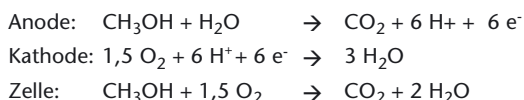


# Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der DMFC<sup>1</sup>

## Einleitung

Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) wandeln den flüssigen Brennstoff Methanol direkt in elektrischen Strom um. Im Vergleich zu Brennstoffzellensystemen, die mit gasförmigen Brennstoffen wie reinem Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gasen aus Reforming-Prozessen betrieben werden, erfolgt die Brennstoffzufuhr direkt über flüssiges Methanol. Flüssige Brennstoffe haben gegenüber gasförmigen den Vorteil der höheren Speicherdichte. Dies wirkt sich im System besonders dann aus, wenn lange Betriebszeiten mit einer Tankfüllung erreicht werden sollen. Bei den meisten Brennstoffen außer Wasserstoff ist ein chemischer Zwischenschritt erforderlich um den Brennstoff für die Brennstoffzelle brauchbar zu machen: er wird in Wasserstoff umgewandelt, also reformiert und gereinigt. Hingegen wird eine Brennstoffzelle wesentlich einfacher, wenn Wasserstoff direkt umgesetzt, also ein Reformierungsschritt umgangen werden kann. Dies gilt für Niedertemperaturbrennstoffzellen, wie zum Beispiel die Direktbrennstoffzellen, die in der Lage sind, ein kohlen-

stoffhaltiges Molekül direkt an der Elektrode umzusetzen. Das der Reformierungsschritt dabei umgangen wird, muss allerdings mit höheren Überspannungen, elektrochemischen Verlusten, an der Elektrode ausgeglichen werden.



Ein oft zitierter Nachteil von Methanol ist die Toxizität. Was dabei aber vergessen wird ist, dass Methanol wesentlich weniger giftig ist, als der eingeführte Energieträger Benzin, der darüber hinaus durch seinen Benzolgehalt auch krebserregend und fruchtschädigend ist. Methanol hingegen ist zwar akut toxisch, aber weder fruchtschädigend noch krebserregend und auch wesentlich leichter biologisch abbaubar als Benzin oder Diesel. Bei der Handhabung von Methanol ist zu bedenken, dass es durch seine Wasserlöslichkeit über die Haut in den Körper eindringen kann, was aber durch Schutzmaßnahmen zu verhindern ist.

Jürgen Mergel  
 FZ Jülich  
 j.mergel@fz-juelich.de

Dr. Peter Bogdanoff  
 HMI  
 bogdanoff@hmi.de

Erich Gülzow  
 DLR  
 erich.guelzow@dlr.de

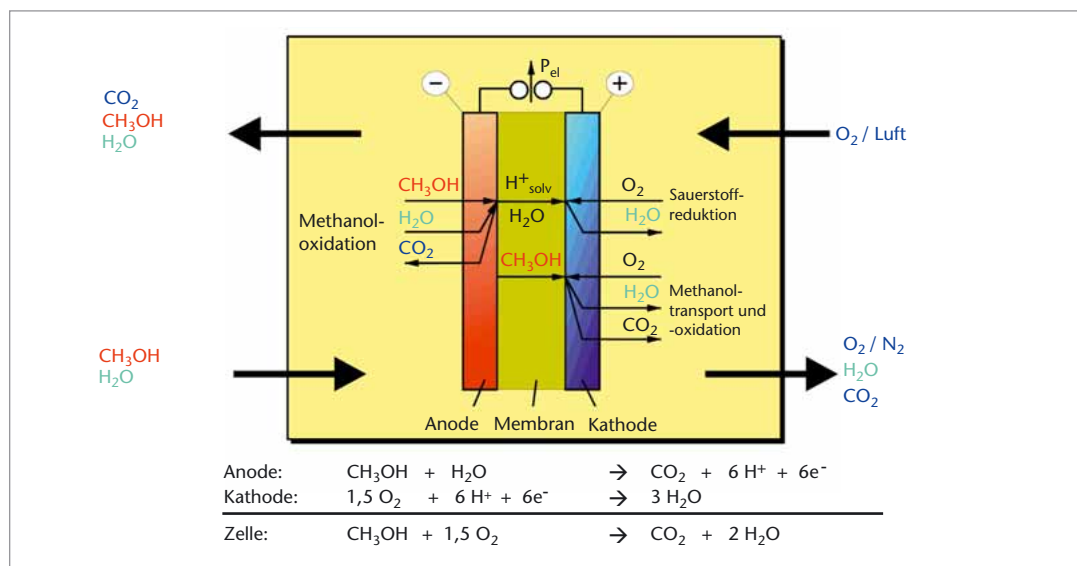


Abbildung 1  
 Funktionsschema  
 einer DMFC

<sup>1</sup>DMFC = Direktmethanol-Brennstoffzelle

Die Handhabung von Methanol ist daher im professionellen Bereich, in dem das Personal geschult und entsprechend vorsichtig ist, unkritisch. Im Hobby- und Haushaltsbereich wären entsprechende passive Sicherheitsmaßnahmen, wie hermetisch dichte Behältnisse, die eine sichere Handhabung zulassen, Voraussetzung für den Einsatz. In jedem Fall muß jedoch festgestellt werden, dass Methanol deutlich ungefährlicher ist als Benzin, mit dem wir heute umzugehen gewohnt sind.

## Grundlagen

Die Kernkomponente der DMFC ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Die Membran – eine protonenleitende Kunststoffolie – trennt ein Methanol-Wasser-Gemisch auf der Anodenseite der Brennstoffzelle von der Luft auf der Kathodenseite. Im einzelnen laufen die in *Abb. 1* gezeigten katalytisch aktivierten Teilreaktionen ab. Innerhalb der Zelle liegt auf der Anodenseite das Methanol nicht in reiner Form vor, sondern muss aus chemischen Gründen mindestens in einem Verhältnis 1:1 mit Wasser vorliegen. Im realen Betrieb ist eine höhere Verdünnung des Methanols erforderlich, da die Membran methanoldurchlässig ist. Um die Verluste durch den Methanoldurchtritt gering zu halten, muss daher eine möglichst geringe Methanolkonzentration auf der Anodenseite angestrebt werden. Üblicherweise wird die Anodenseite in einem Kreislauf gefahren, bei dem das Methanol-Wasser-Gemisch kontinuierlich umgewälzt wird. Das bei der Anodenreaktion entstehende gasförmige Kohlendioxid wird dabei mit herausgetragen. Gleichzeitig kann die Kreislaufführung dazu dienen, die Verlustwärme aus dem Brennstoffzellenstapel zu transportieren und über einen Wärmeaustauscher der Umgebung zuzuführen. In den Kreislauf wird Methanol kontinuierlich zum Ausgleich des Methanolverbrauchs eingespeist.

Die chemischen Reaktionen (*Abb. 1*) in einer DMFC laufen wesentlich langsamer ab als in einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle. Beeinflussbar ist die Reaktionsgeschwindigkeit vor allem durch den Aufbau und die Struktur der Membran-Elektroden-Einheit. Zur Realisierung eines DMFC-Systems sind daher leistungsfähige

Elektroden erforderlich, die die Reaktionen schnell ablaufen lassen [1]. Die Elektroden bestehen im Wesentlichen aus einem leitfähigen Grafitgewebe, das mit der Katalysatorschicht elektronisch kontaktiert ist. Auf der Anode kommen üblicherweise binäre Platin-Ruthenium-Katalysatoren zum Einsatz, während auf der Kathode reines Platin verwendet wird. Zusätzlich sind den Katalysatorschichten ionisch leitfähige Anteile zugesetzt.

Das derzeit gebräuchlichste Membranmaterial ist ein Sulfonsäurepolymer „Nafion“ von der Firma DuPont. Es hat jedoch einige gravierende Nachteile im DMFC-Betrieb, so dass intensiv nach alternativen Materialien gesucht wird, bei denen diese Nachteile nicht oder weniger auftreten. So ist die Protonenleitfähigkeit von Nafion nur gegeben, wenn die Membran mit Wasser gesättigt ist. Im Methanolbetrieb ist die Befeuchtung durch den flüssigen, wässrigen Brennstoff zwar stets gegeben, da aber Methanol und Wasser chemisch sehr ähnlich sind, nimmt die Membran auch Methanol auf, das dann durch die Membran zur Kathode gelangt. Dies führt neben einem Brennstoffverlust auch zu einer Leistungsminderung durch Mischpotenzialbildung und Katalysatorvergiftung an der Kathode.

Beim praktischen Betrieb einer Direktmethanol-Brennstoffzelle treten folgende Schwierigkeiten auf:

- Potenzialverluste an der Anode aufgrund geringer Katalysatoraktivität
- Wirkungsgradeinbußen infolge von Methanoldurchtritt durch die Elektrolytmembran
- Potenzialverluste an der Kathode aufgrund der Mischpotenzialbildung

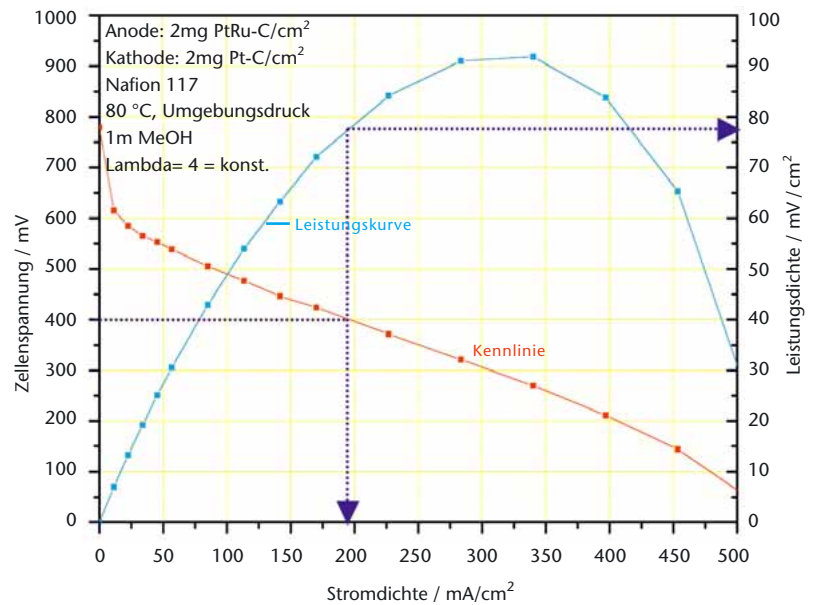
## Entwicklungsfelder

Der Markteintritt für DMFCs wird derzeit im Bereich der portablen Stromversorgung für Laptops, Handys, Minicomputer (PDAs) und zur mobilen Stromversorgung bis 1 kW gesehen. Um derartige Systeme in den Markt einzuführen, müssen sie leicht und kompakt sein. Daher werden hohe Leistungsdichten schon bei moderaten Temperaturen zwischen 10 - 50°C benötigt.

Eine Grundvoraussetzung für den Markteintritt ist aber, abgesehen von einigen Nischenanwendungen, ein vergleichbares Kostenniveau zu bestehenden Techniken. *Tab. 1* zeigt einige Zielgrößen für unterschiedliche Leistungsklassen und Anwendungsfelder von portablen Brennstoffzellen-Systemen für einen möglichen Markteintritt [2].

So sind heutige DMFC-Systeme mit etwa 140 Wh/kg noch doppelt bis dreimal so groß wie vergleichbare Lithiumbatterien. Die Brennstoffzellenstacks benötigen zusammen mit Pumpen, Lüftern, Steuer- und Regelelektronik sowie dem Brennstoff Methanol so viel Platz, dass an einen Einschub beispielsweise für einen Laptop noch nicht zu denken ist.

Im Bereich spezifischer elektrischer Leistung und Leistungsdichte müssen vor allem Membran-Elektroden-Einheiten entwickelt werden, die mit wesentlich höheren spezifischen Leistungsdichten als mit den heute üblichen 50 mW/cm<sup>2</sup> bei moderaten Temperaturen um 50 °C arbeiten [3]. Zielgröße sind hier etwa 100 mW/cm<sup>2</sup>, um mit Lithium-Akkus zu konkurrieren. Diese Leistungsdichten werden aber erst bei Temperaturen zwischen 70 und 80 °C von heutigen Membran-Elektroden-Anordnungen (MEAs) mit einer Katalysatorbelegung von 4 mg/cm<sup>2</sup>/Zelle



erreicht (*Abb.2*). Die *Abb. 2* zeigt auch, dass eine DMFC nicht unter 400 mV betrieben werden sollte, um einen guten Wirkungsgrad zu erreichen – hier mit einer Leistungsdichte von ca. 80 mW/cm<sup>2</sup>. Weiterhin müssen die Kosten durch Minimierung der Katalysatorbelegung unter 2 mg/cm<sup>2</sup> gesenkt werden. Denn nur über eine Steigerung der spezifischen Leistungsdichte bei gleichzeitiger Minimierung des Edelmetallbedarfs kann ein vergleichbarer Preis zu Akkus erzielt werden.

*Abbildung 2*  
Kennlinie und Leistungskurve einer DMFC bei 80 °C

	Leistungsbereich ≤ 20 W Ziel 2010	Leistungsbereich 20 - 50 W Betriebstemperatur 10-50 °C Ziel 2007	Leistungsbereich 1 - 5 kW Betriebstemperatur 10-50 °C Ziel 2007
Anwendung	Handy, PDA	Laptop Computer	Notstromaggregate, kleine mobile Anwendungen
Spez. Leistung	100 W/kg	k.A.	200 W/kg
Leistungsbereich	100 W/l	k.A.	200 W/l
Spez. Leistung	k.A.	600 Wh/kg	k.A.
Energiedichte	1.000 Wh/l	k.A.	k.A.
Wirkungsgrad	k.A.	25 % kommerzielle Anwendung 50 % militärische Anwendung	30 %
Kosten	3 \$/W	400 \$ für 20 W System 1.000 \$ für 50 W System	1 \$/W für kommerzielle Anwendung 3 \$/W militärisch/industrielle Anwendung
Lebensdauer	5.000 h	1.000 h (1,5 h/t für 2 Jahre)	1.500 - 2000 h (kommerziell) 5.000 h (militärisch/industriell)

*Tabelle 1*  
Zielgrößen für portable Brennstoffzellen-Systeme

k.A. = keine Angaben vorhanden

Portable Brennstoffzellen haben außerdem nur dann eine Chance, wenn die Fragen nach Infrastruktur, Standards und Genehmigungen der Transportbehörden geklärt sind.

Aus den Anforderungen leitet sich der Forschungs- und Entwicklungsbedarf für die DMFC ab:

- Optimierung der Elektrodenkatalysatoren für die Methanoloxidation
- Verbesserung der Elektrodenstruktur
- Entwicklung neuartiger Membranmaterialien mit verringerter Methanolpermeation
- Entwicklung von methanolunempfindlichen Sauerstoffkatalysatoren zur Reduzierung der Mischpotenzialbildung
- Systemvereinfachung und Systemintegration

**Verbesserung der Elektrodenstruktur**

Die Mikrostruktur der Elektroden ist für deren Leistungsfähigkeit und für die optimale Nutzung der Katalysatoren in der Brennstoffzelle essenziell. Im Gegensatz zu den wasserstoff- oder reformatversorgten Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) wird die Anodenseite mit methanolhaltiger Lösung versorgt. Dies erfordert grundsätzlich andere Strukturen der Elektroden und in der Diffusionsschicht an der Anode. Während die PEMFC mit der Austrocknung der Membran und damit einer Erhöhung der Widerstände Probleme hat, ist in der DMFC meist ein zu hoher Anteil von Wasser auf der Kathodenseite festzustellen. Forschungs- und Entwicklungsziel sind daher angepasste Strukturen für diese veränderten Anforderungen und ein optimiertes Wassermanagement.

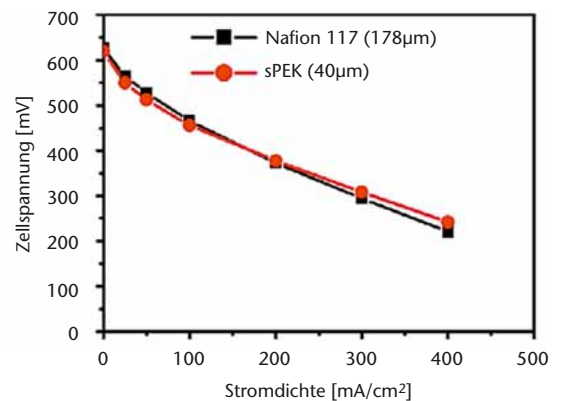
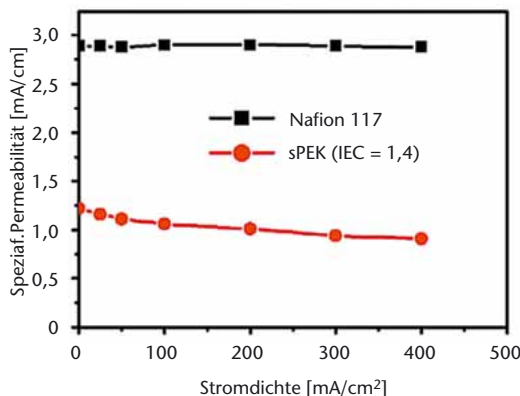
Bei der DMFC sind die Unterschiede im Wassergehalt über den Querschnitt einer Zelle stärker inhomogen als bei der PEMFC. Dies erfordert besser angepasste oder speziell entworfene Diffusionsschichten.

Durch die Reaktionen und die damit verbundene mögliche Degradierung des Katalysators ist die aktive Schicht der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) zu optimieren. Das DLR hat segmentierte Zellen entwickelt, mit denen die Stromdichteverteilung lokal aufgelöst in Einzelzellen und in Brennstoffzellenstapeln bestimmt, sowie lokale elektrochemische Impedanzen gemessen werden können. Damit ist es möglich, während des Betriebs die Einflüsse verschiedener Betriebsparameter auf die Leistungsfähigkeit der MEA zu messen. Dadurch können, angepasste Elektroden mit inhomogenen Katalysatorverteilungen entwickelt werden.

**Neue Membranmaterialien**

Eine Reihe von Membranen befindet sich zur Zeit in der Entwicklung. Membranen auf der Basis von sulfonierten Polymeren werden derzeit in mehreren Firmen und Forschungsgruppen entwickelt. Sie werden als fluorfreie Alternativen zu Nafion angesehen und man erwartet, dass die Herstellung bei Massenproduktion billiger ist als bei Nafion. Die Polymere werden meist in Lösung sulfoniert, wobei die Membranen in einem Gießprozess hergestellt werden. Die Grundpolymere für diese Art von Membranen sind sehr stabile Hochleistungswerkstoffe. Viele Arbeiten gehen von so genannten Polyetherketonen (PEK) aus. Die Eigenschaften der Membranen hängen von der Qualität der

Abbildung 3  
Spezifische Methanolpermeation und Kennlinien zweier Membranmaterialien: einer sulfonierten PEK-Membran (bei 80 °C, 1m MeOH, 3 bar) und von Nafion 117



Grundpolymere, von der Selektivität der Sulfonierungsreaktion und von der Membranherstellung ab (Abb. 3). Im Vergleich zu Nafion nehmen die sulfonierten Polymere etwas weniger Wasser auf. Während Nafion wenige breite Leitfähigkeitskanäle hat, in denen die Sulfonsäuregruppen mit Wasser in Kontakt stehen, sind diese Kanäle bei sulfonierten PEK enger und stärker verzweigt. Daher wird ein kleinerer Wassermittführungskoeffizient und somit eine geringere Methanolpermeation erreicht [4]. Dies führt im DMFC-Betrieb zur Zeit aber noch nicht zu geringeren Leistungsverlusten. Daher wird weiter an der Zusammensetzung der sulfonierten Polymere gearbeitet, wobei sich ein Netzwerk bildet [5], das die Stabilität erhöht und somit die Quellung und Methanoldurchlässigkeit verringert.

### Selektive Katalysatoren

Das durch die Membran zur Kathode hindurchdringende Methanol wird an den Platin-Katalysatoren teilweise oxidiert. Dies führt zu einer Mischpotenzialbildung an der Kathode und damit zu Spannungsverlusten beim Betrieb der DMFC. Zur Vermeidung dieser Mischpotenziale werden Methanol-unempfindliche Katalysatoren mit hoher Aktivität als Ersatz für das Platin entwickelt. Besonderen Erfolg versprechen, Selen-modifizierte Rutheniumpartikel, die auf Kohlenstoff aufgebracht sind sowie Materialien, in denen atomare Kobalt- bzw. Eisen-Zentren in

einer hoch porösen Kohlenstoffmatrix eingebunden sind. Abb. 4 zeigt die hohe elektrochemische Aktivität und Methanolresistenz der Materialien im Vergleich zu Platin. Bezogen auf den eingesetzten Metallgehalt zeigen die kobalthaltigen Katalysatoren sogar eine vielfach bessere Aktivität als kommerzielle Platin-Katalysatoren, was für sehr aktive katalytische Zentren spricht. Aufgrund dieser Eigenschaften wird dem kobalthaltigen Material ein hohes Entwicklungspotenzial zugeschrieben. Zusätzlich wird erwartet, dass das Vermeiden von teuren Edelmetallen zu einem Kostenvorteil in der Brennstoffzellen-Technologie führen wird. Erste Tests in DMFCs zeigen, dass jedoch die Morphologie sowohl der Katalysatoren als auch der MEA noch optimiert werden müssen, bevor hohe Leistungsdichten realisiert werden können.

### Anwendungen

Da gerade das Konzept der Direktmethanol-Brennstoffzelle für portable Anwendungen attraktiv ist, wurden durch weltweite intensive Entwicklungsarbeiten wichtige und beeindruckende Fortschritte in dieser Technologie erzielt. In Deutschland sind vor allem die Aktivitäten von Smart Fuel Cell bekannt, die DMFC-Systeme im Kleinleistungsbereich entwickeln und erste Kleinserien von 25 W DMFC-Systemen ausgeliefert haben.

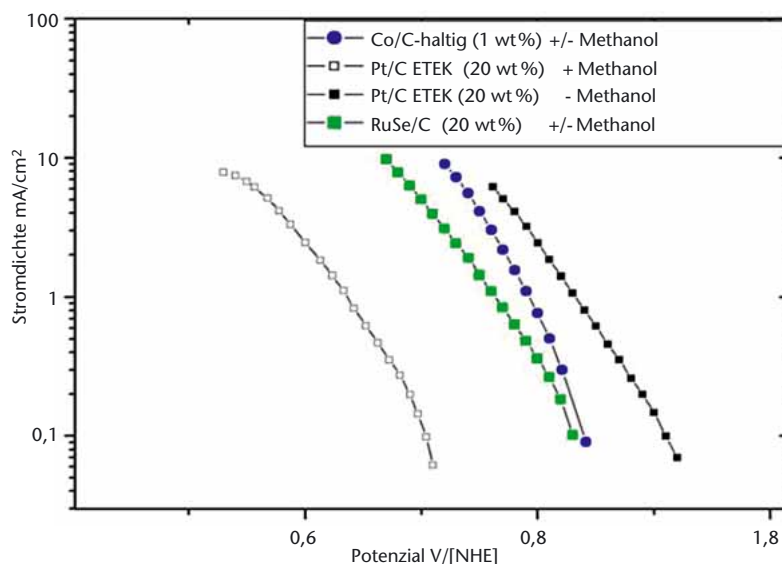


Abbildung 4  
Die Kennlinien wurden an rotierenden Scheibenelektroden in O<sub>2</sub>-gesättigter 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei Raumtemperatur gemessen. Die Elektroden-Belegung ist bei allen Messungen 25 µg.



Durch die Verwendung heutiger Membranmaterialien wie Nafion muss aus Gründen des Wasserhaushaltes und des Wärmemanagements das DMFC-System wesentlich komplexer aufgebaut werden als mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellensysteme. Deshalb werden erste mobile DMFC-Anwendungen zur Zeit ausschließlich im kleinen Leistungsbereich durch Hybrid-Systeme realisiert [6]. Das Forschungszentrum Jülich hat im Jahr 2004 ein kommerzielles Elektrofahrzeug mit einem 1,3 kW DMFC-System ausgerüstet (Abb. 5), das in Verbindung mit einem Lithium-Ionen-Akkumulator den Hybridantrieb für das Fahrzeug bildet. Getankt wird reines Methanol.

## Zusammenfassung und Ausblick

Direktmethanol-Brennstoffzellen sind für unterschiedliche Anwendungen attraktiv, vor allem jedoch als Batterie- bzw. Akkumulatorsersatz. Sie können in verschiedenen Leistungsklassen eingesetzt werden. Bei portablen Anwendungen im Kleinstleistungsbereich wird in den nächsten Jahren der Markteintritt erwartet. Neben der sehr hohen Energiedichte des Methanols besticht die DMFC durch die einfache Handhabung und das problemlose Nachfüllen des Brennstoffs.

Durch weltweite intensive Entwicklungsarbeiten konnten wichtige und beeindruckende Fortschritte in dieser Technologie erzielt werden. Jedoch sind die Eigenschaften der heute auf dem Markt verfügbaren Materialien, besonders die der Membranen, für die Anwendung in DMFC-Systemen noch nicht optimal. Daher sind weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zwingend notwendig, um Direktmethanol-Brennstoffzellen und -Systeme mit hohen Wirkungsgraden und Leistungsdichten zu realisieren. Das Potenzial dieser Technologie kann nur mit neuen optimierten Materialien voll ausgeschöpft werden.



Abbildung 5  
DMFC-Fahrzeug  
„JuMOVE“  
vom FZ Jülich

## Literatur

- [1] A. Hamnett, in: Handbook of Fuel Cells, Volume 1, 2003, 305-322
- [2] Proceedings of the Workshop Fuel Cells for Portable Power, U.S. Department of Energy, Office of Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies, Phoenix, Arizona, January 15-17, 2002
- [3] R. Dillon, S. Scrivivasan, A.S. Arico, V. Antonucci, J. Power Sources 127, 2003, 112-126
- [4] S. Weißhaar, R. Reißner, T. Kaz, E. Gülzow, Proc. of the 2nd European PEFC Forum, Vol. 2, pp. 557-563, Lucerne, Switzerland, 2003
- [5] A. Glüsen, D. Stolten, Chemie Ingenieur Technik 75, 2003, 1591-1597
- [6] M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier, Solid State Ionics 1999, 125, 213
- [7] L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche, J. Power Sources 105, 2002, 267-273
- [8] M. Hilgendorff, K. Diesner, H. Schulenburg, P. Bogdanoff, M. Bron, S. Fiechter, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 5, 2002, 71-81
- [9] S. Adachi, Yamaha Motor Technical Review, 2003, 11, 13
- [10] H. Janßen, M. Nölke, L. Blum, D. Stolten, Proceedings Fuel Cell Seminar 2004, San Antonio, Texas, November 1-5, 2004