



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2018

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 18471 N

Entwicklung eines kompakten μ DMFC-Moduls mit integrierter Stofftrennung

Laufzeit:

01.01.2015 – 31.03.2018

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

Karlsruher Institut für Technologie (KIT),
Institut für Mikroverfahrenstechnik

Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.,
Hannover

iuta.de

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18471N

Thema

Entwicklung eines kompakten μ DMFC-Moduls mit integrierter Stofftrennung

Berichtszeitraum

01.01.2015 - 31.03.2018

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)

Forschungseinrichtung(en)

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT), Carl-Benz-Str. 201, 47057 Duisburg

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT),
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggemstein-LeopoldshafenKIT, Karlsruhe

Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK), Eupener Str. 33, 30519 Hannover

Duisburg, den 15.06.2018

Verena Lukassek Verena Lukassek (ZBT)

Karlsruhe, den 15.06.2018

Dr. Katja Haas-Santo (IMVT)

Hannover, den 15.06.2018

Prof. Dr. Ulrich Giese (DIK)

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:

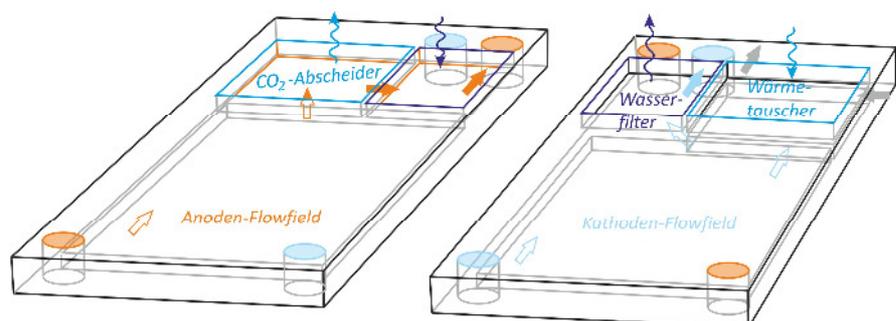
Inhalt

1.	Zusammenfassung	2
2.	Wissenschaftlich-technische Aufgabenstellung	4
2.1.	Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele	4
2.2.	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstellen	5
2.2.1.	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse des ZBT	5
2.2.2.	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse des KIT	27
2.2.3.	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse des DIK	65
3.	Verwendung der Zuwendung	96
4.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	97
5.	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens	97
6.	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	98
7.	Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts	101
8.	Förderungshinweis	102
9.	Literaturverzeichnis	102
10.	Abbildungsverzeichnis	103
11.	Tabellenverzeichnis	107

1. Zusammenfassung

Portable Energiesysteme liefern elektrische Energie für portable, elektrisch betriebene Geräte. Der Leistungsbereich liegt im Allgemeinen unterhalb von 100W. Typische Anwendungen sind nicht nur im Freizeit und Geschäftsbereich zu finden (Multimedia, Konsumerelektronik), sondern ebenso im industriellen Bereich (autarke, wartungsfreie oder portable Mess- und Regelungstechnik). Vielfalt, Anzahl und Aufgabenspektrum der portablen, elektrisch betriebenen Geräte wachsen stetig. Damit einher geht ein erhöhter Bedarf nach längerer Betriebsdauer und höherer Leistungsfähigkeit. Die bisher verwendeten elektrochemischen Energiespeicher (Batterien oder Akkumulatoren) sind jedoch nur bedingt für netzferne Anwendungen mit höherer Laufzeit oder höherem Energiebedarf geeignet, da die momentan erreichbare Energiedichte bei etwa 300 mWh/cm³ liegt. Mit einer Brennstoffzelle auf Methanolbasis kann die Betriebszeit z.B. von oben genannten Geräten signifikant verlängert werden, ohne das Gewicht und/oder das Volumen unverhältnismäßig zu erhöhen. Methanol lässt sich sehr effizient herstellen, leicht lagern, unkompliziert transportieren und einfach handhaben. Methanol hat mit 6030 mWh/g eine sehr hohe Energiedichte. Durch den Einsatz von Tanks oder Kartuschen zur Speicherung von flüssigem Methanol in einem Brennstoffzellensystem kann eine sehr hohe volumetrische Leistungsdichte des Gesamtsystems erreicht werden, die derjenigen eines konventionellen batterie- oder akkubasierten Systems überlegen ist, selbst wenn ein Wirkungsgrad der Zelle von nur 30% angenommen wird. Methanol wird an der Anode einer DMFC unter Verbrauch von Wasser zu Kohlendioxid oxidiert. Dabei muss ein Mindestverhältnis vom Methanol zu Wasser 1:1 eingehalten werden. Infolge des elektroosmotischen Wassertransports durch die Membran auf die Kathodenseite wird auch Methanol mitgeführt; um dies zu reduzieren wird auf der Anodenseite eine Wasser-Methanalmischung mit maximal 5 Mol Methanol genutzt. Damit kein großvolumiger Tank, der hauptsächlich Wasser enthält, mitgeführt werden muss, empfiehlt sich ein geschlossener Anodenkreislauf mit Methanol-Zudosierung. Dazu soll auf der Anode (CO₂ in Wasser-Methanol) und der Kathode (Wasser in Luft) eine Stofftrennung erfolgen, um eine Wasserrückführung zu ermöglichen. Die sekundären Phasen CO₂ und Wasser können sich leistungsmindernd auf die Zelle bzw. den Zellstapel auswirken und einen instabilen Betrieb verursachen. Um eine unkontrollierte Strömungsverteilung im Zellstapel zu vermeiden, sollte eine Stofftrennung bereits innerhalb des Stapels erfolgen.

Abbildung 1: Skizze für einen möglichen Aufbau eines μ DMFC-Systems in Lab-On-A-Chip-Design; Anodenplatte links, Kathodenplatte rechts



Daher war das Ziel dieses Projekts die Entwicklung eines μ DMFC-Moduls aus metallischen Bipolarplatten (BPP) mit integrierter Stofftrennung auf Anode und Kathode mit dem Zweck einer Medienrückführung (Abbildung 1). In der Art eines Lab-On-A-Chip-Designs soll so ein flaches System entwickelt werden, welches die Funktionen μ DMFC, CO₂-Abscheidung und Feuchterückgewinnung vereint. Ein elementarer Teil für den Aufbau eines solchen Systems sind entsprechende Dichtungsmaterialien und -konzepte. Die geometrische Gestaltung der strö-

mungsführenden Strukturen der Platten sollte so ausgeführt werden, dass sie sich für eine Massenfertigung über einen Prägeprozess eignen.

Mit diesem Projekt konnte die Grundlage für die Herstellung eines kompakten portablen DMFC-Systems geschaffen werden.

Es wurden folgende Themen bearbeitet:

- Erstellung von Strömungskarten für Anode und Kathode in Abhängigkeit der Kanalgeometrie
- Festlegung eines Bipolarplattenwerkstoff und –designs basierend auf Kontaktwiderstand- und Korrosionsuntersuchungen
- Entwicklung eines Designs für metallische BPP, das sich auch für den Prägeprozess eignet. Außerdem wurde eine Dichtnut vorgesehen, die sich für das Auftragen einer Dichtung mit dem Dispenser eignet
- Entwicklung eines Dichtwerkstoffs, der mit dem Dispenser aufgetragen werden kann und unter den Bedingungen der DMFC beständig ist
- Entwicklung eines CO₂-Abscheiders sowie einer Feuchterückgewinnung
- Zusammenführung der Komponenten in einem Shortstack

Im Laufe des Projektes haben sich Änderungen ergeben auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

2. Wissenschaftlich-technische Aufgabenstellung

2.1. Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele

Das Ziel des Projekts auf der Seite der **Forschungsstelle 1** ist die Verwendung metallischer Bipolarplatten, deren Design sich auch für die Herstellung im Prägeprozess eignet. Zu diesem Zweck wurde mit der Firma Giggel, die Mitglied im PA ist, ein Plattendesign entwickelt. Dieses Konzept kann in ein Design, das sich für den Prägeprozess eignet übertragen werden. Dazu musste jedoch der Beschichtungsprozess der Firma PT&B, die auch Mitglied im PA sind, angepasst werden. In diesem Zuge wurde auch die Beschichtungszusammensetzung optimiert, um die Ziele, die das Department of Energy (DOE)¹ bezüglich Korrosionsbeständigkeit und Leitfähigkeit vorgibt, angepasst (siehe AP1). Außerdem erforderte die Erstellung der Strömungskarten einen hohen Messaufwand. Dies führte dazu, dass das Arbeitspaket 7 nicht mehr in der Projektlaufzeit bearbeitet werden konnte. Das Arbeitspaket 6 wurde nicht bearbeitet, da dieses AP nach der Bearbeitung der AP 1-3 nicht zielführend gewesen wäre. Die Vermessung der Zellen in AP 3 zeigt eine deutliche Abhängigkeit der sich einstellenden Strömungsform von der Zeit. Bis sich eine Strömungsform einstellt, entstehen in den Kanälen der Anode zunächst Blasen, die sich im Laufe des Betriebs vereinen und je nach Betriebspunkt eine Schwallströmung bilden. Dieses Phänomen tritt je nach Betriebszustand zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf. Die Nachbildung dieser zeitlichen Abhängigkeit kann in einem ex-situ Versuch nicht nachgestellt werden.

Eine Integration des Mikroapparats zur Wasserrückgewinnung in die metallische Grundplatte wurde bisher nur konstruktiv gelöst, ist jedoch generell problemlos möglich. Wichtig für die Integration ist die endgültige Positionierung und Verschaltung im Gesamtaufbau. Um Flüssigkeitsverluste durch Verdampfen, Diffusion und Gasauflösung zu minimieren, wird empfohlen den Mikroapparat für die Wasserrückgewinnung nach der Kondensationsstufe (Mikrowärmeübertrager) zu integrieren. Eine thermische Entkopplung von der μ DMFC ist für die Integration des Mikroapparats für die Wasserrückgewinnung und der Kondensationsstufe zu prüfen. Hierfür sind die genauen Kenntnisse über die Temperatur- und Druckverhältnisse im Gesamtsystem zwingend erforderlich.

Die Entwicklung eines Mikroapparates zur Wasserrückgewinnung aus der Kathodenströmung, die Ziel der **Forschungsstelle 2** war, konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Jedoch führten untererwartete Dichtungsproblematiken im abschließenden Aufbau des μ DMFC-Modul zu weiteren Verzögerungen, die im Rahmen der kostenneutralen Projektverlängerung bedingt durch Fertigungsengpässe am ZBT und am KIT nicht mehr kompensiert werden konnten. Durch weitere Anpassungen des μ DMFC-Moduls sollen die Dichtungsproblematiken beseitigt werden. Nach Erreichen einer Lösung sollen die experimentellen Daten erhoben werden, die im Anschluss eine detailliertere Auslegung des CO₂-Abscheiders und der Wasserrückgewinnung ermöglichen. Des Weiteren sind das KIT und ZBT bestrebt die experimentellen Ergebnisse im Rahmen einer gemeinsamen Veröffentlichung einem internationalen Publikum zu präsentieren.

¹ *United States Department of Energy* (DOE) ist ein Ministerium innerhalb der Bundesregierung der Vereinigten Staaten verantwortlich für Energie und Nuklearsicherheit.

Zur Optimierung des Moduls wurde im Laufe des Projekts die Entwicklung eines Dichtungssystems angestrebt, das mit dem Dispenserverfahren aufgetragen werden kann. Der Vorteil dieses Konzepts im Vergleich zu den im Projekt geplanten Flachdichtungen, die von der **Forschungsstelle 3** entwickelt werden sollten, ist, dass im Dispenserverfahren eine definierte Dichtraupe mit beliebigem Konturverlauf hergestellt werden kann. Es entsteht ein formstabiles, geometrisch gleichmäßiges Dichtelement. Um diese Vorteile nutzen zu können und die Montage der Zellen, gerade in Hinblick auf eine Massenfertigung, zu erleichtern und Fehler beim Zusammenfügen zu verhindern, wurde eine Anpassung der Arbeitsete vorgenommen.

2.2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstellen

2.2.1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse des ZBT

Ziel des ZBT in diesem Projekt ist u.a. die Erstellung von Strömungskarten, um die Auswirkung von Werkstoff, Oberflächeneigenschaften, Kanalgeometrie und Betriebsbedingungen auf die Strömung auf Anode und Kathode zu untersuchen. Die Strömungskarten dienen der gezielten Manipulation der Zweiphasenströmung (ZPS) zur schnellen Ableitung der Produkte auf Anode und Kathode bzw. zur Einstellung der gewünschten Strömungsform, die für die nachgeschalteten Komponenten, CO₂-Abscheider und Kondensator, von Vorteil sind. Eine Blockade der Kanalstruktur durch z.B. flooding soll so vermieden werden. In Abhängigkeit der ermittelten Leistungsfähigkeit der untersuchten Zellen und der ermittelten Zusammenhänge zwischen Morphologie der ZPS sollte eine Auswahl der Materialien und eine Aussage zur Geometrie der Kanäle für die DMFC getroffen werden.

In den folgenden Arbeitspaketen (AP1-AP5) werden Maßnahmen untersucht, um Wassertropfen bzw. CO₂-Blasen gezielt aus der Zelle zu entfernen. In der Literatur sind verschiedene Ansätze genannt und untersucht worden. Es wird zwischen zwei Methoden unterschieden, der aktiven Methode, bei der durch eine Variation der Kanalgeometrie oder der Betriebsweise die Tropfen bzw. Blasen aus der Zelle entfernt werden und der passiven Methode bei der durch eine Variation der Kontaktwinkel von GDL und Kanälen eine Haftung von Blasen bzw. Tropfen verhindert wird.

Als passive Methode wird die Ausnutzung der hydrophoben bzw. hydrophilen Eigenschaften bestimmter Materialien, d.h. eine gezielte „Einstellung“ des Kontaktwinkels eingesetzt.

AP 1: Vermessung der Kontaktwinkel von Wasser in Luft sowie Wasser-Methanol in CO₂-Atmosphäre für verschiedene metallische BPP-Materialien und Beschichtungen

In diesem Arbeitspaket wurde neben der Vermessung der Kontaktwinkel auch eine Werkstoffuntersuchung durchgeführt. Eine reine Festlegung des Bipolarplattenmaterials aufgrund des Kontaktwinkels reicht hier nicht aus. Wichtig für den Einsatz eines Werkstoffs als Bipolarplatte sind ihre Korrosionsstabilität sowie ihre Leitfähigkeit aber auch die Kosten sowie die Bearbeitbarkeit des Materials. Daher waren neben der Vermessung des Kontaktwinkels auch die Untersuchung der Korrosionsstabilität und des Kontaktwiderstands ein Teil dieses Arbeitspakets und ausschlaggebend für die Auswahl geeigneter Materialien. Untersucht werden sollten laut Beschreibung des Arbeitspakets Titan, Edelstahl, Kupfer sowie Aluminium.

Titan ist ein sehr korrosionsbeständiger Werkstoff, der aber für die Anwendung in einem portablen Gerät, aufgrund seines zu hohen Preises nicht in Frage kommt. Dasselbe gilt für Kupfer. Kontaktwinkel zu diesen Materialien wurden jedoch im Rahmen dieses Arbeitspakets gemessen.

sen, um diese Werte für eine Datenbank nutzen zu können (siehe Anhang). Bei der weiteren Bearbeitung des Projekts sind diese Werkstoffe jedoch nicht weiter berücksichtigt worden. Erste Versuche zur Korrosionsstabilität sowie zum Kontaktwiderstand wurden mit folgenden Materialien durchgeführt (Tabelle 1).

Edelstahl	1.4404
	1.4571
	1.4301
Aluminium	EN AW 5754
	EN AW 1050 A

Tabelle 1: untersuchte Edelstahl- und Aluminiumwerkstoffe

Diese Auswahl beinhaltet Werkstoffe, die kostengünstig durch Prägen bzw. Ätzen bearbeitet werden können. Für das Ätzen eignen sich die oben aufgelisteten Stähle. Aluminium ist nur bedingt für dieses Verfahren geeignet, da die erforderlichen Fertigungstoleranzen nicht eingehalten werden können. Für Aluminium eignet sich das Prägeverfahren. Aufgrund des niedrigen Preises, des geringen Gewichts und der guten Umformbarkeit durch den Prägeprozess wurde zum Aufbau des Moduls Aluminium angestrebt. Parallel dazu wurde weiterhin Edelstahl untersucht. Aufgrund der geringen Korrosionsstabilität des Aluminiums unter den korrosiven Bedingungen der DMFC bzw. der hohen Kontaktwiderstände von Edelstählen benötigen beide Werkstoffe eine Beschichtung. Zusammen mit dem Unternehmen PT&B, das Mitglied des Projektbegleitenden Ausschusses ist, wurden verschiedene Beschichtungen sowohl auf Aluminium und auch auf Edelstählen aufgebracht und getestet. Ein Teil der Untersuchungen zu den ausgewählten Aluminiumlegierungen und Edelstählen ist Teil eines ZIM-Projektes (16KN045239), in dem eine korrosionsstabile, hoch leitfähige Beschichtung zusammen mit PT&B entwickelt wird. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde auch in diesem Projekt eine angepasste Beschichtung entwickelt.

Das Department of Energy hat zur Beurteilung von Bipolarplattenmaterialien das Ziel einen Kontaktwiderstand von $<20 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ bei einem Anpressdruck von 10 bar zu erreichen festgelegt. Zunächst wurden die ausgewählten Edelstähle und Aluminiumwerkstoffe im Rohzustand vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen.

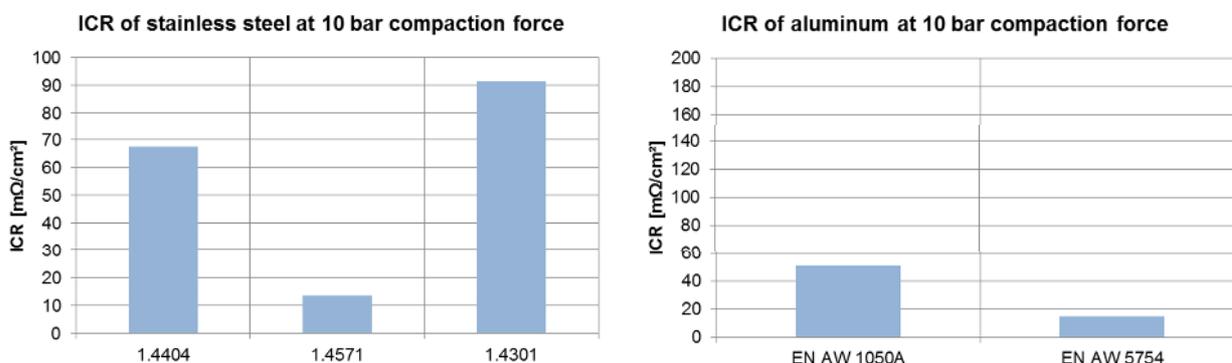


Tabelle 2: Kontaktwiderstand von ausgewählten Edelstahl- und Aluminiumwerkstoffen im Rohzustand

Der Werkstoff 1.4301 wurde aufgrund seines hohen Kontaktwiderstands nicht weiter verfolgt. Die Werkstoffe 1.4571 und 1.4404 sind gut erhältlich und besitzen gute Korrosionseigenschaften.

ten. Die beiden Aluminiumlegierungen wurden aufgrund ihrer guten Eignung für das Prägeverfahren nach Absprache mit der Firma Giggel ausgewählt.

Die folgende Tabelle zeigt die Substrat-Beschichtungskombinationen, die in diesem Projekt untersucht wurden (Tabelle 3).

Substrat	Beschichtung
<i>Aluminium</i>	
EN AW 5754	BL-CrN/aC
EN AW 1050A	
<i>Stahl</i>	
1.4404	BL-CrN/aC
1.4571	

BL=basic layer

Tabelle 3: Substrat-Beschichtungskombinationen

Bei der Beschichtung BL-CrN/aC handelt es sich um eine mehrlagige Beschichtung aus CrN und amorphem Kohlenstoff und einem Basislayer zur besseren Haftung am Substrat, die von PT&B entwickelt worden ist.

Mit den Proben aus Tabelle 3 wurden Korrosionsmessungen durchgeführt. Dabei wurde die Untersuchungsmethode Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) verwendet. Dabei wird die Probe einem korrosiven Angriff ausgesetzt, der den Angriff in der DMFC simulieren soll. Dabei wird der Aufbau verwendet, der in Abbildung 2 (links) zu sehen ist. Es handelt sich um ein Drei-Elektroden-System. Dabei wurden folgende Komponenten und Einstellungen verwendet:

Referenz-Elektrode	Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE)
Gegenelektrode	Platingitter
Elektrolyt	1,5 mM Schwefelsäure und 1,5 M Methanol
Temperatur	70 °C
Scanrate	1 mV/s

Tabelle 4: Einstellungen und Komponenten der Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV)

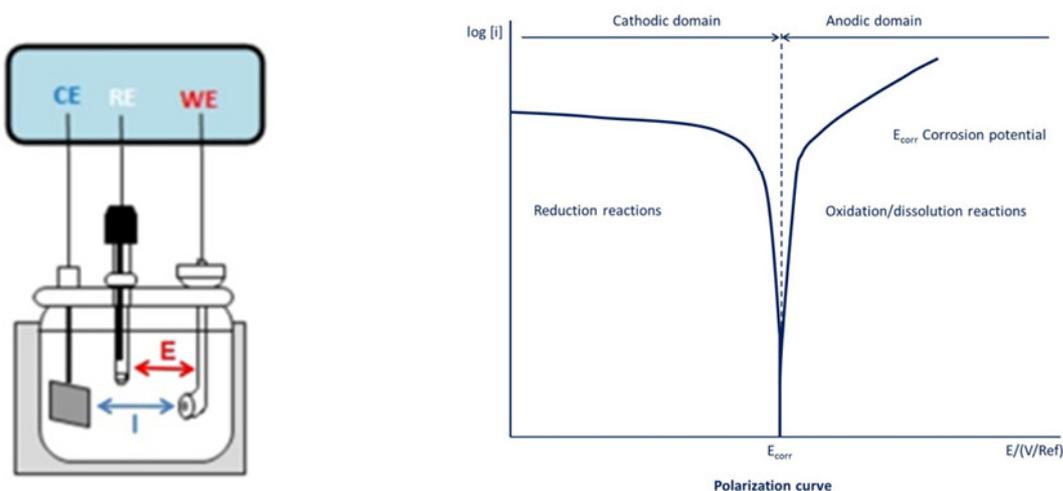


Abbildung 2: Aufbau der Messapparatur (links), typisches U/I-Diagramm der Linear-Sweep-Messung (rechts)

Bei der Linear-Sweep-Voltammetrie werden Strom-Spannungs-Messungen zur Beurteilung des Korrosionsverhaltens durchgeführt (Abbildung 2 rechts). Diese Methode ist gut geeignet, um Aussagen über das Korrosionsverhalten zu erlangen. Der Korrosionsstrom sowie das Korrosi-

onspontial werden gemessen, wodurch es möglich ist, Proben einfach miteinander vergleichen zu können. In Abbildung 3 sind die Kontaktwiderstände der Proben vor und nach der Korrosionsmessung zu sehen. Die Zielwerte des DOE konnten durch die Beschichtung für alle Substrate erreicht werden.

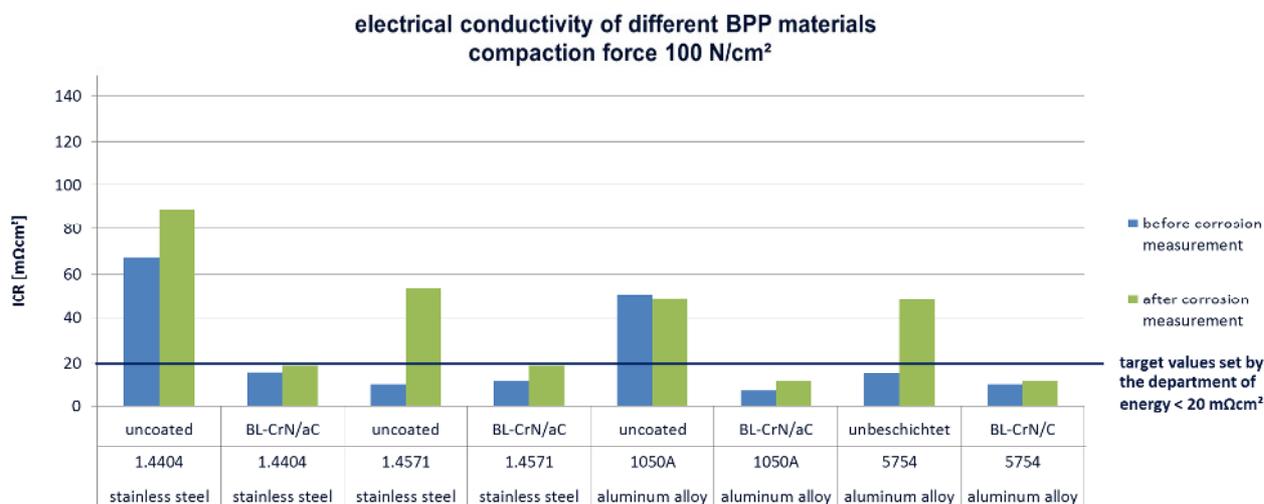


Abbildung 3: Kontaktwiderstände ausgewählter Proben

Im nächsten Schritt wurden die Kontaktwinkel verschiedener Substrate von Wasser- sowie Wasser-Methanol-Tropfen auf sowohl beschichteten als auch unbeschichtete Proben in Luft sowie CO₂-Atmosphäre gemessen. Untersucht wurde auch der Einfluss einer Oberflächenmodifikation durch Laserbearbeitung auf den Kontaktwinkel.

Substrat	Medium des Tropfens	Umgebungsmedium	Kontaktwinkel [°]	Standardabweichung	Oberflächeneigenschaft
Aluminium EN AW 1050A	Wasser	Luft	81,1	2,4	hydrophil
	Methanol [1M]	Luft	97,3	8,38	hydrophob
	Methanol [3M]	Luft	92,63	9,3	hydrophob
	Methanol [5M]	Luft	95,17	3,5	hydrophob
	Methanol [1M]	CO ₂	98,4	3,78	hydrophob
	Methanol [3M]	CO ₂	93,93	0,64	hydrophob
	Methanol [5M]	CO ₂	83,24	5,78	hydrophil
	Wasser	CO ₂	93,7	1,5	hydrophob
Edelstahl 1.4404	Wasser	Luft	80,04	5,1	hydrophil
	Methanol [1M]	Luft	100,06	8,2	hydrophob
	Methanol [3M]	Luft	102,25	7	hydrophob
	Methanol [5M]	Luft	102,56	4,3	hydrophob
	Methanol [1M]	CO ₂	101,22	1,6	hydrophob
	Methanol [3M]	CO ₂	99,35	2,8	hydrophob
Edelstahl 1.4571	Wasser	Luft	78,3	3,1	hydrophil
	Methanol [1M]	Luft	97,87	7,2	hydrophob
	Methanol [3M]	Luft	96,21	4,1	hydrophob
	Methanol [5M]	Luft	98,35	4,2	hydrophob
	Methanol [1M]	CO ₂	99,2	5,8	hydrophob
	Methanol [3M]	CO ₂	97,5	5,2	hydrophob

Tabelle 5: Vermessung des Kontaktwinkels verschiedener Materialien im Rohzustand

Bei der Vermessung der Kontaktwinkel der Materialien im Rohzustand (Tabelle 5) zeigt sich lediglich ein eindeutiger Unterschied zwischen der Verwendung von Wasser- bzw. Methanoltropfen. Der Kontaktwinkel der Wassertropfen ist bei allen Materialien geringer als bei den Messungen mit Methanoltropfen unter gleichen Bedingungen. Die Verwendung von CO₂ als Umgebungsmedium im Vergleich zu Luft zeigt keine eindeutige Tendenz. Auch die Erhöhung der Methanolkonzentration zeigte keinen eindeutigen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Die folgende Tabelle zeigt die Kontaktwinkel auf behandeltem Material. Hierzu gehören Beschichtungen sowie die Oberflächenmodifizierungen durch eine Laserbearbeitung.

Substrat	Beschichtung	Oberflächenbearbeitung	Medium des Tropfens	Umgebungsmedium	Kontaktwinkel [°]	Standardabweichung	Oberflächeneigenschaften
Aluminium EN AW 1050A	CrN	-	Wasser	Luft	79,6	1,9	hydrophil
	-	laserbearbeitet	Wasser	Luft	39,3	0,58	hydrophil
	CrN	laserbearbeitet	Wasser	Luft	56,7	2,1	hydrophil
	-	laserbearbeitet	Methanol [1M]	Luft	99,63	3,4	hydrophob
	-	laserbearbeitet	Methanol [3M]	Luft	95,43	7,9	hydrophob
	-	laserbearbeitet	Methanol [5M]	Luft	89,7	5,2	hydrophil
	-	laserbearbeitet	Wasser	CO2	81,97	1,8	hydrophil
Edelstahl 1.4404	CrN	-	Wasser	Luft	105,1	0,9	hydrophob
	CrN	-	Methanol [1M]	Luft	81,27	1,5	hydrophil
	CrN	-	Methanol [3M]	Luft	85,37	4,9	hydrophil
	CrN	-	Methanol [5M]	Luft	80,83	5	hydrophil
	CrN	-	Methanol [1M]	CO2	89,77	7,4	hydrophil
	CrN	-	Methanol [3M]	CO2	84,55	3,2	hydrophil
	-	laserbearbeitet	Wasser	Luft	50,73	2,3	hydrophil

Tabelle 6: Kontaktwinkel beschichteter und bearbeiteter Proben

Es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel durch eine Beschichtung nur gering verändert wird. Die Differenz ist jedoch klein und liegt im Bereich der Standardabweichung. Eine eindeutige Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Oberflächenrauheit ist jedoch zu erkennen. Hier führt eine Laserbearbeitung zu hydrophileren Oberflächen (Abbildung 4).

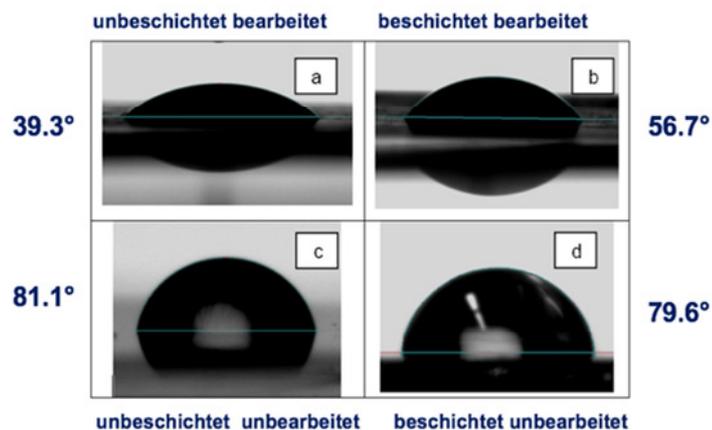


Abbildung 4: Kontaktwinkel von Proben des Substrats Al EN AW 1050 A
a) unbeschichtet bearbeitet, b) beschichtet bearbeitet,
c) unbeschichtet unbearbeitet, d) beschichtet unbearbeitet

AP 2: Konstruktion und Aufbau verschiedener „klassischer“ Einkanal-Direkt-Methanol-Zellen zur optischen Vermessung der Zweiphasenströmung auf Anode und Kathode

Zunächst wurde eine Literaturrecherche zu der optischen Vermessung der Zweiphasenströmung auf Anode und Kathode einer DMFC durchgeführt. Es kann festgestellt werden, dass es nur wenige Literaturstellen zu der Untersuchung der Strömungsformen bzw. optisch zugänglichen Zellen der DMFC gibt. Die meisten Literaturstellen beziehen sich auf Wasserstoffbrennstoffzellen. Für die Kathodenseite der DMFC konnte keine Strömungskarte in der Literatur gefunden werden. In der Literatur wurde nur eine Strömungskarte für die Anodenseite einer DMFC gefunden (Abbildung 5). Diese wurde erstellt von Calabriso et al. (2016) [1] in einem Artikel, der zum Ziel die Charakterisierung der CO₂-Entstehung und den Einfluss der CO₂-Blasen auf die Leistung in der DMFC hat. Hier treten vier Strömungsformen auf: Gasblasen, haftende Gasblasen, haftende slug-flow und reiner slug-flow. Es wird ein Serpentine-Flowfield untersucht, bei dem gerade in den Biegungen haftende Gasslugs sitzen. Es wurde beobachtet, dass größere Gasblasen zu einer geringeren Konzentration von Methanol an der GDL führen. Höhere Reynoldszahlen führen zu einer höheren Leistung aufgrund des schnelleren Ablösens der Blasen.

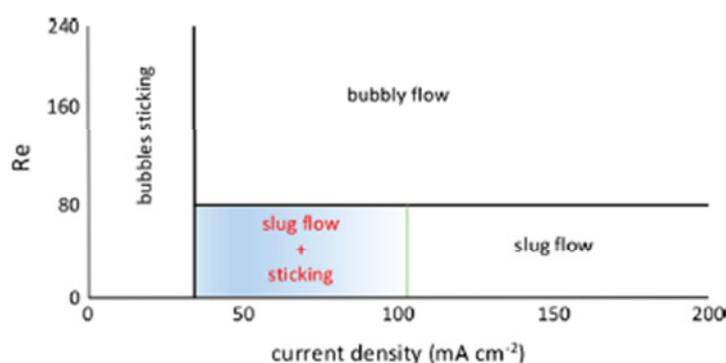


Abbildung 5: Strömungskarte der Anode (Calabriso et al)

Argyropoulos et al. (1999) [2] haben ein Flowfield mit parallelen Kanälen untersucht. Hier wurde die Strömung in Blasen-, Schwall- und Ringfilmströmungen unterteilt. Eine Ansammlung von Blasen (Slug) wurde hier als hinderlich angesehen und führt zu einer Blockade der Kanäle.

In Yang et al. (2005) [3] liegt der Fokus auf dem Einfluss der Orientierung der Zelle und es konnte ein Leistungsmaximum bei einer Orientierung der Anode von 90°, also einem senkrechten Aufbau, beobachtet werden. Eine Einteilung der Strömung in den Serpentinekanälen erfolgte hier in Blasen-, Slug- und Schwallströmung. Es war erkennbar, dass sich am Anfang des Kanals Blasen bilden und am Ende des Kanals bildet sich eine Slug-Strömung aus.

Yuan et al. (2017) [4] haben drei unterschiedliche Serpentine-Kanalgeometrien untersucht. Ein Serpentin mit verrundeten Ecken in der Umlenkung, ein Serpentine mit eckigen Umlenkungen und ein sich erweiterndes Flowfield. Es wurde festgestellt, dass die sich einstellende Strömungsform in allen drei Designs abhängig ist von der Methanolkonzentration und dem Volumenstrom. Das Flowfield mit dem divergierenden Flowfield zeigt die höchste Leistung. Außerdem konnte beobachtet werden, dass der Druckverlust und die Strömungsform abhängig voneinander sind. Die abgerundete Umlenkung führt zu einem besseren Austrag der Blasen im Vergleich zur eckigen Umlenkung.

In Li et al. (2009) [5] wurde ebenfalls ein divergierendes Flowfield auf der Anodenseite untersucht. Mit diesem Design sollte dem Problem der Verblockung des Anodenkanals durch CO₂-Blasen begegnet werden. Im Vergleich zu einem Serpentine-Flowfield mit gleichbleibender Kanalbreite sind bei höheren Stromdichten sowohl der Druckverlust als auch die Druckverlust-

schwankungen geringer. Die Autoren schließen aus einer zeitlichen Analyse der „volume fraction“, dass bei dem divergierenden Kanal die CO₂-Blasen besser ausgetragen werden. Gegenüber dem Kanal ohne Erweiterung zeigte sich für den divergierenden Kanal auch eine deutliche Steigerung der Leistungsdichte.

In der Arbeit von Schröder (2011) [6] wurde ein Einfluss der Geometrie der Versorgungskanäle auf der Kathode beobachtet. Die Verbesserung des Wasseraustrags aus dem Kanal mit der Erhöhung des Volumenstroms an der Kathode wurde mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft und der Steigerung des gasförmigen Austrags des Produktwassers begründet. Es konnte ein klarer Zusammenhang zwischen Kanalquerschnitt und Leistung bzw. Betriebsverhalten beobachtet werden. Auch im abgeschlossenen IGF-Projekt 16337N wurde dieser Einfluss untersucht und konnte bestätigt werden.

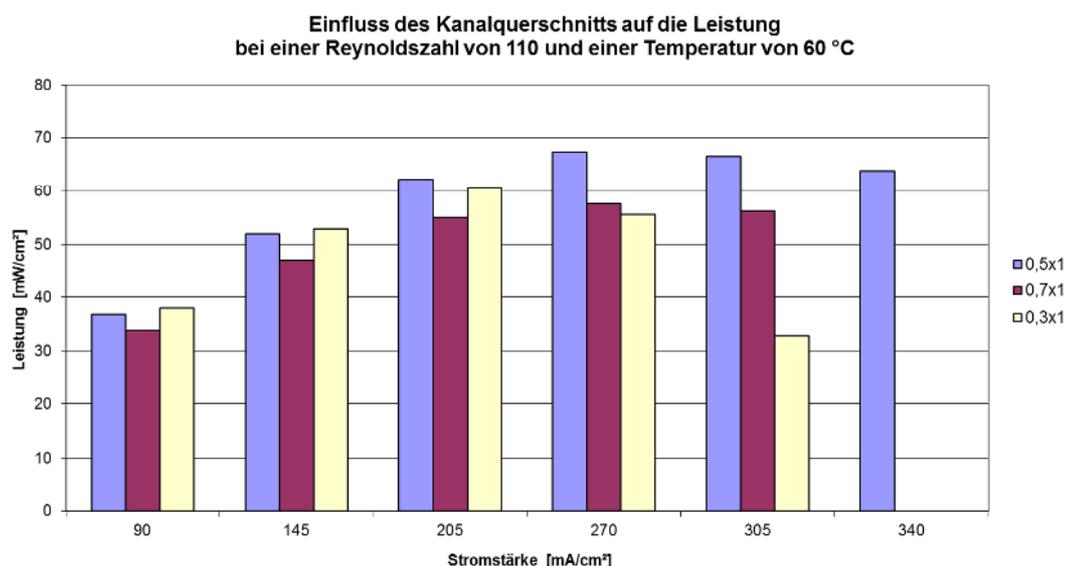


Abbildung 6: Auswirkung der Kanalhöhe auf die Zelleistung

Gerade bei hohen Stromstärken wirkte sich die Geometrie deutlich auf die Leistung der Zelle aus. Überlegungen zum Einfluss der Kanalhöhe konnten bisher nicht belegt werden. Eine optische Vermessung wie sie in diesem Arbeitspaket vorgenommen worden ist, soll daher helfen, den Einfluss des Kanalquerschnitts auf die Leistung der Zelle zu verstehen.

Die vorangestellten Arbeiten betrachten nur jeweils eine Seite der DMFC ohne eine simultane optische Untersuchung der ZPS in beiden Kanälen, die zu einer Beeinflussung des Betriebsverhaltens führen können, vorzunehmen. In [7] wurde in einer transparenten DMFC die Zweiphasenströmung an Anode und Kathode simultan beobachtet. An der Anode wurde beobachtet, dass eine höhere Strömungsrate die Gasblasen besser aus dem Kanal austrägt, die Länge der Gas-Slugs sich mit der wachsenden Flussrate reduziert und mit erhöhter Stromdichte die Gasmenge im Kanal zunimmt. Die Luftstromrate zeigt einen vernachlässigbaren Effekt auf die Zelleistung der DMFC mit serpentinförmigen Kanälen, jedoch einen höheren Leistungsunterschied beim parallelen Flowfield. An der Kathode wurden Wassertropfen und Wasserfilme an den Kanalwänden und eine erhöhte Wasserproduktion im Kanalbereich beobachtet. Außerdem verbesserte die Erhöhung der Flussrate der Luft an der Kathode das Austragen des Produktwassers aus dem Kanal.

Fazit Stand der Forschung der Zweiphasenströmung einer DMFC

Die Literaturrecherche zeigt, dass es bisher keine Strömungskarten der DMFC gibt, bei der Anode sowie Kathode simultan beobachtet wurden und somit eventuelle Phänomene nicht zugeordnet werden können. In den Literaturstellen werden unterschiedliche Kanalformen sowie Kanaldimensionen untersucht, die einen Vergleich der Literatur untereinander erschweren bzw. unmöglich machen. Die Leistungen der optisch zugänglichen Zellen in der Literatur liegen deutlich unter den üblichen Leistungsdichten einer DMFC. Es kann also keine Aussage zu der Strömungsform bei den Stromdichten getroffen werden, die in dem Stromdichtenbereich im Betriebspunkt der DMFC herrscht. Diese Untersuchungen können daher bei einer Auslegung einer DMFC nicht dienen.

Die Untersuchungen zur ZPS in der DMFC verdeutlichen, dass eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit an Anode und Kathode der Zelle zu einem verbesserten Austrag der Produkte führt. Auch die Kanalgeometrie beeinflusst die Leistung der DMFC. Es zeigt sich, dass die divergierende Kanalstruktur einem Standarddesign hinsichtlich Leistung und Produktaustrag an der Anode überlegen ist.

Bisher ist in der Forschung nur eine Strömungskarte für die Anodenseite entstanden, die keine Aussage über die Betriebsstabilität und Betriebsgrenzen der DMFC hat. Darüber hinaus beziehen viele der Arbeiten die Stöchiometrie nicht mit ein. Daher ist die Beobachtung der ZPS an den Versorgungsgrenzen von besonderem Interesse, um eine effizientere Brennstoffausnutzung zu ermöglichen und die ZPS, die bei einem Betrieb mit geringer Stöchiometrie auftreten, zu untersuchen.

Daher wird in dieser Arbeit eine simultane Untersuchung des Strömungsverhaltens an der Anode und Kathode vorgenommen, sodass ein Vergleich unterschiedlicher Kanalstrukturen möglich ist. Ziel ist es Strömungskarten, die ein besseres Verständnis der Auswirkung der ZPS auf das Betriebsverhalten der DMFC in Abhängigkeit des Flow-Field-Designs ermöglichen, zu erstellen. Außerdem ist in der Literatur der direkte Zusammenhang zwischen Kanalversperrung und Leistungsabfall der Zelle nicht eindeutig geklärt.

Daher wurde in diesem Arbeitspaket Strömungskarten erstellt, die die oben genannten Lücken in der Literatur schließen. Das Strömungsverhalten hat ebenso einen Einfluss auf die Abscheidung im Kontaktor (siehe AP 4), dessen Entwicklung auch Teil dieses Projektes ist und sollte an diesen angepasst werden.

Die in der DMFC am häufigsten verwendete Kanalgeometrie ist der Mäander. Auch für die optisch zugänglichen Zellen in diesem Projekt wurde ein Einkanalmäander gewählt. Es wurde ein Kanal mit sowie ohne Querschnittserweiterung gefertigt, um diese miteinander zu vergleichen. Außerdem wurde die Kanalhöhe der Platten variiert (Abbildung 7).



Abbildung 7: Mäanderförmiges Flowfield. links ohne Querschnittserweiterung, rechts mit Querschnittserw.

Die Platten wurden aus dem Werkstoff 1.4404 mittels Mikrowasserstrahlschneiden gefertigt und anschließend beschichtet (BL-CrN/C). Der Aufbau der optisch zugänglichen Zellen ist in Abbildung 8 zu sehen.

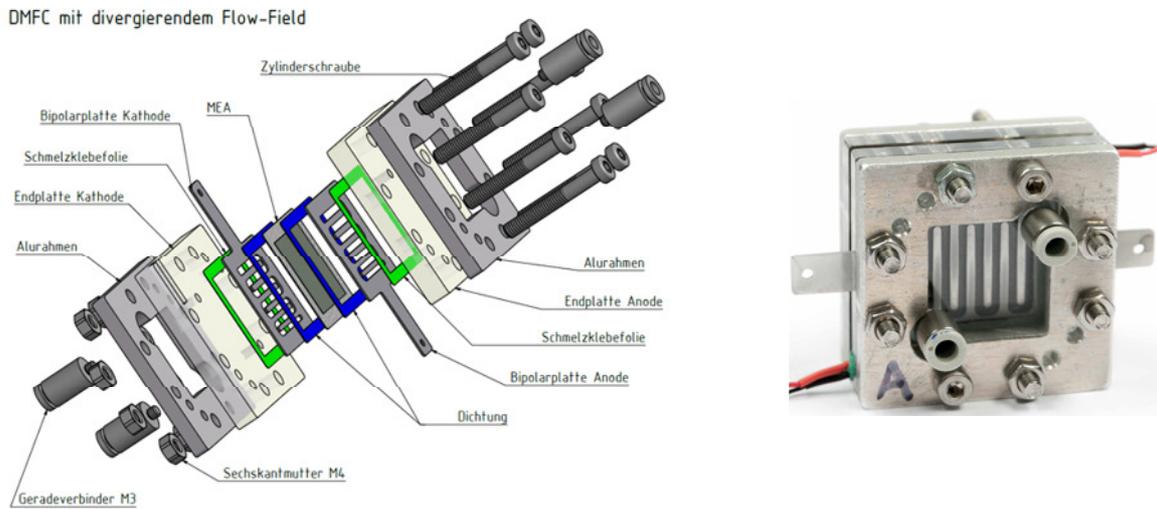


Abbildung 8: Aufbau der optisch zugänglichen Zellen

Die Zellen wurden mit einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) der Firma Solvicore (Typ D300E) aufgebaut. Zur Abdichtung der Zellen untereinander dienen Flachdichtungen aus Silikon. Die Abdichtung zwischen den transparenten Polycarbonat-Platten (Endplatte Anode/Kathode) und den Bipolarplatten erfolgt durch eine Schmelzklebefolie. Verpresst wird die Zelle durch zwei Aluminiumrahmen.

Es wurden drei Zellen mit identischem Aufbau gefertigt, lediglich die Bipolarplatten wurden variiert.

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die einzelnen Zellen.

Name	Geometrie	Kanalhöhe [mm]	Kanal zu Stegverhältnis	Kanallänge [mm]	aktive Fläche [cm ²]
Zelle 1	divergierend	0,54	1:1	155	5 cm ²
Zelle 2	ohne Kanalerweiterung				
Zelle 3		1			

Tabelle 7: Beschreibung der Zellen

Jede der drei Zellen wurde zweimal hergestellt und untersucht, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestätigen.

AP 3: Optische Vermessung der Zweiphasenströmung auf Anode und Kathode in der Draufsicht bei synchroner Messung der Zelleistung und Erstellen einer Strömungskarte für die verschiedenen Testzellen

Das am ZBT bereits vorhandene Mikroskopsystem zur Visualisierung von Mikroströmungen und für μ PIV-Messungen wurde in der Art modifiziert, dass die Strömungsverhältnisse auf der Anode und der Kathode simultan beobachtet und vermessen werden können. Es wurde die

Standard-Beleuchtung des Mikroskops genutzt. Zusätzlich wurde eine weitere Beleuchtungsquelle integriert und eine zweite Kamera mit spezieller Optik in der Art hinzugefügt, dass sich die Beobachtungszonen genau gegenüberliegen. Eine Synchronisierung der beiden Kameras wurde implementiert. Darüber hinaus wurde eine Zellspannungsüberwachung aufgebaut, die eines zu den optischen Messungen synchrone Messung erlaubt. Die in AP 2 aufgebauten Zellen wurden unter verschiedenen Lastzuständen betrieben. Die sich ausbildenden ZPS konnten simultan beobachtet werden. Der Einfluss der Betriebsparameter und der Kanalgeometrie wurden dabei untersucht. Ziel dieses Arbeitspakets ist basierend auf dem in diesem Arbeitspaket erstellten Datensatz eine Geometrievariation der Kanalstrukturen zu entwickeln, die es ermöglichen soll, die jeweiligen ZPS gezielt in der Art zu manipulieren, dass eine Blockade der Kanalstrukturen (z.B. „flooding“ auf der Kathode) vermieden wird und die sekundären Phasen, welche in den zu entwickelnden Mikroapparaten abgeschieden werden sollen, sinnvoll aus den Kanälen der DMFC abgeleitet werden.

Zunächst wurden Zelle 1 und Zelle 2 miteinander verglichen, um den Einfluss eines divergierenden Kanals zu untersuchen. Dabei konnten drei Strömungsformen auf der Anode identifiziert werden, die auch für die weitere Einteilung der Strömung herangezogen wird.

- Blasenströmung: Anhaftende CO_2 -Blasen an der GDL und Austrag durch eine lange Gasblase aus dem Kanal
- Schwallströmung: Lange Gasblasen (Gas-Slugs), die mit der Flüssigkeit durch den Anodenkanal strömen
- Ringfilmströmung: Akkumulierte Gas-Slugs



Abbildung 9: Strömungsformen auf der Anode

Auf der Kathodenseite konnten keine eindeutigen Strömungsformen zugeordnet werden. Hier wurde unterteilt in:

- Trocken
- Wasseransammlung gering
- Wasseransammlung erhöht
- Instabiles Verhalten

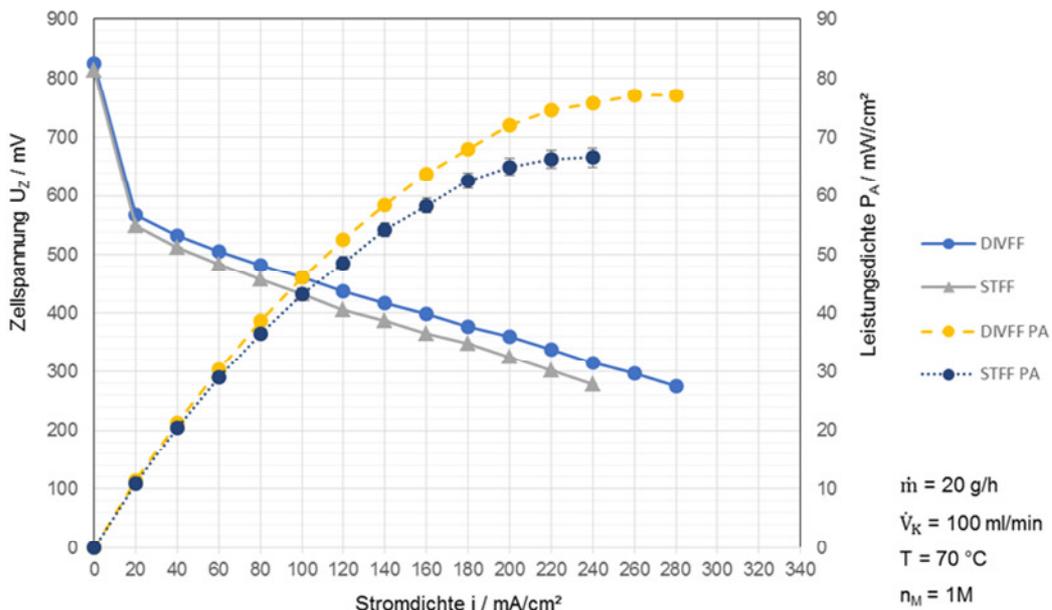


Abbildung 10: Leistungsdaten der Zelle 1 und 2 im Vergleich

Abbildung 10 zeigt die Leistungsdaten von Zelle 1 und 2. Es ist zu erkennen, dass die Zelle mit dem divergierenden Flowfield eine um ca. 13% höhere Leistung aufweist als die Zelle ohne sich verändernde Kanalbreite. Dadurch konnte Zelle 1 bei höheren Strömen betrieben werden ohne unter die Spannungsgrenze von 0,25 V zu fallen. Bei der Untersuchung der Strömung der Kathode an verschiedenen Betriebspunkten wird deutlich, dass sich in Zelle 1, also dem divergierenden Flowfield weniger Wasser im selben Betriebspunkt ansammelt als in Zelle 2 (Abbildung 11). Dies ist bei hohen sowie bei niedrigen Stromstärken zu beobachten.

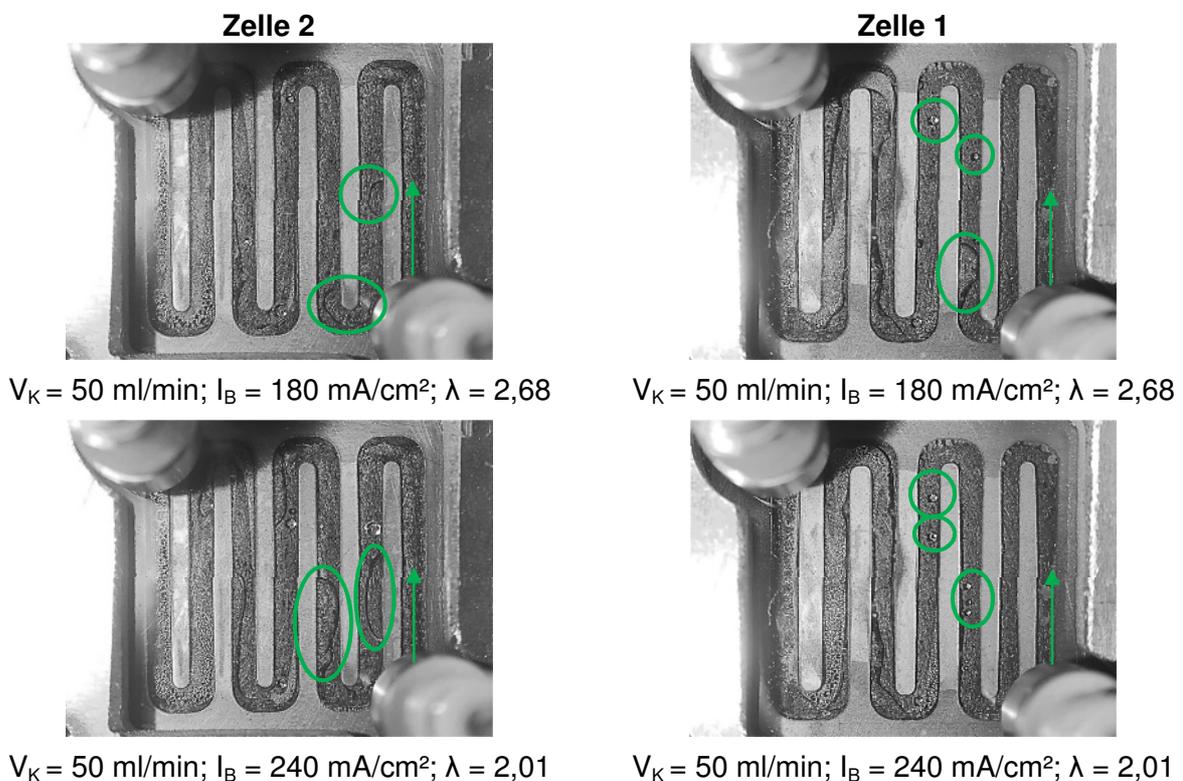


Abbildung 11: Strömungsverhalten der Kathode für Zelle 1 und Zelle 2

In Abbildung 12 sind die Strömungskarten der Kathode der Zellen 1 und 2 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden Geraden konstanter Stöchiometrie eingeführt. Es wird deutlich, dass die Zelle mit divergierendem Flowfield einen größeren Bereich ohne Wasseransammlung aufweist. Geringe Wasseransammlungen zeigen sich deutlich später. Der verbesserte Austrag des Wassers durch die divergierenden Kanäle könnte der Grund für die höhere zu erreichende Leistungsdichte der Zelle sein. In Abbildung 13 sind die Strömungskarten der Zellen der Anode zu sehen. Es konnte beobachtet werden, dass das Einsetzen einer Schwallströmung und bei höheren Strömen auch einer Ringfilmströmung bei einem nicht divergierenden Kanal schneller eintritt. Dies ist durch einen schnelleren Abtransport der Produkte zu begründen.

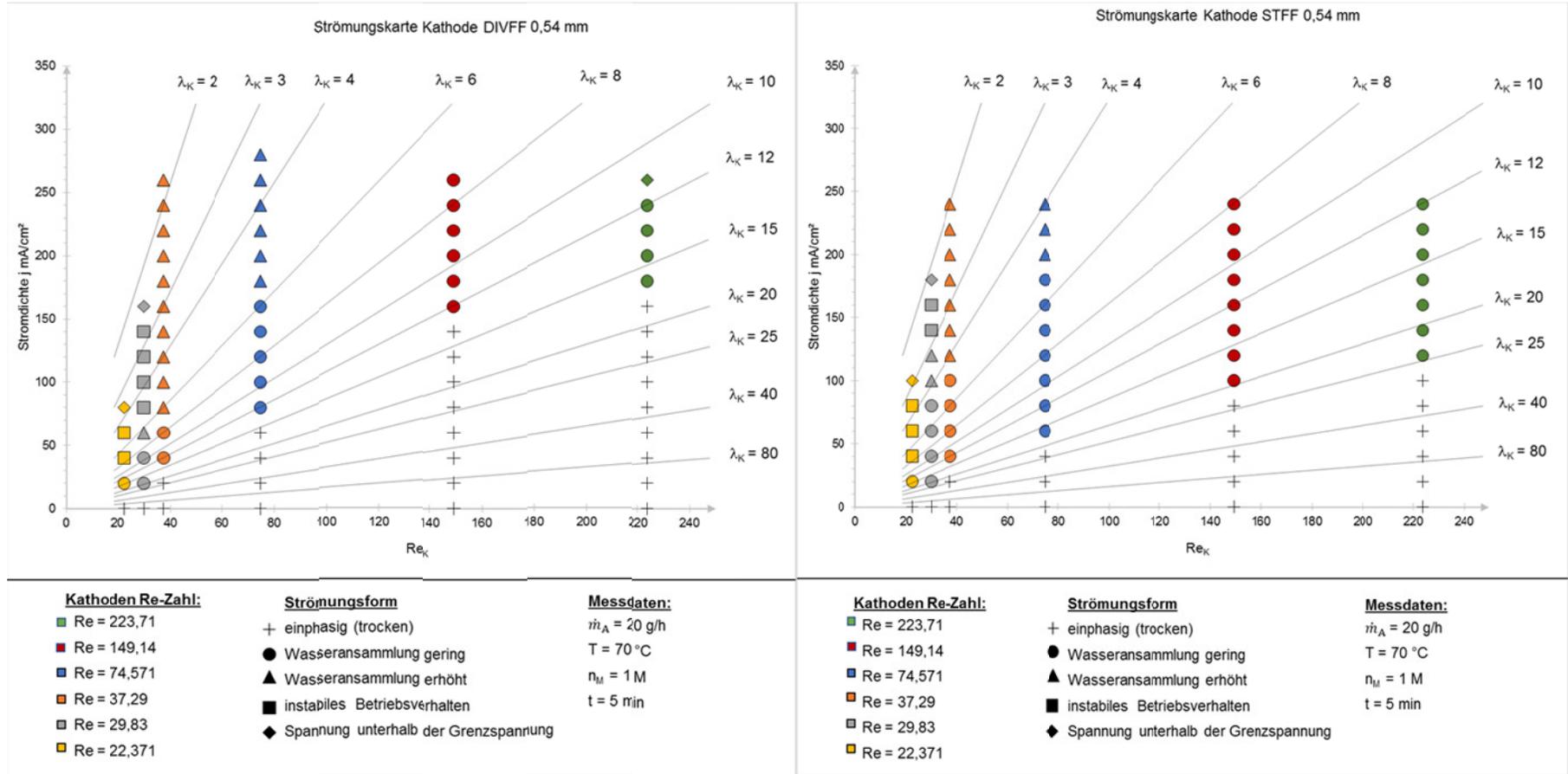


Abbildung 12: Strömungskarten der Kathode der Zellen 1 und 2

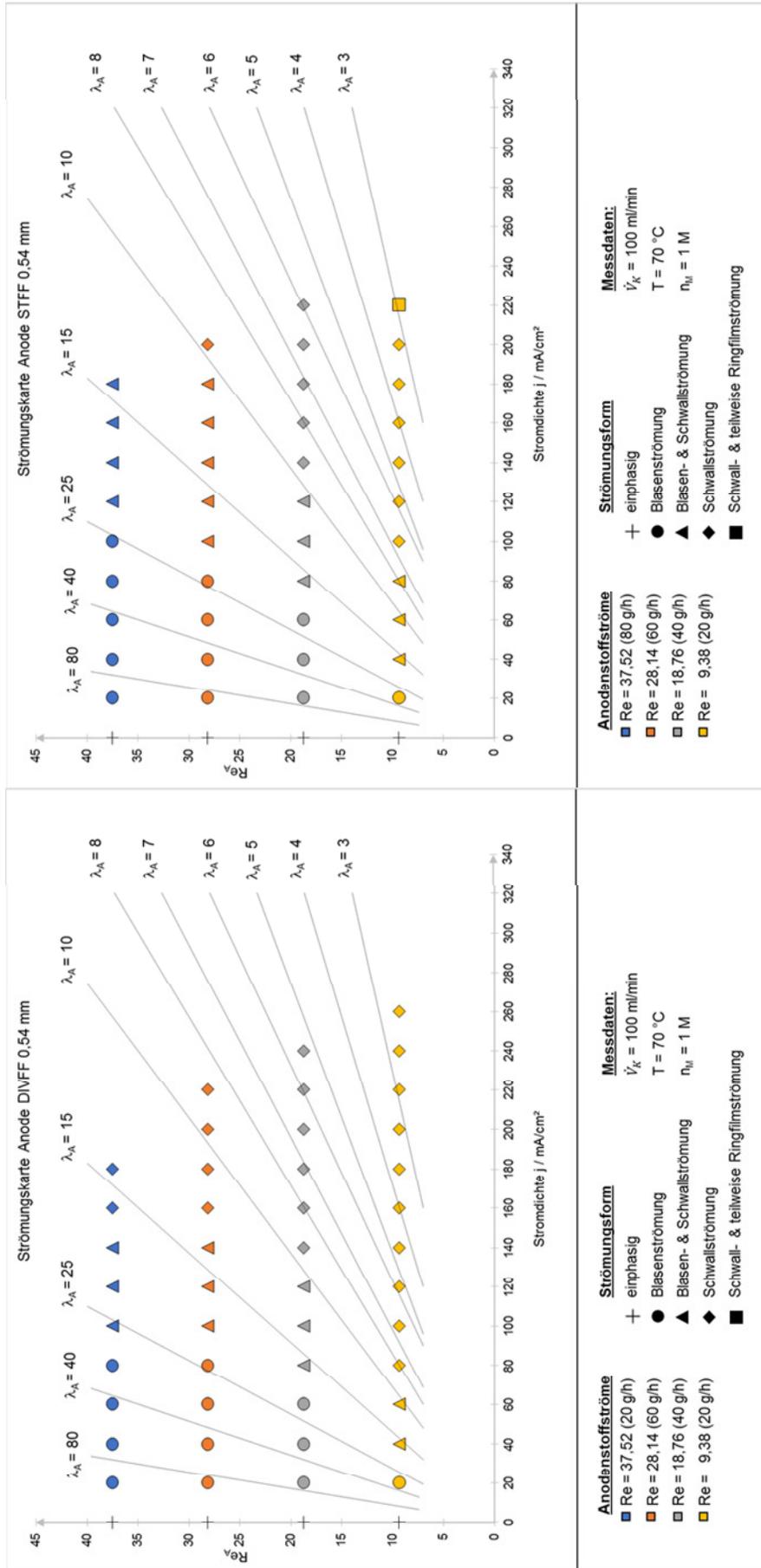


Abbildung 13: Strömungskarten der Anode der Zellen 1 und 2

Anschließend wurden die Zellen 2 und 3 vermessen und die Ergebnisse gegenübergestellt. Die Leistung der Zelle mit der Kanalhöhe von 1 mm (Zelle 3) ist um 15,78 Prozent höher als die Leistung der 0,54 mm (Zelle 2) (Abbildung 14).

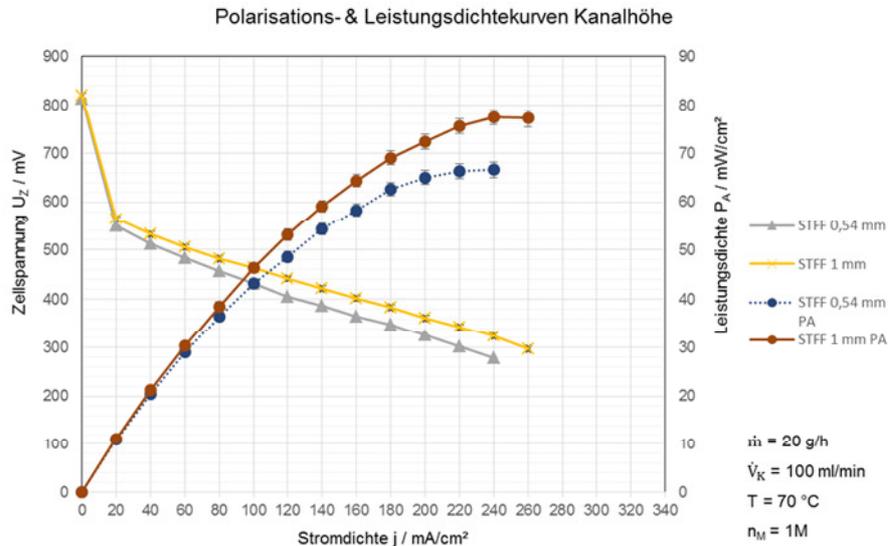
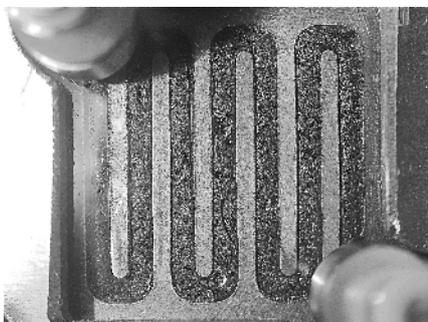


Abbildung 14: Leistungsdaten der Zelle 2 und 3 im Vergleich

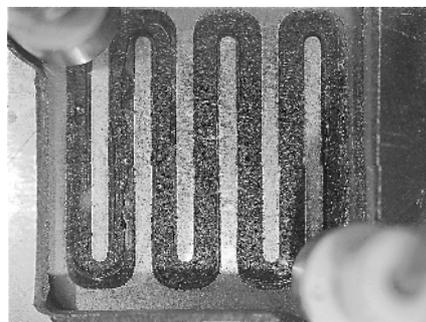
Bei der Untersuchung der Strömung der Kathode an verschiedenen Betriebspunkten wird deutlich, dass sich in Zelle 3, also dem Kanal mit der Höhe von 1 mm weniger Wasser im selben Betriebspunkt ansammelt als in Zelle 2 (Abbildung 15). Dies ist bei hohen sowie bei niedrigen Stromstärken zu beobachten.

Zelle 2 (0,54 mm)

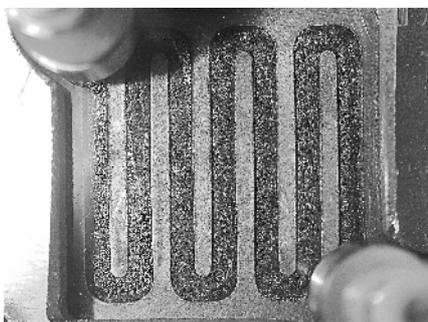


$V_K = 100 \text{ ml/min}; I_B = 220 \text{ mA/cm}^2; \lambda = 4,38$

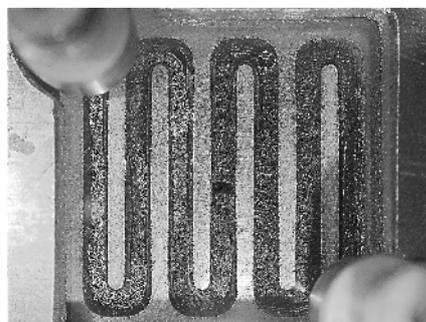
Zelle 3 (1 mm)



$V_K = 100 \text{ ml/min}; I_B = 220 \text{ mA/cm}^2; \lambda = 4,38$



$V_K = 50 \text{ ml/min}; I_B = 140 \text{ mA/cm}^2; \lambda = 3,44$



$V_K = 50 \text{ ml/min}; I_B = 140 \text{ mA/cm}^2; \lambda = 3,44$

Abbildung 15: Strömungsverhalten der Kathode für Zelle 2 und Zelle 3

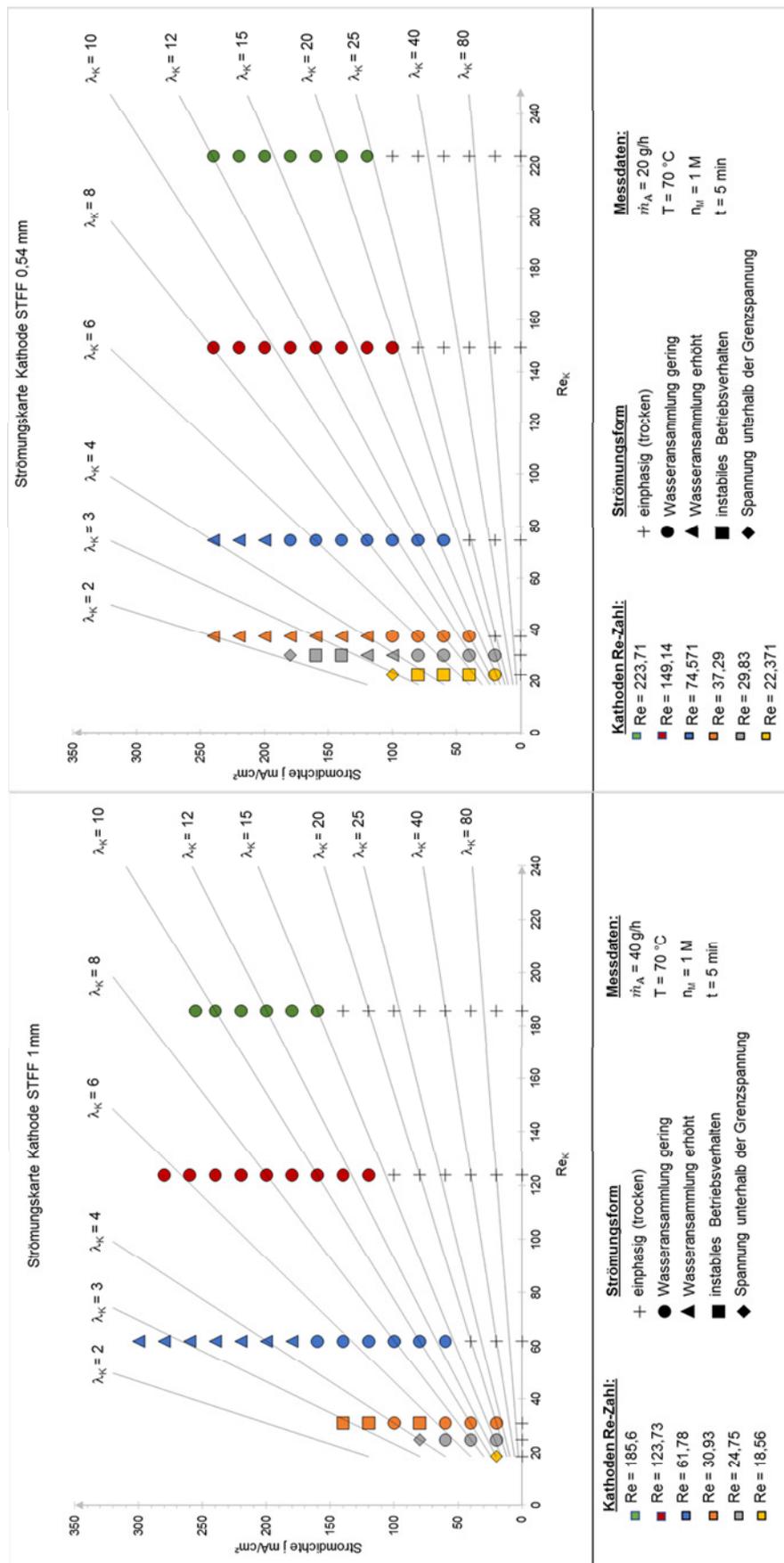


Abbildung 16: Stromungskarten der Kathode der Zellen 2 und 3

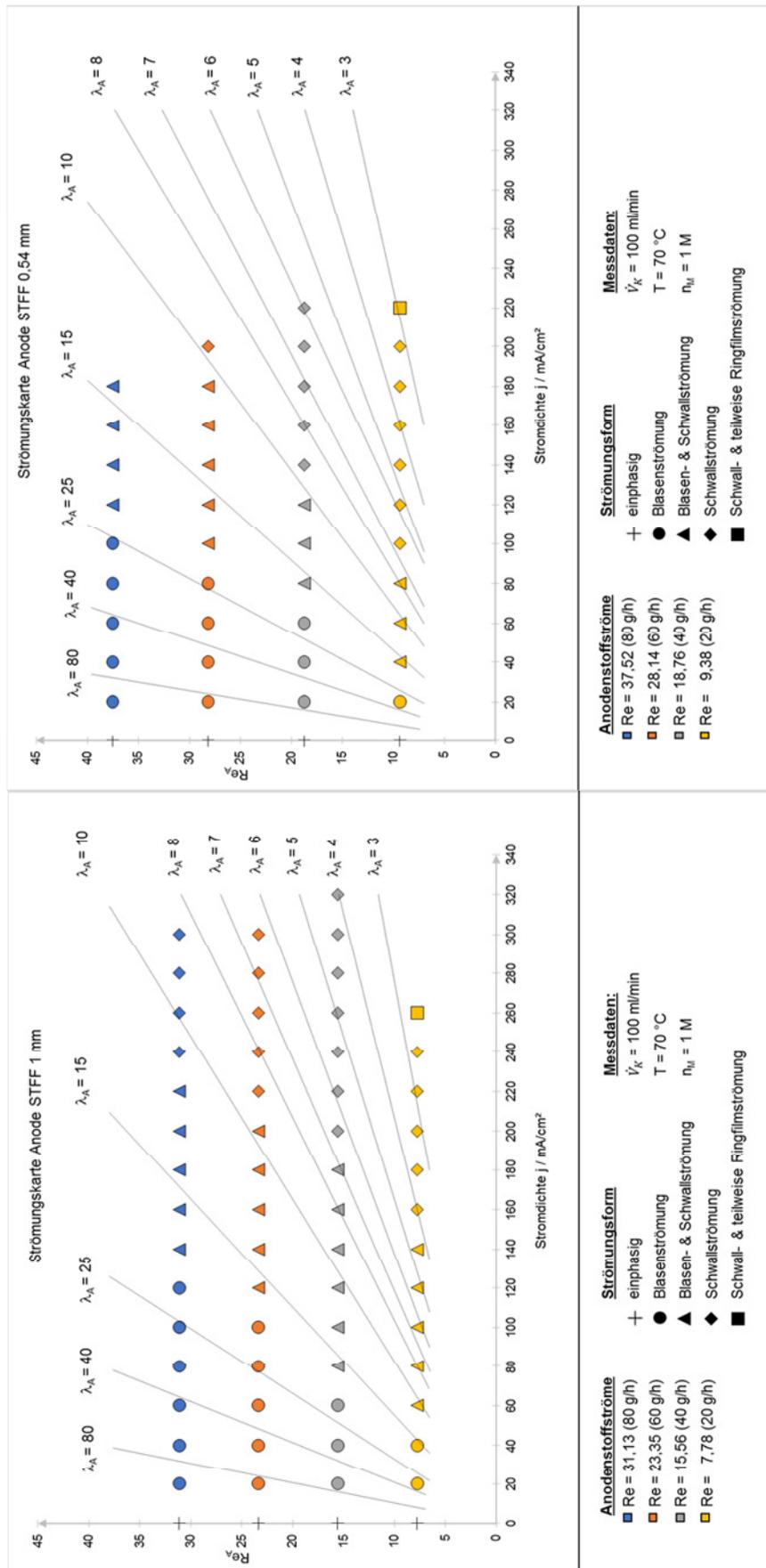


Abbildung 17: Strömungskarten der Anode der Zellen 2 und 3

Die Strömungskarten von allen drei Zellen können sehr gut miteinander verglichen werden. Es wird deutlich, dass sich sowohl auf Anode als auch auf der Kathode unabhängig von der Kanalgeometrie Bereiche mit gleichen Strömungsformen einstellen.

Außerdem konnte eine Abhängigkeit von kurzzeitigen Leistungseinbrüchen im Betrieb festsitzenden Tropfen auf der Kathode zugeordnet werden. In Abbildung 18 wird nach einem Betrieb von etwa ca. 2 Minuten bei einer Spannung von 0,3 V ein Spannungseinbruch sichtbar. Nach diesem Spannungseinbruch erholt sich die Spannung wieder und erreicht den ursprünglichen Wert. Dies konnte immer mit der Kathodenströmung in Verbindung gebracht werden. Auf der Anode sind zwar Slugs zu erkennen, die den kompletten Kanal ausfüllen, diese werden jedoch schnell aus dem Kanal ausgetragen und sorgen nicht für einen plötzlichen Leistungseinbruch. Abbildung 19 ist der Verlauf des Tropfenaustrags zu sehen. Der Tropfen bleibt für mehrere Sekunden haften, bevor er sich langsam weiterbewegt und schließlich ausgetragen wird und die Wasseransammlung am Ende des Kanals mitreißt.

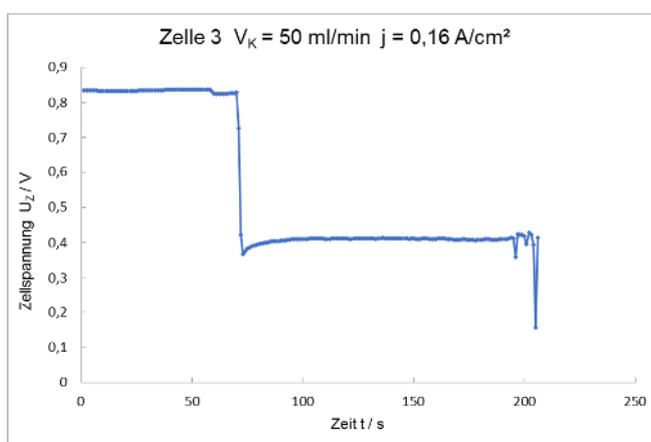


Abbildung 18: Leistungseinbrüche während des Betriebs

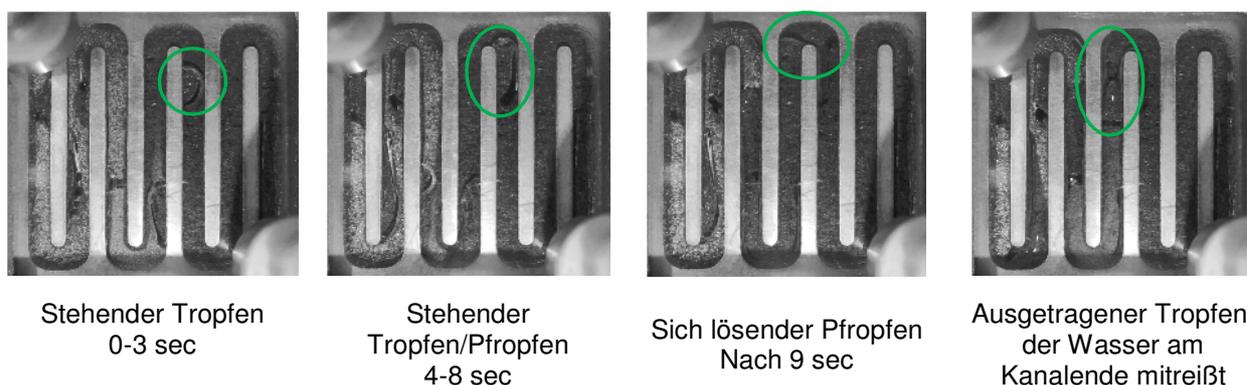


Abbildung 19: festsitzender Tropfen im Kathodenflowfield

Durch diese Beobachtungen kann vermutet werden, dass der Einfluss der Kanalgeometrie auf der Kathode größer ist als der Einfluss der Anode. Da beim Aufbau der Zellen die Kathoden- und Anodenplatten ausgetauscht worden sind, kann nicht zugeordnet werden, ob die Anode eventuell nur einen geringen Einfluss auf die Leistung hat. Dies soll in weiteren Arbeiten untersucht werden.

AP4: Definition der Anforderungen an die Zweiphasenströmungen zur effektiven Stofftrennung (in Kooperation mit KIT)

Die Arbeiten am KIT haben gezeigt, dass sich eine Schwallströmung (Pfropfenströmung) positiv auf den Austrag der Gasphase an der Membran im Stofftrennungsapparat auswirkt. (siehe AP 3). Die Strömungskarten zeigen, dass sich in dem Stromdichtebereich zwischen 220-300 mA/cm² für divergierende Zellen sowie Zellen mit einer Kanalhöhe von 1 mm sich diese Strömungsform einstellt. Die Betriebsparameter können aus der Strömungskarte entnommen werden (Abbildung 20).

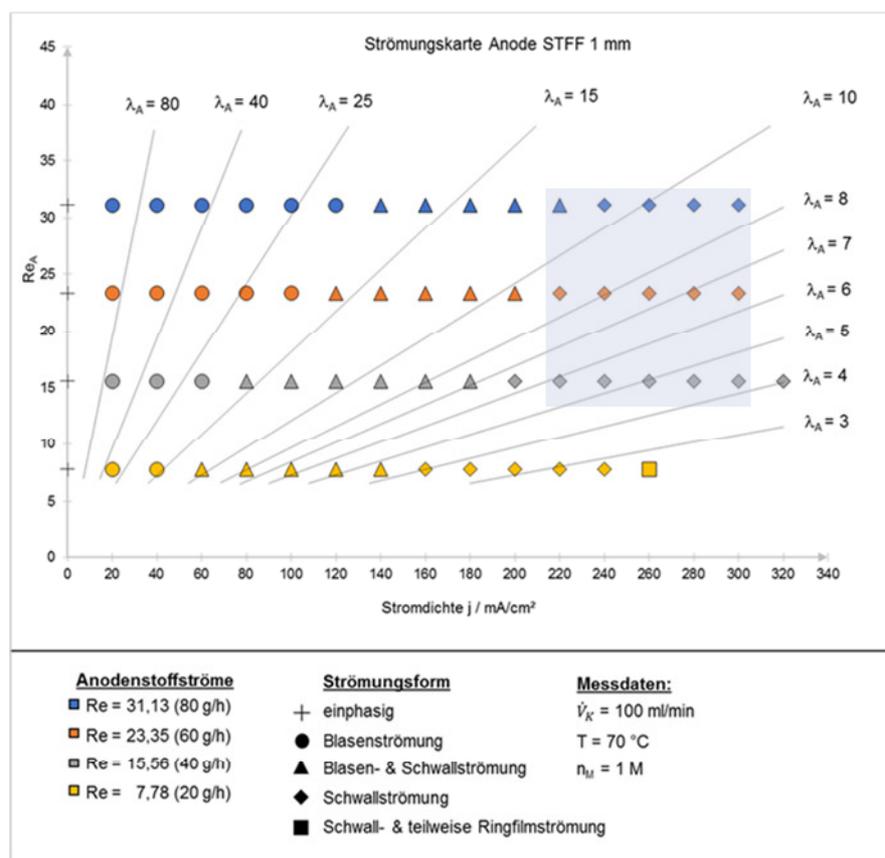


Abbildung 20: Bereiche mit sich einstellender Schwallströmung

AP 5: Entwurf geometrisch verschieden gestalteter Kanalstrukturen (3D-Flowfield) zur Manipulation der Zweiphasenströmung auf der Anode und der Kathode und Validierung der Effekte mittels numerischer Strömungssimulation

Zunächst wurde eine Literaturrecherche zu aktuellen Methoden zur Modellierung von Zweiphasenströmung mit Beschreibung der Grenzflächen in kleinen Geometrien durchgeführt. Typischerweise wird hierfür der Volume-of-Fluid-Ansatz (VOF) verwendet, wobei eine Füllgradfunktion den Anteil einer Phase in einer Rechenzelle beschreibt. Diese Füllgradfunktion wird durch eine Transportgleichung mit der Zeit bewegt. Eine besondere Herausforderung ist hier die Beschreibung der scharfen Grenzfläche zwischen beiden Phasen. Speziell zur akkuraten Beschreibung der Grenzflächenbewegung unter signifikantem Einfluss der Kapillarkräfte werden in der aktuellen Forschung verschiedene Modellierungsansätze und Varianten der VOF-Methode untersucht, jedoch sind diese teilweise noch nicht Stand der Technik und somit nicht direkt verfügbar. Der hier verwendete Ansatz wird im Detail von Deshpande et al. (2012) [8] beschrieben

und ist in der freien Softwarebibliothek OpenFOAM unter dem Namen interFoam verfügbar. Zum bestehenden interFoam-Solver wurde das Kistler-Modell Criscione et al. (2011) [9] zur Beschreibung der Kontaktwinkelhysterese der verschiedenen Kanalwände und der porösen GDL-Struktur implementiert. Wie aus den Kontaktwinkel-Messungen in AP XY hervorging, wurden die Kanalwände inkl. GDL hydrophil angenommen.

Um den Effekt der Anodenkanalgeometrie auf den CO_2 -Blasentransport zu untersuchen, wurde jeweils ein Kanalsegment mit 4 mm Länge, konstanter Breite von 1 mm und variierender Höhe (0,3, 0,5 und 0,7 mm) simuliert. Die Strömungsgeschwindigkeit der Methanol-Wasser-Lösung wurde so eingestellt, dass eine Reynolds-Zahl von 21 im freien Kanal herrscht. Die Gasphase wurde durch eine quadratische, künstliche Pore mit $0,01 \text{ mm}^2$ Querschnitt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,04 \text{ m/s}$ eingebracht. Die Pore ist mit einem leichten Versatz von $0,05 \text{ mm}$ zur Kanalmitte positioniert, wie in Abbildung 21 c) dargestellt ist. Das Rechengitter (Abbildung 21 a)) wurde dynamisch im Bereich der Phasengrenze, wie in Abbildung 21 b) verfeinert.

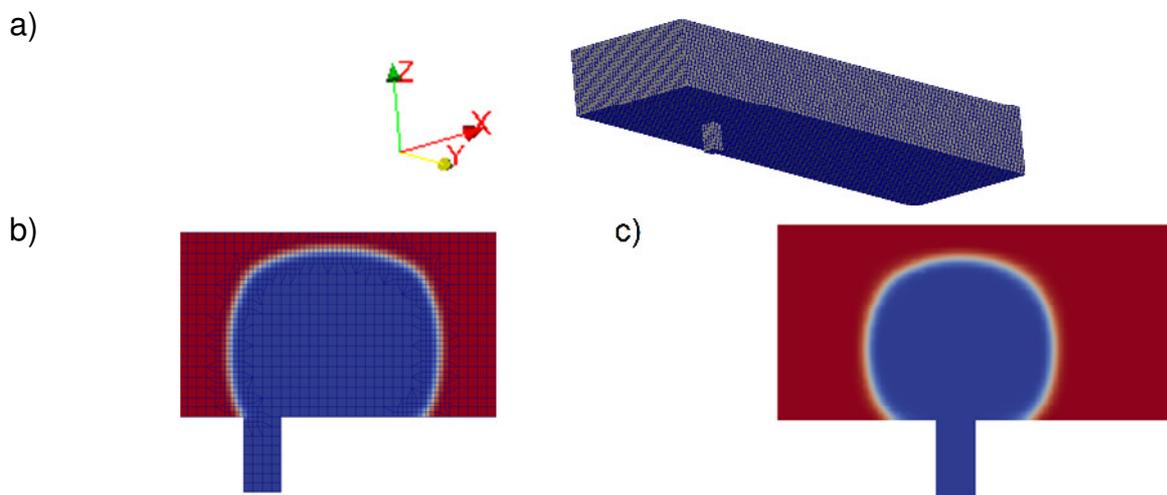


Abbildung 21: a) 3D-Darstellung der Kanalgeometrie mit $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$ Kanalquerschnitt und Ausgangsgitter; b) Seitenansicht der dynamischen Gitterverfeinerung; c) Kanalquerschnitt mit versetzter Pore (y-Ebene)

In Abbildung 22 sind für alle drei Geometrien jeweils die Phasenverteilung in der Kanalmitte für zwei Simulationszeitpunkte dargestellt: kurz nach der Initialisierung bei $0,05 \text{ s}$ und bei $0,25 \text{ s}$. Die Ergebnisse zeigen, dass bei kleineren Kanalhöhen die Blasen schneller den Kanalgrund (oben; gegenüber der Pore) erreichen. Im weiteren Simulationsverlauf war zu sehen, dass die Blasen, welche an Ober- und Unterseite des Kanals anhaften, früher weitertransportiert werden. Dagegen bleibt eine Blase in einem tieferen Kanal länger in der GDL haften und blockiert einen Teil der aktiven Fläche. Zudem scheinen die Geometrien mit kleinerem Querschnitt (niedrigere Kanalhöhe) bei gleicher Gasproduktion eher zu einer Schwallströmung (Gaslugs; Blasen, die den Kanalquerschnitt nahezu ausfüllen) zu bilden, was vorteilhaft für die Gasabscheidung hinter der DMFC-Zelle ist (siehe AP 4).

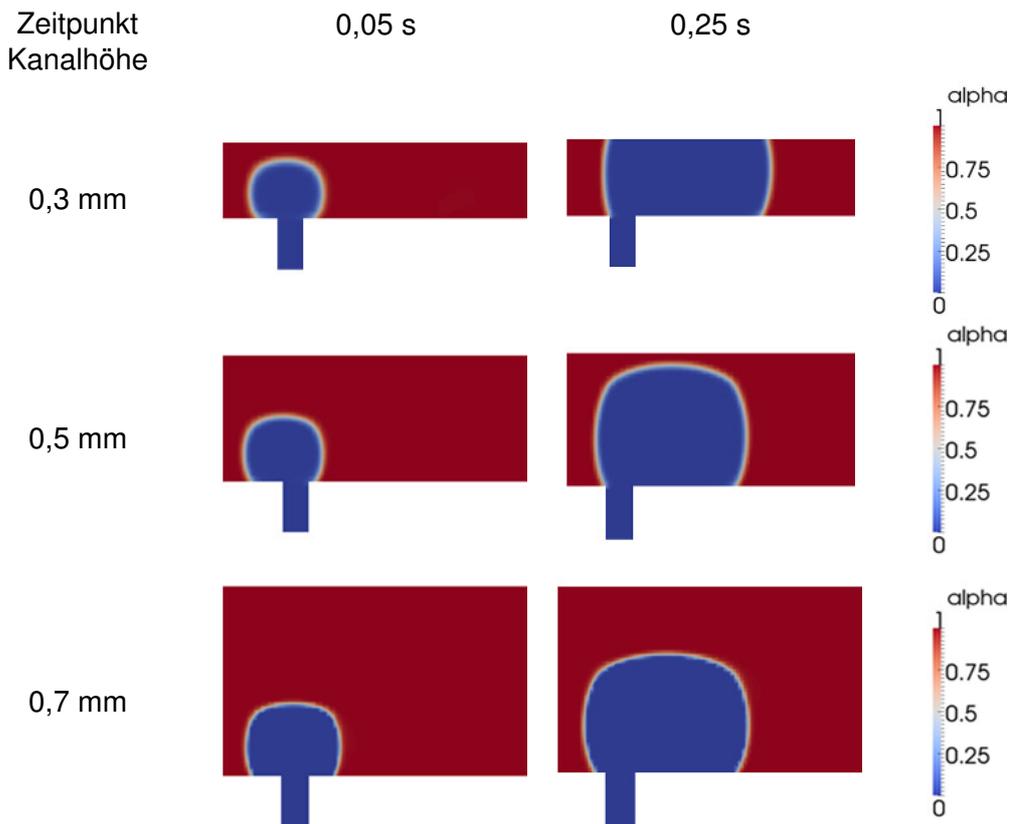


Abbildung 22: Gasblasenentwicklung bei verschiedenen Kanalhöhen; Seitenansicht der Zeitpunkte 0,05 s und 0,25 s der Flüssigphasenanteile in der Kanalmitte; Strömungsrichtung der Flüssigphase von links nach rechts

Im Vergleich mit den optischen Messungen ist zu sehen, dass die Simulationsergebnisse nicht ausreichend die Realität abbilden, da hier jeweils nur eine repräsentative Pore mit willkürlichem Querschnitt gewählt wurde. In Realität strömt das Gas im Kanal aus mehreren Poren und vereint sich zu größeren Blasen, was mit dieser Simulationemethode nicht ausreichend abgebildet werden kann.

Arbeitspakete 8 bis 11: Zusammenführung der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Arbeitspaketen wurden herangezogen für das Design einer Bipolarplatte für einen mehrzelligen Stack. Dazu gehört auch die Auslegung der Dichtungskontur für eine Auftragung mit dem Dispenser. Die Platten wurden vom Projektpartner KIT aus Aluminium 1050A gefräst und von der Firma PT&B beschichtet (Abbildung 23). Durch Simulationen des Prägeprozesses durch die Firma Giggel konnte das Design in der Art angepasst werden, dass es sich für eine Umformung im Prägeprozess eignet.

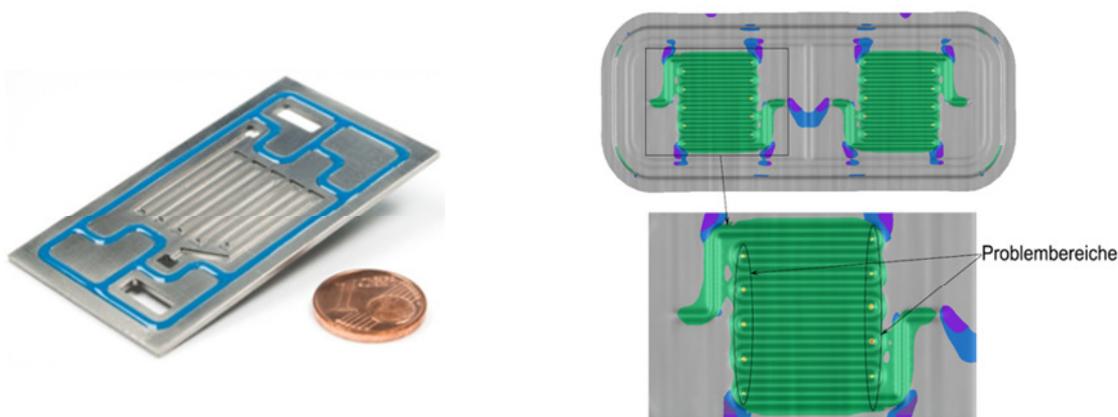


Abbildung 23: gefräste BPP mit Dichtung (links); Simulation des Prägeprozesses (rechts)

Es wurde mit diesen Platten ein Stack aus sechs Zellen aufgebaut (Abbildung 24) und dem KIT zur Verfügung gestellt. Untererwartete Dichtungsproblematiken im Aufbau des μ DMFC-Moduls führten jedoch zu weiteren Verzögerungen, die im Rahmen der kostenneutralen Projektverlängerung bedingt durch Fertigungsengpässe am ZBT und am KIT nicht mehr kompensiert werden konnten. Dennoch wird weiterhin an der Behebung der Dichtungsproblematiken gearbeitet. Durch weitere Anpassungen des μ DMFC-Moduls sollen die Dichtungsproblematiken beseitigt werden. Nach Erreichen einer Lösung sollen die experimentellen Daten erhoben werden, die im Anschluss eine detailliertere Auslegung des CO_2 -Abscheiders und der Wasserrückgewinnung ermöglichen. Des Weiteren sind das KIT und ZBT bestrebt die experimentellen Ergebnisse im Rahmen einer gemeinsamen Veröffentlichung einem internationalen Publikum zu präsentieren.



Abbildung 24: Mikro-Modul

Es wurde ein CAD-Modell mit einer in der BPP integrierten Abscheider erstellt (Abbildung 25). Diese Platte soll nach Abschluss des Projekts hergestellt und untersucht werden.

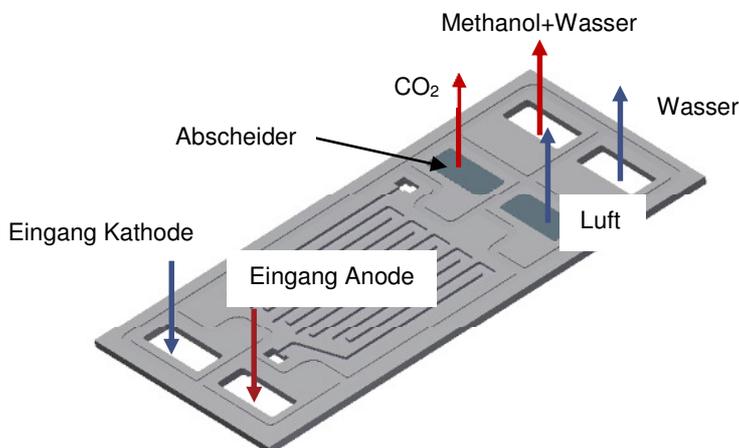


Abbildung 25: Zusammenführung der Komponenten

2.2.2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse des KIT

Die in den Unterkapiteln aufgeführten Ergebnisse basieren zum Teil auf spezielle theoretische Grundlagen, die für das Gesamtverständnis der Ergebnisse eventuell nötig sind. Dabei handelt es sich um Grundlagen aus den Bereichen der Grenzflächentheorie und Stofftransporttheorie unter Berücksichtigung der Massenbilanz. Um den Rahmen dieses Abschlussberichtes zu wahren, wird an dieser auf die geplante Veröffentlichung im Journal „ChemEngineering“ mit dem Titel „Experimental investigation of the gas/liquid phase separation using a membrane based micro contactor“ und weiterführende Literatur verwiesen. Zum grundlegenden Verständnis und zur Diskussion der Ergebnisse werden zwingend erforderliche Grundlagen im jeweiligen Kapitel eingeführt und kurz beschrieben.

AP12: Modifizierung der bestehenden Anlage zur Untersuchung der CO₂- und Wasser-Abscheidung bei erhöhten Temperaturen bis 80 °C

Die bestehende Versuchsanlage wurde zunächst auf Eignung analysiert und begutachtet. Aufbauend auf der Begutachtung wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

- Modifizierungsplan erstellt und bewertet
- Komponentenliste für Modifizierungsmaßnahmen erstellt
- Auswahl und Bestellung der benötigten Komponenten
- Modifizierungsmaßnahmen durchgeführt und abgeschlossen
- Versuchsanlage in Betrieb genommen (siehe Abbildung 26)

Eine grundlegende Modifikation stellte die pulsationsfreie Förderung sowie Mischung von Wasser und Methanol zu einem Wasser-Methanol-Gemisch dar. Durch ein künstlich erzeugtes Gasdruckpolster oberhalb der Flüssigkeit in einen geschlossenen Vorlagebehälter werden die Flüssigkeiten (Wasser und Methanol) über zwei Massendurchflussregler (miniCORI-FLOW™) zu einem Mikromischer und dann zum Mikrokontaktor pulsationsfrei gefördert. Die Messung des Massenstroms im Massendurchflussregler erfolgt nach dem Coriolis-Prinzip.

Eine weitere bedeutsame Veränderung ist die Integration einer Druckregelung für die Ein- und Zweiphasenströmung. Hierfür wurde ein zusätzlicher Druckbehälter mit einem Drucksensor und Proportionalregelventilen der Firma Bürkert GmbH & Co. KG ausgestattet. Diese Ventile sorgen für eine geregelte Gas- und Flüssigkeitsentnahme aus dem Druckbehälter. Bei konstanter Zufuhr eines Gases zu Druckerhaltung kann eine Druckregelung ohne Beeinflussung der Ein und Zweiphasenströmung realisiert werden. Störgrößen in Form von zusätzlichem Gas können problemlos abgefangen und ausgeregelt werden. Eine Integration der bestehenden Versuchsanlage zur Vermessung der Kontaktwinkel komplettiert die Modifizierung der Versuchsanlage. Diese wurde zusätzlich mit einem Heizmantel ausgestattet um Kontaktwinkel bei erhöhten Temperaturen bis 80 °C zu vermessen. Ein vorangeschalteter Behälter mit Umwälz- und Heizfunktion ermöglicht es außerdem, die Gas- und Flüssigphase durch einen vorgelagerten Sättigungsprozess zu verändern. Die Prozessführung und Steuerung erfolgt über eine neue Laborautomatisierungseinheit (LabManager) der HiTec Zang GmbH. Durch dieses System kann die Versuchsanlage sowie die Automatisierungsanforderungen flexibel verändert werden.

Durch die Modifizierungsmaßnahmen und durch die Einbindung des Versuchstandes zur Kontaktwinkelbestimmung können zukünftig folgende Aufgaben gelöst werden:

- Konzentrationsverläufe von Methanol im Wasser experimentell simulieren
- Untersuchung der CO₂- und Wasser-Abscheidung bei erhöhten Temperaturen
- Druckregelung von Ein- und Zweiphasenströmung ohne signifikanten Auswirkungen auf das Strömungsprofil im Mikrokanal
- Bestimmung der Kontaktwinkel in gesättigten oder ungesättigten Atmosphären bei verschiedenen Betriebstemperaturen (bis ca. 80 °C)

Versuchsstand Mikrokontaktor /
μDMFC

Versuchsstand Kontaktwinkel / Löslichkeit

Peripherie (Prozessleitsystem, Vorlagebehälter, Pumpen, Bronkhorst MFC, Bronkhorst miniCORI-FLOW, Druckmessumformer und Temperatursensoren)

Mikrokontaktor / μDMFC

Hochdrucksichtzelle / Kontaktwinkel
Goniometer

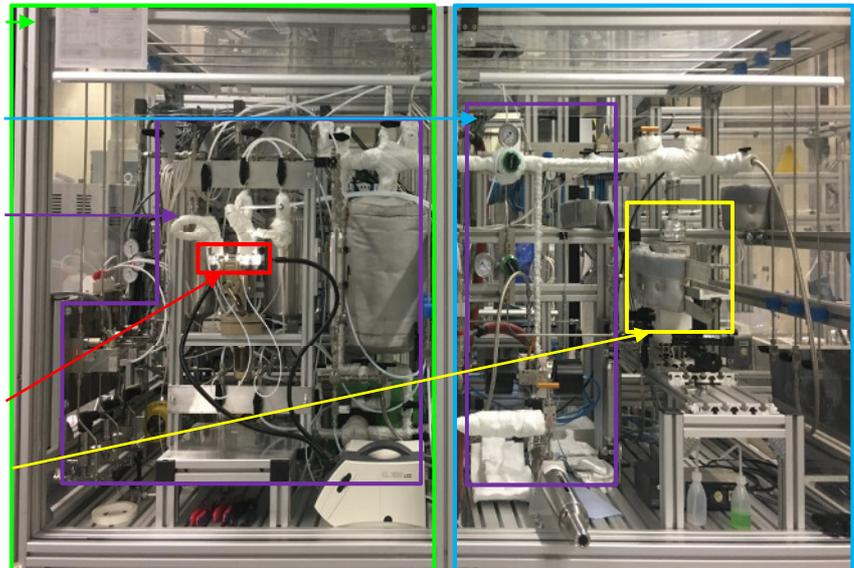


Abbildung 26: Modifizierte Versuchsanlage für die Untersuchung der gas/flüssig Phasentrennung

Vorversuche mit der modifizierten Versuchsanlage zeigten jedoch, dass eine Vorwärmung mittels Doppelmantelrohrwärmeübertrager aufgrund folgender Punkte ungeeignet ist:

- Kleine Massen- bzw. Volumenströme
- Wärmeverlust in Zuführungsleitungen

Anstelle des Doppelmantelrohrwärmeübertragers werden nun Mikrowärmeübertrager (MWÜ) verwendet. Zusätzlich wurden die MWÜ und die Zuleitungen zum Mikrokontaktor thermisch isoliert. Durch die Verkürzung der Zuleitungen und durch die Isolierung konnte zwar eine Verbesserung hinsichtlich des Wärmeverlustes erreicht werden, diese ist jedoch immer noch nicht ausreichend um definierte Abtrennbedingungen einzuhalten bzw. experimentell zu prüfen. Folglich wurde entschieden die Vorwärmung in eine neue modulare Messzelle (siehe AP 15B) zu integrieren.

AP 13: Identifikation verschiedener geeigneter Membranmaterialien und Beschichtungen und Vermessung der Kontaktwinkel von Wasser in Luft und Wassermethanol in CO₂-Atmosphäre für diese Materialien

Die Identifikation geeigneter Membranmaterialien und Beschichtungen für die Gasabtrennung und Wasserrückgewinnung erfolgte mit einer intensiven Markt- und Literaturrecherche. Dabei zeigte sich, dass die Gasabtrennung und Wasserrückgewinnung mit dünnen, hydrophoben und hochporösen Trennschichten am Energieeffizientesten erfolgt.

Polymerbasierte Membranen:

Für polymerbasierte Membranen konnten vorläufig 12 geeignete Membranen auf Polymerbasis identifiziert werden. Zwecks experimenteller Charakterisierung wurden diese bei den Herstellern angefordert und in erster Instanz auf ihre Methanol- und Temperaturbeständigkeit hin untersucht. Zusätzlich wurde eine Identifizierung der Oberflächenstruktur und -beschaffenheit mittels Rasterelektronen-mikroskopie (REM) durchgeführt. Die Ergebnisse der Vorversuche und der REM-Aufnahmen zeigten, dass die Anzahl geeigneter polymerbasierter Membranen auf insgesamt 4 Typen (siehe Tabelle 8) sinkt. Grund hierfür sind Strukturveränderungen der Membranoberflächen durch Temperatur- und Methanoleinwirkung. Ein detaillierter Vergleich der Membranen aus Tabelle 8 inkl. REM-Aufnahmen ist im AP 15A zu finden.

Hydrophobe Membranen	Funktionsschicht	Stützschiicht	Membran-dicke	Kontakt-winkel	Durchbruchdruck
Aspire [®] QP955	PTFE	Polyester	~ 200 µm	120 °	≥ 4,5 bar
Aspire [®] QL217	PTFE	Polypropylen	~ 200 µm	120 °	≥ 1,0 bar
Supor [®] 200PR	Polyethersulfon	Polyester	~ 170 µm	138 °	≥ 1,38 bar
Versapor [®] 200PR	Acrylcopolymer	Nylon	~ 230 µm	120 °	≥ 1,79 bar

Daten aus dem Datenblatt von Clarcor Air für Aspire[®] QP955 und Aspire[®] QL217 sowie von Pall für Supor[®] 200PR und Versapor[®] 200PR entnommen. Kontaktwinkel von Wasser unter Laborbedingung gegen Luft mit einer Messgenauigkeit von $\pm 2,5^\circ$ bestimmt.

Tabelle 8: Datenzusammenfassung der polymerbasierten, porösen und hydrophoben Membranen

Aufgrund der niedrigen Methanolkonzentrationen während des Betriebs einer μ Direkt-Methanol-Brennstoff-Zelle (≤ 2 mol/L) sind weitergehende Untersuchung hinsichtlich des Kontaktwinkels in Kombination mit den hier aufgeführten polymerbasierten Membranen nicht erforderlich. Die Durchbruchdrücke für reines Wasser sind ausreichend hoch um einen sicheren Betrieb der Gasabtrennung und Wasserrückgewinnung zu gewährleisten. Der Einfluss einer reinen CO₂-Atmosphäre auf den Kontaktwinkel kann ebenfalls vernachlässigt werden. Der Beitrag durch das gelöste CO₂ in der Flüssigkeit ist aufgrund der höheren Betriebstemperaturen in der μ DMFC und dem hohen Wasseranteil nach dem Gesetz von Henry sehr klein.

Metall- und keramikbasierte Mikrosiebe

Weiterhin wurden mehrere Hersteller für metallbasierte Mikrosiebe (Nickel) und keramikbasierte Mikrosiebe (Aluminiumoxid) ermittelt. Diese Materialien bieten von Natur aus eine gute Methanol- und Temperaturbeständigkeit. Im Gegenzug sind sie aufgrund der hydrophilen Natur des Grundmaterials sehr gut durch Wasser bzw. Wasser-Methanol-Gemischen zu benetzen. Dieser Nachteil wirkt sich grundsätzlich negativ auf die Gasabtrennung und Wasserrückgewinnung aus, wenn die Gasabtrennung über die Mikrosiebporen erfolgen soll. Dennoch ist es möglich durch gezielte Modifizierung des Mikrosiebs mittels einer hydrophoben Beschichtung diesen Nachteil zu umgehen.

Folglich wurden Datenblätter, Designspezifikationen und Angebote von verschiedenen Herstellern angefordert. Dabei zeigte sich, dass nicht alle Hersteller die gewünschten Designspezifikationen wie z.B. Porengröße, Foliendicke und Trennfläche erfüllen konnten. Nur die in Tabelle 9 aufgeführten Hersteller konnten zum Recherchezeitpunkt die geforderten Spezifikationen erfüllen.

Hersteller	Produktname	Type	Porengröße
Temicon	Mirkosieb	Metallbasiertes Mikrosieb	0,5 μm
SmartMembranes	SmartPor	Keramikbasiertes Mikrosieb	0,25 μm

Tabelle 9: Metall- und keramikbasierte Mikrosiebe

Die Mikrosiebe aus Nickel werden bei der Temicon GmbH mit Hilfe von Lithographie, Galvanik und Abformung (LIGA-Verfahren) hergestellt. Zwecks Folienstabilität des Mikrosiebs wird eine 2-Layer-Struktur verwendet, um eine ausreichende Dicke von ca. 10 μm mit Poren von 0,5 μm zu erhalten. Als Porenform wurde eine sich hyperbolisch weitende Pore (Trompetenprofil) definiert, um einerseits ein genaues Oberflächenprofil mit gleichgroßen Porenöffnungen zu erhalten und andererseits die Oberfläche im Bereich der Porenöffnung, die die Flüssigkeit benetzen kann, zu minimieren. Die Poren sind hexagonal mit einem Abstand von 10 μm zueinander angeordnet.

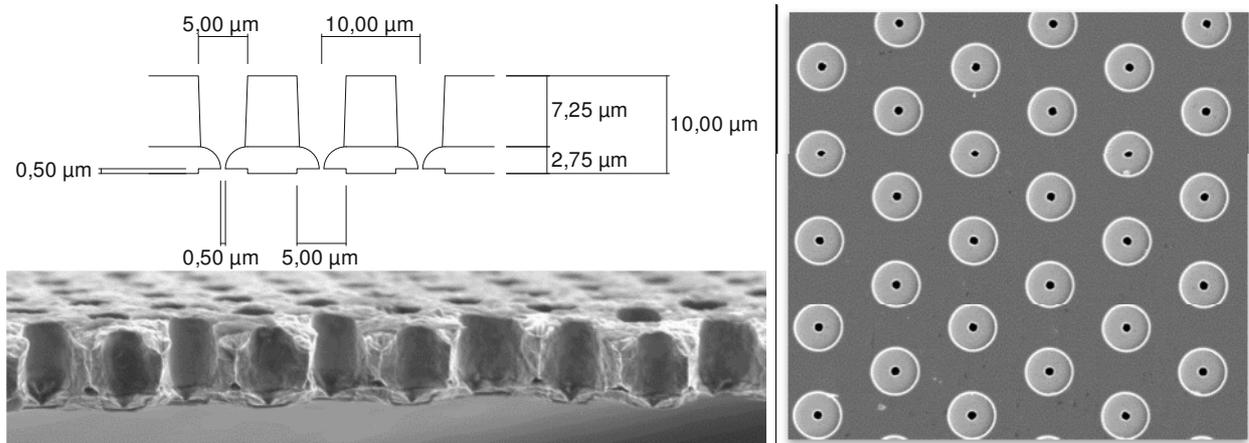


Abbildung 27: Porendesign und REM-Aufnahmen der nickelbasierten Mikrosiebe

Die SmartMembranes GmbH stellt auf Basis von Aluminium in einem nasschemischen Ätzprozess die SmartPor Mikrosiebe her. Diese weisen im Gegensatz zu den Mikrosieben auf Nickelbasis einheitliche Poren und Porendurchmesser (Abweichung unter 10%) über den gesamten Folienquerschnitt auf. Zudem ist die Porosität deutlich höher als bei den nickelbasierten Mikrosieben. Die Foliendicke beträgt standardmäßig 50 μm und soll ebenfalls aus Stabilitätsgründen eine 2-Layer-Struktur aufweisen. Die erste Schicht besteht aus Aluminiumoxid (Dicke 25 μm), der zweite Schicht aus Aluminium (Dicke 25 μm). Zur Realisierung der 2-Layer-Struktur wurden seitens SmartMembranes GmbH nasschemische Ätzversuche durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die gewünschte 2-Layer-Struktur zwar möglich ist, aber das Design der Mikrosiebfolie aufgrund des isotropen nasschemischen Ätzvorgangs Probleme bereitet. Auf Basis dieser Ergebnisse und aufgrund des variablen Porendesigns wurde sich entschieden, weitere Untersuchungen mit den nickelbasierten Mikrosieben der Firma Temicon GmbH durchzuführen.

Beschichtungsmethoden und -materialien

Aufgrund der sehr ausgeprägten hydrophoben Natur eignen sich polymerbasierte Membranen besonders gut, für die effiziente gas/flüssig Phasentrennung. Eine zusätzliche Modifizierung dieser Trennschichten durch weitere Beschichtungsprozesse ist nicht erforderlich und kann sich im schlimmsten Fall kontraproduktiv auswirken.

Die Identifizierung geeigneter Beschichtungsmethoden und -materialien zur Modifizierung (Hydrophilierung und Hydrophobierung) von Mikrosieben und Kanaloberflächen wurde ebenfalls mit

Hilfe einer Literaturrecherche durchgeführt. Für die dünne Beschichtung ($\sim\mu\text{m}$) von Mikrokanälen sollte vorzugsweise die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD / PEPVD / Sputtern) genutzt werden. Für die Beschichtung ($\sim\text{nm}$) von Poren im Submikrometerbereich ist die chemische Gasphasenabscheidung (CVD / PECVD) zu bevorzugen, da die Schicht sich ungerichtet in der Gasphase auch auf komplizierte Geometrien niederschlägt und eine konformere (gleichmäßigere) Beschichtung erreicht werden kann. In Tabelle 10 sind die geeigneten Beschichtungsmethoden und -materialien zur Hydrophilierung und Hydrophobierung aufgeführt.

Methoden	Typ	Eigenschaft	Beschichtung	Kontaktwinkel
PECVD	Silanisierung	Hydrophil	SiO_2	$0^\circ - 20^\circ$
PECVD	Amorpher Kohlenstoff / DLC	Hydrophob	a-C:H:Si:O a-C:H:F	$105^\circ - 110^\circ$ $115^\circ - 120^\circ$
PECVD + Passivierung	Silanisierung	Hydrophob	$\text{SiO}_2 + \text{PFOTS}$ $\text{SiO}_2 + \text{PFOTS}$	$105^\circ - 110^\circ$ $105^\circ - 110^\circ$

Kontaktwinkel von Wasser unter Laborbedingung gegen Luft mit einer Messgenauigkeit von $\pm 3^\circ$ aus Literatur entnommen.

Tabelle 10: Geeignete Beschichtungsverfahren und Beschichtungsmaterialien

Zum hydrophilieren der Mikrokanalwände eignen sich oxidbasierte Beschichtungsmaterialien wie z. B. SiO_2 besonders gut. Hierdurch können die Benetzungseigenschaften der Grundmaterialien merklich verbessert und die gas/flüssig Phasentrennung positiv beeinflusst werden. Bereits die hydrophile Natur der metallischen Bipolarplatten reicht aus, um den positiven Effekt hydrophiler Kanalwände und hydrophober Trennschicht auf die Zweiphasenströmung bei der Gasabtrennung und Wasserrückgewinnung auszunutzen. Hierbei ist zu beachten, dass das Erreichen niedriger Kontaktwinkel erst durch eine nachgelagerte Plasmaoxidation möglich ist. Durch die Plasmaoxidation werden Rückstände verbliebene Rückstände wie beispielsweise Methylgruppen der Präkursoren Hexamethyldisilazan (HMDS) oder Hexamethyldisiloxan (HMDSO) an der Oberfläche der Beschichtung entfernt.

Hydrophobe Beschichtungen hingegen, lassen sich auf direktem Wege durch amorphe Kohlenstoffschichten, die mit Silizium/Sauerstoff oder Fluor dotiert sind, erreichen. Durch eine nachgelagerte Passivierung aus der Gas- bzw. Flüssigphase können auch die hydrophile SiO_2 Beschichtung durch langkettige fluorierete Kohlenwasserstoffe wie Perfluorocetyltrichlorsilan oder Perfluordecyltrichlorsilan hydrophobiert werden. Die SiO_2 Schicht fungiert dabei als Haftvermittler und stellt die benötigten OH-Terminalgruppen zur Verfügung mit denen die langkettigen Kohlenwasserstoffe reagieren. Durch die langkettigen fluorierten Kohlenwasserstoffe wird die Oberflächenenergie wie bei Teflon herabgesetzt. Für Wasser und Wasser-Methanol Gemische weist diese Beschichtung einen hydrophoben Charakter auf.

Fügetechniken

Fügetechniken zur dichten und dauerhaften Verbindung der Membranen/Mikrosiebe mit einem metallischen Grundmaterial sind ebenfalls ermittelt und untersucht worden. Polymerbasierte Membranen und metallische bzw. keramische Mikrosiebe können i.d.R. mit den gängigsten Dichtungsmethoden (Flachdichtung, O-Ring Dichtung, Klebedichtungen) unter der Verwendung von Schrauben nach außen hin dauerhaft abgedichtet werden. Die dauerhafte Verbindung mit dem Grundmaterial sowie die Trennung und Abdichtung der korrespondierenden Kanäle zueinander (Feed- und Permeatkanal) erfolgt jedoch mit der polymerbasierten Membran und einer ausreichend großen Flächenpressung auf einer definierten Auflagefläche. Um Kurzschlussströmungen dauerhaft auszuschließen, sollte außerdem ein von außen zu verfüllender Spalt zur

Verfügung stehen, in der die Membran hereinragt. In diesen Spalt kann zusätzlich durch eine Bohrung eine Abdichtmasse injiziert werden.

Bei den metall- bzw. keramikbasierten Mikrosieben hingegen sollte eine Flachdichtung mit integrierter Kanalführung verwendet werden, um die Mikrosiebe dauerhaft mit dem Grundmaterial zu verbinden. Gleichzeitig dichten die Flachdichtungen die korrespondierenden Kanäle gegeneinander ab. Ein Dichtungskonzept wie bei den polymerbasierten Membranen kann nicht verfolgt werden, da bereits leichte mechanische Einflüsse die hydrophobe Beschichtung beeinträchtigen können. Hierdurch kommt es zum Versagen der Mikrosiebe als Trennlage zur gas/flüssig Phasentrennung. Alternativ können die metallischen Mikrosiebe durchs Laserschweißen vorab in einem Rahmen integriert und anschließend beschichtet werden um den mechanischen Einfluss zu minimieren. Zur Klärung ob dieses Konzept realisierbar wäre, wurden Laserschweißversuche, wie in Abbildung 28 zu sehen, durchgeführt.

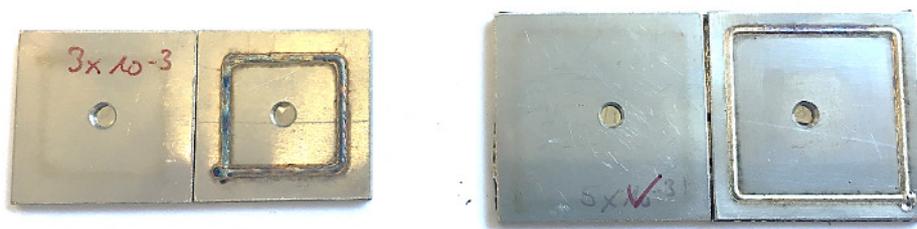


Abbildung 28: Schweißproben mit Folien aus Hart- und Weichnickel inkl. Prüfbohrung für Helium-Lecktest

Hierbei zeigte sich, dass Weichnickel als Grundmaterial für die geplanten Mikrosiebe und die dauerhafte Verbindung zum Grundmaterial am besten geeignet ist. Von insgesamt 10 Schweißproben waren 7 Proben laut Helium-Lecktest (Wert $< 10^{-6}$ mbar L / s) Gasdicht. Zudem erreichten alle 10 Proben bei dem Helium-Lecktest einen Wert $< 10^{-4}$ mbar L / s. Ab diesem Wert kann eine Flüssigkeitsdichtigkeit gewährleistet werden.

AP 14: Modifizierung von Membran und Kanaloberflächen zur CO₂- bzw. Wasser-Abscheidung durch Beschichtung mittels CVD/PVD/Sputtern

Der positive Effekt der Modifizierung der Mikrokanäle aus Metall oder Kunststoff zur Beeinflussung der Zweiphasenströmung und Trennleistung konnte bereits im Rahmen der Masterarbeit „Influence of hydrophobic/hydrophilic surfaces on gas/liquid membrane separation“ von Vivien Gilliéron am Institut für Mikroverfahrenstechnik gezeigt werden. Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Beeinflussung der Wachstums- und Transportgeschwindigkeit der Gasblasen. Dabei standen folgende Punkte im Fokus der Arbeit:

- Auswirkung gas/flüssig-Verhältnis auf die Art der Strömung
- Einfluss von Wand- und Membranmaterial auf Strömung und Trennleistung
- Modifikation der Oberflächen zur Erzeugung lokaler Unterschiede in der Hydrophobizität

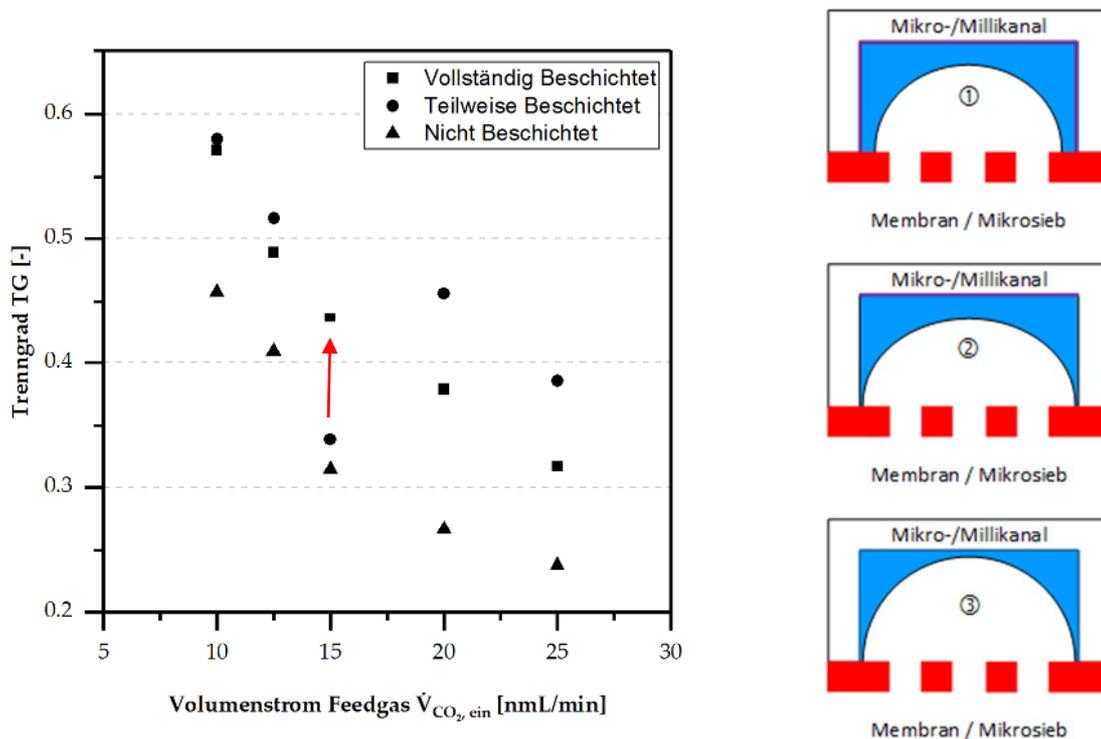


Abbildung 29: Vergleich der experimentell ermittelten Trenngrade TG_{CO_2} in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas \dot{V}_{feed}^g bei $\vartheta = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ($\dot{V}_{feed}^l = 1\text{ mL/min}$, $\Delta p_{TM} = 0\text{ mbar}$, and $c_{CH_3OH} = 0\frac{\text{mol}}{\text{l}}$).

Das Ergebnis dieser Arbeit zeigt, dass eine inhomogene Hydrophobizität sich positiv auf die Gasabtrennung auswirkt, wie man in Abbildung 29 anhand der gesteigerten Abtrenneffizienz für partiell und vollständig beschichtete Kanäle erkennen kann. Besonders auffällig ist die Abweichung bei einem Gasvolumenstrom von 15 ml/min für die partielle Beschichtung. Die Abtrenneffizienz liegt deutlich unter dem erwarteten Wert. Ursachen können Messfehler, Anwendungsfehler oder Benetzungsphänomene der polymerbasierten Membran sein.

Die Modifizierung polymerbasierter Membran durch eine zusätzliche Beschichtung erscheint jedoch aufgrund der vom Grundwerkstoff ausgehenden hydrophoben Charakteristik (niedrige Oberflächenenergie von 18,5 mN/m bei PTFE) nicht erforderlich. Metallische und keramischen Mikrosiebe als Trennschicht hingegen müssen aufgrund der vom Grundwerkstoff ausgehenden hydrophilen Charakteristik (hohe Oberflächenenergie $> 1000\text{ mN/m}$) hydrophob beschichtet werden um eine effiziente gas/flüssig Phasentrennung zu gewährleisten. Jedoch ist die Beschichtung dieser Trennschicht aufgrund der Porengeometrie sehr aufwändig.

Während die DLC Beschichtung von Grund auf hydrophobe Eigenschaften aufweist, lassen sich mit der SiO_2 Beschichtung ein hydrophiles Benetzungsverhalten realisieren, die mit einer Plasmaoxidation noch verbessert werden kann (siehe AP 13). Zusätzlich lässt sich die SiO_2 Schicht durch einen nachgelagerten Prozess (Passivierung) hydrophobieren. Hierfür kommen langkettige und fluorierte Kohlenwasserstoffe zum Einsatz, die über die Gas- oder Flüssigphase mit OH-Terminalstellen reagieren. In Abbildung 30 ist schematisch der Beschichtungsablauf für die nickelbasierten Mikrosiebe dargestellt.

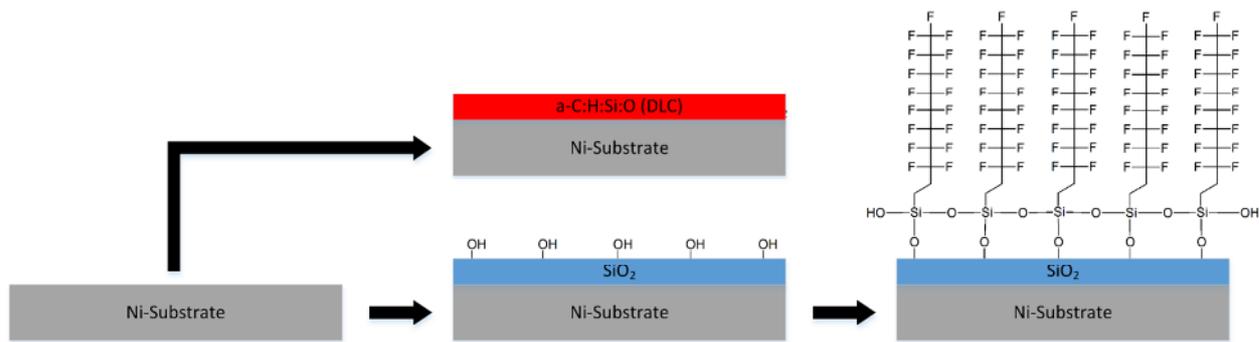


Abbildung 30: Beschichtungsablauf für DLC-Schichten und SiO₂-/Passivierungsschichten

Um ein Zuwachsen der Poren der Mikrosieb zu verhindern, ist die genauen Kenntnisse über die ortsabhängigen Wachstumsraten der verwendeten Beschichtungsmethoden zwingend erforderlich. Für die SiO₂ und a-C:H:Si:O (DLC) Beschichtungen wurden diese Wachstumsraten in der institutseigenen Beschichtungsanlage im Rahmen der Masterarbeit „Herstellung, Charakterisierung und Untersuchung hydrophober Beschichtungen für metallische Mikrosiebe für die gas/flüssig Phasentrennung in einem Mikrokontaktor“ von Fabian Grinschek ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die Position der Probe in der Beschichtungsanlage einen großen Einfluss auf die Wachstumsrate hat. Folglich wurde eine Probenposition gewählt, die eine gleichmäßige Wachstumsrate und somit eine gleichmäßige Schichtdicke gewährleistet. Zudem wurden rotierende Probenhalter und zusätzlich in sich rotierende Probenhalter verwendet, um eine ausreichend hohe Präkursorkonzentration in den Poren durch eine erzwungene Konvektion zu erreichen. Das Grundrezept der jeweiligen Beschichtung kann der Tabelle 11 entnommen werden.

Parameter	SiO ₂ Beschichtung	a-C:H:Si:O Beschichtung	Einheit
RF Leistung	100	100	W
Temperatur Heizung	200	200	°C
Druck	1,5	1,5	Pa
Argon Flussrate	40	40	nmL /min
Methan Flussrate	0	150	nmL/min
Sauerstoffflussrate Flussrate	150	0	nmL /min
HDMS/O Flussrate	4	4	nmL /min

Tabelle 11: Geeignete Beschichtungsverfahren und Beschichtungsmaterialien

Weiterhin wurden basierend auf diesen Rezepturen der Temperatureinfluss und die Variation der Präkursorzusammensetzung auf die Beschichtungs- und Benetzungseigenschaften hin untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Beschichtungstemperatur vernachlässigt werden kann.

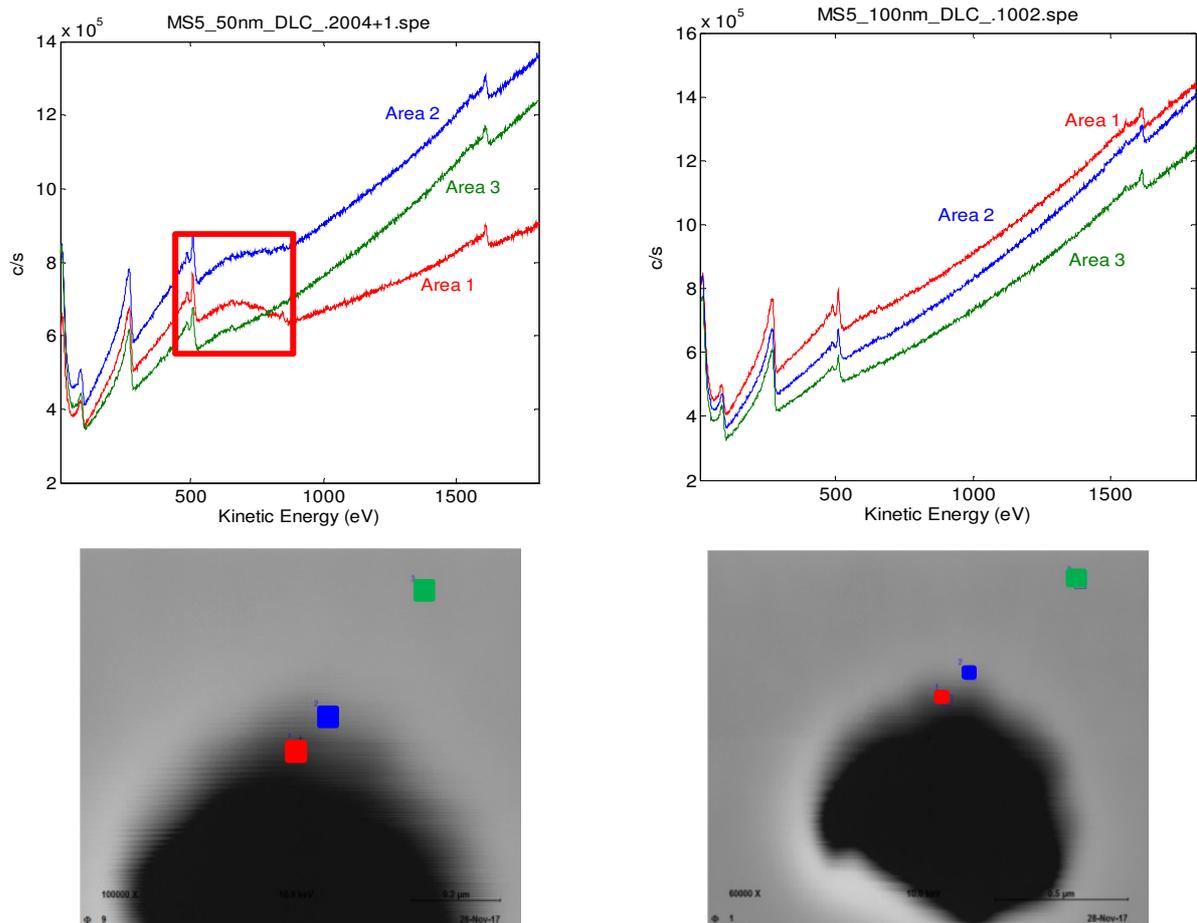


Abbildung 31: AES-Messung an einer Mikrosiebpore beschichtet mit a-C:H:Si:O für zwei verschiedene Schichtdicken von 43 nm (links) und 86 nm (rechts).

Bei der Präkursorzusammensetzung hingegen muss bei der SiO₂ Beschichtung auf eine ausreichend hohe O₂ Konzentration und bei der DLC Beschichtung auf eine ausreichend hohe HMDSO Konzentration geachtet werden. Fluorierte DLC Beschichtungen könnten aufgrund ungeeigneter Dichtungsmaterialien in der Beschichtungsanlage nicht untersucht werden. Prinzipiell sind aber die hier gewonnenen Ergebnisse auch auf fluorierte DLC Schichten übertragbar.

Die erforderliche Schichtdicke, die eine ausreichende Bedeckung des Nickelsubstrats in den Poren bewerkstelligt, wurde mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) verifiziert. Wie man Anhand der Abbildung 31 erkennen kann, ist der Auger-Effekt vom nickelbasierten Substrat (rote Markierung im linken Bild) erst ab einer Schichtdicke von 86 nm nicht mehr detektierbar. Die detaillierte Analyse der Beschichtungszusammensetzung im Porenquerschnitt in Abbildung 32 zeigt zudem eine nahezu homogene Beschichtung auch im Inneren der Pore.

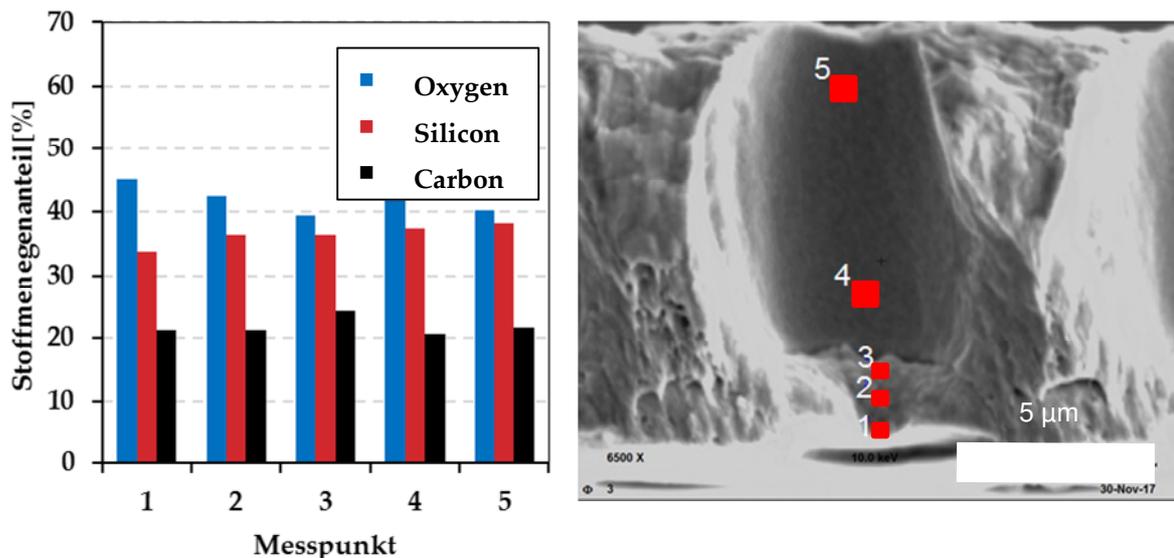


Abbildung 32: Beschichtungszusammensetzung durch AES-Messung in einem Porenquerschnitt an 5 verschiedenen Punkten entlang der Pore für eine Schichtdicke von 86 nm bestimmt.

Folglich sind Schichtdicken von ca. 100 nm vorzusehen, um die Poren ausreichend und homogen mit einer DLC oder SiO₂ Schicht zu versehen. Die SiO₂ Beschichtung wird anschließend durch einen Passivierungsprozess hydrophobiert. Dieser Prozess lässt sich mit einer einfachen chemischen Reaktion über die Gas- und Flüssigphase realisieren. Die hierfür benötigten Reaktionsbedingungen wurden aus wissenschaftlichen Publikation adaptiert und angepasst.

Eine Passivierung aus der Gasphase führte unglücklicherweise zur einer vollständigen Verblockung des Mikrosiebs durch Polymerisation des Passivierungsmittels, wie in Abbildung 33 gezeigt. Zusätzlich entsteht während des Passivierungsprozesses Salzsäure, die die unbeschichteten Bereiche chemisch angreifen und korrodieren lassen.

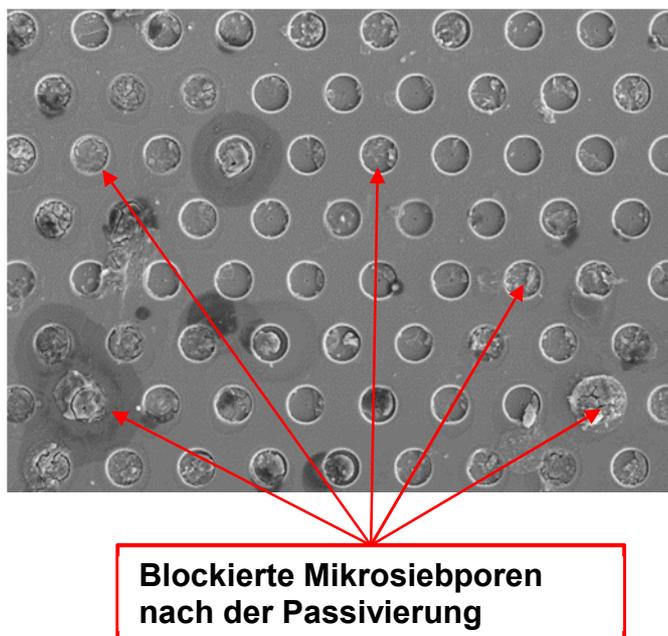
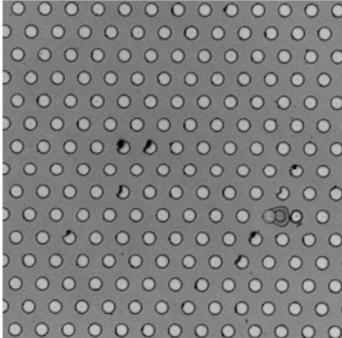


Abbildung 33: Porenverblockung durch Polymerisation des Passivierungsmittels während der Passivierung aus der Gasphase mit Perfluordecyltrichlorsilan (PFDTs)

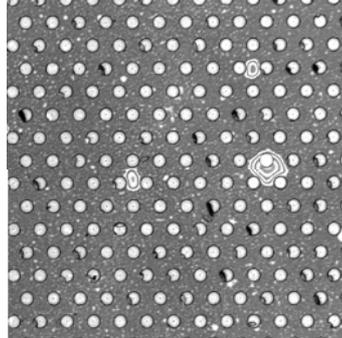
Alternativ zu Passivierung aus der Gasphase wurde die Passivierung aus der Flüssigphase getestet. Hierfür wurden verschiedene Lösungsmittel wie Toluol und Chloroform verwendet. Schnell zeigte sich, dass ein gewisser Wassergehalt im Lösemittel für eine ausreichende Passivierung der SiO₂ Oberfläche nötig ist.

Chloroform + Toluol (trocken)



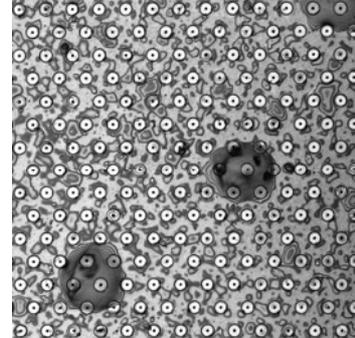
WEP: 50 mabr

Toluol (trocken)



WEP: 300 – 600 mbar

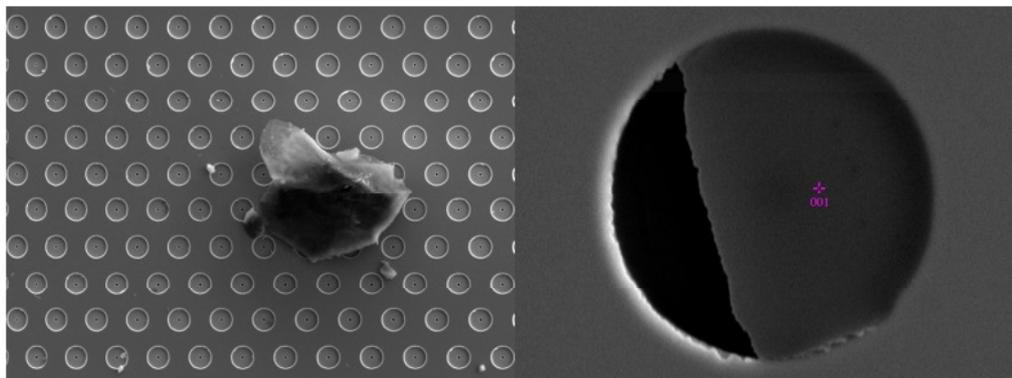
Toluol (nass)



WEP: sehr groß

Abbildung 34: Passivierungsprozess und -grad mit PFDTs aus der Flüssigphase mit Toluol und Chloroform als Lösungsmittel unter Berücksichtigung des Wassergehaltes.

Außerdem zeigte sich, dass ein vollständig trockenes Lösungsmittel die Bildung ein selbststrukturierte Monolage -engl. „Self-Assembled-Monolayer“ (SAM)- begünstigt. Diese SAM ist aber nicht ausreichend, um Defekte wie beispielsweise Staubkörner, Fotoresistrückstände oder Nickelhäutchen wie in Abbildung 35 gezeigt, vollständig zu bedecken. Entsprechend ist eine Teilpolymerisation und -kondensation des Passivierungsmittels im Falle der SiO₂ Passivierung erforderlich um ausreichend hohe Wasserdurchbruchdrücke (WEP) zu erreichen.



Staubkorn/-körner

Nickelhäutchen/Fotoresistrückstände

Abbildung 35: Fehlerquellen, die zu einem niedrigen Wasserdurchbruchdruck führen können Verursacht i.d.R. durch Staubkörner (links) und Nickelhäutchen bzw. Fotoresistrückstände (rechts).

Im Falle der DLC Beschichtungen konnte nur eine Mehrfachbeschichtung in Kombination mit einer Reinigung im Ultraschallbad die Defekte, die zu einem verfrühten Wasserdurchbruch führten, beseitigen.

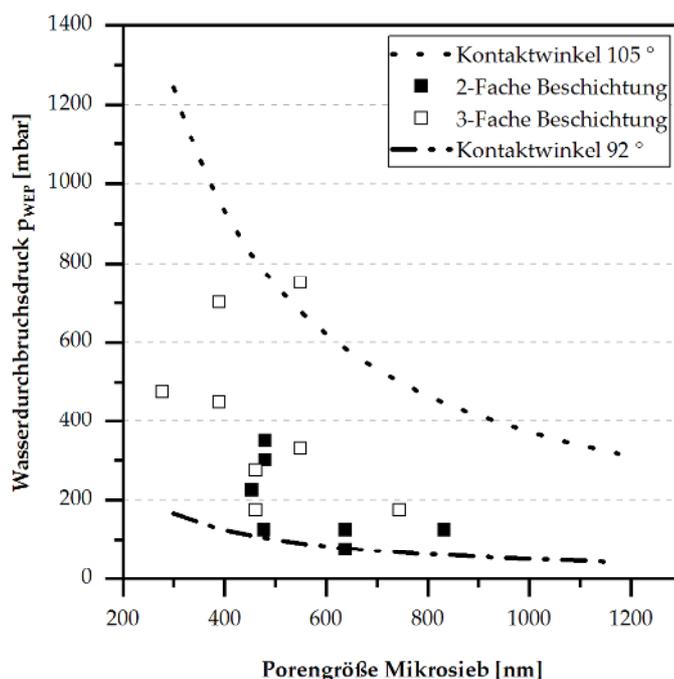


Abbildung 36: Wasserdurchbruchdruck in Abhängigkeit der Porendurchmesser und Anzahl der DLC Beschichtungen inklusive theoretische Wasserdurchbruchdrücke für einen Kontaktwinkel von 92 ° und 105 °

In Abbildung 36 sind die Wasserdurchbruchdrücke in Abhängigkeit des Porendurchmessers für alle Mikrosiebe, die mit einer 2- und 3-Fachen DLC Schicht beschichtet wurden, dargestellt. Grundsätzlich zeigte sich dabei das erst nach der zweiten bzw. dritten Beschichtung ein ausreichendes hoher Wasserdurchbruchdruck erreicht wurde. Dies geht jedoch zu Lasten der Transmembrandrucks, der mit abnehmendem Porendurchmesser sukzessive steigt. Daher sollten für eine Mehrfachbeschichtung größere Ausgangsporengröße vorgesehen werden.

AP 15A: Analyse der CO₂-Abscheidung in Verbindung mit der Versuchsanlage zur gezielten Erzeugung bestimmter Zweiphasenströmungen in Mikrokanälen

Die Analyse der CO₂-Abscheidung in Verbindung mit der Versuchsanlage zur gezielten Erzeugung von Zweiphasenströmungen und zur Untersuchung der polymerbasierten Membranen aus AP 13 erfolgt in einem membranbasierten Mikrokontaktors aus PMMA ohne integrierte Temperierung (siehe Abbildung 37). Die Vorwärmung wurde, wie bereits in AP 12 aufgeführt, über zwei MWÜ für die Gas- bzw. Flüssigkeitszufuhr realisiert. Die aktive Abtrennfläche des verwendeten Mikrokontaktors beträgt ca. 114,5 mm².

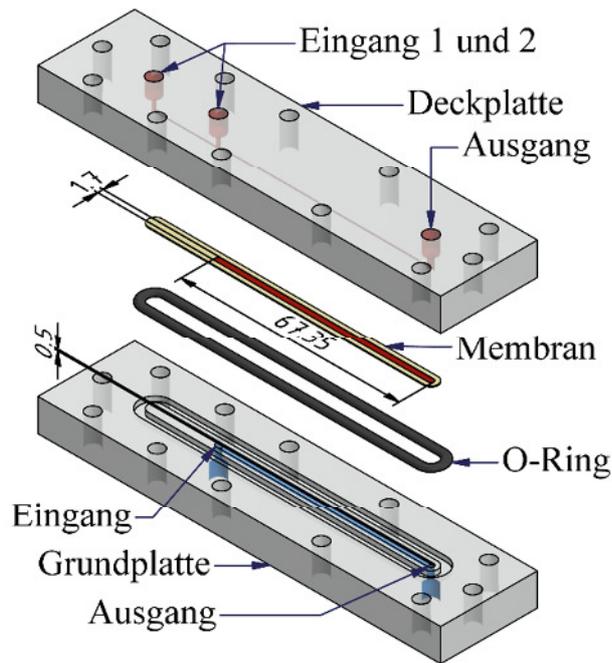


Abbildung 37: Explosionszeichnung des membranbasierten Mikrokontaktors mit integriertem T-Mischer für die gezielte Erzeugung einer Zweiphasenströmung und ohne integrierter Vorwärmung

Schwerpunktmäßig wurde zunächst mit diesem Mikrokontaktor die Trenneffizienz (Gaspermeabilität, Trenngrad, Wasser- und Methanolverlust) der polymerbasierten Membranen für eine Methanolkonzentration von $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 \text{ mol/dm}^3$ bei einem Differenzdruck (Transmembrandruck) von $\Delta p = 100 \text{ mbar}$ für drei verschiedene Gas- und Flüssigkeitstemperaturen $\vartheta =$ Raumtemperatur, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht und miteinander verglichen. Der Volumenstrom des Wasser-Methanols-Gemisches betrug 5 ml/min und blieb über die gesamten Versuche hinweg konstant. Für die Untersuchung der Trenneffizienz wird ein auf das Stoffsystem kalibriertes FTIR-Spektrometer der Firma Bruker zur Online-Analytik des abgetrennten Gases verwendet.

Gaspermeabilität

Im Rahmen der experimentellen Untersuchung der CO_2 -Abscheidung im Mikrokontaktor wurden zudem die Permeabilitäten mit Hilfe des Darcy-Gesetzes bestimmt. Das Darcy-Gesetz ist eine spezielle Lösung der Navier-Stokes-Gleichung und beschreibt mathematisch den Volumenstrom eines Fluids durch ein poröses Medium durch Anlegen eines Druckgradienten, wie in Gleichung (1) gezeigt.

$$\dot{V} = - \frac{k \cdot A \cdot (p_2 - p_1)}{\mu \cdot L} \quad (1)$$

Durch Umstellen der Gleichung (1) erhalten wir die Permeabilität k der polymerbasierten Membranen, da die übrigen Variablen bekannt sind oder direkt messbare Größen darstellen.

$$k = \frac{\dot{V} \cdot \mu \cdot L}{A \cdot (p_1 - p_2)} \quad (2)$$

Die Permeabilität k in m^2 ist wie der Diffusionskoeffizient eine Materialkonstante und ist abhängig von Membraneigenschaften wie die Porosität, Porengeometrie und Porenvernetzung

(Tortuosität). Diese zuvor genannten Membraneigenschaften sind nicht direkt experimentell zugänglich und können nur mit sehr aufwändigen Methoden ermittelt werden

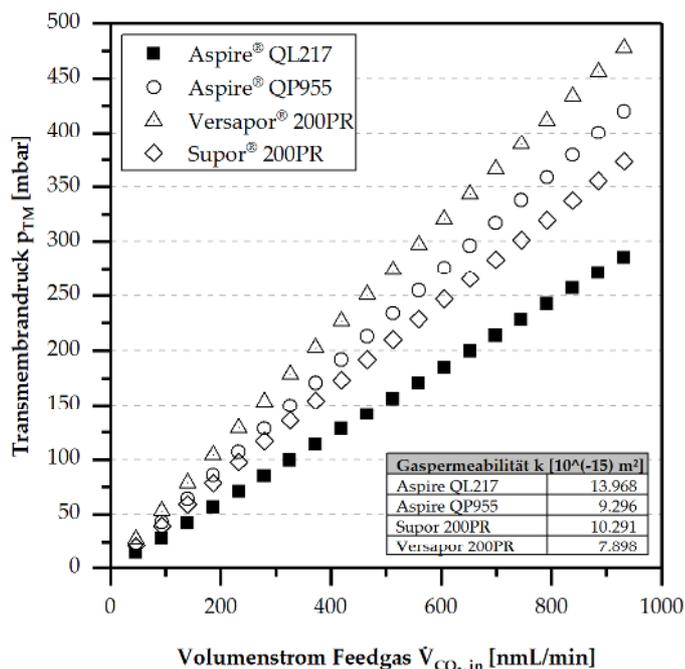


Abbildung 38: Transmembrandruck in Abhängigkeit des Volumenstromen $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{in}}$ für alle Membranen bei $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Gaspermeabilitäten für alle Membranen bei $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet und gemittelt (Tabelle rechts unten)

Die Gaspermeabilität κ hingegen ist, wie bereits zuvor beschrieben, eine experimentell leicht zugängliche Materialkonstante und kann beim Hochskalieren des Systems für die Auslegung der maximal benötigten Abtrennfläche genutzt werden. In Abbildung 38 ist der Druckverlust in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{in}}$ ohne Zweiphasenströmung dargestellt. Hierfür wurde die aus der Literatur bekannte „Dead-End-Methode“ verwendet. Bei diesem Experiment, kann das Feedgas nur nach dem Durchströmen der Membran das betrachtete System verlassen. Bei konstanter Fläche und steigendem Volumenstrom nimmt der Druckverlust über die Membran (Transmembrandruck) proportional zu (siehe Gleichung 1). Dies ist auch eindeutig an den dargestellten Ergebnissen zu erkennen. Anhand des linearen Zusammenhangs zwischen Transmembrandruck und Volumenstrom Feedgas $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{in}}$ lässt sich im Anschluss aus der Geradensteigung die Gaspermeabilität κ für jede untersuchte Membran rechnerisch ermitteln.

Dabei zeigt sich, dass die Aspire[®] QL217 gefolgt von der Supor[®] 200PR überwiegend die höchste Gaspermeabilität aufweist. Dieses Ergebnis gilt auch für die untersuchten Temperaturbereiche bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aspire[®] QP955 gefolgt von der Versapor[®] 200PR weisen stattdessen eine deutlich geringere Gaspermeabilität bei allen untersuchten Temperaturen auf. Während bei der der Aspire[®] QP955 der Porendurchmesser ($\sim 100 \text{ nm}$) die niedrigere Gaspermeabilität hervorruft, ist bei der Versapor[®] 200PR die tatsächliche Membrandicke hierfür verantwortlich. Die Stützstruktur der Versapor[®] 200PR ist im Gegensatz zu den anderen Membranen, beidseitig von der aktiven Trennschicht umgeben. Hierdurch kommt es zu einem erhöhten Druckverlust durch die Membran und die Gaspermeabilität fällt entsprechend geringer aus.

Der Gasdiffusionsprozess vom Sweepgaskanal (Grundplatte) in den Feedgaskanal (Deckplatte) und umgekehrt spielt in erster Linie eine untergeordnete Rolle, solange eine vollständige Gasabtrennung erfolgt. In diesem Fall wird jegliches Gas, das durch den Diffusionsprozess die Membran und die laminaren Grenzschichten auf der Membran durchwandert, von der konvektiv getriebenen Abtrennung überlagert. Entsprechend findet die Gasabtrennung fiktiv nur durch eine rein druckgetriebene Konvektion statt.

Sollte jedoch keine vollständige Abtrennung mehr auftreten, wirkt sich der Gasdiffusionsprozess unter Einsatz eines Sweepgases deutlich auf die Abtrennung aus. Insbesondere bei kleinen Druckgradienten (niedrige konvektiv abgetrennte Flussraten) und hohe Konzentrationsgradienten (große Sweepgasvolumenströme) wie in Abbildung 39 erkennbar. Erst bei einem Transmembrandruck von 100 mbar überlagert der konvektive Stofftransport wieder den diffusiven Stofftransport und kann vernachlässigt werden. Folglich wurde sich dafür entschieden die Trennfaktoren bei Transmembrandrücken von 100 mbar zu ermitteln.

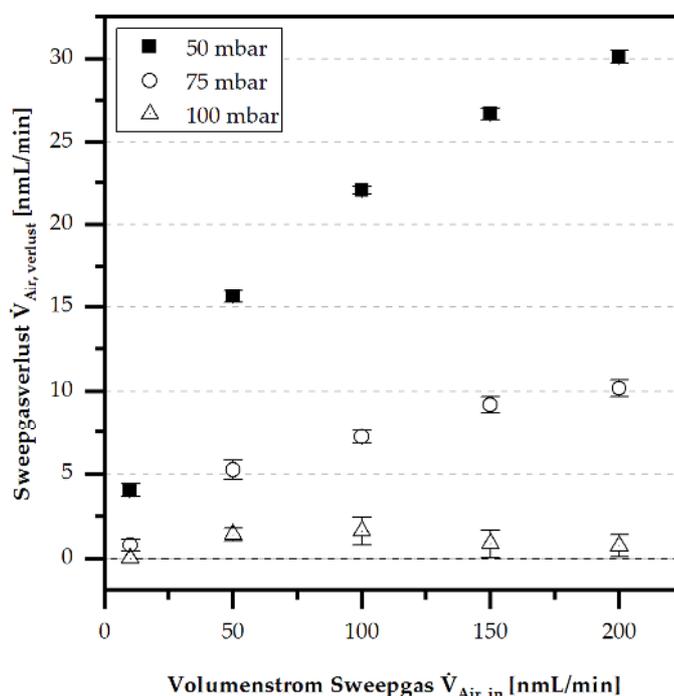


Abbildung 39: Experimentell ermittelter Sweepgasverlust durch Diffusion für die Membran Aspire® QL217 in Abhängigkeit vom Volumenstrom Sweepgas $\dot{V}_{Air,in}$ für die Transmembrandrücke 50 mbar, 75 mbar und 100 mbar bei einer Temperatur $\vartheta = 20 \text{ °C}$ und einem Volumenstrom Feedgas $\dot{V}_{CO_2,in} = 500 \text{ nmL/min}$.

Trenngrad

In der Verfahrenstechnik wird die Wirksamkeit eines Trennverfahrens durch den Trenngrad bewertet. Definiert wird der Trenngrad im Falle des hier untersuchten Mikrokontakts und der verwendeten Online-Analytik durch die abgetrennte Stoffmenge an CO_2 dividiert durch die gesamt zugeführte Stoffmenge an CO_2 , wie in Gleichung 3 gezeigt.

$$TG_{CO_2} = \frac{n_{CO_2,aus}}{n_{CO_2,ein}} = \frac{\dot{n}_{CO_2,aus}}{\dot{n}_{CO_2,ein}} \quad (3)$$

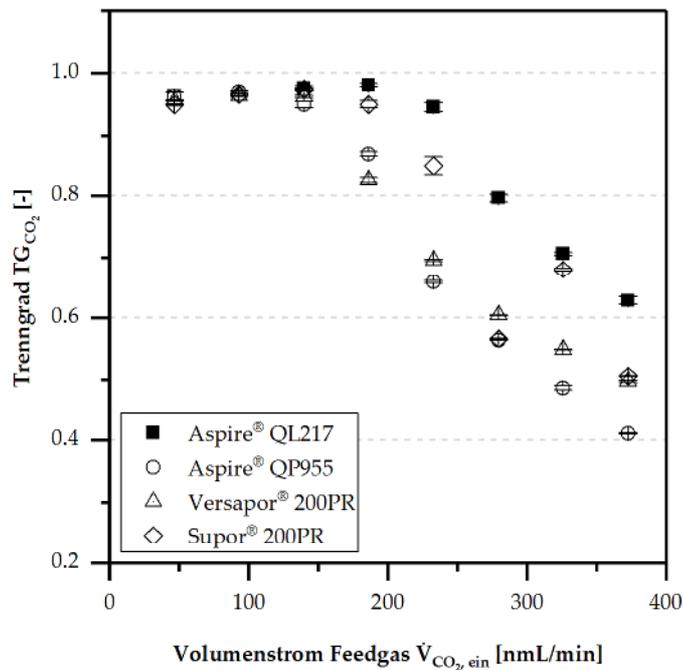


Abbildung 40: Vergleich der experimentell ermittelten Trenngrade TG_{CO_2} in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas \dot{V}_{feed}^g bei $\vartheta = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ($\dot{V}_{feed}^l = 5\text{ mL/min}$, $\Delta p_{TM} = 100\text{ mbar}$, and $c_{CH_3OH} = 1\frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Durch ein konstant zugeführtes Verdünnungsgas bzw. Sweepgas (synthetische Luft) von 200 nmL/min, das gleichzeitig als Referenzgas diente, ließ sich die real abgetrennte CO₂ Stoffmenge im Abtrennstrom ermitteln. Der Vergleich des Trenngrades bei Raumtemperatur in Abbildung 40 zeigt, dass alle untersuchten Membranen bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 5 ml/min, einem Transmembrandruck Δp von 100 mbar und einer Methanolkonzentration c_{CH_3OH} von 1 mol/dm³ eine vollständige Abtrennung bis 150 nmL/min zugeführtem CO₂ aufweisen. Eine lineare Abnahme des Trenngrades erfolgt erst bei einem CO₂ Eingangsvolumenstrom oberhalb von 150 nmL/min. Die lineare Abnahme wird hervorgerufen durch die transmembrandruckbedingte Transportlimitierung der Membran und ist ein Indikator für die maximale Abtrennleistung, die durch das Darcy-Gesetz beschrieben werden kann. Bei allen CO₂ Eingangsvolumenströmen liefert die Aspire[®] QL217 der Firma „CLARCOR Industrial Air“ gefolgt von der Supor[®] 200PR der Firma Pall die besten Trenngrade.

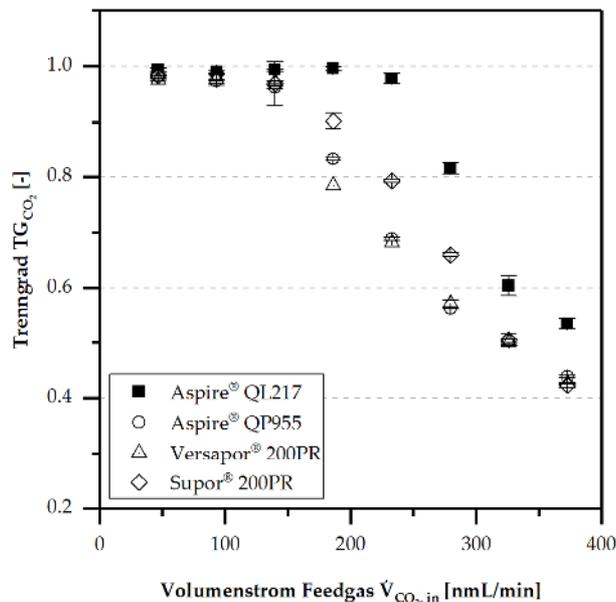


Abbildung 41: Vergleich der experimentell ermittelten Trenngrade TG_{CO_2} in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas \dot{V}_{feed}^g bei $\vartheta = 40\text{ °C}$ ($\dot{V}_{feed}^l = 5\text{ mL/min}$, $\Delta p_{TM} = 100\text{ mbar}$, and $c_{CH_3OH} = 1\frac{mol}{l}$).

Ähnliche experimentelle Ergebnisse hinsichtlich den Trenngrades konnten ebenfalls für Gas- und Flüssigkeitseingangstemperaturen von $\vartheta = 40\text{ °C}$ erzielt werden, wie in Abbildung 41 zu erkennen. Temperaturbedingt sind aufgrund der abnehmenden Oberflächenspannung und Viskosität des Wasser-Methanol-Gemischs leichte Abnahmen beim Trenngrad TG_{CO_2} im Vergleich zu den gemessenen Werten bei Raumtemperatur zu erkennen. Hier zeigt sich ebenfalls eine lineare Abnahme des Trenngrades mit zunehmendem CO_2 Eingangsvolumenstrom. Die Aspire® QL217 liefert, gefolgt von der Supor® 200PR, ebenfalls hier über den gesamten Bereich die besten Trennergebnisse. Die experimentellen Untersuchungen für Gas- und Flüssigkeitseingangstemperaturen von $\vartheta = 60\text{ °C}$ liefern im Vergleich zu den anderen Eingangstemperaturen, wie in Abbildung 42 zu erkennen, schlechtere Ergebnisse bezüglich des Trenngrades.

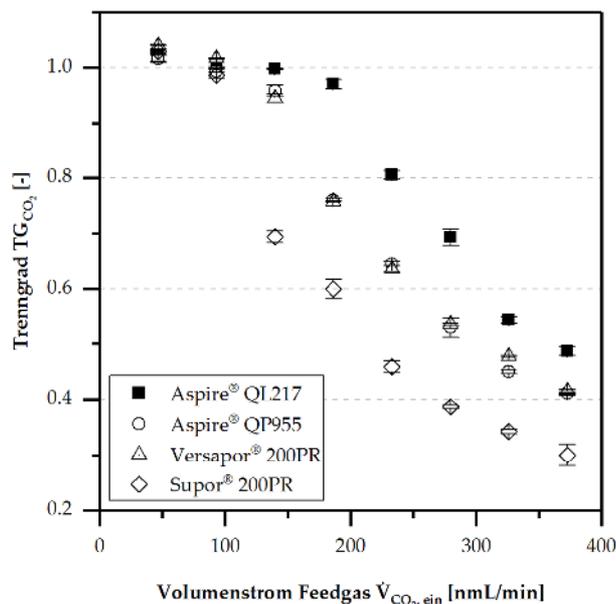


Abbildung 42: Vergleich der experimentell ermittelten Trenngrade TG_{CO_2} in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas \dot{V}_{feed}^g bei $\vartheta = 60\text{ °C}$ ($\dot{V}_{feed}^l = 5\text{ mL/min}$, $\Delta p_{TM} = 100\text{ mbar}$, and $c_{CH_3OH} = 1\frac{mol}{l}$).

Hier wird ein Trenngrad von 1 (100% CO₂ Abtrennung) nur noch bis zu einem CO₂ Eingangsvolumenstrom von 100 ml/min erreicht. Bereits bei einem CO₂ Eingangsvolumenstrom von 150 ml/min beginnt der Trenngrad bei jeder untersuchten Membran abzunehmen. Folglich liegen die Trenngrade im Vergleich zu den anderen Temperaturen deutlich niedriger. Dennoch ist der Kurvenverlauf für die Aspire® QL217, Aspire® QP955 und Versapor® 200PR nahezu identisch zu den Ergebnissen bei Raumtemperatur und 40 °C. Die Supor® 200PR zeigt hingegen eine signifikante Verschlechterung beim Trenngrad. Als Ursache wird eine temperatur- und methanolbedingte Veränderung der Membranoberfläche vermutet.

Auch bei 60 °C zeigen die untersuchten Membranen eine regressive Abnahme beim Trenngrad aufgrund des transmembrandruckbedingten Transportwiderstands der Membran. Für eine Temperatur von 60 °C und im direkten Vergleich zu den anderen Temperaturen liefert die Aspire® QL217 die besten Ergebnisse.

Die Beständigkeitsuntersuchung dieser ausgewählten Membranen wurde mittels Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen durchgeführt. Anhand der Aufnahmen in Abbildung 43 lässt sich erkennen, dass die Aspire® QP955 und Aspire® QL217 keine signifikanten Strukturänderungen an der Oberfläche aufweisen. Die Porosität der Supor® 200PR hingegen, sinkt durch verkleben der Poren (rote Markierung) aufgrund thermischer- und methanolbedingter Einflüsse. Wohingegen die Porosität bei der Versapor® 200PR durch Auflösung der Acrylcopolymers (Hydrolyseprozess), zunimmt.

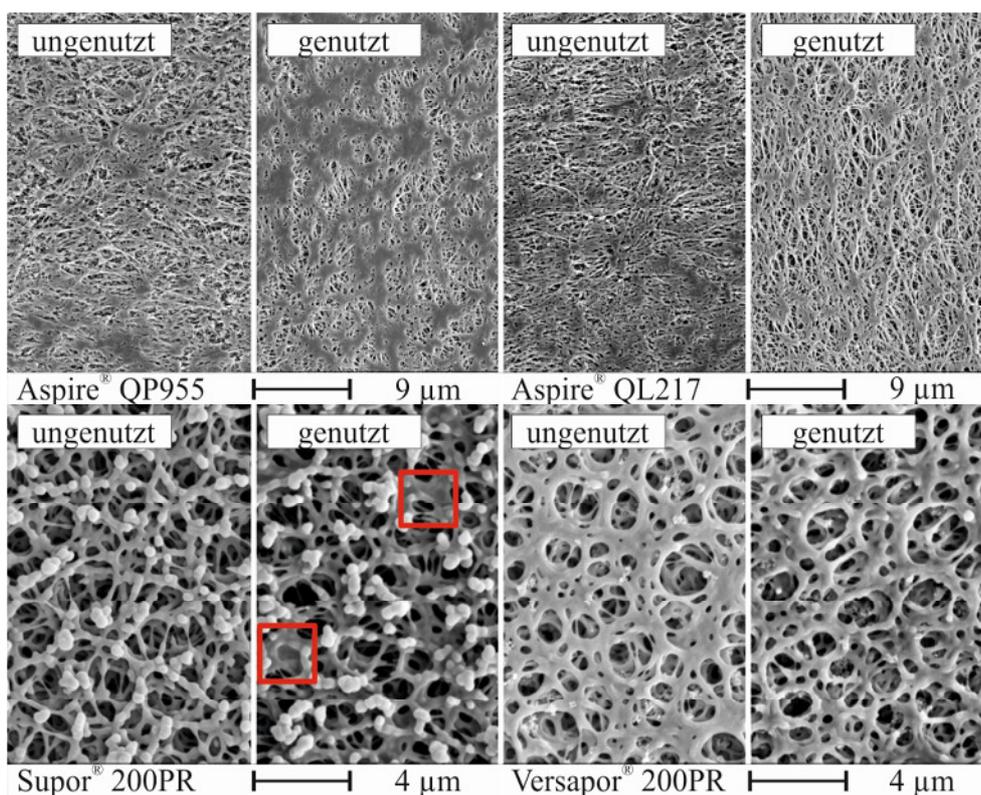


Abbildung 43: Vergleich der ungenutzten und genutzten Membranoberflächen mittels Rasterelektronenaufnahmen (REM) für Aspire® QP955, Aspire® QL217, Supor® 200PR und Versapor® 200PR

Flüssigkeitsverluste

Im Rahmen der Kalibrierung des FTIR-Spektrometers der Firma Bruker zur Online-Analytik des abgetrennten Gases wurden verschiedene Beladungskonzentrationen für Wasser und Methanol berücksichtigt. Hierdurch konnten die realen Wasser- und Methanolverluste während der Gasabtrennung für alle CO₂ Eingangsvolumenströme bestimmt werden. Um Kondensation nach der Abtrennung bei höheren Temperaturen in den Leitungen und im Mikrokontaktors auszuschließen, wurde der Sweepgasvolumenstrom auf 200 ml/min eingestellt. Als Sweepgas kam synthetische, trockene Luft zum Einsatz. Aufgrund des hohen Sweepgasvolumenstroms kann der Verlustanteil, der sich durch Diffusion (Stofftransport durch Konzentrationsgradient) einstellt, größer sein als bei niedrigeren Sweepgasvolumenströmen. Unter der Annahme einer vollständigen Sättigung des CO₂ Eingangsvolumenstroms kann der maximale Diffusionsanteil berechnet werden. Für den Vergleich werden die Eingangsvolumenströme betrachtet, die überwiegend einen Trenngrad von nahezu 100 % aufweisen.

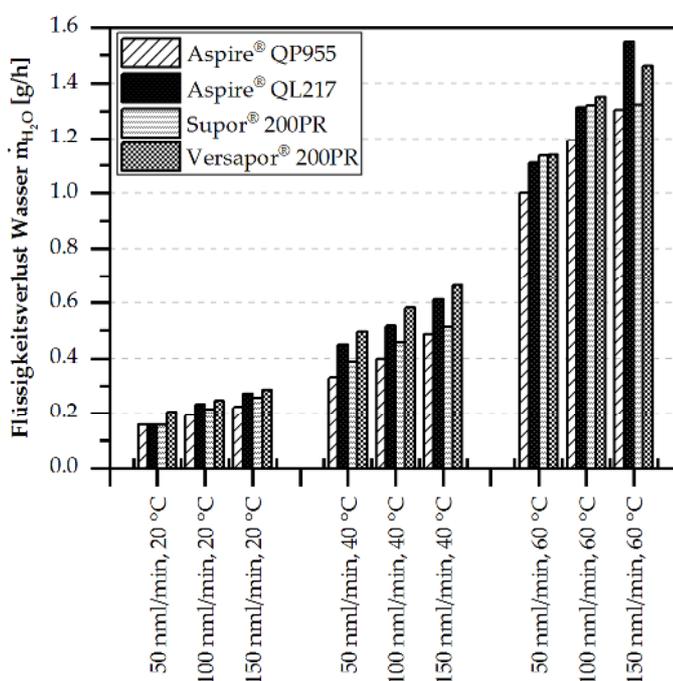


Abbildung 44: Vergleich Verlust von Wasser bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 44 sind die Verluste von Wasser für alle polymerbasierten Membrane bei drei verschiedenen Temperaturen und CO₂ Eingangsvolumenströmen und einem Differenzdruck von 100 mbar dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, steigt der Verlust von Wasser mit der Temperatur und mit dem CO₂ Eingangsvolumenstrom. Der Verlustbeitrag durch den Volumenstrom bei einer Temperatur bzw. bei verschiedenen Temperaturen fällt im direkten Vergleich zum Verlustbeitrag durch die eigentliche Temperaturerhöhung geringer aus. Aufgrund dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass der Verlustanteil verursacht durch die Diffusion am Größten ist. Im direkten Vergleich weisen die Aspire® QP955 und Supor® 200PR die geringsten Verluste auf. Während die geringen Verluste an Wasser bei der Aspire® QP955 auf die kleineren Poren zurückzuführen sind, muss bei der Supor® 200PR die Oberflächenstruktur (Kontaktfläche) der Membran hierfür verantwortlich sein. Die höchsten Verluste treten bei der Aspire® QL217 und Versapor® 200PR auf.

Nahezu identische Ergebnisse sind auch beim Vergleich der Verluste von Methanol in Abbildung 45 zu erkennen, wobei die absoluten Verluste von Methanol bedingt durch die geringere Ausgangskonzentration deutlich niedriger ausfallen als bei Wasser.

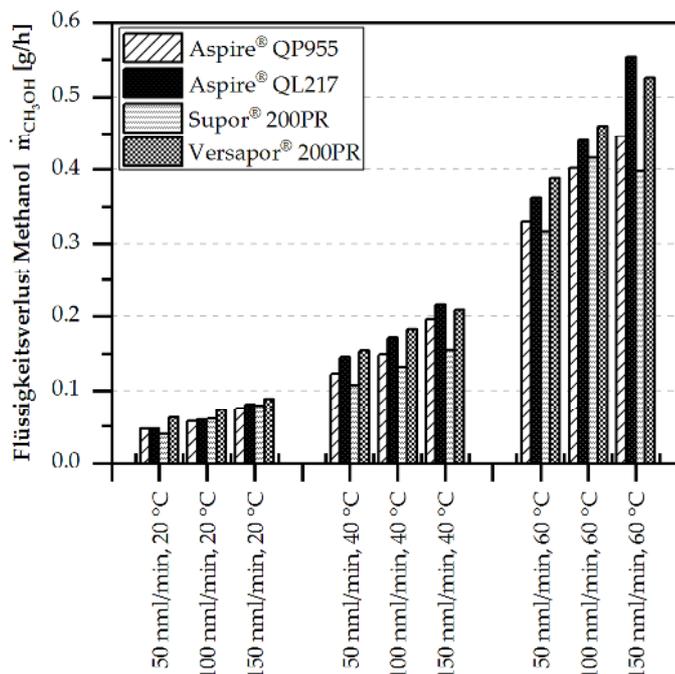


Abbildung 45: Vergleich Verlust von Methanol bei verschiedenen Temperaturen

Die experimentell ermittelten Verluste von Methanol nehmen wie bei Wasser proportional mit der Temperatur und mit dem CO₂ Eingangsvolumenstrom zu. Ebenfalls ist die Erhöhung des Verlustes von Methanol durch den Temperaturanstieg höher als durch die Erhöhung des CO₂ Eingangsvolumenstroms. Weiterhin sind auch hier die Aspire® QP955 und die Supor® 200PR die polymerbasierten Membranen mit dem geringsten Verlust an Methanol. Aspire® QL217 und Versapor® 200PR sind die Membranen mit den größten Verlusten.

Auf Basis der hier gezeigten Ergebnisse hinsichtlich der Verluste an Wasser und Methanol wird die Aspire® QP955 als Trennschicht favorisiert, solange ein ausreichender Differenzdruck gewährleistet werden kann. Für eine kompakte und modulare μ DMFC gehen aber höhere Differenzdrücke zu Lasten der Gesamteffizienz. Entsprechend ist eine höhere Trennleistung bei geringeren Differenzdrücken erforderlich. Diese Anforderung würde die Supor® 200PR erfüllen. Hier ist aber zu berücksichtigen, dass die Supor® 200PR bei 60 °C einen rapiden Abfall der Trennleistung aufweist. Somit ist die Supor® 200PR nur verwendbar in Verbindung mit einer vorangeschalteten Abkühlung der Mehrphasenströmung. Anhand dieser Feststellung wäre für die Planung der kompakten und portablen μ DMFC mit integrierter Stofftrennung und Wärmerückgewinnung zu prüfen, ob eine Wärmerückgewinnung vor die gas/flüssig Phasentrennung integriert werden kann. Bereits durch einen Vergleich des Trenngrads wurde deutlich, dass die Aspire® QL217 die besten Trennergebnisse aufweist und für die detaillierte Analyse der Trenneffizienz aufgrund der hier aufgeführten Ergebnisse am geeignetsten erscheint.

Lageunabhängigkeit

Aufgrund der Integration einer gas/flüssig Phasentrennung in einer kompakten und portablen μ DMFC muss die Abtrennung lageunabhängig erfolgen. Aufgrund dessen wurden alle polymerbasierten Membranen auf die Lageunabhängigkeit der gas/flüssig Phasentrennung (Einfluss der Schwerkraft) hin untersucht.

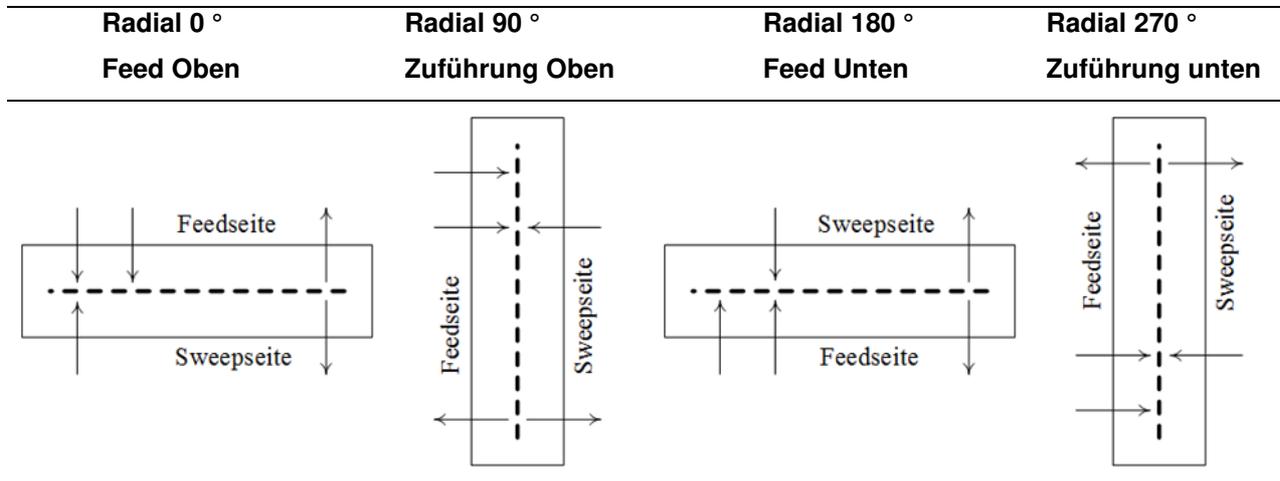


Tabelle 12: Prüfungspositionen für die Lageunabhängige gas/flüssig Phasentrennung

Die Überprüfung erfolge für 4 verschiedene Positionen bei einer Methanolkonzentration von 1 mol/dm³, einer Gas- und Flüssigkeitseingangstemperatur von 40 °C und einem Differenzdruck von 100 mbar. Die untersuchten Positionen können der Tabelle 12 entnommen werden.

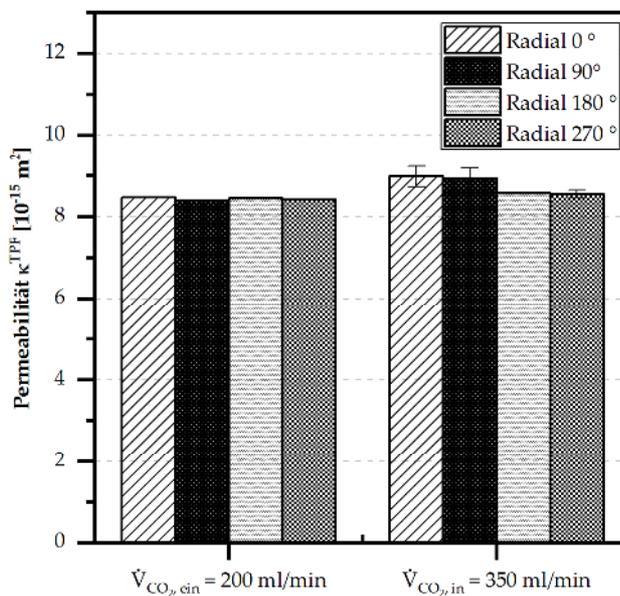


Abbildung 46: Lageprüfung der gas/flüssig Phasentrennung für die Aspire® QL217

Der Flüssigkeitsvolumenstrom von 5 ml/min blieb über alle Versuche hinweg konstant. Für die Untersuchung einer lageunabhängigen gas/flüssig Phasentrennung wurden zwei verschiedene CO₂-Eingangsvolumenströme analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 46 für die Aspire® QL217 dargestellt.

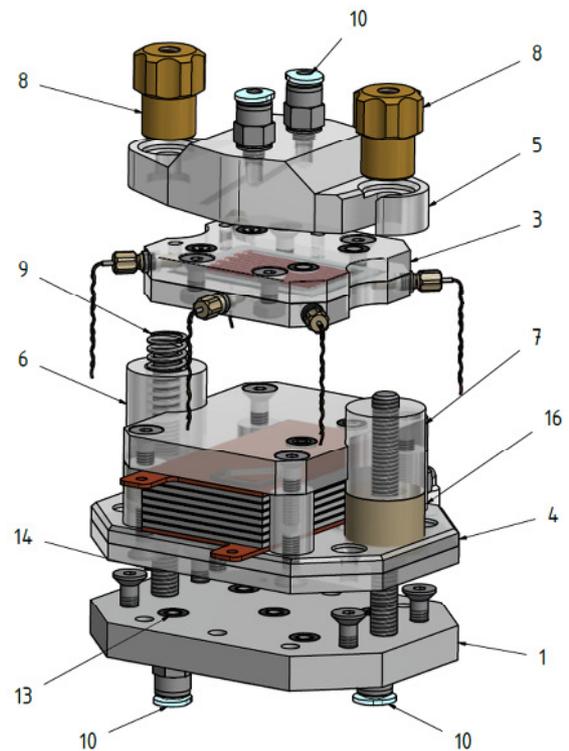
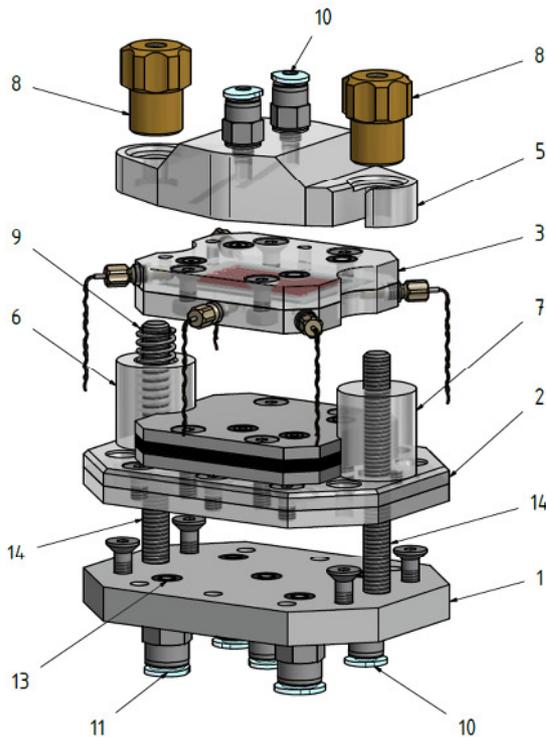
Bei einem Volumenstrom Feedgas von $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{in}} = 200 \text{ nmL/min}$ erreichte die Aspire[®] QL217 einen Trenngrad von $\text{TG} \leq 100\%$. Die Veränderung der Lage hatte auf den Trenngrad nur einen minimalen Einfluss der unterhalb 3 % liegt. Bei einem Volumenstrom von 350 ml/min und einem Trenngrad von $\leq 60\%$ lag der Unterschied zwischen den geprüften Lagen unterhalb 5 %. Identische Ergebnissen konnten ebenfalls für die Aspire[®] QP955, Supor[®] 200PR und Versapor[®] 200PR ermittelt werden.

AP 15 B: Analyse der CO₂-Abscheidung in Verbindung mit der Versuchsanordnung zur gezielten Erzeugung bestimmter Zweiphasenströmungen in Mikrokanälen

Die experimentelle Untersuchung der gas/flüssig Phasentrennung bei definierten Gas- und Flüssigkeitseingangstemperaturen ist aufgrund der vorgelagerten Peripherie schwer zu kontrollieren. Im Falle des PMMA Mikrokontakts wurden Mikrowärmeübertrager vorgeschaltet um die gewünschten Eingangstemperaturen von 40 °C und 60 °C zu erhalten. Dabei zeigte sich, dass an den Verschraubungen und den Leitungen zwischen Mikrowärmeübertrager und Mikrokontakt deutliche Wärmeverluste auftreten. Nur durch höhere Ausgangstemperatur am Mikrowärmeübertrager (50 °C bzw. 80 °C) konnte die gewünschte Flüssigkeitseingangstemperatur am Mikrokontakt von 40 °C bzw. 60 °C erreicht werden. Diese schwankten jedoch weiterhin in Abhängigkeit der Raumtemperatur. Ebenfalls schwankt die Gaseingangstemperatur zwischen 30 °C und 50 °C je nach untersuchter Temperatur und CO₂ Eingangsvolumenstrom.

Des Weiteren bietet der verwendete Mikrokontakt zur experimentellen Untersuchung der CO₂ Abscheidung mit polymerbasierter Membranen (siehe AP 15B) keine ausreichende Abtrennfläche und stabile Integration von einem Mikrosieb für eine kompakten μDMFC Prototypen. Folglich wurde entschieden eine neue modulare Messzelle zu entwickeln, die einerseits mit einer Vorwärmung und andererseits mit einem μDMFC Prototypen ausgestattet werden kann.

Die neue modulare Messzelle ist in Abbildung 47 gezeigt und besteht aus einer Grundplatte mit Schnellspannvorrichtung, einem Mikrowärmeübertrager (links) oder einem μDMFC Prototypen (rechts) und einer schnell auswechselbaren Trenneinheit mit integrierbaren Temperatur- oder Drucksensoren. Die modulare Messzelle kann zudem in eine klimatisierte Kammer platziert werden, um definierte Umgebungsbedingungen zu simulieren.



Teil	Stück	Benennung
1	1	Grundplatte
2	1	Mikrowärmeübertrager
3	1	Mikrokontakt
4	1	Brennstoffzelle
5	1	Bügel
6	1	Hülse 1
7	1	Hülse 2
8	2	Sternschrauben

Teil	Stück	Benennung
9	1	Druckfeder
10	5	QSM-Steckverschraubung
11	2	QSM-Steckverschraubung
12	4	Senkschrauben
13	5	O-Ring 5x1
14	2	Sechskantschrauben
15	2	QSM-Steckverschraubung
16	2	Hülse 3

Abbildung 47: Modulare Messzelle mit Vorwärmung (L) oder μ DMFC Prototyp (R)

Wie in Abbildung 48 zu erkennen, wird der neue membran-/mikrosieb-basierte Mikrokontakt mit einem mäanderförmigen Mikrokanal (500 μ m tief und 1000 μ m breit) 1, 5 oder 10 mal über die Abtrennfläche vom Mikrosieb oder der polymerbasierten Membran geführt. Das Design des Mikrokontakts wurde außerdem aufgrund der zukünftigen Verwendung eines Mikrosiebs als Trennschicht an die nachfolgenden Anforderungen angepasst:

- Stabilität des Mikrosiebs (10 μ m dicke Folie)
- Kosten für metallische Mikrosiebe
- Additive Fertigung des Mikrokontakts
- Kanalführung im Mikrokontakt
- Trennfläche im Mikrokontakt

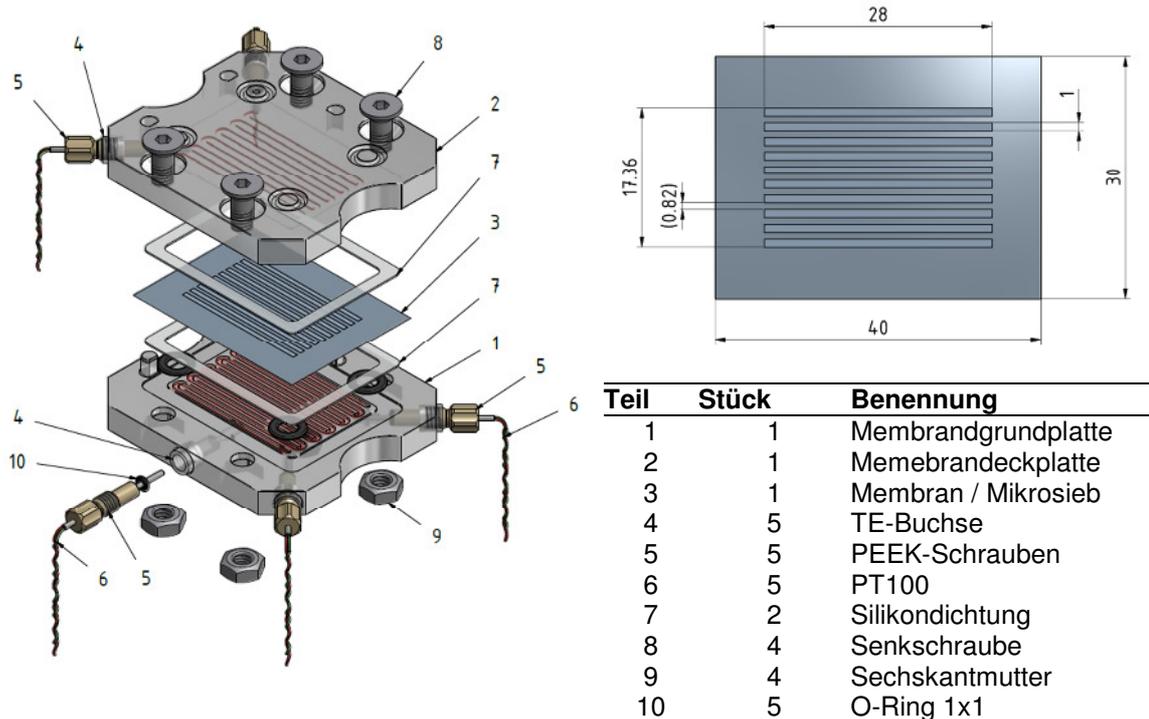
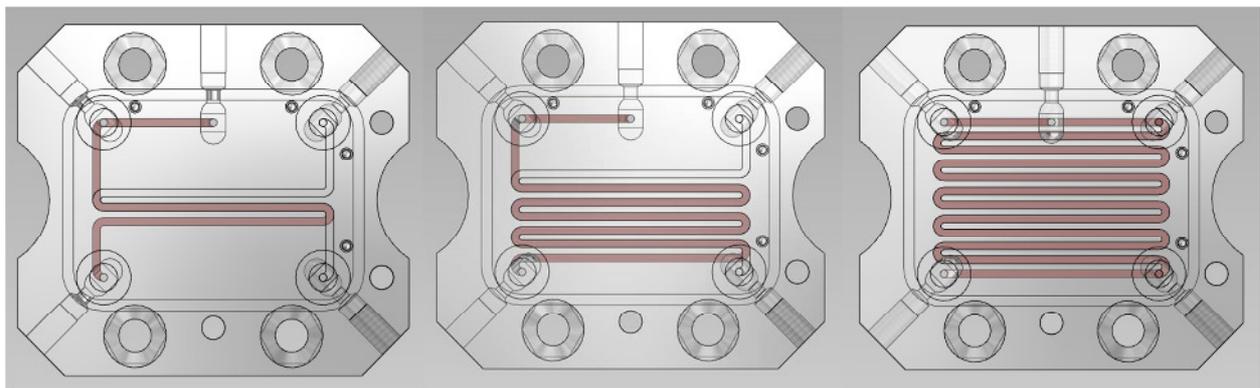


Abbildung 48: Mikrosieb- bzw. membranbasierter Mikrokontaktor

Um die Stabilität der Mikrosiebfolie zu erhöhen, wurden außerdem nur die Passagen in denen die gas/flüssig Phasentrennung stattfindet, perforiert (siehe Abbildung 48 oben rechts). Eine vollständige Perforierung über die gesamte Fläche würde die Folie instabil und anfällig für Beschädigung beim Zusammenbau des Mikrokontaktors machen.

Zudem soll auch der Einfluss der Kanalführung, divergierender Kanäle und die Größe der Auslassbohrung im Feed bzw. Retentatkanal auf den Transmembrandruck untersucht werden. Im ersten Zug wurden daher die in Abbildung 49 gezeigten Mikrokontaktormodule mit 1,5 und 10 mäandrierenden Kanälen mit einem rechteckigen Querschnitt untersucht.



1 Kanal

5 Kanal

10 Kanal

Abbildung 49: Mikrokontaktormodule für die gas/flüssig Phasentrennung in der neuen modularen Messzelle mit Mikrowärmeübertragermodul oder μ DMFC-Modul (v. l. n. r. 1, 5 und 10 Kanal-Modul).

Durch das Mäandrieren lässt sich ein gewünschter Druckverlust, der gleichzeitig als Triebkraft für die gas/flüssig Phasentrennung verwendet werden kann, über die Kanallänge einstellen.

Die Trenneinheit (Mikrokontakt) kann zudem im 3D-Druckverfahren hergestellt werden um zukünftig verschiedene Mikrokanalgeometrien (Querschnitt, Führung, Länge, usw.), wie in Abbildung 50 gezeigt, zu testen.

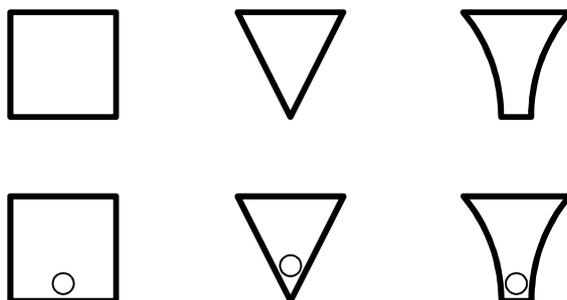


Abbildung 50: Kanalgeometrien für die Optimierung des Mikrokontaktormoduls mit 1, 5 und 10 aktiven, mäandrierenden Abtrennkanälen für die gas/flüssig Phasentrennung

Gaspermeabilität Membran

Basierend auf der neuen modularen Messzelle wurde für alle Mikrokontaktormodule (1, 5 und 10 Kanal) die Gaspermeabilität für jedes eingebaute Membranstück ermittelt.

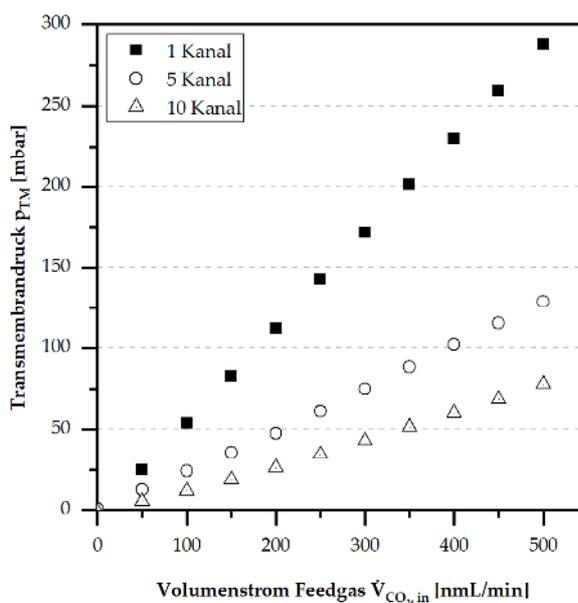


Abbildung 51: Experimentell bestimmter Transmembrandruck in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $\dot{V}_{CO_2,in}$ für die Mikrokontaktoren mit 1, 5 und 10 Kanälen mit der Aspire® QL217 Membran

Aus Abbildung 51 wird ersichtlich, dass der mittlere Transmembrandruck grundsätzlich mit zunehmenden CO_2 -Strömen in allen drei Mikrokontaktoren nahezu linear ansteigt. Aus diesen Werten lässt sich im Anschluss nach dem Gesetz von Darcy (1) die Gaspermeabilität berechnen. Die Mittelwerte für Gaspermeabilität sowie die für die Rechnungen verwendeten Daten sind in Tabelle 13 jeweils für die drei Kontaktorgeometrien angegeben.

Mikrokontaktor	1 Kanal	5 Kanal	10 Kanal
Membrandicke d [μm]	200	200	200
Membranfläche A [mm^2]	30,1	146,2	291,5
dyn. Viskosität η [10^{-5} Pa*s]	1,49	1,49	1,49
Gaspermeabilität κ [10^{-15} m ²]	29,44	13,57	12,32

Tabelle 13: Mittlere Gaspermeabilität für die Mikrokontaktoren mit 1, 5 und 10 Kanälen mit der Aspire[®] QL217 Membran sowie unterschiedlichen Membranflächen

Sowohl Membrandicke als auch dynamische Viskosität sind annähernd konstant, die Abtrennfläche variiert jedoch zwischen den verschiedenen Geometrien. Deshalb ist der Transmembrandruck, der sich auf die Fläche bezieht, zum Vergleich der Mikrokontaktoren ungeeignet. In Abbildung 52 ist daher die Kraft über den CO₂ Volumenstrom aufgetragen, da so nach Gleichung (4) die Permeabilität aus der Steigung m der linearen Interpolation der Werte berechnet werden kann.

$$\kappa = \frac{\eta \cdot d}{m} \quad (4)$$

mit

$$m = \frac{\Delta p_{TM} \cdot A}{\dot{V}} \quad (5)$$

Der Achsenabschnitt kann im Rahmen dieser mathematischen Betrachtung grundsätzlich vernachlässigt werden, solange keine Verlustströme im Mikrokontaktor auftreten. Treten Verlustströme auf, lassen sie sich einfach durch einen verschobenen Achsenabschnitt identifizieren. Aufgrund einer sorgfältigen Überprüfung vor den eigentlichen Messungen konnte aber sichergestellt werden, dass keine Verlustströme im Mikrokontaktor auftreten.

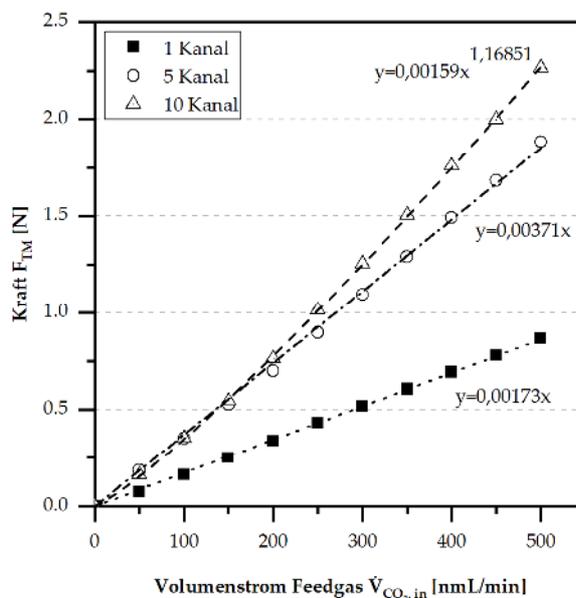


Abbildung 52: Transmembrane Kraft in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{in}}$ für die Mikrokontaktormodule mit 1, 5 und 10 aktiven Abtrennkanälen

Grundsätzlich ist die Gaspermeabilität eine Materialkonstante: daher ist für alle drei Mikrokontaktormodule (1, 5 und 10 Kanal) einen linearen Verlauf in Abhängigkeit vom Volumenstrom zu

erwarten. Außerdem sollte die Steigung gleich groß sein, was jedoch nicht der Fall ist. Die beiden Mikrokontakoren mit den höheren Kanalanzahlen haben zwar ähnliche Steigungen, jedoch weicht der Kontaktor mit zehn Kanälen ab einem CO₂-Strom von 250 nmL/min leicht nach oben ab. Im Detail bedeutet dies, dass die Permeabilität mit steigenden Volumenströmen immer weiter abfällt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass es zu Querkonvektion im System kommt. Durch die Druckzunahme im System steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass das Gas quer zur Abtrennrichtung durch die Poren der Membran strömt und so auch den Einlaufkanal auf der Sweepseite erreicht. Somit nimmt die tatsächliche für die Abtrennung zur Verfügung stehende Membranfläche zu, wodurch augenscheinlich die Gaspermeabilität abnimmt. Bestätigt wird diese Vermutung dadurch, dass die Abdrücke der zehn Kanäle auf der Membran deutlich schlechter zu sehen ist als bei den anderen beiden Kontaktoren (vgl. Abbildung 53). Dies weist auf eine geringere Flächenpressung hin, was Querkonvektion begünstigt.

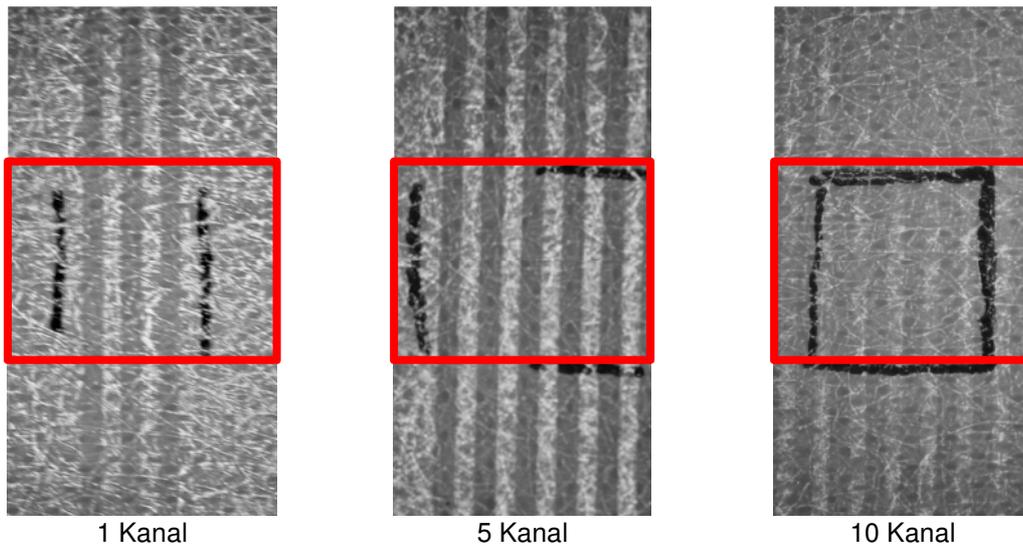


Abbildung 53: Kanalprägung auf der Membran aufgrund der Flächenpressung im Mikrokontakormodul für 1, 5 und 10 aktiv Abtrennkanälen nach der Verwendung

Die Steigung der transmembranen Kraft (vgl. Abbildung 52) im Mikrokontakormodul mit einem aktiven Kanal ist zudem etwa halb so groß wie die der anderen Module, weshalb die daraus berechnete Gaspermeabilität mehr als doppelt so groß ist. Vorangegangenen Messungen für die Membran QL217 (siehe AP 15A) ergaben aber Gaspermeabilitäten im Bereich von ca. $14 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, was dafürspricht, dass die mit den beiden anderen Geometrien gemessenen Werte plausibler erscheinen.

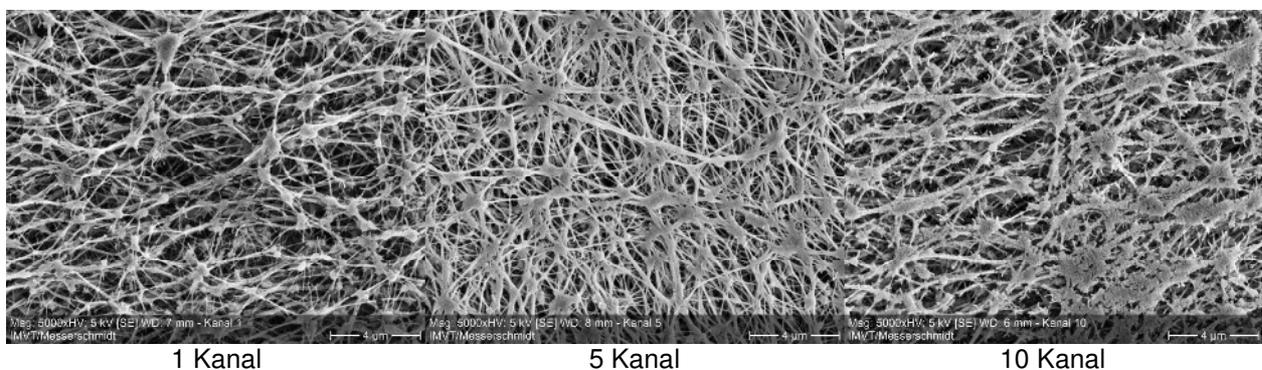


Abbildung 54: REM Aufnahmen der in den Mikrokontakoren mit einem (oben links), fünf (oben rechts) und zehn Kanälen (unten) verwendeten Membranstücke

Durch diese Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass im Mikrokontaktor mit einem Kanal ein Membranstück mit deutlich höherer Porosität verwendet wurde. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden allen drei eingesetzten Membranstücken (aus derselben Probe ausgeschnitten) mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht (vgl. Abbildung 54). Dabei zeigte sich, dass die Faserstrukturen der in den Mikrokontaktoren mit fünf und zehn Kanälen verbauten Membranstücke tatsächlich etwas weniger porös erscheinen. Aus diesem Grund sind evtl. Messungen mit weiteren Membranproben nötig, um das Trennverhalten der Mikrokontaktoren besser vergleichbar zu machen.

Gaspermeabilität Mikrosieb

Die Ermittlung der Gaspermeabilität für die Mikrosiebe erfolgte mit derselben Methode wie für die der polymerbasierten hydrophoben porösen Membranen.

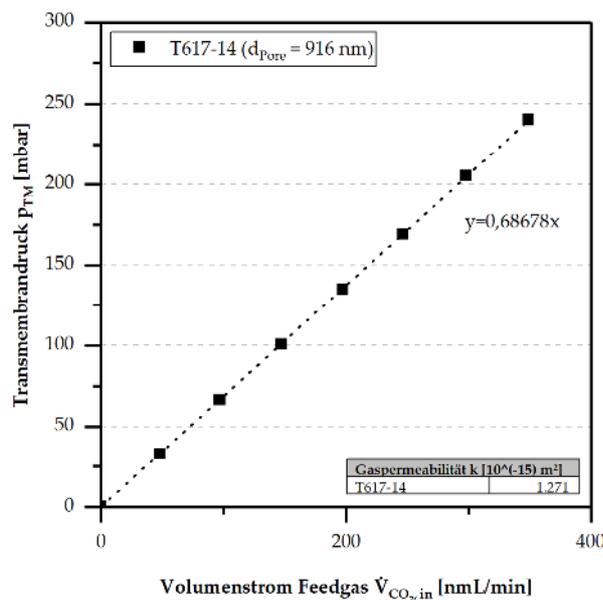


Abbildung 55: Experimentell bestimmter Transmembrandruck in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $\dot{V}_{CO_2,in}$ für einen Mikrokontaktormodul (1 aktiver Abtrennkanal)

In Abbildung 55 ist das Ergebnis für die Messung des Transmembrandrucks in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $\dot{V}_{CO_2,in}$ dargestellt. Wie auch bei den polymerbasierten Membranen kam es beim Mikrosieb zu einer linearen Abhängigkeit zwischen Druckverlust und Volumenstrom. Die experimentell bestimmte Permeabilität für ein Mikrosieb ist im direkten Vergleich geringer als bei einer polymerbasierten Membran. Der Wertebereich liegt aber in der gleichen Größenordnung. Grund für die geringere Permeabilität ist die geringe Porosität des Mikrosiebs. Nur durch eine deutlich geringere Schichtdicke des Mikrosiebs könnte dieser Nachteil annähernd ausgeglichen werden.

Des Weiteren wurde in einem weiteren Experiment festgestellt, dass der notwendige Transmembrandruck sehr stark von der Porengröße abhängt, wie deutlich Anhand der Abbildung 56 erkennbar ist. So nimmt der Transmembrandruck bei Verkleinerung der Poren von ca. 800 nm auf 400 nm von etwa 25 mbar auf 175 mbar zu.

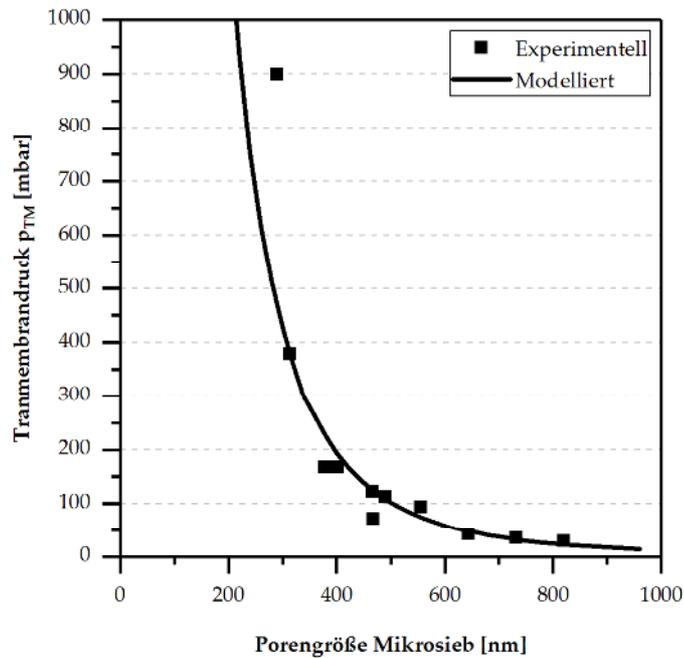


Abbildung 56: Experimenteller und modellierter Druckverlust für einen Volumenstrom von 10 mL/min CO_2 bei einer Fläche von 5 mm^2 für verschiedene Porengrößen des Mikrosiebs vor und nach der Beschichtung

Diese exponentielle Zunahme des notwendigen Transmembrandrucks mit abnehmender Porengröße macht deutlich, dass für eine effiziente Abtrennung möglichst große Poren notwendig sind, diese wirken sich jedoch wiederum negativ auf den Durchbruchdruck aus. Folglich ist ein Kompromiss aus einer ausreichenden Beschichtungsdicke und der Porengröße erforderlich.

Druckverlust Ein- und Zweiphasig

Die durchgeführten Druckverlustmessungen mit reinem Wasser machten deutlich, dass die transmembrane Druckdifferenz Δp_{TM} , wie zu erwarten war, in Abhängigkeit vom Volumenstrom steigt (siehe Abbildung 57). Es konnte keine direkte Proportionalität zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Geometrien festgestellt werden. Sicher ist jedoch, dass die Anzahl der Umlenkungen sowie die Kanallänge Einfluss auf die Druckdifferenz haben.

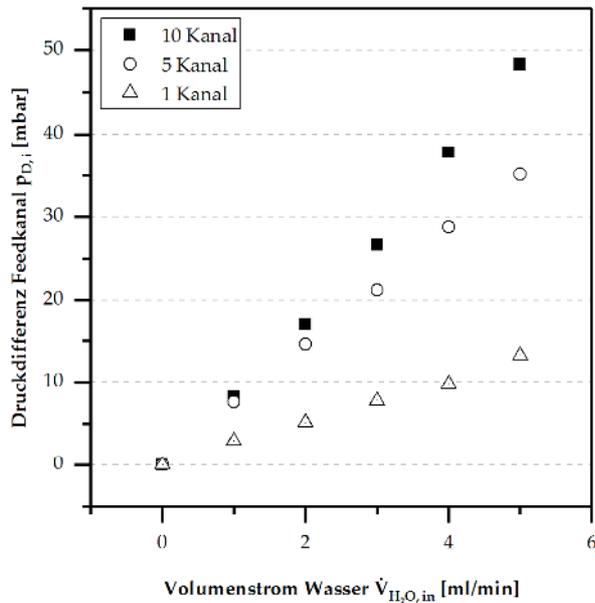


Abbildung 57: gemessener Druckverlust über die Kanallänge hinweg auf der Flüssigseite bei variierenden reinen Wasserströmen für die drei Mikrokontaktoren

Bei Initiierung der Zweiphasenströmung konnte mit steigendem Volumenströmen für Wasser und Gas eine höherer Transmembrandruck Δp_{TM} festgestellt werden. Durch die Addition des Gases zum Flüssigkeitsstrom und der somit immer weiter gesteigerten Durchflussrate und Strömungsgeschwindigkeit, wächst der Druck nochmals an, wie in Abbildung 58 exemplarisch für das 5 Kanal Mikrokontaktormodul gezeigt.

Im Mikrokontaktormodul mit einem aktiven Abtrennkanal wurde eine Druckdifferenz von 40 mbar bis 120 mbar mit einem zunehmenden Volumenstrom Feedgas ermittelt. Hierbei ist aber zu beachten, dass nur Volumenströme Feedgas bis 500 nmL/min aufgrund der geringen Abtrennleistung getestet wurden. Beim Mikrokontaktormodul mit 5 aktiven Abtrennkanälen sind Druckdifferenzen von 200 mbar - 350 mbar festgestellt worden.

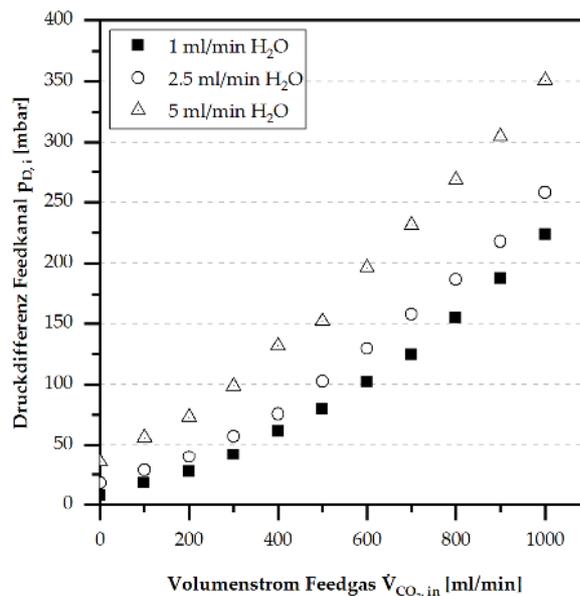


Abbildung 58: Druckverlust über die Kanallänge auf der Feedseite bei Zweiphasenströmung in Abhängigkeit des Volumenstrom Feedgas $\dot{V}_{CO_2,in}$ für drei verschiedenen Volumenströme Wasser (1, 2,5 und 5 ml/min) in exemplarisch in einem Mikrokontaktormodul mit fünf aktiven Abtrennkanälen.

Diesen Wertebereich erreichte auch der 10 Kanal Mikrokontaktor, obwohl hier höhere Werte erwarten worden waren. Grund für die niedrigeren Druckdifferenzen sind kanalübergreifende Kurzschlussströmungen bzw. Querkonvektion aufgrund der zu niedrigen Flächenpressung, die einen geringeren Druckverlust begünstigen.

Trenngrad Membran

Unter Anwendung des Darcy'schen Gesetzes (1) lässt sich für die drei Geometrien jeweils die maximal abtrennbare Gasmenge berechnen. Teilt man diese durch verschiedene Eingangsvolumenströme an CO_2 , so lässt sich der theoretische Verlauf der Trenngrade, wie in Abbildung 59 gezeigt, darstellen. Aufgrund der größeren Membranfläche, die zur Abtrennung zur Verfügung steht, hat der Trenngrad beim Mikrokontaktor mit zehn Kanälen auch noch bei hohen Volumenströmen einen Wert von 1 und fällt erst ab ca. 800 nmL/min CO_2 ab. Beim Mikrokontaktor mit nur einem Kanal dagegen erfolgt der Abfall schon bei einem sehr geringen CO_2 -Strom, der Umbruch beim Mikrokontaktor mit fünf Kanälen liegt dazwischen.

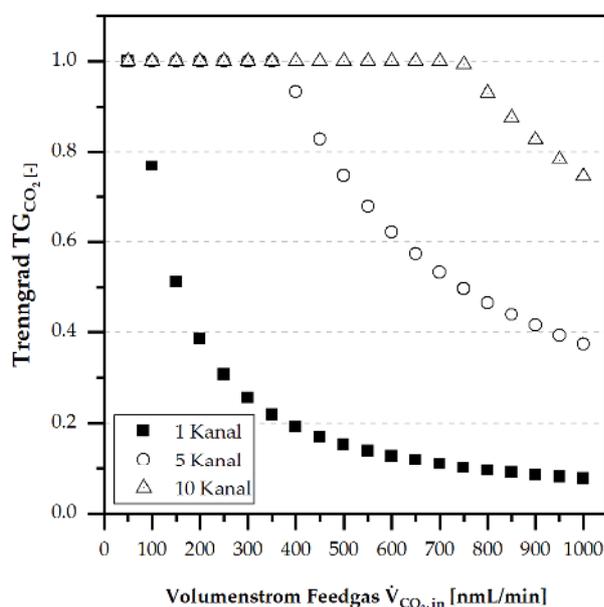


Abbildung 59: Trenngrad für die drei Kontaktorgeometrien bei variierenden CO_2 -Strömen berechnet nach dem Gesetz von Darcy mit $A = 30,1 \text{ mm}^2$, $146,2 \text{ mm}^2$ bzw. $291,5 \text{ mm}^2$, $\eta = 14,7 \mu\text{Pa s}$, $\kappa = 12,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, $\Delta p_{TM} = 100 \text{ mbar}$ und $d = 200 \mu\text{m}$

Bei allen drei Verläufen ist klar zu erkennen, dass der Trenngrad TG_{CO_2} grundsätzlich bei 1 beginnt und bei höheren Gasströmen ein scharfer Abfall stattfindet. Anschließend erfolgt eine regressive Abnahme des Trenngrads in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $\dot{V}_{\text{CO}_2,\text{in}}$.

In Abbildung 60 sind die experimentellen Verläufe der Trenngrade exemplarisch für ein Volumenstrom (Wasser $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}$) von $5 \text{ ml}/\text{min}$ für alle drei Mikrokontaktormodule dargestellt. Es ist eindeutig zu sehen, dass Mikrokontaktoren mit einer größeren Kanalanzahl ein höheres Gasvolumen aus der Flüssigkeit abtrennen können. Während das Einkanal-System bis zu $150 \text{ nmL}/\text{min}$ einen Trennfaktor von $TG_{\text{CO}_2} \geq 1$ aufweist, kann der Mikrokontaktor mit fünf Kanälen bereits bis zu $500 \text{ nmL}/\text{min}$ vollständig abtrennen. Durch eine Verdopplung auf zehn Kanäle können sogar Ströme bis zu $700 \text{ nmL}/\text{min}$ abgetrennt werden. Dieser Wert liegt jedoch unterhalb dem theoretisch erwarteten Wert von ca. $800 \text{ nmL}/\text{min}$. Grund hierfür ist erneut eine zu geringe Flächenpressung der Membran im Kontaktor, die ein Querkonvektion über die Kanäle hinweg begünstigt (vgl. Abbildung 52 und Abbildung 53).

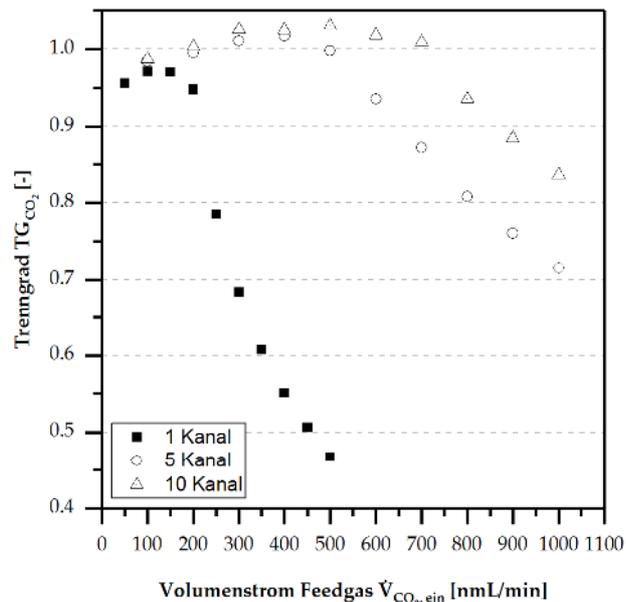


Abbildung 60: Berechnete Trenngrade in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $\dot{V}_{CO_2, \text{in}}$ exemplarisch für 5 mL/min Wasser für die 1, 5 und 10 Kanal Mikrokontaktormodule

Durch eine Steigerung des Flüssigkeit- und Gasstroms wurde zudem der Transmembrandruck als Triebkraft immer weiter erhöht. Hierdurch stellte sich eine Verbesserung der Trennleistung ein. Der Einbruch des Trenngrades wird dabei nicht nur länger verhindert, sondern auch von einem abrupten Einbruch hin zu einem wendepunktartigen Verlauf verschoben, der im Anschluss regressiv abflacht. Die Druckzunahme geht jedoch zu Lasten der Gesamteffizienz und muss für den μ DMFC-Betrieb angepasst werden. Insgesamt sind die Kurvenverläufe des Trenngrades in allen Geometrien für die verschiedenen Wassermengen ähnlich.

Trenngrad Mikrosieb

Die Bestimmung des Trenngrads für die Mikrosiebe erfolgte ebenfalls mit derselben Methode, wie bei den polymerbasierten Membranen. Aufgrund der deutlich geringeren Wasserdurchbruchdrücke (siehe AP 14) der beschichteten Mikrosiebe wurden die Messungen zur Bestimmung des Trenngrads bei einem deutlich geringeren Ausgangsdruck (Pufferspeicherdruck) von 20 mbar im Mikrokontaktormodul am Ende des Kanals durchgeführt. Hierdurch war der Einfluss des Strömungsdruckverlustes deutlich ausgeprägter auf die Abtrennung.

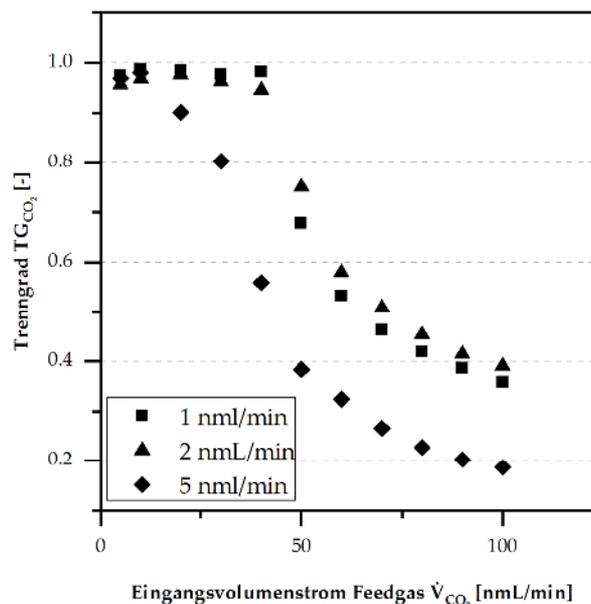


Abbildung 61: Berechnete Trenngrade für ein Mikrosieb mit einem Porendurchmesser von 1130 nm, das mit einer 86 nm DLC Schicht plus anschließender Passivierung beschichtet wurde. Exemplarisch für 1, 2 und 5 mL/min Wasser im 1 Kanal Mikrokontaktor bei Ausgangsdifferenzdruck 20 mbar.

Der qualitative Verlauf ähnelt denen der Versuche mit den polymerbasierten Membranen, die abgetrennte Gasmenge ist jedoch deutlich geringer, wie in Abbildung 61 gezeigt. So lag die maximal abtrennbare Menge bei einem Flüssigkeitsstrom von 5 ml/min bei nur 20 nmL/min im Vergleich zu etwa 150 nmL/min bei den Versuchen mit polymerbasierten Membranen. Dies liegt zum einen an dem deutlich geringeren Transmembranendruck im Mikrokontaktor und der deutlich geringeren Porosität der Mikrosiebs. Würde man vereinfachend annehmen, dass die Abtrennleistung linear vom Ausgangsdruck abhängig ist, so entspräche dies auch einer Abtrennleistung von 100 nml/min.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Trennung der Zweiphasenströmung auch mit anorganischen Membranen möglich ist. Folglich lassen sich die Vorteile der Langlebigkeit dieser Art der Membranen und die geringeren Flüssigkeitsverluste aufgrund der geringeren Porosität eines Mikrosiebs für die gas/flüssig Phasentrennung in einer μ DMFC ausnutzen. Außerdem lassen sich diese Ergebnisse auf andere Trennaufgaben in wässrigen Systemen übertragen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass Langzeitstabilitätstests nötig sind. Dies gilt ebenfalls für die portable μ DMFC mit integrierter Stofftrennung.

AP 16: Beschreibung der CO_2 -Abscheidung durch Trennstrukturen mittels numerischer Strömungssimulation und daraus Optimierung der Kanal und Membrangeometrie

Ausgehend von dem einfachen Modell basierend auf dem Gesetz von Darcy, das schon in AP 15A erläutert wurde, wurde ein erweitertes Zellenmodell entwickelt. Während bei dem vereinfachenden Modell nach Darcy (1) die gesamte Membranfläche für die Abtrennung bei einem konstanten Druck angenommen wird, ist die aktiv zur Abtrennung zur Verfügung stehende Fläche bedingt durch die Zweiphasenströmung geringer. Außerdem ist der Druck über der Kanallänge nicht konstant, sondern steigt durch die Zweiphasenströmung deutlich an (vgl. AP 15B). Zusätzlich verändert sich durch die Gasabtrennung die Zusammensetzung der Zweiphasenströmung über die Kanallänge, sodass eine Mittelung der Werte nicht sinnvoll erscheint.

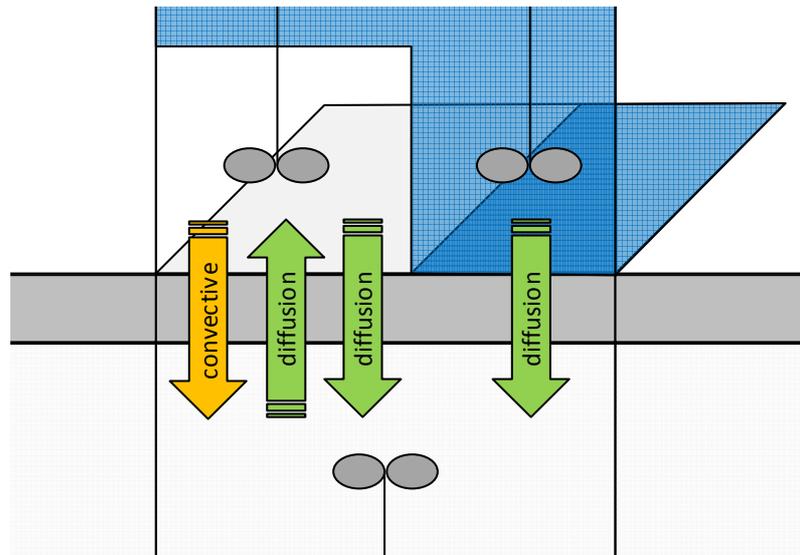


Abbildung 62: Eine Zelle des Zellenmodells mit möglichen Stofftransport wegen, im hier beschriebenen Modell wurde nur der konvektive Stofftransport betrachtet.

Daher wurde der Kanal in einzelnen Zellen (vgl. Abbildung 62) eingeteilt und in diesen jeweils den Druckverlust und die durch den Flüssigkeitsstrom bedeckte Membranfläche basierend auf der Zusammensetzung in der einzelnen Zelle berechnet. Hierfür sind jedoch weitere Annahmen und Berechnungsgrößen (Bedeckungsgrad und Zweiphasendruckverlust) notwendig die im nachfolgenden Abschnitten erläutert werden.

Bedeckungsgrad der Membran

Die Bedeckung der Membran wurde vereinfachend aus dem stationären Bedeckungsgrad ohne Schlupf berechnet:

$$\theta = \frac{\dot{V}_{\text{Flüssigkeit}}}{\dot{V}_{\text{Gas}} + \dot{V}_{\text{Flüssigkeit}}} \quad (6)$$

Tatsächlich ist jedoch die Blase nicht ideal geformt, sodass der Bedeckungsgrad auch eine Funktion der Strömungsform ist. Diese Abhängigkeit wurde über eine geometrische Betrachtung für Blasenströmungen entwickelt und greift auf verschiedene Veröffentlichungen zurück. Beispielhaft sind für das entwickelte Modell folgende drei vereinfachte Blasenformen, wie in

Tabelle 14 dargestellt, berücksichtigt worden.

Modell	Draufsicht Membran	Querschnitt durch Blase	Seitenansicht Blase
I			
II			
III			

Tabelle 14: Prüfungspositionen für die lageunabhängige gas/flüssig Phasentrennung

Weiterhin wurden Einflüsse des Schlupfes zwischen den beiden Phasen bei Schwall- und/oder Ringströmungen über empirische Korrekturfunktion eingepflegt. Für eine ausführliche Beschreibung des Modell wird auf die Masterarbeit „Herstellung, Charakterisierung und Untersuchung hydrophober Beschichtungen für metallische Mikrosiebe für die gas/flüssig Phasentrennung in einem Mikrokontaktor“ von Herrn Fabian Grinschek verwiesen.

Zweiphasendruckverlust

Für die Modellierung des Druckverlust durch die Zweiphasenströmung wurde ein Modell von Choi et al. [10] für rechteckige Kanäle verwendet. Dieses basiert auf dem Modell von Lockhart und Martinelli [11] und ermöglicht es, die Berechnung des Druckverlusts basierend auf dem einphasigen Druckverlusts (flüssig). Hierzu wird ein Korrekturfaktor K basierend auf den geometrischen Parametern (Höhe + Breite des Mikro/Millikanals) und den Strömungsbedingungen (Blasenströmung, Übergangströmung, Ringströmung) berechnet.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich zwei Differenzialgleichungen, die mit Hilfe eines ODE-Solvers in Matlab in einem Finite-Volumen-Elemente Modell entlang des Mikro/Millikanals auf Basis einer CSTR-Kaskade numerisch gelöst wurde. Für den abgetrennten Volumenstrom in einer Zelle ergibt sich mit dem zu modellierenden Bedeckungsgrad folgende Gleichung:

$$\frac{d(\dot{V})}{dx} = - \frac{k \cdot w \cdot (p(x) - p_{sweep})}{\mu \cdot L} \cdot \theta(\text{Strömungszustand}) \quad (7)$$

Gleichzeitig muss der Druckverlust entlang des Mikrokanals unter Berücksichtigung der Gleichung (8) berechnet werden.

$$\frac{dp}{dx} = -K(\text{Zweiphasenströmung}) \cdot \Delta p_{\text{einphasig}}(\text{Geometrie}) \quad (8)$$

Als Randbedingungen wurden dabei, wie in den experimentellen Untersuchungen der Ausgangsdruck und der Eingangsvolumenstrom festgelegt.

Modellierungsergebnisse

Auf Basis des zuvor beschriebenen Modells konnten die experimentellen Ergebnisse mit einer guten Präzision vorhergesagt werden, sodass zukünftig eine genaue Auslegung und Optimierung der Kanalgeometrie möglich ist.

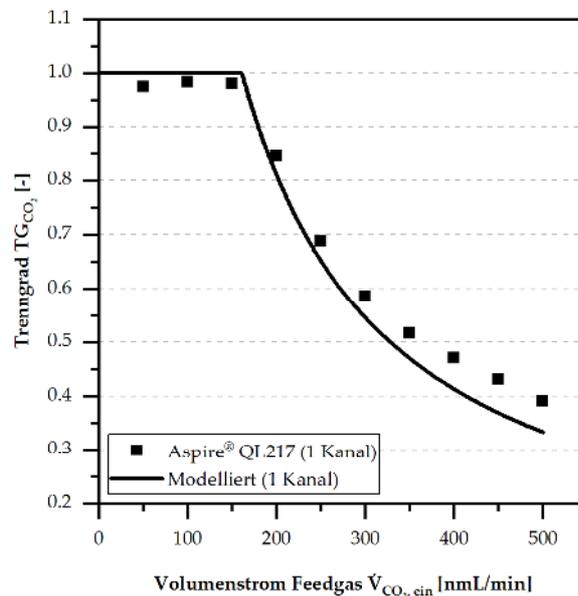


Abbildung 63: Experimenteller und modellierter Trenngrad in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $\dot{V}_{CO_2, in}$ exemplarisch für einen 1 Kanal Mikrokontaktor bestückt mit einer Aspire® QL217 Membran

Die in Abbildung 63 dargestellten Ergebnisse für die experimentell ermittelten wie auch modellierten Trenngrade zeigen eine gute Übereinstimmung. Neben der einfachen Modellierung mit Matlab wurde zudem mit Ansys Fluent® 17.2 eine 3D basierte Simulation durchgeführt. Dabei stand die Erzeugung und Abtrennung einer Zweiphasenströmung in einem Mikro/Millikanal im Fokus. Als Modellgrundlage wurde das „Volume of Fluid Modell“ (VOF) von Fluent® verwendet. Für die Abtrennung des Gases über die Trennschicht wurde das Gesetz von Darcy als Modell mittels einer „User-Defined-Function“ (UDF) implementiert. Dieses Modell kann auch durch ein Mikrosiebmodell, welches ebenfalls im Rahmen dieses Projektes entwickelt wurde, ersetzt werden. In Abbildung 64 ist exemplarisch eine Ansys Fluent® 17.2 Simulation für eine Zweiphasenströmung in einem Mikro-/Millikanal mit einer Abmessung von 1 mm x 0,5 mm für den Fall einer hydrophoben Trennschicht (Oben) und hydrophilen Kanalwänden (Unten + Seite) gezeigt.

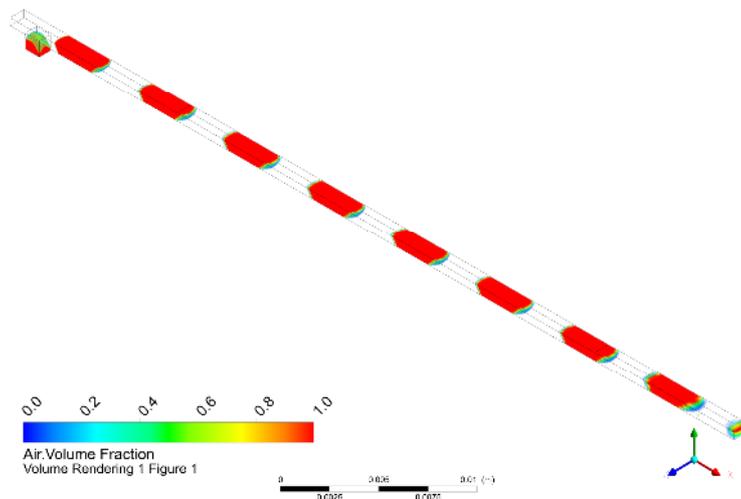


Abbildung 64: VOF 3D Simulation mit Ansys Fluent® 17.2 für einen Mikro-/Millikanal mit einer Abmessung von 1 mm x 0,5 mm und hydrophilen Kanalwänden mit einem Kontaktwinkel von 60° (seitlich + unten) sowie einer hydrophoben Trennschicht mit einem Kontaktwinkel von 120° (oben). Volumenstrom Wasser und synthetischer Luft betrug 5 ml/min (Verhältnis 1:1) bei 20 °C

Grundsätzlich kann die Simulation der gas/flüssig Phasenbildung und -trennung mit VOF und der UDF in Ansys Fluent® 17.2 modelliert werden. Eine CFD gestützte Vorhersage und Designoptimierung ist daher prinzipiell möglich, sollte aber aufgrund des großen Rechenaufwands erst im Endstadium zum Einsatz kommen. Für die reine Vorhersage der benötigten Fläche bei gegebenen Druckverhältnissen im Mikrokontaktor zur gas/flüssig Phasentrennung, ist das vereinfachte Matlab Modell präzise genug und daher ausreichend.

Arbeitspaket 17 bis Arbeitspaket 20

Kondensation in einem Mikrocondensator

Die Auslegung und Fertigung eines Mikrocondensators für die Reduzierung der Flüssigkeitsverluste im Gesamtsystem sind nach dem Stand der derzeitigen Forschungsergebnisse für die „Entwicklung einer kompakten μ DMFC mit integrierter Stofftrennung“ von mehreren Faktoren abhängig. Primär gehören hierzu die Verschaltungsreihenfolge der einzelnen Module (CO_2 -Abtrennung, Wasserabtrennung und Mikrocondensator) wie auch die räumliche Trennung und die thermischen Isolierung zur μ DMFC. Ein parallelisiertes Mehrkanalsystem für die Kondensation in Mikrocondensator wird aufgrund der schlecht einstellbaren Fluidverteilung bei Zweiphasenströmung nicht empfohlen. Als Verschaltungsreihenfolge wird vorgeschlagen, in jeden Kreislauf (Anode und Kathode) einen Mikrocondensator nach der μ DMFC vorzusehen. Anschließend können die CO_2 -Abtrennung bzw. die Wasserrückgewinnung platziert werden. Durch diese Verschaltungsart ist der Flüssigkeitsverlust durch Verdampfung, Gasauflösung und Diffusion am geringsten. Dies erfordert jedoch eine gute thermische Isolierung zur μ DMFC. Des Weiteren wird anstelle eines Mehrkanalsystems ein Mäanderkanal im Bereich der Zweiphasenströmung empfohlen. Für die Kanalführung und den Kanalquerschnitt sind die Druckverluste verursacht durch das Mäandersystem zu berücksichtigen. Detaillierte Untersuchungen und Auslegungen zur Kondensation in einem Mikrocondensator sind nur unter Berücksichtigung des Gesamtsystems und der Verschaltungsreihenfolge sinnvoll. Eine Einzelbetrachtung der Kondensation im Mikrocondensator wird seitens ist nicht zielführend. Erst wenn die Verschaltungsreihenfolge, die thermischen Verhältnisse in der Bipolarplatte und die Druck-

verhältnisse eindeutig durch experimentelle Arbeiten und evtl. Simulationen geklärt sind, können die nachfolgenden Arbeitspakete zur Kondensation im Mikrokondensator umgesetzt werden:

- Auslegung, Konstruktion und Fertigung eines Mikrokondensators zur Restfeuchte Rückgewinnung mit einer Mikrokanalstruktur / Arbeitspaket 17
- Test des Mikrokondensators zur Restfeuchterückgewinnung mit einer Mikrokanalstruktur / Arbeitspaket

Wasserrückgewinnung in einem Filtrationsmodul

Die effiziente Abtrennung von Gasen durch polymerbasierte, hydrophobe und poröse Membranen macht den Einsatz von hydrophilen Membranen zur Abtrennung von Flüssigkeiten in einem geplanten Filtrationsmodul überflüssig. Würden hydrophile Membranen zum Einsatz kommen, müssten deutlich größere Flächen und Druckgradienten für die Wasserabtrennung zur Verfügung gestellt werden. Diese wäre für die Integration in einer kompakten und portablen μ DMFC mit LOC Design kontraproduktiv.

Stattdessen wird empfohlen, denselben Abtrennprozess und dieselbe Membranen wie für die Abtrennung von CO₂ zu verwenden. Im Falle der Wasserabtrennung würde anstelle des CO₂ das Kathodengas (Luft) effizient durch die Membran abgetrennt und die Flüssigkeit (Wasser) im System zurückgehalten und anschließend dem Anodenkreislauf zugeführt. Folglich wurde sich im Rahmen dieses Abtrennprozesses der Fokus vom Permeatstrom auf den Retentatstrom verschieben. Die Ergebnisse der Arbeitspakete 15 und 16 sind daher auch auf die nachfolgenden Arbeitspakete 19 und 20 anwendbar:

- Test des Wasserabtrennung (Filtrationsmodul) in Verbindung mit der Versuchsanlage zur gezielten Erzeugung bestimmter Zweiphasenströmungen in Mikrokanälen / dem Mikrokondensator / Arbeitspaket 19
- Beschreibung der Wasser-Abtrennung durch Trennstrukturen mittels numerischer Strömungssimulation und daraus Optimierung der Kanal- und Membrangeometrie / Arbeitspaket 20

Lediglich die Rückführung des Wassers aus dem Filtrationsmodul in den Anodenkreislauf birgt neue Herausforderungen und muss im geplanten Endsystem anhand der vorherrschenden Druckgradienten angepasst werden.

AP 21: Integration des CO₂-Abscheiders und der Apparate zur Wasserrückgewinnung in die metallischen, geprägten Bipolarplatten

Trotz zeitlichen Verzögerungen in Arbeitspaket 10 und 11 wurde bis zum Projektende versucht, experimentellen Daten zum Betrieb eines μ DFMC-Stapels mit 3 bzw. 6 Einzelzellen mit 3D Flow-Field-Strukturen und integrierter Stofftrennung zu generieren. Hierfür war die modulare Messzelle (siehe AP 15B) mit einem μ DMFC-Modul vorgesehen. Jedoch führten unerwartete Dichtungsproblematiken im Aufbau des μ DMFC-Modul zu weiteren Verzögerungen, die im Rahmen der kostenneutralen Projektverlängerung bedingt durch Fertigungsengpässe am ZBT und am KIT nicht mehr kompensiert werden konnten. Dennoch wird weiterhin an der Behebung der Dichtungsproblematiken gearbeitet. Durch weitere Anpassungen des μ DMFC-Moduls sollen die Dichtungsproblematiken beseitigt werden. Nach Erreichen einer Lösung sollen die experimentellen Daten erhoben werden, die im Anschluss eine detailliertere Auslegung des CO₂-

Abscheiders und der Wasserrückgewinnung ermöglichen. Des Weiteren sind das KIT und ZBT bestrebt die experimentellen Ergebnisse im Rahmen einer gemeinsamen Veröffentlichung einem internationalen Publikum zu präsentieren.

2.2.3. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse des DIK

Der Schwerpunkt der Arbeiten der Forschungsstelle DIK liegt in der Entwicklung geeigneter Dichtungsmaterialien für eine Wasser-Methanol-CO₂-Umgebung im Temperaturbereich bis 60 °C mit dem Ziel einer geringen Degradation. Darüber hinaus werden Dichtungskonzepte erarbeitet, die eine Formstabilität der dünnen, metallischen Platten gewährleisten, wobei beim Verpressen eines Zellstapels die Aspekte „elektrischer Kontakt“ und „Dichtigkeit“ erfüllt sein müssen.

AP 22: Auswahl von geeigneten Materialien

Zur Erstellung eines Dichtungskonzeptes für eine μ DMFC wurden Kautschuke ausgewählt die den chemischen sowie physikalischen Anforderungen am ehesten entsprechen. Zu den chemischen Anforderungen an das Material zählen in erster Linie die Beständigkeit sowie Permeationsdichtigkeit gegen Methanol, Wasser und CO₂. Das Temperaturfenster liegt dabei zwischen Raumtemperatur und 100 °C. Da es sich bei Wasser und Methanol um sehr polare Lösungsmittel handelt kommen zunächst nur unpolare Kautschuke in Frage. Aus diesem Aspekt wurden die Kautschuke EPDM, Butyl (BIIR) und FKM für weitere Untersuchungen ausgewählt. Des Weiteren soll das Potential von Butadien-Kautschuk betrachtet werden, da dieser auch in flüssiger Form im „printing“-Verfahren verarbeitet werden kann. Auf Grund der hohen Empfindlichkeit der Katalysatorsysteme in Methanol-Brennstoffzellen gegen Schwefel, ist eine Vernetzung der Dichtungsmaterialien ausschließlich mit schwefelfreien Systemen möglich, zu denen in erster Linie die Peroxid- und Phenolharz-Vernetzung zählen.

AP 23: Optimierung der Vernetzungssysteme

Als erste Maßnahme zur Optimierung von Vernetzungssystemen, galt es den Einfluss der Vernetzungsdichte auf die dichtungsrelevanten Eigenschaften wie im Besonderen der Druckverformungsrest des Materials zu untersuchen. Die ersten Untersuchungen wurden an zwei EPDM-Typen, einen kristallinen (Ethylenanteil ca. 70%) sowie einem amorphen (Ethylenanteil ca. 50 %), unternommen. Die Ergebnisse sollen bei der Untersuchung weiterer Kautschuke als Referenz dienen. Zur Beurteilung der Vernetzungsdichte wurden rheologische Untersuchungen sowie Gleichgewichtsquellungen in Toluol und Härtemessungen durchgeführt.

Zu den physikalischen Anforderungen eines als Flachdichtung verwendeten Materials zählt in erster Linie ein niedriger Druckverformungsrest. Um eine erste Beurteilung zur Dichtigkeit der Materialien abgeben zu können, wurden zunächst zeitabhängige Quellungs- und Permeationsmessungen durchgeführt, mit denen sich der Diffusionskoeffizient und die Permeabilität von Methanol in den entsprechenden Materialien bestimmen lassen.

AP 24: Optimierung der Elastomerwerkstoffe aus AP 22 und AP 23 hinsichtlich Rückstellverhalten, Festigkeit und Permeationsdichtigkeit

Die in den Arbeitspaketen 22 und 23 ausgewählten Materialien, deren Vernetzungssysteme unter Berücksichtigung des vorgesehenen Einsatzes als Flachdichtungen optimal eingestellt wurden, konnten unter Einsatz weiterer Additive wie flüssigem Butadienkautschuk weiter ver-

bessert werden. Im Fokus standen dabei das Rückstellverhalten (DVR), die Festigkeit und die Permeationsdichtigkeit sowie die Verarbeitbarkeit. Im Weiteren wurden die Einflüsse dieser Additive auf die Alterung und Hydrolyse des Materials untersucht.

AP 25: Untersuchung des Langzeitverhaltens unter Deformation

Für einige der entwickelten Materialien wurden Langzeitspannungsrelaxationsmessungen vorgenommen, um Vorhersagen über das Langzeitverhalten unter Deformation zu erhalten.

Im Verlauf des Projektes wurden in Folge konstruktiver Projetreffen und in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern die Anforderungen an das Dichtungsmaterial teilweise neu definiert. Auf Grund fertigungstechnischer Vorteile des Auftragens von flüssigem Dichtungsmaterial mittels eines Dispensers, sollte im weiteren Verlauf des Projektes die Entwicklung von Dichtungsmaterial auf Basis flüssiger Kautschuke betrieben werden. Nach dem Abschluss der Entwicklung eines Flachdichtungskonzepts wurden so mit der Entwicklung eines innovativen Dichtungsmaterials auf Basis von flüssig-EPDM begonnen. Die Anforderungen an das Material bleiben dabei bestehen mit der Ergänzung, eine Verarbeitbarkeit mittels Dispenser zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang stehen umfangreiche Untersuchungen zur temperatur- und scherratenabhängigen Viskosität. Zur Einstellung einer idealen Viskosität, wurden Flüssigbutadien als viskositätssenkende, sowie hydrophobiertes pyrogenes Siliciumdioxid als strukturgebende und verstärkende Additive eingesetzt.

Materialien

Kautschuke

Verwendet wurden zwei EPDM-Typen von *Lanxess*:

Keltan 2470 Ethylenanteil von 69 % und einer Mooney-Viskosität von 24 MU (ML(1+4) 125 °C), als Vertreter eines kristallinen EPDM. Sowie der amorphe *Keltan 4450* mit einem Ethylenanteil von 52 % und einer Mooney-Viskosität von 46 MU (ML(1+4) 125 °C).

Ein besonders permeationsbeständiger Kautschuk ist Brom-Isobuten-Isopren-Kautschuk (BIIR). Verwendet wurde Bromobutyl 2255 von *Exxon* mit einer Mooney-Viskosität von 46 MU (ML(1 + 8) 125 °C) und einem Bromanteil von 1 %.

Als dritter Kautschuktyp wurde ein Fluorkautschuk (FKM) von DuPont untersucht.

Bislang wird für die Dichtungen der Methanol-Brennstoffzellen das additionsvernetzende Silikon Elastosil LR 6239 von Wacker eingesetzt, so dass an diesem Material einige Referenzuntersuchungen durchgeführt wurden.

Für die Entwicklung der Dichtungsmaterialien auf Basis flüssiger Kautschuke wurden flüssig-EPDM-Typen von *Lion Elastomers* sowie flüssig-Butadien-Typen von *Synthomer* eingesetzt.

Vernetzungskemikalien

Die Vernetzung der EPDM-Kautschuke sowie des FKM erfolgte mit einem Peroxid/Aktivator-System mit dem Peroxid *2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane* (DHBP, Handelsname Trigonox 101-45-D-PD) von *AkzoNobel* und dem Aktivator *Triallylcyanurat* (TAC) *TAC-70 XP* von *Kettlitz*.

Zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte im EPDM, wurden Mischungen mit steigendem Peroxid-Gehalt hergestellt (1, 2, 4, 6 und 8 phr Wirkstoffgehalt). Das Verhältnis von Peroxid zum Aktivator betrug jeweils 3:7.

Für die Optimierung des Vernetzungssystems für den Flüssigkautschuk wurden die folgenden Peroxide verwendet:

- 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (TMCH, Handelsname Trigonox 29-40B-pd) von AkzoNobel
- Dicumyl Peroxid (DCP, Handelsname Perkadox BC) von AkzoNobel
- 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane (DHBP, Handelsname Trigonox 101-45-D-PD) von AkzoNobel

Der BIR wurde mit 6 - 12 phr des Phenolharzes SP 1045 (Resol, *SI Group*) vernetzt.

Füllstoffe

Für Untersuchungen von Füllstoffeinwirkungen auf die Flachdichtungen wurde die Kieselsäure *Coupsil 6508* von *Evonic* verwendet.

Untersuchungen zur Vermeidung von Fließvorgängen während der Vulkanisation von Flüssigkautschuken wurden mit der pyrogenen Kieselsäure *Aerosil R106* von *Evonic* gemacht. Diese ist mit Octamethylcyclotetrasiloxan hydrophobiert.

Methoden

Rheometer

Aus den Rheometerkurven lässt sich gemäß DIN 53 529 der relative Vernetzungsgrad ableiten. Das Prinzip des Rheometers beruht auf der Beziehung zwischen Schubmodul und Vernetzungsdichte, welche direkt proportional zueinander sind. Diese Proportionalität folgt aus der statistischen Theorie der Gummielastizität und führt zu Formel (9).

$$\Delta S \approx G = \nu \cdot R \cdot T \quad (9)$$

Dabei sind S [dNm] das Drehmoment, G das Schubmodul [N/mm²], ν die Vernetzungsdichte [mol/mm³], R die universelle Gaskonstante [J/mol*K] und T die Thermodynamische Temperatur [K]. Mit steigendem Vernetzungsgrad nimmt das Drehmoment S' zu. Zu den Daten die aus den Rheometerkurven gewonnen werden zählt neben der Vulkanisations-geschwindigkeit, dem Scorch-Verhalten und der Reversion auch die Vulkanisationsdauer. Die Vulkanisationszeit t_{90} markiert dabei die Zeit, bei der die Vernetzung 90 % erreicht. Die t_{90} -Zeit dient in der Regel als Anhaltspunkt bei der späteren Vulkanisation des Materials. Sie wird als Zeit einer nahezu vollständigen und in vielen Fällen optimalen Ausvulkanisation gewählt. [12]

Zu Herstellung der Prüfkörper wurde das Material bei 170 °C und 280 bar bis t_{90} vulkanisiert.

Rubber Process Analyzer (RPA)

Zur Ermittlung der Viskositäten von Flüssig-Kautschuk wurde der Rubber Process Analyzer (RPA) verwendet. Möglich sind Messungen bei unterschiedlichen Scherrarten sowie Temperaturen. Die Viskosität wird in Pa*s angegeben.

Druckverformungsrest (DVR)

Für die Ermittlung des Druckverformungsrestes gemäß DIN ISO 815-1 werden aus einer 6 mm-Platte Zylinder ausgebohrt, die anschließend zwischen zwei Stahlplatten bei einer Temperatur von 100 °C für 72 Stunden einer definierten Verformung von 25 % ausgesetzt werden. Nach dem Entfernen der Stahlplatten wird die verbleibende Verformung bestimmt. Ein niedriger DVR bedeutet eine niedrige bleibende Verformung nach konstanter Verformung und somit eine große Rückstellkraft. Diese Eigenschaft ist besonders bei gepressten Dichtungen von großer Bedeutung, da sie eine hohe Dichtwirkung auch nach einem längeren Zeitraum unter Verformung erfüllen müssen.

Quellung

Quellungsmessungen an Elastomeren können zum einem zur Bestimmung der Vernetzungsdichte durchgeführt werden zum anderen diesen sie der Untersuchung der Beständigkeit des Materials gegenüber Lösungsmitteln und der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten.

Charakterisierung der Vernetzungsdichte

Zur Charakterisierung der Vernetzungsdichte werden Prüfkörper mit einer Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von ca. 14 mm bei Raumtemperatur in einem Kompatiblen Lösungsmittel gelagert. Für unpolare Kautschuke wie EPDM werden ebenfalls unpolare Lösungsmittel wie Toluol oder Cyclohexan herangezogen. Die Quellung wird dabei gravimetrisch, durch regelmäßiges abwiegen der Prüfkörper, bis zu einem Gleichgewichtszustand aufgezeichnet. In ungefüllten Systemen ist die Dichte von Vernetzungsstellen annäherungsweise als $v_e \cong 1/Q$ (Q = Quellgrad) definiert. Zur Bestimmung der Netzwerkdicke wird die Beziehung nach Flory-Rehner angewandt. [13]

Charakterisierung der Beständigkeit und Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Zur Untersuchung der Beständigkeit eines Materials gegenüber einem Lösungsmittel, wird der Prüfkörper ebenfalls im Lösungsmittel gelagert. Entscheidend ist hierbei neben der Gewichtszunahme im Gleichgewichtszustand, die genaue Dokumentation der zeitabhängigen Gewichtszunahme insbesondere zu Beginn der Lagerung. Unter Nutzung der Quellkinetik lässt sich somit mit auch der Diffusionskoeffizient eines bestimmten Lösungsmittels in einem Vulkanisat bestimmen.

Der Diffusionskoeffizient lässt sich durch Lösen des zweiten Fick'schen Gesetz (Formel (10)) erhalten.

$$(\partial C/\partial t)=D(\partial^2 C/dx^2) \quad (10)$$

Unter Berücksichtigung der Form und Dimension der Probe und der Tatsache, dass jeder Quellprozess sowohl Diffusion als auch Permeation beinhaltet, bestehen numerische Lösungen in der Literatur [14].

Für zylindrische Geometrien ergibt sich demnach

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} * \sqrt{\frac{D}{\pi}} * \sqrt{t} \quad (11)$$

Dabei sind M der Quellgrad, l die Länge des Zylinders, t die Zeit und D der Diffusionskoeffizient.

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus Quellungsmessungen wird die zeitliche Gewichtszunahme der Proben, bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes, aufgezeichnet.

Durch Auftragen von $\frac{M_t}{M_\infty}$ gegen \sqrt{t} wird eine Kurve erhalten aus deren linearen Anfangsbereich über die Steigung m der Diffusionskoeffizient D berechnet werden kann.

$$m = \frac{4}{l} * \sqrt{\frac{D}{\pi}} \tag{12}$$

$$D = \pi * \left(\frac{m * l}{4}\right)^2 \tag{13}$$

Permeation

Zur Bestimmung der Permeabilität der Elastomere wird eine am DIK entwickelte und konstruierte hoch-präzise Permeationsanlage verwendet, welche mit einem Gas-Chromatographen gekoppelt ist. Der Methode liegt DIN DIN 53536 zu Grunde.

Der Aufbau der Apparatur ist schematisch in

Abbildung 65 dargestellt.

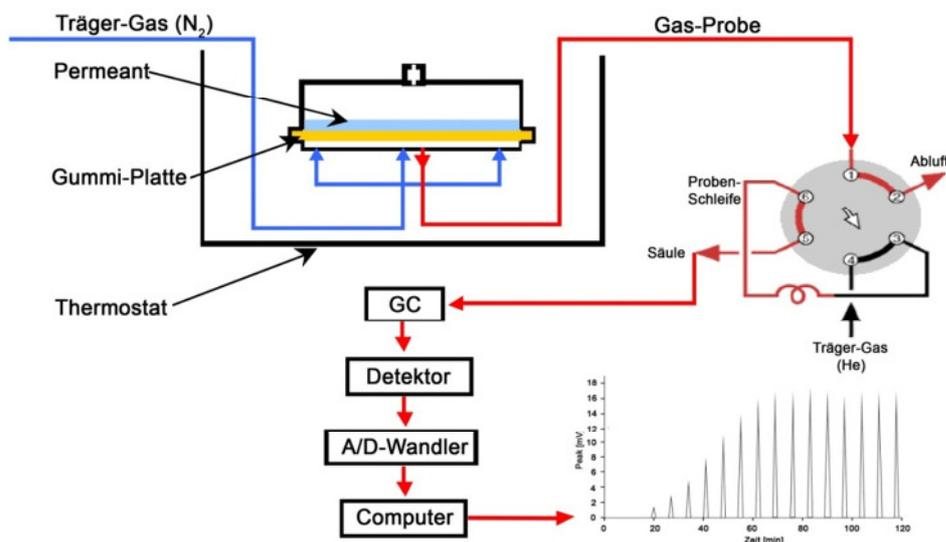


Abbildung 65: Schematischer Aufbau der zwei-Kammer-GC-Permeationsanlage (Hahn-Position A)

Die aus rostfreiem Stahl konstruierte Messkammer befindet sich in einem Wasserbad und kann über ein Thermostat temperiert werden. In die Kammer wird eine runde Platte des zu testenden Materials eingespannt welche diese in zwei Kammern aufteilt. In den oberen Teil wird der Permeant gegeben, der somit Kontakt über die definierte Fläche von 78,5 cm² des Polymers hat. Die untere Kammer wird mit einem kontinuierlichen Stickstoffstrom definierter Flussrate gespült, welcher zu einem zwei-Positionen, Sechs-Wege-Hahn geleitet wird. Überwiegend befindet sich

dieses Ventil in Position B und der Stickstoffstrom wird über die Probenschleife (Volumen: 64,13 μL) geleitet und der Abluft zugeführt. Ein Computerprogramm schaltet in Intervallen von 20 Minuten für 10 Sekunden auf Position A, in der ein Heliumstrom den Inhalt der Probenschleife leert und dem Gaschromatographen zuführt.

Sobald Lösungsmittelmoleküle die Membran passieren, werden diese vom Stickstoffstrom abtransportiert und im FID des Gaschromatographen die Moleküle detektiert. So wird ein Spannungs-Signal erhalten, dessen Intensität proportional mit der Anzahl der detektierten Moleküle steigt. Ein Computerprogramm zeichnet die Spannung gegen die Zeit auf. Durch die Bestimmung eines Kalibrierfaktors kann aus dem Integral des Spannungspeaks [$\text{V}\cdot\text{s}$] die absolut detektierte Masse [μg] des Lösungsmittels berechnet werden. Die untere Detektionsgrenze für Methanol liegt bei etwa $4,0\text{E}-06 \mu\text{L}$.

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Permeabilität

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten unter Anwendung der Zwei-Kammer-GC-Permeationsanlage wird bei konstanter Temperatur der Methanol-Anteil im Stickstoffstrom bestimmt. Die Probenentnahme erfolgt dabei alle 20 Minuten. Durch Auftragen der Werte wird im Idealfall eine am Anfang sigmoidal verlaufende Kurve erhalten (Abbildung 66).

Wird in den linearen Bereich der Anfangssteigung eine Gerade gelegt, markiert deren Schnittpunkt mit der x-Achse die „Lag Time“ τ . Diese Zeit beschreibt den Zeitpunkt in dem die Lösungsmittelfront die Membran durchbricht. Die zeitabhängige Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes ermöglicht es den Diffusionskoeffizienten D direkt zu berechnen.

Es ergibt sich:

$$D = \frac{l^2}{6\tau} \quad (14)$$

Dabei ist l die Dicke der Membran und τ die Durchbruchzeit der ersten Front des Permeates.

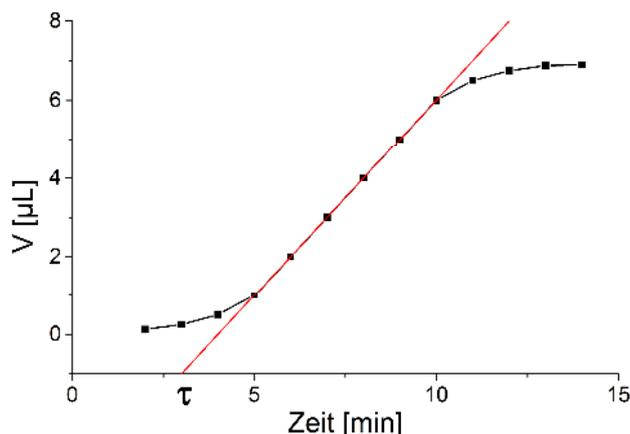


Abbildung 66: Schematische Darstellung einer Permeations- und „time-lag“-Kurve

Nach einer gewissen Zeit nimmt die Permeations-Kurve einen bestimmten Wert an. Ab diesem Zeitpunkt bleibt die Lösungsmittelmenge, welche die Membran pro Zeiteinheit durchdringt konstant.

Über das Volumen an Methanol V_{MeOH} , das Volumen der Proben-Schleife V_{Loop} sowie den Volumenstrom des Stickstoffes lässt sich mit Kenntnis der Membranfläche A die Permeabilität P berechnen. Die Permeabilität gibt als Maß der Permeation die Menge an Permeat an, die pro Minute und Quadratzentimeter eine Membran durchdringt. Sie wird in der Einheit $[\mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ angegeben.

Alterung und Hydrolyse

Für Untersuchungen der Alterung und Hydrolyse auf die Elastomere, wurden Prüfkörper bei erhöhter Temperatur in Sauerstoffumgebung bzw. in Wasser gelagert. Die Bedingungen für die aerobe Alterung lagen bei 1000 Stunden und 100 °C. Die Dauer der Hydrolyse lag ebenfalls bei 1000 °C, bei einer Wassertemperatur von 80 °C.

Zur Beurteilung von Alterung und Hydrolyse wurden Zug-Dehnungs-Werte, Härte sowie der Druckverformungsrest herangezogen.

Spannungsrelaxation

Für die Untersuchung der Relaxation des Polymerwerkstoffes unter Langzeitdeformation wurden Spannungsrelaxationsmessungen vorgenommen. Für diese Messung werden Probenkörper von 6 mm Dicke und 12 mm Durchmesser mit einer Anfangskraft von ca. 60 – 80 N deformiert. Der für diese Kraft benötigte Weg wird im Anschluss konstant gehalten und kontinuierlich die benötigte Kraft für diese Deformation aufgezeichnet. Abhängig vom Werkstoff nimmt diese Kraft, bedingt durch Relaxationsprozesse im Material, mit der Zeit ab.

Die Spannungsrelaxation (SR) berechnet sich aus

$$SR = \frac{F_0 - F_t}{F_0} * 100 \quad (15)$$

F_0 – Druckkraft nach 30 Minuten Vorverformung

F_t – Druckkraft nach der Beanspruchung

Ergebnisse

Entwicklung einer Flachdichtung

Rheometer

Die rheometrischen Untersuchungen der peroxidisch vernetzten EPDM-Kautschuke zeigen die erwarteten Ergebnisse: Mit zunehmender Peroxid-Konzentration steigt das Drehmoment S' und somit auch der Vernetzungsgrad.

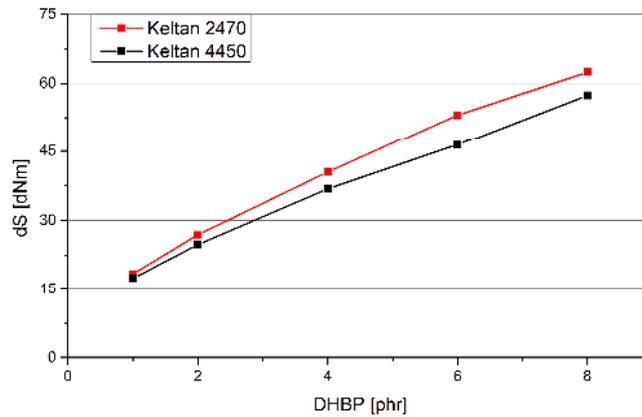


Abbildung 67: Delta Drehmoment der Rheometerkurven von Keltan 2470 und Keltan 4450 gegen den Peroxid-Gehalt. Aufgenommen bei 170 °C

Bei phenolharzvernetztem BIIR zeigt sich keine Erhöhung der Vernetzungsdichte ab einer Vernetzerkonzentration von 6 phr.

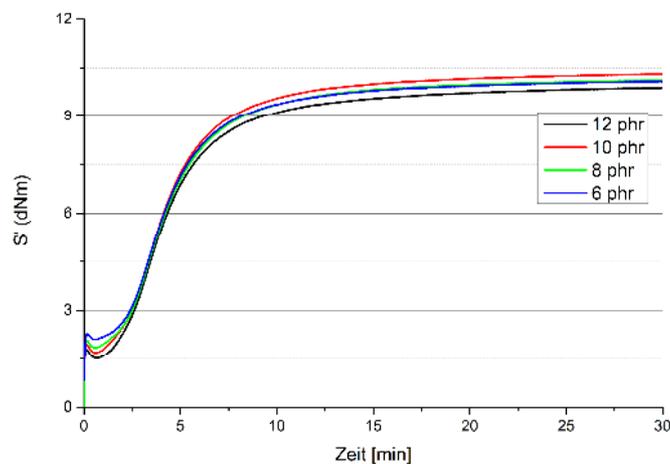


Abbildung 68: Rheometerkurven von BIIR 2255. Aufgenommen bei 180 °C

Druckverformungsrest (DVR)

Der Druckverformungsrest der EPDM-Mischungen nimmt mit steigendem Vernetzungsgrad zunächst ab, durchläuft ein Minimum um anschließend wieder zuzunehmen. Die optimale Vernetzungsdichte unter Betrachtung des DVR wird bei einem Peroxid-Gehalt von 3-4 phr erreicht.

Füllstoffe wirken sich grundsätzlich negativ auf den Druckverformungsrest aus, mit zunehmendem Füllstoffanteil verstärkt sich der negative Effekt.

Flüssig-Butadienkautschuk wirkt sich nur geringfügig auf den DVR aus.

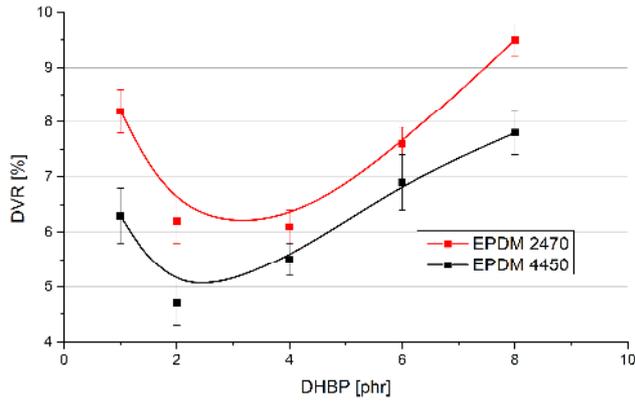


Abbildung 69: Druckverformungsrest (100 °C, 72 Std.) von peroxidisch vernetzten EPDM aufgetragen gegen den Peroxidgehalt. DHBP/TAC 3:7

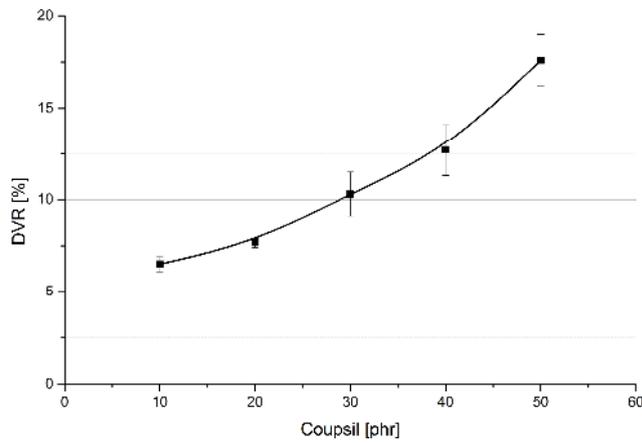


Abbildung 70: Druckverformungsrest (100 °C, 72 Std.) von EPDM. Füllstoffeinfluss. DHBP/TAC 3:7

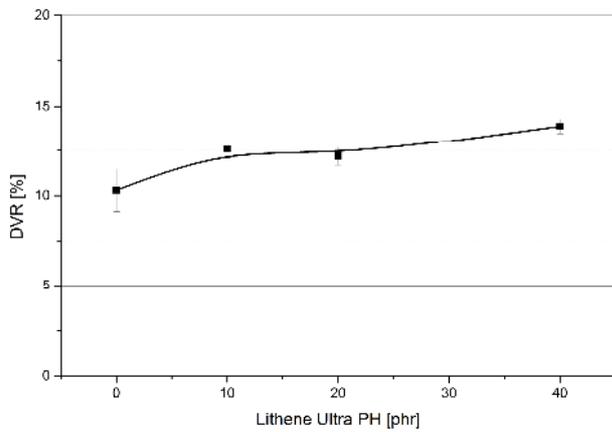


Abbildung 71: Druckverformungsrest (100 °C, 72 Std.) von EPDM in Abhängigkeit des LBR-Anteils. DHBP/TAC 3:7 phr. 30 phr Coupsil 6508

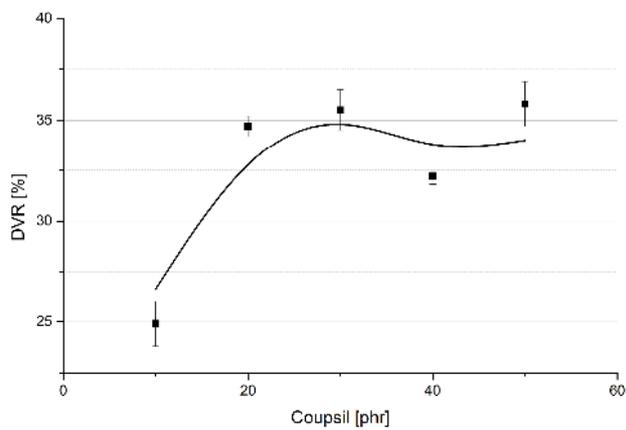


Abbildung 72: Druckverformungsrest von BIIR in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes.

Phenolharzvernetzter BIIR weist einen relativ hohen Druckverformungsrest von etwa 35 % auf.

Quellung

Charakterisierung der Vernetzungsdichte

Bei Elastomeren sinkt der Quellgrad mit zunehmender Vernetzungsdichte (XLD) (Abbildung 73), die Gewichtsänderung reicht von 80 – 200 %. Es gilt $XLD \sim 1/Q$ (Q = Quellgrad).

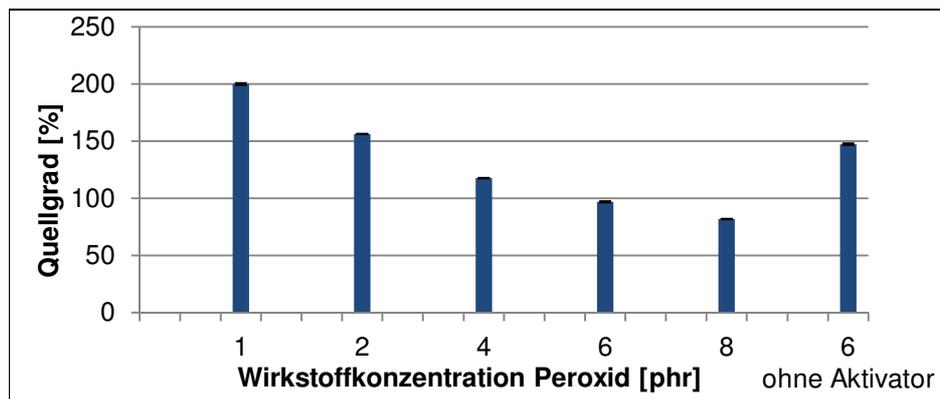


Abbildung 73: Gewichtsänderung von EPDM-Vulkanisaten nach Lagerung in Toluol.

Charakterisierung der Beständigkeit und Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Werden EPDM-Vulkanisate in Methanol gelagert, zeigen sich geringfügige Gewichtszunahmen von 0,15 bis 0,4 %, die in keinem Zusammenhang mit dem Vernetzungsgrad stehen.

Werden EPDM-Vulkanisate unter Vakuum getrocknet, zeigen diese mit zunehmenden Vernetzungsgrad einen zunehmenden Gewichtsverlust von 0,4 bis 1,5 %. Dieser Umstand lässt sich damit erklären, dass sich während der Vulkanisation Spaltprodukte aus dem Peroxid bzw. Aktivator bilden und diese sich erst im Vakuum verflüchtigen. Da mit zunehmender Vernetzungsdichte größere Mengen an Peroxid und Aktivator verwendet werden, steigt auch der Anteil der flüchtigen Produkte im Elastomer.

Die Masse der entsprechend gereinigten und getrockneten Vulkanisate ist der Bezugswert für die Beständigkeitsuntersuchung durch Quellung in Methanol.

Die Ergebnisse der Quellungsversuche in Methanol sowie die Gewichtsverluste nach Entfernen der flüchtigen Stoffe sind in Abbildung 74 dargestellt.

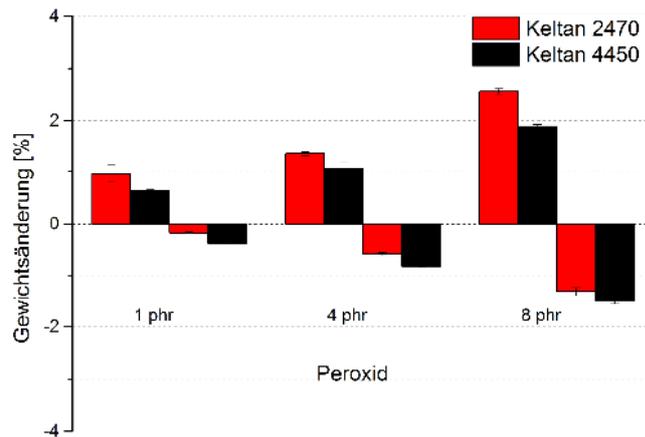


Abbildung 74: Gewichtsänderung von EPDM-Vulkanisaten mit 1, 4 und 8 phr Peroxid nach Lagerung in Methanol bzw. nach dem Trocknen.

Wie bereits beschrieben lässt sich mit Quellversuchen durch Nutzung der Quellkinetik auch der Diffusionskoeffizient eines bestimmten Lösungsmittels in einem Vulkanisat bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 75 und Abbildung 76 dargestellt.

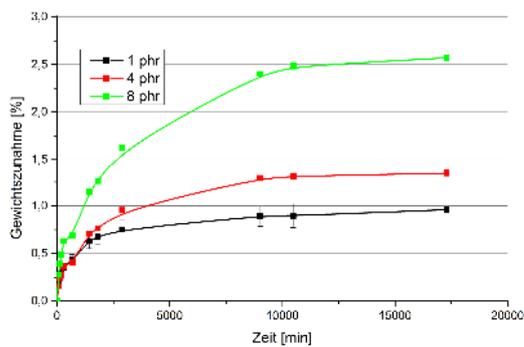


Abbildung 75: Zeitlicher Quellverlauf von EPDM-Vulkanisaten (Keltan 4450) mit 1, 4 und 8 phr Peroxid während der Lagerung in Methanol

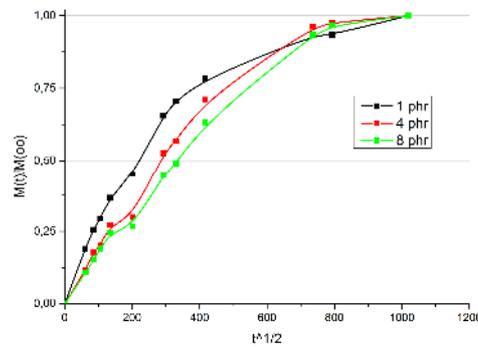


Abbildung 76: Auftragung $\frac{M_t}{M_\infty}$ gegen \sqrt{t} . (Keltan 4450)

Die aus der Steigung der Anfangsgeraden berechneten Diffusionskoeffizienten für die zwei Kautschuktypen *Keltan 4450* und *Keltan 2470*, sind in Abbildung 77 graphisch gegen die Peroxidkonzentration aufgetragen.

Der Graph zeigt den erwarteten Verlauf: Der Diffusionskoeffizient des Methanols im Elastomer sinkt mit steigendem Vernetzungsgrad. Bei dem kristallinen EPDM-Typ *Keltan 2470* liegt der Diffusionskoeffizient im Vergleich zum amorphen *Keltan 4450* etwas niedriger, was auf die durch die Teil-Kristallinität reduzierte Segmentbeweglichkeit zurückzuführen ist.

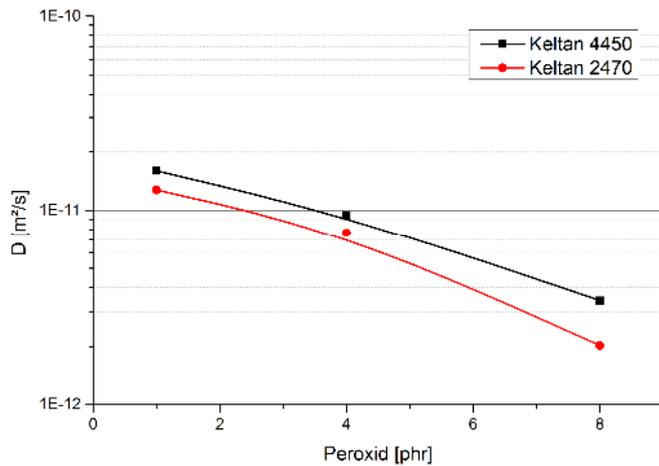


Abbildung 77: Diffusionskoeffizienten verschiedener EPDM-Typen in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte. Bestimmt mittels Quellversuchen

Der Phenolharzvernetzte BIIR zeigt einen extrem langsamen Quellverlauf in Methanol. In direktem Zusammenhang steht damit der niedrige Diffusionskoeffizient des Methanols in dem Butylkautschuk. Der Gleichgewichtsquellgrad liegt dabei um einiges höher als bei den EPDM-Kautschuken.

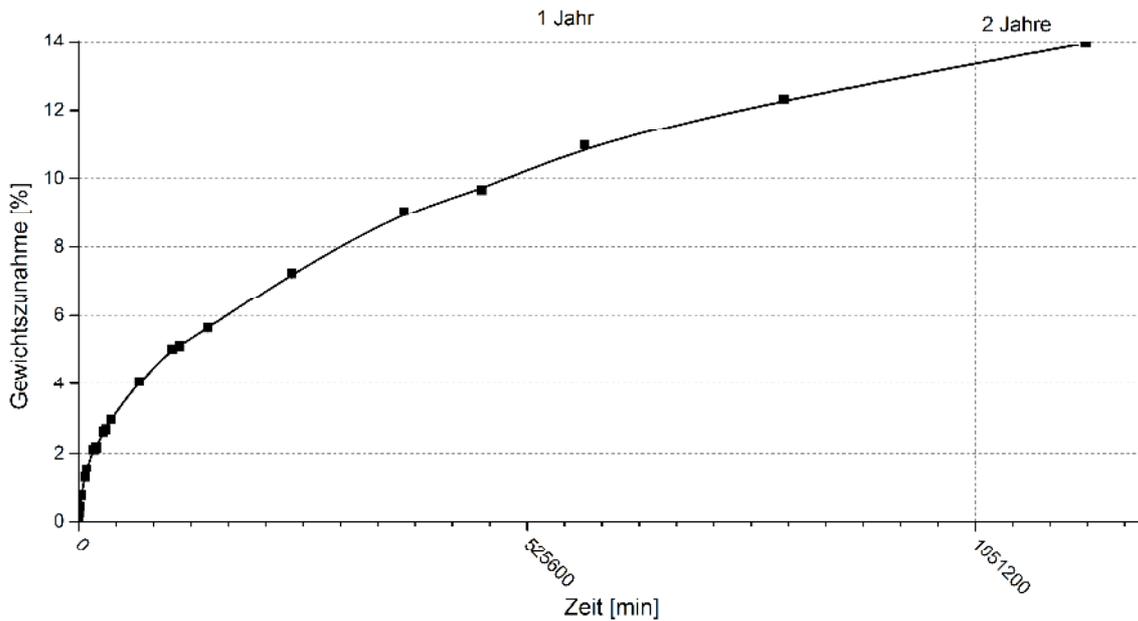


Abbildung 78: Quellung von Phenolharzvernetztem BIIR in Methanol bei Raumtemperatur.

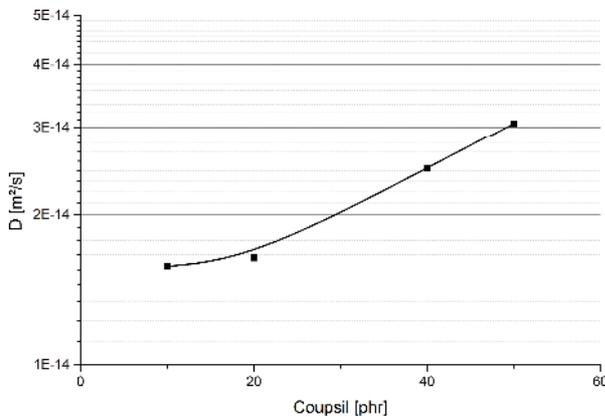


Abbildung 79: Diffusionskoeffizient von Methanol in BIIR in Abhängigkeit des Füllstoffanteils.

Permeation

Die an EPDM durchgeführten Permeationsmessungen ergeben für diesen Werkstoff eine Permeabilität in der Größenordnung von $7,0E-05 \mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

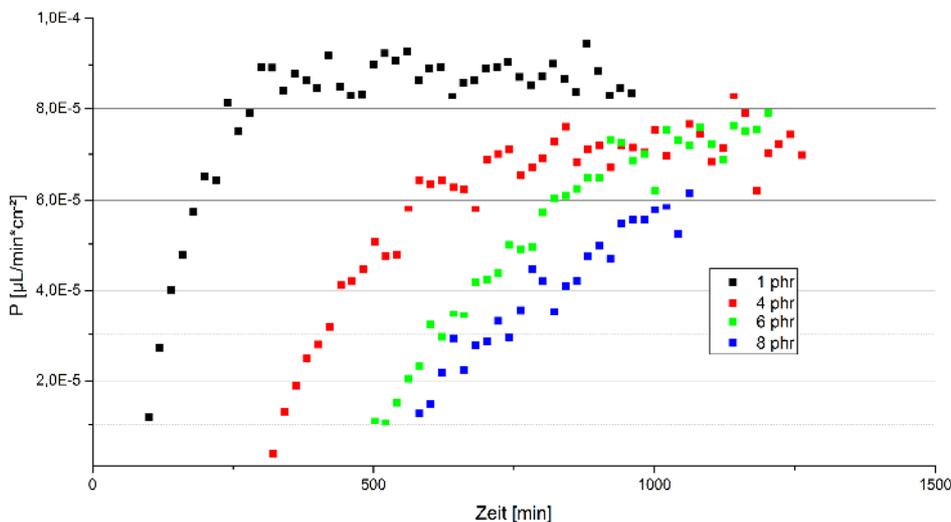


Abbildung 80: Permeationskurven von Methanol durch EPDM (Keltan 2470) für verschiedene Vernetzungsgrade bei 23 °C.

Die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität zeigt einen nah zu exponentiellen Zusammenhang. Erwartungsgemäß steigt die Permeation mit zunehmender Temperatur stark an. Der Einfluss der Vernetzungsdichte auf die Permeabilität fällt dabei relativ gering aus.

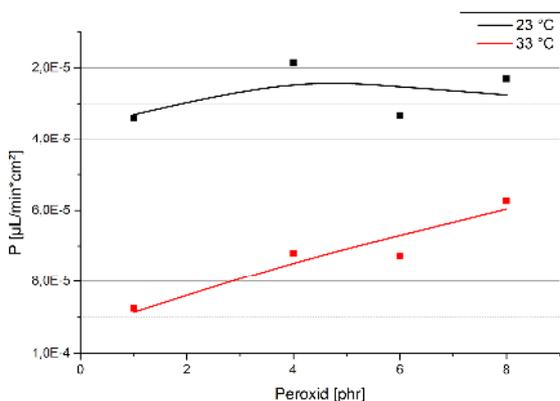


Abbildung 81: Permeabilität von EPDM (Keltan 2470) in Abhängigkeit vom Peroxidgehalt bei 23 und 33 °C

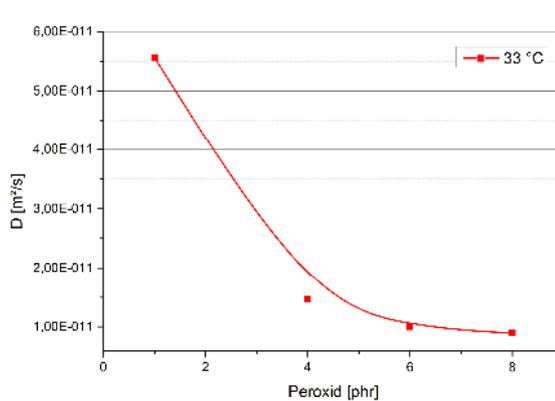


Abbildung 82: Diffusionskoeffizienten (bestimmt mit GC-Permeationsanlage) in Abhängigkeit von der Peroxidkonzentration

Die mit der Permeationsanlage bestimmten Diffusionskoeffizienten decken sich annähernd mit den Ergebnissen aus den Quellversuchen. Sie zeigen eine Abhängigkeit der Permeabilität vom Vernetzungsgrad, die für niedrigere Vernetzungsgrade größer ist als für höhere (Abbildung 81). Zudem lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten quantifizieren (Abbildung 82).

Alterung und Hydrolyse

Der Einfluss von LBR auf das aerobe Alterungsverhalten sowie Hydrolyse wurde untersucht.

Die unten stehenden Ergebnisse zeigen, dass LBR dem Vulkanisat eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit gibt. EPDM-Vulkanisate ohne LBR-Anteil zeigen relativ zu den Referenzwerten ein Erweichen, eine Verschlechterung des DVRs sowie der Reißfestigkeit. Die Reißdehnung wird leicht erhöht. Mit zunehmendem LBR-Anteil, verringern sich diese Veränderungen.

Alterung bewirkt bei Vulkanisaten ohne LBR eine leichte Erweichung und eine deutliche Verschlechterung des DVR sowie der Reißfestigkeit. Bei LBR-Anteilen bis 20 phr zeigen sich geringere Auswirkungen auf DVR, Reißfestigkeit und Reißdehnung.

Eine zusammenfassende Interpretation der Ergebnisse von Alterung und Hydrolyse ergeben einen optimalen LBR-Anteil von 20 phr.

Referenz				
LBR	Härte [Shore A]	DVR [%]	Reißfestigkeit [MPa]	Reißdehnung [%]
0	83,5	11,6	7,2	64,6
10	86,9	13,6	8,8	50,2
20	88,2	16,0	12,6	52,4
40	90,3	16,9	16,8	48,4

Tabelle 15: Physikalische Daten der Referenzmaterialien.

Alterung				
LBR	Härte [%]	DVR [%]	Reißfestigkeit [%]	Reißdehnung [%]
0	98	153	27	36
10	101	138	43	38
20	104	133	49	35
40	105	162	49	23

Tabelle 16: Auswirkung der Alterung auf die Härte, den DVR, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung in Abhängigkeit des LBR-Anteils. Prozentual zur Referenz.

.Hydrolyse				
LBR	Härte [%]	DVR [%]	Reißfestigkeit [%]	Reißdehnung [%]
0	97	154	86	109
10	99	138	66	86
20	100	98	87	89
40	100	102	97	96

Tabelle 17: Auswirkung der Hydrolyse auf die Härte, den DVR, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung in Abhängigkeit des LBR-Anteils. Prozentual zur Referenz

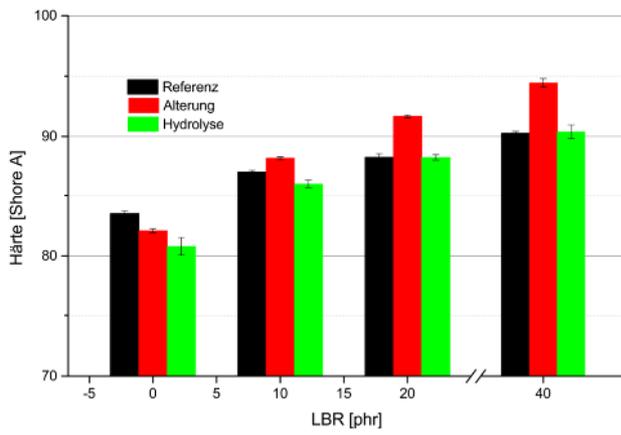


Abbildung 83: Einfluss des LBR-Anteils auf die Härte nach Alterung bzw. Hydrolyse.

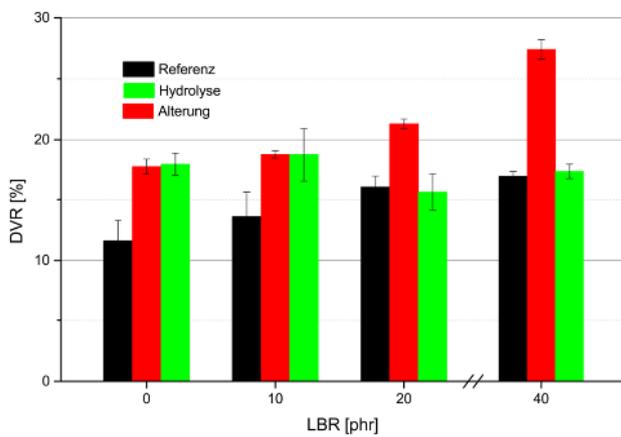


Abbildung 84: Einfluss des LBR-Anteils auf den DVR nach Alterung bzw. Hydrolyse.

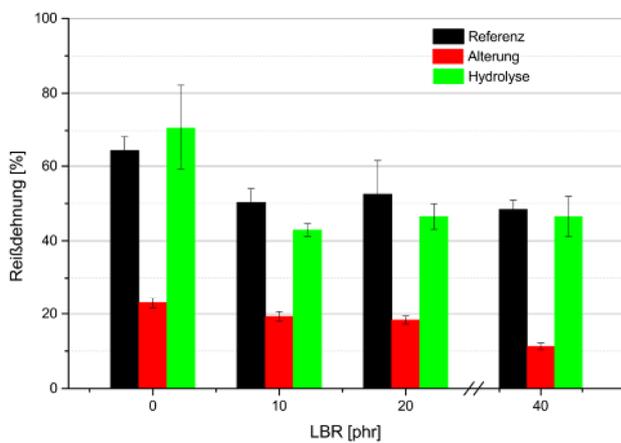


Abbildung 85: Einfluss des LBR-Anteils auf die Reißdehnung nach Alterung bzw. Hydrolyse.

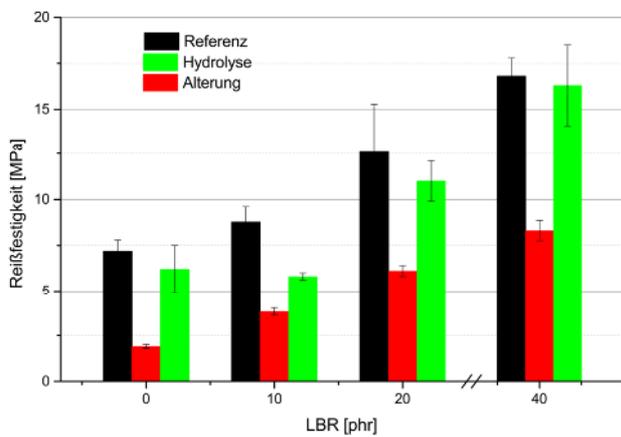


Abbildung 86: Einfluss des LBR-Anteils auf die Reißfestigkeit nach Alterung bzw. Hydrolyse.

Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Im ersten Teil der Arbeiten wurde eine Auswahl an potentiell geeignete Elastomeren getroffen. Diese Kautschuke wurden in Zusammenhang mit ihrer Vernetzung und ihres Füllstoffgehalts hinsichtlich der Eignung als Flachdichtungsmaterial für Methanol-Brennstoffzellen untersucht.

Der Vergleich der vier Kautschuktypen Silikon, EPDM, FKM und BIIR zeigt, dass jedes Material individuelle Stärken besitzt, jedoch in einigen Fällen Eigenschaften gegen den vorgesehenen Einsatz sprechen.

Das ursprünglich eingesetzte additionsvernetzte Silikon hat Vorzüge in der Handhabung, da die Auftragung der Dichtung mittels eines Dispensers erfolgen kann. Dieses Verfahren ist erprobt und bewährt, es ermöglicht Dichtungen in komplexen Geometrien materialsparend und mit geringem Aufwand direkt an die gewünschte Position aufzutragen. Die Materialeigenschaften von Silikon erfüllen die anwendungsspezifischen Anforderungen an Dichtungen in der Methanol-Brennstoffzelle allerdings nicht im vollen Umfang. An erster Stelle steht dabei die hohe Durchlässigkeit. Methanol und Wasser durchdringen das Material wesentlich schneller und in größerem Umfang als die anderen untersuchten Materialien. Das führt zu einem Verlust an Methanol und beschleunigt die Hydrolyse des Materials. Auch ist der Druckverformungsrest des Materials über längere Zeiträume bedingt durch die Degradation nicht ausreichend. Langzeituntersuchungen mit Methanol-Brennstoffzellen zeigen, dass Silikondichtungen ein Nachziehen der Dichtung erfordern und bei längerer Anwendung verspröden und ausfallen.

BIIR weist von allen Materialien die höchste Permeationsbeständigkeit auf. Methanol diffundiert nur sehr langsam durch das Material, der Quellgrad steigt dabei jedoch über 10 %. Mit einem Druckverformungsrest von über 30 % ist der Butylkautschuk als Dichtungsmaterial ungeeignet weswegen von weiteren Untersuchungen abgesehen wurde. Da eine peroxidische Vernetzung von BIIR nicht möglich ist und auf Grund des Platin-Katalysators in der Brennstoffzelle auf Schwefel als Vernetzungschemikalie verzichtet werden muss, ist auch eine Optimierung über das Vernetzungssystem stark eingeschränkt.

Quellversuche von Fluorkautschuk (FKM) in Methanol haben einen Quellgrad von über 40 % ergeben, so dass FKM nicht weiter in Erwägung gezogen wurde.

Ein aussichtsreiches und bereits bewährtes Material für Dichtungsmaterialien in wässrigen Medien ist Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM). Peroxidisch vernetztes EPDM weist einen niedrigen Druckverformungsrest auf, ist beständig gegen Wasser und Methanol und quillt in diesen Flüssigkeiten nur sehr gering. Die Permeationsdichtigkeit gegenüber Methanol ist hoch.

Da EPDM alle Voraussetzungen für Dichtungen in Methanol-Brennstoffzellen erfüllt, wurden weiterführende Optimierungen hinsichtlich der Vernetzung und Verarbeitbarkeit durchgeführt. Diese ergaben eine ideale Konzentration von 2 phr DHBP mit 4,6 phr TAC.

Mit Bezug auf die lange Anwendungsdauer und den ständigen Kontakt zu dem Wasser/Methanol-Gemisch, wurde auf potentiell extrahierbare Weichmacher verzichtet. Füllstoffe zeigen einen negativen Einfluss auf den Druckverformungsrest deshalb sind die Füllgrade gering zu halten. Sinnvoll erwies sich die Zugabe von kleinen Anteilen (bis zu 10 phr) pyrogener Kieselsäure, welche insbesondere für die Anpassung der Viskosität im Dispenserverfahren benötigt wird. Zusätzlich wirken sich Füllstoffe hinsichtlich einer weiteren Erniedrigung der

Permeation von niedermolekularen Substraten durch eine Polymermatrix günstig aus. Insgesamt ist damit eine entsprechende Balance der Eigenschaften einzustellen. Reiner EPDM lässt sich prozesstechnisch jedoch schlecht verarbeiten, so dass mit flüssigem Butadien-Kautschuk (LBR) ein mitvernetzender Weichmacher eingesetzt wurde. Durch ein starkes Herabsetzen der Mooney-Viskosität, erhöht LBR deutlich die Verarbeitbarkeit der Kautschuk-Mischung. Die Vulkanisate dagegen bleiben steif. Relevante physikalische Eigenschaften wie der DVR bleiben weitestgehend unverändert.

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse ergibt für ein für den Einsatz in Methanol-Brennstoffzellen optimiertes Dichtungsmaterial in Form einer Flachdichtung, einen ungefüllten EPDM-Kautschuk mit einem Anteil von 20 phr LBR (Lithene Ultra PH). Die ideale Vernetzung gelingt mit 2 phr DHBP zuzüglich 4,6 phr TAC (Wirkstoffkonzentration).

Entwicklung von Dichtungsmaterial auf Basis von Flüssigkautschuk

Trotz der oben genannten Defizite, besitzt flüssiges Silikon einen entscheidenden Vorteil gegenüber den anderen vorgestellten Kautschuken. Dieser Vorteil besteht in der Möglichkeit, Silikon mittels eines Dispensers auf die Oberfläche einer Bipolarplatte aufzutragen. Mit dieser Technik lassen sich materialsparend und mit geringem Aufwand komplexe und feine Dichtungsgeometrien realisieren. Für Flachdichtungen ist dieses nur unter hohen Fertigungsaufwand und großem Materialverschnitt möglich. Auch die Präzision der Geometrie und die Positionierung der Dichtung sind schwieriger zu realisieren.

Silikon besitzt eine hohe Beständigkeit gegen Witterung und Temperatur, hat einen niedrigen Druckverformungsrest über einen großen Temperaturbereich und ist beständig gegen Wasser und Alkohol. Dem gegenüber stehen eine Unbeständigkeit gegen Dampf (> 130 °C), die anaerobe Alterung (Depolarisation), ein niedriges Wertenniveau der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu EPDM und Dienkautschuken sowie eine sehr geringe Permeationsdichtigkeit. [15]

Am ZBT verbaute Silikondichtungen zeigen nach längerer Betriebsdauer Ausfallerscheinungen. Zellen müssen nachgezogen werden und das Dichtungsmaterial zeigt sich nach dem Ausbauen hart und spröde.

Auf Grundlage der guten Werkstoffeigenschaften von EPDM und den im ersten Forschungsabschnitt erzielten Ergebnissen wurde im Verlauf des Projektes entschieden, ein Dichtungsmaterial auf Basis von flüssigem EPDM zu entwickeln. Die Anforderungen an das Material ähneln dabei den Anforderungen an die Flachdichtung. Insbesondere ein niedriger Druckverformungsrest sowie eine gute Beständigkeit gegenüber Methanol und Wasser. Zusätzlich soll eine ausreichend niedrige Viskosität eine Verarbeitbarkeit mittels eines Dispensers gewährleisten.

Lion Elastomers vertreibt drei flüssig-EPDM-Typen, die für geplante Anwendung in Frage kommen. Tabelle 18 zeigt die Herstellerangaben zu diesen Kautschuken. Trilene 67 weist relativ niedrige Viskositäten bei einem ausreichend hohen Molekulargewicht auf, so dass auf Grundlage dieses Typen das Dichtungsmaterial entwickelt werden sollte.

	Trilene 65	Trilene 67	Trilene 77
Molecular Weight [Da]	47 000	39 000	27 000
Viscosity 60 °C [Pas]	1 900	900	800
Viscosity 100 °C [Pas]	177	128	102
Diene [%]	10	9,5	10,5
Typ	DCPD	ENB	ENB

Tabelle 18: Flüssig-EPDM-Typen von *Lion Elastomers*. Herstellerangaben.

Vernetzungssystem

Für die Vernetzung des auf LEPDM und LBR basierenden Dichtungsmaterials kommt eine Vielzahl von Peroxiden in Frage. Diese unterscheiden sich in ihrer Dosierung, der Vernetzungstemperatur und den physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates. Für das entwickelte Dichtungsmaterial sollte das ideale Vernetzungssystem gefunden werden. Zu diesem Zweck wurde zunächst auf Grundlage der Herstellerangaben eine Vorauswahl getroffen. Untersucht wurden DHBP, DCP und TMCH. Ebenso wurden TAC als Aktivator eingesetzt.

Rheometer

Die in Abbildung 25 dargestellten Rheometerkurven zeigen die Vulkanisationsverläufe von LEPDM/LBR-Mischungen mit unterschiedlichen peroxidischen Vernetzungssystemen. Für die Vergleichbarkeit der Systeme wurden Peroxidkonzentrationen, die zu einem ähnlichen Vernetzungsgrad (gemessen im Vulkameter) führen. Verglichen wird hier im Besonderen die Vulkanisationsgeschwindigkeit beziehungsweise die Zeit für die Anvulkanisation. Verdeutlicht werden diese durch die Richtwerte TC50 und TC90, die Zeiten in denen 50 beziehungsweise 90 % der Vernetzung erfolgt sind.

Tabelle 19 zeigt, dass die Vernetzung mit TMCH sehr schnell startet und einen steilen Verlauf nimmt. Mit DHBP dagegen verläuft die Reaktion sehr viel langsamer. DCP liegt zwischen den beiden anderen Peroxiden. Die Kurve des DCP erreicht relativ schnell ein Maximum und geht in ein Plateau über. Im Falle des TMCH flacht die Kurve dagegen zunächst stark ab, bevor sie in das Plateau übergeht. DHBP benötigt viel länger um das Maximum zu erreichen.

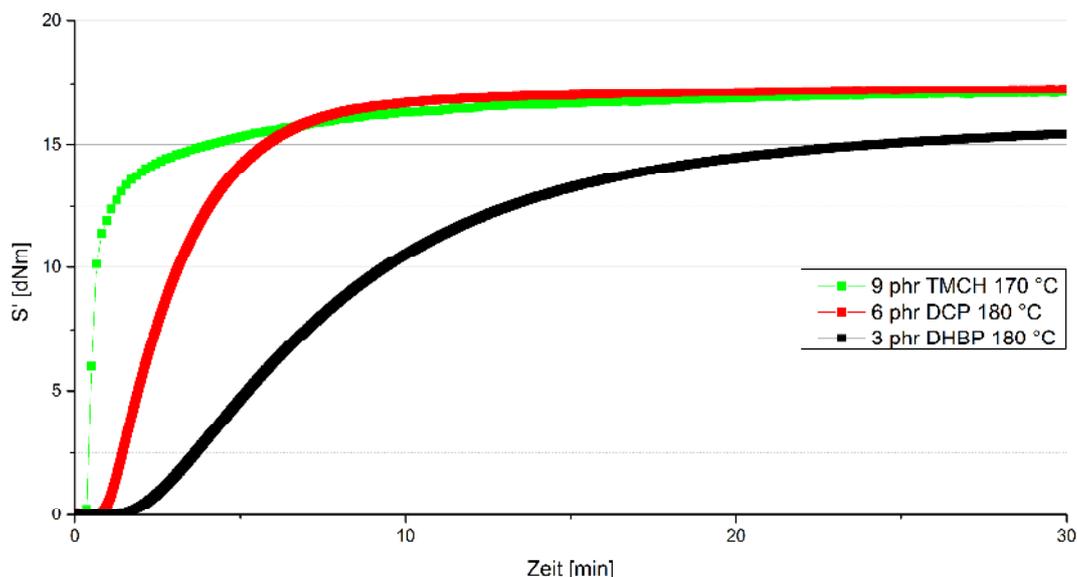


Abbildung 87: Rheometerkurven von Mischungen aus LEPDM mit 40 phr LBR.

	TC50 [min]	TC90 [min]
TMCH	0,57	5,34
DCP	2,72	6,44
DHBP	7,19	17,16

Tabelle 19: TC50 und TC90 Zeiten der verschiedenen Peroxid-systeme für Mischungen aus LEPDM mit 40 phr LBR

Der Einsatz des Aktivators TAC in Kombination mit DCP zeigt lediglich geringe Auswirkungen. So haben die Vulkameterkurven von Mischungen mit 5,2 phr DCP + 7,8 phr TAC denselben Verlauf wie die von Mischungen mit 6 phr DCP ohne Aktivator (Abbildung 98).

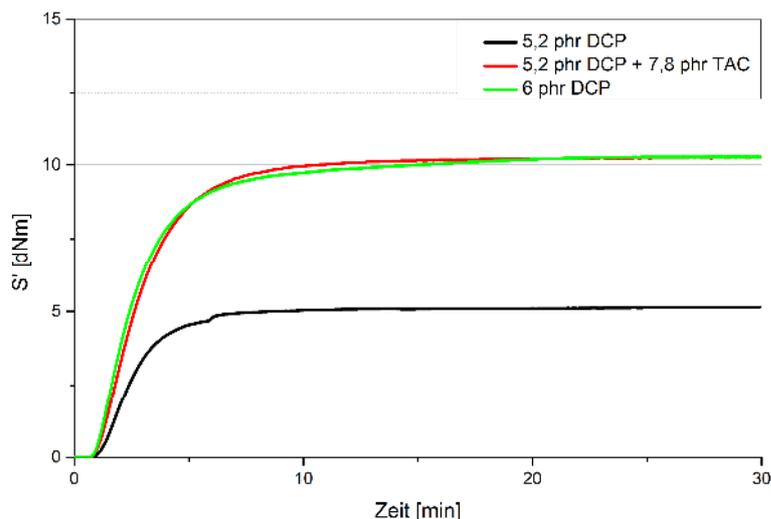


Abbildung 98: Vulkameterkurven von DCP vernetzten Mischungen. Aufgenommen bei 180 °C.

Druckverformungsrest

Um die Qualität der mit den unterschiedlichen Peroxiden vernetzten Vulkanisate zu beurteilen, wurde der Druckverformungsrest von diesen bestimmt.

Für DHBP/TAC-Systeme lag dieser bei etwa 13 %. Mit TMCH/TAC vernetzte Mischungen wiesen Druckverformungsreste von 24 bis 36 % auf wogegen DCP zu Druckverformungsresten von 5 bis 10 % führt. DCP/TAC vernetzte Vulkanisate wiesen nach den Bedingungen des Druckverformungstests deutliche, alterungsbedingte Schädigungen auf, die eine Auswertung unmöglich machen.

Beurteilung

Die Ergebnisse aus den rheologischen Untersuchungen und den Druckverformungsresten zeigen, dass das Peroxid DCP ohne Aktivator für die vorgesehene Anwendung als Vernetzungsreagenz in den auf Flüssigkautschuk basierenden Dichtungsmaterial die optimale Wahl ist. Es vernetzt hinreichend schnell und ergibt Vulkanisate mit guten Druckverformungsresten. Die weitere Entwicklung des Dichtungsmaterials erfolgt deshalb auf Grundlage DCP vernetzender Mischungen.

Einflüsse von LBR und Aerosil

Viskosität (RPA)

Scherratenabhängige Messungen der Viskosität wurden mit dem *Rubber Process Analyzer* (RPA) aufgenommen. Bei konstanter niedriger Frequenz von 0,5 Hz wird schrittweise die Amplitude bis 32 ° erhöht. Eine Erhöhung der Amplitude entspricht somit einer Erhöhung der Scherrate.

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, eine ideale Zusammensetzung von LEPDM, LBR und Aerosil zu bestimmen, bei der die Viskosität eine Verarbeitung mit dem Dispenser erlaubt, ein Zerlaufen während der Vulkanisation jedoch unterbunden wird. Durch diese Kombination wird es möglich eine Mischung zu entwickeln, dessen Viskosität niedriger ist als die von reinem LEPDM, im Gegensatz zu diesem bei erhöhter Temperatur jedoch nicht zerläuft.

Die Viskosität von Trilene 67 ist stark temperaturabhängig. Erst mit Temperaturen um 100 °C zeigt sich eine stärkere Scherratenabhängigkeit der Viskosität. In Abbildung 25 sind die Scherratenabhängigen Viskositäten von Silikon und LEPDM gezeigt. Die Viskosität des Silikons fällt mit steigender Scherrate deutlich stärker als die des LEPDM bei 40 bzw. 60 °C. Das hat zur Folge, dass aufgetragenes Silikon formstabil ist und nicht verläuft. Bei höherer Scherbeanspruchung wird das Material fließfähiger, so dass es sich gut mit einem Dispenser auftragen lässt. Ein dem Silikon ähnliches Verhalten zeigt Trilene 67 bei 100 °C.

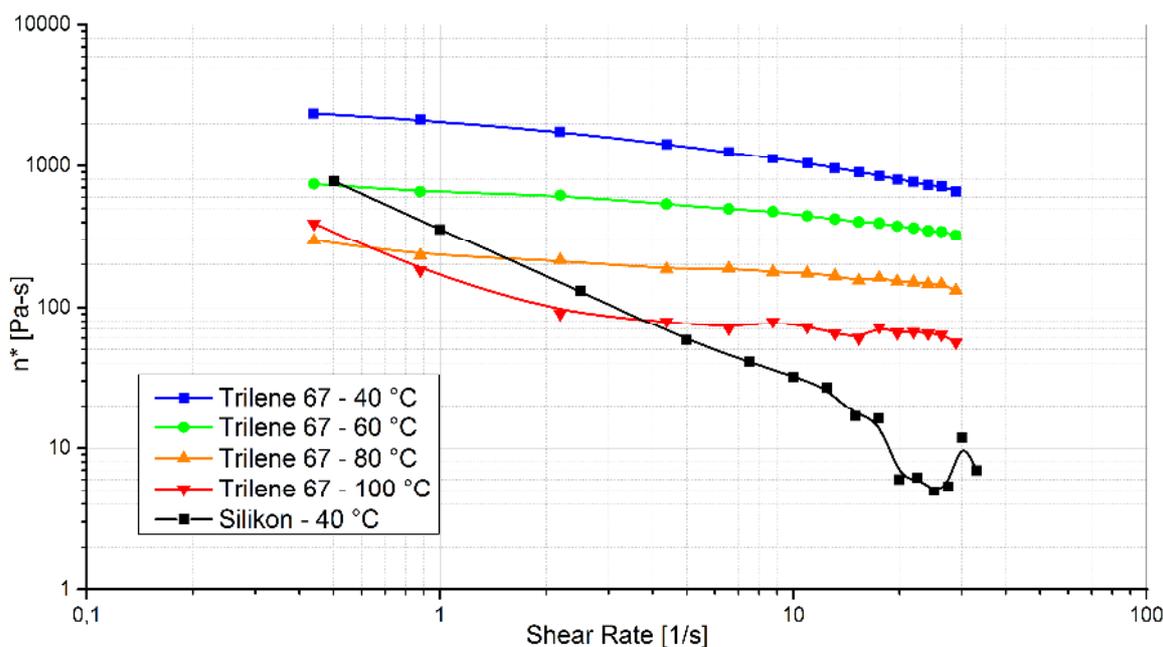


Abbildung 89: Temperatur- und Scherratenabhängigkeit von Trilene 67, gemessen mit RPA.

Abbildung 90 verdeutlicht die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Trilene 67. Diese zeigt zwischen 40 und 100 °C einen exponentiellen Verlauf. Das Auftragen der Dichtung mittels eines beheizten Dispensers bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 80 °C ist optimal.

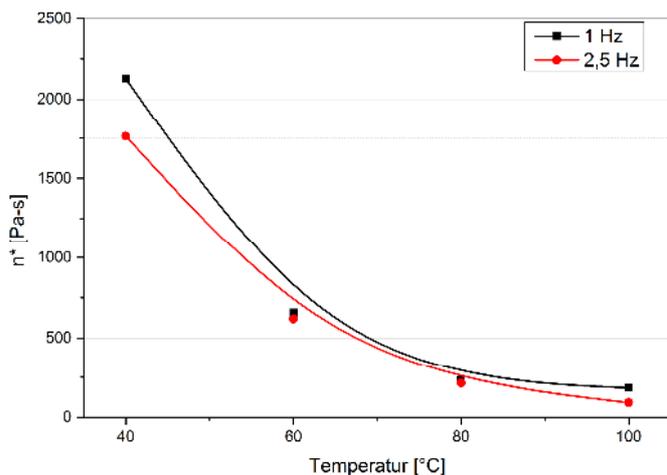


Abbildung 90: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Trilene 67, gemessen mit RPA.

Für die Verarbeitbarkeit mit dem Dispenser muss die Viskosität des Polymers unter 1000 Pa*s liegen. Ein gleichmäßiges und sauberes Auftragen bedarf noch niedrigerer Viskositäten. Die Kautschukschnur muss dabei am Substrat kleben und sich von der Dispensernadel lösen. Nach dem Auftragen und während der Vulkanisation sollte die Kautschukmischung nicht weiter verlaufen. Wie auch bereits in den EPDM-Mischungen aus dem ersten Teil, kann Flüssig-Butadien-Kautschuk die Viskosität der Flüssig-Mischung weiter stark herab setzen.

Der Zusammenhang von Viskosität und LBR-Anteil ist Abbildung 91 gezeigt.

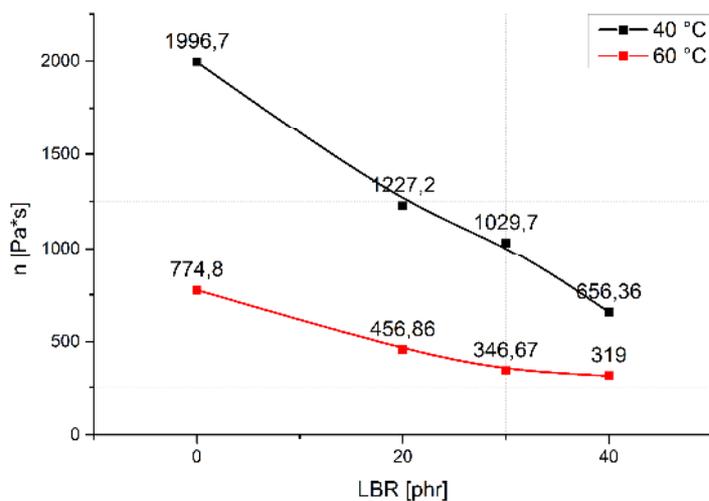


Abbildung 91: Viskositäten LEPDM in Abhängigkeit des LBR-Anteils bei 40 und 60 °C. Gemessen bei 0,88 s⁻¹

Mit flüssigem Butadienkautschuk als mitvernetzenden Weichmacher lässt sich deutlich die Viskosität der Dichtungsmasse verringern und so die Verarbeitbarkeit mittels Dispenser vereinfachen beziehungsweise überhaupt ermöglichen. Allerdings zerläuft dieses Material während der Vulkanisation bei 180 °C, bevor es vernetzt. Um dieses zu vermeiden, können dem Kautschuk kleine, gut verteilte Partikel bzw. Aggregate eingemischt werden, welche im Ruhezustand ein intermolekulares Netz über Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen (Gel). Diese dreidimensionale Struktur verhindert im Ruhezustand einen Ortswechsel von Volumenelementen und gibt der Substanz einen Feststoffcharakter. Werden die Bindungskräfte durch angewandte Kräfte überwunden, bricht die Gerüststruktur zusammen (Sol) und der Festkörper wird zu einer Flüssigkeit. Allgemein wird dieses Verhalten als Plastizität bezeichnet und be-

schreibt strukturviskose Flüssigkeiten, die zusätzlich durch eine Fließgrenze gekennzeichnet sind. [16][17][18]

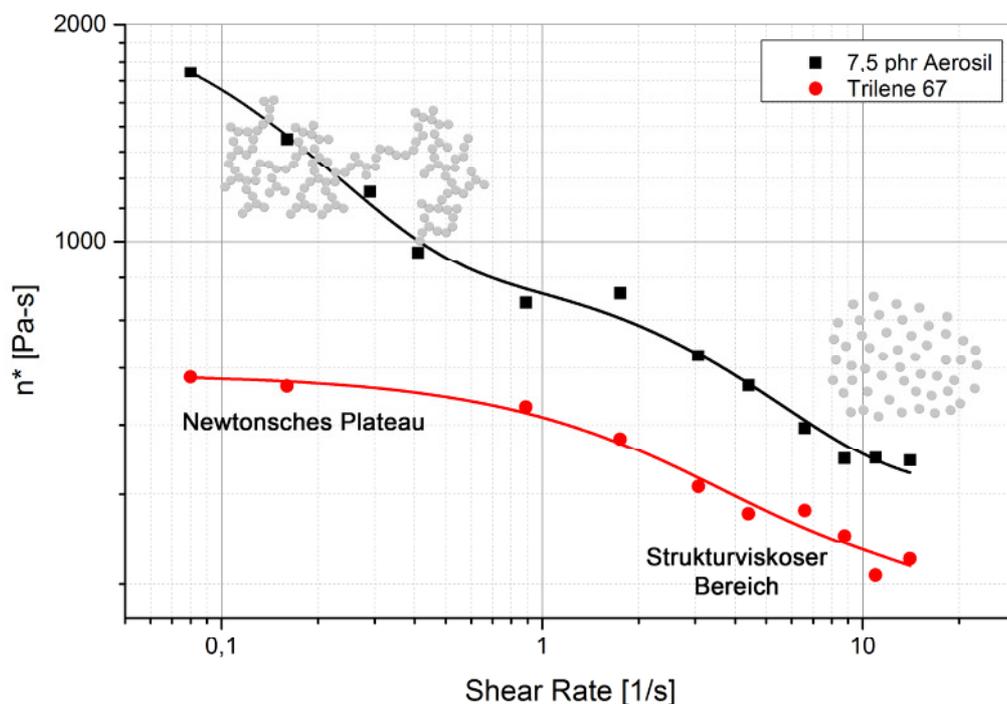


Abbildung 92: Mit RPA (60 °C) bestimmte Scherratenabhängige Viskosität von Trilene 67 (ungefüllt) sowie mit 20 phr LBR und 7,5 phr Aerosil gefülltem Trilene 67.

Ein geeigneter Füllstoff dafür ist *Aerosil 106*. *Aerosil 106* ist eine mit Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) hydrophobiertes pyrogenes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von 220 – 280 m²/g.

In Abbildung 93 sind transelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mit 5 phr Aerosil und 40 phr LBR gefüllten LEPDM-Vulkanisates zu sehen. Die Partikelgröße liegt bei >15 nm. Bereits bei dem geringen Aerosil-Anteil von 5 phr zeichnet sich die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes ab. Deutlich separierte Kautschukphasen sind nicht zu erkennen.

Polymerschmelzen und flüssig-Polymere zeigen ein strukturviskoses Verhalten. Das heißt, dass die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit abnimmt. Das liegt daran, dass miteinander verschlaufte Polymerketten sich bei steigender Scherkraft lösen und besser aneinander gleiten. In einem gefüllten Polymer addieren sich diese beiden Ursachen der Strukturviskosität. Abbildung 30 zeigt deutlich die Strukturviskosität von Aerosil gefülltem LEPDM. Durch Subtraktion der beiden Kurven, wurde in der rechten Grafik der Strukturviskose Anteil des reinen Polymers herausgerechnet. Deutlich zu erkennen ist, dass bei einer Scherrate von etwa 5/s der Effekt der füllstoffbasierten Strukturviskosität einsetzt.

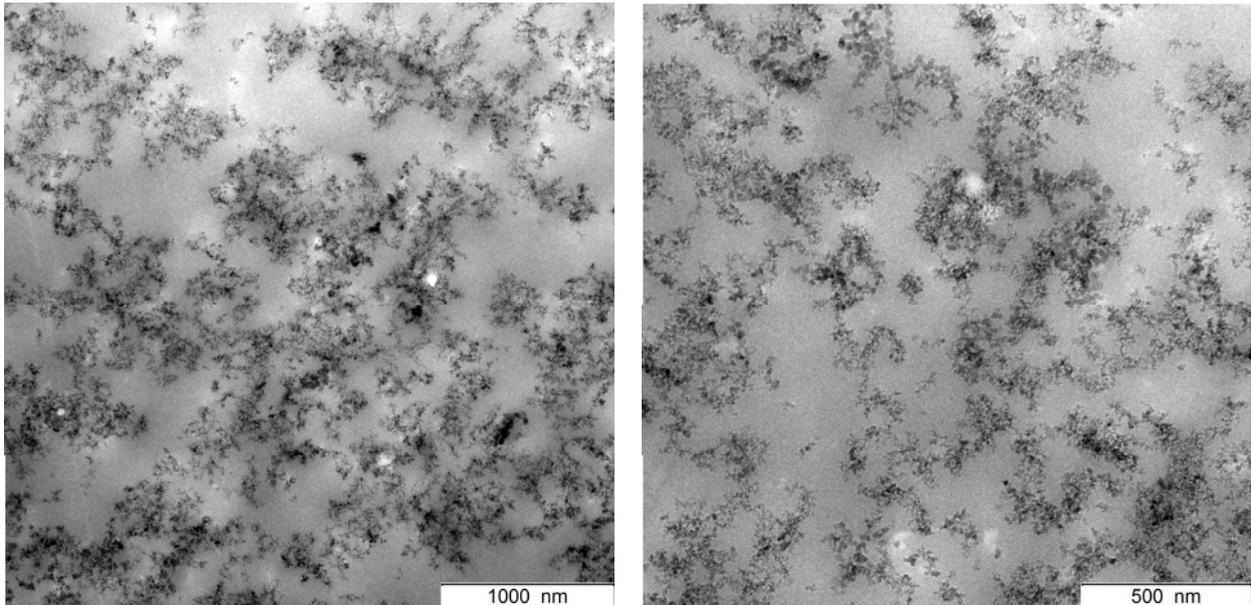


Abbildung 93: TEM-Aufnahmen von einem LEPDM-Vulkanisat mit 40 phr LBR und 5 phr Aerosil bei 16300x (links) bzw. 8150x Vergrößerung.

In einer LEPDM-Mischung mit einem LBR-Anteil von 20 phr bewirken geringe Konzentrationen an Aerosil bereits einen deutlichen Anstieg der Viskosität. Der Perkulationsbereich um 5 phr. Bei diesen Konzentrationen bildet sich ein Füllstoffnetzwerk über die gesamte Polymermatrix aus. Die Viskosität der Mischung steigt in diesem Bereich sprunghaft an.

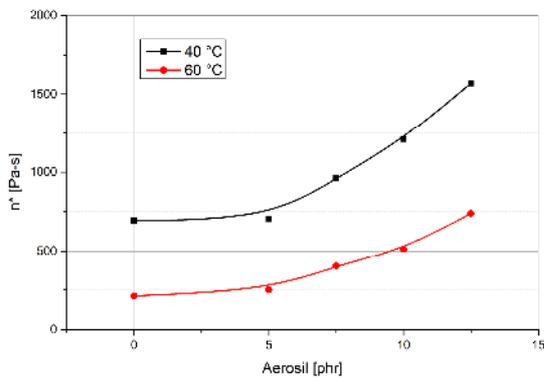


Abbildung 94: Einfluss des Füllstoffanteils auf die Viskosität (RPA, $4,38 \text{ s}^{-1}$) von LEPDM-Mischungen mit 20 phr LBR

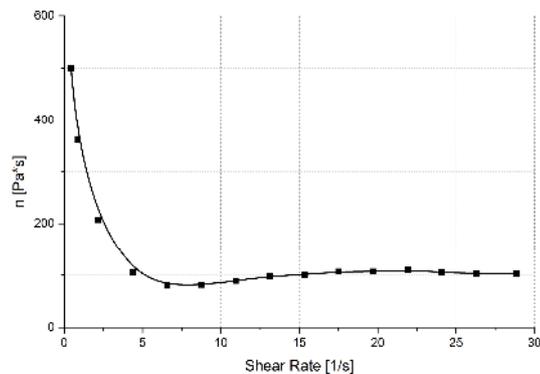
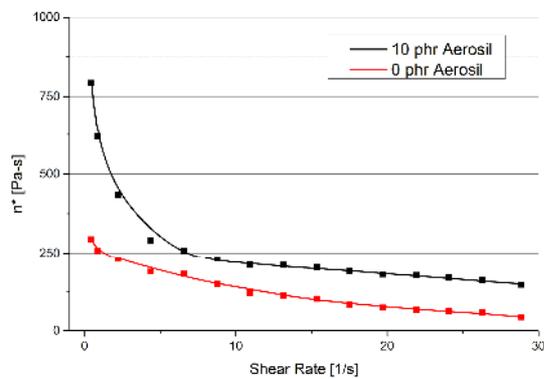


Abbildung 95: Viskositätsuntersuchung, RPA bei 60°C. Links: Scherratenabhängige Viskositäten von LEPDM/LBR(40 phr) ungefüllt und mit 10 phr Aerosil. Rechts: Differenz der Viskositäten

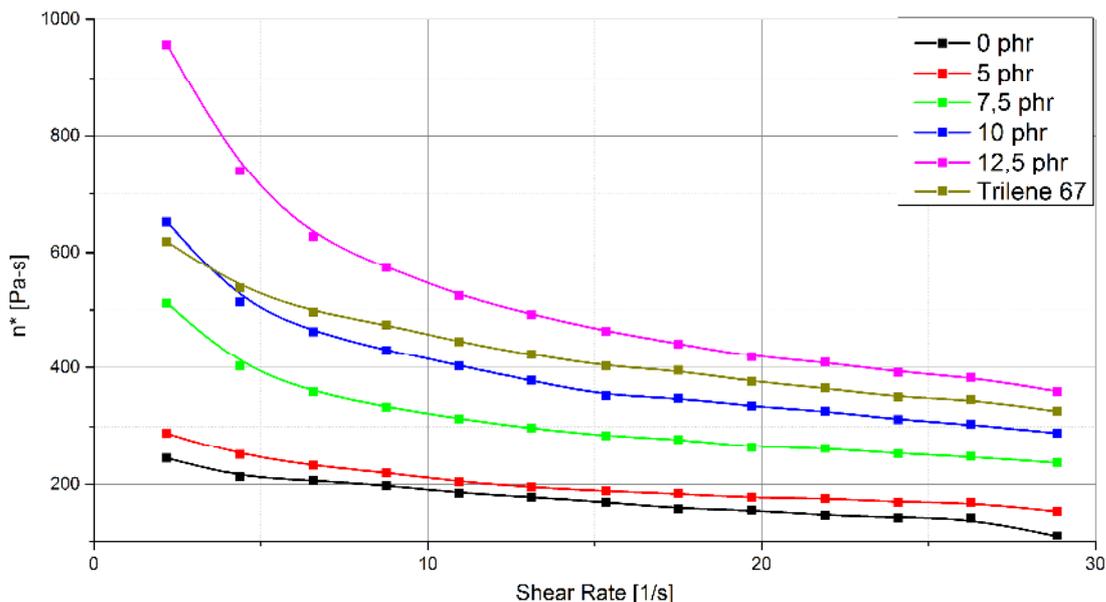


Abbildung 96: Scher-Raten-Abhängige Viskositäten für Mischungen mit 40 phr LBR und unterschiedlichem Aerosil-Gehalt. (RPA, 60 °C, Amplitude 1 °)



Abbildung 97: Mischungen mit unterschiedlichen Aerosil-Anteilen und 20 phr LBR, nach der Vulkanisation bei 180 °C

Druckverformungsrest

Zur Untersuchung der Einflüsse von LBR und Aerosil auf den Druckverformungsrest, wurden LEPDM-Mischungen mit 5 phr DCP und variablen Anteil LBR angefertigt, sowie mit 40 phr LBR und variablen Anteil Aerosil. Silikon wurde als Referenz mit gemessen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 98 zusammengefasst. LBR-Anteile bis 30 phr wirken sich wenig, bis leicht positiv auf den DVR aus. Mit 40 phr LBR kommt es zu einer leichten Verschlechterung. Aerosil wirkt sich grundsätzlich negativ auf den DVR aus. Allerdings verschlechtert sich der DVR auch nicht mit zunehmender Aerosil-Konzentration.

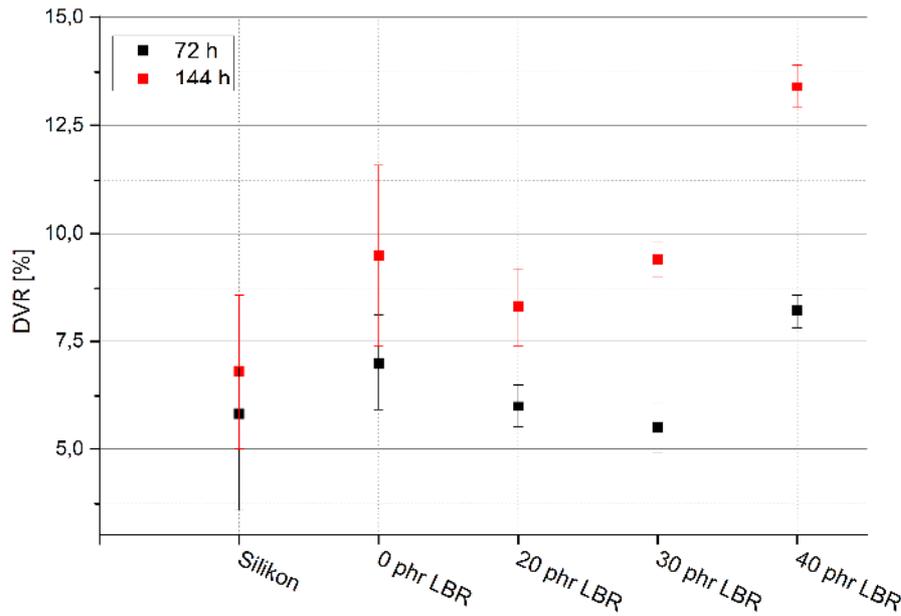


Abbildung 98: Druckverformungsrest (100 °C, 72 Std.) von flüssig-EPDM mit variablen LBR Anteil. Vernetzt mit 6 phr DCP

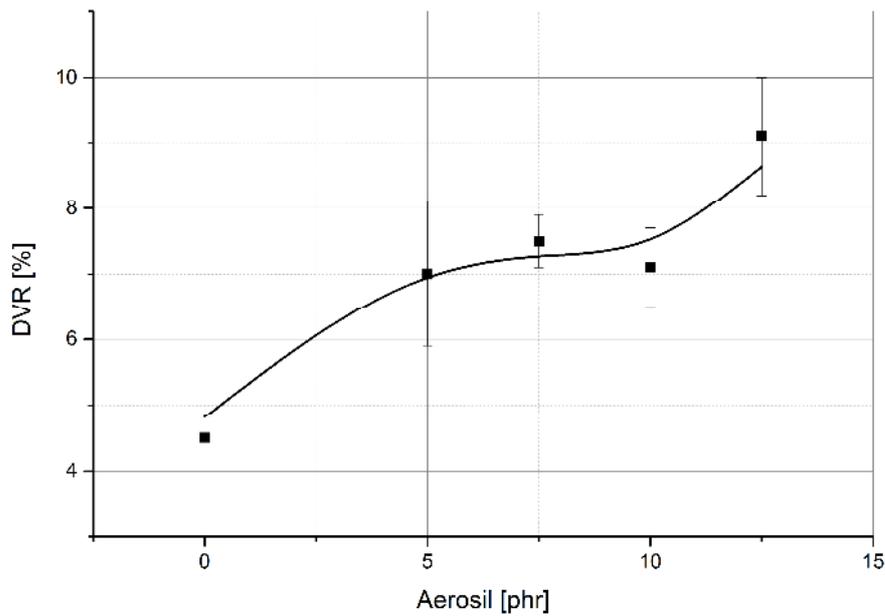


Abbildung 99: Druckverformungsrest (100 °C, 72 Std.) von flüssig-EPDM mit 20 phr LBR und variablen Aerosil Anteil. Vernetzt mit 4 phr DCP

Spannungsrelaxation

Für ausgewählte Proben wurden Spannungsrelaxationsmessungen bei 60 °C und 100 °C vorgenommen. Dabei wurde zum einen der Einfluss des LBR untersucht und zum anderen der Vergleich zum Silikon hergestellt.

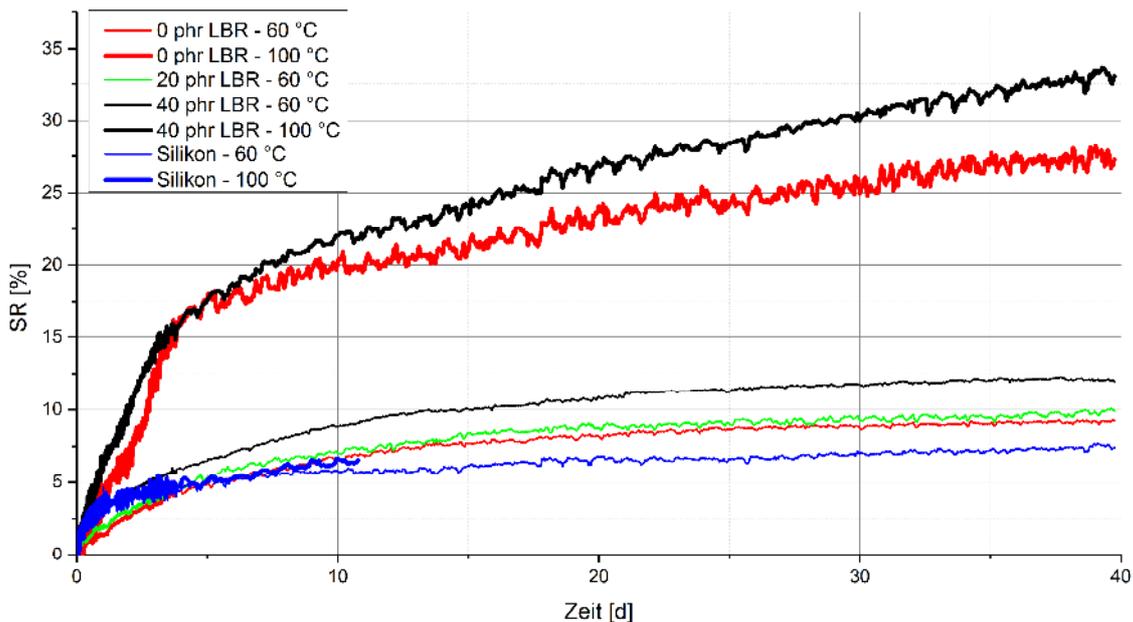


Abbildung 100: Spannungsrelaxationskurven Von LEPDM vernetzt mit 5 Phr DCP In Abhängigkeit des LBR-Anteils. Silikon als Referenz.

Die Messungen zeigen, dass bei Temperaturen von 60 °C die Werte für die Spannungsrelaxation von den Elastomeren auf LEPDM-Basis relativ niedrig auf einem Niveau mit denen des Silikons liegen. Bei Temperaturen von 100 °C ist die Spannungsrelaxation der LEPDM-Proben bedeutend gestiegen, wogegen sich die Werte des Silikons nicht besonders verschlechtert haben. LBR wirkt sich insgesamt negativ auf das Material aus, wobei ein Anteil von 20 phr nur geringfügig die Spannungsrelaxation erhöht.

DCP-Konzentration

Eine Beurteilung der vorgegangenen Untersuchungen ergibt, dass ein LBR-Anteil von 20 phr am besten geeignet ist. Aus diesem Grund wurde für dieses System das Vernetzungssystem weiter angepasst. Messungen des Druckverformungsrestes sowie Rheologische Untersuchungen ergeben eine ideale DCP Konzentration von 4 phr.

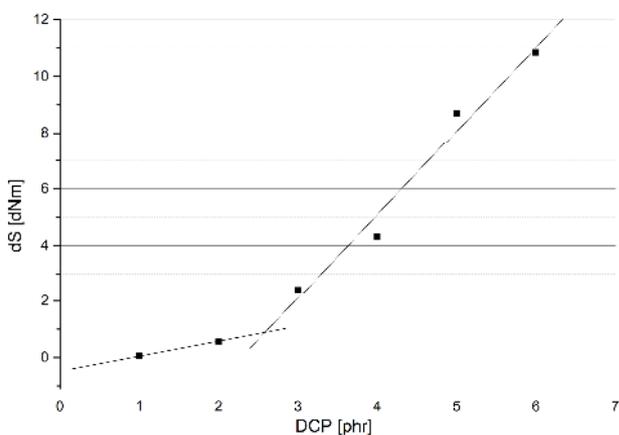


Abbildung 101: dS aus Vulkameterkurven für LEPDM-Mischungen mit 20 phr LBR und ohne Füllstoff in Abhängigkeit der DCP Konzentration

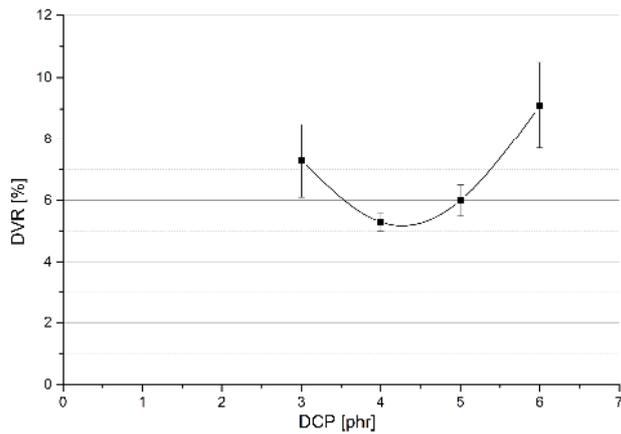


Abbildung 102: Druckverformungsrest für LEPDM-Mischungen mit 20 phr LBR und ohne Füllstoff in Abhängigkeit der DCP Konzentration

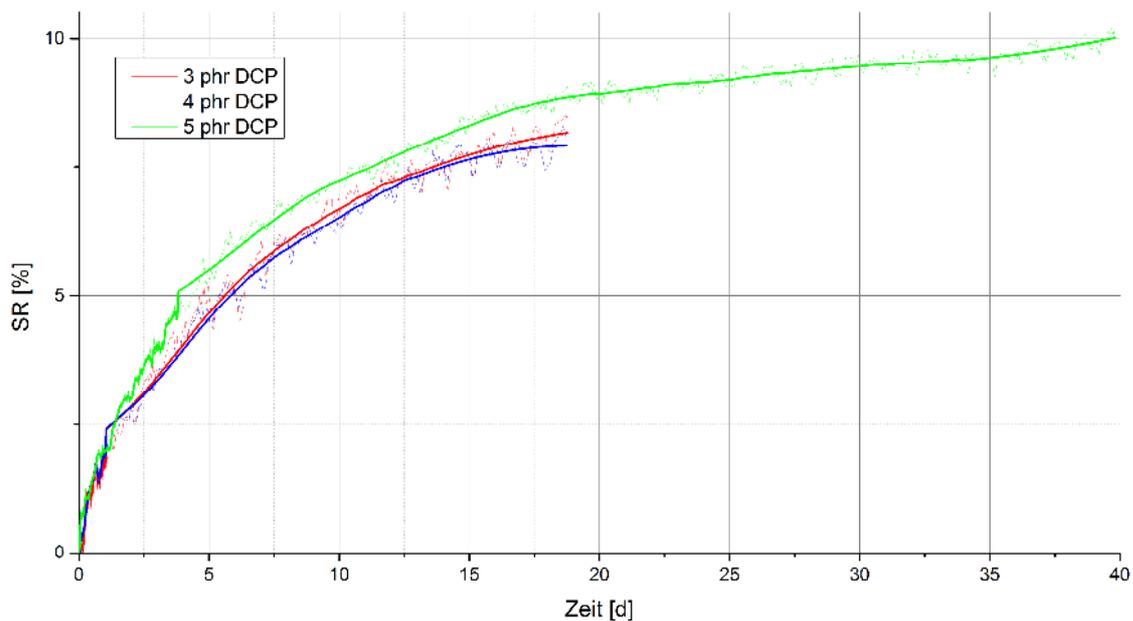


Abbildung 103: Spannungsrelaxationskurven von LEPDM mit 20 phr LBR

Hydrolyse

Auf Grund des Einsatzes des Dichtungsmaterials in wässriger Umgebung, ist die Hydrolysebeständigkeit von großer Bedeutung. Untersucht wurden dazu LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen (0, 20 und 40 phr), vernetzt mit 4 phr DCP sowie Silikon. Zur Beurteilung der Hydrolysebeständigkeit wurden Proben der entsprechenden Vulkanisate über einen Zeitraum von 1000 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C in Wasser gelagert, anschließend im Vakuum getrocknet und die Veränderung ausgewählter physikalischer Eigenschaften dokumentiert. Jeweils vor und nach der Hydrolyse wurden Härte, Zug-Dehnungswerte, DVR und Gewicht der Materialien aufgenommen und verglichen.

Gewicht

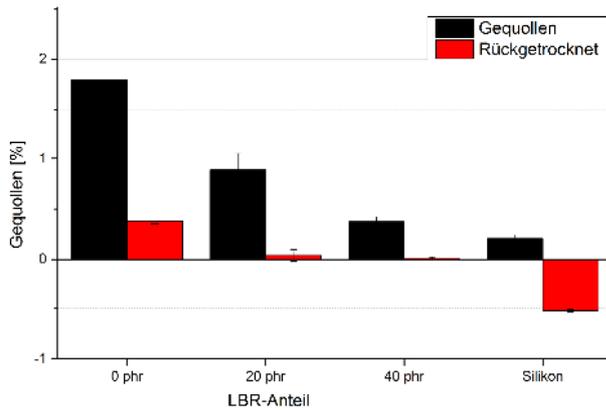


Abbildung 104: Gewicht für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Nach der Hydrolyse und rückgetrocknet

Im Anschluss der Hydrolyse wurde zunächst die Wasseraufnahme der Materialien bestimmt. Reiner EPDM nimmt mit 1,8 % am meisten Wasser auf. Mit zunehmendem LBR-Anteil, verringert sich die Wasseraufnahme. Silikon zeigt mit 0,2 % die geringste Gewichtszunahme. Die Gewichtsänderung nach dem Rücktrocknen der Proben zeigt ob die Proben während der Hydrolyse durch Extraktion oder Abbau an Gewicht verloren haben. Dieses war lediglich bei Silikon beobachtet der Fall. Der Materialverlust lag in diesem Fall bei 0,4 %.

Härte

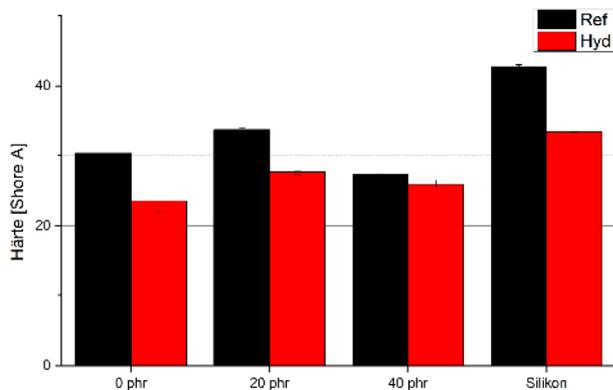


Abbildung 105: Shore A Härte (3 Sek.) für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Vor und nach der Hydrolyse.

In Folge der Hydrolyse sinkt bei allen Materialien die Shore A Härte um ca. 20 % beziehungsweise 5 % bei LEPDM mit 40 phr LBR Anteil.

DVR

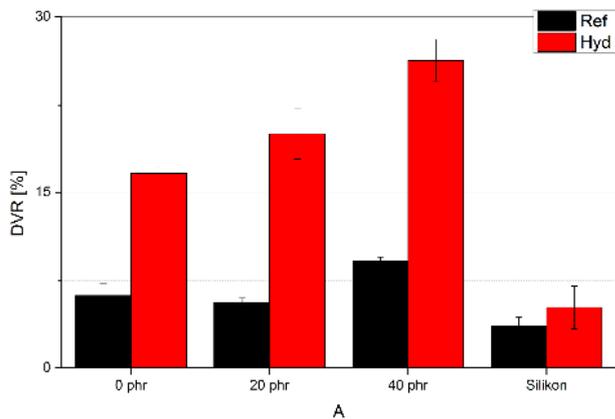


Abbildung 106: DVR-Werte für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Vor und nach der Hydrolyse.

Große Auswirkung hat die Hydrolyse auf den DVR der LEPDM-basierenden Materialien. Dieser verschlechtert sich mit zunehmendem LBR-Anteil um 11 bis 17 Prozentpunkte. Der DVR des Silikons verschlechtert sich dagegen kaum.

Zug-Dehnung

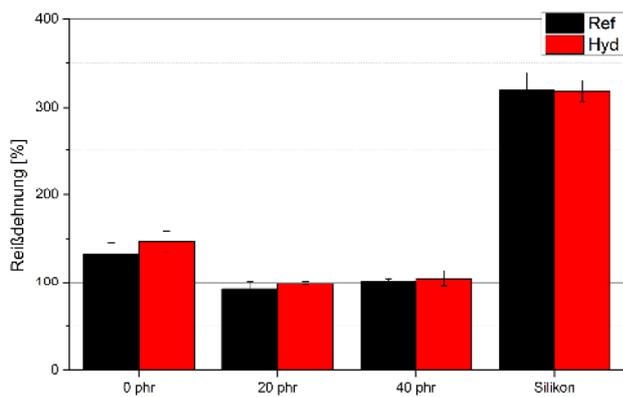


Abbildung 107: Reißdehnung für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Vor und nach der Hydrolyse.

Abbildung 108: Reißdehnung für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Vor und nach der Hydrolyse.

Auf die Reißdehnung sowie Reißfestigkeit hat die Hydrolyse bei keinem der Materialien größere Auswirkungen. Insgesamt liegen die Werte der LEPDM-basierenden Materialien deutlich unter denen des Silikons.

UV-Photovernetzer

Um ein Verlaufen des Dichtungsmaterials während der Vulkanisation zu verhindern, wurde der Versuch unternommen unter Verwendung eines Photovernetzers den Kautschuk soweit vorzuvernetzen bis eine ausreichende Stabilität erreicht wird.

Die Mischung wurde dazu um einen Photoinitiator ergänzt und nach dem Dispensieren mit einer UV-Lampe bestrahlt.

Als Photovernetzer wurde Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO) eingesetzt. Das Absorptionsmaximum von TPO liegt bei 395 nm, der Schmelzpunkt bei ca. 90 °C.

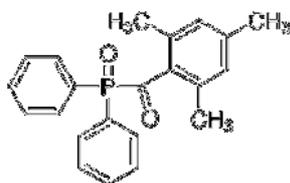


Abbildung 109: Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO)

Als UV-Quelle wurde der LED-Strahler *FireFly 25x25AC395* von *Phoseon Technology* verwendet.

Zur Untersuchung der Wirksamkeit von UV-induzierter Vernetzung wurde LEPDM mit einem LBR-Anteil von 20 phr sowie 4 phr DCP mit TPO in Konzentrationen von 2 bis 10 phr bei einer Temperatur von 100 °C gemischt. Diese Mischungen wurden unter Verwendung einer 10 mL Einwegspritze aufgetragen und im Anschluss bis zu 5 min bestrahlt. Der Abstand zur UV-Lampe betrug dabei weniger als 1 cm.

Anschließend wurden die Proben bei 180 °C vulkanisiert.

Die Versuche zeigen, dass sich während der Bestrahlung der Photoinitiator zersetzt. Indiz dafür ist die deutliche Verfärbung des Materials von farblos zu orange in Folge der Bestrahlung. Eine erfolgreiche Vernetzung lässt sich nicht feststellen. Während der Vulkanisation zerläuft das zuvor bestrahlte Material in gleiche Maße wie das unbestrahlte.



Abbildung 110: Mischung mit 10 phr TPO. Links: ohne Bestrahlung, Rechts: nach 5 Minuten Bestrahlung



Abbildung 111: Mischung mit 10 phr TPO. Links: ohne Bestrahlung und anschließender Vulkanisation, Rechts: nach 5 Minuten Bestrahlung und anschließender Vulkanisation

Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Durch die relativ hohe Viskosität des Flüssig-EPDMs ergeben sich einige Herausforderungen für die geplanten Anwendungen mit dem Dispenser. Zum einen muss die Viskosität niedrig genug sein, um eine Verarbeitung mit dem Dispenser und ein sauberes Auftragen zu ermöglichen. Zum anderen soll die aufgetragene Dichtungsschnur während der Standzeit und Vulkanisation nicht verlaufen. Die Viskosität des LEPDM kann durch Einmischen von niedrigviskosem LBR herabgesetzt werden. Um die positiven Eigenschaften wie die Alterungsbeständigkeit des EPDM im dem Blend zu erhalten, sollte der LBR-Anteil nicht zu hoch sein. Auch eine Temperierung des Dispensers auf 60 bis 100 °C wird die Viskosität des Dichtungsmaterials ausreichend herabsetzen. Da mit einem raschen Erkalten der Dichtungsschnur auf der metallischen Bipolarplatte zu rechnen ist kann auch mit temporärer Formstabilität gerechnet werden. Versuche haben gezeigt, dass während der Vulkanisationsbedingungen von 180 °C selbst reines LEPDM zerläuft.

Um diesen entgegenzuwirken gibt es zwei Ansätze. Zum einen kann ein Füllstoffnetzwerk innerhalb des Polymers einem Zerlaufen entgegenwirken. Da Füllstoffe sich generell negativ auf den Druckverformungsrest auswirken wurden Versuche mit der pyrogenen Kieselsäure *Aerosil R106* gemacht. Auf Grund seiner großen hydrophobierten Oberfläche lassen sich mit geringen Mengen bereits große Auswirkungen erzielen. Bereits bei einem Füllstoffgehalt von 5-10 phr bildet sich ein Füllstoffnetzwerk aus, welches ein Verlaufen der Dichtungsmasse während der Vulkanisation stark einschränkt beziehungsweise verhindert. Über einen weiten Scherratenbereich betrachtet bleibt die Viskosität dabei in einem akzeptablen Bereich.

Durch das Errichten eines Füllstoffnetzwerkes hat das Material eine Fließgrenze, die ein Verlaufen in Ruhe auch bei hohen Temperaturen verhindert. Während des Auftragens mit dem Dispenser, bewirkt eine relativ hohe Scherbeanspruchung den Zusammenfall des Füllstoffnetzwerkes. Unter Ruhe regeneriert sich dieses, was zu einer Stabilität der aufgetragenen Masse beiträgt. Flüssig-Butadien kann dabei den Viskositätserhöhenden Effekt des Aerosils bei hohen Scherraten ausgleichen. Es werden somit drei Parameter zusammengeführt: Aerosil bewirkt eine Standfestigkeit der Dichtungsmasse auch bei hohen Temperaturen, LBR und temperiertes Dispensieren ermöglichen durch Herabsetzen der Viskosität ein sauberes Auftragen.

Ein weiterer Ansatz sieht vor unter Verwendung eines Photoinitiators, welcher in die Rezeptur mit aufgenommen wird, die aufgetragene Dichtungsmasse mit UV-Licht (395 nm) zumindest oberflächlich anzuvernetzen, um so ein Zerlaufen bei Vulkanisationstemperaturen zu verhindern. In diesem Fall wird die Dichtung nach dem Auftragen zunächst mittels UV-Strahlung vorvernetzt und in einem nächsten Schritt thermisch nachvernetzt.

3. Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle 1 (ZBT)

Die konkrete Angabe der Personenmonate oder Nutzung von Geräten bzw. Leistungen Dritter erfolgt wie nachfolgend dargestellt nach dem Finanzierungsplan:

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):
Für die Arbeiten im Rahmen des Projekts wurden im Berichtszeitraum von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A) insgesamt 31,65 PM, von einem technischen Mitarbeiter (HPA-C) 6 PM, von einem technischen Mitarbeiter (HPA-D) 7 PM und einem studentischen Mitarbeiter (MPA-F) 7,5 PM aufgewendet.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
Keine
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
Beschichtungen von der Firma PT&B in Höhe von 19.680 Euro

Forschungsstelle 2 (KIT)

Die konkrete Angabe der Personenmonate oder Nutzung von Geräten bzw. Leistungen Dritter erfolgt wie nachfolgend dargestellt nach dem Finanzierungsplan:

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):
Für die Arbeiten im Rahmen des Projekts wurden im Berichtszeitraum von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A) insgesamt 34,8 PM und von einem technischen Mitarbeiter (HPA-D) 5 PM aufgewendet.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
keine
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
Im Rahmen des Projekts werden keine Leistungen Dritter benötigt. Alle benötigten Leistungen stehen seitens der Forschungsstelle zur Verfügung

Die Integrations- und Modifizierungsmaßnahmen ließen sich durch die anteilige Verwendung der Projektnebenkostenpauschale realisieren. Die Gesamtkosten für die Beschaffung fehlender Komponenten betrug ca. 50.000 – 60.000 €. Diese Kosten wurden zu 50% über das Institut und zu 50% über die Projektkostenpauschale finanziert.

Forschungsstelle 3 (DIK)

Die konkrete Angabe der Personenmonate oder Nutzung von Geräten bzw. Leistungen Dritter erfolgt wie nachfolgend dargestellt nach dem Finanzierungsplan:

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):
Für die Arbeiten im Rahmen des Projekts wurden im Berichtszeitraum von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A) insgesamt 26,63 PM und von einem technischen Mitarbeiter (HPA- D) 6,5 PM aufgewendet.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
keine
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
keine

4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der Forschungsstelle entsprechen innerhalb des Zeitraums dieser Berichterstattung weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

Aufgrund des verspäteten Zuwendungsbescheides und der entsprechenden Verzögerungen bei der Auswahl eines geeigneten Mitarbeiters, konnte erst mit einer Verzögerung die Bearbeitung des Projekts gestartet werden. Die Forschungsstellen waren dabei bestrebt, die Verzögerungen aufzuholen, das Projekt wurde zur Erreichung der Forschungsziele kostenneutral verlängert.

5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Grundsätzlich existieren derzeit keine Strömungskarten für die DMFC, um eine Aussage über den Zusammenhang zwischen Kanalstruktur und Strömungsverhalten ableiten zu können. Hierzu wurde durch dieses Projekt eine gute Grundlage gelegt. Die Entwicklung der metallischen, prägbaren Platten, die in Zusammenarbeit mit Mitgliedern des PA am **ZBT** hergestellt worden sind, stellen die Basis für ein portables Ladegerät auf Basis einer Methanol-Brennstoffzelle dar. Die Verwendung von Aluminiumplatten, wie sie für dieses Modul verwendet wurden, führen zu einer hohen volumetrischen und gravimetrischen Leistungsdichte und durch die Möglichkeit der Massenherstellung durch Prägen ist eine deutliche Kostenreduzierung möglich. Die Beschichtung und das Design der Platten kann auch im Bereich der PEM genutzt werden. Das Skalieren des Designs auf Brennstoffzellenstacks mit einer größeren aktiven Fläche ist ebenfalls möglich. Daher können die Ergebnisse auch in anderen Bereichen der Brennstoffzelle verwendet werden. Dies schließt sowohl BZ Systeme für mobile Anwendungen, insbesondere im Bereich der Elektromobilität, sowie portable Anwendungen (Logistik-, Backup-Power, Netzferne Anwendungen, Monitoring- und Freizeitbereich) ein. Dementsprechend sind die Ergebnisse für eine Vielzahl an industriellen Partnern im Bereich der Brennstoffzelle relevant.

Dies gilt auch für die Entwicklung des Dichtwerkstoffs, der vom DIK entwickelt wurde. Durch dieses Projekt ist es möglich das Problem der Langzeitstabilität des Dichtwerkstoffs im Bereich der DMFC zu lösen. Der Einsatz eines Dichtwerkstoffs, der auch in der DMFC eingesetzt und mit einem Dispenser aufgetragen werden kann, stellt einen wichtigen Schritt für die Massenherstellung von DMFC-Systemen dar. Die Ergebnisse sind in allen Bereichen für kmU relevant, in denen ein Dichtwerkstoff benötigt wird, der in einem Massenherstellungsprozess durch das Dispensieren aufgebracht werden kann.

Durch die Ergebnisse des KIT können kompakte DMFC-Module entwickelt werden und eine Rückführung von Anoden- und Kathodenstrom realisiert werden. Die erzielten Ergebnisse zur gas/flüssig Phasentrennung mit einem mikrosieb-/membranbasierten Mikrokontaktors können unabhängig vom μ DMFC-Projekt für alle Prozesse, in denen eine gas/flüssig Phasentrennung erforderlich ist, eingesetzt werden. Hierunter fällt z. B. der Bereich der In- und Onlineanalytik bei der Gasblasen, die i. d. R. durch Mischen von Lösungsmitteln (Henry-Gesetz) entstehen, Probleme bereiten. Des Weiteren können die Ergebnisse genutzt werden, um entstehendes Gas, das beim photokatalytischen Abbau von Rückständen in Abwässern ent-

steht, direkt zu entfernen. Neben der Abtrennung können die Ergebnisse auch zur Phasenkontaktierung von Gas- und Flüssigphasen verwendet werden. Hierdurch lassen sich Sättigungsprozesse, Hydrierungsreaktionen oder Oxidationsreaktionen in wässrigen System durch den Einsatz eines mikrosieb-/membranbasierten Mikrokontaktor beschleunigen (Prozessintensivierung). Insbesondere durch die Funktionalisierung von anorganischen Trennschichten lassen sich nun deutlich extremere Reaktionsbedingungen realisieren. Hierfür sind aber noch umfangreichere Untersuchungen nötig. In Summe liefern die in diesem Projekt erzielten Ergebnisse eine gute Grundlage für weitere Forschungsprojekte in der eine gas/flüssig Phasentrennung bzw. -kontaktierung im Fokus steht.

6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Für die wirtschaftliche Nutzung der Ergebnisse und die Weiterentwicklung von Materialien und Komponenten im Bereich der Brennstoffzellentechnologie, wurden die im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse und Informationen auf verschiedene Weise transferiert. Eine Übersicht der geleisteten Tätigkeiten der Forschungsvereinigungen sowie von der Forschungsstelle ist Tabelle 20 zu entnehmen. Über die gesamte Laufzeit des Projektes wurden in regelmäßigen Abständen Sitzungen für den Projektbegleitenden Ausschuss durchgeführt. Das Ziel dieser Sitzungen ist eine Möglichkeit für die im Ausschuss vertretenen Unternehmen und Organisationen eine aktive Position bei der Durchführung geplanter Arbeiten einzunehmen, darauf einen Einfluss zu haben und einen Feedback in Bezug auf die erzielten Ergebnisse zu geben.

Umgesetzte bzw. geplante Maßnahme		Erläuterung	Datum / Zeitraum
A	Projektbegleitender Ausschuss (PA)		
1	1. Sitzung des PA	Präsentation des Projektes und Besprechung geplanter Arbeiten	11.08.2015
2	2. Sitzung des PA	Vorstellung erster Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehensweise	27.09.2016
3	3. Sitzung des PA	Vorstellung erster Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehensweise	20.06.2017
B	Messen		
1	Hannover Messe	Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen	Mai 2015
2	Hannover Messe	Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen	Mai 2016
3	Hannover Messe	Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen	Mai 2017
4	Hannover Messe	Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen	Mai 2018

C Akademische Lehre			
1	Promotion im Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik	Experimentelle und simulative Untersuchung der gas/flüssig Phasentrennung in einem mikrosieb- bzw. membranbasierten Mikrokontaktor	laufend
2	Hilfswissenschaftler KIT (Hiwi)	Philipp Rech (Membranbeständigkeit)	beendet
		Vincent Wilke (Membrancharakterisierung) Fabian Grinschek (Mikrosiebcharakterisierung)	beendet laufend
3	Hilfswissenschaftler ZBT (Hiwi)		laufend
4	Masterarbeit am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik	Influence of hydrophobic/hydrophilic surfaces on gas/liquid membrane separation Herr Vivien Gilliéron (École Polytechnique Fédérale de Lausanne)	Abgabe im März 2015
5	Masterarbeit am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik	Investigation of CO ₂ solubility in water-methanol mixture and separation from solution considering the vapor-liquid equilibrium using system modeling and experiments Herr Chetan Martin (KIT)	Abgabe im Dez 2016
6	Bachelorarbeit am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik	Charakterisierung der Trenneffizienz polymerbasierter Membranen in einem Mikrokontaktor für die gas/flüssig Phasentrennung Herr Vincent Wilke (KIT)	Abgabe im Mai 2017
7	Bachelorarbeit	Lehrstuhl Energietechnik	Abgabe im Okt 2017
8	Masterarbeit am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik	Herstellung, Charakterisierung und Untersuchung hydrophober Beschichtungen für metallische Mikrosiebe für die gas/flüssig Phasentrennung Herr Fabian Grinschek (KIT)	Abgabe März Okt 2018
D Konferenzen und Workshops			
1	8. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Poster	Mai 2015
2	Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidynamik und Trenntechnik	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Poster	Sep 2015

3	Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Poster	Sep 2015
4	Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Agglomeration- und Schüttguttechnik, mehrphasenströmung und Computational Fluid Dynamics	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Poster + Vortrag	März 2016
5	9. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Poster	Mai 2016
6	Cooperation Workshop between Karlsruhe Institute of Technology and University of Twente (Enschede, NL)	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag	Jun 2016
7	Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Poster + Vortrag	März 2017
8	10. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag	Mai 2017
9	6th European PEFC & Electrolyser Forum	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag, Veröffentlichung Tagungsband	Jul 2017
10	10th World Congress of Chemical Engineering (Barcelona, Spain)	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag	Okt 2017
E	Artikel		
1	Proceedings of 6th European PEFC & Electrolyser Forum 2017 Beitrag "Multilayer Coating for Aluminium Plates in Polymer Electrolyte Fuel Cells"	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse	Nov 2017
F	Geplante Maßnahmen		
1	Veröffentlichung des Projektberichtes auf der Plattform der FV	Verbreitung der Ergebnisse	fortlaufend
2	15 th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM, Dresden, Germany)	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag	Juni 2018
3	AiF Brennstoffzellenallianz	Präsentation der Ergebnisse, Poster	Juni 2018

4	Verschicken einer Präsentation an die PA-Mitglieder	Vorstellung aktueller Ergebnisse und Ausblick	Juli 2018
5	Internes Kolloquium	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag	voraus. Juli 2018
6	International Conference on Micro Reaction Technology (IMRET, Karlsruhe, Germany)	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag	Okt 2018
7	Nachfolgeantrag		Okt 2018
8	Journal of Separation and Purification Technology	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse	voraus. Juli 2018
9	Journal of ChemEngineering (MDPI)	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse	voraus Sep 2018
10	Bachelorarbeit am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik	Statische und dynamische Charakterisierung der modularen Messzelle in Verbindung mit dem μ DMFC und Mikrokontaktormodul.	Begin im Okt 2018
11	Journal of Power Sources	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse	voraus Q1/2019

Tabelle 20: Ergebnistransfer in die Wirtschaft

7. Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die in der obigen Tabelle aufgeführten Maßnahmen dienen der Verbreitung der Ergebnisse sowohl in wissenschaftlichen Bereichen als auch innerhalb der Wirtschaft. Dies geschah während der Projektlaufzeit vor allem über die Veröffentlichung der Ergebnisse auf verschiedenen Workshops und Tagungen. Die Vorträge der Ergebnisse bei den oben aufgeführten Veranstaltungen sowie Einbindung der Ergebnisse in den Tagungsbänden der besuchten Veranstaltungen trägt dazu bei, die erzielten Erkenntnisse einem breiten Fachpublikum zugänglich zu machen. Es sind ebenso weitere Publikationen und Präsentationen der aktuellen Ergebnisse im Anschluss an das Projekt geplant (siehe Tabelle 20). Der Schlussbericht des Projektes wird auf der Plattform der Forschungsvereinigung IUTA öffentlich zugänglich gemacht.

Auf den Sitzungen des begleitenden Ausschusses wurden die erzielten Ergebnisse ausführlich vorgestellt und die Präsentationen nachfolgend den Teilnehmern zugesendet.

Durch die Transfermaßnahmen innerhalb des Projekts wurden Unternehmen auf die Ergebnisse aufmerksam, sodass Diskussionen zu weiteren Projekten angeregt wurden, die in der nächsten Zeit umgesetzt werden sollen.

8. Förderungshinweis

Das Forschungsvorhaben IGF 18471 N „[Entwicklung eines kompakten μ DMFC-Moduls mit integrierter Stofftrennung]“ (Laufzeit 01.01.2015 - 31.03.2018) wurde im Programm zur Förderung der "Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)" vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie über die AiF finanziert.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Calabriso et al.; Bubbly flow mapping in the anode channel of a direct methanol fuel cell via PIV investigation; 2016
- [2] Argyropoulos, P.; Scott, K. & Taama, W., J App Electrochem, (1999) 29: 661-669
- [3] Yang et al.; In situ visualization study of CO₂ gas bubble behavior in DMFC anode flow fields; 2005
- [4] Yuan et al.; dynamic relationship between the CO₂ gas bubble behavior and the pressure drop characteristics in the anode flow field of an active liquid-feed direct methanol fuel cell; 2017
- [5] Li et al.: Sensors (2009) 9: 3314-3324
- [6] Schröder; Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen; 2011
- [7] Yuan et al.; Visualition oft wo-phase flow and temperature characteristics of an active li quid-feed direct methanol fuel cell with diverse flow fields; 2017
- [8] Criscione, A., Röhrig, R., Opfer, L., Roisman, I., 2011. Numerical investigation of impact ing water drops in air cross-flow
- [9] Deshpande, S.S., Anumolu, L., Trujillo, M.F., 2012. Evaluating the performance of the two-phase flow solver interFoam. Comput. Sci. Discov. 5, 014016.
<https://doi.org/10.1088/1749-4699/5/1/014016>
- [10] C. Choi, M. Kim, International Journal of Heat and Fluid Flow 2011, 32 (6), 1199 – 1207. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2011.08.002.
- [11] R. W. Lockart, R. C. Martinelli, Chem. Eng. Prog 1949, 45 (1), 39 – 48
- [12] DIN 53 529 Teil 3, 1983
- [13] P. J. Flory und J. Rehner, J. Chem. Phys. 11, p. 521, 1943
- [14] J. Crank, Oxford University Press, 1975
- [15] S. Röthemeyer, Kautschuk Technologie, München: Hanser, 2013
- [16] G. Schramm, Einführung in Rheologie und Rheometrie, Karlsruhe: HAAKE, 1995
- [17] K. Kohlgrüber, Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen, München: Carl Hanser Verlag, 2017
- [18] H.-G. Elias, Makromoleküle, Basel, Heidelber, New York: Hüthig & Wepf, 1990

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Skizze für einen möglichen Aufbau eines μ DMFC-Systems in Lab-On-A-Chip-Design; Anodenplatte links, Kathodenplatte rechts	2
Abbildung 2:	Aufbau der Messapparatur (links), typisches U/I-Diagramm der Linear-Sweep-Messung (rechts)	7
Abbildung 3:	Kontaktwiderstände ausgewählter Proben	8
Abbildung 4:	Kontaktwinkel von Proben des Substrats Al EN AW 1050 A	9
Abbildung 5:	Strömungskarte der Anode (Calabriso et al)	10
Abbildung 6:	Auswirkung der Kanalhöhe auf die Zelleistung	11
Abbildung 7:	Mäanderförmiges Flowfield. links ohne Querschnittserweiterung, rechts mit Querschnittserw.	12
Abbildung 8:	Aufbau der optisch zugänglichen Zellen	13
Abbildung 9:	Strömungsformen auf der Anode	14
Abbildung 10:	Leistungsdaten der Zelle 1 und 2 im Vergleich	15
Abbildung 11:	Strömungsverhalten der Kathode für Zelle 1 und Zelle 2	15
Abbildung 12:	Strömungskarten der Kathode der Zellen 1 und 2	17
Abbildung 13:	Strömungskarten der Anode der Zellen 1 und 2	18
Abbildung 14:	Leistungsdaten der Zelle 2 und 3 im Vergleich	19
Abbildung 15:	Strömungsverhalten der Kathode für Zelle 2 und Zelle 3	19
Abbildung 16:	Strömungskarten der Kathode der Zellen 2 und 3	20
Abbildung 17:	Strömungskarten der Anode der Zellen 2 und 3	21
Abbildung 18:	Leistungseinbrüche während des Betriebs	22
Abbildung 19:	festsitzen der Tropfen im Kathodenflowfield	22
Abbildung 20:	Bereiche mit sich einstellender Schwallströmung	23
Abbildung 21:	a) 3D-Darstellung der Kanalgeometrie mit $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$ Kanalquerschnitt und Ausgangsgitter; b) Seitenansicht der dynamischen Gitterverfeinerung; c) Kanalquerschnitt mit versetzter Pore (y -Ebene)	24
Abbildung 22:	Gasblasenentwicklung bei verschiedenen Kanalhöhen; Seitenansicht der Zeitpunkte 0,05 s und 0,25 s der Flüssigphasenanteile in der Kanalmitte; Strömungsrichtung der Flüssigphase von links nach rechts	25
Abbildung 23:	gefräste BPP mit Dichtung (links); Simulation des Prägeprozesses (rechts)	26
Abbildung 24:	Mikro-Modul	26
Abbildung 25:	Zusammenführung der Komponenten	26
Abbildung 26:	Modifizierte Versuchsanlage für die Untersuchung der gas/flüssig Phasentrennung	28
Abbildung 27:	Porendesign und REM-Aufnahmen der nickelbasierten Mikrosiebe	30
Abbildung 28:	Schweißproben mit Folien aus Hart- und Weichnickel inkl. Prüfbohrung für Helium-Lecktest	32
Abbildung 29:	Vergleich der experimentell ermittelten Trenngrade TG_{CO_2} in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas V_{feedg} bei $\vartheta=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($V_{\text{feedl}}=1 \text{ mL/min}$, $\Delta p_{\text{TM}}=0 \text{ mbar}$, and $c_{\text{CH}_3\text{OH}}=0 \text{ mol/l}$).	33
Abbildung 30:	Beschichtungsablauf für DLC-Schichten und SiO_2 -/Passivierungsschichten	34
Abbildung 31:	AES-Messung an einer Mikrosiebpore beschichtet mit a-C:H:Si:O für zwei verschiedene Schichtdicken von 43 nm (links) und 86 nm (rechts).	35
Abbildung 32:	Beschichtungszusammensetzung durch AES-Messung in einem Porenquerschnitt an 5 verschiedenen Punkten entlang der Pore für eine Schichtdicke von 86 nm bestimmt.	36
Abbildung 33:	Porenverblockung durch Polymerisation des Passivierungsmittels während der Passivierung aus der Gasphase mit Perfluordecyltrichlorsilan (PFDTs)	36
Abbildung 34:	Passivierungsprozess und -grad mit PFDTs aus der Flüssigphase mit Toluol und Chloroform als Lösungsmittel unter Berücksichtigung des Wassergehaltes.	37

Abbildung 35:	Fehlerquellen, die zu einem niedrigen Wasserdurchbruchdruck führen können	37
Abbildung 36:	Wasserdurchbruchdruck in Abhängigkeit der Porendurchmesser und Anzahl der DLC Beschichtungen inklusive theoretische Wasserdurchbruchdrücke für einen Kontaktwinkel von 92 ° und 105 °	38
Abbildung 37:	Explosionszeichnung des membranbasierten Mikrokontakts mit integrierter T-Mischer für die gezielte Erzeugung einer Zweiphasenströmung und ohne integrierter Vorwärmung	39
Abbildung 38:	Transmembrandruck in Abhängigkeit des Volumenstroms $V_{CO_2,in}$ für alle Membranen bei $\vartheta=20\text{ °C}$	40
Abbildung 39:	Experimentell ermittelter Sweegasverlust durch Diffusion für die Membran Aspire® QL217 in Abhängigkeit vom Volumenstrom Sweepgas $V_{Air,in}$ für die Transmembrandrücke 50 mbar, 75 mbar und 100 mbar bei einer Temperatur $\vartheta=20\text{ °C}$ und einem Volumenstrom Feedgas $V_{CO_2,in}=500\text{ nmL/min}$.	41
Abbildung 40:	Vergleich der experimentell ermittelten Trenngrade TG_{CO_2} in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas V_{feedg} bei $\vartheta=20\text{ °C}$ ($V_{feedl}=5\text{ mL/min}$, $\Delta p_{TM}=100\text{ mbar}$, and $c_{CH_3OH}=1\text{ mol/l}$)	42
Abbildung 41:	Vergleich der experimentell ermittelten Trenngrade TG_{CO_2} in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas V_{feedg} bei $\vartheta=40\text{ °C}$ ($V_{feedl}=5\text{ mL/min}$, $\Delta p_{TM}=100\text{ mbar}$, and $c_{CH_3OH}=1\text{ mol/l}$).	43
Abbildung 42:	Vergleich der experimentell ermittelten Trenngrade TG_{CO_2} in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas V_{feedg} bei $\vartheta=60\text{ °C}$ ($V_{feedl}=5\text{ mL/min}$, $\Delta p_{TM}=100\text{ mbar}$, and $c_{CH_3OH}=1\text{ mol/l}$)	43
Abbildung 43:	Vergleich der ungenutzten und genutzten Membranoberflächen mittels Rasterelektronenaufnahmen (REM) für Aspire® QP955, Aspire® QL217, Supor® 200PR und Versapor® 200PR	44
Abbildung 44:	Vergleich Verlust von Wasser bei verschiedenen Temperaturen	45
Abbildung 45:	Vergleich Verlust von Methanol bei verschiedenen Temperaturen	46
Abbildung 46:	Lageprüfung der gas/flüssig Phasentrennung für die Aspire® QL217	47
Abbildung 47:	Modulare Messzelle mit Vorwärmung (L) oder μ DMFC Prototyp (R)	49
Abbildung 48:	Mikrosieb- bzw. membranbasierter Mikrokontaktors	50
Abbildung 49:	Mikrokontaktormodule für die gas/flüssig Phasentrennung in der neuen modularen Messzelle mit Mikrowärmeübertragermodul oder μ DMFC-Modul (v. l. n. r. 1, 5 und 10 Kanal-Modul).	50
Abbildung 50:	Kanalgeometrien für die Optimierung des Mikrokontaktormoduls mit 1, 5 und 10 aktiven, mäandrierenden Abtrennkanälen für die gas/flüssig Phasentrennung	51
Abbildung 51:	Experimentell bestimmter Transmembrandruck in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $V_{CO_2,in}$ für die Mikrokontaktoren mit 1, 5 und 10 Kanälen mit der Aspire® QL217 Membran	51
Abbildung 52:	Transmembrane Kraft in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $V_{CO_2,in}$ für die Mikrokontaktormodule mit 1, 5 und 10 aktiven Abtrennkanälen	52
Abbildung 53:	Kanalprägung auf der Membran aufgrund der Flächenpressung im Mikrokontaktormodul für 1, 5 und 10 aktiv Abtrennkanälen nach der Verwendung	53
Abbildung 54:	REM Aufnahmen der in den Mikrokontakts mit einem (oben links), fünf (oben rechts) und zehn Kanälen (unten) verwendeten Membranstücke	53
Abbildung 55:	Experimentell bestimmter Transmembrandruck in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $V_{CO_2,in}$ für einen Mikrokontaktormodul (1 aktiver Abtrennkanal)	54
Abbildung 56:	Experimenteller und modellierter Druckverlust für einen Volumenstrom von 10 nmL/min CO_2 bei einer Fläche von 5 mm ² für verschiedene Porengrößen des Mikrosiebs vor und nach der Beschichtung	55
Abbildung 57:	gemessener Druckverlust über die Kanallänge hinweg auf der Flüssigseite bei variierenden reinen Wasserströmen für die drei Mikrokontaktoren	56

Abbildung 58:	Druckverlust über die Kanallänge auf der Feedseite bei Zweiphasenströmung in Abhängigkeit des Volumenstrom Feedgas $V_{CO_2,in}$ für drei verschiedenen Volumenströme Wasser (1, 2,5 und 5 ml/min) in exemplarisch in einem Mikrokontakormodul mit fünf aktiven Abtrennkanälen.	56
Abbildung 59:	Trenngrad für die drei Kontaktorgeometrien bei variierenden CO_2 -Strömen berechnet nach dem Gesetz von Darcy mit $A = 30,1 \text{ mm}^2$, $146,2 \text{ mm}^2$ bzw. $291,5 \text{ mm}^2$, $\eta = 14,7 \text{ } \mu\text{Pa s}$, $\kappa = 12,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, $\Delta p_{TM} = 100 \text{ mbar}$ und $d = 200 \text{ } \mu\text{m}$	57
Abbildung 60:	Berechnete Trenngrade in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $V_{CO_2,in}$ exemplarisch für 5 mL/min Wasser für die 1, 5 und 10 Kanal Mikrokontakormodule	58
Abbildung 61:	Berechnete Trenngrade für ein Mikrosieb mit einem Porendurchmesser von 1130 nm, dass mit einer 86 nm DLC Schicht plus anschließender Passivierung beschichtete wurde. Exemplarisch für 1, 2 und 5 mL/min Wasser im 1 Kanal Mikrokontakormodul bei Ausgangsdifferenzdruck 20 mbar.	59
Abbildung 62:	Eine Zelle des Zellenmodells mit möglichen Stofftransport wegen, im hier beschriebenen Modell wurde nur der konvektive Stofftransport betrachtet.	60
Abbildung 63:	Experimenteller und modellierter Trenngrad in Abhängigkeit des Volumenstroms Feedgas $V_{CO_2,in}$ exemplarisch für einen 1 Kanal Mikrokontakormodul bestückt mit einer Aspire® QL217 Membran	62
Abbildung 64:	VOF 3D Simulation mit Ansys Fluent® 17.2 für einen Mikro-/Millikanal mit einer Abmessung von 1 mm x 0,5 mm und hydrophilen Kanalwänden mit einem Kontaktwinkel von 60° (seitlich + unten) sowie einer hydrophoben Trennschicht mit einem Kontaktwinkel von 120° (oben). Volumenstrom Wasser und synthetischer Luft betrug 5 ml/min (Verhältnis 1:1) bei 20°C	63
Abbildung 65:	Schematischer Aufbau der zwei-Kammer-GC-Permeationsanlage (Hahn-Position A)	69
Abbildung 66:	Schematische Darstellung einer Permeations- und „time-lag“-Kurve	70
Abbildung 67:	Delta Drehmoment der Rheometerkurven von Keltan 2470 und Keltan 4450 gegen den Peroxid-Gehalt. Aufgenommen bei 170°C	72
Abbildung 68:	Rheometerkurven von BIIR 2255. Aufgenommen bei 180°C	72
Abbildung 69:	Druckverformungsrest (100°C , 72 Std.) von peroxidisch vernetzten EPDM aufgetragen gegen den Peroxid-Gehalt. DHBP/TAC 3:7	73
Abbildung 70:	Druckverformungsrest (100°C , 72 Std.) von EPDM. Füllstoffeinfluss. DHBP/TAC 3:7	73
Abbildung 71:	Druckverformungsrest (100°C , 72 Std.) von EPDM in Abhängigkeit des LBR-Anteils. DHBP/TAC 3:7 phr. 30 phr Coupsil 6508	73
Abbildung 72:	Druckverformungsrest von BIIR in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes	73
Abbildung 73:	Gewichtsänderung von EPDM-Vulkanisaten nach Lagerung in Toluol.	74
Abbildung 74:	Gewichtsänderung von EPDM-Vulkanisaten mit 1, 4 und 8 phr Peroxid nach Lagerung in Methanol bzw. nach dem Trocknen.	75
Abbildung 75:	Zeitlicher Quellverlauf von EPDM-Vulkanisaten (Keltan 4450) mit 1, 4 und 8 phr Peroxid während der Lagerung in Methanol	75
Abbildung 76:	Auftragung MtM^∞ gegen t.	75
Abbildung 77:	Diffusionskoeffizienten verschiedener EPDM-Typen in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte. Bestimmt mittels Quellversuchen	76
Abbildung 78:	Quellung von Phenolharzvernetztem BIIR in Methanol bei Raumtemperatur.	76
Abbildung 79:	Diffusionskoeffizient von Methanol in BIIR in Abhängigkeit des Füllstoffanteils.	76
Abbildung 80:	Permeationskurven von Methanol durch EPDM (Keltan 2470) für verschiedene Vernetzungsgrade bei 23°C .	77
Abbildung 81:	Permeabilität von EPDM (Keltan 2470) in Abhängigkeit vom Peroxidgehalt bei 23 und 33°C	77
Abbildung 82:	Diffusionskoeffizienten (bestimmt mit GC-Permeationsanlage) in Abhängigkeit von der Peroxidkonzentration	77

Abbildung 83:	Einfluss des LBR-Anteils auf die Härte nach Alterung bzw. Hydrolyse.	79
Abbildung 84:	Einfluss des LBR-Anteils auf den DVR nach Alterung bzw. Hydrolyse.	79
Abbildung 85:	Einfluss des LBR-Anteils auf die Reißdehnung nach Alterung bzw. Hydrolyse.	79
Abbildung 86:	Einfluss des LBR-Anteils auf die Reißfestigkeit nach Alterung bzw. Hydrolyse.	79
Abbildung 87:	Rheometerkurven von Mischungen aus LEPDM mit 40 phr LBR.	82
Abbildung 88:	Vulkameterkurven von DCP vernetzten Mischungen, aufgenommen bei 180°C.	83
Abbildung 89:	Temperatur und Scherratenabhängigkeit von Trilene 67, gemessen mit RPA.	84
Abbildung 90:	Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Trilene 67, gemessen mit RPA.	85
Abbildung 91:	Viskositäten LEPDM in Abhängigkeit des LBR-Anteils bei 40 und 60 °C. Gemessen bei 0,88 s ⁻¹	85
Abbildung 92:	Mit RPA (60 °C) bestimmte Scherratenabhängige Viskosität von Trilene 67 (ungefüllt) sowie mit 20 phr LBR und 7,5 phr Aerosil gefülltem Trilene 67.	86
Abbildung 93:	TEM-Aufnahmen von einem LEPDM-Vulkanisat mit 40 phr LBR und 5 phr Aerosil bei 16300x (links) bzw. 8150x Vergrößerung.	87
Abbildung 94:	Einfluss des Füllstoffanteils auf die Viskosität (RPA, 4,38 s ⁻¹) von LEPDM-Mischungen mit 20 phr LBR	87
Abbildung 95:	Viskositätsuntersuchung, RPA bei 60°C. Links: Scherratenabhängige Viskositäten von LEPDM/LBR(40 phr) ungefüllt und mit 10 phr Aerosil. Rechts: Differenz der Viskositäten	87
Abbildung 96:	Scher-Raten-Abhängige Viskositäten für Mischungen	88
Abbildung 97:	Mischungen mit unterschiedlichen Aerosil-Anteilen und 20 phr LBR, nach der Vulkanisation bei 180 °C	88
Abbildung 98:	Druckverformungsrest (100 °C, 72 Std.) von flüssig-EPDM mit variablen LBR Anteil. Vernetzt mit 6 phr DCP	89
Abbildung 99:	Druckverformungsrest (100 °C, 72 Std.) von flüssig-EPDM mit 20 phr LBR und variablen Aerosil Anteil. Vernetzt mit 4 phr DCP	89
Abbildung 100:	Spannungsrelaxationskurven Von LEPDM vernetzt mit 5 Phr DCP In Abhängigkeit des LBR-Anteils. Silikon als Referenz.	90
Abbildung 101:	dS aus Vulkameterkurven für LEPDM-Mischungen mit 20 phr LBR und ohne Füllstoff in Abhängigkeit der DCP Konzentration	90
Abbildung 102:	Druckverformungsrest für LEPDM-Mischungen mit 20 phr LBR und ohne Füllstoff in Abhängigkeit der DCP Konzentration	91
Abbildung 103:	Spannungsrelaxationskurven von LEPDM mit 20 phr LBR	91
Abbildung 104:	Gewicht für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Nach der Hydrolyse und rückgetrocknet	92
Abbildung 105:	Shore A Härte (3 Sek.) für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Vor und nach der Hydrolyse.	92
Abbildung 106:	DVR-Werte für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Vor und nach der Hydrolyse.	93
Abbildung 107:	Reißdehnung für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Vor und nach der Hydrolyse.	93
Abbildung 108:	Reißdehnung für LEPDM-Mischungen mit unterschiedlichen LBR-Anteilen sowie Silikon. Vor und nach der Hydrolyse.	93
Abbildung 109:	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO)	94
Abbildung 110:	Mischung mit 10 phr TPO. Links: ohne Bestrahlung, Rechts: nach 5 Minuten Bestrahlung	94
Abbildung 111:	Mischung mit 10 phr TPO. Links: ohne Bestrahlung und anschließender Vulkanisation, Rechts: nach 5 Minuten Bestrahlung und anschließender Vulkanisation	94

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	untersuchte Edelstahl- und Aluminiumwerkstoffe	6
Tabelle 2:	Kontaktwiderstand von ausgewählten Edelstahl- und Aluminiumwerkstoffen im Rohzustand	6
Tabelle 3:	Substrat-Beschichtungskombinationen	7
Tabelle 4:	Einstellungen und Komponenten der Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV)	7
Tabelle 5:	Vermessung des Kontaktwinkels verschiedener Materialien im Rohzustand	8
Tabelle 6:	Kontaktwinkel beschichteter und bearbeiteter Proben	9
Tabelle 7:	Beschreibung der Zellen	13
Tabelle 8:	Datenzusammenfassung der polymerbasierten, porösen und hydrophoben Membranen	29
Tabelle 9:	Metall- und keramikbasierte Mikrosiebe	30
Tabelle 10:	Geeignete Beschichtungsverfahren und Beschichtungsmaterialien	31
Tabelle 11:	Geeignete Beschichtungsverfahren und Beschichtungsmaterialien	34
Tabelle 12:	Prüfungspositionen für die Lageunabhängige gas/flüssig Phasentrennung	48
Tabelle 13:	Mittlere Gaspermeabilität für die Mikrokontakte mit 1, 5 und 10 Kanälen mit der Aspire® QL217 Membran sowie unterschiedlichen Membranflächen	52
Tabelle 14:	Prüfungspositionen für die lageunabhängige gas/flüssig Phasentrennung	63
Tabelle 15:	Physikalische Daten der Referenzmaterialien.	80
Tabelle 16:	Auswirkung der Alterung auf die Härte, den DVR, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung in Abhängigkeit des LBR-Anteils. Prozentual zur Referenz.	80
Tabelle 17:	Auswirkung der Hydrolyse auf die Härte, den DVR, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung in Abhängigkeit des LBR-Anteils. Prozentual zur Referenz	80
Tabelle 18:	Flüssig-EPDM-Typen von Lion Elastomers. Herstellerangaben.	84
Tabelle 19:	TC50 und TC90 Zeiten der verschiedenen Peroxid-systeme für Mischungen aus LEPDM mit 40 phr LBR	85
Tabelle 20:	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	104