forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2021

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 19818 N

Entwicklung von zwischen hydrophilem und hydrophobem Zustand magnetisch schaltbaren Schichten zur Verbesserung des Wassertransports in PEM-Brennstoffzellen (HYDROMAG)

Laufzeit:

01.01.2018 – 30.06.2021

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Universität Paderborn
Fachgebiet Chemie und Technologie der Beschichtungsstoffe

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
Duisburg

iuta.de

Industrielle Gemeinschaftsforschung

Schlussbericht vom 30.11.2021

zu IGF-Vorhaben Nr. 19818 N

Thema

Entwicklung von zwischen hydrophilem und hydrophobem Zustand magnetisch schaltbaren Schichten zur Verbesserung des Wassertransports in PEM-Brennstoffzellen (HYDROMAG)

Berichtszeitraum

01.01.2018 bis 30.06.2021

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Forschungseinrichtung(en)

1) Universität Paderborn, Fachgebiet Chemie und Technologie der Beschichtungsstoffe

2) Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

1 Von der UPB durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum 4
1.1. Synthese und Dispergierung Magnetit-Partikel: UPB-AP1 4
1.2. Hydrophobe Beschichtung der Partikel mit PDMS: UPB-AP2 4
1.3. Beschichtung der Gasdiffusionsschicht: UPB-AP3 4
1.4. Beschichtung der Deckschicht: UPB-AP4 5
1.5. Charakterisierung und Optimierung der Modifikationen: UPB-AP5 5
1.6. Erarbeitung von technischen Dispergier-Konzepten: UPB-AP6 6
2 Vom ZBT durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum 7
2.1 Versuchsaufbau: Einzeller-Test-Rack mit Magnetspule: ZBT AP 1 7
2.1.1 Vorgesehene Arbeiten 7
2.1.2 Durchgeführte Arbeiten 7
2.1.3 Erzielte Ergebnisse 10
2.2 Erstellung Fertigungskonzept modifizierte Katschicht: ZBT-AP 2 10
2.2.1 Vorgesehene Arbeiten 10
2.2.2 Durchgeführte Arbeiten 10
2.2.3 Erziele Ergebnisse 11
2.3 MEA Fertigung: ZBT-AP 3 11
2.3.1 Vorgesehene Arbeiten 11
2.3.2 Durchgeführte Arbeiten 11
2.3.3 Erzielte Ergebnisse 19
2.4 In-Situ MEA-Grundvermessung: ZBT-AP 4 20
2.4.1 Vorgesehene Arbeiten 20
2.4.2 Durchgeführte Arbeiten 20
2.4.3 Erzielte Ergebnisse 26
2.5 In-Situ Lebensdauertests: ZBT-AP 5 27
2.5.1 Vorgesehene Arbeiten 27
2.5.2 Durchgeführte Arbeiten 27
2.5.3 Erzielte Ergebnisse 28
2.6 Optimierung der Schicht-Modifikationen: ZBT-AP 6 29
2.6.1 Vorgesehene Arbeiten 29
2.6.2 Durchgeführte Arbeiten 29
2.6.3 Erzielte Ergebnisse 29
2.7 Konzepterarbeitung für massenfertigungstaugliche Herstellverfahren: ZBT-AP7 29
2.7.1 Vorgesehene Arbeiten 29

2.7.2 Durchgeführte Arbeiten 30
2.7.3 Erzielte Ergebnisse 30
3 Fazit 31
4. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten 32
5. Verwendung der Zuwendung 33
6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 33
7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft 34
7.1 Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzepts 35

1 Von der UPB durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

Der folgende Text zeigt eine Kurzfassung der essentiellen Ergebnisse der UPB. Gerne können insgesamt eine Master- und drei Bachelor-Arbeiten, die im Rahmen des Projektes durchgeführt wurden, sowie projektinterne Powerpoint-Präsentationen auf Anfrage nachgereicht werden. Weitere Details sind auch in den zuvor eingereichten Zwischenberichten beschrieben.

1.1. Synthese und Dispergierung Magnetit-Partikel: UPB-AP1

Durchgeführte Arbeiten
Die Magnetit-Synthese wurde unter verschiedenen Parametern wie Dosierrate, Stabilisator-Auswahl, Stabilisator-Konzentrationen durchgeführt.
Erzielte Ergebnisse
Superparamagnetische Magnetit-Partikel(dispersionen) wurden erfolgreich hergestellt. Die Verwendung von Stabilisatoren wurde im Laufe des Projektes verworfen, weil die Partikeldispersionen ohne die verwendeten Stabilisatoren stabiler waren.

1.2. Hydrophobe Beschichtung der Partikel mit PDMS: UPB-AP2

Durchgeführte Arbeiten
Es wurden superparamagnetische Magnetit-Partikel mit PDMS unterschiedlicher Molmassen beschichtet. Auch wurden ferromagnetische und superparamagnetische Magnetit-Partikel mit perfluorierten (F) und Sulfonsäure-Funktionen (SO_3H) beschichtet und dadurch hydrophobiert (F) bzw. hydrophiliert (SO_3H).
Erzielte Ergebnisse
Die mit PDMS modifizierten Magnetit-Partikel unterlagen unerwünschten Quervernetzungen und Nebenreaktionen, mitunter weil diese Modifikation auf eine 2-schrittige Reaktion angewiesen ist. Die 1-schrittige Modifikation mithilfe von Isocyanat-PDMS war nicht erfolgreich. Die 1-schrittige Modifizierung der Magnetit-Partikel war mit fluorofunktionellen (hydrophob) und sulfonsäurefunktionellen (hydrophil) Silanen erfolgreich. Die Funktionalitäten kommen auch in der PEMFC vor und wurden daher für weitere Versuche ausgewählt.

1.3. Beschichtung der Gasdiffusionsschicht: UPB-AP3

Durchgeführte Arbeiten
Die Beschichtung der Carbonfasern der Gasdiffusionsschicht (GDL) wurde durch einen Dip-Prozess in wässriger Dispersion getestet. Dafür wird die GDL in eine

wässrige oder ethanolische Dispersion von den hydrophob modifizierten Partikeln getaucht, entnommen und im Ofen getrocknet.

Erzielte Ergebnisse

Die GDL lässt sich mit hydrophoben Magnetit-, (als auch Kaolin-)Partikeln beschichten. Eine Schaltbarkeit der Benetzung von Wasser konnte nicht gefunden werden. Kaolin wurde im Rahmen des AP 5 für geeignet erachtet und daher auch getestet.

1.4. Beschichtung der Deckschicht: UPB-AP4

Durchgeführte Arbeiten

Die Beschichtung und Tränkung einer Deckschicht - bestehend aus fluorinierten Ruß-Nanopartikeln - wurde versucht. Es wurden Querschnittsaufnahmen von der Deckschicht durch Focussed-Ion-Beam erzeugt.

Erzielte Ergebnisse

Die Versuche zur Modifikation der Deckschicht durch Beschichten sowie Tränken waren nicht erfolgreich, primär aufgrund der geringen Durchlässigkeit der Deckschicht für die Magnetit-Partikel und der hohen Hydrophobie. Die Magnetit-Partikel haben Agglomerate gebildet und es konnte weder eine homogene Schicht noch eine Eindringen der Partikel durch Tränkung erreicht werden.

1.5. Charakterisierung und Optimierung der Modifikationen: UPB-AP5

Durchgeführte Arbeiten

Die modifizierten ferromagnetischen sowie superparamagnetischen Partikel wurden in einem Magnetfeld getrocknet und bei gewünschter Ausrichtung der Partikel die Kontaktwinkel gegenüber Wasser in Abhängigkeit der Magnetit-Beladung gemessen. Die molare Masse des PDMS bei der Modifikation (AP2) wurde variiert. Es wurden Versuche unternommen die Ausrichtung durch Anlösen wieder rückgängig zu machen. Auch wurden Versuche unternommen die Magnetit-Partikel zu fixieren und vor der Ausspülung zu schützen. Die ursprüngliche Planung sah vor die Magnetit Partikel an die Komponenten der PEMFC anzubinden, aber die erwartbare erniedrigte Reaktivität und die erwartbare Senkung der Funktionalität führte zu der Idee die Magnetit-Partikel an Kaolin anzubinden, da Kaolin günstig ist, reaktive OH-Gruppen hat und das Dipolmoment von Kaolin zusätzlich dafür genutzt werden kann Kaolin-Partikel in elektrischen Feldern beweglich zu machen.

Erzielte Ergebnisse

Für die superparamagnetischen Magnetit-Partikel, die mit PDMS beschichtet wurden, konnte die bereits in AP2 erwähnten Probleme bzgl. Quervernetzung und Nebenreaktionen festgestellt werden. Für die superparamagnetischen Magnetit-Partikel, welche mit Fluoro-Silanen hydrophobiert wurden, konnte nach Trocknung eine sehr definierte, parallele Ausrichtung im Magnetfeld festgestellt werden (vgl. ZBT Teil des Berichts). Die ausgerichteten Partikel (-> niedrige Flächen-Belegung) im Vergleich zu nicht-ausgerichteten Partikeln (-> hohe Flächenbelegung) weisen

einen Kontaktwinkelunterschied zu Wasser von maximal $\Delta\theta \approx 12°$ auf, wenn zuvor überschüssiges Fluorosilan aus der Dispersion durch Sedimentation und Abdekantieren mit Ethanol gewaschen wird. Um die Ausrichtung der superparamagnetischen Magnetit-Partikel nach der Trocknung mit einem Magnetfeld rückgängig zu machen, ist der Zusatz von Alkoholen wie z.B. Ethanol oder Isopropanol notwendig – Lösungsmittel, die in dem untersuchten Typ von Brennstoffzelle nicht vorkommen. Es wurden daher Versuche durchgeführt, um durch Mischung von verschiedenen Silikonöl-Sorten und Wasser ein Medium zu finden, indem sich die hydrophoben Magnetit-Partikel erneut orientieren können, bzw. umorientieren können. Es konnte kein geeignetes Medium gefunden werden, welches in einer wässrigen PEMFC die Schaltbarkeit ermöglicht. Die Herstellung von Kaolin/Magnetit Assemblies durch Immobilisierung von Magnetit auf der Oberfläche von den Kaolin-Plättchen ist in den durchgeführten Versuchen gescheitert.

1.6. Erarbeitung von technischen Dispergier-Konzepten: UPB-AP6

Durchgeführte Arbeiten

Es wurden eine Reihe verschiedener Ansätze aus dem AP2 in Bezug auf die Stabilität der Partikel in einer Brennstoffzelle untersucht (1 Woche im Schraubdeckelglas, Wasser, pH 2 mit aq. H_2SO_4, 80 °C). Anhand der Farbe und der Änderung der Leitfähigkeit des Wassers nach 1 Woche wird die Stabilität festgestellt. (vgl. Abbildung: braun vs schwarzes Pulver)

Erzielte Ergebnisse

Die Modifikation mit trifunktionellen Alkoxysilanen und anschließender Ofentrocknung haben die stabilsten modifizierten Partikel hervorgebracht. Die Redispergierung in einer Ethanol/Wasser Mischung und eine anschließende Gefriertrocknung verbessert die Dispergierbarkeit der superparamagnetischen Magnetit-Partikel. Bei längerer Lagerung der Partikel in Wasser, vor allem bei hoher Verdünnung, färbte sich das schwarze Pulver trotzdem braun. Die stabilsten Partikelbatches wurden für weitere Versuche an das ZBT gesendet.

Abbildung 1: Oxidierte Magnetitpartikel (links) und stabile Magnetitpartikel (rechts)

2 Vom ZBT durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

Die vorgesehenen Arbeiten des ZBT innerhalb dieses Projekts können in die drei Teilbereiche

- Herstellung von mit den Magnetitpartikeln modifizierten Katalysatorschichten
- Charakterisierung des Verhaltens der mit den Magnetitpartikeln modifizierten MEAs in Magnetfeldern
- Lebensdauer untersuchungen einer PEMFC, hinsichtlich einer schaltbaren Benetzbarkeit im Betrieb einer PEMFC

Als Grundlage für diese Arbeiten dienten die vom Projektpartner Universität Paderborn (Universität Paderborn - Technische Chemie - Coatings, Materials and Polymers; Arbeitskreis Herr Prof. Bremser) bereitgestellten Magnetitpartikel. Das Teilprojekt des ZBT wurde dabei in 7 Arbeitspakete unterteilt.

2.1 Versuchsaufbau: Einzeller-Test-Rack mit Magnetspule: ZBT AP 1

2.1.1 Vorgesehene Arbeiten

Es wird eine Einzelzell-Test-Vorrichtung mit schaltbarem Magnetfeld zum Betrieb in einem bestehenden Teststand entwickelt. Die zu verwendenden Magnetspulen werden vom Arbeitskreis Prof. Bremser / Universität Paderborn (AKB) gestellt oder nach dessen Spezifikationen zugekauft.

2.1.2 Durchgeführte Arbeiten

Durchgeführte Arbeiten: Das grundlegende Wirkprinzip der schaltbaren Benetzbarkeit der Katalysatorschichten zwischen einem hydrophilen und hydrophoben Zustand beruht darauf, dass die in die Katalysatorschichten eingebrachten Magnetitpartikel mittels eines externen Magnetfeldes ausgerichtet werden können. Gemäß des Projektantrags sind dabei die zur Generierung des Magnetfeldes erforderlichen Spulen für die In-Situ Untersuchungen so auszuwählen, dass diese in den am ZBT vorhandenen Brennstoffzellen-Teststand integriert werden können. Ein weiteres Kriterium bei der Auswahl der Magnetspule ist, dass das generierte Magnetfeld eine ausreichende Stärke aufweisen muss, um die in die PEMFC integrierten Magnetitpartikel ausrichten zu können. Diese Anforderungen konnten durch die

angeschaffte *Helmholtz-Spule 1000906* des Herstellers *3B Scientific Physics* erfüllt werden. Diese Spule weist einen mittleren Spulendurchmesser von 300 mm sowie einen Abstand der einzelnen Spulen von 150 mm auf. Die Spule kann dabei mit einem Strom von 5 A belastet werden und dabei ein Magnetfeld mit einer Stärke von 3,7 mT (gemäß Datenblatt) generieren. In Abbildung 2 ist die Platzierung der Spule (orange Markierung) um die PEMFC-Testzelle (quickConnect von balticFuelCells) sowohl senkrecht (a) als auch parallel zur Ebene der Brennstoffzelle (b) dargestellt. Für die Integration dieser Spule in den bestehenden Brennstoffzellen-Teststand weisen die Helmholtz-Spulen den Vorteil auf, dass diese innerhalb der Spule ein homogenes Magnetfeld erzeugen. Dieses konnte durch Nachmessen mit einem magnetischen Feldstärkemessgerät überprüft werden. Auch wenn die Brennstoffzelle im Rahmen dieses Projekts nicht mittig in der Helmholtz-Spule platziert werden konnte, so konnte sie einem homogenen Magnetfeld mit einer definierten Feldstärke von ~3,7 mT ausgesetzt werden.

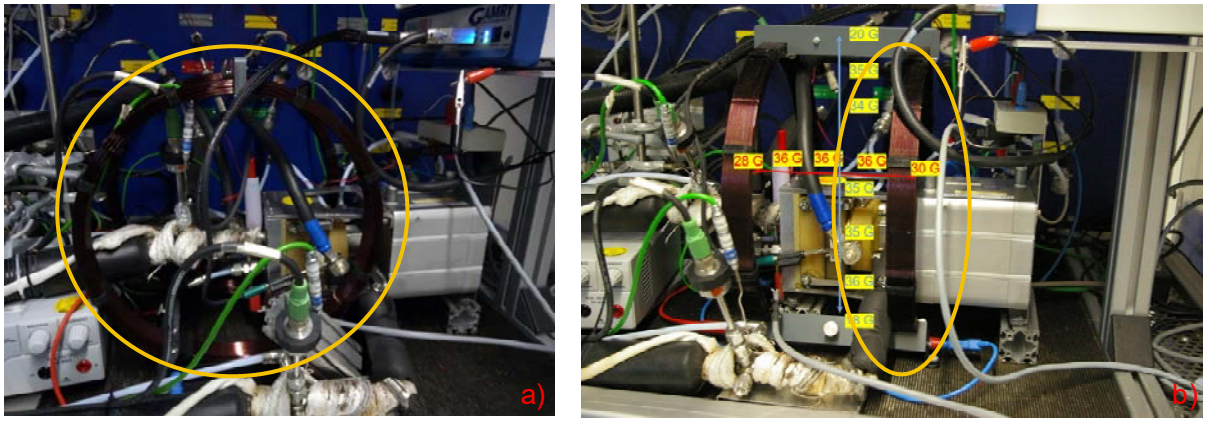


Abbildung 2: Anordnung der PEMFC (quickConnect von balticFuelCells) in der Helmholz Spule); Ausrichtung des Magnetfelds: a) parallel, b) senkrecht zur Ebene der PEMFC; aufgeführte Stärken des Magnetfelds an den entsprechenden Stellen nachgemessen

Der selbst erzeugte Strom innerhalb einer PEM-Brennstoffzelle bzw. eines Stacks verläuft senkrecht zur Ebene der einzelnen Zellen. Das resultierende induzierte Magnetfeld wird sich dementsprechend ringförmig in der Ebene der Zelle ausbreiten. Hierdurch besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass die in die MEA eingebrachten Magnetitpartikel durch das selbst induzierte Magnetfeld ausgerichtet werden können. Diese Ausrichtung wäre von der Stromstärke der PEMFC sowie von der Position innerhalb der PEMFC abhängig. Die innerhalb der PEMFC selbst induzierten Magnetfelder überlagern mit den extern von der Helmholtz Spule induzierten Magnetfeldern. Dementsprechend muss sichergestellt sein, dass das externe Magnetfeld bei weitem das dominierende Magnetfeld ist.

In der Regel werden die PEMFC mit Stromdichten von bis zu 2 A/cm² betrieben. Die im Rahmen dieses Projekts eingesetzten Zellen weisen eine quadratische Fläche von 25 cm² auf. Für die Abschätzung des maximalen magnetischen Feldes im Randbereich der Brennstoffzelle wurde diese durch einen Leiter mit einem Radius von 2,5 cm angenähert. Im Randbereich dieses Leiters ergibt sich die magnetische Feldstärke gemäß der Gleichung:

$$H = \frac{I}{2 * Pi * r}$$

In den Randbereichen der PEMFC ist bei maximaler Strombelastung mit magnetischen Feldstärken von etwa 250 A/m (Flussdichte im Vakuum 0,3 mT) zu rechnen. Demgegenüber steht die maximal durch die Helmholtz-Spule generierte Feldstärke von 2800 A/m (Flussdichte im Vakuum 3,5 mT). Durch die externe Helmholtz-Spule können also die erforderlichen dominierenden Magnetfelder generiert werden, so dass die Voraussetzungen für eine äußere Beeinflussung der Magnetitpartikel innerhalb der Brennstoffzelle und somit eine Beeinflussung des Betriebsverhalten gegeben sind.

Im Laufe des Projekts zeigte sich, dass bei einigen Varianten der zur Verfügung gestellten Magnetitpartikel die mittels der Helmholzspulen erzeugten Magnetfelder nicht stark genug waren, um eine sichtbare Ausrichtung der Partikel hervorzurufen. Dementsprechend wurde speziell für diese Ex-Situ Versuche zusätzlich eine Zylinderspule (Abbildung 3) gefertigt, mit der Magnetfelder mit einer magnetische Feldstärken bis zu 60000 A/m bzw. Flussdichten von bis zu 55 mT im Inneren der Spule erzeugt werden können. Mittels dieser Spule wurden Versuche zur Orientierung der Magnetitpartikel auf Probensubstraten sowie Kontaktwinkelmessungen durchgeführt.

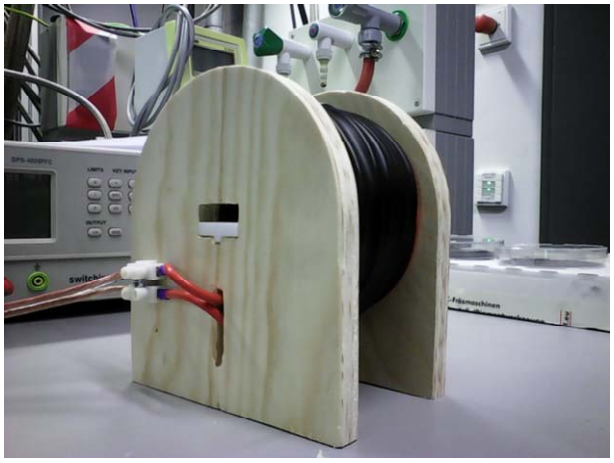


Abbildung 3: Zylinderspule, maximale Stärke des Magnetfelds: 60000 A/m

Zusätzliche wurde für die Ex-Situ Versuche ein Permanentmagnet eingesetzt. Mittels dieses Hebemagneten standen für die Ex-Situ Versuche Magnetfelder mit einer Flussdichte von 4,5 mT senkrecht zur Oberfläche bzw. 24 mT parallel zur Oberfläche der Probe zur Verfügung.

2.1.3 Erzielte Ergebnisse

Im Rahmen dieses Arbeitspakets konnten die für die im Rahmen des Projekts vorgesehenen Versuche erforderlichen Testvorrichtungen bereitgestellt werden. Die für diese Versuche vorgesehene PEMFC kann in der Helmholzspule platziert werden. Des Weiteren konnte berechnet werden, dass das Magnetfeld der Helmholzspule das durch den Stromfluss durch die PEMFC selber generierte Magnetfeld bei weitem dominiert. Insgesamt konnten die im Antrag für dieses Arbeitspaket aufgeführten Arbeiten und Ziele erfolgreich bearbeitet bzw. erreicht werden.

2.2 Erstellung Fertigungskonzept modifizierte Katschicht: ZBT-AP 2

2.2.1 Vorgesehene Arbeiten

Es wird ein Konzept für das Ultraschall-Sprühen von modifizierten Elektrodendispersionen auf Gasdiffusionssysteme erarbeitet. Dispersionszusammensetzung, Sprühgeschwindigkeit und Sprühvolumenstrom müssen für optimale Ergebnisse empirisch angepasst werden. Das Ausgangsmaterial in Form von Magnetit-Partikel-Dispersionen hierfür liegt nach AKB-AP (2) vor.

2.2.2 Durchgeführte Arbeiten

Es wurden Katalysatordispersionen einschließlich eines geeigneten Ionomers mit Magnetitpartikeln, (im weiteren Verlauf des Projekts auch Kaolinen) als Additiven hergestellt. Dafür mussten umfangreiche Testreihen durchgeführt werden, um die Dispergierparameter bei verschiedenen Feststoffgehalten für eine stabile Katalysatordispersion zu erarbeiten. Dabei spielen neben Typ und Menge der einzelnen Komponenten (Katalysator auf Kohlenstoff, Ionomerlösung, Lösemittel) auch Parameter wie die Umdrehungszahl des Scherkraftdispergierers und die Dispergierzeit eine große Rolle.

Abhängig vom Feststoffgehalt der Dispersionen mussten anschließend die Sprühparameter der Ultraschallbeschichtungsanlage für ein sauberes Sprühbild angepasst werden. Hierbei gab es große Probleme ein Verstopfen der Düse zu verhindern. Für ein optimales Schichtergebnis

mussten Verfahrgeschwindigkeit, Tintenfluss, die Energiezufuhr der Zerstäuberdüse und die Form des inertisierenden Stickstoffmantels um die Düse iterativ aufeinander angepasst werden.

2.2.3 Erziele Ergebnisse

Es konnten zielführende Dispergier- und Sprühverfahren für die mit verschiedensten Additiven versetzten Dispersionen erarbeitet werden. Damit konnten die Ziele für dieses Arbeitspaket erreicht werden.

2.3 MEA Fertigung: ZBT-AP 3

2.3.1 Vorgesehene Arbeiten

Es werden die von AKB hergestellten Magnetit-Partikel-Dispersionen und modifizierten GDL und GDS-Systeme mit Standard-Anoden und -Membranen gemäß folgender Versuchsmatrix am ZBT zu GDE-MEAs kombiniert. Hierbei sind auch unbehandelte Proben als Referenzmuster aufgeführt. Jede Sample-Art wird mehrfach angefertigt. Die Samples mit modifizierter Katalysatorschicht werden dem AK-Bremser zur abschließenden ex-situ Messung zugeschickt.

GDE-basierte MEA	keine Modifikation von		AKB: kompl. Modifikation von		AKB: 1/3 Modifikation von	
	GDL	GDS (GDL+DS)	GDL	GDS (GDL+DS)	GDL	GDS (GDL+DS)
keine Modifikation Katschicht	Referenz	Referenz	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
ZBT: kompl. Modifikation Katschicht	Sample 5	Sample 6	Sample 7	Sample 8	Sample 9	Sample 10
ZBT: 1/3 Modifikation Katschicht	Sample 11	Sample 12	Sample 13	Sample 14	Sample 15	Sample 16

2.3.2 Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden die von der Universität Paderborn bereitgestellten Magnetitpartikel zur Modifizierung von GDL Systemen sowie Katalysatorschichten eingesetzt. Bei der ursprünglichen Planung war vorgesehen, dass der AK-Bremser mittels Tauchbeschichtung Modifikationen durch eine Magnetitpartikel-Dispersion an den GDL Systemen (mit und ohne Deckschicht) vornimmt. Jedoch zeigte sich im Projektverlauf, dass aufgrund der großen Oberflächenhydrophobie eine solche Beschichtung des Deckschichtmaterials nicht möglich war. Daraufhin hat das ZBT einige der geplanten Proben mittels Ultraschallsprühbeschichtung in Verbindung mit einer PFSA-Lösung realisiert.

Aufgrund der hohen Anzahl an herzustellenden Proben einigten sich die Projektpartner auf die Arbeitsaufteilung der Herstellung verschiedenartiger Magnetitpartikel (AK Bremser) und die Verwendung dieser in Dispersionen zum Besprühen der beschriebenen Substrate (ZBT). Zusätzlich erfolgte auch die Ex-Situ Charakterisierung der gefertigten Schichten am ZBT für eine Rückmeldung an den AK-Bremser im Rahmen einer stetigen iterativen Optimierung.

Bei diesen Arbeiten wurden die hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften der magnetitpartikelhaltigen Schichten aufgrund der Partikelorientierung in unterschiedlich starken und unterschiedlich ausgerichteten Magnetfeldern abhängig von ihrer Zusammensetzung untersucht. Es wurden am ZBT Ex-Situ Messungen an den folgenden Modellsystemen mit Ethanol als Lösemittel durchgeführt:

- Dispersion nur mit Magnetitpartikeln auf Glas
  - Untersuchung, ob mittels der vorhandenen Spulen bzw. den damit erzeugten Magnetfeldern die Partikel ausgerichtet werden können
- Dispersion mit Magnetitpartikeln in PFSA auf Glas
  - Untersuchung, ob sich die Partikel 1. ausrichten lassen und 2. sich die Orientierung der Partikel in einer bestehenden Schicht aufheben lässt, bzw. sich die Orientierung der Partikel nachträglich ändern lässt
- Dispersion mit Magnetitpartikeln in PFSA und Silikonöl auf Glas
  - Untersuchung, ob sich die Partikel 1. ausrichten lassen und 2. sich die Orientierung der Partikel in einer bestehenden Schicht aufheben lässt. bzw. sich die Orientierung der Partikel nachträglich ändern lässt
- Dispersion mit Magnetitpartikeln in PFSA auf GDL sowie MPL
  - GDL und MPL Materialien wurden mit Magnetitpartikeln beschichtet. In Ex-Situ Versuchen wurde ermittelt, ob sich die Benetzbarkeit durch die Magnetitpartikel beinflussen bzw. schalten lässt

Dispersion mit Magnetitpartikeln auf Glas

Die Glasplatten wurden bei diesen Versuchen unmittelbar vor Auftragen der Magnetitpartikel-Dispersionen mit Piranha Lösung (konz. Schwefelsäure + H_2O_2) gereinigt und somit eine sehr hydrophile Oberfläche erzeugt. Hierbei wurde angenommen, dass durch die hydrophob beschichteten Magnetitpartikel die Benetzbarkeit dieser Oberfläche in Abhängigkeit von der Menge und Ausrichtung der Partikel beeinflusst werden kann.

Anhand der superparamagnetischen, hydrophil modifizierten Partikel (Charge 8 der Universität Paderborn) konnte der Einfluss unterschiedlich starker Magnetfelder parallel zur Ebene der Probe beim Trocknen der Dispersionen auf die Ausrichtung der Magnetitpartikel demonstriert

werden (Abbildung 4). Dabei ist zu erkennen, dass sich die Magnetitpartikel mit zunehmender Stärke des Magnetfelds entlang der Magnetfeldlinien zusammenlagern.

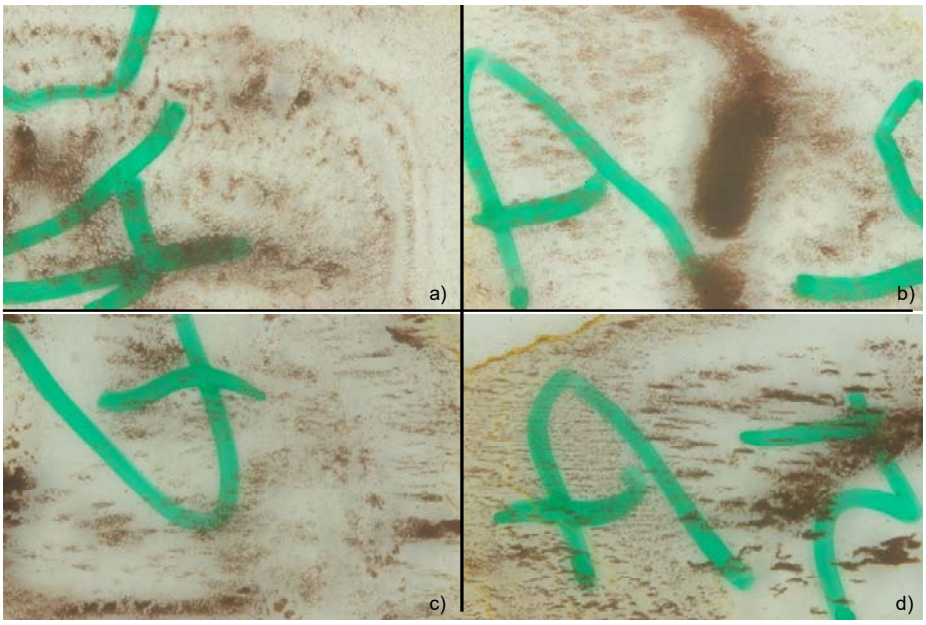


Abbildung 4: Ausrichtung von Magnetitpartikeln in einer flüssigen Dispersion auf einem Glassubstrat; Magnetfeld parallel zur Oberfläche: a) 0 A/m; b) 8000 A/m; c) 20000 A/m; d) 60000 A/m; grüne Beschriftung auf Unterseite der Proben

Dispersion mit Magnetitpartikeln in PFSA auf Glas

Die Zusammenlagerung der Partikel entlang der Magnetfeldlinien war ebenfalls bei mit dem Ionomer „Poly Sulfon Säure“ (PSFA) versetzten Magnetitpartikeldispersionen zu erkennen (Abbildung 5).

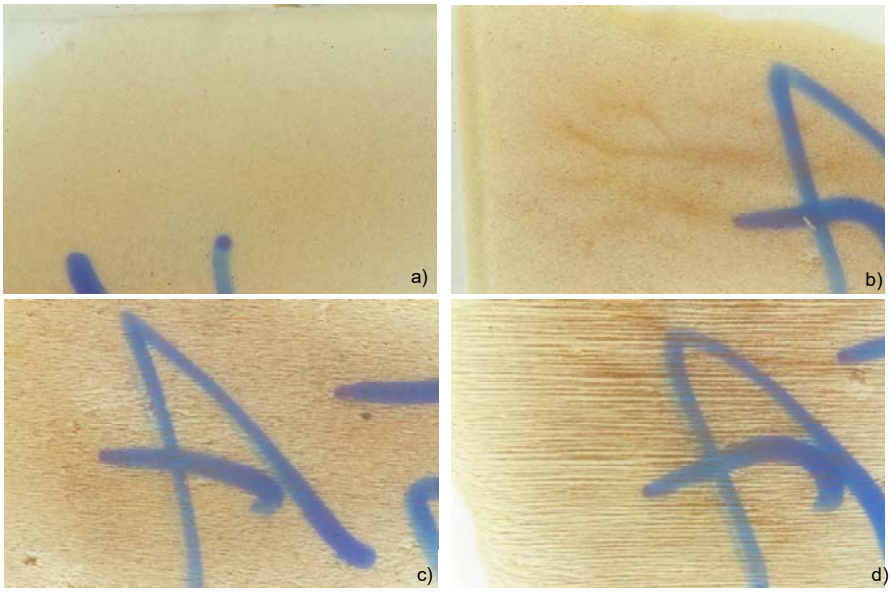


Abbildung 5: Ausrichten von Magnetitpartikeln in einer flüssigen PFSA Matrix auf einem Glassubstrat bei unterschiedlich starken Magnetfeldern parallel zur Oberfläche: a) 0 A/m; b) 8000 A/m; c) 20000 A/m; d) 60000 A/m; blaue Beschriftung auf Unterseite der Proben

Für eine Schaltbarkeit der hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften ist es erforderlich, dass die Ausrichtung der Magnetitpartikel geändert werden kann. Für den Einsatz in den Brennstoffzellen ist dabei entweder ein einfaches Ausschalten des Magnetfelds oder eine Umorientierung der Partikel durch ein entsprechend ausgerichtetes Magnetfeld denkbar. Hierbei zeigte sich, dass die einmal ausgerichteten Magnetitpartikel in der PFSA Matrix bzw. auf der Glasplatte fixiert sind. Für die Versuche zur Neuausrichtung der Partikel wurden die Proben einem starken Magnetfeld, im 90° Richtung zur ursprünglichen Orientierung der Proben ausgerichtet und über einen Zeitraum von > 12 h ausgesetzt. Bei einer eingetrockneten Schicht konnten keine Veränderungen verzeichnet werden.

Bei dem PFSA Ionomer handelt es sich um ein sehr hygroskopisches Polymer, welches stark in Gegenwart von Wasser quillt. Auch in dem Fall, in dem die gesamte Probe mit Wasser bedeckt wurde, konnte durch das starke externe Magnetfeld keine neue Orientierung der Magnetitpartikel verzeichnet werden (Abbildung 6). Die einzige Möglichkeit, die eine Neuausrichtung der Partikel ermöglichte, bestand darin, die PFSA Schicht mittels eines geeigneten Lösungsmittels aufzulösen. Diese Möglichkeit ist jedoch in Brennstoffzellen nicht gegeben. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass die beim Trocknen der Katalysatorschicht einmal ausgerichteten Magnetitpartikel fixiert sind und dementsprechend nicht mehr neu ausgerichtet werden können.

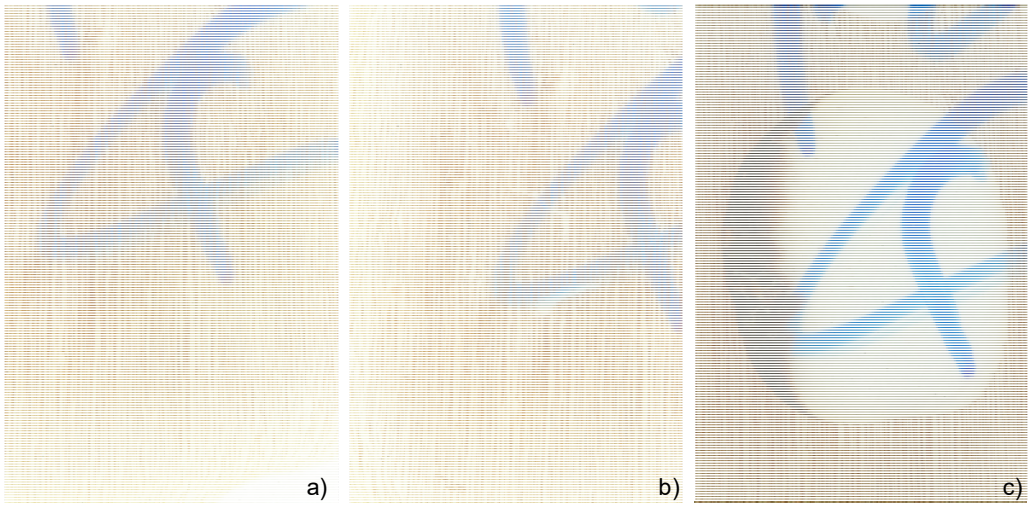


Abbildung 6: Versuche zur Umorientierung von in PFSA eingebetteten Magnetitpartikeln: a) originale Schicht, Trocknung während Magnetfeld längs zur Ausrichtung der Magnetitpartikel: b) PFSA Schicht befeuchtet, Magnetfeld quer zur Ausrichtung der Magnetitpartikel; c) PFSA mit Isopropanol angelöst, Magnetfeld quer zur Ausrichtung der Magnetitpartikel; blaue Beschriftung auf Unterseite der Proben

Der Einfluss der Benetzbarkeit der unterschiedlich strukturierten Magnetitpartikel-PFSA Schichten wurde mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht (Abbildung 7). Hierbei konnte kein direkter Zusammenhang zwischen der Ausrichtung der Magnetitpartikel und dem Kontaktwinkel ermittelt werden. Die erkennbaren Unterschiede der Kontaktwinkel innerhalb der einzelnen Proben sind auf die unterschiedliche lokale Konzentration der Magnetitpartikel, weniger auf ihre Orientierung zurückzuführen.

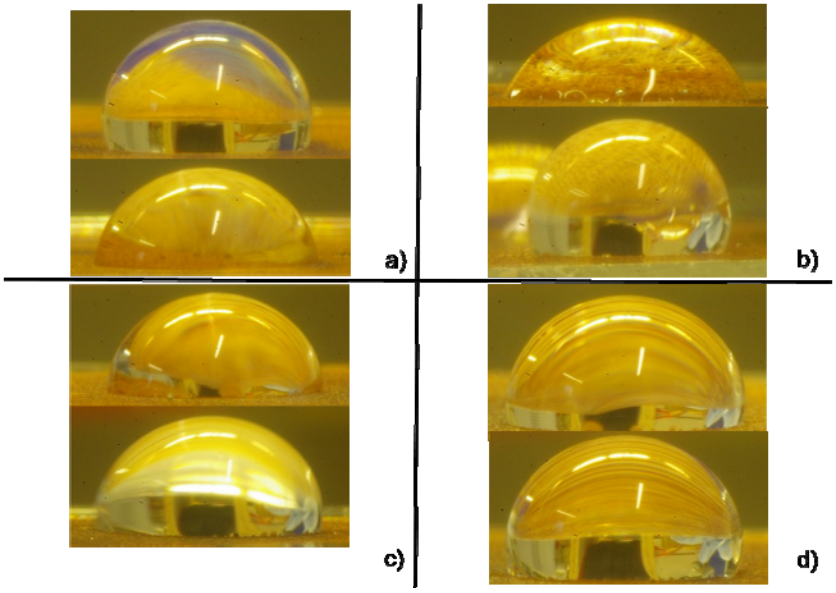


Abbildung 7: Kontaktwinkel von Wasser auf Schichten mit Magnetitpartikeln in PFSA; unterschiedliche Ausrichtung der Magnetitpartikel gemäß Abbildung 5

Eine weitere Beeinflussung des Benetzungsverhaltens hätte in einem isotropen Benetzungsverhalten resultieren können. Eine Möglichkeit hätte darin bestanden, dass sich die Wassertropfen entlang der Linien der Magnetitpartikel besser ausbreiten, als senkrecht zu diesen Linien. Dieser Effekt konnte allerdings ebenfalls nicht bestätigt werden (Abbildung 8).

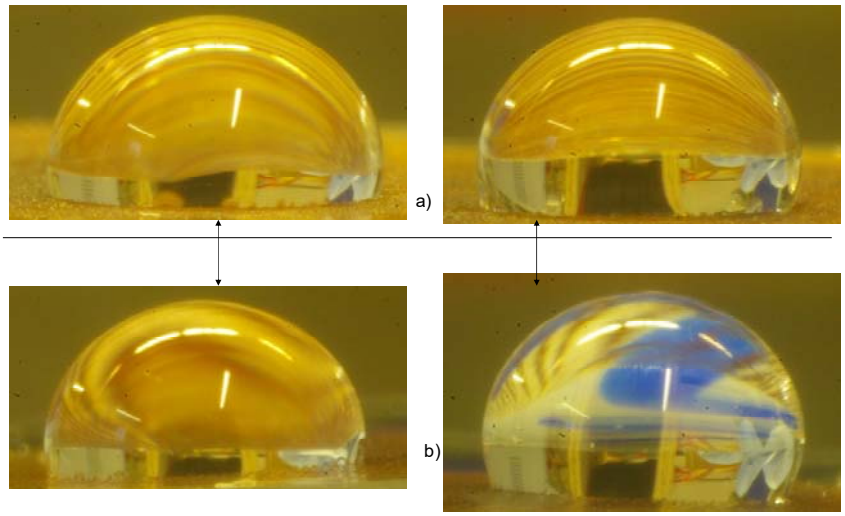
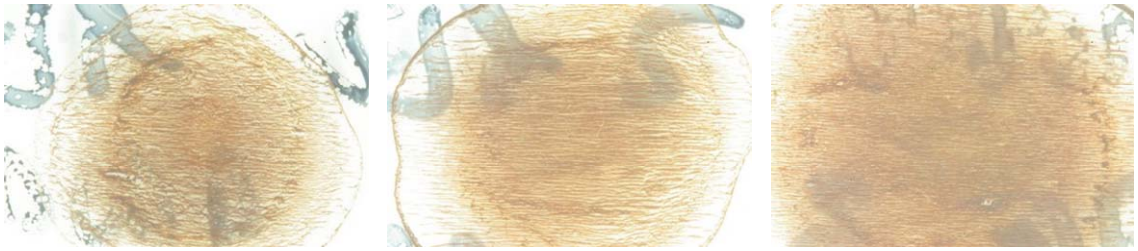


Abbildung 8: Kontaktwinkel von Wasser auf PFSA Magnetitpartikel-Schichten a) quer bzw. b) längst zur Maserung der ausgerichteten Magnetitpartikel

Dispersion mit Magnetitpartikeln in PFSA und Silikonöl auf Glas

Die Magnetitpartikel sind in einer einmal getrockneten PFSA Matrix makroskopisch betrachtet fixiert und können nicht mehr umorientiert werden. Um die Beweglichkeit der Magnetitpartikel in der PFSA Matrix zu erhöhen, wurden Silikonöle mit unterschiedlichen Molekülmassen (M100, M1000, M10000) mit in die Dispersion zur Herstellung der magnetitpartikelhaltigen PFSA Schicht gegeben. Das Verhältnis vom Silikonöl zum Ionomer betrug dabei 0,8 zu 1. Wie auch bei den vorherigen Versuchen auf den Glassubstraten wurden dabei die Schichten sowohl in Abwesenheit als auch Gegenwart eines externen Magnetfelds getrocknet. Bei letzterem Versuch war erneut eine Zusammenlagerung der Magnetitpartikel entlang der Magnetfeldlinien zu verzeichnen (Abbildung 9).



a) trocknen im Magnetfeld

b) trocknen ohne Magnetfeld

*Abbildung 9: PFSA-Magnetit Schicht mit M10000 Silikonöl auf Glassubstrat; Magnetfeld beim Trocknen der Schicht parallel zur Oberfläche a) 60000 A*m; b) kein Magnetfeld; schwarze Beschriftung auf Unterseite der Proben*

Analog zu den bisherigen Versuchen zur Umlagerung der Partikel konnten die Magnetitpartikel makrosopisch nach einmaligem Trocknen danach weder im trockenen, noch im mit Wasser benetzten Zustand durch ein äußeres Magnetfeld in ihrer Ausrichtung verändert werden. Der erhoffte Effekt, dass durch die Zugabe des Silikonöls die Beweglichkeit der Magnetitpartikel in der PFSA Schicht erhöht wird, konnte nicht bestätigt werden (Abbildung 10).

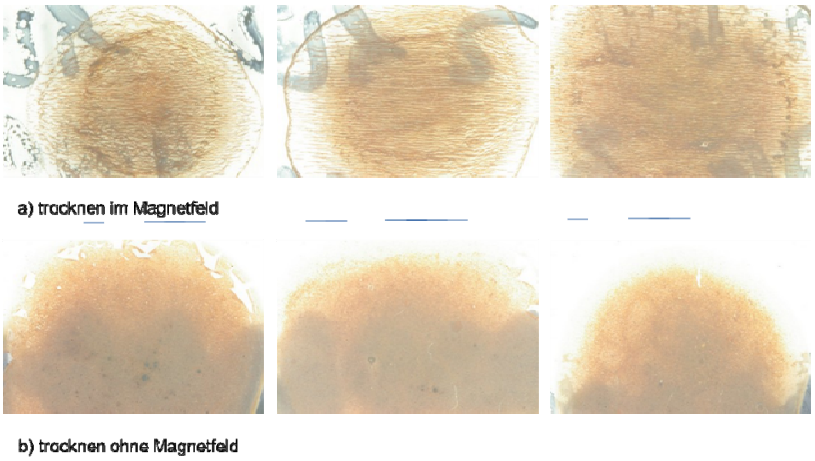


Abbildung 10: Schichten aus Abbildung 9 nach 12 h in einem starken Magnetfeld parallel zur Ebene, jedoch senkrecht zur Ausrichtung der Partikel gemäß Abbildung 9; schwarze Beschriftung auf Unterseite der Proben

Dispersion mit Magnetitpartikeln in PFSA auf GDL und MPL

Als weitere Substrate wurden Gas Diffusionsschichten (GDL) mit und ohne mikroporöser Schicht (MPL) ausgewählt. Es wurden dabei von SGL Carbon die GDLs ohne MPL-Deckschicht „28AA“ und „39AA“ sowie vom Hersteller Freudenberg eine GDS mit MPL-Deckschicht, die „H2315“, eingesetzt. Die GDL- bzw. MPL-Oberflächen weisen bereits hydrophobe Eigenschaften auf, konnten allerdings in einem Sprühprozess von der ethanolischen Magnetitpartikel-PFSA Dispersion gut benetzt werden. Dementsprechend ist von einer gleichmäßigen Modifikation der GDL bzw. MPL durch die aufgebrachten Dispersionen auszugehen.

Durch das Besprühen mit der Magnetitpartikel-PFSA Dispersion werden die Kontaktwinkel im Vergleich zu den nicht modifizierten Substraten tendenziell geringfügig kleiner. Dieser Effekt ist vermutlich auf das eher hydrophilere PFSA zurückzuführen. Bei den mit Magnetitpartikel-PFSA Schichten modifizierten GDL bzw. GDS wurde ebenfalls der Einfluss eines externen Magnetfelds, parallel zu der Oberfläche ausgerichtet, untersucht. Hierbei konnte keine Veränderung der Benetzungseigenschaften durch das Magnetfeld verzeichnet werden. Abbildung 11 zeigt am Beispiel einer GDL-Oberfläche (ohne MPL) die nicht bzw. kaum vorhandenen Unterschiede zwischen den Kontaktwinkeln eines Tropfens.

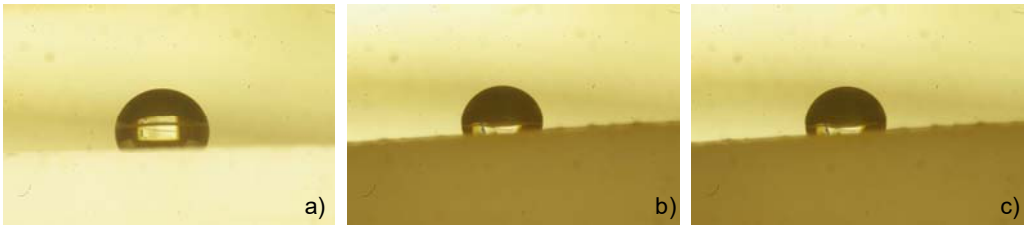


Abbildung 11: Kontaktwinkel von Wasser auf einer mit Magnetitpartikeln modifizierten GDL (SGL 28AA); a) reine unbehandelte GDL; GDL mit Magnetitpartikeln: b) ohne; c) mit externem Magnetfeld

Nach Abschluss dieser Voruntersuchungen konnten auch Dispersionen mit Magnetitpartikeln und geträgerten Katalysatoren in PFSA hergestellt werden, um damit funktionelle Schichten für den Brennstoffzelleneinsatz zu generieren. Die Vermessung und die Varianten dieser Proben werden näher in Arbeitspaket 4 dargestellt.

2.3.3 Erzielte Ergebnisse

Final konnten MEAs mit magnetitpartikelhaltigen Katalysatorschichten hergestellt werden. Diese wurden im Rahmen des ZBT-AP4 vermessen. Anhand der Modellsysteme konnte gezeigt werden, dass:

- sich die Magnetitpartikel beim Trocknen einer PFSA-haltigen Dispersion während des Trocknungsprozesses durch ein externes Magnetfeld ausrichten lassen.
- einmal in einer PFSA Matrix fixierte Magnetitpartikel nicht nachträglich durch ein externes Magnetfeld neu ausgerichtet (umorientiert) werden können
- es ebenfalls nicht möglich ist, die Magnetitpartikel in einer PFSA Matrix durch Additive wie z.B. Silikonöl beweglich zu halten.
- die Orientierung der Magnetitpartikel selber keinen Einfluss auf die Benetzbarkeit der Beschichtung hat. Dieses gilt sowohl für Beschichtungen auf Glassubstraten, als auch auf GDL-oder MPL- Substraten. Hier ist vielmehr die Dichte der Magnetitpartikel entscheidend.

2.4 In-Situ MEA-Grundvermessung: ZBT-AP 4

2.4.1 Vorgesehene Arbeiten

Die MEAs werden in dem in AP (1) aufgebauten Versuchsaufbau im befeuchteten und unbefeuchteten Brennstoffzellenbetrieb vermessen:

- Aufnahme von I-U-Kennlinien (sowohl bei "Magnetfeld aus" als auch bei "Magnetfeld an")
- Aufnahme von 1 kHz-Widerstandsdaten bei allen Kennlinien
- Aufnahme von ergänzenden Daten in kritischen Betriebszuständen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und Cyclovoltammetrie (CV)

2.4.2 Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden zunächst mit unterschiedlichen Mengen unterschiedlicher Magnetitpartikel modifizierte MEAs im Brennstoffzellenbetrieb charakterisiert. Es wurde untersucht, ob und wie durch die Zugabe von Magnetitpartikeln in der Katalysatorschicht der Kathode die Leistungsfähigkeit einer PEMFC beeinflusst wird. Als zusätzliches Additiv wurden im späteren Projektverlauf alternativ zu den Magnetitpartikeln auch Kaoline und Meta-Kaoline eingesetzt. Bei der Stoffgruppe der Kaoline handelt es sich um plättchenförmige Aluminiumsilikate. Die Kaoline sind mit Kapillaren durchzogen, in denen Wasser gespeichert und transportiert werden kann. Die Meta-Kaoline werden durch Erhitzen der Kaoline hergestellt und weisen keine Kapillaren für die Speicherung bzw. den Transport von Wasser mehr auf. Die Abmessungen von den Kaolin-Partikeln überschreiten die der Magnetitpartikel um ein Vielfaches. Es ist davon auszugehen, dass sich durch eine „Umorientierung“ der Kaolinpartikel eine stärkere Veränderung einer entsprechend modifizierten Oberfläche erreichen lässt, als es mit den reinen, kleineren Magnetitpartikel möglich ist. Die Kaoline an sich lassen sich nicht in einem Magnetfeld orientieren. Es wurden seitens der Universität Paderborn daher Versuche unternommen, Magnetitpartikel auf den Kaolinen zu verankern. Mittels dieser Magnetitpartikel sollte eine Orientierung der Kaolin-Magnetit-Verbünde bewerkstelligt werden, was aber leider nicht umzusetzen war. Es wurde daher lediglich getestet, ob in Lastwechselszenarien, bei denen die Zelle von Austrocknung bedroht wird, sich die Fähigkeiten der Kaoline zur Wasserspeicherung nutzen lässt.

In einem weiteren Versuchsschritt wurden Versuche mit unterschiedlich starken Magnetfeldern (sowohl senkrecht als auch parallel zur ebene der Membran) erneut durchgeführt.

Grundsätzliche Charakterisierung von MEAs im Brennstoffzellenbetrieb ohne Magnetfeld

Von den zahlreich angefertigten Versuchsproben wurden die charakteristischen Messergebnisse von jeder Probenart miteinander verglichen. Es gibt insgesamt vier verschiedene angefertigte Arten von Proben für die Grundcharakterisierung:

- „normale“ BZ-MEA ohne irgendeine Beimischung als Referenz
- MEA mit PDMS-umhülltem Magnetit als Additiv
- MEA mit Kaolin als Additiv
- MEA mit Metakaolin als Additiv

Die mit einer hydrophoben Hülle versehenen Magnetitpartikel, Kaoline sowie Meta-Kaoline wurden mit einem Anteil von 15 gew% (bezogen auf die Katalysatoren) mit in die Dispersion zur Herstellung der Kathoden-Katalysatorschichten gegeben, wobei die Menge an Platinkatalysator in den einzelnen Proben immer konstant gehalten wurde. Als Referenz wurde eine nominell identische MEA, jedoch ohne Magnetit- bzw. Kaolin Additive gefertigt.

Die gefertigten MEAs wurden bei unterschiedlichen Kathodenbefeuchtungen von 70 $\%_{r.F.}$, 15 $\%_{r.F.}$ und 0 $\%_{r.F.}$ mittels Strom-Spannungskennlinien charakterisiert. Detailliertere Informationen über die Befeuchtung der Membran wurden zusätzlich durch die Erfassung des Wechselstromwiderstands (1 KHz) in den jeweiligen Betriebspunkten berücksichtigt. Informationen über den Zustand der Katalysatoren selber, z.B. die zugängliche aktive Oberfläche der Katalysatoren wurde durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) sowie cyclovoltammetrische Messungen (CV) ermittelt.

Bei der Erfassung der UI-Kennlinien zeigte sich durch alle Stufen der Befeuchtung (siehe nachfolgende Abbildung 12, Abbildung 13 und Abbildung 14), dass durch Zugabe der Kaoline bzw. Magnetite die Leistung der PEMFC nicht grundsätzlich und nur in einem sehr geringen Maße beeinträchtigt wird. Durch den Einsatz der Meta-Kaoline als Additiv in der Kathoden-Katalysatorschicht wird hingegen die Leistungsfähigkeit der PEMFC insbesondere im Bereich hoher Stromdichten stark beeinträchtigt.

Basierend auf diesen Versuchen konnte daher die erste Schlussfolgerung gezogen werden, dass Additive aus den Stoffklassen der Kaoline sowie der PDMS-umhüllten Magnetite zur Herstellung der Kathodenkatalysatoren eingesetzt werden können, Metakaoline hingegen nicht.

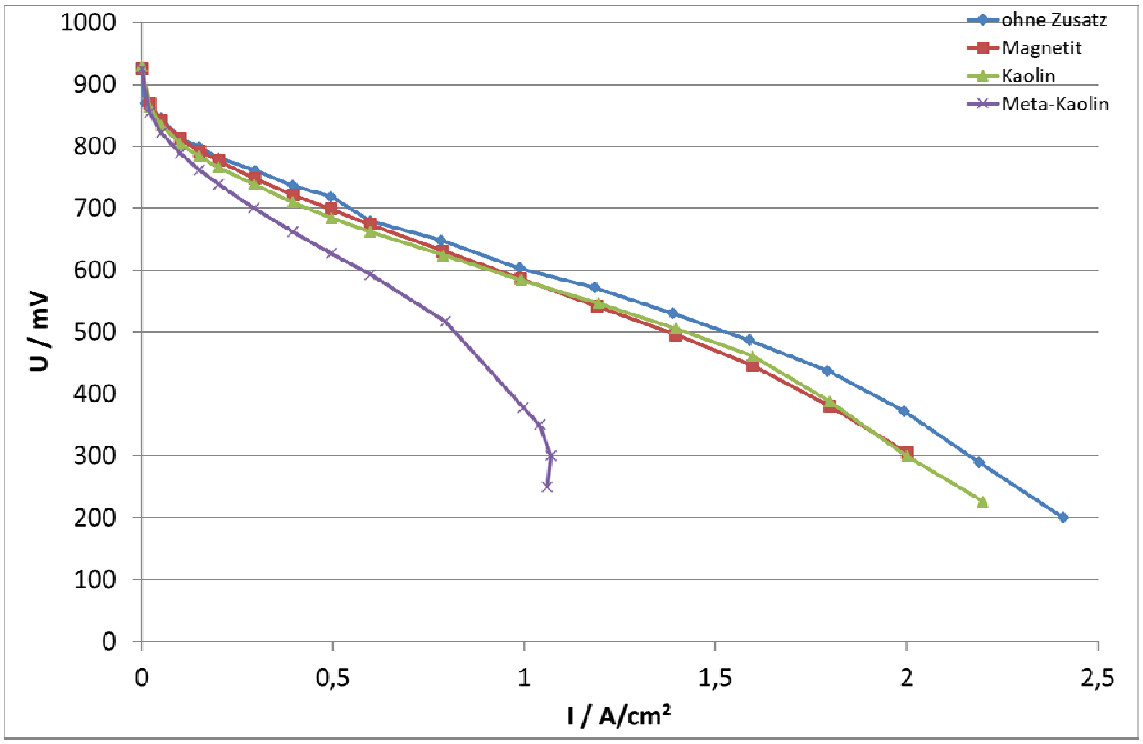


Abbildung 12: Vergleich der Polarisationskennlinien mit und ohne Kaolin, Metakaolin bzw. Magnetitpartikel (jeweils 15 gew %) in der Katalysatorschichte; Kathodenbefeuchtung 70 $\%_{r.F.}$

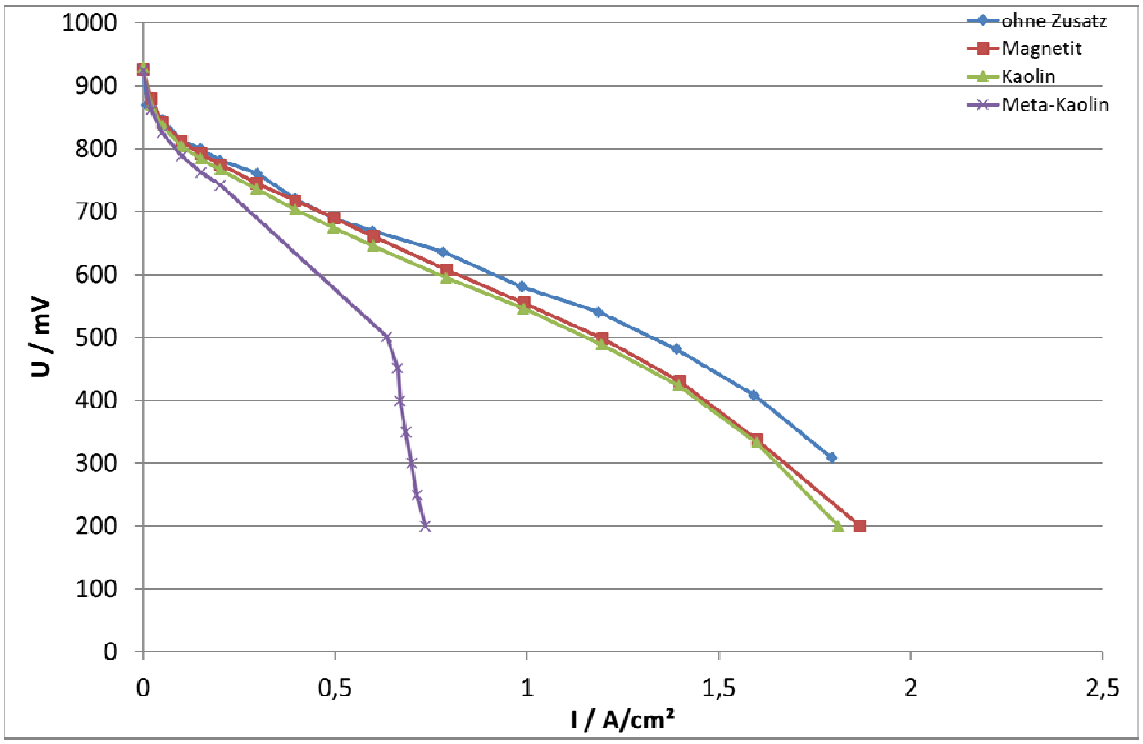


Abbildung 13: Vergleich der Polarisationskennlinien von PEMFC mit und ohne Kaolin, Metakaolin bzw. Magnetitpartikel (jeweils 15 gew %) in der Katalysatorschichte; Kathodenbefeuchtung 15 $\%_{r.F.}$

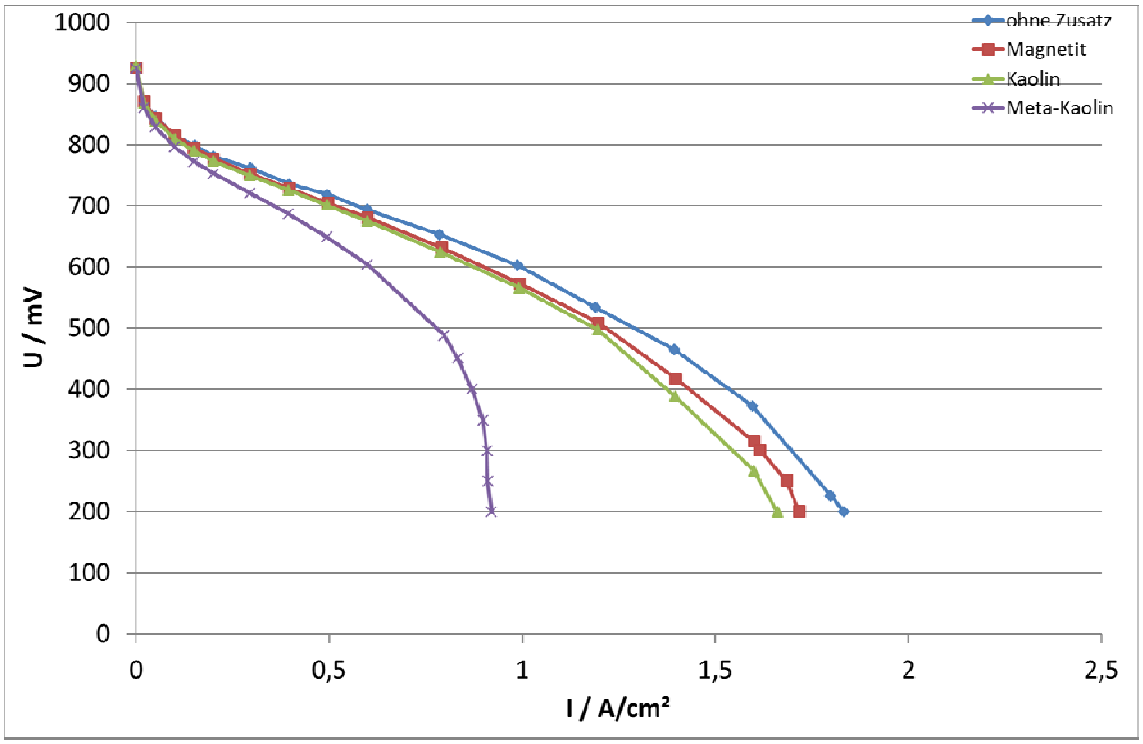


Abbildung 14: Vergleich der Polarisationskennlinien von PEMFC mit und ohne Kaolin, Metakaolin bzw. Magnetitpartikel (jeweils 15 gew %) in der Katalysatorschichte; Kathodenbefeuchtung 0 %$_{r.F.}$

Beeinflussung des Betriebsverhaltens einer PEMFC durch externe Magnetfelder

Aus den innerhalb des AP3 durchgeführten Versuchen ist bekannt, dass die Magnetitpartikel beim Trocknen der entsprechenden Dispersion makroskopisch ausgerichtet werden können. Wenn die entsprechenden Schichten jedoch einmal eingetrocknet sind, ist zumindest auf Glassubstraten eine „Umorientierung“ dieser Partikel nicht möglich. Um eine gewisse Beweglichkeit dieser Partikel in einer einmal getrockneten Katalysatorschicht zu gewährleisten, wurde zusätzlich zu den Magnetitpartikeln ein Silikonöl eingesetzt. Dieses Verfahren sollte auch bei einer MEA im realen Brennstoffzellenbetrieb getestet werden.

Ergänzend wurde an diesen Proben auch der Einfluss von senkrecht bzw. parallel zur Ebene der Membran verlaufenden Magnetfeldern auf das Betriebsverhalten der PEMFC bei unterschiedlichen Befeuchtungen der Kathode untersucht. Abbildung 15 zeigt das Betriebsverhalten einer MEA mit Magnetitpartikeln und M100 Silikonöl in der Kathoden-Katalysatorschicht unter drei verschiedenen Betriebsbedingungen, zunächst ohne Magnetfeld. Hier ist deutlich zu erkennen, dass auch das Silikonöl grundsätzlich einen Brennstoffzellenbetrieb zulässt.

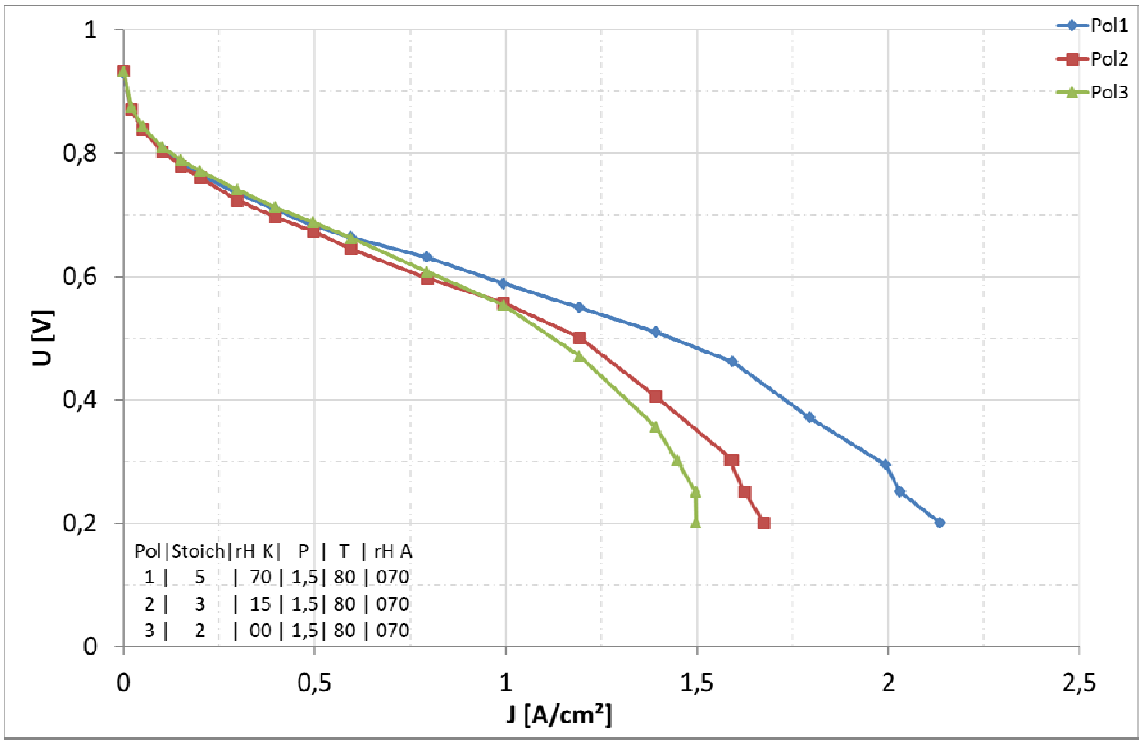


Abbildung 15: UI-Kennlinien bei verschiedenen Betriebsbedingungen (Pol1-Pol3) einer MEA mit M100 Silikonöl in der Katalysatorschicht

Für die Ermittlung des Einflusses des Magnetfelds wurden die PEMFC bei unterschiedlichen Feuchten bei einer konstanten Zellspannung von 0,6 V über einen längeren Zeitraum hinweg betrieben und die zeitliche Entwicklung des Stroms unter einem wechselnden Magnetfeld ausgewertet. Unter diesen Bedingungen konnten keine Auswirkungen der externen Magnetfelder auf das Leistungsverhalten der festgestellt werden. Die ermittelten Stromwerte schwankten, unabhängig davon ob kein oder ein Magnetfeld senkrecht oder parallel zur MEA vorhanden war, um den gleichen Mittelwert. Die aufgezeichneten Schwankungen des Stroms sind eher auf die Schwankungen der durch den Teststand eingeregelten Zelltemperatur zurückzuführen (Abbildung 16).

Referenzmessungen an einer MEA ohne Magnetitpartikel führten zu demselben Ergebnis – auch hier konnte kein Einfluss eines externen Magnetfelds auf das Verhalten der MEA verzeichnet werden.

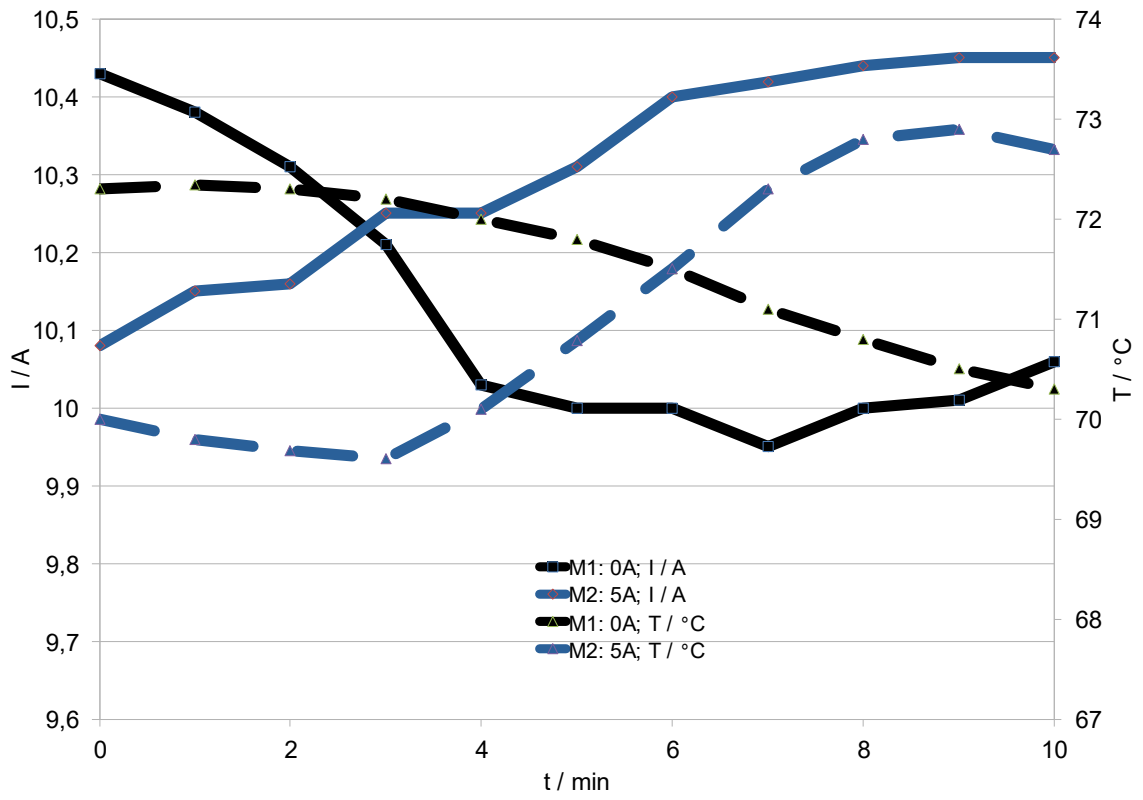


Abbildung 16: zeitlicher Verlauf einer PEMFC bei konstanter Zellspannung mit und ohne externes Magnetfeld senkrecht zur Ebene der PEMFC; Katalysatorschicht mit M100 Silikonöl versetzt

Einfluss der Kaoline als Feuchtigkeitspuffer

Aufgrund der bisherigen Messergebnisse, die leider keinerlei Beeinflussung der Brennstoffzellen-MEA durch Magnetfelder nachweisen konnten, wurde überlegt, inwiefern man dann anderweitig den Feuchtigkeitshaushalt in der MEA während bestimmten Betriebsbedingungen beeinflussen könnte. Insbesondere bei Lastwechseln hin zu höherer Leistung besteht immer die Gefahr der Austrocknung der Zelle, so dass aufgrund der Vorversuche mit den Kaolin-Partikeln auf einen nutzbaren Wasserspeicherungseffekt gesetzt wurde. Daher wurde untersucht, ob durch die Kaoline kurzzeitige Feuchteschwankungen in der Kathodenluft überbrückt werden können. Zur Überprüfung dieser These wurden die PEMFC bei konstanter Stromstärke und hoher Kathodenbefeuchtung über einen Zeitraum von 10 min hinweg betrieben. Nach dieser Zeit wurde die Kathodenbefeuchtung auf 0 % r.F. reduziert und die zeitliche Entwicklung der Zellspannung einer mit Kaolinen sowie einer ohne Kaoline hergestellten PEMFC verfolgt. Bei diesen Messungen (Abbildung 17) zeigte sich, dass die als Referenz eingesetzte PEMFC ohne Kaoline unempfindlicher auf die Schwankungen der Kathodenbefeuchtung reagierte, als die kaolinhaltige PEMFC. Die These, nach der die Kaoline als „interner Wasserspeicher“ dazu beitragen, dass die PEMFC weniger empfindliche auf kurzfristige Schwankungen des Feuchtegehaltes der Kathodenluft reagieren, konnte somit nicht

bestätigt werden, sondern das Verhalten war hingegen genau umgekehrt. Es besteht die Möglichkeit, dass die Kaoline den Wasserhaushalt dahingehend verändern, dass sie zwar Feuchtigkeit aufnehmen aber bei Trockenheit nicht wieder abgeben. So wäre das Verhalten (wie beobachtet) eher kontraproduktiv, da die Kaoline selbst Volumen in Anspruch nehmen, auf dem sonst eine Wasserspeicherung (mit Potential zur Wasserabgabe) hätte erfolgen können.

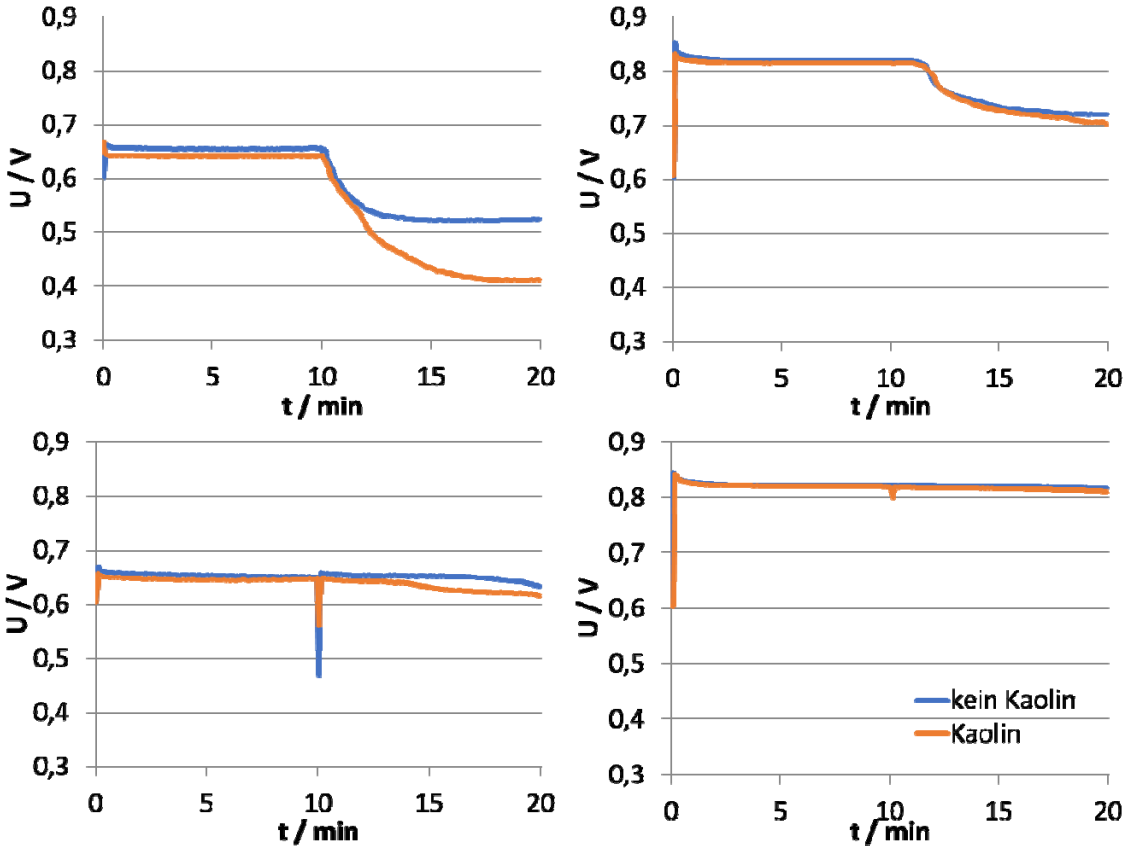


Abbildung 17: Sprungantwort der Zellspannung auf eine Variation der Kathodenbefeuchtung von 100 %r.F. → 0 %r.F; Vergleich der MEA mit und ohne Kaolin in der Katalysatorschicht. Variation der Stromdichte A/cm² sowie der Stöchiometrie λ auf der Kathode: a) λ = 5; 1 A/cm²; b) λ = 5; 0,1 A/cm²; c) λ = 2; 1 A/cm²; d) λ = 2; 0,1 A/cm²

2.4.3 Erzielte Ergebnisse

Aus den Messungen im Rahmen dieses Arbeitspakets lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Beimischung von Magnetitpartikeln hat keinen (merklichen) Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer PEMFC. Die UI-Kennlinien der entsprechenden PEMFC sind nahezu identisch mit denen einer PEMFC, welche ohne Magnetitpartikel hergestellt wurde
- Durch die Beimischung von Kaolinen in die Katalysatorschicht wird die Leistungsfähigkeit einer PEMFC nicht beeinträchtigt. Meta-Kaoline beeinträchtigen die Leistung hingegen stark

- Es konnte kein Einfluss eines externen Magnetfelds auf das Verhalten der PEMFC bei unterschiedlichen Feuchten ermittelt werden. Dieses deckt sich mit den Ergebnissen aus AP (3), nach denen einmal in einer PFSA Matrix fixierte Partikel nicht mehr beweglich sind
- Auch Silikonöl in der Katalysatorschicht mindert nicht deren Funktion, trägt aber ebenfalls nicht zu einem Effekt durch geschaltete Magnetfelder bei
- Die These, nach der die Kaoline als „interner Wasserspeicher“ dazu beitragen, dass die PEMFC weniger empfindlich auf kurzfristige Schwankungen des Feuchtegehaltes der Kathodenluft reagiert, konnte nicht bestätigt werden

2.5 In-Situ Lebensdauertests: ZBT-AP 5

2.5.1 Vorgesehene Arbeiten

Die optimierten MEAs werden hinsichtlich ihrer Lebensdauer bezüglich Schaltbarkeit und elektrochemischer Beständigkeit getestet. Die Samples werden gemäß eines Alterungsprotokolls z.B. durch Anlegen hoher Potentiale (OCV und CV bei U > 1,0 V) definiert belastet.

2.5.2 Durchgeführte Arbeiten

Innerhalb der vorangegangenen Arbeitspakete konnte keine effektive Schaltbarkeit der hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften von Katalysatorschichten bzw. GDL Material erreicht werden. Die im Rahmen dieses Arbeitspakets durchgeführten Arbeiten fokussierten sich deshalb auf die chemische Beständigkeit der in den MEAs eingesetzten Magnetitpartikel. Im Zusammenhang mit den Ionomermembranen sowie der Sauerstoffreduktion ist zu beachten, dass Eisenionen zu einer Degradation der PEMFC beitragen können. Diese negativen Auswirkungen der Eisenpartikel können dabei hauptsächlich auf die folgenden zwei Effekte zurückgeführt werden:

Die Eisenionen lagern sich in das Ionomer bzw. die Ionomermembran ein und beeinträchtigen dadurch den Protonentransport von der Anode zur Kathode.

Im Rahmen der Herstellung bzw. Modifizierung von MEAs mit Magnetitpartikeln wurde der Frage nachgegangen, ob durch die Magnetitpartikel prinzipiell die MEA durch die Freisetzung von Eisenionen vergiftet werden kann. Auf direktem Wege wird durch die Eisenionen die Protonenleitfähigkeit des Ionomers herabgesetzt, was unmittelbar zu einer Verringerung der Leistungsfähigkeit der PEMFC führen würde. Ebenso führen die Eisenionen zu einer Freisetzung von Hydroxidradikalen zum Zuge der Sauerstoffreduktion auf der Kathode. Durch diese Hydroxidradikalen werden sowohl das Ionomer als auch der Kohlenstoff der

kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren chemisch angegriffen, wodurch eine beschleunigte Degradation der MEA hervorgerufen wird. Für die Überprüfung der chemischen Beständigkeit der mit Magnetipartikeln modifizierten MEA wurden GDL mit einer Magnetitpartikel-PFSA Schicht beschichtet und diese GDL auf eine Membran zu einer MEA, jedoch ohne Katalysator, laminiert. Diese Modell-MEA wurde über einen längeren Zeitraum hinweg in Wasser ausgelagert. In dem Wasser konnten auch nach einem längeren Zeitraum hinweg keine Eisenionen nachgewiesen werden. Beschleunigte Degradationen wurden durchgeführt, indem die bereitgestellten Magnetitpartikel mit 5 M Schwefelsäure behandelt wurden. Die Schwefelsäure wurde nach Abschluss des Versuchs auf Eisenionen hin untersucht. Es konnten keine Eisenionen nachgewiesen werden. Es ist dementsprechend von einer sehr hohen Beständigkeit der Magnetitpartikel auszugehen. Bezogen auf eine mögliche Beschädigung der PEMFC durch eventuell freigesetzte Eisenionen steht dem Einsatz der Magnetitpartikel als Additiv in der Katalysatorschicht oder der GDL prinzipiell nicht im Wege.

Die Eisenionen katalysieren bei der Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode zu Wasser die Bildung von Wasserstoffperoxid. Dieses Wasserstoffperoxid zerfällt leicht in Hydroxidradikale. Durch einen folgenden radikalischen Angriff können sowohl das in der Katalysatorschicht befindliche Ionomer, als auch die kohlenstoffbasierten Katalysatorträger chemisch angegriffen werden. Folgende weitere Untersuchungen geben Rückschlüsse auf eine vorzeitige Degradation des Ionomers bzw. der Katalysatorträger:

Die chemische Beständigkeit der Eisenionen wurde untersucht, indem die wässrigen Dispersionen der Magnetitpartikel auf Eisenionen hin untersucht wurden. In einem weiteren Schritt wurden die Magnetitpartikel stark sauren Bedingungen für eine beschleunigte Alterung ausgesetzt. In keinem der beiden Fälle konnten Eisenionen in den wässrigen Dispersionsmedien nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen stimmen mit der berichteten hohen chemischen Beständigkeit der Magnetitpartikel überein ([i], Ende des Dokuments).

2.5.3 Erzielte Ergebnisse

Die Magnetitpartikel in ihrer ethanolischen Dispersion sowie die in eine MEA eingebrachten Magnetitpartikel weisen, auch nach Bedingungen einer beschleunigten Alterung, eine hohe Beständigkeit auf. Es konnten bei den Auslagerungsversuchen keine Eisenionen im Auslagerungsmedium gefunden werden. Es ist nicht davon auszugehen, dass es durch die Zugabe von Magnetitpartikeln in eine MEA zu einer Vergiftung der MEA durch freigesetzte Eisenionen kommt.

2.6 Optimierung der Schicht-Modifikationen: ZBT-AP 6

2.6.1 Vorgesehene Arbeiten

Basierend auf den bisherigen ex-situ- und in-situ-Daten zu Materialeigenschaften, zum Leistungs- und zum transienten Verhalten werden die Modifikationen in Zusammenarbeit mit dem AKB entsprechend optimiert.

2.6.2 Durchgeführte Arbeiten

Aufgfrund der fehlenden funktionierenden Prototypen einer magnetisch schaltbaren Katalysator- bzw. GDL-Schicht konnten die für dieses Arbeitspaket vorgesehenen Versuche nicht wie geplant durchgeführt werden. Die Bearbeitungszeit floss vielmehr schon in alternative Lösungen wie der Verwendung von Kaolinen oder Silikonölen zur Verbesserung der Schichteigenschaften.

2.6.3 Erzielte Ergebnisse

Es konnten keine Ergebnisse hinsichtlich der Verbesserung der Eigenschaften von schaltbaren Schichten erzielt werden. Sehr wohl aber konnte die für AP (6) geplante Zeit in AP(4) für die dargestellten Versuche genutzt werden, welche die schon beschriebenen Ergebnisse mit sich brachten.

2.7 Konzepterarbeitung für massenfertigungstaugliche Herstellverfahren: ZBT-AP7

2.7.1 Vorgesehene Arbeiten

Nach Durchlaufen mehrerer Optimierungsschleifen stehen am Ende des Projekts die optimale Dispersionszusammensetzung sowie optimale Aufbringverfahren fest. Dies mag im Labormaßstab von massenfertigungstauglichen Verfahren abweichen. Daher wird in diesem AP untersucht, inwiefern die ermittelten Qualitätsanforderungen an die fertige Schichtstruktur mit den zurzeit verfügbaren Fertigungsverfahren wie z.B. Siebdruck, Slot-Die-Coating, Ultraschall-Sprühen, Tiefdruck und Ink-Jetting erreicht werden könnten.

2.7.2 Durchgeführte Arbeiten

Innerhalb dieses Projekts konnten keine Katalysator- bzw. GDL-Schichten hergestellt werden, die sich mittels eines äußeren Magnetfelds in ihrem Benetzungsverhalten schalten ließen. Die bisher im Rahmen dieses Projekts eingesetzten modifizierten Tinten für die Applizierung von Katalysatorschichten mittels eines Ultraschall-Sprühverfahrens, wurden daher nicht auf ein massenfertigungstaugliches Verfahren angepasst.

2.7.3 Erzielte Ergebnisse

Es bestand keine Notwendigkeit der Umsetzung der erprobten Parameter des Ultraschall-Sprühverfahrens auf massenfertigungstaugliche Herstellungsverfahren.

3 Fazit

Eine Beeinflussung der Benetzbarkeit von mit Magnetitpartikeln modifizierten Oberflächen durch externe Magnetfelder konnte leider nicht realisiert werden. Als Folge davon war es auch nicht möglich, das Betriebsverhalten von PEMFC, bei denen die Katalysatorschichten mit Magnetitpartikeln modifiziert wurden, durch externe Magnetfelder zu beeinflussen. Der erhoffte Nutzen, durch eine Schaltbarkeit der Benetzungseigenschaften innerhalb einer PEMFC das Wassermanagement positiv zu beeinflussen konnte leider nicht umgesetzt werden.

Es wurde allerdings gezeigt, dass verschiedene Additive in der Kathoden-Katalysatorschicht deren Funktionsweise unter realen Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen nicht grundsätzlich einschränken. So führte weder der Einsatz von PDMS-umhüllten Magnetitpartikeln, Silikonöl oder auch Kaolinpartikeln zu einer großen Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der PEMFC. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass es bei Zugabe von Magnetitpartikeln in die Katschicht einer MEA zu keinerlei Vergiftung durch freigesetzte Eisenionen kommt.

4. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Im Rahmen dieses Projekts konnten bestehende Verfahren zur Synthese sowie Modifizierung von Magnetitpartikeln optimiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Magnetitpartikel sehr gut zu Dispersionen, in diesem Fall in Kombination mit PFSA, verarbeiten lassen. Während des Trocknungsvorgangs richten sich diese Partikel deutlich sichtbar entlang anliegender Magnetfelder aus. Sobald diese Dispersionen getrocknet sind, sind die Partikel fixiert und können somit zur dauerhaften Dokumentation der während des Trocknungsprozesses anliegenden Magnetfelder eingesetzt werden. Entgegen des Projektplans konnte zwar keine unmittelbare Anwendung in der PEMFC realisiert werden, jedoch eröffnen die modifizierten Magnetit-Partikel andere spannende Anwendungen.

Dementsprechend bietet sich die Möglichkeit „magnetische Sensorfolien“ herzustellen. Derartige Folien könnten zur Dokumentation von starken Magnetfeldern, quasi als „magnetische Sofortbildkamera“ in technischen Anwendungen eingesetzt werden.

Auch chemisch beständige Filamente zur Anwendung im Bereich 3D-Druck mit darin dispergierten superparamagnetischen Magnetit-Partikeln könnten als Anwendung dienen. Im Stand der Technik sind derartige Filamente aus ferromagnetischem Material bekannt (vgl. „Proto-pasta Magnetic Iron PLA“), welches jedoch zu Korrosion neigt. Dieses wäre beim Einsatz der im Rahmen dieses Projekts synthetisierten und umhüllten Magnetitpartikel nicht der Fall.

5. Verwendung der Zuwendung

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
  - Universität Paderborn:
    - HPA-A: 47,8 PM
  - ZBT
    - HPA-A : 24,28 PM
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
  - Gemäß Finanzierungsplan sind sowohl für das ZBT als auch für die Universität Paderborn keine Ausgaben zur Anschaffung von Geräten vorgesehen.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)
  - Gemäß des Finanzierungsplans sind sowohl für das ZBT als auch die Universität Paderborn keine Leistungen Dritter.

6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die von den jeweiligen Forschungsstellen durchgeführten Arbeiten entsprechen den im Projektantrag beschriebenen, begutachteten und bewilligten Arbeiten bzw. waren als Vorbereitung für diese Arbeiten notwendig und angemessen.

Es wurde eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes beantragt und bewilligt, da aufgrund eines Umzugs seitens des Partners UPB, aber auch wegen Personalwechsel und Pandemie auf Seiten beider Parteien, erhebliche Verzögerungen aufgetreten sind.
Der höhere Personalaufwand beim Partner UPB ist aufgetreten, da von der ursprünglich geplanten Syntheseroute leicht abgewichen werden musste.
Seitens des ZBT zeichnete sich im Laufe des Projekts ab, dass ein zusätzlicher Aufwand erforderlich war, um die im Antrag aufgelistete Charakterisierung der Magnetitpartikel umfassend bearbeiten zu können. Bezogen auf den experimentellen Aufbau für die ex-situ Messungen an den Schichten war die spezielle Anfertigung von Magnetspulen erforderlich. Mittels der ursprünglich vorgesehenen kommerziell verfügbaren Helmholtz-Spulen konnten keine ausreichend starken Magnetfelder realisiert werden. Mittels der zusätzlichen Aufwendungen konnte jedoch aufgezeigt werden, dass eine prinzipielle Orientierbarkeit der superparamagnetischen Magnetitpartikel gegeben ist. Diese Ergebnisse konnten zu einer Optimierung der Synthese von leicht orientierbaren Partikeln beitragen.
Im weiteren Verlauf des Projekts wurden weitere Versuchsreihen erforderlich, in denen diverse zusätzliche Additive für die Katalysatorschichten erprobt wurden. Mittels dieser Versuche wurde angestrebt, Ansätze für eine reversible magnetische Orientierbarkeit bzw. Aufhebung der Orientierung der Magnetitpartikel in der Katalysatorschicht gemäß des Projektantrags aufzuzeigen.

7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Während der Projektlaufzeit:

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion und laufend projektbegleitende Überprüfung und Anpassung der Forschungsagenda mit PA-Teilnehmern	Kickoff FE1: Uni Paderborn und online	2 PBA Treffen: 12.02.2019 und 25.06.2021
Internet-Auftritt	Information einer breiteren Öffentlichkeit über das Forschungsthema	Homepages der FS	Realisiert
Vortrag oder Poster-Präsentation auf einer Messe	Vorstellung des Forschungsprojekts vor Industrievertretern weiterer Branchen	Konnte 2020/21 pandemiebedingt nicht stattfinden	
Vortrag oder Poster-Präsentation auf einer Fachtagung	Vorstellung des Forschungsprojekts	Konnte 2020/21 pandemiebedingt nicht stattfinden	

Nach der Projektlaufzeit:

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Veröffentlichung der Ergebnisse in Fachzeitschrift(en)	Information einer breiten Fachöffentlichkeit	Journal of Power Sources und/oder Fuel Cell Bulletin	hinfällig
Veröffentlichung der Ergebnisse in Fachzeitschrift(en)	Information einer breiten Fachöffentlichkeit	Journal für Oberflächentechnik und/oder Applied Materials & Interfaces und/oder Macro Letters und/oder Nano und/oder Journal of Physical Chemistry	hinfällig
Veröffentlichung über den unerwarteten Projektverlauf in Fachzeitschrift(en)	Information einer breiten Fachöffentlichkeit	*Arbeitstitel: "On Magneto-Wetting outside and inside of a PEM Fuel Cell"* Rahmen noch unbekannt (siehe Kap. 7.1)	In Vorbereitung, noch unbekannt

Lehre	Bereicherung der Lehre durch aktuellste Forschungsergeb-nisse	Uni Duisburg-Essen	hinfällig
Veröffentlichung des Abschlussberichtes	Information der Öffentlichkeit	Internetpräsenz der FEs und FV	Jan 2022

7.1 Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzepts

Die Realisierbarkeit der weiteren Transfermaßnahmen wird als relativ hoch angesehen:

Aufgrund der im Rahmen dieses Projekts erreichten Teilziele und erarbeiteten Ergebnisse wird bei den Veröffentlichungen innerhalb der Transfermaßnahmen (abweichend zur ursprünglichen Planung) der Schwerpunkt auf die Partikelsynthese gelegt. Dabei ist vorgesehen, eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse in einer internationalen Fachzeitschrift zu veröffentlichen. Diese Veröffentlichung ist in Vorbereitung, es sollen die folgenden Punkte aufgeführt werden:

i) Partikelsynthese
ii) ex-situ Versuche („magneto-wetting“)
iii) in-situ Versuche;

Arbeitstitel: „*On Magneto-Wetting outside and inside of a PEM Fuel Cell*“

Im Rahmen der abschließenden Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses konnten die im Rahmen dieses Projekts erarbeiteten Ergebnisse anschaulich und unter regem Interesse der Teilnehmenden präsentiert und somit der Fachöffentlichkeit zugänglich gemacht werden. Ebenso wird eine detaillierte Dokumentation in Form des Abschlussberichts auf den Internetseiten der Forschungsstellen veröffentlicht.

Eine unmittelbare Publikation der Projektergebnisse auf brennstoffzellenspezifischen Tagungen (als Präsentation) oder in brennstoffzellenbezogenen Fachartikeln lässt sich auf Grund des wenig erfolgreichen Einsatzes der Magnetitpartikel in der Brennstoffzelle schwer realisieren.
Im Bereich der Synthese und Modifikation der Partikel konnte der Transfer der Forschungsergebnisse in die Lehre im Rahmen von insgesamt 4 wissenschaftlichen Arbeiten bereits erfolgreich umgesetzt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten fließen teilweise in die Lehre der Universität Paderborn ein und können als Basis für weitere Studienarbeiten und somit der Ausbildung des akademischen Nachwuchses dienen.

[i] Electrochemical assessment of magnetic anticorrosive paints; D.M. Escobar, F. Jaramillo, O.R. Mattos, I.C. Margarit, H. Calderon; Rev Metal Madrid Vol Txtr, 2003 97 – 103 | The preparation of magnetic anodes; M. Hayes, A.T. Kuhn; Journal of Applied Electrochemistry, 1978 (8) 327 - 332