# NEUE ENERGIEN 2020

# Publizierbarer Endbericht – INDEX

# Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

# Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

# GreenCell (825464)

# Neue Materialien für die alkalische Hochleistungs-Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle

1.	Einleit	tung	2
1.1.	Auf	gabenstellung	2
1.2.	Sch	werpunkte des Projektes	3
1.3.	Eind	ordnung in das Programm	3
1.4.	Verv	wendete Methoden	3
1.	4.1.	Katalysatorherstellung:	3
1.	4.2.	Katalysator-Charakterisierung:	4
1.	4.3.	Elektrodenherstellungsverfahren	4
1.	4.4.	Optimierung der Elektrodenparameter	4
1.	4.5.	Membran-Herstellung	4
1.	4.6.	Membran-Charakterisierung	5
1.	4.7.	Herstellung der Hardwarekomponenten	6
1.	4.8.	Optimierung der MEE-Fertigung	6
1.	4.9.	In-situ Charakterisierung	6
1.	4.10.	Zellcharakterisierung und Langzeitstabilität	6
1.5.	Aufl	bau der Arbeit	6
1.	5.1.	Projektkoordination	6
1.	5.2.	Katalysatorentwicklung	6
1.	5.3.	Elektrodenherstellung	7
1.5.4.		Entwicklung alkalischer Polymere	7
1.5.5.		Zellkonstruktion	7
1.	5.6.	Zellcharakterisierung und Untersuchung der Langzeitstabilität	8
2.	Inhalt	liche Darstellung	8
3.	Ergeb	nisse und Schlussfolgerungen	9
3.1.	Erge	ebnisse der Katalysatorherstellung	9
3.2.	Erge	ebnisse der Elektrodenherstellung 1	0
3.3.	Erge	ebnisse der Entwicklung alkalischer Polymere 1	2
3.4.	Erge	ebnisse der Zellkonstruktion 1	3
3.5.	Erge	ebnisse der Zellcharakterisierung und Untersuchung der Langzeitstabilität 1	5
4.	Ausbli	ick und Empfehlungen	7
5.	Anhar	ng1	8
5.1.	Abb	ildungsverzeichnis	8

#### Einleitung

Aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenes Ethanol wird bereits heute im großen Maßstab als Kraftstoff eingesetzt. In diesem Projekt wurde die direkte Verstromung von Ethanol in einer Brennstoffzelle mit neuartigen Katalysatoren und alkalischen Elektrolyten für portable und stationäre Anwendungen untersucht und optimiert. Im niedrigen Leistungsbereich bis ca. 2 kW bietet sich Ethanol als alternativer Brennstoff zur Stromgewinnung an, da es sich im Vergleich zu Akkumulatoren durch die hohe Energiedichte und im Vergleich zu Wasserstoff durch die einfache Gewinnung, Verteilung und Speicherung auszeichnet.

In der Brennstoffzellentechnologie werden nach Jahrzehnten der Forschung und Entwicklung und dem Einsatz von Systemen in wenigen Nischenmärkten, mittlerweile kommerzielle Produkte für den breiten Markt der stationären, mobilen und portablen Anwendungen angeboten. Aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit werden dabei oft Wasserstoff-Brennstoffzellen eingesetzt. Die Voraussetzung für deren breiten Einsatz sind jedoch eine vorhandene Wasserstoffinfrastruktur und eine effiziente Speicherung des Wasserstoffs.

Die untersuchte alkalische Ethanolzelle ermöglicht im Vergleich zu sauren Zellen eine signifikant bessere Kraftstoffausnutzung, die Verwendung von platinfreien Katalysatoren und den Einsatz von kostengünstigen Werkstoffen für den Zellaufbau. Die basischen Anionen-Austauschmembranen wurden durch organische Synthesen, basierend auf unterschiedlichen Polymermatrizen mit funktionellen Gruppen, hergestellt. Als Katalysatoren wurden Nicht-Platingruppenmetalle eingesetzt, was zu einer erheblichen Kostenersparnis im Vergleich zu sauren Festpolymeren führt. Die Lebensdauer der Zelle wurde mit Langzeitstabilitätsuntersuchungen erfasst und dabei der Einfluss der Betriebsbedingungen berücksichtigt. Mit diesen Ergebnissen konnten Bedingungen gewählt werden, die im Betrieb der Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (DEFC) eine lange Lebensdauer mit minimaler Schädigung des Ionomers und den Aktivschichten der Elektroden gewährleisten.

#### 1.1. Aufgabenstellung

In diesem Projekt wurde für die Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle eine Hydroxidionen-leitfähige Polymermembran, ein auf Nicht-Platingruppenmetallen basierender Katalysator und eine Einzelzelle, welche eine optimierte Elektrodenzusammensetzung für flüssige Energieträger aufweist entwickelt. Ziel war es, den Einfluss dieser Komponenten auf die Lebensdauer, die Brennstoffausnutzung und die Leistung von alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen zu bestimmen und die DEFC durch ihre Anpassung an das System zu verbessern. Die Aufgaben umfassten:

- Die Auswahl von geeigneten, platingruppenmetallfreien Katalysatoren für die Ethanoloxidation und deren Abscheidung in der Aktivschicht der Elektrode in optimaler Größe und Verteilung.
- Die Entwicklung der Gasdiffusionselektroden für die Sauerstoffreduktion und für die Ethanoloxidation unter der Berücksichtigung der Eigenschaften des Ionomers und des ausgewählten Katalysators.
- Die Synthese des unter Brennstoffzellenbedingungen stabilen, Hydroxidionen-leitfähigen lonomers.
- Die Konstruktion einer DEFC. Dies beinhaltet die Herstellung einer stabilen Membran-Elektroden-Einheit (MEE) Konstruktion Zelle und die der mit der Gasund Brennstoffzuführung unter der kostengünstigen, Verwendung von korrosionsstabilen Komponenten.

• Die ausführliche Charakterisierung der Zelle und der Reaktionsprodukte und die Optimierung der Lebensdauer durch die Untersuchung des Einflusses der Betriebsweise auf die Degradation.

#### 1.2. Schwerpunkte des Projektes

Im Zuge des Projekts wurden alle Komponenten der DEFC charakterisiert, weiterentwickelt und ein Teststand für den Betrieb der alkalischen DEFC aufgebaut. Die Elektrokatalyse der Ethanoloxidation ohne den Einsatz von Platingruppenmetallen ist sehr komplex. Gold und Nickel zeigen beide eine gute Aktivität in der Elektrokatalyse der Ethanol-Oxidations-Reaktion (EOR). Durch die Kombination der beiden Metalle und durch die Optimierung der Abscheidungsmethode und des Trägermaterials wurden hohe Stromdichten bei niedrigem Startpotential und bei ausreichender Stabilität demonstriert. Die Elektrodenschichtdicke, die Herstellungsmethode und die Zusammensetzung wurden an das alkalische Milieu und den flüssigen Energieträger angepasst. Die Anionen-Austauscher-Membran (engl.: Anion-Exchange-Membrane, AEM) befindet sich noch im Entwicklungsstadium. Materialproben von Membranherstellern zeigten sich für den Einsatz in der DEFC nur als bedingt geeignet, da sie in Ethanol stark degradierten. Durch die Bestimmung des Einflusses der Zusammensetzung der Membran auf den Wassergehalt, die ionische Austauschkapazität und die Leitfähigkeit können die Eigenschaften einer funktionalisierten Polysulfon-Membran (PSU-Membran) in Folge besser angepasst werden.

Die Strömungsfeldplatten, deren Auslegung die Massentransporteigenschaften in der Zelle wesentlich mitbestimmen wurden ebenfalls an die Anforderungen der DEFC angepasst. Neben konventionellen Testzellen mit in Graphitplatten gefrästen Strömungsfeldern, wurde eine passive DEFC entwickelt, die keine Versorgung von Pumpen oder Ventilatoren benötigt. Im Einzelzellenbetrieb wurden in Folge die optimalen Betriebsbedingungen in Hinblick auf Temperatur, die Zugabe von Additiven, die Betriebsweise (aktiv, semi-passiv oder passiv) und die Reaktandenströme bestimmt.

# 1.3. Einordnung in das Programm

Die Ethanol-Brennstoffzelle eröffnet die Möglichkeit, aus dem einfach speicherbaren und ungiftigen Brennstoff Ethanol, direkt elektrische Energie für portable und stationäre Anwendungen zu gewinnen. Im Vergleich dazu sind Erdölfraktionen und Methanol bereits durch Hautkontakt oder die Aufnahme über die Lunge toxisch. Methanol und vor allem Wasserstoff verlangen deutlich Im alkalischen Milieu der Zelle kann auf teure aufwändigere Speichersysteme. und hochkorrosionsbeständige Materialien, wie zum Beispiel der Verwendung von Platingruppenmetallen im Katalysatorsystem, weitgehend verzichtet werden. Die Speicherung und die Verteilungsinfrastruktur von Ethanol sind durch die Mitnutzung des bereits vorhandenen Tankstellennetzes für Erdölfraktionen einfach realisierbar. Dieser Ansatz fügt sich in das Konzept ein, erneuerbare Energiequellen möglichst effizient, nachhaltig und ethisch vertretbar einzusetzen.

# 1.4. Verwendete Methoden

# 1.4.1. Katalysatorherstellung:

Kohlenstoff wurde thermisch und oxidativ vorbehandelt. Die Metallsalze in wässriger Lösung wurden mit Kohlenstoffträgermaterial, welches im Ultraschallbad dispergiert wurde, vermengt. Die Metallkonzentration zielte auf eine nominelle Metallbeladung von 30% ab. Die Metallsalze wurden mit NaBH<sub>4</sub> reduziert. Für die zweistufige Synthesemethode wurden zwei Mikroemulsionen

hergestellt. In eine der Mikroemulsionen wurde das Metallsalz zugegeben. In der zweiten Mikroemulsion wurde NaBH<sub>4</sub> als Reduktionsmittel zugegeben. Beide Mikroemulsionen wurden unter Zusatz des Trägermaterials vermengt.

Drei verschiedene Methoden wurden angewandt, um bimetallische Katalysatoren herzustellen: simultane Abscheidung (co), aufeinanderfolgende Abscheidung (on) und eine galvanische Austauschreaktion (gal). Diese Abscheidungen wurden sowohl als einstufige Synthese als auch mit der Wasser-in-Öl-Methode durchgeführt.

# 1.4.2. Katalysator-Charakterisierung:

Die elektrochemischen Messungen (Zyklische Voltammetrie (CV) und Chronoamperometrische Methoden (CA)) wurden in einer Glaszelle mit einem Pt-Draht als Gegenelektrode und einer reversiblen Wasserstoffelektrode durchgeführt. Proben aus den CA-Experimenten wurden mit einem Gaschromatographen qualitativ analysiert.

Die Katalysator-Proben wurden mittels Mikrowellenaufschluss in Königswasser aufgeschlossen. Die Menge von Gold und Nickel wurde danach mit induktiv gekoppelter Plasma-optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) bestimmt. Die Elementzusammensetzung auf der Oberfläche wurde mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) gemessen. Ein AsB-Detektor wurde für weitere Informationen und die Zusammensetzung der Oberfläche eingesetzt, ein In-Lens-Detektor für die Hochkontrast-Informationen der Oberfläche.

#### 1.4.3. Elektrodenherstellungsverfahren

Die Gasdiffusionsschicht (GDL) und die Katalysatorschicht (CL) wurden im Sprühverfahren mittels Sprühpistole auf das Kohlenstoffpapier oder den Metallschaum als Trägerschicht aufgebracht. In der Sprühpistole wird die Suspension durch einen Druckluftstrahl zu kleinen Tropfen zerstäubt. Der so entstandene Sprühnebel setzt sich infolge auf dem Trägermaterial ab. GDL- und CL-Schichten werden in mehreren Lagen aufgebracht und die Elektroden werden danach im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für das Sedimentationsverfahren wurde das Trägermaterial auf einer Filterplatte fixiert und mit der dickflüssigen Suspension in Schichten bedeckt. Das Lösungsmittel wurde mittels Vakuumpumpe durch die Filterplatte entfernt oder verdunstet.

# 1.4.4. Optimierung der Elektrodenparameter

Die Kathoden wurden mit Kohlenstoffpapier als Trägerschicht hergestellt; für die Anoden wurde in einzelnen Versuchen alternativ auch Nickelschaum eingesetzt. Den Gasdiffusionsschichten der Anoden wurde 10wt% Ionomer zugesetzt; den Gasdiffusionsschichten der Kathoden wurde 40% PTFE zugegeben. Die GDLs wurde mittels Sprühverfahren auf die Trägerschicht aufgebracht. Die Katalysatorschicht wurde, wie auch die Gasdiffusionsschicht, mittels Sprühverfahren auf das bereits mit der mikroporösen Schicht vorbehandelte Kohlenstoffpapier aufgebracht. Einzelne Anoden wurden mit der Sedimentationsmethode hergestellt.

#### 1.4.5. Membran-Herstellung

# Alkali-doped PVA-Membran

Polyvinyl Acetat (PVA, 99% hydrolysiert) wurde in  $H_2O_{deion}$  gelöst und für 24 h auf 90°C erhitzt. Im Anschluss wurde die Lösung in auf eine 50°C warme Glasplatte gegossen. Nach dem Verdampfen des gesamten Lösungsmittels wurde die Membran für 48 h in 5 M KOH immersiert.

# o Quervernetztes QA-PVA

Um das Polymer mit quaternären Ammoniumgruppen (QA) zu funktionalisieren wurde PVA gelöst, KOH und Glycidyltriammoniumchlorid (GTAC) zugegeben, gerührt und bei Raumtemperatur in Ethanol ausgefällt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol gereinigt und im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag (QA-PVA) wurde in H<sub>2</sub>O<sub>deion</sub> gelöst und in der Lösung wurde der pH-Wert von 5 eingestellt. In weiterer Folge wurden 10wt% Glutaraldehyd unter Rühren zugegeben. Diese Lösung wurde für 20 min. im Ultraschallbad entlüftet und anschließend in Petrischalen gegossen und getrocknet. Anschließend wurden sie für 3 h auf 80°C und für 2 h auf 130°C erhitzt.

# • N-(2-Hydroxy-3-trimethylammoniumpropyl)chitosanchlorid (HTCC)

Deacetyliertes Chitosan wurde bei 85 °C in H2Odeion dispergiert. Anschließend wurde GTMAC in drei Portionen in 2 h-Intervallen zugegeben. Nach 12 h Reaktionszeit wurde die gelbliche Lösung in kaltes Aceton getropft und für 18 h im Kühlschrank aufbewahrt. Danach wurde das Aceton dekantiert und das übrige Gel-ähnliche Produkt in Methanol gelöst. Anschließend wurde das Produkt in einer 4:1 Aceton-Ethanol Lösung ausgefällt, abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

# o QA-PSU

Die Herstellung lässt sich in drei Schritte gliedern:

1. Chlormethylierung, 2. Aminierung, 3. Alkalisierung

Nach Auflösung von PSU-Pellets in Dichlorethan wurde durch Zugabe eines Katalysators (ZnCl<sub>2</sub>) und Chlormethylmethylether (CMME) die Benzolgruppe von Polysulfon chloromethyliert. Nach Lösung in Dimethylacetamid (DMAc) wurde eine definierte Menge an Trimethylamin oder N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zugegeben. Die homogene Polymerlösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und die Membran in unterschiedlichen Dicken hergestellt. Nach Verdampfung des Lösungsmittels wurden die Membranen für 24 h in einer 1 M KOH gelagert. Das Verhältnis von PSU zu CMME und das Verhältnis CMME zu TMEDA wurden hinsichtlich der Eigenschaften der Membran optimiert.

# 1.4.6. Membran-Charakterisierung

Zur Bestimmung der Ionenaustauschkapazität (IEC) wurde die Änderung des pH-Werts durch Titration bestimmt und auf die Anzahl der positiven Gruppen in der Membran rückgerechnet.

Die OH<sup>-</sup>-Ionenleitfähigkeiten und die Membranwiderstände wurden mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) unter Verwendung einer Leitfähigkeitsklammer bestimmt.

Die Wasser- und Ethanolaufnahmeeigenschaften wurden bestimmt, indem die Membranen für 48 h in Ethanol bzw. in destilliertem Wasser gelagert wurden. Danach wurden oberflächliche Tropfen entfernt und die Membranen im feuchten Zustand gewogen. In weiterer Folge wurden die Membranen bei einer Temperatur von 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ebenfalls gewogen und die Ethanol- bzw. Wasseraufnahme aus der Massendifferenz berechnet.

Zur Bestimmung des Schwellungsgrades wurden die Membranen für 48 h in destilliertem Wasser gelagert. Nach der Lagerung wurde die Dicke der Membranen im feuchten Zustand mittels Mikrometerschraube gemessen. Anschließend wurden die Membranen bei einer Temperatur von 100°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die Dicke im trockenen Zustand gemessen und der Schwellungsgrad berechnet.

Die chemische Beständigkeit der Membranen wurde in deionisiertem Wasser, Ethanol und 1 M KOH bestimmt. Dafür wurde ein abgewogenes Stück Membran für 100 Tage in der entsprechenden Flüssigkeit gelagert und wöchentlich die Massendifferenz bestimmt.

Die thermische Beständigkeit wurde mit einer thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Die Polymere wurden in trockener und feuchter Stickstoffatmosphäre bis auf 650°C erhitzt und die Massenverluste in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet.

# 1.4.7. Herstellung der Hardwarekomponenten

Es wurden ein Gitterströmungsfeld (engl.: Grid Flow Field, GFF) und ein Einfach-Mäander-Strömungsfeld (engl.: Single Serpentine Flow Field, SSFF) für die Anode, sowie ein SSFF für die Kathode mit vergleichbaren aktiven Flächen aus Graphitplatten gefertigt.

Es wurde eine passive Zelle mit einer aktiven Fläche von 4 cm<sup>2</sup> mit einem Reservoir anstelle eines Strömungsfeldes gefertigt und charakterisiert.

#### 1.4.8. Optimierung der MEE-Fertigung

Die Membran-Elektrodeneinheiten (MEE) wurden je nach Polymerelektrolytmembran bei den entsprechenden Bedingungen heiß gepresst. Die Elektroden mit Nickelschaum konnten nicht gepresst werden, da dies zu massiven Verformungen geführt hätte. Deshalb wurden diese MEEs lose in die Zelle eingebaut und durch den Anpressdruck eine ausreichende Kontaktierung sichergestellt.

#### 1.4.9. In-situ Charakterisierung

Die Zellen wurden in regelmäßigen Abständen im Ablauf der Messreihen durch die Aufnahme von Strom-Spannung-Kennkurven charakterisiert. Bei den galvanostatischen Messungen wurde in einem ersten Schritt die Spannungsantwort bei vorgegebenen konstantem Stromfluss aufgezeichnet, während im darauf folgenden zweiten Schritt die Wiederherstellung der offenen Klemmspannung (OCV) charakterisiert wurde. Analog wurden auch potentiostatische Messungen durchgeführt, wobei die Spannung konstant gehalten und die Änderung des Stromflusses aufgezeichnet wurde. Die chronopotentiometrische Messungen wurden zu vorab definiert Zeitpunkten während der Messreihen durchgeführt.

#### 1.4.10. Zellcharakterisierung und Langzeitstabilität

Zur Bestimmung der Langzeitstabilität der MEEs wurden chronopotentiometrisch Messungen durchgeführt. Die zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Produktwasserproben wurden mit einem Gaschromatographen bezüglich der Produktzusammensetzung untersucht.

#### 1.5. Aufbau der Arbeit

#### 1.5.1. Projektkoordination

Dieses Arbeitspaket beinhaltete die Koordination der Arbeitspakete sowie die Erstellung von Zwischenberichten und Endbericht.

#### 1.5.2. Katalysatorentwicklung

*Katalysatormetall:* Zu Projektbeginn wurde nach vorangegangener Literaturstudie ein Katalysatorscreening durchgeführt. Hierbei wurde die elektrokatalytische Aktivität vieler Nebenmetalle mit Ausnahme der Platinmetalle (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru und Os) mit Kohlenstoff als Trägermaterial bestimmt. Nickel und Gold zeigten dabei die größten Aktivitäten.

*Trägermaterialien:* Nickel wurde auf verschiedenen Trägermaterialien abgeschieden: Vulcan Carbon XC72, Kohlenstoffnanofasern (CNFs), Wolframcarbid (WC) und Perowskit (LaNiO<sub>2</sub>). Carbon Black und die Kohlenstoffnanofasern wurden thermisch und oxidativ vorbehandelt und die Auswirkungen auf die Aktivität und die Metallabscheidung bestimmt.

*Herstellungsmethoden:* Zur Metallabscheidung am Trägermaterial wurden verschiedene Methoden und Reduktionsmittel durchgeführt und eingesetzt und anschließend für die Anwendung von Gold und Nickel auf thermisch vorbehandeltem Kohlenstoff optimiert. Als Standard-Methode wurde die chemische Reduktion mit Natriumborhydrid in einer mit Zitrat stabilisierten Suspension angewandt. Eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche konnte durch die Anpassung einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsionsmethode erreicht werden. Für die Synthese von bimetallischen Katalysatoren wurden folgende Methoden angewandt: Simultane Abscheidung der Metalle, Abscheidung der Metalle nacheinander, Abscheidung des edleren Metalls mittels einer galvanischen Austauschreaktion.

# 1.5.3. Elektrodenherstellung

Die Elektroden für die DEFC bestehen grundsätzlich aus einer Trägerschicht, einer mikroporösen Schicht (Gasdiffusionsschicht, GDL) und einer Aktivschicht (Katalysatorschicht, CL). Bei der Fertigung der Elektroden wurden sowohl Materialien als auch Verfahren auf die Betriebsweise mit flüssigem Brennstoff optimiert. Es wurden Elektroden mit unterschiedlichen Methoden hergestellt, der Fokus wurde dabei auf das Sprühverfahren und das Sedimentationsverfahren gesetzt. Als Trägerschicht wurden verschieden dicke Kohlenstoffpapiere mit unterschiedlichem PTFE-Gehalt oder Nickelschaum eingesetzt. Der PTFE- und Ionomergehalt sowie die Kohlenstoffbeladung in der Schicht wurden variiert und in der Aktivschicht wurden verschiedene mikroporösen Katalysatormaterialien (Ni, Pt/Ru und Pd), Metallbeladungen und Ionomergehalte verarbeitet. Um den Einfluss der Aktivität des Katalysatorsystems festzustellen, wurde bei der Optimierung des Verfahrens auf ein kommerzielles Katalysatorsystem (PtRu/C 40w%) zurückgegriffen. Die gefertigten Elektroden wurden zu Membran-Elektroden-Einheiten weiterverarbeitet und in den DEFC-Testzellen vermessen.

# 1.5.4. Entwicklung alkalischer Polymere

Die quaternäre Ammoniumgruppe wurde als die geeignetste funktionelle Gruppe für Anionen-Austauscher-Membranen ermittelt, da sie die höchste chemische und thermische Stabilität besitzt. QA ist permanent geladen und besitzt eine hohe Hydrophilie. Als Polymer Grundgerüst wurden Polyvinylakohol, Chitosan und Polysulfonsäure verwendet und das Aminierungsmittel, die Quervernetzung und die Synthesemethode variiert. Neben den KOH- bzw. NaOH-freien Membranen wurden auch extrinsische AEMs hergestellt. Diese Membranen werden durch die ionische Anlagerung von geladenen Teilchen des flüssigen Elektrolyten Hydroxidionen-leitend. Die höchste Stabilität und Ionenleitfähigkeit wurde mit QA-PSU-Membranen erzielt. Die Syntheseprozedur wurde bezüglich der Anzahl und Art der funktionellen Gruppen optimiert. Eine hohe Anzahl an geladen Gruppen ist notwendig um den Ionentransport zu gewährleisten, verleiht der Membran jedoch Salzcharakter was zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt. Durch Verwendung eines Diamins wird zusätzlich zur Einbringung von Hydroxidionen-leitenden Gruppen eine Quervernetzung erreicht, die sowohl die mechanische Stabilität erhöht als auch die Ethanolaufnahme verringert.

# 1.5.5. Zellkonstruktion

Die Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle stellt spezielle Anforderungen an Materialien und Zellauslegung. Die Diffusion von Ethanol geht wesentlich langsamer von statten als beispielsweise jene von 3. AS NE 2020 Endbericht GreenCell 825464 Seite 7 von 18 Wasserstoff. Geht man daher von der herkömmlichen Anodenauslegung aus, so müssen die Strömungsfeldkanäle in der Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle verbreitert werden, um eine größere Austauschfläche zwischen Katalysator und Brennstoff zu gewährleisten. So kann die Ausnutzung der Katalysatoroberfläche gesteigert werden. Neben der Austauschfläche spielt auch die Auslegung der Strömungsfeldplatten an sich eine wesentliche Rolle für die homogene Verteilung des Reaktanden über die Elektroden. Zwei unterschiedliche Arten Anodenströmungsfeldplatten wurden für den Einsatz in einem Prototyp gefertigt. Beide wiesen eine sehr ähnliche offene Fläche auf; unterschieden sich in ihren Strömungseigenschaften aber wesentlich. Weiters wurde auch ein Zellprototyp gebaut, der vollständig passiv oder semi-passiv betrieben werden kann. Bei dieser Zelle steht das Kathodenträgermaterial in direktem Kontakt mit der Umgebungsluft. Es findet keine zusätzliche Luftzufuhr statt.

Es wurden verschiedene Membran-Elektroden-Einheiten hergestellt und in Einzelzellen analysiert. Die unterschiedlichen verwendeten Polymerelektrolyten erfordern verschiedene Anpressdrücke, temperaturen und –zeiten. Die Herstellung der MEEs wurde daher auf die jeweiligen speziellen Anforderungen abgestimmt. Es wurden verschiedene Kombinationen an Katalysatoren, Trägermaterialien und Strömungsfeldplatten beziehungsweise Betriebsweisen charakterisiert und verglichen.

# 1.5.6. Zellcharakterisierung und Untersuchung der Langzeitstabilität

Die Zellen wurden regelmäßig mittels chronopotentiometrischer Methoden charakterisiert. Von allen Versuchen wurden Produktwasserproben genommen und mittels Gaschromatographie analysiert.

# 2. Inhaltliche Darstellung

Die größte Herausforderung hinsichtlich der Markteinführung der DEFC ist die derzeit zu geringe Leistungsdichte der verfügbaren sauren Systeme. Der Hauptgrund dafür ist die Spaltung der C-C-Bindung für die vollständige Oxidation von Ethanol zu Kohlendioxid. Die partielle Oxidation zu Acetaldehyd oder Essigsäure, die durch die hohe Aktivierungsüberspannung der Ethanoloxidation bei niedrigen Temperaturen im sauren Medium verursacht wird, vermindert die Leistungsdichte dieser Brennstoffzellen wesentlich.

Die unerwünschte Diffusion von Ethanol durch die saure Membran senkt zusätzlich die Leistungsfähigkeit der Zelle, da einerseits Ethanol auf der Anode verloren geht und andererseits an der Kathode eine spannungsmindernde Konkurrenzreaktion zur Sauerstoffreduktion stattfindet. Die Aktivitäten der Katalysatorsysteme in sauren Systemen zur Ethanoloxidations-Reaktion sind gegenwärtig generell als zu gering zu bewerten.

Die bekannten Herausforderungen der DEFC können durch die Verlegung der Reaktion ins alkalische Milieu gelöst werden. Zusätzlich ermöglicht das alkalische Brennstoffzellensystem den Einsatz von Katalysatorsystemen, welche nicht der Platin-Gruppe angehören.

Zur Minimierung der kinetischen Reaktionshemmung und zur Verhinderung der Diffusion des Brennstoffs an die Gegenelektrode wird in diesem Projekt eine alkalische Membran entwickelt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, Nicht-Platingruppenmetalle als Elektrokatalysatoren zu verwenden, da im alkalischen Medium unedle Metalle und ihre Oxide, Nitride oder Carbide stabil sind und die katalytische Aktivität deutlich höher ist. Geeignete Katalysatoren sowohl für die Ethanoloxidation als auch für die Sauerstoffreduktion wurden in diesem Projekt evaluiert und optimiert.

# 3. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

# 3.1. Ergebnisse der Katalysatorherstellung

Die Oberfläche des Katalysators wird sehr stark durch das Trägermaterial sowie die Abscheidungsmethode beeinflusst. Die Vorbehandlung des Kohlenstoffs bewirkt eine deutliche Verringerung der Partikelgröße des abgeschiedenen Metalls, was wiederum eine größere Oberfläche und somit eine größere Anzahl an aktiven Zentren am Katalysator und somit deutlich höhere Spitzenströme im CV bewirkt. Das thermisch vorbehandelte Trägermaterial bewirkte eine deutliche Verringerung des Onset-Potentials und wurde daher für die weitere Optimierung des Katalysators verwendet (siehe Abbildung 1).



Abbildung 1: REM-Aufnahmen von Gold auf verschiedenen Trägermaterialien a) Au/C b) Au/Ctherm c) Au/Cox. Die Aufnahmen links wurden mit einem InLens-Detektor aufgenommen um die Feinstruktur der Probe abzubilden, die linke Aufnahme zeigt den identen Ausschnitt detektiert mit AsB.

Die Anwendung einer zweiphasigen Synthesemethode (Wasser-in-Öl-Methode) brachte eine weitere deutliche Vergrößerung der aktiven Katalysatoroberfläche.

Drei verschiedene Methoden wurden angewandt, um bimetallische Katalysatoren herzustellen: 3. AS NE 2020 Endbericht GreenCell 825464 Seite

- die simultane Abscheidung (co),
- die aufeinanderfolgende Abscheidung (on) und
- die galvanische Austauschreaktion (gal).

Die Herstellungsmethode hat sowohl die Metallbeladung als auch das Verhältnis der abzuscheidenden Metalle (siehe Abbildung 2) zueinander beeinflusst.



# Abbildung 2: Metallbeladungen von Gold und Nickel auf thermisch vorbehandeltem Kohlenstoff simultan abgeschieden (co), aufeinanderfolgend abgeschieden (on) und galvanisch abgeschiedenes Gold auf Ni/C.

Die höchste Goldbeladung mit den höchsten Stromdichten wurde mit Katalysatoren, hergestellt durch die galvanische Austauschreaktion, erreicht.

# 3.2. Ergebnisse der Elektrodenherstellung

Während sich auf Platin basierende Aktivschichten für Anode und Kathode besonders gut mittels Sprühmethode auf die Trägermaterialien aufbringen lassen, eignet sich für das Auftragen von Nickelbasierten Katalysatorschichten die Sedimentationsmethode besser. Der Katalysatorverbrauch bei gleicher Beladung wird durch die Verwendung dieser alternativen Herstellungsmethode signifikant reduziert. Wurde die Gasdiffusionsschicht ebenfalls mittels Sedimentationsmethode aufgebracht, konnte die Leistung beim Einsatz in der Zelle weiter verbessert werden.



Abbildung 3: Auswirkung der Elektrodenherstellungsmethode mit einem Nickel-basierten Katalysator auf das Leistungsmaximum der DEFC.

Es wurden verschiedene Membran-Elektroden-Einheiten hergestellt und in Einzelzellen analysiert (siehe Abbildung 3). Die unterschiedlichen verwendeten Polymerelektrolyten erfordern verschiedene Anpressdrücke, -temperaturen und –zeiten. Die unterschiedlichen Elektrodenherstellungsmethoden zeigten einen Einfluss auf die Weiterverarbeitbarkeit der Elektroden.

Der Gehalt von PTFE in der Gasdiffusionsschicht hat je nach Elektrode unterschiedliche Auswirkungen. In der alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle entsteht aufgrund der vorliegenden Reaktionsmechanismen das Produktwasser zwar auf der Anodenseite, dennoch kann es durch die Gasbefeuchtung und die Diffusion von Wasser durch die Membran auch in diesem Zelltypen zum Auskondensieren von Wasser auf der Kathodenseite kommen. Wie auch in sauren Zelltypen blockieren Wassertropfen die Gaskanäle und es kommt zu einer reversiblen Reduktion der aktiven Katalysatorfläche bis hin zu irreversiblen Schädigungen. Um dies zu vermeiden wird der Gasdiffusionsschicht der Kathode auch in alkalischen Zellen PTFE zugesetzt. Auf der Anode wird eine wässrige Ethanollösung eingesetzt. Um eine ausreichende Versorgung der Katalysatorfläche mit Brennstoff zu gewährleisten ist es essentiell, die Ethanoldiffusion nicht zu behindern. Der Aktivschicht wird in beiden Elektroden 10% Ionomer zugesetzt.

Neben dem herkömmlichen Kohlenstoffpapier als Trägermaterial wurden auch Versuche mit Nickelschaum als Anodenträgermaterial durchgeführt.



Abbildung 4: UI und Leistungskurve mit Elektroden mit Kohlenstoffpapier (rosa Linie) und Nickelschaum als Trägermaterial (schwarze Linie).

Nickelschaum zeigt gegenüber dem Kohlenstoff eine signifikante Verbesserung der Leistungsfähigkeit (siehe Abbildung 4) und trägt durch seine katalytische Aktivität ebenfalls zur Ethanoloxidation bei. Die Verwendung neuer Trägermaterialien an der Anode verbesserte die Leistungsfähigkeit der alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle deutlich.

#### 3.3. Ergebnisse der Entwicklung alkalischer Polymere

Nach der Ausarbeitung der geeigneten Syntheseprozeduren für verschiedene alkalische Polymere wurden diese charakterisiert und das optimale Verhältnis der funktionellen Gruppen zum Molekül bestimmt. Die thermische Stabilität bei auf PSU basierenden AEMs ist stark vom Chloromethylierungsgrad des Polymers abhängig (siehe Abbildung 5). Mit steigendem Molverhältnis von Polysulfon zur Chloromethylgruppe (bei Verhältnissen von 1:7 bis 1:29) steigt der Massenverlust bei erhöhten Temperaturen.



# Abbildung 5: Thermogravmetrische Vermessung von funktionalisierten PSU-Polymeren bis 650 °C in Stickstoff-Atmosphäre.

Das Mol-Verhältnis von PSU zu CMME und CMME zu TMEDA führt zu starken Wechselwirkungen und beeinflusst alle gemessenen Parameter der Membran. Eine erhöhte Konzentration des Aminierungsmittels TMEDA führt zu einer leichten Verbesserung der Leitfähigkeit, jedoch gleichzeitig auch zu einer Erhöhung der Wasseraufnahme, was in der DEFC zu erhöhtem Ethanolübertritt führt. Mehr Chloromethylgruppen pro PSU-Kette bewirken eine höhere Ionenaustauschkapazität und eine höhere Leitfähigkeit, wirkt sich jedoch auch negativ auf den Schwellungswert der Membran aus. Alle auf PSU basierenden Membranen erwiesen sich in verschieden Medien als stabil (siehe Abbildung 6).



Abbildung 6: Chemische Beständigkeit der Membran PSU 22/4 in deionisertem Wasser, 0,1 M KOH und Ethanol.

Der Massenanstieg in deionisiertem Wasser und in KOH-Lösung ist durch die oberflächliche Karbonatbildung mit Luft-CO<sub>2</sub> zu erklären.

#### 3.4. Ergebnisse der Zellkonstruktion

Zwei unterschiedliche Arten von Anodenströmungsfeldplatten wurden für den Einsatz in einem Prototyp gefertigt. Beide wiesen eine sehr ähnliche offene Fläche auf; unterschieden sich in ihren Strömungseigenschaften aber wesentlich. Ausgewählt wurden ein Gitter- und ein Einfach-Mäander-Strömungsfeld (siehe Abbildung 7).



Abbildung 7: Graphit-Kompositplatten mit a) Gitterströmungsfeld, b) Einfach-Mäander-Strömungsfeld für die Anode, C) Einfach-Mäander-Strömungsfeld für die Kathode. Bei der Gitter-Auslegung kommt es zu einer sehr homogenen Reaktandenverteilung über die Fläche. Durch die leicht erhöhten Temperaturen und die Bildung leicht flüchtiger Produkte wie beispielsweise Acetaldehyd kann es im Betrieb zur Formierung von Gasblasen kommen, die die aktive Fläche stellenweise blockieren können. In Strömungsfeldern wie dem Gitter-Typen, in denen sich kaum Druck aufbauen kann, ist ein Abtransport von Blasen nur schwer möglich. Im Einfach-Mäander-Strömungsfeld baut sich anders als im Gitter-Strömungsfeld bereits bei einer geringfügigen Verlegung der Kanäle durch Gasblasen Druck auf. Blasen werden bei diesem Strömungsfeldtypen effizient abtransportiert. Die Verteilung des Reaktanden ist durch den einzelnen langen Kanal inhomogen. Es kommt zu einem Konzentrationsabfall zum Auslass hin. Dennoch überwiegen in der Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle die Vorteile des Einfach-Mäander-Strömungsfeldes gegenüber den Nachteilen. Das Einfach-Mäander-Strömungsfeld erwies sich für den Einsatz in der DEFC besser geeignet als das Gitter-Strömungsfeld.



Abbildung 8: Passive Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle mit MEA, Seitenansicht: 1) Ethanol-Auslass, 2) Ethanol-Einlass, 3)Stromabnehmer, 4) Kathodenseite, 5) eingespannte MEA und PTFE-Papier als Dichtung, 6) Ethanol-Reservoir an der Anode.

Neben dem aktiven Prototypen, bei dem Anode und Kathode aktiv mit Reaktanden versorgt werden, wurde auch ein Zellprototyp gebaut, der vollständig passiv oder semi-passiv betrieben werden kann. Bei dieser Zelle (siehe Abbildung 8) steht das Kathodenträgermaterial in direktem Kontakt mit der Umgebungsluft. zusätzliche Luftzufuhr statt. Auf Seiten der Anode befindet sich anstelle der Strömungsfeldplatte ein Reservoir, durch das die Ethanollösung für die semi-passive Betriebsweise aktiv gepumpt wird. Alternativ kann der Prototyp auch vollständig passiv betrieben werden. In diesem Fall wird das Reservoir vor der Messung mit Ethanol geflutet und verschlossen. Der Austausch mit der aktiven Schicht findet allein durch Diffusion statt. Beide Prototypen wurden in den Experimenten erfolgreich betrieben. Die vollständig aktive Zelle zeigte die höchsten Leistungsdichten pro Quadratzentimeter, gefolgt von der semi-passiven und der passiven (siehe Abbildung 9).



Abbildung 9: Auswirkung der Betriebsweise der DEFC auf die UI-Kennlinie und Leistungskurve.

Es wurden verschiedene Kombinationen an Katalysator, Trägermaterial und Strömungsfeldplatten beziehungsweise Betriebsweise charakterisiert und verglichen. Eine signifikante Verbesserung der Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle im Vergleich zu den anfänglichen Versuchen konnte erreicht werden.

# 3.5. Ergebnisse der Zellcharakterisierung und Untersuchung der Langzeitstabilität

In den Langzeittests wurde entweder die Spannung konstant gehalten und die Stromantwort über der Zeit dokumentiert, oder es wurde ein Strom vorgegeben und die Spannungsantwort wurde aufgezeichnet. Im Anschluss an beide Varianten wurde das Wiedereinstellen der offenen Klemmspannung dokumentiert. Das Ziel war es, einen Vergleich von Langzeitstabilität und Lebensdauer unterschiedlicher Systeme zu ermöglichen. In den Versuchen, in denen Nickel als Anodenkatalysator eingesetzt wurde zeigte sich, dass bei diesem System die Spannung konstant abfällt, während sich in Zellen mit einem Platin-Anodenkatalysator rasch ein stabiles Niveau einstellt. Auch im Hinblick auf das Wiedererreichen der offenen Klemmspannung weisen die Nickel-Katalysatorsysteme (siehe Abbildung 10) eine langsame Reaktion auf die geänderten Bedingungen auf, während das Platin-System rasch reagiert (siehe Abbildung 11).



Abbildung 10: Polarisationsmessungen mit anschließender Wiedereinstellung der offenen Zellspannung unterschiedlicher Zellsysteme.

Im Hinblick auf die Langzeitstabilität zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Einzelzellen mit Gitter- und Einfach-Mäander-Strömungsfeld. Die alkalische Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle zeigte sich im Vergleich mit der sauren Zelle kaum stabiler, wies jedoch eine wesentlich höhere Leistungsdichte auf (siehe Abbildung 11).



Abbildung 11: Langzeitstabilitätsmessungen einer alkalischen und einer sauren Zelle: a) Spannungsverlauf und b) Stromdichtenverlauf über die Zeit.

Auch wenn die vollständig passive Zelle eine geringere offene Klemmspannung aufweist, besitzt sie doch eine ähnliche Langzeitstabilität wie die semi-passive Zelle. Das bedeutet, dass die Zelle im angewandten Bereich nicht durch die Ethanoldiffusion limitiert ist (siehe Abbildung 12).

3. AS NE 2020 Endbericht GreenCell 825464



#### Abbildung 12: Langzeitstabilitätsmessungen einer passiven und einer semi-passiven Zelle: a) Stromdichtenverlauf und b) Spannungsverlauf über die Zeit.

Von allen Versuchen wurden Produktwasserproben genommen und mittels Gaschromatographie qualitativ analysiert. Bei der Oxidation des Ethanols wurden primär Essigsäure und Acetaldehyd gebildet:

 $CH_{3}CH_{2}OH + 5 OH^{-} \rightarrow CH_{3}COO^{-} + 4 H_{2}O + 4 e^{-}$ 

Ein klarer Einfluss von Betriebsbedingungen wie Temperatur und Ethanolkonzentration konnte nicht festgestellt werden. Der exakte Reaktionsmechanismus der elektrokatalytischen EOR wird maßgeblich vom gewählten Katalysatorsystem bestimmt.

# 4. Ausblick und Empfehlungen

Die DEFC hat das Potential einen Energieträger, der in Österreich bereits aus erneuerbaren Ressourcen hergestellt wird effizient und schadstoffarm in elektrische Energie umzuwandeln. Das Projekt GreenCell ermöglichte, die wahrscheinlich einzige DEFC in Österreich in Betrieb zu nehmen und weiter zu entwickeln. Alle Komponenten dafür wurden im Brennstoffzellenlabor der TU Graz gefertigt und verbessert. Das Projekt zeigte jedoch auch, dass in diesem eingeschränkten Rahmen einige grundlegende Probleme nicht gelöst werden konnten.

Deshalb wird im nächsten Schritt der Forschungsbereich enger gesetzt und der Fokus auf die Elektrokatalyse der EOR im alkalischen Medium konzentriert. Im Zuge des Projekts konnte großes Know-how im Bereich der Katalysatorherstellung sowie der ex-situ Charakterisierung gewonnen werden. Die dafür in diesem Projekt aufgebaut Infrastruktur, vor allem die RDE-Elektrode mit dem Potentiostaten/Galvanostaten steht für weitere Projekte zur Verfügung.

Die Ergebnisse des Arbeitspakets "Entwicklung alkalischer Polymere" zeigten, dass Biopolymere eine interessante Polymergruppe für das Grundgerüst der AEM sind. Im Nachfolgeprojekt wird daher mit der Unterstützung der Joanneum Research Forschungsgesellschaft mbH speziell auf Polysaccharid-Membranen geforscht werden.

# 5. Anhang

5.1. Abbildungsverzeichnis

<ul> <li>Abbildung 1: REM-Aufnahmen von Gold auf verschiedenen Trägermaterialien a) Au/C b) Au/Ctherm</li> <li>c) Au/Cox. Die Aufnahmen links wurden mit einem InLens-Detektor aufgenommen um die</li> <li>Feinstruktur der Probe abzubilden, die linke Aufnahme zeigt den identen Ausschnitt detektiert mit</li> <li>AsB.</li> </ul>
Abbildung 2: Metallbeladungen von Gold und Nickel auf thermisch vorbehandeltem Kohlenstoff simultan abgeschieden (co), aufeinanderfolgend abgeschieden (on) und galvanisch abgeschiedenes Gold auf Ni/C
Abbildung 3: Auswirkung der Elektrodenherstellungsmethode mit einem Nickel-basierten Katalysator auf das Leistungsmaximum der DEFC
Abbildung 4: UI und Leistungskurve mit Elektroden mit Kohlenstoffpapier (rosa Linie) und Nickelschaum als Trägermaterial (schwarze Linie)
Abbildung 5: Thermogravmetrische Vermessung von funktionalisierten PSU-Polymeren bis 650 °C in Stickstoff-Atmosphäre
Abbildung 6: Chemische Beständigkeit der Membran PSU 22/4 in deionisertem Wasser, 0,1 M KOH und Ethanol
Abbildung 7: Graphit-Kompositplatten mit a) Gitterströmungsfeld, b) Einfach-Mäander- Strömungsfeld für die Anode, C) Einfach-Mäander-Strömungsfeld für die Kathode
<ul> <li>Abbildung 8: Passive Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle mit MEA, Seitenansicht: 1) Ethanol-Auslass, 2)</li> <li>Ethanol-Einlass, 3)Stromabnehmer, 4) Kathodenseite, 5) eingespannte MEA und PTFE-Papier als</li> <li>Dichtung, 6) Ethanol-Reservoir an der Anode</li></ul>
Abbildung 9: Auswirkung der Betriebsweise der DEFC auf die UI-Kennlinie und Leistungskurve 15
Abbildung 10: Polarisationsmessungen mit anschließender Wiedereinstellung der offenen Zellspannung unterschiedlicher Zellsysteme
Abbildung 11: Langzeitstabilitätsmessungen einer alkalischen und einer sauren Zelle: a) Spannungsverlauf und b) Stromdichtenverlauf über die Zeit
Abbildung 12: Langzeitstabilitätsmessungen einer passiven und einer semi-passiven Zelle: a) Stromdichtenverlauf und b) Spannungsverlauf über die Zeit