AIF-Vorhaben-Nr.: 297 ZN

Titel des Vorhabens:

Entwicklung eines neuen Brennstoffzellenkonzeptes unter Nutzung von sauren Zeolithen als neuartige Ionenaustauschermedien in Kombination mit Metallschaumkatalysatoren

Forschungsstellen:

1. Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)
2. Technische Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Technische Chemie
3. Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem)
4. Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH(ZBT)

Bearbeitung:
Dr.-Ing. Egon Erich (IUTA)
Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst (TU Kaiserslautern)
Dr.-Ing. Reinhard Böck (fem)
Dr. rer. nat. Irmgard Buder (ZBT)

Duisburg, Kaiserslautern und Schwäbisch-Gmünd im Januar 2011

Inhaltsverzeichnis

1 ZUSAMMENFASSUNG 5

2 EINLEITUNG 7

3 STAND DER BRENNSTOFFZELLENTECHNIK 8

3.1 AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE VON PEM-BRENNSTOFFZELLEN 8

4 ORGANISATION DER FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSARBEITEN 11

5 ENTWICKLUNG UND HERSTELLUNG DER METALLSCHAUMBASIERTEN KATALYSATORSYSTEME 12

5.1 EIGENSCHAFTEN OFFENPORIGER METALLSCHÄUME ALS KATALYSATORTRÄGERMATERIAL 12
5.2 HERSTELLUNG DER METALLSCHAUMKATALYSATOREN 14
5.2.1 Zuschnitt der ausgewählten Metallschaummaterialien 14
5.2.2 Entfettung, Reinigung und Aktivierung der Metallschäume 14
5.2.3 Elektrochemische Beschichtung der Metallschäume 15
5.3 CHARAKTERISIERUNG DER OBERFLÄCHE DER METALLSCHAUMKATALYSATOREN 16

6 SYNTHESE SAURER ZEOLITHE ALS FESTKÖRPERELEKTROLYTE 23

6.1 ANWENDUNG UND HERSTELLUNGSMETHODEN VON ZEOLITHEN 24
6.2 HERSTELLUNG, MODIFIZIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER EINGESETZTEN ZEOLITHE 25

7 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE ZUR CHARAKTERISIERUNG DER ZEOLITHE .. 34

7.1 ARBEITSPLANUNG 34
7.2 UNTERSUCHTE ZEOLITHMATERIALIEN 35
7.2.1 Vorbehandlung der Zeolithe 36
7.3 MESSUNG DER PROTONENLEITFÄHIGKEIT 36
7.3.1 Messmethode zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit 36
7.3.2 Auswertung der Messungen 38
7.3.3 Protonenleitfähigkeit der Zeolithe bei Raumtemperatur 43
7.3.4 Impedanzmessung bei höheren Temperaturen 49
7.3.5 Impedanzmessungen an befeuchteten Zeolithproben 53
7.3.6 Bewertung des unterschiedlichen Verhaltens der Zeoltihmaterialien 61
7.3.7 Untersuchungen an Nafion-Zeolith-Kompositen 62
7.4 BESTIMMUNG DES WASSERHALTEVERMÖGENS DER ZEOLITHE BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN DURCH THERMOGRAVIMETRISCHE MESSUNGEN 63
7.4.1 Messprinzip der thermogravimetrischen Messung (TGA-Messung): 63
7.4.2 Messprinzip der Karl-Fischer-Titration (KFT): 63
7.4.3 Vorbehandlung der Zeolithproben: 64
7.5 AUSWAHL GEEIGNETER ZEOLITHE NACH PROTONENLEITFÄHIGKEIT (AUFBAUEND AUF DEN ERGEBNISSEN DER ERSTEN PROJEKTPHASE) 67
7.6 TESTEN DER KONFIGURIERTEN BRENNSTOFFZELLENELEKTRODEN IN EINER TESTBRENNSTOFFZELLE 67
7.7 ZUSAMMENFASSUNG DER ARBEITEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER ZEOLITHE UND AUSBLICK 70

8 BAU UND BETRIEB VON LABORBRENNSTOFFZELLEN 71

8.1 ERSTE VERSUCHE MIT ZEOLITH-BRENNSTOFFZELLEN 71
8.2 VERSUCHE MIT METALLSCHAUMKATALYSATOREN UND ZEOLITH 72
8.2.1 Versuche mit Metallschaumkatalysatoren und Zeolith im Glasreaktor 75
8.3 UNTERSUCHUNGEN VERSCHIEDENER ZEOLITHE UND METALLSCHAUMKATALYSATOREN AUF IHRE EIGNUNG FÜR BRENNSTOFFZELLEN 78
8.4 VERGLEICHENDE BEWERTUNG VERSCHIEDENER ZEOLITHQUALITÄTEN 78
8.4.1 Vergleichende Bewertung der Zeolithmuster AiF 001 bis AiF 006 80
8.4.2 Vergleichende Bewertung der Zeolithmuster AiF 007 bis AiF 010 und AiF 0B 86
8.4.3 Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit unterschiedlichenZeolithqualitäten 91
8.5 STABILITÄT DER BRENNSTOFFZELLEN MIT ZEOLITHELEKTROLYT UND METALLSCHAUMKATALYSATOREN 92
8.6 VERGLEICHENDE BEWERTUNG VERSCHIEDENER METALLSCHAUMKATALYSATOREN 94

8.6.1 Bewertung der Pt- und Pd- Metallschaumkatalysatoren auf Träger NC 1723 und NC 2733 ... 95
8.6.2 Bewertung der Pt- und Pd- Metallschaumkatalysatoren auf Träger NC 2733, NC3743 und NC4753 ... 101
8.6.3 Ergänzende Messungen mit Pt- Metallschaumkatalysatoren auf Träger NC 2733 ... 107
8.7 MESSUNG DES KATHODENABGASES ... 111
8.8 ZUSAMMENFASSUNG DER BRENNSTOFFZELLENVERSUCHE ... 111

9 DARSTELLUNG DER VERWENDUNG DER ZUWENDUNGEN UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER WICHTIGSTEN POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES ... 113

9.1 ERLÄUTERUNG DER NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT ... 113

10 FORTGESCHRIEBENER, AKTUALISIERTER PLAN ZUM ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT ... 114

10.1 WIRTSCHAFTLICHE ERFOLGSAUSSICHTEN ... 114
10.2 WISSENSCHAFTLICHE UND WIRTSCHAFTLICHE ANSCHLUSSFÄHIGKEIT ... 115

11 LITERATUR ... 116

12 ANLAGEN ... 118

1 Zusammenfassung

Gegenstand des Forschungsvorhabens war es, in Anlehnung an die bekannten PEM-Brennstoffzellen eine neue Art von Brennstoffzellen zu entwickeln, bestehend aus einer Kombination von sauer eingestellten Zeolithen als Elektrolyt und Metallschaumkatalysatoren, die als Katalysator, Diffusionsschicht und Elektrode dienen sollen. Diese neuen Brennstoffzellen sollten die Nachteile von PEM- Brennstoffzellen wie Temperaturempfindlichkeit der Membran und die Notwendigkeit der permanenten Befeuchtung nicht mehr aufweisen.

Zur Erreichung des Forschungsziels wurde das Forschungsvorhaben vom Institut für Energie- und Umwelttechnik - IUTA e.V. (FS1), dem Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Kaiserslautern – TU (FS 2), dem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie - FEM (FS 3) und dem Zentrum für Brennstoffzellentechnik gGmbH - ZBT (FS4) bearbeitet. IUTA e.V. (FS 1) oblag der Bau der Brennstoffzellen und die Durchführung der Funktionstests, die FS 2 (Universität Kaiserslautern) synthetisierte verschiedene Zeolith-Typen, die am ZBT gGmbH (FS 4) auf ihre Protonenleitfähigkeit und bezüglich ihres Wasserhaltevermögens untersucht wurden. Die Herstellung der Katalysatoren auf der Basis von Metallschäumen, beschichtet mit Platin oder Palladium, erfolgte am FEM (FS 3).

Zur Bewertung der einzelnen Zeolith/Metallschaumkatalysator-Kombinationen wurde die offene Zellspannung gemessen, die als erster Indikator für die Eigenschaften herangezogen wurde, und durch Aufnahme der sich einstellenden Stromstärken. Die Versuche erfolgten mit einfach gefertigten Laborbrennstoffzellen.

Als Ergebnis der Screeningversuche mit insgesamt 12 Paaren Pt- und Pd-Metallschaum-katalysatoren auf den unterschiedlichen Trägerqualitäten ist festzustellen, dass die Aktivitäten kaum von der Porosität der Metallschaumträger abhängig sind. Aus fertigungstechnischen Gründen ist der mittelporige Träger NC 2733 zum Aufbau von Brennstoffzellen gut geeignet. Die in den Versuchen erhaltenen offenen Zellspannungen mit Pt-Katalysatoren sind durchweg höher, als die von Pd-Metallschaumkatalysatoren. So konnte mit einem Pt-Metallschaumkatalysator eine offene Zellspannung um 800 mV gemessen werden, was im Bereich üblicher PEM-Brennstoffzellen liegt.

Die vergleichende Bewertung der insgesamt 12 Zeolithmuster und eines sulfonierten Standardzeolithen HZSM5-25 erfolgte in einer PVC-Brennstoffzelle, die mit Pd-Metallschaumkatalysatoren versehen war. Es war bei allen untersuchten Zeolithmustern eine Zugabe von Wasser notwendig, um die Aktivität zur Protonenleitung auszubilden. Mit den Zeolithen NH_4ZSM5 n_{Si}/n_{Al} = 45 konnte eine hohe offene Zellspannungen und eine, allerdings sehr geringe Stromstärke gemessen werden. Die Impedanzmessungen der Zeolithe von FS 1 bestätigen, dass dieser Zeolith für eine Anwendung in Brennstoffzellen geeignet erscheint. Zusätzlich wurde ein sulfonierter HZSM5-25 getestet, der bei einer nur durchschnittlich hohen offenen Zellspannung eine Stromstärke unter Last bis zu 260 µA zeigte.

Die aus den Strom- und Spannungswerten errechneten elektrischen Leistungen der einzelnen Brennstoffzellenkombinationen bis 2,2 µW/cm^2 sind bisher in Anbetracht der üblichen Leistung von PEM-Brennstoffzellen von ca. 0,6-0,8 W/cm^2 verschwindend gering,

Die Gründe für die bisher schlechten Leistungsausbeuten sind vielschichtig, aber hauptsächlich in der noch nicht ausreichenden Katalysatoraktivität zu suchen.

Durch eine Steigerung der Protonenleitfähigkeit der Zeolithe durch Sulfonierung sowie optimierter Bauweise des Brennstoffzellengehäuses zur besseren Anbindung Zeolith zu Metallschaum, stärkere Kompaktierung der Zeolithe, bessere Stromabnehmer und stärkere Edelmetallbeladungen (evtl. mit Promotoren) der Metallschaumkatalysatoren sollte es möglich sein, deutlich leistungsstärkere Brennstoffzellen zu fertigen.

Die Ziele des Forschungsvorhabens wurden teilweise erreicht.

Veröffentlichungen

Im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben wurden während der Projektlaufzeit folgende Veröffentlichungen publiziert:

- Erich, E.: *Brennstoffzellen mit sauren Zeolithen als Ionenaustauschermedien und Vollmetallkatalysatoren.* Chemie Ingenieur Technik, Sonderheft Brennstoffzellen und Wassertechnologie, Volume 81, Issue 5, S. 611–617, doi: 10.1002/cite.200900015, Wiley VCH Verlag, Weinheim 2009.
- Koch F.: Brennstoffzellen aus sauren Zeolithen. Innovation & energie 1/2009, ISSN 1611-4094, S.11, Energieagentur.NRW (Hrg.), Wuppertal 2009.

Weitere Veröffentlichungen in entsprechenden Fachzeitschriften sind vorgesehen. Weiterhin ist geplant, die Projektergebnisse bei Fachtagungen in 2011 und Messeveranstaltungen vorzustellen. Darüber hinaus werden die Ergebnisse in den bei FEM, IUTA und ZBT regelmäßig durchgeführten Kolloquien präsentiert.

Eine Kurzbeschreibung des Vorhabens ist auf der Homepage des IUTA eingestellt. Dort sowie auf der Homepage des IUTA/IGF wird auch der Abschlussbericht einzusehen sein.

Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre wird in Duisburg über den mit dem ZBT zusammen arbeitenden „Lehrstuhl für Energietechnik“ der Universität Duisburg-Essen und über den Lehrstuhl „Technische Chemie“ der TU Kaiserslautern erfolgen.

Schutzrechte

Unter dem Aktenzeichen 06 120 401.2 wurde am 08.09.2006 ein europaweites Patent mit dem Titel „Elektrolyt, Elektrode und Katalysatorenelektrode zur Verwendung in einer Brennstoffzelle“ angemeldet. Anmelder war das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), 47229 Duisburg.

Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben 297 ZN wurde über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert.

2 Einleitung

Die Entwicklung der Brennstoffzelle als Energiewandler der Zukunft steht im Fokus weltweiter Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten. Im Vergleich zu Technologien, die mit konventionellen Energieträgern (Öl, Erdgas) betrieben werden, bietet die Brennstoffzellentechnologie hinsichtlich Wirkungsgrad und Arbeitstemperaturen deutliche Vorteile. Insbesondere unter ökologischen Aspekten ist das Vermeiden der Emission von Schadstoffen (NO_x-, Schwermetall-, und Ruß-Emissionen) bei Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff und der bessere Wirkungsgrad als Energiewandler gegenüber konventionellen Kraftwerken ein entscheidender Vorteil.

Derzeit konzentrieren sich ein Hauptteil der Forschungsaktivitäten auf die Weiterentwicklung der PEM (Polymer Electrolyte Membrane) Brennstoffzellensysteme. Die niedrige Betriebstemperatur von unter 100 °C und die Nutzung eines polymeren Feststoffelektrolyten ermöglichen den modularen Aufbau des Systems zu kompakten Einheiten (so genannten Stacks). Diese Systeme können sowohl im Leistungsbereich von wenigen Watt bis hin zu einigen kW zur Stromversorgung stationärer wie auch portabler Systeme eingesetzt werden.

Allerdings ist bei PEM-Brennstoffzellen das Temperaturniveau von 80 °C relativ niedrig für die Wärmeauskopplung zur Warmwasserbereitung im Hausenergiebereich. Außerdem benötigen die in PEM-Brennstoffzellensystemen eingesetzten Polymerelektrolyt-Membranen zur Protonenleitung Wasser, was ein ausgefeiltes Wassermanagement notwendig macht, da zu viel Wasser die Brennstoffzelle flutet und zu wenig ein Austrocknen bewirkt. Beides kann im besten Fall zu Leistungsverlust und im schlimmsten Fall zur Degradation von Membran und Brennstoffzellenelektroden führen.

Die sich in Entwicklung befindlichen Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen (HT-PEMFC), die bei Temperaturen von 150 – 190 °C betrieben werden, sind aufgrund der bislang geringen Leistungsdichte und schlechter Kaltstartfähigkeit für viele Anwendungen nur bedingt geeignet und werden derzeit hauptsächlich im stationären Bereich eingesetzt. Sie enthalten Phosphorsäure als "absorbierten" Elektrolyten, der bei Auftreten von flüssigem Wasser irreversibel ausgewaschen wird. Der Betrieb unterhalb von 100°C ist daher nicht möglich, da bei tieferen Temperaturen die Gefahr der Kondensation von Wasser besteht. Außerdem werden die Brennstoffzellenelektroden durch Adsorption von Phosphorsäure, bzw. Phosphat deaktiviert, was insbesondere an der Kathode zu etwas erhöhten Überspannungen führt.

Ziel dieses Projektes war daher die Entwicklung eines neuen Brennstoffzellenkonzeptes, das die Nachteile der PEM- und HTPEM-Brennstoffzelle wie Temperaturempfindlichkeit der Membran und die Notwendigkeit der permanenten Befeuchtung nicht mehr aufweist.

Das Potenzial dazu erschließt sich durch die Verwendung von temperaturstabilen Zeolithen mit stark sauren Eigenschaften als Elektrolyt statt der bisher verwendeten Polymerelektrolyte (z. B Nafion™). Als Elektrodenmaterial wurde ein neuartig strukturierter Katalysator, bei dem das Edelmetall (Palladium oder Platin) auf Metallschaum aufgebracht wird, verwendet. . Erste Ansätze hierzu ergeben sich auch aus der Literatur [Hib1993,Tri2003].

Durch den Einsatz von Zeolithen als Elektrolyt könnte auf das erforderliche, aufwendige Wassermanagement-System verzichtet werden und die Kühlung der Brennstoffzelle würde sich vereinfachen. Beides führt zu einer deutlichen Verringerung der Systemkosten. Außerdem könnte die Edelmetallbelegung der Elektroden verringert werden, da die Kinetik

der Elektrodenreaktion bei höheren Temperaturen deutlich beschleunigt ist. Durch die höhere Betriebstemperatur und chemische Robustheit der Zeolithe und der Katalysatoren wird auch ein Betrieb mit Reformatgas, das geringe Verunreinigungen an CO, NH_3 u.a. enthalten kann, realisierbar und es ergeben sich neue Möglichkeiten für den Einsatz von Brennstoffzellen.

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass eine Brennstoffzelle mit einem Zeolith ZSM 5 als Elektrolytmaterial eine offene Zellenspannung von ca. 400 mV bei Raumtemperatur lieferte. Diese Versuche wurden mit einfachsten Mitteln und nicht optimierten Katalysatoren durchgeführt. PEM-Brennstoffzellensysteme erreichen - nach jahrzehntelangen F+E-Arbeiten - Leistungsdichten von bis zu 2 W/cm^2 [Fue2004]. Es wurde davon ausgegangen, dass Werte in dieser Größenordnung auch für die Zeolith-Brennstoffzelle zu erreichen seien.

3 Stand der Brennstoffzellentechnik

Die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen werden nach der Art des Elektrolyten bzw. nach Art der Ionenaustauschermembran eingeteilt. Man unterscheidet AFC- (Alcaline Fuel Cell), PAFC- (Phosphoric Acid Fuel Cell), MCFC- (Molten Carbonate Fuel Cell), SOFC- (Solid Oxide Fuel Cell) und PEMFC-oder PEM - (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) Brennstoffzellen.

3.1 Aufbau und Funktionsweise von PEM-Brennstoffzellen

Den PEM - Brennstoffzellen kommt wegen ihres relativ hohen Zellwirkungsgrades und der universellen Einsetzbarkeit in mobilen und stationären Anwendungen eine besondere Bedeutung zu. In PEM - Brennstoffzellen dient Wasserstoff als Brennstoff. Eine schematische Darstellung einer PEM - Brennstoffzelle ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

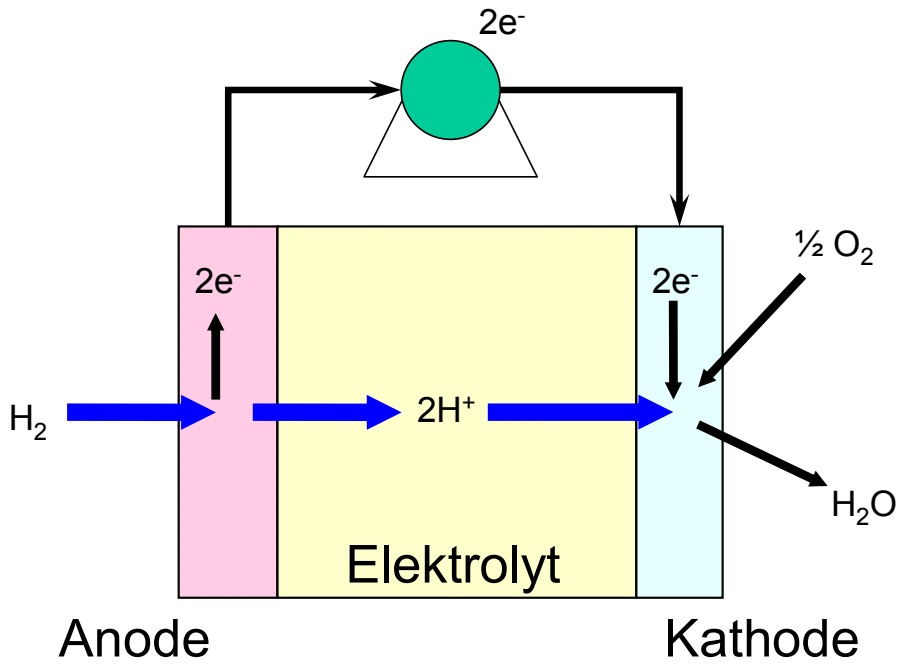


Abbildung 1: Funktionsprinzip einer Wasserstoff – Brennstoffzelle

Reaktionen in einer Wasserstoffbrennstoffzelle:

Anode:	H_2	$\longrightarrow$	$2H^+ + 2e^-$
Kathode:	$½\ O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\longrightarrow$	H_2O
Gesamtreaktion:	$H_2 + ½\ O_2$	$\longrightarrow$	H_2O

Prinzipiell sind PEM - Brennstoffzellen aus einer Brennstoffelektrode (Anode) und der Sauerstoff- oder Luftelektrode (Kathode) aufgebaut, die durch den Ionen leitenden Elektrolyten miteinander verbunden sind. Die Elektroden sind außerhalb der Zelle elektrisch mit einem Stromverbraucher verbunden. Im äußeren Stromkreis wird der elektrische Strom durch die Elektronen übertragen, im Elektrolyten erfolgt der Ladungstransfer durch ionische Leitung. Der Anode wird als Brenngas Wasserstoff zugeführt, der an der Zwischenphase Elektrode/Elektrolyt elektrochemisch zu Protonen und Elektronen gespalten wird. Die Elektronen, die im äußeren Stromkreis elektrische Arbeit verrichten, werden in die Kathode geleitet, wo sie an der Zwischenphase Elektrode/Elektrolyt den Sauerstoff zu Wasser reduzieren. Die hierzu erforderlichen Protonen kommen durch den sauren Elektrolyten von der Anode. Das an der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode gebildete Wasser gelangt in den kathodischen Gasraum und wird von dort abgeführt. Um den Wasserstoff durch die Anode bzw. das Produktwasser über die Kathode zu führen, müssen die Elektroden gasdurchlässig, d.h. porös sein.

Der auf den ersten Blick einfache Aufbau einer Brennstoffzelle spiegelt jedoch nicht die Komplexität des Systems wieder. Um alle Anforderungen hinsichtlich einer homogenen Gasverteilung zu gewährleisten, ist die Anode einer einfachen PEM - Brennstoffzelle mit Kanälen versehen und als Strömungsplatte ausgebildet (Abbildung 2). Die Strömungsplatte, auch Bipolarplatte genannt, dient der elektrischen Anbindung, der Gasverteilung, der Wasserabführung sowie der Kühlung der Zellen. Die Bipolarplatten können aus Graphit, metallischen Werkstoffen, leitfähigen Kunststoffen oder Kompositwerkstoffen bestehen. Danach folgt eine Gasdiffusionsschicht, um die Gase noch besser zu verteilen, gefolgt von der Polymerelektrolytmembran, die beidseitig mit Katalysator versehen ist. Danach angeordnet sind wiederum die Gasdiffusionsschicht und die Bipolarplatte mit strukturierter Graphitschicht.

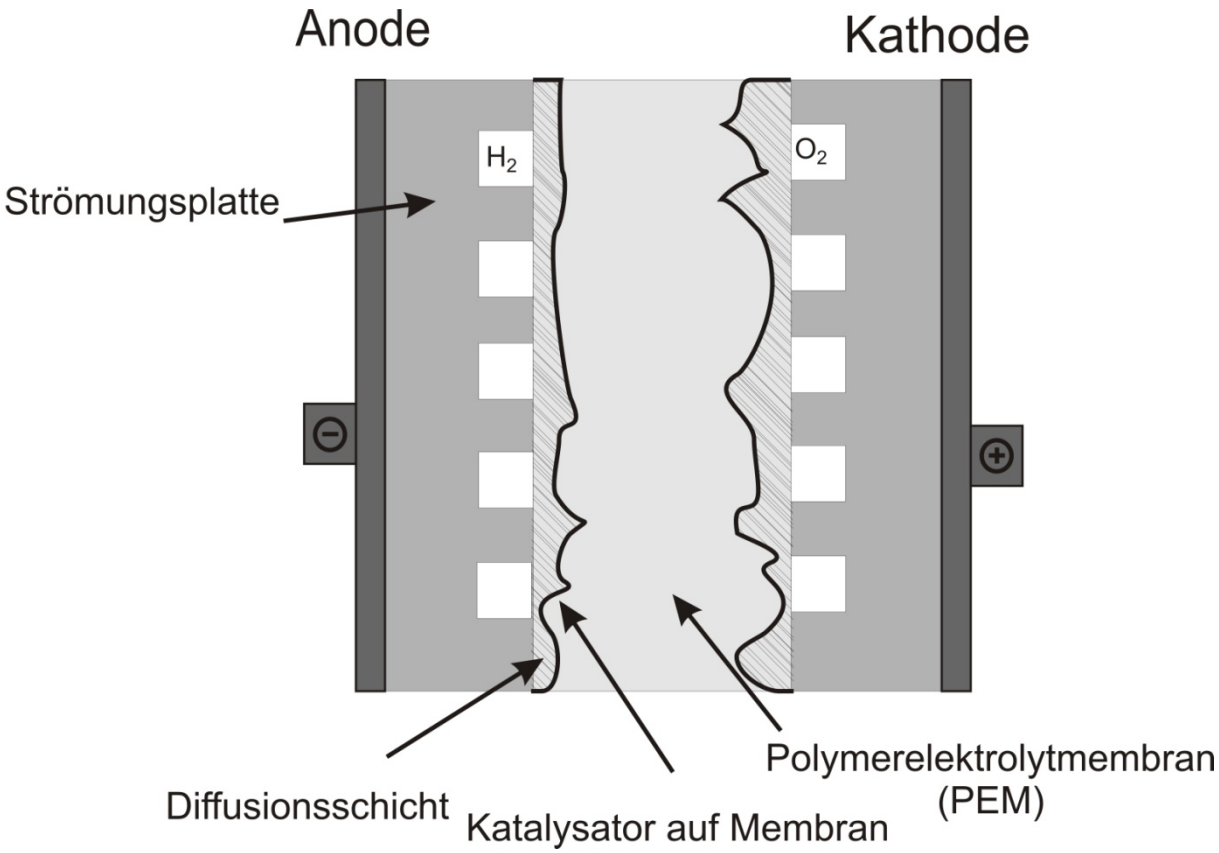


Abbildung 2: Aufbau einer PEM - Brennstoffzelle

Die Polymerelektrolytmembranen sind mit einem katalytisch aktiven Material beschichtet, das aus einer Mischung aus Graphit oder Ruß und dem eigentlichen Katalysator besteht. Als Katalysatormetall kommen dabei Platin oder Mischkatalysatoren mit Platin als Basismetall zum Einsatz (Pt/Ru, Pt/Ni, Pt/Co). An diesen Katalysatoren dissoziieren an der Anodenseite die Wasserstoffmoleküle und setzen dabei Elektronen frei. Dieser Aufbau umfasst eine Brennstoffzelle. Mehrere Brennstoffzellen bilden zusammengefasst einen so genannten Brennstoffzellenstack, wie er in verschiedenen Leistungsgrößen bezogen werden kann [Kur2003].

Von Vorteil bei der PEM – Brennstoffzelle ist die Verwendung eines festen Elektrolyten sowie die erzielbare hohe Stromdichte, das gute dynamische Verhalten und die Möglichkeit, Luft als Oxidationsmittel zu verwenden. Trotz der vielen Vorteile hat die PEM - Brennstoffzelle auch Nachteile, die einer umfassenden Markteinführung entgegenstehen.

In PEM - Brennstoffzellen werden üblicherweise Elektrolytmembranen auf der Basis von Fluorkohlenwasserstoffen eingesetzt, wie z. B. die Nafion® - Membran der Firma DuPont. Nafion® besteht aus perfluorierten Kohlenwasserstoffen mit chemisch fixierten Sulfonsäuregruppen an der Polymerkette. Beim Betrieb der Brennstoffzelle lagert sich Wasser um die Sulfonsäuregruppe an. Der Ladungstransport erfolgt über Migration von H3O+ - Ionen in den Wasserclustern und durch Leitung von Protonen über Wasserstoffbrückenbindungen. Ohne Wasser ist demgemäß die Nafion® - Membran nicht leitfähig. Die Gewährleistung eines gewissen Wassergehaltes in der Membran und die Abführung des Produktwassers der elektrochemischen Umsetzung stellen große Herausforderungen an das Betriebssystem dar. Ein weiterer Nachteil der Membran ist, wie bekannt die Temperaturempfindlichkeit. Die Betriebstemperatur sollte unter 100 °C betragen. In diesem Temperaturbereich ist jedoch die

Empfindlichkeit des Pt-Katalysators der Brennstoffzelle gegenüber CO - Spuren stark ausgeprägt, weshalb eine intensive CO - Abreinigung der Eduktgase notwendig ist.

4 Organisation der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten

Zur Erreichung des Forschungsziels wurde das Forschungsvorhaben vom Institut für Energie- und Umwelttechnik - IUTA e.V. (FS1), dem Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Kaiserslautern – TU (FS 2), dem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie - FEM (FS 3) und dem Zentrum für Brennstoffzellentechnik gGmbH - ZBT (FS4) bearbeitet.

Es wurde eine Aufgabenteilung einerseits hinsichtlich der chemischen Arbeiten (Auswahl und Aufarbeitung der Zeolithe und der Katalysatoren), dem Versuchsaufbau sowie der Versuchsplanung und -durchführung und der Charakterisierung der Zeolithe und Katalysatoren vorgenommen. Die Verfahrensentwicklung und die Dokumentation wurden gemeinsam durchgeführt.

IUTA e.V. (FS 1) war zuständig für den Bau der Brennstoffzellen sowie für die Durchführung der Funktionstests und Optimierungsarbeiten. Des Weiteren oblag IUTA e.V. die Koordination des Projektes.

An der Universität Kaiserslautern (FS 2) wurden verschiedene Zeolith-Typen synthetisiert und auf ihre Eigenschaften bezüglich des Ionenaustausches getestet. Insbesondere wurden die sauren Eigenschaften der Zeolithe mittels temperaturprogrammierter Desorption von basischen Sondenmolekülen sowie Infrarot-Spektroskopie charakterisiert.

Das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie - FEM (FS 3) war zuständig für die Herstellung der Katalysatoren auf der Basis von Metallschäumen, die mit den katalytisch aktiven Metallen Platin oder Palladium beschichtet wurden.

Am ZBT gGmbH (FS 4) wurden die Zeolithe auf ihre Protonenleitfähigkeit und bezüglich ihres Wasserhaltevermögens bei hohen Temperaturen untersucht. Außerdem unterstützte ZBT das IUTA bei der Entwicklung der Brennstoffzellenkonstruktion und bei der Charakterisierung der neuen Brennstoffzellen.

Die Entwicklungsarbeiten waren in 4 Phasen unterteilt und wurden von den Forschungsstellen in enger Abstimmung bearbeitet.

Phase 1: Vorversuche mit verschiedenen Zeolithen als Elektrolyt (Einfache Brennstoffzellenkonfiguration).

Phase 2: Erste Auswahl geeigneter Zeolithe zur Anwendung als Festkörperelektrolyt in Brennstoffzellen. Optimierung der Säurestärke, Kanal- und Porengeometrie.

Phase 3: Konfiguration der Brennstoffzellenelektroden mit palladium- oder platindotierten Metallschäumen.

Phase 4: Fertigung einer Single-Stack-Brennstoffzelle (röhrenförmiger Aufbau). Betrieb mit Wasserstoff und Luft.

5 Entwicklung und Herstellung der metallschaumbasierten Katalysatorsysteme

Gemäß der oben geschilderten Aufgabenteilung wurden von der Forschungsstelle 3 (FEM) die Katalysatoren auf der Basis Metallschaum gefertigt und der FS 1 (IUTA e.V.) für die Fertigung von einfachen Brennstoffzellen mit Zeolith-Elektrolyten zur Verfügung gestellt. Anhand der dort erzielten Ergebnisse wurden die Katalysatoren in einem iterativen Prozess sukzessive weiterentwickelt.

5.1 Eigenschaften offenporiger Metallschäume als Katalysatorträgermaterial

Offenporige metallische Werkstoffe wie Metallschäume weisen Eigenschaften auf, die sich aus der Kombination von Struktur und Material ergeben. Die Werkstoffeigenschaften, z.B. mechanische Festigkeit, Schmelzpunkt und Wärmeleitung werden durch den verwendeten Werkstoff bestimmt. Die Strukturparameter und die geometrische Form der Metallschäume dominieren die strömungsbedingten Eigenschaften. Metallschäume sind hochporös und weisen eine allseitig fluid-durchlässige dreidimensionale Struktur auf. Die für die technische Anwendung nutzbare Oberfläche von offenporigen Metallschäumen wird durch deren innere Struktur beschrieben. Die Porengröße bzw. die Porenzahl[1] der Metallschäume kann bei der Herstellung in gewissen Bereichen variiert bzw. angepasst werden.

Durchströmbarkeit von offenporigen Metallschäumen

Der Druckverlust bei Durchströmung von Metallschaumstrukturen unterschiedlicher Größen und Formen kann bei Kenntnis der Strukturparameter Porenzahl, Gewicht und Geometrie mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden [Gir2004, Hac2003]. Für praktische Anwendungen ist damit der zu erwartende Druckverlust für die entsprechende Anwendung, z.B. gasförmiges Fluid als Strömungsmedium, abschätzbar.

Im Vergleich zu anderen Katalysatorträgermaterialien (z.B. Wabenkörpern) sind in offenporigen Metallschäumen Strömungsablösung und Wirbelbildung realisierbar [Rei2006]. Beispielsweise sind die Strömungsstrukturen von durchströmten offenporigen Metallschäumen (z.B. mit Porenzahlen von 10-30 ppi) in Anwendungsbereichen bis 3 m/s überwiegend turbulent [Gir2004]. Metallschäume als Katalysatorträger bieten den Vorteil, dass durch geschickte Auswahl der Porengröße bzw. Porenzahl sich der Druckverlust in Grenzen einstellen lässt.

Innere Oberfläche von offenporigen Metallschäumen

Aus der Literatur liegen bislang wenige Daten über die „innere Oberfläche“ von Metallschäumen vor. Für Aluminiumschäume mit einer Dichte um 1,2 g/cm³ werden Werte für die innere Oberfläche von 1-2 m²/g angegeben [Ban2000].

Für NiCr-haltige Metallschäume mit einer Materialdichte von 0,4-0,9 g/cm³ werden in technischen Datenblättern nach [Rec1999] folgende Werte angegeben: spezifische Oberfläche von 0,5 - 2,5 m²/dm³ bei Porenzahlen zwischen 10-30 ppi und mittleren Porendurchmesser von 0,6-2,3 mm.

Als Vergleichswert für die spezifische Oberfläche von gebräuchlichen Katalysatoren mit Metallträger können folgende Daten für einen kommerziellen Oxidationskatalysator (Autoabgaskatalysator) herangezogen werden: spezifische Oberfläche von 3,6 m²/dm³, Metall-

[1] Porenzahl angegeben als ppi (= pores per inch)

träger mit wabenähnlicher Struktur, Zellenanzahl 400 cpsi (cpsi = cells per square inches), Zellwandstärke von 0,05 mm und einem freien Querschnitt von etwa 90% [Emi2004].

Mechanische Stabilität von offenporigen Metallschäumen

Die mechanischen Eigenschaften von Metallschäumen werden von der Struktur bestimmt. Die Zellgröße der Metallschäume ist der bestimmende Faktor für die mechanischen Eigenschaften [Girl2004]. Obgleich Metallschäume eine hohe Steifigkeit und mechanische Festigkeit aufweisen, können sie ohne Probleme mit normalen Werkzeugen (z.B. Laser- oder Wasserstrahlschneiden) bearbeitet und passgenau zugeschnitten werden.

Wärmeübertragungseigenschaften von Metallschäumen

Offenporige Metallschäume weisen eine ausreichende thermische Leitfähigkeit auf (→ kompakte Wärmeträger). Allgemein gilt, je dichter der Metallschaum ist, umso besser ist seine Wärmeleiteigenschaft, bei allerdings zunehmendem Druckverlust [Gir2005]. Mit Metallschäumen als metallischem Träger ist ein guter Wärmeübergang zwischen durchströmendem Medium und Katalysator zu erwarten.

Geometrische Struktur von offenporigen Metallschäumen

Offenporige Metallschäume, die auf der Basis von Polyurethanschäumen als formgebendes Templat hergestellt werden, weisen eine dreidimensionale skelettartige und offenporige Metallstruktur auf. Inzwischen sind im Handel Metallschäume mit Porositäten von über 95% kommerziell erhältlich.

Eine wichtige Kenngröße für Metallschäume stellt die Porenzahl dar. Die sogenannte „ppi-Zahl“ (ppi = pores per inch) bezieht sich allerdings meist auf das Polyurethanschaum-Templat aus dem der Metallschaum entstanden ist und unterscheidet nicht zwischen den Zellen und Fenstern. Die Stegdicke, Zelle und Fenstergröße, die durch die Morphologie des Polymerschaumes vorgegeben sind, werden beim Herstellungsprozess durch die Metallbeschichtung sowie durch Schwingungen beim Trocknen und Sintern beeinflusst. Deshalb ist die Porenzahl nur eine Abschätzung der tatsächlichen Zellgröße.

Für die modellhafte Darstellung derartiger Metallschaumstrukturen kann als Grundvolumenelement ein gekapptes Oktaeder angenommen werden. Diese Metallschaumstrukturen bestehen letztendlich aus einer dichten Packung (Kelvin-Packung) derartiger Strukturelemente [Rei2006]. In der nachfolgenden Abbildung 3 sind eine idealisierte [Bin2005] und eine reale Metallschaumstruktur wiedergegeben.

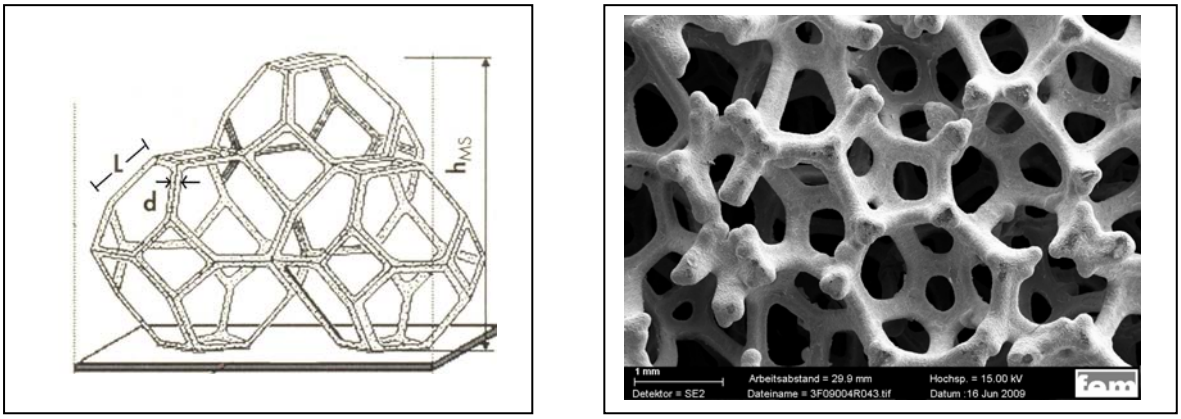


Abbildung 3: Idealisierte (links) und reale(rechts) Metallschaumstruktur (Geometrie)

Materialdaten zu den im Projekt eingesetzten Metallschäumen

Nach Vergleich der zur Verfügung stehenden Metallschäume wurden für die optimierte Katalysatorherstellung Metallschäume von der Firma *RECEMAT* aus Holland eingesetzt. Der Grundwerkstoff dieser Metallschaumvariante ist gesintertes Nickel-Chrom. In der folgenden Tabelle 1 sind die wichtigsten verfügbaren Kenndaten der Metallschäume, die im Rahmen dieses Projektes eingesetzt wurden, zusammengestellt.

Tabelle 1: Materialdaten zu den eingesetzten Metallschäumen

Metall-schaumtyp	mittlere Porengröße	Poren-anzahl	Proben-durchmesser	Metallschaum -Volumen (Ø = 20 mm) (d = 10 mm)	Metallschaum - Oberfläche (Ø = 20 mm) (d = 10 mm)
NC 1723	0,9 mm	17 - 23 ppi	20 - 24 mm	3,1 cm³	52,7 cm³
NC 2733	0,6 mm	27 - 33 ppi	20 - 24 mm	3,1 cm³	77,5 cm³
NC 3743	0,5 mm	37 - 43 ppi	20 - 24 mm	3,1 cm³	114,7 cm³
NC 4753	0,4 mm	47 - 53 ppi	20 - 24 mm	3,1 cm³	173,6 cm³

5.2 Herstellung der Metallschaumkatalysatoren

Vor der eigentlichen Herstellung der Metallschaumkatalysatoren erfolgte eine Vorauswahl von potenziell geeigneten Metallschäumen. Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte dann in der folgenden, vierstufigen Prozessfolge: Zuschnitt, Reinigung, Aktivierung und Beschichtung mit katalytisch aktivem (Edel-) Metall.

5.2.1 Zuschnitt der ausgewählten Metallschaummaterialien

Für eine optimierte Herstellung der Metallschaumkatalysatoren wurden die Proben im Laufe des Projektes von einer Fachfirma für Wasserstrahlschneidetechnik (Fa. Nickl, Donzdorf) passgenau aus den Ausgangsplatten ausgeschnitten. Die unbeschichteten Metallschaumproben wurden dann im Galvanotechniklabor des FEM zu katalytisch aktiven Metallschäumen weiterverarbeitet.

5.2.2 Entfettung, Reinigung und Aktivierung der Metallschäume

Die ausgeschnittenen Metallschäume wurden vor der elektrochemischen Beschichtung einer gründlichen Reinigung unterzogen. Hierbei wurden sowohl Ölreste als auch partikuläre Verschmutzungen entfernt. Darüber hinaus diente die Vorbehandlung zur Entfernung von Oxidschichten auf der Metallschaumoberfläche, die eine elektrolytische Beschichtung beeinträchtigen würden.

Die Vorbehandlung umfasste eine Entfettung mit Lösemittel und einen alkalischen Reinigungsschritt, der unter Einwirkung von Ultraschall vorgenommen wird. Nach Spülung

mit Wasser wurde zudem eine alkalische elektrolytische Entfettung nachgeschaltet. Anschließend wurde mit voll entsalztem (VE) Wasser gespült. Danach erfolgte eine Dekapierung der Metallschaumoberflächen mittels verdünnter Schwefelsäure. Nach einer erneuten Spülung mit VE-Wasser wurde die elektrochemische Beschichtung der Metallschaumproben mit der katalytisch aktiven Metallkomponente durchgeführt.

Vorbehandlung und Aktivierung:

1. Entfettung mit Lösemittel
2. Alkalische Reinigung
3. Spülen mit Wasser
4. Alkalische elektrolytische Reinigung
5. Spülen mit Wasser
6. Dekapierung in verdünnter Schwefelsäure
7. Spülen mit VE-Wasser

5.2.3 Elektrochemische Beschichtung der Metallschäume

Die katalytisch aktiven Metallkomponenten wurden im Rahmen des F&E-Vorhabens gemäß Antrag durch elektrochemische Prozesse direkt auf die Metallschäume (Katalysatorträger) als Dünnschichtfilm oder als submikrone Partikel abgeschieden.

Neben der teilweisen Aufbringung von Nickel (Vorbeschichtung) kamen im Rahmen dieses Projektes als katalytisch aktive Komponenten Palladium und Platin zum Einsatz.

Für die elektrochemische Palladium- und Platinabscheidung wurden Elektrolytlösungen eingesetzt, deren Zusammensetzung selbst entwickelt wurde (Eigenansatz). Als Anodenmaterial wurden kommerzielle platinierte Titanstreckmetallbleche verwendet.

Durch Variation der Abscheideparameter (Metallgehalt, Stromdichte, Elektrolyttemperatur und Ultraschalleinwirkung) war eine unterschiedliche Metallbelegung der Substratoberflächen mit der Katalysatorkomponente möglich. Aufgrund der ausgewählten unterschiedlichen Oberflächengeometrien, Stromdichten und Abscheidezeiten konnten so verschiedene Gehalte an Katalysatormetall und Partikelmorphologien auf die Metallschaumsubstrate abgeschieden werden. Die Katalysatormetalle wurden unter galvano-statischen Bedingungen (konstanter Gleichstrom) auf die Metallschäume abgeschieden.

Es wurde keine spezielle nachträgliche Konditionierung der hergestellten Katalysatoren durchgeführt (z.B. Reduktion der Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff oder Temperung bei erhöhter Temperatur).

Im Rahmen des Projektes wurden durch das FEM antragsgemäß und termingerecht verschiedenste Palladium- und Platin-Katalysatoren für die verschiedenen Laborversuche der Projektpartner IUTA und ZBT hergestellt.

Tabelle 2: Randparameter für die elektrochemische Beschichtung

Elektrolyt	Stromdichte [A/dm²]	Elektrolyt-temperatur	Abscheidezeit
Nickel	2,5	70 ± 3°C	2 min
Palladium	1,2 / 1,5	70 ± 3°C	0,6 / 1 / 2 min
Platin	0,7 / 1,0 / 1,2 / 1,5	65 / 70 / 80 ± 3°C	0,3 / 0,6 / 3 / 5 / 7 min

5.3 Charakterisierung der Oberfläche der Metallschaumkatalysatoren

Im Verlauf der Entwicklungsarbeiten wurden Modifikationen an den Beschichtungsparametern vorgenommen, wodurch die Art der Abscheidungen entsprechend variiert werden konnte. Gemäß den am FEM durchgeführten Untersuchungen mit einem hochauflösendem Rasterelektronenmikroskop (REM) - Typ LEO Supra VP55, Firma ZEISS - lassen sich dennoch grundlegende Tendenzen hinsichtlich der Oberflächenmorphologie der abgeschiedenen Metallschichten/Metallpartikel angeben. Die Katalysatormetalle Palladium und Platin wurden unter den eingestellten elektrochemischen Abscheidebedingungen bevorzugt kugelig-granular auf den Metallschäumen als Katalysatorträger abgeschieden.

Nachfolgend sind zur Veranschaulichung ausgewählte Beispiele von hergestellten Katalysatoroberflächen (→ Oberflächenmorphologie der beschichteten Metallschäume) abgebildet. In den Tabellen 3 bis 7 sind Abbildungen von REM-Aufnahmen der hergestellten (ungebrauchten) Metallschaumkatalysatoren aufgeführt.

Die Aufnahmen zeigen die Morphologie und die Edelmetallverteilung der elektrochemisch abgeschiedenen Edelmetallschichten/-Partikel auf den Metallschäumen vor den Versuchen im Teststand.

In Tabelle 4 und Tabelle 8 sind zudem REM-EDX Analysenspektren (EDX = Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse) von ausgewählten Katalysatoren wiedergegeben. Die Analysenspektren zeigen, dass auf der Materialoberfläche der hergestellten Katalysatoren die katalytisch aktiven Komponenten (Pd und Pt) auch tatsächlich auf der Metallschaumoberfläche elektrochemisch abgeschieden wurden.

Ausgewählte Randparameter zur Herstellung der im Rahmen dieses Projektes eingesetzten und hergestellten Metallschaumkatalysatoren sind im Anhang in den Anlagen aufgelistet.

Tabelle 3: Ausgewählte Beispiele für die Oberflächenmorphologie von neuen Metallschaumkatalysatoren (REM-Aufnahmen)

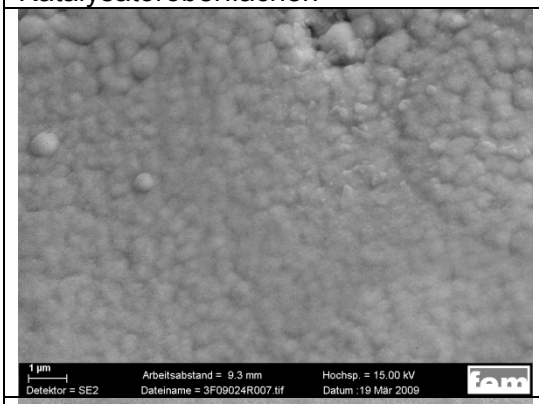
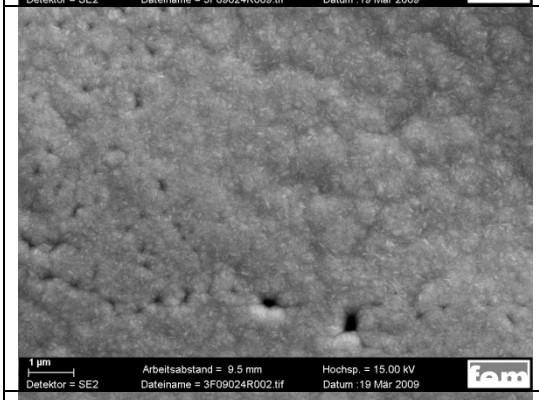
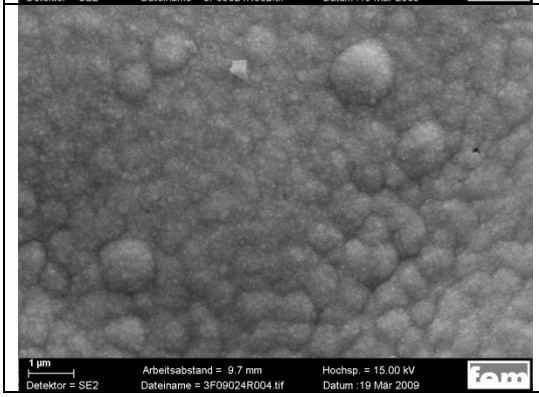
Katalysatoroberflächen	
	**Abbildung 4:** **Katalysator Nr. # 4a** Metallschaumtyp: NC 1723 Nickel/Platin-Belegung als Dünnschicht (d= << 1 µm) Vergr.: x 10.000
	Abbildung 5: **Katalysator Nr. 7a** Metallschaumtyp: NC 2733 Nickel/Platin-Belegung als Dünnschicht (d= << 1 µm) Vergr.: x 10.000
	**Abbildung 6:** **Katalysator Nr. # 4b** Metallschaumtyp: NC 1723 Nickel/Palladium-Belegung als Dünnschicht (d= << 1 µm) Vergr.: x 10.000
	**Abbildung 7:** **Katalysator Nr. # 7b** Metallschaumtyp: NC 2733 Nickel/Platin-Belegung als Dünnschicht (d= << 1 µm) Vergr.: x 10.000

Tabelle 4: REM-EDX Analysenspektren der Metallschaumoberfläche von ausgewählten neuen Metallschaumkatalysatoren

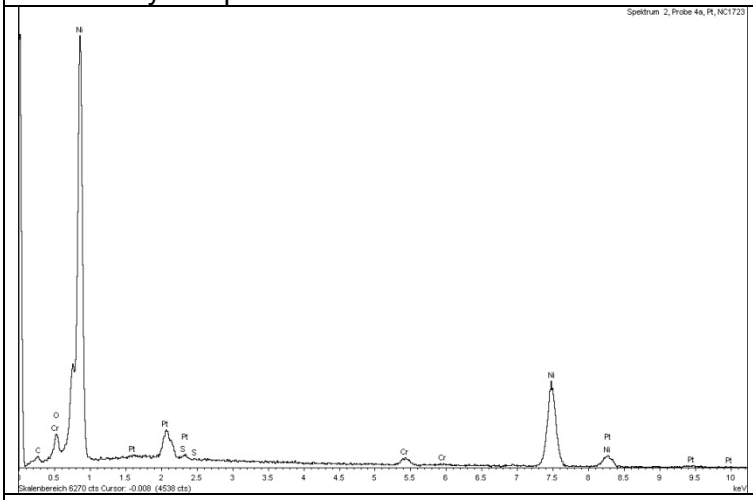
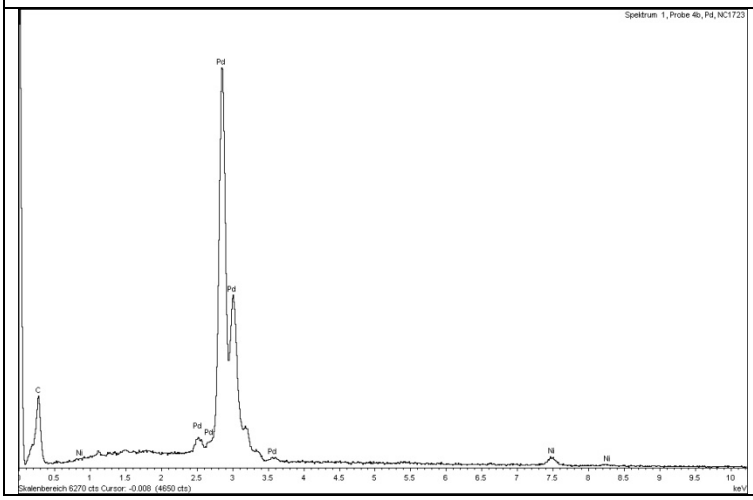
EDX-Analysenspektren	
	**Abbildung 8:** **Katalysator Nr. # 4a** Metallschaumtyp: NC 1723 Pt - Peak im Analysen-spektrum klar erkennbar
	**Abbildung 9:** **Katalysator Nr. # 4b** Metallschaumtyp: NC 1723 Pd - Peak im Analysen-spektrum klar erkennbar

Tabelle 5: Ausgewählte Beispiele für die Oberflächenmorphologie von neuen Metallschaumkatalysatoren (REM-Aufnahmen)

Katalysatoroberflächen	

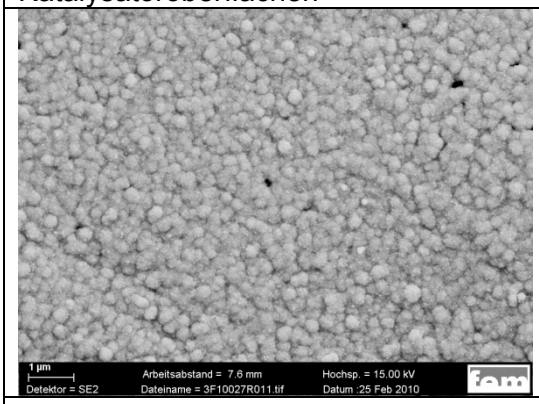
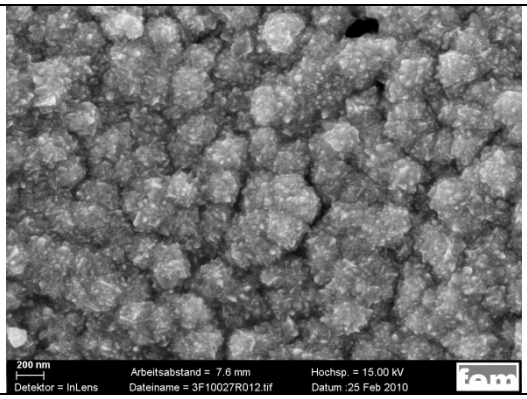

	

Abbildung 10: **Katalysator Nr. # 11** MS-Typ: NC 2733, Platin-Belegung Vergr.: x 10.000	**Abbildung 11:** **Katalysator Nr. # 11** MS-Typ: NC 2733 Vergr.: x 30.000

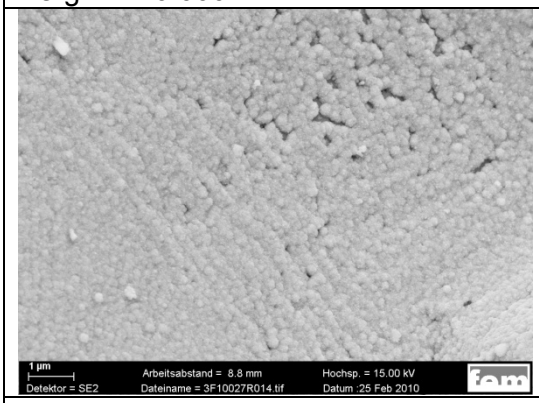
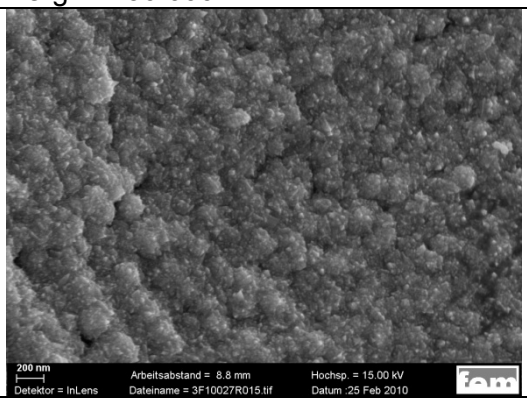

	

Abbildung 12: **Katalysator Nr. # 15** MS-Typ: NC 3743, Platin-Belegung Vergr.: x 10.000	**Abbildung 13:** **Katalysator Nr. # 15** MS-Typ: NC 3743 Vergr.: x 30.000

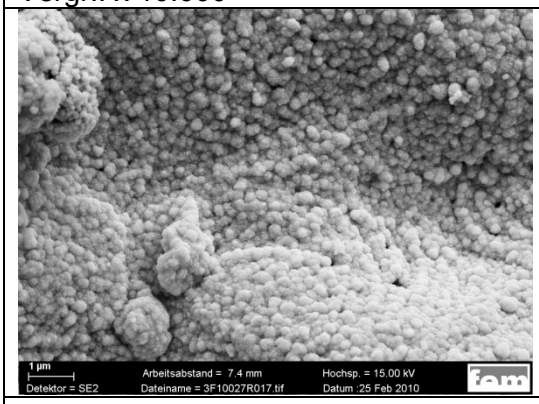
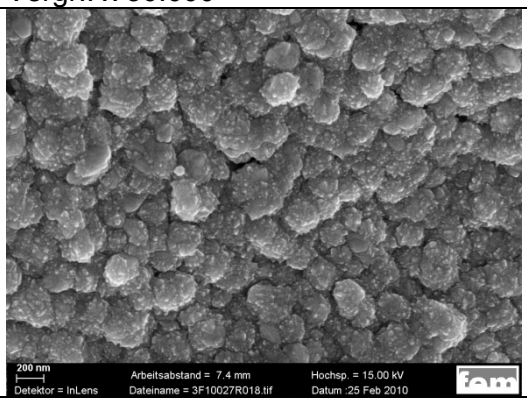

	

Abbildung 14: **Katalysator Nr. # 19** MS-Typ: NC 4753, Platin-Belegung Vergr.: x 10.000	**Abbildung 15:** **Katalysator Nr. # 19** MS-Typ: NC 4753 Vergr.: x 30.000

Tabelle 6: Ausgewählte Beispiele für die Oberflächenmorphologie von neuen Metallschaumkatalysatoren (REM-Aufnahmen)

Katalysatoroberflächen	

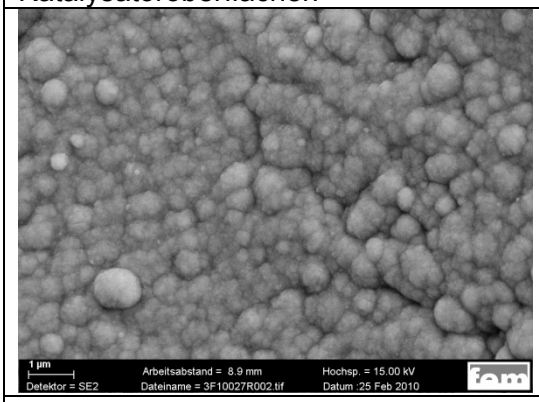
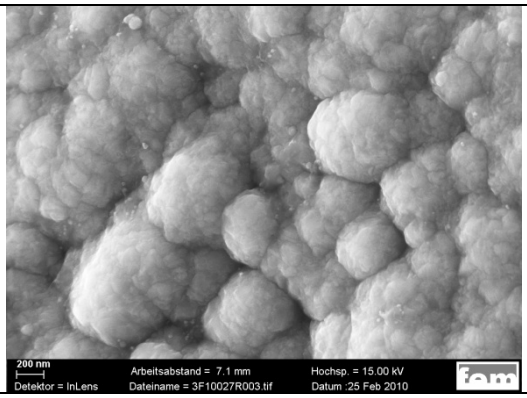

	

Abbildung 16: **Katalysator Nr. # 9** MS-Typ: NC 2733, Palladium-Belegung Vergr.: x 10.000	**Abbildung 17:** **Katalysator Nr. # 9** MS-Typ: NC 2733 Vergr.: x 30.000

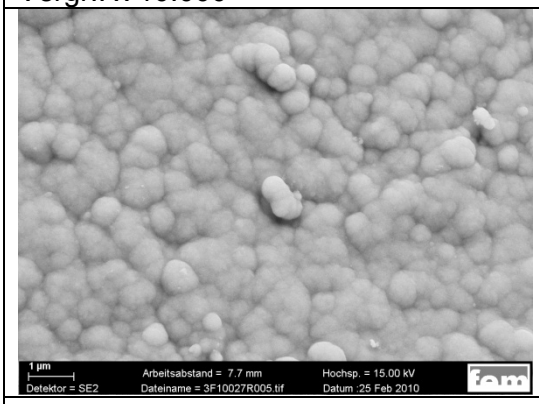
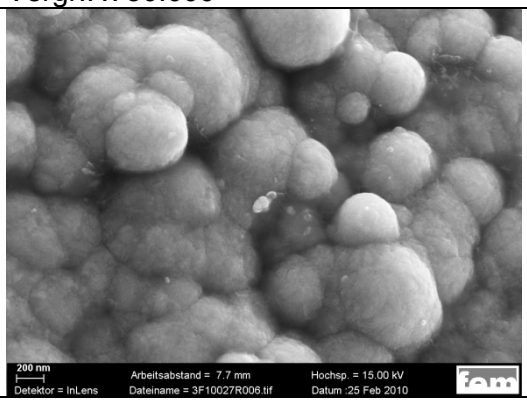

	

Abbildung 18: **Katalysator Nr. # 13** MS-Typ: NC 3743, Palladium-Belegung Vergr.: x 10.000	**Abbildung 19:** **Katalysator Nr. # 13** MS-Typ: NC 3743 Vergr.: x 30.000

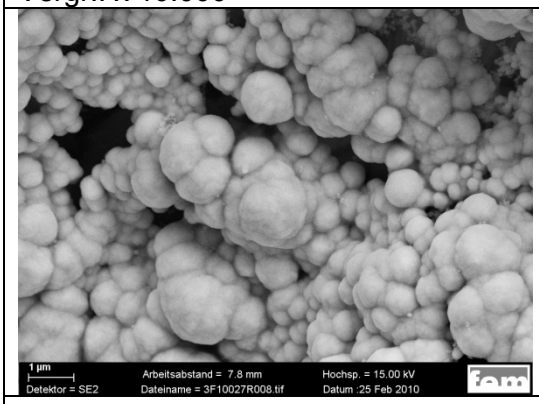
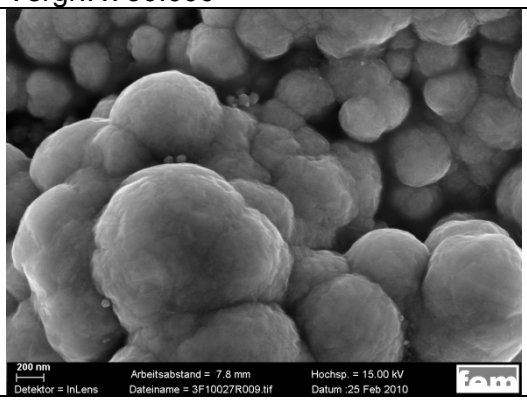

	

Abbildung 20 **Katalysator Nr. # 17** MS-Typ: NC 4753, Palladium-Belegung Vergr.: x 10.000	**Abbildung 21** **Katalysator Nr. # 17** MS-Typ: NC 4753 Vergr.: x 30.000

Tabelle 7: Ausgewählte Beispiele für die Oberflächenmorphologie von neuen Metallschaumkatalysatoren (REM-Aufnahmen)

Katalysatoroberflächen	

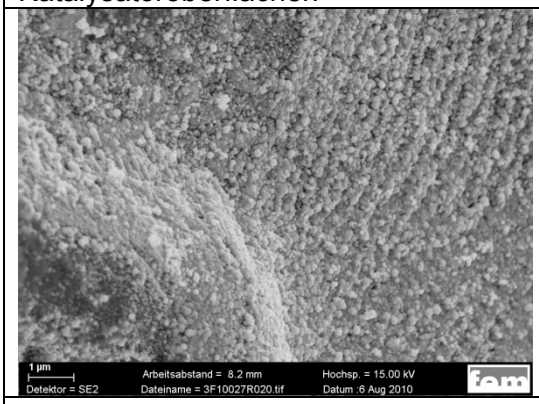
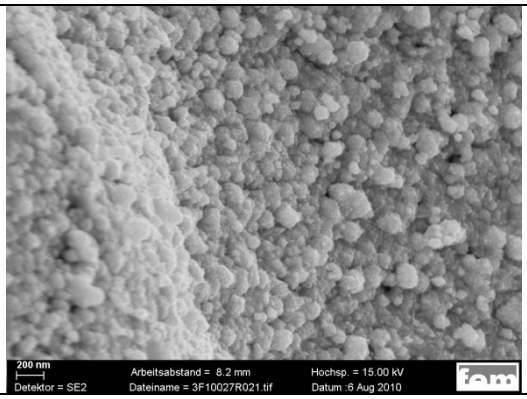

	

Abbildung 22: **Katalysator Nr. # 21** MS-Typ: NC 2733, Platin-Belegung Vergr.: x 10.000	**Abbildung 23:** **Katalysator Nr. # 21** MS-Typ: NC 2733 Vergr.: x 30.000

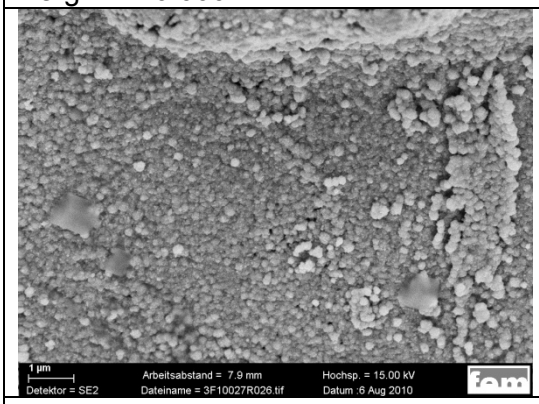
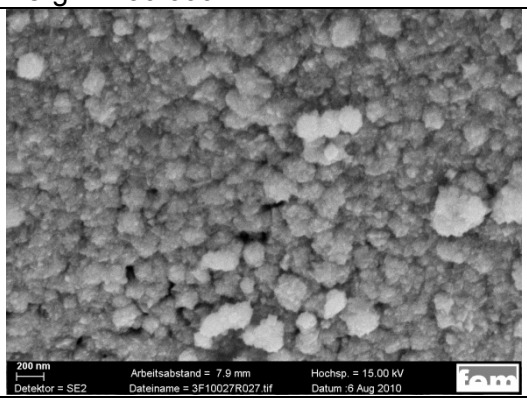
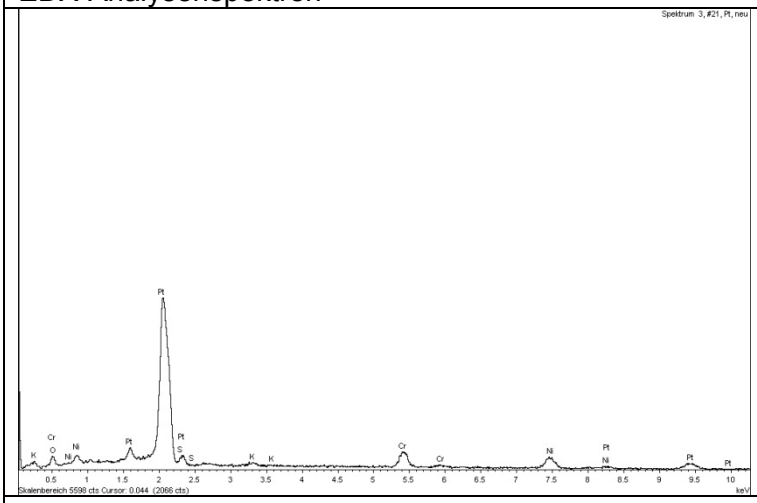
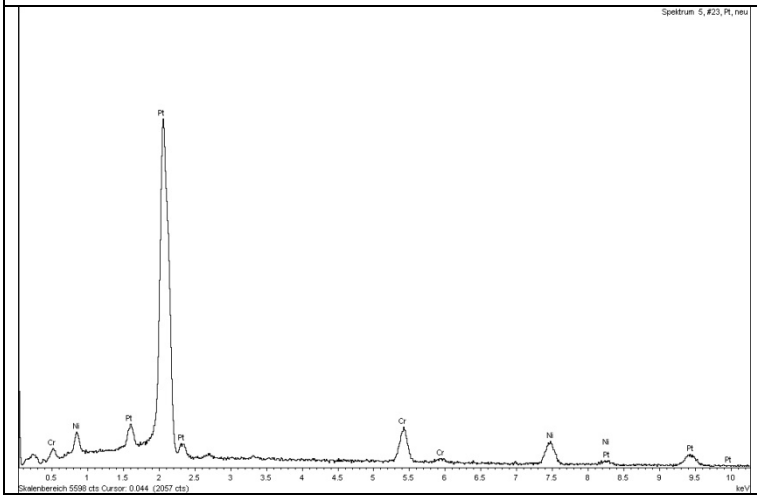

	

Abbildung 24: **Katalysator Nr. # 23** MS-Typ: NC 2733, Platin-Belegung Vergr.: x 10.000	**Abbildung 25:** **Katalysator Nr. # 23** MS-Typ: NC 2733 Vergr.: x 30.000

Tabelle 8: REM-EDX Analysenspektren der Metallschaumoberfläche von ausgewählten neuen Metallschaumkatalysatoren

EDX-Analysenspektren	
	**Abbildung 26:** **Katalysator Nr. # 21** Metallschaumtyp: NC 2733 Pt - Peaks klar im Analysen-spektrum erkennbar
	**Abbildung 27:** **Katalysator Nr. 23** Metallschaumtyp: NC 2733 Pt - Peaks klar im Analysen-spektrum erkennbar

Die hergestellten Metallschaumkatalysatoren wurden mit den entsprechenden Zeolithen, hergestellt von FS 2, zu Brennstoffzellen zusammengefügt und von den FS 1 und 4 auf ihre Aktivität untersucht.

6 Synthese saurer Zeolithe als Festkörperelektrolyte

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Feststoffe aus der Klasse der Aluminiumsilikate. Ihr prinzipieller Aufbau ist aus Abbildung 28 ersichtlich: Die strukturelle Grundbaueinheit von Zeolithen ist ein Tetraeder, das als sog. Zentral- oder Tetraederatom Silicium oder Aluminium enthält, welche tetraedrisch von vier Sauerstoffionen umgeben sind. Die so erhaltenen SiO_4- bzw. AlO_4-Tetraeder werden auch als primäre Baueinheiten bezeichnet. Jedes der vier Sauerstoffionen ist wiederum mit einem Zentralatom (Silicium oder Aluminium) verbunden. Der Anteil von Aluminium auf Gerüstplätzen von Zeolithen ist durch die empirische Löwensteinregel nach oben hin begrenzt. Diese besagt, dass Aluminium nicht in zwei direkt benachbarten Tetraedern vorliegen darf. Dies bedeutet, dass in Zeolithen das Stoffmengenverhältnis von Silicium zu Aluminium (das sog. n_{Si}/n_{Al}-Verhältnis) immer mindestens gleich oder größer als Eins sein muss. Durch Fortsetzung dieses Bauprinzips in die drei Raumrichtungen werden größere Strukturelemente erhalten, z.B. Vierringe, Sechsringe, hexagonale Prismen (Doppelsechsringe), die auch als sekundäre Baueinheiten (SBU, secondary building unit) bezeichnet werden. Die sekundären Baueinheiten können weiter zu größeren Strukturelementen zusammengesetzt werden, z.B. zur sogenannten Sodalitheinheit, zur Pentasileinheit oder zur Cancriniteinheit (vgl. Abbildung 28), aus denen letztlich unterschiedliche, dreidimensional vernetzte Gerüststrukturen aufgebaut werden. Man kennt heute annähernd 200 verschiedene solcher Zeolithstrukturen, die teilweise als Mineralien in der Natur vorkommen, zum Teil nur synthetisch im Labor hergestellt werden können oder beides. Drei dieser Strukturen sind in Abbildung 28 dargestellt. Bedingt durch die kristalline Natur der Zeolithe entstehen intrakristalline Poren- und Hohlraumsysteme mit streng regelmäßigen Abmessungen, die typischerweise im Bereich von Molekülabmessungen (d.h. ca. 0,3 bis ca. 1,5 nm) liegen. Neben der Variationsbreite in der Struktur können Zeolithe auch noch vielfältig hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung (z.B. im Hinblick auf die Anteile von Aluminium oder Silicium in der Struktur) modifiziert werden.

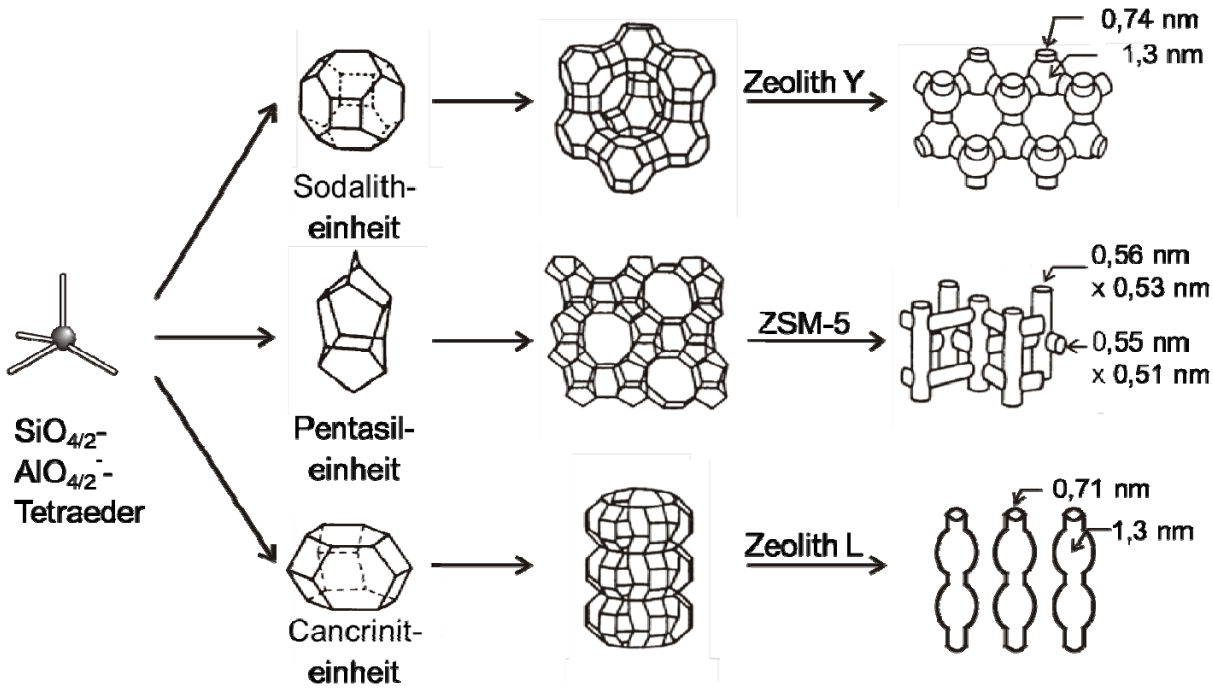


Abbildung 28: Bauprinzip von Zeolithen und ausgewählte Zeolithstrukturen

6.1 Anwendung und Herstellungsmethoden von Zeolithen

Zeolithe sind seit langem als feste Ionenaustauscher, als Adsorbentien und als Katalysatoren für eine Vielzahl technischer Anwendungen bekannt. Die Basis für ihre Nutzung ist häufig ihre Fähigkeit, als Kationenaustauscher wirken zu können: Durch den Einbau von AlO_4- bzw. $AlO_{4/2}$-Tetraedern in das Kristallgitter (jedes Zentralatom teilt sich die vier es umgebenden Sauerstoffionen mit den nächsten Zentralatomen) entstehen negative Gerüstladungen. SiO_4- bzw. $SiO_{4/2}$-Tetraeder sind elektrisch neutral. Die negativen Gerüstladungen werden durch Kationen kompensiert, die sich in den Poren und Hohlräumen des Zeoliths befinden. Diese Kationen können z.B. Natrium-, Ammonium- oder Wasserstoffionen (Protonen) sein. Durch das Einbringen von Protonen als ladungskompensierende Kationen über Ionenaustausch in den Zeolith können Brönsted-Säurezentren erzeugt werden. Je nach Bedingungen (Temperatur, Wassergehalt des Zeoliths etc.) weisen die Protonen eine Mobilität im Zeolithgerüst bzw. in den Zeolithkanälen auf, d.h. sie können wandern. Die Zahl und die Stärke der aciden Zentren können in gewissen Grenzen variiert werden: Durch den Aluminiumgehalt des Zeoliths (das n_{Si}/n_{Al}-Verhältnis) wird die Kationenaustauschkapazität, d.h. die maximale Zahl der eintauschbaren Protonen bestimmt; die Stärke der einzelnen Zentren kann insbesondere durch die Wahl der Zeolithstruktur bestimmt werden, da Länge und Winkel der Bindungen im Zeolithgerüst einen Einfluss hierauf besitzen. Darüber hinaus kann – insbesondere bei hohen Aluminiumgehalten – auch das n_{Si}/n_{Al}-Verhältnis die Säurestärke in gewissen Grenzen beeinflussen.

Die Herstellung von Zeolithen erfolgt im Allgemeinen durch Hydrothermalsynthese aus wässrigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb von 100 °C und Kristallisationszeiten von einigen Stunden bis zu mehreren Tagen. Für ihre Synthese werden also druckfeste Behälter

(Autoklaven) benötigt. Einsatzstoffe können wässrige Silicatlösungen, Kieselgele, pyrogene Kieselsäure u.ä. als Siliciumquelle und Aluminiumhydroxid oder Aluminiumsalze als Aluminiumquelle sein. Darüber hinaus werden zur Einstellung des „richtigen“ pH-Werts Alkalimetallhydroxide oder andere starke Basen zugegeben. Häufig ist zur Synthese einer bestimmten Zeolithstruktur auch die Zugabe einer (zumeist organischen) Schablonenverbindung erforderlich, die als strukturdirigierendes Agens wirkt.

Aus thermodynamischer Sicht sind Zeolithe metastabile Substanzen. Dies hat zur Folge, dass eine Vielzahl von Variablen (u.a. Temperatur, Dauer, Natur und Reaktivität der Einsatzstoffe) optimiert und kontrolliert werden müssen, um gut kristallisierte und reine Syntheseprodukte ohne kristalline Fremdphasen oder amorphe Bestandteile zu erhalten. Insbesondere stellt auch die Maßstabsvergrößerung der Zeolithsynthese von wenigen Gramm als Syntheseprodukt auf einige hundert Gramm oftmals ein schwieriges Unterfangen dar.

6.2 Herstellung, Modifizierung und Charakterisierung der eingesetzten Zeolithe

Zu Beginn der Arbeiten wurden (Arbeitskreis Professor Ernst, Technische Chemie der TU Kaiserslautern) zunächst zwei Zeolithe des Strukturtyps ZSM-5 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten (angegeben durch das molare Verhältnis von Silicium zu Aluminium, nSi/nAl) hergestellt. Deren Synthese erfolgt typischerweise in mit Teflon ausgekleideten Edelstahlautoklaven mit einem Nutzvolumen von ca. 250 cm3 (vgl. Abbildung 29) und basierte auf Rezepturen, die in der Gruppe schon früher optimiert worden waren. Pro Syntheseansatz können ca. 10 g an kristallinem Material gewonnen werden.

Abbildung 29: Mit Teflon ausgekleidete Edelstahlautoklaven mit einem Nutzvolumen von ca. 250 cm3 für die Hydrothermalsynthese von Zeolithen

Die beiden ZSM-5-Zeolithe wiesen n_{Si}/n_{Al}-Verhältnisse von 12,5 bzw. 45 auf. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme bzw. die rasterelektronenmikroskopischen (REM-) Aufnahmen der beiden Materialien sind in Abbildung 30 und Abbildung 31 (n_{Si}/n_{Al} = 12,5) bzw. Abbildung 32 und Abbildung 33 (n_{Si}/n_{Al} = 45) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass beide Proben eine gute Kristallinität besitzen und phasenrein (ohne Anteile weiterer kristalliner Verbindungen oder von amorphen Verunreinigungen) vorliegen. Die Größe der Primärkristallite ist bei beiden Materialien vergleichbar.

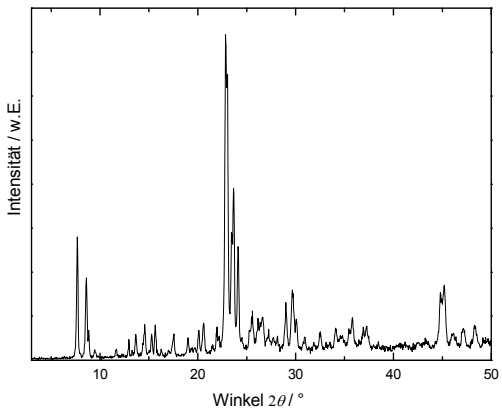


Abbildung 30: Röntgen-Pulverdiffrakto gramm von Zeolith ZSM-5 mit n_{Si}/n_{Al} = 12,5

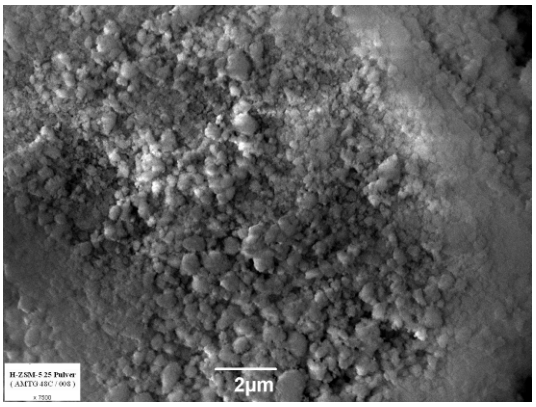


Abbildung 31: REM-Aufnahme von Zeolith ZSM-5 mit n_{Si}/n_{Al} = 12,5

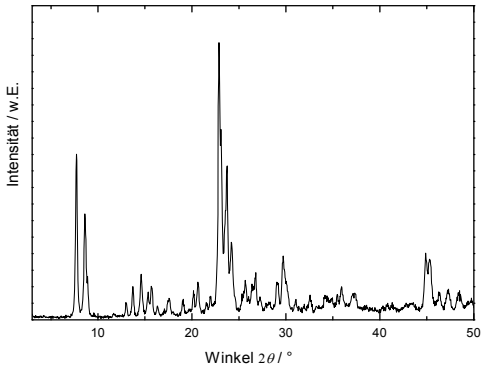


Abbildung 32: Röntgen-Pulverdiffrakto gramm von Zeolith ZSM-5 mit n_{Si}/n_{Al} = 45

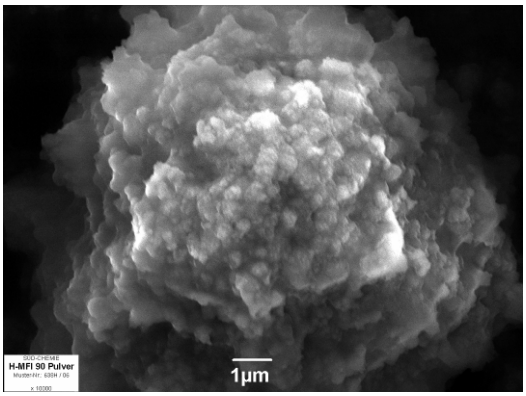


Abbildung 33: REM-Aufnahme von Zeolith ZSM-5 mit n_{Si}/n_{Al} = 45

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Beschaffung eines Rührautoklaven mit einem Volumen von 5 l bewilligt, damit größere Mengen (einige hundert Gramm) an Zeolithpulver in einem einzigen Syntheseansatz für die Weitergabe an die beteiligten Projektpartner hergestellt werden können. Der Autoklav mit Tefloneinsatz und Rührwerk ist in Abbildung 34 gezeigt.

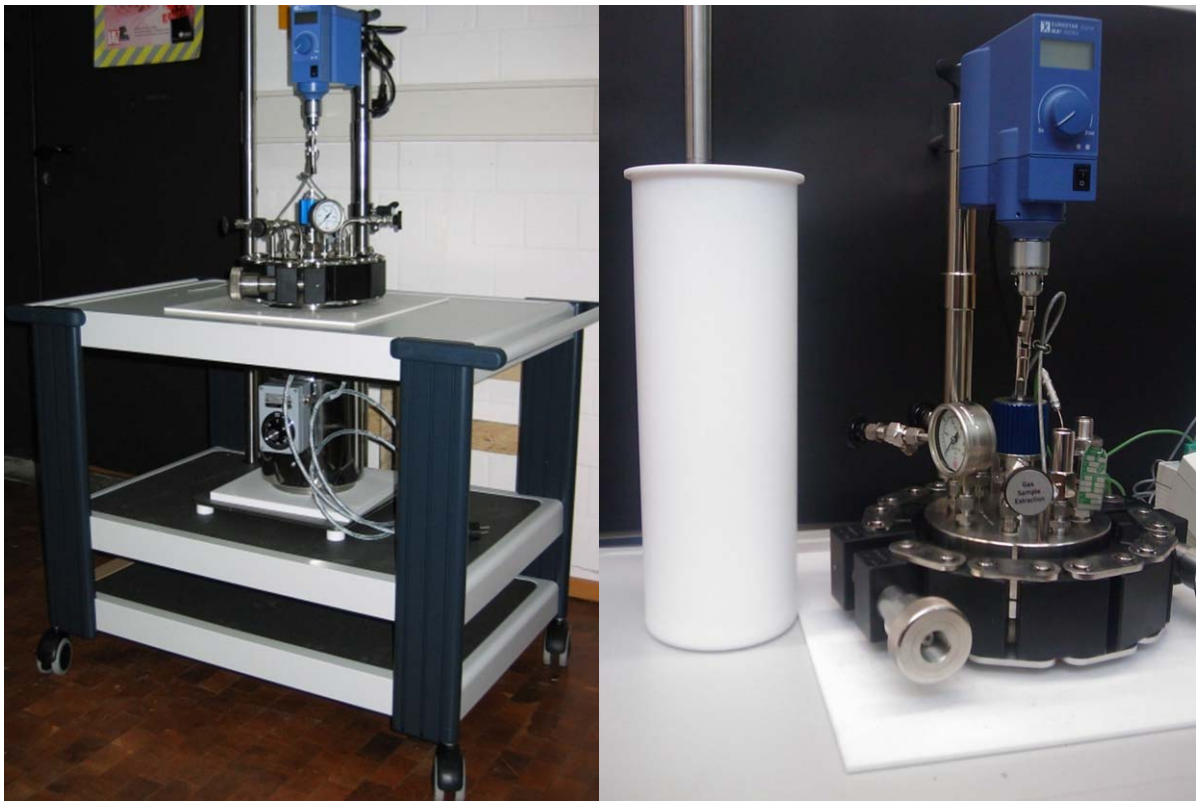


Abbildung 34: Hochdruck-Rührautoklav mit Tefloneinsatz und einem Nutzvolumen von ca. 5 l für die Hydrothermalsynthese von Zeolithen

In diesem Hochdruck-Rührautoklav wurde zunächst das Scale-Up der Synthese von Zeolith ZSM-5 mit n_{Si}/n_{Al}= 12,5 vom kleinen Syntheseautoklaven mit einem Volumen von ca. 250 cm^3 auf ein Volumen von ca. 5000 cm^3 durchgeführt. Hierdurch wurde es möglich, in einem einzigen Syntheseansatz mehrere hundert Gramm an Zeolith herzustellen. Eine typische Synthesevorschrift für einen Ansatz mit einem Volumen von 5000 cm^3 lautet: Zu 331,3 g Cab-O-Sil M5 (pyrogene Kieselsäure) und 47,7 g Natriumhydroxid in 962 cm^3 Wasser wurde unter Rühren eine Lösung aus 74,5 g Tetrapropylammoniumbromid in 1929 cm^3 Wasser gegeben. Danach wurde eine Lösung von 10,4 g Natriumaluminat in 680 cm^3 Wasser unter ständigem Rühren zugefügt. Zum Schluss wurde der pH-Wert der Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure auf 11 eingestellt. Die Kristallisation erfolgte dann während ca. 110 Stunden bei 155 °C unter ständigem Rühren mit einem Ankerrührer. In analoger Weise wurde auch eine Probe von Zeolith ZSM-5 mit einem n_{Si}/n_{Al}-Verhältnis von 45 hergestellt.

Die Charakterisierung aller im Rahmen dieses Projekts hergestellten Zeolithe erfolgte routinemäßig mit den folgenden Methoden:

- Zur Untersuchung auf Kristallinität und Phasenreinheit (Anwesenheit kristalliner oder amorpher Fremdphasen) wurde die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (CuKα-Strahlung) eingesetzt.
- Die Raster-Elektronenmikroskopie diente zur bildmäßigen Erfassung von Größe und Morphologie der Zeolith-Kristallite.
- Die chemische Zusammensetzung, insbesondere das Stoffmengenverhältnis von Silicium zu Aluminium in den Zeolithen (n_{Si}/n_{Al}), wurde durch Elementaranalyse mittels Atom-Absorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt.

- Die Anzahl und die Säurestärke-Verteilung in den sauren Zeolithen (d.h. in den mit Protonen ausgetauschten Formen) wurde mittels der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) von Pyridin bestimmt.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der im großen Rührautoklaven wie oben beschrieben hergestellten Proben von Zeolith ZSM-5 sind in der Abbildung 35 gezeigt. Man erkennt, dass die erhaltenen Materialien gut kristallisiert und frei von Fremdphasen sind.

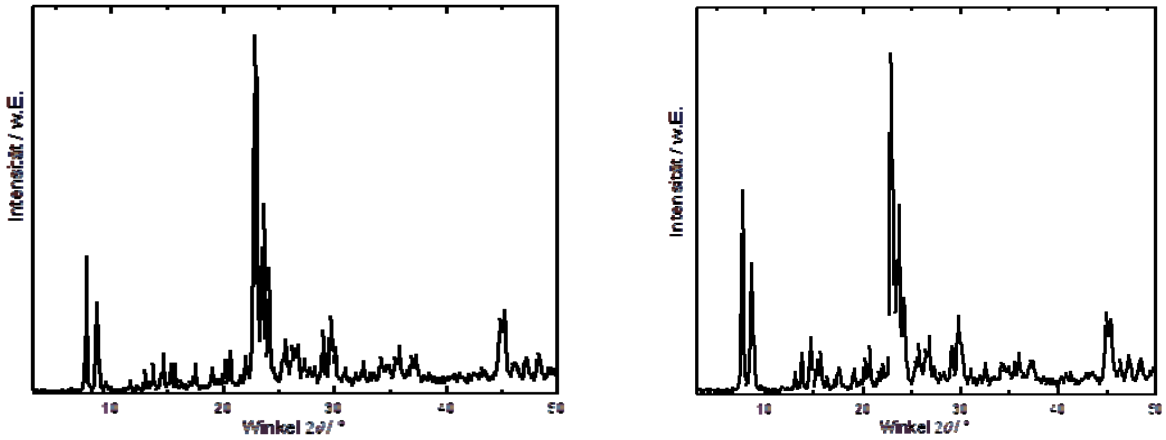


Abbildung 35: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der im großen Autoklaven hergestellten ZSM-5-Proben mit n_{Si}/n_{Al}-Verhältnissen von 12,5 (links) bzw. 45 (rechts)

Die rasterelektronenmikroskopischen Proben der beiden Materialien sind in Abbildung 36 gezeigt. Sie bestehen aus unregelmäßig geformten Partikeln und besitzen eine relativ breite Partikelgrößen-Verteilung. Ausweislich der Charakterisierung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie waren die ZSM-5-Synthesen im großen Rührautoklaven also erfolgreich: Es wurden gut kristallisierte Materialien erhalten, die frei von Fremdphasen sind.

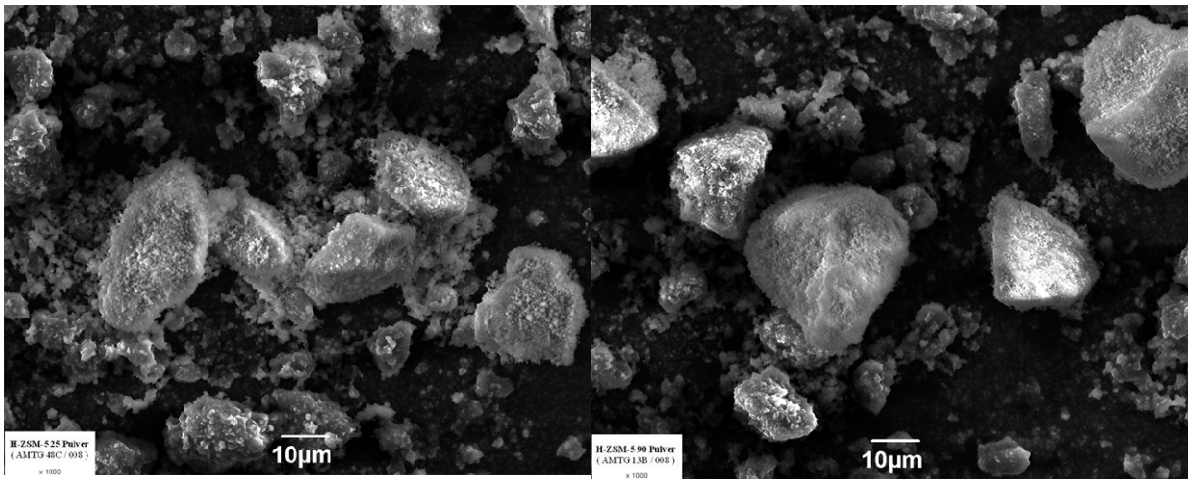


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der im großen Autoklaven hergestellten ZSM-5-Proben mit n_{Si}/n_{Al}-Verhältnissen von 12,5 (links) bzw. 45 (rechts)

Die hergestellten Zeolithpulver wurden zunächst an Luft bei 540 °C calciniert und anschließend durch Ionenaustausch mit einer wässrigen Lösung von NH_4Cl in die Ammonium-

formen (NH_4ZSM-5) überführt. Aus einem Teil der Ammoniumform wurde durch erneute Calcination jeweils die saure Form (HZSM-5) des Zeoliths hergestellt. Ein anderer Teil wurde einem Ionenaustausch mit einer wässrigen NaCl- (Kochsalz-) Lösung unterworfen, um die Natriumform NaZSM-5 zu erhalten. Es wurden insgesamt sechs Muster (ZSM-5 mit n_{Si}/n_{Al} = 12,5 und 45, jeweils in der NH_4-, der H- und der Na-Form, vgl. Abbildung 37) hergestellt und an die Forschungsstellen 1 (IUTA) und 4 (ZBT) weitergegeben.

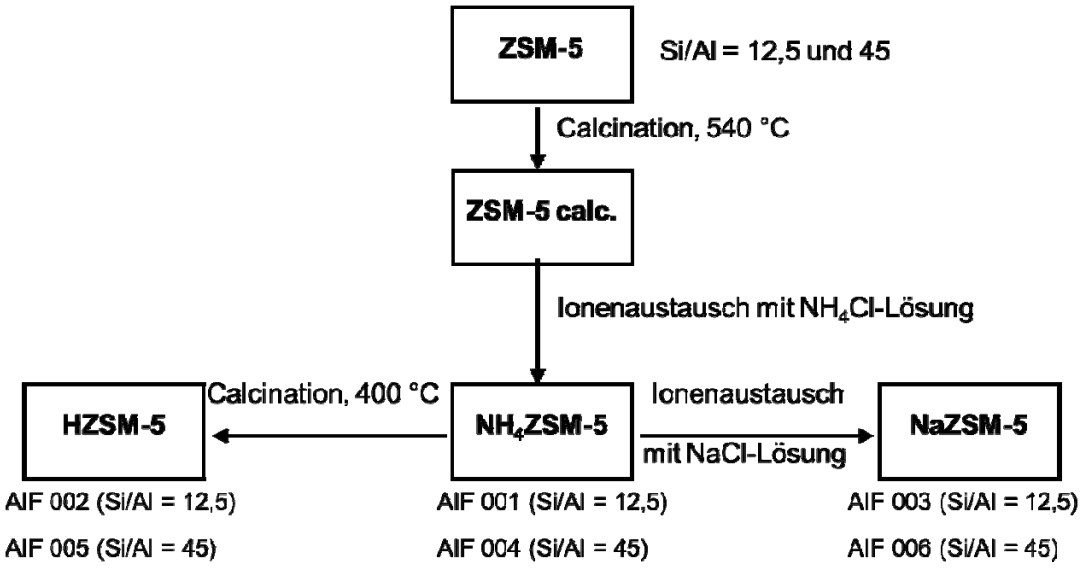


Abbildung 37: Überblick über die hergestellten ZSM-5-Proben und ihre Bezeichnung

Die Zeolithe MCM-22 und Beta sind bekannt dafür, dass sie in der Brönsted-sauren (H-) Form über stark saure Zentren verfügen, was gleichbedeutend mit einer großen Protonenmobilität sein sollte. Diese Materialien sollten sich also ebenfalls als Protonenleiter in einer Brennstoffzelle eignen. Daher wurden auch für diese beiden Materiaien optimierte Synthesevorschriften, zunächst für den kleinen Syntheseautoklaven und dann für den 5-l-Autoklaven, ausgearbeitet.

Die Synthese von Zeolith MCM-22 im großen Rührautoklaven erfolgte nach folgender Vorschrift:

Zu einer Lösung von 96,0 g Natriumhydroxid und 198,4 g Hexamethylenimin in 1171,0 g Wasser werden 608,0 g Kieselsol (Ludox AS-40, 40 Gew.-% SiO_2 in Wasser) zugegeben. Die so erhaltene Lösung wird in eine Lösung von 56,0 g Aluminiumsulfat-Octadecahydrat eingerührt. Anschließend werden tropfenweise 72,0 g Schwefelsäure (96 Gew.-%) zugegeben. Das Synthesegemisch wird im Rührautoklaven mit einer Aufheizrate von 0,6 K/min unter Rühren mit einer Drehzahl von 200 min^{-1} auf eine Endtemperatur von 150 °C erhitzt und auf dieser Temperatur für vier Tage gehalten. Danach wird abgekühlt und der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert.

Röntgen-Pulverdiffraktogramme der hergestellten Probe von Zeolith MCM-22 direkt nach der Synthese (uncalciniert) und nach der Calcination bei 540 °C (calciniert) sind in Abbildung 38 gezeigt. Die Probe ist gut kristallin und phasenrein. Die Veränderungen in den Positionen und relativen Intensitäten der Röntgen-Beugungsreflexe sind typisch für die Synthese von Zeolith MCM-22.

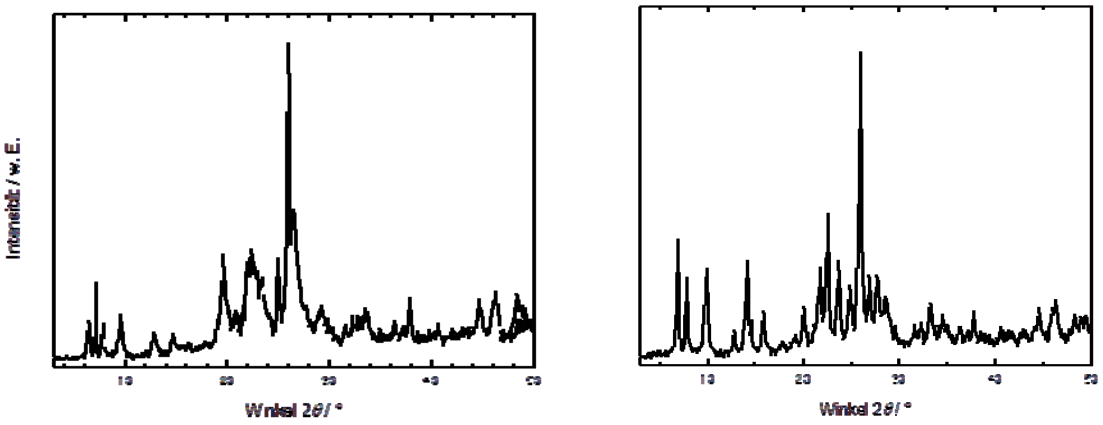


Abbildung 38: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith MCM-22 in der uncalcinierten (links) und der calcinierten Form (rechts)

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der hergestellten MCM-22-Probe ist in Abbildung 39 (links) gezeigt. Zum Vergleich ist auch die REM-Aufnahme einer MCM-22-Probe eingefügt, die im kleinen Autoklaven hergestellt wurde (Abbildung 39, rechts). Es sind praktisch keine Unterschiede zwischen den beiden Materialien erkennbar. Sie bestehen aus größeren kugelartigen Aggregaten von sehr kleinen nadelförmigen Kristalliten, wie sie typisch für Zeolith MCM-22 sind. Die chemische Analyse auf Silicium und Aluminium ergibt ein n_{Si}/n_{Al}-Verhältnis von 24.

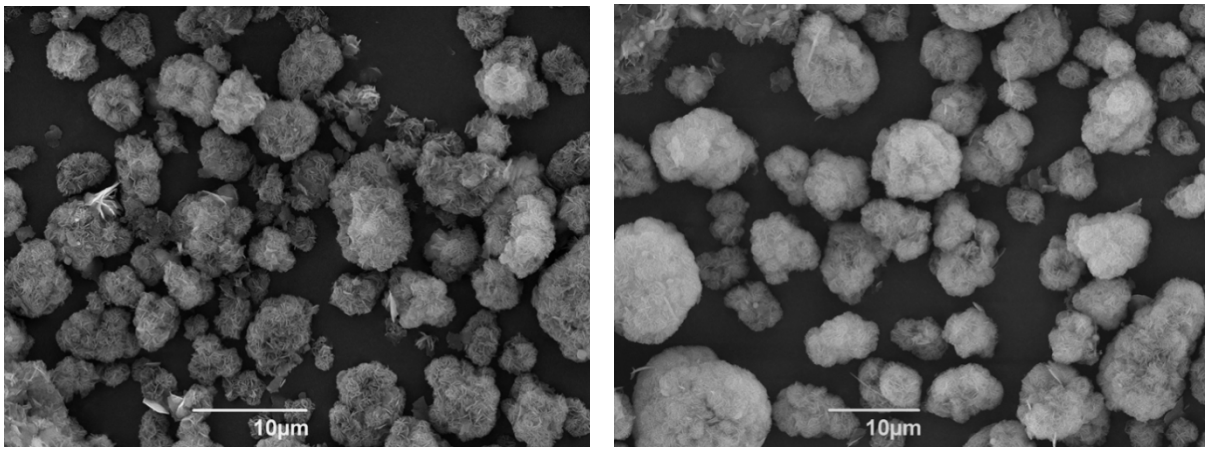


Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zeolith MCM-22, hergestellt im großen (5 l, links) und im kleinen (250 cm^3, rechts) Autoklaven

Die Synthese von Zeolith Beta im 5-l-Autoklaven erfolgte nach folgender Vorschrift:

Zu einer Lösung von 17,3 g Natriumaluminat in 542,6 g Wasser werden unter Rühren langsam 642,7 g Tetraethylammoniumhydroxid (35 Gew.-% in Wasser) zugegeben. Zu der so erhaltenen Lösung werden 819,0 g Kieselsol (Ludox AS-40, 40 Gew.-% SiO_2 in Wasser) zugetropft. Die resultierende Mischung wird anschließend bei Raumtemperatur für eine Stunde homogenisiert und danach im Rührautoklaven mit einer Aufheizrate von 0,6 K/min

auf 145 °C aufgeheizt. Nach sieben Tagen (ohne Rühren) wird bei 145 °C abgekühlt und der auskristallisierte Feststoff von der Mutterlauge abfiltriert.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der uncalcinierten und der calcinierten Probe von Zeolith Beta sind in Abbildung 40 gezeigt. Sie belegen, dass ein sehr gut kristallisiertes Material ohne kristalline oder amorphe Fremdphasen erhalten wurde. Die chemische Analyse ergibt ein n_{Si}/n_{Al}-Verhältnis von 25. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe ist in Abbildung 41 gezeigt. Man erkennt die typischen, leicht oktaedrisch geformten Kristallite von Zeolith Beta mit Kristallitgrößen im Bereich von ca. 0,5 µm bis 1,5 µm.

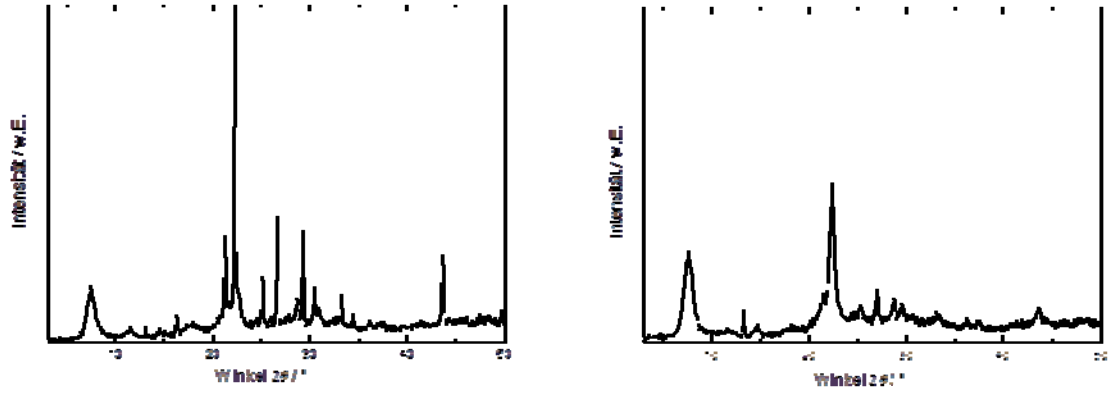


Abbildung 40: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith Beta in der uncalcinierten (links) und der calcinierten Form (rechts)

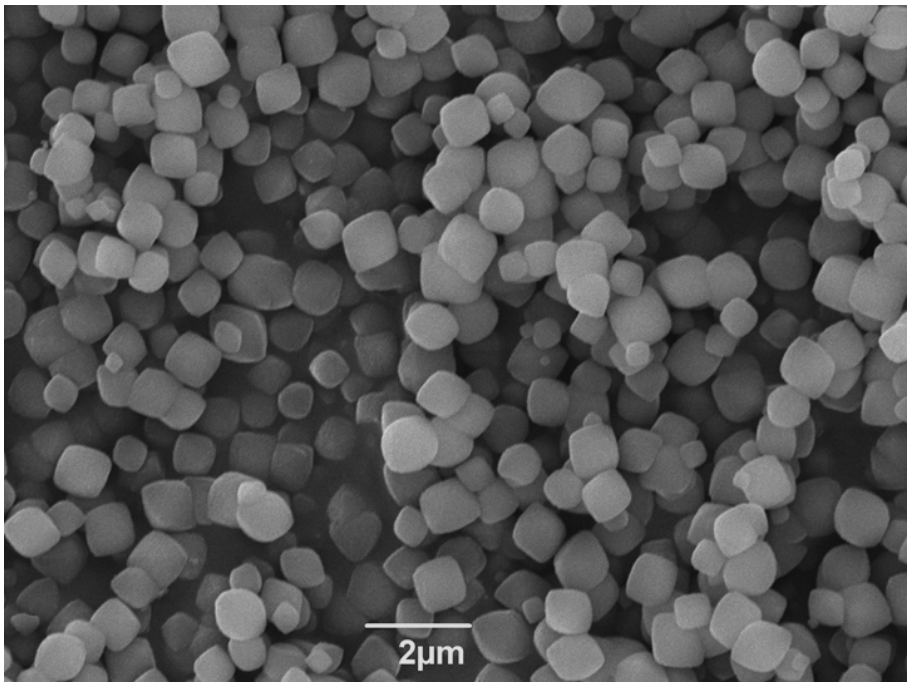


Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zeolith Beta, wie er im 5-l-Autoklaven synthetisiert wurde

Nach der Calcination und den entsprechenden Ionenaustauschen wurden die Zeolithe MCM-22 und Beta jeweils in der NH_4- und der H-Form an die Forschungsstellen 1 (IUTA) und 4

(ZBT) für weitere Messungen abgegeben. Ein Überblick über die hergestellten MCM-22- und Beta-Proben der und ihre Bezeichnung ist in Abbildung 42 gegeben.

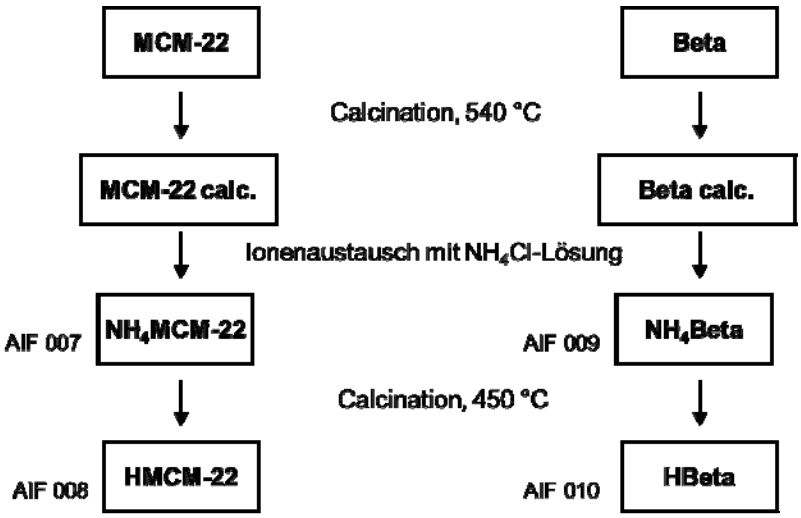


Abbildung 42: Überblick über die hergestellten Proben der Zeolithe MCM-22 und Beta und ihre Bezeichnung

Alle im Rahmen diese Projekts hergestellten sauren Zeolithe (d.h. in der H-Form) wurden mittels der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) von Pyridin charakterisiert, um Informationen über die Säurestärkeverteilungen der sauren Zentren zu erhalten. Das Prinzip dieser Methode ist in Abbildung 43 schematisch dargestellt.

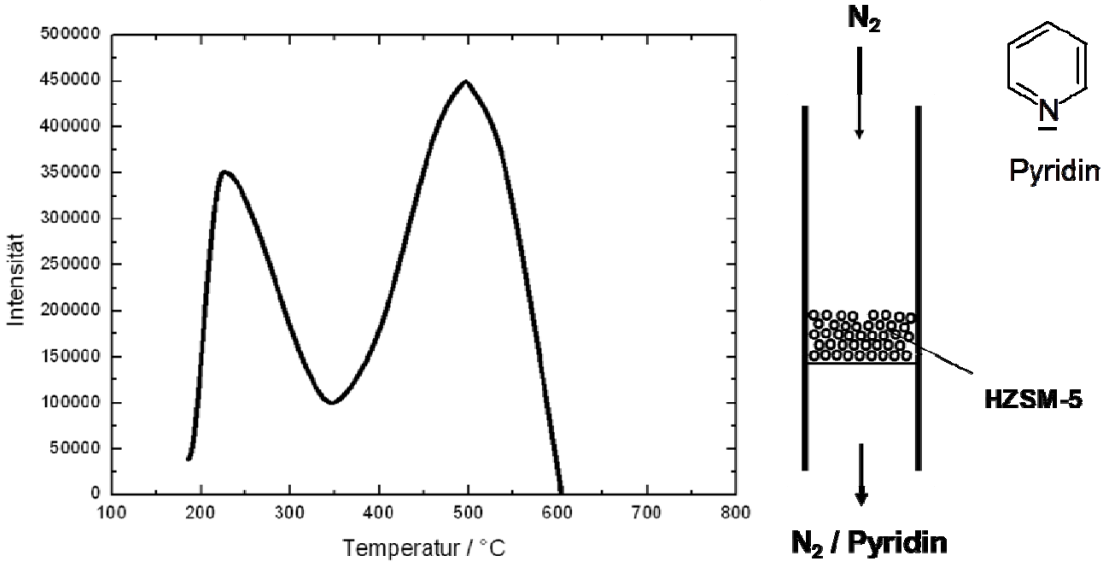


Abbildung 43: Prinzip der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin

Der saure Zeolith wird auf einer Fritte in einem Strömungsrohr platziert und zunächst bei ca. 350 °C im Stickstoffstrom getrocknet. Danach wird die getrocknete Probe bei Raumtemperatur mit einer Stickstoffströmung beaufschlagt, die geringe Mengen an Pyridin (Partialdruck ca. 1 kPa) enthält. Hierbei adsorbiert (chemisorbiert) die Base Pyridin an den sauren Zentren des Zeoliths. Anschließend erfolgt zunächst ein Spülen der Probe (bei Raumtemperatur) in reinem Stickstoff, um physisorbiertes Pyridin zu entfernen. Danach wird

der Zeolith ebenfalls im reinen Stickstoffstrom temperaturprogrammiert aufgeheizt. In Abhängigkeit von der erreichten Temperatur wird die Base Pyridin dann wieder freigesetzt und zwar bei um so höheren Temperaturen, je größer die Säurestärke der einzelnen Zentren ist. Die Konzentration des freigesetzten Pyridins im Stickstoff-Spülgas wird mit einem Flammenionisationsdetektor verfolgt. Als Ergebnis einer solchen Messung erhält man dann den Konzentrationsverlauf von Pyridin in Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur. Ein typischer Verlauf, wie er häufig für saure Zeolithe beobachtet wird, ist in Abbildung 43 dargestellt. Der Kurvenverlauf legt nahe, dass der hier untersuchte Zeolith zwei Arten von sauren Zentren enthält. Der Kurvenbereich mit einem Maximum bei ca. 230 °C wird schwach sauren Zentren zugeordnet, wie sie beispielsweise in Silanol- (Si-OH-) Gruppen vorliegen. Das Hochtemperaturmaximum geht auf Pyridin zurück, welches von Brönsted-Säurezentren desorbiert. Die Fläche unter der Kurve kann als halbquantitatives Maß für die Anzahl der sauren Zentren in der Probe herangezogen werden.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der beiden HZSM-5-Zeolithe mit n_{Si}/n_{Al} = 12,5 und 45 mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin sind in Abbildung 44 dargestellt. Man beobachtet für den Zeolith mit dem höheren Aluminiumgehalt (n_{Si}/n_{Al} = 12,5) ein Hochtemperaturmaximum bei ca. 375 °C, welches starken Brönsted-Säurezentren zugeordnet werden kann und ein Tieftemperaturmaximum im Bereich um 250 °C. Letzteres geht sehr wahrscheinlich auf schwach saure Silanolgruppen zurück (s. oben). Im dazwischen liegenden Temperaturbereich zeigt sich ein weiteres Maximum bei etwa 330 °C. Dieses wird im Allgemeinen Brönsted-sauren Zentren zugeordnet, die nicht „isoliert“ sind sondern mit weiteren Brönsted-Säurezentren in ihrer näheren Umgebung („next nearest neighbours“) wechselwirken und dadurch insgesamt schwächer sind. Da die sauren Zentren mit Aluminium im Zeolithgerüst assoziiert sind, liegt nahe, dass mit zunehmendem Aluminiumgehalt auch die Zahl dieser next nearest neighbours, die eine geringere Säurestärke besitzen, zunimmt.

Die HZSM-5-Probe mit n_{Si}/n_{Al} = 45 zeigt lediglich die Maxima bei ca. 250 °C und bei 375 °C. Schwächer saure Brönsted-Zentren treten hier praktisch nicht auf. Da der Aluminiumgehalt dieser Probe deutlich geringer ist, nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von next nearest neighbours deutlich ab. Insofern sind die Ergebnisse mit den beiden Proben konsistent mit ihrem Aluminiumgehalt.

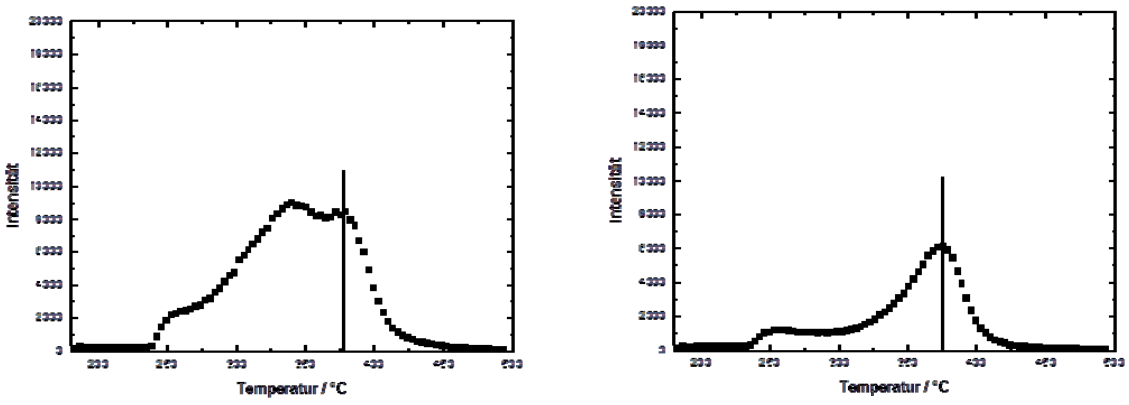


Abbildung 44: Charakterisierung von HZSM-5 mit n_{Si}/n_{Al} = 12,5 (links) und n_{Si}/n_{Al} = 45 (rechts) mittels der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin

Die Ergebnisse der TPD-Experimente mit Zeolith HMCM-22 und HBeta sind in Abbildung 45 dargestellt. Man erkennt, dass Zeolith HMCM-22 (Abbildung 45, links) offenbar eine große Anzahl an schwach sauren Silanolgruppen besitzt. Dies ist im Einklang mit der äußerst kleinen Partikelgröße dieser Probe (kleine nadelförmige Kristallite), da sich Silanolgruppen überwiegend an der äußeren Oberfläche der Zeolithkristallite befinden, wo sie gewissermaßen dem „Abschluß“ der Oberfläche dienen. Das Temperaturmaximum in der Desorptionskurve bei ca. 380 °C zeigt die Anwesenheit von starken Brönsted-Säurezentren an.

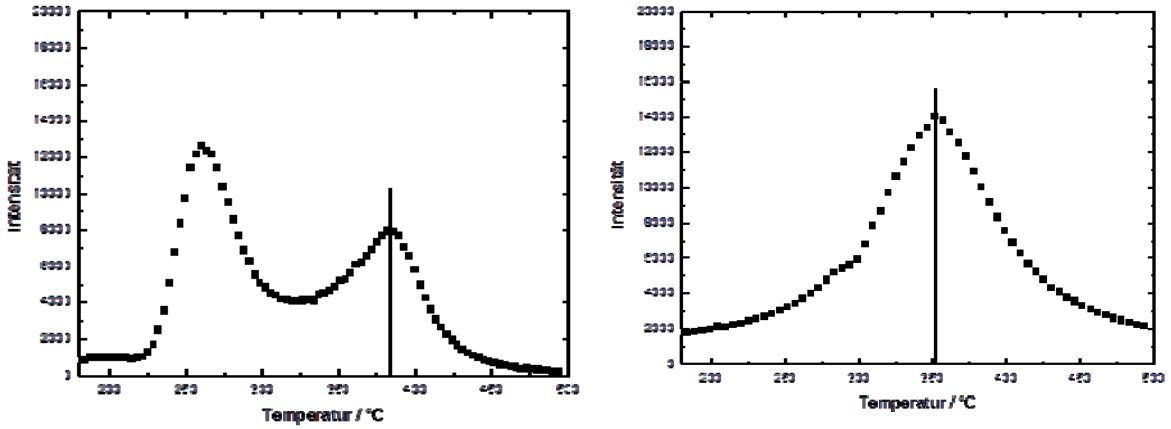


Abbildung 45: Charakterisierung von HMCM-22 mit n_{Si}/n_{Al} = 24 (links) und Zeolith HBeta mit n_{Si}/n_{Al} = 25 (rechts) mittels der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin

Die TPD-Kurve für Zeolith Beta (Abbildung 45, rechts) zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 350 °C mit einer Schulter bei etwa 250 °C bis 260 °C. Während die Schulter wiederum charakteristisch ist für schwach saure Zentren (Silanolgruppen), zeigt der Hochtemperaturpeak an, das Zeolith Beta eine relativ große Zahl an starken Brönsted-Säurezentren besitzt. Deren Stärke scheint allerdings etwas geringer zu sein als bei den Zeolithen HZSM-5 und HMCM-22, da das Peakmaximum bereits bei ca. 350 °C (im Vergleich zu 375 °C) auftritt.

Die Gesamtflächen unter den Desorptionskurven für die Zeolithe HMCM-22 und HBeta sind vergleichbar, was im Einklang mit ihrem vergleichbaren Aluminiumgehalt ist.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Charakterisierung der Zeolithe

7.1 Arbeitsplanung

Am ZBT wurden die Arbeiten zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit und zur Bestimmung der an die Zeolithmaterialien adsorbierten Wassermengen durchgeführt. Außerdem wurden Brennstoffzellentests mit Zeolithen als Elektrolyt und Metallschäumen als Elektroden durchgeführt.

Gemäß Projektplan waren am ZBT folgende Teilarbeiten vorgesehen:

- Charakterisierung der Zeolithe hinsichtlich ihrer Protonenleitfähigkeit

  - o in Abhängigkeit von der Temperatur
  - o in Abhängigkeit von der Befeuchtung
- Bestimmung des Wasserhaltevermögens der Zeolithe bei erhöhten Temperaturen durch thermogravimetrische Messungen und Karl-Fischer-Titration
- Auswahl geeigneter Zeolithe nach Protonenleitfähigkeit (aufbauend auf den Ergebnissen der ersten Projektphase)
- Testen der konfigurierten Brennstoffzellenelektroden in einer Testbrennstoffzelle
  - o Betrieb mit Wasserstoff und Luft
  - o Betrieb mit synthetischem Reformat (25 % CO_2 und 75 H_2) und Luft (ZBT): (wurde nicht durchgeführt, da schon bei Verwendung von reinem Wasserstoff kein ausreichender Stromfluss erreicht werden konnte)
  - o Bestimmung der Parameter Eduktverunreinigung, Stromausbeute, Wasserstoffumsatz, Temperatur, Volumenströme und der Langzeitstabilität des Zeolithen: konnte nicht durchgeführt werden, da kein ausreichender Stromfluss im Brennstoffzellenversuch erreicht werden konnte. Es wurde zusätzlich zum geplanten Versuchsprogramm das Testen von Nafion-Zeolith-Kompositen in den Arbeitsplan aufgenommen.

7.2 Untersuchte Zeolithmaterialien

Die Protonenleitfähigkeit der Zeolithe hängt von der Struktur des Zeolithgerüstes und der Zahl und Art der zum Ladungsausgleich eingelagerten Gegenionen ab. Die Zahl der Gegenionen wird dabei durch das Verhältnis von Silizium zu Aluminium bestimmt, da bei Einbau von Aluminium in das Zeolithgerüst ein zusätzliches Kation eingelagert werden muss, weil das Aluminiumion nur drei positive Ladungen und nicht wie Silizium vier positive Ladungen besitzt. Möglicherweise ist außerdem der Gehalt von adsorbiertem Wasser im Zeolith für die Beweglichkeit der Gegenionen wichtig.

Tabelle 9 zeigt eine Übersicht über die untersuchten Zeolith-Typen. Untersucht wurden Zeolithe mit drei unterschiedlichen Grundstrukturen: ZSM5, MCM und Beta (siehe Kapitel 6). Als Gegenionen wurden Protonen (H^+), Ammoniumionen (NH_4^+) und teilweise auch Natriumionen (Na^+) getestet.

Tabelle 9: Übersicht über die untersuchten Zeolith-Typen (Quelle: TU Kaiserslautern)

Gerüst	Si/Al-Verhältnis	Gegenion	Name
ZSM5	12,5	NH_4^+	AiF 001
	12,5	H^+	AiF 002
	12,5	Na^+	AiF 003
	45,0	NH_4^+	AiF 004
	45,0	H^+	AiF 005
	45,0	Na^+	AiF 006
MCM	24,0	NH_4^+	AiF 007
	24,0	H^+	AiF 008
Beta	29,0	NH_4^+	AiF 009
	29,0	H^+	AiF 010

7.2.1 Vorbehandlung der Zeolithe

Die Zeolithproben wurden zunächst bei 250 °C über 4 h getrocknet, da die Proben ohne Vorbehandlung Wassergehalte zwischen 2 und 6 % aufwiesen (vgl. Kap. 7.3). Die ZSM5- und MCM-Zeolithe mit Ammonium (NH_4^+) als Gegenion (AIF 001, AIF 004 und AIF 007) wurden im Gegensatz zu den anderen Proben nicht bei 250 °C getrocknet, da die Ammonium-Gruppe in dieser Verbindung nicht thermisch stabil ist. Bei den Beta-Zeolithen war dagegen eine Trocknung der Ammoniumform möglich.

Für die Befeuchtungsversuche wurden die Zeolithe anschließend bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß über 18 – 36 h befeuchtet. Für die Protonenleitfähigkeitsmessungen wurde i. d. R. eine Befeuchtungszeit von 18 h gewählt. Dabei war zu beachten, dass die Proben hierbei nicht mit flüssigem Wasser in Kontakt kommen dürfen.

Als Maß für die Protonenleitfähigkeit der Zeolithe diente der Wert der Impedanz, der bei einem minimalen Betrag der Phasenverschiebung nach einem in [Alb2001] beschriebenen Verfahren bestimmt wurde. Die Protonenleitfähigkeit kann dann bei Kenntnis der Dicke der Probe aus dem Kehrwert der Impedanz bestimmt werden. Zum Vergleich wurden einige Impedanzspektren auch mit Ersatzschaltbild ausgewertet.

7.3 Messung der Protonenleitfähigkeit

Für die Verwendung von Zeolithen anstelle einer Protonen leitenden Polymer-Elektrolyt-Membran ist die Protonenleitfähigkeit des Materials von entscheidender Bedeutung. Aufgabe von ZBT war die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit der von der TU Kaiserslautern bereitgestellten Materialien.

Dabei wurde insbesondere die Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von folgenden Faktoren untersucht:

1) dem Zeolithgerüst
2) dem Verhältnis Silizium zu Aluminium, da zum Ausgleich der Ladung bei Aluminium (Al^{3+}) jeweils ein Kation in das Zeolithgerüst eingelagert wird.
3) Art des eingelagerten Gegenions: Protonen (H^+), Ammonium (NH_4^+), und Natriumionen (Na^+) wurden getestet.
4) der Temperatur
5) der Befeuchtung des Zeolithmaterials

7.3.1 Messmethode zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit

Die Messung der Protonenleitfähigkeit erfolgte mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie, einer zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit von Polymeren etablierten Methode [Alb2001, Jon1993].

Nach der jeweiligen Vorbehandlung wurde für die Protonenleitfähigkeitsmessungen das Zeolithpulver zu Tabletten verpresst. Dazu wurde das Zeolithmaterial mit Einwaagen von ca. 60 mg in eine Handpresse gegeben und bei Drücken zwischen 1.5 kN/cm^2 und 3.0 kN/cm^2 verpresst. Die Tabletten wiesen eine Dicke d von ca. 1 mm auf.

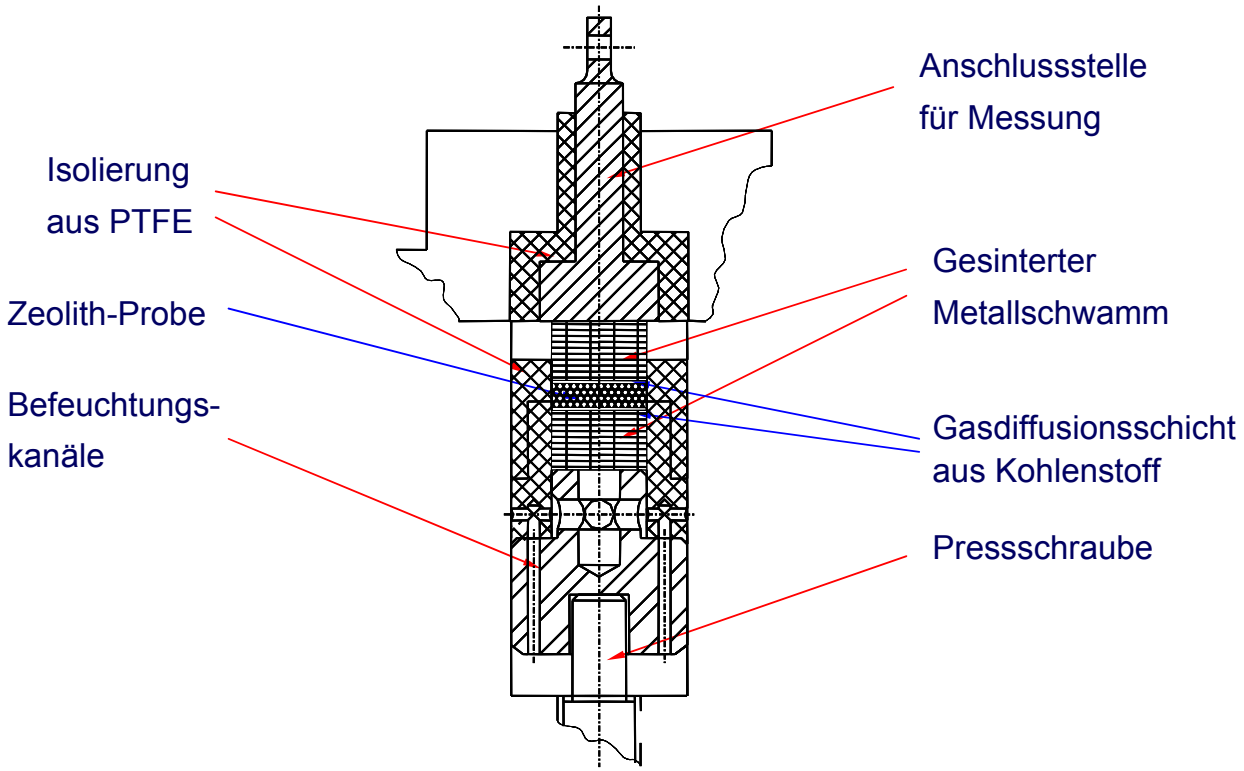


Abbildung 46: Messzelle zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit
oben: Schema-Zeichnung der Messzelle
unten: Messzelle mit Messkabeln

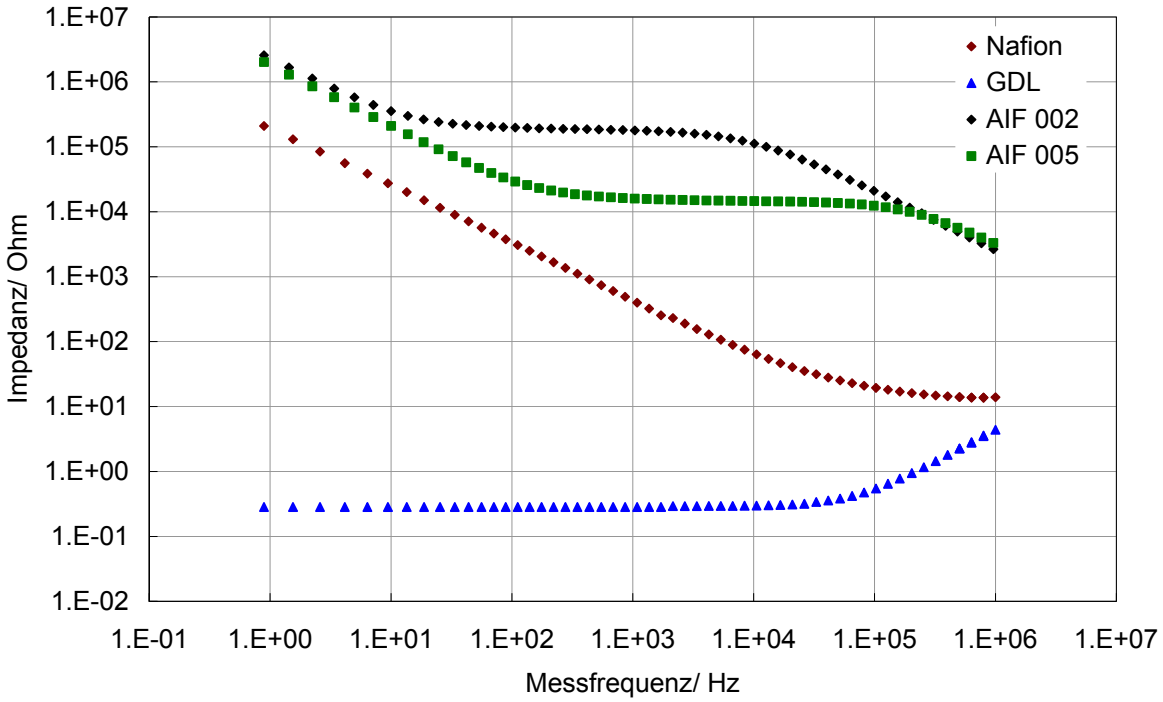
Das Einbringen der Tablette in die Leitfähigkeitsmesszelle erforderte große Sorgfalt, um ein Zerbrechen der Tablette zu verhindern. Um eine ausreichende elektrische Kontaktierung zu

gewährleisten, wurden zwei herkömmliche Gasdiffusionsschichten (GDLs) als Kontakte und mechanischer Schutz zwischen Tablette und Ableitelektrode gelegt.

In Abbildung 46 oben ist der Aufbau der Leitfähigkeitsmesszelle gezeigt, darunter ist ein Foto der Leitfähigkeitsmesszelle zu sehen. Da die Kontaktierung über das Gehäuse erfolgt, ist es wichtig, dass die Zelle gegen die Umgebung elektrisch isoliert wird. Da bei der Impedanzspektroskopie nur sehr kleine Wechselspannungsamplituden (hier 100 mV) angelegt werden, ist eine elektrische Isolierung nicht erforderlich. Die Anpressung der Elektroden erfolgte mittels der in Abbildung 46 oben dargestellten Pressschraube, die mit 2.5 Nm (Drehmomentschraubendreher) angezogen wurde.

7.3.2 Auswertung der Messungen

In Abbildung 47 sind beispielhaft die Impedanzspektren von Nafion (3 Membranlagen, trocken), der Leitfähigkeitsmesszelle nur mit Gasdiffusionsschichten bestückt (GDL) und zweier bei 250°C getrockneten Zeolithproben gezeigt. Bei der Bode-Darstellung werden die komplexe Impedanz und der Betrag der Phasenverschiebung gegen die Messfrequenz aufgetragen.



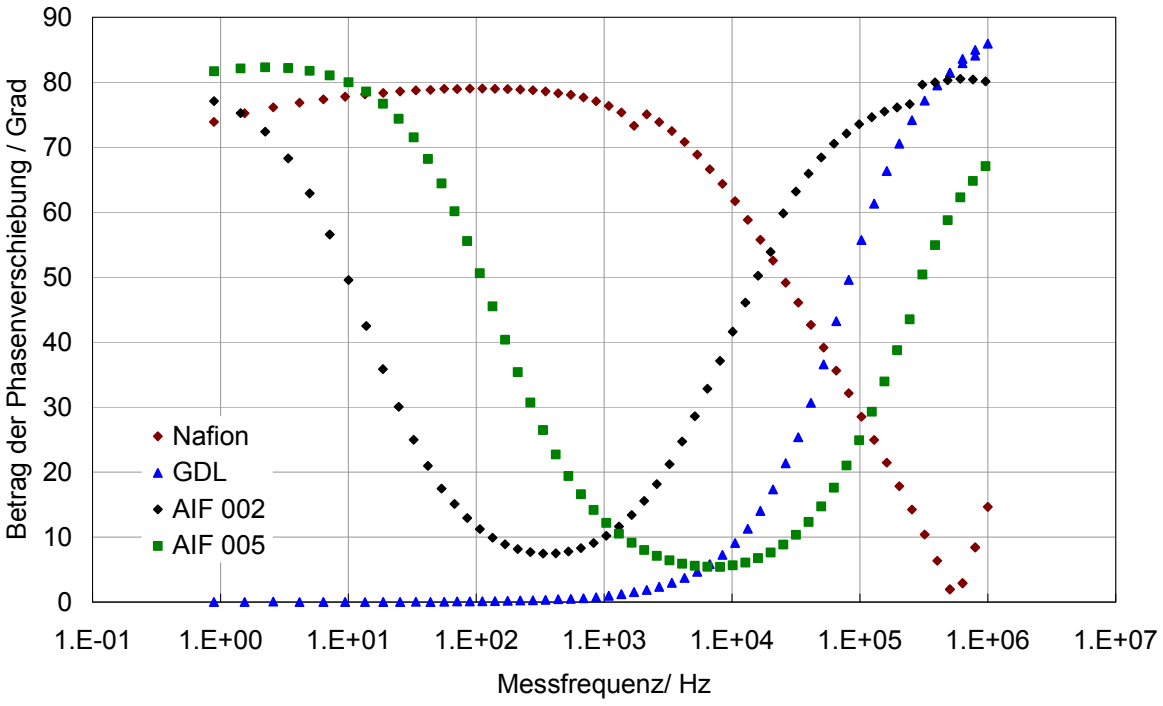


Abbildung 47: Beispiele für Impedanzspektren, gemessen in der in Abbildung 46 dargestellten Messzelle. Anregungsamplitude = 100 mV, Anpressdruck 1.5 Nm, T = RT

Das Impedanzspektrum der Messzelle mit Gasdiffusionsschichten ohne Protonen leitende Probe zeigt bei 1 MHz eine Phasenverschiebung von fast 90 Grad, bedingt durch die Induktivität der Zuleitungen [Schi2001]. Die Impedanz einer Induktivität oder Spule ist gegeben durch:

$X_L = \omega L$ mit L: Induktivität, ω: Frequenz der Wechselspannung, X_L: Impedanz der Spule oder Induktivität

Sinkt die Frequenz ω der angelegten Wechselspannung, sinkt die Impedanz der Spule X_L und damit die Gesamtimpedanz, wenn das System nur aus ohmschen Widerstand und Induktivität besteht [Kuc1989] (vgl. Abbildung 48, Ersatzschaltbild ESB1).

Die Impedanz des Systems sank hier von 4.4 Ohm bei 1 MHz auf 0.30 Ohm bei 10 kHz und 0.28 Ohm bei Frequenzen unter 1 kHz, da bei der Gasdiffusionsschicht außer Induktivität und ohmscher Widerstand keine weiteren Impedanzen auftraten.

Wurde Nafion® als Protonen leitendes Material in die Messzelle eingebracht, änderte sich das Impedanzspektrum grundlegend: Die Induktivität bei hohen Frequenzen ist deutlich geringer, die maximale positive Phasenverschiebung betrug hier 14 Grad und war ebenfalls durch die Impedanz der Zuleitungen bedingt. Im Gegensatz zur GDL stieg hier der Betrag der Impedanz bei niedrigen Frequenzen wieder an. Bei hohen Frequenzen erfolgt eine Umladung der beiden Kontakt-Elektroden, man erhält einen Plattenkondensator, dessen Impedanz von der Doppelschichtkapazität der Elektroden ($C_{Doppelschicht}$) gegeben ist durch:

$X_C = 1/\omega C_{Doppelschicht}$ mit $C_{Doppelschicht}$: Kapazität des Doppelschicht, ω: Frequenz der Wechselspannung, X_c: Impedanz des Plattenkondensators

Bei sinkender Frequenz der Wechselspannung ω steigt die Impedanz des Plattenkondensators an [Kuc1989]. Beschreibt man das gesamte Impedanzspektrum mit einem Ersatzschaltbild (ESB), erhält man im idealen Fall das in Abbildung 48 oben rechts dargestellte ESB2, das außer der Impedanz, bedingt durch die Induktivität der Zuleitungen, noch den Durchtrittswiderstand ($R_{Durchtritt}$) enthält. Dieser ist bei blockierten Elektroden, wie es in der hier verwendeten Anordnung der Fall ist, unendlich hoch (im Fit wurde für $R_{Durchtritt}$ 2.6 MOhm abgeschätzt). Daher wird die Impedanz bei niedrigen Frequenzen durch die Doppelschichtkapazität ($C_{Doppelschicht}$) dominiert und steigt mit sinkender Frequenz der Wechselspannung an. Allerdings ließ sich das hier gemessene Spektrum auf Grund des nicht idealen Verhaltens der porösen Elektroden, nämlich der GDL und der gesinterterten Metallschwämme (vgl. Abbildung 46, oben), besser durch das in Abbildung 48 unten links dargestellte ESB3 beschreiben, bei dem die Doppelschichtkapazität durch ein Konstantphasenelement ($CPE_{Doppelschicht}$) ersetzt und zusätzlich der Widerstand in einem Porensystem (Metallschwamm, GDL) berücksichtigt wurde.

Bei den beiden Zeolithproben traten dagegen statt der positiven Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen negative Phasenverschiebungen auf. Diese Erscheinung kann insbesondere bei Systemen mit hoher Impedanz auftreten [Hor2007] und kann im ESB durch einen parallel geschalteten Kondensator oder ein parallel geschaltetes CPE beschrieben werden. Die Anpassung der an den Zeolithmaterialien gemessenen Impedanzspektren erfolgte mit dem in Abbildung 48 unten rechts dargestellten Ersatzschaltbild, bei dem die Induktivität der Zuleitungen nicht berücksichtigt wird, sondern ein CPE parallel geschaltet ist.

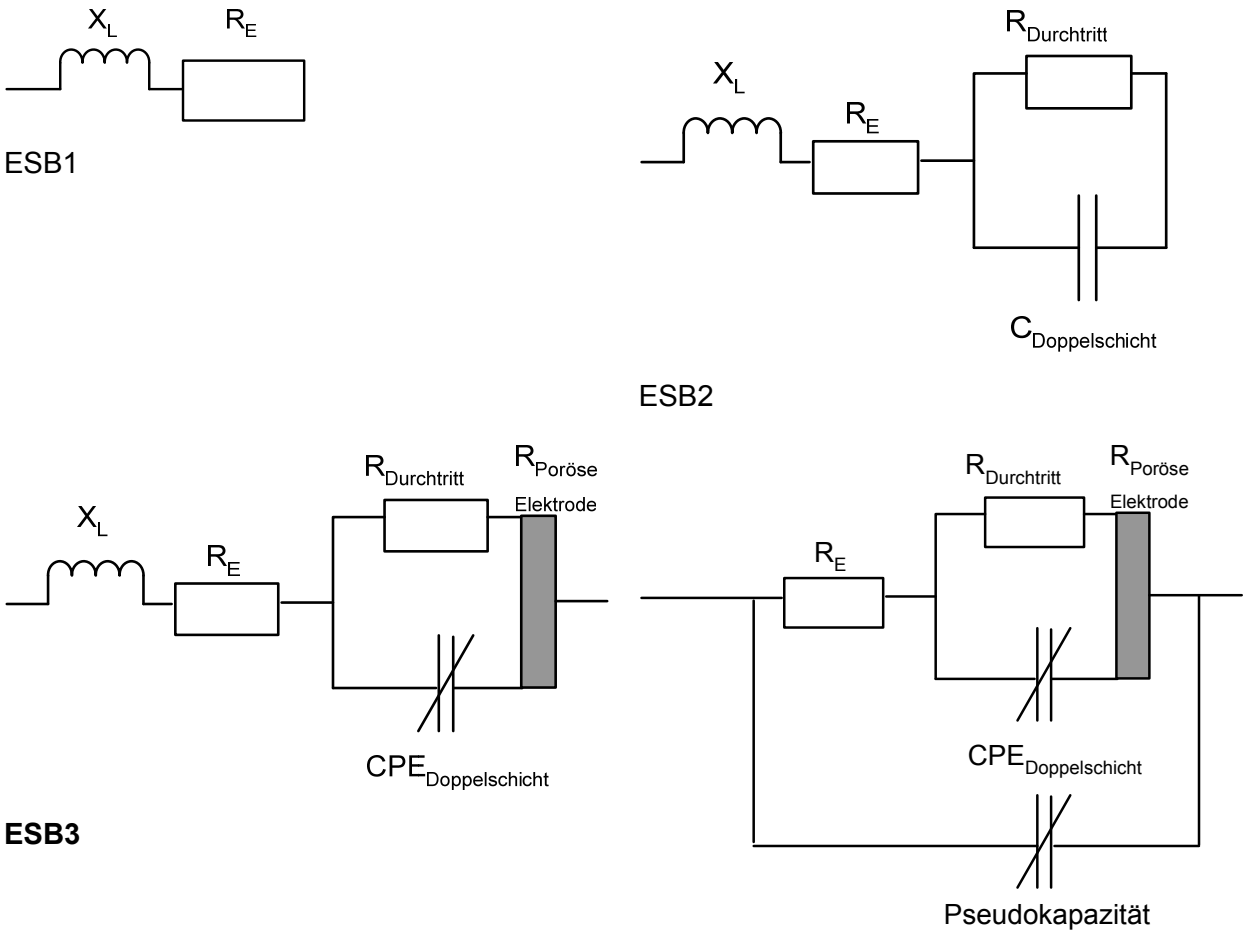


Abbildung 48: Ersatzschaltbilder (ESB):
oben links: ESB1 für Impedanzspektrum der GDL
oben rechts: einfaches ESB2 für Impedanzspektrum von Nafion
unten links: erweitertes ESB3 für Impedanzspektrum von Nafion
unten rechts: ESB4 für Impedanzspektrum Zeolith

Die Anpassung der gemessenen Spektren war mit den in Abbildung 48 dargestellten Ersatzschaltbildern möglich. Die Messung an der GDL wurde mit ESB1 angepasst, die an der Nafionmembran mit ESB 3 und die an den Zeolithen mit ESB 4. Der Vergleich zwischen angepasster Kurve (durchgezogene Linie) und Messwerten (Symbole) ist in Abbildung 49 dargestellt. Für die Bewertung der Leitfähigkeit (elektrisch im Falle der GDL, Protonen leitend im Falle von Nafion und Zeolith) ist nur R_E, der Elektrolytwiderstand wichtig. Bei der GDL ist R_E der elektrische Widerstand aus Leitfähigkeitsmesszelle und GDL. Die Werte für R_E sind in Tabelle 10 dargestellt. Der elektrische Widerstand des Systems liegt unter 0.3 Ohm und beträgt damit weniger als 5% des Widerstandes von Nafion. Er kann daher vernachlässigt werden. Die anderen Größen (Durchtrittswiderstand, Doppelschichtkapazität, poröse Elektrode, Pseudokapazität) beschreiben die Leitfähigkeitsmesszelle und werden daher nicht diskutiert.

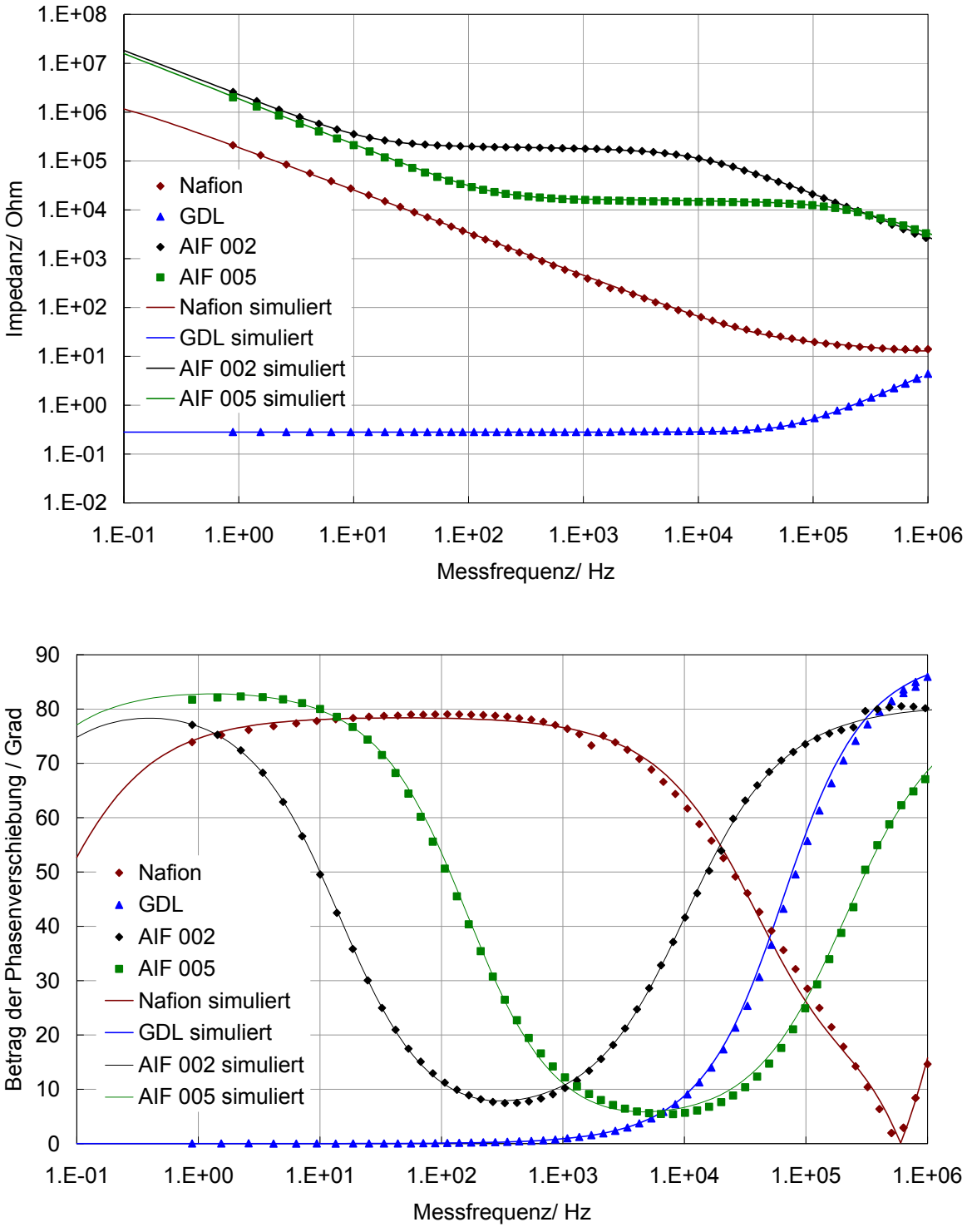


Abbildung 49: Vergleich simulierte und gemessene Impedanzspektren, Messbedingungen (vgl. Abbildung 47)

Ein Vergleich der mit der Auswertung durch die Ersatzschaltbilder und den bei minimalem Betrag der Phasenverschiebung aus der Impedanz abgelesenen Werten ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Mit Ersatzschaltbild bestimmte Werte für den Elektrolytwiderstand (verglichen mit bei minimalem Betrag der Phasenverschiebung bestimmten Werten)

	R_E (ESB) / Ohm	R_E (bei minimalem Betrag der Phasen-verschiebung) / Ohm	relativer Fehler
GDL	0.28	0.28	0 %
Nafion	13.8	8.5	38 %
AIF 002	188000	155000	18 %
AIF 005	14640	14600	0 %

Die Abweichungen der Werte, die mit Ersatzschaltbild, bzw. bei minimalem Betrag der Phasenverschiebung abgelesen wurden, betrugen zwischen 0 und 38 %. Der Unterschied in der Impedanz zwischen den hier untersuchten Proben war allerdings um Größenordnungen höher und lag zwischen 155 kOhm für AIF 002, 15 kOhm für AIF 005 und 9 Ohm für Nafion. Ziel sind Impedanzen unter 10 Ohm. D. h. für die Beurteilung, ob die Protonenleitfähigkeit grundsätzlich ausreichend für Brennstoffzellenanwendungen ist, reicht die Genauigkeit der Bestimmung von R_E als dem Wert der Impedanz bei minimaler Phasenverschiebung aus. Für die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit wurde daher jeweils der Impedanzwert bei der Messfrequenz gewählt, bei der der Betrag der Phasenveschiebung minimal wird, da hier der ohmsche Anteil das Impedanzspektrum dominiert. Zu berücksichtigen ist dabei auch, dass die Bestimmung von R_E mit Ersatzschaltbild ebenfalls mit einem durch die Güte der Anpassung bedingten Fehler verbunden ist.

7.3.3 Protonenleitfähigkeit der Zeolithe bei Raumtemperatur

Die Impedanz und der Betrag der Phasenverschiebung der protonierten, bei 250 °C getrockneten Zeolithe werden in Abbildung 50 in der Bode-Darstellung gezeigt.

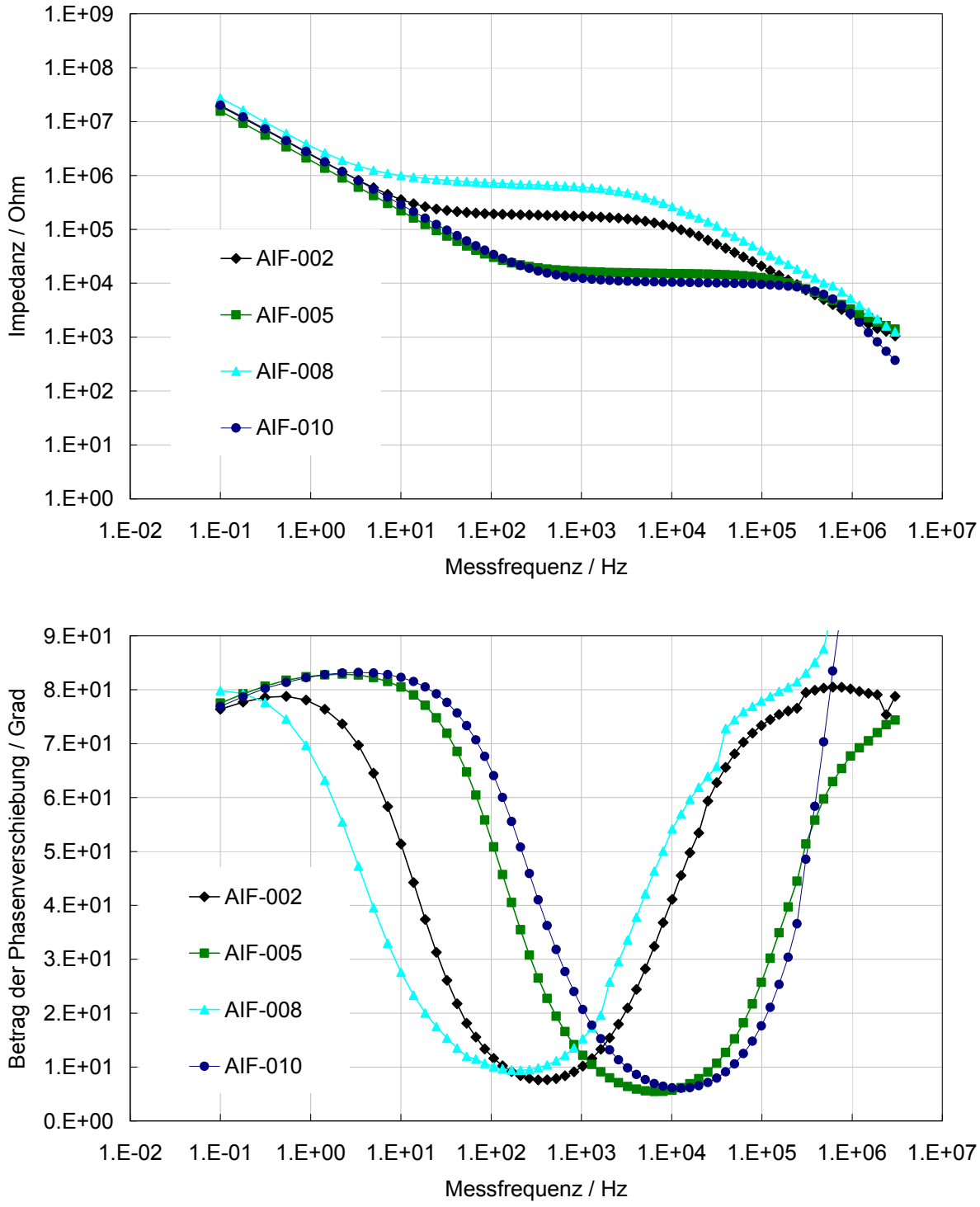


Abbildung 50: Impedanzspektrum der protonierten getrockneten Zeolithe
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung
Messamplitude: 100 mV, T = 21 °C

Man sieht, dass bei den protonierten Zeolithen (H^+ als Gegenion) AIF 010 (Beta) mit 10 kOhm und AIF 005 (ZSM5 45) mit 15 kOhm die geringste Impedanz haben, was allerdings für den Einsatz als Protonenleiter noch sehr hoch ist. AIF 002 (ZSM5 25) hat, obwohl aufgrund des niedrigeren Silizium zu Aluminium-Verhältnisses von 12,5 statt 45 mehr Protonen im Gerüst gebunden sind als bei AIF 005, eine höhere Impedanz (vgl. Tabelle 9), was auf die stärkere Anbindung der Protonen an das Gerüst zurückzuführen ist. Der Zeolith MCM hat in der protonierten Form den höchsten Widerstand.

Die Zeolithe mit NH_4^+ als Gegenion wurden ohne vorherige Trocknung gemessen, da die NH_4^+ -Gruppe nur bei Anbindung an das Beta-Gerüst thermisch ausreichend stabil war (vgl. Abbildung 51). Sie hatten eine deutlich geringere Impedanz als die protonierten Zeolithe, was nicht nur auf die nicht erfolgte Vortrocknung zurück geführt werden kann (vgl. Abbildung 52, Abbildung 56). Testet man die protonierten Zeolithmaterialien ohne Vortrocknung auf Protonenleitfähigkeit, erhält man dieselbe oder eine etwas verringerte Impedanz wie nach Vortrocknung, die Impedanzen sinken aber nicht um Größenordnungen (Abbildung 56) wie bei der Verwendung von NH_4^+ statt H^+.

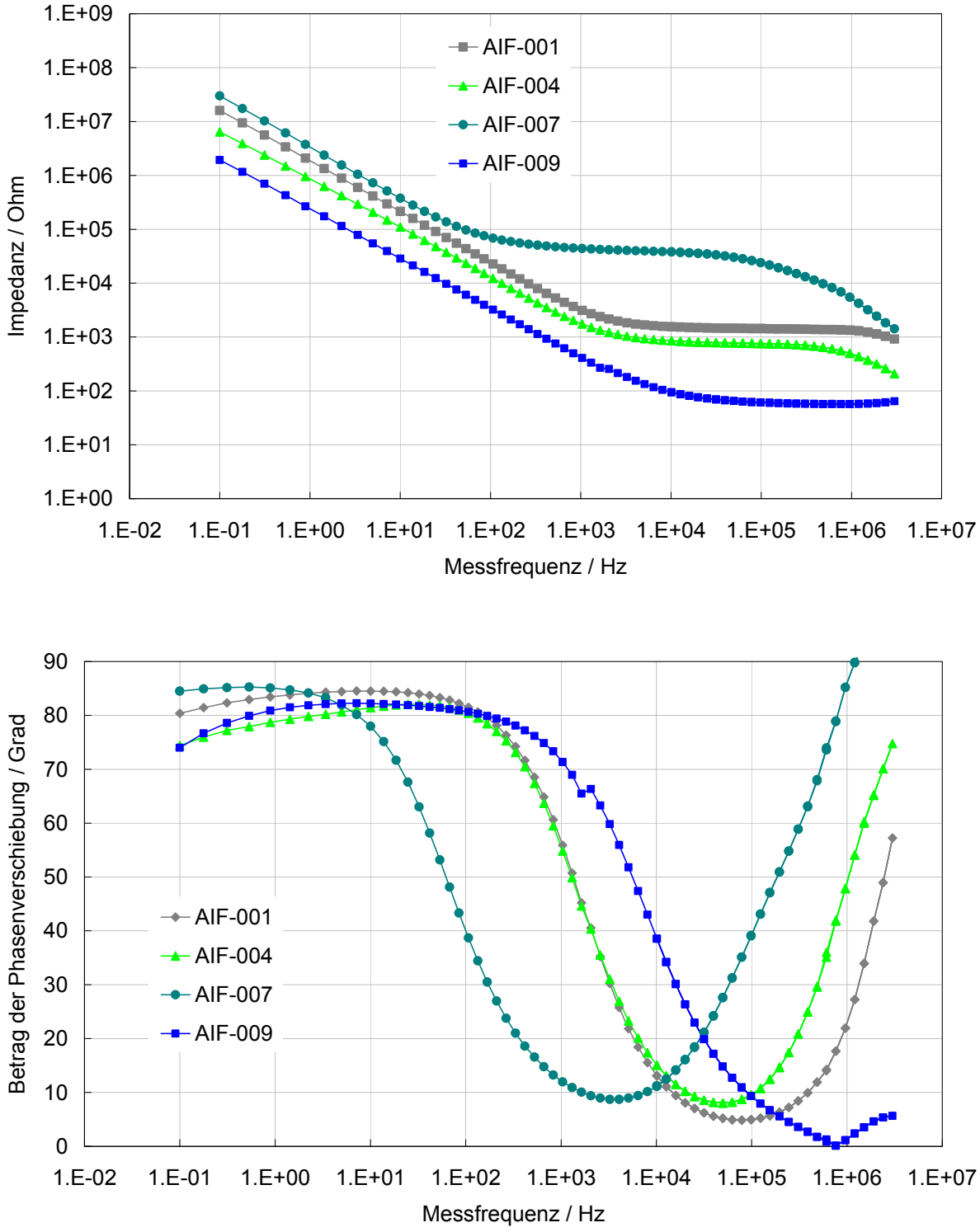
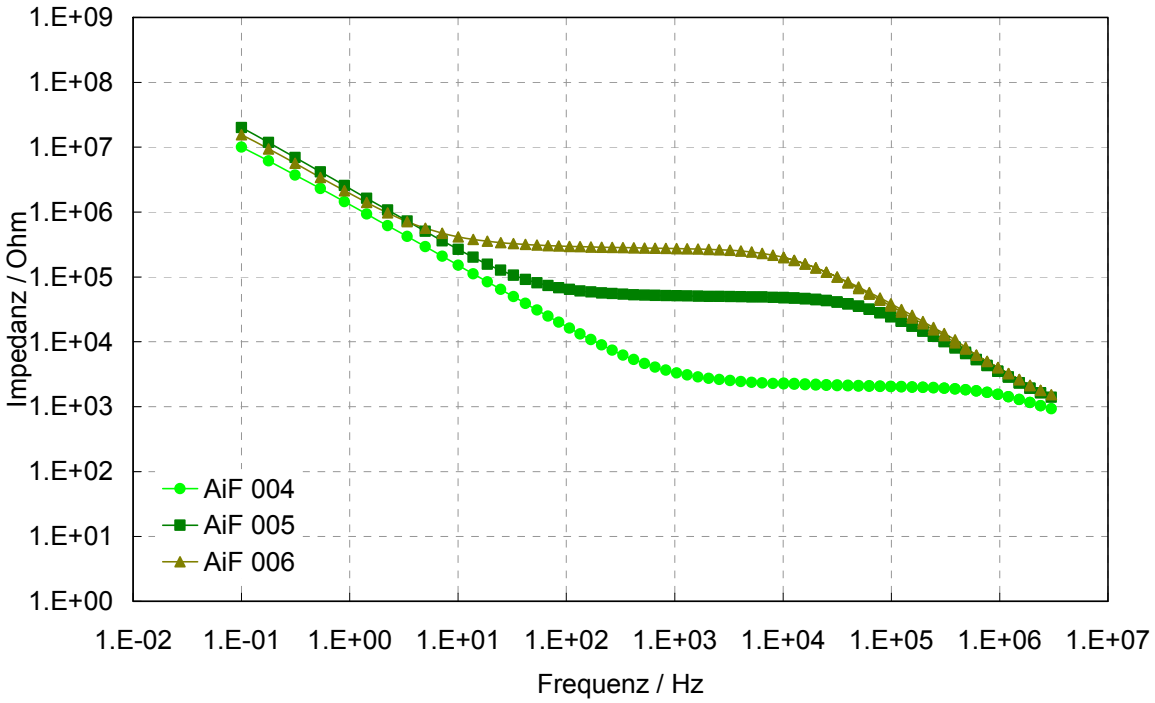


Abbildung 51: Vergleich der unvorbehandelten Zeolithe mit NH_4^+ als Gegenion
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung
Messamplitude: 100 mV, T = 20 °C

AIF 009 (Beta-Zeolith) hat mit 0.1 kOhm die niedrigste Impedanz, gefolgt von AIF 004 mit ca. 1 kOhm (vgl. Abbildung 51). AIF 001 hat eine etwas höhere Impedanz von 1.5 kOhm und AIF 007 von 40 kOhm. Bei Raumtemperatur im trockenen Zustand erscheint auch die Impedanz der Zeolithe mit Ammonium als Gegenion zu hoch für Brennstoffzellen-anwendungen.

Sowohl mit H^+ wie auch mit NH_4^+ ist die Impedanz bei dem Beta-Zeoltihen am geringsten, gefolgt von ZSM5-45 und ZSM5-25. Die MCM-Struktur wies immer die höchste Impedanz auf.

Zeolithe mit Natrium als Gegenion wurden ebenfalls getestet: AIF 006 (ZSM5-45 mit Na^+) hatte aber mit über 100 kOhm bei Raumtemperatur (RT) eine deutlich höhere Impedanz als die Zeolithe mit Ammonium oder H^+ als Gegenion (vgl. Abbildung 52), bedingt durch die geringere Beweglichkeit des Natriumions. Daher wurden die Untersuchungen mit Natriumionen als Gegenionen nicht weiter verfolgt.



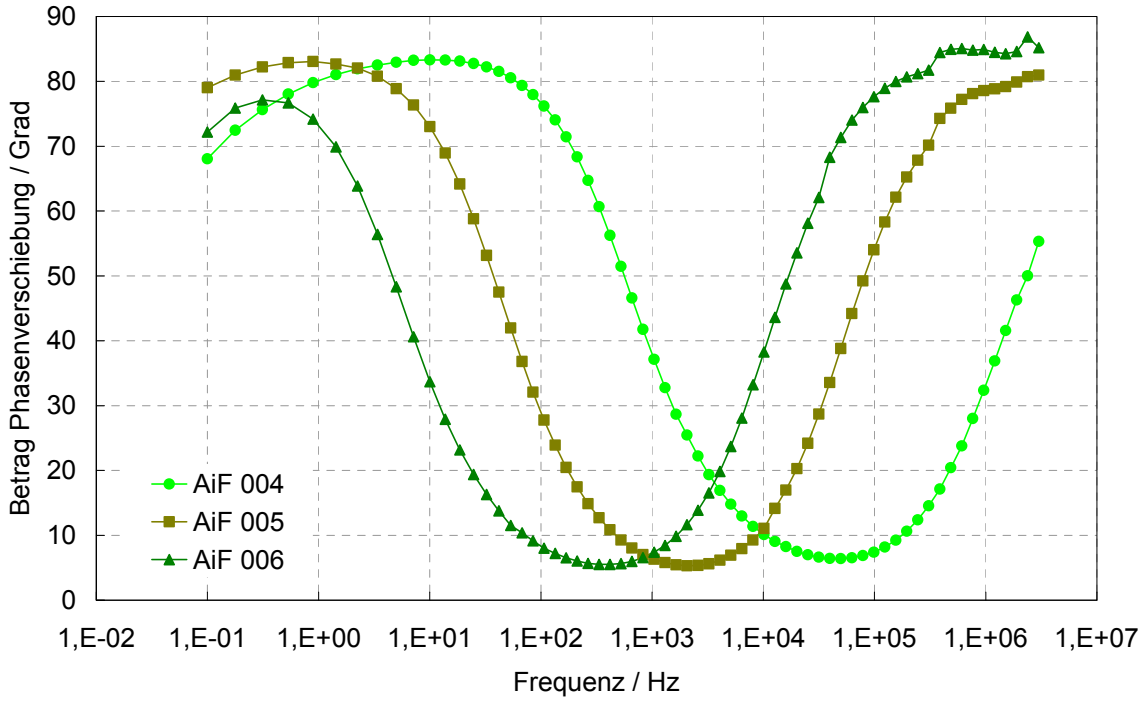


Abbildung 52: ZSM5 45 mit unterschiedlichen Gegenionen bei RT
AIF 004: NH_4^+, AIF 005 H^+, AIF 006 Na^+, Messamplitude: 100 mV, T = 20 °C.
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung

7.3.4 Impedanzmessung bei höheren Temperaturen

Die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen an vorgetrockneten protonierten Zeolith-Proben (AIF 002, AIF 005, AIF 008, AIF 010) sind in Abbildung 53 dargestellt.

AIF 005 ist der einzige Zeolith, der bei RT eine niedrigere Impedanz als bei 90 °C zeigte. Bei den anderen Zeolithproben ist die Impedanz bei 90 °C niedriger als bei RT. AIF 010 hat auch bei 90 °C die niedrigste Impedanz, wieder gefolgt von AIF 005, AIF 002 und AIF 008.

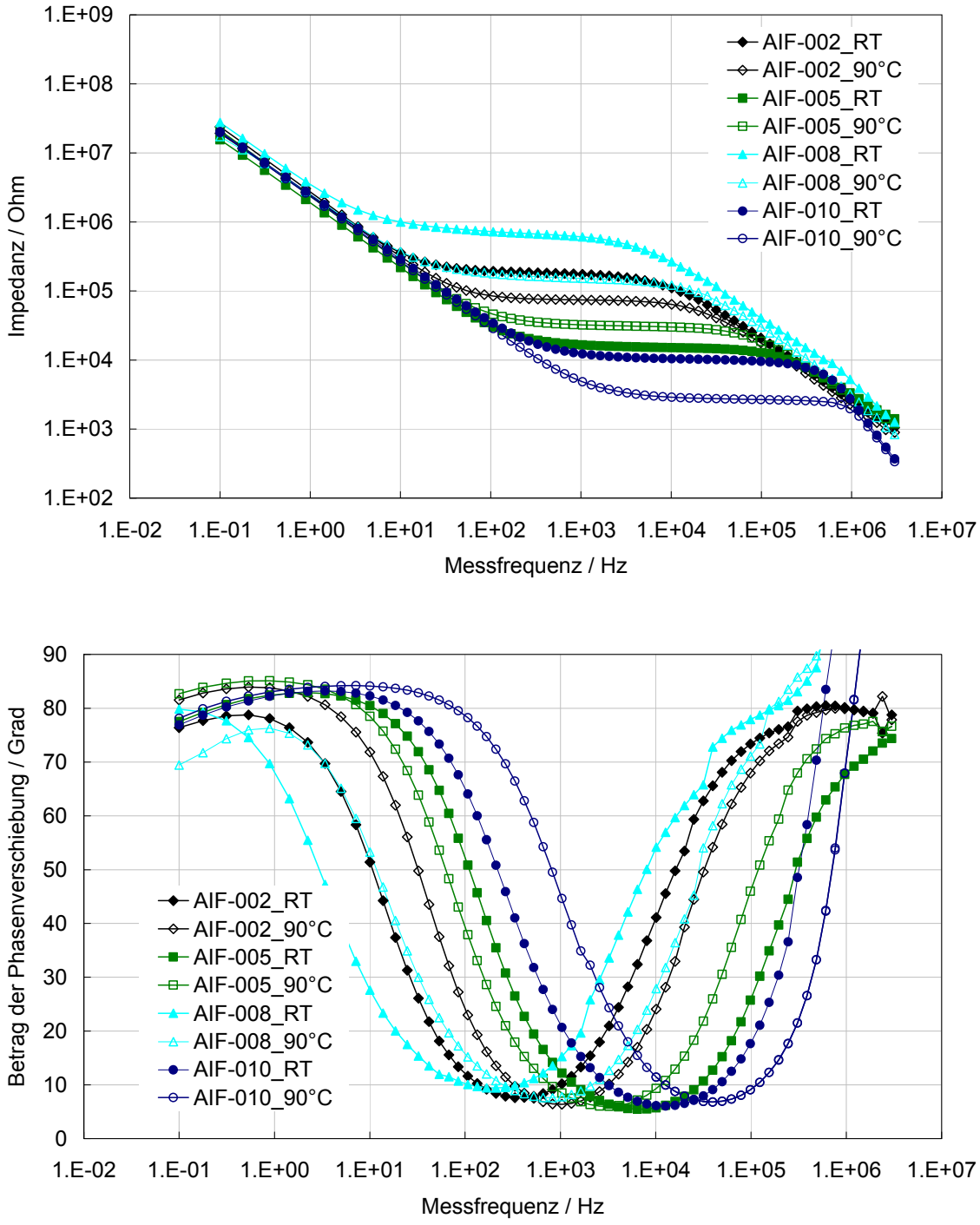


Abbildung 53: Vergleich der protonierten Zeolithe bei RT und 90 °C

oben: Betrag der Impedanz
unten: Betrag der Phasenverschiebung, Messamplitude: 100 mV

Für AIF 002 und AIF 005 wird die Änderung der Impedanz mit der Temperatur detailliert in Abbildung 54 (AIF 002) und Abbildung 55 (AIF 005) dargestellt.

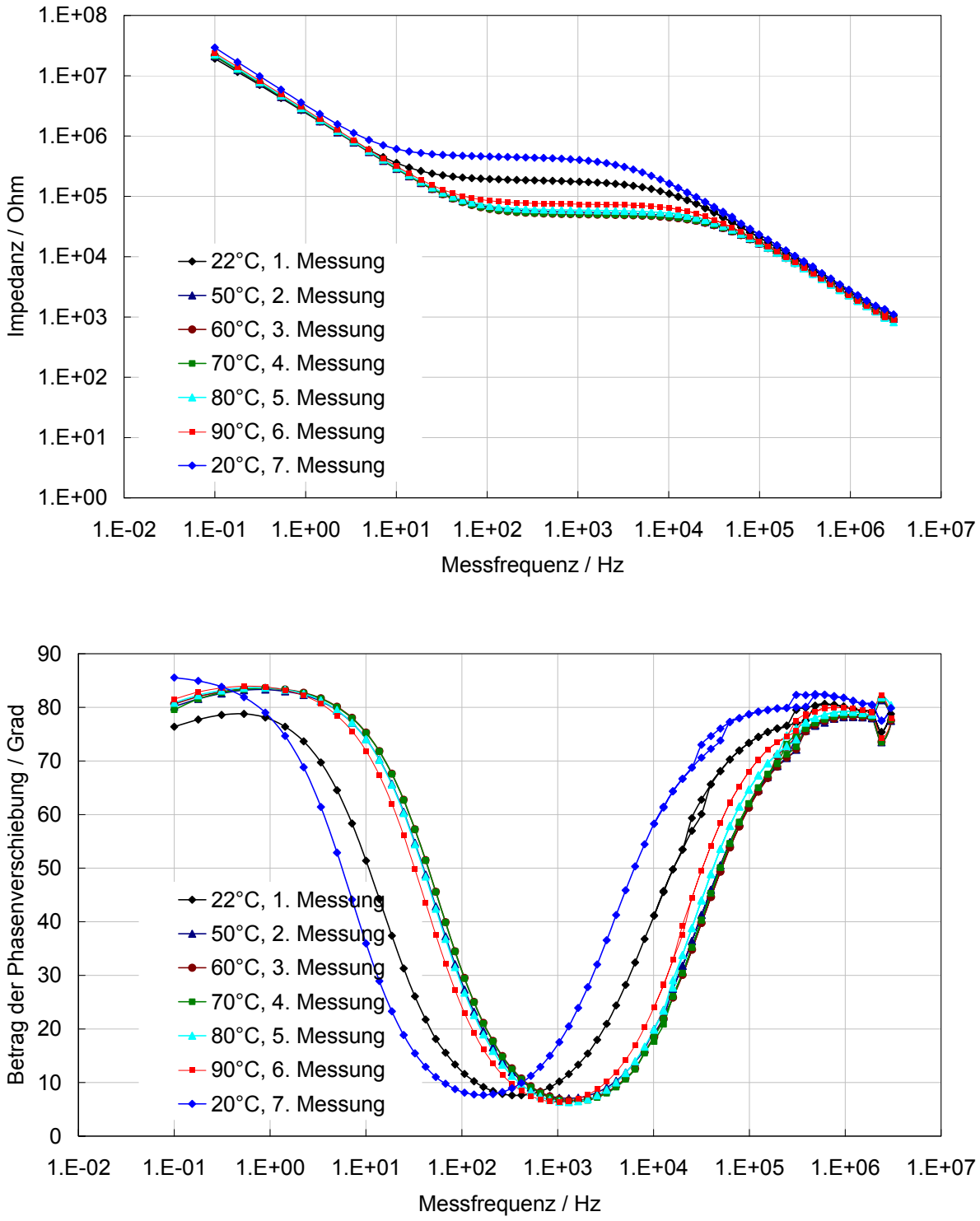
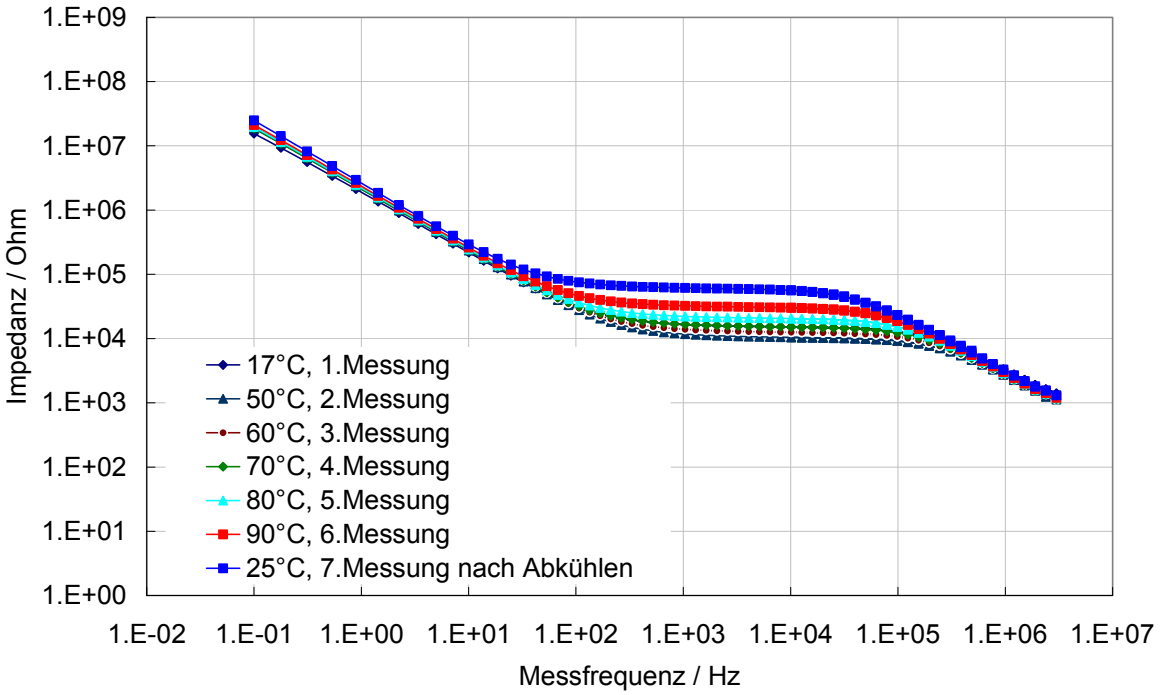


Abbildung 54: Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen (AIF 002)
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung
Messamplitude: 100 mV

Bei AIF 002 sank die Impedanz zunächst von 189 kOhm auf 50 kOhm (70 °C) und stieg dann wieder auf 74 kOhm bei 90 °C (Abbildung 54). Nach Abkühlen der Probe stieg die Impedanz auf 453 kOhm bei Raumtemperatur, was daraufhin deutet, dass die Impedanz mit steigender Temperatur abnimmt, dieser Effekt aber durch Austrocknen der Zeolithprobe und dadurch bedingtem Impedanz-Anstieg überlagert wurde (vgl. Kapitel 7.3.5)

Bei AIF 005 war dieser Effekt so ausgeprägt, dass die Impedanz direkt mit steigender Messdauer und steigender Temperatur von 10 kOhm bei RT auf 13 kOhm (60°C), 15 kOhm (70°C), 21 kOhm (80°C) bis auf 31 kOhm (90°C) anstieg (Abbildung 55). Die Impedanz nach Abkühlen betrug 60 kOhm, d.h. die Zunahme der Impedanz beruht nicht auf Temperatureffekten, sondern auf Austrocknung.



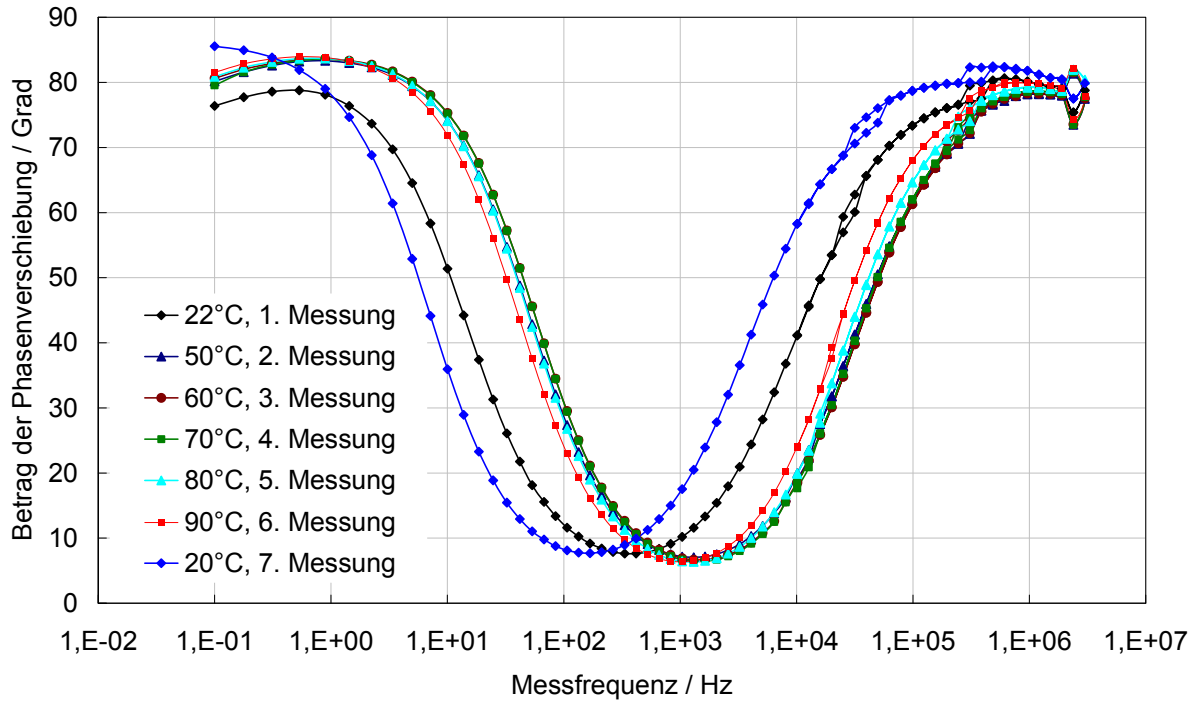


Abbildung 55: Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen, Bsp. AlF 005
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung
Messamplitude: 100 mV

7.3.5 Impedanzmessungen an befeuchteten Zeolithproben

Befeuchtung führte bei allen hier untersuchten Zeolithproben wie erwartet zu einem Absinken der Impedanz, in Abbildung 57 dargestellt am Beispiel der protonierten Zeolithe (AIF 002, AIF 005, AIF 008 und AIF 010).

Die nicht vorbehandelten Zeolithproben hatten unterschiedliche Wassergehalte zwischen 2 und 6 % (vgl. 7.4). Die bei 250 °C getrockneten Proben sollten kein Wasser enthalten, allerdings war durch die Luftfeuchtigkeit nicht auszuschließen, dass auch diese Proben geringe Wassergehalte aufwiesen.

Die befeuchteten Zeolithproben wiesen Wassergehalte von 10 - 20 % (abhängig vom Zeolithmaterial und von der Befeuchtungszeit) auf (vgl. 7.4). In Abbildung 56 ist die Impedanz in Abhängigkeit von der Vorbehandlung für AIF 007 (MCM mit NH_4^+ als Gegenion) als Beispiel gezeigt.

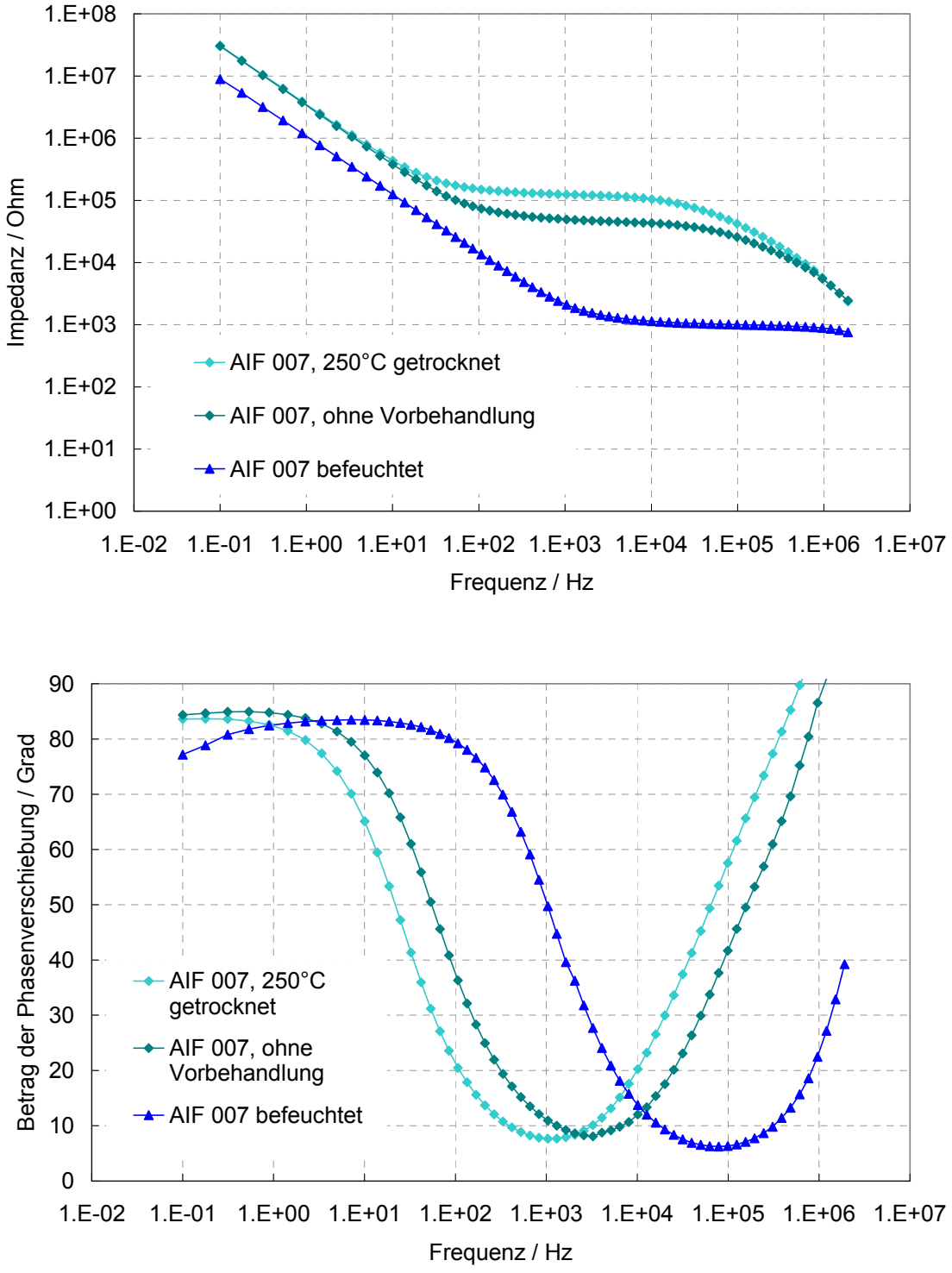
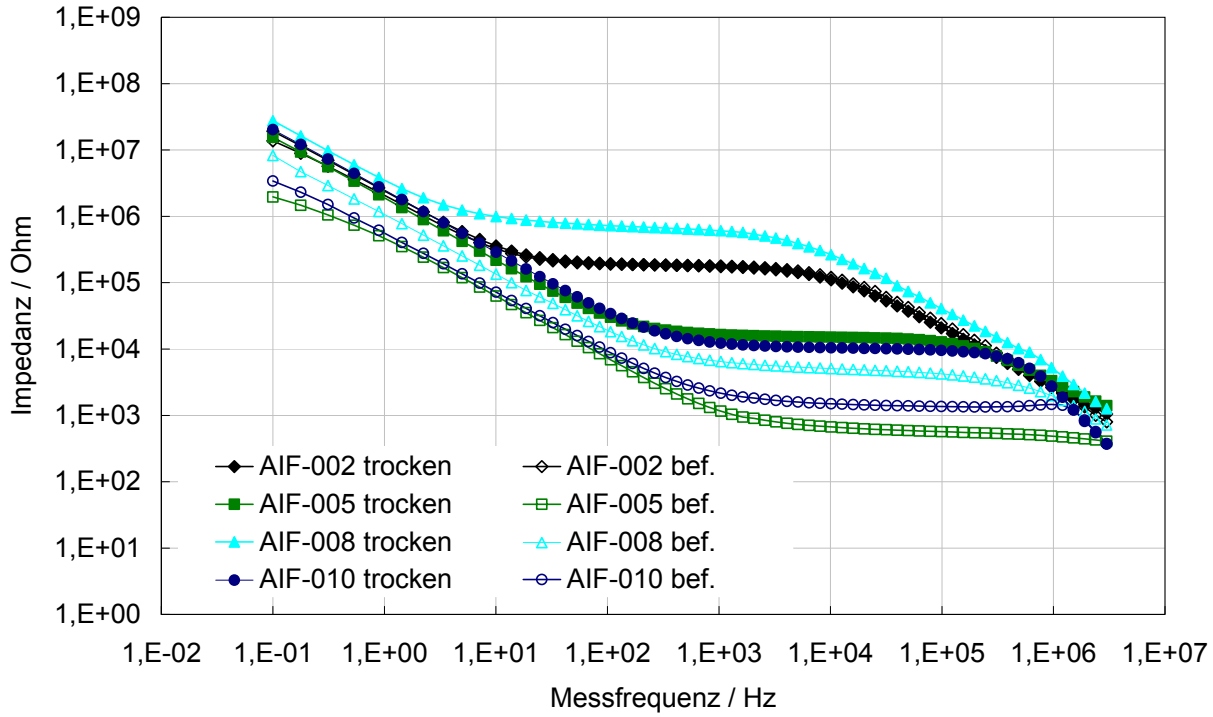


Abbildung 56: Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Vorbehandlung
AIF 007: MCM mit NH_4^+ als Gegenion, Messamplitude: 100 mV, T = 20 °C.
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung



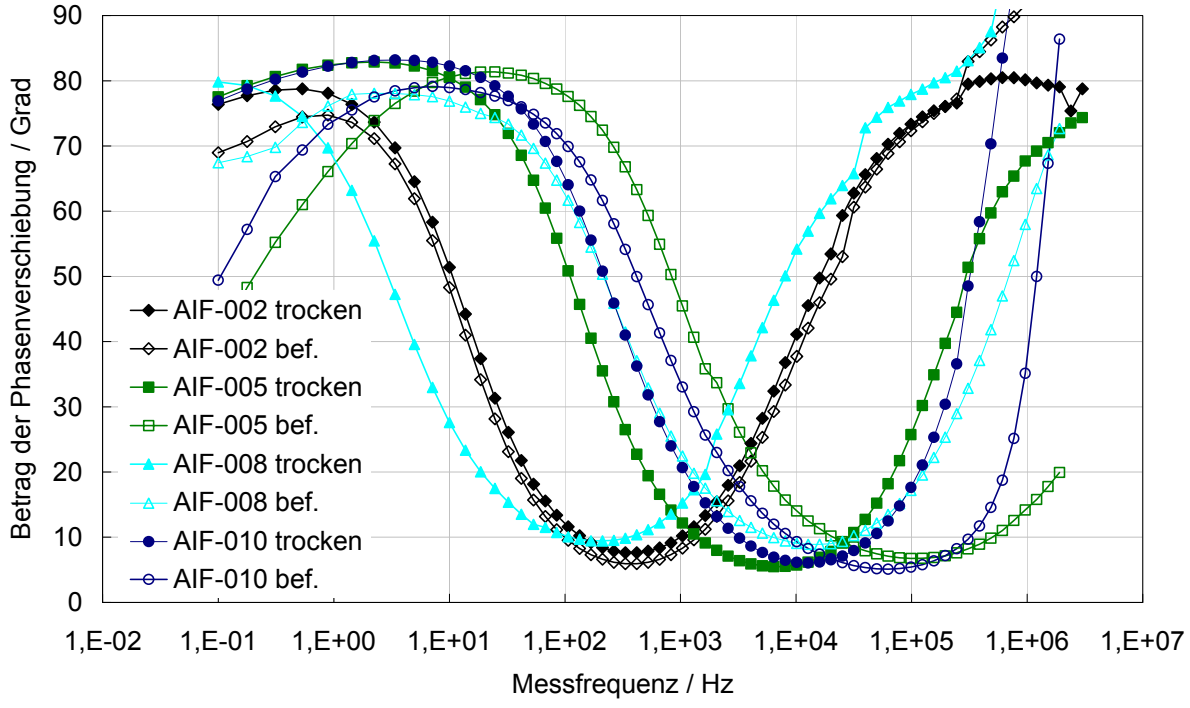
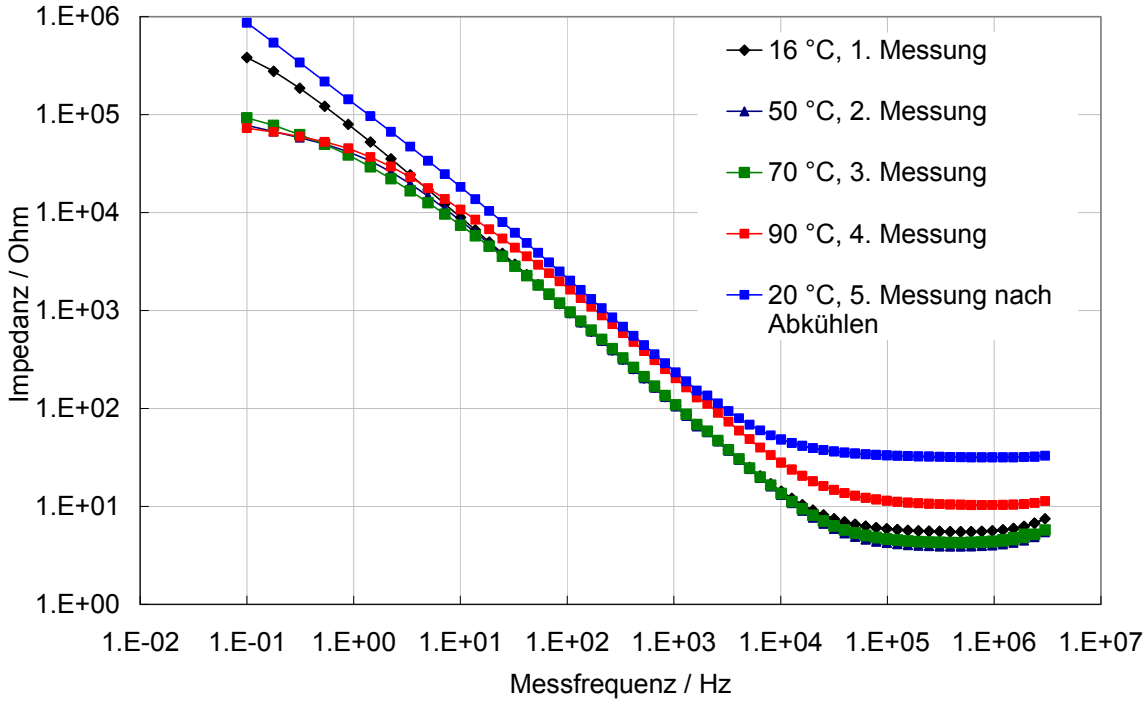


Abbildung 57: Einfluss der Befeuchtung auf die Impedanz bei den protonierten Zeolithen
Dauer der Befeuchtung 36h, Messamplitude: 100 mV, T = 20 °C.
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung

Bei Temperaturanstieg zeigten die befeuchteten Zeolithproben ebenfalls die Überlagerung von zwei Vorgängen, in Abbildung 58 für AIF 004 gezeigt: Einerseits sank die Impedanz mit steigender Temperatur, andererseits führten höhere Temperaturen zu einem partiellen Austrocknen der Zeolithe, da die Zelle nicht vollständig gasdicht war. Bei befeuchtetem Zeolith AIF 004 (vgl. Abbildung 58) z. B. sank die Impedanz zunächst von 6 Ohm bei RT auf 4 Ohm bei 50 °C und 70 °C und stieg anschließend auf 10 Ohm bei 90 °C. Nach Abkühlen wurde eine Impedanz von 32 Ohm bestimmt, die immer noch niedriger ist, als die Impedanz der bei 250 °C getrockneten Probe (vgl. Abbildung 52). D. h., dass bei befeuchtetem Zeolith AIF 004 die Impedanz auf einen Wert sank, der eine Anwendung in Brennstoffzellen möglich erscheinen lässt.



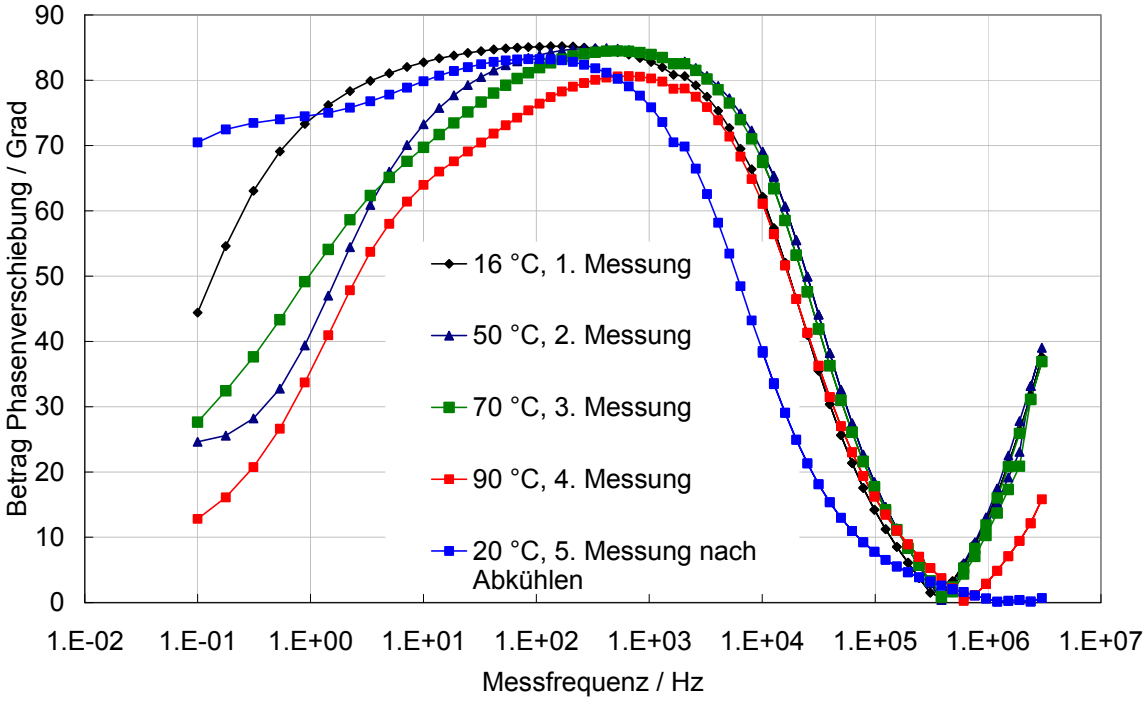


Abbildung 58: Impedanz befeuchteter Zeolithe in Abhängigkeit von der Temperatur
AIF 004: MCM mit NH_4^+ als Gegenion, Messamplitude: 100 mV,
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung

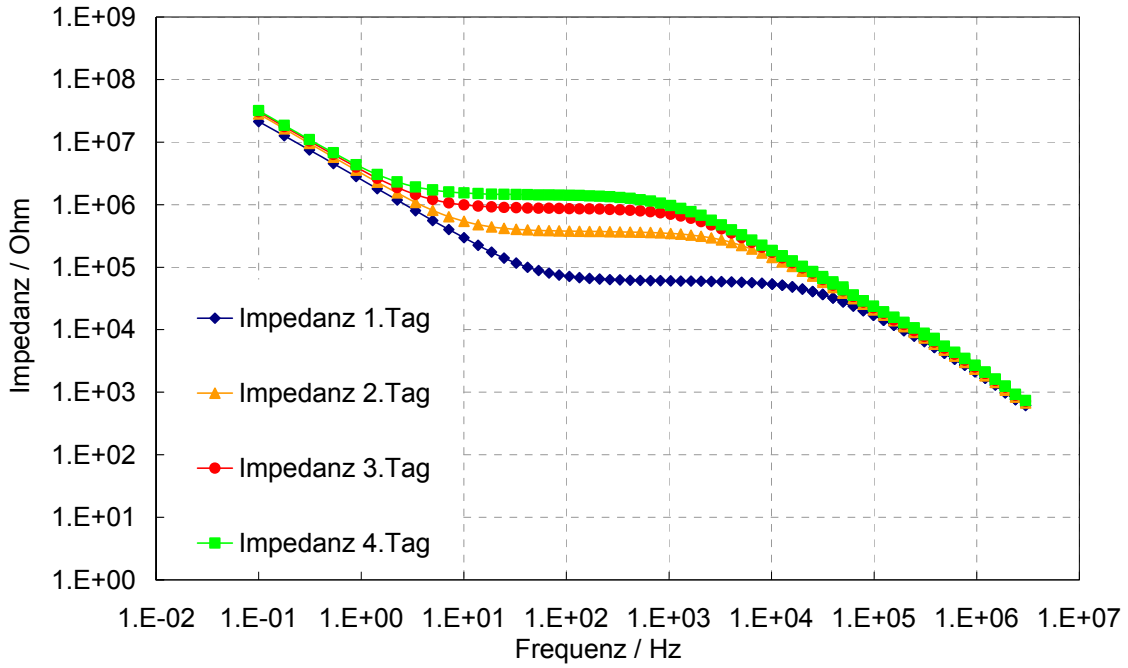
Eine Übersicht über die Impedanzwerte der am günstigsten für Brennstoffzellenanwendungen erscheinenden Zeolithmaterilien AIF 004, AIF 009 und AIF 010 bei verschiedenen Temperaturen wird in Tabelle 11 gegeben.

Tabelle 11: Übersicht Impedanz bei verschiedenen Messbedingungen für AIF 004, AIF 009, AIF 010

	R_E / Ohm, trocken, RT	R_E / Ohm, befeuchtet, RT, Beginn Messreihe	R_E / Ohm, befeuchtet, 90°C	R_E / Ohm, befeuchtet RT, Ende der Messreihe
AIF 004	1000	6	10	32
AIF 009	300	300	200	600
AIF 010	10000	1400	1700	7500

Im Gegensatz zu AIF 004 sank bei AIF 009 die Impedanz bei Befeuchtung nicht (vgl. Tabelle 11). Bei AIF 010 sank die Impedanz bei Befeuchtung von 10 kOhm auf 1.4 kOhm (vgl. Tabelle 11, Abbildung 57: Einfluss der Befeuchtung auf die Impedanz bei den protonierten Zeolithen). Bei höheren Temperaturen sank die Impedanz von 1.6 kOhm auf 1.4 kOhm und stieg erst nach Abkühlen auf 1.6 kOhm. Für AIF 009, der im getrockneten Zustand die niedrigste Impedanz zeigte, sank die Impedanz bei Befeuchtung nicht weiter, erst bei höheren Temperaturen wurde ein Absinken auf 200 Ohm beobachtet. Beim Abkühlen wurde allerdings ein Anstieg der Impedanz auf 560 Ohm beobachtet, was daraufhin deutet, das in diesem Fall Wasser am Zeolith adsorbiert war.

Um die Austrocknung des Zeolithmaterials zu beobachten, wurden befeuchtete Proben von AIF 002 und AIF 005 über mehrere Tage bei 90 °C gehalten und Impedanzspektren aufgenommen (vgl. Abbildung 59, Abbildung 61). Für ZSM-5-12,5 (AIF 002) stieg die Impedanz innerhalb von 4 Tagen von 14 kOhm auf 1400 kOhm, bei ZSM5-45 von 1.5 kOhm auf 1200 kOhm.



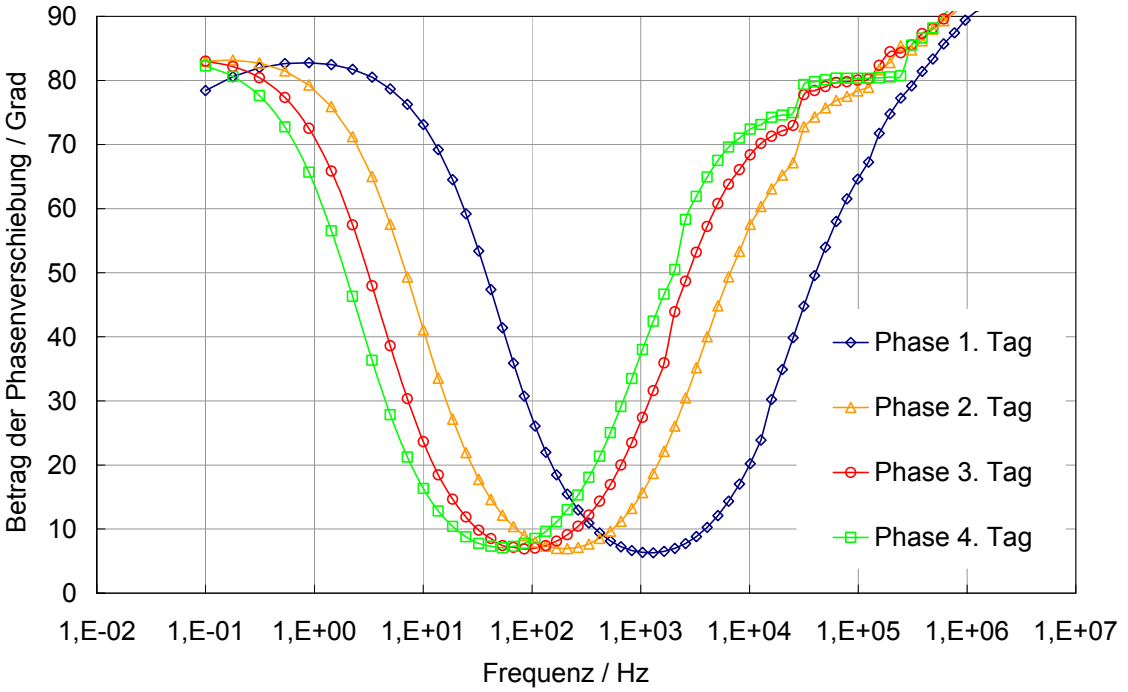


Abbildung 59: Impedanz und Phasenverschiebung von feuchtem AIF002 über mehrere Tage
AIF 004: ZSM5 25 mit H^+ als Gegenion, Messamplitude: 100 mV,
oben: Bode-Darstellung, Betrag der Impedanz
unten: Bode-Darstellung, Betrag der Phasenverschiebung

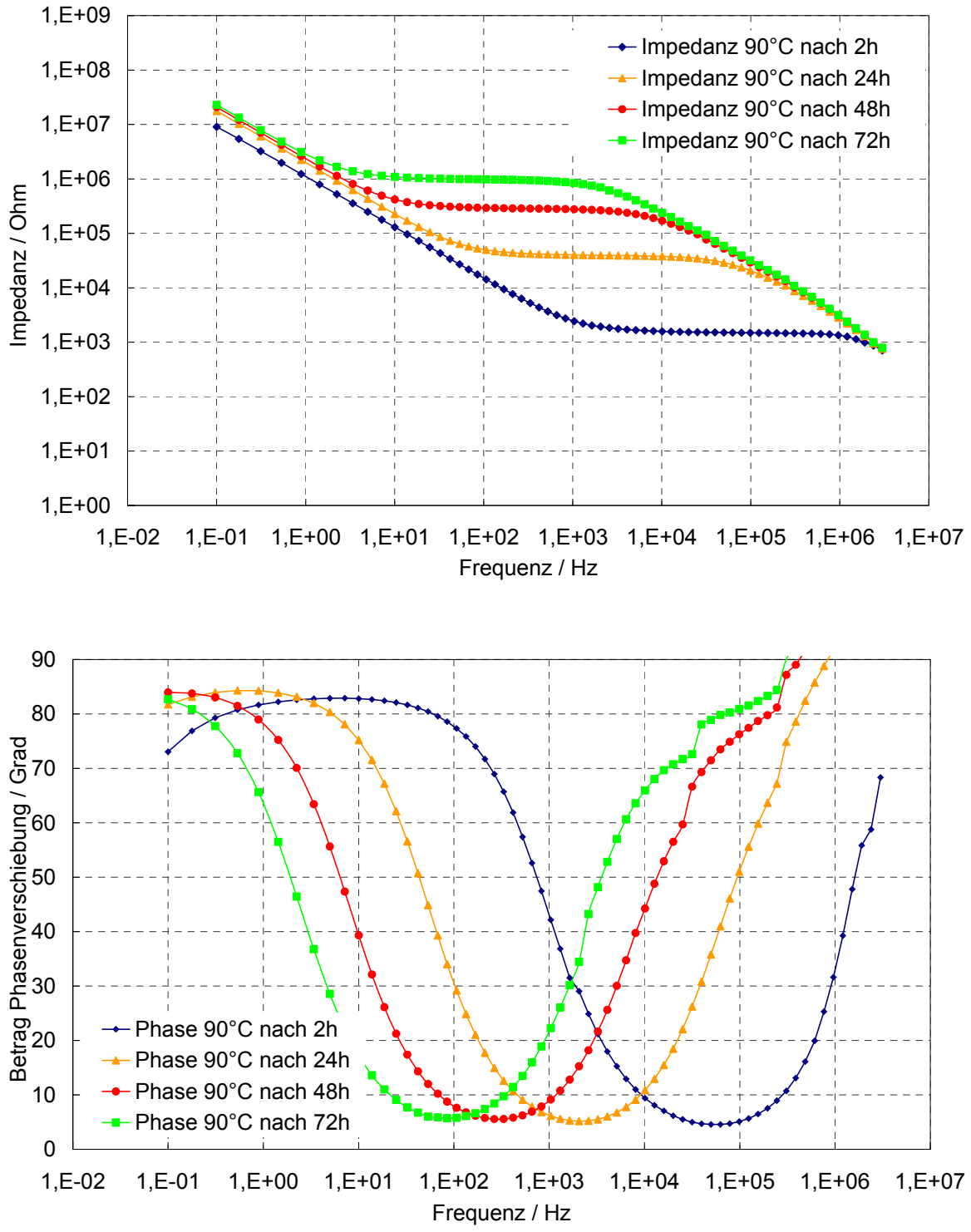


Abbildung 60: Impedanzspektren von AIF 005 bei 90 °C über mehrere Tage
oben: Betrag der Impedanz
unten: Betrag der Phasenverschiebung
Messbedingungen: T = 90°C, Anregungsamplitude: 10 mV

Da die Leitfähigkeitsmesszelle während dieser Versuche nicht vollständig gasdicht geschlossen war, führte die Verdunstung des Wassers bei 90 °C über vier Tage zur Austrock-

nung der Zeolithmaterialien. D.h., das Wasserhaltevermögen der protonierten Zeolithmaterialien ist nicht ausreichend, um die Protonenleitfähigkeit bei 90 °C zur erhalten.

7.3.6 Bewertung des unterschiedlichen Verhaltens der Zeoltihmaterialien

Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung der Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von folgenden Faktoren:

1) dem Zeolithgerüst:

Untersucht wurden die Gerüste: ZSM5, MCM und Beta (vgl. Kapitel 6). Beta hatte in trockenem Zustand eine deutlich niedrigere Impedanz als die anderen Zeolithe. MCM hatte die höchste Impedanz.

2) dem Verhältnis Silizium zu Aluminium:

Die Zahl der Ladungsträger, die durch das Verhältnis Silizium zu Aluminium gegeben ist, lag zwischen 1:12,5 (ZSM5 12,5) und 1:45 (ZSM5 45). Trotz der deutlich niedrigeren Zahl an Ladungsträgern hatten die ZSM5 45-Zeolithe im trockenen und im befeuchteten Zustand eine niedrigere Impedanz als die ZSM5 12,5-Zeolithe. Ursache war die stärkere ionische Anbindung der Gegenionen, die offensichtlich die Beweglichkeit der Gegenionen so verminderte, dass die eigentlich zu erwartende höhere Ionenleitfähigkeit nicht erreicht wurde.

3) Art des eingelagerten Gegenions:

Zeolithe gleicher Struktur hatten mit NH_4^+ als Gegenion eine deutlich höhere Leitfähigkeit als mit H^+, was zunächst überraschend war. Offensichtlich ist die Säurestärke von Ammonium ausreichend hoch, um eine Verbesserung der Protonenleitfähigkeit gegenüber Protonen zu erreichen. In diesem Fall kann man den Zeolith als Träger, an den eine Säure adsorbiert ist, auffassen, vergleichbar mit dem System HPO4/Polybenzimidazol, das in den Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen eingesetzt wird [Ron2003]. Natriumionen hatten dagegen eine deutlich niedrigere Ionenleitfähigkeit. Dieses Verhalten ist auch aus der Literatur für Polymerelektrolytmembranen bekannt, wo die Natriumform mit der protonierten Form verglichen wurde.

4) der Temperatur:

Aus Untersuchungen an Polymerelektrolytmembranen ist bekannt, dass die Protonenleitfähigkeit bei ausreichender Befeuchtung mit steigender Temperatur zunimmt [Alb2001]. Dieser Effekt wurde auch bei allen Zeolithmaterialien beobachtet. Allerdings wurde dieser Effekt überlagert von der Austrocknung der untersuchten Zeolithmaterialien, die mit der verwendeten Messzelle nicht vermieden werden konnte.

5) der Befeuchtung des Zeolithmaterials:

Bei Befeuchtung sank die Impedanz der hier untersuchten Zeolithe signifikant, außer bei AIF 009. AIF 004 erreichte im befeuchteten Zustand eine Protonenleitfähigkeit, die den Zeolith für Brennstoffzellenanwendungen geeignet erscheinen lässt. Allerdings sank die Protonenleitfähigkeit bei steigenden Temperaturen durch Austrocknung des Zeolithen wieder ab.

7.3.7 Untersuchungen an Nafion-Zeolith-Kompositen

Da die hier untersuchten Zeolithmaterialien außer AIF 009 (im trockenen Zustand) und AIF 004 (im befeuchteten Zustand) nicht über ausreichende Protonenleitfähigkeit verfügten, wurden zusätzlich Messungen mit Kompositen aus Nafion und Zeolith durchgeführt. Dazu wurde Zeolith als Pulver in eine Nafion®-Lösung (Sigma-Aldrich, Nafion in Isopropanol gelöst) gegeben und suspendiert. Das Isopropanol wurde verdampft und das Gemisch Nafion/Zeolith wie das Zeolithpulver weiter verarbeitet. Das untersuchte Mischungsverhältnis war 1:1,16 (Masseanteile).

Untersucht wurden Komposite aus Nafion mit AIF 002, AIF 005 und AIF 010 (vgl. Abbildung 61).

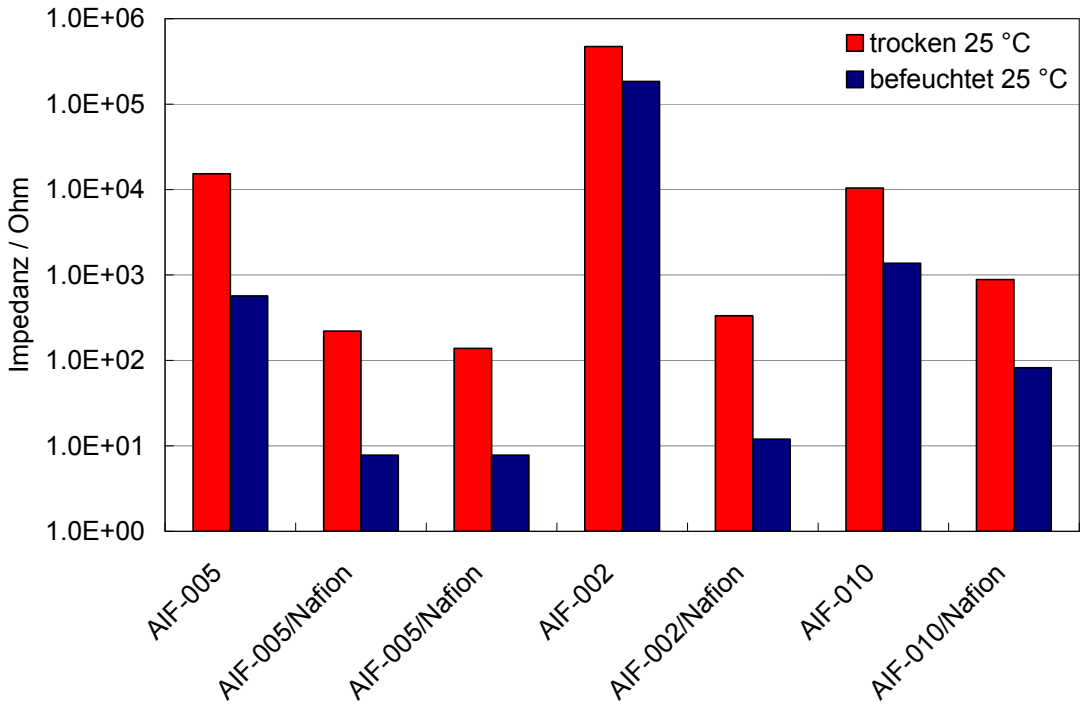


Abbildung 61: Übersicht Impedanz von Kompositen Nafion/Zeolith

In Abbildung 61 sind die Impedanzwerte, die bei einem minimalen Betrag der Phasenverschiebung bestimmt wurden, für die befeuchteten und trockenen Proben aufgetragen. Die Impedanz sank für die Komposite sowohl im trockenen wie auch im befeuchteten Zustand ab, am deutlichsten war dieser Effekt für AIF 002, bei dem eine Reduktion der Impedanz um mehrere Größenordnungen beobachtet wurde. Die niedrigsten Werte von unter 10 Ohm wurden für den Komposit von AIF 005 mit Nafion beobachtet. Bei AIF 010 war die Reduktion der Impedanz dagegen weniger ausgeprägt. Mit knapp 100 Ohm wurden Werte ähnlich dem unmodifizierten AIF 009 erreicht. Entsprechende Brennstoffzellentests wurden von FS1 mit dem AIF 005/Nafion-Kompositelektrolyt durchgeführt.

7.4 Bestimmung des Wasserhaltevermögens der Zeolithe bei erhöhten Temperaturen durch thermogravimetrische Messungen

Mittels thermogravimetrischer Messungen wurde der Wassergehalt der befeuchteten Zeolith-Proben bestimmt sowie die Fähigkeit der Zeolithproben Wasser bei Temperaturen über 100 °C zu binden. Diese Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. M. Epple, Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen sowie im Arbeitskreis von Prof. S. Ernst (TU Kaiserslautern) durchgeführt. Ergänzend wurden Karl-Fischer-Titrationen durchgeführt, um die Wasserabgabe der Zeolithe bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht zu bestimmen.

7.4.1 Messprinzip der thermogravimetrischen Messung (TGA-Messung):

Bei der TGA-Messung wird die Masseänderung der Probe in Abhängigkeit der Temperatur erfasst. Dabei wird die Temperatur einer kleinen Probenmenge homogen erhöht und die Probenmasse mit einer Mikrowaage erfasst. Zu Gewichtsänderungen kommt es z.B. wenn gasförmige Stoffe aus der Probe freigesetzt werden, in der Probe gebundenes Wasser verdampft oder eine chemische Reaktion mit Masseänderung abläuft.

Hier wurde die Verdampfung von Wasser, das zuvor vom Zeolithmaterial adsorbiert wurde, in Abhängigkeit der Temperatur erfasst. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K/min, es wurde bis 250 °C gemessen.

7.4.2 Messprinzip der Karl-Fischer-Titration (KFT):

Die Karl-Fischer-Titration ist eine Methode zur Bestimmung des Wassergehalts und wird z. B. in der Pharmazie als Standardmethode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Pharmaka eingesetzt. Man nutzt bei dieser Titration aus, dass Iod und Schwefeldioxid nur in Anwesenheit von Wasser miteinander reagieren.

$$2\ H_2O + SO_2 + I_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2\ I^- + 4\ H^+$$

Hier wurde eine Pufferlösung aus Methanol, Imidazol, Diethanolamid und Propan(1,2)-Diol verwendet. In Anwesenheit von Methanol bildet Schwefeldioxid (SO_2) einen sauren Ester, der hier durch Imidazol (RN) neutralisiert wird:

$$CH_3OH + SO_2 + RN \rightarrow (RNH)\cdot(CH_3OSO_2)$$

Der neutralisierte Ester wird in Anwesenheit von Wasser durch Iod oxidiert:

$$(RNH)\cdot(CH_3OSO_2) + I_2 + H_2O + 2\ RN \rightarrow (RNH)\cdot(CH_3OSO_3) + 2\ (RNH)\cdot I$$

Ist das Wasser verbraucht, stoppt die Reaktion.

Bei der coulometrischen Karl-Fischer-Titration wird das für die Reaktion benötigte Iod durch anodische Oxidation von Iodid erzeugt. Mit einem zweiten Elektrodenpaar wird gemessen, ob das gebildete Iod durch die Reaktion verbraucht wird, oder in Lösung verbleibt. Dadurch ist eine exakte Bestimmung des Endpunktes der Titration möglich.

Bei den hier durchgeführten Messungen wurden die Proben erhitzt und das verdampfte Wasser im Analysengefäß kondensiert. Dadurch lässt sich die Wassermenge, die aus der Probe bei der jeweiligen Temperatur verdampft wird, im Gleichgewicht bestimmen.

7.4.3 ***Vorbehandlung der Zeolithproben:***

Die untersuchten Zeolithe wurden zunächst bei 250 °C über 4 h getrocknet. Anschließend wurden die Zeolithmaterialien in einem Exsikkator über entionisiertem Wasser gelagert. Da der Exsikkator geschlossen ist, stellt sich im Gleichgewicht eine relative Feuchte von 100 % bei RT ein, das entspricht einer Wassermenge von 17.2 g/m^3. Problematisch bei dieser Methode ist, dass bei Bildung von Kondenswasser dieses in die Zeolithproben gelangen und das Ergebnis verfälschen kann.

Der Wassergehalt der Proben ohne Vortrocknung (aus der Flasche) wurde für die ZSM5-Proben mit H^+ und Na^+ als Gegenion bei 150 °C mit Karl-Fischer-Titration bestimmt:

AIF 002: 4.5 %

AIF 003: 5.9 %

AIF 005: 3.5 %

AIF 006: 2.0 %

Die bei 250 °C vorgetrockneten Proben sollten kein Wasser enthalten, allerdings nahmen die Zeolithproben auch durch Luftfeuchtigkeit Wasser auf. Die Gewichtszunahme zweier Zeolithproben, die über Wasser gelagert wurden, ist in Abbildung 62 dargestellt:

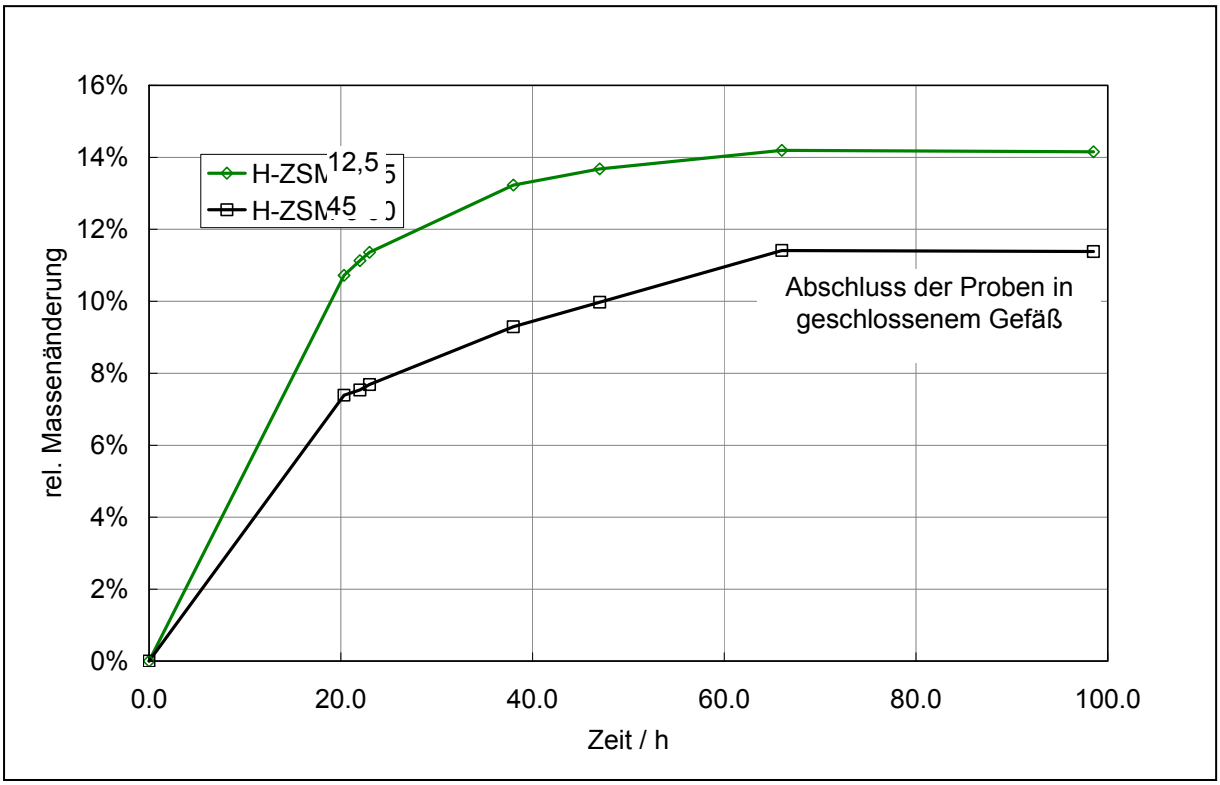


Abbildung 62: Wasseraufnahme von Zeolithen mit der Zeit (AIF 002 und AIF 005)

Während bei AIF 002 nach 40 h nur noch eine geringfügige Änderung des Probengewichtes von 0.5 % beobachtet wurde, wurde bei AIF 005 nach 40 h immer noch eine Gewichtsänderung von 1.5 % beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Sättigung sich so langsam einstellt, dass im untersuchten Zeitraum die Adsorption von Wasser an das Zeolithaterial nicht abgeschlossen wurde (vgl. Abbildung 62)

In Abbildung 63 oben sind TGA-Messungen des Arbeitskreises von Prof. M. Epple an AIF 002 und AIF 005 nach einer Befeuchtungszeit von 36 h gezeigt und unten die Ergebnisse der Karl-Fischer-Titration nach der gleichen Befeuchtungszeit. Während bei der TGA-Messung AIF 005 nur einen Teil des adsorbierten Wassers, nämlich 3% abgibt, konnte bei der Karl-Fischer-Titration der vollständige Anteil des adsorbierten Wassers bei 100 °C bestimmt werden, da bei dieser Methode die Probe bei der entsprechenden Temperatur mind. 5 Minuten gehalten wird. Wird in diesem Zeitraum kein Titrationsendpunkt erreicht, weil weiteres Wasser verdampft, verlängert sich die Messzeit. Daher wird mit dieser Bestimmungsmethode ein größerer Anteil des an die Zeolithprobe adsorbierten Wassers detektiert. Bei AIF 002 wurde bei der TGA-Messung eine Massenänderung von 9 % und bei der KFT eine Massenänderung von 15 % beobachtet (Abbildung 63).

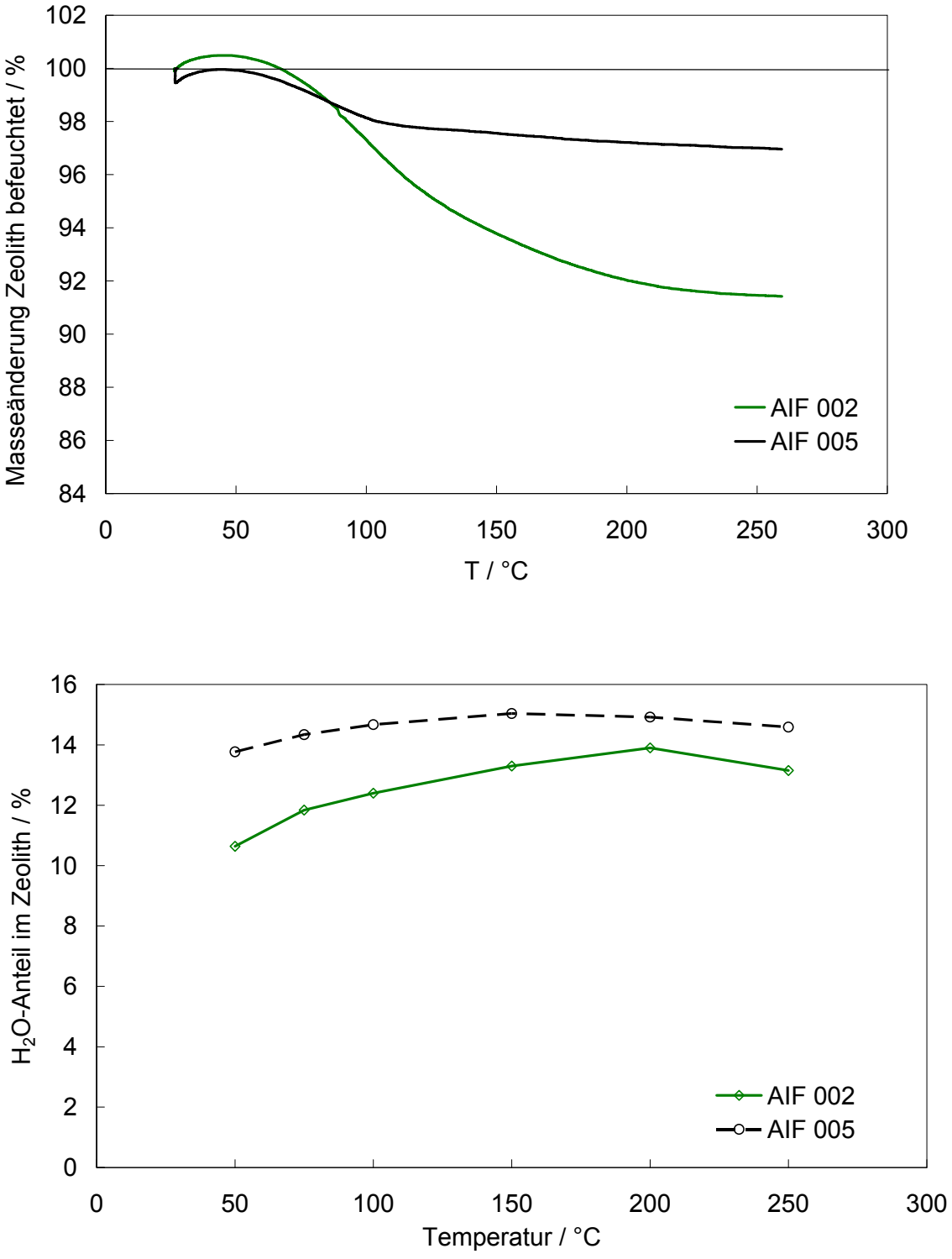


Abbildung 63: Wasserabgabe von AIF 002 und AIF 005
oben: TGA-Messung von AIF 002 und AIF 005
unten: Bestimmung des Wassergehaltes von AIF 002 und AIF 005 mit KFT

Beide Methoden ergänzen sich bei der Untersuchung der hydrophilen Eigenschaften von Zeolithen. Die beiden Testmaterialien ZSM5-12,5 und ZSM5-45 unterscheiden sich

offensichtlich schon grundlegend bezüglich der Kinetik von Wasseraufnahme und Wasserabgabe. TGA-Messungen wurden an ZSM5-12,5 und ZSM5-45 in der protonierten Form nach Befeuchtung über 18 Tage durchgeführt.

Weitere Untersuchungen wurden mit Zeolithproben durchgeführt, die über 18 Tage befeuchtet wurden. Bei diesen Proben konnte allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass Kondenswasser in die Zeolithprobe gelangte und das Ergebnis verfälschte.

Anschließend wurde bei AIF 005 einmal ein Wassergehalt von 15 % und einmal von 30 % ermittelt (Messungen der TU Kaiserslautern). Durch Karl-Fischer-Titration wurde für ZSM5-45 einmal 28 % und einmal 31 % bestimmt. Dagegen stimmten für AIF 002 die Ergebnisse aus der TGA-Messung (TU Kaiserslautern) und der Karl-Fischer-Titration gut überein: Einmal wurde der Wassergehalt zu 11 % (TGA) und einmal zu 14 % (KFT) bestimmt.

7.5 Auswahl geeigneter Zeolithe nach Protonenleitfähigkeit (aufbauend auf den Ergebnissen der ersten Projektphase)

Auf Grund der höheren Protonenleitfähigkeit sind die Zeolithe mit Ammoniumion als Gegenion für eine Anwendung in der Brennstoffzelle am günstigsten. AIF 009 (Beta) hatte im trockenen Zustand AIF 004 (ZSM5-45) im befeuchteten Zustand die niedrigste Impedanz. Allerdings konnte der positive Effekt der Befeuchtung bei den ZSM5-Zeolithen nicht erhalten werden. Komposite aus Nafion/Zeolith hatten eine noch niedrigere Impedanz, allerdings war auch hier die Protonenleitung von der Befeuchtung abhängig. Da alle der hier untersuchten Materialien bei höheren Temperaturen austrockneten, wurde eines der ursprünglichen Ziele, durch Verwendung von Zeolithen ohne externe Befeuchtung Brennstoffzellen bei höherer Temperatur betreiben zu können, nicht weiter verfolgt. Zeolith AIF 009 hatte im trockenen Zustand die niedrigste Impedanz, allerdings immer noch sehr hoch für Brennstoffzellenanwendungen. Leider stand dieses Material nicht rechtzeitig zur Verfügung, um damit noch umfassende Brennstoffzellentest durchzuführen. Erste Brennstoffzellentests wurden mit einem ZSM5, der allerdings nicht auf Protonenleitfähigkeit optimiert war, durchgeführt. Weitere Tests erfolgten mit allen Zeolithproben, sowie mit einem Komposit AIF 002/Nafion in Testbrennstoffzellen bei FS 1.

7.6 Testen der konfigurierten Brennstoffzellenelektroden in einer Testbrennstoffzelle

Von FS1 wurde die erste „Zeolith-Brennstoffzelle“ mit von FS 3 hergestellten Metallschaumkatalysatoren für Tests beim ZBT zur Verfügung gestellt. Die Testzelle enthielt ZSM5-25 (AiF 0A) als Protonenleiter und Metallschaum NC 2733 mit 0.6 Gew.-% Pt beschichtet als Elektrode.

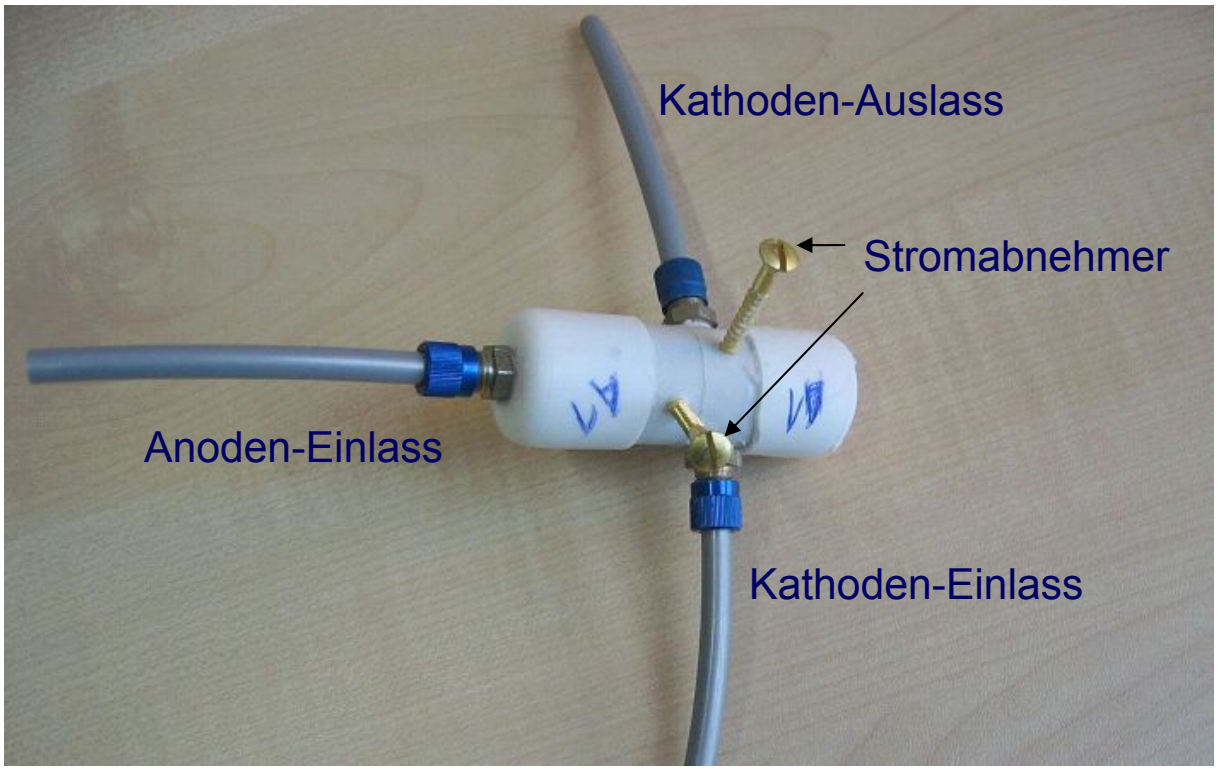


Abbildung 64: Erste Zeolith-Brennstoffzelle

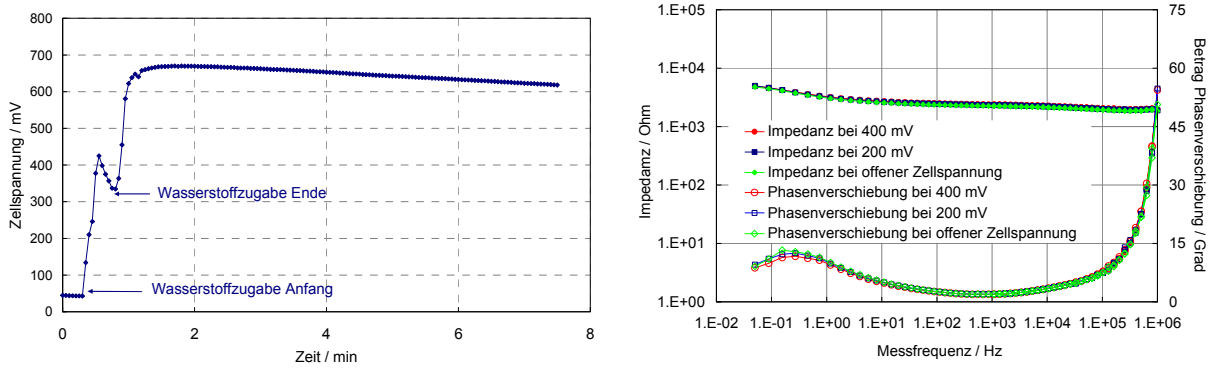


Abbildung 65: Offene Zellspannung und Impedanzspektren bei unterschiedlichen Zellspannungen

Luft 90 Nml/min, Kathodenfluss: 90 ml/min, keine Gasbefeuchtung, potentiostatischer Betrieb, Messamplitude 10 mV

links: Offene Zellspannung (OCV), d.h. kein Stromfluss.

rechts: Impedanzspektren bei Zellspannungen zwischen 200 mV und offener Zellspannung von 570 mV

Da diese Zelle über keinen Anodenauslass verfügte (vgl. Abbildung 64), konnte Wasserstoff nicht kontinuierlich zugegeben werden. In Abbildung 65 links ist der Verlauf der offenen Zellspannung nach Wasserstoffzugabe gezeigt.

Impedanzspektren wurden bei unterschiedlichen Zellspannungen aufgenommen (Abbildung 65 rechts). Die Form der Spektren änderte sich nicht mit der Zellspannung, es konnte auch kein Stromfluss beobachtet werden. Der Zellwiderstand war mit über 1 kOhm, das entspricht einem Flächenwiderstand von ca. 3.14 kOHm cm^2, im gesamten Frequenzbereich deutlich

höher als bei einer konventionellen Brennstoffzelle, deren Impedanz im hochfrequenten Bereich bei ca. 0.2 Ohm cm^2 und im tieffrequenten Bereich nicht über 0.7 Ohm cm^2 liegen sollte.

Um eine kontinuierliche Zugabe von Wasserstoff zu ermöglichen, wurde die Zelle für die folgenden Versuche mit einem Anodenauslass versehen (vgl. Abbildung 66).

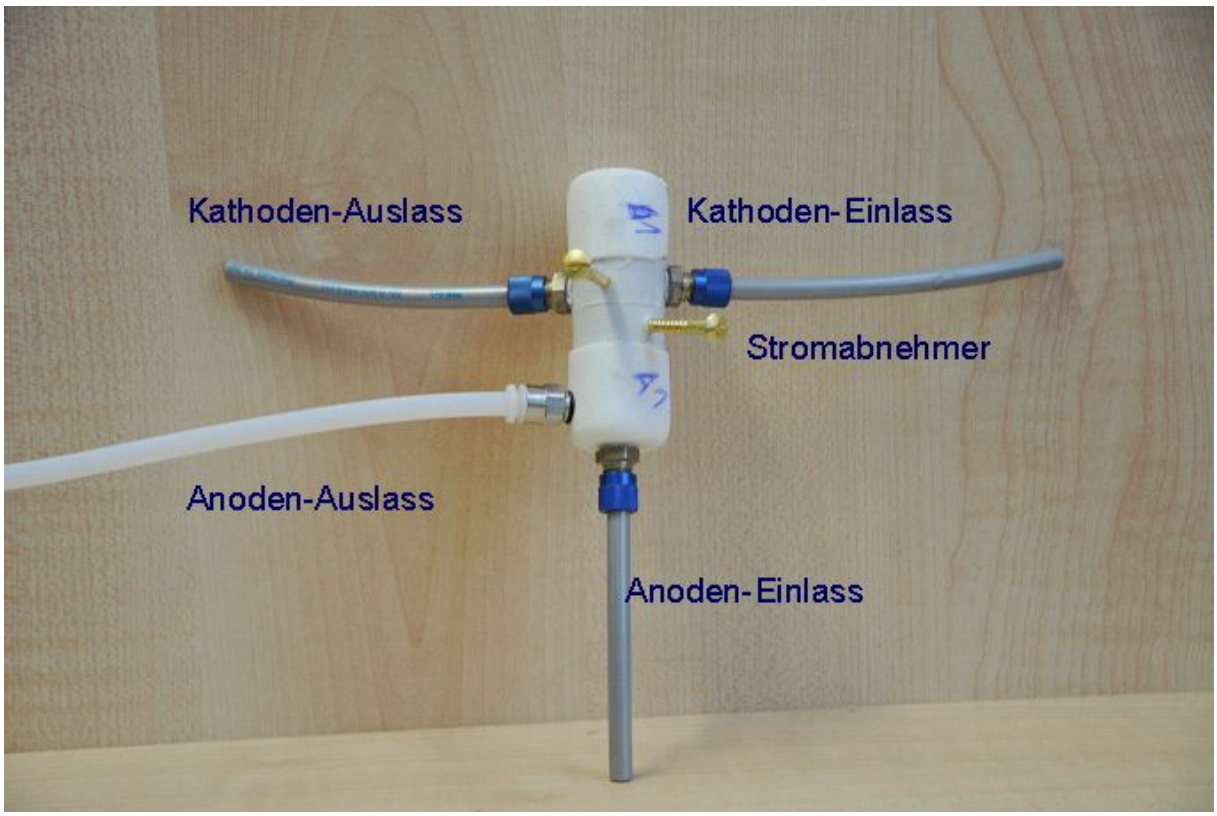


Abbildung 66: Erste Versuchszelle mit Anodenauslass

Mit der so modifizierten Zelle wurden weitere Tests durchgeführt (vgl. Abbildung 67). Die offene Zellspannung stieg bei Raumtemperatur auf Werte über 700 mV über einen Zeitraum von 5 h. Ein Impedanzspektrum an dieser Zelle bei 0.4 V ist in Abbildung 67 rechts dargestellt. Die Impedanz, die nun beobachtet wurde, lag in einem weiten Frequenzbereich sogar über 10 kOhm. Daher konnte auch hier kein Stromfluss erreicht werden.

Auch Versuche die Zelle auf 70 °C zu temperieren brachten keinen Erfolg. Höhere Temperaturen konnten mit dieser Testzelle nicht getestet werden, da die verwendeten Materialien nicht stabil gegen Temperaturen über 100 °C waren.

Ursache für die hohe Impedanz war neben dem hohen ohmschen Widerstand der Brennstoffzelle (Zeolith plus Elektroden) von 15 kOhm (vgl. Abbildung 67 rechts), die schlechte Anbindung der Elektroden an den keramischen Elektrolyten und die unzureichende Ausbildung der Dreiphasengrenzschicht der beiden Elektroden. Allerdings sind die in diesen Untersuchungen verwendeten Schäume auch Metallschäume der ersten Generation, die noch nicht hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung optimiert wurden.

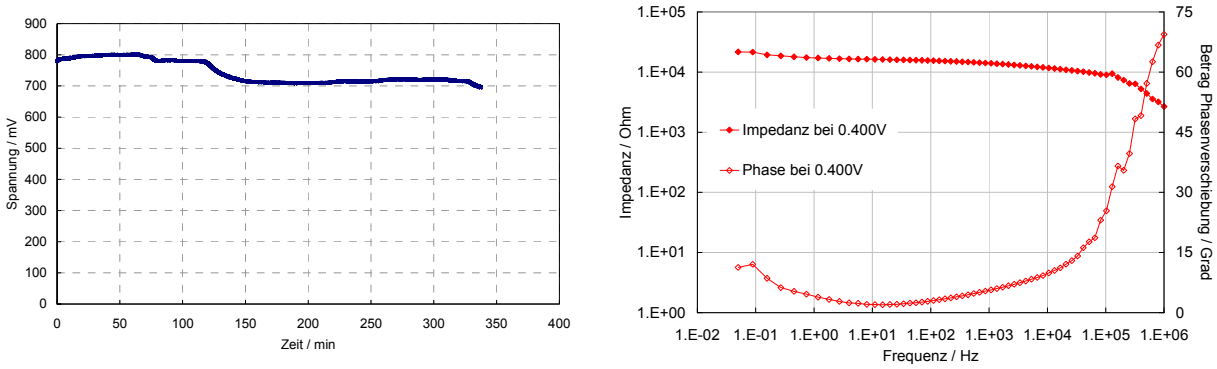


Abbildung 67: Zellspannung der Testzelle bei konstanter Gaszufuhr
links: Offene Zellspannung (OCV), d.h. kein Stromfluss
rechts: Impedanzspektren bei Zellspannungen von 400 mV
H_2=30 Nml/min, Luft=70 Nml/min, potentiostatischer Betrieb, Messamplitude 10 mV

Weitere Tests mit optimierten Schäumen auf Trägermaterial NiNC und AIF 004 als Elektrolyt wurden in Zusammenarbeit mit FS1 durchgeführt. Leider traten bei diesen Versuchen in einer Plexiglas-Brennstoffzelle Undichtigkeit auf, so dass es zu einer Kurzschlussreaktion zwischen H_2 und O_2 aus der Luft kam und mit dieser Zelle keine weiteren Messungen möglich waren.

7.7 Zusammenfassung der Arbeiten zur Charakterisierung der Zeolithe und Ausblick

Die in FS 4 durchgeführten Versuche mit dem neuen MEA-Konzept in der Brennstoffzelle führten bisher nicht zum Durchbruch, da zwar hohe offene Zellspannungen aber kein Stromfluss erreicht werden konnte. Ursache dafür war die nicht ausreichende Protonenleitfähigkeit des Zeolithmaterials, das allerdings auch nicht endgültig auf Protonenleitfähigkeit optimiert war. Ein Versuch mit dem Zeolith AIF 004, der in befeuchtetem Zustand die beste Protonenleitfähigkeit aufwies, war aufgrund einer Kurzschlussreaktion nicht erfolgreich. Zur sicheren Verhinderung solcher Kurzschlussreaktionen sind noch weitere Arbeiten, die über die im Projekt geplanten Arbeiten hinausgehen, notwendig.

Zu untersuchen wäre auch, ob die eine Erhöhung der Protonenleitfähigkeit durch zusätzliche Behandlung mit Säure möglich ist. Da Ammonium als Gegenion deutlich günstiger als Protonen wirkte, könnte die Zugabe einer Säure, die an den Zeolithen adsorbiert wird, zu einer Verbesserung der Protonenleitfähigkeit führen. Zu beachten ist dabei, dass die Zeolithe selbst gegen starke Mineralsäuren nicht stabil sind, d.h. die verwendete Säure muss sehr sorgfältig ausgewählt werden.

8 Bau und Betrieb von Laborbrennstoffzellen

Erste Versuche, die dem Nachweis der prinzipiellen Eignung der Kombination von sauren Zeolithen als Elektrolyt für Brennstoffzellen und verschiedenen Pd-Metallschaumkatalysatoren als Elektroden dienten, wurden in FS 1 (IUTA e.V.) mit einer einfachen Laborbrennstoffzelle durchgeführt. Dieses Demonstrationsmodell besteht in seinem Grundkörper aus einem PE-Rohrstück, in dem die Metallschaumkatalysatoren, die auch als Elektroden dienen und der in Pulverform vorliegende Zeolith, eingebracht wurden (Abbildung 73).

Abbildung 68 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Brennstoffzelle. Nachdem die Katalysatoren und der Zeolith gemäß der Zeichnung in das Rohrstück eingebracht waren, wurde es mit Endkappen verschlossen. Dazu wurden diese mittels Heißluftgebläse leicht erwärmt und über das Rohrstück geschoben. Diese Anordnung wurde, wie gezeichnet noch mit Gaseinlass- und Gasablass-Fittings versehen. Dazu wurden die Endkappen angebohrt und die Fittings eingeklebt. Zum Abgreifen der Spannung wurden zunächst einfache Stahlschrauben durch den Kunststoff in die Metallschäume eingeschraubt.

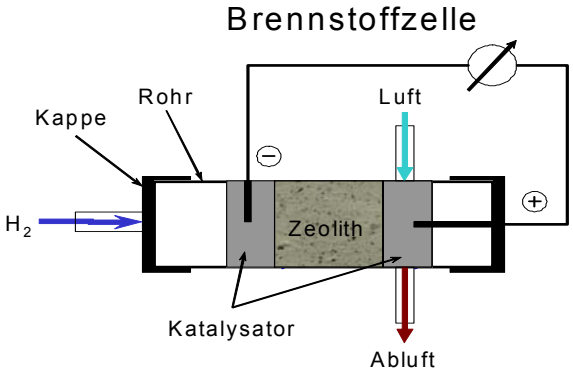


Abbildung 68: Schematische Darstellung der ausgeführten Laborbrennstoffzelle

Die Gaszufuhr wurde jeweils über Feinmanometer und Feinregulierventil, sowohl auf der Wasserstoffseite als auch auf der Luftseite auf den gewünschten Wert eingestellt und im Wesentlichen während der einzelnen Versuchsläufe konstant gehalten. Zunächst erfolgten die Einstellungsarbeiten über die gemessene Zellspannung. Zur Messung der erzielten Spannung bzw. der Stromstärke dienten Multimeter. Die Kontrolle der Gasströmungen erfolgte über Seifenblasenströmungsmesser. Auf die Abnahme eines Anodenabgases wurde zunächst verzichtet, es wurde vielmehr versucht, die H_2-Strömung über den Vordruck und den Volumenstrom so einzustellen, dass der Katalysator auf der Anodenseiten immer ausreichend H_2 zur Verfügung hatte. Gelegentlich aufgetretene Wasserstoffdurchbrüche durch den Zeolithen zur Kathode machten sich durch einen sehr schnellen Temperaturanstieg im Kathodenraum der Brennstoffzelle bemerkbar. Die Versuche wurden bevorzugt bei Umgebungstemperatur durchgeführt, ansonsten wurde die Temperatur der Brennstoffzellen mit einem in den Kathodenraum eingebrachten Thermoelement gemessen.

8.1 Erste Versuche mit Zeolith-Brennstoffzellen

Die ersten Versuche, die mit bei IUTA e.V. hergestellten Metallspänekatalysatoren (entwickelt von IUTA e.V. und FEM, AiF- Vorhaben - Nr. 60 ZN) in der Antragsphase zu

diesem Projekt durchgeführt wurden, zeigten, dass der Zeolith zum Aufbau seiner Aktivität zur Protonenleitung mit Wasser angefeuchtet werden muss. Die Wasserzugabe erfolgte deshalb immer zu Beginn der ersten Messreihen durch Zugabe von 1ml Wasser, eingebracht über den H_2-Gasstrom. In einigen Fällen war es notwendig, die Wassergabe zu wiederholen, um die Aktivität beizubehalten. Danach waren die Zeolithe in der Regel auf Dauer aktiviert, wie in Abbildung 69 bis Abbildung 72 dokumentiert ist. Durch die offene Lagerung der Brennstoffzellen „trocknet" der Zeolith nicht aus.

Bei diesen Vorversuchen wurden anoden- und kathodenseitig jeweils ca. 1,5 g mit Palladium belegter Metallspänekatalysator anstelle der Schaumkatalysatoren sowie 1,3 g leicht verdichtetes Zeolith-Pulver auf der Basis von ZSM 5 eingesetzt (gefertigt im Bereich Technische Chemie der TU Kaiserslautern). Bei diesen Versuchen betrug die anodenseitige Wasserstoffgabe 4,1 l/h, kathodenseitig erfolgte die Zugabe von Umgebungsluft (6,7 l/h).

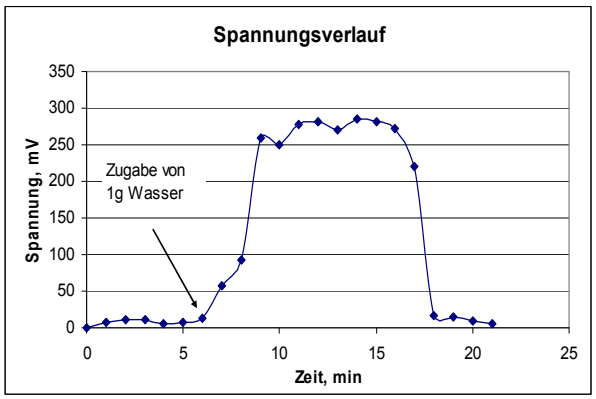


Abbildung 69

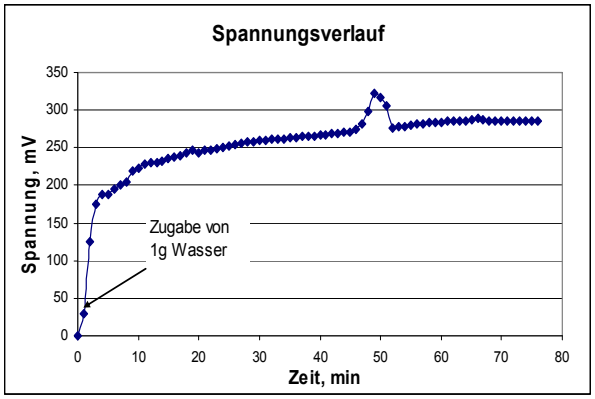


Abbildung 70

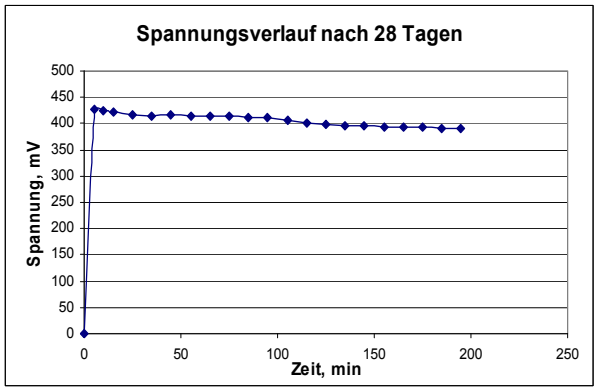


Abbildung 71

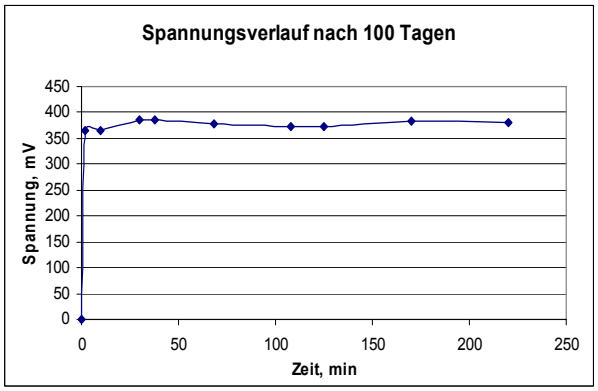


Abbildung 72

Abbildung 69 bis Abbildung 72: Spannungsverlauf der Metallspäne-BZ nach der Zugabe von 2 mal 1ml Wasser (obere Bildreihe) und nach 28 bzw. 100 Tagen Lagerung (Brennstoffzelle offen gelagert)

8.2 Versuche mit Metallschaumkatalysatoren und Zeolith

Mit dem prinzipiell gleichen Brennstoffzellenaufbau gemäß Abbildung 68 wurden im Projektzeitraum mehrere Brennstoffzellenmuster mit Metallschaumkatalysatoren gefertigt und der Spannungsverlauf sowie die sich einstellende Stromstärke vermessen. In Abbildung 73 ist exemplarisch die Fotografie einer verwendeten Brennstoffzelle gezeigt.

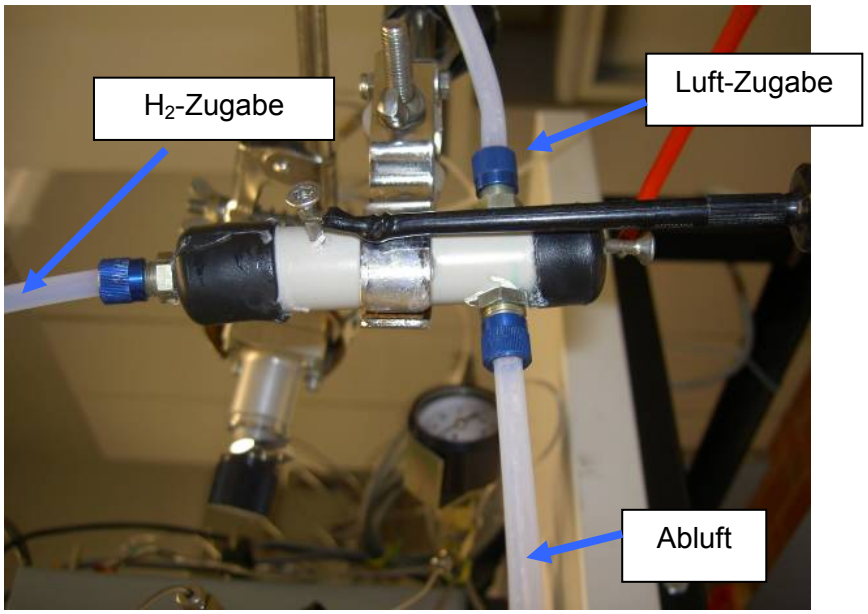


Abbildung 73: Laborbrennstoffzelle BZ 02 (Pd-Metallschaumkatalysatoren, Träger NC 1723, HZSM5-25 als Elektrolyt)

Der Strom wurde bei diesen Brennstoffzellen zunächst mittels Stahlschrauben abgegriffen, die leicht in die Katalysatoren eingedreht waren. Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurden die Brennstoffzellen mit Messingschrauben ausgerüstet, die eine höhere Leitfähigkeit als Stahlschrauben besitzen.

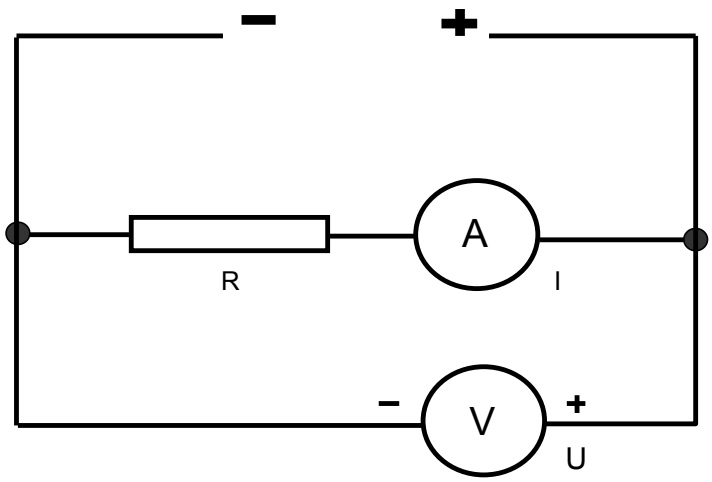


Abbildung 74: Schaltbild bei den Strom- und Spannungsmessungen

Abbildung 74 zeigt den schematischen Aufbau zu den Messungen der Strom- und Spannungsausbeuten, die durch die unterschiedlichen Brennstoffzellen (in Abbildung 74 als Spannungsquelle bezeichnet) generiert werden konnten.

Für die Strommessung wurde ein digitales Multimeter in Reihe mit der jeweiligen Brennstoffzelle geschaltet. Die Messung der Spannung erfolgte durch ein parallel zur Brennstoffzelle geschaltetes digital anzeigendes Multimeter. Der Innenwiderstand des Voltmeters betrug 20 MΩ. Der Widerstand R wurde gegebenenfalls entsprechend der erwarteten Stromstärke ausgewählt.

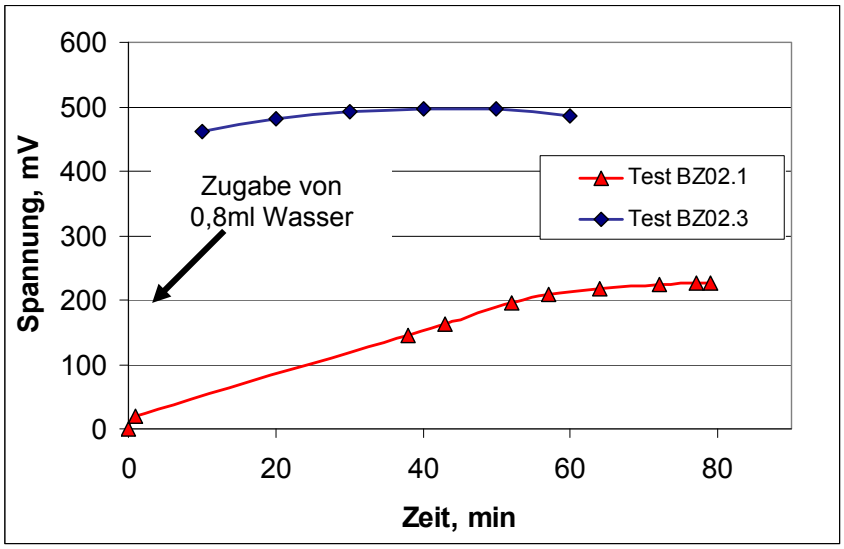


Abbildung 75: Erste Versuchsreihen mit der Metallschaum - Zeolith – Brennstoffzelle (BZ 02)

Die Testläufe mit der Brennstoffzellen BZ02 (Versuche BZ02.1 und BZ02.3) wurden mit der in Abbildung 73 gezeigten Brennstoffzelle mit bei IUTA e.V. hergestellten Pd-Metallschaumkatalystoren (entwickelt von IUTA e.V. und FEM im Rahmen des AiF-Forschungsvorhaben Nr. 14802) und dem als Standardzeolith definierten HZSM5-25 durchgeführt. Eingesetzt wurden Schaumzylinder aus dem Metallschaum NC 1723 (belegt mit Pd) mit einem Durchmesser von 17,2 mm bei einer Zylinderhöhe von 13 mm.

Zunächst wurden 2,77 l/h H_2 und 12 l/h Luft bei Test BZ02.1 in die Brennstoffzelle eingeführt. Der Wasserstoffvordruck war auf 100kPa eingestellt, der Luftvordruck auf 60kPa. Die Luftmenge war allerdings für das hohe Wasserstoffangebot zu gering, rein rechnerisch sollte eine Luftmenge von ca. 14 l/h angeboten werden. Für den Test BZ02.3 wurde die Wasserstoffmenge auf 0,35 l/h reduziert und die Luftmenge auf 25,7 l/h deutlich erhöht. Mit der geringeren Wasserstoffmenge und dem höheren, überstöchiometrischen Luftdurchsatz konnte die offene Zellspannung der Zelle auf 496 mV gesteigert werden (Abbildung 75). Der höhere Vordruck des Wasserstoffs führte dazu, dass die Strömung durchgehend in Richtung Kathode verlief. Eine Strömungsumkehr war, auch während der Einstellarbeiten, nicht zu verzeichnen. Obwohl der Wasserstoffumsatz zu elektrischer Energie sehr gering war, konnte im Kathodenraum keine exotherme Oxidationsreaktion Wasserstoff mit Luftsauerstoff, die zu Temperaturerhöhung geführt hätte, beobachtet werden.

Um eine erste Aussage über die Stabilität der mit Metallschäumen als Elektrode und Katalysatorträger zu erhalten, wurde die Brennstoffzelle BZ 02 nach einer Lagerzeit von 35 Tagen (offen gelagert) nochmals mit leicht geänderten Einstellungen gegenüber Versuch BZ 02.3 in Betrieb genommen (H_2-Zufuhr 1,5 l/h; Luft-Zufuhr 11 l/h, Gasvordrücke wie bei Versuch BZ 02.3). Die Brennstoffzelle wurde nicht mehr angefeuchtet.

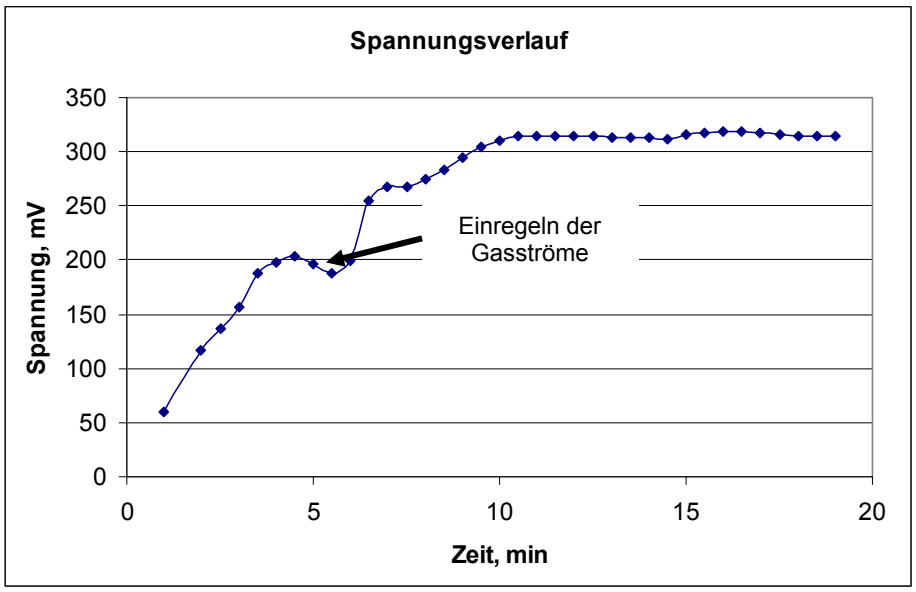


Abbildung 76: Spannungsverlauf Versuch BZ 02.4 (Brennstoffzelle BZ 02 nach einer Lagerzeit von 35 Tagen, offene Lagerung; H_2-Zufuhr 1,5 l/h, Luft-Zufuhr 11 l/h)

Obwohl die Zellspannung gegenüber Versuch BZ 02.3 etwas abgefallenen ist, zeigt diese Brennstoffzelle auch nach 35 Tagen offene Lagerung eine offene Zellspannung von über 300 mV. Der Abfall gegenüber den ersten Versuchen lässt sich durch die geänderten, nicht optimal aufeinander abgestimmten Eduktgasvolumenströme erklären.

In weiteren Versuchen mit einer etwas geänderten Brennstoffzelle (BZ 03.1, Messingschrauben anstelle von Stahlschrauben zum Abgreifen der sich einstellenden Zellspannung) konnte über mehrere Stunden eine Zellspannung von 204 mV gemessen werden (Wasserstoffmenge 1,25 l/h, Luftstrom von 20 l/h). Auch bei diesen Versuchen war keine Temperaturerhöhung zu messen.

Mit diesen ersten Versuchen mit Metallschaumkatalysatoren konnte zum einen die prinzipielle Eignung von Metallschäumen für die Herstellung von Brennstoffzellen-elektroden/Katalysatoren und zum anderen auch die Funktion als Diffusionsschicht zur Gasverteilung gezeigt werden. Das entstehende Produktwasser konnte problemlos mit der Kathodenabluft abgeführt werden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass eine permanente Befeuchtung des Zeolithen nicht notwendig ist. Die Brennstoffzelle wurde lediglich einmal mit 0,8 ml Wasser, wiederum über die Wasserstoffzufuhrleitung, angefeuchtet.

8.2.1 Versuche mit Metallschaumkatalysatoren und Zeolith im Glasreaktor

Es war vorgesehen, die Brennstoffzellen auch als „Glasreaktor“ aufzubauen und zu testen. Dazu wurde ein vorhandener Glasreaktor leicht modifiziert und mit Metallschäumen NC 1723, die mit Pd beschichtet waren sowie mit dem Standardzeolith ZSM5-25 zu einer Brennstoffzelle aufgebaut. Abbildung 77 zeigt den Glasreaktor.

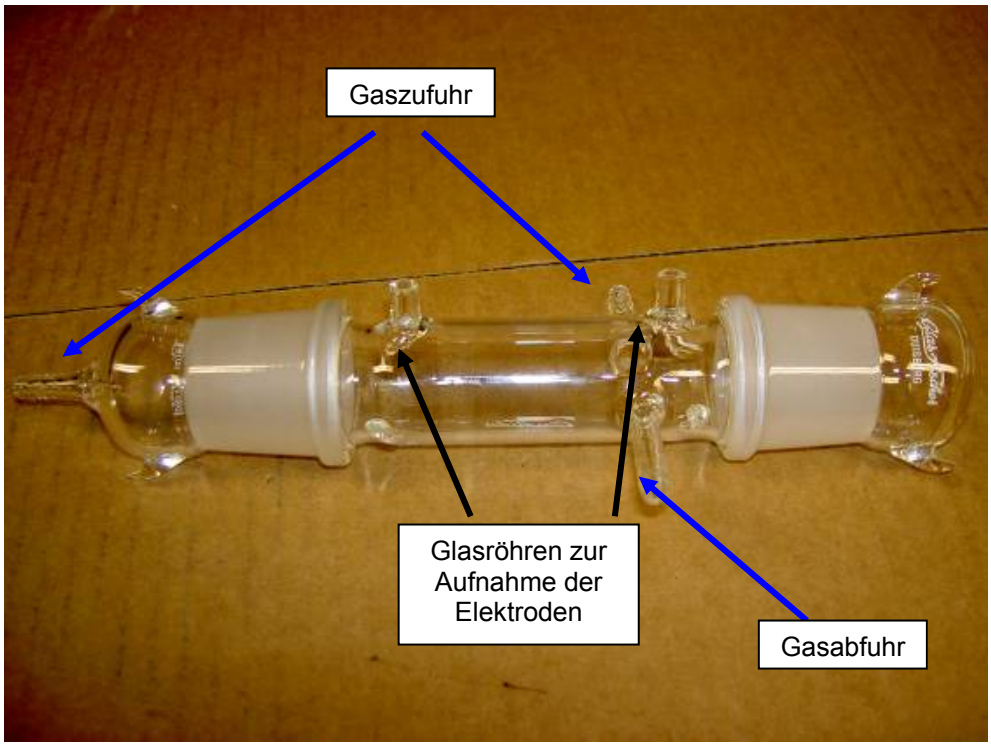


Abbildung 77: Modifizierter Glasreaktor

Die Metallschaumkatalysatoren wurden mit Viton O-Ringen in den Glaskörper eingepasst. Dabei wurde zuerst ein Metallschaum passgenau eingefügt, dann der Glaskörper bis zum nächsten Elektrodenaufnahmeröhrchen mit Zeolith ZSM5-25 aufgefüllt, der Zeolith leicht verdichtet und dann der zweite Metallschaum eingepasst. Zum Schluss wurden die Elektroden zur Abnahme des Stroms, eingesetzt wurden Stahlstifte, in den Metallschaum eingedrückt und im Glasrohr verklebt.

Trotz sorgfältiger Fertigung der Glas-Brennstoffzellen war es jedoch nicht zu vermeiden, dass H_2 an dem anodenseitigen Katalysator vorbei zur Kathodenseite gelangte und dort unter hoher Wärmetönung am Metallschaum mit Luftsauerstoff oxidiert wurde.

Auch durch die Verklebung der Metallschaumkatalysatoren im Glaskörper konnten die sich ausbildenden Undichtigkeiten auf der Anodenseite nicht auf Dauer geschlossen werden. Nachteilig war auch, dass der Klebstoff in die Poren des Metallschaums lief und ihn verstopfte. Trotz intensiver Bemühungen war es nicht möglich das Dichtheitsproblem zufriedenstellend zu lösen.

In Ergänzung der Versuche eine Brennstoffzelle mit Glaskörper herzustellen, wurden anstelle der Metallschäume Pd –Metallspäne als Katalysatoren herangezogen und eine Brennstoffzelle gefertigt. Die Metallspäne haben den Vorteil, dass sie in einem gewissen Umfang verdichtet werden können, wodurch, so war die Erwartung, die Bypassströmung minimiert werden kann.

In Abbildung 78 ist der Aufbau der Brennstoffzelle und in Abbildung 79 eine mit dieser Brennstoffzelle erhaltene Spannungskurve gezeigt.

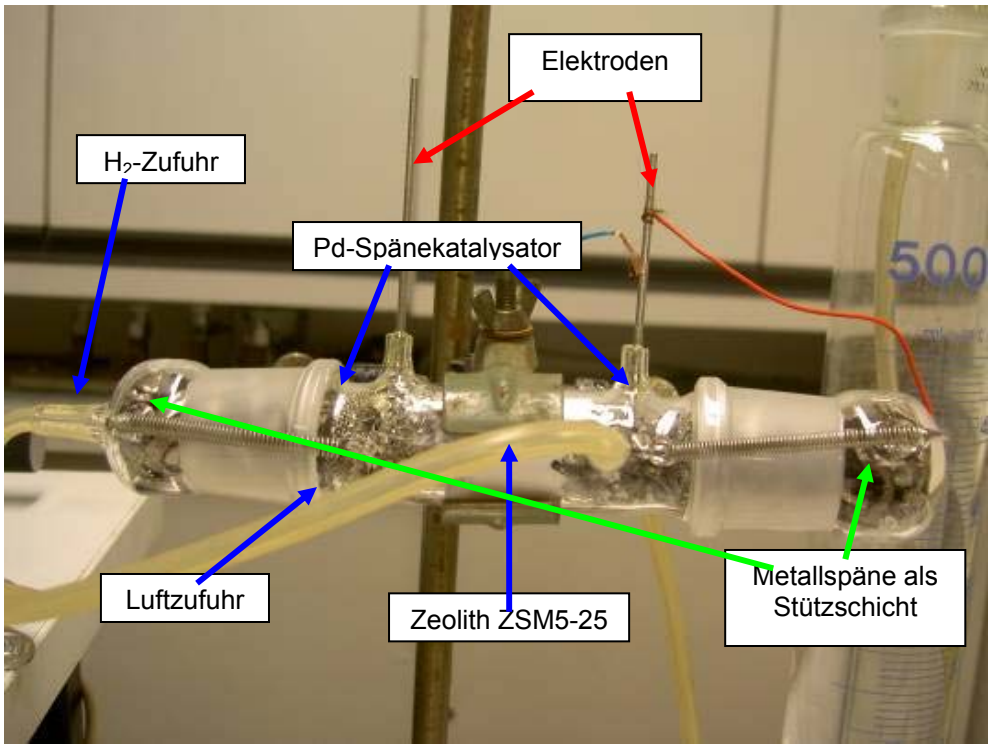


Abbildung 78: Modifizierte Brennstoffzelle aus Glas, Pd-Metallspänekatalysator über Metallgitter von der Spänestützschicht getrennt

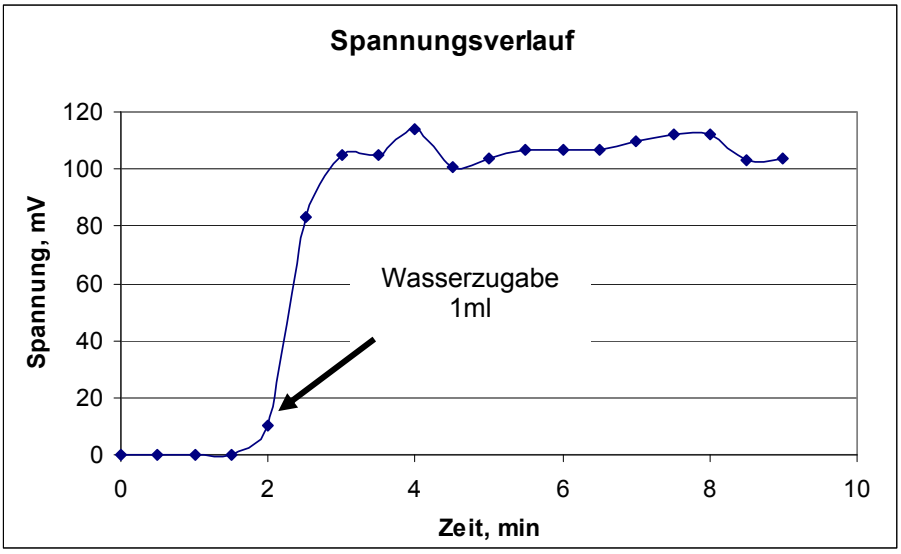


Abbildung 79: Spannungsverlauf Glas-Brennstoffzelle mit Pd-Spänekatalysator, 2-mal 4,5 g, 2 g ZSM5-25, H_2-Zufuhr 3 l/h, Luft-Zufuhr 17 l/h)

Um die Aktivität des Zeolithen zu gewährleisten, wurde dieser zu Beginn der Messungen über die H_2-Zufuhr mit 1 ml Wasser befeuchtet. Danach stellte sich relativ schnell eine Offene Zellspannung von ca. 100 mV ein, die im weiteren Verlauf der Messung annähernd konstant blieb. Die Messungen wurden nach 9 Minuten abgebrochen, da sich die Glaszelle auf der Kathodenseite sehr stark erhitzte, d.h. sich auch hier ein Wasserstoffbypass bis zur Kathode ausgebildet hatte. Da es nicht gelang die Glasbrennstoffzelle entsprechend zu konfektionieren, wurden die Versuche mit der Glasbrennstoffzelle eingestellt und weitere

Zellen aus PE-, PVC-, PP-Rohren und Plexiglas zur Durchführung der Brennstoffzellenversuche gefertigt.

Aufgrund der schnellen, sehr hohen Wärmeentwicklung bei der ungewünschten Oxidation von elementarem Wasserstoff an der Kathode wurde beschlossen, die Brennstoffzellen auch zukünftig nur mit Wasserstoff und Luft zu betreiben und auf den Einsatz von reinem Sauerstoff zu verzichten. Diese Vorgehensweise erschien aus Sicherheitsgründen sinnvoll, zumal die bis dahin erhaltene offene Zellspannung bei Luftzugabe anstelle von Sauerstoff im Bereich der Erwartungen lagen.

8.3 Untersuchungen verschiedener Zeolithe und Metallschaumkatalysatoren auf ihre Eignung für Brennstoffzellen

Im weiteren Verlauf des Projekts wurden gemäß Arbeitsplan systematisch mehrere Zeolithtypen gefertigt, auf ihre Eignung als Elektrolyt in Brennstoffzellen getestet und vergleichend bewertet. Die Zeolithe wurden von der Forschungsstelle 2 gezielt nach den Anforderungen gefertigt und zur Verfügung gestellt. Des Weiteren wurden mehrere Metallschaumkatalysatoren mit den aktiven Komponenten Platin bzw. Palladium auf ihre Eignung zur Wasserstoffoxidation in Brennstoffzellen überprüft. Die Fertigung der Metallschaumkatalysatoren erfolgte beim FEM (Forschungsstelle 3). Die Prüfung der Zeolithe und der Metallschaumkatalysatoren erfolgte jeweils in eigens dafür gefertigten Laborbrennstoffzellen. Die Zeolithe wurden zusätzlich in den Forschungsstellen FS 2 (Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Kaiserslautern – TU und der FS 4 (Zentrum für Brennstoffzellentechnik gGmbH – ZBT) charakterisiert, die Metallschaumkatalysatoren wurden im Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie - FEM (FS 3) gefertigt und bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften dokumentiert.

8.4 Vergleichende Bewertung verschiedener Zeolithqualitäten

Zum Vergleich der Zeolithe untereinander wurde eine neue Brennstoffzelle gebaut, die zerstörungsfrei geöffnet werden kann und die es erlaubt, die einzelnen Zeolithqualitäten, als Pulver eingebracht, mit jeweils der gleichen Katalysator-/Elektrodenanordnung zu testen.

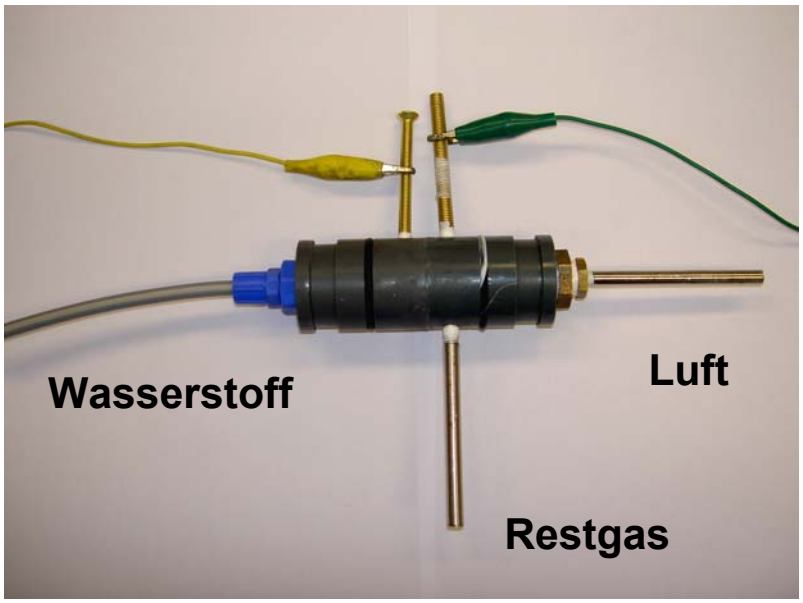


Abbildung 80: Einfache Brennstoffzelle zur vergleichenden Bewertung unterschiedlicher Zeolithqualitäten

Für die Untersuchungen wurde die Brennstoffzelle aus einem Stück PVC-Rohr gefertigt. Abbildung 80 zeigt eine Abbildung der Brennstoffzelle. Die Testzelle kann mittels Schraubgewinde geöffnet werden, sodass der Zeolith einfach auszutauschen ist. Für die Zeolithtests wurde ein mit Pd belegter NiCr-Metallschaum 2733 der Fa. Recemat eingesetzt. Die Pd-Beladung betrug jeweils 0,7 g, die Metallschaumronden hatten einen Durchmesser von 24 mm und eine Dicke von 10 mm. Für die Untersuchungen wurden jeweils ca. 0,7 g Zeolith in die Zelle eingebaut.

Mit Beginn der Wasserstoff- und Luftaufgabe wurde einmalig 0,2g VE-Wasser zur Befeuchtung des Zeoliths über die Wasserstoffleitung zugegeben. Die anodenseitige Wasserstoffgabe betrug jeweils 1,2 l/h (Vordruck 90kPa), kathodenseitig erfolgte Zugabe von Umgebungsluft von 6 l/h (70-85kPa Vordruck) und geregelt über Feinregelventile. Die getesteten Zeolithmuster sind nachstehend aufgeführt. Sie wurden jeweils über mindestens 1 Stunde bei konstanten Bedingungen getestet. Einzelne Muster wurden nach ca. einer Woche, in der die Testzelle offen gelagert war, nachgemessen. Der Standardzeolith ZSM-5-25 wurde zu Vergleichszwecken und zum „Einfahren“ der Katalysatoren/Elektroden mit in das Versuchsprogramm aufgenommen.

Getestete Zeolithmuster:

Zeolith	Interne Bezeichnung
NH_4ZSM-5 n_{Si}/n_{Al} = 12,5	AiF 001
HZSM-5 n_{Si}/n_{Al} = 12,5	AiF 002
NaZSM-5 n_{Si}/n_{Al} = 12,5	AiF 003
NH_4ZSM-5 n_{Si}/n_{Al} = 45	AiF 004
HZSM-5 n_{Si}/n_{Al} = 45	AiF 005
NaZSM-5 n_{Si}/n_{Al} = 45	AiF 006

NH_4MCM-22	AiF 007
HMCM-22	AiF 008
NH_4BETA	AiF 009
HBETA	AiF 010
Standardzeolith HZSM-5-25 (n_{Si}/n_{Al} = 25)	AiF 0A
HZSM-5-45 n_{Si}/n_{Al} = 45 (AiF005)/Nafion 1:1,16	AiF 0B

Sulfonierter Standardzeolith HZSM-5-25

Standardeinstellung:

Volumenstrom Wasserstoff:	1,2 bis 1,5 l/h, Vordruck 90 kPa
Volumenstrom Luft:	6 bis 7,2 l/h, Vordruck 70-85 kPa
Zeolithmenge:	0,7 bis 0,8 g
Katalysatoren:	Pd-Metallschaumkatalysator, Metallschaum NC 1723, Durchmesser 24 mm, Dicke 10 mm
Befeuchtung:	Anodenseitig 0,2 ml destilliertes Wasser, über H_2-Gasstrom zugegeben

Die Versuche wurden immer mit der gleichen Katalysatorkombination, Pd auf Metallschäumen NC 2733, durchgeführt. Insgesamt wurden 12 verschiedene Zeolithtypen auf ihre Eignung als Elektrolyt in Brennstoffzellen getestet, darunter der als Standardzeolith definierte HZSM-5-25, ein sauer eingestellter Zeolith ZSM5 mit einem Silicium zu Aluminium Verhältnis von 25. Ergänzende Messungen wurden mit einem sulfonierten Standardzeolithen HZSM525 durchgeführt. Mit dem Standardzeolith AiF 0A wurden die Funktionstests der Laborbrennstoffzelle durchgeführt sowie die Gasströmungen festgelegt und eingestellt. Nach Ende einer jeden Messreihe wurden die Metallschäume intensiv mit Pressluft gereinigt. Beim Zusammenbau der Zelle wurde jeweils sorgfältig darauf geachtet, dass kein Bypass von Anode zu Kathode entstehen kann. Über die Vordruckeinstellungen war sichergestellt, dass keine Spannungsumkehr stattfand. Zusätzlich wurde regelmäßig die Temperatur der Brennstoffzelle bei den einzelnen Versuchen gemessen, um rechtzeitig das Ausbilden einer Bypassströmung erkennen zu können.

8.4.1 Vergleichende Bewertung der Zeolithmuster AiF 001 bis AiF 006

Zunächst wurden die Zeolithe A001 bis A006 getestet und mit Kenntnis der erhaltenen Zwischenergebnisse die Zeolithe A007 und A008 bzw. A009 und A010 gefertigt. Zusätzlich wurde der Standardzeolith HZSM-5-25 mit Nafion im Verhältnis HZSM-5-25/Nafion 1:1,16 gemischt und charakterisiert (AiF 0B).

Nachfolgend sind die wesentlichen Ergebnisse mit den Zeolithen A001 bis A006 aufgeführt.

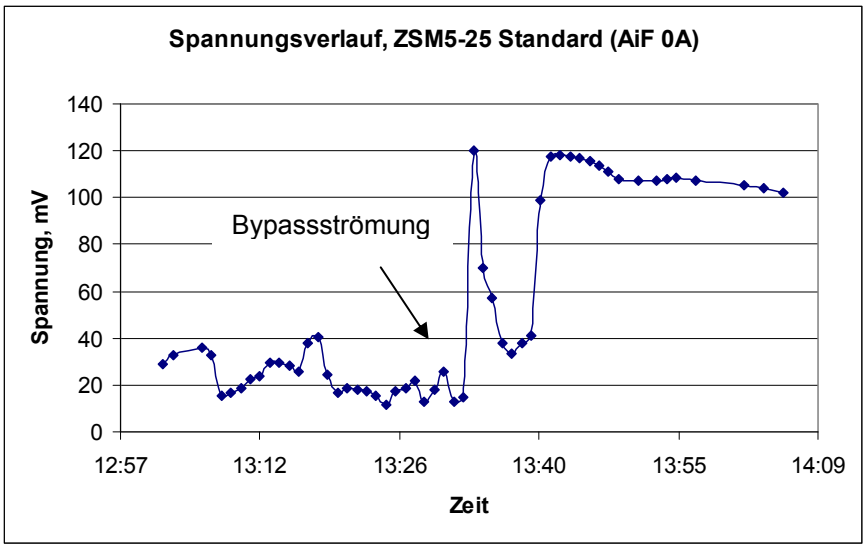


Abbildung 81: Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith ZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe 0,2 ml

Zum Befeuchten der Zelle wurde zu Beginn der Messung 0,2 ml destilliertes Wasser zugegeben. Wie anhand der Abbildung 81 zu erkennen ist, trat zu Beginn der Messung eine Undichtigkeit an den zum Abgreifen der Spannung angebrachten Elektroden auf, die sich durch Unstetigkeiten im Spannungsverlauf bemerkbar machte, jedoch während der Messung einfach behoben werden konnte. Im Vergleich zu den bisher erreichten Ergebnissen waren bei dieser Messung die erzielten Spannungen mit maximal 120 mV gering, was vermutlich auf zu geringe Aktivität der eingesetzten Katalysatoren zurückzuführen ist. Da die folgenden Messungen zum Vergleich der einzelnen Zeolithqualitäten durchgeführt wurden, spielte die absolute Aktivität der Katalysatoren eine untergeordnete Rolle.

Zu Beginn der Messung mit dem Zeolithen NH_4ZSM5 n_{Si}/n_{Al} =12,5 (AiF 001) wurde der Zelle 0,2 ml Wasser zugeführt. Die Spannung steigt spontan auf 250 mV und fällt im Messzeitraum von einer Stunde auf 30 mV ab (Abbildung 82). Eine Stromerzeugung konnte nicht festgestellt werden. Um eine Fehlmessung auszuschließen, wurde der Versuch, nachdem zwischenzeitlich weitere Zeolithmuster getestet waren, wiederholt. Auch bei dieser Messung blieb das Ergebnis unter den Erwartungen. Die gemessene Spannung bei der Wiederholungsmessung betrug in der Spitze 50 mV.

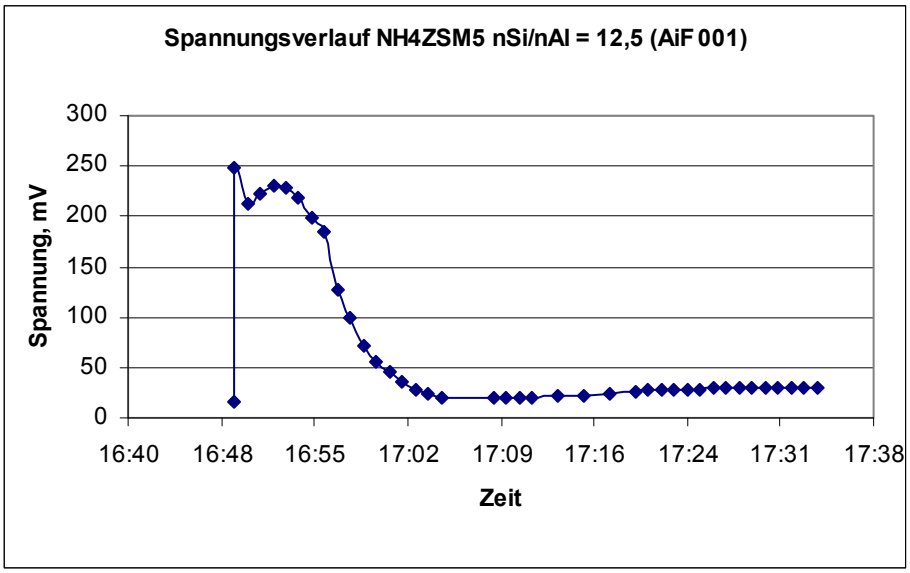


Abbildung 82: Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith NH_4ZSM5 n_{Si}/n_{Al} =12,5 (AiF 001), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe 0,2 ml

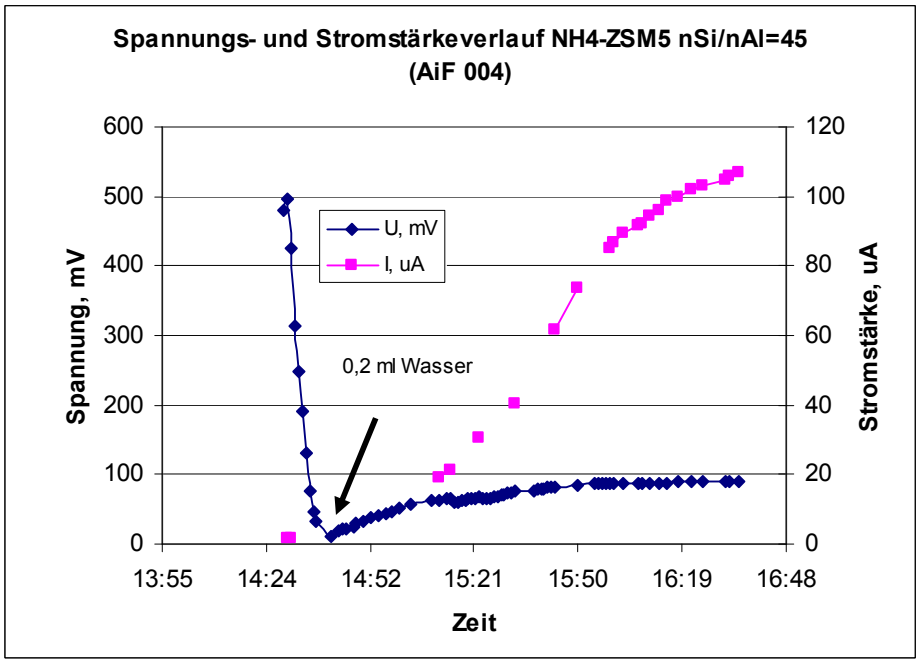


Abbildung 83: Stromstärke- und Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith NH_4ZSM5 n_{Si}/n_{Al} =45 (AiF 004), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe 0,2 ml

Im Vergleich zur Messung mit dem Zeolith AiF 001 und zum Standardzeolithen AiF 0A zeigt der Zeolith AiF 004 eine deutliche höhere Aktivität zur Protonenleitung. In Abbildung 83 ist der Verlauf der Spannung und der Stromstärke ab Beginn der Wasserstoff- und Luftzugabe für den Zeolithen NH_4ZSM-5 n_{Si}/n_{Al} = 45 (AiF 004) dargestellt. Zu Beginn der Wasserstoffaufgabe wird eine relative hohe Spannung gemessen, die sehr schnell bei beginnender Leistungsabgabe abnimmt und sich asymptotisch einer Spannung von ca. 100 mV annähert. Die Stromstärke, die gegen einen festen Widerstand gemessen wurde

(1kΩ) erreicht in der Versuchsdauer von 2 Stunden keinen stabilen Endwert. Sie steigt langsam auf ca. 0,11 mA an.

Der Unterschied der beiden Zeolithen AiF 001 zu AiF 004 besteht im Silicium zu Aluminium – Verhältnis, das von 12,5 (AiF 001) auf 45 (AiF 004) gesteigert wurde. Damit sollte der Zeolith AiF 004 rein formal betrachtet, die geringere Säurestärke besitzen und auch für die Protonenleitung die geringere Kapazität aufweisen. Dennoch sind mit dem Zeolith NH_4ZSM-5 nSi/nAl = 45 (AiF 004) höhere Zellspannungen und Stromstärken zu erzielen. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, kann aber durch den höheren Anteil NH_4-Kationen im AiF 001 erklärt werden, der die Protonenwanderung behindert.

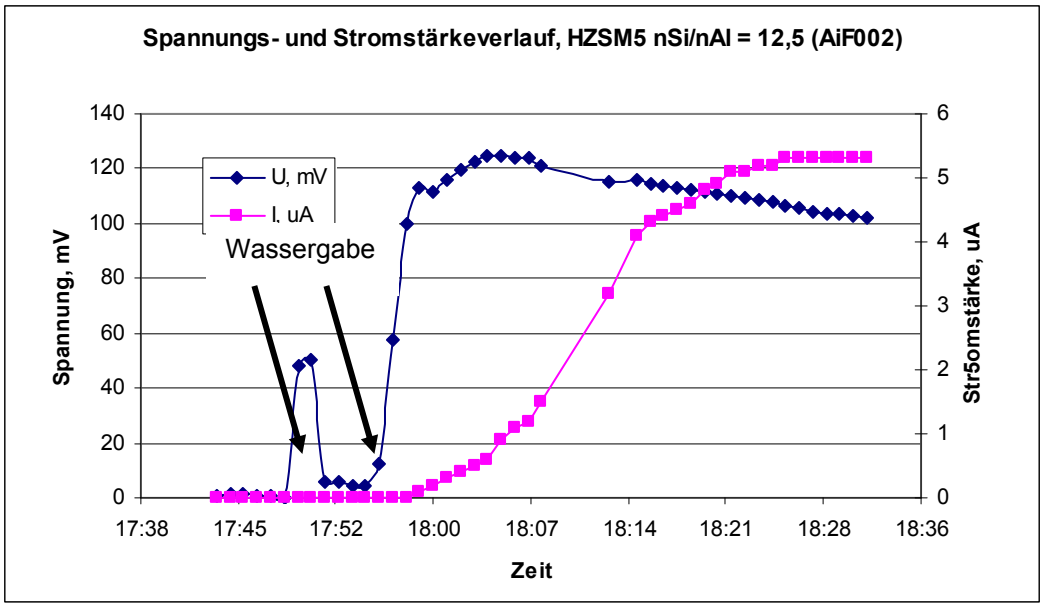


Abbildung 84: Stromstärke- und Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith HZSM5 n_{Si}/n_{Al} =12,5 (AiF 002), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe 2 x 0,2 ml

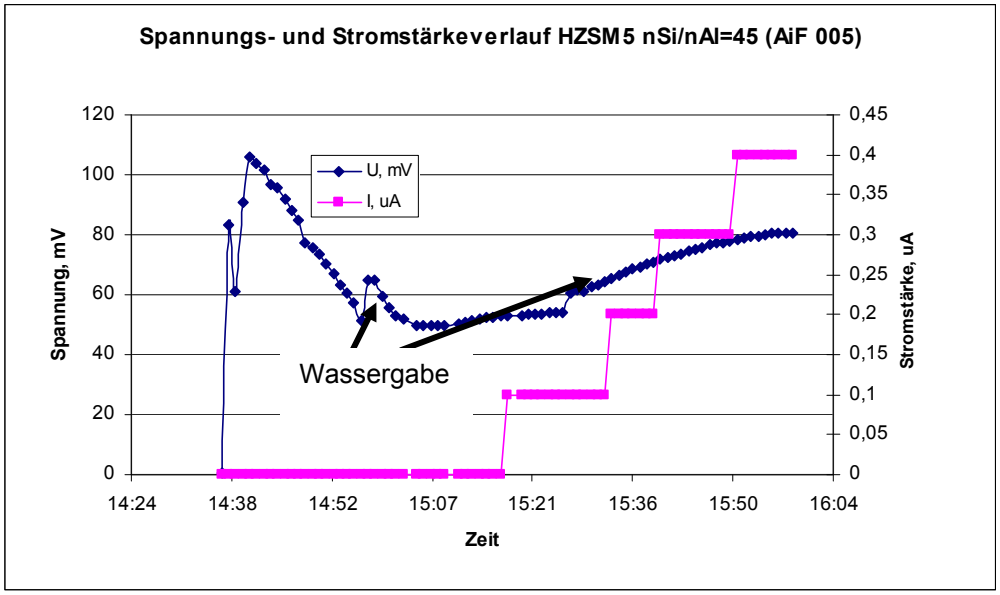


Abbildung 85: Stromstärke- und Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith HZSM5 n_{Si}/n_{Al} =45 (AiF 005), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe 2 x 0,2 ml

Der Vergleich der beiden Zeolithtypen HZSM5 n_{Si}/n_{Al} =12,5 (AiF 002) und HZSM5 n_{Si}/n_{Al} =45 (AiF 005), ergibt, das mit dem Zeolith mit dem geringeren Si/Al – Verhältnis, gemäß den Erwartungen, die höheren Spannungen und Stromausbeuten zu erzielen sind (Abbildung 84 und Abbildung 85). Die gemessene Spannung beträgt bei beiden Typen in der Spitze 100 bis 120 mV und liegt damit im Bereich der Spannung, die mit dem Standard-Zeolith HZSM5-25 (AiF 0A) erreicht wurde (Abbildung 81). Bemerkenswert ist, dass beide Zeolithmuster zweimal mit jeweils 0,2 ml destilliertem Wasser angefeuchtet werden mussten, um ihre Aktivität zu Protonenleitung auszubilden. Die gemessenen Stromstärken bleiben sehr gering und erreichen nicht die Werte des Zeolithen NH_4ZSM5 n_{Si}/n_{Al} =45 (AiF 004).

Abschließend in dieser Versuchsreihe wurden noch die mit Natrium ausgetauschten Zeolithe auf der Basis ZSM5 untersucht.

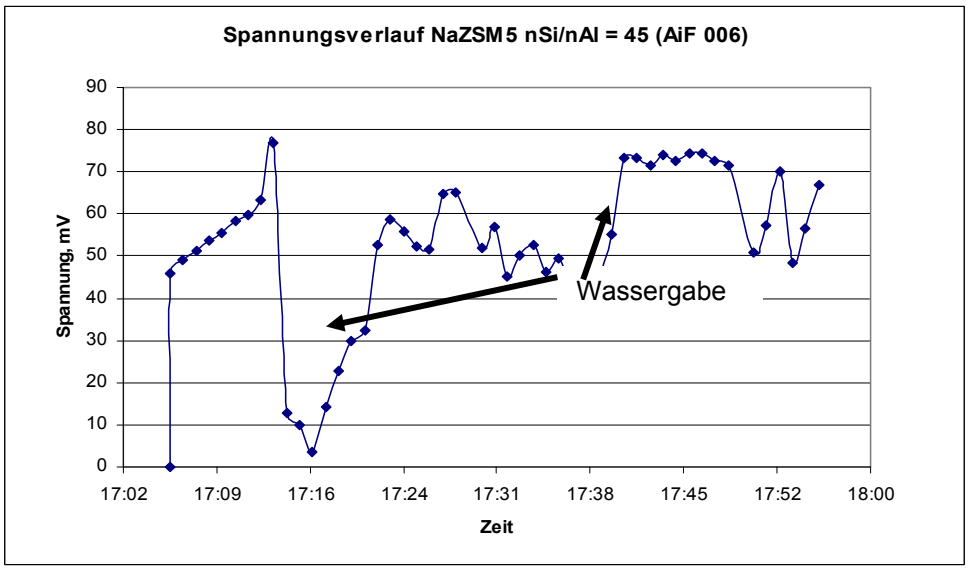


Abbildung 86: Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith NaZSM5 n_{Si}/n_{Al} =45 (AiF 006), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe 2x0,2 ml

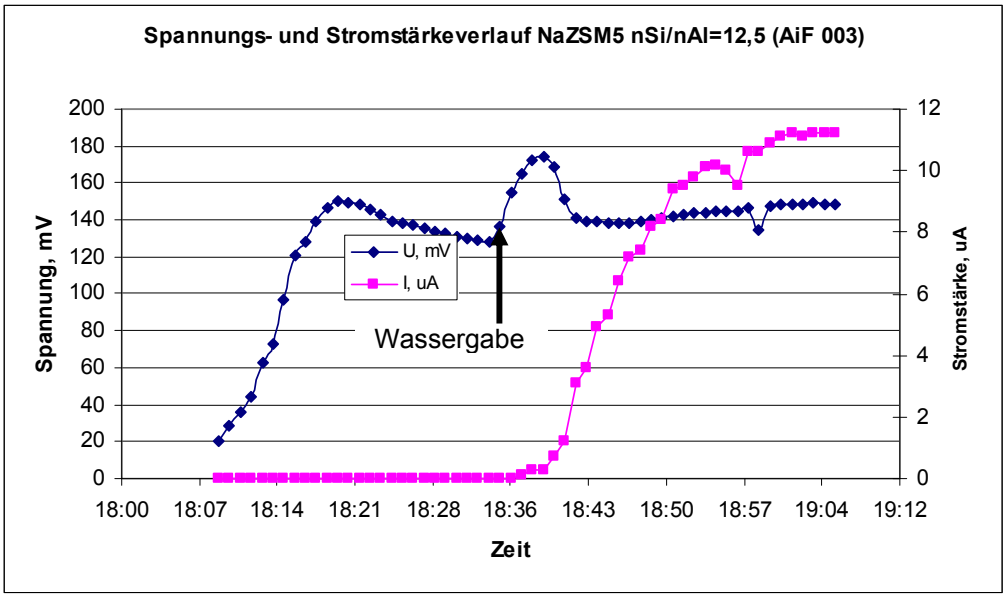


Abbildung 87: Stromstärke- und Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith NaZSM5 n_{Si}/n_{Al} =12,5 (AiF 003), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe 0,2 ml

Mit der Brennstoffzelle NaZSM5 n_{Si}/n_{Al} =45 (AiF 006) konnte maximal eine Spannung von 77 mV gemessen werden, obwohl der Zeolith zweimal mit jeweils 0,2 ml Wasser angefeuchtet wurde (Abbildung 86). Zusätzlich wurden noch die Gasströmungen moduliert, wobei auch dadurch keine höhere Spannung zu verzeichnen war. Es war keine Stromstärke zu messen.

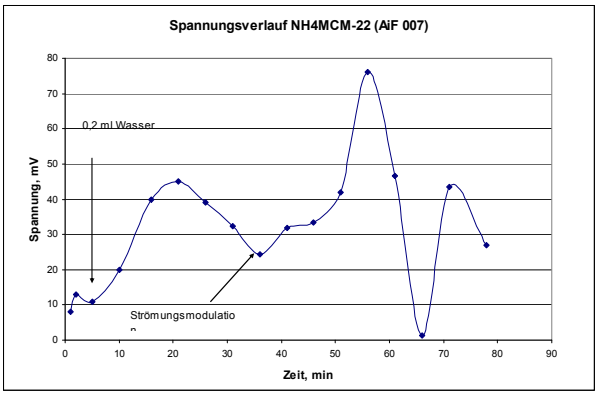
Deutlich höhere Spannungen waren bei der Brennstoffzelle die mit dem Zeolith NaZSM5 nSi/nAl =12,5 (AiF 003), bestückt war, zu verzeichnen (Abbildung 87). Die Spannung stieg bis auf 140 mV bei einer Stromstärke von 11 µA (gemessen gegen feste Last). Das

Verhalten der beiden Zeolithe entspricht ihrem Si/Al-Verhältnis. Die höhere Aktivität zur Protonenleitfähigkeit hat der Zeolith mit dem höheren Al - Anteil.

Zusammenfassend zeigten die Brennstoffzellentests mit den sechs unterschiedlichen Zeolithqualitäten, dass mit dem Zeolith NH_4-ZSM-5 (AiF 004) mit dem hohen Si/Al – Verhältnis von 45 die höchste Stromstärke bei den vergleichenden Untersuchungen erhalten werden konnte. Die mit jedem Zeolith durchgeführten Wiederholungsversuche zeigten prinzipiell die gleichen Ergebnisse, wobei die Stromstärken und die Spannungen auch nach 8 Stunden Betrieb immer noch nicht konstant waren. Auf eine weitere Befeuchtung der Zeolithe bei den Wiederholungsversuchen wurde verzichtet bzw. war nicht notwendig.

8.4.2 Vergleichende Bewertung der Zeolithmuster AiF 007 bis AiF 010 und AiF 0B

Ausgehend von den Ergebnissen der zuerst untersuchten Zeolithen AiF 001 bis AiF 006 wurden weitere Zeolithmuster von der FS 2 konfektioniert und den Partnern für die weiteren Arbeiten zur Verfügung gestellt. Zur vergleichenden Charakterisierung wurde wiederum die offene Zellspannung gemessen. Auch diese Untersuchungen wurden mit der beschriebenen Messprozedur in der in Abbildung 80 gezeigten Laborbrennstoffzelle durchgeführt, es wurden lediglich die zugeführten Gasmengen bei einigen Versuchen etwas erhöht (auf 1,5 l/h H_2-Zufuhr und 7,2 l/h Luft-Zufuhr).



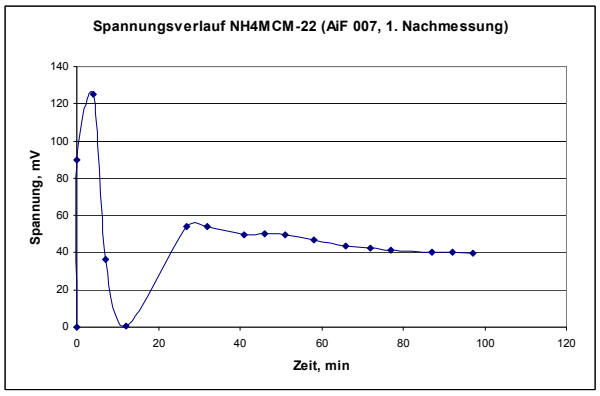


Abbildung 88 **Abbildung 89**

Abbildung 88 und Abbildung 89: Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd- Metallschaum-katalysatoren und 0,7 g Zeolith NH4MCM-22 (AiF 007), H_2-Zufuhr 1,5 l/h, Luft-Zufuhr 7,2 l/h, Wassergabe 0,2 ml sowie 1. Nachmessung

Die erhaltene offene Zellspannung mit dem Zeolithen NH_4MCM-22 (AiF 007) konnte nur auf niedrigem Niveau stabilisiert werden. Auch die Modifikation der Gasströme bezüglich Volumenstrom und Vordruck zeigte keine positiven Auswirkungen. Der Zeolith scheint für den Einsatz in Brennstoffzellen ungeeignet.

Deutlich höhere offene Zellspannungen wurden mit dem Zeolithen HMCM-22 (AiF 008) gemessen (Abbildung 90 bis Abbildung 92). Nach zweimaligem Anfeuchten mit jeweils 0,2 ml Wasser konnten 250 mV gemessen werden. Die 1. Nachmessung mit dieser Brennstoffzelle wurde 4 Tage nach der ersten Messung durchgeführt, wobei die Brennstoffzelle in diesem Zeitraum offen gelagert wurde, d.h. schwach adsorptiv gebundenes Wasser hätte aus dem Zeolithen entweichen können. Die Ergebnisse der

Nachmessung zeigen, dass eine weitere Befeuchtung nicht erforderlich war. Dennoch wurde bei dem hohen Spannungsniveau von 350 mV nochmals 0,2 ml Wasser zugegeben, um zu sehen, ob sich die Spannung noch weiter erhöhen lässt. Wie auch mit der 2. Nachmessung (Abbildung 92) festgestellt wurde, hatte die ergänzende Wassergabe keine Auswirkungen. Die 2. Nachmessung wurde wiederum drei Tage später durchgeführt, wobei die Brennstoffzelle wieder offen gelagert war. Bei dieser Messung konnte die bei der ersten Nachmessung erhaltene offene Zellspannung von ca. 370 mV bestätigt werden.

Die Versuchsläufe mit dem Zeolithen HMCM-22 (AiF 008) bestätigen auch die noch ausreichende Aktivität der eingebauten Pd-Metallschaumkatalysatoren, die während dieser „Screening-Versuche“ nicht ausgetauscht, sondern jeweils nur mit Pressluft gereinigt für den nächsten Versuch wieder verwendet wurden.

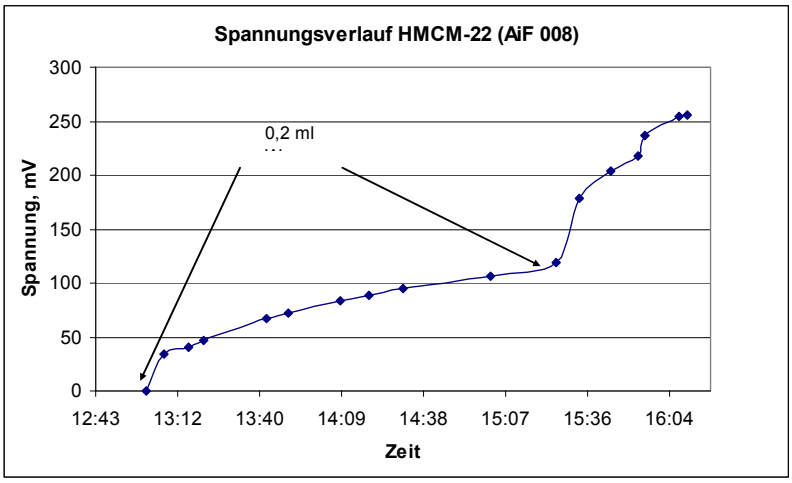


Abbildung 90: Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd- Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith HMCM-22 (AiF 008), H_2-Zufuhr 1,1 l/h, Luft-Zufuhr 5,2 l/h, Wassergabe 2 x 0,2 ml

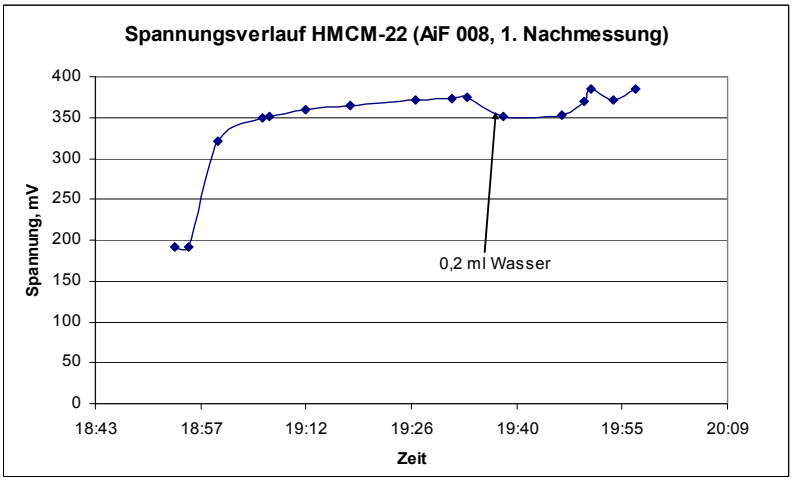


Abbildung 91: 1. Nachmessung Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd- Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith HMCM-22 (AiF 008), H_2-Zufuhr 1,1 l/h, Luft-Zufuhr 5,2 l/h, Wassergabe zusätzlich 0,2 ml

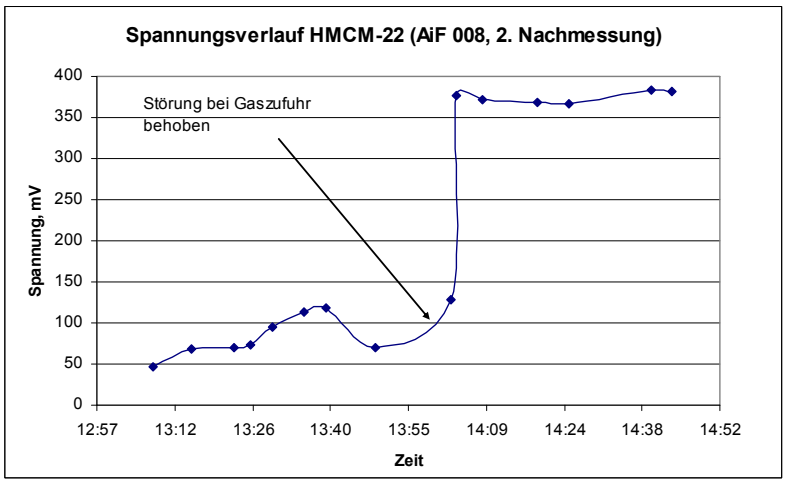


Abbildung 92 2. Nachmessung Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd- Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith HMCM-22 (AiF 008), H_2-Zufuhr 1,1 l/h, Luft-Zufuhr 5,2 l/h, keine weitere Wassergabe

Abbildung 93 und Abbildung 94 zeigen die erzielten Resultate mit dem Zeolithen NH_4BETA (AiF 009). In Abbildung 93 ist die gemessene offene Zellspannung aufgeführt, in Abbildung 94 die Arbeitsspannung und die sich einstellende Stromstärke. Die offene Zellspannung erreicht mit ca. 160 mV nur eine durchschnittliche Spannung im Vergleich zu den anderen getesteten Zeolithmustern. Es konnte gegen eine konstante Last bei diesem Versuchslauf eine zwar stabile aber geringe Stromstärke zwischen 15 und 20 µA gemessen werden (Abbildung 94).

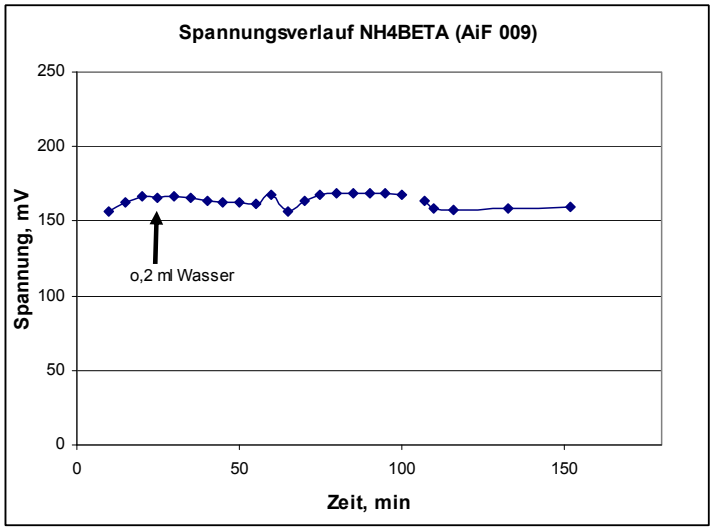


Abbildung 93: Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd- Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith NH_4BETA (AiF 009), H_2-Zufuhr 1,7 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, 1 x 0,2 ml Wassergabe

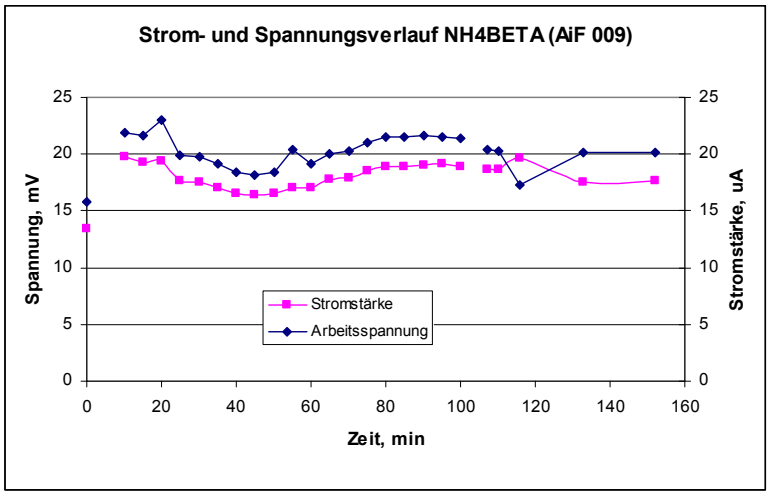


Abbildung 94: Spannungs- und Stromstärkeverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith NH_4BETA (AiF 009), H_2-Zufuhr 1,7 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, 1 x 0,2 ml Wassergabe

Dem Zeolith HBETA (AiF 010) wurden zur Steigerung der Protonenleitung bei der ersten Messreihe 2 x 0,2 ml Wasser zugegeben. Dadurch konnte die offene Zellspannung bis auf 220 mV gesteigert werden. Bei der Nachmessung fünf Tage später bei zwischenzeitlich

offener Lagerung der Brennstoffzelle war dieser Spannungswert, trotz nochmaliger Wasserzugabe nicht mehr zu erreichen. Die maximal gemessene Stromstärke betrug 4,4 µA.

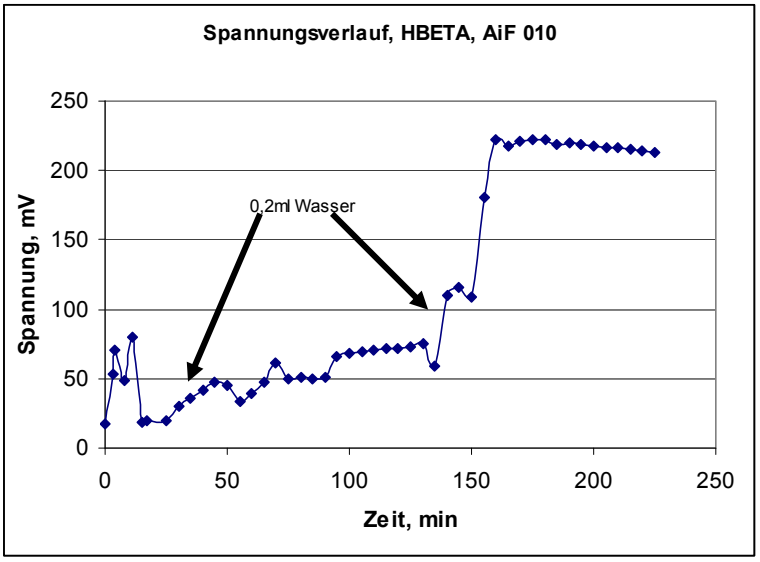


Abbildung 95: Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd- Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith HBETA (AiF 010), H_2-Zufuhr 1,33 l/h, Luft-Zufuhr 6,7 l/h, 1 x 0,2 ml Wassergabe

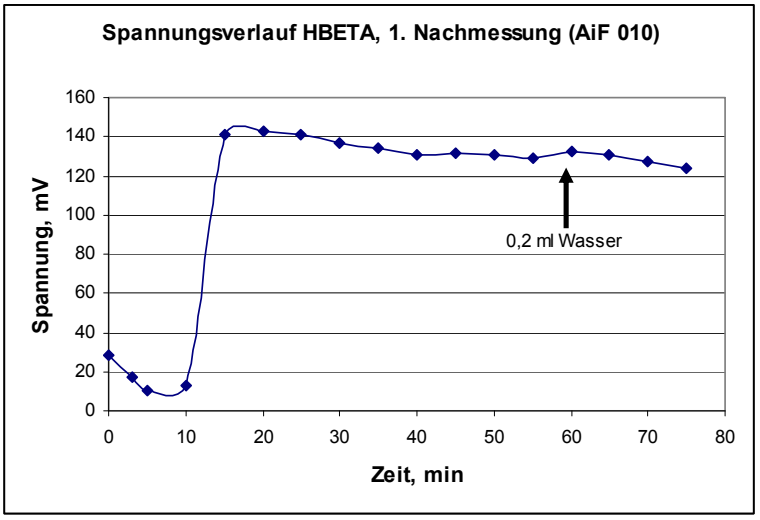


Abbildung 96: Spannungsverlauf PVC-Brennstoffzelle mit Pd- Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith HBETA (AiF 010), 1. Nachmessung, H_2-Zufuhr 1,33 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, 1 x 0,2 ml Wassergabe

Ergänzend zu den von Forschungsstelle 2 hergestellten Zeolithmustern, wurde von der Forschungsstelle 4 (ZBT gGmbH) ein Mischelektrolyt, bestehend aus dem Zeolith HZSM-5 n_{Si}/n_{Al} = 45 (AiF005) und Nafion im Verhältnis 1:1,16 gefertigt und vermessen. Abbildung 97 bis Abbildung 99 zeigt die erhaltenen Spannungskurven (zur Herstellung und Charakterisierung des Mischelektrolyten siehe Kapitel 7.3.7).

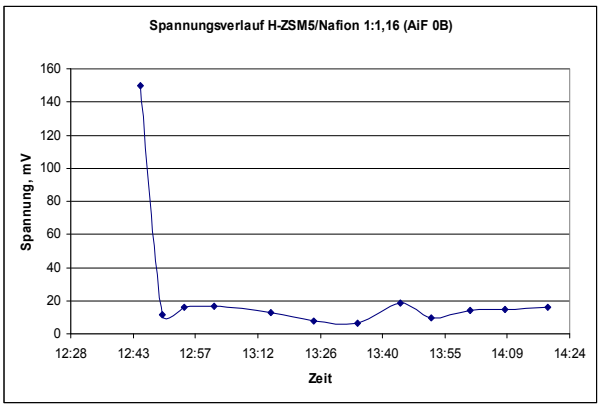


Abbildung 97

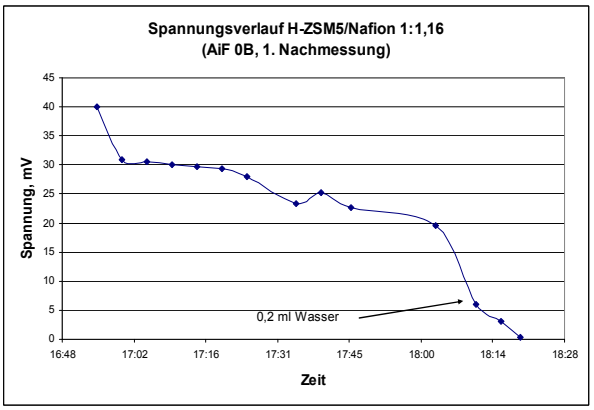


Abbildung 98

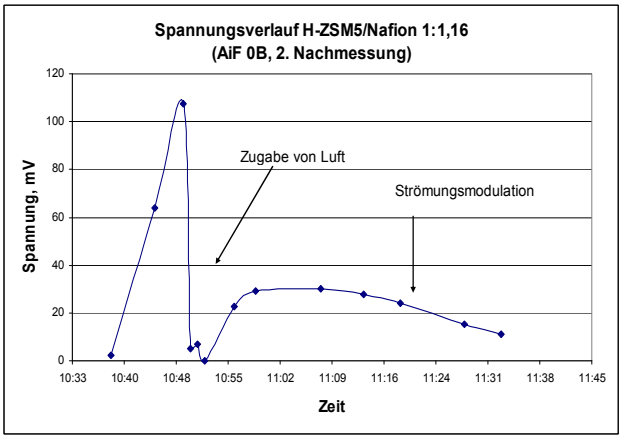


Abbildung 99

Abbildung 97 bis Abbildung 99: Spannungsverlauf und Nachmessungen PVC-Brennstoffzelle mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith HZSM-5 nSi/nAl = 45/Nafion (AiF 0B), H2-Zufuhr 1,5 l/h, Luft-Zufuhr 7,2 l/h, Wassergabe 2 x 0,2ml

Obwohl die für diesen Mischelektrolyten gemessenen Impedanzen sehr gering waren, was eine gute Aktivität zur Protonenleitung in einer Brennstoffzelle impliziert, waren die gemessenen offenen Zellspannungen in der Laborbrennstoffzelle sehr niedrig. Wenngleich der Kompositelektrolyt mit insgesamt 0,4 ml Wasser angefeuchtet wurde und auch die Gasströmungen und Gasdrücke variiert wurden, konnte die Zellspannung nicht über 100 mV gehalten werden. Weitere Nachmessungen, auch mit einer neuen Katalysatorkombination für die Brennstoffzelle (Pd auf Träger NC 1723, Durchmesser 24 mm, Dicke 10 mm) führten ebenfalls zu unbefriedigenden Ergebnissen. Mit dem Kompositelektrolyt wurden von FS 1 keine weiteren Versuche durchgeführt.

8.4.3 Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit unterschiedlichenZeolithqualitäten

Zur vergleichenden Bewertung der Zeolithmuster wurden jeweils ca. 0,7 bis 0,8 g Zeolithpulver eingewogen und in die PVC-Brennstoffzelle eingefügt. Versuche die Zeolithe mittels Binder (eingesetzt wurden Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Bentonit) zu stabilen Scheiben zu formen, blieben ohne Erfolg. Erst bei einem Anteil von 65% Bentonit,

aufgeschlämmt mit dem Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A) war es möglich eine formstabile, sehr spröde Scheibe zu erhalten. Beim Einbau in die PVC-Brennstoffzelle zerbrach vermutlich die Zeolith/Bentonit-Scheibe, wodurch sich beim Testlauf eine Bypassströmung ausbildete, zu bemerken an der hohen Wärmetönung auf der Kathodenseite. Daraufhin wurde beschlossen, alle Zeolithe als Pulver zwischen den Katalysatoren zu positionieren. Beim Einbau wurde darauf geachtet, dass das Pulver nicht in die Poren der Metallschaumkatalysatoren gelangte, um den Druckverlust gering zu halten. Die Wasserzugabe zur Aktivierung der Zeolithe erfolgte nur in kleinen Mengen um sicherzustellen, dass kein Zeolithpulver in den Metallschaumkatalysator geschlämmt wird.

Insgesamt wurden 12 verschiedene Zeolithmuster in einer Brennstoffzelle eingesetzt und mit der gleichen Katalysatorkombination (Pd-Metallschaumkatalysatoren) untersucht. Hierbei zeigten sich gravierende Unterschiede in der Fähigkeit zur Protonenleitung. Es war bei allen untersuchten Zeolithmustern eine Zugabe von Wasser notwendig um die Aktivität zur Protonenleitung aufrecht zu erhalten. Der Zeitpunkt der Wasserzugabe richtete sich zum einen nach der Höhe der erhaltenen offenen Zellspannung und zum anderen nach dem Wert des ermittelten elektrischen Widerstands der Brennstoffzelle, der zwischen der oberen Messgrenze von 20 MΩ (bei HMCM 22-AiF 008 durchgehend während den Messungen) und 1,03kΩ (bei NH_4ZSM5 n_{Si}/n_{Al}=45, AiF 004) lag. Bei einigen Zeolithmustern verringerte sich trotz Wasserzugabe der elektrische Widerstand nur unwesentlich, wobei in diesen Fällen auch die gemessenen offenen Zellspannungen hinter den Erwartungen zurück blieben. In mehreren Versuchsläufen wurden die Gasströmungen und die Gasvordrucke variiert, mit dem Ziel, ein möglichst hohe offene Zellspannung zu erreichen, die als Maß für das vorhandene Potenzial eines Zeolithen zur Protonenleitung in Brennstoffzellen herangezogen wurde. Werden nach diesem Kriterium die untersuchten Zeolithe bewertet, so scheinen die Zeolithe NH_4ZSM 5 n_{Si}/n_{Al} = 45 (AiF 004), HMCM-22 (AiF 008) und HBETA (AiF 009) geeignet für den Einsatz in Brennstoffzellen zu sein. Allerdings ist beim HMCM-22 (AiF 008) der elektrische Widerstand trotz Wasseraktivierung sehr hoch, was seine Tauglichkeit als Elektrolyt in Brennstoffzellen eingeschränkt. Mit den Zeolithen NH_4ZSM 5 n_{Si}/n_{Al} = 45 (AiF 004) und HBETA (AiF 009) konnte eine ansprechende offene Zellspannung und, wenn auch geringe, Stromstärken gemessen werden.

8.5 Stabilität der Brennstoffzellen mit Zeolithelektrolyt und Metallschaumkatalysatoren

Zur Bestimmung der Stabilität der neuen Brennstoffzellen wurden, wie bereits dargelegt, diese nach der Fertigung erstmalig getestet und dann zu einem späteren Zeitpunkt nochmals vermessen, um zu sehen, ob sich die Aktivität, bewertet über die Messung der offenen Zellspannung, durch die Lagerung geändert hat. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da es in der FS 1 nicht möglich war, die Brennstoffzellen im Dauerversuch ohne Aufsicht zu betreiben. Davon ausgehend, dass eine Abnahme der Spannung mit der Aktivität des Zeolithen zur Protonenleitung und damit mit der Abnahme der H_3O^+-Ionen im Zeolithen einhergeht, wurden die Brennstoffzellen zwischen den einzelnen Messreihen offen gelagert. Das bedeutet, dass die Gasanschlüsse der Brennstoffzellen offen waren und im Zeolith eingelagertes Wasser in die Umgebung gelangen konnte. Wie bereits dargelegt, wurde das Austrocknen des Zeolithen in den vorherigen Versuchen nicht beobachtet. Dennoch wurden zusätzliche Versuche durchgeführt, um diesen Aspekt näher zu betrachten. Dazu wurde eine

Brennstoffzelle analog der Laborbrennstoffzelle BZ 02 (Abbildung 73) gebaut, bestehend aus Pd Metallschaumkatalysatoren (gefertigt von IUTA e.V.) auf dem Träger NC 1723 und dem Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A). Die H_2-Gasströmung wurde bei einem Vordruck von 90 kPa auf zunächst 1,2 l/h eingestellt, Luftströmung bei 85 kPa Vordruck zunächst auf 6 l/h. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 100 und Abbildung 101 wiedergegeben.

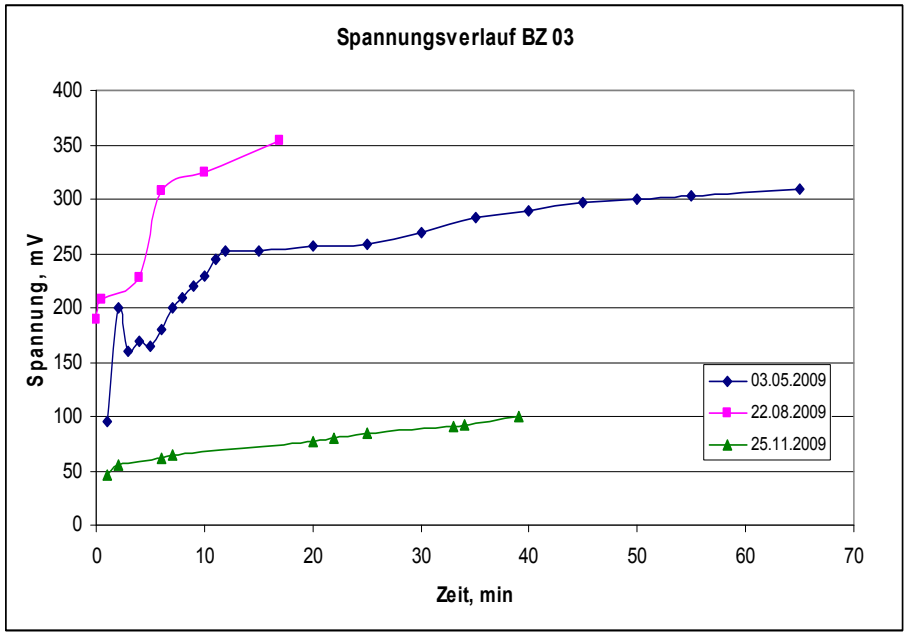


Abbildung 100: Spannungsverlauf Brennstoffzelle BZ 03 mit Pd- Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe einmalig 0,2 ml am 3.5.09, Messung am 25.11.09, H_2-Zufuhr 0,4 l/h, Luft-Zufuhr 7,2l/h

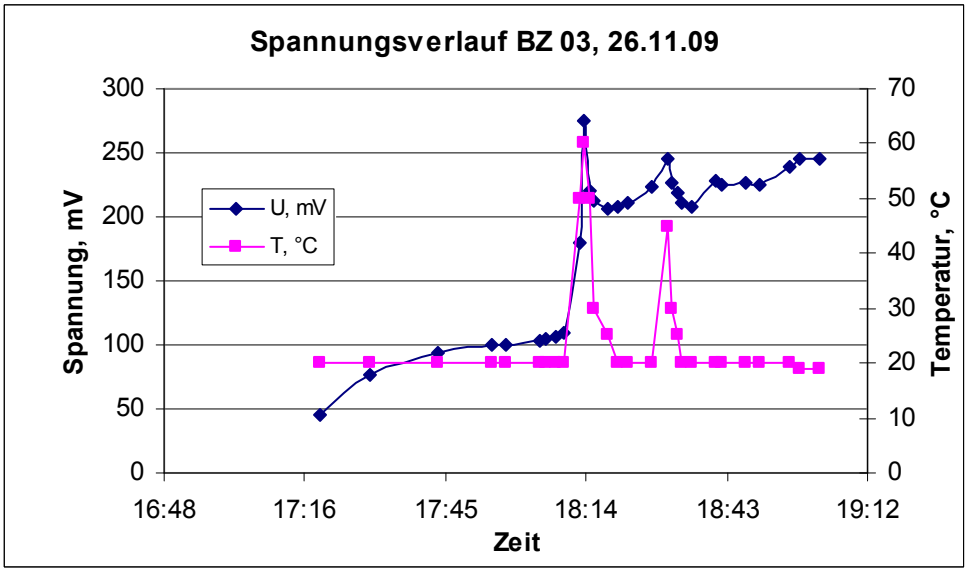


Abbildung 101: Spannungs- und Temperaturverlauf Brennstoffzelle BZ 03 mit Pd-Metallschaumkatalysatoren und 0,7 g Zeolith Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 0,4 l/h, Luft-Zufuhr 7,2 l/h, keine Wassergabe

Zu Beginn der Messungen wurde die Brennstoffzelle einmalig mit 0,2 ml destilliertem Wasser versetzt. Die gemessene offene Zellspannung betrug danach bis zu 305 mV. Bei der ersten Nachmessung am 22.08.09 konnte eine Zellspannung von 350 mV erhalten werden. Für die dritte Messung wurde der Wasserstoffstrom drastisch von 1,2 l/h auf 0,4 l/h zurückgenommen und der Luftstrom erhöht, um zu klären, ob durch stark wechselnde Volumenströme die Stabilität der Brennstoffzelle negativ beeinflusst wird. Nach dieser Strömungsänderung fällt die Spannung deutlich ab, eine irreversible Beeinträchtigung der Brennstoffzelle erfolgt nicht. Diese Aussage wurde durch die darauf folgende Messung erhärtet, wo die Brennstoffzelle durch Erhitzen des Wasserstoffstroms bis auf 60 °C erwärmt wurde. Erwartungsgemäß wird der Metallschaumkatalysator mit steigender Temperatur aktiver, zu sehen an der höheren Zellspannung. Bei Rücknahme der Temperatur fällt die Zellspannung nicht weiter ab, sondern stabilisiert sich auf höherem Niveau. Denkbar ist, dass auf der Katalysatoroberfläche während der Lagerung gebildete oxidische Strukturen durch die Temperaturerhöhung schneller reduziert werden, der Katalysator also weiter formiert und damit aktiver wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Brennstoffzellen mit Zeolithen als Elektrolyt und Metallschaumkatalysatoren als Katalysator/Elektrode bei offener Lagerung bei Umgebungstemperatur keine ausgeprägten Alterungserscheinungen zeigen und sowohl gegenüber Temperatureinfluss als auch gegenüber Austrocknung unempfindlich sind.

8.6 Vergleichende Bewertung verschiedener Metallschaumkatalysatoren

Von der Forschungsstelle 3 (FEM, Schwäbisch Gmünd) wurden Metallschaumkatalysatoren auf Trägern mit verschiedenen Porenweiten gefertigt und für die Tests in einfachen Brennstoffzellen zur Verfügung gestellt. Insgesamt wurden für die ersten Untersuchungen jeweils zwei Paare Pd- und Pt- Metallschaumkatalysatoren mit Ni-Flash auf den Trägern NC 1723 und NC 2733 gefertigt. Der Durchmesser der Metallschaumkatalysatoren betrug 20mm, die Dicke 10mm. Tabelle 12 zeigt die für Versuche eingesetzten Katalysatoren. Als Elektrolyt wurde jeweils der Standardzeolith ZSM-5-25 (AiF 0A) für die vergleichenden Messungen in die Brennstoffzellen eingebaut. Die zunächst gefertigten acht einfachen Brennstoffzellen (analog zu der Brennstoffzelle Abbildung 73) wurden in der Regel mit Wasserstoff 1,2 l/h, Vordruck 90kPa, gegebenenfalls mit abweichenden Volumenströmen, und 6 l/h Luft, Vordruck 70 bis 85kPa, betrieben und die sich einstellende offene Zellspannung gemessen. Zusätzlich wurde bei einigen Versuchen zur Aktivitätssteigerung der Katalysatoren die Temperatur des Wasserstoffstroms und der Brennstoffzelle auf bis zu 70°C angehoben, um den Temperatureinfluss auf die elektrochemische Umsetzung zu beobachten.

Tabelle 12: Katalysatorvarianten 1 von FEM (Forschungsstelle 3), mit Ni - Flash

Proben-Bezeichnung	Grundmaterial von Firma RECEMAT	Metallkomponente 1	Metallkomponente 2	Gewicht in g	Brennstoffzelle
# 1a und # 2a	NC 1723 (NiCr)	Ni	Platin	1,6836 u.1,6926	A5
# 3a und # 4a	NC 1723 (NiCr)	Ni	Platin	1,7577 u. 1,6531	A6
# 5a und # 6a	NC 2733 (NiCr)	Ni	Platin	1,5817 u. 1,6332	A1
# 7a und # 8a	NC 2733 (NiCr)	Ni	Platin		A1.1
# 1b und # 2b	NC 1723 (NiCr)	Ni	Palladium	1,7500 u. 1,6583	A3
# 3b und # 4b	NC 1723 (NiCr)	Ni	Palladium	1,7463 u. 1,7992	A4
# 5b und # 6b	NC 2733 (NiCr)	Ni	Palladium		A2.2
# 7b und # 8b	NC 2733 (NiCr)	Ni	Palladium	1,6900 u.1,7176	A2

Jeweils 2 Proben sind gleich beschichtet, z.B. 1a und 2a oder 7b und 8b.

Mit den in Tabelle 12 aufgeführten Metallschäumen wurden vier Brennstoffzellen mit Pt-Katalysatoren auf zwei verschiedenen Trägern und analog dazu vier Brennstoffzellen mit Pd-Katalysatoren hergestellt und betrieben. Die Brennstoffzelle A1 (Tabelle 12) wurde zusätzlich in der Forschungsstelle 4 (Zentrum für Brennstoffzellen Technik gGmbH) getestet.

Beim Zusammenbau der Brennstoffzellen wurde darauf geachtet, dass der Zeolith nicht zu stark kompaktiert wurde, was einen höheren Druckverlust verursacht oder zur Verstopfung der Poren des Metallschaums durch den Eintritt von Zeolithpulver geführt hätte.

8.6.1 Bewertung der Pt- und Pd- Metallschaumkatalysatoren auf Träger NC 1723 und NC 2733

Vergleich der Brennstoffzellen A5 und A6 (Pt auf NC1723) mit A3 und A4 (Pd auf NC 1723)

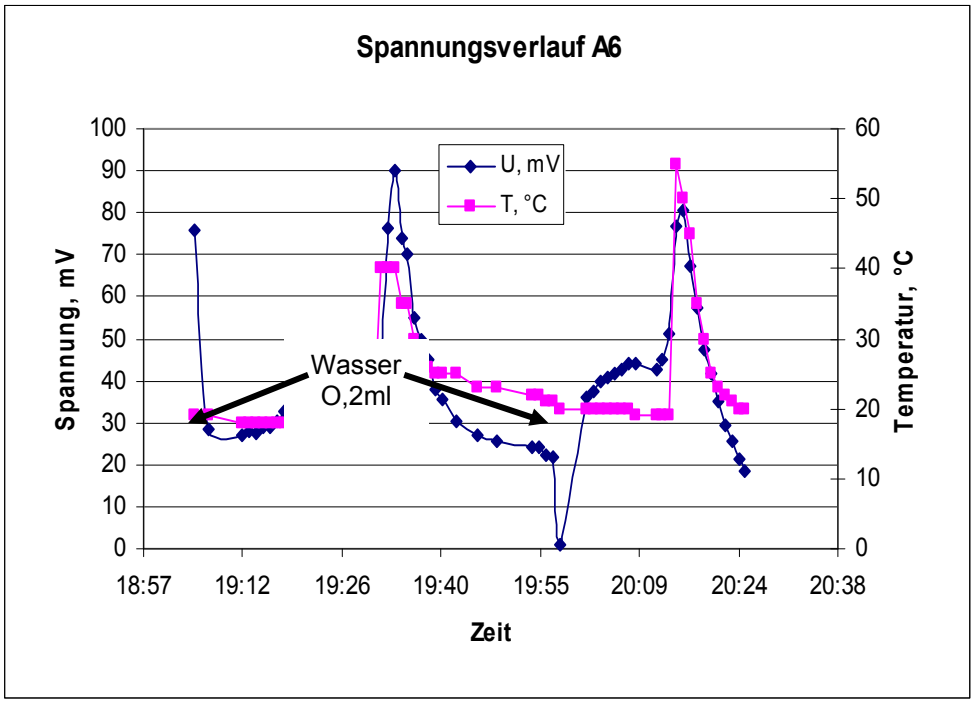


Abbildung 102: Spannungs- und Temperaturverlauf bei der Brennstoffzelle A6, Pt-Katalysatoren, Träger NC1723, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 0,45 l/h, Luft-Zufuhr 14 l/h, Wassergabe 2 x 0,2 ml

In Abbildung 102 ist der Verlauf der offenen Zellspannung über der Messzeit dargestellt. Zu Beginn der Messung wurde der Zeolith mit 0,2ml Wasser aktiviert. Nach der Wassergabe fällt die Spannung bis unter 30mV, um dann langsam anzusteigen. Durch die Erhöhung der Katalysatortemperatur steigt die Spannung auf 90 mV, um dann mit fallender Zelltemperatur wieder auf unter 30 mV zurückzugehen. Durch die weitere Zugabe von 0,2 ml Wasser konnte die ursprüngliche Spannung wieder erhalten werden. Bei einer nochmaligen Temperaturerhöhung erhöhte sich die Spannung synchron um dann wiederum auf geringere Werte abzufallen. Offensichtlich war der Pt-Katalysator noch nicht ausreichend aktiviert. Deshalb wurde die Zelle unter weiterer Strömungsmodulation insgesamt 5 Stunden mit H_2 beaufschlagt. Danach wurde die sich einstellende Zellspannung nochmals gemessen (Abbildung 103).

Die sich dann einstellende offene Zellspannung betrug ca. 120mV, wobei sich die Spannung durch erwärmen auf 50°C nur unwesentlich erhöhen ließ, um danach langsam abzufallen.

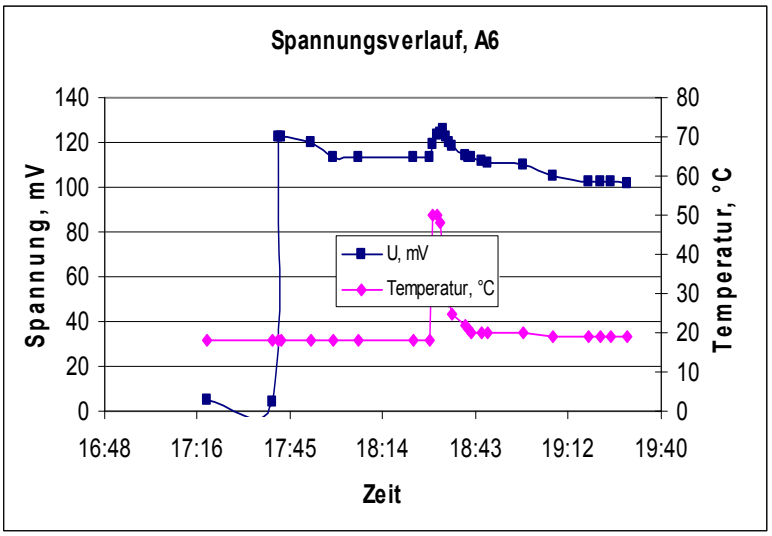


Abbildung 103: **Spannungs- und Temperaturverlauf bei der Brennstoffzelle A6, Pt-Katalysatoren, Träger NC1723, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 0,45 l/h, Luft-Zufuhr 14 l/h, Wiederholungsmessung, keine weitere Wassergabe**

Die prinzipiell gleichen Ergebnisse wurden mit der Brennstoffzelle A5 erhalten, die ebenso wie Brennstoffzelle A6 mit Pt-Metallschaumkatalysatoren, Träger NC 1723 und Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A) gefertigt wurde. Die gemessene offene Zellspannung betrug bei A5 wie bei A6 in der Spitze 120 mV. Durch die Strömungsmodulationen, die in einem weiten Bereich erfolgten (Wasserstoffzugabe von 0,45 l/h bis 1,2 l/h, Luftzugabe von 6 l/h bis 14 l/h) konnten keine höheren Spannungen erzielt werden.

Der Vergleich der Pt- mit den Pd-Brennstoffzellen A3 und A4 Abbildung 104 bis Abbildung 106) zeigt, dass die Aktivität der Pt-Brennstoffzellen bei längerer Versuchsdauer höher ist. Zwar erreichen die Pd-Brennstoffzellen zu Beginn der Messung, bei höherer H_2-Zufuhr, eine deutlich höhere Zellspannung, die jedoch schnell abfällt und sich auf einem deutlich niedrigeren Niveau stabilisiert. Dabei verhalten sich die Brennstoffzellen A3 und A4 gleichförmig. Mit längerer Versuchsdauer stabilisieren sich die Pd-Brennstoffzellen bei ca. 60 mV, wobei kurzzeitige Temperaturerhöhungen (Abbildung 106) keine bleibenden Aktivitätssteigerungen zur Folge haben.

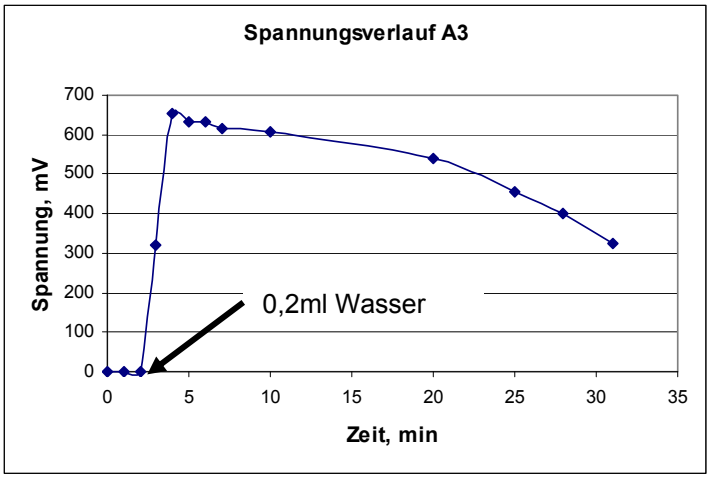


Abbildung 104: Spannungsverlauf bei der Brennstoffzelle A3, Pd-Katalysatoren, Träger NC1723, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,4 l/h, Luft-Zufuhr 3,3 l/h, 0,2 ml Wassergabe

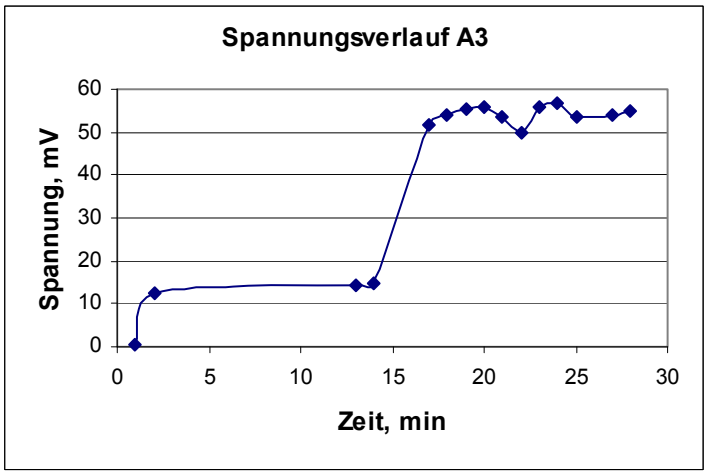


Abbildung 105: Spannungsverlauf bei der Brennstoffzelle A3, Pd-Katalysatoren, Träger NC1723, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, 2. Wiederholungsmessung, keine weitere Wassergabe

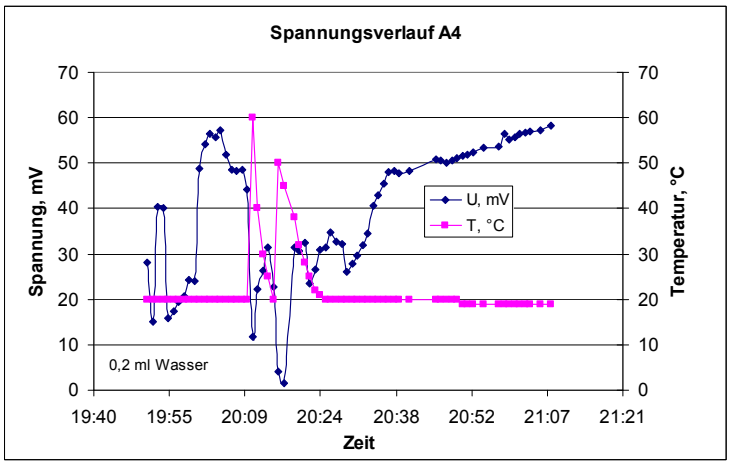


Abbildung 106:: Spannungs- und Temperaturverlauf bei der Brennstoffzelle A4, Pd-Katalysatoren, Träger NC1723, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, Wassergabe 1 x 0,2 ml

Bei den Wiederholungsmessungen mit der Brennstoffzelle A4 konnten keine höheren Spannungen verzeichnet werden. Mit den Pt-Katalysatoren auf NC 1723 werden auf Dauer die höheren Zellspannungen erzielt.

Vergleich der Brennstoffzellen A1 und A1.1 (Pt auf NC2733) mit A2 und A2.2 (Pd auf NC 2733)

Die Brennstoffzellen A1 und A1.1 hatten jeweils Pt-Katalysatoren auf dem Metallschaumträger NC 2733 eingebaut. Dieser Träger hat eine kleinere Porengeometrie als NC1723 und damit die im Vergleich größere Oberfläche. Folglich sollten diese Katalysatoren auch die bessere Aktivität zeigen, die sich in einer höheren offenen Zellspannung gegenüber vergleichbaren Katalysatoren mit dem Träger NC 1723 bemerkbar machen sollte. Diese Annahme wurde durch die Messungen mit den Brennstoffzellen A1 und A1.1 bestätigt.

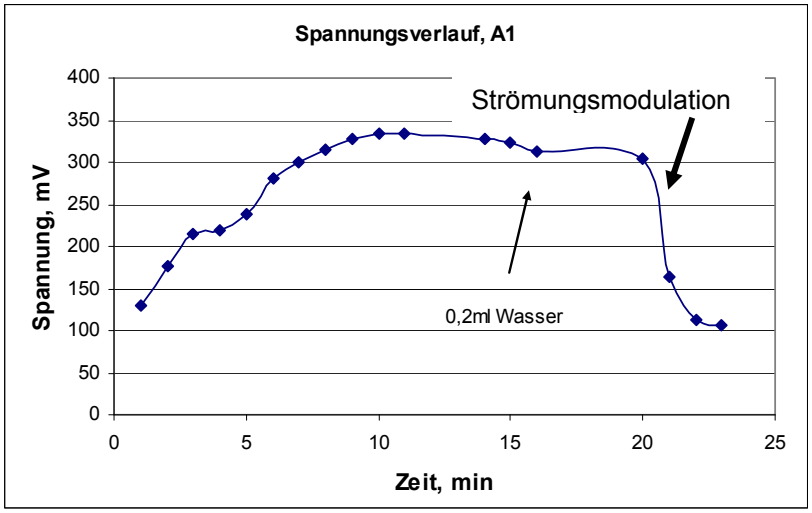


Abbildung 107: Spannungsverlauf bei der Brennstoffzelle A1, Pt-Katalysatoren, Träger NC2733, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 2 l/h, Luft-Zufuhr 1,8 l/h (variiert auf 6 l/h nach 20 Minuten), Wassergabe 1 x 0,2 ml

Die Brennstoffzelle A1 wurde nach den Tests in der FS1 der FS 4 überlassen und dort nochmals vermessen. Es konnten bei diesen Messungen offene Zellspannungen um 800 mV erzielt werden (siehe dazu Abschnitt 7.6). Die mit dem gleichen Katalysatortyp gefertigte Brennstoffzelle A1.1 (Katalysatoren 7a und 8a) zeigte im Test bei der FS 1 das gleichartige Verhalten, schneller Spannungsanstieg auf bis zu 350 mV, der sich dann nach 20 Minuten auf 120 mV einstellt. Im Vergleich zu den in FS 4 erzielten offenen Zellspannungen sind die hier mit den Brennstoffzelle A 1 und A 1.1 gemessenen Spannungen deutlich geringer. Die Gründe hierfür sind in der unterschiedlichen Betriebsweise der Brennstoffzellen zu suchen. Bei den hier dargestellten Messungen wurde nach Möglichkeit eine Zwangsströmung von Wasserstoff durch den anodenseitigen Katalysator realisiert und anhand der erhaltenen Zellspannungen die Katalysatoren in Screeningversuchen vergleichend bewertet.

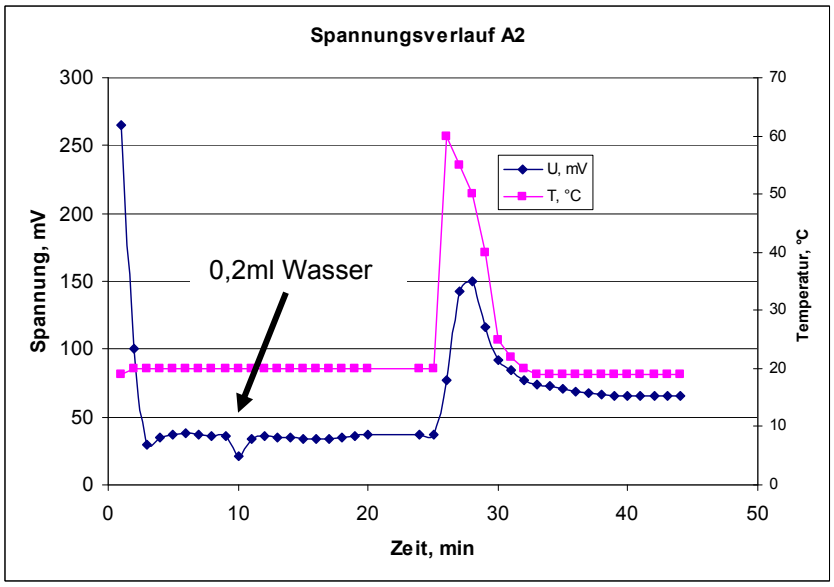


Abbildung 108: **Spannungs- und Temperaturverlauf bei der Brennstoffzelle A2, Pd-Katalysatoren, Träger NC2733, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h , Wassergabe 1 x 0,2 ml**

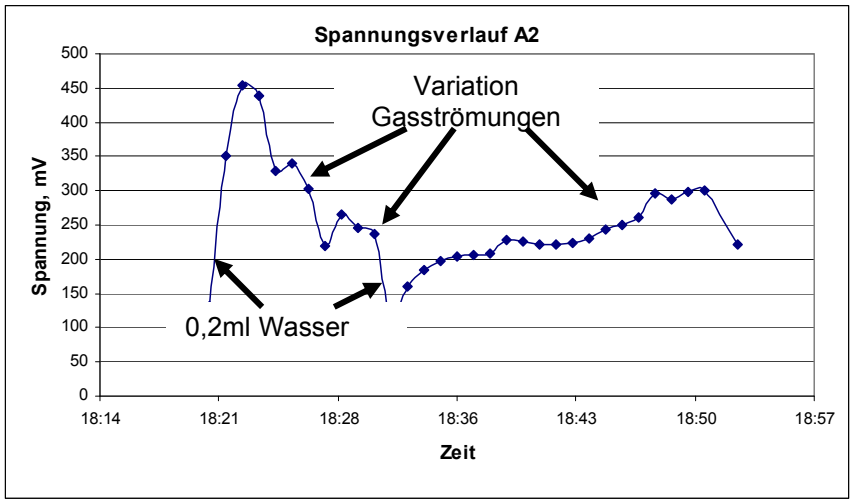


Abbildung 109: Spannungsverlauf bei der Brennstoffzelle A2, Pd-Katalysatoren, Träger NC2733, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 0,22 bis 4,5 l/h, Luft-Zufuhr 1,9 bis 6 l/h, zusätzliche Wassergabe 2 x 0,2 ml

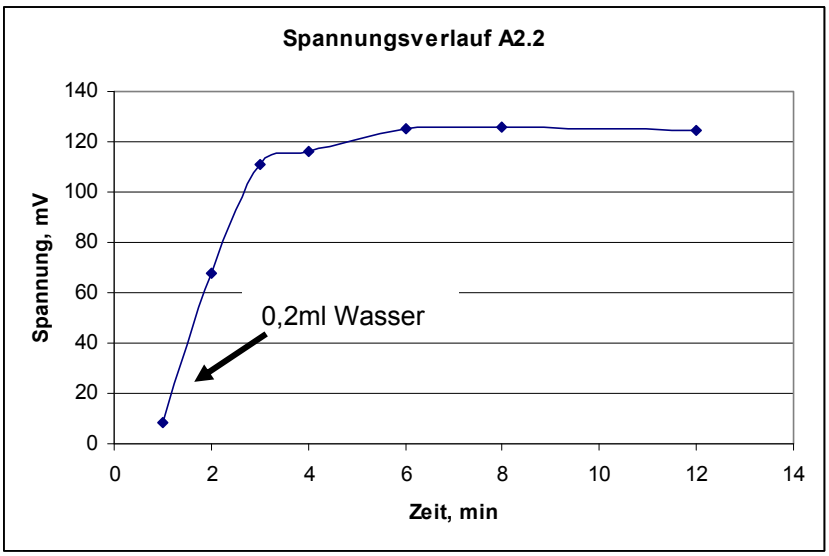


Abbildung 110: **Spannungsverlauf bei der Brennstoffzelle A2.2, Pd-Katalysatoren, Träger NC2733, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,2 l/h, Luft-Zufuhr 6 l/h, 0,2 ml Wassergabe**

Die mit dem Metallschaumträger NC 2733 gefertigten Pd-Katalysatoren (Abbildungen 108 bis 110) ergeben im Vergleich zu den Pt-Katalysatoren auf Dauer die geringere Zellspannung. Obwohl diese Katalysatoren schnell auf Temperaturänderungen reagieren und sich dabei weiter aktivieren, können die Spannungen nur auf geringe Werte stabilisiert werden. Mit beiden Brennstoffzellen A2 und A 2.2 waren trotz mehrmaliger Wasserzugabe (Abbildung 108 bis Abbildung 110) und Strömungsmodulationen stabile Spannungswerte nur um 130 mV zu erreichen. Bei Wiederholungsversuchen, auch mit weiteren Wasserzugaben, könnten diese 130 mV nicht mehr bestätigt werden.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe ist festzustellen, dass auch auf dem Träger NC 2733 die Pt-Katalysatoren die höhere Aktivität zeigen.

Vergleich der Brennstoffzellen A1 und A1.1 (Pt auf NC2733) mit A5 und A6 (Pt auf NC 1723)

Die erhaltenen offenen Zellspannungen mit den Pt-Metallschaumkatalysatoren auf dem Träger NC 2733, der eine größere Porenanzahl und damit eine größere wirksame Oberfläche als die Katalysatoren mit dem Träger NC 1723 besitzt, sind deutlich höher (siehe Abbildung 102 und Abbildung 103 zu Abbildung 107 sowie Abbildungen in Abschnitt 7.6).

Vergleich der Brennstoffzellen A2 und A2.2 (Pd auf NC2733) mit A3 und A4 (Pd auf NC 1723)

Wie bei den Pt-Katalysatoren haben auch die Pd-Katalysatoren auf dem Träger NC 2733 die höhere Aktivität. Während mit den Pd-Katalysatoren auf NC 1723 eine offene Zellspannung von ca. 60 mV zu messen war (siehe Abbildung 105, Abbildung 106 zu Abbildung 109), beträgt diese bei den Katalysatoren auf NC 2733 um 120 mV.

Es zeigte sich in diesen Versuchsreihen, dass insbesondere die Pt-Katalysatoren eine längere Formierungszeit als die Pd-Katalysatoren brauchen. Die Aktivität lässt sich durch die Anhebung der Zellentemperatur steigern. Der Träger NC 2733 hat eine größere Oberfläche als der NC 1723 und die damit gefertigten Katalysatoren zeigen unabhängig, ob sie mit Pt oder Pd belegt ist, die höhere Aktivität. Der zur Verbesserung der Beschichtung mit Edelmetallen auf die Metallschäume aufgebrachte Ni-Flash scheint nicht nötig zu sein, wie der Vergleich mit Pd-Katalysatoren, die von FS 1 ohne Ni-Flash elektrochemisch gefertigt wurden (Abbildung 100 bzw. Abbildung 101) zeigt. Für die weiteren Katalysatormuster wurden deshalb die Metallschäume direkt mit Pt oder Pd belegt.

8.6.2 Bewertung der Pt- und Pd- Metallschaumkatalysatoren auf Träger NC 2733, NC3743 und NC4753

Ausgehend von den bisher erhaltenen Ergebnissen mit Pt- und Pd- Katalysatoren auf den Metallschaumträgern NC 1723 und NC 2733 wurden von FS 3 weitere Katalysatormuster gefertigt und FS 1 für die Tests zur Verfügung gestellt. Diese Katalysatormuster waren ohne Ni-Flash gefertigt und hatten Edelmetallgehalte von 0,2 bis 3,7 Gew.-%. Der Durchmesser der Katalysatorscheiben betrug 24 mm, die Dicke 5 und 10 mm (Tabelle 13).

Tabelle 13: Katalysatorvarianten 2 von FEM (Forschungsstelle 3), ohne Ni - Flash

Proben-Bezeichnung	Grundmaterial von Firma RECEMAT	Metallkomponente	Gewicht in g	Scheibendicke mm	Aktives Metall, Massen-%	Brennstoffzelle
# 9 und # 10	NC 2733 (NiCr)	Palladium	2,0413 u. 1,9650	10 und 10	3,3 und 3,2	Plexi-BZ
# 13 und # 14	NC 3743 (NiCr)	Palladium	1,7249 u. 1,5764	5 und 5	3,5 und 3,7	PP
# 17 und # 18	NC 4753 (NiCr)	Palladium	2,2382 u. 2,1611	5 und 5	1,9 und 2,2	PP
# 11 und # 12	NC 2733 (NiCr)	Platin	1,9633 u. 1,9944	10 und 10	1,0 und 0,7	Plexi-BZ
# 15 und # 16	NC 3743 (NiCr)	Platin	1,5791 u. 1,4938	5 und 5	0,8 und 0,6	PP
# 19 und # 20	NC 4753 (NiCr)	Platin	1,8442 u. 2,1391	5 und 5	0,4 und 0,2	Plexi-BZ

Durchmesser 24mm, Jeweils 2 Proben sind gleich beschichtet, z.B. 9 und 10

Die neuen Katalysatoren wurden in einer neu gefertigten Brennstoffzelle aus Plexiglas (Abbildung 111) bzw. in Laborbrennstoffzellen aus Kunststoff Polypropylen, PP (Abbildung 66) untersucht. Alle neuen Katalysatoren wurden mit dem Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A) getestet.

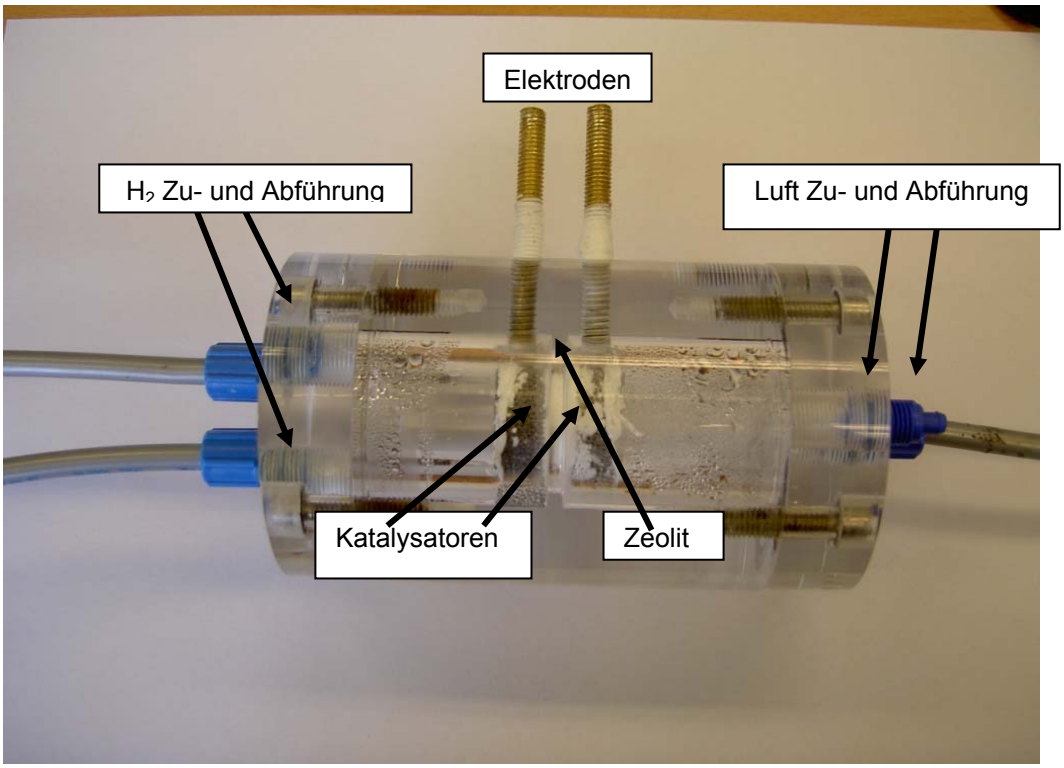


Abbildung 111: Neue Brennstoffzelle aus Plexiglas

Ein Nachteil der Plexiglas-Brennstoffzelle ist, dass die Metallschäume nur mit Viton O-Ringen in das Gehäuse eingepasst werden können, ansonsten ist mit Bypassströmungen zu rechnen. Von Vorteil ist, dass die Wasserbildung im Kathodenraum sehr gut beobachtet werden kann.

Die PP-Brennstoffzellen wurden analog der Darstellung in Abbildung 66 gefertigt. Als Elektroden bzw. Stromabnehmer wurden wegen der besseren Kontakt- und Leitfähigkeit vergoldete Schrauben verwendet (vergoldete Stahlschrauben, gefertigt von FS 3). Bei allen Versuchen wurde in der Regel ein Wasserstoffvordruck von 110 kPa und ein Luftvordruck von 90 kPa eingestellt.

Platin - Katalysatoren

Die erste Messreihe wurde in der Plexiglas-Brennstoffzelle mit den Pt-Metallschaum-katalysatoren 19 und 20 durchgeführt (siehe Tabelle 13).

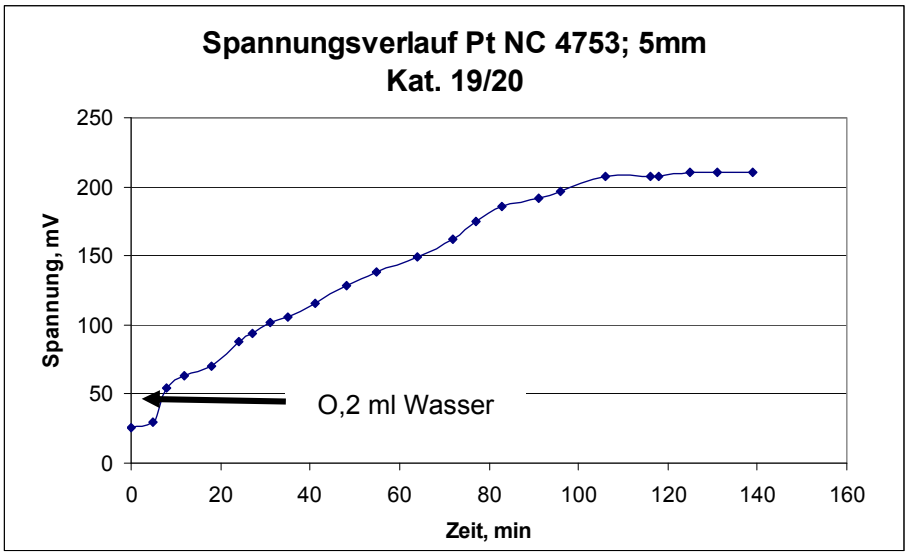


Abbildung 112: Spannungsverlauf mit der Plexiglas-Brennstoffzelle, Pt-Katalysatoren 19/20, 5mm, Träger NC 4753, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,6 l/h, Luftzufuhr 7,2 l/h , 0,2 ml Wassergabe

Die zuerst eingesetzten Pt-Katalysatoren auf dem Träger NC 4753 zeigen zu Beginn eine gute Aktivität und ergeben eine offene Zellspannung von 200 mV, die nach ca. 100 Minuten erreicht wird. Im Verlauf der Messung erwärmte sich die Brennstoffzelle stark infolge einer Bypassströmung und der Versuch wurde abgebrochen. Durch die dünnen Katalysatorscheiben war es sehr schwierig die Elektroden zur Stromabnahme exakt an die Katalysatorscheiben zu platzieren ohne die Scheiben dabei nicht zu stauchen und damit irreversibel zu schädigen. Deshalb wurden die dünnen Katalysatorscheiben in den folgenden Versuchen in PP-Brennstoffzellen getestet.

In Abbildung 113 ist der Verlauf der offenen Zellspannung über der Versuchszeit für die Pt-Katalysatoren 15 und 16 (Träger ist NC 3743 mit jeweils 5mm Scheibendicke) dargestellt. Die Zellspannung erreicht bis ca. 80 mV. Der Versuch wurde nach ca. 80 Minuten abgebrochen, da sich die PP-Brennstoffzelle stark erwärmte. Der anodenseitige Katalysator wurde beim Einbau beschädigt und es bildete sich ein Bypass zur Kathode aus. Die Katalysatoren wurden nochmals in einer neuen PP-Brennstoffzelle getestet. Die erreichte Zellspannung betrug ebenfalls 80 mV.

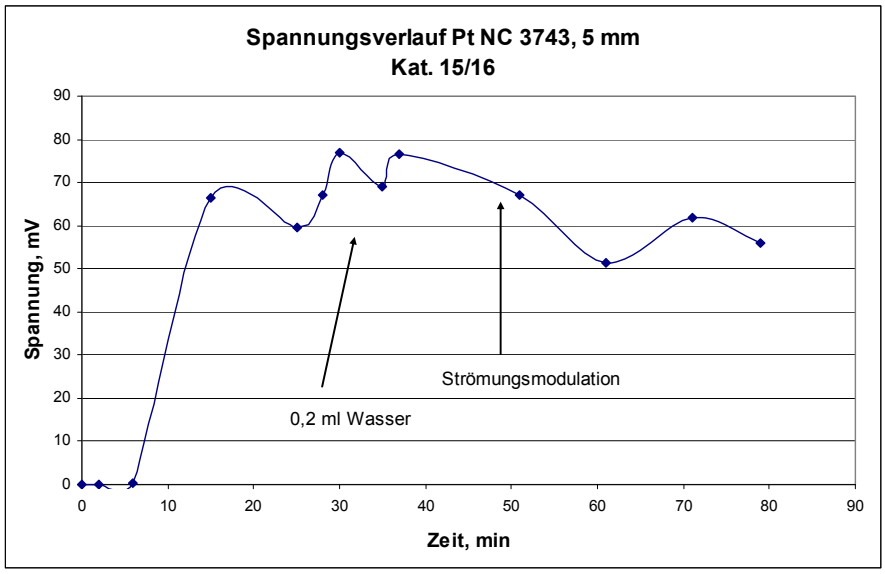


Abbildung 113: Spannungsverlauf mit PP-Brennstoffzelle, Pt-Katalysatoren 15/16, 5mm, Träger NC 3743, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,5 l/h, Luftzufuhr 7,2 l/h , 0,2 ml Wassergabe

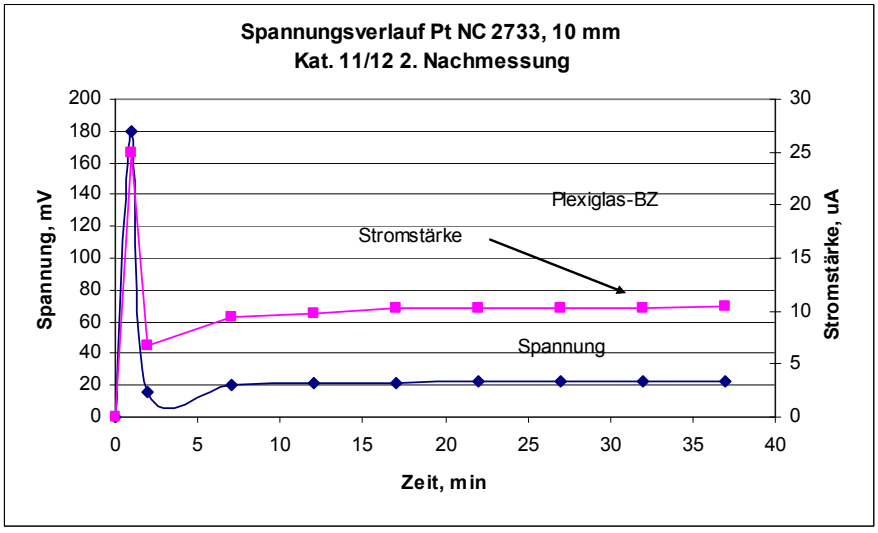


Abbildung 114: Spannungs- und Stromstärkeverlauf mit Plexiglas-Brennstoffzelle, Pt-Katalysatoren 11/12, 10mm, Träger NC 2733, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,5 l/h, Luft-Zufuhr 7,2 l/h , 2. Nachmessung, insgesamt 0,2 ml Wasserzugabe

Als dritte Pt-Testreihe wurden die 10 mm dicken Metallschäume, auf Träger NC 2733 gefertigt, wiederum in der Plexiglas-Brennstoffzelle vermessen. In der Abbildung 114 sind die Ergebnisse der 2. Nachmessung gezeigt. Die Zellspannung betrug um 20 mV, die gemessene Stromstärke um 10 µA (feste Last). Die offene Zellspannung betrug bei den ersten Messungen mit dieser Brennstoffzelle bis zu 110 mV.

Insgesamt werden mit dem mit Pt beschichten feinporigen Träger NC 4753 die höchsten Zellspannungen erreicht. Dieser Träger hat allerdings auch den höchsten Druckverlust, sodass die passenden Strömungsverhältnisse schwierig einzuregeln waren. Mit dem Träger NC 2733 konnte ein geringer Stromfluss erhalten werden, der bei den anderen Trägern nicht

zu verzeichnen war. Die Unterschiede zwischen den Trägern NC 2733 und NC 3743 sind gering.

Palladium – Katalysatoren

Analog zu den Versuchen mit den Pt-Katalysatoren wurden die mit Pd belegten Katalysatoren getestet. Die 5 mm dicken Metallschaumkatalysatoren wurden in PP-Brennstoffzellen konfektioniert, die beiden 10 mm Metallschäume wurden in der Plexiglas-Brennstoffzelle untersucht.

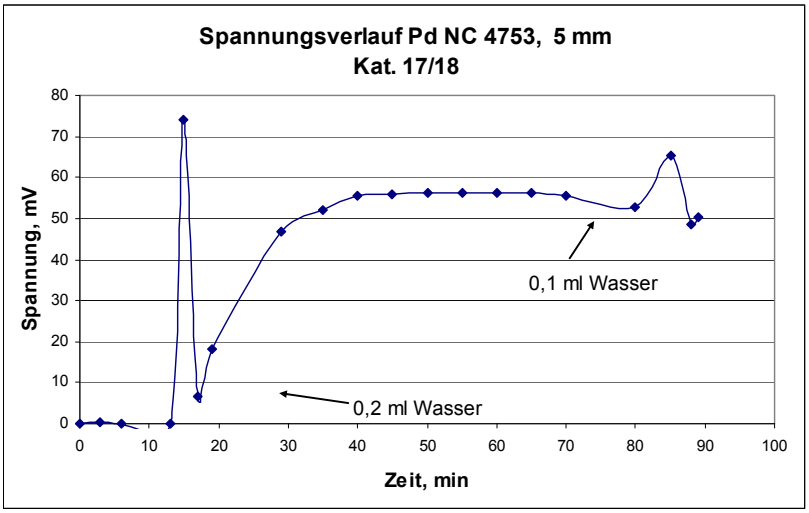


Abbildung 115: Spannungsverlauf mit PP-Brennstoffzelle, Pd-Katalysatoren 17/18, 5mm, Träger NC 4753, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H2-Zufuhr 1,5 l/h, 110 kPa, Luft-Zufuhr 7,2 l/h , 90 kPa, insgesamt 0,3 ml Wasserzugabe

Die PP-Brennstoffzelle mit den 5 mm dicken Pd-Metallschaumkatalysatoren auf NC 4753 erreichte nur eine geringe offene Zellspannung von ca. 55 mV, eine Nachmessung, bei der auch die Gasströmungen und die Gasvordrücke in weiten Grenzen moduliert wurden, erbrachte keine besseren Ergebnisse.

Ähnlich wie die Pd-Metallschaumkatalysatoren auf dem Träger NC 4753 verhalten sich die Pd-Metallschaumkatalysatoren mit dem Träger NC 3743, die ebenfalls in 5 mm Scheibendicke untersucht wurden. Die offene Zellspannung konnte in der ersten Messung sowie in der Nachmessung (Abbildung 116) nur zu Werten um 60 mV erhalten werden. Die Modulation der Gasströmungen führte zu keinen höheren Spannungen.

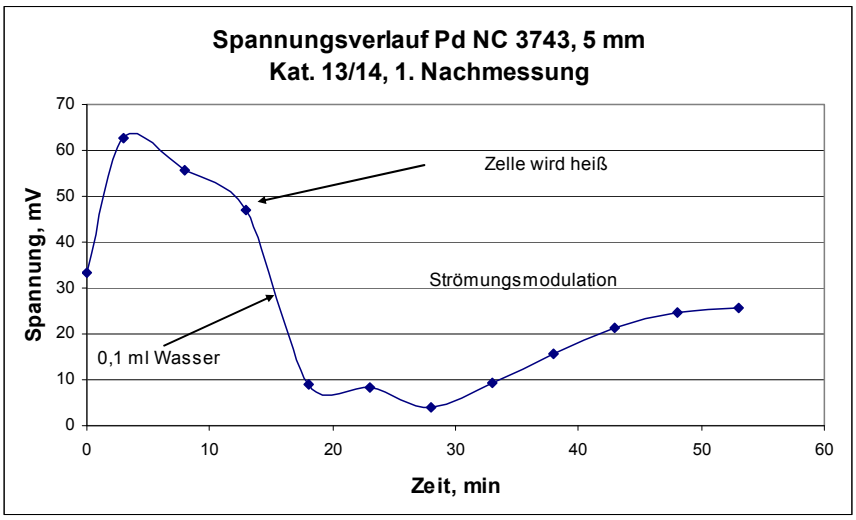


Abbildung 116: Spannungsverlauf mit PP-Brennstoffzelle, Pd-Katalysatoren 13/14, 5mm, Träger NC 3743, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,5 l/h, 110 kPa, Luftzufuhr 7,2 l/h , 90kPa, 1. Nachmessung, insgesamt 0,3 ml Wasserzugabe

Abschließend in dieser Versuchsreihe wurden die Pd-Metallschaumkatalysatoren 9 und 10, auf Träger NC 2733 in der Plexiglas-Brennstoffzelle untersucht (Abbildung 117).

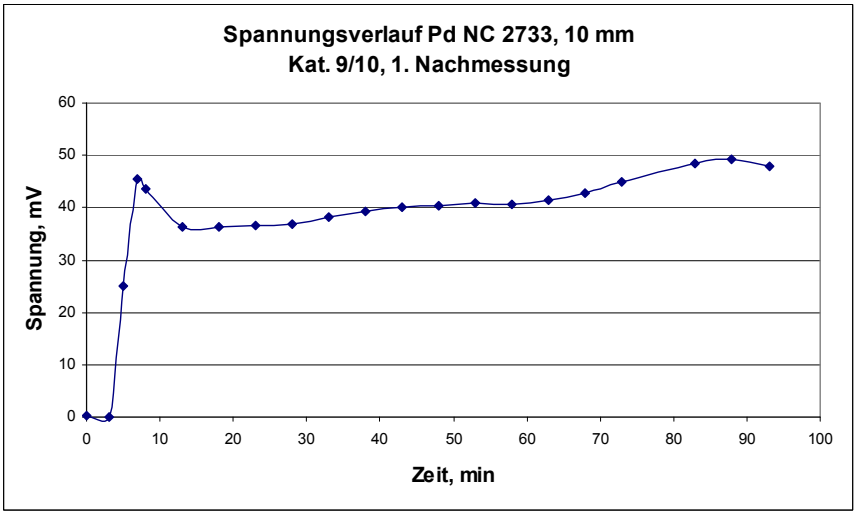


Abbildung 117: Spannungsverlauf mit Plexiglas-Brennstoffzelle, Pd-Katalysatoren 9/10, 10 mm, Träger NC 3743, Standardzeolith HZSM5-25 (AiF 0A), H_2-Zufuhr 1,5 l/h, 110kPa, Luft-Zufuhr 7,2 l/h , 90kPa, 1. Nachmessung, insgesamt 2 x 0,2 ml Wasserzugabe

Bei der ersten Messung und bei der Nachmessung wurden maximal 50 mV offene Zellspannung gemessen. Die Modulation der Gasströme hinsichtlich Volumenstrom und Vordruck führte nicht zu zufriedenstellenden Resultaten.

Als Ergebnis dieser Screeningversuche mit Pt- und Pd-Metallschaumkatalysatoren auf den unterschiedlichen Trägerqualitäten ist festzustellen, dass die Katalysatoren, die auf dem Träger NC 4753 gefertigt wurden, etwas höhere Aktivitäten als Katalysatoren mit NC 3743 als Träger haben. Die Unterschiede der Katalysatoren mit Träger NC 3743 mit 5mm Scheibendicke zu denjenigen mit Träger NC 2733 mit 10mm Scheibendicke sind gering. Die

in den Versuchen erhaltenen offenen Zellspannungen mit Pt-Katalysatoren sind, unabhängig von der Qualität des Trägers, durchweg höher als die mit Pd-Metallschaumkatalysatoren gemessenen. Allerdings brauchen die Pt-Metallschaumkatalysatoren längere Zeit bis die Formierung abgeschlossen ist. Vermutlich brauchen die Pt-Metallschaumkatalysatoren eine etwas höhere Betriebstemperatur. Für die abschließenden Untersuchungen wurden deshalb Pt-Katalysatoren auf Träger NC 2733, Scheibendicke 10 mm von der FS 3 gefertigt und in FS 1 untersucht.

8.6.3 Ergänzende Messungen mit Pt- Metallschaumkatalysatoren auf Träger NC 2733

Für ergänzende Untersuchungen wurden weitere 4 Metallschaumkatalysatoren mit Pt als aktiver Komponente von FS 3 hergestellt und in Brennstoffzellen getestet. Die Pt-Metallschaumkatalysatoren 21/22 wurden mit dem Zeolithen NH_4ZSM5-45 (AiF004) in einer PP-Brennstoffzelle eingesetzt, die Pt-Metallschaumkatalysatoren 23/24 mit dem Zeolithen NH_4BETA (Aif 009) in der Plexiglasbrennstoffzelle.

Tabelle 14: Katalysatorvariante 3 von FEM (Forschungsstelle 3), ohne Ni- Flash

Proben-Bezeichnung	Grundmaterial von Firma RECEMAT	Gewicht in g	Metallkomponente	Scheibendicke mm	Aktives Metall, Massen-%	Getestet in
# 21	NC 2733 (NiCr)	1,6379	Platin	10	0,6	Kunststoff PP
# 22	NC 2733 (NiCr)	1,5804	Platin	10	0,6	Kunststoff PP
# 23	NC 2733 (NiCr)	1,6681	Platin	10	0,7	Plexi-BZ
# 24	NC 2733 (NiCr)	1,5584	Platin	10	1,1	Plexi-BZ

Durchmesser 21mm,

Der mit den Pt-Metallschaumkatalysatoren 23/24 und dem Zeolithen AiF 009 erhaltene Verlauf der offenen Zellspannung ist in Abbildung 118 wiedergegeben. Trotz zweimaliger Wasserzugabe von 0,2 ml und Modulation der Gasströme konnte nur eine geringe Zellspannung erzielt werden. Die gemessenen Stromstärken waren kleiner 1 µA, d.h. die Brennstoffzelle zeigte keine Leistung. Die Ursache für die geringe Stromstärke und den Spannungsverlauf könnte in der mangelhaften Aktivität der Metallschaumkatalysatoren oder am Aufbau der Brennstoffzelle zu suchen sein. Wie bereits beschrieben, ist beim Zusammenbau der Brennstoffzellen sorgfältig auf den Druckverlust der Zeolithschicht und auf die Vermeidung von Bypassströmungen zu achten. Es kann bei diesem Versuch nicht ausgeschlossen werden, dass sich in der Plexiglas-Brennstoffzelle ein Bypass ausgebildet hat, obwohl auf der Kathodenseite keine Temperaturtönung auftrat. Die Nachmessung ergab keine besseren Werte.

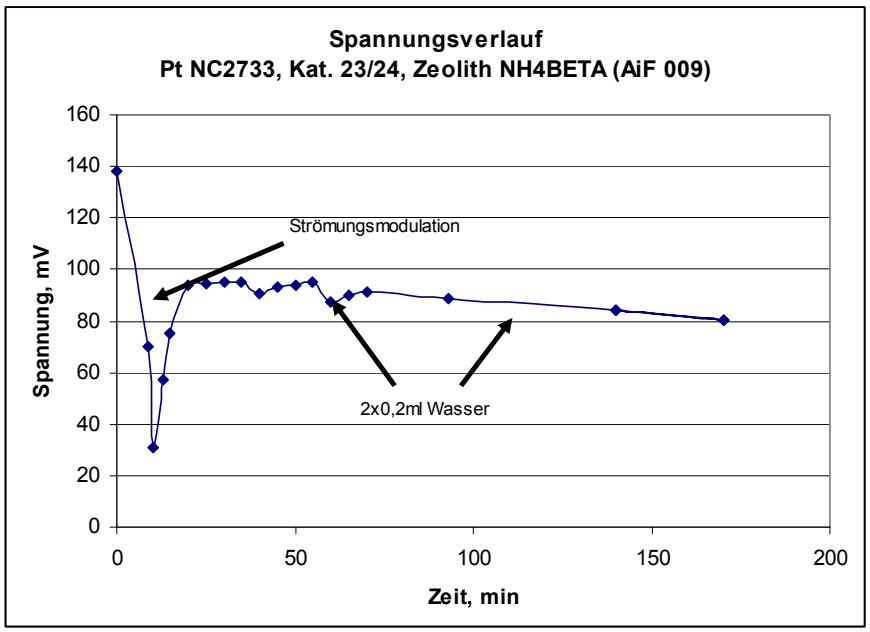


Abbildung 118: Spannungsverlauf mit Plexiglas-Brennstoffzelle, Pt-Katalysatoren 23/24, 10 mm, Träger NC 2733, Zeolith NH4BETA (AiF 009), H_2-Zufuhr 1,7 l/h, 125 kPa, Luft-Zufuhr 5,1 l/h, 95 kPa, 2 x 0,2 ml Wasserzugabe

Das zweite Pt-Metallschaumkatalysatorpaar 21/22 wurde in eine neu gefertigte PP-Brennstoffzelle mit dem Zeolithen NH4ZSM5-45 (AiF 004) eingepasst. Die Ergebnisse der ersten Messungen sind, obwohl auch hier die Strömungen in weiten Grenzen variiert wurden, ungenügend (Abbildung 119).

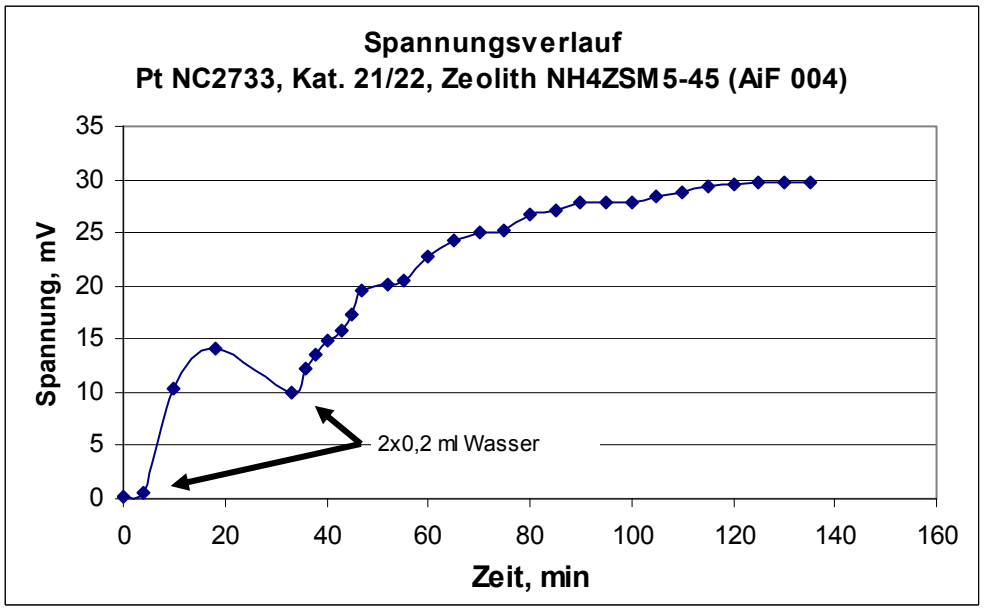


Abbildung 119: Spannungsverlauf mit PP-Brennstoffzelle, Pt-Katalysatoren 21/22, 10 mm, Träger NC 2733, Zeolith NH_4ZSM5-45 (AiF 004), H_2-Zufuhr 1,7 l/h bis 5,1 l/h, 125 kPa, Luft-Zufuhr 3,6 l/h bis 5,1 l/h, 95 kPa, 2 x 0,2 ml Wasserzugabe

Zur Nachmessung wurden die Gasströme zunächst aus der 1. Messung beibehalten und dann nochmals exakt auf neue Werte eingestellt. Die erhaltene offene Zellspannung betrug

bis zu 100mV (Abbildung 120). Bei der Messung der Stromstärke gegen Last konnten Stromstärken bis 70 µA erzielt werden (Abbildung 121), wobei die offene Zellspannung im Messzeitraum zwischen 95 und 85 mV betrug.

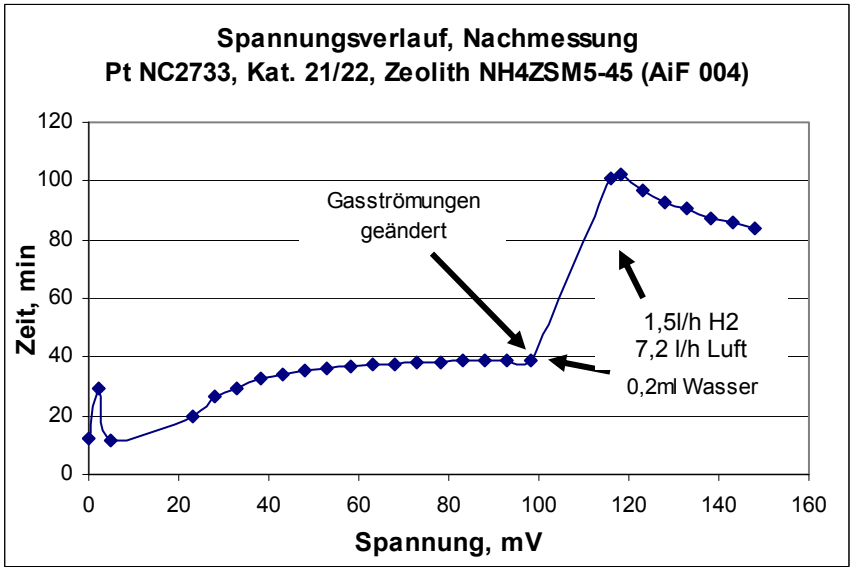


Abbildung 120: Spannungsverlauf mit PP-Brennstoffzelle, 1. Nachmessung, Pt-Katalysatoren 21/22, 10 mm, Träger NC 2733, Zeolith NH_4ZSM5-45 (AiF 004); H_2-Zufuhr von 5,1 l/h auf 1,5 l/h, 125 kPa, Luft-Zufuhr von 5,1 l/h auf 7,2 l/h, 95 kPa, 0,2 ml Wasserzugabe

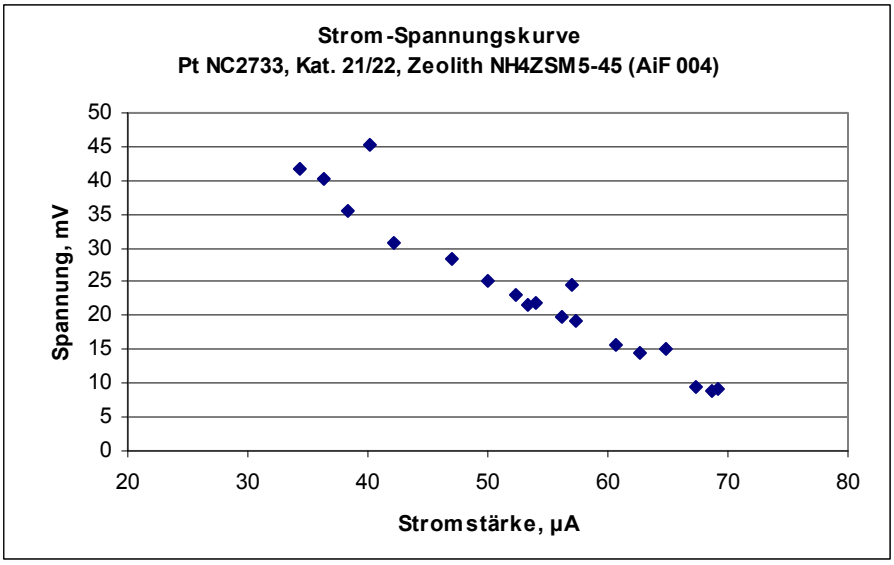


Abbildung 121: Strom- Spannungskurve mit PP-Brennstoffzelle, 2. Nachmessung, Pt-Katalysatoren 21/22, 10 mm, Träger NC 2733, Zeolith NH_4ZSM5-45 (AiF 004); H_2-Zufuhr 1,5 l/h, 125 kPa, Luft-Zufuhr 7,2 l/h, 95 kPa (offene Zellspannung zwischen 92 und 82 mV)

Die aus den Strom- und Spannungswerten errechnete elektrische Leistung von ca.0,7 µW oder 0,2 µW/cm^2 (bei 10mV, 1,3 µW bei 40mV) ist in Anbetracht der üblichen Leistung von PEM-Brennstoffzellen von ca. 0,6 W/cm^2 verschwindend gering, zeigt aber auch, dass mit Metallschaumkatalysatoren und Zeolithen pinzipiell Brennstoffzellen aufgebaut werden können.

Der nochmals getestete Zeolith NH_4BETA (AiF 009) mit Pd-Metallschaumkatalysator ergab die geringere elektrische Leistung. Die offene Zellspannung betrug nach einmaligem Anfeuchten bis zu 197mV. Es wurden spontan Arbeitspannungen bis zu 30mV bei 24µA Stromstärke (rechnerische Leistung 0,7 µW) erreicht.

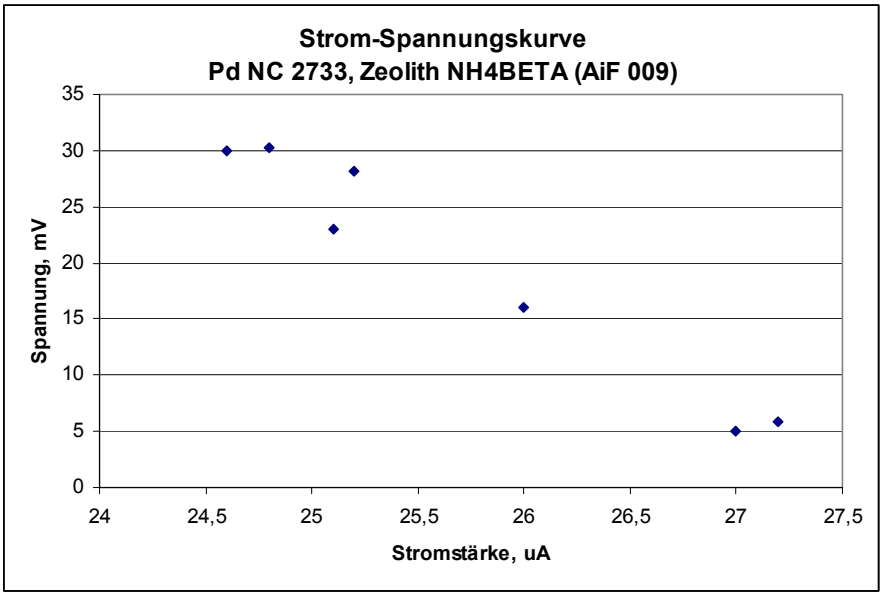


Abbildung 122: Strom-Spannungskurve, PVC-Brennstoffzelle, Pd-Katalysatoren, Durchmesser 24 mm, Träger NC 2733, Zeolith NH_4BETA (AiF 009); H_2-Zufuhr 1,2 l/h, 125 kPa, Luft-Zufuhr 6 l/h, 95 kPa

Zu weiteren Versuchen mit den Pd-Metallschaumkatalysatoren auf NC 2733 in der PVC-Brennstoffzelle wurde ein von der FS 1 in Absprache mit FS 2 hergestellter, mit verdünnter Schwefelsäure behandelter Standardkatalysator HZSM5-25 (AiF 0A) eingesetzt. Mit diesem Zeolithen wurden Arbeitsspannungen von 26 mV und Stromstärken von 260 µA beobachtet (Abbildung 123). Die elektrische Leistung errechnet sich bei 260 µA zu 6,76 µW oder 1,5 µW/cm^2 (2,2 µW/cm^2 bei 100 mV). Die offene Zellspannung betrug ca. 160 mV. Weitergehende Untersuchungen mit dieser Brennstoffzellenkombination konnten nicht mehr durchgeführt werden.

Die erhaltene elektrische Leistung ist im Vergleich zu der üblicherweise in PEM-Brennstoffzellen erzielten Leistung von ca. 60-80 mW/cm^2 jedoch noch deutlich ungenügend.

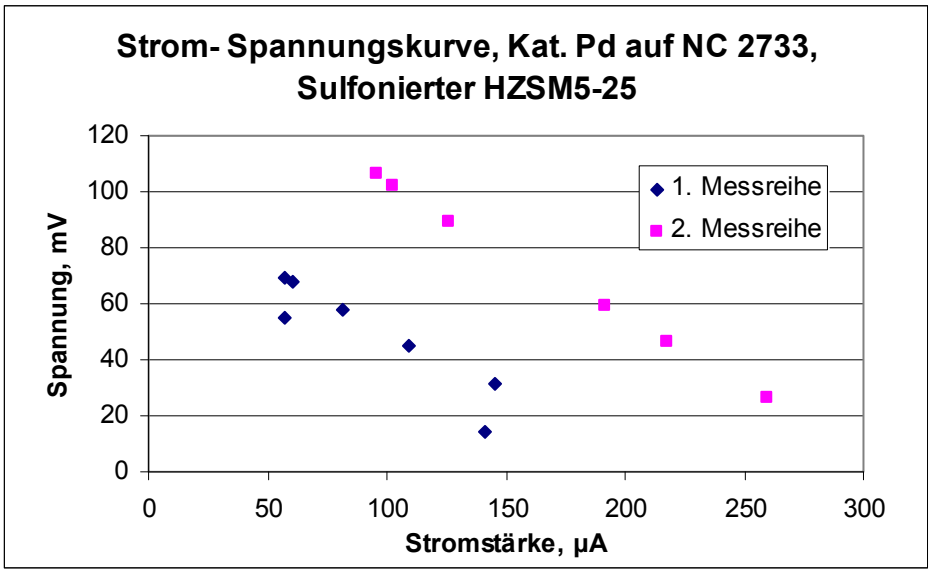


Abbildung 123: **Strom-Spannungskurve, PVC-Brennstoffzelle, Pd-Katalysatoren, Durchmesser 24 mm, Träger NC 2733, Zeolith Sulfonierter HZSM5-25 (AiF 0A); H_2-Zufuhr 1,4 l/h, 125 kPa, Luft-Zufuhr 7,2 l/h, 95 kPa**

8.7 Messung des Kathodenabgases

Mit der im Rahmen des Forschungsvorhabens erworbenen Sauerstoffmesszelle wurde bei einigen Versuchen mit Brennstoffzellen der Sauerstoffgehalt im Kathodenabgas gemessen. Die Brennstoffzellen wurden jeweils mit Luft betrieben. Erwartungsgemäß ist der Sauerstoffgehalt im Kathodenabgas geringer als 21 Vol.-%. Durch die geringen Gasvolumenströme ist allerdings die Messungenauigkeit sehr hoch. Der optimale Gasvolumenstrom durch das Messgerät wird mit 60 bis 80 l/h angegeben. Diese Gasmenge kann unterschritten werden, wenn das Messgerät mit der geringeren Gasmenge kalibriert wird, allerdings geht die Reduzierung des Volumenstroms zu Lasten der Messgenauigkeit. Zum Kalibrieren des Messgerätes wurde die Eichgasmenge auf 20 l/h eingeregelt und bei den ersten Messungen zur Charakterisierung der Zeolithe eingesetzt. Bei den Versuchen mit dem Zeolith AiF 004 wurde beispielsweise ein Sauerstoffgehalt im Abgas, korrigiert um den Restwasserstoffgehalt von 20,87 Vol.-% erhalten. Diese Änderung von ca. 0,13 gegenüber dem Luftsauerstoffgehalt bewegt sich im Rahmen der Messungenauigkeit, die durch den geringen Gasvolumenstrom von unter 10 l/h bedingt ist. Der Restsauerstoffgehalt wurde deshalb nur sporadisch gemessen und nicht weiter bewertet.

8.8 Zusammenfassung der Brennstoffzellenversuche

Die Versuche zur Entwicklung einer neuen Art von Brennstoffzellen mit der Kombination von Zeolithen als Elektrolyt und Metallschaumkatalysatoren wurden mit einfach gefertigten Laborbrennstoffzellen durchgeführt. Diese bestehen aus einem Rohrstück aus PE-, PP-, PVC- oder Plexiglas-Kunststoffen in dem die Metallschaumkatalysatoren, die auch als Zellen-Elektroden dienen und der in Pulverform vorliegende Zeolith, eingebracht werden. Als Elektroden zum Abgreifen der Spannung wurden Schrauben aus Edelstahl, teilweise vergoldet oder aus Messing benutzt, die durch das Kunststoffrohr in den Metallschaum eingedreht wurden. Zur Gasversorgung wurden Wasserstoff der Qualität 3.0 und Pressluft

über Präzisionsdruckminderer und Nadelventile den Brennstoffzellen zugeführt. Die Messung der sich einstellenden Spannung und Stromstärke erfolgte über Multimeter.

Zur vergleichenden Bewertung der insgesamt 12 Zeolithmuster und dem sulfonierten Standardzeolithen HZSM5-25 wurden jeweils ca. 0,7 bis 0,8g Zeolithpulver eingewogen und in eine PVC-Brennstoffzelle, die mit Pd-Metallschaumkatalysatoren versehen war, eingefügt. Versuche, die Zeolithe mittels Binder (eingesetzt wurden Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Bentonit) zu stabilen Scheiben zu formen, blieben ohne Erfolg. Beim Zusammenbau der Brennstoffzellen wurde darauf geachtet, dass das Pulver nicht in die Poren der Metallschaumkatalysatoren gelangte, um den Druckverlust gering zu halten. Die Wasserzugabe zur Aktivierung der Zeolithe erfolgte nur in kleinen Mengen um sicherzustellen, dass kein Zeolithpulver in den Metallschaumkatalysator geschlämmt wird. Es war bei allen untersuchten Zeolithmustern eine Zugabe von Wasser notwendig, um die Aktivität zur Protonenleitung auszubilden. Der Zeitpunkt der Wasserzugabe richtete sich zum einen nach der Höhe der erhaltenen offenen Zellspannung und zum anderen nach dem Wert des ermittelten elektrischen Widerstands der Brennstoffzelle, der je nach Zeolith und Gasvolumenstrom der Messgrenze von 20 MΩ und 1,03 kΩ lag. Bei einigen Zeolithmustern verringerte sich trotz Wasserzugabe der elektrische Widerstand nur unwesentlich, d.h. eine merklich ausgeprägte Protonenleitfähigkeit konnte nicht erhalten werden. In den Versuchsläufen wurden gegebenenfalls die Gasströmungen und die Gasvordrucke variiert, mit dem Ziel, eine möglichst hohe offene Zellspannung zu erreichen, die als Maß für das vorhandene Potenzial eines Zeolithen zur Protonenleitung in Brennstoffzellen herangezogen wurde. Werden nach diesem Kriterium die untersuchten Zeolithe bewertet, so scheinen die Zeolite NH_4ZSM 5 n_{Si}/n_{Al} = 45 (AiF 004), HMCM-22 (AiF 008) und HBETA (AiF 009) geeignet für den Einsatz in Brennstoffzellen zu sein. Allerdings ist beim HMCM-22 (AiF 008) der elektrische Widerstand trotz Wasseraktivierung sehr hoch, was seine Tauglichkeit als Elektrolyt in Brennstoffzellen eingeschränkt. Mit den Zeolithen NH_4ZSM 5 n_{Si}/n_{Al} = 45 (AiF 004) und HBETA (AiF 009) konnten ansprechende offene Zellspannungen und sehr geringe Stromstärken gemessen werden. Dies deckt sich mit den Untersuchungen der Zeolithe in der FS 4. In Ergänzung zu den Zeolith-Versuchen wurde ein sulfonierter HZSM5-25 getestet, der bei einer nur durchschnittlichen offenen Zellspannung eine Stromstärke unter Last bis zu 260 µA zeigte.

Als Ergebnis der Screeningversuche mit insgesamt 12 Paaren Pt- und Pd-Metallschaum-katalysatoren auf den unterschiedlichen Trägerqualitäten ist festzustellen, dass die Katalysatoren auf dem Träger NC 4753 etwas höhere Aktivitäten als Katalysatoren mit NC 3743 als Träger haben. Die Unterschiede der Katalysatoren mit Träger NC 3743 mit 5 mm Scheibendicke zu denjenigen mit Träger NC 2733 mit 10 mm Scheibendicke sind gering. Der Träger NC 2733 hat eine größere Oberfläche als der NC 1723 und die damit gefertigten Katalysatoren zeigen unabhängig davon, ob sie mit Pt oder Pd belegt sind, die höhere Aktivität. Die in den Versuchen erhaltenen offenen Zellspannungen mit Pt-Katalysatoren sind, unabhängig von der Qualität des Trägers, durchweg höher, als die von Pd-Metallschaumkatalysatoren. So konnte mit einem Pt-Metallschaumkatalysator in der FS 4 eine offene Zellspannung um 800 mV gemessen werden. Allerdings brauchen die Pt-Metallschaumkatalysatoren längere Zeit bis ihre Aktivität ausgebildet ist. Die Aktivität lässt sich durch die Anhebung der Zellentemperatur steigern. Für die abschließenden Untersuchungen wurden deshalb Pt-Katalysatoren auf Träger NC 2733, Scheibendicke 10mm eingesetzt.

Die aus den Strom- und Spannungswerten errechneten elektrischen Leistungen der einzelnen Brennstoffzellenkombinationen bis 2,2 µW/cm^2 sind bisher in Anbetracht der üblichen Leistung von PEM-Brennstoffzellen von ca. 0,6-0,8 W/cm^2 verschwindend gering, zeigen aber auch, dass mit Metallschaumkatalysatoren und Zeolithen prinzipiell Brennstoffzellen aufgebaut werden können. Die Brennstoffzelle A1 (Pt-Metallschaum-katalysator) zeigte eine offene Zellspannung von ca. 800 mV und liegt damit im Bereich üblicher PEM-Brennstoffzellen.

Die Gründe für die bisher schlechten Leistungsausbeuten sind vielschichtig, aber hauptsächlich in der noch nicht ausreichenden Katalysatoraktivität zu suchen. Weitere Verbesserungsmöglichkeiten bestehen in der Anbindung Zeolith zu Metallschaum-katalysator. Der Widerstand der Grenzschicht ist bisher noch zu hoch. Durch eine optimierte Bauweise des Brennstoffzellengehäuses zur sicheren Führung der Gasströme (Vermeidung von Wasserstoffdurchbrüchen), stärkere Kompaktierung der Zeolithe, engporigeren Katalysatorträgern, dabei wissentlich einen höheren Druckverlust in Kauf nehmend, stärkere Edelmetallbeladungen (evtl. mit Promotoren) der Metallschaumkatalysatoren und bessere Stromabnehmer sollte es möglich sein, deutlich leistungsstärkere Brennstoffzellen zu fertigen.

9 Darstellung der Verwendung der Zuwendungen unter besonderer Berücksichtigung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Für die von FS 1 (IUTA e.V.) durchzuführenden Untersuchungen, Recherchen und die Projektorganisation war ein wissenschaftlicher Mitarbeiter zuständig. Die Herstellung der Testzellen oblag einem technischen Mitarbeiter in Teilzeit, der von einer studentischen Hilfskraft unterstützt wurde. Die Sachmittel dienten zur Beschaffung eines Analysemoduls mit paramagnetischer Sauerstoffmesszelle.

Die beschriebenen Arbeiten zur Herstellung und Charakterisierung der Zeolithtypen wurden in der FS 2 (Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Kaiserslautern – TU) von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter in Teilzeit mit Hilfe einer studentischen Hilfskraft durchgeführt. Der für das Vorhaben beantragte und bewilligte Rührautoclav wurde beschafft.

Die F&E-Arbeiten von FS 3 (FEM) zur Auswahl, Herstellung und Charakterisierung der verschiedenen Katalysatorprototypen wurden anteilig von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter, mit Unterstützung durch eine studentische Hilfskraft, durchgeführt.

Die im Projekt von der FS 4 (ZBT gGmbH) durchzuführenden Arbeiten wurden anteilig von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter mit Hilfe eines Laboranten in Teilzeit durchgeführt

9.1 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten entsprechen dem beantragten Untersuchungsumfang und waren daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Die Arbeiten wurden ohne gravierende Abweichungen gemäß Arbeitsplan durchgeführt. Kleinere Änderungen und Ergänzungen zum vorgegebenen Arbeitsplan sind kenntlich gemacht und resultieren aus den erhaltenen Untersuchungsergebnissen. Der Einsatz insbesondere des wissenschaftlichen Personals war angemessen und aufgrund der Komplexität der Aufgaben erforderlich.

10 Fortgeschriebener, aktualisierter Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

(bereits durchgeführte bzw. noch geplante Transfermaßnahmen)

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden und werden in den bei FEM, IUTA und ZBT regelmäßig durchgeführten Kolloquien präsentiert. Eine Kurzbeschreibung des Vorhabens ist auf der Homepage des IUTA eingestellt. Dort sowie auf der Homepage des IUTA/IGF wird auch der Abschlussbericht einzusehen sein. Die Projektarbeiten werden darüber hinaus in Publikationen des IUTA (Tätigkeitsberichte und Zeitschrift IUTA Aktuell) der industriellen Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre wird in Duisburg über den mit dem ZBT zusammen arbeitenden „Lehrstuhl für Energietechnik“ der Universität Duisburg-Essen und über den Lehrstuhl „Technische Chemie“ der TU Kaiserslautern erfolgen.

Darüber hinaus wurden erste Ergebnisse des Forschungsprojektes in der CIT 2009,81, No.5 einem breiten Interessentenkreis zugänglich gemacht. Weitere Veröffentlichungen in entsprechenden Fachzeitschriften sind vorgesehen. Weiterhin ist geplant, einzelne Projektergebnisse bei Fachtagungen in 2011 und Messeveranstaltungen vorzustellen.

Veröffentlichungen

Im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben wurden während der Projektlaufzeit folgende Veröffentlichungen publiziert:

- Erich, E.: *Brennstoffzellen mit sauren Zeolithen als Ionenaustauschermedien und Vollmetallkatalysatoren.* Chemie Ingenieur Technik, Sonderheft Brennstoffzellen und Wassertechnologie, Volume 81, Issue 5, S. 611–617, doi: 10.1002/cite.200900015, Wiley VCH Verlag, Weinheim 2009.
- Koch F.: Brennstoffzellen aus sauren Zeolithen. Innovation & energie 1/2009, ISSN 1611-4094, S.11, Energieagentur.NRW (Hrg.), Wuppertal 2009.

Schutzrechte

Unter dem Aktenzeichen 06 120 401.2 wurde am 08.09.2006 ein europaweites Patent mit dem Titel „Elektrolyt, Elektrode und Katalysatorenelektrode zur Verwendung in einer Brennstoffzelle“ angemeldet. Anmelder war das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), 47229 Duisburg.

10.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die im Rahmen des ZUTECH-Vorhabens durchgeführten Entwicklungsarbeiten zu einer neuartigen Brennstoffzelle eröffnet die Perspektive, einer günstig herzustellenden, langlebigen Brennstoffzelle, die auch ohne aufwendiges Wassermanagement auskommt und damit den zurzeit auf dem Markt verfügbaren bzw. in Entwicklung befindlichen PEM-Brennstoffzellen-Systemen überlegen ist.

Der Einsatz der neuartigen Brennstoffzellentechnologie im portablen und mobilen Bereich wird aber davon abhängen, ob eine Weiterentwicklung des neuen Systems zu kompakten Membran-Elektroden-Einheiten mit hoher Leistungsdichte gelingt. Dazu muss in erster Linie

die Aktivität der Metallschaumkatalysatoren deutlich gesteigert werden. Weitere Ansätze zur Steigerung der Leistung finden sich in der Optimierung der Bauart der neuen Brennstoffzelle, wobei die prinzipiell einfache Bauart der neuen Brennstoffzellen die Chance bietet, einen Beitrag zu der für eine Markteinführung dringend erforderlichen Kostenreduktion der Brennstoffzellensysteme zu leisten.

Es wird erwartet, dass die Übernahme der Forschungsergebnisse, sei es in Ihrer Gesamtheit oder in Teilbereichen wie z.B. "nur" bzgl. des Zeolith-Elektrolyten oder der neuen, elektrolytisch mit Edelmetallen beschichteten Elektroden, auf Metallschaumbasis zur Weiterentwicklung von Brennstoffzellensystemen beiträgt.

10.2 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die Projektpartner beabsichtigen weitere Forschungsarbeiten bezüglich der Optimierung der Systemwirkungsgrade sowie der Entwicklung von Verfahren zur Herstellung geeigneter Zeolithen bzw. kompakter MEA-Strukturen und aktiveren Metallschaumkatalysatoren durchzuführen. Des Weiteren sind Arbeiten zur Anpassung der neuen Technologie an konkrete Anwendungsfälle wie z.B. dem Einsatz des Systems in der Hausenergieversorgung geplant.

11 Literatur

[Alb2001] G. Alberti, M. Casciolaa, L. Massinellia, B. Bauer: *Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160°C.,* j. Mem. Sci. 185 (2001) 73-81.

[Ban2000] J. Banhart: Eigenschaften und Anwendungsgebiete offenporiger metallischer Werkstoffe. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 31, S. 501-504, 2000.

[Bin2005] Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH (Hg.): BINE projektinfo. 12/05, S.2, 2005 (Internet: www.bine.info).

[Emi2004] Online-Veröffentlichung der Fa. EMITEC, 2004.

[Eri2010] E. Erich: Brennstoffzellen mit sauren Zeolithen als Ionenaustauschermedien und Vollmetallkatalysatoren. Sonderheft Brennstoffzellen und Wassertechnologie, Volume 81, Issue 5, Wiley VCH, Weinheim 2009.

[Fue2004] Fuel Cell Handbook. (7. Ed.), by EG&G Technical Services, Inc. Under Contract No. DE-AM26-99FT40575, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia 26507-0880, USA, November 2004.

[Gir2004] D. Girlich, C. Kühn, K. Hackeschmidt: Bestimmung des Druckverlustes für offenporige Metallschäume. Konstruktion (4). S. 79-82, 2004.

[Girl2004] D. Girlich, K. Hackeschmidt, C. Kühn, R. Riedl: Mechanische Kenndaten offenporiger Aluminiumschäume. Konstruktion (9), S. 69-74, 2004.

[Gir2005] D. Girlich, K. Hackeschmidt, C. Kühn: Bestimmung des konvektiven Wärmeübergangs offenporiger Metallschäume. Konstruktion (1/2), S. 54-58, 2005.

[Hac2003] K. Hackeschmidt: Grundsatzuntersuchungen zum Einsatz offenporiger Metallschäume in der Luft- und Kältetechnik. Zwischenbericht des ILK Dresden, ILK-B-31/03-3000, Dresden, August 2003, 2003.

[Hib1993] T. Hibono, T.Akimoto, H. Iwahara: Protonic conduction of mordenite-type zeolite. Solid State Ionics, Volume 67, Issues 1-2, December 1993, Pages 71-76.

[Hor2007] V. Horvath-Radosevic, K. Kvastek: Electrochim.- Acta. 52 (2007) 5377 – 5391.

[Jon1993] D. J. Jones, J.-M. Leloup, Yi Ding, J. Roziere: Solid State Ionics 61. (1993) 117-123.

[Kuc1989] H. Kuchling: Taschenbuch der Physik. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main 1989.

[Kur2003] Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik. 1. Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2003.

[Rec1999] Metallschaum: mehr schaffen mit weniger Material. Technische Unterlagen der Firma RECEMAT International, AC Krimpen a/d Ijssel, The Netherlands, 1999.

[Rei 2006] A. Reizmann, F.C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki: Keramische Schwämme - An-wendungspotential monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen. Chem. Ing. Tech. 78 (9), S. 885-897, 2006.

[Ron2003] Ronghuan He, Qingfeng Li, Gang Xiao, Niels J. Bjerrum, J. Mem.: Sci. 226 (2003) 169–184.

[Schi2001] C. A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner: Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001), 374-378

[Tri2003] V. Tricoli, F. Nannetti: Zeolite-Nafion composites as ion conducting membrane materials Electrochimica Acta, Volume 48, Issue 18, 1 August 2003, Pages 2625-2633.

12 Anlagen

Anlage A1: Auswahl im Rahmen des Projektes AiF 297 ZN hergestellter Metallschaumkatalysatoren

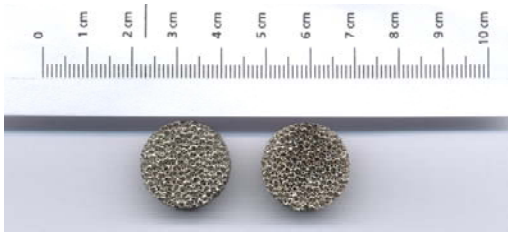
Anlage A2: Randparameter für die Herstellung von Metallschaumkatalysatoren

Anlage A3: Randparameter für die Herstellung von Metallschaumkatalysatoren

Anlage A4: Randparameter für die Herstellung von Metallschaumkatalysatoren

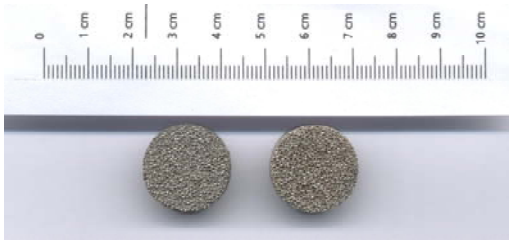
Anlage A5: Randparameter für die Herstellung von Metallschaumkatalysatoren

Anlage A1: Auswahl im Rahmen des Projektes AiF 297 ZN hergestellter Metallschaumkatalysatoren

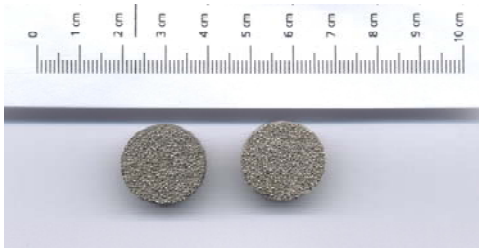


NC 1723, Kat-Nr. # 4a, Platin

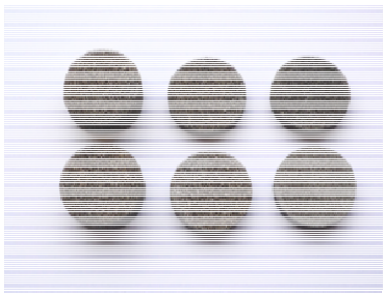
NC 1723, Kat-Nr. # 4b, Palladium



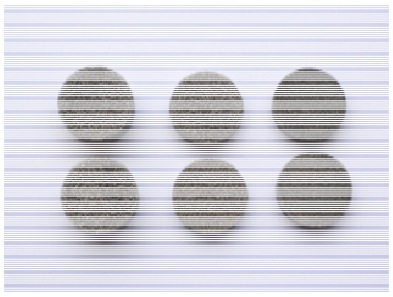
NC 2733, Kat-Nr. # 7a, Platin



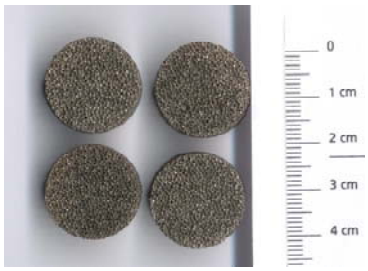
NC 2733, Kat-Nr. # 7b, Palladium



NC 2733 (l), Kat-Nr. # 11, 12, Platin
NC 3743 (M), Kat-Nr. # 15, 16, Platin
NC 4753 (r), Kat-Nr. # 19, 20, Platin



NC 2733 (l), Kat-Nr. # 9, 10, Palladium
NC 3743 (M), Kat-Nr. # 13, 14, Palladium
NC 4753 (r), Kat-Nr. # 17, 18, Palladium



NC 2733, Kat-Nr. # 21-24, Platin

Anmerkung: Metallschaumwerkstoff = Nickel-Chrom

Anlage A2: Randparameter für die Herstellung von Metallschaumkatalysatoren										
Katalysator Nr.	MS-Grund-werkstoff	Hersteller	Masse MS [g]	M1 + M2 Belegung [mg/Probe]	Metall 1	Metall 2	Met. 1 *) t [min]	Met. 2 #) t [s]	Bild-Doku	Sonstiges
# 1 a	1723 Ni-Cr	Recemat	1,6429	40	Ni	Pt	2	20	ja	galvanost.
# 2 a	1723 Ni-Cr	Recemat	1,6509	41	Ni	Pt	2	20	ja	galvanost.
# 3 a	1723 Ni-Cr	Recemat	1,7099	47	Ni	Pt	2	40	ja	galvanost.
# 4 a	1723 Ni-Cr	Recemat	1,6097	43	Ni	Pt	2	40	ja	galvanost.
# 1 b	1723 Ni-Cr	Recemat	1,7031	46	Ni	Pd	2	40	ja	galvanost.
# 2 b	1723 Ni-Cr	Recemat	1,6084	49	Ni	Pd	2	40	ja	galvanost.
# 3 b	1723 Ni-Cr	Recemat	1,6846	61	Ni	Pd	2	60	ja	galvanost.
# 4 b	1723 Ni-Cr	Recemat	1,7382	60	Ni	Pd	2	60	ja	galvanost.

Beschichtungsdatum: 17.03.2009

*) Ni-Elektrolyt (Slotonik 20) von der Fa. Schlötter, I = 2,5 A/dm², T = 70-72°C #) Pt- und Pd-Elektrolyt (Eigenansatz), I = 1,5 A/dm², T_{Pd} = 70-72°C bzw. T_{Pt} = 80-82°C

MS = Metallschaum; Proben # 1-4 mit einem Durchmesser von Ø = 20 mm, Metallschaumdicke d = 10 mm

t = Beschichtungszeit in [min] bzw. [s]; galvanost. = elektrochemische Beschichtung erfolgte mittels konstanter Gleichstrom-Abscheidung

Anlage A3: Randparameter für die Herstellung von Metallschaumkatalysatoren										
Katalysator Nr.	MS-Grund-werkstoff	Hersteller	Masse MS [g]	M1+M2 - Belegung [mg/Probe]	Metall 1	Metall 2	Met. 1 *) t [min]	Met. 2 #) t [s]	Bild-Doku	Sonstiges
# 5 a	2723 Ni-Cr	Recemat	1,6207	86	Ni	Pt	2	20	ja	galvanost.
# 6 a	2723 Ni-Cr	Recemat	1,6020	85	Ni	Pt	2	20	ja	galvanost.
# 7 a	2723 Ni-Cr	Recemat	1,6007	88	Ni	Pt	2	40	ja	galvanost.
# 8 a	2723 Ni-Cr	Recemat	1,6554	61	Ni	Pt	2	40	ja	galvanost.
# 5 b	2723 Ni-Cr	Recemat	1,5151	66	Ni	Pd	2	40	ja	galvanost.
# 6 b	2723 Ni-Cr	Recemat	1,5628	69	Ni	Pd	2	40	ja	galvanost.
# 7 b	2723 Ni-Cr	Recemat	1,5181	72	Ni	Pd	2	60	ja	galvanost.
# 8 b	2723 Ni-Cr	Recemat	1,5998	74	Ni	Pd	2	60	ja	galvanost.

Beschichtungsdatum: 17.03.2009

*) Ni-Elektrolyt (Slotonik 20) von der Fa. Schlötter, I = 2,5 A/dm², T = 70-72°C #) Pt- und Pd-Elektrolyt (Eigenansatz), I = 1,5 A/dm², T_{Pd} = 70-72°C bzw. T_{Pt} = 80-82°C

MS = Metallschaum; Proben # 5-8 mit einem Durchmesser von Ø = 20 mm, Metallschaumdicke d = 10 mm

t = Beschichtungszeit in [min] bzw. [s]; galvanost. = elektrochemische Beschichtung erfolgte mittels konstanter Gleichstrom-Abscheidung

Anlage A4: Randparameter für die Herstellung von Metallschaumkatalysatoren										
Katalysator Nr.	MS-Grund-werkstoff	Hersteller	Masse MS [g]	Metall 2 - Belegung [Mass. %]	Metall 1	Metall 2	Met. 1 t [min]	Met. 2 #) t [min]	Bild-Doku	Sonstiges
# 9	2723 Ni-Cr	Recemat	1,9763	3,3	--	Pd	--	2	ja	galvanost.
# 10	2723 Ni-Cr	Recemat	1,9066	3,2	--	Pd	--	2	ja	galvanost.
# 11	2723 Ni-Cr	Recemat	1,9404	0,4	--	Pt	--	3	ja	galvanost.
# 12	2723 Ni-Cr	Recemat	1,9777	0,3	--	Pt	--	3	ja	galvanost.
# 13	3743 Ni-Cr	Recemat	1,6663	3,5	--	Pd	--	2	ja	galvanost.
# 14	3743 Ni-Cr	Recemat	1,5203	3,7	--	Pd	--	2	ja	galvanost.
# 15	3743 Ni-Cr	Recemat	1,5640	0,3	--	Pt	--	3	ja	galvanost.
# 16	3743 Ni-Cr	Recemat	1,4852	0,2	--	Pt	--	3	ja	galvanost.

Beschichtungsdatum: 24.02.2010

#) Pt- und Pd-Elektrolyt (Eigenansatz), I = 1,5 A/dm², T_{Pd} = 55-60°C bzw. T_{Pt} = 60-65°C

MS = Metallschaum; Proben # 9-16 mit einem Durchmesser von Ø = 24 mm, Metallschaumdicke d = 10 mm

t = Beschichtungszeit in [min]; galvanost. = elektrochemische Beschichtung erfolgte mittels konstanter Gleichstrom-Abscheidung

Anlage A5: Randparameter für die Herstellung von Metallschaumkatalysatoren										
Katalysator Nr.	MS-Grund-werkstoff	Hersteller	Masse MS [g]	Metall 2 - Belegung [Mass. %]	Metall 1	Metall 2	Met. 1 t [min]	Met. 2 #) t [min]	Bild-Doku	Sonstiges
# 17	4753 Ni-Cr	Recemat	2,1957	1,9	-	Pd	--	2	ja	galvanost.
# 18	4753 Ni-Cr	Recemat	2,1144	2,2	--	Pd	--	2	ja	galvanost.
# 19	4753 Ni-Cr	Recemat	1,8405	0,4	--	Pt	--	3	ja	galvanost.
# 20	4753 Ni-Cr	Recemat	2,1382	0,2	--	Pt	--	3	ja	galvanost.
# 21	2723 Ni-Cr	Recemat	1,6280	0,6	--	Pt	--	5	ja	galvanost.
# 22	2723 Ni-Cr	Recemat	1,5705	0,7	--	Pt	--	5	ja	galvanost.
# 23	2723 Ni-Cr	Recemat	1,6560	0,7	--	Pt	--	7	ja	galvanost.
# 24	2723 Ni-Cr	Recemat	1,6490	1,1	--	Pt	--	7	ja	galvanost.

Beschichtungsdatum: 24.02.2010 und 03.08.2010

#) Elektrolyt-Eigenansätze, I_{Pd} = 1,5 A/dm², T_{Pd} = 55-60°C (#17-18), I_{Pt} = 1,5 A/dm², T_{Pt} = 60-65°C (#19-20), I_{Pt} = 1,0 A/dm² (#21-22) bzw. I_{Pt} = 0,75 A/dm² (#23-24) bei 70-72°C)

MS = Metallschaum; Proben # 17-20 mit einem Durchmesser von Ø = 20 mm, Proben # 20-24 mit einem Durchmesser von Ø = 21 mm; Metallschaumdicke d = 10 mm

t = Beschichtungszeit in [min]; galvanost. = elektrochemische Beschichtung erfolgte mittels konstanter Gleichstrom-Abscheidung