eq die Quellung in methanolischer Lösung im Allgemeinen zu groß ist, was typischerweise auch zu einem zu starken Methanol-Crossover durch die Membran führt. Hingegen zeigen die Membranen mit einem Äquivalentgewicht von EW = 1000 g / eq eine akzeptable Quellung in methanolischer Lösung. Hier zeigte sich jedoch, dass mindestens eine Dicke von ca. 70 µm erforderlich ist, um den Methanol-Crossover weitestgehend zu unterdrücken. Der optimale Kompromiss zwischen Dicke und Äquivalentgewicht liegt vermutlich bei einem Äquivalentgewicht von EW = 1000 g / eq und einer Dicke von ca. 80 – 100 µm.

PFSA-Blendmembranen: Gute Daten lieferte bereits die fumapem® F-14100 Membran mit formalem Äquivalentgewicht von EW = 1400 g / eq (Dicke zwischen 100 und 120 µm). Hier konnte durch das hohe Äquivalentgewicht die Quellung in Wasser deutlich unter 30 % gesenkt werden. Auch die Methanolpermeation ist deutlich reduziert, darüber hinaus liegt die Leitfähigkeit noch in einem

akzeptablen Bereich. Im zweiten Projektjahr wurden insbesondere auch dünnere PFSA-Blendmembranen hergestellt und evaluiert (Tabelle 7). Wie erwartet, sinkt mit fallender Dicke der Flächenwiderstand, im gleichen Maße steigt jedoch auch die Methanolpermeation. Darüber hinaus unterstützen dünne Membranen den notwendigen Wassertransport von der Kathode zur Anode. Dünne Blendmembranen haben auch den Vorteil, dass weniger PFSA-Material benötigt wird, was sich günstig auf den Materialbedarf und die Kosten auswirkt. Eine Reduktion der Membrandicke passte auch in das DDMFC-Gesamtkonzept.

Tabelle 7: Physikalische Daten der PFSA-Blendmembranen (fumapem[®] F-14-Serie) im Überblick:

	Einheit	F-1460	F-1480	F-14100	N115
IEC	meq g ⁻¹	0.55	0.54	0.56	0.9
EW	g eq ⁻¹	1810	1850	1790	1100
Dicke	µm	68	84	106	130
Wasseraufnahme in H ₂ O	wt %	16	19	21	24
in H ₂ O / MeOH	wt %	38	36	37	51
in MeOH	wt %	25	26	32	63
Quellung in H ₂ O	%	9	9	10	11
in H ₂ O / MeOH	%	18	18	16	26
in MeOH	%	18	18	18	32
Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	50 – 60	50 – 60	50 – 60	90
Flächenwiderstand	Ω cm ²	0.12	0.15	0.19	0.14
Methanolpermeation	mol h ⁻¹ m ⁻²	53	43	36	45
E-Modul	MPa	350	350	350	250
Streckspannung	MPa	13	13	13	-
Dehnung bei Bruch	%	250	> 300	> 400	225
Glassübergang	°C	107	107	107	105

Hydrocarbon-Membranen fumapem[®] ST, SV, E und P:

Im Gegensatz zu fluorierten Materialien weisen nicht-fluorierte Materialien (Hydrocarbon- bzw. Kohlenwasserstoffmembranen) im Allgemeinen ein deutlich geringeres Quellverhalten in methanolischer Lösung auf, was sie zu interessanten Kandidaten für DMFC- und DDMFC-Anwendungen macht. Mehrere unterschiedliche Kohlenwasserstoffmembranen vom Typ fumapem[®] P, E, und ST wurden auf DDMFC-Tauglichkeit bereits im ersten Projektjahr ex-situ evaluiert (siehe Tabelle 8), im zweiten Projektjahr wurden diese Membranen auch im DDMFC-Betrieb getestet. Darüber hinaus wurde ein neuer Typ (fumapem[®] SV) mit aufgenommen und getestet.

Tabelle 8: Membrandaten der Hydrocarbon-Membranen des Typs fumapem® ST, SV, E und P:

	Einheit	ST-850	ST-1030	ST-1130	E-730	SV-830	N115
IEC	meq g ⁻¹	1.17	0.99	0.88	1.4	1.18	0.9
EW	g eq ⁻¹	850	1010	1140	740	850	1100
Dicke	µm	50	30	30	30	30	130
Wasseraufnahme in H ₂ O	wt %	24	15	16	27	45	24
in H ₂ O / MeOH	wt %	38	33	32	58	59	51
in MeOH	wt %	35	29	22	38	50	63
Quellung in H ₂ O	%	6	2	5	7	11	11
in H ₂ O / MeOH	%	13	9	10	11	13	26
in MeOH	%	15	10	10	11	10	32
Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	23 – 28	16 – 25	10 – 14	16 – 17	67	90
Flächenwiderstand	Ω cm ²	0.20	0.15	0.25	0.18	0.05	0.14
Methanolpermeation	Mol h ⁻¹ m ⁻²	15 - 30	13	7	15	48	45
E-Modul	MPa	1800	1850	1900	2080	560	250
Streckspannung	MPa	55	55	55	55 – 60	15 – 20	-
Dehnung bei Bruch	%	> 20	> 20	> 20	200	> 30	225
Glassübergang	°C	212	205	205	209	-	105

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Vergleich zu PFSA-Membranen die Kohlenwasserstoff-Membranen zwar eine geringere Leitfähigkeit besitzen, jedoch die Methanolpermeation selbst bei sehr dünnen Kohlenwasserstoff-Membranen signifikant kleiner ist als bei PFSA-Membranen. Die Möglichkeit einer Verwendung von sehr dünnen Membranen passt auch in das DDMFC-Gesamtkonzept, bei welchem die Dickenreduktion der Membran und damit auch der MEA wichtiger Bestandteil ist. Darüber hinaus würde eine dünne Membran (ca. 30 – 50 µm) auch die relativ geringe Leitfähigkeit durch den daraus resultierenden geringen Flächenwiderstand wieder kompensieren. Zudem positiv zu bewerten ist die deutlich höhere Stabilität und die geringere Quellung in methanolischer Lösung, was insgesamt für die Verwendung einer Kohlenwasserstoff-Membran in einer DDMFC sprechen könnte.

Im Gegensatz zu PFSA-Membranen stellt jedoch bei Kohlenwasserstoff-Membranen die MEA-Herstellung eine größere Herausforderung dar. Hier wären noch umfassende Untersuchungen zur Herstellung von Elektrokatalysatorpasten und dem Beschichtungsverfahren notwendig. Als negativ erweist sich auch die geringe Wasserpermeation von Hydrocarbon-Membranen, welche zu einer geringen Wasserversorgung der Anode führt.

Zusammenfassung Hydrocarbon-Membranen

Vorteile von Hydrocarbon-Membranen:

- geringe Quellung, auch in reinem Methanol
- niedriger Methanol-Crossover
- Reduktion der Membrandicke (und damit der MEA)

Nachteile von Hydrocarbon-Membranen:

- niedrige Leitfähigkeit (kompensiert durch niedrigere Dicke)
- niedriger Wassertransport zur Anode

- Schwierige Anpassung der MEA-Herstellung

Insbesondere die schwierige Wasserversorgung der Anode durch die Membran im passiven Betrieb führte dazu, dass Hydrocarbon-Membranen nicht mehr für den weiteren DDMFC-Projektzeitraum in Betracht gezogen wurden.

Meilenstein „Membran“ und Vergleich fumapem® F-14100 / 1480 / 1460 mit Nafion® 115:

Obwohl unter einigen Messbedingungen mit Hydrocarbon-Membranen gute bis sehr gute Ergebnisse gezeigt werden konnten, wurde für die weitere Projektphase der Einsatz von Hydrocarbon-Membranen im DDMFC-Betrieb ausgeschlossen. Grund dafür war im Wesentlichen die mangelhafte Wasserrückdiffusion, welche jedoch für den DDMFC-Betrieb essentiell ist. Diese führte typischerweise zu einem schwierigen Anfahrprotokoll von Hydrocarbon-Membranen, sowie zu unzureichender Leistung im passiven Betrieb infolge der unzureichenden Wasserversorgung der Anode durch die Membran. Daher wurde für den Meilenstein Membran nur die F-14-Serie (fumapem® F-14100 / 1480 / 1460) in Betracht gezogen. Folgende Tabelle wurde als Basis für eine Entscheidung Meilenstein „Membran“ dem FWB (Herrn Dyck) zur Verfügung gestellt:

Tabelle 9: Vergleich fumapem® F-14100 / 1480 / 1460 mit Nafion® 115:

	F-1460	F-1480	F-14100	Nafion 115
Kosten / Dicke	2	1	0	-1
Leistung / Flächenwiderstand	1	1	0	2
Durability MeOH Quellung	1	1	1	0
MeOH-Ausnutzung MeOH-Crossover	-1	0	1	0
MEA Herstellung	0	0	0	1
Gesamt	3	3	2	2

2 = sehr gut, 1 = gut, 0 = ausreichend, -1 = schlecht

Die Blendmaterialien fumapem® F-14100 / 1480 / 1460 haben Vorteile in Bezug auf Kosten, da ein Teil des PFSA-Materials durch ein kostengünstigeres Blendmaterial ersetzt wird, und in Bezug auf Dicke, welche bis auf die Hälfte im Vergleich zu Nafion® 115 reduziert werden kann.

Die Blendmaterialien fumapem® F-14100 / 1480 / 1460 zeigen eine geringere Methanol-Quellung (auch in reinem Methanol) als reine PFSA Materialien (wie z.B. Nafion® 115). Dadurch ist eine bessere Membranstabilität gegeben. Langzeit-Stabilitätsuntersuchungen von Blendmaterialien liegen hingegen noch nicht vor.

Die MEA-Herstellung mit Nafion® Membranen ist Standard. Eine MEA-Herstellung auf fumapem® F-14100 / 1480 / 1460-Membranen ist noch nicht im Detail untersucht. Jedoch nach den Erfahrungen der HIAT gGmbH, lassen sich die fumapem® F-14100 / 1480 / 1460 Membranen problemlos bei 130 °C tempern.

In Bezug auf Flächenwiderstand, Methanol-Crossover und (wahrscheinlich) Methanolausnutzung ist die fumapem® F-1480 Membran äquivalent zu einer Nafion® 115 Membran. In Bezug auf die Dicke und Kosten hat die fumapem® F-1460 gegenüber einer fumapem® F-1480 Vorteile, jedoch Nachteile in Bezug auf Methanolausnutzung. Vorteile könnte die fumapem® F-1460 in Bezug auf die Leistung zeigen.

Fazit: Fumatech hat die Verwendung von fumapem® F-1480 oder F-1460 vorgeschlagen. Aus Kosten- und Performancegründen war eine fumapem® F-1460 bevorzugt, die Methanolausnutzung ist bei der fumapem® F-1480 besser. Weitere DDMFC-Tests unter voll passiven Bedingungen bei den Projektpartnern ergaben auch für die fumapem® F-1460 und fumapem® F-1480 Membranen nur

unzureichende Leistungen, so dass im Folgenden auf eine SolviCore-Membran vom Typ BM02-5 gewechselt wurde.

Projektjahr 3:

Im dritten Projektjahr hatte die FuMA-Tech weniger Aktivitäten als im Projektzeitraum zuvor. Neben der Entwicklung, Optimierung und Bereitstellung von PFSA-Ionomer (fumion F[®] Instant mit einem Äquivalentgewicht von EW = 900 g / eq) für die Elektrodenherstellung stand der Fokus auf der Evaluierung von SolviCore-MEAs. Jedoch auch mit diesen MEAs konnten die gewünschten Zielwerte nicht erreicht werden. Durchschnittliche Leistungsdaten lagen im Bereich 3 – 4 mW/cm².

fumion F[®] Instant Herstellung und Wasseraufnahme:

fumion F[®] Instant besteht aus leicht-löslichem PFSA-Polymer in Pulverform. Lösemittel sind Alkohole bzw. Alkohol/Wasser und alle organischen aprotischen Lösemittel wie NMP, DMAc, DMF und DMSO. In Abbildung 1 ist die Herstellung von fumion F[®] Instant dargestellt. Hierzu wird PFSA Granulat in einem geeigneten Lösemittel gelöst und anschließend das Lösemittel wieder entfernt.

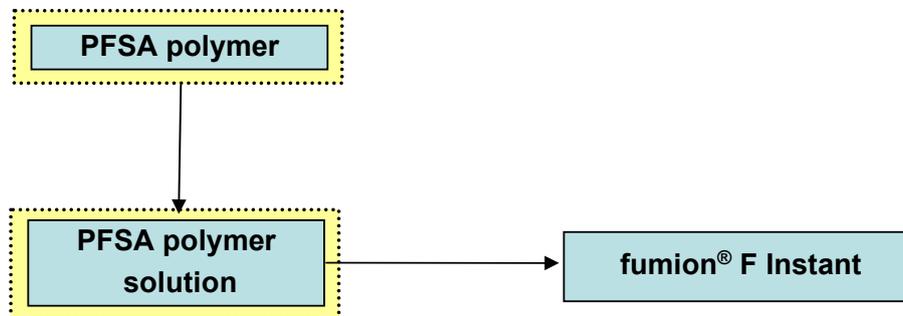


Abbildung 1: Herstellung von fumion F[®] Instant.

In Tabelle 10 sind einige Grundeigenschaften von fumion F[®] Instant zusammengefasst, u.a. die Wasseraufnahme unter Standardbedingungen (23 °C und 50 % r.h.). fumion F[®] Instant nimmt ca. 4 wt% Wasser unter diesen Bedingungen auf. Eine Erwärmung von fumion F[®] Instant über T = 80 °C wurde nicht empfohlen, da sonst eine Veränderung der Mikrostruktur und somit der Löseeigenschaften stattfindet.

Tabelle 10: Wasseraufnahme fumion F[®] Instant

Artikel	Typ	EW g / mol	Wasseraufnahme / % bei T = 23 °C r. F. = 50 %	Wasseraufnahme $\lambda = [\text{H}_2\text{O}] / [-\text{SO}_3\text{H}]$ bei T = 23 °C r. F. = 50 %
fumion [®] F Instant	PFSA	900 - 950	4.0 – 4.3	2.1 – 2.3

Referenz: Trocknung bei T = 80 °C für 24 h.

Brennstoffzellentests unter DDMFC-Bedingungen bei der Fumatech:

DDMFC-Brennstoffzellentests bei hoher Befeuchtung (100 und 75% r.h.) und hohem Luftstrom:

Ziel von Brennstoffzellentests unter DDMFC-Bedingungen war es, dass Membran- und MEA-Screening im Projekt zu unterstützen. Darüber hinaus wurden Tests zur Methanolausnutzung und erste Langzeittests durchgeführt. Folgende Messbedingungen wurden verwendet:

- Testzelle: QuickConnect 25 cm² „DDMFC Zelle“
- Lochblech und Membran wie bei Auslieferung
- „offener“ Anodenraum (CO₂-Auslaß in Wasserbad, keine Druckentwicklung)
- GDL 100AA
- Testbedingungen:
 - Anpressdruck 1.0 N mm⁻²
 - Methanol 98%, 15 mL bei Start
 - senkrechter Zellaufbau
 - 1) T = 50 °C 75 % r.F. 0.25 NL Luft
 - 2) T = 50 °C 100 % r.F. 0.25 NL Luft
 - 3) T = 50 °C 100 % r.F. 1.00 NL Luft
 - 4) T = 30 °C 100 % r.F. 0.25 NL Luft

Ein Teil der MEAs (CCMs) wurde vom HIAT hergestellt, die restlichen MEAs stammen aus Fumatech-eigener Herstellung. Es wurden folgende MEAs untersucht:

Tabelle 11: Spezifikationen der untersuchten MEAs

	CCM	Herstellung	Hersteller	Katalysator	Beladung	GDL
				C / A	mg Pt/cm ²	C / A
F-14100	080402-08	Siebdruck	HIAT	Pt-C / Pt-Ru-Mohr	A:2.2 C:1.0	35DC / 20AA
F-14100	080416-C6	Siebdruck	HIAT	Pt-C / Pt-Ru-C	A:0.7 C:0.7	35DC / 35AA
F-14100	080402-07	Siebdruck	HIAT	Pt-C / Pt-Ru-Mohr	A:2.2 C:1.0	100AA / 100AA
ST-830		Siebdruck	Fumatech	Pt-C / Pt-Ru-Mohr	A:3.0 C:1.2	35DC / 35AA
ST-1030		Siebdruck	Fumatech	Pt-C / Pt-Ru-Mohr	A:3.0 C:1.2	35DC / 35AA
ST-1130		Siebdruck	Fumatech	Pt-C / Pt-Ru-Mohr	A:3.0 C:1.2	35DC / 35AA
SV-830		Siebdruck	Fumatech	Pt-C / Pt-Ru-Mohr	A:3.0 C:1.2	35DC / 35AA
E-730		Siebdruck	Fumatech	Pt-C / Pt-Ru-Mohr	A:3.0 C:1.2	35DC / 35AA

Tabelle 12: Zusammenfassung der Messdaten bei T = 50 °C, 100 % r.F., 1.00 NL Luft:

	CCM	J bei 0.3V	P _{max}	Ausnutzung
		mA/cm ²	mW/cm ²	%
F-14100	080402-08	53	17	73
F-14100	080416-C6	38	12	-
F-14100	080402-07	41	15	-

ST-830		35	13	64
ST-1030		46	16	62
ST-1130		41	12	56
SV-830		32 / 53	23	-
E-730		49	14	79

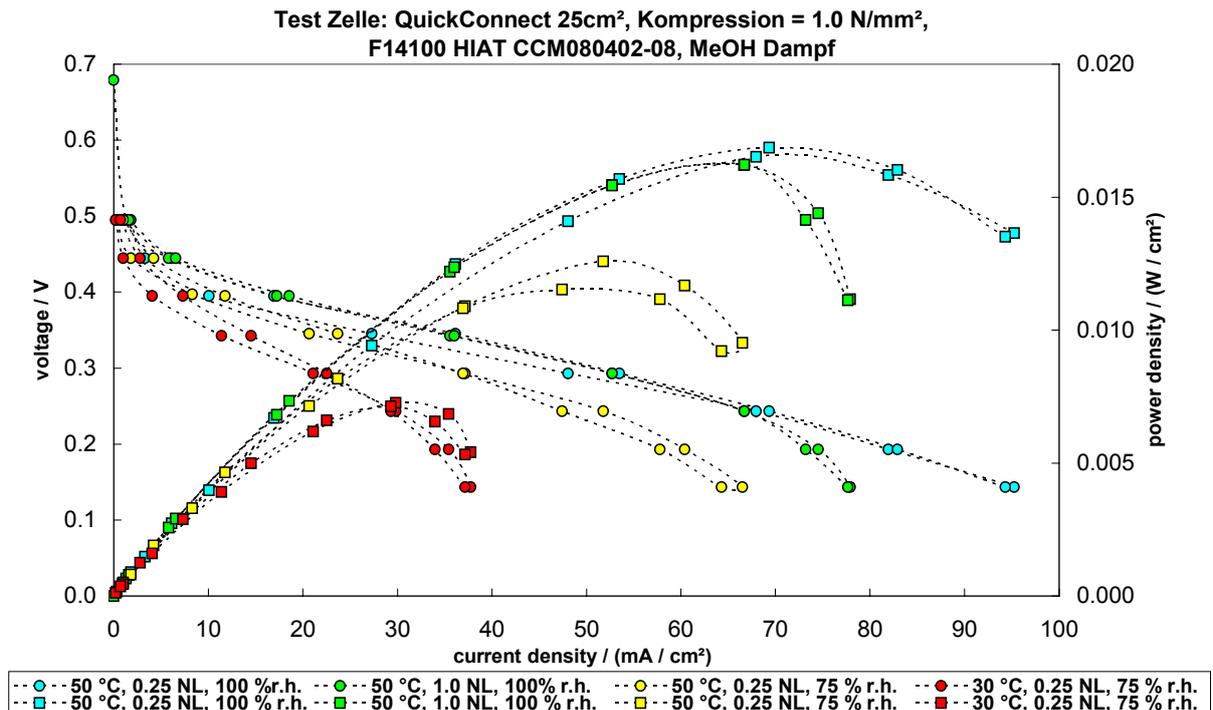


Abbildung 2: DDMFC Messung mit einer fumapem[®] F-14100 Membran

Abbildung 2 zeigt DDMFC-Messungen mit einer MEA basierend auf einer fumapem[®] F-14100 Membran. Die Leistung steigt mit steigender Temperatur und steigender Befeuchtung. Dies gilt auch für die Hydrocarbon-Membranen fumapem[®] E-730, ST-1030 und ST-1130 (siehe Abbildungen 3 bis 6). Bei allen gewählten Bedingungen konnten die besten Ergebnisse mit einer fumapem[®] ST-1030 Membran erreicht werden.

Ein Vergleich von GDL-Materialien hat keine wesentlichen Unterschiede ergeben, im Gegensatz zu den Projektpartnern hat die 100AA-Kombination sogar die geringfügig schlechtere Leistung gezeigt.

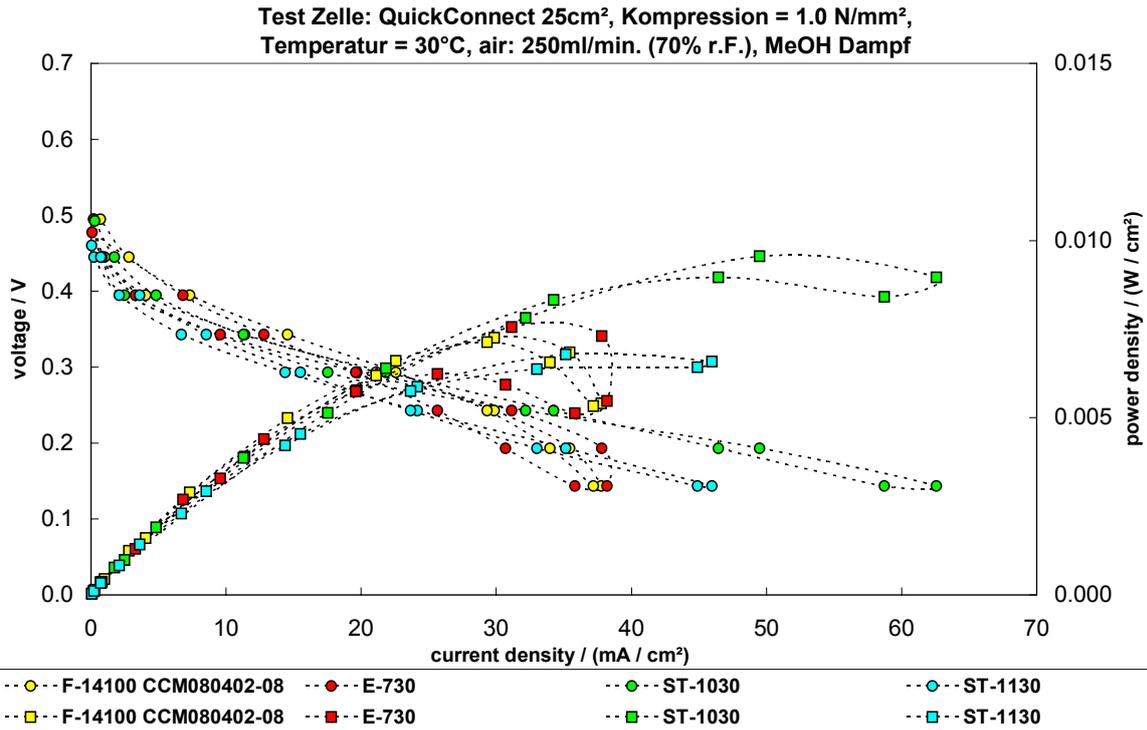


Abbildung 3: DDMFC Messung bei T = 30 °C, r.F. = 70 % und 0.25 NL Luft

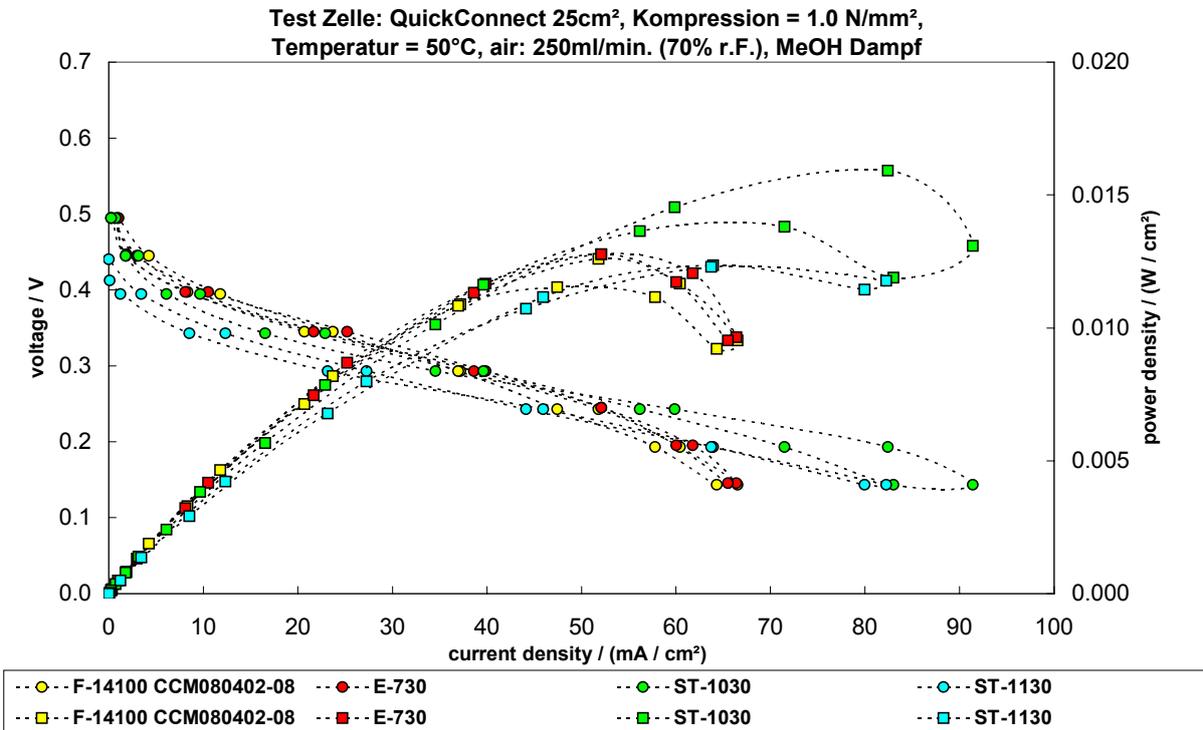


Abbildung 4: DDMFC Messung bei T = 50 °C, r.F. = 70 % und 0.25 NL Luft

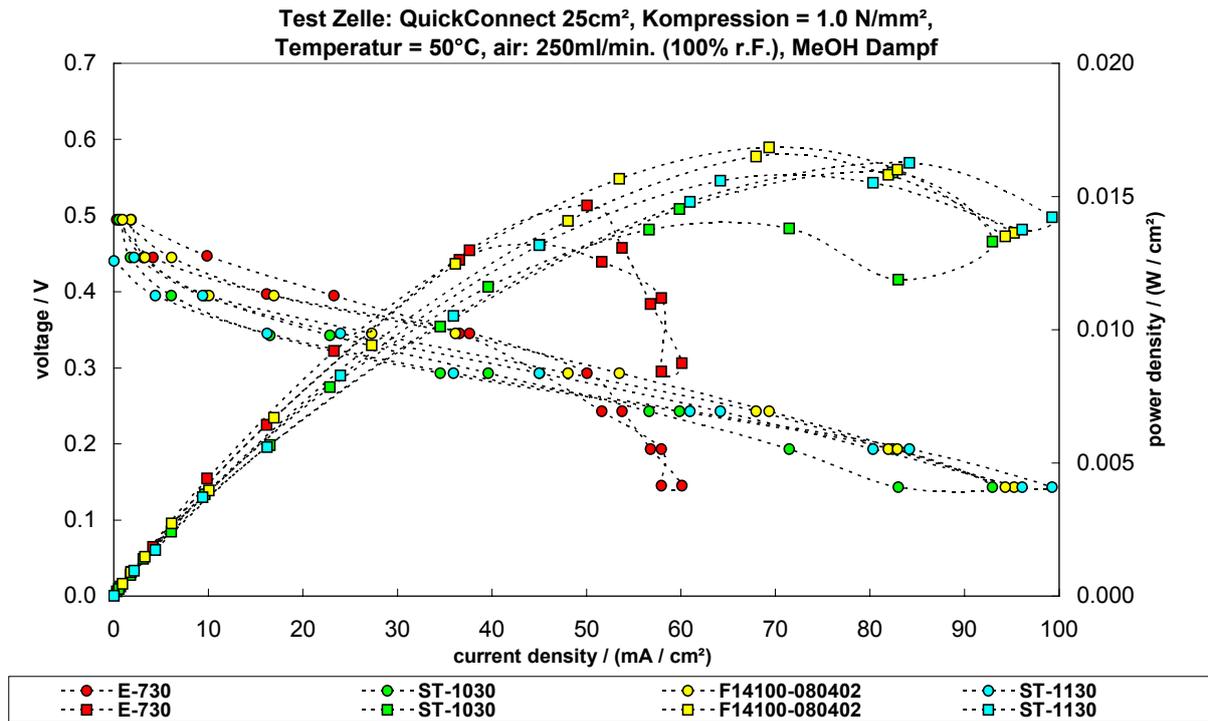


Abbildung 5: DDMFC Messung bei T = 50 °C, r.F. = 100 % und 0.25 NL Luft

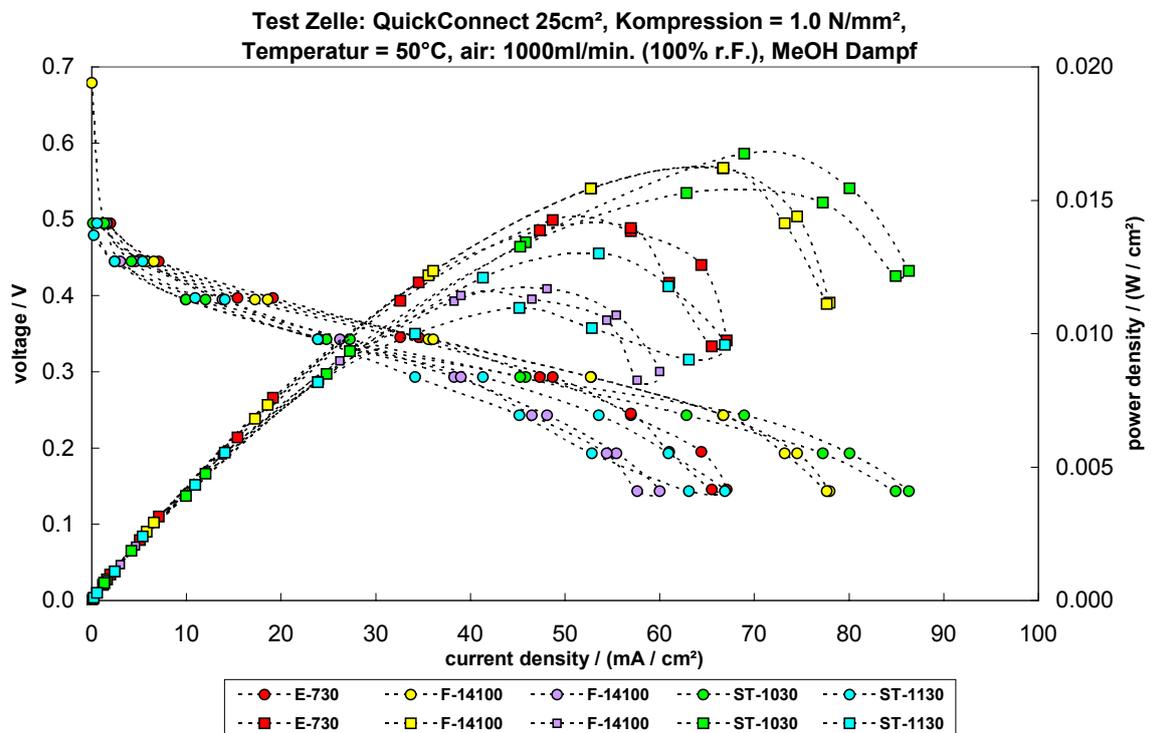


Abbildung 6: DDMFC Messung bei T = 50 °C, r.F. = 100 % und 1.00 NL Luft

Ein erster Langzeit-DDMFC-Test über 200 Stunden bei T = 50 °C unter 100 % r.F. mit einer fumapem® F-14100-Membran zeigte keine wesentliche Degradation. Am Ende des Tests wurde der Methanoltank nicht mehr nachgefüllt, und somit die Methanolausnutzung bestimmt (73 %). Dieser Test

wurde auch für einige Hydrocarbon-Membranen durchgeführt, mit einem ähnlichen Ergebnis für alle Membranen (Ausnutzung zwischen 60 – 80 %).

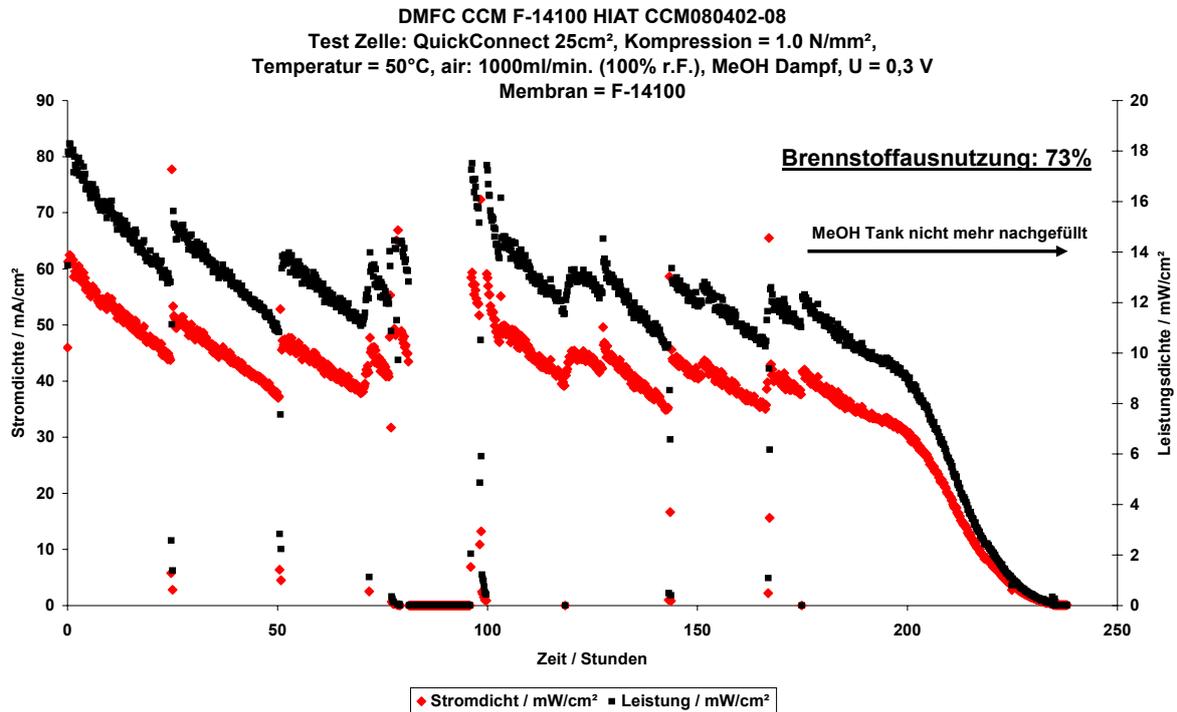


Abbildung 7: Langzeit-Test unter DDMFC-Bedingungen mit einer fumapem[®] F-14100 Membran

Auffällig war jedoch, dass innerhalb einer Tankfüllung die Stromdichte, bzw. die Leistung für die Membranen fumapem[®] F-14100 und E-730 in den ersten 25 Stunden kontinuierlich leicht abfällt, und am Ende ein rascher Abfall stattfindet. Hingegen tritt dieser Abfall im Falle der fumapem[®] ST-1030 Membran innerhalb der ersten 25 Stunden praktisch nicht auf. Dieses Verhalten ist gewünscht, da die Leistung praktisch zeitunabhängig ist. Ursache für den leichten Leistungsabfall ist vermutlich eine langsame Methanolpermeation zur Kathode, was zu einer Katalysatorvergiftung bzw. zur Ausbildung eines Mischpotentials führt. Dies erklärt auch das gute Ergebnis der fumapem[®] ST-1030 Membran, welche die geringste Methanolpermeation aufweist.

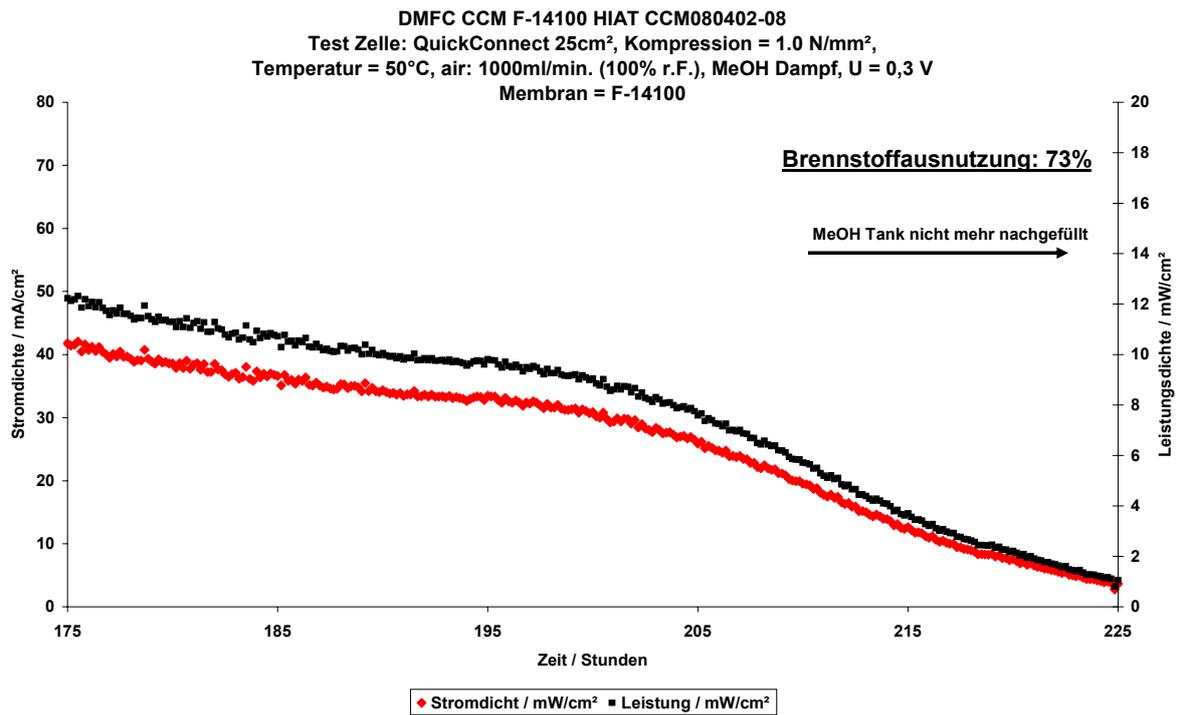


Abbildung 8: Methanol-Ausnutzung einer fumapem[®] F-14100 Membran (T = 50 °C, r.F. = 100 %)

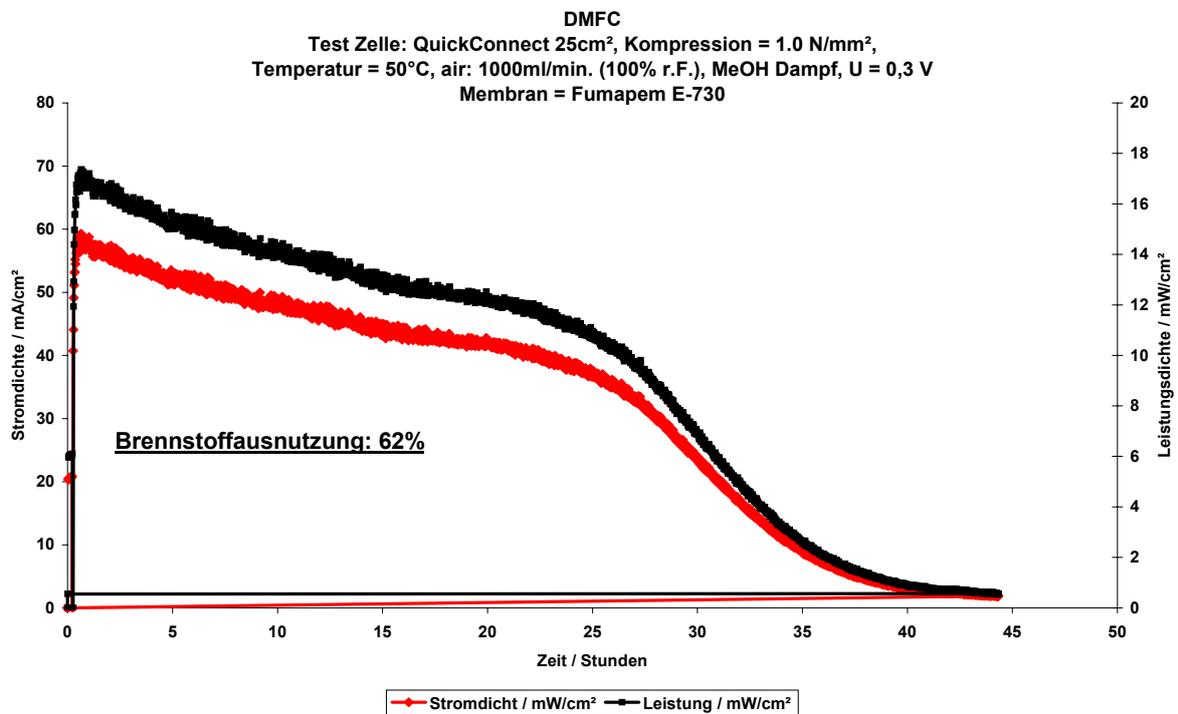


Abbildung 9: Methanol-Ausnutzung einer fumapem[®] E-730 Membran (T = 50 °C, r.F. = 100 %)

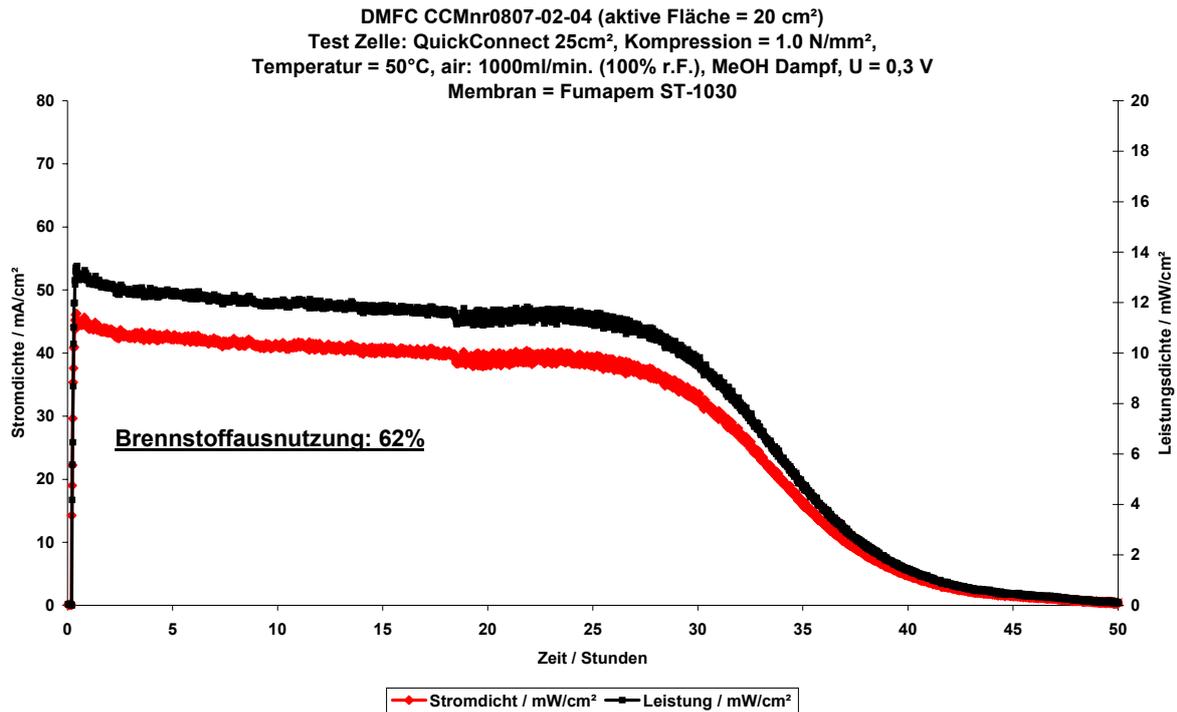


Abbildung 10: Methanol-Ausnutzung einer fumapem[®] ST-1030 Membran (T = 50 °C, r.F. = 100 %)

DDMFC-Brennstoffzellentests mit CCMs von SolviCore basierend auf Membranen vom Typ BM02-5 und F-1460:

Die CCMs (mit Membranen vom Typ BM02-5 und F-1460) wurden von SolviCore hergestellt, die GDL 100AA stammt von SGL. Folgende Messbedingungen wurden verwendet:

- Testzelle: QuickConnect 25 cm² „DDMFC Zelle“
- Lochblech und Membran wie bei Auslieferung
- „offener“ Anodenraum (CO₂-Auslaß in Wasserbad, keine Druckentwicklung...)
- GDL 100AA
- Testbedingungen:
 - Anpressdruck 1.0 N mm⁻²
 - Methanol 98%, 15 mL bei Start
 - senkrechter Zellaufbau
 - T = 50 °C, 100 % r.h. 250 mL/min, 1 bara

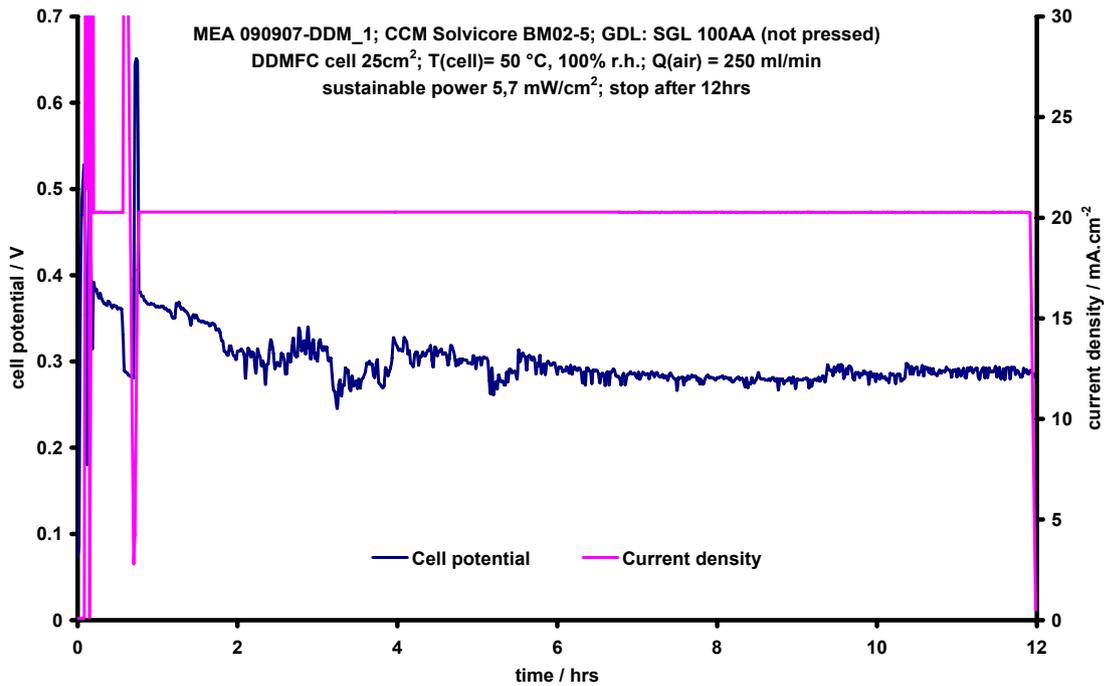


Abbildung 11: DDMFC-Test einer BM02-5 Membran (SolviCore) unter hoher Befeuchtung.

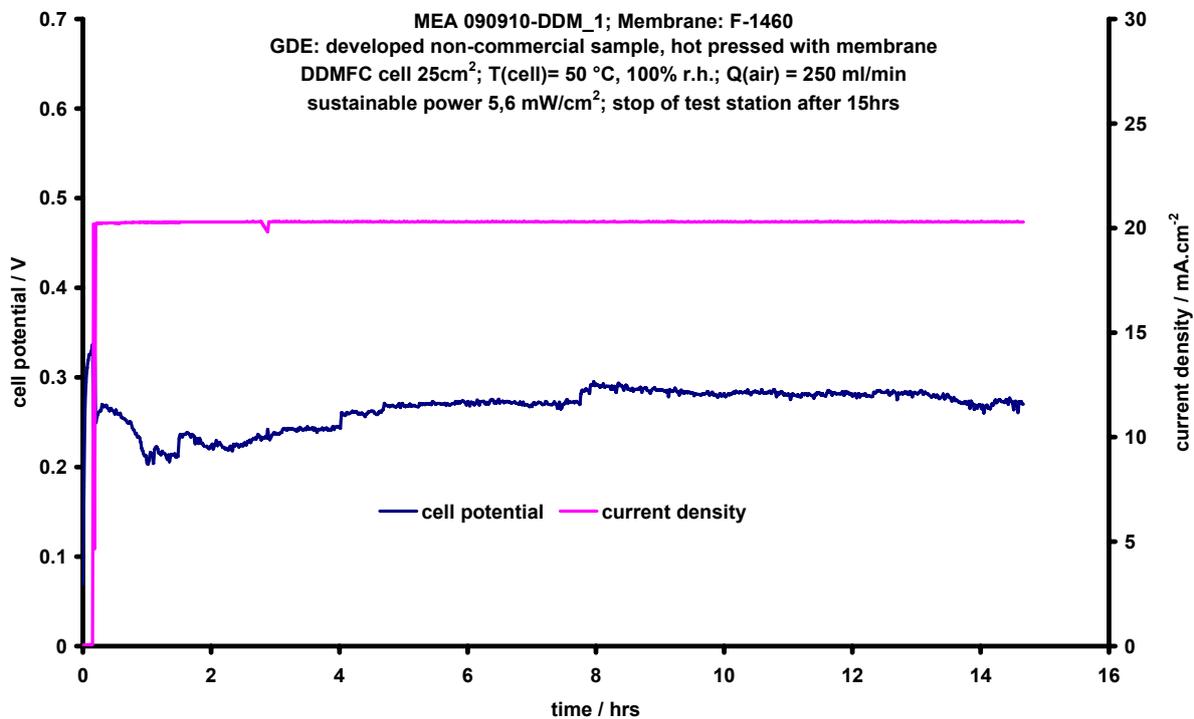


Abbildung 12: DDMFC-Test einer fumapem F-1460 Membran (FuMA-Tech) unter hoher Befeuchtung.

DDMFC-Tests mit 0.25 NL Luft und 100 % r.F. zeigen nur mäßige Leistungen, sowohl mit der fumapem F-1460 Membran von FuMA-Tech (Abbildung 11), wie auch mit der BM02-5 Membran von

SolviCore (Abbildung 11). Die BM02-5 Membran von SolviCore zeigt unter Einwirkung von Methanol eine sehr starke Quellung, welches zu einer Ablösung des Katalysators von der Membran führte.

DDMFC-Brennstoffzellentests unter quasi-trockenen Bedingungen:

Die CCMs (mit Membranen vom Typ BM02-5) wurden von SolviCore hergestellt, die GDL 100AA stammt von SGL. Folgende Messbedingungen wurden verwendet:

- Testzelle: QuickConnect 25 cm² „DDMFC Zelle“
- Lochblech und Membran wie bei Auslieferung
- „offener“ Anodenraum (CO₂-Auslaß in Wasserbad, keine Druckentwicklung...)
- GDL 100AA
- Testbedingungen quasi-passiv, nach Protokoll (2009_01_19-Arbeitstreffen) :
 Anpressdruck 1.0 N mm⁻²
 Methanol 98%, 15 mL bei Start
 senkrechter Zellaufbau
 T = 50 °C, 5 - 15 % r.h. (Kompressorluft), 80 - 100 mL/min, 1 bara

In den Abbildungen 13 und 14 werden die Leistungsdaten der CCMs mit BM02-5 Membranen von SolviCore dargestellt. Die mittlere DDMFC-Leistung unter „quasi-trockenen“ Bedingungen erreichte mit 3 – 4 mW/cm² nicht die Zielwerte. Die Leistung hängt stark vom Füllstand des Methanoltanks ab. Ein charakteristischer Kurvenverlauf ist feststellbar, bestehend aus einem kurzen Leistungspeak nach Befüllen des Methanoltanks, danach erfolgt ein starker Abfall, gefolgt von einem langsamen Anstieg der Leistung. Letztendlich sinkt die Leistung dann wieder, wenn das Methanol im Tank zuneige geht.

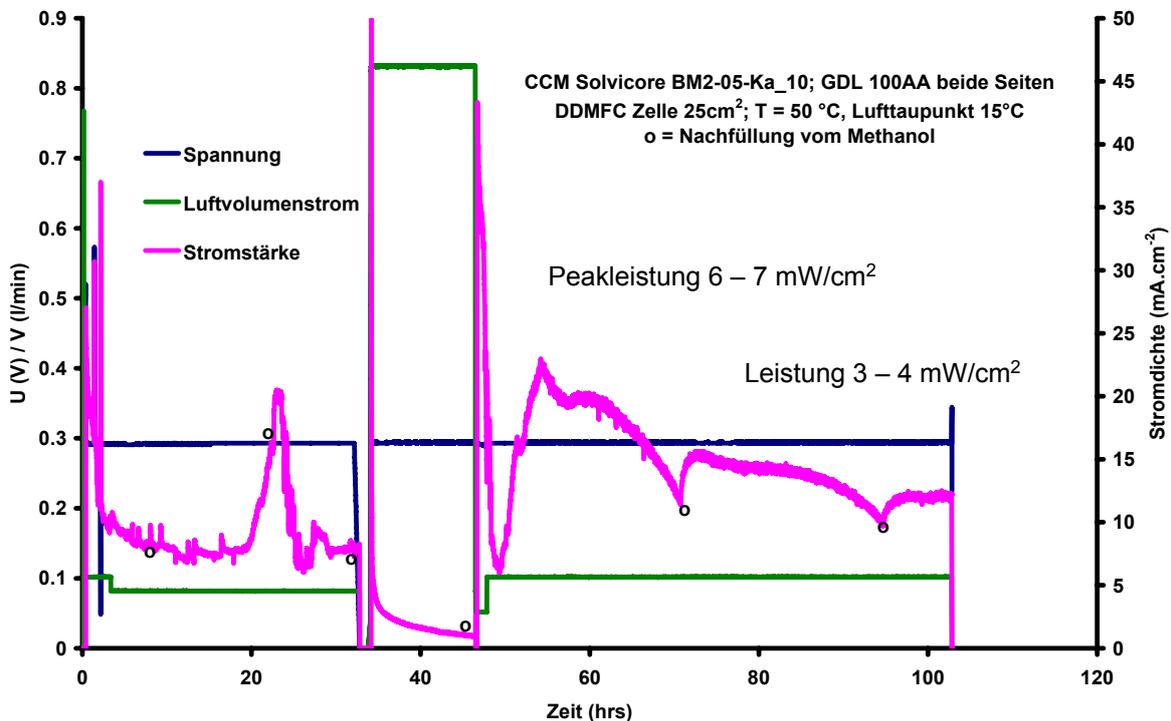


Abbildung 13: DDMFC-Test einer BM02-5 Membran (SolviCore) unter quasi-trockenen Bedingungen.

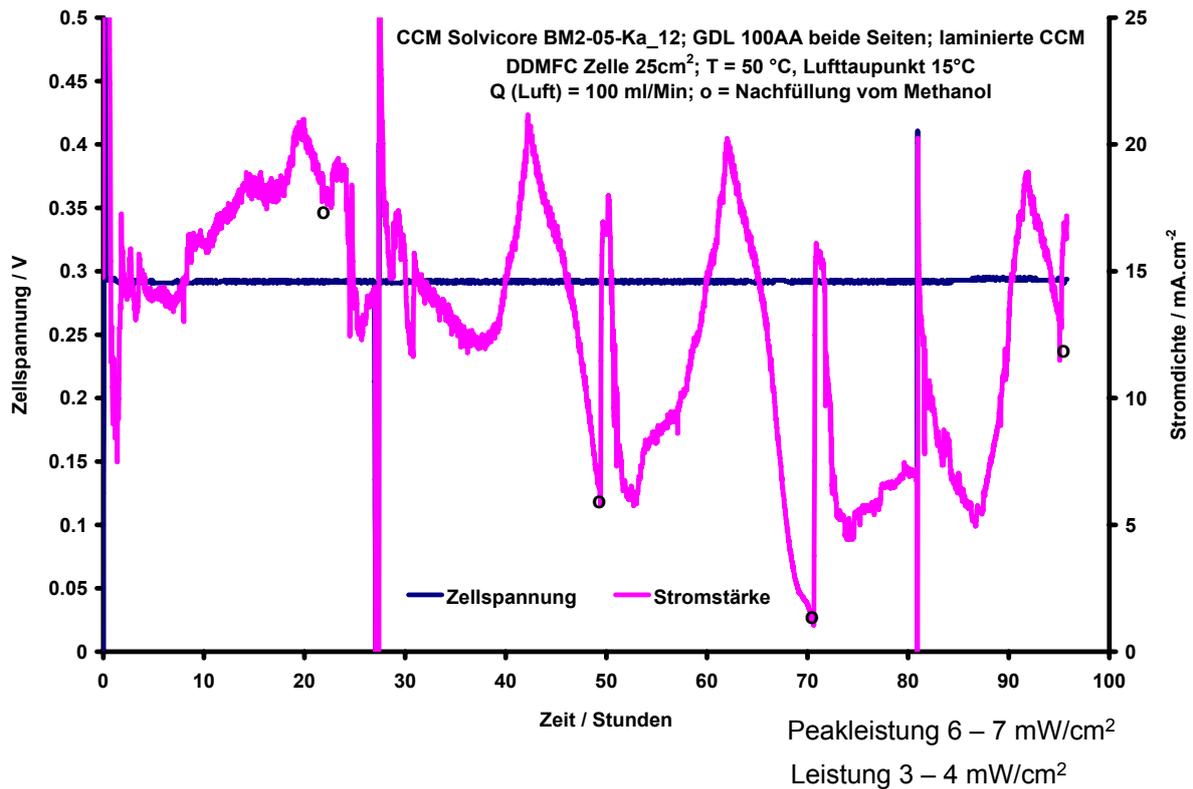


Abbildung 14: DDMFC-Test einer BM02-5 Membran (SolviCore) unter quasi-trockenen Bedingungen.

Zusammenfassung der DDMFC-Tests unter quasi-trockenen Bedingungen:

- Maximale Leistung unter quasi-passiven Bedingungen $P = 6 - 7 \text{ mW/cm}^2$
- Mittlere Leistung liegt bei ca. $P = 3 - 4 \text{ mW/cm}^2$
- Leistung hängt stark vom Füllstand des Methanoltanks ab (Methanolversorgung)
- Im mittleren Füllbereich ist die Leistung maximal

2. Zusammenfassung der Ergebnisse / Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die FuMA-Tech GmbH befasste sich im DDMFC-Projekt mit der Entwicklung, Produktion und Versorgung von geeigneten Membranen für die DDMFC Anwendung. Insgesamt wurde im Projekt eine ganze Reihe von Konzepten zur Verwirklichung der Ziele angegangen, wie Blendmembranen, physikalische Vernetzung, Mehrschichtsysteme, Kohlenwasserstoffmembranen, sowie mikro- und makroskopische Komposite. Es konnte eine Reduktion der Methanolquellung und des Methanol-Crossovers bei gleichbleibendem Widerstand der Membran erreicht werden. Wesentliche Ziele der Membranentwicklung, nämlich (i) die Reduktion der Membrandicke (Miniaturisierung) und (ii) die Reduktion der Materialkosten, wurden erreicht. Die Produktion von Hydrocarbon-Membranen und PFSA-Blendmembranen, sowie PFSA-Ionomer für die Elektrode wurde auf nahezu produktionstechnischen Maßstab gebracht. Darüber hinaus wurden Ionomere für die Elektrodenherstellung entwickelt. Die FuMA-Tech GmbH beteiligte sich ebenfalls an der Evaluierung der MEAs in DDMFC-Tests. DDMFC-Messungen unter befeuchteter Kathode ergaben sehr gute Leistungsdaten mit der fumapem® F-14100 und mit Hydrocarbon-Membranen, wie fumapem® ST-1030, unter voll passiven Messbedingungen konnte jedoch keine stabile Leistung erbracht werden.

Als technisch erfolgreichste Punkte im Projekt sind zu nennen:

- Reduktion der Methanolquellung
- Reduktion des Methanol-Crossovers
- Reduktion der Materialstärke (Membrandicke)
- Gleichbleibender Widerstand
- Reduktion der Kosten
- Herstellung auf produktionstechnischen Maßstab
- Hohe Leistung unter befeuchtetem Betrieb

Jedoch konnte eine erfolgreiche Implementierung der Membranentwicklungen in das DDMFC-Gesamtsystem innerhalb des Projektzeitraumes nicht erreicht werden. Als problematisch erwies sich die unzureichende Versorgung der Anode mit Wasser, was in der ursprünglichen Projektplanung nicht in dem Maße berücksichtigt wurde. Die Versorgung der Anode kann nur über einen Wassertransport durch die Membran erreicht werden. Dies sollte bei einer weiteren Entwicklung in Betracht gezogen werden.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit

Die umfassende Markteinführung von PEM-Brennstoffzellensystemen ist eng gekoppelt mit der Performance und Stabilität der Membran und den Membran-Elektroden-Einheiten als wichtige Kernkomponenten. Durch spezielle Applikationen wie im Falle der DDMFC verschärft sich der Anspruch an das Membranmaterial bezüglich mechanischer und chemischer Stabilität bei gleichzeitig hoher Protonenleitfähigkeit und möglichst geringem Methanol-Durchbruch noch weitergehend. Um diesen hohen Ansprüchen gerecht zu werden, war und ist weiterhin entsprechende Grundlagenforschung und Produktoptimierung in Bezug auf die Polymer- und Membranherstellung notwendig. Die Fumatech GmbH tut dies sehr effektiv unter dem Aspekt eines Industrieunternehmens in möglichst kurzer Zeit zu leistungsfähigen Produkten zu gelangen.

4. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Verwertbarkeit und Nutzen der Ergebnisse im Rahmen des Verbundprojekts sind im Abschlussbericht des Gesamtprojekts beschrieben. Ergebnisse der Polymer- und Membranentwicklung zur Verbesserung der Eigenschaften, wie der Reduktion der Methanolquellung und des Methanol-Crossovers, sind von signifikanter Bedeutung für die DMFC-Anwendung mit flüssiger Methanolversorgung und lassen sich auch innerhalb der nächsten Jahre wirtschaftlich verwerten. Bezogen auf die DDMFC, d.h. eine DMFC mit gasförmiger Methanolversorgung ohne zusätzliche Wasserversorgung auf der Anode, konnte ein grundlegendes Verständnis über die Anforderungen einer Membran geschaffen werden. Dies kann in zukünftige Entwicklungen einfließen.

5. Fortschritte bei anderen Stellen

Da nach dem 2. Projektjahr keine FuMA-Tech-Membran die geforderte Leistung unter voll passiven Bedingungen zeigte, wurde innerhalb des DDMFC-Projekts eine PFSA-Membran von SolviCore eingesetzt. Auch mit dieser Membran konnte letztendlich die gewünschte Leistung nicht erbracht werden.

6. Veröffentlichungen

Die FuMA-Tech GmbH hat keine eigenen Veröffentlichungen während des DDMFC-Projekts erstellt. Veröffentlichungen im Rahmen des Verbundprojekts sind im Abschlussbericht von FWB und ISE enthalten.

III. Erfolgskontrollbericht

1. Beitrag zu förderpolitischen Zielen

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden Membranen für den Einsatz unter Bedingungen eines DDMFC-Systems entwickelt. Nach wie vor sind Brennstoffzellen, welche mit alternativen Brennstoffen betrieben werden können, marktwirtschaftlich von hohem Interesse und werden deshalb von der Bundesregierung in entsprechendem Maße gefördert. Zentrales Ziel der Fördervorhaben z.B. durch BMBF und BMWi ist es, den Industriestandort Deutschland durch innovative Technologien zu stärken. Die Fumatech GmbH als hochinnovativer Membranhersteller bewegt sich genau in diesem wichtigen technologischen Marktsegment und ist bestrebt neue Membranen für zukunftssträchtige Applikationen zu entwickeln und zu kommerzialisieren. Da eine umfassende Markteinführung von PEM- und DMFC Brennstoffzellensystemen immer noch eng verbunden ist mit der Bereitstellung stabiler und hochleistungsfähiger Grundkomponenten wie der Membran und den daraus hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten, hat das vorliegende Projekt einen wesentlichen Beitrag geleistet, die Produktentwicklung- und Optimierung voranzutreiben. Die innerhalb des Projektes gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse werden durch die Fumatech GmbH unmittelbar genutzt um eine Produktoptimierung im Hinblick auf den anspruchsvollen Applikationsbereich durchzuführen und zukünftig geeignete Membranen für DDMFC-Systeme kommerziell anbieten zu können.

2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Basierend auf dem breiten Polymer- und Membranportfolio der Fumatech GmbH wurden potentiell geeignete Membrantypen identifiziert und bezüglich der Einsatzparameter in einer DDMFC weiterentwickelt und verbessert. Intern bei der Fumatech GmbH evaluierte Membranmaterialien mit aussichtsreichen Ergebnissen wurden auf der Produktionslinie gefertigt und an die Projektpartner versendet. Ausgehend von den unabhängigen Messergebnissen der Partner wurde anschließend versucht die Membran-Performance zu optimieren. Hierbei wurden wichtige Erkenntnisse zur Herstellung und Weiterverarbeitung der Grundpolymere sowie der Membranherstellung gewonnen. Nach weiterer Produktoptimierung werden zukünftig geeignete Materialien in Bezug auf eine Maschinenfertigung in größerem Maßstab untersucht.

3. Fortschreibung des Verwertungsplans

Für die Fumatech GmbH ergibt sich ein unmittelbarer Nutzen aus den Projektergebnissen durch die gewonnenen Erkenntnisse zur Verbesserung der Membraneigenschaften. Der Nutzungsschwerpunkt wird sich dabei auf die Auswahl der richtigen Grundpolymere und auf die Membranherstellung beziehen. Die neuen Herstellungsrouten werden berücksichtigen, dass neben einem möglichst niedrigen Methanol-Crossover eine ausreichende Rückbefeuchtung der Anodenseite gewährleistet werden muss. Hier liegen bereits aussichtsreiche Ideen und Konzepte vor, welche bei der zukünftigen Produktoptimierung direkt einfließen werden.

4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Die zunächst in das Projekt eingeführten Membrantypen wurden insbesondere unter dem Aspekt eines geringen Methanol-Durchbruches und einer möglichst hohen Protonenleitfähigkeit ausgewählt. Im Verlaufe der von den Projektpartnern durchgeführten Messreihen zeigte sich aber, dass neben diesen wichtigen Grundparametern auch eine ausreichende Rückdiffusion zur Anodenseite gegeben sein muss. Auf diese Ergebnisse konnte aber innerhalb des Projektes nicht mehr zeitnah reagiert werden, weshalb die Membranen zwar zum Teil sehr gute Ergebnisse unter Standard-DMFC-Bedingungen zeigten, im Falle der Messungen unter passiven DDMFC-Bedingungen aber eine zu geringe Performance zeigten. Zukünftige Produktverbesserungen werden diesen Aspekt allerdings berücksichtigen.

5. Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung

Für die Ausgaben und Zeitplanung gab es im Wesentlichen keine Abweichungen. Insgesamt konnte ein guter Projektfortgang verzeichnet werden. Nicht alle im Verlaufe des Projektes gewonnenen Ergebnisse konnten aber innerhalb des Projektverlaufs direkt in eine Membranoptimierung einbezogen werden, da die zum Teil aufwendigen Messroutinen Zeit in Anspruch nahmen und eingehend bewertet werden mussten um mögliche Kausalitäten zur Membran- und MEA-Performance abzuleiten.