



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2022

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 20738 BG

GraphenBlocker – Kosteneffizienter Herstellungsprozess für protonenleitende Hochleistungsmembranen mit Graphen-Diffusionssperre für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Laufzeit:

01.07.2019 – 30.06.2022

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)
Greifswald

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Thermische Verfahrenstechnik
Professur Thin Film Technology

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, ZBT GmbH
Duisburg

iuta.de

Schlussbericht vom 15.10.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 20738 BG

Thema

GraphenBlocker - Kosteneffizienter Herstellungsprozess für protonenleitende Hochleistungsmembranen mit Graphen-Diffusionssperre für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Berichtszeitraum

01.07.2019 - 30.06.2022

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (INP),
Felix-Hausdorff-Str. 2,
17489 Greifswald

FE 2: Karlsruher Institut für Technologie (KIT),
Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Professur Thin Film Technology
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1,
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

FE 3: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT),
Carl-Benz-Str. 201,
47057 Duisburg

Gefördert durch:

Inhalt

1	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum.....	1
1.1	AP 1: Plasmaprozess für Synthese von hochreinem Graphen (PiL) - INP.....	1
1.2	AP 2: Untersuchung der Einflussfaktoren im Beschichtungsprozess und Modellierung - KIT.....	8
1.3	AP 3: Charakterisierung der entwickelten Membran in einer Testzelle - ZBT	15
2	Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen	29
3	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	30
4	Verwendung der Zuwendung.....	31
5	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	31
6	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	32
6.1	Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferplanes Fehler! Textmarke nicht definiert.	
6.2	Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferplanes.....	34

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

1.1 AP 1: Plasmaprozess für Synthese von hochreinem Graphen (PiL) - INP

TP1.1: Aufbau eines Durchfluss-Batchreaktors für die Graphensynthese

Im TP1.1 erfolgte die Konstruktion und die Umsetzung eines Durchflussreaktors mit einer Spitze-zu-Spitze Geometrie in Flüssigkeit für die Graphensynthese. Der Gasfluss in dem Reaktor wurde mit einer keramischen Fritte mit 2 µm Porengröße konstruiert um eine homogene Bläschenverteilung im Reaktor zu gewährleisten. In Abbildung 1 ist der Reaktor gezeigt, der für maximal 240 ml (inklusive Durchflusssystem) ausgelegt wurde. Weiterhin ist in Abb. 1 die Testung des Reaktors mit einer stabilen Entladung in Argon-Atmosphäre dargestellt.



Abb. 1. Links: Durchfluss-Batchreaktor für die Graphensynthese. Rechts: während einer Entladung mit 4 kV, Pulslänge von 300 ns und Repetitionsfrequenz von 150 kHz.

TP1.2: Optimierung des Prozessgas- und Flüssigkeitsflusses und der Elektrodenabstände

Um eine effiziente Kühlung des Prekursoren zu ermöglichen, muss die Durchflussgeschwindigkeit des Reaktors höchst möglich eingestellt werden. Dazu wurde eine Durchflussrate von 3.8 ml/s mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe verwendet. Dies ermöglicht die Realisierung einer Prekursorerenteperatur von 5 °C.

Um die Prozessgaszufuhr in der Synthese von Graphen zu gewährleisten, wurden verschiedene Fritten zunächst in einem Testaufbau untersucht. Eine keramische Al₂O₃-Fritte mit einer Porengröße von 2 µm wurde erfolgreich getestet. Abb. 2 gibt einen ersten Eindruck über die Studien die für die Optimierung des Prozessgases durchgeführt wurden. Dabei wurde die Verteilung der Ar-Bläschen im Reaktor in Abhängigkeit des Prozessgasflusses untersucht.



Abb. 2. Argon Bläschen erzeugt durch eine keramische Fritte mit Ar- Prozessgasfluss von 50, 100, 200, 300, 400 und 500 sccm.

Da die Plasmaerzeugung im PiL Prozess nicht ausschließlich von der Prozessgaszufuhr abhängt, wurden systematisch der Abstand der Spitzen zueinander, die Prozessgaszufuhr, die Spannung, die Pulslänge und die Repetitionsfrequenz untersucht, um stabile Entladungen in der Flüssigkeit zu erhalten. Es wurde dabei festgestellt, dass eine Gaszufuhr von 300 bis 500 sccm am besten für die Bildung einer stabilen Entladung geeignet sind. Ein Abstand größer 3 mm verhindert die Anreicherung von kohlenstoffreichem Produkt zwischen den Elektroden, sodass eine stabile Entladung aufrechterhalten bleiben kann.

Zusätzlich wurden in dem Arbeitspaket verschiedenen Elektrodenwerkstoffe getestet, welche im speziellen W, Stahl 1.4842 und Glassy Carbon waren. Dabei wurde ermittelt, dass Wolfram, sich wahrscheinlich auf Grund seiner hohen Schmelztemperatur am besten als Elektrodenmaterial eignet.

TP 1.3: Screening der Prozessparameter Entladespannung, Pulswiederholfrequenz und Pulslänge nach einer Methode des statistischen Experimentierens (INP)

Durchgeführte Arbeiten:

- Durchgeführte Arbeiten:

Die Versuchsplanung wurde mittels der Software Design expert 12 in zwei Ebenen durchgeführt, um den Einfluss von Spannung, Frequenz, Pulsbreite, Ar-Fluss und Abstand zwischen den Elektroden auf die Graphen-Suspension unter Verwendung von absolutem Ethanol-Precursor zu ermitteln (Tabelle 1). Um eine effiziente Kühlung des Präkursors zu ermöglichen, muss die Flussrate, der an den Reaktor angeschlossenen Peristaltikpumpe, möglichst hoch bei 250 ml/min eingestellt werden. Damit kann eine Präkursor-Temperatur mit einer Genauigkeit von +/- 1 ° C erreicht werden. Um eine effiziente Zufuhr von Ar- Prozessgas für die Synthese von Graphen zu gewährleisten, wurde eine keramische Al₂O₃-Fritte mit einer Porengröße von 2 µm eingeführt. Der Gasfluss wird durch die Porosität geleitet, wodurch kleine Gasblasen in den Reaktionsraum strömen und für die plasma-induzierten Prozesse eine große spezifische Reaktionsfläche geschaffen wird. Die Produktqualität wurde anhand von Strukturuntersuchungen mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert, wobei das Verhältnis der 2D:G Peakintensitäten als Maß für die Anzahl der Graphenschichten als Indikator festgelegt wurde.

Tabelle 1. Definition von zwei Ebenen für den statistischen Versuchsplan.

Parameter	Minimal	Maximal
Spannung	1 kV	4.5 kV
Frequenz	100 kHz	300 kHz
Pulslänge	320 ns	1600 ns
Ar-Flussrate	500 sccm	1000 sccm
Elektrodenabstand	4 mm	8 mm

Um die Graphen-Suspension weiter zu optimieren wurde statistische Versuchsplanung angewandt. Mit Hilfe der Software „Design Expert 12“ wurde ein Design mit zwei Niveaus erstellt, um die Auswirkungen von Spannung, Pulsbreite, Argonfluss und Elektrodenabstand auf die Graphen-Suspension bei einer Hochfrequenz von 300 kHz zu bestimmen, unter den oben beschriebenen Bedingungen. Die Produktqualität wurde anhand von Strukturuntersuchungen mittels XPS und Raman-Spektroskopie charakterisiert, wobei das Verhältnis der 2D:G-Peakintensitäten als Maß für die Anzahl der Graphenschichten ermittelt wurde.

- Erzielte Ergebnisse:

Auf der Basis der mittels statistischer Versuchsplanung durchgeführten Experimente wurde festgestellt, dass folgende Parameter, die den größten Einfluss auf den Graphen-Produktionsprozess haben: Frequenz, Spannung und Pulslänge. Zunächst wurde ein Prozessfenster definiert, innerhalb dessen eine hohe Stabilität des Plasmaprozesses als Voraussetzung für eine gute Graphenqualität realisiert werden konnte, Abb. 3.

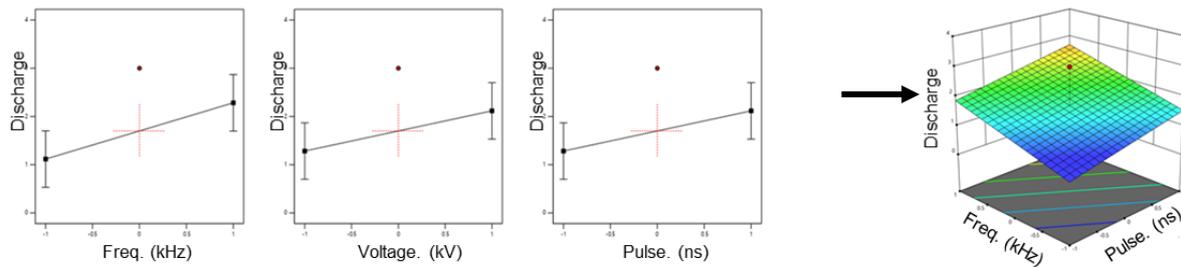


Abb. 3 : Ermittelte Parameterfenster für stabile Graphen-Synthese. 1) keine Entladung 2) Überstrom, 3) instabile Entladung, 4) stabile Entladung.

Das qualitativ höchstwertige Graphen-Produkt, das anhand der Optimierungsmethode Software Design expert 12 erhalten wurde, entspricht auf der Basis der Raman-Daten ein- bis zweilagigem Graphen mit einer vergleichsweise hohen Defektkonzentration. Neben dem Feststoffanteil wurde mittels Gaschromatographie-Massenspektroskopie das Suspensionsprodukt analysiert, um mögliche Zwischenprodukte im Plasma-in-Flüssigkeit-Prozesses zu identifizieren und zu quantifizieren. Die Zwischenprodukte sind Phenylethin, Styrol, Inden, Naphthalin und Acenaphthylen. Für das qualitativ höchstwertige Produkt liegen alle Zwischenprodukte in Konzentrationen unter dem Detektionslimit von 0,1 mg/L in 25-fache konzentrierten Ausgangskonzentrationen vor. Sie können also bei Anwendung von hohen Frequenzen und hohen Pulslängen (Abb. 4, Probe 200903_GB_A - blau) im Vergleich zu Ergebnissen bei niedrigeren Frequenzen und niedrigen Pulslängen (z.B. Abb. 4, Probe 200902_GB_A – grün) vermindert oder vermieden werden. Auf der Basis der Ergebnisse wird neben dem hauptsächlichen Syntheseweg durch Kohlenwasserstoff-Cracking (Plasmagestützte Pyrolyse) und nachfolgendem Graphitisierungs- und Reduktionsprozessen in Gegenwart von formiertem Wasserstoff auch Fragmentierung und Re-Formationsprozesse angenommen, der ggf. auch durch elektrochemische Prozesse hervorgerufen werden. Die Intermediate können nachteilig in Bezug auf die Stabilität der Polymer-Membran wirken. Diese Untersuchungen sind Gegenstand der derzeitigen Studien.

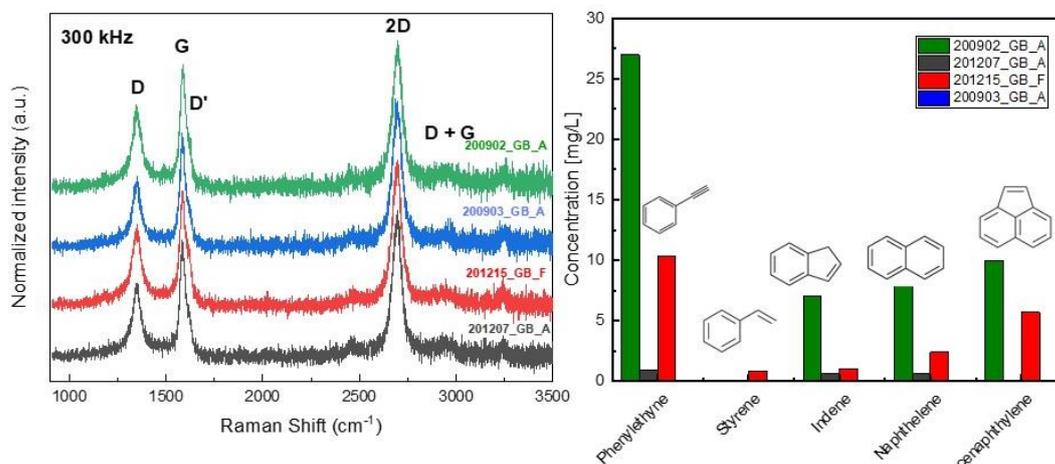


Abb. 4: LINKS: Raman-Spektren des ein- bis zweilagigen Graphen-Produktes mit hohem Defektanteil, synthetisiert bei Frequenz $F = 300$ Hz, $PL = 300$ und 1600 ns. RECHTS: Konzentrationen der Zwischenprodukte, gemessen mittels GC-MS.

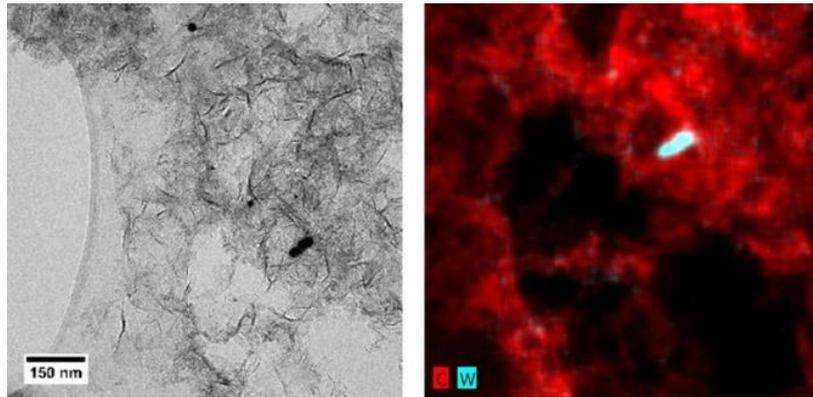


Abb. 5 : TEM und EDX Bilder von Graphen-Suspensionen mit kleinen W-Verunreinigungen.

Auf Grundlage der Experimente, die mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung durchgeführt wurden, konnten Aussagen über die Auswirkung der verschiedenen Parameter getroffen werden. Es stellte sich heraus, dass eine Spannung von 4 kV, eine Pulsbreite von 1600 ns und ein Argonfluss von 1000 sccm bei großen Elektrodenabständen eine Verbesserung der Graphenqualität verursachte. Es war möglich, größtenteils eine sp^2 Hybridisierung von Graphen zu erreichen. Darauf hin, wurden 8 mm und 9 mm Elektrodenabstand als beste Optionen der optimierten Proben betrachtet. Die Reinheit des Graphens wurde mittels XPS und Raman untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Kohlenstoff unabhängig vom Elektrodenabstand sp^2 -hybridisiert ist. Dies zeigten sowohl die XPS- als auch die Raman-Daten (Abb. 6, Abb. 7 b). Die Analyse der Elementzusammensetzung mittels XPS zeigte, dass durch den größeren Elektrodenabstand die Wolframkontamination, die von den Elektroden kommt, eliminiert werden kann (Abb. 6). Die Ramanspektren zeigten, dass die höchste Qualität des optimierten Graphenprodukts ein- bis zweischichtiges Graphen mit einer vergleichsweise hohen Defektanzahl ist. Außerdem wurde deutlich, dass der Elektrodenabstand von 9 mm ein Verhältnis zwischen 2D- und G-Peak von 2,52 hat und damit höher ist als bei einem Elektrodenabstand von 8 mm mit 2,48 (Abb. 7 b). Dieser Unterschied kann als Abnahme der Graphen-Schichten und erhöhte Qualität der Probe bei 9 mm interpretiert werden. Durch eine Zunahme der 2D-Bande kann eine Abnahme der Schichten erkannt werden. Während ein Rückgang der D-Bande, eine Verringerung der Defekte um die Ringe zeigt.

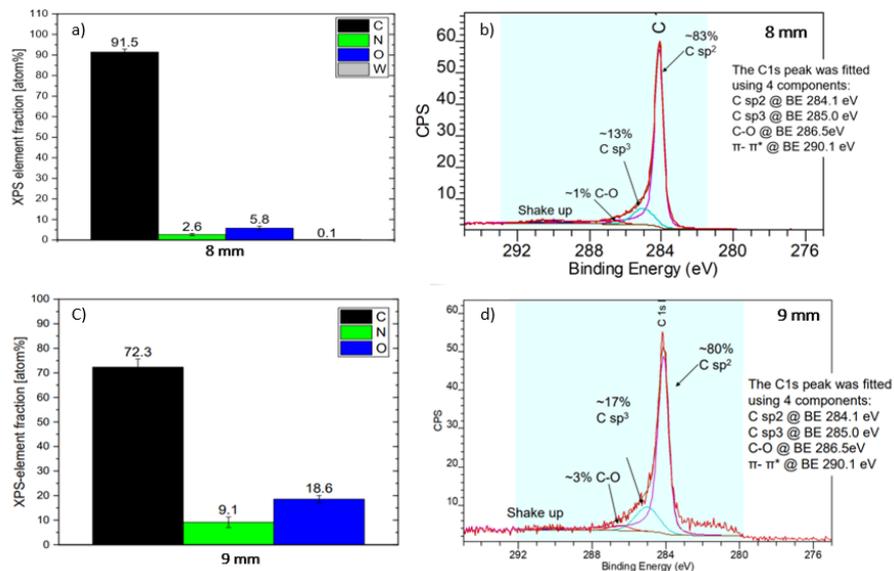


Abb. 6: XPS Messungen der optimierten Graphenproben.

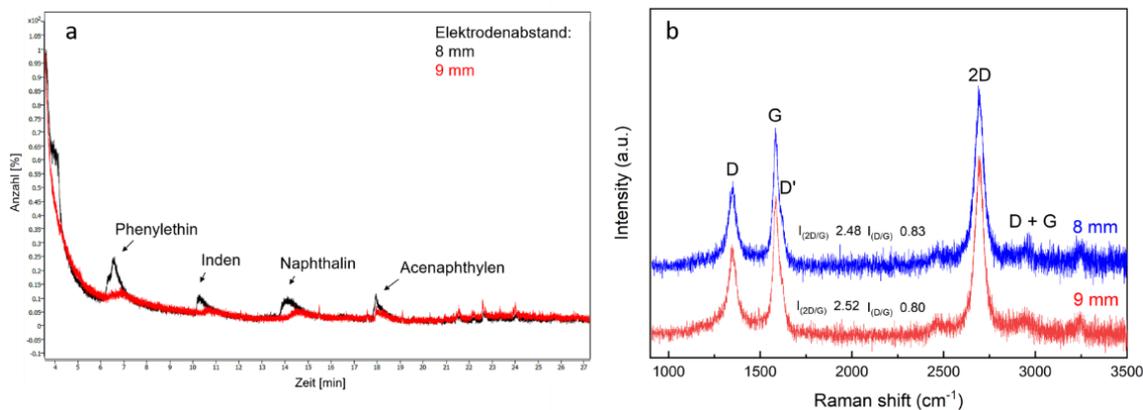


Abb. 7: Messungen der optimierten Graphenproben, die mit 8 mm und 9 mm synthetisiert wurden mittels GC-MS (a) und Raman(b).

Zusätzlich zur Feststofffraktion wurde das Suspensionsprodukt mittels Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GS-MS) analysiert, um mögliche Zwischenprodukte im Plasma-in-Flüssigkeit-Prozess zu identifizieren. Auf diese Weise konnten in den optimierten Proben dieselben Zwischenprodukte identifizieren werden, die im ersten Schritt im TP 1.3 sowohl bei niedriger als auch bei hoher Frequenz ebenfalls vorhanden waren. Als Zwischenprodukte wurden Phenylethin, Inden, Naphthalin und Acenaphthylen gefunden. Jedoch lagen bei beiden optimierten Proben die Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 1 mg/L. Jedoch kann anhand der Chromatogramme erkannt werden, dass bei größerem Elektrodenabstand weniger Zwischenprodukte anfallen (Abb. 7 a). Da die Substanzen eine nachteilige Auswirkung auf die Stabilität der Polymermembran haben können, wird eine Minimierung angestrebt. Für eine Quantifizierung der Mengen muss die Methode weiter angepasst werden. Dazu wird momentan die Entwicklung einer Headspace-Methode betrachtet.

Da die Proben die gleichen Zwischenprodukte aufweisen wie die bisherigen Proben, deutet dies auf einen möglichen Syntheseweg über Kohlenwasserstoff-Cracking (plasmaunterstützte Pyrolyse) und anschließenden Graphitierungs- und Reduktionsprozessen in Gegenwart von gebildetem Wasserstoff hin. Wobei auch Fragmentierungs- und Umformungsprozesse angenommen werden, die auch durch elektrochemische Prozesse verursacht werden können.

TP1.4: Synthese des ausgewählten, optimierten Produktpfades unter Einsatz einer elektrischen Diagnostikmethode (INP)

- Durchgeführte Arbeiten:

Das optimierte Produkt wurde mit einem „Kurita bipolar Pulse discharge“-Generator von PEKURIS mit bis zu 300kHz produziert. Während des Plasmaprozesses wurden über die Laufzeit von 30 Minuten Strom-Spannungskennlinien mittels eines Oszilloskops (oscilloscopeTDS3054C) von Tektronix aufgenommen. So wurde der Energieverbrauch für die Graphensynthese errechnet. Außerdem muss eine geeignete Prozesszeit gefunden werden.

- Erzielte Ergebnisse:

Die Strom-Spannungskennlinien zeigten eine maximale Spannung von 1,6 kV und eine maximale Stromstärke von 5 A. Bei den Messungen der elektrischen Corona-Entladungen wird eine initiale, hohe Spannung mit einem anschließenden kontinuierlichen Abfall deutlich. Nach der positiven Halbwelle treten zwei Entladungen auf. Diese sind durch Ausschläge der Stromstärke erkennbar.

Der Energieverbrauch der Entladungen liegt bei etwa 25 mW (Abb. 8).

Nach 30 Minuten werden die Entladungen augenscheinlich unstabil. Das lässt sich durch die Verdampfung von Ethanol erklären, weil dadurch die Wolfram-Elektroden nicht mehr eingetaucht sind. Daher liegt die maximale Reaktionszeit bei 30 Minuten.

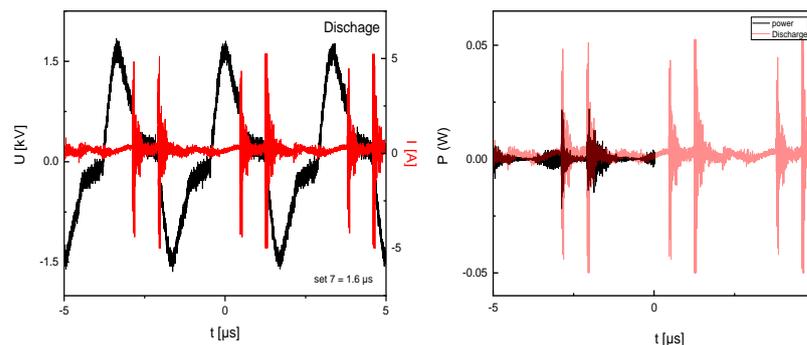


Abb. 8 : Rechts: Strom-Spannungskennlinien während Graphensynthese über 30 Minuten. Links: Energieverbrauch während der Entladung.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik zeigte eine maximale Spannung von 1.6 kV und einen maximalen Strom von 5 A für die Graphenprobe (Abb. 9), die in 9 mm Entfernung hergestellt wurde, mit einer stabilen Entladung, die in anderthalb Perioden gemessen wurde, während die Entladung, die in 8 mm Entfernung hergestellt wurde, während des gesamten Prozesses instabil wurde, was zu einer unterschiedlichen Energiefreisetzung pro Entladung führte, jedoch entsprach die Gesamtleistung in anderthalb Perioden 11.5 W, was fast dem Energieverbrauch in der Probe entspricht, die in 9 mm Entfernung hergestellt wurde 12.5 W. Bei beiden Corona-Entladungen zeigen die Messungen eine anfänglich hohe Spannung, gefolgt von einem kontinuierlichen Abfall. Nach der positiven Halbwelle treten im Fall von 9 mm Abstand zwei Entladungen auf, im Gegensatz dazu gibt es bei der Graphen-Suspension, die bei 8 mm durchgeführt wurde, keine Tendenz.

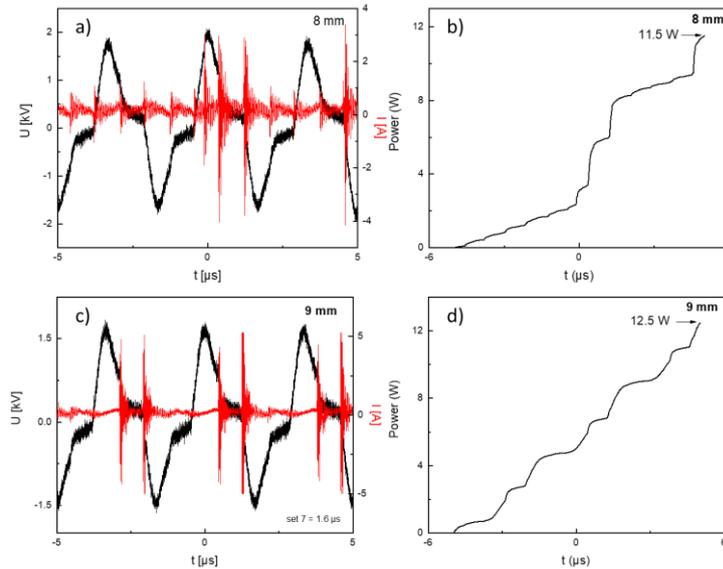


Abb. 9: Rechts) Strom-Spannungskennlinien während Graphensynthese über 30 Minuten. Links) Energieverbrauch während der Entladung.

TP1.5: Funktionalisierungs- und Formulierungsstrategie der Beschichtungssuspension für die Strukturbildung der Graphen-Materialien (INP mit Leistung Dritter (SKZ))

- Durchgeführte Arbeiten:

Die Originalsuspension wurde mit Hilfe unterschiedlicher Dispergiermethoden in die Fumionlösung eingearbeitet und anschließend optisch bewertet. Nachfolgend werden die eingesetzten Dispergierprozesse aufgelistet: Ultraschallhomogenisator, Duale asymmetrische Zentrifuge und Labordissolver.

- Erzielte Ergebnisse:

Stabilisierung der Graphensuspension:

Da die Originalsuspension, auf Basis von Ethanol, eine vollständige Sedimentation der Graphenpartikel innerhalb von 24 Stunden aufweist, war es Ziel des Projektes, geeignete Netz- und Dispergieradditive zu identifizieren, welche sowohl mit der ethanolischen Original-Graphensuspension, als auch mit der ethanolisch-wässrigen PTFE-Lösung kompatibel sind. Die Suspension soll damit derartig optimieren werden, um eine Standzeit von 90 Tagen mit einer maximalen Sedimentationsrate von 1 mm/3 Monate zu erreichen. Für die Auswahl wurden Additive der Hersteller BYK Additives & Instruments, Münzing Chemie GmbH, Lubrizol Additives und Newotec GmbH berücksichtigt.

Die Additive wurden, bezogen auf den Anteil des enthaltenen Graphens in folgenden Konzentrationen eingesetzt: 50, 100, 160, 200, 500 und 1000 Gew. %.

Die Kompatibilität der Additive mit der Fumion Lösung wurde mit Hilfe von Lösungsversuchen des reinen Additivs in Fumion getestet. Bei einer auftretenden Inkompatibilität würde sich die Lösung eintrüben oder gelieren. Dies war bei keinem der oben ausgewählten Additive der Fall, sodass diese ohne Einschränkung für die weiteren Versuche verwendet werden konnten. Um eine optimale Wirksamkeit der Additive zu erreichen, wurden diese zunächst in der

Fumionlösung vollständig gelöst und erst im Anschluss die Original-Graphensuspension hinzugefügt.

Hierbei wurde die Fumionlösung mittels Ultraschall behandelt und parallel die Graphensuspension kontinuierlich zu-pipettiert. Mit Hilfe dieser Herangehensweise konnte eine optimale Dispergierung der Graphensuspension erreicht werden, was sich zum einen in einer vollständig homogenen Suspension (keine 2-Phasen-Bildung) zeigte und zudem eine Bildung von Agglomeraten nicht erkannt werden konnte. In der nachfolgenden Abbildung werden die Sedimentationsgeschwindigkeiten der einzelnen Proben, die in Tabelle 2 aufgeführt sind, abgebildet. Es handelt sich hierbei um die Sedimentationsgeschwindigkeit in mm/3 Monate.

Tabelle 2: Sedimentationsgeschwindigkeit in mm/3 Monate.

Probennummer	Sedimentationsgeschwindigkeit (mm/3 Monate)	Probennummer	Sedimentationsgeschwindigkeit (mm/3 Monate)
6	0,253	9	0,021
6.1	0,343	9.1	0,042
6.2	0,409	9.2	-x-
6.3	8,620	9.3	0,070
6.4	1,049	9.4	0,024
6.5	0,173	9.5	0,045
7	0,129	10	0,076
7.1	0,105	10.1	0,067
7.2	0,020	10.2	0,047
7.3	0,055	10.3	0,051
7.4	0,041	10.4	0,031
7.5	0,055	10.5	0,043
8	0,037	11	
8.1	0,059	11.1	
8.2	-x-	11.2	
8.3	0,010	11.3	
8.4	0,128	11.4	
8.5	0,054	11.5	

Die Ergebnisse der Sedimentationsgeschwindigkeitsanalyse zeigen eindeutig die durchgängig hohe Stabilität der Graphensuspensionen. Keine der analysierten Proben weist eine Sedimentationsgeschwindigkeit höher als die geforderten 1 mm/3 Monate auf. Die hohe Suspensionsstabilität ist zum einen auf die eingesetzten Netz- und Dispergieradditive zurückzuführen, welche eine Reagglomeration der Partikel unterbindet. Zum anderen führt auch die vorhandene, relative hohe Viskosität des Dispergiermediums Fumion zu einer Stabilisierung der Graphennanopartikel gegenüber einer Sedimentation.

Die Kompatibilität der Additive mit der Fumion-Lösung wurde durch Auflösungsversuche des reinen Additivs in Fumion geprüft. Bei Inkompatibilität würde die Lösung trüben oder gelieren. Dies war bei keinem der oben ausgewählten Zusatzstoffe der Fall, so dass sie ohne Einschränkung für die weiteren Tests verwendet werden konnten. Um eine optimale Wirksamkeit der Additive zu erreichen, wurden diese zunächst vollständig in der Fumionlösung aufgelöst und erst anschließend der ursprünglichen Graphen-Suspension zugegeben. Dabei wurde die Fumionlösung mit Ultraschall behandelt und parallel dazu die Graphen-Suspension

kontinuierlich zugegeben. Mit Hilfe dieses Ansatzes wurde eine optimale Dispersion der Graphen-Suspension erreicht, was sich zum einen in einer völlig homogenen Suspension (keine 2-Phasen-Bildung) zeigte und zum anderen konnte die Bildung von Agglomeraten nicht nachgewiesen werden. Um die Homogenität der Graphen-Beschichtung zu verbessern, wurden 2 Konzentrationen der Graphen-Suspension in Fumion (0,3 mg/L und 0,6 mg/L) verwendet. Beide Konzentrationen zeigten eine gleichbleibende Stabilität der Suspension ohne weitere Sedimentation von 1 mm/ 3 Monate. Die hohe Stabilität der Suspension ist zum einen auf die verwendeten Netz- und Dispergieradditive zurückzuführen, die eine Reagglomeration der Partikel verhindern. Zum anderen stabilisiert die relativ hohe Viskosität des Dispersionsmediums Fumion die Graphen-Nanopartikel gegen Sedimentation.

1.2 AP 2: Untersuchung der Einflussfaktoren im Beschichtungsprozess und Modellierung - KIT

TP 2.1: Untersuchung der allgemeinen Beschichtbarkeit einer kommerziell erhältlichen Graphen-Tinte auf einem Substrat im Laborcoater

- Durchgeführte Arbeiten:

Eine kommerzielle Graphen-Suspension wurde auf einem Glassubstrat aufgetragen. Weiter wurde versucht die im Verlauf des Projekts am INP synthetisierten Graphen-Suspensionen mit variierender Formulierung mit dem Laborcoater, d.h. mittels einer Zehntner Rakel und eines Rakeltisches bei unterschiedlichen Spalthöhen und konstanter Temperatur zu beschichten. Für jede Beschichtungstinte waren zunächst die Beschichtungsparameter wie Spalteinstellungen und Beschichtungsgeschwindigkeiten abgestimmt auf das jeweilige Substrat zu finden.

- Erzielte Ergebnisse:

Die kommerzielle Graphen-Tinte lässt sich mit bloßem Auge als homogen auf einem Glassubstrat aufgetragen beurteilen (Abb. 10 links). Die im Rahmen des Projekts am INP synthetisierten Graphen-Suspensionen lassen sich, wegen der Benetzungseigenschaften des Lösemittels, nicht ohne weiteres homogen auf ein Glassubstrat auftragen. Die Graphensuspension wurde mit Polyvinylacetat (PVAc) funktionalisiert, um die Suspension zu stabilisieren und die Filmbildung zu verbessern. Das zum Beschichten ideale Verhältnis zwischen Graphen und PVAc wurde in einer Versuchsreihe auf 60:40 wt.-% ermittelt.

Nach Rücksprache mit Fumatech, Mitglied des PbA, sollte in weiteren Versuchen PVAc durch Fumion® als Additiv ersetzt werden. Fumion® besteht aus dem stofflich gleichen Ionomer wie die reale Membran. So wurde als Additiv Fumion® zu der Graphen-Suspension hinzugegeben und sowohl auf FumaPEM 1850 - Membranen (Fumatech GmbH, stoffliche Ähnlichkeit zum verwendeten Additiv), als auch Nafion N115 - Membranen (Chemours, Standardmaterial in der Literatur) beschichtet. Hierbei wurden gut prozessierbare Beschichtungsparameter wie die für eine angestrebte Zielschichtdicke nötige Rakelapalteinstellung und die dazugehörige Beschichtungsgeschwindigkeit für die vom INP gelieferten Graphen-Suspensionen mit entsprechend vorgegebenem Feststoffanteil gefunden. Damit waren jeweils homogene Beschichtungen mit den gefundenen Beschichtungsparametern auf den beiden Membranmaterialien möglich.

Eine Herausforderung während des Beschichtungsprozesses war die Interaktion der Membranmaterialien mit den Lösemitteln der Beschichtungstinten, welche insbesondere zu einem Quellen und Ausdehnen der Membran führt. Durch gleichmäßigen Tintenauftrag und Fixierung der Substrate war dieses Phänomen im Beschichtungs- und Trocknungsprozess zufriedenstellend beherrschbar.

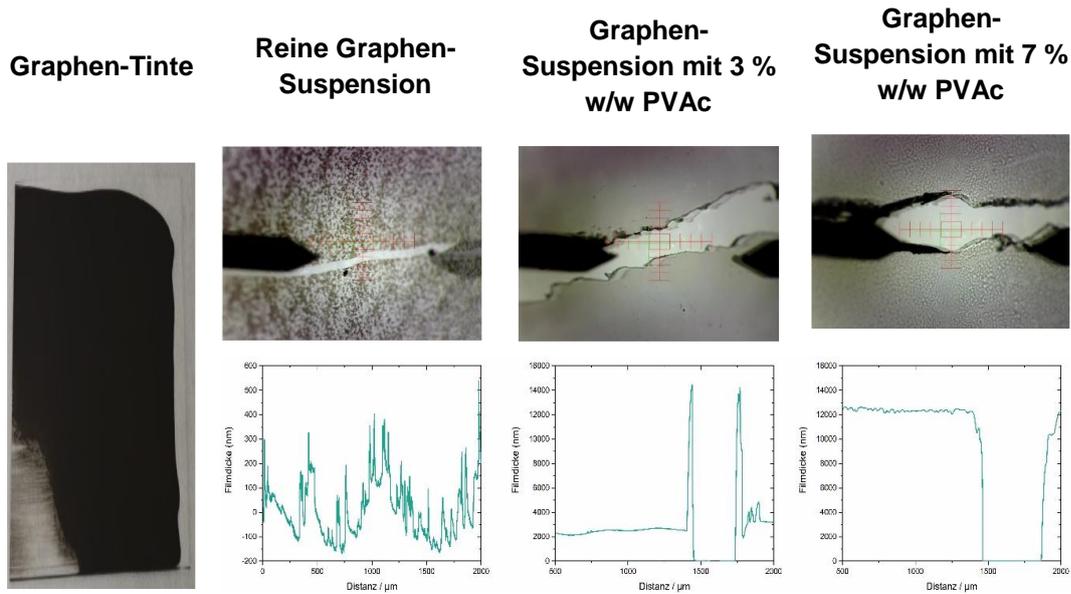


Abb. 10: links: Beschichtung einer kommerziellen Tinte, rechts: Aufnahme und Profil der reinen Graphen-Suspension und mit PVAc angereicherter Graphen-Suspension. Je höher die Polymerkonzentration, desto homogener die Beschichtung.

TP 2.2 Gezielte Untersuchung der Einflussfaktoren der Trocknung im kleinen Maßstab (DIN A5) am Miniplant-Batchcoater und Beschichtung im Batchverfahren

▪ Durchgeführte Arbeiten:

Die Graphen-Suspension wurde unter variierenden Trocknungsbedingungen getrocknet. Inverse-Mikro-Raman-Spektroskopie (IMRS) wurde als Charakterisierungsmethode verwendet, um die Konzentration von Lösemittel in Polymerfilmen während der Trocknung zu vermessen. Das Spektrometer ist mit einem temperierten Trocknungskanal gekoppelt und ermöglicht konfokale Messungen der Lösemittelkonzentrationsprofile in-situ in der trocknenden Schicht mit einer Ortsauflösung von 2-3 μm . In Abb. 11 links ist das Raman Spektrum einer Graphen-Beschichtung ohne Polymerzugabe mit den relevanten Peaks D, G und 2D, zu erkennen.

Ebenso wurden Trocknungsversuche der Graphen-Suspension auf Membranmaterialien in einem Setup unter industriell relevanten Bedingungen durchgeführt und entstehende Schichten danach untersucht und charakterisiert (vergleiche TP 2.4).

Darüber hinaus wurden Fließkurven der Suspensionen in einer Verdünnungsreihe untersucht. Die synthetisierte Graphen-Suspension wurde dazu in einer Zentrifuge aufkonzentriert. Der Zusammenhang zwischen Viskosität und Konzentration bei niedrigen Scherraten wurde nicht bestimmt.

▪ Erzielte Ergebnisse:

Da die spektroskopischen Eigenschaften von Graphen aus der Literatur bekannt sind, wurde die Validierung der Trocknung mit der IMRS-Messtechnik durchgeführt. Der Vorteil liegt in der zeitabhängigen Messung der Konzentration der Komponenten während der Trocknung für verschiedene Schichthöhen. Graphen lässt sich an den charakteristischen Peaks bei 1350 cm^{-1} (D), 1580 cm^{-1} (G) und 2690 cm^{-1} (2D) identifizieren (Abbildung 11 links). Die Herausforderung ist, dass getrocknete Graphen-Filme intransparent sind, d.h. die lokalen Konzentrationsprofile nicht durch IMRS ermittelt werden können.

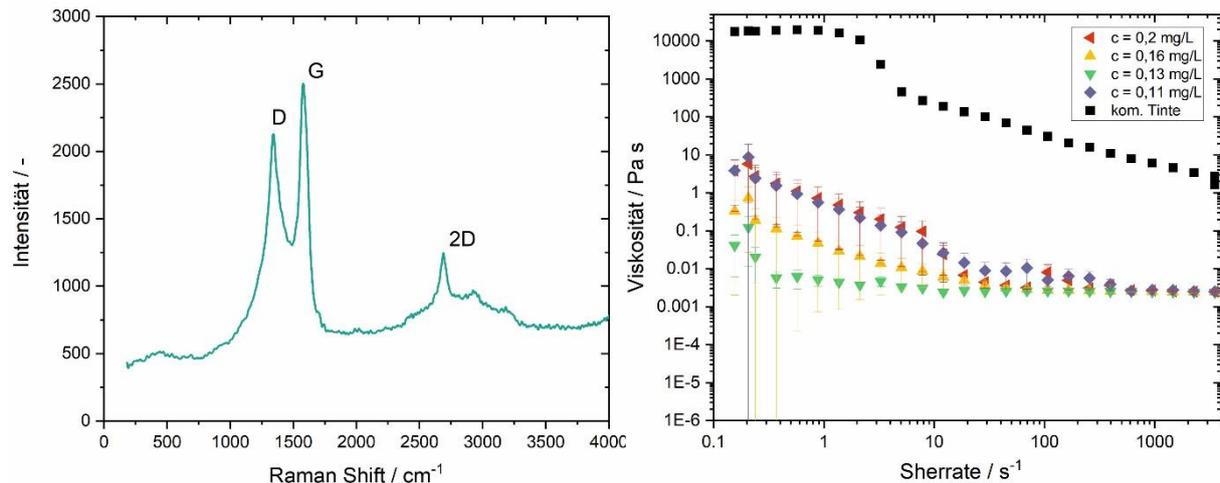


Abb. 11: links: Ramanspektrum einer Graphenbeschichtung mit den charakteristischen Peaks an 1350 cm^{-1} (D), 1580 cm^{-1} (G) und 2690 cm^{-1} (2D). Rechts: Fließkurven verschieden konzentrierter Graphen-Suspensionen im Vergleich zu einer kommerziellen (kom.) Tinte bei verschiedenen Konzentrationen.

Die Fließkurven der synthetisierten Graphen-Suspension liegen deutlich unter der kommerziellen Graphen-Tinte. Im für die Beschichtung relevanten Scherbereich um 1000 s^{-1} hat die Graphen-Konzentration im betrachteten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Viskosität (Abb. 11 rechts).

TP 2.3 Modellierung der Funktion, Sedimentierung und Trocknung der Graphen-Suspension auf Basis der Ergebnisse aus TP 2.2

▪ Durchgeführte Arbeiten:

Aus den Input-Parametern der experimentellen Arbeitspakete mit den realen Komponenten wurde ein Simulationsmodell entwickelt. Die experimentellen Ergebnisse wurden für die Modellierung der Stoffübertragung während der Trocknung zusammengefasst. Durch eine die instationäre Diffusion beschreibende Gleichung, wurde die Konzentration jeder Komponente (Wasser, Ethanol, Membran und Polymer) berechnet. Da die Konzentration des Graphens sehr niedrig war, wurde die Stoffübertragung von Graphen im Simulationsmodell nicht betrachtet. Als Input-Parameter wurden die anfänglichen Konzentrationen der einzelnen Komponenten, die Trocknungsrate und die Filmdicke sowie die Temperatur und die Membrandicke vorgegeben. Die Modellierung betrachtet eine isotherme Trocknung, konstante Diffusionskoeffizienten in der Membran und zunächst kein Quellverhalten der Membran.

▪ Erzielte Ergebnisse:

In Abbildung 12 sind die Konzentrationsprofile von Wasser und Ethanol über der Filmdicke dargestellt. Wie erwartet, trocknet das Ethanol schneller als das Wasser. Durch Trocknungsversuche und ein quasi-binäres Vorgehen wurden die Diffusionskoeffizienten D für das FUMION®-Wasser-Ethanol-Stoffsystem nach Gleichung (1) in Abhängigkeit von den Wasser- X_W bzw. Ethanol-Beladungen X_E bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten im trocknenden Film sind notwendig für die richtige Vorhersage der Konzentrationsprofile und die Simulation des Herstellungsprozesses der beschichteten Membranen.

$$D(X_E, X_W) = \exp \left[-\frac{A+B(X_E+X_W)}{1+C(X_E+X_W)} \right] \quad (1)$$

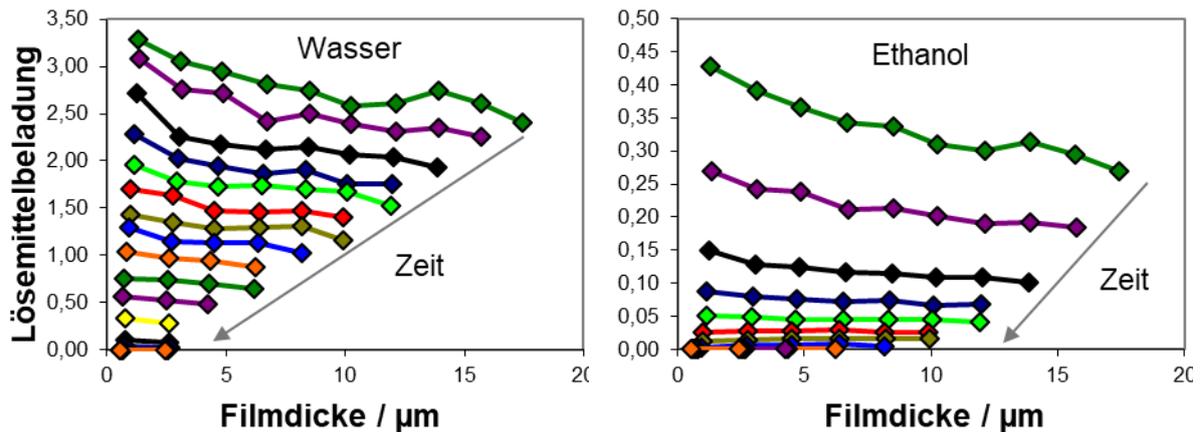


Abb. 12: Lösemittelkonzentrationsprofile in einem Fumion-Film während der Trocknung bei 20 °C und einer Überströmungsgeschwindigkeit von 1 m s⁻¹. Links ist der Verlauf des Wassers und rechts des Ethanols dargestellt. Es zeigt sich, wie sich die Konzentration der Lösemittel reduziert und der Polymerfilm mit der Zeit schrumpft.

Die Simulation wurde bei unterschiedlichen Randbedingungen durchgeführt, um die Sensibilität der Input-Parameter zu bestimmen. In Abbildung 13 sind die simulierten Konzentrationsprofile der Lösemittel bei einer Temperatur von 20 °C und einer Trocknungsrate von 1,3 $\mu\text{m s}^{-1}$ dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl Wasser, als auch Ethanol als Tintenbestandteile direkt nach Versuchsstart (blaue Kurve) in die Membran diffundieren. Während der Trocknung verdampfen die Lösemittel während gleichzeitig die Filmhöhe abnimmt. Damit wird der Trocknungsprozess simulativ beschreibbar.

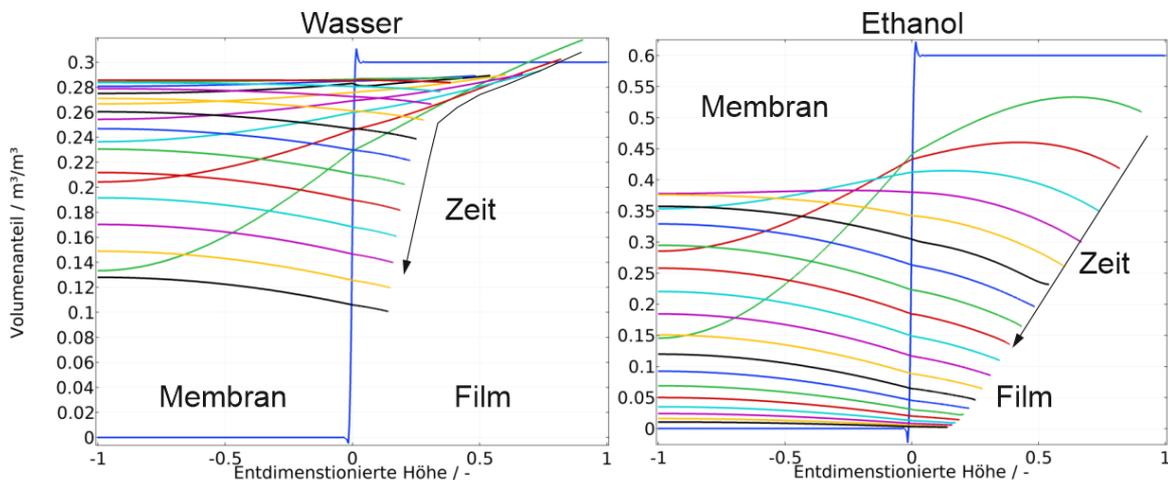


Abb. 13: Simulierte Konzentrationsprofile der Lösemittel (links: Wasser, rechts: Ethanol) während der Trocknung bei 20 °C mit einer Trocknungsrate von 1,3 $\mu\text{m s}^{-1}$ in der Membran und im trocknenden Film bei verschiedenen Zeitschritten.

In der restlichen Zeitspanne des Vorhabens wurde die Simulation mit den mittels Raman-Spektrometer gemessenen Konzentrationsprofilen verglichen und weiter verfeinert. Dazu wurden die experimentellen Ergebnisse für die Modellierung der Stoffübertragung während der Trocknung zusammengefasst. Durch eine die instationäre Diffusion beschreibende Gleichung, wurde die Konzentration jeder Komponente (Wasser, Ethanol, Membran und Polymer) berechnet. Als Input-Parameter wurden wie bereits oben beschrieben die anfängliche Konzentration, die Trocknungsrate und die Filmdicke sowie die Temperatur und die Membrandicke vorgegeben. Diese Modellierung betrachtete eine isotherme Trocknung, konstante Diffusionskoeffizienten in der Membran und Quellverhalten in eine Dimension der Membran.

Dieses Modell wurde erweitert und ebenso mit unterschiedlichen Randparametern validiert. In Abbildung 14 sind die simulierten Konzentrationsprofile von Wasser bei 20 °C und einer Luftgeschwindigkeit von $1,0 \text{ m s}^{-1}$ sowie die mit Hilfe der Raman-Spektroskopie bestimmten experimentellen Daten dargestellt.

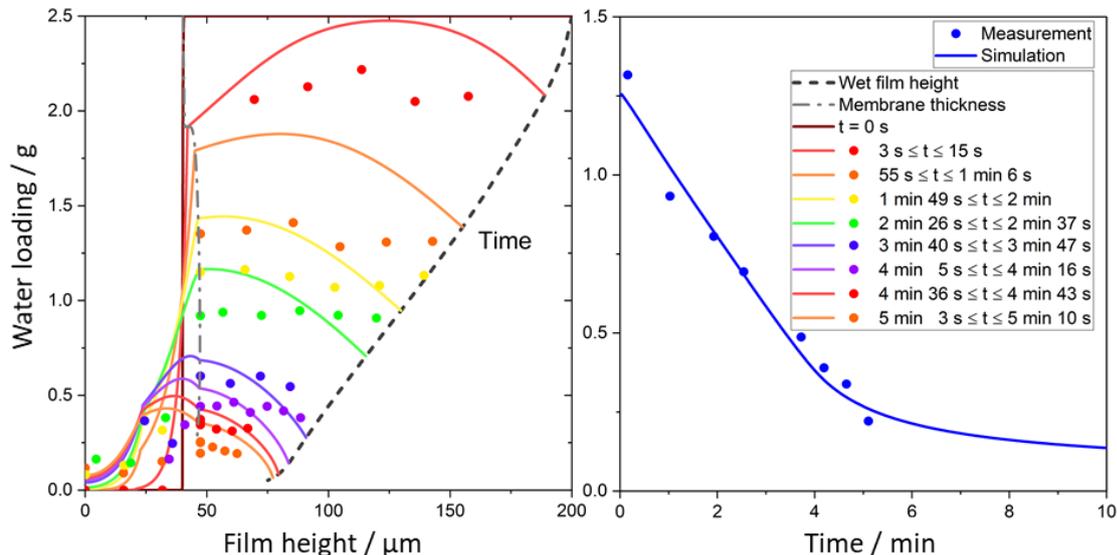


Abb. 14: Simulierte (Linie) und mit Raman Spektrometer gemessene (Symbole) Konzentrationsprofile des Lösemittels Wasser während der Trocknung bei 20 °C mit einer Luftgeschwindigkeit von $1,0 \text{ m s}^{-1}$ in der Membran und im trocknenden Film links bei verschiedenen Zeitschritten orts aufgelöst und rechts als Gesamtbeladung im zeitlichen Verlauf.

Die Wasserbeladung konnte mittels Raman-Spektroskopie in der Membran und im trocknenden Film orts aufgelöst und in-situ gemessen und ermittelt werden. Das Wasser diffundiert zum Teil direkt aus der Beschichtungstinte unmittelbar nach dem Auftrag auf die Membran in diese hinein (Abbildung 14). Ein Vergleich ergibt eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment. Die Gesamtbeladung reduziert sich während der Trocknung, trotz der teilweisen Diffusion des Lösemittels in die Membran, zunächst konstant, was einer zu erwartenden Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt entspricht. Diese Abnahme reduziert sich gegen Ende der Trocknung, was ebenfalls mit der zu erwartenden Theorie der Trocknung dünner Filme übereinstimmt. Hierbei bildet die Simulation die experimentellen Ergebnisse gut ab.

Die Messung der (orts aufgelösten) Ethanol-Beladung in der Membran während der Beschichtung war aufgrund der starken Membran-Ethanol-Wechselwirkung, die zu einer Verformung der Membran und dadurch zu einer Verschiebung des Fokuspunktes während der Aufnahme führte, nicht möglich. Mit einem Setup mit der Membran in einem Ethanol-Reservoir war jedoch die Bestimmung der Kinetik des Ethanols in der Membran generell möglich. Damit konnte auch die Ethanol-Kinetik in dem Simulationsmodell berücksichtigt werden.

Die Sedimentation von plättchenförmigen Graphen-Partikeln wurde durch die Perrin-Gleichungen und den Stokes-Geschwindigkeitsansatz modelliert. Der Einfluss der Konzentration wurde bestimmt. Da Graphen jedoch in den real betrachteten Filmen stark verdünnt vorliegt, ist der Einfluss vernachlässigbar. Bei einer Trocknungstemperatur von über 40 °C kommt es zu einer Hautbildung des Films. Diese Haut verhindert eine weitere, gleichmäßige Trocknung. Während der Durchführung der Experimente wurde beobachtet, dass Trocknungsdefekte wie „Coffee rings“, Haut- und Rissbildung oder Entzettelung der Beschichtung durch die Einstellung von Temperaturen unter 40 °C und Polymerzugabe vermieden werden können.

TP 2.4 Schichtherstellung und Charakterisierung

▪ Durchgeführte Arbeiten:

FUMAPEM®(F-1850)- und Nafion N212- Membranen wurden mit einer FUMION®(FSLA-1025)-funktionalisierten Graphen-Suspension beschichtet und anschließend mit einem bestehenden „Comb-Nozzle“ Trockner bei unterschiedlichen Temperaturen, Graphen-FUMION-Verhältnissen und Luftgeschwindigkeiten getrocknet. Dabei wurden auch unterschiedliche Rakelspalte eingestellt, um den Einfluss der Sperrschicht-Dicke zu untersuchen. Die beschichteten Membranen wurden an das ZBT gesendet, um die Effizienz der Membranen zu prüfen und um die Trocknungsbedingungen mit der allgemeinen Zellperformance zu korrelieren. Mittels inverser Mikro Raman-Spektroskopie wurde die Graphen-Verteilung auf der beschichteten Membran gemessen. Des Weiteren wurden Sorptionsmessungen zur Analyse der Membran-Löseemittel-Interaktion durchgeführt.

▪ Erzielte Ergebnisse:

Durch gezielte Variation der Rakelspaltweite konnten Schichtdicken der Graphen-Blocker-Schicht von 3 µm bis 10 µm hergestellt werden. Eine Verdopplung des Graphen-Anteils in der Tinte führte zu keiner signifikanten Veränderung des Beschichtungs- und Trocknungsverhaltens. Eine Variation der Trocknungsparameter in Form eines erhöhten Wärmeübergangskoeffizienten sowie einer höheren isothermen Trocknungstemperatur unterhalb von 40 °C zeigten keinen signifikanten Einfluss auf das optische Schichtbild. Dies ermöglicht unter Vorbehalt eines ähnlichen Abschneidens bei der Performance (vergleiche Abb. 36 und 37 @ZBT) der entsprechenden Blocker-Schichten eine höhere produktionstechnische Flexibilität.

Eine regelmäßig vorkommende Unregelmäßigkeit im Schichtbild waren partiell vorliegende größere Graphen-Flocken (Abbildung 15), die vermutlich im Herstellungsprozess oder anschließend während der Transportzeit der Graphen-Suspension von Projektpartner 1 (Herstellung) zu Projektpartner 2 (Verarbeitung) beziehungsweise der Lagerung entstanden. Grundsätzlich wurde deren Vorkommen jedoch als der angedachten Blockerwirkung zuträglich eingeschätzt.

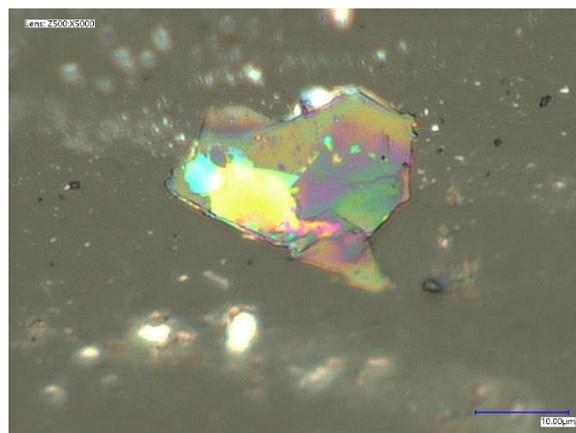


Abb. 15: links: Graphen-Flocke auf einer funktionalisierten Membran.

Insbesondere eine über die gesamte Membranfläche gut verteilte Graphen-Schicht ist für die angedachte Methanol-Blockerwirkung essentiell. Ein Schwerpunkt der Schichtcharakterisierung lag folglich in der Überprüfung der Graphen-Verteilung über der Membranfläche. In Abbildung 16 ist links die Intensitätsverteilung von Graphen auf einer beschichteten Membran in der Draufsicht dargestellt. Roten Flächen markieren einen höheren, blaue einen niedrigeren und violett gar keinen Graphen-Gehalt. Lokal gibt es eine Häufung an

Graphen. Dies kann unter anderem durch verschiedenlagige Graphen-Schichten erklärt werden. Hier wichtiger ist jedoch die Erkenntnis, dass flächig nahezu vollständig mit Graphen bedeckte Schichten (kaum violette Stellen) hergestellt werden konnten. Ein homogener Auftrag der funktionellen Graphenschicht ist also nachweislich möglich.

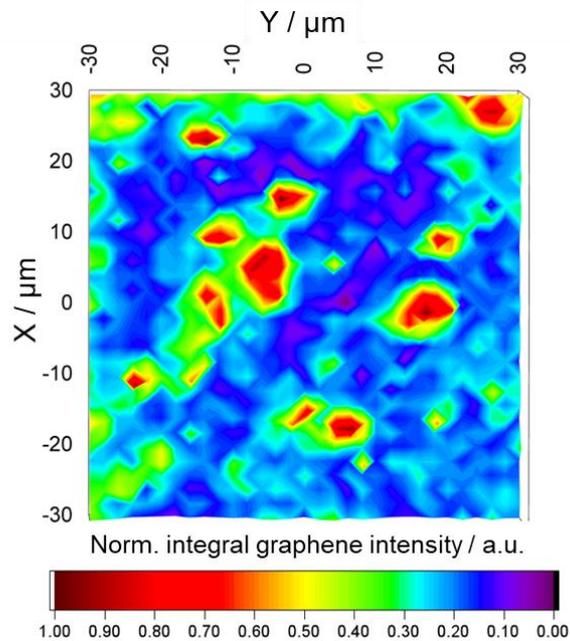


Abb. 16: Graphen-Verteilung einer beschichteten Membran. Graphenreiche Flächen sind rot dargestellt.

Des Weiteren wurden Sorptions- und Desorptionsmessungen einer FUMAPEM® F1850-Membran mit Wasser durchgeführt. Abhängig von der Wasseraktivität respektive relativen Luftfeuchte a_w nimmt die Membran vermehrt Wasser, hier in Form der Wasserbeladung X_w , auf. Dabei ist kein Unterschied zwischen Befeuchten (Sorption) und Trocknen (Desorption) erkennbar (Abbildung 17). Unterschiedliche Wasserbeladungen führen zu unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Membran. Die Diffusionskoeffizienten der Lösemittel in der Membran wurden ebenfalls aus den Sorptionsmessungen bestimmt. Diese Untersuchung hilft im Verständnis der Lösemittel-Membran-Interaktion beim Beschichten und Trocknen als Grundlage für die Modellierung in TP 2.3.

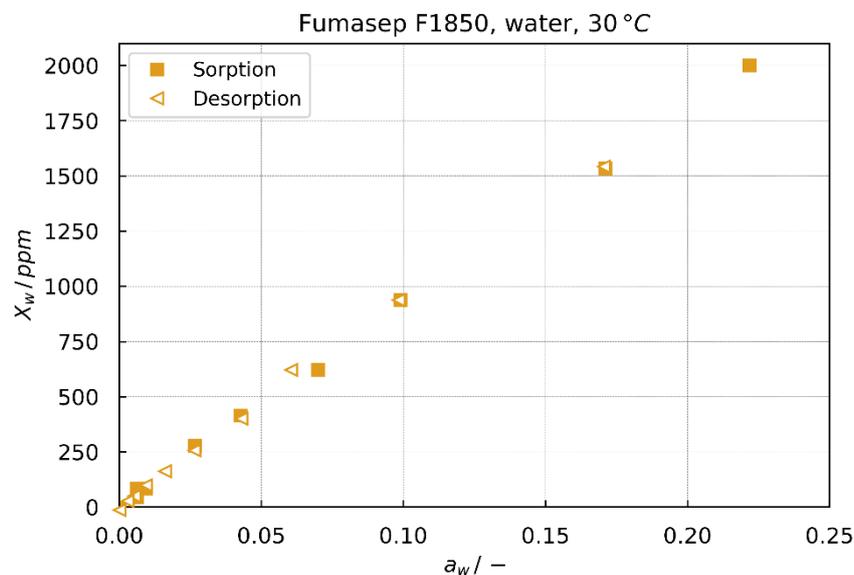


Abb. 17: Bei 30 °C untersuchtes Sorptions- und Desorptionsverhalten einer Fumasep F1850 Membran mit Wasser.

Die Bestimmung der Stofftransportkinetik von Methanol in der beschichteten Membran mittels Raman-Spektroskopie konnte wegen des Benetzungsverhaltens nicht durchgeführt werden. Durch die Interaktion der Membran mit Methanol, dehnt sich diese aus. Diese Verformung führt während der Messung zu einer Verschiebung des Fokuspunktes in der Membran. Dadurch war es nicht möglich, die in-situ-Messungen mit dem Raman-Spektrometer durchzuführen. So konnte die Diffusionsrate des Methanols durch die mit Graphen beschichtete Membran nicht gemessen werden. Die Funktionalität beziehungsweise Leistungsfähigkeit der Blocker-Schichten sollte daher insbesondere durch die Performance-Tests unter realen Betriebsbedingungen beim ZBT untersucht werden.

Haftkraft- sowie Leitfähigkeitsmessungen waren mit den für eine Methanol-Blockerwirkung ausreichend dicken Schichten (vergleiche Performance-Tests ZBT) von circa 4 – 10 μm , für eine Haftkraftmessung jedoch vergleichsweise dünnen Schichten, nicht sinnvoll durchführbar.

1.3 AP 3: Charakterisierung der entwickelten Membran in einer Testzelle - ZBT

TP 3.1: Aufbau eines Teststands zur Charakterisierung der Komponenten

- Durchgeführte Arbeiten:

Das Prüfkonzept (Abb. 1. 18) für die insitu Untersuchung von Direkt-Methanolbrennstoffzellen wurde für den Betrieb einer Baltic qCf-Zelle mit 25 cm² Flussfeldfläche umgerüstet und das Teststandkonzept hinsichtlich der im Projektvorhaben angedachten in-situ Messungen (Impedanzspektroskopie, Dichtesensor, Massenspektrometrie) erweitert.

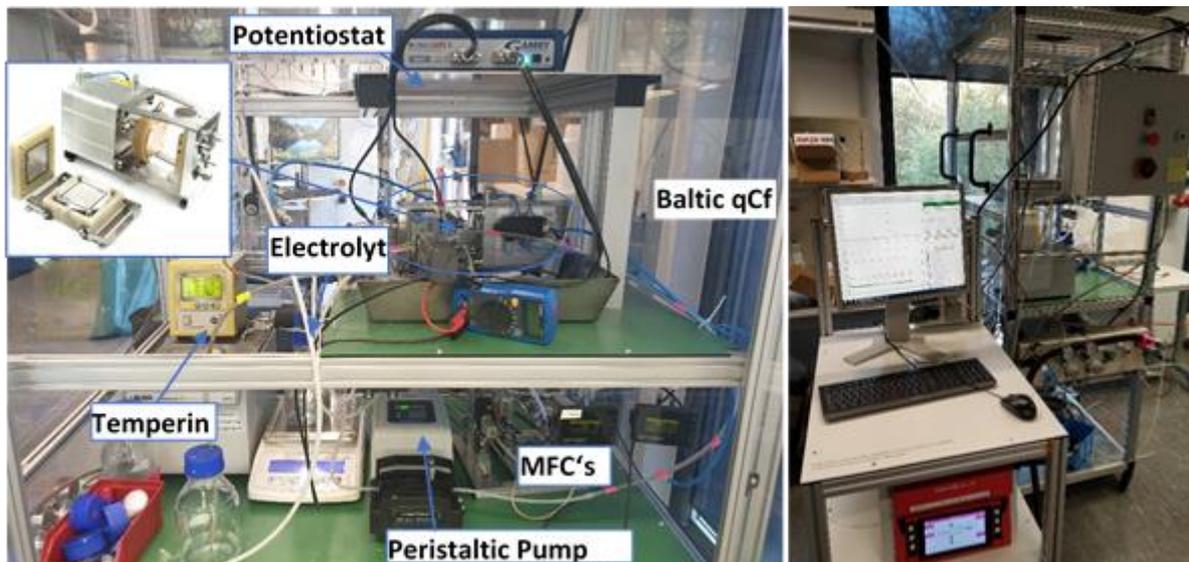


Abb. 18: DMFC-Teststand mit Baltic-qCf und integriertem Potentiostaten (Gamry Interface 5000 E) (l.) und Massenspektrometer (r.).

Hierzu wurde die Zelle mit einem GAMRY 5000E Potentiostaten verschaltet, ein Massenspektrometer in den Kathodenabgasstrom und einem Flüssigkeits-Dichtesensor im Anodenausgang der Zelle installiert. Anschließend wurde das Teststandkonzept an einer, am ZBT hergestellten CCM, validiert. Das ZBT-Nafion-Referenzdesign (Tabelle 3) wurde hinsichtlich der Leistungseigenschaften, Hochfrequenz-widerstände und gebildeter Kohlenstoffprodukte im Abgas untersucht.

Tabelle 3: Materialcharakteristika der im Projektzeitraum untersuchten MEA-Konzepte.

Sample	Proton-Exchange-Membrane				Anode	Cathode
	Copolymer	Thickness [μm]	EW [g/mol]	IEC [mmol/g]	Porous Transfer Layer / Catalyst	
ZBT-N115	Nafion™ N115	127	1100	0.9	SGL 29AA	SGL29BC
ZBT-F1850	fumapem® F-1850	50	1800	0.5	50wt%Pt - 25wt%Ru/C	

- Erzielte Ergebnisse:

Der Aufbau ermöglicht eine mittels GAMRY-Potentiostat automatisierte Versuchsdurchführung, um die Reproduzierbarkeit von Messungen zu erhöhen. Die Temperierung der Zelle, sowie die Zufuhr der Medienversorgung über anodenseitig Schlauchpumpe und kathodenseitig Massendurchflussregler ermöglichen die präzise Einstellung der gewünschten Betriebsparameter. Der Anolyt (Methanolgemisch) wird in diesem Aufbau auf Grund der gegenüber dem Volumen eher geringen Abreicherung der Konzentration im Kreis geführt und zu Beginn jeder Messreihe erneuert. Der modifizierte Teststand konnte mit den Untersuchungen an den MEA/CCM-Systemen erfolgreich auf seine Funktionalität getestet werden.

Die Ergebnisse der ersten Referenzmessung am ZBT-MEA-System, in Abhängigkeit unterschiedlicher Methanolkonzentrationen des Anolyten sind in Abb. 1 dargestellt.

Die DMFC erreichte mit der eingesetzten ZBT-N115 MEA bei niedriger Methanolkonzentration (1M) eine Leistungsdichte von 75 mW/cm^2 bei 200 mA/cm^2 . Eine Erhöhung der Methanolkonzentration im Feed der Anode auf 5 und 10M führte zu signifikanten Leistungseinbußen bei lediglich geringfügigen Veränderungen des flächenspezifischen Membranwiderstands. Der Leistungsabfall ist somit auf die Bildung von Mischpotentialen an der Kathode infolge von Methanolpermeation, welche mittels Dichtesensor ex-situ ermittelt werden konnten, zurückzuführen.

Die Funktionalität des Aufbaus hinsichtlich Aufnahme wechselstromabhängiger Größen (EIS, HFR), sowie der Medienanalyse mittels Massenspektrometer und Dichtesensor konnten in den folgenden Arbeitspaket ebenfalls erfolgreich auf ihre Funktionalität und Aussagekraft untersucht werden.

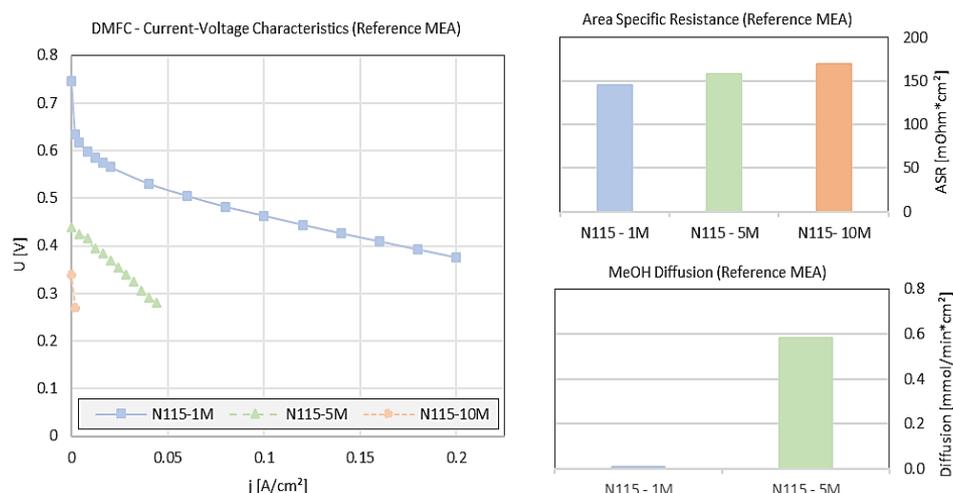


Abb. 19: Messreihe mit Referenz-MEA in modifiziertem Graphenblocker-Versuchsaufbau (65°C , $5 \text{ ml/min MeOH} + \text{H}_2\text{O}$, 700 ml/min Luft).

TP 3.2: Entwicklung und Herstellung von Bipolarplatten

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden mit dem Baltic-qCF kompatible Halbzellen mit angepassten Flussfeldern im Hinblick einer optimierten Zweiphasenströmung auf der Anode konzipiert (Abb. 20).

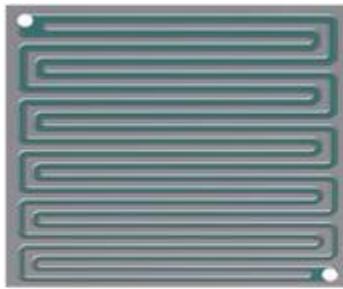


Abb1: 5cm² DIVFF (2channels)

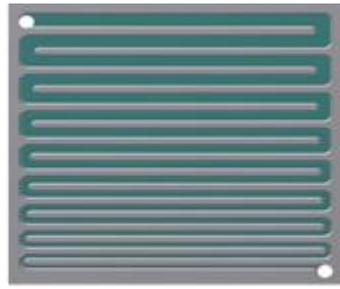


Abb2: 5cm² DIVFF (2channels)

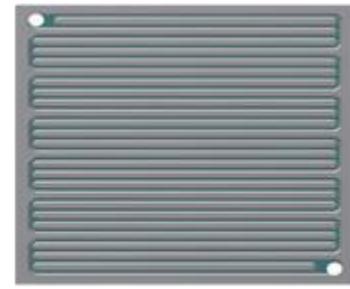


Abb3: 5cm² SFF 2-1 channel

Abb. 20: Unterschiedliche konzipierte Flussfeldstrukturen für eine verbesserte Zweiphasenströmung auf der DMFC-Anode (l. divergierende Kanäle, m. divergierender Kanal, r. Serpentinflussfeld mit gemeinsamer Krümmung).

Neben einer Fertigung der bisher eingesetzten 25cm² Flussfelder aus platinierter Titan wurden im Hinblick auf die Reduktion von Materialeinsatz (Katalysator, Ionomer) und die schnellere Fertigung von CCM's / MEA's auch Flussfelder mit einer Fläche von 5cm² gefertigt.

Die neuen Designs mit divergierenden bzw. zusammenlaufenden Serpentinstrukturen, sowie die substituierten 25cm² Serpentinflussfelder, wurden unter Beibehaltung einer festgelegten mittleren Strömungsgeschwindigkeit entworfen. Um die geeigneten konstruktiven Parameter der Kanäle (Höhe, Breite, Anzahl, Stegbreite) bei einer möglichst identischen Strömungsführung nach Darcy bzw. Hagen-Poiseuille wurde eine detaillierte Kalkulation mittels Python unter Berücksichtigung der relevanten Größen (Druckverlust, Strömungsgeschwindigkeit) durchgeführt (Abb. 21).

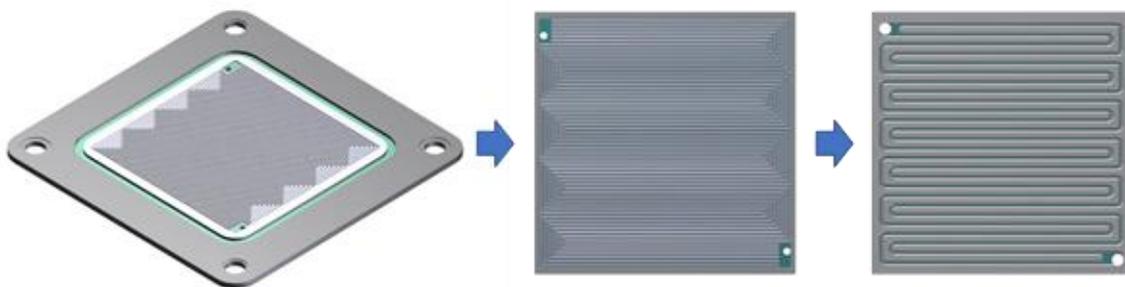


Abb1: 25 cm² Fine Flow Field Bipolarplate

Abb2: 25cm² Fine Flow

Abb3: 5cm² Fine Flow

Abb. 21: Grafische Darstellung der Flussfeldsubstitution von 25 auf 5cm².

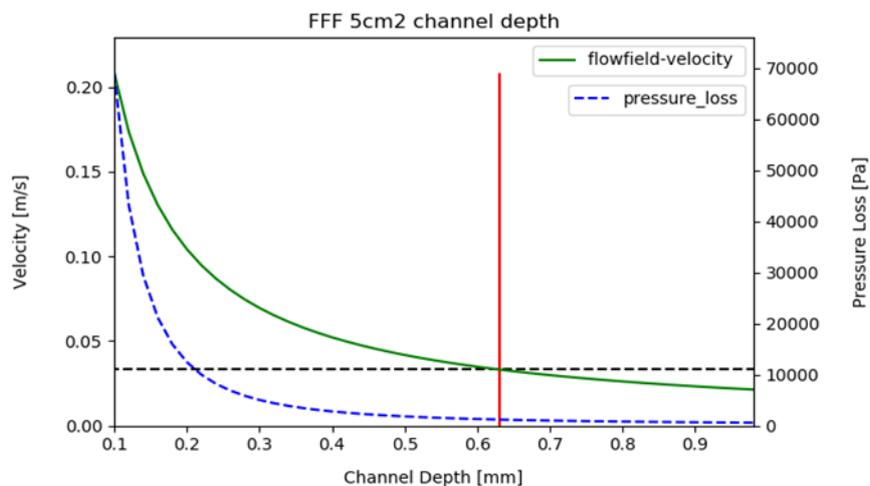


Abb. 22: Kalkulation der substituierten Flussfeldparameter mittels Python.

- Erzielte Ergebnisse:

Die Flussfelder wurden, gemäß dem in CAD überführten Entwürfen, aus Titan gefertigt und platiniiert (Abb. 2. 23).



Abb. 23: Aufnahmen von zwei aus Titan gefrästen und platiniierten Bipolarhalbplatten für den Einsatz in der Baltic qCf (l. 25cm² Fine-Flussfeld, r. 5cm² divergierendes Einkanal-Flussfeld).

TP 3.3: Entwicklung und Auftrag einer angepassten Katalysatorschicht

- Durchgeführte Arbeiten:

Es wurden zunächst Katalysatordispersionen (DMFC-Standard) mittels Sonotrode dispergiert und mittels Ultraschallsprühetechnik auf die Membran aufgebracht. Die Parameter des Sprühvorgangs wurden nachträglich an die Anforderungen der Graphensperrschicht angepasst, da es hier bei den zuvor genutzten Parametern, vermutlich infolge geringer Haftung, stellenweise zu Ablösungen der getrockneten Katalysatordispersion kam.

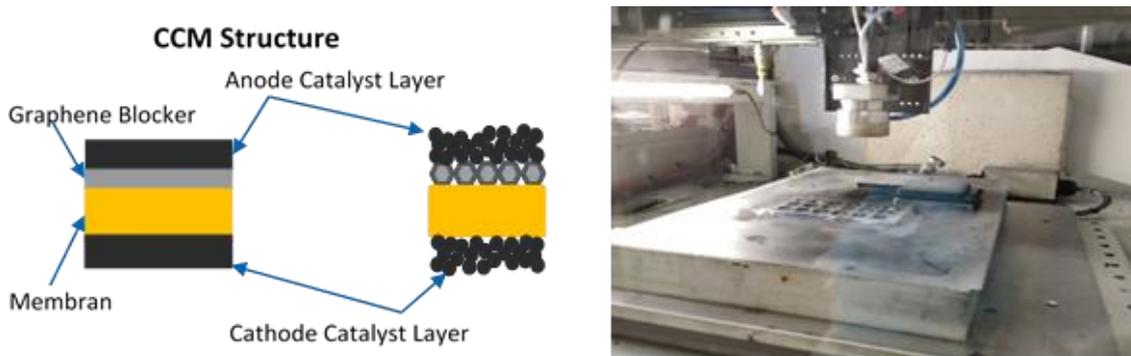


Abb. 24: Darstellung des Graphenblocker-CCM-Prinzip (l.), CCM Herstellung mittels Ultraschallsprühen (r.).

Die Trocknungstemperatur wurde hierzu herabgesetzt und die Intervalle zwischen den gesprühten Schichten erhöht. Des Weiteren wurde die Herstellung der Katalysatordispersion mittels Schwerkraftdispergierer untersucht, um eine höhere Stabilität der Katalysatordispersion mit den hier eingesetzten hohen Platinbeladungen zu realisieren, welche in einem besseren Sprühverhalten resultiert.

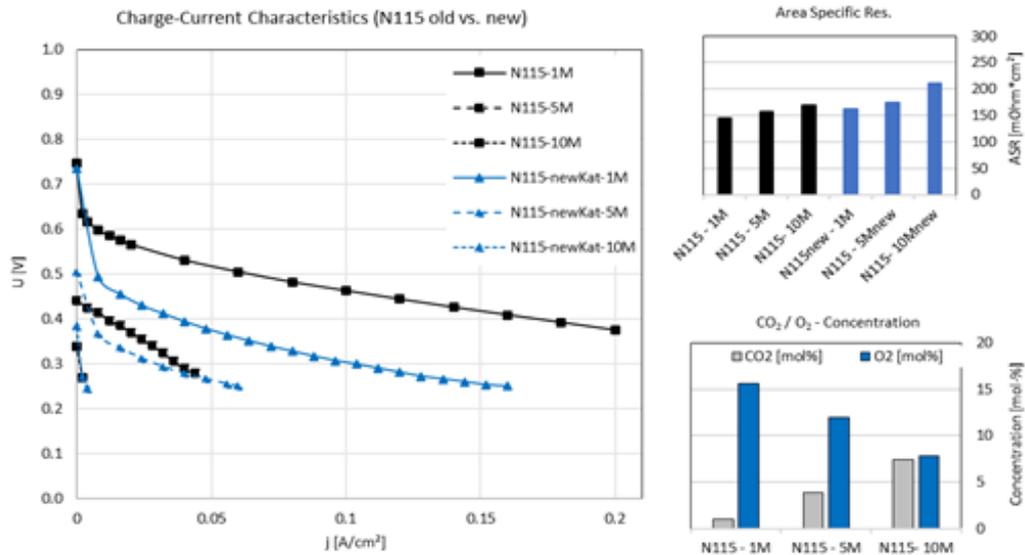


Abb. 25: Vergleich Messreihe mit neuer Katalysatordispersion gegenüber Initialmessreihe (Abb. 18).

- **Erzielte Ergebnisse:**

Die bisher eingesetzten Katalysatordispersionen konnten mittels Ultraschallsprühen homogen auf die Membranen sowie nach Anpassung der Parameter auch auf die Graphen-Sperrschichten aufgetragen werden. Der Vergleich mit der, mittels Schwerkraftdispersion hergestellten Katalysatordispersion, zeigt eine deutliche Verschlechterung des Spannungsverhaltens der Membranen unabhängig von der Methanolkonzentration.

TP 3.4 Untersuchung der Protonenleitfähigkeit

- Durchgeführte Arbeiten:

Der Hochfrequenzwiderstand, welcher maßgeblich durch die Ionenleitfähigkeit der Membran beeinflusst ist, wurde in-situ mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bzw. Messung des Wechselstromwiderstands bei 5kHz überwacht.

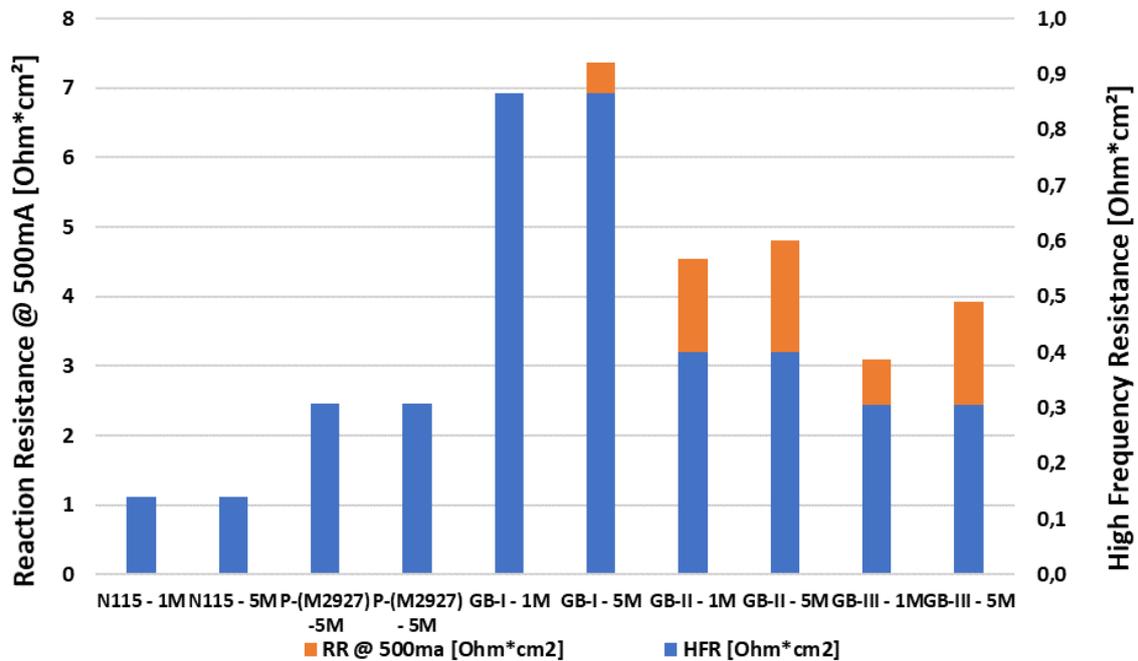


Abb. 26: flächenspezifische Hochfrequenzwiderstände verschiedener getesteter MEA-Systeme mit (GB-x) u. ohne Graphenschicht (N115).

- Erzielte Ergebnisse:

In Abbildung 26 sind die aus den jeweiligen ermittelten Hochfrequenzwiderständen bei 5kHz ermittelten flächenspezifischen Widerstände für verschiedene vermessene MEA-Systeme dargestellt. Es ist für die beschichteten Proben eine Erhöhung des Hochfrequenzwiderstands feststellbar. Des Weiteren kommt es in Abhängigkeit der Schichtkomposition (Dicke, Graphenkonzentration) zu verschieden stark ausgeprägten Widerstandserhöhungen.

Der flächenspezifische Widerstand der eingesetzten MEA (Bspw. Abb. 26 o. r.) zeigte in weiteren Messungen eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit des eingesetzten Membranpolymers mit Steigerung der Temperatur. So ist bei der vermessenen Nafionmembran ein deutlicher Abfall des ASR, infolge einer Erhöhung der Betriebstemperatur zu verzeichnen. Die Erhöhung der Methanolkonzentration im Elektrolyten weist, infolge des höheren Alkoholanteils, einen umgekehrten Trend für die ASR auf.

TP 3.5 Diffusionsmessung/Cross-Over

- Durchgeführte Arbeiten:

Die Messung der Methanoldiffusion erfolgte zunächst ex-situ mittels eines auf der Kathode eingebrachten Dichtesensors, während auf der Kathode Wasser geführt wurde. Mit Hilfe der herabgesetzten Dichte des Wasser Methanolgemisches, infolge von Methanoldiffusion durch die Membran konnte so der Diffusionsmolenstrom quantifiziert werden (Abb. 27). Auf der

linken Abzisse ist des Weiteren die dem Methanol-Diffusionsstrom äquivalente Stromdichte aufgetragen welche einen geeigneten Vergleich der Sperrwirkung zulässt.

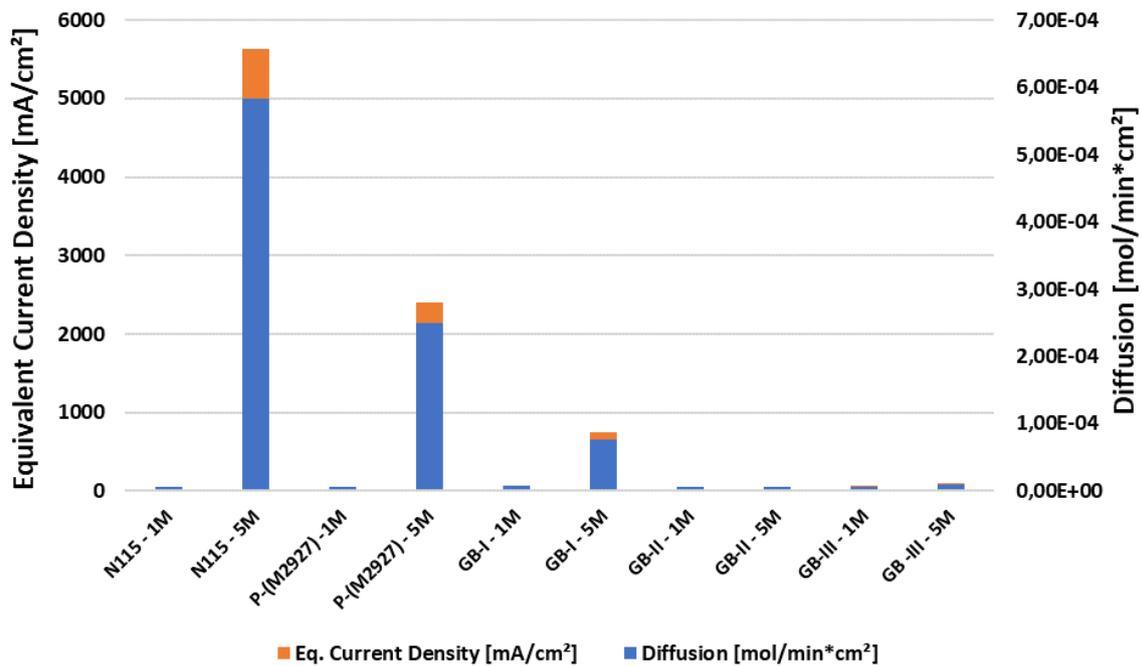


Abb. 27: Diffusionsmolenstrom des Methanols kalkuliert anhand ermittelter Anreicherung von Methanol auf der Kathode (ex-situ Betrieb mit Wasser auf Kathode).

Im weiteren Verlauf wurde infolge schlechter Reproduzierbarkeit der Messwerte, der langen Messdauer und der fehlenden Möglichkeit zur in-situ Bestimmung, ein Massenspektrometer in das Kathodenabgas geschaltet. Dies ermöglicht eine präzise Überwachung der kohlenstoffhaltigen Abgase (CO, CO₂).

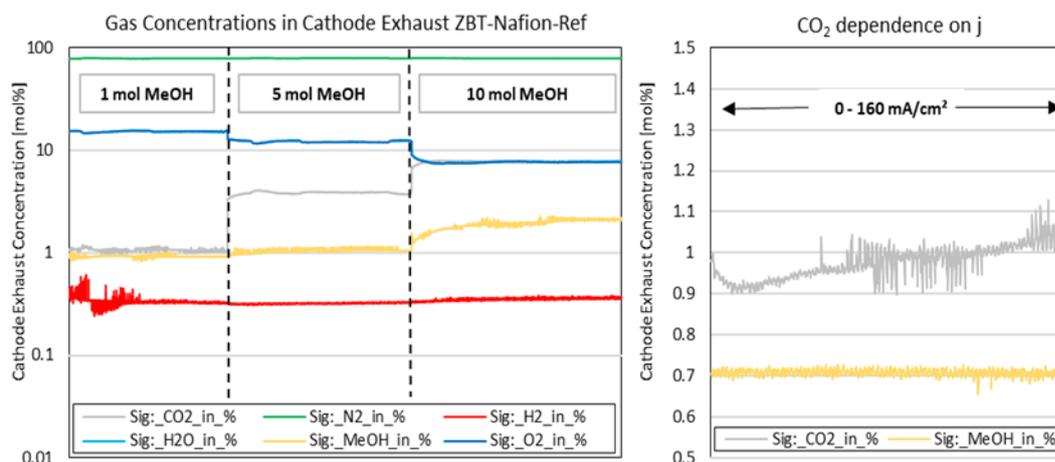


Abb. 28: Zusammensetzung des Kathodenabgases in Abhängigkeit der Methanolkonzentrationen und Stromdichte.

- Erzielte Ergebnisse:

Mit Hilfe des Massenspektrometers konnte Crossover infolge des entstehenden CO₂ im Kathodenabgas detektiert werden. Mit Erhöhung der Methanolkonzentration ist weitgehend unabhängig von der angelegten Stromdichte ein deutlicher Anstieg des auf der Kathode entstehenden CO₂ zu erkennen. Die parasitäre Bildung des CO₂ auf der Kathode erklärt die

Verschlechterung der Leistungsdichte und dient als Mittel zur Quantifizierung des Methanolcrossovers bei den folgenden Versuchsreihen.

TP 3.6: Erstellung eines Messprogramms zur Charakterisierung

- Durchgeführte Arbeiten:

Um die Versuchsparameter für eine standardisierte Untersuchung der Sperrschichten festzulegen wurden die Einflüsse variierteter Betriebstemperaturen (40, 65, 70 °C) und verschiedene Molaritäten (1, 5, 10) des Anolyten untersucht, während die Flussraten konstant gehalten wurden. Basierend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde eine Standard-Prozedur für die in-situ Charakterisierung der Graphenblocker-MEA-Systeme festgelegt.

Die Versuchsprozeduren der in-situ DMFC-Messungen wurden um eine geeignete Break-In und Conditioning-Prozedur (potentiostatische Zyklen zwischen 0,5V und OCV) erweitert. Daran geknüpft ist eine konstante Überwachung des Hochfrequenzwiderstands (5kHz) des MEA-Setups.

Die weitere elektrochemische Charakterisierung der Probe erfolgt im Anschluss der zyklischen Konditionierung mittels Polarisationskurve (galvanostatisch steigend) und Impedanzspektroskopie bei 200 mA/cm² (im Falle $j_{max} > 200\text{mA/cm}^2$).

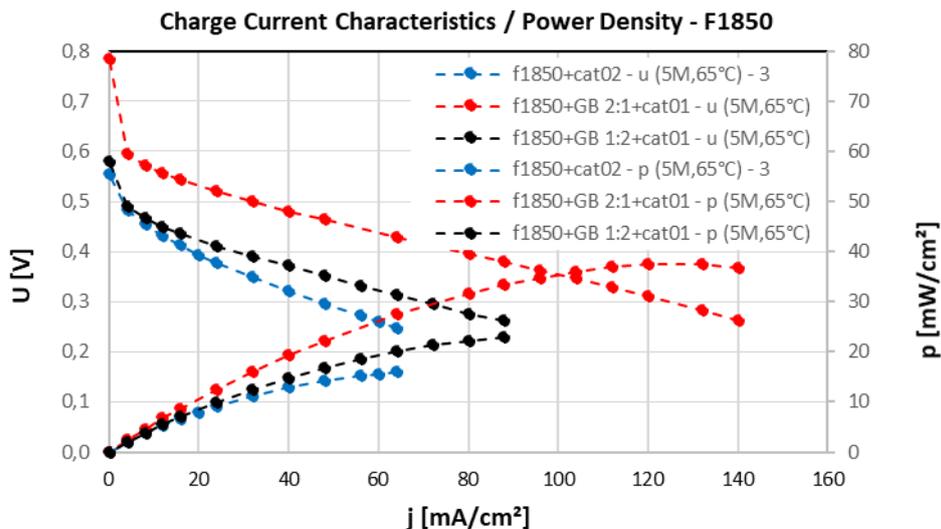


Abb. 29: Vergleich Leistungsdichte mit und ohne Sperrschicht (variiertes Graphen-Ionomer-Verhältnis) bei 5Mol MeOH.

- Erzielte Ergebnisse:

Basierend auf den Ergebnissen wurde für die weitere Untersuchung der ausgewählten MEA-Konzepte ein Betrieb bei 65 °C mit variierteter Methanolkonzentration festgelegt. Eine erste Versuchsreihe konnte ein verbessertes Spannungsverhalten gegenüber der unbehandelten Membran (blau) der Membranen mit aufgerakelten Graphensperrschichten (rot & schwarz) für 5M Methanolgemische verifizieren. Einem erhöhten Graphenanteil der Dispersion konnte hierbei eine positive Auswirkung auf die erreichbaren Leistungsdichten nachgewiesen werden (rot).

Die gute Reproduzierbarkeit konnte mit Hilfe der Vermessung von kommerziellen Referenz-MEA-Systemen (Solvicore D300E) verifiziert werden. Diese wurden nach Empfehlung des Herstellers mittels Konditionierung bei 0,55 V und OCV mit zwischenzeitlicher Erhöhung des

Luftvolumenstroms eingefahren und zeigten anschließend vergleichbare Leistungsdichten entlang der Polarisationskurve.

Tabelle 4: Kennwerte der Referenz-MEA-Systeme aus der in-situ Analyse im DMFC-Teststand.

Sample	ASR @5kHz	CTR @5kHz	OCV	J @ 0.4V
D300E	141 mOhm*cm ²	680 mOhm*cm ²	790 mV	160 mA/cm ²
ZBT-MEA (N115)	139 mOhm*cm ²	1320 mOhm*cm ²	660 mV	56 mA/cm ²

Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse der Testprozeduren an der kommerziellen, sowie einer ZBT-MEA (ohne Sperrschicht). Diese wurde mit einer Ziel-Katalysatorbeladung von 2 mg/cm² synthetisiert, die Beladung der Solvicore MEA ist unbekannt. Die ZBT-MEA erreicht hier wie auch im letzten Berichtszeitraum Stromdichten bis zu 200 mA/cm² - die kommerzielle MEA sogar 320 mA/cm². Das Impedanzspektrum (Charge-Transfer-Resistance des Nyquistplots) weist in Kombination mit der höheren OCV auf eine bessere Beschaffenheit bzw. größere ECSA der Katalysatorschichten (CL) hin (Tabelle 4). Der spezifische Widerstand der Membran, mit welchem auch die Ionenleitfähigkeit korreliert, scheint bei den MEA-Systemen annähernd gleich.

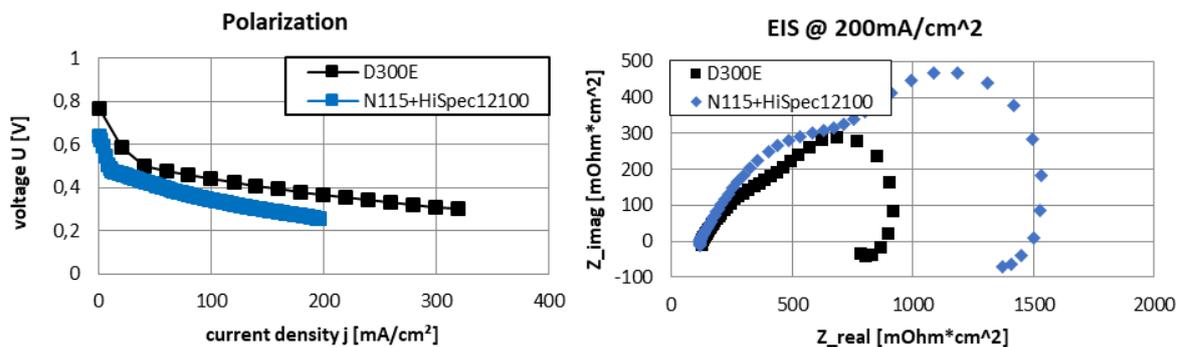


Abb. 301: Strom-Spannungs-Kennlinien des kommerziellen MEA-Systems (D300E) und der ZBT-MEA (N115) (l.) und Nyquist-Spektrum der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (r.)

TP 3.7: Überarbeitung der Komponenten

- Durchgeführte Arbeiten:

Die Herstellung aussagekräftiger MEA-Systeme aus den von den Projektpartnern zur Verfügung gestellten Membranen (mit aufgetragener Graphen-Sperrschicht) konnte in Folge von Problemen bei der Herstellung der Katalysatordispersionen, sowie Problemen in der Lieferkette von neuem Katalysatormaterial nicht in vollem Umfang gewährleistet werden.

So erwies sich die Dispersionsherstellung und anschließende Auftragen der Platin-Ruthenium-Katalysatortinten als herausfordernd. Hier bedurfte es mehrere Versuchsreihen um MEAs mit akzeptabler Varianz in der resultierenden Katalysatorbeladung herzustellen.

Anstelle des bis zu diesem Zeitpunkt genutzten Katalysatorprodukt (Pt-Ru-C- Pulver) wird vom Vertrieb nur noch ein Ersatzprodukt angeboten. Im Zuge der elektrochemischen Charakterisierung der Proben stellte sich heraus, dass die CL, aus dem gelieferte Ersatzprodukt eine signifikant verminderte Leistungsfähigkeit gegenüber dem Originalprodukt aufweist. Dies macht einen Vergleich der aktuellen Schichtsysteme mit den vorangegangenen unmöglich.

- Erzielte Ergebnisse:

Abb. 31231 (l.) zeigt, dass gegenüber den bisher hergestellten CCMs (blau), die mit dem gelieferten Ersatzprodukt hergestellten CL (gelb) eine deutlich geringere Leistungsfähigkeit bzw. Stromdichte erreichen. Während der Hochfrequenzwiderstand eine geringe Abweichung aufweist, liegt die OCV, in Folge der geringeren Aktivität der CL, hier bereits 200mV unter den vorherigen Referenzen.

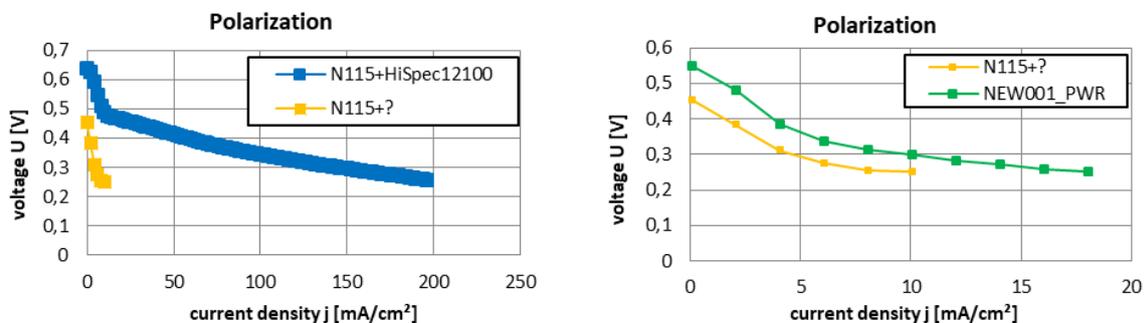


Abb. 312: Strom-Spannungs-Kennlinien-Vergleich der ZBT-MEA (N115 mit H1) und der ZBT-SUB (N115 mit Katalysatorsubstitut (l.) und Strom-Spannungs-Kennlinie- Vergleich der ZBT-SUB und einer ZBT-SUB mit Graphen-Sperrschicht (NEW-01) (r.).

Die drei betrachteten Katalysatorschichten wurden anschließend mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht (Abb. 323 31 l.). Hierbei zeigten sich starke Unterschiede im Hinblick auf die Verhältnisse der PGM-Komponenten (Pt und Ru) in Abhängigkeit des genutzten Katalysatorpulvers. Es liegt die Vermutung nahe, dass der herabgesetzte Anteil des Rutheniums im Katalysatorsubstitut zu einer Verschlechterung der Reaktionskinetik an der Anode führt. Die Oxidation des Methanols und dessen Folgereaktionen sind kinetisch gehemmt.

Die Untersuchung der genutzten Katalysatorpulver mittels Röntgenbeugung (XRD) (Abb. 32 r.) zeigt eine Verschiebung des Substituts zu größeren 2θ -Winkeln im Bezug zur Platinreferenz. Dies deutet auf eine Auflösung des Rutheniums in Platin hin.

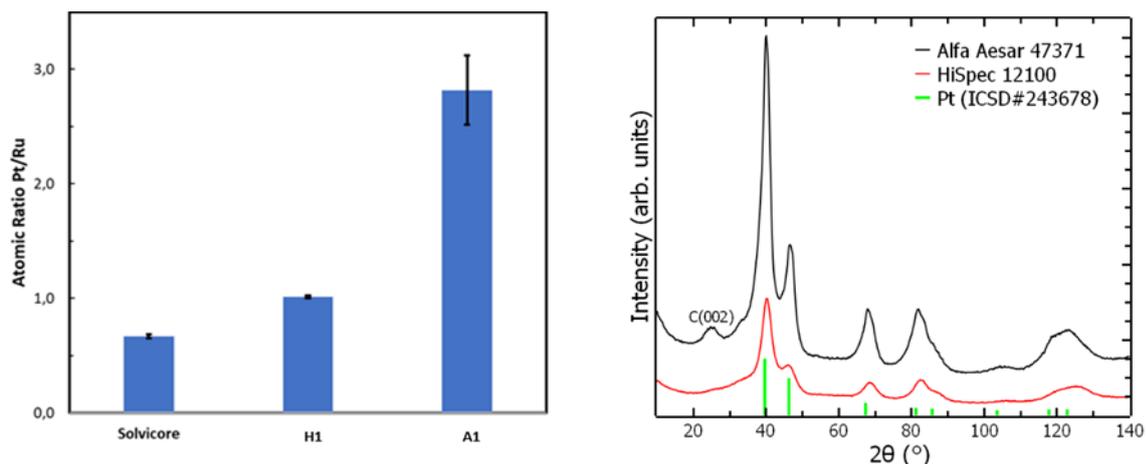


Abb. 323: Atomares Verhältnis von Platin und Ruthenium der betrachteten Katalysatoren aus EDX (l. kommerzielle Membran, m. H1, r. Substitut) (l.), Diffraktogramm der betrachteten Katalysatorpulver (r.).

In Abbildung 31 r. zeigen die Strom-Spannungs-Charakteristiken einer ZBT-SUB-CCM und einer ZBT-SUB-CCM mit Graphen-Sperrschicht (KIT, gerakelt @ 100 μm mit 0,3 mg/ml Graphen – vorsl. Schichtdicke 2 μm). Obwohl der flächenspezifische Hochfrequenzwiderstand des MEA-Systems (Tabelle 5) der Graphen-Sperrschicht-CCM deutlich über dem der

Referenz-CCM (gelb) liegt, erreicht die beschichtete Membran höhere Stromdichten (grün). Dies lässt Rückschlüsse auf die erfolgreiche Blockade von Methanol-Crossover und die damit einhergehende Vermeidung von Mischpotentialen auf der Anode zu. Die Aussagekraft der Ergebnisse in diesen niedrigen Leistungsbereichen, welche die aktuell synthetisierten MEA bzw. CL gewährleisten, ist anzuzweifeln.

Tabelle 5: ermittelte elektrochemische Kenngrößen der MEA-Systeme aus der in-situ Analyse im DMFC-Teststand.

Sample	ASR @5kHz	OCV	J @ 0.4V
ZBT-MEA (N115+H1)	139 mOhm*cm ²	660 mV	56 mA/cm ²
ZBT-SUB (N115+?)	159 mOhm*cm ²	450 mV	2 mA/cm ²
ZBT-SUB-GB (N115+?+GB)	195 mOhm*cm ²	454 mV	4 mA/cm ²

T.P 3.8. Untersuchung der MEA in einem Einzelzeller

Durchgeführte Arbeiten: In Folge der Akquiseschwierigkeiten bezüglich des zuvor genutzten Katalysatorprodukts musste für die weiteren Versuche in der modifizierten Testzelle auf ein anderes Katalysatorprodukt (T1) zurückgegriffen werden. Auch mit diesem Katalysator konnten die zuvor erreichte Performance nicht reproduziert werden, jedoch ermöglichen sie eine elektrochemische Charakterisierung der Proben bei relevanten und akzeptablen Leistungsdichten. Abbildung 33 zeigt die Messungen der in den vorherigen Arbeitspaketen etablierten Messprozedur.

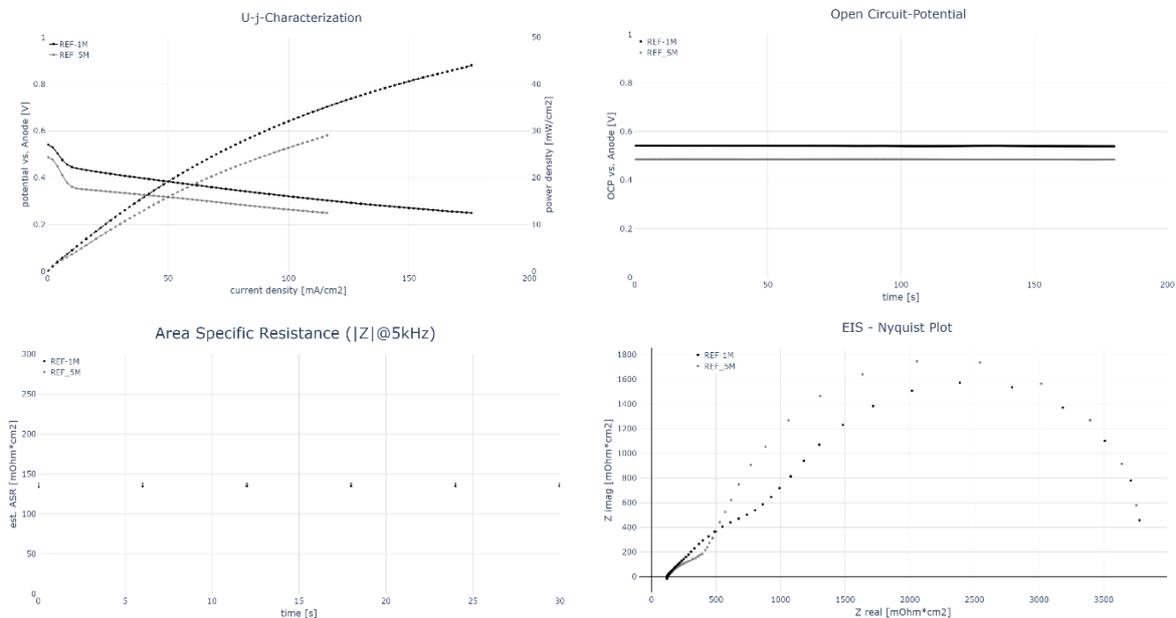


Abb. 33: Durchgeführte Messreihe an einer Referenz-MEA (T1 + N115) mit 1 und 5 molarer MeOH-Lösung (o.l. Strom-Spannungs-Charakteristik, o.r. OCV, u.l. HFR, u.r. EIS) (T=65°C, 1ml/min MeOH + H₂O, 200ml/min, A= 5cm²).

Zusammenfassend wurden die einzelnen Schichtsysteme stets bei 0,4 V und OCV konditioniert und anschließend eine Polarisationskurve sowie ggfs. EIS (in Abhängigkeit der erreichten Stromdichten) gemessen. Im Falle eines näherungsweise identischen Verlaufs

zweier Polarisationskurven aufeinanderfolgender Messzyklen wurde die Probe als konditioniert gewertet. Im Zuge der Auswertung wurden sowohl die flächenspezifischen Widerstände, die Leerlaufspannung sowie die Verläufe der Potentialkurven der relevanten Zyklen gemittelt und gegenübergestellt.

- **Erzielte Ergebnisse:**

Die Messung an einem neuen Referenzsystem (Nafion115+T1) konnte bei 1M MeOH Lösung eine maximale Stromdichte von 175 mA/cm^2 (entsprechende Leistungsdichte 45 mW/cm^2) erreicht werden. Auch hier zeigt sich wie zu erwarten eine deutliche Abnahme der Leistung mit der Erhöhung der Anolyt-Konzentration auf 5M MeOH auf max. 30 mW/cm^2 . Die Messung der Leerlaufspannung und des Elektrolytwiderstands weisen, auch über mehrere Versuchszyklen, nahezu keine Varianz auf. Die Impedanzspektren zeigen den für die DMFC typischen doppelten Elektrodenbogen.

Mit Rücksprache der Projektpartner wurden die in Tabelle 6 ausgewählten Sperrschichtsysteme im Hinblick auf ihre Auswirkungen auf die DMFC-Performance gemäß den dargestellten in-situ Messungen untersucht. Hierbei wurden seitens des KIT zum einen die Konzentration des Graphen im aufgerakelten Ionomer sowie die Höhe des Rakelspalts, die Wärmeübergangskoeffizienten und die Trocknungstemperatur variiert. Auf eine explizite Analyse des Crossovers mittels Massenspektrometer wurde hierbei verzichtet, da der Aufwand den Kenntnisgewinn nicht rechtfertigt. Die bereits untersuchten Schichtsysteme haben gezeigt, dass sich die Sperrwirkung der Proben mit den genutzten elektrochemischen Messmethoden (Stromdichtepotentialkurve, ASR, OCP) bereits gut quantifizieren lassen.

Tabelle 6: Übersicht der untersuchten Graphenblocker-Schichtsysteme in der DMFC mittels in-situ Messmethodik zzgl. Referenzmessung o. Sperrschicht.

Sample	Name (KIT)	Trocknung -T (°C)	WÜK (W/m ² K)	Graphen -Konz. (mg/ml)	Rakelspal t (µm)	Schichdicke gemessen (µm)
GB22-1	1	25	35	0,3	100	5
GB22-6	6	25	35	0,3	200	5
GB22-8	8	25	35	0,6	200	7
GB22-10	10	25	80	0,3	100	5
GB22-12	12	25	80	0,6	100	4
GB22-14	14	40	35	0,3	100	3
GB22-15	15	40	35	0,6	100	?

Die Gegenüberstellung (Abb. 34) der gemessene Strom-Spannungs-Charakteristika zeigt deutlich, dass mit keiner der konzipierten Schichtsysteme eine Leistungssteigerung im niedrig konzentrierten Elektrolyten (1M MeOH) erreicht werden kann, welches unter anderem durch die Steigerung des flächenspezifischen Widerstands (Abb. 36 r.) zu begründen ist.

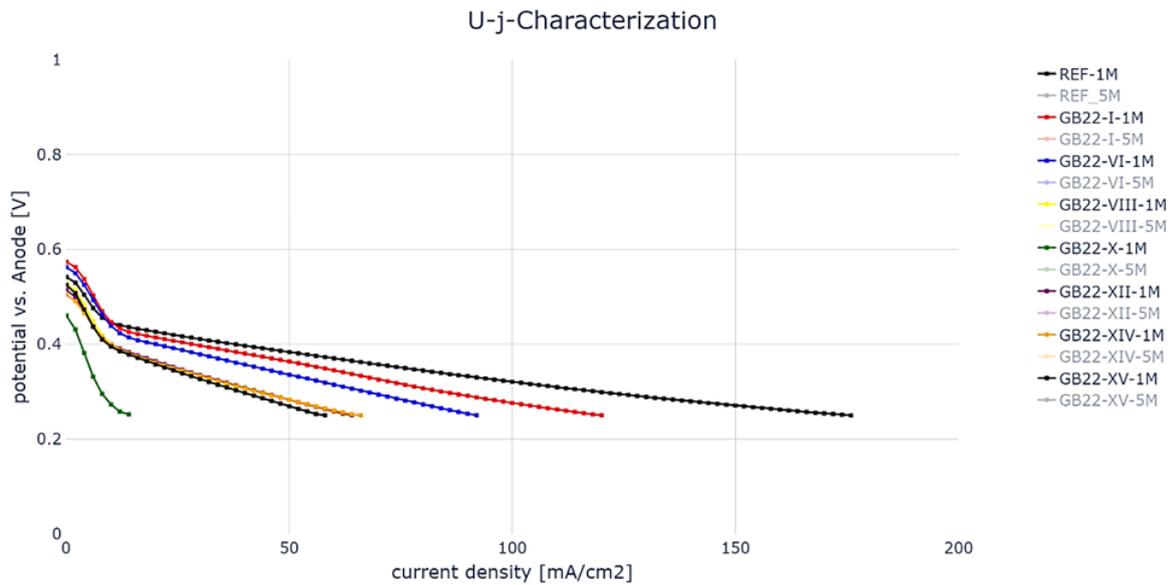


Abb. 34: Strom-Spannungs-Kennlinien ausgewählter Sperrschichtsysteme bei DMFC-Betrieb mit 1M MeOH-Lösung ($T=65^{\circ}\text{C}$, 1ml/min MeOH + H₂O, 200ml/min, A= 5cm²).

Die erwartete Verbesserung der Potentialverläufe mit erhöhter Methanolkonzentration (5M MeOH) konnte in dieser Versuchsreihe nicht bestätigt werden (Abb. 35). Die geringen Abweichung der Leerlaufspannung über alle untersuchten Schichtsysteme legt eine ggf. geringfügig abweichende chemische Aktivität der synthetisierten Elektroden dar, welche zum Teil zu stärkeren Aktivierungsverlusten innerhalb der Polarisationskurven führen können. Diese geringfügigen Abweichungen erklären jedoch nicht die starken Unterschiede der erreichbaren Stromdichten, insbesondere da die MEA-Systeme mit Graphen-Sperrschicht vor allem ein gegenüber der Referenz stärkere Potentialverlust im, durch ohmsche Verluste (ASR) limitierten, Bereich aufweisen.

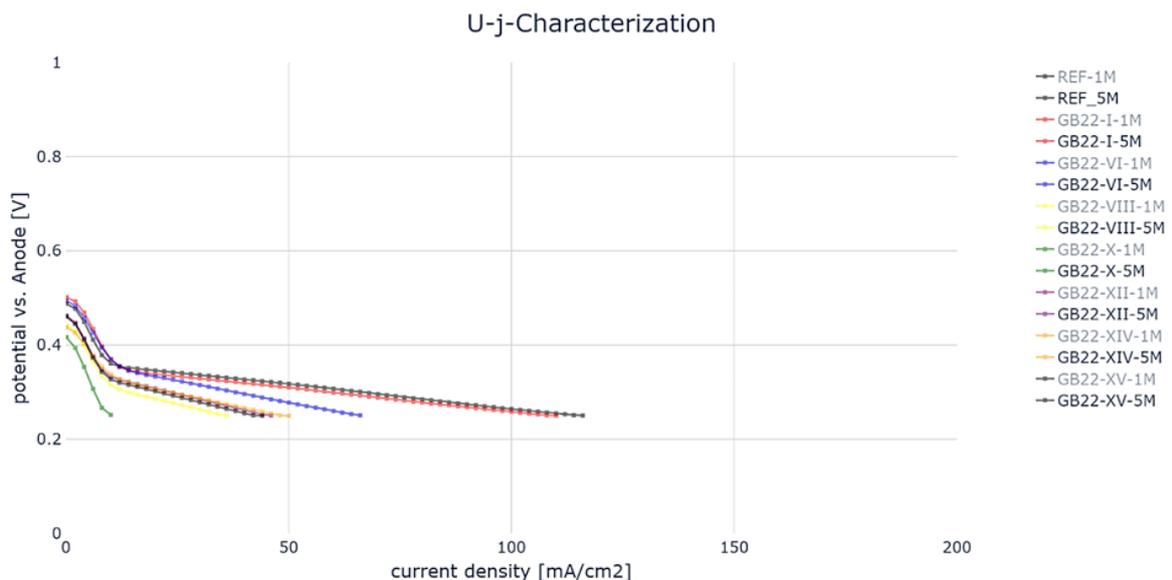


Abb. 354: Strom-Spannungs-Kennlinien ausgewählter Sperrschichtsysteme bei DMFC-Betrieb mit 5M-MeOH-Lösung ($T=65^{\circ}\text{C}$, 1ml/min MeOH + H₂O, 200ml/min, A= 5cm²).

Des Weiteren kann der Einfluss etwaiger Leistungsschwankungen, auf Grund bspw. der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Proben und damit einhergehende erhöhte Aktivierungsüberspannungen, vernachlässigt werden, wenn anstelle der Absolutwerte die

prozentuale Abweichung der erreichten Stromdichten in Abhängigkeit der Methanolkonzentration betrachtet wird.

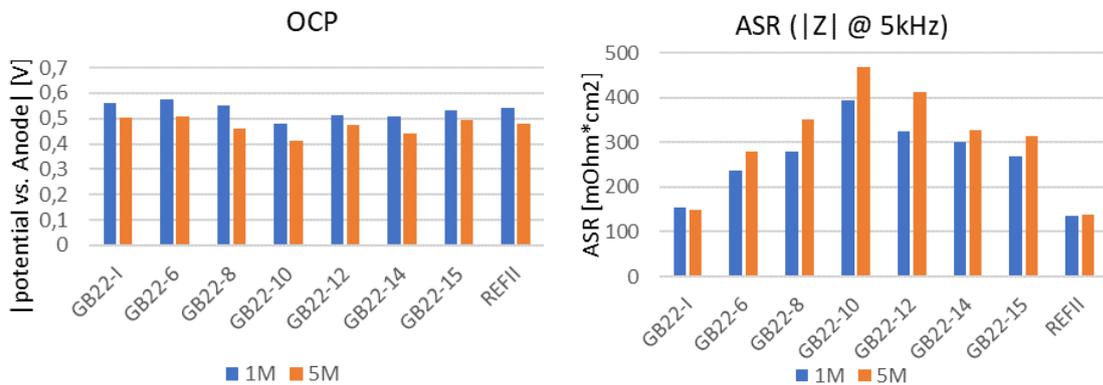


Abb. 36: Vergleich der Leerlaufspannung (l.), Vergleich der flächenspezifische Elektrolytwiderstände der Membran bei DMFC-Betrieb mit 1 und 5M MeOH (r.).

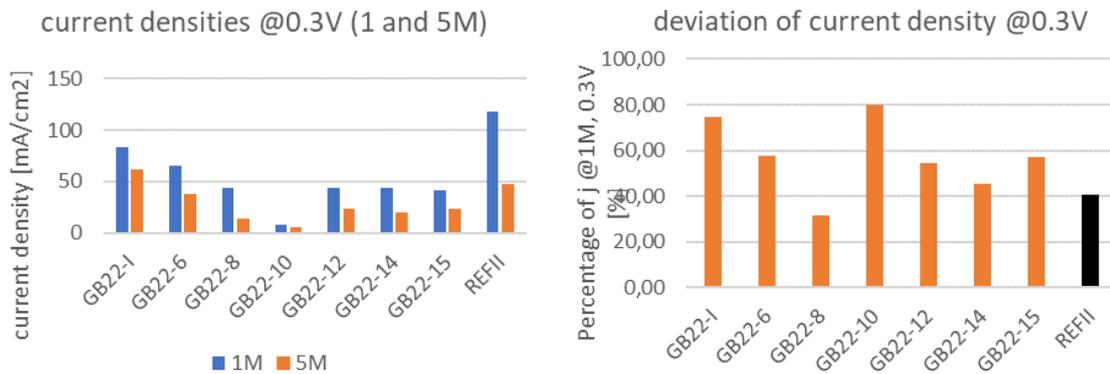


Abb. 37: Stromdichte bei 0.3V (l.), prozentual erreichter Anteil bei 5M vgl. mit 1M Stromdichte (r.).

Abbildung 37 (r.) weist für die beschichteten Proben teils eine deutlich höhere Ausbeute bzw. einen geringeren Verlust der Leistungsfähigkeit (bei 5M-Betrieb) vgl. mit der Referenz (schwarz) nach. Demnach ist durchaus auf eine Funktionalität und damit einhergehende erhöhte Sperrwirkung der Graphenblocker-Schichten zu schließen. Die Bildung von Mischpotentialen auf der Kathode und der dadurch induzierte Spannungsverlust im höher konzentrierten Methanolelektrolyten sind hier zumindest vermindert, jedoch nicht vollständig verhindert.

Eine Korrelation der gewonnenen Erkenntnisse mit den am KIT eingestellten Beschichtungsparametern legt nahe, dass weder eine Erhöhung der Graphenkonzentration, noch eine Vergrößerung des Rakelspalts gegenüber der Probe GB-I zielführend sind. Der Einfluss der Veränderung des Wärmeübergangskoeffizienten und der Trocknungstemperatur sind auf Grundlage der bisherigen Messungen nicht abschließend quantifizierbar.

Die in dieser abschließenden Messreihe gewonnenen Erkenntnisse, weisen eine grundsätzliche Funktionalität bzw. Sperrwirkung der synthetisierten Graphenschichten nach. Insbesondere GB-I erweist sich als vielversprechender der jedoch noch weiter hinsichtlich seiner Sperrwirkung und Auswirkung auf den ohmschen Widerstand optimiert werden muss, um die Relevanz für die Anwendung in der DMFC zu steigern.

2 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Teilprojekt	Erreichtes Ziel	
TP 1.1: Aufbau eines Durchfluss-Batchreaktors für die Graphensynthese	Der Reaktor wurde aufgebaut	Ziel erreicht
TP 1.2: Optimierung des Prozessgas- und Flüssigkeitsflusses und der Elektrodenabstände	Parameter wie Prozesstemperatur, Elektrodenabstände, Prozessgaszufuhr, Spannung, Pulslänge und Repetitionsfrequenz wurden ermittelt	Ziel erreicht
TP 1.3: Screening der Prozessparameter Entladespannung, Pulswiederholfrequenz und Pulslänge nach einer Methode des statistischen Experimentierens (INP)	Screening der Prozessparameter Entladespannung, Pulswiederholfrequenz und Pulslänge Zwischenprodukte bei der Synthese wurden ermittelt.	Ziel erreicht
TP1.4: Synthese des ausgewählten, optimierten Produktpfades unter Einsatz einer elektrischen	Graphensynthese mittels „Kurita bipolar Pulse discharge“-Generator	Ziel erreicht
TP1.5: Funktionalisierungs- und Formulierungsstrategie der Beschichtungssuspension für die Strukturbildung der Graphen-Materialien (INP mit Leistung Dritter (SKZ))	Eine optimale Dispersion der Graphen-Suspension konnte erreicht werden, dh. es konnte ein völlig homogene, stabile Suspension hergestellt werden	Ziel erreicht
TP 2.1: Untersuchung der allgemeinen Beschichtbarkeit einer kommerziell erhältlichen Graphen-Tinte auf einem Substrat im Laborcoater	Prozessparameter wie Rakelspaleinstellung und die dazugehörige Beschichtungsgeschwindigkeit wurden ermittelt Homogene Beschichtungen mit den gefundenen Beschichtungsparametern waren auf den beiden	Ziel erreicht
TP 2.2 Gezielte Untersuchung der Einflussfaktoren der Trocknung im kleinen Maßstab (DIN A5) am Miniplant-Batchcoater und Beschichtung im Batchverfahren	Eine Verdopplung des Graphen-Anteils in der Tinte führte zu keiner signifikanten Veränderung des Beschichtungs- und Trocknungsverhaltens. Graphen-Konzentration im betrachteten Bereich keinen	Ziel erreicht
TP 2.3 Modellierung der Funktion, Sedimentierung und Trocknung der Graphen-Suspension auf Basis der Ergebnisse	Der Trocknungsprozess konnte simulativ beschrieben werden	Ziel erreicht
TP 2.4 Schichtherstellung und Charakterisierung	Nafion- und Fumion-Membranen wurden beschichtet und charakterisiert. Ein homogener Auftrag der funktionellen Graphenschicht konnte	Ziel erreicht
TP 3.1: Aufbau eines Teststands zur Charakterisierung der Komponenten	Teststand wurde aufgebaut inkl. Aufnahme wechselstromabhängiger Größen (EIS, HFR), sowie der Medienanalyse mittels Massenspektrometer und Dichtesensor	Ziel erreicht
TP 3.2: Entwicklung und Herstellung von Bipolarplatten	Die Flussfelder wurden, gemäß dem in CAD überführten Entwürfen, aus Titan gefertigt und platinert	Ziel erreicht
TP 3.3: Entwicklung und Auftrag einer angepassten Katalysatorschicht	Screening der Prozessparameter Entladespannung, Pulswiederholfrequenz und Pulslänge Zwischenprodukte bei der Synthese wurden ermittelt.	Ziel erreicht
TP 3.4 Untersuchung der Protonenleitfähigkeit	Es konnte eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit des eingesetzten Membranpolymers mit Steigerung der Temperatur nachgewiesen werden. Es ist für beschichtete Proben eine Erhöhung des Hochfrequenzwiderstands feststellbar. Des Weiteren kommt es in Abhängigkeit der Schichtkomposition (Dicke,	Ziel erreicht
TP 3.5 Diffusionsmessung/Cross-Over	Mit Hilfe des Massenspektrometers konnte Crossover infolge des entstehenden CO ₂ im Kathodenabgas detektiert werden. Mit Erhöhung der Methanolkonzentration ist weitgehend unabhängig von der angelegten Stromdichte ein deutlicher Anstieg des auf der Kathode entstehenden CO ₂ zu erkennen. Die parasitäre Bildung des CO ₂ dient als Mittel zur Quantifizierung des	Ziel erreicht
TP 3.6: Erstellung eines Messprogramms zur Charakterisierung	Die Versuchsprozeduren der in-situ DMFC-Messungen wurden um eine geeignete Break-In und Conditioning-Prozedur (potentiostatische Zyklen zwischen 0,5V und OCV) erweitert. Daran geknüpft ist eine konstante Überwachung des Hochfrequenzwiderstands (5kHz) des MEA-Setups. Die weitere elektrochemische Charakterisierung der Probe erfolgt im Anschluss der zyklischen Konditionierung mittels Polarisationskurve (galvanostatisch steigend) und	Ziel erreicht
TP 3.7: Überarbeitung der Komponenten	Durch die Verwendung eines Katalysator-Ersatzprodukts konnten die zuvor entwickelten CCMs nicht mehr mit vergleichbaren Werten hergestellt werden.	Ziel nicht erreicht
T.P 3.8. Untersuchung der MEA in einem Einzelzeller	Die in dieser abschließenden Messreihe gewonnenen Erkenntnisse, weisen eine grundsätzliche Funktionalität bzw. Sperrwirkung der synthetisierten Graphenschichten nach.	Ziel erreicht

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

Protonenleitende Membranen sind das Herzstück elektrochemischer Energiespeicher- und Umwandlungstechnologien. Im Rahmen des Vorhabens wurden Syntheseschritte für einen neuartigen Ansatz „GraphenBlocker“ zur Erhöhung der Selektivität, Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Membranen in der Anwendung entwickelt. Aus den erzielten Ergebnissen können für Wissenschaftspartner und für KMU folgenden Nutzen ziehen:

Neuartiges laborskaliges Syntheseverfahren zur Herstellung von Graphen-basierten Nanomaterialien

Der Kenntnissgewinn zum neuartigen Graphenerzeugungsverfahren kann durch Akteure im wissenschaftlichen Bereich genutzt werden, um die Reaktionstechnik für das Verfahren bezüglich der Erhöhung der Ausbeute und hinsichtlich der Erzeugung neuer Nanomaterialien weiterzuentwickeln. KMU wie AL Gramm können den neuen PiL Graphen-Prozess auf die Industriekala transferieren und durch die rapide Prozessführung einen Wettbewerbsvorteil im Vergleich zu anderen Unternehmen erzielen, die Graphen mittels herkömmlicher Verfahren produzieren. Die im Projekt erzielten Ergebnisse dienen außerdem als Basis für die Entwicklung von neuen Syntheseprozessen für andere 2D Nanomaterialien wie beispielsweise BN oder für Erzeugung von Metall- oder Metalloxid-Graphen-Nanohybride für Elektroden und Katalysatoranwendungen. Dadurch erschließt sich diesen Unternehmen ein neuer Markt in der Chemiebranche und Energietechnik einschließlich Brennstoffzellentechnik und Batterie.

Entwickelte Formulierung einer stabilen Suspension des Graphenproduktes mit Eignung für Beschichtungsprozesse, Laborskalige Beschichtungs- und Trocknungsprozesse von Graphen-beschichteten Polymer-Membranen

Ein weiterer wissenschaftlicher Arbeitsschwerpunkt ergibt sich für die Entwicklung von mehrlagigen Schichten, um die Barriere-Eigenschaften weiter zu verbessern. Durch die Aufstellung einer geeigneten Formulierungsstrategie für Graphen-Suspensionen sowie eines angepassten Beschichtungs- und Trocknungsprozesses werden zukünftig KMU wie beispielsweise Baltic Fuel Cell befähigt, diese Suspensionen in der Synthese von Membran-Elektroden-Einheiten für den Einsatz in der DMFC zu nutzen. Die Fumatech GmbH kann die Suspension für die Beschichtung eigener Membran-Produkte einsetzen, wobei diese in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren, aber auch in der Wasser-Aufbereitung und in Vanadium-Redox-Batterien eingesetzt werden. In allen diesen Anwendungen reduziert ein Cross-Over von unerwünschten Spezies die Leistungsfähigkeit der Membran und die neue Graphen-Blocker-Membran erschließt für die Unternehmen auch in diesen Bereichen eine bessere Wettbewerbsfähigkeit. Die Coatema GmbH kann ein neues Geschäftsfeld im Bereich Anlagenbau erschließen und zukünftig industriekalige Graphen-Beschichtungsanlagen für verschiedene Membranprodukte und Anwendungsfelder herstellen. Neben den o.g. Anwendungsbereichen sind auch Applikationen in der Solarindustrie, Elektronik und Biotechnologie möglich. Durch gewonnen Erkenntnisse können in Zukunft im wissenschaftlichen Bereich auch Diffusionsbarriere-Schichten auf der Basis von anderen 2D-Materialien (beispielsweise hexagonalem BN) erzeugt werden.

Entwicklung einer neuen DMFC mit angepasster Bipolarplatte

Durch Weiterentwicklung des neuartigen technischen Ansatzes für eine DMFC mit Graphenblocker-Membran können in Zukunft verbesserte DMFC Systeme mit reduziertem MeOH-Crossover entwickelt werden, die einen höheren Wirkungsgrad besitzen und dadurch eine verbesserte Wirtschaftlichkeit ermöglichen. Von wissenschaftlicher Bedeutung ist auch der Transfer der Erkenntnisse auf die Arbeiten zur PEM-Elektrolyse, da sich durch die

GraphenBlocker-Membran auch die unerwünschte Wasserpermeation reduzieren lässt. Beide Technologien sind heute noch ein von KMU (beispielsweise die Eisenhuth GmbH) und von Startups dominierter Markt und durch den innovativen Ansatz für die DMFC und PEM-Elektrolyse auf der Basis der GraphenBlocker-membranen wird deren Stellung gestärkt.

4 Verwendung der Zuwendung

- **Wissenschaftlich-technisches Personal** (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Forschungsstelle	Personal	Einsatz
1: INP	wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A):	29.5 PM
2: KIT	wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A):	24 PM
3: ZBT	wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A und -B):	25,56 PM

Die Überschreitung des bewilligten Personaleinsatzes in FE3 wurde rechtzeitig angezeigt.

- **Geräte** (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
Keine der Forschungseinrichtungen hat Ausgaben für Gerätebeschaffung beantragt.
- **Leistungen Dritter** (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Forschungsstelle	Leistung	Firma
1: INP	Stabilisierung Graphensuspension 25.498,90€	SKZ

FE 2 und 3 haben keine Ausgaben für Leistungen Dritter beantragt.

5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

INP: Die geleisteten Arbeiten des INP innerhalb des Zeitraums dieser Berichterstattung entsprechen den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig.

KIT: Insgesamt erreicht die bisherig geleistete Arbeit bis auf kleine zeitliche Verzögerungen im vollen Umfang den bewilligten Antrag und war daher notwendig und angemessen.

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

6 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

▪ Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Vortrag: W. Bodnar, M. Schiorlin, A. Frank, T. Schulz, C. Scheu, J. Kolb, A. Kruth: <i>Graphene-related carbon nanoparticles synthesized from a liquid isopropanol precursor in a one-step atmospheric plasma process.</i>	1	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Internationale Konferenz - iPlasmaNano Porec, Kroatien	15.-20. September 2019
Projektbegleitender Ausschuss	2	Kontinuierliche Diskussion von Ausrichtung, Stand der Arbeiten und Detailergebnissen durch die Mitglieder des PA	KIT, Karlsruhe Online Präsentation Übersendung der Ergebnisse in einer gemeinsamen Präsentation per Email	01.10.2019 11.11.2020 (16.05.2022)
Wissenschaftliche Publikation: W. Bodnar, M. Schiorlin, A. Frank, T. Schulz, N. Wöhr, C. Miron, C. Scheu, J.F. Kolb, A. Kruth: <i>Synthesis of graphene-related carbon nanoparticles from a liquid isopropanol precursor by a one-step atmospheric plasma process.</i>	3	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Applied Surface Science, 514 (2020) 145926.	27. 02. 2020
Workshop „AiF-Brennstoffzellen-Allianz“	4	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum Projekt, vor allem kmU	Poster und Vorträge zu den laufenden Projektarbeiten	voraus. Mai 2021
Innovationstag Mittelstand (BMW, AiF)	5	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum Projekt, vor allem kmU	Poster bzw. Informationsmaterial zu den laufenden Projektarbeiten	voraus. Juli 2020, 2021
Hannover-Messe	6	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	April 2019, April 2020 April 2021
Messe F-cell Stuttgart	7	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Fachvortrag / Poster zu den Entwicklungszielen und Ergebnissen des Projektes	Sept. 2019, Sept. 2020
Wissenschaftliche Publikationen	8	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Fachveröffentlichungen zum Projekt in: J. Power Sources, Fuel Cells, Exp. Fluids, Int. J. Multiphase Flow	fortlaufend
Information und Beratung interessierter Unternehmen	9	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PA	fortlaufend

Vorträge und Poster	10	Information von nicht durch die anderen Maßnahmen erreichbaren Firmen zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	Nat. und Intern. Fachvorträge zu dem Vorhabens, z.B. Fuel Cell Seminar (USA), EFCF (Schweiz)	fortlaufend
Akademische Lehrveranstaltungen	11	Information von Studierenden zur Brennstoffzellentechnik vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Frau Prof. Heinzel, Univ. Duisburg-Essen / ZBT	fortlaufend, ab Wintersemester 2018
Information von Verbänden	12	Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk Brennstoffz. u. Wasserstoff NRW, VDMA, IVAM, IKAM	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zum Stand der Arbeiten; Übersenden von Projektübersichten	fortlaufend
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	13	Kontinuierliche Diskussion von Ausrichtung, Stand der Arbeiten und Detailergebnissen durch die Mitglieder des PA	12.1. Vorstellung des Projektes und der Ziele; Diskussion der geplanten Arbeiten 12.2. Vorstellung erster Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens 12.3. Abschlusspräsentation der Ergebnisse	12.1 Zu Projektbeginn 12.2 Jeweils nach 6 Monaten 12.3 Projektende

▪ *Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens*

Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Workshop „AiF-Brennstoffzellen-Allianz“	14	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum Projekt, vor allem kmU	Vortrag zu den abgeschlossenen Projektarbeiten	vorauss. Mai 2023
Hannover-Messe	15	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Infomaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	April 2023
Wissenschaftliche Publikationen	16	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Fachveröffentlichungen zum Projekt in: J. Power Sources, Fuel Cells	fortlaufend, nach Mitte 2023
Information und Beratung interessierter Unternehmen	17	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PA; Übersenden des Abschlussberichtes	fortlaufend, nach Mitte 2023
Vorträge und Poster	18	Information von nicht durch die anderen Maßnahmen erreichbaren Firmen zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	Nat. und Intern. Fachvorträge zu dem Vorhabens, z.B. Fuel Cell Seminar (USA), EFCF (Schweiz)	fortlaufend, nach Mitte 2023
Akademische Lehrveranstaltungen	19	Information von Studierenden zur Brennstoffzellentechnik vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Herr Prof Dr. Harry Hoster, Univ. Duisburg-Essen / ZBT	fortlaufend, ab Sommersemester 2023

Information von Verbänden	20	Institutionalisierter Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk Brennstoffzelle u. Wasserstoff NRW, VDMA, IVAM, IKAM	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zu den Arbeiten; Übersenden des Abschlussberichtes	fortlaufend, nach Mitte 2023
---------------------------	----	--	--	------------------------------

6.1 Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferplanes

Der Transferplan wurde trotz einiger coronabedingter Verzögerungen weitestgehend wie geplant durchgeführt. Auch für die noch ausstehenden Punkte schätzen wir die Realisierbarkeit als hoch ein.

Konkret in Vorbereitung ist etwa ein Poster mit den Projekthalten und Ergebnissen welches im Rahmen der AiF-Brennstoffzellen Allianz im Mai 2023 präsentiert wird, sowie Informationsmaterial wie Flyer, die auf Messen (Hannover-Messe, f-cell) ausliegen werden und interessierte Unternehmen über die Ergebnisse des Projekts informiert.