

**Einsatz von Niederdruck-Mikrowellen-Plasmen für die
Oberflächenmodifikation und Erzeugung von
Diffusions-Barrieren auf Brennstoffzellen-Membranen**

von der Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

Vorgelegt von
Jochen Feichtinger
aus Weinsberg

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. U. Schumacher
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger
Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 2004

Institut für Plasmaforschung
Universität Stuttgart

2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Niederdruck-Mikrowellen-Plasmaquellen	15
2.1	Prinzip der Duo-Plasmaline	16
2.1.1	Charakterisierung der Elektronendichte	19
2.1.2	Homogenes Ätzen von Plexiglas	22
2.1.3	Homogene Schichtabscheidung	23
2.2	Plasmodul	26
2.3	Planatron	29
3	Brennstoffzellen	31
3.1	Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle	31
3.2	Aufbau einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle	35
3.3	Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	37
3.4	Nafion als Polymer-Elektrolyt-Membran	41
4	Permeabilität von Polymeren	47
4.1	Definitionen und Grundgleichungen	47
4.2	Permeationsmechanismen in Polymeren	48
4.3	Temperaturabhängigkeit der Permeation in Polymeren	52
4.4	Lösung der Fick'schen Gesetze für $D=\text{konst.}$	53
4.5	Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient	59
5	Das Permeationsexperiment	65
5.1	Experimenteller Aufbau	65
5.2	Kalibrierung des Permeationsexperiments	67

6	Charakterisierung der Methanol-Permeabilität von DMFC-Membranen	71
6.1	Charakterisierung von Nafion 117	71
6.1.1	Messung differentieller Permeationskurven bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen	71
6.1.2	Numerische Simulation der gemessenen Permeationskurven	75
6.1.3	Temperaturabhängigkeit der Methanolpermeabilität	81
6.1.4	Vergleich mit der Literatur	84
6.2	Charakterisierung einer Säure-Base-Blendmembran	87
6.2.1	Messung differentieller Permeationskurven bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen	88
6.2.2	Numerische Simulation der gemessenen Permeationskurven	91
7	Plasmapolymerisierte Methanol-Barrierschichten auf Nafion	93
7.1	Barrierschichten aus dem Monomer Hexan	95
7.1.1	Abscheidebedingungen und Schichtcharakterisierung	95
7.1.2	Ergebnisse der Methanol-Permeationsexperimente	103
8	Plasmainduzierte Vernetzung von Nafion zur Reduktion der Methanolpermeabilität	109
8.1	Wasserstoff-Behandlung von Nafion 117	109
8.2	Wasserstoff-Behandlung von Nafion 112	113
8.3	Anwendung in DMFC-Testständen	119
9	Plasma-Oberflächenbehandlungen von DMFC-Membranen	125
9.1	Ergebnisse für Nafion	125
9.1.1	Plasma-Behandlungen im Planartron	125
9.1.2	Plasma-Behandlungen im Plasmodul	131
9.1.3	Anwendung in DMFC-Testständen	132
9.2	Ergebnisse für Säure-Base-Blendmembranen	135
9.2.1	Plasma-Behandlungen mit der Duo-Plasmaline	135
10	Zusammenfassung und Ausblick	139
11	Summary	145
	Literaturverzeichnis	148

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Duo-Plasmaline [®]	16
2.2	Bild der Duo-Plasmaline [®] mit Argon-Plasma.	17
2.3	Schematische Darstellung einer Plasmaanlage basierend auf der Duo-Plasmaline [®]	19
2.4	Langmuir-Doppelsonde mit Lineartrieb zur orts aufgelösten Messung der Elektronendichte zweier Duo-Plasmalines [®]	19
2.5	Radiale Abhängigkeit der Elektronendichte bei unterschiedlichen eingekoppelten Mikrowellen-Leistungen.	20
2.6	Messung der axialen Elektronendichte-Verteilung bei unterschiedlichen eingekoppelten Mikrowellen-Leistungen.	21
2.7	Ätzzraten von Plexiglas in einem O_2 -Plasma; radiale Abhängigkeit links und axiale Homogenität rechts.	22
2.8	Aufbau zur Messung der Homogenität der Schichtabscheidung.	23
2.9	Homogene Schichtabscheidung ohne und mit optimierter Gaszuführung.	24
2.10	Das modulare Anlagenkonzept Plasmodul [®]	26
2.11	Zeichnung des Plasmaquellen-Moduls im Plasmodul [®]	27
2.12	Aufsicht auf das Array aus 4 Duo-Plasmalines [®] im Plasmodul [®] ; links ohne Plasma; rechts mit Stickstoff-Plasma.	28
2.13	Zeichnung des Planartron [®] Plasmaquellen-Moduls mit einem Querschnitt darunter.	29
2.14	Aufsicht auf die Plasmaquelle Planartron [®] ; links ohne Plasma; rechts mit Sauerstoff-Plasma.	30
3.1	Prinzipieller Aufbau von Brennstoffzellen [1].	32
3.2	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle und einer Carnot-Maschine [2, 3].	34
3.3	Aufbau und Funktionsprinzip der Membran-Elektroden-Anordnung einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle	35

3.4	Vergleich des Systemaufbaus von PEFCs mit und ohne Reformier mit einer DMFC.	38
3.5	Ergebnisse einer Simulationsrechnung des IWV3 der FZ Jülich: Auswirkung der Reduktion der Methanolpermeabilität auf den mittleren Strom in einer DMFC-Testzelle [4].	40
3.6	Chemische Struktur von Nafion®.	42
3.7	Modellvorstellung des Protonentransports durch Nafion® [5].	43
4.1	Berechnete Konzentrationsprofile in einer Membran zu unterschiedlichen Zeitpunkten für $D=\text{konst.}$	54
4.2	Berechnete integrale Permeationskurve für $D=\text{konst.}$	56
4.3	Berechnete differentielle Permeationskurve für $D=\text{konst.}$	58
4.4	Berechnete Konzentrationsprofile in einer Membran zu unterschiedlichen Zeitpunkten für $D = D_0 \cdot e^{\gamma a \cdot c}$	61
4.5	Berechnete Profile des Diffusionskoeffizienten in einer Membran zu unterschiedlichen Zeitpunkten für $D = D_0 \cdot e^{\gamma a \cdot c}$	62
4.6	Berechnete differentielle Permeationskurve für $D = D_0 \cdot e^{\gamma a \cdot c}$	63
5.1	Schematische Darstellung des Permeationsexperimentes.	66
5.2	Beispiel einer Kalibrierungskurve für den FID.	68
5.3	Kalibrierungsgerade für den FID.	69
6.1	Differentielle Permeationsmeßkurven von Nafion® 117, gemessen bei verschiedenen Methanolkonzentrationen.	72
6.2	Stationäre Methanol-Teilchenstromdichten durch Nafion® 117, aufgetragen über der Methanolkonzentration.	73
6.3	Simulation der stationären Methanol-Teilchenstromdichte durch Nafion® 117 mit $D = D_0 \cdot e^{\gamma a \cdot c}$ (durchgezogene rote Kurve im Vergleich zu den mit schwarzen Kreuzen gekennzeichneten Messwerten).	76
6.4	Berechnete Konzentrationsprofile (links) und Profile des Diffusionskoeffizienten (rechts) bei verschiedenen Methanol-Konzentrationen.	77
6.5	Vergleich der gemessenen und numerisch berechneten differentiellen Permeationskurven.	78
6.6	Ermittelter Diffusionskoeffizient $D(c)$ für Nafion® 117 in Abhängigkeit der Methanolkonzentration bei $T = 40^\circ\text{C}$	79
6.7	Differentielle Permeationsmeßkurven von Nafion® 117, gemessen bei verschiedenen Temperaturen.	81

6.8	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_0	83
6.9	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, Vergleich mit Literatur	84
6.10	Polymer-Bausteine, die am ICVT zur Synthetisierung der Polymer-Membrane verwendet werden [6].	87
6.11	Differentielle Permeationsmeßkurven einer ICVT(170)-Membran, gemessen bei verschiedenen Methanolkonzentrationen.	88
6.12	Stationäre Methanol-Teilchenstromdichten durch eine ICVT(170)-Membran, aufgetragen über der Methanolkonzentration.	89
6.13	Simulation der stationären Methanol-Teilchenstromdichte durch die ICVT(170)-Membran mit $D = D_0 \cdot e^{\gamma \cdot c}$ für $T=40^\circ\text{C}$ (durchgezogene rote Kurve im Vergleich zu den mit schwarzen Kreuzen gekennzeichneten Messwerten).	91
7.1	Simulation der Auswirkung einer plasmapolymersierten Barrierschicht auf die stationäre Methanolteilchenstromdichte.	94
7.2	Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage für die Hexan-Wasserstoff-Barrierschichten.	96
7.3	Chemische Struktur von Hexan.	96
7.4	Oben: Massenspektrum des Monomers Hexan ohne Plasma. Unten: Massenspektrum eines Hexan-Wasserstoff-Plasmas.	98
7.5	Beschichtungsrate bei unterschiedlichen H_2 :Hexan-Mischungsverhältnissen.	99
7.6	IR-Absorptionsspektrum einer Barrierschicht aus einem Hexan-Wasserstoff-Plasma.	100
7.7	Wirksamkeit der Barrierschichten aus einem $H_2 : C_6H_{14}$ -Plasma in Abhängigkeit der Schichtdicke (links) und des Mischungsverhältnisses $H_2 : C_6H_{14}$ (rechts).	103
7.8	Vergleich der differentiellen Permeation mit und ohne optimierte Barrierschicht.	105
7.9	Numerische Simulation der differentiellen Permeation mit optimierter Barrierschicht.	106
8.1	Wirksamkeit der Wasserstoff-Plasmabehandlungen in Abhängigkeit des Arbeitsdruckes (links) und der Behandlungsdauer (rechts).	110
8.2	Vergleich der differentiellen Permeation mit einseitiger und beidseitiger Wasserstoff-Plasmabehandlung von Nafion 117.	111

8.3	Vergleich der Infrarot-Absorption von unbehandeltem mit im Wasserstoff-Plasma behandeltem Nafion 117.	112
8.4	Vergleich der Permeation von Nafion 112 mit einseitiger und beidseitiger Wasserstoff-Plasmabehandlung.	114
8.5	Auftrag der stationären Teilchenstromdichten aus Abb. 8.4 über der Behandlungsdauer im Wasserstoff-Plasma.	115
8.6	Protonenleitfähigkeit von Nafion 112 nach einseitiger Wasserstoff-Plasmabehandlung.	116
8.7	Untersuchung der Wirkung des vom Plasma emittierten Lichts.	117
8.8	Strom-Spannungskennlinien mit unbehandelten Nafion 117 bzw. 112 Membranen und H_2 -Plasma behandelte Nafion 112, gemessen am IWW-3 des FZ-Jülich.	119
8.9	Methanol-Verluststrom bei den in Abb. 8.8 gezeigten Experimenten, gemessen am IWW-3 des FZ-Jülich.	121
8.10	Zeitliches Verhalten des Methanol-Verluststroms mit der im H_2 -Plasma behandelten Nafion 112-Membran (Messung des IWW-3, FZ-Jülich).	122
9.1	Methanol-Permeabilität der im Planartron [®] behandelten Nafion [®] 112-Membranen.	127
9.2	Ergebnisse der TOF-SIMS-Messungen an einer im Sauerstoff-Plasma behandelten Nafion [®] -Membran.	129
9.3	Auswirkung der Plasma-Behandlung im Plasmodul auf den spezifischen Widerstand von Nafion [®] 117.	131
9.4	Strom-Spannungskennlinien mit unbehandelten Nafion [®] 117 bzw. Nafion [®] 112 Membranen und anodenseitig Plasma behandelten Nafion [®] 112 Membranen, gemessen am IWW-3 des FZ-Jülich.	133
9.5	Methanol-Verluststrom bei den in Abb. 9.4 gezeigten Experimenten, gemessen am IWW-3 des FZ-Jülich.	134

Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Methanol und Wasser	44
5.1	Flächen unter den Kalibrierungskurven bei den verschiedenen Einspritzmengen.	68
6.1	Mischungstabelle für verschieden molare Methanol-Wasser-Lösungen.	72
6.2	Auswertung der differentiellen Permeationsmeßkurven aus Abb. 6.1. .	75
6.3	Auswertung der differentiellen Permeationsmeßkurven aus Abb. 6.7. .	82
6.4	Auswertung der differentiellen Permeationsmeßkurven aus Abb. 6.11.	90
7.1	Beschreibung der Schwingungsbanden in Polyethylen und in der Hexan-Wasserstoff-Plasmapolymerschicht [7].	100
7.2	Oberflächenenergie der abgeschiedenen Barriere-Schicht im Vergleich zu Polyethylen.	101
7.3	Wirkung einer H_2 : Hexan-Barrierschicht bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen.	107
8.1	Beschreibung der Schwingungsbanden des IR-Absorptions-Spektrums von Nafion.	112
8.2	Oberflächenspannungen der verwendeten Test-Flüssigkeiten.	117
8.3	Änderung der Kontaktwinkel von Wasser und Glyzerin auf Nafion durch die Behandlung im Wasserstoff-Plasma.	118
9.1	Änderung der Kontaktwinkel von Wasser und Glyzerin auf Nafion [®] 117 durch 500 <i>ms</i> Plasma-Behandlung im Planartron [®]	126
9.2	Masse der in den TOF-SIMS-Messungen auftretenden Atome (Quelle: webelements.com).	128
9.3	Änderung der Kontaktwinkel von Wasser und Glyzerin auf einer ICVT-Membran durch 10 <i>min</i> Plasma-Behandlung mit einer Duo-Plasmaline [®] und die positiven Auswirkungen auf die Protonenleitfähigkeit.	136

Kapitel 1

Einleitung

Innovationen waren schon immer der Motor der Automobilindustrie. In den letzten Jahren hat die Bedeutung innovativer, so genannter alternativer Antriebe stetig zugenommen. So wurden in der Automobilindustrie unterschiedlichste Konzepte entwickelt, die den gestiegenen Anforderungen der Gesellschaft nach sauberen, effizienten Fahrzeugen Rechnung tragen sollen. Diese reichen vom Einsatz alternativer Kraftstoffe wie z.B. Wasserstoff, Erdgas oder Biodiesel in herkömmlichen Verbrennungsmotoren über Hybridkonzepte, die mit einer Kombination von elektro- und verbrennungsmotorischen Antrieben vor allem auf Verbrauchs- und Emissionsvorteile abzielen, bis hin zu rein elektromotorischen Antrieben, sei es in Form von Batterie- oder Brennstoffzellenfahrzeugen.

Die treibenden Kräfte dieser Entwicklungen sind Überlegungen, Wege zu finden, die

- die Abhängigkeit von der Verfügbarkeit fossiler Kraftstoffe reduzieren,
- Treibhausgasemissionen in der gesamten Kette der Kraftstofferzeugung, -verteilung und -nutzung drastisch senken und
- generell die Entwicklung nachhaltiger Konzepte für den Straßenverkehr der Zukunft auf der Basis umweltverträglicher, ressourcenschonender Fahrzeuge und Kraftstoffe ermöglichen.

Immer stärker in das Blickfeld gerückt ist in den letzten fünf Jahren die Brennstoffzellentechnologie als eine mögliche Schlüsselinnovation für den Energie- und Antriebssektor [2]. Von vielen wird sie als die vielversprechendste Alternative zum Verbrennungsmotor gesehen [8]. Die Brennstoffzellentechnologie bietet insbesondere in der Kombination mit der Verwendung alternativer Kraftstoffe (Wasserstoff,

Methanol, aber auch Ethanol und synthetische Kohlenwasserstoffe) ein enormes Potenzial, das die Automobil- und Energiewelt in den letzten Jahren mobilisiert und zu intensiven Forschungs- und Entwicklungsarbeiten veranlasst hat.

Die für die automobiler Anwendung vielversprechendste Brennstoffzellenart ist die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, da sie sich durch hohe Leistungsdichten, ein sehr flexibles Betriebsverhalten und eine geringe Betriebstemperatur auszeichnet [2]. Bereits produzierte Konzeptfahrzeuge der verschiedenen Automobilhersteller beruhen deshalb auf diesem Brennstoffzellentyp. In den meisten Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wird der Anode reiner Wasserstoff zugeführt, der im Fahrzeug mitgeführt, oder in einem zusätzlichen Reformer z.B. aus Methanol gewonnen werden muss. Einfacher wäre es, könnte das Methanol in der Brennstoffzelle direkt umgesetzt werden. Dieses Prinzip verfolgt die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. Direct Methanol Fuel Cell, kurz DMFC), die derzeit Gegenstand intensiver Forschungsarbeit ist [2]. Das flüssige Methanol ist nicht nur sehr viel einfacher im Fahrzeug mitzuführen, sondern hat auch eine sehr viel höhere Energiedichte als Wasserstoff. Als Elektrolyt werden Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) mit einer Dicke zwischen 50 und 200 μm eingesetzt, die nicht nur eine hohe Protonenleitfähigkeit besitzen, sondern auch eine gute mechanische Stabilität aufweisen und eine wichtige Funktion als Separator zwischen den anoden- und kathodenseitigen Reaktionsräumen erfüllen müssen [1]. Die heutzutage gebräuchlichen Polymer-Elektrolyt-Membranen, die die geschilderten Anforderungen am besten erfüllen, sind perfluorierte, schwefelsaure Ionomere (PFSI) wie z.B. die kommerziell erhältlichen Nafion[®]-Membranen der Firma DuPont. Der Aufbau von effizienten, langlebigen DMFC-Systemen scheidet vor allem an den folgenden Problemen [9, 10, 11, 12]:

1. Potentialverluste an der Anode aufgrund geringer Katalysatoraktivität.
2. Defizite bei der Schaffung einer grossflächigen, langzeitstabilen Dreiphasengrenze zwischen Elektrode, Brennstoff und Membran.
3. Wirkungsgradeinbußen infolge von Methanoldurchtritt durch die Polymer-Elektrolyt-Membran.

Für die Lösung des ersten Problems werden vor allem neue Katalysator-Elemente und -Legierungen untersucht und hochreine Brennstoffe verwendet. Zur Erhöhung der Katalysatoraktivität könnten aber auch neue Verfahren der Oberflächenbehandlung in einem Niederdruckplasma eingesetzt werden. Ein derartiges Plasma könnte

die Oberfläche verschiedener Polymer-Elektrolyt-Membranen gezielt hydrophobieren oder hydrophilieren. Daraus ergibt sich die interessante Fragestellung, ob sich mit einer Niederdruckplasma-Behandlung ein guter Kontakt zwischen Katalysator-schicht und Membran erzielen läßt und damit die Katalysatoraktivität erhöht wird.

Ein Niederdruckplasma bietet vor allem aber auch die Möglichkeit, eine Barriere-schicht auf der Polymermembran gezielt abzuschneiden, mit der die Methanolper-meabilität der heute verwendeten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) deut-lich reduziert werden könnte. Gelänge diese Reduktion der Methanolpermeabilität mit einer plasmapolymerisierten Barrierschicht, ohne die Protonenleitfähigkeit der Membran einzuschränken, könnten damit der Strom in der DMFC und ihr Wir-kungsgrad erhöht werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die experimentelle Aufklärung dieser neuen Fra-gestellungen und der sich mit dem Einsatz von Niederdruckplasmen eröffnenden Möglichkeiten, um damit einen Beitrag zur Entwicklung von effizienten, langlebigen DMFC-Systemen zu geben. Die am Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart entwickelten Niederdruck-Mikrowellen-Plasmaquellen sind für die Bear-beitung von thermisch empfindlichen Polymer-Membranen ideal geeignet, da es sich um Nicht-Gleichgewichts-Plasmen handelt, bei denen zwar die Elektronentempera-tur sehr groß ist, aber die für die thermische Belastung des Substrats entscheidende Gastemperatur genügend klein ist.

Im Verlauf der Arbeit wird gezeigt, daß durch Oberflächenbehandlungen in nicht beschichtenden Plasmen die Oberfläche von Polymer-Elektrolyt-Membranen modi-fiziert werden kann, ohne die Protonenleitfähigkeit der Membran negativ zu be-einflussen. Die Modifikation führt zur Optimierung der Dreiphasengrenze und einer verbesserten Haftung des Katalysators und der Elektroden, wodurch dann der Über-gangswiderstand verringert und die Langzeitbeständigkeit der Membran-Elektroden-Einheiten verbessert werden kann.

Es werden zwei Barrieren-Konzepte für die Verringerung der Methanol-Permeabilität von Nafion[®] für den Direkt-Methanol Betrieb untersucht. Ein Konzept ist die Be-handlung der Membran in einem nicht beschichtenden Plasma, die zu einer plasmain-duzierten Vernetzung des Polymers führt, wodurch die Quellung und Permeabilität

der Membran reduziert werden können. Das zweite Konzept ist die Abscheidung einer Methanol-Barrierschicht auf der Membran aus dem Plasma. Zur Untersuchung der Methanol-Barrieren wurde ein Permeationsexperiment aufgebaut, das die zeitaufgelöste Messung der Methanol-Permeation durch Polymer-Membrane bei definierten Randbedingungen erlaubt. Die Theorie der Permeation von Flüssigkeiten durch stark quellende Polymere wird in der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht und dann auch mit Hilfe Finiter-Elemente-Simulation konsistent für verschiedene Konzentrationen und Polymere gelöst. Die beiden Barrieren-Konzepte führen zu einer reduzierten Methanol-Permeabilität der Membran. Neben der Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten wurde die Auswirkung der Barrieren auf die Ionenleitfähigkeit der Membran untersucht. Es wurden auch erste Plasma-behandelte Membranen in Brennstoffzellen-Testständen eingebaut und auf ihre Wirkung im realen Betrieb untersucht.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Das Kapitel 2 widmet sich der Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise der am Institut für Plasmaforschung entwickelten Niederdruck-Mikrowellen-Plasmaquellen. Es wird an ausgewählten Beispielen gezeigt, daß die vorgestellten Plasmaquellen die homogene Beschichtung, Oberflächenbehandlung und Ätzung von großflächigen Substraten ermöglichen.

Das Kapitel 3 gibt einen Einstieg in die theoretischen Grundlagen der Brennstoffzellen, vor allem der Funktion von Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen und der darin eingesetzten Polymer-Elektrolyt-Membranen, deren Plasma-Behandlung ja das Thema dieser Arbeit ist. Im darauf folgenden Kapitel 4 werden die Grundlagen für die theoretische Beschreibung der Permeabilität von Polymeren ausführlich dargestellt. Anschließend folgt in Kapitel 5 die Beschreibung des aufgebauten Permeationsexperimentes, das die quantitative Charakterisierung der Methanol-Permeabilität von Polymeren ermöglicht.

In den Kapiteln 6 bis 9 sind die Ergebnisse der Charakterisierung und Plasma-Behandlung der Polymer-Membranen zusammengefasst. Kapitel 6 widmet sich der Charakterisierung der Methanol-Permeabilität der Membranen und dem Vergleich dieser Ergebnisse mit der Theorie. In den Kapiteln 7 und 8 werden die Ergebnisse der beiden Barrieren-Konzepte und deren Auswirkung auf den realen Brennstoffzellen-Betrieb erläutert. Im Kapitel 9 werden dann schließlich die Plasma-Oberflächenbehandlungen beschrieben, die erlauben, die Oberflächenspannung verschiedener Polymer-Elektrolyt-Membranen gezielt zu verbessern.

Kapitel 2

Niederdruck-Mikrowellen-Plasmaquellen

In den letzten Jahren gewinnen Plasmen für technologische Anwendungen immer mehr an Bedeutung.

Im Plasma werden Atome und Moleküle ionisiert und in reaktive Bruchstücke zerlegt. Diese Bruchstücke können dann unter Bildung einer Vielfalt von neuen Teilchen miteinander reagieren. Dabei entstehen Radikale aber auch größere Moleküle. Bei der Relaxation angeregter Teilchen und der Rekombination von geladenen Teilchen im Plasma wird eine charakteristische Lichtemission erzeugt. Die auf diese Weise im Plasma erzeugten Teilchen und Photonen können dann auf unterschiedlichste Weise mit Substraten wechselwirken.

Die Anwendungen reichen vom Ätzen von Substraten über die Modifikation von Oberflächen bis hin zur Abscheidung von Schichten auf Trägermaterialien. Dazu hier jeweils ein Beispiel:

- In der Halbleiterindustrie werden reaktive Plasmen aus einer Mischung von CF_4 und Sauerstoff zur schnellen Ätzung von Silizium verwendet. Durch das zusätzliche Anlegen von Substratspannungen (sogenannten Bias-Spannungen) können die im Plasma erzeugten Ionen auf das Substrat beschleunigt werden, wodurch der **Abtrag von Material** schneller und vor allem gerichteter stattfindet.
- Unter **Oberflächenmodifikation** versteht man die gezielte Philierung oder Phobierung von Oberflächen für bestimmte Lösungsmittel, wodurch dann z.B. Kunststoffoberflächen wie PTFE bedruckbar und verklebbar gemacht werden.

Dabei werden durch das Plasma gezielt Bindungen an der Substrat-Oberfläche geöffnet und eventuell durch Teilchen aus dem Plasma terminiert.

- Bei einer Vielzahl verwendeter Arbeitsgase im Plasma (z.B. Hexamethyldisiloxan, Silan, Hexan, ...) kommt es zur **Abscheidung von Schichten** auf Substraten. Im Plasma erzeugte Spezies lagern sich dann auf der Substratoberfläche zu einer Schicht zusammen, die je nach Plasmabedingungen polymeren, amorphen oder auch kristallinen Charakter haben kann. Die Anwendungen sind vielfältig und reichen von quarzähnlichen Korrosionsschutzschichten über superharte Verschleißschutzschichten bis hin zu permeationshemmenden Barrierschichten.

2.1 Prinzip der Duo-Plasmaline[®]

Die sogenannte Duo-Plasmaline[®] ist eine am Institut für Plasmaforschung neu entwickelte linear ausgedehnte Niederdruck-Mikrowellen-Plasmaquelle [13]. Ihr schematischer Aufbau ist in Abb. 2.1 gezeigt.

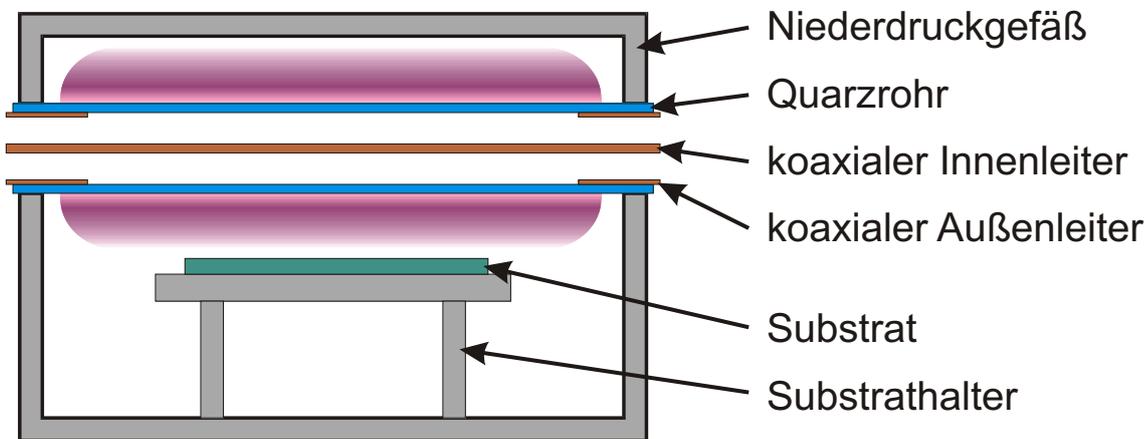


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Duo-Plasmaline[®].

Für den Aufbau einer Duo-Plasmaline[®] muß zunächst ein aus einem Mikrowellentransparenten Dielektrikum bestehendes Rohr vakuumdicht durch ein Niederdruckgefäß geführt werden. Je nach Anwendung werden entweder einfache Glasrohre oder temperaturbeständigere Quarz- oder Keramik-Rohre verwendet. Im Innern des Rohres herrscht Normaldruck, im Bereich um das Glasrohr ein typischer Arbeitsdruck zwischen 10 und 100 Pa. Das zur Plasmaerzeugung erforderliche elektrische Wech-

selfeld wird in Form von Mikrowellen bei einer Frequenz von $2,45\text{ GHz}$ dem System beidseitig koaxial zugeführt. Die koaxialen Zuleitungen, bestehend aus einem metallischen Innenleiter und einem metallischen Außenleiter, sind auf beiden Seiten der Anordnung konzentrisch in das Glasrohr eingebettet. Der koaxiale Innenleiter führt durch die gesamte Anordnung, die beiden koaxialen Außenleiter, die von außen eingeführt werden, enden kurz nach der Gefäßwand, und die Mikrowelle kann durch das dielektrische Glasrohr hindurch in den Niederdruckbereich eindringen.

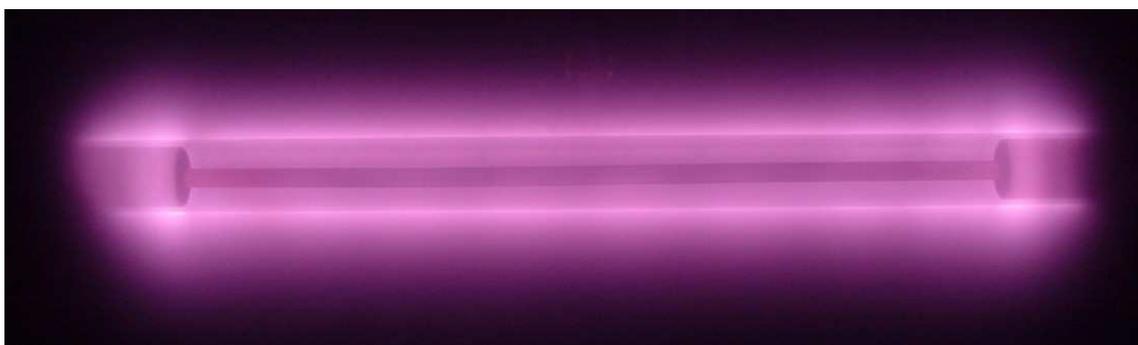


Abbildung 2.2: Bild der Duo-Plasmaline® mit Argon-Plasma.

Da innerhalb des Glasrohres und damit auch innerhalb der koaxialen Zuführung Normaldruck herrscht, kann dort wegen der geringen freien Weglänge der Elektronen durch die üblicherweise eingesetzte Mikrowellenleistung keine Ionisation und damit kein Plasma erzeugt werden. Dagegen werden im elektrischen Feld der Mikrowelle im Niederdruck vorhandene Elektronen (erzeugt durch Höhenstrahlung) sehr stark beschleunigt. Wenn ihre kinetische Energie die Ionisationsenergie des umgebenden Arbeitsgases übersteigt, wird dieses ionisiert, und es entstehen neue Ladungsträger, die wieder beschleunigt werden und laufend weitere Ionisationen auslösen. Die Dichte des Plasmas nimmt solange zu, bis die sogenannte „Cutoff-Dichte“ erreicht wird, bei der die Elektronenplasmafrequenz den Wert $2,45\text{ GHz}$ der Frequenz der eingekoppelten Mikrowellen erreicht. Die Mikrowelle kann dann nicht mehr in das Plasma eindringen und breitet sich in Richtung des Innenleiters weiter aus. Auf diese Weise entsteht im Niederdruckgefäß um das Glasrohr herum ein zylindersymmetrisches Plasma, wie es in Abb. 2.2 dargestellt ist.

Die Ursache für die Reflexion elektromagnetischer Strahlung an dem Plasma oberhalb einer kritischen Dichte, der oben erwähnten Cutoff-Dichte, ist die kollektive Wechselwirkung der Ladungsträger innerhalb des Plasmas. Die Elektronenplasma-

frequenz ω_{pe} beschreibt die wichtigste Art der kollektiven Bewegung der Elektronen:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.1)$$

Dabei sind n_e die Elektronendichte, m_e die Masse des Elektrons und e seine Ladung. Die Cutoff-Dichte ist die Dichte, bei der die Elektronenplasmafrequenz gerade gleich der Frequenz der eingestrahnten Mikrowellen ist. Für die Frequenz der verwendeten Mikrowellen von $\nu = 2,45 \text{ GHz}$ kann aus Gleichung (2.1) die Cutoff-Dichte berechnet werden [14]:

$$n_{e,Cutoff} = \frac{\epsilon_0 m_e (2\pi\nu)^2}{e^2} = 7,45 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^3} \quad (2.2)$$

Wenn die Dichte des Plasmas größer wird als die Cutoff-Dichte, wird die eingekoppelte Mikrowelle vom Plasma reflektiert. Die Mikrowelle läuft in der beschriebenen Plasmaquelle als sogenannte „äußere Oberflächenwelle“ zum Teil im Glasrohr und zum Teil im Plasma [15]. Das Plasma übernimmt demnach die Rolle des endenden koaxialen Außenleiters, und das Plasma breitet sich so lange in axialer Richtung aus, bis die Mikrowellenleistung verbraucht ist. Bei Betrieb der Duo-Plasmaline[®] mit nur einseitiger Mikrowellen-Einspeisung wird in axialer Richtung ausgehend von der Einkoppelstelle näherungsweise ein linearer Abfall der Elektronendichte beobachtet. Für die beidseitige Mikrowellen-Einkopplung ergibt die Überlagerung zweier linearer Abhängigkeiten eine konstante Elektronendichte über die ganze Länge der Anordnung [16].

Für den Aufbau einer kompletten Plasmaanlage, basierend auf der Plasmaquelle Duo-Plasmaline[®], benötigt man demnach zwei Magnetrons (I), die von beiden Seiten die Plasmaquelle versorgen. In Abb. 2.3 ist eine solche Plasmaanlage im Querschnitt mit der zugehörigen Peripherie schematisch dargestellt.

Zur Erzeugung des nötigen Vakuums ist ein Pumpstand (B) über ein Druckregelventil an das Vakuumgefäß (A) angeschlossen. Die angeschlossenen Druckmeßgeräte erlauben die ständige Messung und Kontrolle des Druckes im Vakuumgefäß. Die Zuführung der Arbeitsgase (D) erfolgt definiert über Durchfluß-Regler, die die Gasflüsse in Standardkubikzentimetern (sccm) pro Minute messen. Die Arbeitsgase werden über eine Gas-Dusche (E) dem System homogen zugeführt. Die zu behandelnden oder zu beschichtenden Substrate werden in variablem Abstand unter der Duo-Plasmaline[®] auf dem Probenhalter (F) befestigt. Der Probenhalter wird während der Plasmabehandlung senkrecht zur Duo-Plasmaline[®] ständig unter der Plasmaquelle hin- und herbewegt, um eine homogene Behandlungsfläche zu schaffen.

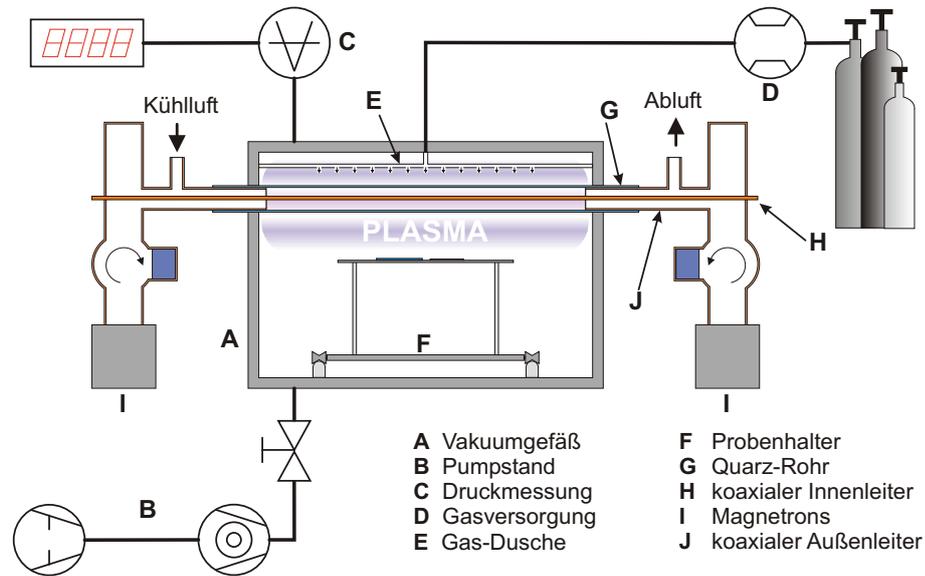


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer Plasmaanlage basierend auf der Duo-Plasmaline®.

2.1.1 Charakterisierung der Elektronendichte

Zur Messung der Elektronendichte des von der Duo-Plasmaline® erzeugten Plasmas wurde eine Langmuir-Doppelsonde verwendet. Um ortsaufgelöst messen zu können, wurde die Doppelsonde auf einer Verschiebeeinheit montiert. Der Verschiebeweg der in Abb. 2.4 gezeigten Anordnung beträgt 488 mm . Details zum Meßverstärker, der Sondentheorie und Auswertung der Kennlinien wurden in der Diplomarbeit dargestellt [17].

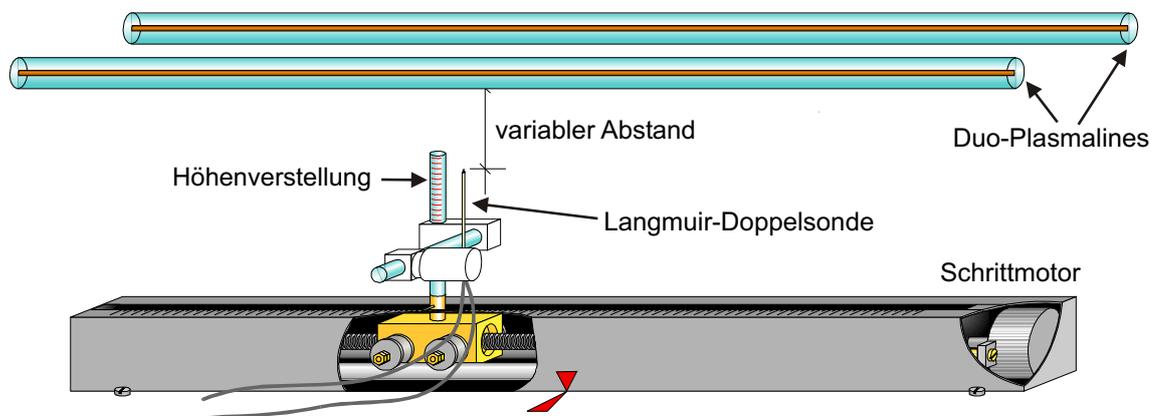


Abbildung 2.4: Langmuir-Doppelsonde mit Lineartrieb zur ortsaufgelösten Messung der Elektronendichte zweier Duo-Plasmalines®.

Die Messungen wurden an einer Plasmaanlage mit zwei parallel installierten Duo-Plasmalines[®] durchgeführt. Die beiden Plasmaquellen haben jeweils eine Länge von 80 cm und sind in einem Abstand von 9 cm parallel zueinander in das Vakuumgefäß eingebaut. In Abb. 2.4 sind die beiden Duo-Plasmalines[®] und die Sondenordnung für eine axiale Messung der Elektronendichte schematisch dargestellt. Für die in Abb. 2.5 gezeigten radialen Profile der Elektronendichte wurde die Sondenordnung einfach um 90° gedreht, so daß die Sondenspitze in einem Abstand von 3 cm unterhalb der Glasrohre hindurchgefahren wird.

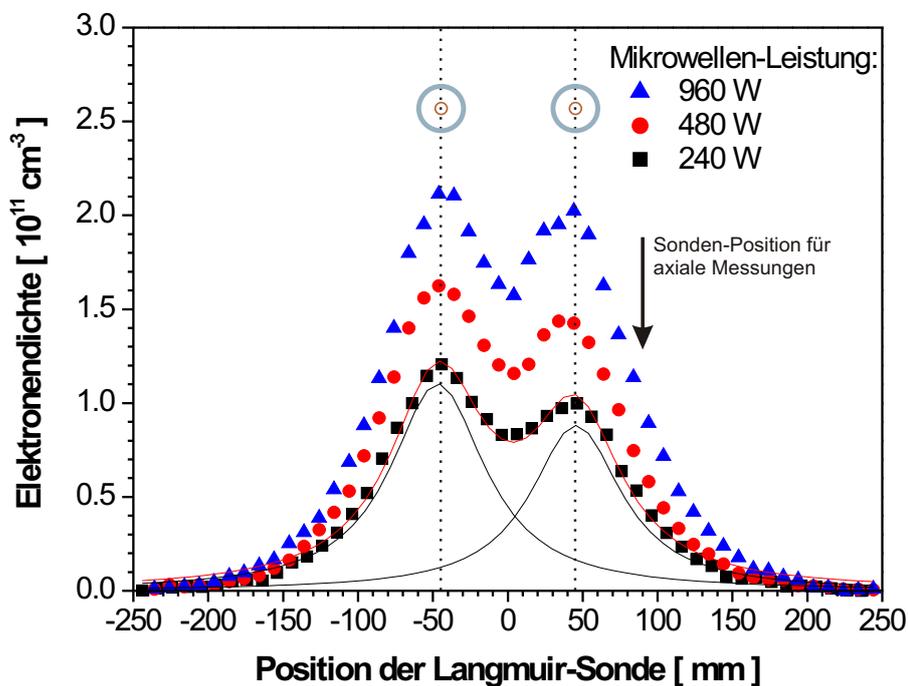


Abbildung 2.5: Radiale Abhängigkeit der Elektronendichte bei unterschiedlichen eingekoppelten Mikrowellen-Leistungen.

Die Messungen wurden in einem Argon-Plasma bei einem Druck von 30 Pa durchgeführt. Dabei wurde die eingekoppelte Mikrowellen-Leistung zwischen 240 und 960 W variiert. Der Lineartrieb wurde für die Messungen so positioniert, daß die Sondenspitze bei der Mitte des Verschiebeweges genau in der Mitte zwischen den beiden Duo-Plasmalines[®] plaziert ist. Dieser Punkt wird als Ursprung für die radialen Messungen benützt, so daß die beiden Plasmaquellen bei +45 mm und -45 mm zu finden sind. In den gemessenen Elektronendichte-Profilen spiegelt sich deutlich die Geometrie der Anordnung wider. Direkt unter den Duo-Plasmalines[®], deren Querschnitte auch in Abb. 2.5 eingezeichnet sind, ist die Elektronendichte am größten, und sie hat in der Mitte ein lokales Minimum. Nach außen nimmt die Elektronen-

dichte wie erwartet ab.

Für die Messung bei 240 W Mikrowellen-Leistung wurde beispielhaft das gemessene Profil entfaltet. Es ergeben sich wie erwartet zwei Einzel-Profile, die ihre Maxima bei $\pm 45 \text{ mm}$ an den Positionen der Plasmaquellen haben. Der Grund für die gemessenen unterschiedlichen Profil-Höhen wurde später als Asymmetrie in der Leistungsaufteilung der Mikrowelle identifiziert und behoben.

Bei allen gemessenen Leistungen übersteigt die Elektronendichte in der Nähe der Duo-Plasmalines® die Cutoff-Dichte von $7,45 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Dies ist möglich, da die Eindringtiefe von Mikrowellen der Frequenz $2,45 \text{ GHz}$ in ein dichtes Plasma mit Dichten oberhalb der Cutoff-Dichte etwa gleich $\frac{c}{\omega_{pe}}$ ist und damit im betrachteten Fall mehrere Zentimeter beträgt.

An der in Abb. 2.5 durch einen Pfeil gekennzeichneten Position bei $+90 \text{ mm}$ wurden dann bei gleichen Bedingungen auch axiale Messungen der Elektronendichte durchgeführt. Die Schwierigkeit liegt dabei in dem starken Gradienten der Elektronendichte an dieser Position, der eine sehr exakte Positionierung der Sonde erforderlich macht.

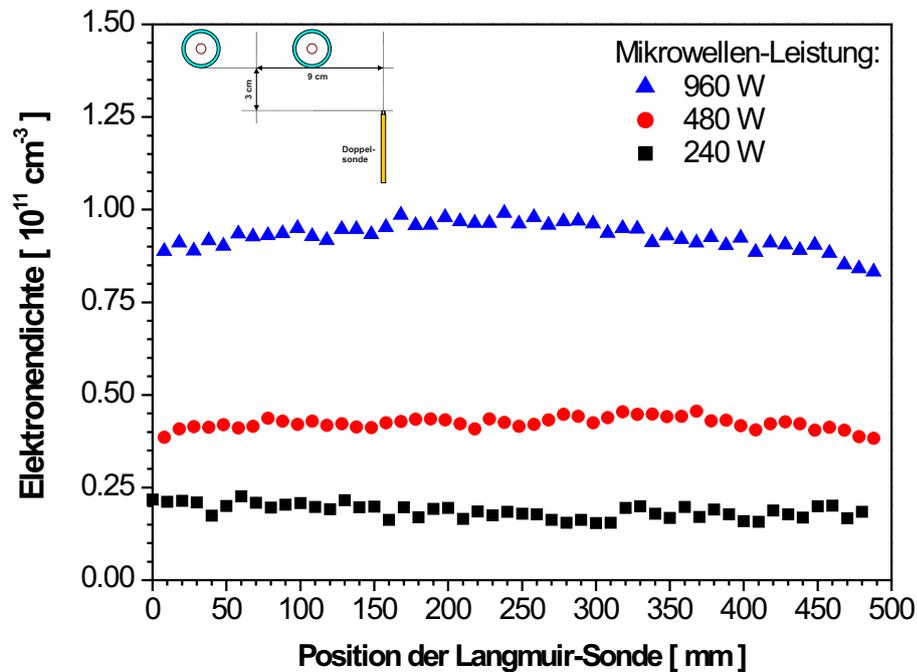


Abbildung 2.6: Messung der axialen Elektronendichte-Verteilung bei unterschiedlichen eingekoppelten Mikrowellen-Leistungen.

In Abb. 2.6 sind die gemessenen axialen Elektronendichte-Verläufe für die 3 unterschiedlichen eingekoppelten Leistungen dargestellt. Bei allen 3 Leistungen ergibt sich eine nahezu konstante Elektronendichte auf der vermessenen Länge von 48,8 cm. Mit steigender Leistung wird ein größerer Anteil der Argon-Atome ionisiert, und die Elektronendichte nimmt entsprechend zu. Die hiermit bestätigte axiale Homogenität der Duo-Plasmaline[®] ist die Grundlage für die homogene Behandlung flächiger Substrate.

2.1.2 Homogenes Ätzen von Plexiglas

Als erster einfacher Test für die Homogenität der Plasmabehandlung wurde das Ätzen von Plexiglas in einem Sauerstoff-Plasma untersucht. Dazu wurde bei einem Gasfluß von 80 sccm Sauerstoff bei einem Arbeitsdruck von 6 Pa und einer eingekoppelten Leistung von 800W die Ätzrate von Plexiglas gemessen.

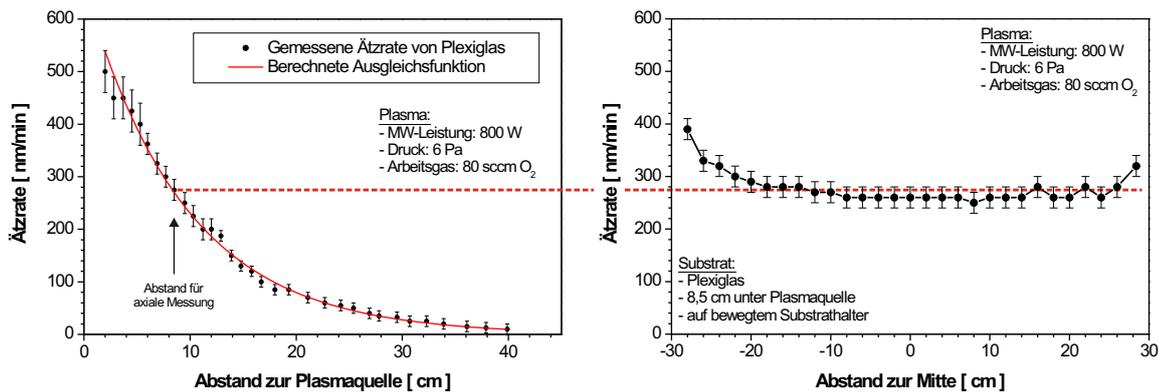


Abbildung 2.7: Ätzraten von Plexiglas in einem O₂-Plasma; radiale Abhängigkeit links und axiale Homogenität rechts.

In Abb. 2.7 ist links die Abhängigkeit der Ätzrate, gemessen in Nanometer pro Minute, vom Abstand des geätzten Substrats zur Unterkante der Duo-Plasmalines[®] aufgetragen. Die Ätzrate zeigt einen ähnlichen Abfall mit steigendem Abstand, wie die im letzten Abschnitt gemessene Elektronendichte. Bei nur 2,5 cm Abstand beträgt die Ätzrate 500 nm/min und nimmt dann bei 40 cm Abstand bis auf 10 nm/min nahezu exponentiell ab. Im Abstand von 8,5 cm unter der Plasmaquelle beträgt die gemessene Ätzrate 275 nm/min.

Für diesen Abstand wurde im rechten Graphen von Abb. 2.7 die axiale Homogenität der Plasmabehandlung überprüft. Wie aus den Elektronendichte-Messungen erwartet, ergibt sich eine sehr homogene Ätzrate auf einer Breite von 40 cm in der Mitte

der Plasmaanlage. Weiter außen, zum Rand der Anordnung hin, steigt die Ätzrate dann unerwartet leicht an, was daran liegt, daß der vermessene Plexiglasstreifen über den in Abb. 2.8 gezeigten Probenträger links und rechts hinausragt. Dadurch ist an diesen Stellen wegen der reduzierten Wärmeabfuhr die Substrattemperatur und damit die Ätzrate erhöht. Da in dem gezeigten Fall des Ätzens von Plexiglas in einem Sauerstoff-Plasma das Arbeitsgas nur aus einer Komponente besteht, ist die Art der Gaszuführung unkritisch für die Homogenität der Plasmabehandlung.

2.1.3 Homogene Schichtabscheidung

Bei der Abscheidung quarzähnlicher SiO_x -Schichten aus einem Arbeitsgasgemisch bestehend aus Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Sauerstoff kommt der Gaszuführung eine entscheidende Bedeutung zu. Die SiO_x -Schichten haben eine Vielzahl von Anwendungen wie z.B. Korrosionsschutz, Diffusionsbarriere, elektrische Isolation oder Kratzschutz. Zur ortsaufgelösten Überprüfung der axialen Homogenität der Beschichtungsrate wurde der in Abb. 2.8 gezeigte Aufbau verwendet.

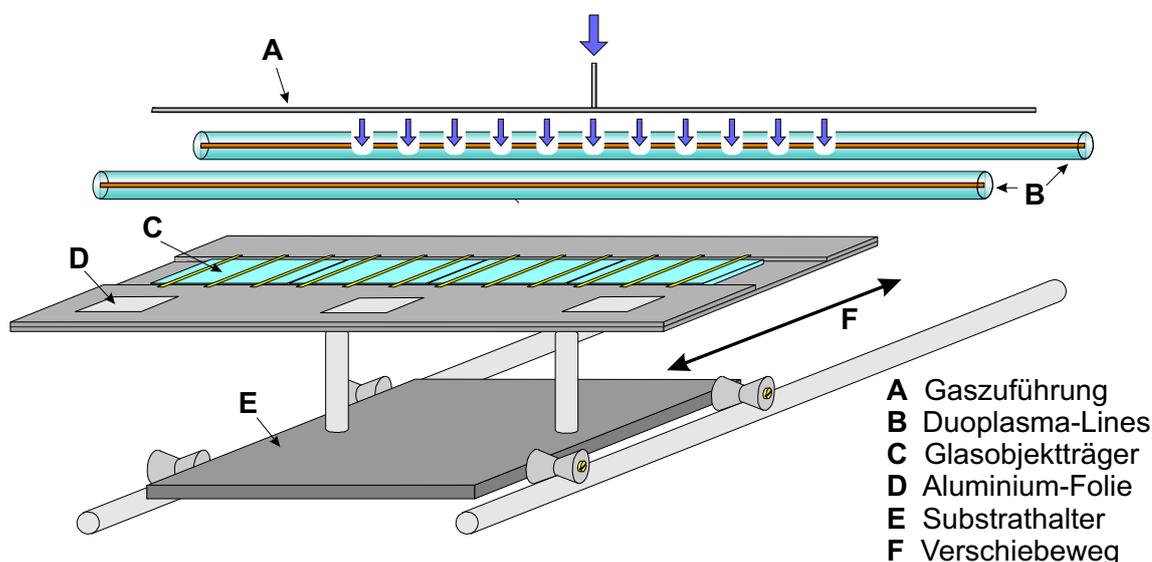


Abbildung 2.8: Aufbau zur Messung der Homogenität der Schichtabscheidung.

Es wurden mehrere Glasobjektträger (C) mit abgeklebten Bereichen zur Schichtdickenmessung auf einem Aluminium-Substrathalter (E) nebeneinander angeordnet. Auf diese Weise kann auf einer Breite von 64 cm die Beschichtungsrate ortsaufgelöst gemessen werden. Die Ortsangaben erfolgen immer bezogen auf die Mitte der Duo-

Plasmalines[®](B). Wie schon im vorigen Abschnitt wird der Substrathalter während der Beschichtung senkrecht zu den Achsen der Plasmaquellen bewegt (F), um eine flächige, homogene Abscheidung zu gewährleisten. Um hohe Beschichtungsraten zu erzielen, wird eine Gasdusche (A) verwendet, deren Geometrie optimiert werden muß. Dazu wurden, wie im Folgenden gezeigt wird, die Abstände und Durchmesser der einzelnen Gasduschen-Öffnungen dem jeweiligen Beschichtungsprozeß angepasst.

In Abb. 2.9 ist das Ergebnis solcher Homogenitätsmessungen dargestellt. Aufgetragen ist die Beschichtungsrate in Nanometer pro Minute über der axialen Position, bezogen auf die Mitte der Anordnung. Bei den 3 durchgeführten Messungen wurden alle äußeren Parameter der Beschichtungsanlage konstant gehalten. Die eingekoppelte Mikrowellen-Leistung betrug jeweils 1200 W. Beschichtet wurde mit einem konstanten Monomer-Fluß von 10 *sccm* HMDSO und 100 *sccm* Sauerstoff bei einem Arbeitsdruck von 30 Pa. Der Abstand der Glasobjektträger zur Unterkante der Duo-Plasmalines[®] betrug jeweils 4,0 cm.

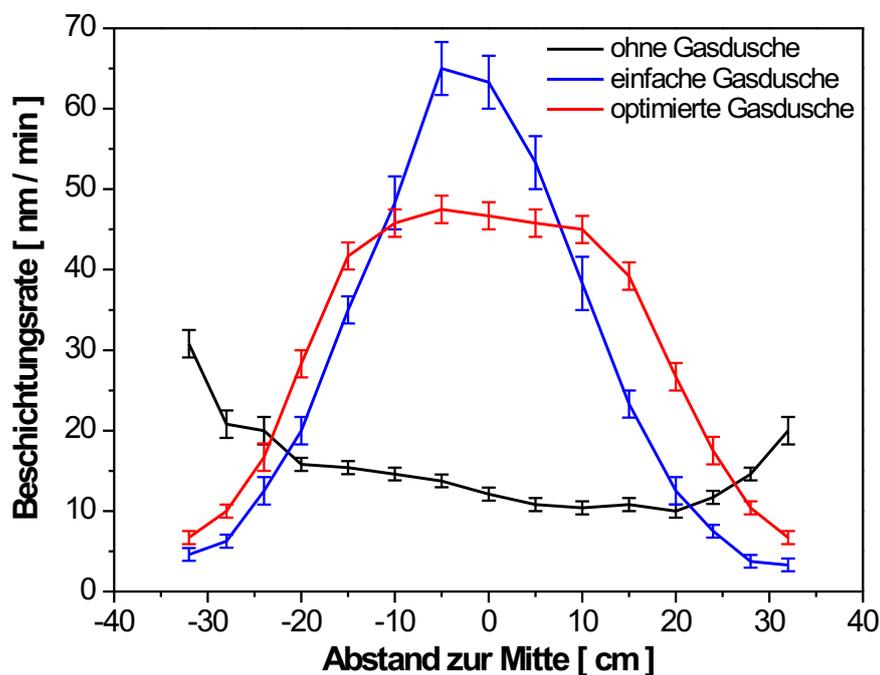


Abbildung 2.9: Homogene Schichtabscheidung ohne und mit optimierter Gaszuführung.

Ohne Gasdusche sind die Abscheideraten gering. Wie schon beim Ätzen von Plexiglas (vgl. Abb. 2.7) sind die gemessenen Raten im Bereich von -20 cm bis $+20$ cm

näherungsweise konstant zwischen 10 und 15 nm/min . Die Asymmetrie in diesem Bereich wird durch eine unsymmetrisch zur Mitte liegende Gaszuführung und die dezentrale Anordnung des Pumpstutzens verursacht.

Die „einfache“ Gasdusche mit zentraler Gaszuführung und äquidistanten Auslaßbohrungen mit unterschiedlicher Quellstärke, die mit zunehmendem Abstand von der Mitte absinkt, führt zu einem starken Anstieg der Beschichtungsrate bis auf über 60 nm/min in der Mitte der Anordnung. Die Beschichtungsrate nimmt jedoch, verursacht durch das Druckgefälle zu den äußeren Öffnungen der Gasdusche, ähnlich wie bei einem Gauß-Profil zur Seite hin ab.

Das Ziel einer gleichmäßigen, hohen Beschichtungsrate auf einer Fläche von 30 mal 30 cm^2 für die Beschichtung von Solarzellenmodulen konnte erst nach einer Optimierung der Gasdusche in Richtung homogener Quellstärke erreicht werden. Nach der Anpassung der Position und Größe der Auslaßbohrungen ergibt sich im Bereich zwischen -15 cm und $+15\text{ cm}$ eine gleichmäßig hohe Beschichtungsrate von $\approx 45\text{ nm/min}$ (s. mittlere Kurve in Abb. 2.9).

Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgestellt werden, daß die Plasmaquelle Duo-Plasmaline[®] sehr gut für die homogene Plasma-Behandlung flächiger Substrate geeignet ist. Durch Anpassung der Gaszuführung können auch aus beliebig komplexen Gasmischungen homogene Schichten bei hohen Beschichtungsraten auf flächige Substrate mit homogener Schichtdicke abgeschieden werden. Da die Länge des Plasmas nur von der zur Verfügung stehenden Mikrowellen-Leistung abhängt, ist auch eine Skalierbarkeit der Plasmaquelle für industrielle Anwendungen sehr leicht möglich und in einigen Fällen auch schon realisiert.

2.2 Plasmodul[®]

Das Plasmodul[®] ist eine Weiterentwicklung des Duo-Plasmaline[®]-Prinzips [13]. Um eine größtmögliche Flexibilität zu gewährleisten, wurde die Laboranlage modular aufgebaut (vgl. Abb. 2.10). Die Anlage wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Muegge Electronic GmbH konzipiert und steht dem Institut für Plasmaforschung zur Charakterisierung und Plasmabehandlung jeder Art von Substraten zur Verfügung.

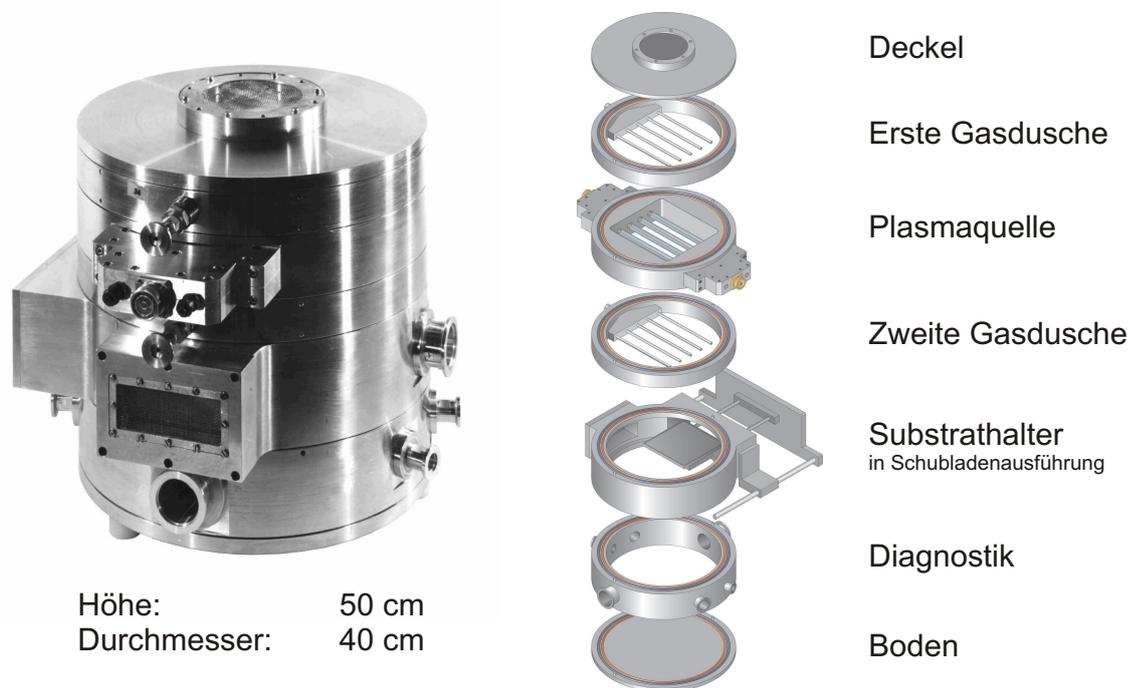


Abbildung 2.10: Das modulare Anlagenkonzept Plasmodul[®].

Die gesamte Apparatur hat einen Durchmesser von 40 *cm* und eine Höhe von 50 *cm*. Die sieben Module erfüllen die folgenden Funktionen:

1. Die Deckelplatte hat ein mikrowellenabgeschirmtes Quarzfenster und bietet damit Zugang für spektroskopische Untersuchungen des Plasmas.
2. Durch die obere Gasdusche können dem Plasma beliebige Arbeitsgase homogen zugeführt werden.
3. Die Plasmaquelle befindet sich im dritten Modul und besteht aus vier parallel angeordneten Duo-Plasmalines[®].

4. Die zweite Gasdusche ermöglicht eine „remote“-Beschichtung, bei der ein zweites Gasgemisch mit den aus der oberen Gasdusche kommenden und dann im Plasma entstehenden Teilchen reagiert.
5. Das 5. Modul hat neben dem Substrathalter noch ein grosses Sichtfenster, das für optische Untersuchungen während der Plasmabehandlung genutzt werden kann.
6. In dem „Diagnostik“-Modul befinden sich der Pumpstutzen und verschiedene Flansche für Druckmessung und andere Diagnostik-Durchführungen.
7. Abgeschlossen wird der Aufbau durch eine Bodenplatte.

In Abb. 2.11 ist das Plasmaquellen-Modul noch einmal größer dargestellt. Auf beiden Seiten befindet sich ein koaxialer Anschluß für die Mikrowellen-Versorgung des Moduls. Die eingespeiste Mikrowellenleistung wird gleichmäßig auf die 4 Duo-Plasmalines[®] verteilt.

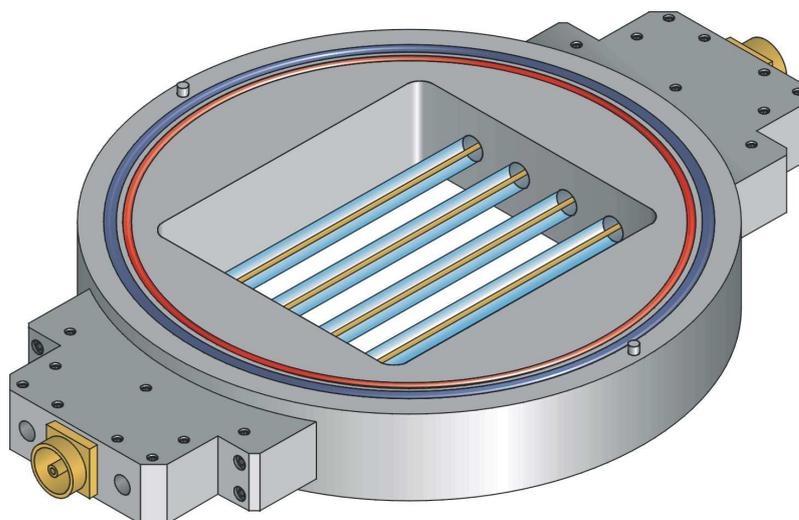


Abbildung 2.11: Zeichnung des Plasmaquellen-Moduls im Plasmodul[®].

Die Duo-Plasmalines[®] haben einen Durchmesser von $1,4\text{ cm}$ und eine Länge von 20 cm ; sie sind in einem Abstand von jeweils $3,5\text{ cm}$ parallel zueinander angeordnet. Auf diese Weise bilden die 4 parallel angeordneten Plasmaquellen eine „Plasmafläche“ von $14 \times 20\text{ cm}^2$. Abbildung 2.12 zeigt Bilder der Plasmaquelle, von oben aufgenommen, mit und ohne Plasma. Details zur Charakterisierung der Elektronendichte und Abscheidung von Siliziumoxid und Siliziumnitrid-Schichten sind in [18] und [19] zusammengefaßt.

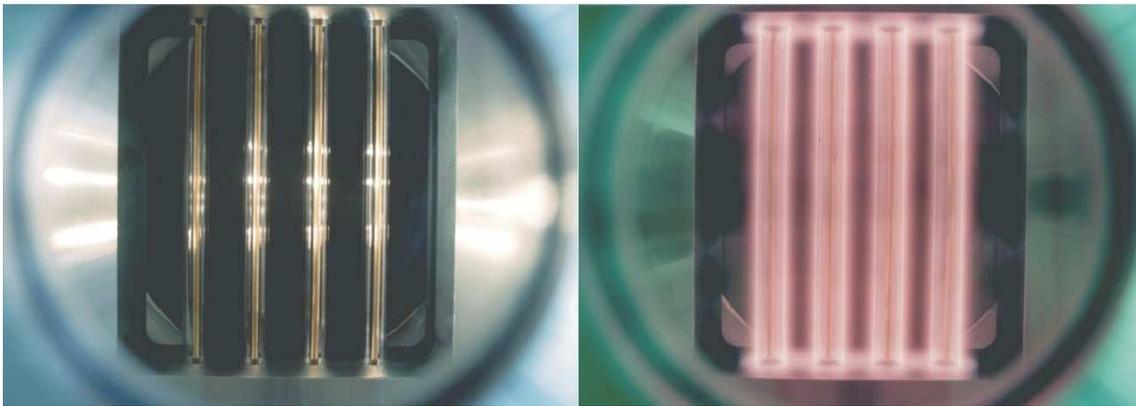


Abbildung 2.12: Aufsicht auf das Array aus 4 Duo-Plasmalines[®] im Plasmodul[®]; links ohne Plasma; rechts mit Stickstoff-Plasma.

Die Flexibilität des Plasmodul[®]-Konzepts hat sich für die dort beschriebenen Schichtsysteme sehr gut bewährt. Das Plasmodul[®] wurde deshalb auch zur Oberflächenbehandlung von Brennstoffzellen-Membranen verwendet, die Inhalt dieser Arbeit sind.

2.3 Planartron[®]

Das Planartron[®] ist eine Weiterentwicklung des Plasmoduls[®] mit dem Ziel, durch eine mäanderförmige Führung der Plasmaline ein flächig homogenes Plasma zu erzeugen. Es wurde so konstruiert, daß es zum modularen Aufbau des Plasmoduls[®] kompatibel ist. Dadurch kann das in Abb. 2.13 gezeigte Quellenmodul als unterstes Modul in den in Abb. 2.10 gezeigten modularen Aufbau integriert werden.

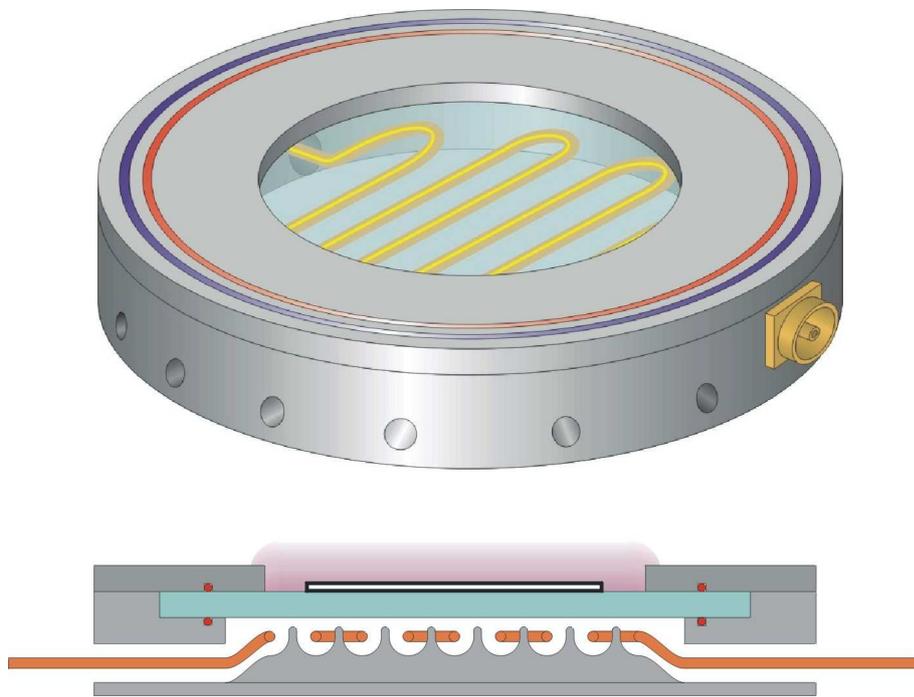


Abbildung 2.13: Zeichnung des Planartron[®] Plasmaquellen-Moduls mit einem Querschnitt darunter.

Die Mikrowelle wird dem System wie beim Duo-Plasmaline[®]-Prinzip im Normaldruck zugeführt. Im unteren Teil von Abb. 2.13 ist der Querschnitt des Planartron[®] gezeichnet. Bei dieser Plasmaquelle verläuft die Antennenstruktur unterhalb der Quarzglas-Platte. Die mäanderförmige koaxiale Struktur wird von beiden Seiten mit Mikrowellen gespeist und ist zur mikrowellentransparenten Quarzplatte hin geöffnet. Auf diese Weise kann die Mikrowelle durch die Quarzplatte hindurch in das Vakuumgefäß darüber eindringen und dort im Niederdruck ein homogenes, flächhaft ausgeprägtes Plasma erzeugen.

In Abb. 2.14 sind wieder von oben aufgenommene Bilder der Plasmaquelle mit und ohne Plasma wiedergegeben. Im linken Bild lässt sich sehr gut die mäanderförmige Struktur der Mikrowellen-Antenne erkennen. Das im rechten Bild gezeigte, homogene Plasma ist für die Behandlung flächiger Substrate bis hin zu Bahnware ideal geeignet.

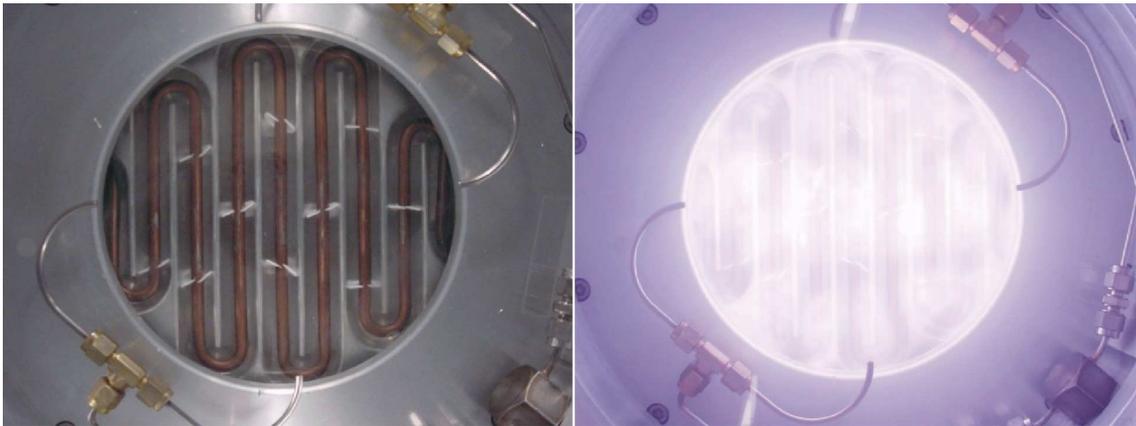


Abbildung 2.14: Aufsicht auf die Plasmaquelle Planartron®; links ohne Plasma; rechts mit Sauerstoff-Plasma.

Das Planartron® wurde schon erfolgreich zur Oberflächenaktivierung von Teflon® eingesetzt. Das zu aktivierende Teflon-Material wurde dazu direkt auf das Einkoppel-fenster gelegt. Durch den direkten Kontakt mit dem sehr intensiven Plasma ergaben sich sehr kurze Behandlungszeiten von unter einer Sekunde, die zu einer besseren Benetzbarkeit und Verklebbarkeit des Teflons® führten. Mit einer solchen Plasma-behandlung kann die Verklebbarkeit von Teflon® um einen Faktor von ≈ 28 erhöht werden [20]. Deshalb wurde diese Plasmaquelle auch zur Aktivierung des teflon-ähnlichen Membranmaterials für Brennstoffzellen-Anwendungen in dieser Arbeit eingesetzt [21].

Kapitel 3

Brennstoffzellen

Die im Kapitel 2 vorgestellten Plasmaquellen werden in der vorliegenden Arbeit zur Behandlung und Beschichtung von Brennstoffzellen-Membranen eingesetzt, um deren Oberflächen- und Permeations-Eigenschaften gezielt zu verbessern. Im nun folgenden Kapitel wird deshalb kurz die Funktionsweise von Brennstoffzellen erklärt, insbesondere die Funktion von Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, in denen die im Plasma behandelten Membranen vorteilhaft eingesetzt werden.

3.1 Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle

Bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff wird die große Energiemenge von $237,3 \frac{kJ}{mol}$ frei, die sich bei der unkontrollierten chemischen Reaktion, bei der die Reaktionspartner freien Kontakt haben, in einem spektakulären Knall (Knallgasreaktion) entlädt. Die gleiche Reaktion läuft in der Brennstoffzelle unter kontrollierten Bedingungen ab.

In Abb. 3.1 ist schematisch der Aufbau einer Brennstoffzelle dargestellt, ihre Funktionsweise ist der der Batterie sehr ähnlich. Im Gegensatz zur Batterie mit einem begrenzten Energievorrat ist die Brennstoffzelle jedoch ein offenes System mit einer kontinuierlichen Brennstoffzuführung [2].

In der Brennstoffzelle laufen im Prinzip die umgekehrten Vorgänge wie bei der Wasserelektrolyse ab. An der **Anode** findet die **Oxidation** des Wasserstoffs (oder eines anderen Brennstoffs) statt. Die dabei freiwerdenden Elektronen wandern durch das Elektrodenmaterial in den elektrischen Leiter ab. Über den Leiter und die äußere Last gelangen die Elektronen zur **Kathode**, an der sie den dort herangeführten

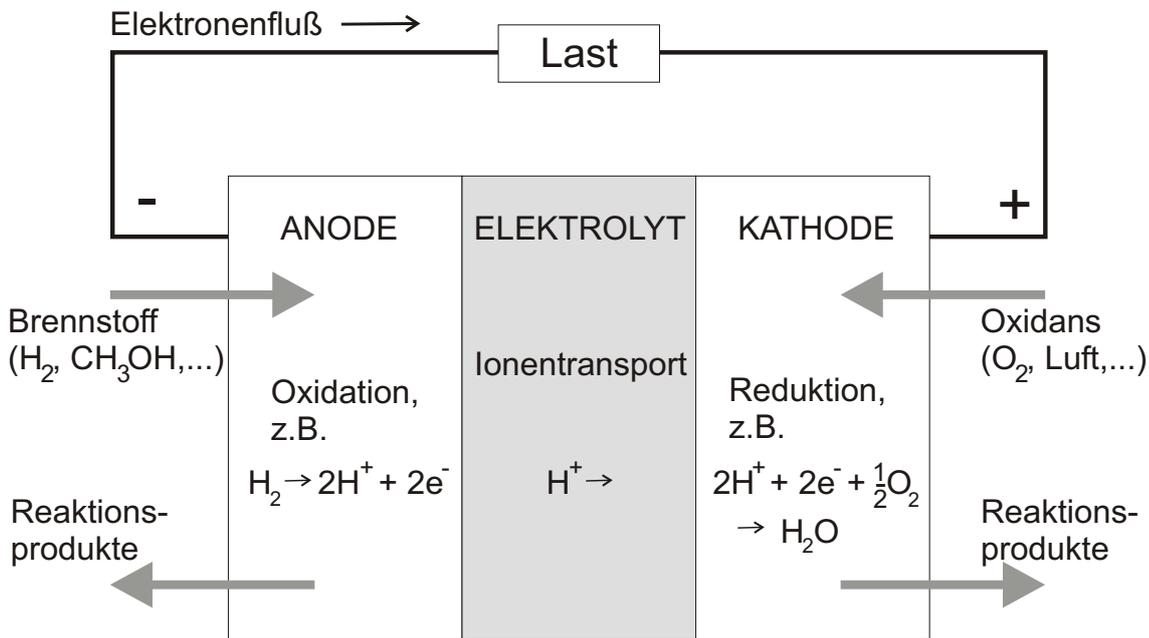
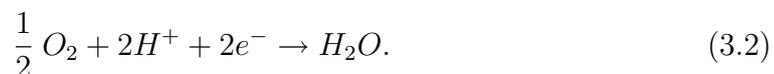


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau von Brennstoffzellen [1].

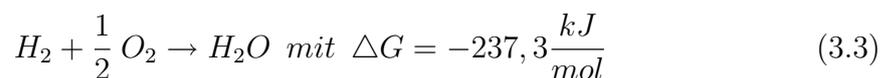
Sauerstoff **reduzieren**. Zwischen den Elektroden befindet sich der **Elektrolyt**, im vorliegenden Fall ein Protonenleiter, durch den die Protonen von der Anode zur Kathode gelangen. Dort bilden sie zusammen mit dem Sauerstoff und den Elektronen **Wasser**. Die beiden Teilreaktionen sind somit die *Anodenreaktion* [1]



und die *Kathodenreaktion*



Bezogen auf die Menge der beteiligten Moleküle wird bei der Nettoreaktion



die gleiche Energiemenge ΔG wie bei der Knallgasreaktion freigesetzt. Genauer betrachtet ist ΔG die molare freie Reaktionsenthalpie (auch Gibbs-Funktion genannt) der chemischen Reaktion und gibt damit die maximale Nutzarbeit des chemischen Prozesses an.

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.4)$$

wird bei negativer Entropieänderung ΔS mit steigender Temperatur der nutzbare Anteil ΔG der gesamten Enthalpieänderung ΔH (hier $-286,0 \frac{kJ}{mol}$) immer kleiner.

Durch die räumliche Trennung der beiden Teilreaktionen und die separate Führung von Elektronen und Protonen kann ein Teil der verfügbaren Reaktionsenergie in Arbeit umgewandelt werden, falls eine Last in den elektrischen Leiter eingebracht wird. Auf diese Weise wird die chemische Energie der Reaktion **direkt** in elektrische Energie umgewandelt. Der Umweg über thermische und mechanische Energie bei der konventionellen Erzeugung elektrischer Energie wird übersprungen. Es gibt infolgedessen keine Carnot-Begrenzung des Wirkungsgrades:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_0}{T_{max}}. \quad (3.5)$$

Dagegen gilt für den theoretischen elektro-chemischen Wirkungsgrad η_{el-ch} einer Brennstoffzelle [2]:

$$\eta_{el-ch} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (3.6)$$

Für energiefreisetzende Systeme sind ΔG und ΔH negativ [3]. Falls die Zahl der Moleküle in der Gasphase bei der Reaktion zunimmt, ist die Entropieänderung ΔS positiv. In diesem Fall ist η_{el-ch} größer als 100%. Bei der Reaktion nach Gleichung (3.3) nimmt jedoch die Zahl der Mole gasförmiger Komponenten von den Edukten zu den Produkten hin ab. Falls als Produkt Wasser in flüssiger Phase entsteht, ergibt sich ein theoretischer reversibler Wirkungsgrad von $\eta_{el-ch} = 83\%$ und eine reversible elektromotorische Kraft der Reaktion von $E^0 = 1,229V$ (bei $25^\circ C$, Standard-Bedingungen)[3]. Für den Fall, daß als Produkt Wasserdampf entsteht ist die Entropieänderung geringer und damit der theoretische reversible Wirkungsgrad mit $\eta_{el-ch} = 95\%$ größer [3].

Im Idealfall vernachlässigbar kleinen Stromflusses kann die gesamte reversible Zellspannung an der äußeren Last abgegriffen werden. Unter realen Brennstoffzellenbedingungen mit Stromfluß existieren jedoch eine Reihe von Ursachen für Spannungsverluste. Diese so genannten Über- oder Polarisationsspannungen entstehen durch die begrenzte Kinetik der Elektrodenreaktionen, durch Ohm'sche Verluste beim Protonentransport im Elektrolyten sowie durch Diffusionsverluste beim Reaktanden-Transport zu den Reaktionsplätzen. Der reale Wirkungsgrad der Brennstoffzelle reduziert sich dann auf

$$\eta_{real} = \eta_{el-ch} \cdot \frac{U_{real}}{E^0} = 0,83 \cdot \frac{U_{real}}{1,229 V} = 0,68 \cdot \frac{U_{real}}{V} \quad (3.7)$$

Mit steigender Stromdichte fällt die Zellspannung U_{real} ab, damit wird der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle kleiner.

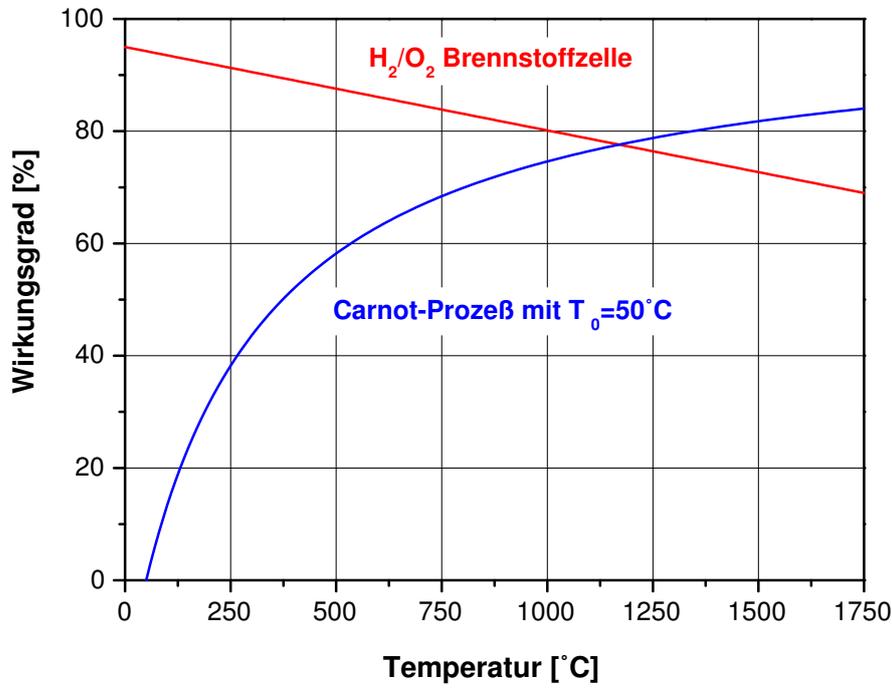


Abbildung 3.2: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle und einer Carnot-Maschine [2, 3].

Abb. 3.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des theoretischen elektro-chemischen Wirkungsgrades einer H_2/O_2 Brennstoffzelle im Vergleich zu dem theoretischen Wirkungsgrad eines Carnot-Prozesses mit $T_0 = 50^\circ\text{C}$. Im Gegensatz zum Carnot-Prozess, der erst bei sehr hohen Verbrennungstemperaturen einen hohen Wirkungsgrad erreicht, hat die Brennstoffzelle ihren maximalen elektro-chemischen Wirkungsgrad bei kleinen Temperaturen. Aus diesem Vergleich folgen zwei wichtige Zusammenhänge für den mobilen Einsatz von Brennstoffzellen, durch die sie mit modernen Verbrennungsmotoren konkurrieren können:

1. Die höchsten Wirkungsgrade erreichen Brennstoffzellen mit kleinen Betriebstemperaturen.
2. Vor allem im Teillast-Bereich, wo der Verbrennungsmotor prinzipiell einen geringen Wirkungsgrad hat, ergeben sich Effizienz-Vorteile für die Brennstoffzelle.

3.2 Aufbau einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle

Die Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) bildet das Kernstück der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC). Ihr Aufbau ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Als Elektrolyt kommen bei diesem Brennstoffzellentyp Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) zum Einsatz mit einer typischen Dicke zwischen $50\mu m$ und $200\mu m$. Diese Membranen besitzen nicht nur eine gute Protonenleitfähigkeit, sondern auch eine gute mechanische Stabilität und haben damit eine wichtige Funktion als Separator zwischen den anoden- und kathodenseitigen Reaktionsräumen. Auf beiden Membranseiten befinden sich poröse Gasdiffusionselektroden, die aus jeweils einer aktiven Katalysatorschicht und einer Gasverteilerschicht bestehen.

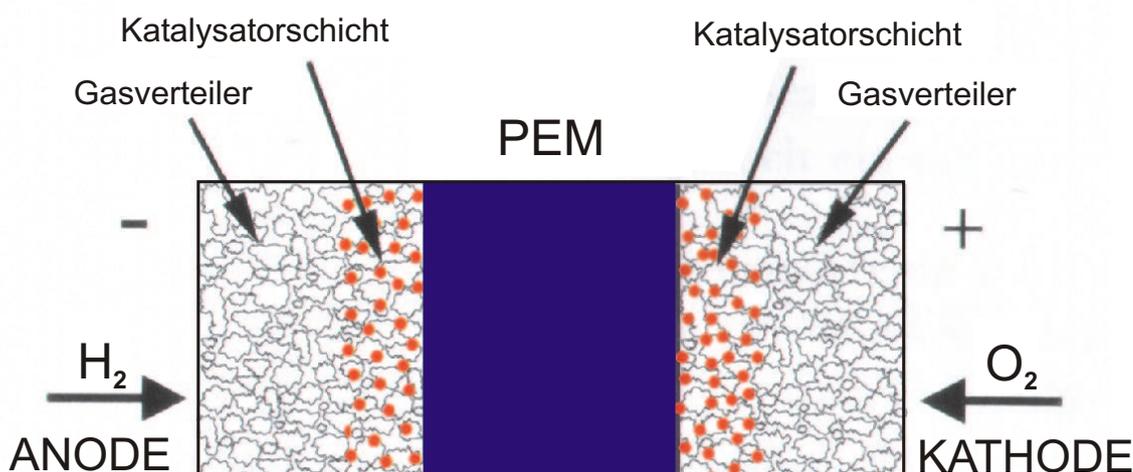


Abbildung 3.3: Aufbau und Funktionsprinzip der Membran-Elektroden-Anordnung einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle

Die heutzutage gebräuchlichen Membran-Elektrolyte sind perfluorierte, schwefelsaure Ionomere (PFSI) wie z.B. die kommerziell erhältlichen Nafion[®]-Membranen von Du Pont de Nemours, die auch hauptsächlich für die in dieser Dissertation präsentierten Untersuchungen verwendet wurden [22].

Die Schlüsselvariable für die Funktion solcher Polymer-Elektrolyt-Membranen ist ihr Wassergehalt. Eine detaillierte Beschreibung der bekannten elektrophysikalischen und verfahrenstechnischen Eigenschaften von Nafion[®] wird im folgenden Kapitel gegeben. Da eine ausreichende Befeuchtung die notwendige Voraussetzung für einen guten Membranbetrieb ist, sind die möglichen Betriebstemperaturen auf den Be-

reich $\lesssim 100^\circ\text{C}$ beschränkt. Durch den Betrieb bei niedrigen Temperaturen (typisch 80°C) und durch die dank des Polymer-Elektrolyts erzielbaren hohen Flächenleistungsdichten von bis zu $1000 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ können in modernen Brennstoffzellen-Stacks Leistungsdichten von 700 W pro kg und 1000 W pro Liter (Ballard Power Systems, Inc., 1995) realisiert werden. Damit ist die PEFC für den Einsatz in mobilen Anwendungen geradezu prädestiniert. Hinzu kommen als vorteilhafte Eigenschaften die kurzen Startzeiten und die hohe Dynamik bei Lastwechseln [23]. Andererseits erzeugen die notwendige Befeuchtung sowie die niedrigen Betriebstemperaturen jedoch auch eine Reihe von Problemen:

1. Zur Aufrechterhaltung der Protonenleitfähigkeit ist eine **Membran-Befeuchtung** nötig.
2. Um bei niedrigen Temperaturen ausreichende Reaktionsraten in den Elektroden zu erzielen, sind **teure Edelmetall-Katalysatoren** notwendig.
3. Die geringe CO-Toleranz der Katalysatoren erfordert **hochreine Brennstoffe** mit weniger als 100ppm CO-Anteil.
4. Die Elektroden besitzen eine komplizierte Struktur, da eine **Dreiphasengrenze** zwischen Elektroden-Material, Brennstoff und Elektrolyt-Membran großflächig hergestellt werden muß.

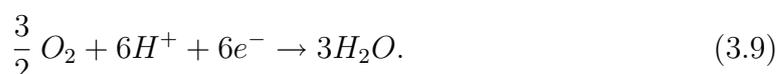
Für den Einsatz in Automobilen ist Wasserstoff als Brennstoff umstritten, da die Handhabung, Speicherung und Verteilung des gasförmigen Brennstoffes problematisch ist. Aktuelle Wasserstoff-Druckspeicher erreichen nur eine Speicherdichte von 5 bis 7%, d.h. um eine ausreichende Reichweite zu gewährleisten, wäre ein sehr großer und schwerer Wasserstoffspeicher nötig. Um Brennstoffzellen mit leichter zu transportierenden, flüssigen Brennstoffen wie Diesel, Benzin oder Methanol zu betreiben, gibt es entweder die Möglichkeit, an Bord des Fahrzeuges aus dem flüssigen Brennstoff Wasserstoff zu reformieren oder eine Brennstoffzelle einzusetzen, die diesen flüssigen Brennstoff direkt umsetzen kann. Diese zweite, sehr elegante Lösung wird seit Jahren in Form der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle entwickelt.

3.3 Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

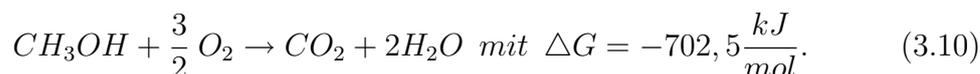
Der in Abb. 3.3 gezeigte Aufbau gilt in gleicher Weise auch für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), nur daß anstatt gasförmigem, befeuchtetem Wasserstoff jetzt flüssiges Methanol auf der Anodenseite als Brennstoff zugeführt wird. Die Anodenreaktion lautet dann:



Die Kathodenreaktion bleibt ähnlich wie in Gleichung (3.2):



Zusammen ergibt sich dann die Nettoreaktion [3]:



Die gesamte Enthalpieänderung ΔH dieser Nettoreaktion beträgt $-726,6 \frac{kJ}{mol}$, damit ergibt sich nach Gleichung (3.6) ein theoretischer reversibler Wirkungsgrad von $\eta_{rev} = 96,7\%$ [3]. Die reversible elektromotorische Kraft der Reaktion und damit die theoretische maximale Zellspannung beträgt $E^0 = 1,186V$ (bei $25^\circ C$, Standardbedingungen)[24].

In Abb. 3.4 werden die drei wesentlichen Konzepte zur Versorgung eines Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellensystems miteinander verglichen. Das linke Bild zeigt die klassische H_2/O_2 -PEFC mit einem Wasserstofftank. Die Speicherung von Wasserstoff erfolgt entweder flüssig bei sehr tiefen Temperaturen, gasförmig bei sehr hohen Drücken oder in Metallhydrid-Speichern [1]. Die Wasserstofferzeugung mittels Reformers und anschließender Gasreinigung (GR) vor Ort macht eine sehr komplexe Systemtechnik erforderlich (mittleres Bild in Abb. 3.4). Im Vergleich zu diesen beiden Möglichkeiten bedeutet das im rechten Bild gezeigte DMFC-Konzept eine erhebliche Systemvereinfachung, da der komplexe Reformer entfällt und das bei Raumtemperatur flüssige Methanol einfach in einem Tank mitgeführt werden kann.

Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der DMFC wurden von Hogarth und Hards [9], Wasmus und Küver [10] sowie McNicol et al. [11] zusammengefaßt. Methanol erweist sich als vorteilhafter Brennstoff für die Anwendung in Fahrzeugen. Es ist unter Normalbedingungen flüssig, hat eine hohe Energiedichte ($6,03 \frac{kWh}{kg}$), ist biologisch abbaubar und aus verschiedenen, auch regenerativen Quellen leicht zugänglich

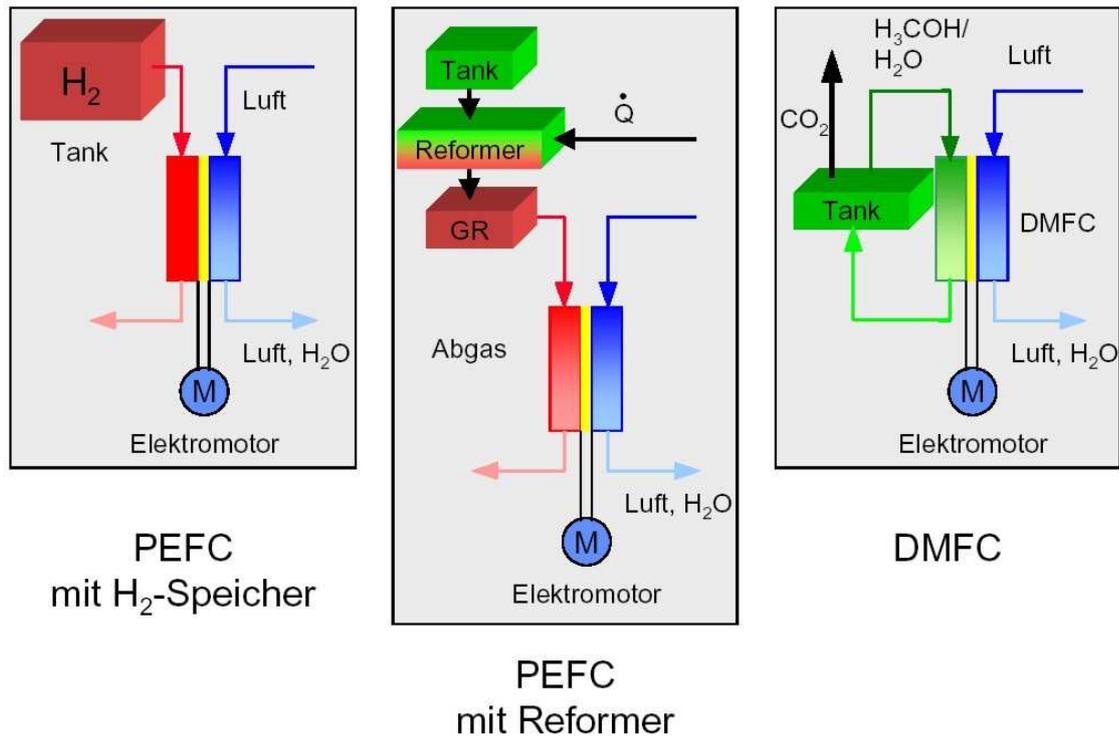


Abbildung 3.4: Vergleich des Systemaufbaus von PEFCs mit und ohne Reformer mit einer DMFC.

(Erdgas, Kohle, Biomasse, CO₂ der Luft). Als Nachteile sind die Toxizität von Methanol und dessen unbegrenzte Mischbarkeit mit Wasser zu nennen [23].

Leider ergeben sich im Vergleich zur H₂/O₂-PEFC aber auch einige zusätzliche Probleme bei der technischen Realisierung der DMFC:

1. Potentialverluste an der Anode aufgrund geringer Katalysatoraktivität.
2. Wirkungsgradeinbußen infolge von Methanoldurchtritt durch die Elektrolytmembran.
3. Das zur Kathode gelangte Methanol wird dort größtenteils zu Kohlendioxid umgesetzt. Das führt zu zusätzlichen Potentialverlusten an der Kathode aufgrund einer Mischpotentialbildung [25].

Zur Lösung des Problems 1 werden zum einen die Elektrokatalysatoren auf der Anodenseite für die Methanoloxidation optimiert (z.B. Pt/Ru Legierungen); zusätzlich muß aber auch noch die Elektrodenstruktur zur Schaffung einer möglichst großflächigen Dreiphasengrenze verbessert werden. Aktuelle Ansätze versuchen, mit Hilfe von gezielter chemischer oder elektrochemischer Abscheidung des Katalysators an

der Dreiphasenzone den Anteil des aktiven Katalysatormaterials zu erhöhen [26, 27]. Zusätzlich wird in dieser Arbeit beschrieben, wie durch eine Oberflächenbehandlung in einem Niederdruckplasma die Oberfläche von verschiedenen Polymer-Elektrolyt-Membranen gezielt hydrophobiert oder hydrophiliert werden kann, was dann zu einem besseren Kontakt zwischen Katalysatorschicht und Membran führt.

Für die Reduktion des Methanoldurchtritts (Problem 2), aus der Literatur bekannt als Methanol-Crossover [12], gibt es zwei mögliche Ansätze. Erstens werden neue Membranmaterialien (z.B. Säure-Base-Blendpolymere [6], protonenleitende Keramiken [28],...) mit geringerer Methanolpermeabilität bei vergleichbarer Protonenleitfähigkeit entwickelt. Die zweite Möglichkeit ist die Verringerung der Methanolpermeabilität der zur Zeit verwendeten Polymer-Membranen (v.a. Nafion[®]) durch geeignete Barrieretechniken. Eine Möglichkeit zur Verringerung der Methanolpermeabilität ist eine aus einem Niederdruckplasma abgeschiedene Barrierschicht, deren Erzeugung und Charakterisierung ein wesentlicher Bestandteil dieser Dissertation sind. Auch andere Barrierschichten werden in der Literatur diskutiert, wie z.B. elektrochemisch abgeschiedene Palladiumschichten [29] oder Sol-Gel-Schichten [30]. Alternativ kann die Vernetzung von Nafion[®] modifiziert werden, entweder durch die Wirkung von Niederdruck-Plasmen, was auch Bestandteil dieser Arbeit ist, oder durch andere Verfahren wie z.B. Elektronenstrahlvernetzung [31].

Um beurteilen zu können, welche Bedeutung und welche Auswirkungen auf die Zellen-Eigenschaften eine Reduktion der Methanolpermeabilität hat, wurde am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, genauer im Teilinstitut IWW-3 des Forschungszentrums Jülich bei DMFC-Systemsimulationen die Auswirkung der Verringerung der Methanolpermeabilität auf die mittlere Stromdichte einer Testzelle simuliert [4]. Man ging davon aus, daß durch eine Barrieretechnik die Methanolpermeabilität der Membran reduziert werden kann, ohne die Protonenleitfähigkeit negativ zu beeinflussen. Das Ergebnis dieser Studie ist in Abb. 3.5 dargestellt. Betrachtet man zunächst die Abszisse, wo der aktuelle Stand der simulierten Zelle ohne Barrieretechnik dargestellt ist, fällt auf, daß die Stromdichte mit steigender Methanolkonzentration von $1578 \frac{A}{m^2}$ für eine 0,5-molare Methanollösung auf $1372 \frac{A}{m^2}$ für eine 2-molare Methanollösung abnimmt. D.h. trotz steigender Brennstoffkonzentration nimmt die Leistung der Zelle ab. Grund dafür ist die stärkere Mischpotentialbildung an der Kathode, die durch den zunehmenden Methanol-crossover verursacht wird. Deshalb arbeiten aktuell betriebene DMFCs mit nur 0,5 bis 1 molaren Metha-

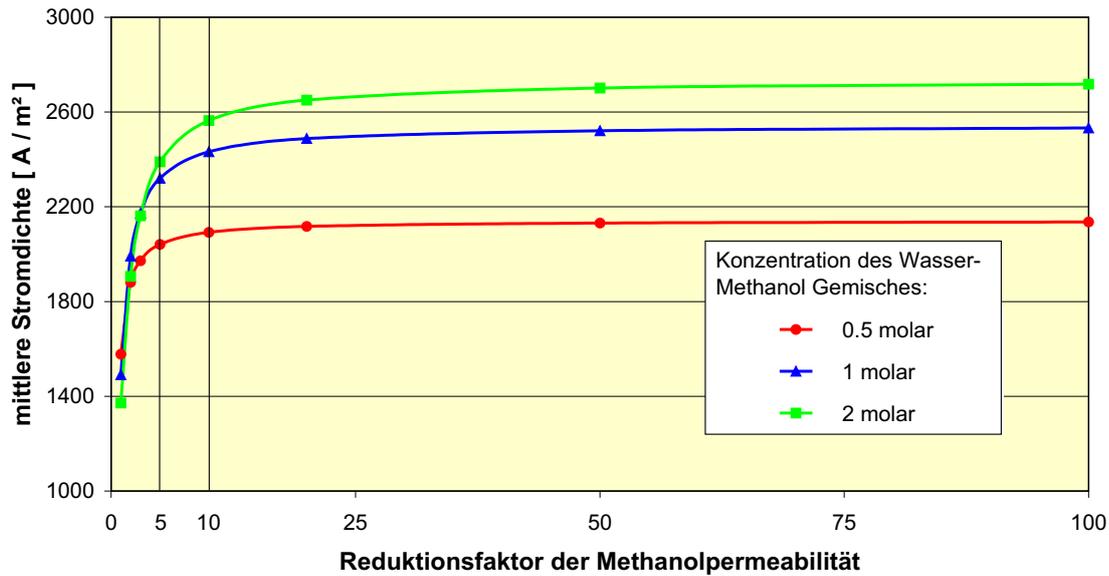


Abbildung 3.5: Ergebnisse einer Simulationsrechnung des IWV3 der FZ Jülich: Auswirkung der Reduktion der Methanolpermeabilität auf den mittleren Strom in einer DMFC-Testzelle [4].

nollösungen (das sind nur 2 bis 4% Methanol in Wasser).

Schon eine Halbierung der Methanolpermeabilität würde den mittleren Strom der Zelle für eine 1-molare Methanollösung von $1491 \frac{A}{m^2}$ um 34% auf $1992 \frac{A}{m^2}$ steigern. Bei einer weiteren Reduktion der Methanolpermeabilität liefert dann schon die 2-molare Methanollösung die größten mittleren Stromstärken. Durch eine Reduktion um einen Faktor 10 kann in diesem Fall der Strom von $1372 \frac{A}{m^2}$ auf $2650 \frac{A}{m^2}$ praktisch verdoppelt werden. Eine noch bessere Barrieretechnik mit Reduktionsfaktoren größer als 10 bringt dann kaum noch einen praktischen Vorteil. Daraus folgt unmittelbar die **Zielsetzung** der in dieser Dissertation untersuchten Barrieretechniken und deren **Motivation**. Gelänge es, durch eine plasmapolymerisierte Barrierschicht oder durch eine im Plasma hervorgerufene Vernetzung der Polymer-Elektrolyt-Membran die Methanolpermeabilität zu reduzieren, ohne die Ionenleitfähigkeit der Membran negativ zu beeinflussen, könnte der Wirkungsgrad einer DMFC damit erheblich gesteigert werden. Reduktionsfaktoren der Methanolpermeabilität zwischen 2 und 10 müssen dabei angestrebt werden. Die Schwierigkeit wird dabei der Erhalt der Ionenleitfähigkeit sein, da die Ionenleitfähigkeit von Nafion[®] stark mit dem Wassergehalt der Membran verknüpft ist, wie der folgende Abschnitt zeigen wird.

3.4 Nafion[®] als Polymer-Elektrolyt-Membran

Die Schlüsselkomponente in einer PEFC oder auch DMFC ist die multifunktionale Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM), die gleichzeitig Protonenleiter, Separator und mechanischer Stabilisator ist. Die Möglichkeit, Ionomer-Membranen in elektrochemischen Energiewandlern als Elektrolyt und Separator zu verwenden, wurde zuerst von Grubb 1959 diskutiert [32]. Die Anforderungen an eine derartige Membran sind vielfältig und äußerst anspruchsvoll. Die Polymer-Elektrolyt-Membran sollte:

- eine hohe Protonenleitfähigkeit besitzen, jedoch elektrisch isolierend sein,
- eine gute thermische und mechanische Stabilität aufweisen,
- innerhalb einer chemisch aggressiven Umgebung inert sein,
- gute Separatoreigenschaften haben, d.h. geringe Permeabilitäten für H_2 und O_2 im Falle der PEFC und für Methanol im Falle der DMFC aufweisen,
- eine geeignete Oberfläche besitzen, damit ein guter Kontakt mit den Elektroden hergestellt werden kann,
- unter Brennstoffzellenbedingungen bei ausreichender Befeuchtung betrieben werden können und
- über die für mobile Anwendungen erforderliche Lebensdauer von etwa 8000 Stunden eine vernachlässigbare Degradation aufweisen.

Lange Zeit schienen all diese Anforderungen unvereinbar zu sein. PEFC Brennstoffzellen hatten entweder zu geringe Leistungsdichten oder zu kurze Lebensdauern. Eine enorme Verbesserung wurde schließlich durch die Entwicklung des perfluorierten, schwefelsauren Ionomers (PFSI) Nafion[®] von Du Pont de Nemours 1962 erzielt [33]. Der Gewinn in der mechanischen Stabilität und in den Transporteigenschaften durch den Übergang von Kohlenwasserstoff-Polymeren zu perfluorierten Polymeren wird jedoch durch hohe Produktionskosten teuer bezahlt. Die aufwendigen Syntheseverfahren der Fluorchemie sind für einen inhärenten Nachteil dieser Elektrolyte verantwortlich: Die derzeitigen Kosten der kommerziell erhältlichen Nafion[®]-Membranen belaufen sich auf ca. US \$ 800 pro m^2 . Bezogen auf die Leistung verursacht somit allein der Elektrolyt Kosten von US \$ 100 bis 200 pro kW. Das Ziel aktueller Entwicklungen ist eine Kostenreduktion auf unter 50 US \$ pro m^2 Membranfläche. Allerdings setzt Nafion[®] trotz der hohen Herstellungskosten bis heute die Maßstäbe,

an denen alle Membran-Neuentwicklungen gemessen werden. Deshalb wurde auch Nafion[®] als Referenzmaterial für die Untersuchungen in dieser Arbeit gewählt.

Die chemische Grundstruktur dieser PFSI Membran ist in Abb. 3.6 dargestellt. Sie besteht aus einem Polytetrafluorethylen-Rückgrat (PTFE) und in regulären Abständen angeordneten, langen perfluorierten Ether-Seitenketten, die durch ionische Sulfonat-Gruppen terminiert werden.

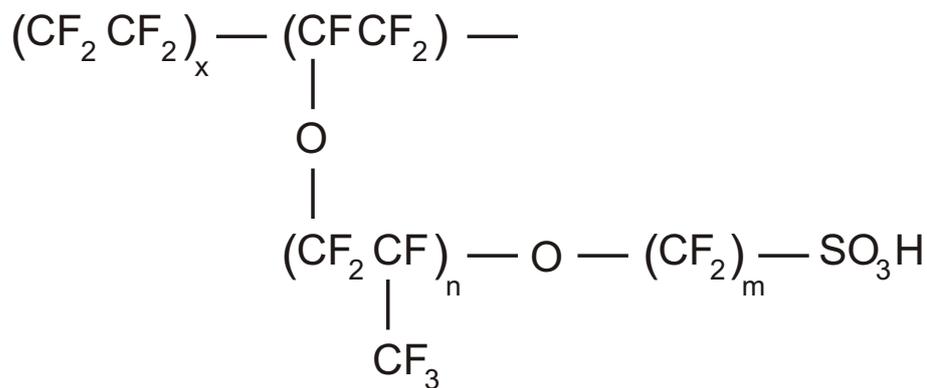


Abbildung 3.6: Chemische Struktur von Nafion[®].

Für Nafion[®] 117 sind $n = 1$, $m = 2$ und $x \approx 6,5$ in der gezeigten Strukturformel. Die Nomenklatur der 3-stelligen Membranbezeichnung setzt sich aus den ersten beiden Ziffern zusammen, die das Äquivalentgewicht (EW) geteilt durch 100 angeben und der letzten Ziffer, die die Dicke der Membran in der Einheit mil ($1 \text{ mil} = 1/1000 \text{ Zoll} \approx 25 \mu\text{m}$) angibt. Nafion[®] 117 hat demnach ein Äquivalentgewicht von 1100 (in der Einheit g trockenes Polymer pro Mol von Ionenaustauschplätzen) und eine Dicke von $\approx 175 \mu\text{m}$ ($= 7 \text{ mil}$).

Der Wassergehalt der Membran spielt zweifellos die wichtigste Rolle für die Funktion der Membran. In einer Wasserdampfatosphäre oder beim Kontakt mit flüssigem Wasser schwillt die Membran an. Wegen des ambivalenten Charakters der Polymermoleküle mit den stark hydrophoben Fluor-Kohlenstoff-Polymerketten einerseits und den hydrophilen ionischen Kopfgruppen andererseits kommt es beim Kontakt mit Wasser zu einer spontanen Phasenseparation auf der Nanoskala [34]. Verschiedene Modelle wurden vorgeschlagen, um die morphologischen Eigenschaften der Membran zu beschreiben und diese zu ihrer Funktionalität in Beziehung zu setzen. Das bekannteste Modell geht auf Gierke zurück und ist in Abb. 3.7 veranschaulicht [5].

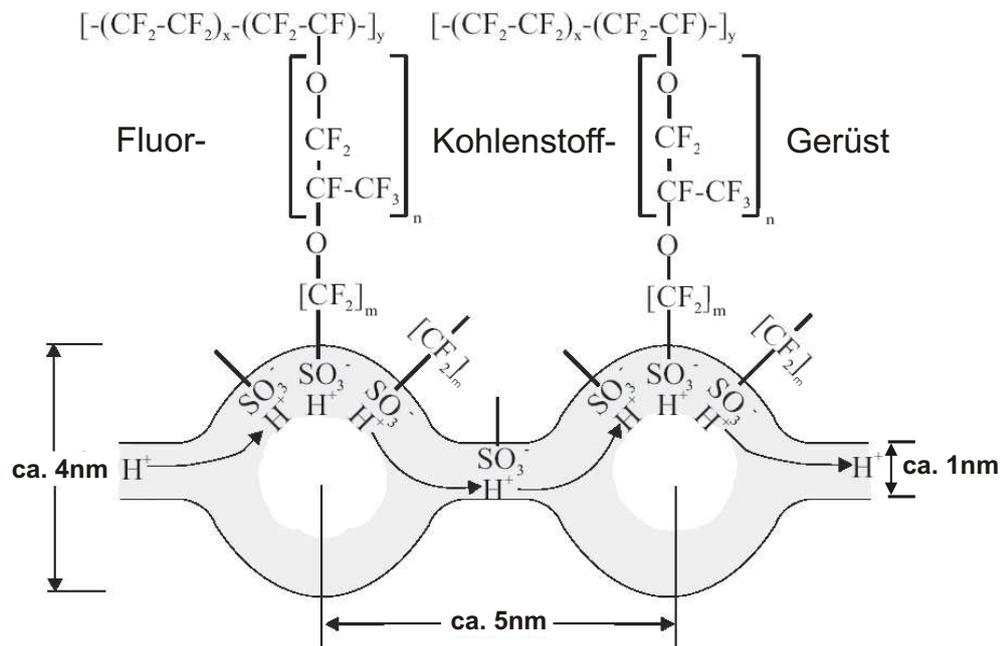


Abbildung 3.7: Modellvorstellung des Protonentransports durch Nafion® [5].

Im hydratisierten Zustand formieren sich in der Membran hydrophile Ionencluster, welche die solvatisierten SO_3^- -Gruppen, Wasser und H^+ -Gegenionen enthalten. Ein Cluster hat nach Gierke im angeschwollenen Zustand einen Durchmesser von ungefähr 4 bis 5 Nanometer und enthält ca. 70 fixierte, hydratisierte SO_3^- -Gruppen, die in Abständen von ca. 1 nm entlang der Porenwände angeordnet sind. Die dissoziierten, hydratisierten Protonen formieren mit den SO_3^- -Gruppen eine Doppelschicht. Ein gesättigter Cluster ist mit ca. 1000 Wassermolekülen gefüllt. Die Cluster-Regionen werden durch kurze, wassergefüllte Kanäle mit einer Länge und einem Durchmesser von ca. 1 nm untereinander verbunden. Das resultierende wasserführende Cluster-Netzwerk ist in die wasserabweisende Matrix der fluorierten Polymerketten (PTFE) eingebettet, die wie ein Schwamm den elastischen Container für das Wasser bildet und die Stabilität der Membran gewährleistet. Ein derartiges Modell bietet ein energetisches Minimum sowohl für die hydrophobe Abstoßung zwischen Lösungsmittel (Wasser) und dem perfluorierten Polymergrundgerüst, als auch für die elektrostatische Abstoßung zwischen benachbarten SO_3^- -Gruppen.

Bei Kontakt mit Wasser beginnt Nafion® 117 deshalb sofort stark zu quellen, was laut Datenblatt [22] bei Normalbedingungen zu einer Wasseraufnahme von 38 Gew.-% und einer Längen- bzw. Dickenzunahme um 10% bezogen auf das trockene Po-

lymer führt. Bei ausreichend hohem Wassergehalt der Membran wird das Proton, umgeben von einer Solvathülle, in ähnlicher Weise wie in normaler Wasserumgebung durch das Kanalsystem der Membran wandern. Bei geringerem Wassergehalt findet die Protonenleitung über die sulfonierten Seitenketten der Membran statt. Ein Proton, wiederum umgeben von einer Solvathülle, durchwandert dann die Membran, indem es von einer Sulfonsäuregruppe zur nächsten übergeht. Auf diese Weise erreicht Nafion[®] 117 eine sehr große Protonenleitfähigkeit von $0,089 \text{ S/cm}$ [22]. Die Protonen transportieren auf ihrem Weg von der Anode zur Kathode im Mittel 2,5 Wassermoleküle bei vollständig befeuchteter und 0,9 Wassermoleküle bei nur teilweise befeuchteter Membran in ihrer Solvathülle mit sich (die elektroosmotischen Drag-Faktoren sind stark temperaturabhängig, die angegebenen Werte gelten für 50°C) [35].

	Methanol	Wasser
Dichte	$0,787 \text{ g/cm}^3$	$1,000 \text{ g/cm}^3$
Molekulargewicht	$32,04 \text{ g/mol}$	$18,00 \text{ g/mol}$
Oberflächenspannung	$22,6 \text{ mN/m}$	$72,0 \text{ mN/m}$

Tabelle 3.1: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Methanol und Wasser

Da Methanolmoleküle und Wassermoleküle beide polar sind und sich in ihrer Größe nicht drastisch unterscheiden, diffundieren die im Wasser gelösten Methanolmoleküle in gleicher Weise wie das Wasser durch das durch die Quellung gebildete Kanalsystem zur Kathode.

Nach Verbrugge et al. [36] kann der Ionentransport in der Membran durch eine modifizierte Nernst-Planck Beziehung ausgedrückt werden:

$$j_i = \underbrace{-D_i \nabla c_i}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{z_i F u_i c_i \nabla \Phi}_{\text{Migration}} + \underbrace{c_i v}_{\text{Konvektion}} \quad (3.11)$$

Dabei sind j_i der Fluß der Ionenspezies, D_i der Diffusionskoeffizient dieser Spezies, c_i die Konzentration der Spezies, z_i deren Ladungszahl, F die Faraday-Konstante, u_i der Mobilitätskoeffizient der Ionenspezies, Φ das elektrische Potential und v die Flußgeschwindigkeit in den Poren.

Aus Gleichung (3.11) kann man unmittelbar folgern, daß sich der Fluß jeder Spezies durch die Membran aus drei Termen zusammensetzt:

1. Diffusion verursacht durch den Konzentrationsgradienten
2. Migration verursacht durch das elektrische Potential
3. Konvektion, falls sich diffusiver und migrativer Stofftransport nicht gegenseitig kompensieren. Die Konvektion transportiert auch elektrisch neutrale Spezies.

Der Methanol-Crossover im Betrieb einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle wird daher durch Diffusion und Konvektion hervorgerufen.

Für die Charakterisierung der im Niederdruck abgeschiedenen Methanol-Permeations-Barrieren wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Experiment aufgebaut, mit dem die Diffusion von Methanol durch das Membranmaterial untersucht werden kann. Mit diesem Experiment wird dann selektiv der Diffusionsanteil von Gleichung (3.11) untersucht ohne die gleichzeitige Überlagerung von migrationsinduzierten Konvektionseffekten. Wegen der starken Quellung von Nafion[®] ist das Diffusionsverhalten dieser Membran nicht einfach mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten beschreibbar. Deshalb widmet sich der nächste Abschnitt ausführlich der Theorie der Permeation durch Polymere.

Kapitel 4

Permeabilität von Polymeren

4.1 Definitionen und Grundgleichungen

Die Stromdichte \vec{j} der diffundierenden Teilchen eines Permeanden in einem Polymer kann definiert werden als die Zahl der durch eine zur Flußrichtung senkrechte Einheitsfläche pro Zeiteinheit diffundierenden Teilchen, unabhängig vom Zustand des Polymers [37]. Auf diese Weise gilt

$$\vec{j} = \frac{Q}{A \cdot t} \cdot \vec{n} \quad (4.1)$$

wobei Q die Gesamtzahl der Permeand-Moleküle ist, die in der Zeit t durch die Fläche A mit Normaleneinheitsvektor \vec{n} diffundiert sind. Analog zum Wärmetransport kann der Transport von Teilchen durch Diffusion ausgedrückt werden als proportional zum Produkt eines negativen Konzentrationsgradienten an einem beliebigen Punkt des Diffusionsmediums mit einer Materialkonstanten, D , die dabei als Diffusionskoeffizient definiert wird:

$$\vec{j} = -D \cdot \vec{\nabla} c \quad (4.2)$$

Dabei ist \vec{j} wieder die Teilchenstromdichte gemäß Gleichung (4.1). D ist der Diffusionskoeffizient und $\vec{\nabla} c$ der als treibende Kraft wirkende Konzentrationsgradient im Polymer. Diese fundamentale Beziehung ist in der Literatur als **1. Fick'sches Gesetz** bekannt.

Durch diesen Teilchenstrom \vec{j} ändert sich aber die Konzentration c der Permeand-Moleküle und damit der Konzentrationsgradient im Polymer, der die Ursache für den Teilchenstrom war. Während des gesamten Permeationsvorgangs muß auf jeden

Fall die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (4.3)$$

gelten. Setzt man in die Kontinuitätsgleichung (4.3) das 1. Fick'sche Gesetz (4.2) ein, so folgt das **2. Fick'sche Gesetz**, das die zeitliche Änderung der Konzentration beschreibt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot [D \cdot \vec{\nabla} c] \quad (4.4)$$

Die so formulierten Fick'schen Gesetze (4.2) und (4.4) sind die fundamentalen Differentialgleichungen für die Diffusion von Teilchen in isotropen Medien.

4.2 Permeationsmechanismen in Polymeren

Der Mechanismus, mit dem Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten durch einen Festkörper wie die Nafion[®]-Membran permeieren wird durch die Struktur des Festkörpers bestimmt [38].

Bei *porösen* Polymeren werden die permeierenden Moleküle wie bei einem Sieb nach ihrer Größe getrennt. Sind die Moleküle größer als der Porendurchmesser, werden sie aufgehalten, sind sie kleiner, können sie sich durch den Festkörper hindurchbewegen. Mit solchen Polymerschichten können also nur Moleküle getrennt werden, die sich in ihrer Größe stark unterscheiden.

Bei *homogenen* Polymeren erfolgt der Transport durch die Polymermatrix durch Diffusion entlang des Konzentrations- oder Druckgradienten. Der Prozeß der Permeation durch eine homogene Polymerschicht erfolgt in vier Schritten [39, 40]:

1. Absorption der Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle auf der dem Permeanden zugewandten Oberfläche des Polymers,
2. Verteilung (bzw. Auflösung) der Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle in der Polymermatrix,
3. Diffusion der Moleküle entlang dem Konzentrationsgradienten und
4. Desorption auf der dem Permeanden abgewandten Seite.

Für die Permeationseigenschaften durch ein homogenes Polymer ist also neben der Diffusion auch die Löslichkeit der Permeand-Moleküle in der Polymermatrix von entscheidender Bedeutung. Die Löslichkeit beschreibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration C des Permeanden außerhalb des Polymers mit der an der Oberfläche

im Polymer gelösten Konzentration c . Dieser Zusammenhang wird durch folgende Nernst-Beziehung beschrieben [37]:

$$c = K \cdot C, \quad (4.5)$$

wobei K eine Funktion der Temperatur und der Konzentration im Polymer c sein kann. Für genügend kleine Konzentrationen ist c direkt proportional zu C . K ist dann der aus dem Henry'schen Gesetz bekannte Löslichkeitskoeffizient.

Das 1. Fick'sche Gesetz (4.2) kann dann wie folgt umformuliert werden:

$$\vec{j} = -D \cdot \vec{\nabla} c = -D \cdot \vec{\nabla} (KC) = -DK \cdot \vec{\nabla} C \quad (4.6)$$

da K in diesem Fall eine Konstante ist. Das Produkt $DK \equiv P$ definiert den Permeabilitätskoeffizienten P , der die äußere Konzentration C des Permeanden mit dem beobachteten Permeandfluß \vec{j} durch die Membran verknüpft:

$$\vec{j} = -P \cdot \vec{\nabla} C \quad (4.7)$$

In Wirklichkeit sind entweder D oder K oder beide von c , C , x oder t abhängig, so daß dann auch die Permeabilität von diesen Größen abhängen wird. Es ist sofort einleuchtend, daß in einem Polymer wie Nafion[®], das bei Kontakt mit dem Permeanden sehr stark quillt, der Diffusionskoeffizient D mit steigender Konzentration c in der Membran ansteigen wird.

Um einen Zugang zu dieser Abhängigkeit $D(c)$ zu bekommen, muß man die mikroskopischen Vorgänge im Polymer näher beleuchten. Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Beweglichkeit μ der diffundierenden Teilchen wird durch die Einstein-Beziehung gegeben [41]:

$$D = \mu \cdot R \cdot T \quad (4.8)$$

Hierbei ist R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Die Stokes-Reibung für ein kugelförmiges Teilchen mit dem Radius r in einer idealen Flüssigkeit mit der Viskosität η beträgt [42]:

$$\mu = \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (4.9)$$

Zusammen ergeben Gleichung (4.8) und Gleichung (4.9) die Stokes-Einstein-Gleichung:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r} \quad (4.10)$$

Aus Gleichung (4.10) folgen zwei grundlegende Zusammenhänge:

1. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit steigendem Teilchenradius ab.
2. Mit zunehmender Viskosität η nimmt die Beweglichkeit μ der diffundierenden Teilchen und damit auch der Diffusionskoeffizient ab.

Obwohl die Stokes-Einstein-Gleichung nur für die Diffusion kugelförmiger Teilchen in idealen Flüssigkeiten gilt, können aus ihr wichtige Folgerungen für die Diffusion von Molekülen in Polymeren gezogen werden.

Dazu muß der Begriff der Viskosität von Polymeren näher erläutert werden. Für die Diffusion ist meist nicht die *makroskopische* Viskosität entscheidend, die durch die Beweglichkeit der gesamten Polymerkette gegeben und damit sehr groß ist, sondern die *mikroskopische* Viskosität, die von der Beweglichkeit bestimmter Segmente der Polymerkette abhängt und damit oft in der Größenordnung derjenigen von Flüssigkeiten liegt [38].

Mit diesem Modell können einige beobachtete Phänomene ausreichend gut erklärt werden:

- Kleine Teilchen diffundieren leichter durch das Polymer, da sich die Polymerketten gar nicht oder nur Segmente des Polymers verschieben müssen. Zur Diffusion von großen Teilchen müssen sich die ganzen Polymerketten verschieben.
- Mit zunehmender Vernetzung der Polymerketten untereinander nimmt der Diffusionskoeffizient ab.
- Bei teilkristallinen Polymeren erfolgt der Teilchentransport nur in den amorphen Bereichen.

Daraus folgt, daß alles, was die Beweglichkeit der Polymerketten verringert, auch zu einer Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten führt.

Es gibt aber auch Mechanismen, die zu einer Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten führen. Bei der Diffusion von Flüssigkeiten durch Polymermembrane ist die Konzentration der Permeandmoleküle im Polymer so groß, daß der mittlere Abstand der Polymerketten größer wird. Das Polymer beginnt zu *quellen*. Dieser Effekt führt oft zu einem starken Anstieg des Diffusionskoeffizienten [43].

Zur quantitativen Beschreibung der Diffusionsvorgänge gibt es mehrere Löslichkeitsdiffusionsmodelle, die sich in molekulare Modelle und Freie-Volumen-Modelle einteilen lassen.

Die molekularen Modelle interpretieren den Diffusionsprozeß als Relativbewegungen zwischen Permeand-Molekülen und Polymerketten unter Berücksichtigung der dabei herrschenden intermolekularen Kräfte [37, 43, 44, 45]. Auf der molekularen Längenskala kann die Diffusion von Gasen durch molekular-dynamische Methoden beschrieben werden [46].

Die Freien-Volumen-Modelle basieren dagegen auf statistisch-mechanischen Überlegungen und lassen die detaillierte Struktur des Polymer-Permeand-Systems weitestgehend unberücksichtigt. Diese vereinfachte Betrachtungsweise der Molekülprozesse ist also phänomenologischer Natur [47, 48, 49].

Das am häufigsten verwendete Freie-Volumen-Modell ist das von Fujita vorgeschlagene Modell des freien Volumens [50]. In diesem Modell erfolgt der Teilchentransport über freie Volumina, die durch thermische Fluktuationen der Polymerketten entstehen.

Die Beweglichkeit der diffundierenden Moleküle in einem Polymer mit dem Kristallinitätsgrad Φ ist dann durch folgende empirische Gleichung gegeben [44]:

$$\mu = A_d \cdot e^{\frac{-B_d}{f(v,T)(1-\Phi)}} \quad (4.11)$$

wobei für das freie Volumen $f(v, T)$ des Polymers gilt:

$$f(v, T) = f(0, T) + \beta(T) \cdot v \quad (4.12)$$

Die Konstante A_d in Gleichung (4.11) hängt von der Größe und Form der diffundierenden Moleküle ab. Sie nimmt mit steigender Größe der diffundierenden Teilchen ab und ist für kugelförmige Permeanden kleiner als für nicht sphärische. Der Faktor B_d beschreibt die Effizienz, mit der das freie Volumen von den Permeand-Molekülen genutzt wird.

Das freie Volumen in Gleichung (4.12) setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Dem freien Volumen des Polymers $f(0, T)$ und dem Term $\beta(T) \cdot v$, der die Zunahme des freien Volumens durch absorbierte Moleküle in der Polymermatrix beschreibt. Dabei ist $\beta(T)$ eine charakteristische Größe für das Polymer-Permeand-System und v der Volumenanteil der Permeand-Moleküle im Polymer.

Durch Einsetzen von Gleichung (4.11) und Gleichung (4.12) in die Einstein-Beziehung Gleichung (4.8) folgt für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = RTA_d \cdot e^{\frac{-B_d}{[f(0,T)+\beta(T)\cdot v](1-\Phi)}} \quad (4.13)$$

Da der Volumenanteil v gleich der Konzentration c der Permeand-Moleküle im Polymer ist und unter der Annahme, daß $\frac{\beta(T)\cdot v}{f(0,T)} < 1$ ist (d.h. die Quellung $\beta(T)\cdot v$ ist klein

gegenüber dem freien Volumen $f(0, T)$ des Polymers), kann aus Gleichung (4.13) ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient geschrieben werden [37]:

$$\boxed{D(c) = D(c=0) \cdot e^{\gamma_d c}} \quad (4.14)$$

Dabei ist

$$D(c=0) = RTA_d \cdot e^{-\frac{B_d}{f(0,T)(1-\Phi)}} \quad (4.15)$$

der Diffusionskoeffizient extrapoliert auf den Wert $c = 0$ und

$$\gamma_d = \frac{B_d \cdot \beta(T)}{(1-\Phi)[f(0,T)]^2} \quad (4.16)$$

ein Parameter, der von der Art und Weise der Polymer-Permeand-Wechselwirkung bestimmt ist.

Obwohl in der freien Volumentheorie der molekulare Aufbau des Polymer-Permeand-Systems nicht im Detail berücksichtigt wird, erhält man in vielen Fällen mit dem Ansatz eines konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten nach (4.14) eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

4.3 Temperaturabhängigkeit der Permeation in Polymeren

Zwei Hauptfaktoren, die sich auf die Beweglichkeit der Polymerketten in einem Polymer und damit auf dessen Permeabilität auswirken, sind die Temperatur und die Permeand-Konzentration [37]. Neben der im vorigen Abschnitt behandelten Abhängigkeit des Permeationsvorgangs vom Quellungszustand des Polymers, d.h. von der Konzentration des Permeanden im Polymer, muß also auch noch die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Bei der Diffusion von Molekülen durch Polymere handelt es sich um einen aktivierten Prozeß, dessen Temperaturabhängigkeit in einem begrenzten Temperaturintervall durch eine Arrhenius-Beziehung beschrieben werden kann [43] [51]:

$$D = D_* \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}. \quad (4.17)$$

Hier sind E_D die Aktivierungsenergie pro Mol, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur in Kelvin und D_* der für $T \rightarrow \infty$ extrapolierte Diffusionskoeffizient. Die Aktivierungsenergie ist ein Maß für die Energie, die aufgewendet werden muß, um gegen die Kohäsionskräfte im Polymer eine Lücke zu schaffen, durch die dann die Diffusion erfolgen kann.

Die Änderung der Löslichkeit K mit der Temperatur eines gegebenen Permeand-Polymer Systems kann in der Form einer van't Hoff Beziehung geschrieben werden [43]

$$K = K_* \cdot e^{-\frac{\Delta H_S}{RT}}, \quad (4.18)$$

wobei ΔH_S die Lösungsenthalpie pro Mol des Polymer-Permeand Systems ist.

Mit der Definition $P = D \cdot K$ folgt für den Permeabilitätskoeffizienten:

$$P = D_* \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \cdot K_* \cdot e^{-\frac{\Delta H_S}{RT}} \quad (4.19)$$

$$= D_* \cdot K_* \cdot e^{-\frac{E_D + \Delta H_S}{RT}} \quad (4.20)$$

$$= P_* \cdot e^{-\frac{E_P}{RT}} \quad (4.21)$$

unter Verwendung von $E_P = E_D + \Delta H_S$. Dabei ist die Aktivierungsenergie E_D bei einer aktivierten Diffusion immer größer als Null. Dagegen kann die Lösungsenthalpie oder auch Lösungswärme ΔH_S sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Deshalb ist oft eine Voraussage, ob der Permeationskoeffizient P für ein gegebenes Permeand-Polymer System mit der Temperatur abnimmt oder zunimmt, nicht möglich. Für den hier untersuchten Fall der Permeation einer Flüssigkeit durch ein Polymer nimmt P mit der Temperatur zu, da hier auch die Lösungsenthalpie positiv ist.

4.4 Lösung der Fick'schen Gesetze für $D=\text{konst.}$

Die Fick'schen Gesetze (4.2) und (4.4) werden in diesem Abschnitt für den einfachsten denkbaren Fall gelöst, bei dem die Diffusion in einem Medium mit konstantem Diffusionskoeffizienten 1-dimensional in x-Richtung stattfindet und D nicht von c abhängt. Die Fick'schen Gesetze vereinfachen sich dann zu:

$$j = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{1. Fick'sches Gesetz} \quad (4.22)$$

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad \text{2. Fick'sches Gesetz} \quad (4.23)$$

Die Randbedingungen für das Permeationsexperiment sind (siehe auch Abb. 4.1):

- An der Stelle $x = 0$, d.h. an der Stelle, an der die Permeandflüssigkeit auf das Polymer trifft, ist die Konzentration c_1 des Permeanden während der gesamten Meßdauer konstant, sie ist jedoch um die Löslichkeit K gegenüber der äußeren Permeandkonzentration C_1 verringert
 $\Rightarrow c(x = 0, t) = c_1$ für $t > 0$

- Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Konzentration im Polymer der Dicke L überall gleich Null
 $\Rightarrow c(x, t = 0) = 0$ für $0 \leq x \leq L$
- Am Ende des Polymers bei $x = L$ werden die durch das Polymer permeierten Moleküle sofort abtransportiert (im Experiment durch einen kontinuierlichen Stickstoffstrom)
 $\Rightarrow c(x = L, t) = 0$ für $t \geq 0$

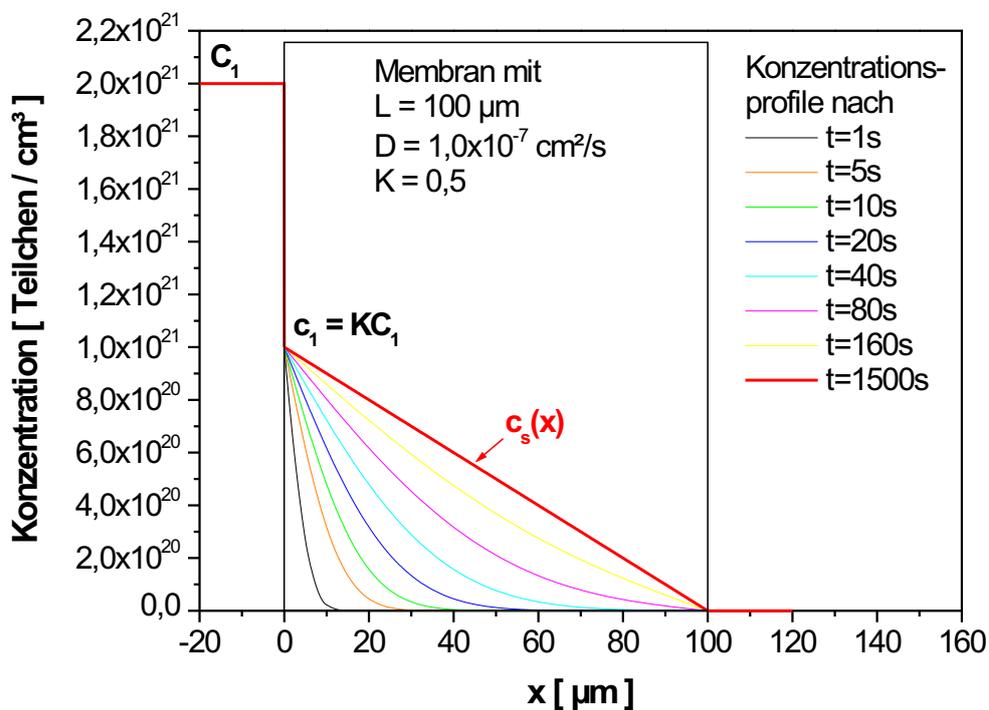


Abbildung 4.1: Berechnete Konzentrationsprofile in einer Membran zu unterschiedlichen Zeitpunkten für $D=\text{konst.}$

Unter diesen Randbedingungen kann das 2. Fick'sche Gesetz, Gleichung (4.23), mit folgendem Separationsansatz gelöst werden:

$$c(x, t) = X(x) \cdot T(t) \quad (4.24)$$

Die Lösung lautet [52]:

$$c(x, t) = c_1 \left(1 - \frac{x}{L}\right) - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_1}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}} \quad (4.25)$$

Aus Gleichung (4.25) kann für jeden Zeitpunkt t das Konzentrationsprofil im Polymer bestimmt werden. Im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ folgt dann das Konzentrationsprofil

für den stationären Fall:

$$c_S(x) = c_1 \left(1 - \frac{x}{L}\right) \quad (4.26)$$

d.h. im stationären Fall nimmt das Konzentrationsprofil linear zwischen $x = 0$ und $x = L$ ab.

Für Abb. 4.1 wurden nach Gleichung (4.25) Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeitpunkten für eine Polymer-Membran mit der Dicke $L = 100\mu\text{m}$, einem konstanten Diffusionskoeffizienten $D = 1,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, einer konstanten Löslichkeit $K = 0,5$ und einer äußeren Permeandkonzentration von $C_1 = 2 \cdot 10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}$ berechnet.

Im Experiment wird die Teilchenstromdichte $j(x = L)$ in Abhängigkeit von der Zeit an der Stelle $x = L$ gemessen (siehe Kapitel 5). Durch Einsetzen von Gleichung (4.25) in das 1. Fick'sche Gesetz, Gleichung (4.22), folgt:

$$j(x = L, t) = D \cdot \left[\frac{c_1}{L} + \frac{2c_1}{L} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}} \right] \quad (4.27)$$

Es gibt aber auch Meßapparaturen, bei denen zeitaufgelöst die Gesamtzahl der permeierten Moleküle $Q(x = L, t)$ gemessen wird. Die Funktion $Q(t)$ ergibt sich dann aus dem Integral von Gleichung (4.27) über die Zeit, d.h.

$$Q(t) = \int_0^t j(x = L, t') dt' = \int_0^t D \cdot \left[\frac{c_1}{L} + \frac{2c_1}{L} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t'}{L^2}} \right] dt'. \quad (4.28)$$

Nach Ausführen der Integration folgt dann [53]:

$$Q(t) = D \frac{c_1 L}{L} + \frac{2c_1 L}{\pi^2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}} \right) \quad (4.29)$$

oder

$$Q(t) = D \frac{c_1 L}{L} - \frac{2c_1 L}{\pi^2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}} \right). \quad (4.30)$$

Mit

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} = \frac{\pi^2}{12} \quad (4.31)$$

folgt dann schließlich:

$$Q(t) = \frac{Dc_1}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) - \frac{2c_1 L}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}}. \quad (4.32)$$

Mit den gleichen Werten für D , L und c_1 , die schon für die Berechnung der Konzentrationsprofile in Abb. 4.1 verwendet wurden, kann jetzt nach Gleichung (4.32)

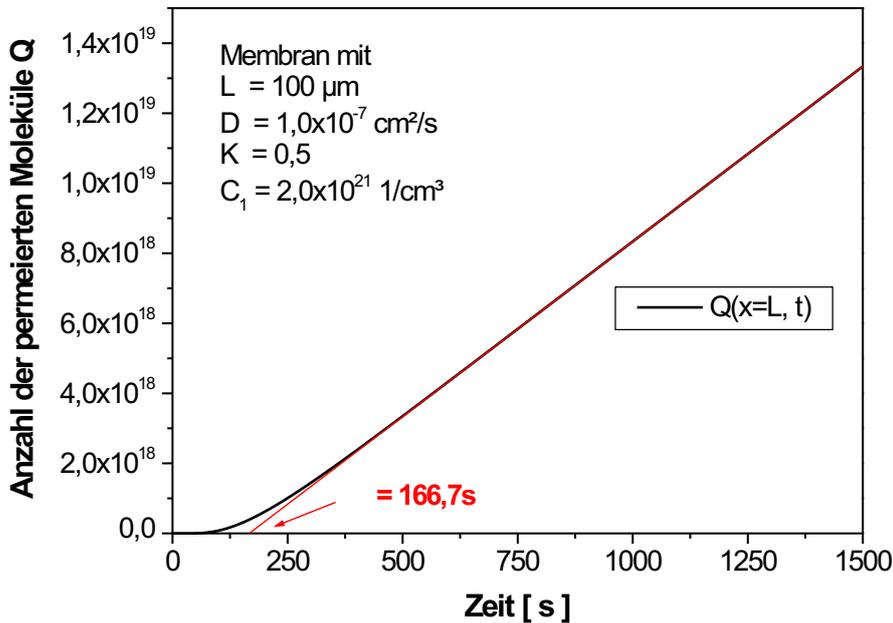


Abbildung 4.2: Berechnete integrale Permeationskurve für D=konst.

die Gesamtzahl der durch die Membran diffundierten Permeandmoleküle Q in Abhängigkeit von der Zeit berechnet werden. Diese sogenannte integrale Permeationskurve ist in Abb. 4.2 dargestellt. Wie aus den Konzentrationsprofilen in Abb. 4.1 ersichtlich, erreichen die ersten Permeandmoleküle die Position $x = L$ erst nach einer Verzögerungszeit von 80 Sekunden, dann nimmt die Anzahl der permeierenden Moleküle zunächst langsam mit der Zeit zu. Dieser instationäre Teil der Permeationskurve wird durch die Exponentialfunktion in Gleichung (4.32) bestimmt.

Für größere Zeiten, nachdem sich das linear zwischen $x = 0$ und $x = L$ abfallende stationäre Konzentrationsprofil c_s eingestellt hat, konvergiert die Summe in Gleichung (4.32) gegen Null, und es gilt ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der permeierten Moleküle und der Zeit:

$$Q_s(t) = \frac{Dc_1}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right). \quad (4.33)$$

Bei den meisten Permeationsexperimenten ist die gelöste Konzentration des Permeanden c_1 nicht bekannt, deshalb ist es sinnvoll, die Konzentration c_1 mit Hilfe der Nernst-Beziehung Gleichung (4.5) durch KC_1 auszudrücken:

$$Q_s(t) = \frac{DKC_1}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) = \frac{PC_1}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right). \quad (4.34)$$

Aus der Steigung m der Geraden in Gleichung (4.34) kann somit der Permeationskoeffizient P bestimmt werden, und aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Zeitachse bei $t = \tau$ folgt der Diffusionskoeffizient:

$$m = \frac{PC_1}{L} \Rightarrow \boxed{P = m \cdot \frac{L}{C_1}} \quad (4.35)$$

und

$$\tau = \frac{L^2}{6D} \Rightarrow \boxed{D = \frac{L^2}{6\tau}} \quad (4.36)$$

Jetzt kann dann auch noch mit Hilfe der Beziehung $P = DK$ der Löslichkeitskoeffizient bestimmt werden:

$$K = \frac{P}{D} \Rightarrow \boxed{K = \frac{6}{LC_1} m\tau} \quad (4.37)$$

Somit können alle drei Parameter, die das Permeationsverhalten des Permeanden durch das untersuchte Polymer charakterisieren, aus einem einzigen Experiment bestimmt werden.

Wie schon vorher erwähnt, gibt es aber auch viele Permeations-Meßanordnungen, die nicht die Summe aller permeierten Teilchen Q zeitaufgelöst messen, sondern die zeitaufgelöst die Zahl der momentan durch die Membran permeierenden Teilchen detektieren. Solche Systeme funktionieren meist mit Meßzellen, bei denen die dem Permeanden abgewandte Seite mit einem Trägergas ständig gespült wird, so daß wieder die Randbedingung $c(x = L, t) = 0$ gilt. Die im Trägergas enthaltenen durch die Membran permeierten Teilchen werden dann zeitaufgelöst detektiert. Die so gewonnene Meßkurve bezeichnet man als *differentielle* Permeationskurve. Für die Teilchenstromdichte j in Abhängigkeit von der Zeit t an der Stelle $x = L$ gilt Gleichung (4.27):

$$j(x = L, t) = D \cdot \left[\frac{c_1}{L} + \frac{2c_1}{L} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}} \right] \quad (4.38)$$

In Abb. 4.3 ist eine mit den gleichen Parametern wie für Abb. 4.1 und Abb. 4.2 berechnete differentielle Permeationskurve dargestellt. Wieder werden nach ungefähr 80 Sekunden die ersten Permeand-Teilchen detektiert, wie es das zugehörige Konzentrationsprofil in Abb. 4.1 erwarten läßt. Für den danach folgenden Anstiegsbereich der Permeationskurve kann aus Gleichung (4.38) eine Kurzzeitnäherung angegeben werden [54]:

$$j(x = L, t) = 2c_1 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(2n-1)^2 \frac{L^2}{4Dt}} \quad (4.39)$$

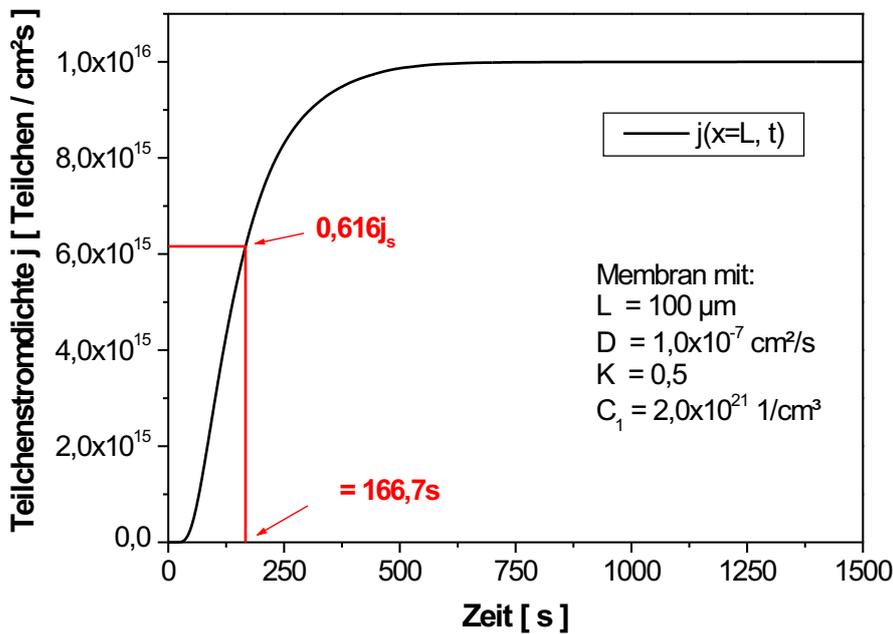


Abbildung 4.3: Berechnete differentielle Permeationskurve für D=konst.

Für längere Zeiten stellt sich dann schließlich eine konstante stationäre Teilchenstromdichte j_s ein, die durch den Grenzübergang $t \rightarrow \infty$ aus Gleichung (4.38) bestimmt werden kann:

$$j_s(x=L) = D \cdot \frac{C_1}{L} \quad (4.40)$$

Mit Hilfe der Nernst-Beziehung Gleichung (4.5) folgt dann

$$j_s(x=L) = P \cdot \frac{C_1}{L} \Rightarrow \boxed{P = \frac{L \cdot j_s}{C_1}} \quad (4.41)$$

womit dann aus der Meßgröße des stationären Teilchenstroms der Permeationskoeffizient bestimmt werden kann.

Um den Diffusionskoeffizienten aus dem instationären Bereich der Permeationskurve zu berechnen, muß zunächst τ bestimmt werden. Dazu bezieht man die Teilchenstromdichte zum Zeitpunkt $t = \tau = \frac{L^2}{6D}$ nach Gleichung (4.38) auf die stationäre Teilchenstromdichte nach Gleichung (4.40):

$$\frac{j(x=L, t=\tau)}{j_s(x=L)} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2}{6}} \quad (4.42)$$

Diese Summe konvergiert sehr schnell und ergibt:

$$\frac{j(x=L, t=\tau)}{j_s(x=L)} = 1 \underbrace{-0,38605}_{n=1} \underbrace{+0,00278}_{n=2} - \dots \cong 0,616 \quad (4.43)$$

Auf diese Weise kann der Zeitpunkt $t = \tau$ bis zum Erreichen von $0,616 \cdot j_s$ aus der differentiellen Permeationskurve Abb. 4.3 bestimmt werden. Für den Diffusionskoeffizienten gilt dann wieder wie bei Gleichung (4.36) der Zusammenhang

$$\boxed{D = \frac{L^2}{6\tau}}. \quad (4.44)$$

Zusammenfassend folgt aus diesem Abschnitt, daß für den Fall eines konstanten, d.h. von der Konzentration unabhängigen Diffusionskoeffizienten, die Fick'schen Gesetze analytisch gelöst werden können. Aus zeitaufgelösten Permeationskurven wie in Abb. 4.2 und Abb. 4.3 können dann die für das Polymer-Permeand-System relevanten Größen berechnet werden. Bei der Permeation von Gasen durch Polymere sind die gemachten Voraussetzungen eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten und der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes in vielen Fällen gut erfüllt. Bei der beabsichtigten Untersuchung der Permeation einer Flüssigkeit durch ein stark quellendes Membranmaterial muß jedoch eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration c des Permeanden im Polymer berücksichtigt werden.

4.5 Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient

Die Fick'schen Gesetze (4.2) und (4.4) ändern sich für den jetzt untersuchten Fall eines konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(c)$ für eine 1-dimensional in x-Richtung stattfindende Diffusion zu:

$$j = -D(c) \cdot \frac{dc}{dx} \quad 1. \text{ Fick'sches Gesetz} \quad (4.45)$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D(c) \cdot \frac{dc}{dx} \right) \quad 2. \text{ Fick'sches Gesetz} \quad (4.46)$$

Das 2. Fick'sche Gesetz kann auch durch Ableitung des Ausdrucks in Klammern geschrieben werden als

$$\frac{dc}{dt} = D(c) \cdot \frac{d^2c}{dx^2} + \frac{dD(c)}{dc} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \quad (4.47)$$

Wie im Abschnitt 4.2 gezeigt wurde, beschreibt der exponentielle Ansatz für $D(c)$ aus Gleichung (4.14), der aus der freien Volumen-Theorie von Fujita abgeleitet wurde, für viele Permeand-Polymer Systeme, bei denen eine Quellung berücksichtigt werden muß, das Permeationsverhalten des Polymers:

$$D(c) = D(c=0) \cdot e^{\gamma a \cdot c} \quad (4.48)$$

Setzt man diesen Ansatz für $D(c)$ in das 2. Fick'sche Gesetz (Gleichung (4.47)) ein, so erhält man die nichtlineare Differentialgleichung

$$\frac{dc}{dt} = D(c=0) \cdot e^{\gamma_d c} \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} + \gamma_d D(c=0) \cdot e^{\gamma_d c} \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right)^2, \quad (4.49)$$

die nicht mehr analytisch gelöst werden kann. Deshalb wurde zur numerischen Lösung dieser Gleichung ein Finites-Elemente-Programm verwendet. Für den stationären Fall, d.h. für $\frac{dc}{dt} = 0$ kann die Lösung von Gleichung (4.49) noch explizit angegeben werden. Aus Gleichung (4.46) folgt dann

$$\frac{d}{dx} \left(D(c=0) \cdot e^{\gamma_d c} \cdot \frac{dc}{dx} \right) = 0. \quad (4.50)$$

Unter Verwendung der gleichen Randbedingungen für ein Polymer der Dicke L wie im vorigen Abschnitt 4.4:

$$c(x=0, t) = c_1 \quad \text{für } t > 0 \quad (4.51)$$

$$c(x, t=0) = 0 \quad \text{für } 0 \leq x \leq L \quad (4.52)$$

$$c(x=L, t) = 0 \quad \text{für } t \geq 0 \quad (4.53)$$

kann dann aus Gleichung (4.50) das stationäre Konzentrationsprofil $c_s(x)$ berechnet werden [53]:

$$c_s(x) = \frac{1}{\gamma_d} \cdot \ln \left[\left(1 - \frac{x}{L}\right) e^{\gamma_d c_1} + \frac{x}{L} \right]. \quad (4.54)$$

In Abb. 4.4 wurden numerisch die Konzentrationsprofile in der Membran nach verschiedenen Zeiten berechnet. Dazu wurde in das Beispiel aus Kapitel 4.4 die Abhängigkeit $D(c)$ integriert. Es wird wieder eine Membran mit einer Dicke $L = 100 \mu\text{m}$ mit einer äußeren Permeandkonzentration $C_1 = 2 \cdot 10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}$ betrachtet, die sich wegen der konstanten Löslichkeit $K = 0,5$ an der Grenzfläche ins Polymer auf c_1 halbiert. Als Grenzwert des Diffusionskoeffizienten für kleine Konzentrationen wird D verwendet, also $D_0 = D(c=0) = 1,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Für die exponentielle Abhängigkeit in Gleichung (4.48) wurde $\gamma_d = 2 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$ gewählt, so daß der Exponent $\gamma_d c$ für dieses Beispiel maximal 2 wird. Im Vergleich zu den Konzentrationsprofilen aus Abb. 4.1 fällt auf, daß der Permeand sehr viel schneller in die Membran eindringt und daß der stationäre Konzentrationsverlauf $c_s(x)$ nicht mehr linear zwischen $x=0$ und $x=L$ abfällt, sondern immer überhalb dieser Geraden liegt.

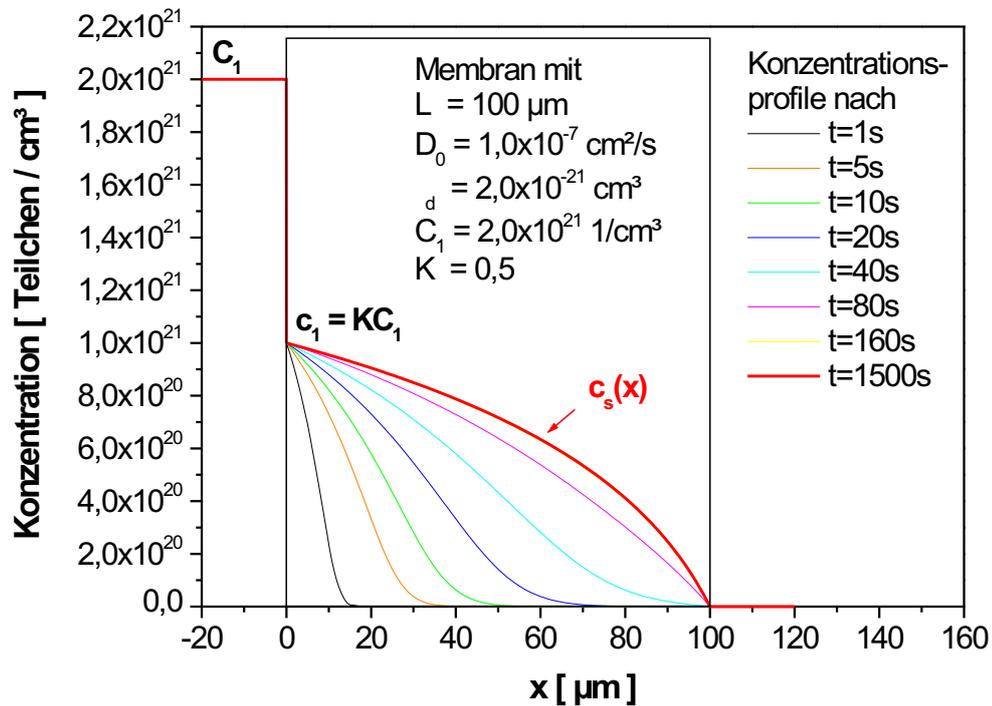


Abbildung 4.4: Berechnete Konzentrationsprofile in einer Membran zu unterschiedlichen Zeitpunkten für $D = D_0 \cdot e^{\gamma a \cdot c}$

Aus dem stationären Konzentrationsprofil aus Gleichung (4.54) kann der Verlauf des Diffusionskoeffizienten innerhalb der Polymer-Membran berechnet werden. Dazu muß man nur in der Gleichung (4.48) c durch c_s ersetzen:

$$D_s(x) = D_0 \cdot \left[\frac{x}{L} (1 - e^{\gamma a \cdot c_1}) + e^{\gamma a \cdot c_1} \right], \quad (4.55)$$

wobei $D(c = 0)$ ab jetzt durch D_0 abgekürzt wird. Demnach nimmt der Diffusionskoeffizient im stationären Fall linear zwischen $x = 0$ und $x = L$ ab. Für die Abb. 4.5 wurden zu den Konzentrationsprofilen aus Abb. 4.4 jeweils der Verlauf des Diffusionskoeffizienten in der Membran numerisch berechnet. An der Stelle $x = 0$, wo der flüssige Permeand die Polymerfolie bedeckt, ist der Diffusionskoeffizient bei diesem Beispiel um den Faktor $e^{\gamma a \cdot c_1} = e^2 \approx 7,4$ mal größer als D_0 . Bei $x = L$ ist der Diffusionskoeffizient linear auf D_0 abgefallen.

Um die differentielle Permeationskurve zu erhalten, muß die Teilchenstromdichte j an der Stelle $x = L$ bestimmt werden. Sie folgt aus dem 1. Fick'schen Gesetz Gleichung (4.45), indem man die numerisch gewonnene zeit- und orts-abhängige Konzentration $c(x, t)$ einsetzt:

$$j(x = L, t) = -D(c) \cdot \left(\frac{d c(x, t)}{d x} \right) \Big|_{x=L} \quad (4.56)$$

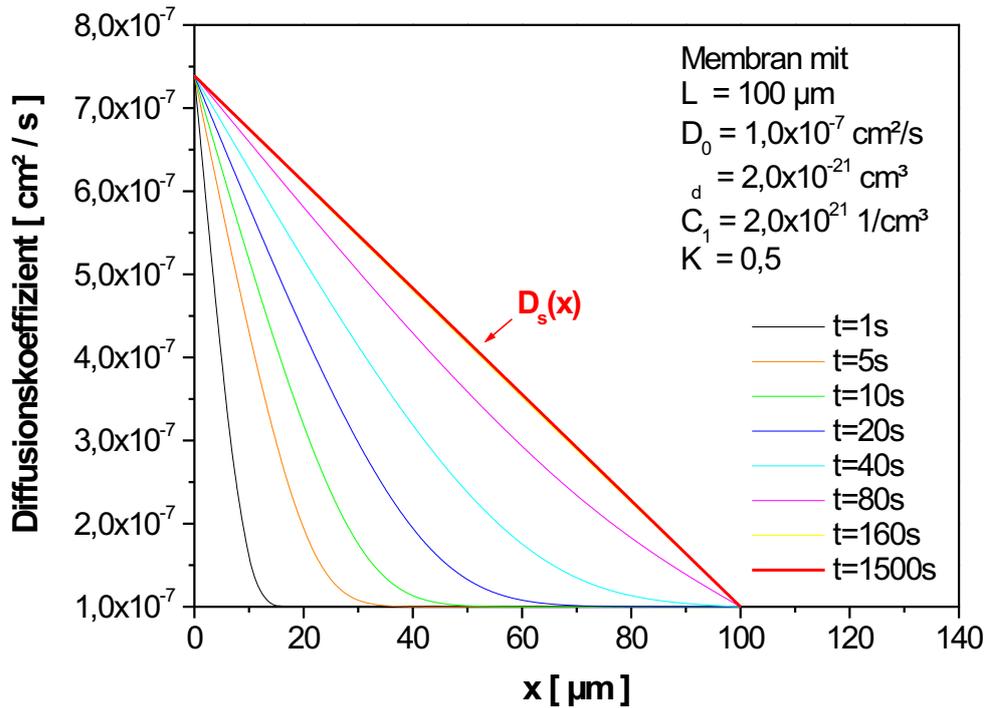


Abbildung 4.5: Berechnete Profile des Diffusionskoeffizienten in einer Membran zu unterschiedlichen Zeitpunkten für $D = D_0 \cdot e^{\gamma a \cdot c}$.

Die stationäre Teilchenstromdichte durch die Membran folgt durch Einsetzen von Gleichung (4.54) in Gleichung (4.56):

$$j_s(x = L) = D_0 \frac{1}{\gamma_d L} \cdot (e^{\gamma_d c_1} - 1) \quad (4.57)$$

Für die verwendeten Beispiel-Werte ergibt sich eine stationäre Teilchenstromdichte von $j_s(x = L) = 3,19 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{s}}$. Die numerisch berechnete differentielle Permeationskurve ist in Abb. 4.6 dargestellt. Um sie mit der differentiellem Permeationskurve für $D = konst.$ aus Abb. 4.3 besser vergleichen zu können, ist der damalige Punkt zur Bestimmung von τ mit eingezeichnet. Zwei wesentliche Unterschiede fallen beim Vergleich der beiden Kurven auf: die stationäre Teilchenstromdichte erhöht sich von $1,0 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{s}}$ auf $3,19 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{s}}$, und der Anstieg der Teilchenstromdichte im instationären Kurvenbereich ist wesentlich steiler.

Aus Gleichung (4.57) folgt aber auch, daß selbst bei Kenntnis von c_1 , d.h. bei Kenntnis der Löslichkeit des Permeanden im Polymer, keine direkte Bestimmung des Permeabilitätskoeffizienten P aus der stationären Teilchenstromdichte j_s möglich ist, wie das für $D = konst.$ in Gleichung (4.35) noch möglich war. Es ist auch nicht mehr möglich, D_0 aus dem instationären Kurventeil zu ermitteln. Viele Autoren

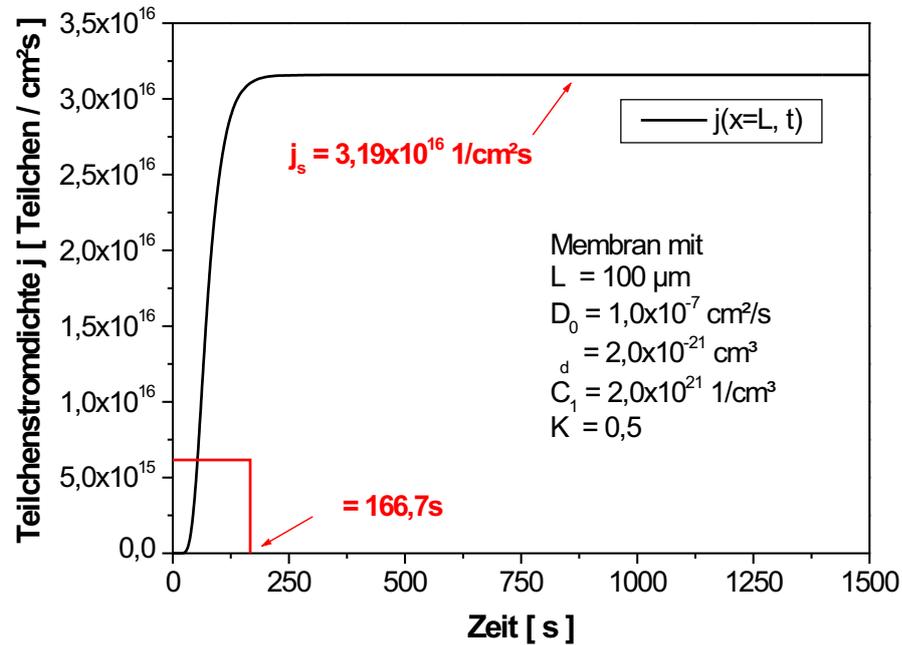


Abbildung 4.6: Berechnete differentielle Permeationskurve für $D = D_0 \cdot e^{\gamma d \cdot c}$.

geben deshalb einen über der Konzentration gemittelten Diffusionskoeffizienten an [55, 56]

$$\bar{D} = \frac{1}{c_1 - c_2} \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc . \quad (4.58)$$

Es ist auch möglich, \bar{D} für mehrere kleine Konzentrationsbereiche zu bestimmen, um so eine Abschätzung für $D(c)$ zu bekommen. In der vorliegenden Arbeit wird, wie auch bei vielen anderen Autoren [57, 58] der auf den Konzentrationswert $c = 0$ bezogene Diffusionskoeffizient D_0 angegeben. Dieser Wert wird aus der numerischen Simulation durch Anpassung der berechneten differentielle Permeationskurve an die gemessene Permeationskurve ermittelt.

Kapitel 5

Das Permeationsexperiment

5.1 Experimenteller Aufbau

Mit Hilfe des Permeationsexperimentes soll die Diffusion von Methanol durch Polymer -Elektrolyt-Membranen wie z.B. Nafion[®] 117 untersucht werden. Dazu muss eine Meßzelle aufgebaut werden, die es erlaubt, auf der einen Seite der Membran über die gesamte Meßdauer eine konstante Methanolkonzentration anzubieten und auf der anderen Seite die durch die Membran permeierten Methanolkoleküle schnell zu einem Detektorsystem abzutransportieren, so daß die Konzentration von Methanol dort während der gesamten Meßdauer gleich Null ist. Da die Permeabilität solcher Membranen auch stark von der Temperatur abhängt, muß die gesamte Meßzelle temperierbar sein. Aus der Literatur sind Aufbauten zur Messung der Permeation von organischen Lösungsmitteln durch Kunststofffolien bekannt, bei denen die dem Lösungsmittel abgewandte Seite durch einen Trägergasstrom gespült wird, mit dem die permeierten Teilchen zum Detektor transportiert werden [53, 59]. In Anlehnung an diese Anordnungen wurde im Rahmen dieser Dissertation der in Abb. 5.1 schematisch dargestellte Aufbau realisiert.

Die Meßzelle ist so konstruiert, daß der äußere O-Ring das Innere der Meßzelle gegenüber dem äußeren Wasserbad abtrennt, und die inneren O-Ringe, zwischen denen die Membran eingebaut wird, die Meßräume der beiden Halbzellen abdichten. Durch die Größe der inneren O-Ringe wird also die Größe der Membran-Meßfläche A_{Mess} festgelegt:

$$A_{Mess} = \frac{\pi d^2}{4} = 0,8659 \text{ cm}^2,$$

wobei $d = 10,5 \text{ mm}$ der Durchmesser der Dichtfläche des O-Ringes ist.

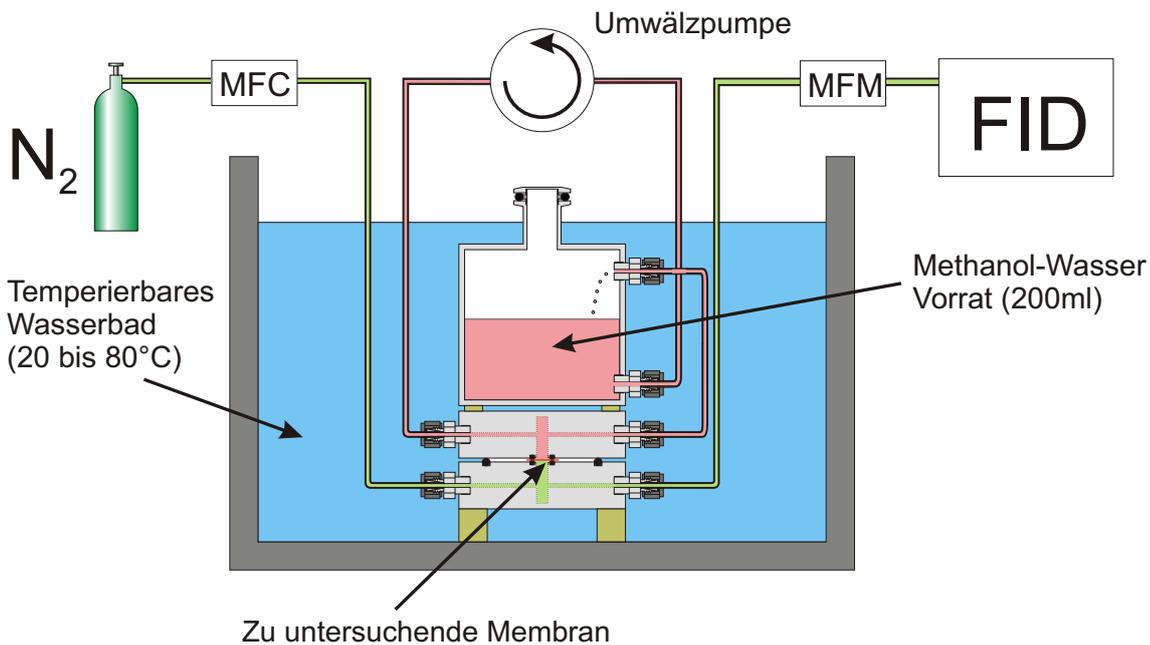


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Permeationsexperimentes.

Bei der Durchführung eines Permeationsexperimentes wird der Vorratsbehälter mit 200 ml einer definierten Methanol-Wasser-Lösung gefüllt. Nach Einschalten der Umwälzpumpe wird das Gemisch durch die untere Öffnung des Vorratsbehälters von der Pumpe angesaugt und dann über die Meßzelle in den Überlauf des Vorratsbehälters gepumpt, so daß es nie zu einer Verarmung der Methanol-Wasser Mischung an der Membran-Oberfläche kommen kann. Vom Einschalten der Pumpe, bis das Gemisch den Überlauf erreicht, vergehen zwischen 6 und 7 Sekunden. Als Beginn der eigentlichen Permeationsmessung, also dem Zeitpunkt, wo der Permeand die Membran-Oberfläche bedeckt, wurde deshalb der Zeitpunkt 4 Sekunden nach Einschalten der Umwälzpumpe gewählt. Die Unschärfe dieses Zeitpunktes kann mit ± 1 Sekunde abgeschätzt werden.

Die Permeandmoleküle dringen nun in die zu untersuchende Membran ein und diffundieren dann entlang dem Konzentrationsgradienten in die untere Hälfte der Meßzelle.

Die untere Hälfte der Meßzelle wird ständig mit Stickstoff gespült. Über einen Durchflußregler (Mass Flow Controller) wird ein konstanter Stickstoffstrom von $60 \frac{ml}{min}$ eingestellt. Mit diesem Stickstoffstrom werden die Permeandmoleküle, die durch die Membran diffundiert sind, zum Flammenionisationsdetektor (FID) eines Gaschromatographen transportiert. Durch die Messung des Stickstoffstroms nach der Meßzelle mit einem Durchflußmesser (Mass Flow Meter) kann die Dichtigkeit der Meß-

zelle während der gesamten Meßzeit kontrolliert werden.

Dem FID werden als Brenngase Wasserstoff und synthetische Luft zugeführt. Die im Stickstoffträgerstrom mitgeführten Methanol-Moleküle werden in der Flamme des FID's teilweise ionisiert. In einem elektrischen Feld werden die so erzeugten Ionen gemäß ihrem Ladungsvorzeichen getrennt. Auf diese Weise entsteht ein kleiner Strom im Bereich einiger pA bis nA, der dann in einem Elektrometerverstärker verstärkt und in einen Spannungswert umgewandelt wird. Dieses zur Zahl der Methanolmoleküle proportionale Spannungssignal wird über eine A/D Meßkarte digitalisiert und mit einem Rechner eingelesen und abgespeichert. Der FID ist sehr gut geeignet für den Nachweis von kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie z.B. Methanol (CH_3OH). Die Nachweisgrenze liegt bei etwa $2 \cdot 10^{11} \frac{C-Atome}{s}$ [60]. Der FID ist jedoch unempfindlich gegenüber dem Trägergas Stickstoff und dem verwendeten Lösungsmittel Wasser.

5.2 Kalibrierung des Permeationsexperiments

Ziel der Kalibrierung ist die Umwandlung des Spannungssignals des FID in eine absolute Methanol-Teilchenstromdichte durch die Polymer-Folie.

Dazu wurden bekannte Volumina an Methanol durch den Einspritzblock des Gaschromatographen dem FID zugeführt. Dabei ergab sich das Problem, daß die Konzentration der Methanolmoleküle in der reinen Flüssigkeit zu groß ist.

Deshalb wurden in einem Glasgefäß mit einem Volumen von 522 ml, das mit Stickstoff gefüllt ist, 150 μl Methanol verdampft.

Auf diese Weise erhält man ein definiertes Stickstoff-Methanol-Gasgemisch.

Die Zahl der Methanolmoleküle (MeOH) pro μl folgt aus:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{\rho_M \cdot V_M}{M_M} \cdot \frac{1}{V} \\ &= 4,27 \cdot 10^{15} \frac{MeOH}{\mu l} \end{aligned}$$

wobei $\rho_M = 0,79 \frac{kg}{l}$ die Dichte von Methanol bei Raumtemperatur, $V_M = 150 \mu l$ das Volumen der verdampften Methanolfüssigkeit, $M_M = 32,04 u$ die Masse eines Methanolmoleküls und $V = 522 ml$ das Volumen des Glasgefäßes sind. Mit einer gasdichten Mikrospritze wurden dem Glasgefäß Volumina zwischen 200 und 1000 μl entnommen und dann in den Einspritzblock des Gaschromatographen gespritzt.

Die Ausgangsspannung des FID wird dann in 0,5 s -Schritten 500 s lang aufgenommen. In Abb. 5.2 ist die Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der Zeit für ein

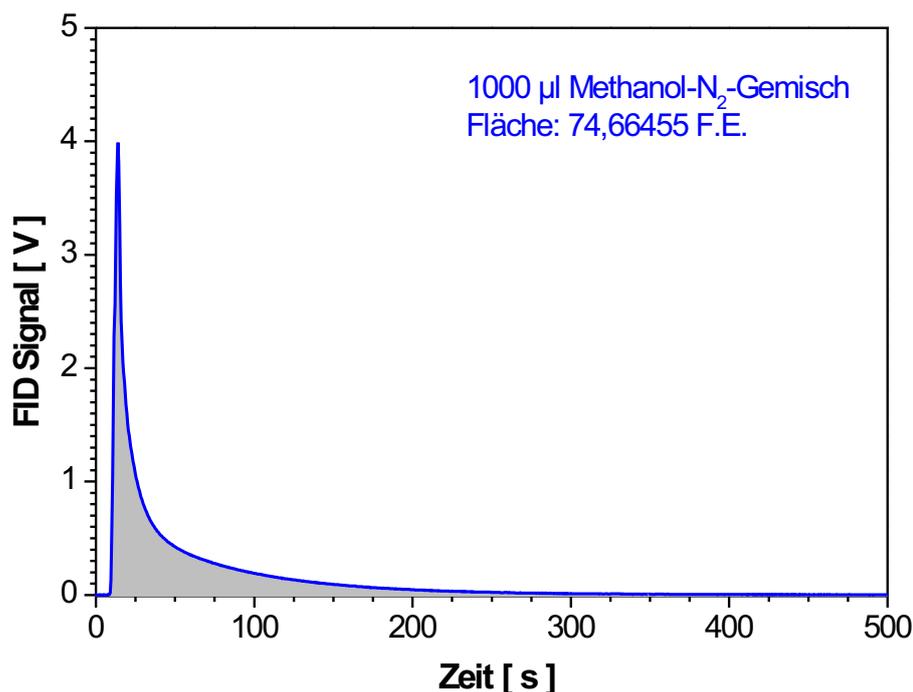


Abbildung 5.2: Beispiel einer Kalibrierungskurve für den FID.

eingespritztes Gasvolumen von $1000 \mu\text{l}$ gezeigt.

Die Fläche unter der Kalibrierungskurve beträgt in diesem Fall $74,66455$ Flächeneinheiten (F.E.) und ist proportional zur Zahl der eingespritzten Methanolmoleküle. Für jedes Volumen zwischen 200 und $1000 \mu\text{l}$ wurden 5 Kalibrierungskurven aufgenommen. In Tab. 5.1 sind die ermittelten Peakflächen, gemessen in den Einheiten F.E. (Flächeneinheiten), aufgelistet und für jedes Volumen der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

eingespritzte Gasmenge [μl]	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Fläche bei Messung 1 [F.E.]	11,45	21,45	28,77	34,87	46,70	48,82	51,53	58,10	74,66
Fläche bei Messung 2 [F.E.]	13,26	20,59	26,75	34,97	41,24	48,74	53,23	62,35	65,54
Fläche bei Messung 3 [F.E.]	15,25	19,17	24,53	28,40	40,06	48,43	56,50	59,48	68,44
Fläche bei Messung 4 [F.E.]	13,70	19,27	27,56	37,33	37,06	43,73	56,82	58,62	58,03
Fläche bei Messung 5 [F.E.]	11,56	18,10	30,04	29,15	31,15	36,04	41,16	57,82	57,81
Mittelwert [F.E.]	13,04	19,72	27,53	32,94	39,24	45,15	51,85	59,27	64,90
Standardabweichung [F.E.]	1,42	1,17	1,87	3,52	5,11	4,94	5,70	1,64	6,41

Tabelle 5.1: Flächen unter den Kalibrierungskurven bei den verschiedenen Einspritzmengen.

In Abb. 5.3 sind diese Mittelwerte und Standardabweichungen über der eingespritzten Gasmenge aufgetragen. Die Ausgleichs- bzw. Kalibrierungsgerade wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet.

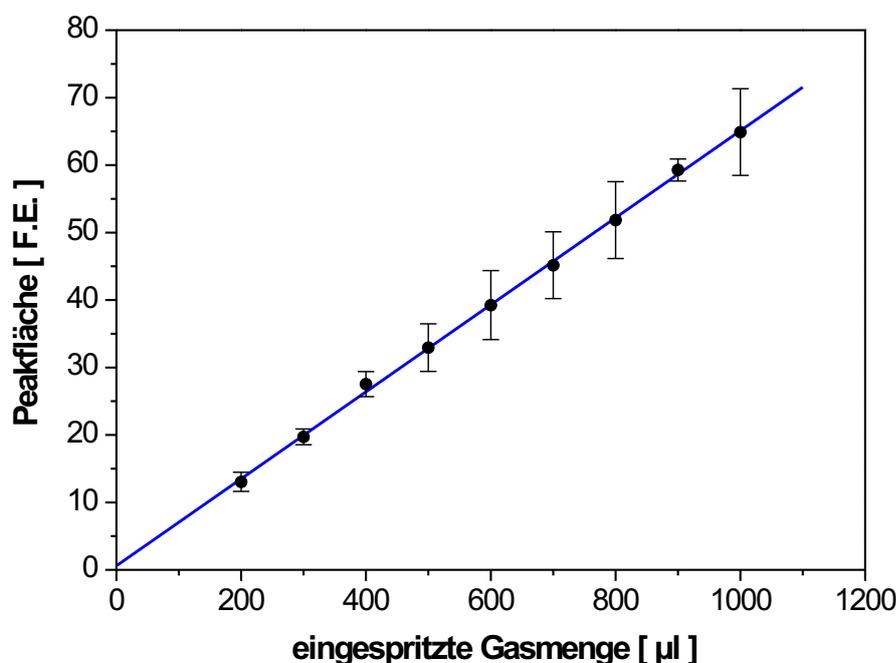


Abbildung 5.3: Kalibrierungsgerade für den FID.

Die Steigung der Kalibrierungsgeraden beträgt:

$$m = (0,066 \pm 0,007) \frac{F.E.}{\mu l}$$

Die Zahl k der Methanolmoleküle pro Flächeneinheit ergibt sich aus:

$$\begin{aligned} k &= Z \cdot \frac{1}{m} \\ &= (6,5 \pm 0,6) 10^{16} \frac{MeOH}{F.E.} \end{aligned}$$

Das bedeutet, daß bei einem konstanten Spannungssignal des FID von 1,0 Volt jede Sekunde $6,5 \cdot 10^{16}$ Methanolmoleküle den Detektor passieren. Die Gesamtzahl Q der am Detektor gemessenen Methanolmoleküle ist demnach

$$Q = k \cdot t \text{ [in Sekunden]} \cdot U_{FID} \text{ [in Volt]},$$

wobei U_{FID} das Detektorsignal in Volt ist.

Die gesuchte Teilchenstromdichte durch die Polymer-Folie ist gegeben durch:

$$j = \frac{Q}{t \cdot A_{Mess}}$$

wobei A_{Mess} die Meßfläche und $\frac{Q}{t}$ die Zahl der durch die Folie diffundierenden Methanolmoleküle pro Zeit sind. Setzt man Q aus der vorigen Gleichung ein und berücksichtigt, daß die Meßfläche immer $0,8659 \text{ cm}^2$ beträgt, dann folgt für die absolute Teilchenstromdichte j durch die vermessene Membran:

$$j = \frac{k}{A_{Mess}} \cdot U_{FID} [\text{Volt}] = (7,5 \pm 0,7) 10^{16} \cdot U_{FID} \left[\frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (5.1)$$

Mit dieser Kalibrierungsformel kann jetzt bei den gemessenen Permeationskurven das FID-Signal in den gesuchten Teilchenfluß von Methanolmolekülen pro cm^2 und Sekunde durch die Folie umgerechnet werden. Der Fehler des derart bestimmten Absolutwertes beträgt ungefähr 10%.

Kapitel 6

Charakterisierung der Methanol-Permeabilität von DMFC-Membranen

6.1 Charakterisierung von Nafion[®] 117

6.1.1 Messung differentieller Permeationskurven bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen

Um die Wirksamkeit der später im Plasma auf Nafion[®] 117 erzeugten Methanol-Diffusionsbarrieren überprüfen zu können, muß vorher die Methanolpermeabilität von Nafion[®] 117 charakterisiert werden. Dazu wurden mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Permeationsexperiment differentielle Permeationskurven von Methanol durch Nafion[®] 117 gemessen. Dafür mussten zunächst Methanol-Wasser-Lösungen mit definierter Methanol-Konzentration hergestellt werden. Es ist üblich, die Konzentration solcher Methanol-Wasser-Gemische in Mol Methanol pro Liter Lösung anzugeben. In Tabelle Tab. 6.1 sind für verschiedene Molaritäten das Gewicht von reinem Methanol (m_{MeOH}) und das Gewicht von reinem Wasser (m_{H_2O}) für 200 ml Lösung, die pro Permeationsexperiment eingesetzt wurden, angegeben. Zur Berechnung der Werte wurden die Dichten und Molmassen von Methanol und Wasser aus Tab. 3.1 verwendet. Die Konzentration von Methanol wurde von 1-molaren Mischungen, die in der Anwendung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen verwendet werden, bis zu reinem Methanol, was einer Molarität von 24,7 entspricht, variiert.

Molarität [$\frac{\text{Mol}_{\text{MeOH}}}{\text{l}}$]	m_{MeOH} [g]	V_{MeOH} [ml]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [ml]	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ [g]
1	6,40	8,10	191,90	191,90
2	12,80	16,20	183,80	183,80
5	32,00	40,51	159,49	159,49
10	64,00	81,01	118,99	118,99
15	96,00	121,52	78,48	78,48
20	128,00	162,03	37,97	37,97
24,7	158,00	200,00	0,00	0,00

Tabelle 6.1: Mischungstabelle für verschieden molare Methanol-Wasser-Lösungen.

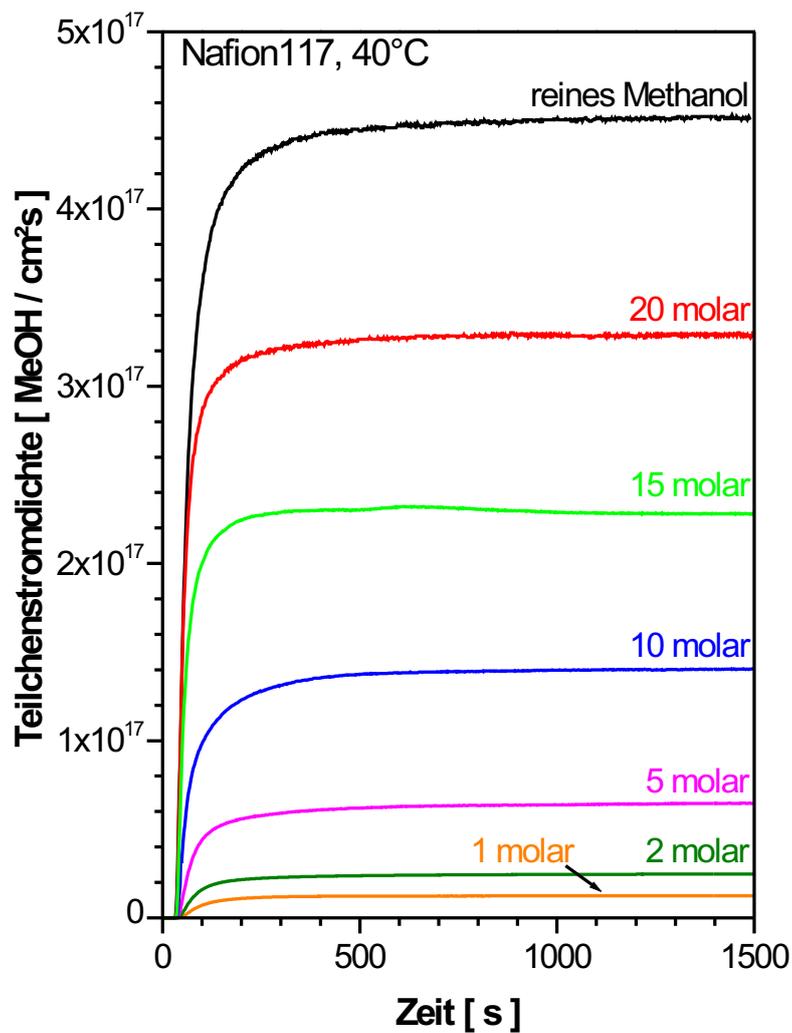


Abbildung 6.1: Differentielle Permeationsmeßkurven von Nafion® 117, gemessen bei verschiedenen Methanolkonzentrationen.

Für jede der in Tab. 6.1 angegebenen Methanolkonzentrationen wurde eine differentielle Permeationskurve für Nafion[®] 117 gemessen. In Abb. 6.1 sind die gemessenen Methanol-Teilchenstromdichten über der Zeit aufgetragen.

Für alle Messungen wurde die Meßzelle im Wasserbad auf konstant 40°C temperiert. Der Stickstoff-Spülstrom für die Meßzelle betrug immer $60 \frac{ml}{min}$, und während der gesamten Meßdauer von 1500 Sekunden wurde alle 2 Sekunden die Methanol-Teilchenstromdichte mit dem Flammenionisationsdetektor bestimmt. Dazu wurde die Kalibrierung aus Gleichung (5.1) benutzt, so daß in Abb. 6.2 die absolute Zahl der Methanolkoleküle, die pro Sekunde durch einen Quadratzentimeter Nafion[®] 117 diffundieren, angegeben werden kann. In der Brennstoffzellentechnik ist oft auch die Angabe in Gramm Methanol üblich, die pro Sekunde durch einen Quadratzentimeter der Membran diffundieren. Für die Umrechnung gilt:

$$1 \cdot 10^{17} \frac{MeOH}{cm^2s} \hat{=} 5,3 \frac{\mu g}{cm^2s} \quad (6.1)$$

Wie in Kapitel 4 beschrieben (vergleiche Abb. 4.3 und Abb. 4.6), detektiert der FID erst nach einer gewissen Durchbruchzeit (hier ≈ 30 Sekunden) die ersten Methanolkoleküle. Im darauf folgenden instationären Bereich der Permeationskurve nimmt die Zahl der permeierenden Methanolkoleküle sehr stark zu, bis dann nach ungefähr 300 bis 500 Sekunden die stationäre Methanol-Teilchenstromdichte j_s erreicht wird.

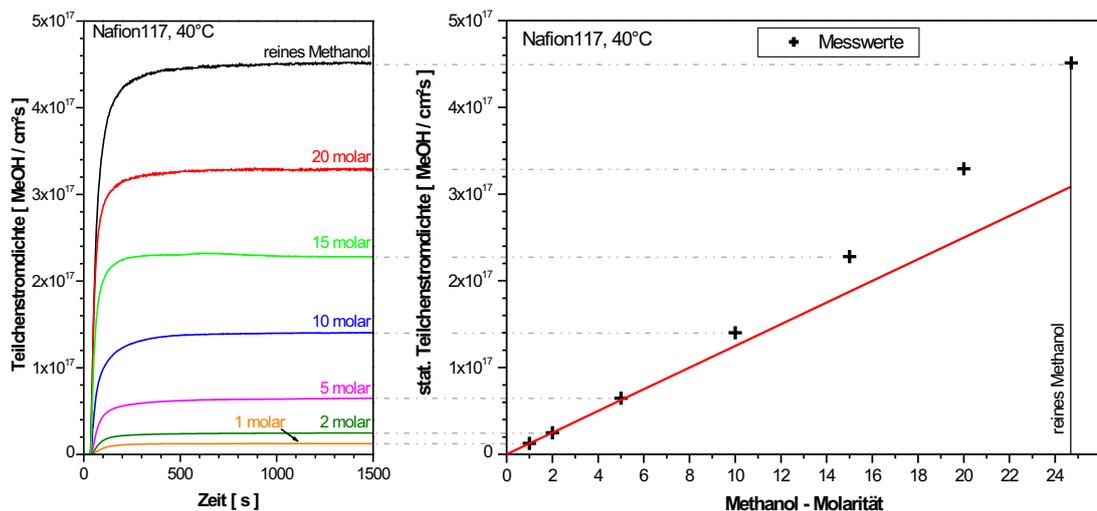


Abbildung 6.2: Stationäre Methanol-Teilchenstromdichten durch Nafion[®] 117, aufgetragen über der Methanolkonzentration.

Dieser stationäre Wert für die Methanol-Teilchenstromdichte wird im rechten Diagramm von Abb. 6.2 über der Molarität des Methanol-Wassergemisches aufgetragen. Wäre die Permeabilität P für alle gemessenen Methanolkonzentrationen eine Kon-

stante, dann müsste sich laut Gleichung (4.41) ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen stationären Teilchenstromdichte j_s und der Methanolkonzentration ergeben. Für die eingezeichnete Gerade wurde einfach die stationäre Teilchenstromdichte der 1-molaren Messung linear extrapoliert. Es fällt sofort auf, daß die gemessenen stationären Teilchenstromdichten mit steigender Methanolkonzentration immer stärker von dieser Geraden zu größeren Teilchenstromdichten hin abweichen. Die Permeabilität der Membran nimmt also mit steigender Methanolkonzentration zu. Der Grund dafür ist eine stärkere Quellung der Membran in Methanol als in Wasser.

Um einen Hinweis auf die Abhängigkeit der Permeabilität P , des Diffusionskoeffizienten D und der Löslichkeit K von der Konzentration zu bekommen, kann man zunächst für jede Messung von konstanten mittleren Größen ausgehen. Für die Auswertung der differentiellen Permeationskurven aus Abb. 6.1 gelten dann die im Abschnitt 4.4 und 4.5 hergeleiteten Zusammenhänge:

$$\bar{P} = \frac{L \cdot j_s}{C_1} \quad (6.2)$$

$$\bar{D} = \frac{L^2}{6\tau} \quad (6.3)$$

$$\bar{K} = \frac{\bar{P}}{\bar{D}}, \quad (6.4)$$

wobei $L = 185 \mu m$ die Dicke der Membran ist und τ der Zeitpunkt, nach dem die Teilchenstromdichte 61,6% des stationären Wertes erreicht hat. In der folgenden Tabelle 6.2 wurden die differentiellen Permeationsmeßkurven unter diesen Voraussetzungen ausgewertet.

Vor einer Interpretation der in der Tabelle berechneten Werte, kann zunächst durch eine Abschätzung der Löslichkeit von Wasser in Nafion[®] 117 überprüft werden, ob die berechneten mittleren Löslichkeitswerte \bar{K} sinnvoll sind. Im mitgelieferten Datenblatt von Nafion[®] 117 [22] ist angegeben, daß das Trockengewicht der Membran $360 \frac{g}{m^2}$ beträgt und daß sie eine Wasseraufnahme von 38 Gew.% bei gleichzeitiger Längen- und Dicken-Vergrößerung von 10% aufweist. Das bedeutet, daß $1 cm^2$ Nafion[®] 117 mit einem Trockengewicht von 0,036 g nach dem Quellen in Wasser ein Volumen von $0,024 cm^3$ hat und 0,0137 g Wasser aufgenommen hat. Die Löslichkeit von Wasser in Nafion[®] 117 beträgt demnach $K_{H_2O} = 0,57$. Die ermittelten Werte für die mittlere Löslichkeit \bar{K} von Methanol in Tab. 6.2 liegen in der Nähe dieses Wertes, ihr Mittelwert beträgt 0,61.

Molarität [$\frac{\text{Mol}_{\text{MeOH}}}{l}$]	j_s [$\frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2 \text{s}}$]	\bar{P} [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]	$0,616 \cdot j_s$ [$\frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2 \text{s}}$]	τ [s]	\bar{D} [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]	\bar{K}
1	$1,25 \cdot 10^{16}$	$3,84 \cdot 10^{-7}$	$7,70 \cdot 10^{15}$	108	$5,28 \cdot 10^{-7}$	0,73
2	$2,48 \cdot 10^{16}$	$3,81 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{16}$	96	$5,94 \cdot 10^{-7}$	0,64
5	$6,47 \cdot 10^{16}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$3,99 \cdot 10^{16}$	89	$6,41 \cdot 10^{-7}$	0,62
10	$1,40 \cdot 10^{17}$	$4,30 \cdot 10^{-7}$	$8,62 \cdot 10^{16}$	80	$7,13 \cdot 10^{-7}$	0,60
15	$2,28 \cdot 10^{17}$	$4,67 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{17}$	60	$9,51 \cdot 10^{-7}$	0,49
20	$3,29 \cdot 10^{17}$	$5,05 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{17}$	59	$9,67 \cdot 10^{-7}$	0,52
24,7	$4,51 \cdot 10^{17}$	$5,61 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{17}$	69	$8,27 \cdot 10^{-7}$	0,68

Tabelle 6.2: Auswertung der differentiellen Permeationsmeßkurven aus Abb. 6.1.

Wie erwartet nehmen die Permeabilität und der Diffusionskoeffizient mit steigender Methanol-Konzentration zu. Für die 1- und 2- molare Methanolkonzentration sind die Werte für \bar{P} und \bar{D} jedoch fast identisch. Das bedeutet, daß die stärkere Quellung der Membran in Methanol als in Wasser, die den Diffusionskoeffizienten mit steigender Methanolkonzentration ansteigen läßt, für diese geringen Methanolkonzentrationen noch nicht ins Gewicht fällt.

6.1.2 Numerische Simulation der gemessenen Permeationskurven

Als Ansatz für eine einheitliche Beschreibung aller gemessenen Permeationskurven wurde gemäß Gleichung (4.14) eine exponentielle Abhängigkeit für $D(c)$ angenommen:

$$D(c) = D_0 \cdot e^{\gamma a \cdot c}.$$

Für die numerische Simulation wurde die Dicke der Membran auf $L = 185 \mu\text{m}$ festgelegt und eine konstante mittlere Löslichkeit $\bar{K} = 0,61$ eingesetzt. Die Randbedingungen sind für das zu simulierende Permeationsexperiment sehr einfach:

$$\begin{aligned} c(x=0, t) &= c_1 = \bar{K} \cdot C_1 && \text{für } t > 0 \\ c(x, t=0) &= 0 && \text{für } 0 \leq x \leq L \\ c(x=L, t) &= 0 && \text{für } t \geq 0 \end{aligned}$$

Die Methanol-Konzentration an der Stelle $x = 0$ ist während der gesamten Meßdauer wegen des umgewälzten Methanol-Wasser-Vorrates konstant; an der Stelle $x = L$ ist sie immer gleich Null, da ja die untere Meßzelle ständig mit Stickstoff gespült wird. Beim Start des Permeationsexperiments $t = 0$ befindet sich kein Methanol in der Membran, da sie trocken eingebaut wird.

Mit diesen Start- und Randbedingungen und der obigen exponentiellen Abhängigkeit $D(c)$ kann dann mit Hilfe der Finite-Elemente-Simulation der gesamte Permeationsvorgang simuliert werden. Ziel ist es nun, die zunächst unbekannt Parameter D_0 und γ_d so zu bestimmen, daß die im vorigen Abschnitt gezeigten Meßergebnisse so gut wie möglich wiedergegeben werden. Im theoretischen Ansatz von $D(c)$ ist D_0 der extrapolierte Diffusionskoeffizient für kleine Methanolkonzentrationen und sollte deshalb laut Tab. 6.2 im Bereich zwischen 5 und $7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ liegen.

In Abb. 6.3 wird deutlich, daß dieser Ansatz für $D_0 = 6,1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und $\gamma_d = 8,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ die bei den unterschiedlichen Molaritäten gemessenen stationären Methanol-Teilchenstromdichten sehr gut wiedergibt. Damit liegt D_0 im erwarteten

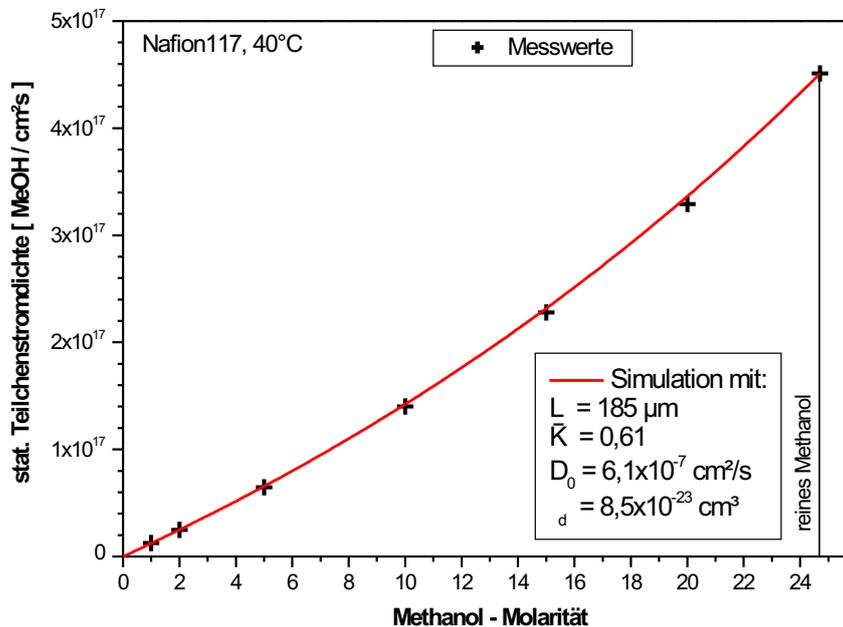


Abbildung 6.3: Simulation der stationären Methanol-Teilchenstromdichte durch Nafion[®] 117 mit $D = D_0 \cdot e^{\gamma_d \cdot c}$ (durchgezogene rote Kurve im Vergleich zu den mit schwarzen Kreuzen gekennzeichneten Messwerten).

Bereich, und der gewählte exponentielle Ansatz für $D(c)$ ist wie erhofft in der Lage,

die Methanol-Permeabilität von Nafion[®] 117 über dem gesamten Konzentrationsbereich einheitlich zu beschreiben.

Wie sich die angenommene Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auf die stationären Konzentrationsprofile in der Membran auswirkt, ist im linken Teil von Abb. 6.4 für drei verschiedene Methanolkonzentrationen dargestellt. Es wurden die kleinste gemessene Methanolkonzentration (1-molar), die größte Methanolkonzentration (reines Methanol) und eine mittlere Konzentration (10-molar) ausgewählt. Im rechten Teil der Abbildung ist der berechnete stationäre Verlauf des Diffusionskoeffizienten in der Membran dargestellt.

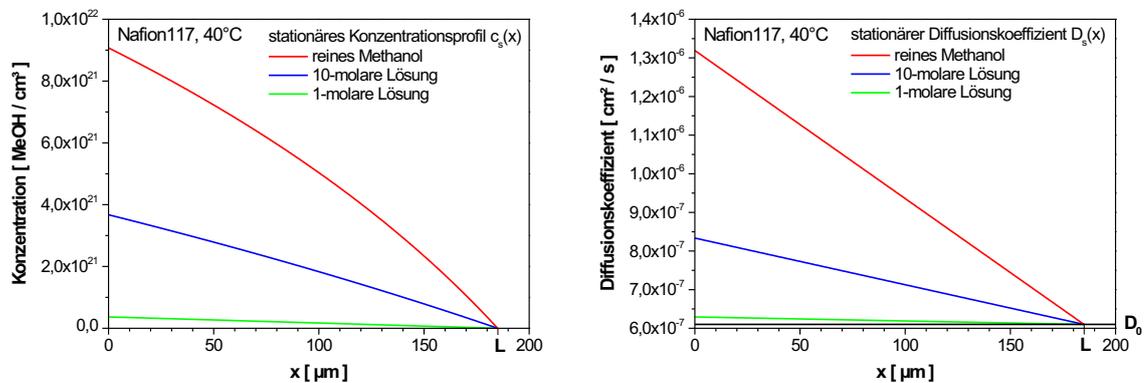


Abbildung 6.4: Berechnete Konzentrationsprofile (links) und Profile des Diffusionskoeffizienten (rechts) bei verschiedenen Methanolkonzentrationen.

Aus den dargestellten Profilen wird deutlich, daß sich die Abhängigkeit $D(c)$ für kleine Methanol-Konzentrationen kaum auswirkt. Das 1-molare Konzentrationsprofil ist wie im Fall $D = konst.$ ein linearer Abfall zwischen $x = 0$ und $x = L$ (vgl. Abb. 4.1). Der Diffusionskoeffizient für den 1-molaren Fall ist an der Stelle $x = 0$ nur um 3% größer als D_0 .

Für die mittlere 10-molare Methanol-Konzentration bewirkt die Abhängigkeit $D(c)$, daß der Diffusionskoeffizient an der Stelle $x = 0$ mit $8,3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ um 36,5% größer ist als D_0 und dann wie in Gleichung (4.55) beschrieben, zu $x = L$ hin linear auf D_0 abfällt. Das stationäre Konzentrationsprofil bei dieser Methanolkonzentration weicht deshalb auch schon leicht vom linearen Verlauf ab.

Am stärksten wirkt sich die exponentielle Abhängigkeit von D für die Messungen mit reinem Methanol aus. Das berechnete Konzentrationsprofil weicht stark vom linearen Verlauf für $D = konst.$ ab. An der Stelle $x = 0$ beträgt der Diffusionskoeffizient $1,32 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und ist damit mehr als doppelt so groß wie D_0 .

Die für die Abhängigkeit $D(c)$ für die numerische Simulation gewählten Werte

$$D(c) = D_0 \cdot e^{\gamma_d \cdot c}$$

mit $D_0 = 6,1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
 und $\gamma_d = 8,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

sorgen also dafür, daß sich die Quellung von Nafion[®], die in Methanol stärker als in Wasser ist, für kleine Methanolkonzentrationen kaum auswirkt, aber für größere Konzentrationen dann ausreichend berücksichtigt wird.

Das Finite-Elemente-Simulationsprogramm kann nicht nur die bis jetzt betrachtete stationäre Lösung berechnen, sondern ist auch in der Lage, die gesamte Zeitabhängigkeit des Permeationsvorgangs aufzulösen.

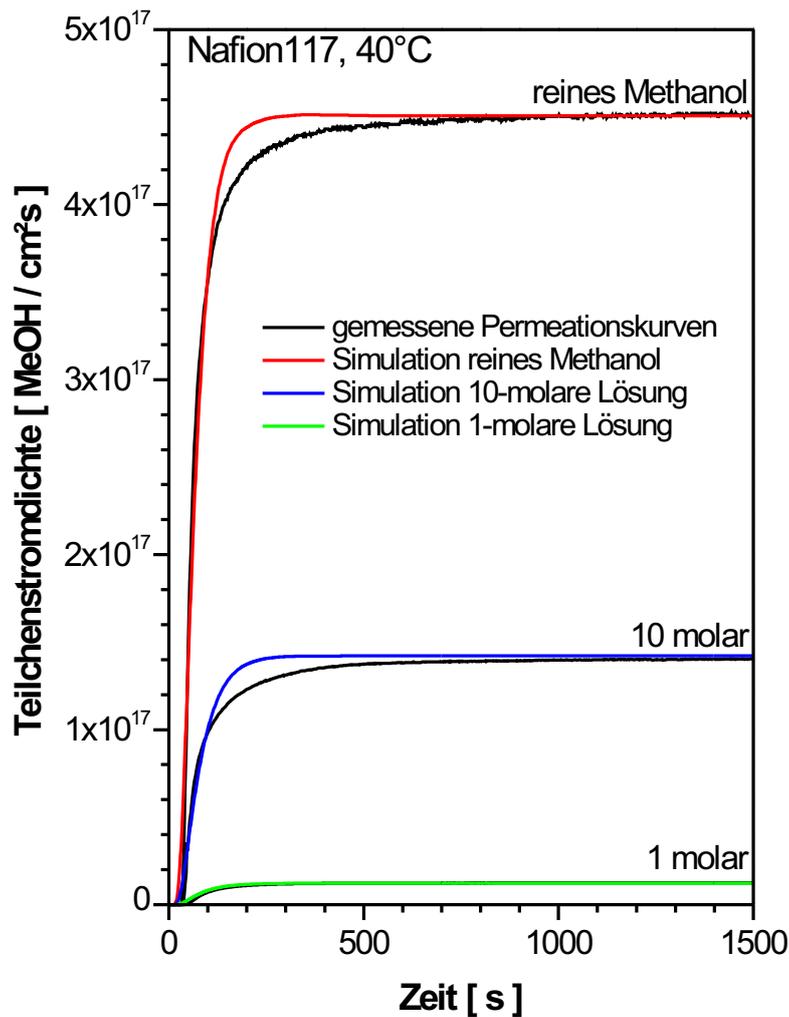


Abbildung 6.5: Vergleich der gemessenen und numerisch berechneten differentiellen Permeationskurven.

Es ist also möglich, die differentiellen Permeationskurven mit den oben genannten Werten für D_0 und γ_d für die verschiedenen Methanolkonzentrationen zu berechnen. In Abb. 6.5 sind für die drei gewählten Methanolkonzentrationen die auf diese Weise simulierten differentiellen Permeationskurven mit den gemessenen verglichen.

Im Fall der 1-molaren Methanol-Konzentration findet man eine nahezu ideale Übereinstimmung zwischen der simulierten und der gemessenen Permeationskurve. Für die 10-molare Lösung und die Messung mit reinem Methanol wird sowohl der stationäre Bereich als auch der anfängliche Anstieg der Permeationskurve richtig wiedergegeben. Lediglich im Übergangsbereich vom steilen Anstieg in den stationären Verlauf zeigen die simulierten Permeationskurven eine systematische Abweichung hin zu steilerem Anstieg und früher erreichtem stationären Wert.

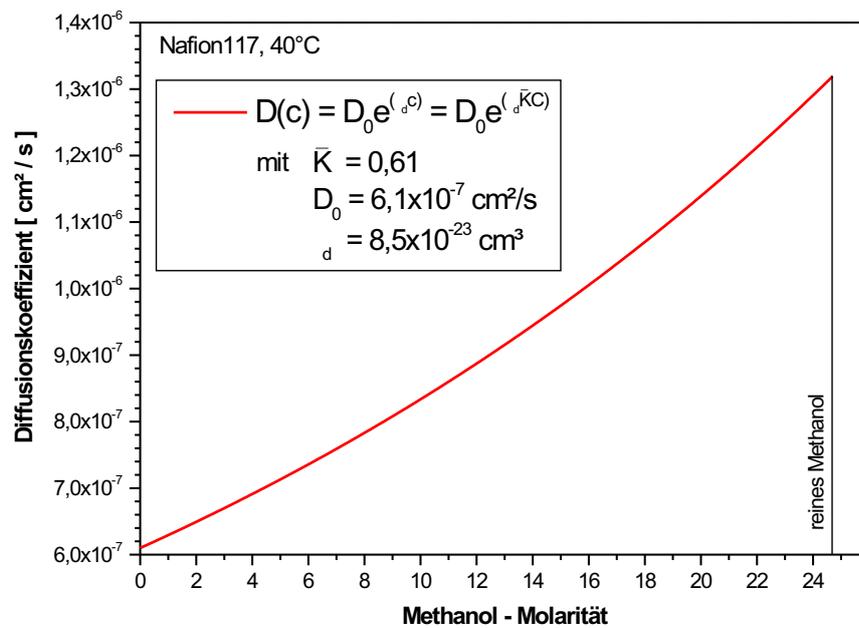


Abbildung 6.6: Ermittelter Diffusionskoeffizient $D(c)$ für Nafion[®] 117 in Abhängigkeit der Methanolkonzentration bei $T = 40^\circ\text{C}$.

An dieser Stelle ist es angebracht, den numerischen Ansatz noch einmal kritisch zu betrachten. Vor allem die Annahme einer mittleren konstanten Löslichkeit $\bar{K} = 0,61$ für alle untersuchten Methanolkonzentrationen ist eine Vereinfachung, die nicht ganz der Realität entspricht. Die unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten berechneten Werte für K in Tab. 6.2 deuten darauf hin, daß auch die Löslichkeit eine Funktion der Konzentration ist. Eine Berücksichtigung dieser Abhängigkeit in der numerischen Simulation ist hier aber nicht sinnvoll, da sich dann zu viele freie

Parameter ergeben. Eine weitere Unsicherheit in der numerischen Beschreibung und Interpretation der gemessenen Permeationskurven ist die Größe der Meßfläche, die sich durch das Quellen der Membran vergrößert.

Trotz dieser Unsicherheit und der verwendeten mittleren Löslichkeit liefert der exponentielle Ansatz für $D(c)$, wie in den vorigen Abbildungen gezeigt, eine geschlossene Beschreibung der gemessenen differentiellen Permeationsmeßkurven über den gesamten untersuchten Methanol-Konzentrationsbereich. In Abb. 6.6 ist die Funktion $D(c)$ für die ermittelten Werte für D_0 und γ_d über der Methanol-Molarität dargestellt. Diese Funktion $D(c)$ dient im Folgenden als Ausgangsbasis zur Bewertung der im Plasma erzeugten Methanol-Diffusionsbarrieren.

6.1.3 Temperaturabhängigkeit der Methanolpermeabilität

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Methanolpermeation durch Nafion[®] 117 wurden die in Abb. 6.7 dargestellten differentiellen Permeationskurven bei Temperaturen von 40°C, 50°C und 60°C gemessen. Das temperierbare Wasserbad des in Abb. 5.1 gezeigten Permeationsexperimentes sorgte während der gesamten Meßdauer für die konstante Temperierung der Meßzelle und des Methanolvorratsbehälters. Die Messungen wurden mit reinem Methanol als Permeand durchgeführt.

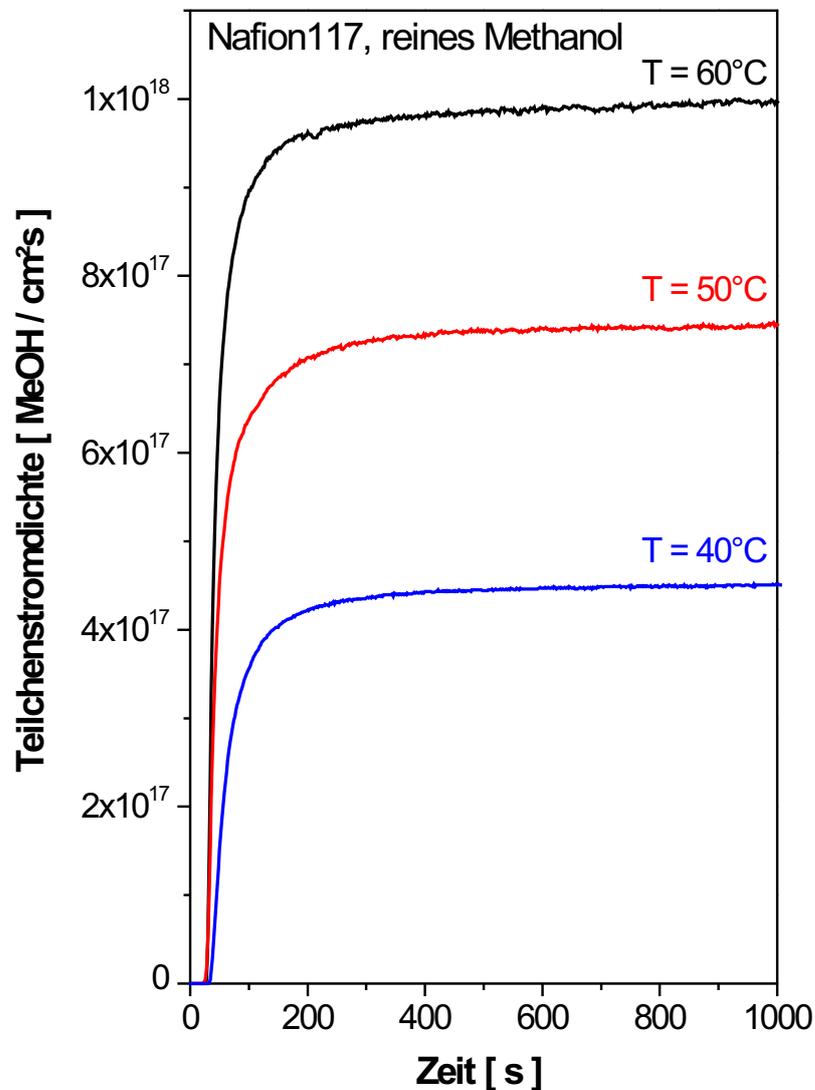


Abbildung 6.7: Differentielle Permeationsmeßkurven von Nafion[®] 117, gemessen bei verschiedenen Temperaturen.

Wie erwartet nimmt die Methanolpermeabilität mit steigender Temperatur zu. Im vorigen Abschnitt wurde für $T=40^\circ\text{C}$ die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt.

$$D(c, T) = D_0(T) \cdot e^{\gamma_d \cdot c}$$

Unter der Annahme, daß die Quellung, beschrieben durch γ_D , nicht von der Temperatur abhängt, kann die Temperaturabhängigkeit von D_0 nach Gleichung (4.17) geschrieben werden als

$$D_0(T) = D_* \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}$$

Für die stationäre Teilchenstromdichte j_s gilt nach Gleichung (4.57)

$$j_s(T) = D_0(T) \frac{1}{\gamma_d L} \cdot (e^{\gamma_d \cdot c_1} - 1),$$

d.h. allein durch Messung der stationären Teilchenstromdichte $j_s(T)$ aus den in Abb. 6.7 dargestellten Permeationsmeßkurven kann für $\gamma_d = 8,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ der Wert $D_0(T)$ ausgerechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.3 zusammengestellt.

Temperatur [°C]	j_s [$\frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2 \text{s}}$]	D_0 [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]
40	$4,51 \cdot 10^{17}$	$6,10 \cdot 10^{-7}$
50	$7,45 \cdot 10^{17}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$
60	$1,00 \cdot 10^{18}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6.3: Auswertung der differentiellen Permeationsmeßkurven aus Abb. 6.7.

Trägt man die so ermittelten Werte $D_0(T)$ in einem Arrhenius-Plot logarithmisch über $\frac{1}{RT}$ auf, so sollten die Werte für D_0 auf einer Geraden mit der Steigung $-E_D$ liegen.

$$\ln [D_0(T)] = -\frac{E_D}{RT} + \ln [D_*]$$

In Abb. 6.8 sind die 3 Werte für D_0 aus Tab. 6.3 über $\frac{1}{RT}$ aufgetragen. Dazu wurde die Temperatur von °C in Kelvin umgerechnet und die ideale Gaskonstante $R = 8,31451 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ verwendet. Die drei Werte von D_0 liefern wie erwartet bei der gewählten Auftragung einen linearen Verlauf. Die berechnete Ausgleichsgerade ist eingezeichnet und hat eine negative Steigung mit dem Betrag von E_D :

$$E_D = 34,5 \pm 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

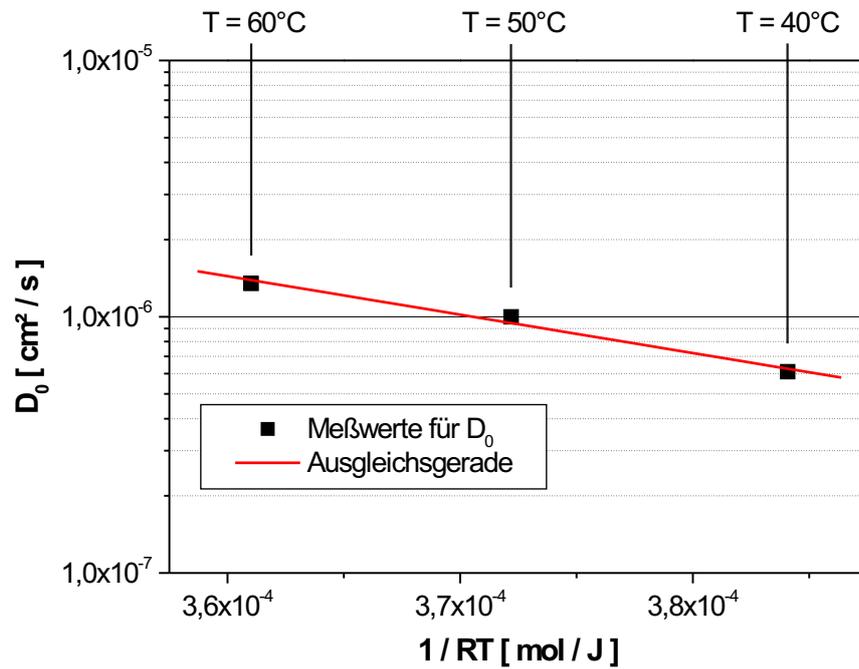


Abbildung 6.8: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_0 .

Die lineare Fit-Routine ermittelt die angegebene Unschärfe. Um die Aktivierungsenergie pro Methanolmolekül zu erhalten, muß dieser Wert noch durch die Avogadro-Zahl $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$ geteilt werden:

$$E_{A,MeOH} = \frac{E_D}{N_A} = 5,73 \pm 0,70 \cdot 10^{-20} J = 358 \pm 44 meV$$

6.1.4 Vergleich mit der Literatur

Ein Vergleich der ermittelten Aktivierungsenergie und der ermittelten Werte des Diffusionskoeffizienten für die Methanolpermeabilität von Nafion[®] 117 mit der Literatur ist sehr schwierig, da die Randbedingungen der durchgeführten Experimente nicht immer gut definiert sind und da viele Autoren von einem konstanten Diffusionskoeffizienten, unabhängig von der Konzentration ausgehen.

Bei Tricoli et al. [61, 62] wird auf eine Seite der Membran eine definierte Methanol-Wasser-Lösung gegeben, und auf der anderen Seite befindet sich reines Wasser. Das System wird wegen des anliegenden Konzentrationsgradienten mit einem Methanolfluß durch die Membran reagieren, bis die Konzentrationen in beiden Halbzellen ausgeglichen sind. Mit einem Gaschromatographen wird die Zunahme der Methanol-Konzentration auf der Wasserseite immer wieder überprüft. Die angegebene Permeabilität von Nafion[®] 117 liegt zwischen $3,4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ bei 60°C und $1,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ bei 22°C . Diese zwei Permeabilitätswerte wurden mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten mittleren Löslichkeit von $\bar{K} = 0,61$ in Diffusionskoeffizienten umgerechnet und in Abb. 6.9 eingetragen [61].

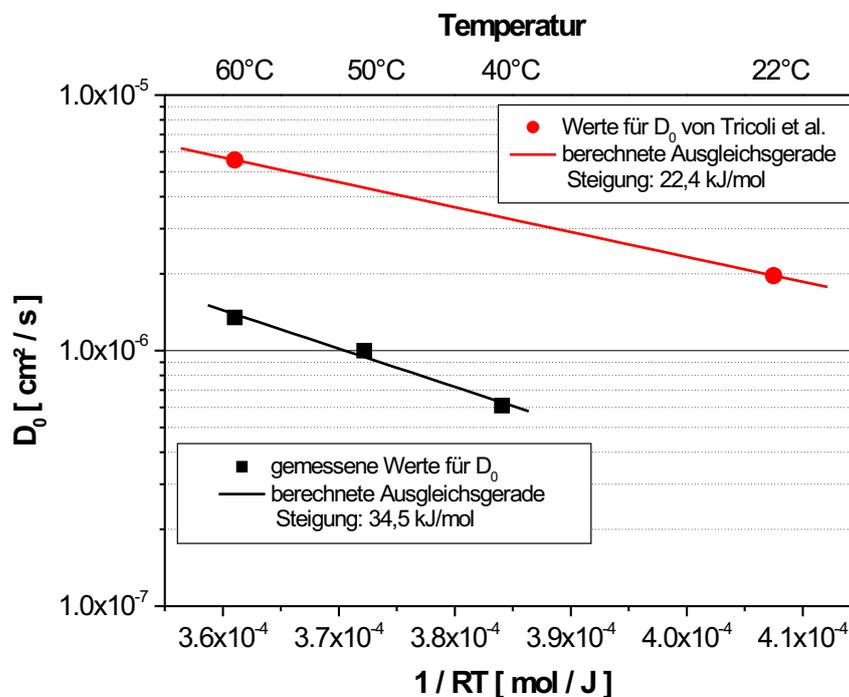


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, Vergleich mit Literatur [61].

Die Werte von Tricoli et al. liegen bei größeren Methanol-Diffusionskoeffizienten, und die eingezeichnete Ausgleichsgerade hat mit $22,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ eine geringere Steigung als die Ausgleichsgerade der eigenen Messungen. Der Hauptgrund für diesen Unterschied liegt in der durch die verschiedenen Permeationsexperimente verursachten Unterschiede in der Quellung der Membran. Bei Tricoli et al. ist die Membran gleichmäßig sehr stark gequollen, da die Membran auf beiden Seiten mit Flüssigkeiten beaufschlagt wird. Im hier verwendeten Permeationsexperiment (Abb. 5.1) wird die eine Seite ständig mit trockenem Stickstoff gespült, wodurch die Membran auf dieser Seite weniger stark quillt. Aus diesem Grund sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten kleiner und die mittlere Aktivierungsenergie größer.

Auch bei den PFG-NMR (Pulsed Magnetic Field Gradient - Nuclear Magnetic Resonance) Messungen der Gruppen Kreuzer et al. [63, 64, 65] und Hietala et al. [66, 67] wird eine gleichmäßig gequollene Membran verwendet. Bei diesen Messungen werden Selbst-Diffusionskoeffizienten von Methanol und Wasser bestimmt. Die beobachteten Diffusionsvorgänge sind nicht durch einen Konzentrationsgradienten ausgelöst wie in der vorliegenden Arbeit, sondern durch rein thermische Bewegungen und können deshalb nicht direkt miteinander verglichen werden. Diese Messungen zeigen aber zwei wichtige Verhaltensweisen der Diffusion in Nafion®:

- Mit abnehmender Quellung der Membran nehmen auch die Diffusionskoeffizienten ab, und die nötige Aktivierungsenergie nimmt zu.
- Es kommt zu keiner Fraktionierung des Methanol-Wasser-Gemisches in der Membran, d.h. die aussen anliegende Methanol-Konzentration bleibt in den Kanälen der Membran ideal erhalten.

Andere Gruppen, wie z.B. Gottesfeld et al. [68] messen die Methanolpermeabilität von Nafion® in der betriebenen DMFC mittels der Infrarotabsorption des aus Methanol entstehenden CO_2 -Moleküls im Abgas der Brennstoffzelle. Die Quellung der Membran in einer realen DMFC ist ähnlich inhomogen wie bei dem hier angewandten Permeationsexperiment, da auf der Kathodenseite die Quellung der Membran auch geringer ist als auf der Anodenseite; durch das an der Kathode gebildete Wasser ist die Quellung jedoch insgesamt stärker ausgebildet. Die in einer realen DMFC beobachteten Methanolflüsse setzen sich gemäß Gleichung (3.11) aus der Diffusion infolge eines Konzentrationsgradienten, der Migration verursacht durch das elektrische Potential und der Konvektion zusammen. Aus diesem Grund sind auch die

stationären Methanol-Flüsse in einer DMFC sehr stark vom Betriebszustand der Brennstoffzelle abhängig und deshalb nicht mit den hier vorgestellten Messungen vergleichbar.

Die gemessenen Abhängigkeiten des Methanol-Diffusionskoeffizienten in Nafion® 117 von der Methanol-Konzentration und der Temperatur sind durch die Finite-Elemente-Simulationen konsistent erklärbar und sind auch nach dem Vergleich mit der Literatur plausibel. Die gezeigte Charakterisierung der Methanolpermeabilität von Nafion® 117 dient im Folgenden als Ausgangs- und Vergleichswert, um die plasmapolymerisierten Methanol-Barriereschichten bewerten zu können.

6.2 Charakterisierung einer Säure-Base-Blendmembran

Am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart werden neue Membrane entwickelt, die alternativ zu den weit verbreiteten Nafion[®]-Membranen als Polymer-Elektrolyt-Membranen in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen [6]. Nafion[®] hat, wie schon im Abschnitt 3.4 beschrieben, einige Nachteile, wie den hohen Preis von ca. 800 US-Dollar pro Quadratmeter, den hohen Methanol-crossover und wegen des hohen Fluor-Gehalts eine schlechte Umweltverträglichkeit und Recyclierbarkeit. Das Ziel der Entwicklungen am ICVT ist die Herstellung einer Membran ohne diese Nachteile zu einem Preis von 25 bis 50 Euro pro Quadratmeter.

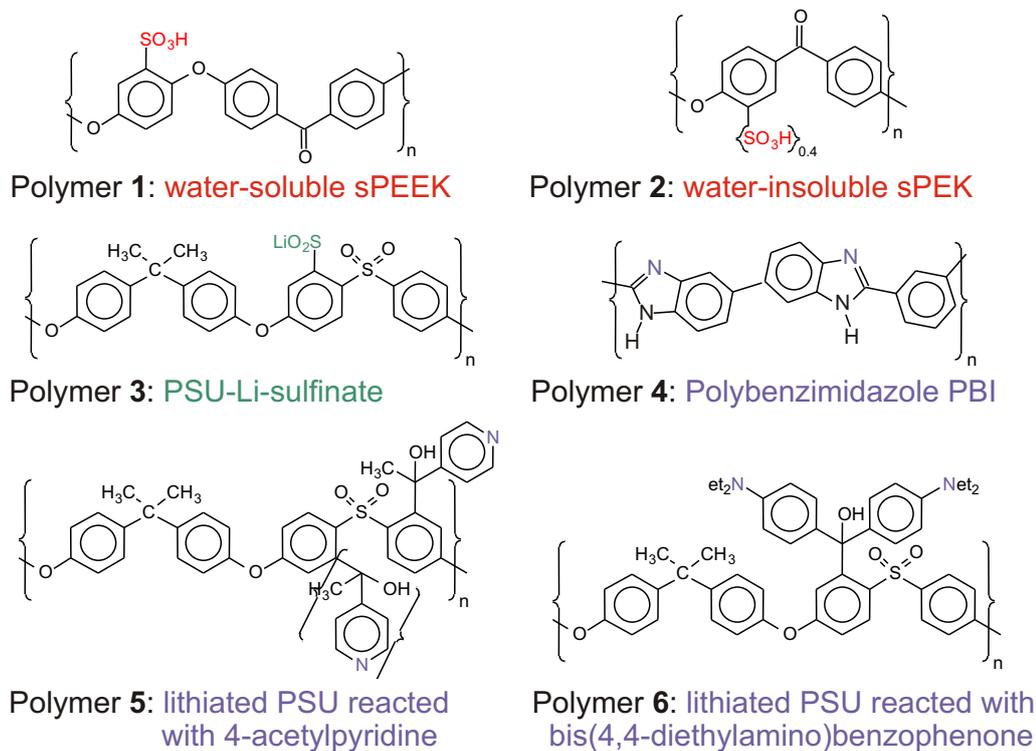


Abbildung 6.10: Polymer-Bausteine, die am ICVT zur Synthetisierung der Polymer-Membrane verwendet werden [6].

Da die verwendeten Polymere sowohl oxidationsstabil als auch thermisch stabil sein müssen, bieten sich als polymerer Grundkörper neben perfluorierten Polymeren auch aromatische Polymere an. Am ICVT werden ausschließlich aromatische Polymere verwendet, da diese gut zu modifizieren sind und sich somit auf das gestellte Problem maßschneidern lassen. Einige der verwendeten Polymere sind in Abb. 6.10

dargestellt. Die für die Membran benötigten Polymere werden in einem organischen Lösungsmittel gelöst und auf eine Glasplatte aufgetragen. Mit Hilfe eines Schiebers, einer Rakel, kann die Membrandicke eingestellt werden. Bei Temperaturen um 120°C wird das Lösungsmittel entfernt und die gebildete Membran von der Glasplatte abgelöst, einigen Nachbehandlungsschritten unterworfen und anschließend charakterisiert.

6.2.1 Messung differentieller Permeationskurven bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen

Die Charakterisierung der Methanol-Permeabilität wurde unter anderem auch mit dem für diese Dissertation aufgebauten Permeationsexperiment durchgeführt [69, 70].

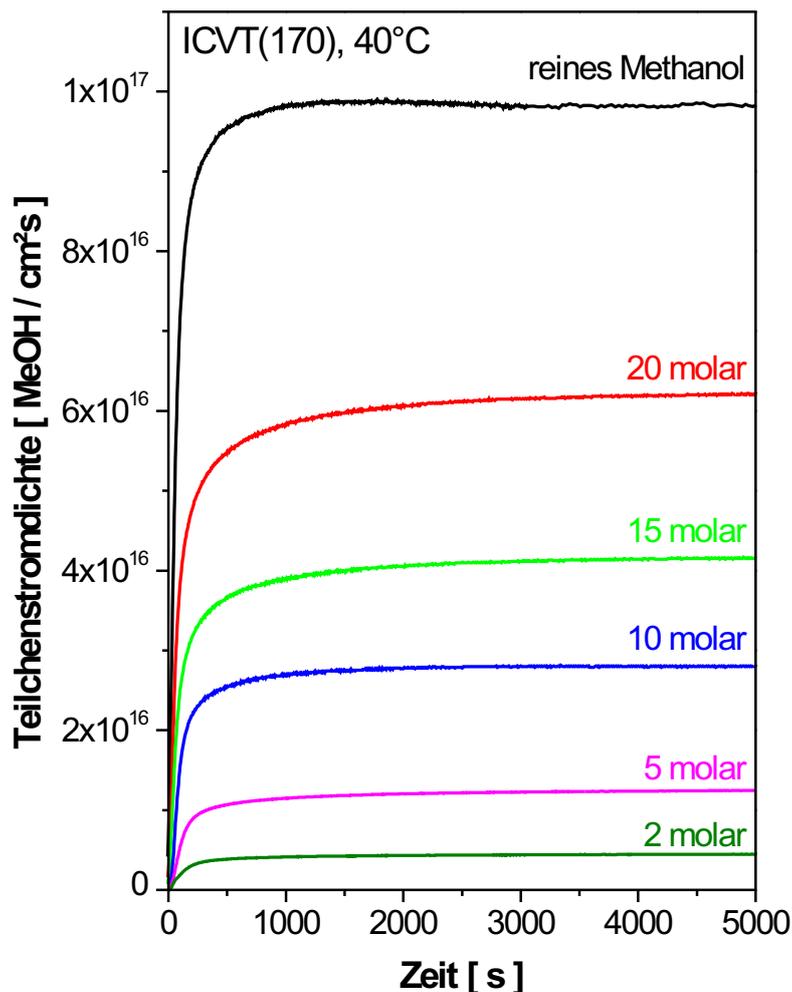


Abbildung 6.11: Differentielle Permeationsmeßkurven einer ICVT(170)-Membran, gemessen bei verschiedenen Methanolkonzentrationen.

Ähnlich wie für Nafion[®] (vgl. Abb. 6.1) wurden differentielle Permeationsmeßkurven bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen aufgenommen. Dabei wurde die Meßzelle wieder auf 40°C temperiert und die untere Halbzelle mit 60 $\frac{ml}{min}$ Stickstoff gespült. Die für die unterschiedlichen Methanolkonzentrationen resultierenden Permeationsverläufe sind in Abb. 6.11 zusammen dargestellt.

Die vom ICVT hergestellte Membran mit der internen Bezeichnung 170 besteht aus 80% sPEEK und 20% PBI. Sie hat eine Dicke von nur 30 μm bei einer mit Nafion[®] 117 vergleichbaren Ionenleitfähigkeit [70]. Wegen der geringeren Membranstärke beträgt die Durchbruchzeit, bis die ersten Methanolmoleküle den Detektor erreichen, nur wenige Sekunden (≈ 3 bis 5 Sekunden je nach Methanolkonzentration). Ähnlich wie bei Nafion[®] (vgl. Abb. 6.1) nimmt die Methanol-Teilchenstromdichte in den ersten 500 Sekunden sehr stark zu und erreicht schließlich nach ungefähr 1000 Sekunden einen stationären Wert. Dieser liegt zwischen $4,45 \cdot 10^{15} \frac{MeOH}{cm^2 s}$ für die 2-molare Messung und $9,82 \cdot 10^{16} \frac{MeOH}{cm^2 s}$ für die Messung mit reinem Methanol und ist somit trotz der geringen Dicke der Membran mehr als einen Faktor 4 geringer als der für Nafion[®] 117 gemessene und in Abb. 6.1 dargestellte Wert.

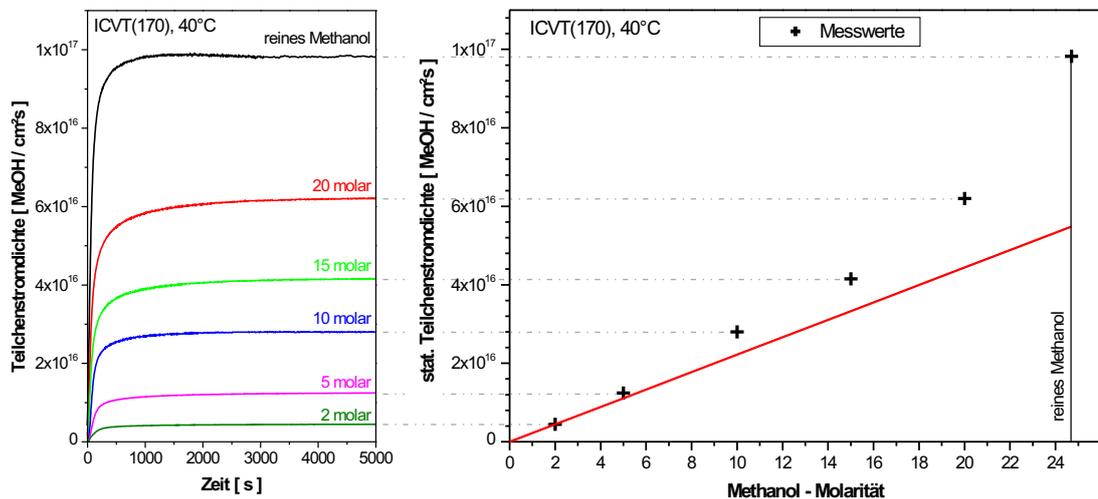


Abbildung 6.12: Stationäre Methanol-Teilchenstromdichten durch eine ICVT(170)-Membran, aufgetragen über der Methanolkonzentration.

Die Auftragung der stationären Methanol-Teilchenstromdichten über der Methanol-Molarität in Abb. 6.12 führt zu einer qualitativ ähnlichen Abhängigkeit, wie sie schon

bei Nafion[®] 117 in Abb. 6.2 gefunden wurde. Mit steigender Methanolkonzentration nimmt die Permeabilität der Membran zu, und die gemessenen stationären Werte für die Teilchenstromdichte weichen deshalb zunehmend vom eingezeichneten linearen Verhalten zu hohen Werten hin ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist wie bei Nafion[®] die zunehmende Quellung der Membran, die für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verantwortlich ist. In Tab. 6.4 wurde zunächst wieder die klassische Auswertung durchgeführt, die von einem konstanten Diffusionskoeffizienten ausgeht. Für die Auswertung gelten die im Abschnitt 4.4 hergeleiteten Zusammenhänge:

$$\bar{P} = \frac{L \cdot j_s}{C_1} \quad (6.5)$$

$$\bar{D} = \frac{L^2}{6\tau} \quad (6.6)$$

$$\bar{K} = \frac{\bar{P}}{\bar{D}} \quad (6.7)$$

wobei $L = 30 \mu m$ die Dicke der Membran ist und τ der Zeitpunkt, nach dem die Teilchenstromdichte 61,6% des stationären Wertes erreicht hat.

Molarität [$\frac{Mol_{MeOH}}{l}$]	j_s [$\frac{MeOH}{cm^2 s}$]	\bar{P} [$\frac{cm^2}{s}$]	$0,616 \cdot j_s$ [$\frac{MeOH}{cm^2 s}$]	τ [s]	\bar{D} [$\frac{cm^2}{s}$]	\bar{K}
2	$4,45 \cdot 10^{15}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$2,74 \cdot 10^{15}$	164	$9,15 \cdot 10^{-9}$	1,21
5	$1,24 \cdot 10^{16}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$7,64 \cdot 10^{15}$	152	$9,87 \cdot 10^{-9}$	1,25
10	$2,80 \cdot 10^{16}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{16}$	115	$1,30 \cdot 10^{-8}$	1,07
15	$4,15 \cdot 10^{16}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{16}$	105	$1,43 \cdot 10^{-8}$	0,96
20	$6,20 \cdot 10^{16}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$3,82 \cdot 10^{16}$	100	$1,50 \cdot 10^{-8}$	1,03
24,7	$9,82 \cdot 10^{16}$	$1,98 \cdot 10^{-8}$	$6,05 \cdot 10^{16}$	72	$2,08 \cdot 10^{-8}$	0,95

Tabelle 6.4: Auswertung der differentiellen Permeationsmeßkurven aus Abb. 6.11.

Die gemessenen Permeabilitäten liegen im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-8} \frac{cm^2}{s}$ und $2 \cdot 10^{-8} \frac{cm^2}{s}$ und sind somit um mehr als eine Größenordnung kleiner als bei Nafion[®] 117 (vgl. Tab. 6.2). Es zeigt sich aber wie bei Nafion[®] 117, daß sowohl die Permeabilität \bar{P} als auch der Diffusionskoeffizient \bar{D} auf Grund der Quellung mit steigender Methanol-Molarität stetig zunehmen. Die mittlere Löslichkeit der gemessenen Membran liegt im Bereich von $\bar{K} = 1,0$.

6.2.2 Numerische Simulation der gemessenen Permeationskurven

Der im vorigen Abschnitt bestimmte Wert von \bar{K} und ein für kleine Konzentrationen extrapolierter Wert für den Diffusionskoeffizienten von $D_0 = 1,06 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ wurden für die Finite-Elemente-Simulation der Methanol-Permeation angesetzt. Als Ansatz für eine einheitliche Beschreibung aller gemessenen Permeationskurven wurde gemäß Gleichung (4.14) wie bei Nafion[®] eine exponentielle Abhängigkeit für $D(c)$ angenommen:

$$D(c) = D_0 \cdot e^{\gamma_d \cdot c}.$$

Die Randbedingungen für die Simulation des Permeationsexperimentes sind ähnlich wie im Abschnitt 6.1.2. Die Methanol-Konzentration an der Stelle $x = 0$ ist während der gesamten Meßdauer wegen des umgewälzten Methanol-Wasser-Vorrates konstant; an der Stelle $x = L = 30 \mu\text{m}$ ist sie immer gleich Null, da ja die untere Meßzelle ständig mit Stickstoff gespült wird. Beim Start des Permeationsexperiments $t = 0$ befindet sich kein Methanol in der Membran.

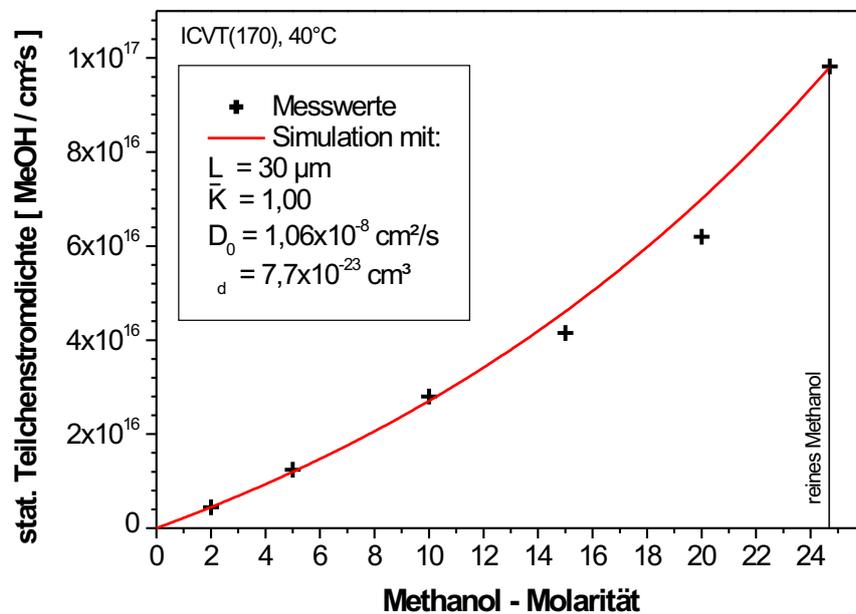


Abbildung 6.13: Simulation der stationären Methanol-Teilchenstromdichte durch die ICVT(170)-Membran mit $D = D_0 \cdot e^{\gamma_d \cdot c}$ für $T=40^\circ\text{C}$ (durchgezogene rote Kurve im Vergleich zu den mit schwarzen Kreuzen gekennzeichneten Messwerten).

Mit diesen Start- und Randbedingungen und der obigen Abhängigkeit $D(c)$ kann mit Hilfe Finiter-Elemente-Simulation der gesamte Permeationsvorgang simuliert werden. Ziel ist es nun, den zunächst unbekanntem Parameter γ_d so zu bestimmen, daß die in Abb. 6.12 gemessenen stationären Methanol-Teilchenstromdichten so gut wie möglich wiedergegeben werden. Abb. 6.13 zeigt das Ergebnis einer Simulation mit $\gamma_d = 7,7 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$; die eingezeichnete rote Kurve zeigt die simulierte Abhängigkeit der stationären Methanol-Teilchenstromdichte durch die Membran von der äußeren Methanolkonzentration. Die mit schwarzen Kreuzen eingezeichneten Meßwerte stimmen sowohl für kleine Methanol-Molaritäten als auch für die Messung mit reinem Methanol sehr gut mit der simulierten Abhängigkeit überein. Der gewählte Ansatz $D(c)$ ist demnach gut geeignet, die Methanol-Permeabilität der Säure-Base-Blendmembran über den gesamten Konzentrationsbereich einheitlich zu beschreiben.

Der Parameter γ_d ist im gewählten Ansatz $D(c)$ für den Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit steigender Methanol-Konzentration verantwortlich und ist somit ein Maß für die stärkere Quellung der Membran in Methanol als in Wasser. Für Nafion[®] 117 ergab die Simulation einen Wert von $\gamma_d = 8,5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ (vergleiche Abb. 6.3). Dieser Wert ist nur um etwa 10 Prozent größer als der soeben bestimmte Wert für γ_d der Säure-Base-Blendmembran. Diese Übereinstimmung bei zwei chemisch so unterschiedlichen Membranen, deren Dicken um den Faktor 5 und deren Diffusionskoeffizient D_0 um den Faktor 60 unterschiedlich sind führt zu der Schlußfolgerung, daß der gewählte exponentielle Ansatz für $D(c)$ mit dem Parameter γ_d sehr gut geeignet ist für die Beschreibung der Permeation von Methanol-Wasser Gemischen unterschiedlicher Methanolkonzentration durch quellende Polymere.

Kapitel 7

Plasmapolymerisierte Methanol- Barrierschichten auf Nafion[®]

Das in Abb. 3.5 dargestellte Simulationsergebnis des IWV3 des Forschungszentrums Jülich zeigt, daß eine Reduktion der Methanolpermeabilität von Nafion[®] 117 sich positiv auf die mittlere elektrische Stromdichte und damit auf den Wirkungsgrad einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) auswirkt, wenn die ionische Leitfähigkeit von der Beschichtung der Membran nicht beeinträchtigt wird. Die geforderten Reduktionsfaktoren der Methanolpermeabilität liegen zwischen 2 und 20, da eine weitere Reduktion keine weitere Verbesserung der Stromdichte zur Folge hat. Mit dem schon im vorigen Abschnitt verwendeten Finiten-Elemente Simulationsprogramm FEMLAB kann man zunächst abschätzen, welchen Diffusionskoeffizient $D_{Schicht}$ die Barrierschichten haben müssen, um die gewünschte Wirkung zu haben. Für die in Abb. 7.1 gezeigte Simulation wurden folgende Parameter verwendet:

- (1) Membran: Nafion[®] 117
 - (a) Temperatur = 40°C
 - (b) Dicke = 185 μm
 - (c) $D(c) = D_0 \cdot e^{\gamma_d \cdot c}$ mit $D_0 = 6,1 \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$ und $\gamma_d = 8,5 \cdot 10^{-23} cm^3$
- (2) Plasmapolymerisierte Barrierschicht:
 - (a) Dicke = 200 nm
 - (b) $D_{Schicht} = konst.$
- (3) Permeand: reines Methanol

(a) Löslichkeit $\bar{K} = 0,61$

Das bedeutet, es wurde auf der Seite, wo das Methanol die Membran berührt, eine 200 nm dicke Schicht mit konstantem Diffusionskoeffizienten $D_{Schicht}$ eingefügt. Der

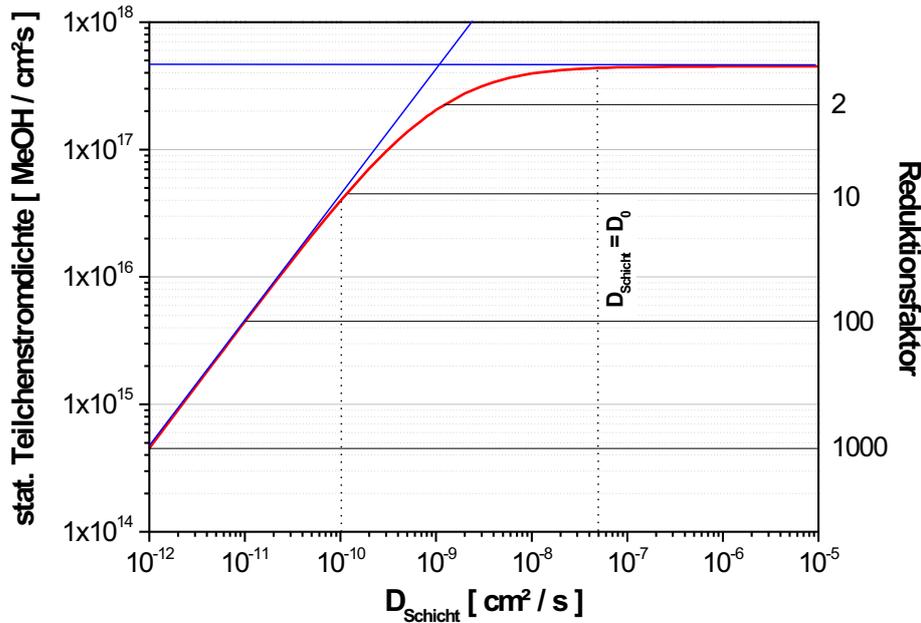


Abbildung 7.1: Simulation der Auswirkung einer plasmapolymersierten Barrierschicht auf die stationäre Methanolteilchenstromdichte.

Diffusionskoeffizient der Barrierschicht wurde in einem weiten Bereich zwischen $10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ variiert. In Abb. 7.1 ist die durch das Simulationsprogramm berechnete stationäre Methanol-Teilchenstromdichte über $D_{Schicht}$ aufgetragen. Für Werte von $D_{Schicht}$ größer als D_0 dominiert die Membran das Methanol-Permeationsverhalten, und es ergibt sich die gleiche stationäre Teilchenstromdichte von $4,51 \cdot 10^{17} \frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ wie im unbeschichteten Referenzfall.

Für $D_{Schicht} \leq 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ dominiert die Barrierschicht das Permeationsverhalten der Einheit Membran mit Barrierschicht, und es ergibt sich der aus Gleichung (4.40) bekannte lineare Zusammenhang zwischen der stationären Teilchenstromdichte j_s und dem Diffusionskoeffizienten.

Zwischen diesen beiden Bereichen liegt für $10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \leq D_{Schicht} \leq 6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ein breiter Übergangsbereich, wo sowohl der Diffusionskoeffizient der Barrierschicht als auch der Diffusionskoeffizient der Nafion[®]-Membran eine Rolle spielen.

Um die Methanolpermeabilität durch Nafion[®] 117 zu halbieren, muß der Diffusionskoeffizient der 200 nm dicken Barrierschicht gemäß Abb. 7.1 im Bereich um $10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ liegen, d.h. er muß um mehr als 2 Größenordnungen kleiner als der Diffusionskoeffizient des Membranmaterials sein. Für eine Reduktion der Methanolpermeabilität um den Faktor 10 muß der Diffusionskoeffizient der Barrierschicht mit etwa $10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ nochmal eine Größenordnung kleiner sein.

Die Simulationsrechnungen gingen davon aus, daß die mittlere Löslichkeit \bar{K} in der Barrierschicht unverändert bei 0,61 liegt. Auch eine Erniedrigung der Löslichkeit der Barrierschicht unter diesen Wert hätte eine Reduktion der Methanolpermeabilität der beschichteten Membran zur Folge.

7.1 Barrierschichten aus dem Monomer Hexan

Polymerfolien aus reinen Kohlenwasserstoff-Verbindungen wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) haben geringe Permeabilitäten gegenüber Flüssigkeiten wie Wasser oder Methanol [37]. Deshalb wurden plasmapolymersierte Kohlenwasserstoff-Schichten als Barrierschichten für die Methanoldiffusion eingesetzt [71]. Als Ausgangsmomere kommen alle Alkane $C_xH_{(2x+2)}$ in Frage, die bei Raumtemperatur gasförmig sind oder flüssige Alkane, die bei leichtem Unterdruck verdampfen. Gewählt wurde Hexan C_6H_{14} , da erste Barrierschichten aus Methan CH_4 keine ausreichende Vernetzung aufwiesen und deshalb beim Quellen der Nafion[®] 117 Membran sofort Risse bekamen.

7.1.1 Abscheidebedingungen und Schichtcharakterisierung

Für die Abscheidung der Diffusions-Barrierschichten wurde die in Abb. 7.2 schematisch dargestellte Beschichtungsanlage mit einer Duo-Plasmaline als Plasmaquelle verwendet.

Das Vakuum-Gefäß gleicht einem stehenden Zylinder und hat einen Durchmesser von 80 cm und eine Höhe von 40 cm. Für die Beschichtung der temperaturempfindlichen Brennstoffzellen-Membranen wurde ein wassergekühlter Substrathalter konstruiert. Auf ihm wurden die Membran-Stücke zur Beschichtung befestigt. Der Abstand zwischen dem Substrat und der darüberliegenden Duo-Plasmaline betrug 7,5 cm. Die Homogenität der Beschichtung der zylindersymmetrischen Plasmaquelle in axialer Richtung wird durch die homogene Zuführung der Arbeitsgase über eine Gasdusche

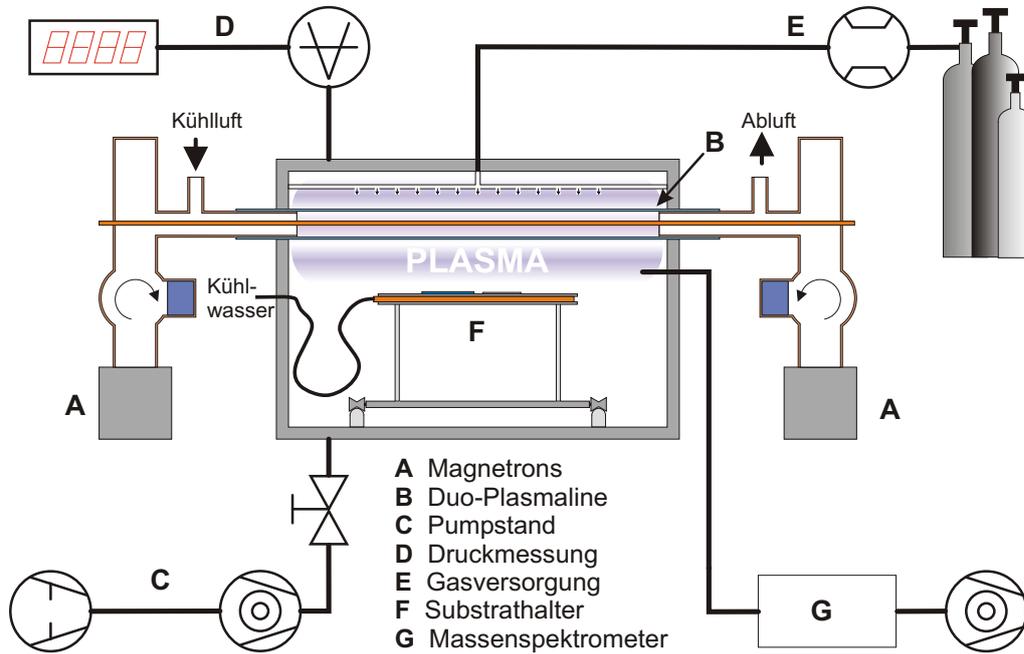


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage für die Hexan-Wasserstoff-Barrierschichten.

gewährleistet. Um die Beschichtungsrate auch senkrecht zur Duo-Plasmaline zu homogenisieren, wird der gesamte Substrathalter während der Beschichtung senkrecht zur Plasmaquelle bewegt.

Die Beschichtungen wurden bei einem Druck von 20 Pa durchgeführt. Die maximale Mikrowellenleistung von 1200 W pro Magnetron wurde gepulst zugeführt, wodurch zusätzlich zur Substratkühlung nochmals die thermische Belastung der Membran reduziert werden kann. Die Pulsdauer betrug 8 ms und die Pulspause 6 ms , damit ergibt sich eine mittlere eingekoppelte Mikrowellenleistung von 1370 W .

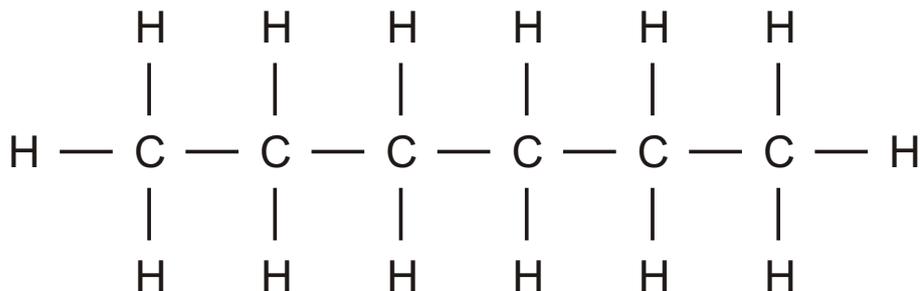


Abbildung 7.3: Chemische Struktur von Hexan.

Die Zusammensetzung der Gasphase kann während der Beschichtung mit einem

Quadrupol-Massenspektrometer analysiert werden. Das Massenspektrometer der Firma Balzers ist durch eine Lochblende vom Vakuumgefäß getrennt und extrahiert mit einer eigenen Turbomolekularpumpe durch diese Blende einen Teil der Gasphase. In Abb. 7.4 ist oben das Fragmentierungsmuster dargestellt, das sich ergibt, wenn man dem Massenspektrometer Hexan gasförmig zuführt, ohne ein Plasma zu zünden.

Die chemische Struktur von Hexan ist in Abb. 7.3 gezeigt und müsste entsprechend der Summe der 6 C-Atome mit je 12 u und der 14 H-Atome mit je 1 u einen Peak bei der Masse 86 u ergeben. Dieser ist im aufgenommenen Spektrum auch zu sehen, jedoch mit nur kleiner Intensität, verglichen mit den kleineren Bruchstücken mit 2, 3 oder 4 Kohlenstoff-Atomen, die im Massenspektrometer bei der Ionisierung durch Dissoziation aus Hexan entstehen.

Im unteren Massenspektrum von Abb. 7.4 ist ein beschichtendes Hexan-Wasserstoff Plasma in-situ aufgezeichnet worden. Beim Vergleich mit dem darüber dargestellten Fragmentierungsmuster von Hexan erkennt man eine deutliche Zunahme der kurz-kettigen Bruchstücke mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen. Der Ionenstrom bei Massenzahl 2 u vom molekularen Wasserstoff ist sehr viel größer als die Ionenströme der anderen Massen, deshalb wurde die Ionenstromachse im Bereich von $1,5 \cdot 10^{-11}$ A bis $6,0 \cdot 10^{-11}$ A ausgeblendet.

Im Plasma wird demnach das Hexan vorwiegend in Acetylen C_2H_2 und Ethylen C_2H_4 zerlegt, die sich wegen ihrer Mehrfachbindungen sehr leicht an der Oberfläche anlagern können. Der Wasserstoff im Plasma unterstützt die Anbindung von CH-Gruppierungen auf der Polymeroberfläche [72].

Bei einem Druck von 20 Pa wurden dann bei verschiedenen Mischungsverhältnissen H_2 :Hexan-Beschichtungen durchgeführt. Als Referenzsubstrate zur Bestimmung der Schichtdicke dienten Glasobjektträger, die in einem Abstand von 7,5 cm zur Plasmaquelle auf dem gekühlten Substrathalter beschichtet wurden. Der Gasfluß von Hexan betrug immer 10 sccm (Standardkubikzentimeter); er wurde mit einem Nadelventil eingestellt und über einen Gasflußmesser bestimmt. Die Zugabe von Wasserstoff wurde in Schritten von 10 sccm zwischen 10 und 80 sccm variiert.

In Abb. 7.5 sind die resultierenden Beschichtungsrate über dem Mischungsverhältnis aufgetragen. Da der Druck konstant gehalten wurde, wirkt eine Zugabe von Wasserstoff wie eine Verdünnung des Hexans, und die Beschichtungsrate nimmt

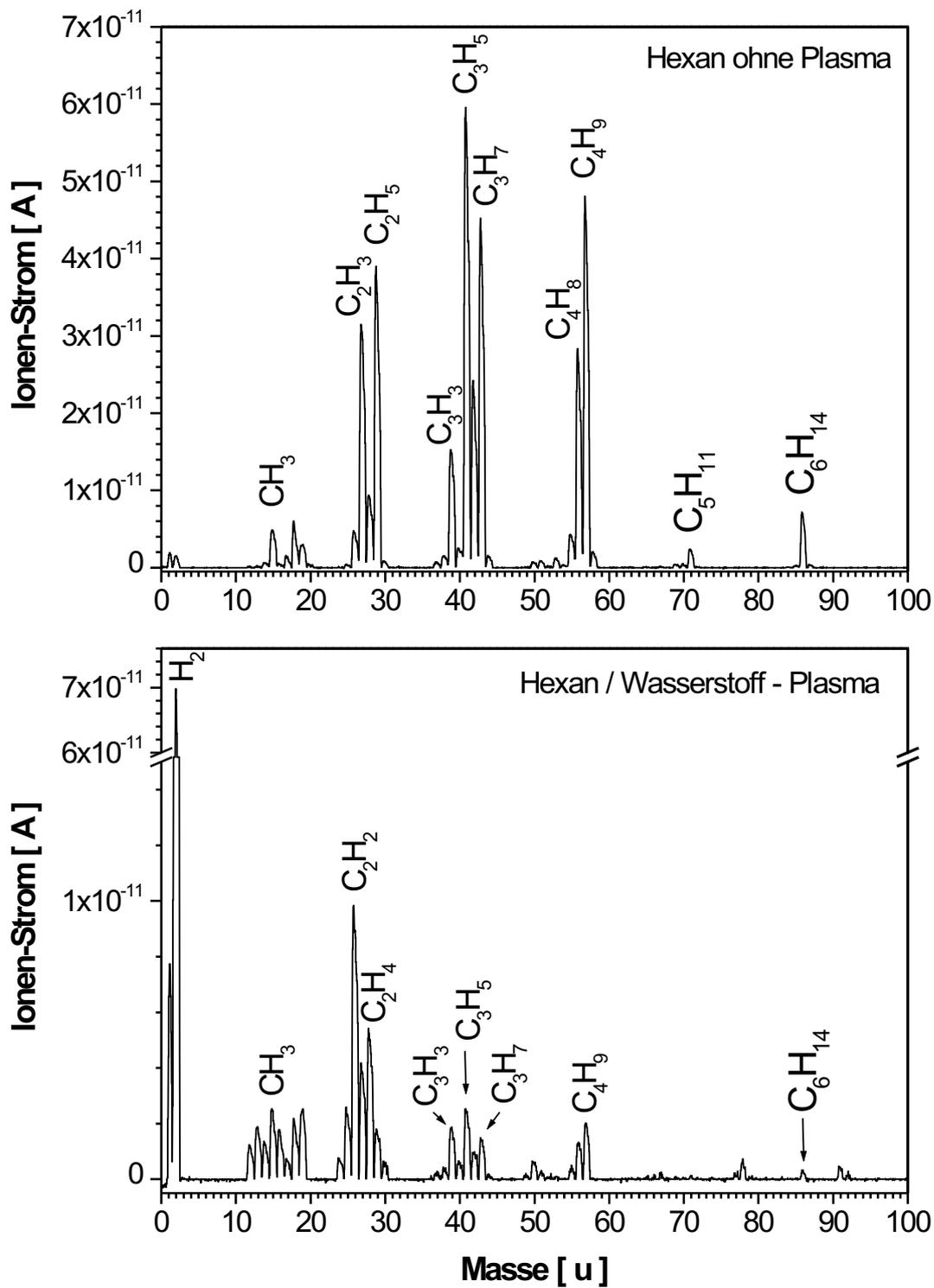


Abbildung 7.4: Oben: Massenspektrum des Monomers Hexan ohne Plasma.
Unten: Massenspektrum eines Hexan-Wasserstoff-Plasmas.

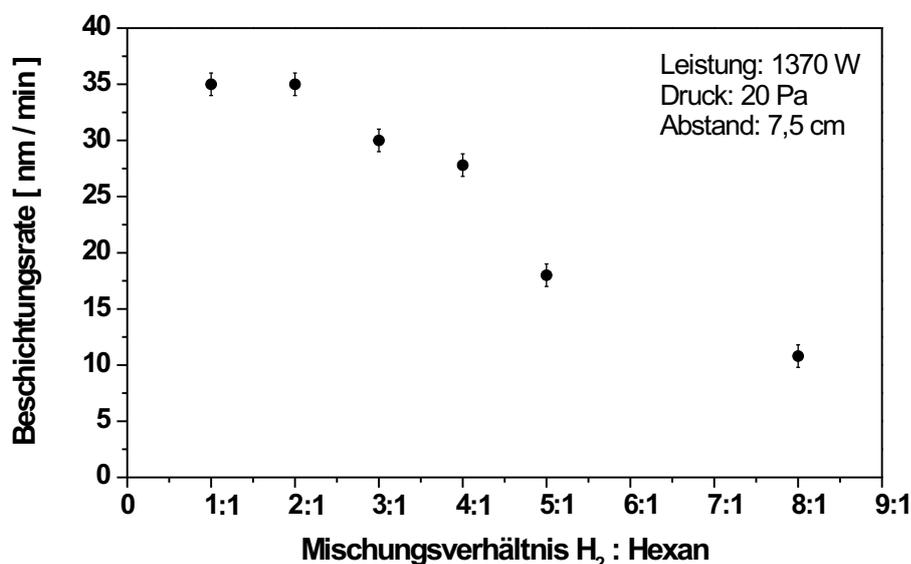


Abbildung 7.5: Beschichtungsrate bei unterschiedlichen H_2 :Hexan-Mischungsverhältnissen.

entsprechend von $35 \frac{nm}{min}$ bei geringer Wasserstoffzugabe auf $11 \frac{nm}{min}$ bei hohem Wasserstoffgehalt ab.

Zur Untersuchung ihrer Infrarot-Absorption wurden die Schichten auf Aluminium-Folie als reflektierendem Material abgeschieden und dann mit einer ATR-Einheit in einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker vermessen. Bei der Attenuated Total Reflection (ATR) Methode wird die beschichtete Aluminium-Folie gegen einen Infrarot-transparenten Kristall gepresst, in dem der IR-Strahl durch mehrfache Totalreflexion geführt wird. Bei jeder Totalreflexion an der mit der beschichteten Alufolie versehenen Seite dringt der IR-Strahl in die Schicht ein und wird dort zum Teil absorbiert. Auf diese Weise kann die Infrarot-Absorption dünner Schichten sehr empfindlich gemessen werden.

Es zeigte sich, daß sich die Änderung des Mischungsverhältnisses H_2 :Hexan zwar auf die Wachstumsgeschwindigkeit und - wie später gezeigt wird - auch auf die Methanolpermeabilität auswirkt, jedoch keine Veränderung im aufgenommenen IR Absorptionsspektrum festzustellen ist. In Abb. 7.6 ist stellvertretend eines der gemessenen Absorptionsspektren im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} dargestellt. In der Tabelle 7.1 darunter sind den beobachteten Absorptionsbanden die zugehörigen funktionellen Gruppen und Schwingungsformen zugeordnet [7, 73, 74].

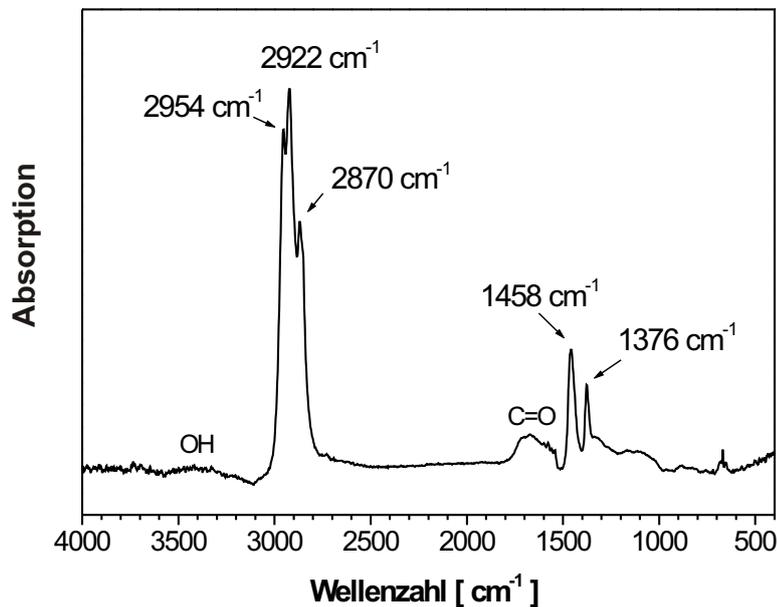


Abbildung 7.6: IR-Absorptionsspektrum einer Barrierschicht aus einem Hexan-Wasserstoff-Plasma.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Gruppe	Art der Schwingung
3400	OH	Streckschwingung
2954	CH_3	symmetrische Streckschwingung
2930	CH_2	antisymmetrische Streckschwingung
2915	CH_2	antisymmetrische Streckschwingung von PE
2870	CH_3	antisymmetrische Streckschwingung
2848	CH_2	symmetrische Streckschwingung von PE
1705	$C = O$	Streckschwingung (Carbonylbande)
1610	$C = C$	Streckschwingung der Vinylgruppen
1473	CH_2	symmetrische Deformationsschwingung von PE
1463	CH_2	symmetrische Deformationsschwingung von PE
1458	CH_2 CH_3	symmetrische Deformationsschwingung oder antisymmetrische Deformationsschwingung
1376	CH_3	symmetrische Deformationsschwingung

Tabelle 7.1: Beschreibung der Schwingungsbanden in Polyethylen und in der Hexan-Wasserstoff-Plasmapolymerschicht [7].

Bei einer reinen Polyethylen-Folie besteht das Absorptionsspektrum ausschließlich aus den Schwingungsbanden der Methylengruppen (CH_2) bei 2915 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} und 1473 cm^{-1} [53]. Im Vergleich dazu beobachtet man im IR-Absorptionsspektrum der Hexan-Plasmapolymerschicht starke Absorptionsbanden durch Methylgruppen (CH_3) bei 1458 cm^{-1} und 1376 cm^{-1} sowie am kurzwelligen Ende des Absorptionsspektrums bei 2954 cm^{-1} und 2870 cm^{-1} . Die Vinyl-Gruppen ($C=C$) in der Plasmapolymerschicht verursachen eine intensitätsschwache Schwingungsbande bei ca. 1610 cm^{-1} .

Durch ein konsequentes Abpumpen und Abdichten der Plasma-Anlage, so daß der Restgasdruck vor der Beschichtung auf unter $7,0 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ reduziert wurde, kann ein Einbau von Sauerstoff-Atomen und OH -Gruppen in die Schicht verhindert werden. Diese Gruppierungen könnten bei 3400 cm^{-1} und 1705 cm^{-1} sehr empfindlich nachgewiesen werden, sind aber in Abb. 7.6 kaum vorhanden. Dieser nahezu Ausschluß von Sauerstoff- und OH -Gruppierungen wirkt sich sehr positiv in Form einer reduzierten Sprödigkeit der abgeschiedenen Schichten aus. Während Schichten mit solchen Gruppierungen beim Quellen der Membran im Permeationsexperiment Risse bekommen, zeigen Schichten wie die in Abb. 7.6 dargestellte keine Ribbildung.

Festkörper	Oberflächenenergie		
	gesamt $[\frac{mJ}{m^2}]$	dispers $[\frac{mJ}{m^2}]$	polar $[\frac{mJ}{m^2}]$
Polyethylen, Literaturwert [75]	32,4	31,3	1,1
Polyethylen, gemessen	27,9	27,4	0,5
Barrierschicht aus H_2 :Hexan-Plasma	28,3	28,2	0,1

Tabelle 7.2: Oberflächenenergie der abgeschiedenen Barriere-Schicht im Vergleich zu Polyethylen.

Neben den beschriebenen IR-Untersuchungen wurden die Barrierschichten mit einem Tensiometer K12 der Firma Krüss hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung charakterisiert. Durch die Verwendung verschieden polarer Testflüssigkeiten konnte der disperse und polare Anteil der gesamten Oberflächenspannung bestimmt werden [76]. In Tab. 7.2 sind die gemessenen Oberflächenspannungen für Polyethylen und für eine plasmapolymerisierte Barrierschicht aus einem H_2 :Hexan Plasma wiedergegeben. Es wird jeweils die gesamte Oberflächenspannung und ihr polarer bzw.

disperser Anteil angegeben. Während Polyethylen noch einen geringfügigen Anteil an polaren Gruppen besitzt, zeichnet sich die abgeschiedene Barrierschicht durch eine verschwindend geringe polare Oberflächenspannung von nur $0,1 \frac{mJ}{m^2}$ aus. Die gemessene gesamte Oberflächenspannung von $28,3 \frac{mJ}{m^2}$ liegt im Bereich der Oberflächenspannungen von gemessenem und aus der Literatur zitiertem Polyethylen [75].

Die in diesem Abschnitt charakterisierten Polyethylen-ähnlichen Schichten aus einem Hexan-Wasserstoff-Plasma wurden dann auch auf Nafion[®] 117 abgeschieden. Die beschichtete Membran wurde dann in dem Permeationsexperiment auf ihre Methanolpermeabilität untersucht und mit dem unbeschichteten Ausgangszustand verglichen.

7.1.2 Ergebnisse der Methanol-Permeationsexperimente

Die im vorigen Abschnitt charakterisierten Polyethylen-ähnlichen Schichten aus dem Hexan-Wasserstoff-Plasma wurden auch auf Nafion[®] 117 abgeschieden. Die beschichtete Membran wurde dann in dem Permeationsexperiment auf ihre Methanolpermeabilität untersucht und mit dem unbeschichteten Ausgangszustand verglichen. Für die ersten Untersuchungen wurde das Permeationsexperiment mit reinem Methanol und bei einer konstanten Temperatur von 40°C betrieben. Für jede Barrierschicht auf Nafion[®] 117 wurde eine differentielle Methanol-Permeationsmeßkurve aufgenommen. Nur Schichten mit einem geringen Sauerstoffgehalt und einer guten Haftung führten zu einer Reduktion der Methanolpermeabilität von Nafion[®] 117. Als ein Maß für die Methanolpermeabilität der beschichteten Membran wurde in Abb. 7.7 die gemessene stationäre Methanolteilchenstromdichte aufgetragen. Für unbeschichtetes Nafion[®] 117 beträgt sie bei den gewählten Bedingungen $j_s = 4,51 \cdot 10^{17} \frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2 \text{s}}$.

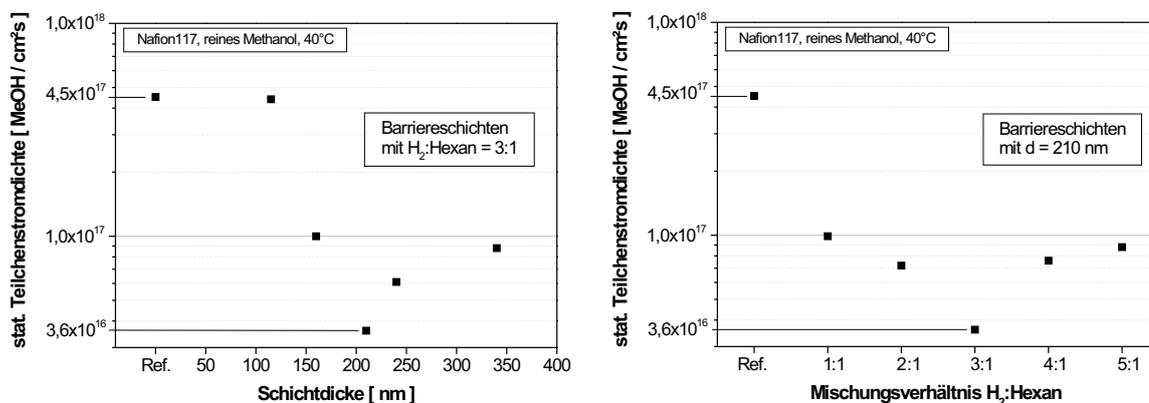


Abbildung 7.7: Wirksamkeit der Barrierschichten aus einem $H_2 : C_6H_{14}$ -Plasma in Abhängigkeit der Schichtdicke (links) und des Mischungsverhältnisses $H_2 : C_6H_{14}$ (rechts).

Im linken Diagramm von Abb. 7.7 wurde die Schichtdicke der Barrierschicht bei sonst konstanten Beschichtungsparametern zwischen 115 und 340 nm variiert. Zwei wichtige Schlußfolgerungen können aus diesem Diagramm gezogen werden:

- Es ist eine Mindestschichtdicke von $\approx 115 \text{ nm}$ erforderlich, um eine Reduktion der Methanolpermeabilität von Nafion[®] 117 zu erreichen.
- Es gibt eine optimale Schichtdicke von $\approx 210 \text{ nm}$, bei der die Barrierschicht am effektivsten funktioniert.

Bei größeren Schichtdicken wurde die Barrierewirkung wegen zunehmender Rißbildung wieder schlechter. Für das gewählte Mischungsverhältnis von H_2 : Hexan = 3:1 konnte bei der optimalen Schichtdicke von 210 nm die stationäre Methanol-Teilchenstromdichte auf $3,6 \cdot 10^{16} \frac{MeOH}{cm^2s}$ reduziert werden. Das entspricht der Reduktion der Methanolpermeabilität der Membran um einen Faktor von $\approx 12,5$.

Im rechten Diagramm von Abb. 7.7 wurde dann bei der optimalen Schichtdicke von 210 nm das Mischungsverhältnis H_2 : Hexan variiert. Der Hexan-Fluß wurde dazu bei konstant 10 sccm gehalten und der Wasserstoff-Fluß in 10 sccm Schritten von 10 bis 50 sccm variiert. Die anderen Beschichtungsparameter wurden wieder konstant gehalten. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, ändert sich dadurch vor allem die Beschichtungsrate, weniger die Schichtzusammensetzung. Die wichtige Schlußfolgerung aus diesem Diagramm lautet:

- Es gibt ein optimales Mischungsverhältnis H_2 : Hexan von 3 : 1, bei dem die Barrierschicht am effektivsten wirkt.

Die Variation des Mischungsverhältnisses hat demnach über die Wachstumsgeschwindigkeit Einfluß auf die Morphologie und Vernetzung der Schicht. Die bei dem Mischungsverhältnis 3 : 1 abgeschiedene Schicht hält der Belastung im Permeationsexperiment durch das Quellen der Membran am besten stand und liefert dadurch die beste Methanol-Barrierefunktion.

In Abb. 7.8 ist die differentielle Permeationsmeßkurve dieser optimierten Barrierschicht, abgeschieden auf Nafion[®] 117 bei einem H_2 : Hexan Mischungsverhältnis von 3 : 1 und einer Schichtdicke von 210 nm, im Vergleich zur differentiellen Permeationskurve der unbeschichteten Nafion[®] 117 Membran dargestellt. Das Permeationsexperiment wurde mit reinem Methanol bei 40°C über eine Dauer von 10000 s ($\approx 2\frac{3}{4}$ Stunden) durchgeführt, wobei die Barrierschicht zur Methanolseite orientiert war.

Mit Barrierschicht ist die Durchbruchzeit, bis die ersten Methanolmoleküle den Detektor erreichen mit 600 s sehr viel größer als bei der unbeschichteten Referenz. Auch der stationäre Wert der Methanolteilchenstromdichte von $3,6 \cdot 10^{16} \frac{MeOH}{cm^2s}$ wird erst nach 2000 s erreicht.

Nach Abb. 7.1, wo man von unveränderter Löslichkeit und konstantem Diffusionskoeffizienten der Barrierschicht ausging, hat diese Barrierschicht einen Diffusionsko-

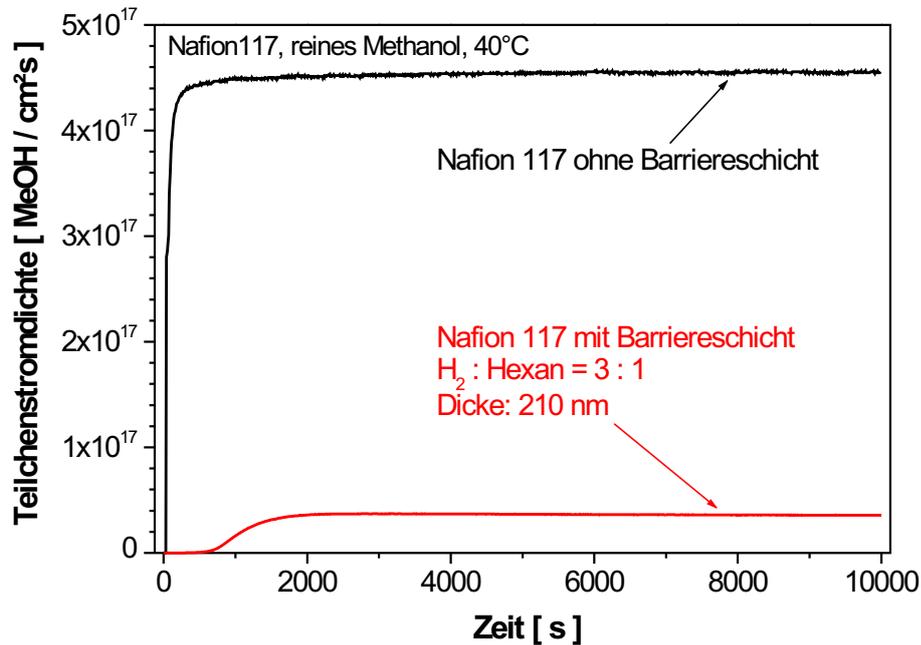


Abbildung 7.8: Vergleich der differentiellen Permeation mit und ohne optimierte Barrierschicht.

effizient von $D_{Schicht} = 9 \cdot 10^{-11} \frac{cm^2}{s}$. Für Abb. 7.9 wurde mit dem finiten Elemente Simulationsprogramm die differentielle Permeationskurve für diesen Diffusionskoeffizienten der Schicht berechnet und mit dem Meßergebnis aus dem Permeationsexperiment verglichen. Wie vorgegeben reproduziert die simulierte Permeationskurve die für lange Zeiten gemessene stationäre Teilchenstromdichte. Die Durchbruchzeit und der Anstiegsbereich der gemessenen Kurve werden jedoch nicht wiedergegeben. Bei der simulierten Permeationskurve ist die Durchbruchzeit nur 40 Sekunden. Die gemessenen 600 s können auch nicht mit einer verringerten Löslichkeit der Barrierschicht erklärt werden. Diese gemessene lange Durchbruchzeit deutet auf einen Diffusionskoeffizienten der Barrierschicht hin, der um ungefähr 3 Größenordnungen kleiner ist als der für die Simulation eingesetzte Wert von $D_{Schicht} = 9 \cdot 10^{-11} \frac{cm^2}{s}$.

Die einzig plausible Beschreibung dieses Phänomens im Rahmen des verwendeten Diffusionsmodells ist eine Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten der Barrierschicht beim Quellen der Membran. Beim Start des Permeationsexperimentes liegt die beschichtete Membran in trockenem Zustand vor, und die Barrierschicht hat einen Diffusionskoeffizienten von $D \approx 10^{-14} \frac{cm^2}{s}$, wodurch die lange Durchbruchzeit von 600 Sekunden verursacht wird. Wenn dann aber nach dieser Zeit Methanol-Moleküle in die Membran eindringen, fängt die Membran an zu quellen, und die

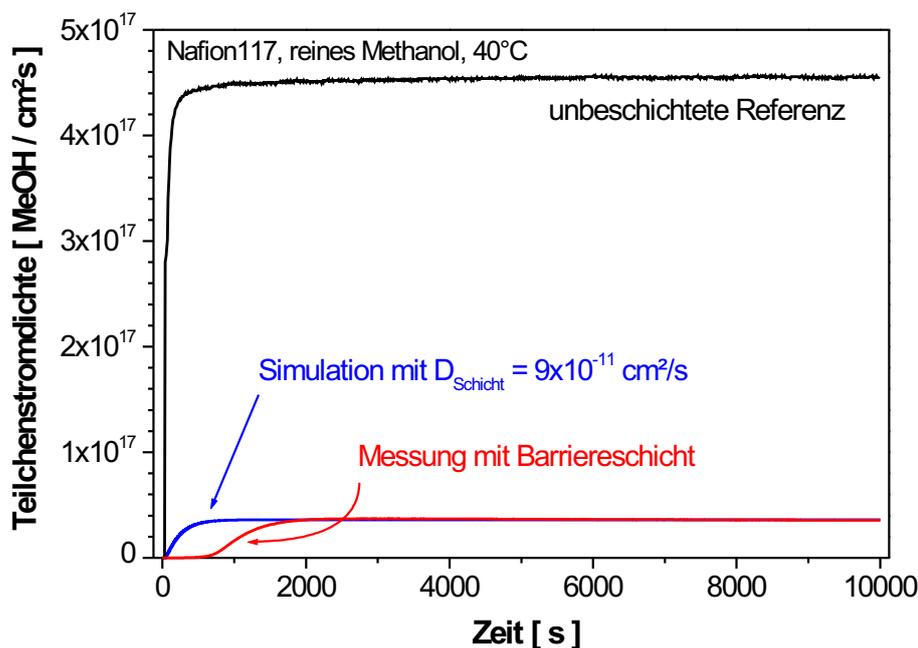


Abbildung 7.9: Numerische Simulation der differentiellen Permeation mit optimierter Barrierschicht.

Schicht wird dadurch Zugspannungen ausgesetzt. Durch die Dehnung der Schicht wird dann ihr Diffusionskoeffizient größer, bis er schließlich den stationären, effektiven Wert von $D_{Schicht} = 9 \cdot 10^{-11} \frac{cm^2}{s}$ erreicht, der die gemessene stationäre Methanol-Teilchenstromdichte von $3,6 \cdot 10^{16} \frac{MeOH}{cm^2s}$ erklärt. Diese Degradation erklärt auch, warum die Reproduzierbarkeit der Permeationsergebnisse mit Barrierschichten oft sehr schwierig zu erreichen war. Einzelne Schichtfehler oder Unregelmäßigkeiten in der zu beschichtenden Membran haben dann später bei der Quellung im Permeationsexperiment fatale Folgen für die Funktion der Barrierschicht.

Da die Quellung in reinem Methanol stärker ist als bei wässrigen Lösungen von Methanol, ist zu erwarten, daß mit sinkender Methanolkonzentration die Barrierewirkung der Schicht besser wird. Um dies zu bestätigen, wurde eine der plasmapolymersierte Barrierschichten bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen vermessen. Die stationären Teilchenstromdichten der einzelnen Permeationsexperimente sind in Tab. 7.3 zusammengefasst.

Der Reduktionsfaktor, um den die Methanolpermeabilität der Nafion® 117 Membran durch die plasmapolymersierte Barrierschicht verringert wurde, steigt von 8 für reines Methanol auf über 14 für eine 10-molare Methanollösung und von 15 für eine 5-molare Lösung bis auf 19 für die 2-molare Methanollösung. Dieses Verhalten

Methanol- konzentration	stationäre Teilchenstromdichte $\left[\frac{MeOH}{cm^2s}\right]$		Reduktions- faktor
	ohne Barrierschicht	mit Barrierschicht	
reines Methanol	$4,5 \cdot 10^{17}$	$5,6 \cdot 10^{16}$	8
10-molar	$1,4 \cdot 10^{17}$	$1,0 \cdot 10^{16}$	14
5-molar	$6,5 \cdot 10^{16}$	$4,4 \cdot 10^{15}$	15
2-molar	$2,5 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{15}$	19

Tabelle 7.3: Wirkung einer H_2 : Hexan-Barrierschicht bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen.

bestätigt die Annahme, daß die Schichten bei Beanspruchung durch Quellung in ihrer Wirkung nachlassen.

Für die Anwendung einer solchen Barrierschicht in einer DMFC muß überprüft werden, wie sich die Schicht auf die Protonenleitfähigkeit der Membran auswirkt. Dazu wurden am Institut für Chemische Verfahrenstechnik ICVT der Universität Stuttgart Protonenleitfähigkeitsmessungen mit einem Impedanzmeßgerät IM6 der Firma Zahner Elektrik durchgeführt. Die beschichteten und unbeschichteten Membranen wurden mit 0,5 N Salzsäure als Elektrolytlösung vermessen. Die Kontaktierung erfolgte über mit Gold beschichtete Kupferelektroden mit einer Fläche von $0,25 \text{ cm}^2$. Der spezifische Ohm'sche Widerstand für den Protonentransport durch unbeschichtetes Nafion® 117 beträgt bei dieser Meßanordnung $7,7 \Omega\text{cm}$. Mit der in den Abbildungen Abb. 7.8 und Abb. 7.9 untersuchten Barrierschicht erhöht sich der spezifische Widerstand der Membran auf $55,3 \Omega\text{cm}$. Diese Verschlechterung der Protonenleitfähigkeit durch die Barrierschicht hat 2 Ursachen: Zum einen wirkt die Barrierschicht selbst als Widerstand für die Protonenleitung und zum anderen kommt der Umstand hinzu, daß die Barrierschicht auch die Quellung der Membran behindert. Eine Anwendung dieser Barrierschichten in Brennstoffzellen führte wegen der stark verringerten Protonenleitfähigkeit der Membran zu keinen guten Ergebnissen. Ein möglicher Ausweg könnte der Einbau protonenleitfähiger Gruppierungen, wie z.B. SO_3H , bei der Plasmapolymerisation sein.

Kapitel 8

Plasmainduzierte Vernetzung von Nafion[®] zur Reduktion der Methanolpermeabilität

Bei der Abscheidung der Barrierschichten des vorigen Kapitels wurden zur Verbesserung der Haftung der Schicht auf der Membran Plasma-Vorbehandlungen durchgeführt. Dazu wurde das Plasma zunächst in reiner Wasserstoff-Atmosphäre gezündet und erst nach einer gewissen Zeit das Hexan zur Beschichtung der Membran in das Beschichtungsgefäß eingeleitet. Es zeigte sich unerwartet, daß auch die Vorbehandlung im Wasserstoff-Plasma ohne anschließende Schichtabscheidung die Methanolpermeabilität von Nafion[®] verringert. Da keine Schicht abgeschieden wird, muß die H_2 Plasmabehandlung eine Veränderung der Membran hervorgerufen haben. Aus der Literatur sind Nafion[®]-Behandlungen zur Vernetzung der Polymerstruktur bekannt, z.B. durch Elektronenstrahl-Vernetzung [31], die die Methanolpermeabilität verringern, ohne die Protonenleitfähigkeit negativ zu beeinflussen. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel die Wirkung dieser Wasserstoff-Plasmen auf Nafion[®] untersucht.

8.1 Wasserstoff-Behandlung von Nafion[®] 117

Die Wasserstoff-Behandlungen von Nafion[®] 117 wurden in der gleichen Plasmaanlage durchgeführt wie die Barrierschichten des vorigen Abschnitts (siehe Abb. 7.2). Für die Behandlung wurde der Anlage ein Wasserstoff-Gasfluß von 100 *sccm* über einen Durchflußregler zugeführt. Die Membran wurde wie bei den Beschichtungen während der Dauer der Plasmabehandlung auf dem gekühlten Substrathalter in

7,5 cm Abstand unter der Duo-Plasmaline hin- und herbewegt. Die Mikrowellenleistung wurde auch gepulst eingespeist mit einem Puls-Pause-Verhältnis von 8 ms zu 6 ms und einer mittleren Leistung von 1370 W.

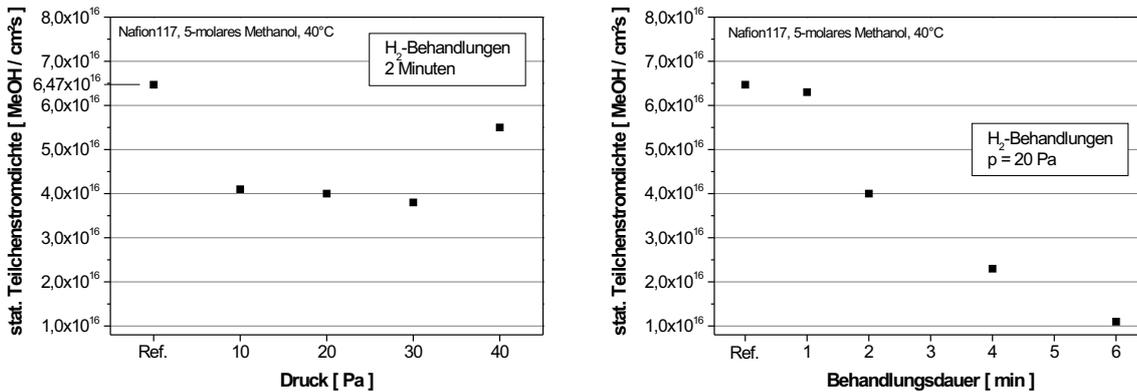


Abbildung 8.1: Wirksamkeit der Wasserstoff-Plasmabehandlungen in Abhängigkeit des Arbeitsdruckes (links) und der Behandlungsdauer (rechts).

Die Auswirkungen solcher Behandlungen von Nafion[®] 117 im Wasserstoff-Plasma auf die Methanol-Permeabilität der Membran sind in Abb. 8.1 zusammengefasst. Es wird jeweils die im Permeationsexperiment ermittelte stationäre Methanol Teilchenstromdichte aufgetragen. Für diese Meßreihe wurde das Permeationsexperiment mit einer 5-molaren Methanol-Wasser-Lösung betrieben. Bei der unbehandelten Membran ergibt sich dann eine stationäre Teilchenstromdichte von $6,47 \cdot 10^{16}$ Methanolmolekülen, die pro cm^2 und Sekunde durch die Membran permeieren.

Für den rechten Graphen wurde die Behandlungsdauer im Wasserstoff-Plasma bei einem Behandlungsdruck von 20 Pa zwischen 1 Minute und 6 Minuten variiert. Mit steigender Behandlungsdauer im Plasma wird die gemessene stationäre Teilchenstromdichte der Methanol-Moleküle stetig geringer und erreicht nach 6 Minuten Behandlungsdauer einen Wert von $1,1 \cdot 10^{16} \frac{MeOH}{cm^2s}$, d.h. die Methanolpermeabilität wird fast um einen Faktor 6 reduziert.

Die Auswirkung der Variation des Druckes bei der Plasmabehandlung auf die Methanolpermeabilität der behandelten Membran ist im linken Graphen der Abb. 8.1 dargestellt. Die Nafion[®] 117 Membranen wurden dazu jeweils 2 Minuten lang im Wasserstoff-Plasma behandelt, wobei der Druck bei der Plasmabehandlung zwischen 10 Pa und 40 Pa variiert wurde. Es ergibt sich ein breites Plateau zwischen 10 Pa und 30 Pa Behandlungsdruck, bei dem die stationäre Methanol-Teilchenstromdichte

auf $\approx 4 \cdot 10^{16} \frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2\text{s}}$ reduziert wird. Bei einer weiteren Erhöhung des Arbeitsdruckes auf 40 Pa wird die Methanol-Permeabilität der Membran nicht mehr so stark reduziert.

Für alle weiteren Wasserstoff-Plasmabehandlungen von Nafion® wurde deshalb ein Druck von 20 Pa gewählt. Bei den für Abb. 8.1 durchgeführten Behandlungen wurde immer nur eine Seite der Membran im Plasma modifiziert. In Abb. 8.2 sind die differentiellen Permeationskurven nach einer einseitigen und einer beidseitigen Behandlung von jeweils 2 Minuten im Wasserstoff-Plasma mit der unbehandelten Referenz verglichen.

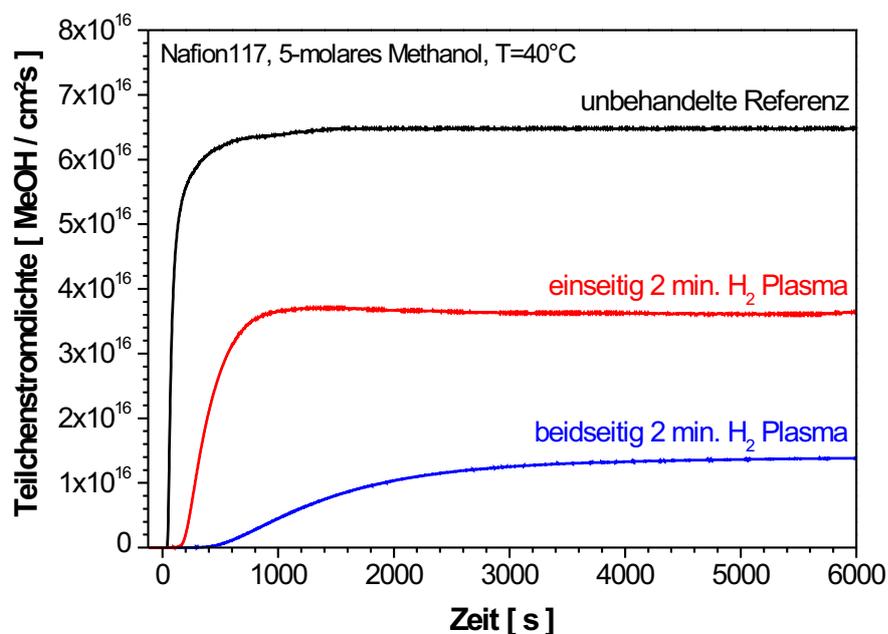


Abbildung 8.2: Vergleich der differentiellen Permeation mit einseitiger und beidseitiger Wasserstoff-Plasmabehandlung von Nafion 117.

Nach der einseitigen Behandlung ist die stationäre Teilchenstromdichte von ursprünglich $6,47 \cdot 10^{16} \frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2\text{s}}$ auf $3,7 \cdot 10^{16} \frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2\text{s}}$ reduziert. Durch die zusätzliche Behandlung der anderen Seite der Membran wird die stationäre Teilchenstromdichte weiter reduziert auf $1,4 \cdot 10^{16} \frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2\text{s}}$. Mit der beidseitigen Behandlung wird demnach die Methanol-Teilchenstromdichte auf $\approx 20\%$ ihres ursprünglichen Wertes verringert.

Zur Klärung der Wirkung des Wasserstoff-Plasmas auf die behandelte Nafion®-Membran wurde die Infrarot-Absorption der Membranen mit einer ATR-Einheit

untersucht, wie bei der Charakterisierung der Barrierschichten. In Abb. 8.3 sind die Infrarot-Absorptionsspektren im Wellenzahlbereich zwischen 1900 cm^{-1} und 700 cm^{-1} einer unbehandelten und einer im Wasserstoff-Plasma behandelten Membran dargestellt.

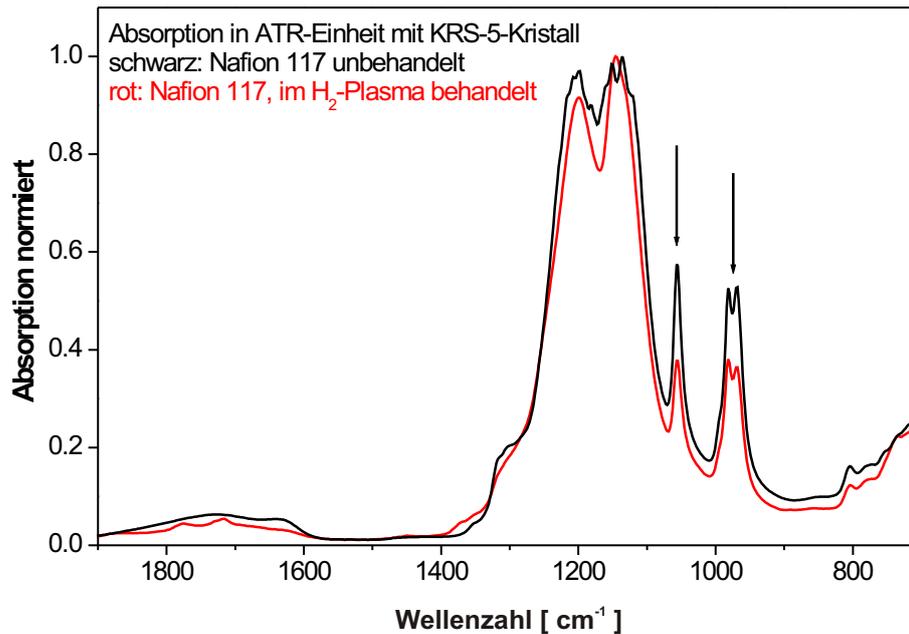


Abbildung 8.3: Vergleich der Infrarot-Absorption von unbehandeltem mit im Wasserstoff-Plasma behandeltem Nafion 117.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Gruppe	Art der Schwingung
1320	SO_2	Streckschwingung (SO_3H -Gruppe)
1210	SO_2	Streckschwingung (SO_3H -Gruppe)
1202	$\text{C} - \text{F}$	Streckschwingung (PTFE Grundgerüst)
1144	$\text{C} - \text{F}$	Streckschwingung (PTFE Grundgerüst)
1060	SO_3^-	symm. Streckschwingung (SO_3H -Gruppe)
980	$\text{C} - \text{O} - \text{C}$	Streckschwingung (Seitenkette von Nafion)
968	$\text{C} - \text{O} - \text{C}$	Streckschwingung (Seitenkette von Nafion)

Tabelle 8.1: Beschreibung der Schwingungsbanden des IR-Absorptionsspektrums von Nafion [77, 78].

In Tab. 8.1 sind die beobachteten Schwingungsbanden zusammengestellt und ihrer Position im Aufbau von Nafion[®] zugeordnet.

Wie bei der Elektronenstrahlvernetzung [31] findet man eine reduzierte Absorption der SO_3^- -Schwingungsbande bei 1060 cm^{-1} und der $C-O-C$ Streckschwingungen bei 980 cm^{-1} und 968 cm^{-1} . Auch die Schwingungsbanden der SO_2 Streckschwingungen, die mit der reduzierten SO_3^- Gruppierung der Seitenkette von Nafion verknüpft sind, bei 1320 und 1210 cm^{-1} , sind nach der Plasmabehandlung leicht reduziert. Die dem hydrophoben CF -Grundgerüst zugeordneten Schwingungsbanden bei 1202 cm^{-1} und 1144 cm^{-1} werden durch die Behandlung nicht beeinflusst. Die Behandlung im Wasserstoff-Plasma wirkt sich also nur auf die hydrophilen Seitenketten aus, über die dann eine zusätzliche Vernetzung der Membran entsteht. Diese zusätzliche Vernetzung sorgt für die beobachtete reduzierte Methanolpermeabilität. Gleichzeitig bewirkt aber eine Reduktion der funktionellen SO_3H -Gruppierungen in der behandelten Oberfläche einen Rückgang der Protonenleitfähigkeit. Dieser wird im folgenden Abschnitt näher untersucht.

8.2 Wasserstoff-Behandlung von Nafion[®] 112

Für die Anwendung in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen würde man am liebsten eine dünne Membran einsetzen, denn mit abnehmender Membrandicke nimmt entsprechend der spezifische Widerstand für die Protonenleitung ab. Da aber in gleichem Maß mit abnehmender Membrandicke auch die Methanol-Permeabilität der Membran zunimmt, können dünnere Membrane als Nafion[®] 117 mit einer Dicke kleiner als $185\text{ }\mu\text{m}$ nicht effektiv eingesetzt werden. Die schlechteren Barriereigenschaften der dünneren Membran überwiegen den Gewinn an Protonenleitfähigkeit. Nafion[®] 112 hat das gleiche Molekulargewicht wie Nafion[®] 117, ist jedoch nur $50\text{ }\mu\text{m}$ dick. Um diese dünnere Membran einsetzen zu können, muß durch die Plasmabehandlung der Methanol-Durchtritt auf das Niveau von Nafion[®] 117 reduziert werden, oder sogar darunter. Da die dünnere Membran eine höhere Protonenleitfähigkeit als Nafion[®] 117 hat, darf dabei auch die Protonenleitfähigkeit leicht verringert werden. Gelingt es, durch die Plasmabehandlung mit Nafion[®] 112 eine ebenso gute Strom-Spannungs-Kennlinie der DMFC wie mit Nafion[®] 117 zu erzielen, hat man für das Gesamtsystem einen Kostenvorteil, da die dünnere Membran einen günstigeren Anschaffungspreis hat.

Die im Folgenden vorgestellten Wasserstoff-Plasmabehandlungen von Nafion[®] 112 wurden im Plasmodul durchgeführt. In dieser Plasmaquelle beträgt der Abstand

vom Substrat bis zur Unterseite der Duo-Plasmalines 12 cm. Dem System wurden wieder 100 sccm Wasserstoff über einen Durchflußregler zugeführt, und der Druck während der Plasmabehandlung wurde auf 20 Pa eingestellt. Die zugeführte Mikrowellenleistung betrug 1200 W. Der Einfluß der auf diese Weise durchgeführten Plasmabehandlungen von Nafion® 112 auf dessen Methanolpermeabilität wurden diesmal bei der für die Anwendung relevanten 1-molaren Methanolkonzentration überprüft.

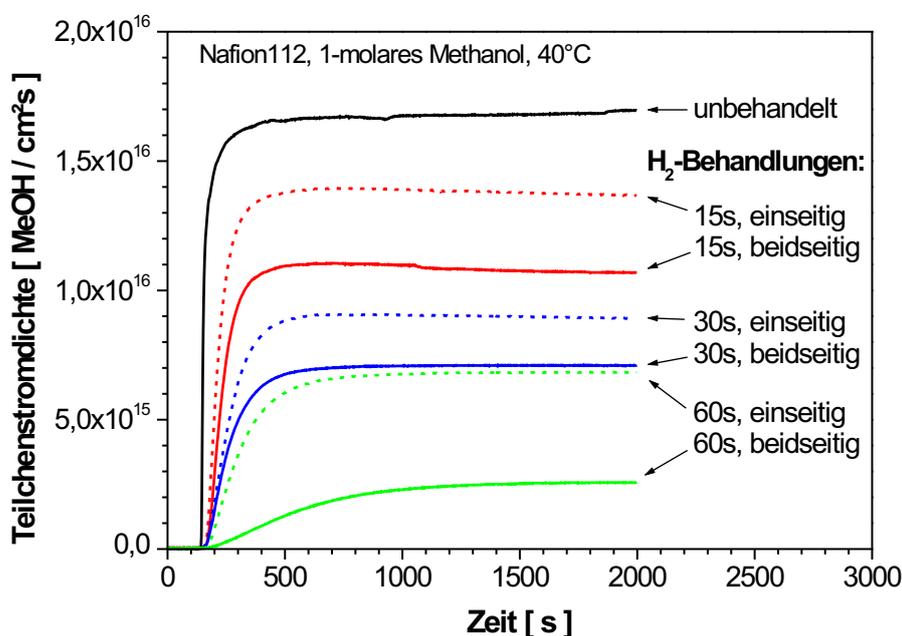


Abbildung 8.4: Vergleich der Permeation von Nafion 112 mit einseitiger und beidseitiger Wasserstoff-Plasmabehandlung.

In Abb. 8.4 sind die gemessenen differentiellen Permeationskurven zusammen mit der unbehandelten Referenz dargestellt. Als Behandlungsdauer wurden 15 s, 30 s und 60 s gewählt, und es wurde jeweils eine einseitige und eine beidseitige Behandlung im Wasserstoff-Plasma durchgeführt. Die Behandlungszeiten sind kürzer als im vorigen Abschnitt, da bei der jetzt eingesetzten flächigen Plasmaquelle die Membran während der gesamten Behandlungsdauer der Wirkung des Plasmas ausgesetzt ist. Die Probe muß nicht mehr unter der Plasmaquelle hin- und herbewegt werden. Wie auch im vorigen Abschnitt nimmt die Methanol-Barrierewirkung mit steigender Behandlungsdauer im Plasma zu. Von ursprünglich $1,7 \cdot 10^{16} \frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2\text{s}}$ stationärer Methanol-Teilchenstromdichte bleiben nach beidseitiger 60 sekundiger Plasmabehandlung nur $2,6 \cdot 10^{15} \frac{\text{MeOH}}{\text{cm}^2\text{s}}$ übrig. Das entspricht einer Reduktion der Methanol-

permeabilität um einen Faktor von $\approx 6,5$.

Interessant ist das Ergebnis, daß die beidseitige Behandlung mit jeweils 30 s die gleiche Wirkung hat wie die einseitige Behandlung mit einer Dauer von 60 s. Dieses Verhalten legt die Vermutung nach einem linearen Zusammenhang zwischen Behandlungsdauer und gemessener stationärer Methanol-Teilchenstromdichte nahe.

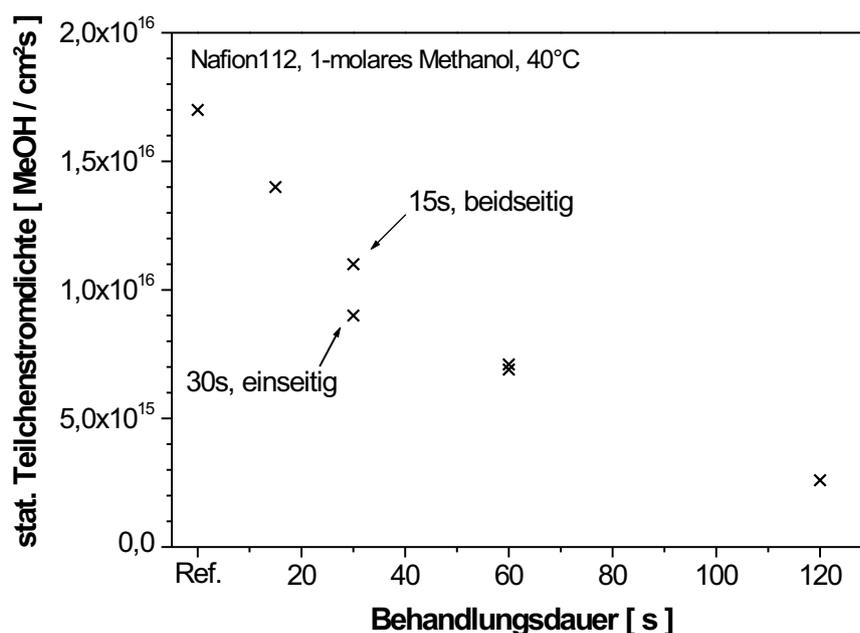


Abbildung 8.5: Auftrag der stationären Teilchenstromdichten aus Abb. 8.4 über der Behandlungsdauer im Wasserstoff-Plasma.

Zur Überprüfung dieser Vermutung sind in Abb. 8.5 die stationär erreichten Methanol-Teilchenstromdichten der differentiellen Permeationsmeßkurven aus Abb. 8.4 über der Behandlungsdauer im Wasserstoff-Plasma dargestellt. Für die Behandlungszeiten bis 60 s liegen alle Meßwerte, bis auf den der 30 sekundigen einseitigen Behandlung auf einer Geraden, die aber für längere Behandlungszeiten nicht fortgesetzt werden darf. Die Methanolpermeabilität von Nafion[®] 112 kann also allein durch die Wahl der Behandlungsdauer auf ein gewünschtes Maß reduziert werden.

In Abb. 8.6 sind die dazugehörigen spezifischen Widerstandswerte für die Protonenleitfähigkeit über der Behandlungsdauer im Wasserstoff-Plasma aufgetragen. Dazu wurden Nafion[®] 112 Membran-Stücke bei den gleichen Bedingungen im Plasmodul behandelt. Die Behandlungsdauern betragen 10, 30 und 60 Sekunden. Wie bei den Barrierschichten wurde dann nach der Plasma-Behandlung mit dem Impedanzmeß-

gerät am Institut für chemische Verfahrenstechnik der spezifische Widerstand der Membranen ermittelt. Der spezifische Widerstand der unbehandelten Membran beträgt $7,7 \Omega\text{cm}$. Durch die Behandlung im Wasserstoff-Plasma steigt er auf über $12,3 \Omega\text{cm}$ nach 10 s Behandlung und auf $14,5 \Omega\text{cm}$ nach 30 s Behandlung bis auf $25,5 \Omega\text{cm}$ nach 60 s Behandlung an.

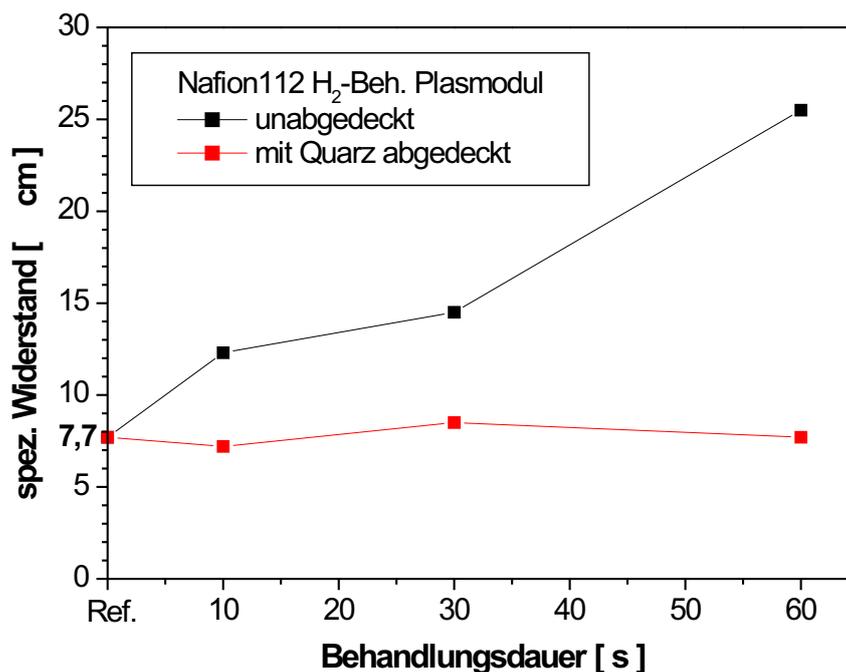


Abbildung 8.6: Protonenleitfähigkeit von Nafion 112 nach einseitiger Wasserstoff-Plasmabehandlung.

Gleichzeitig wurde bei jeder Behandlung ein zweites Stück Nafion[®] 112 behandelt, jedoch mit dem Unterschied, daß es mit einem Quarz-Glas abgedeckt wurde. Durch das Quarzglas werden alle im Plasma erzeugten Teilchen wie Elektronen, Ionen, Radikale aber auch Neutralteilchen von der Membran ferngehalten. Lediglich das vom Plasma emittierte Licht, das vom Quarz transmittiert wird, kann mit der Membran wechselwirken, vgl Abb. 8.7.

Im rechten Teil der Abbildung ist die gemessene Transmission des verwendeten Quarz-Filters im Wellenlängenbereich von $200 \text{ bis } 1000 \text{ nm}$ dargestellt. Das Quarz-Filter zeichnet sich durch eine sehr hohe Transmission von über 75% im gesamten vermessenen spektralen Bereich aus. Laut Hersteller besitzt das verwendete Quarz Suprasil-Material bei einer Wellenlänge von 164 nm , also im Vakuum-UV Bereich immer noch eine Transmission von 50% , die dann aber für noch kürzere Wellenlängen

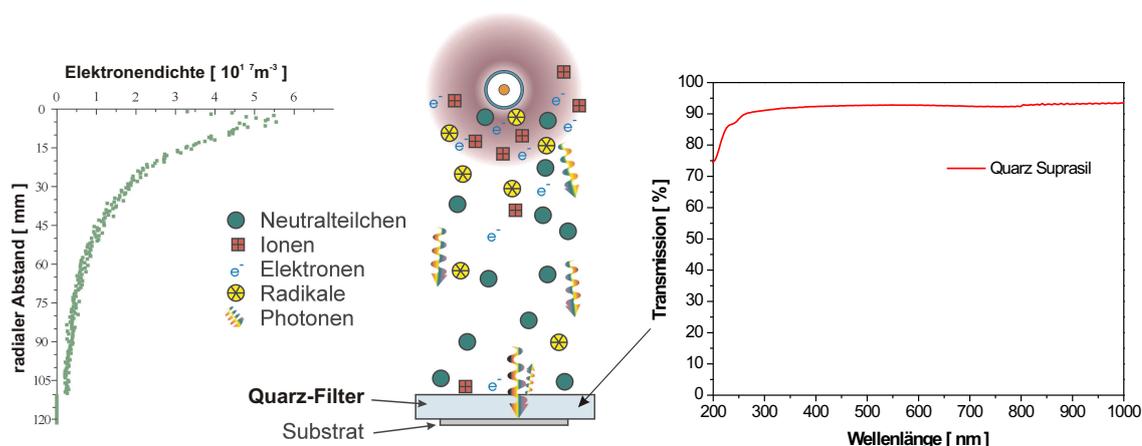


Abbildung 8.7: Untersuchung der Wirkung des vom Plasma emittierten Lichts.

gen sehr schnell gegen Null geht.

Aus Abb. 8.6 wird deutlich, daß das vom Plasma emittierte Licht, das durch das Quarz-Filter auf die Membran fällt, keinen negativen Einfluß auf den spezifischen Widerstand der Membran hat. Im Rahmen der Meßgenauigkeit bleibt der spezifische Widerstand der unter dem Quarz-Filter im Wasserstoff-Plasma behandelten Membran unverändert bei $\approx 8 \Omega cm$. Permeations-Messungen zeigten, daß bei diesen abgedeckten Membranen dann auch keine Reduktion der Methanol-Permeabilität erzielt wird.

Test-Flüssigkeit	Oberflächenenergie		
	gesamt $[\frac{mJ}{m^2}]$	dispers $[\frac{mJ}{m^2}]$	polar $[\frac{mJ}{m^2}]$
Wasser	72,8	21,8	51,0
Glyzerin	63,4	37,0	26,4

Tabelle 8.2: Oberflächenspannungen der verwendeten Test-Flüssigkeiten [79].

Die durch FTIR-Messungen (Abb. 8.3) nachgewiesenen Veränderungen der Seitenketten in Nafion[®] müssen also von den im Plasma erzeugten Teilchen verursacht werden. Diese Veränderungen wirken sich nicht nur auf die Methanol-Permeabilität und die Protonenleitfähigkeit der Membran aus, sondern auch auf die Oberflächenspannung des Materials und die daraus resultierende Benetzbarkeit. In Tab. 8.3 ist die Benetzbarkeit der unbehandelten Nafion[®] 112-Membran in der mittleren Spalte im Vergleich zur Wasserstoff-behandelten Membran in der rechten Spalte dargestellt. Dazu wurde mit den beiden unterschiedlich polaren Test-Flüssigkeiten (vgl. Tab. 8.2) nach der sessile-drop Methode die Benetzung der Membran untersucht. Wie für eine

Membran mit einem PTFE Grundgerüst erwartet, ist die Benetzbarkeit der un-
behandelten Membran sehr schlecht. Der sehr polare Wassertropfen bildet mit der
unbehandelten Membran einen Randwinkel von $89,2^\circ$ und der etwas weniger polare
Glyzerin-Tropfen einen Randwinkel von $84,4^\circ$.

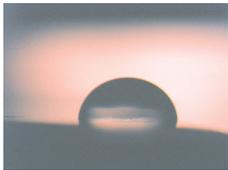
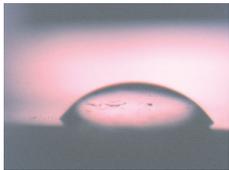
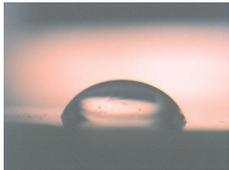
	Referenz Nafion® 112	Plasmodul 1 min. H_2
Wasser		
Kontaktwinkel	$89,2^\circ$	$58,9^\circ$
Glyzerin		
Kontaktwinkel	$84,4^\circ$	$72,3^\circ$
spez. Widerstand [Ωcm]	7,7	25,5

Tabelle 8.3: Änderung der Kontaktwinkel von Wasser und Glyzerin auf Nafion durch die Behandlung im Wasserstoff-Plasma.

Nach einer Minute Plasmabehandlung im Wasserstoff-Plasma sind beide Randwinkel deutlich reduziert. Der Randwinkel des Glyzerin-Tropfens hat sich von $84,4^\circ$ auf $72,3^\circ$ verkleinert. Im Falle des Wasser-Tropfens reduziert sich der Randwinkel von ursprünglich $89,2^\circ$ auf $58,9^\circ$. Die Membran ist also nach der Plasma-Behandlung sehr viel hydrophiler als zuvor. Diese Änderung der Benetzbarkeit muß bei der Anwendung der behandelten Membranen in Brennstoffzellen-Testständen berücksichtigt werden.

8.3 Anwendung in DMFC-Testständen

Am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV) des Forschungszentrums Jülich wurden am Teilinstitut IWV-3 „Energieverfahrenstechniken“ die im Wasserstoff-Plasma behandelten Nafion[®] 112-Membranen in DMFC-Testständen untersucht. Dazu wurde am IWV-3 nach dem dort bewährten Standardverfahren eine Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) aus den Plasma-behandelten Membranen hergestellt und in einen Brennstoffzellen-Teststand eingebaut.

Die Elektrodenfläche der Testzelle beträgt 20 cm^2 , und sie wurde bei einer Temperatur von 80°C betrieben. Während des DMFC-Betriebs werden der Anode 10 kg 1-molare Methanol-Wasser-Lösung pro Stunde bei einem Druck von 3 bar zugeführt. Auch die Kathode wird bei einem Druck von 3 bar mit 200 ml Sauerstoff pro Minute betrieben. In Abb. 8.8 sind sogenannte „Kennlinien“ für unbehandelte Nafion[®]

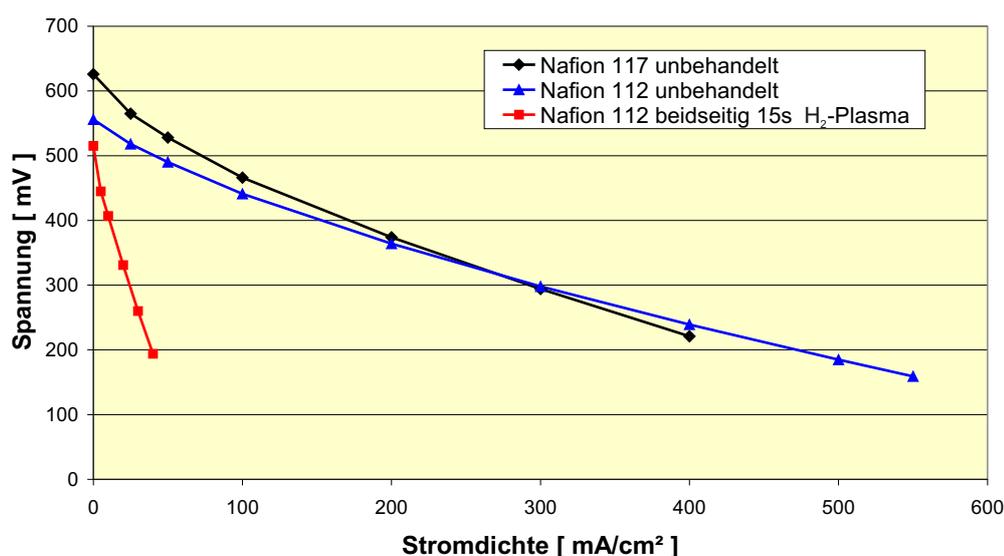


Abbildung 8.8: Strom-Spannungskennlinien mit unbehandelten Nafion 117 bzw. 112 Membranen und H₂-Plasma behandelter Nafion 112, gemessen am IWV-3 des FZ-Jülich.

117- und unbehandelte Nafion[®] 112-Membranen und eine beidseitig 15 Sekunden im Wasserstoff-Plasma behandelte Nafion[®] 112-Membran abgebildet. Aufgetragen wird dabei die Spannung der Test-Zelle in mV über der Stromdichte in mA pro cm^2 . Vergleicht man zunächst die beiden Kennlinien der unbehandelten Membranen stellt man fest, daß die dünnere Membran bei kleinen Stromdichten geringere Spannungen als die Nafion[®] 117 Referenz liefert, dafür aber bei großen Stromdichten Vorteile

hat. Ursache für die niedrigere Zellspannung bei kleinen Stromdichten ist der höhere Methanoldurchtritt, der sich auf Grund des entstehenden Mischpotentials negativ auswirkt. Die Vorteile der dünneren Nafion[®] 112-Membran bei hohen Stromdichten sind das Resultat der höheren Protonenleitfähigkeit.

Die für die behandelte Membran gemessenen Strom- und Spannungswerte liegen bei sehr geringen Werten. Die Leerlaufspannung liegt nur bei 515 *mV* und die gemessene Zellspannung nimmt mit steigender Stromdichte dann stark ab. Bei 40 *mA/cm²* beträgt die Zellspannung nur noch 194 *mV*. Bei der unbehandelten Nafion[®] 112-Membran ist die erzielte Stromdichte bei dieser Zellspannung mit über 450 *mA/cm²* mehr als 10 mal so groß. Die Ursache für die schlechte Kennlinie der im *H₂*-Plasma behandelten Membran kann nicht allein der nach Abb. 8.6 ungefähr verdoppelte spezifische Widerstand für die Protonenleitung sein, sondern wird zusätzlich durch eine schlechte Kontaktierung der Elektroden auf der Membran verursacht. Ein deutliches Indiz hierfür liefern die gemessenen Ruhespannungen. Mit 626 *mV* liefert die Nafion[®] 117-Membran die größte Ruhespannung. Wegen des erhöhten Methanoldurchtritts ist die resultierende Ruhespannung bei Verwendung der unbehandelten Nafion[®] 112-Membran mit 556 *mV* um mehr als 10% reduziert. Bei der im Wasserstoff-Plasma behandelten Nafion[®] 112-Membran sollte die Ruhespannung wegen der verringerten Methanolpermeation wieder bei höheren Werten liegen. Die tatsächlich gemessene Ruhespannung beträgt jedoch nur 515 *mV* und ist damit nochmals um 41 *mV* geringer als bei der unbehandelten Referenz. Dieser Effekt kann nur durch einen erhöhten Ohm'schen Widerstand der Membrankontaktierung erklärt werden. Das angewandte Standard-Verfahren für die Elektroden-Aufbringung resultierte laut Aussage des IWW-3 in einer schlechten Haftung der Elektrode und dadurch erhöhtem Ohm'schem Widerstand. Dieses Standard-Verfahren ist also für die Verarbeitung der im Wasserstoff-Plasma behandelten Membran nicht geeignet, die nach Tab. 8.3 geänderten Oberflächeneigenschaften erfordern eine Anpassung der Elektroden-Aufbringung.

Die Messung des durch Methanol-crossover im Brennstoffzellen-Betrieb verursachten Verluststroms ist in Abb. 8.9 als Funktion der Stromdichte dargestellt.

Der Verluststrom wird im DMFC-Betrieb mit Hilfe eines *CO₂*-Sensors im Kathoden-Abgas der Brennstoffzelle ermittelt. Dabei geht man davon aus, daß das detektierte *CO₂* aus der Oxidation von durch die Membran permeiertem Methanol am

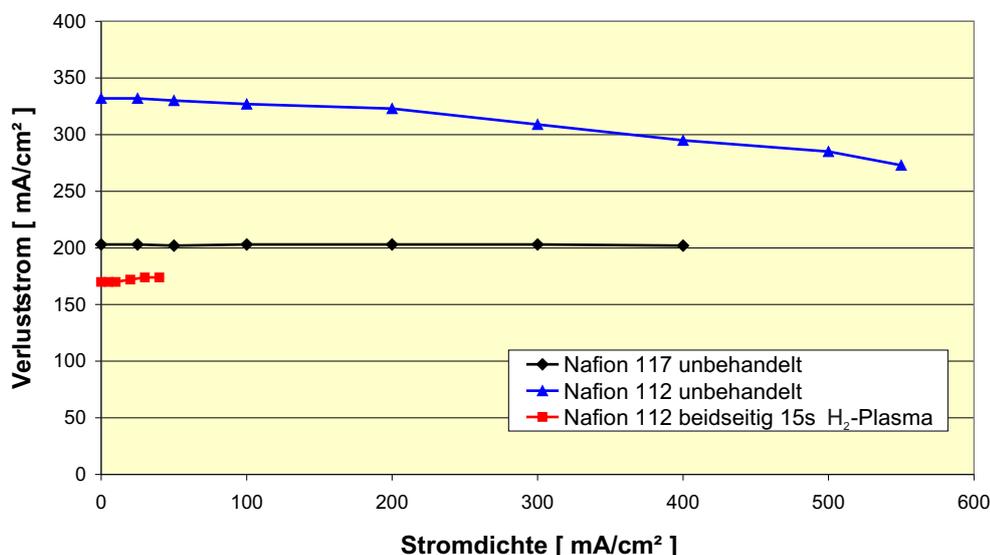


Abbildung 8.9: Methanol-Verluststrom bei den in Abb. 8.8 gezeigten Experimenten, gemessen am IWV-3 des FZ-Jülich.

Platin-Katalysator der Kathode resultiert. Bei Betrachtung der beiden unbehandelten Referenz-Membranen zeigt sich deutlich, daß durch die dünnere Membran wie erwartet mehr Methanol unerwünscht zur Kathode übertritt. Der gemessene Verluststrom ist mit 332 mA/cm^2 für die unbehandelte Nafion[®] 112-Membran deutlich größer als die gemessenen 203 mA/cm^2 für Nafion[®] 117.

Wie erhofft, reduziert die beidseitig 15 sekundige Behandlung von Nafion[®] 112 im Wasserstoff-Plasma den gemessenen Verluststrom unter das Niveau der Nafion[®] 117-Membran. Bei der $185 \mu\text{m}$ dicken Nafion[®] 117-Membran beträgt der Verluststrom über den gesamten Arbeitsbereich der DMFC etwas mehr als 200 mA/cm^2 . Durch die Plasmabehandlung der nur $50 \mu\text{m}$ dicken Nafion[®] 112-Membran wird der Verluststrom von ursprünglich 332 mA/cm^2 auf 170 mA/cm^2 fast halbiert und ist damit noch um 15 % kleiner als bei der dickeren Membran.

Die beobachtete Halbierung des Methanoldurchtritts nach der beidseitig 15-sekündigen Behandlung im Wasserstoff-Plasma stimmt sehr gut mit den in Abb. 8.5 dargestellten Ergebnissen der eigenen Methanol-Permeabilitätsmessungen überein.

Die Brennstoffzelle mit der plasmabehandelten Membran wurde am IWV-3 insgesamt länger als 126 Stunden (mehr als 5 Tage lang) bei Temperaturen zwischen 80°C und 110°C betrieben. In regelmäßigen Abständen wurde dabei der Methanol-

Verluststrom bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 8.10 dargestellt.

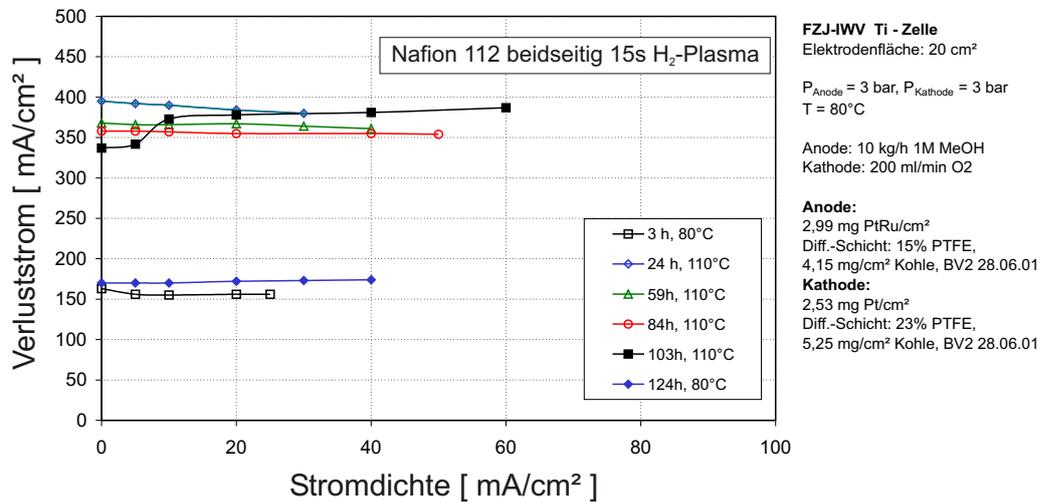


Abbildung 8.10: Zeitliches Verhalten des Methanol-Verluststroms mit der im H₂-Plasma behandelten Nafion 112-Membran (Messung des IWV-3, FZ-Jülich).

Die erste Messung nach 3 Stunden und die letzte Messung nach 124 Stunden Betriebszeit wurden beide bei 80°C durchgeführt. Sie zeigen einen konstanten Verluststrom von $\approx 170 \text{ mA/cm}^2$. Die 4 Messungen dazwischen wurden alle bei einer höheren Betriebstemperatur der Brennstoffzelle von 110°C durchgeführt. Der gemessene Verluststrom ist mit $\approx 370 \text{ mA/cm}^2$ deutlich größer als bei 80°C, da die Methanolpermeabilität der Membran mit steigender Temperatur zunimmt. Die zu den unterschiedlichen Betriebszeiten zwischen 24 und 103 Stunden ermittelten Werte für den Verluststrom liegen alle sehr nahe beisammen, so daß zusammenfassend die folgenden Punkte aufgestellt werden können:

- Die durch das Permeationsexperiment ermittelte Reduktion der Methanol-Permeabilität von Nafion[®] durch eine Wasserstoff-Plasmabehandlung führt auch zu einer reduzierten Methanol-Permeabilität der Membran im DMFC-Teststand. Die in beiden Fällen gemessenen Reduktionen der Methanol-Permeabilität sind trotz unterschiedlicher Meßbedingungen nahezu identisch.
- Die erzielte Reduktion der Methanol-Permeabilität von Nafion[®] ist im kontinuierlichen DMFC-Betrieb über mehr als 5 Tage stabil.
- Die verringerte Protonenleitfähigkeit und vor allem der in den ersten Versuchen

ungenügende Kontakt der Elektroden zur im Plasma modifizierten Membran führten zu geringen Stromdichten im Brennstoffzellen-Test.

- Die Aufbringung des Katalysators und der Elektroden auf die im Plasma modifizierte Membran-Oberfläche erfordert eine Anpassung des sonst üblichen Standardprozesses, um eine langzeitstabile, niederohmige Kontaktierung zu gewährleisten.

Kapitel 9

Plasma-Oberflächenbehandlungen von DMFC-Membranen

9.1 Ergebnisse für Nafion[®]

Aus der Literatur ist bekannt, daß durch Behandlungen in Plasmen die Oberfläche von Teflon[®] in Bezug auf Benetzung, Bedruckbarkeit oder Verklebbarkeit gezielt verändert werden kann [80, 81, 82]. Die Erfahrungen, die am Institut für Plasmaforschung bei der Oberflächenaktivierung von Teflon[®] gesammelt wurden [20], waren Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Oberflächenbehandlung von Nafion[®], die in diesem Kapitel dargestellt werden.

Es konnte durch eine Behandlung des Teflon[®]-Materials für die Dauer von einer Sekunde in einem Sauerstoff-Plasma im Planartron[®] die Klebefestigkeit von $0,5 \frac{N}{mm^2}$ auf $14 \frac{N}{mm^2}$ erhöht werden. Da das Fluor-Kohlenstoff-Grundgerüst von Nafion[®] der chemischen Struktur von Teflon[®] gleicht, sollten durch Oberflächenbehandlungen im Plasma ähnliche Veränderungen der Oberflächenspannung und Verklebbarkeit erzielt werden können.

9.1.1 Plasma-Behandlungen im Planartron[®]

Es gibt verschiedene Techniken, die Katalysatorschicht und die Elektroden auf Nafion[®] aufzubringen, um eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) herzustellen. In vielen Fällen wird eine käuflich zu erwerbende Elektrode mit Graphit-Katalysator-Schicht heiß auf Nafion[®] aufgepresst. Es gibt aber auch sehr viele Anwender, die die Katalysatorschicht aus einer flüssigen Lösung, die Graphitpartikel, Edelmetall-Partikel und gelöstes Nafion[®] enthält, aufbringen. Es gibt für diese sogenannten

„Ink-Verfahren“ die unterschiedlichsten Rezepturen und Auftragungsarten. Im Lösungsmittel müssen einerseits die Nafion[®]-Polymerbausteine löslich sein, zusätzlich darf der Siedepunkt, der zum Trocknen der aufgetragenen Lösung überschritten werden muß, nicht oberhalb der Temperatur-Beständigkeit der Membran liegen. Als Lösungsmittel kommen deshalb nur Wasser und Glycerin in Frage. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels sollte die entstehende Katalysator-Schicht vor allem zwei Kriterien erfüllen:

1. Sie sollte auf der ganzen Membran eine konstante Zusammensetzung und Schichtdicke haben.
2. Eine exzellente Haftung auf der Membran muß über die gesamte Betriebsdauer der Brennstoffzelle gewährleistet sein.

Für die Erfüllung des ersten Punktes muß vor allem die Benetzung der aufgetragenen Lösung auf der Nafion[®]-Membran ausreichend gut sein, damit sich die Lösung gleichmäßig auf der Membran verteilen kann. Die Benetzungseigenschaften von Nafion[®] für die Lösungsmittel Wasser und Glycerin sind aber, wie aus der linken Spalte von Tab. 9.1 deutlich wird, sehr ungenügend.

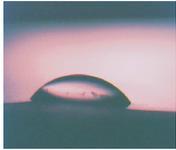
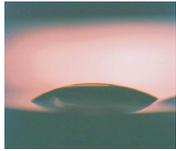
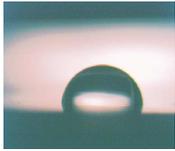
	Referenz Nafion [®] 117	Planartron [®] 500 <i>ms</i> Ar	Planartron [®] 500 <i>ms</i> N ₂	Planartron [®] 500 <i>ms</i> O ₂
Wasser				
Kontaktwinkel	89,2°	53,8°	32,6°	85,1°
Glycerin				
Kontaktwinkel	84,4°	43,5°	30,2°	83,6°
spez. Widerstand	7,7 Ωcm	10,8 Ωcm	8,6 Ωcm	9,4 Ωcm

Tabelle 9.1: Änderung der Kontaktwinkel von Wasser und Glycerin auf Nafion[®] 117 durch 500 *ms* Plasma-Behandlung im Planartron[®].

Für Wasser beträgt der gemessene Kontaktwinkel $89,2^\circ$ und für Glycerin $84,4^\circ$. In den 3 rechten Spalten der Tabelle 9.1 sind die Änderungen dieser Benetzbarkeit nach drei verschiedenen Plasma-Behandlungen dargestellt.

Die Plasma-Behandlungen wurden alle in der im 2. Kapitel vorgestellten Plasmaquelle Planartron[®] durchgeführt. Die zu behandelnden Membranen wurden direkt auf das Quarz-Einkoppelfenster gelegt (vgl. Abb. 2.13), so daß sie in direktem Kontakt mit dem erzeugten Plasma sind. Durch die direkte Wechselwirkung ergeben sich sehr kurze Behandlungszeiten von nur einer halben Sekunde. Für die 3 gezeigten Behandlungen wurde eine Mikrowellen-Leistung von 1200 W dem Plasma zugeführt und ein Arbeitsdruck von $\approx 20\text{ Pa}$ beibehalten. Es wurde nur das verwendete Arbeitsgas variiert. Als Arbeitsgase wurden Argon, Stickstoff und Sauerstoff verwendet. Die Behandlung im Argon-Plasma führt zu einer deutlich verbesserten Benetzung von Wasser und Glycerin. Die gemessenen Kontaktwinkel reduzieren sich auf $53,8^\circ$ für Wasser und $43,5^\circ$ für Glycerin. Die Behandlung im Stickstoff-Plasma führt zu einer noch besseren Benetzung. Die gemessenen Kontaktwinkel betragen nach der Plasma-Behandlung nur noch $32,6^\circ$ im Fall von Wasser und $30,2^\circ$ für Glycerin. Dagegen ändert die Behandlung im Sauerstoff-Plasma die Benetzungseigenschaften der Membran nur unwesentlich.

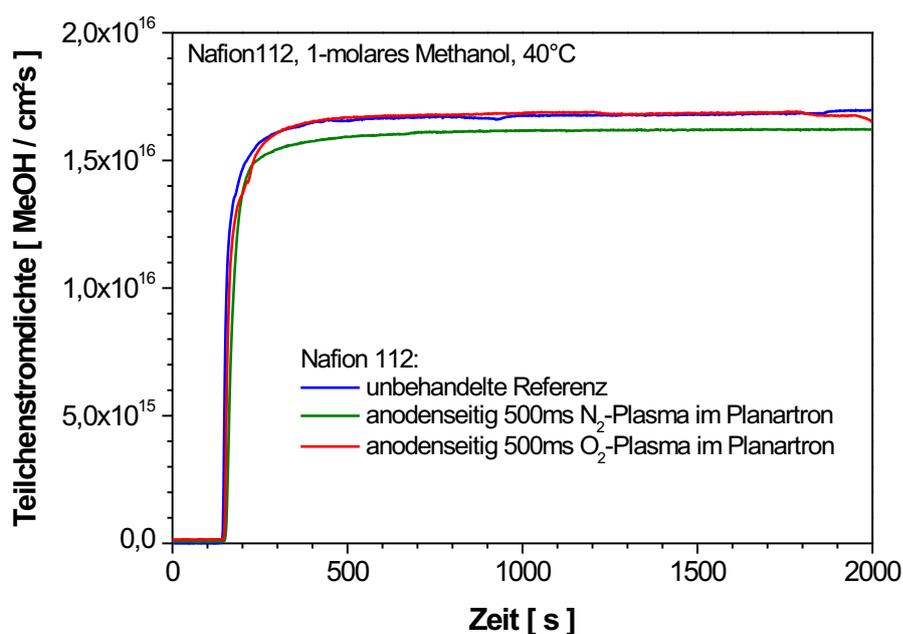


Abbildung 9.1: Methanol-Permeabilität der im Planartron[®] behandelten Nafion[®] 112-Membranen.

Trotzdem kann diese Sauerstoff-Behandlung sich vorteilhaft bei der MEA-Herstellung auswirken, denn für das Problem der sich ergebenden Haftung der Katalysatorschicht auf der Membran sind nicht die Benetzungseigenschaften der Membran ausschlaggebend, sondern die Art der chemischen Anbindung im Interface-Bereich zwischen Katalysatorschicht und Membran. Im Fall der untersuchten Teflon[®]-Aktivierungen [20] erwies sich gerade die Behandlung im Sauerstoff-Plasma als besonders geeignet für die Anbindung eines 2-Komponenten Epoxi-Klebers an die behandelte Teflon[®]-Oberfläche.

Die nur 500 *ms* dauernden Plasma-Behandlungen haben keinen Effekt auf die Methanol -Permeabilität der Nafion[®] 112 Membran, wie die differentiellen Permeationsmeßkurven in Abb. 9.1 beweisen. Trotzdem scheint der in der untersten Zeile von Tab. 9.1 aufgeführte spezifische Widerstand der Membran für den Protonentransport leicht anzusteigen. Zur Untersuchung der Wirkung der kurzzeitigen Planartron[®] Behandlungen auf die Oberfläche der Membran ist eine Meßmethode mit nur sehr geringer Eindringtiefe notwendig. FTIR-Messungen, die bei den Wasserstoff-Plasmabehandlungen in Abb. 8.3 zur Klärung der Wirkung beitragen konnten, liefern in diesem Fall kein Ergebnis, da die Eindringtiefe des Infrarot-Lichts mehrere μm beträgt, wogegen die Wirkung der kurzen Plasmabehandlung nur die obersten Atomlagen betrifft.

Element	Isotop	Atom-Masse [$\frac{m_A}{u}$]	Vorkommen [%]
Wasserstoff	¹ H	1,007825035	99,9885
Kohlenstoff	¹² C	12,000000000	98,93
Stickstoff	¹⁴ N	14,003074002	99,632
Sauerstoff	¹⁶ O	15,99491463	99,757
Fluor	¹⁹ F	18,99840322	100
Natrium	²³ Na	22,9897677	100
Silizium	²⁸ Si	27,9769271	92,2297
	²⁹ Si	28,9764949	4,6832
	³⁰ Si	29,9737707	3,0872
Schwefel	³² S	31,97207070	94,93
	³⁴ S	33,96786665	4,29

Tabelle 9.2: Masse der in den TOF-SIMS-Messungen auftretenden Atome (Quelle: webelements.com).

Eine sehr empfindliche Methode zur Oberflächenuntersuchung mit geringer Eindringtiefe ist die Time-of-Flight Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF SIMS). Für den SIMS-Prozeß wird die Oberfläche eines zu untersuchenden Festkörpers mit einem energetischen Ionenstrahl bombardiert ($1 - 50 \text{ keV}$). Dieser Beschuß mit Primärionen führt zur Auslösung von Atomen und molekularen Bruchstücken aus der Festkörper-Oberfläche. Nur ein kleiner Prozentsatz der erzeugten Fragmente sind positive oder negative Ionen. Genau diese Sekundärionen werden bei SIMS-Methoden mit einem Massenspektrometer untersucht. Durch einen geringen Primärionenfluß auf die Oberfläche (typisch $\leq 10^{12} \text{ Ionen/cm}^2$) beträgt die typische Eindringtiefe nur $1 - 2 \text{ nm}$. Durch den verwendeten Flugzeit-Analysator (TOF) erreicht diese Meßmethode eine sehr hohe Massen-Auflösung von typisch $m/\Delta m \approx 10000$. Wegen dieser hohen Genauigkeit der gemessenen Masse der Sekundär-Ionen muß zur Berechnung der Masse molekularer Bruchstücke die genaue Isotopen-Masse der Einzelbausteine addiert werden. Dazu wurden in Tab. 9.2 die Isotopen-Massen der in Nafion[®] vorkommenden Elemente zusammengestellt.

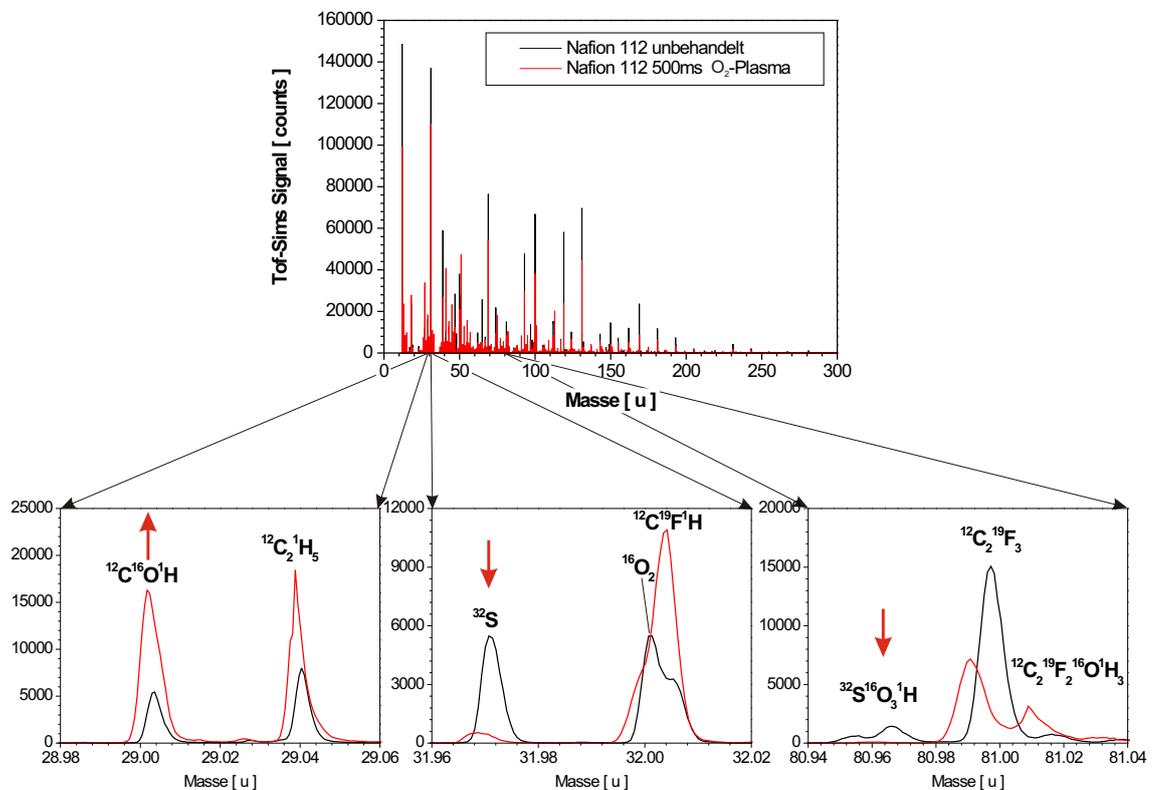


Abbildung 9.2: Ergebnisse der TOF-SIMS-Messungen an einer im Sauerstoff-Plasma behandelten Nafion[®]-Membran.

Die gemessenen Spektren umfassen einen weiten Massenbereich, der durch den ToF-Analysator mit sehr hoher Empfindlichkeit vermessen werden kann. Die Nachweisgrenze des ToF-Analysators liegt im Bereich von parts per billion. Im oberen Teil von Abb. 9.2 sind zwei gemessene ToF-SIMS Spektren einer unbehandelten Nafion[®] 112-Membran und einer 500 *ms* im Sauerstoff-Plasma behandelten Membran dargestellt. Darunter sind drei interessante Bereiche des gemessenen Massenspektrums vergrößert dargestellt.

Im linken Ausschnitt ist der Bereich um die Massenzahl 32 dargestellt. Durch die hohe Auflösung des Massenspektrometers können Bruchstücke wie ^{32}S , $^{16}\text{O}_2$ und $^{12}\text{C}^{19}\text{F}^1\text{H}$ unterschieden werden. Wichtig ist in diesem Fall der mit dem Pfeil gekennzeichnete Rückgang des Schwefel-Peaks nach der Plasmabehandlung. Schwefel ist in Nafion[®] in der für die Protonenleitung wichtigen SO_3H -Gruppierung enthalten. Diese Gruppierung muss laut Isotopentabelle 9.2 bei einer Masse von 80,9646 *u* detektiert werden. Im mittleren Ausschnitt von Abb. 9.2 ist deshalb der Bereich um die Masse 81 gezeigt. Die SO_3H -Gruppierung kann im unbehandelten Nafion[®]-Material nachgewiesen werden (durch Pfeil gekennzeichnet), ist aber nach der Plasma-Behandlung nicht mehr nachweisbar. Sauerstoff aus dem Plasma wird vor allem in Form von OH-Gruppierungen in die Oberfläche eingebaut. Dieser Sachverhalt spiegelt sich deutlich im gekennzeichneten Anstieg des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}$ -Peaks in der rechten Ausschnitts-Vergrößerung wider.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

1. Die gezeigten Plasma-Behandlungen mit Argon und Stickstoff führen zu einer deutlich verbesserten Benetzung der Nafion[®]-Oberfläche mit Wasser und Glycerin.
2. Die nur 500 *ms* dauernden Behandlungen im Planartron[®] haben keinen Einfluß auf die Permeabilität der Membran.
3. Durch die Plasma-Behandlung im Planartron[®] werden in der Oberfläche von Nafion[®] die für die Protonenleitfähigkeit wichtigen SO_3H -Gruppierungen reduziert. Dadurch ergeben sich Anstiege des spezifischen Widerstands für die Protonenleitung in der Größe von 10 bis 30 %.
4. Im Falle der Sauerstoff-Behandlung konnte durch die ToF-SIMS Messungen der Einbau von OH-Gruppierungen in die Oberfläche von Nafion[®] nachgewiesen werden. Diese chemische Veränderung der Oberfläche wirkt sich im Fall

von Teflon[®] [20] positiv auf eine anschließende Verklebbarkeit aus und könnte somit auch Haftungsvorteile in der Brennstoffzelle bewirken.

9.1.2 Plasma-Behandlungen im Plasmodul[®]

Ähnliche Plasma-Behandlungen wie im vorigen Abschnitt mit dem Planartron[®] wurden auch mit dem Plasmodul (vgl. Abb. 2.10) durchgeführt. Die eingekoppelte Mikrowellen-Leistung beträgt genauso 1200 W und der Arbeitsdruck liegt wieder bei $\approx 20 Pa$. Der einzige Unterschied zu den vorigen Behandlungen ist der Abstand der behandelten Membran zur Plasmaquelle. Im Falle des Planartron[®] lagen die Substrate direkt auf der Quarz-Platte, an der auch das Plasma erzeugt wird. In dem jetzt untersuchten Fall des Plasmoduls[®] betrug der Abstand der Membran zu den Quarzrohren des Plasma-Quellenmoduls 12 cm. Durch den größeren Abstand verlängert sich die nötige Behandlungszeit für eine Veränderung der Oberflächenspannung von 500 ms auf einige 10 Sekunden. Nach typisch 30 Sekunden Behandlungszeit mit den Arbeitsgasen Argon, Sauerstoff und Stickstoff ergeben sich vergleichbare Änderungen der Oberflächenspannung wie in Tab. 9.1 im vorigen Abschnitt.

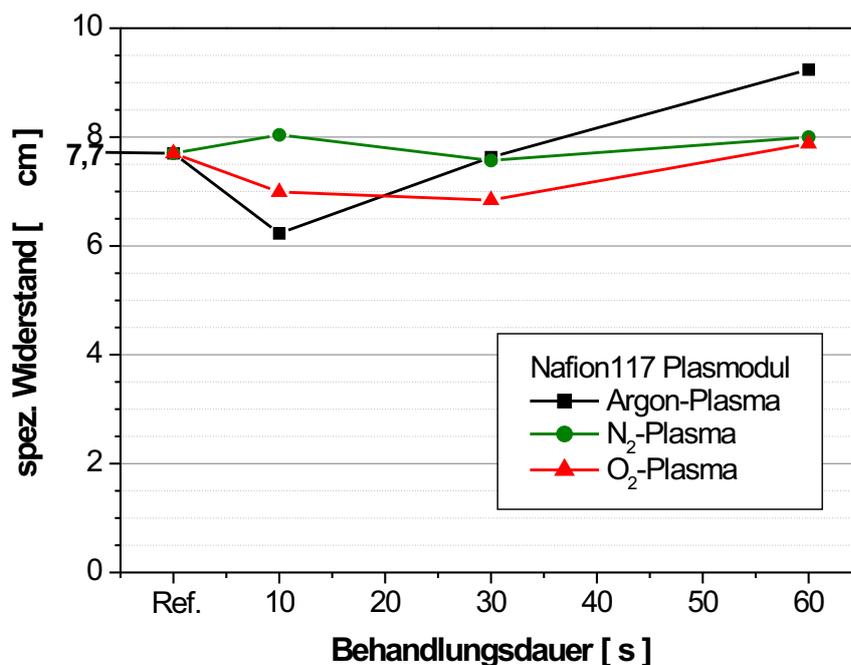


Abbildung 9.3: Auswirkung der Plasma-Behandlung im Plasmodul auf den spezifischen Widerstand von Nafion[®] 117.

Der Einfluß der Plasma-Behandlung auf den spezifischen Widerstand der Nafion[®]-Membran für die Protonenleitfähigkeit wurde jetzt systematisch untersucht. In Abb. 9.3 sind die spezifischen Widerstände gemessen in Ωcm für unterschiedliche Behandlungsdauern im Plasmodul[®] für die 3 Arbeitsgase Argon, Stickstoff und Sauerstoff zusammen dargestellt. Der spezifische Widerstand für die unbehandelte Membran liegt bei $7,7 \Omega cm$. Für die Behandlungsdauern 10, 30 und 60 s wurde jeweils der spezifische Widerstand nach der Plasma-Behandlung bestimmt.

Für die Stickstoff- und Sauerstoff-Behandlungen bleibt der spezifische Widerstand für alle Behandlungsdauern nahezu konstant und wird nie größer als $8,1 \Omega cm$, was einer Widerstandserhöhung von nur 5 % entspricht. Lediglich der Wert nach 60 s Argon-Plasma weicht mit $9,2 \Omega cm$ etwas stärker vom Referenzwert ab.

Es ist also möglich, Parameter für die Plasma-Behandlung zu finden, die die gewünschte Änderung der Oberflächenspannung erzeugen, ohne die Protonenleitfähigkeit des Nafion[®] Membran-Materials negativ zu beeinflussen. Für die im folgenden Abschnitt beschriebene Anwendung solcher Plasma-behandelten Membranen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle sind aber neben der Änderung der Benetzbarkeit vor allem die Auswirkungen der Behandlung auf die Langzeit-Beständigkeit der resultierenden Membran-Elektroden-Einheit ausschlaggebend.

9.1.3 Anwendung in DMFC-Testständen

Für die ersten Tests in einem DMFC-Teststand am IWV-3 des Forschungszentrums Jülich wurden zwei Nafion[®] 112 Membranstücke jeweils für 500 ms im Planartron[®] einseitig behandelt. Eine davon in einem Stickstoff-Plasma und die andere in einem Sauerstoff-Plasma. Die Bedingungen bei der Plasmabehandlung waren identisch wie bei den in Tab. 9.1 und Abb. 9.1 gezeigten Ergebnissen. Zunächst musste gezeigt werden, daß die im Plasma behandelten Membranen in der Lage sind, in einer aus ihnen aufgebauten Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ähnlich gute Kennlinien im Brennstoffzellen-Betrieb zu liefern, wie die Referenz-Messungen mit unbehandelten Membranen. In Abb. 9.4 sind die ersten aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien zusammengefasst.

Zwei der vier dargestellten Messungen sind Referenz-Kennlinien mit unbehandeltem Nafion[®] 112 und Nafion[®] 117 Membran-Material, die anderen beiden Kennlinien sind die im Stickstoff- und Sauerstoff-Plasma behandelten Nafion[®] 112 Membran-Stücke, aus denen bei Standardbedingungen eine MEA hergestellt wurde. Die im Plasma behandelten Membranen wurden so eingebaut, daß die im Plasma behandelte Seite auf

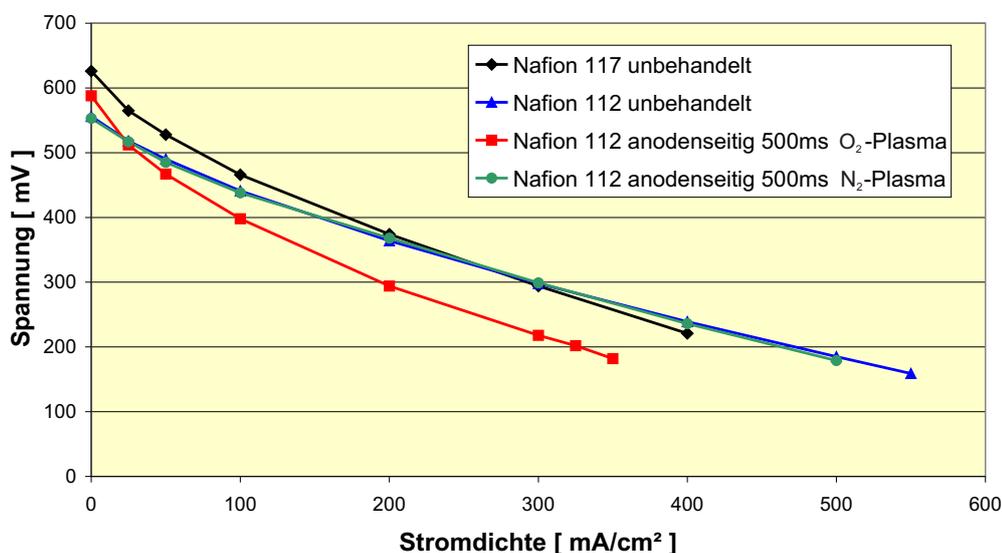


Abbildung 9.4: Strom-Spannungskennlinien mit unbehandelten Nafion[®] 117 bzw. Nafion[®] 112 Membranen und anodenseitig Plasma behandelten Nafion[®] 112 Membranen, gemessen am IWV-3 des FZ-Jülich.

die dem Methanol zugewandte Anode zeigt. Für die Standard-Herstellung der MEA werden in Jülich handelsübliche Elektroden auf die Membran aufgespresst. Dieses Verfahren liefert bei den unbehandelten Membranen eine gute Kontaktierung und Haftung der Elektroden auf der Membran. Die langjährigen Erfahrungen zeigen jedoch, daß nach langen Betriebsdauern einer Brennstoffzelle eine Delamination der Elektrode von der Membran oft die Ursache für eine Degradation der Brennstoffzelle ist. Bei beiden im Plasma behandelten Membranen lieferte dieses Standard-MEA-Herstellungsverfahren eine gute Haftung der Elektroden auf den behandelten Membran-Oberflächen. Vor allem die Kennlinie für die im Stickstoff-Plasma behandelte Membran zeigt, daß auch die elektrischen Eigenschaften der Membran und des Kontaktes zur Elektrode durch die Plasmabehandlung nicht verändert wurden. Die gemessene Kennlinie liegt nahezu identisch auf der unbehandelten Nafion[®] 112 Referenz-Kennlinie.

Die im Sauerstoff-Plasma behandelte Membran liefert auch eine sehr gute Strom-Spannungs-Kennlinie, die im Bereich von kleinen Stromdichten sogar etwas höhere Spannungen liefert als die Referenz-Kennlinie. Für Stromdichten über 50 mA/cm^2 liegen die gemessenen Spannungen allerdings bei kleineren Werten als bei der unbehandelten Referenz.

In Abb. 9.5 sind die zu jeder Kennlinie in Jülich gemessenen Methanol-Verlustströme über der Stromdichte aufgetragen. Nach den eigenen Untersuchungen der Methanol-Permeation in Abb. 9.1 ändert die kurze Plasmabehandlung im Planartron® die Methanol-Permeabilität der behandelten Membran nur unwesentlich. Für die im Sauerstoff-Plasma behandelte Nafion® 112 Membran stimmt auch der in Jülich gemessene Verluststrom sehr gut mit dem der unbehandelten Referenz überein.

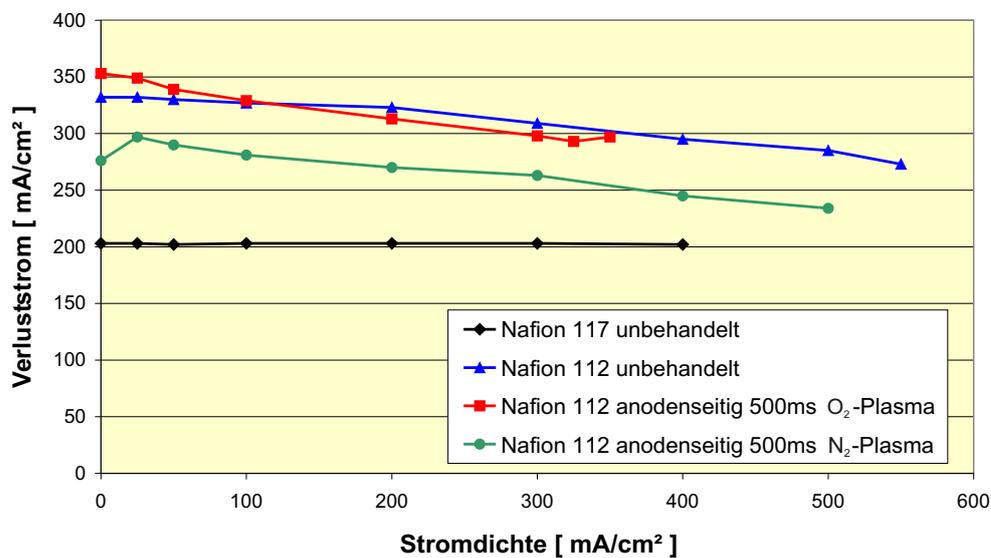


Abbildung 9.5: Methanol-Verluststrom bei den in Abb. 9.4 gezeigten Experimenten, gemessen am IWV-3 des FZ-Jülich.

Für die im Stickstoff-Plasma behandelte Membran liegt er jedoch systematisch über den gesamten vermessenen Stromdichte-Bereich um 50 mA/cm^2 unter dem Referenz-Wert der unbehandelten Nafion® 112 Membran. Die Ursache für dieses Verhalten konnte bisher nicht geklärt werden und sollte vor einer Interpretation zunächst noch reproduziert werden.

Mit der im Stickstoff-Plasma behandelten Nafion® 112 Membran wurde das primäre Ziel einer unverändert guten Strom-Spannungs-Kennlinie im DMFC-Betrieb nach Abb. 9.4 erreicht. Die Frage, inwiefern sich diese Plasma-Behandlung positiv auf die Langzeit-Stabilität des Brennstoffzellen-Betriebs auswirkt, konnte bisher noch nicht abschließend bewertet werden. Die aufgebaute Membran-Elektroden-Einheit ist zum jetzigen Zeitpunkt noch in Betrieb.

9.2 Ergebnisse für Säure-Base-Blendmembranen

Wie im Abschnitt 6.2 gezeigt wurde, haben die am ICVT der Universität Stuttgart entwickelten Säure-Base-Blendmembranen eine geringere Methanol-Permeabilität als Nafion[®]-Membranen. Bei der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) mit diesem neuartigen Membran-Material wird meistens auf Verfahren zurückgegriffen, die eigentlich für Nafion[®] entwickelt wurden. Es werden entweder kommerzielle Elektroden mit Graphit-Katalysator-Schicht aufgedrückt, oder die Katalysatorschicht wird aus einer flüssigen Lösung aufgebracht, die Graphitpartikel, Edelmetall-Partikel und gelöstes Nafion[®] enthält. Bei einem anschließenden Test in einem Brennstoffzellen-Teststand schneiden auf diese Weise erzeugte MEAs wegen einer mangelhaften Anbindung des Katalysators an die Membran oft schlecht ab. Durch eine geeignete Plasma-Behandlung der Membranoberfläche vor der MEA-Herstellung können die Benetzung der Membran mit Katalysator-Tinten sowie die Haftung des Katalysators an die Membran positiv beeinflusst werden.

9.2.1 Plasma-Behandlungen mit der Duo-Plasmaline[®]

Bei der Plasma-Behandlung der Säure-Base-Blendmembranen muss berücksichtigt werden, daß sie thermisch nicht stark belastet werden dürfen. Behandlungen im Planartron[®], die für Nafion[®] sehr gute Resultate erbrachten (vgl. Tab. 9.1), verursachen bei den thermisch labileren Blendmembranen einen starken Rückgang der Protonenleitfähigkeit [21].

Eine Anordnung der Duo-Plasmaline[®] wie in Abb. 2.3 ist für die Behandlung thermisch labiler Materialien sehr viel geeigneter. Die thermische Belastung der Membran kann während der Plasmabehandlung reduziert werden, indem die Membran in größerem Abstand unter der Plasmaquelle behandelt wird.

Für die in Tab. 9.3 gezeigten Plasmabehandlungen wurde die Säure-Base-Blendmembran mit der Bezeichnung 504Li in 5 cm Abstand zur Plasmaquelle für 10 min behandelt. Für die drei gezeigten Behandlungen wurde eine Mikrowellen-Leistung von 1200 W und ein Arbeitsdruck von 20 Pa beibehalten. Es wurde nur das verwendete Arbeitsgas variiert. Als Arbeitsgase wurden Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff angewendet.

In der linken Spalte ist das Benetzungsverhalten der Membran vor der Plasmabe-

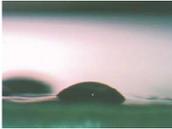
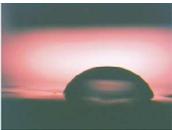
	Referenz ICVT 504Li	Plasmaline® 10 min N ₂	Plasmaline® 10 min O ₂	Plasmaline® 10 min H ₂
Wasser				
Kontaktwinkel	69,6°	47,7°	18,2°	48,6°
Glyzerin				
Kontaktwinkel	66,5°	26,7°	29,2°	44,5°
spez. Widerstand	23,9 Ωcm	15,9 Ωcm	16,5 Ωcm	18,0 Ωcm

Tabelle 9.3: Änderung der Kontaktwinkel von Wasser und Glyzerin auf einer ICVT-Membran durch 10 min Plasma-Behandlung mit einer Duo-Plasmaline® und die positiven Auswirkungen auf die Protonenleitfähigkeit.

handlung dargestellt. Die Kontaktwinkel betragen 69,6° für Wasser und 66,5° für Glycerin. Der spezifische Widerstand der Membran bezüglich der Protonenleitung, gemessen mit einem Impedanzmeßgerät am ICVT, beträgt 23,9 Ωcm.

Durch die Plasmabehandlungen mit den verschiedenen Arbeitsgasen werden die Randwinkel für die Benetzung von Wasser und Glycerin reduziert. Im Falle der Sauerstoff-Behandlung (2. Spalte von rechts in Tab. 9.3) reduziert sich der Kontaktwinkel für Wasser von ursprünglich 69,6° auf 18,2°. Bei anschließenden Versuchen am ICVT mit wasser-basierten Katalysator-tinten ergab sich eine sehr viel homogenere Katalysatorverteilung und eine verbesserte Haftung des Katalysators auf der plasmabehandelten Membran. Leider konnten die positiven Auswirkungen der Plasmabehandlung bis jetzt noch nicht durch einen Einbau einer plasmabehandelten Membran in einen Brennstoffzellen-Teststand quantifiziert werden.

Die Plasmabehandlung im Wasserstoff-Plasma wirkt sich im Falle der Säure-Base-Blendmembran nicht wie bei Nafion® durch eine vernetzende Wirkung reduzierend auf die Methanol-Permeabilität aus. Die Säure-Base-Blendmembranen zeichnen sich auch ohne Plasmabehandlung durch eine starke ionische Vernetzung aus [6], die

nicht weiter durch das Plasma verbessert werden kann. Alle drei gezeigten Plasma-Behandlungen wirken sich deshalb nicht auf die Methanol-Permeabilität der Membran aus.

Die drei Plasmabehandlungen führen jedoch zu einer Verringerung des spezifischen Widerstandes der Membran von ursprünglich $23,9 \Omega cm$ auf $15,9 \Omega cm$ nach der Stickstoff-Behandlung, $16,5 \Omega cm$ nach der Sauerstoff-Behandlung, bzw. $18,0 \Omega cm$ nach der Wasserstoff-Behandlung. Da die Plasmabehandlung nicht in der Lage ist, die Bulk-Eigenschaften der Membran zu verändern, kann die verbesserte Leitfähigkeit der Membran bei der Impedanzmessung nur durch einen verbesserten Kontakt der Goldelektroden des Impedanz-Messgerätes mit der plasmabehandelten Membranoberfläche erklärt werden. Die Verbesserung des Kontaktes könnte durch eine Vergrößerung der Membranoberfläche auf Grund der Ätzwirkung des Plasmas oder einer Beseitigung von Verunreinigungen auf der Membranoberfläche durch die Plasmabehandlung hervorgerufen werden. Die genaue Erklärung der nachgewiesenen positiven Änderung des spezifischen Widerstandes der Säure-Base-Blendmembran bedarf noch weiterer Untersuchungen. Aus diesem Grund und wegen der positiven Auswirkungen der Plasmabehandlung auf die Homogenität und Haftung abgeschiedener Katalysatorschichten auf dem vom ICVT entwickelten alternativen Membranmaterial, wird die Wirkung des Plasmas in einem vom Land Baden-Württemberg geförderten Projekt auch in Zukunft untersucht werden.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM), die in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) eingesetzt werden, bezüglich ihrer Methanol-Permeabilität charakterisiert, und es wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, wie durch den Einsatz von Niederdruck-Mikrowellen-Plasmen die Permeabilität und die Oberflächeneigenschaften der Membranen positiv beeinflusst werden können.

Die DMFC ist aus vielerlei Hinsicht (vgl. Kapitel 1) eine der vielversprechendsten Alternativen bei der Suche nach innovativen Konzepten für den Straßenverkehr der Zukunft, beruhend auf der Basis umweltverträglicher, ressourcenschonender Fahrzeuge und Kraftstoffe. Das Herzstück einer solchen DMFC ist die Polymer-Elektrolyt-Membran. Die zwei Hauptfunktionen der nur 50 bis 200 μm dicken Membran sind der Transport von Wasserstoff-Ionen von der Anode zur Kathode der DMFC und gleichzeitig die Separation der anoden- und kathodenseitigen Brennräume. Der Mechanismus der Protonenleitung in den verwendeten Membranmaterialien funktioniert nur, wenn die Membranen mit Wasser gequollen sind. Im Betrieb mit Wasserstoff als Kraftstoff beobachtet man dann auch einen Wassertransport in Richtung des Ionen-transportes von der Anode zur Kathode. Beim Umstieg auf Methanol als Kraftstoff kommt es dann wegen der guten Löslichkeit von Methanol in Wasser auch zu der als Methanol-Crossover bekannten, unerwünschten Permeation von unverbrauchtem Methanol auf die Kathodenseite. D.h. der mit Wassertransport verbundene Mechanismus der Protonenleitung und die Aufgabe der Membran, die Brennräume der Zelle zu separieren, führen im Fall des wasserlöslichen Methanols als Brennstoff zu einem Problem, das den Wirkungsgrad gegenwärtiger DMFCs stark einschränkt. Die

im Abschnitt 3.3 vorgestellten Simulationsrechnungen des IWV-3 am Forschungszentrum Jülich zeigen, daß eine Reduktion der Methanolpermeabilität der Membran um einen Faktor von 10 bei Erhalt ihrer Protonenleitfähigkeit den Wirkungsgrad einer DMFC verdoppeln würde.

Deshalb wurden in dieser Arbeit zwei Ansätze untersucht, wie mit Hilfe von Niederdruck-Mikrowellen-Plasmen die Methanolpermeabilität von DMFC-Membranen reduziert werden kann. Um die Wirksamkeit der Methanol-Barrieren zu überprüfen, wurde ein Permeationsexperiment aufgebaut (siehe Kapitel 5), das die zeitaufgelöste, absolute Messung eines Methanol-Teilchenstroms durch eine Membran ermöglicht. Die resultierenden differentiellen Permeationskurven können wegen der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in den stark quellenden Polymer-Membranen nur mit Hilfe Finiter-Elemente-Simulation richtig interpretiert werden. Kapitel 4 handelt deshalb von der komplexen Theorie der Permeabilität von Polymeren und resultiert in dem exponentiellen Ansatz für $D(c)$:

$$D(c) = D_0 \cdot e^{\gamma_d c}.$$

Dieser Ansatz ermöglicht eine einheitliche Beschreibung aller Permeationsergebnisse, die mit verschiedenen molaren Methanol-Wasser-Gemischen als Permeand gemessen werden. Im Kapitel 6 wurden auf diese Weise zwei Membranen ausführlich charakterisiert. Für die in DMFCs als Referenz-Membran eingesetzte Nafion[®] 117 wurden in Übereinstimmung mit der Literatur folgende Parameter bestimmt:

$$D_{0,Naf117} = 6,1 \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s} \quad \text{und} \quad \gamma_{d,Naf117} = 8,5 \cdot 10^{-23} cm^3.$$

Für die am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart entwickelte Säure-Base-Blendmembran wurde die beste Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Permeationskurven gefunden für:

$$D_{0,ICVT} = 1,06 \cdot 10^{-8} \frac{cm^2}{s} \quad \text{und} \quad \gamma_{d,ICVT} = 7,7 \cdot 10^{-23} cm^3.$$

Der Diffusionskoeffizient der Säure-Base-Blendmembran ist damit 60 mal kleiner als der von Nafion[®] 117. Der Parameter γ_d ist im gewählten Ansatz $D(c)$ für den Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit steigender Methanol-Konzentration verantwortlich und ist somit ein Maß für die stärkere Quellung der Membran in Methanol als in Wasser. Die für die beiden chemisch sehr unterschiedlichen Membranen bestimmten Werte von γ_d liegen beide bei $\approx 8 \cdot 10^{-23} cm^3$. Diese Übereinstimmung führt zu der

Schlußfolgerung, daß der gefundene Parameter γ_d charakteristisch ist für die Permeation von Methanol-Wasser-Gemischen unterschiedlicher Methanolkonzentration durch quellende Polymere.

Der erste untersuchte Ansatz zur Verringerung der Methanol-Permeabilität sind die in Kapitel 7 beschriebenen plasmapolymersierten Diffusionsbarriereschichten. Mit Hilfe der Finite-Elemente-Simulation kann die Wirkung einer solchen Diffusionsbarriere vorherbestimmt werden. Die Simulation ergab, daß eine 200 nm dicke Barrierschicht, die die Methanol-Permeabilität von Nafion® 117 um den Faktor 10 reduzieren soll, einen Diffusionskoeffizient von $D_{Schicht} = 10^{-10} \frac{cm^2}{s}$ haben muss. Die mit der Duo-Plasmaline® aus einem Hexan-Wasserstoff-Plasma abgeschiedenen Barrierschichten führten dann auch zu der gewünschten Reduktion der Methanolpermeabilität von Nafion® 117. Bei der Abscheidung aus einem optimierten Mischungsverhältnis von Wasserstoff und Hexan konnten Barrierschichten erzeugt werden, die den starken Zugspannungen, die beim Quellen der Membran auftreten, standhalten können und dann die Methanol-Permeabilität von Nafion® 117 bei Verwendung eines 2-molaren Methanol-Wasser-Gemisches um den Faktor 19 reduzieren. Leider verursacht die Barrierschicht einen Anstieg des spezifischen Widerstandes der Membran von anfänglich 7,7 Ωcm auf 55,3 Ωcm , was für eine Anwendung der beschichteten Membran in einer DMFC zu einer nicht ausreichenden Protonenleitfähigkeit führt. Hauptursache für die beeinträchtigte Protonenleitfähigkeit der beschichteten Membran ist die bezüglich des Ionentransports isolierende Wirkung der Barrierschicht; hinzu kommt der Umstand, daß die Barrierschicht auch die Diffusion von Wasser in die Membran behindert und somit der für den Mechanismus der Protonenleitung nötige Wassergehalt für die Dissoziation der SO_3H -Gruppen in der Membran nicht mehr erreicht wird.

Der zweite untersuchte Ansatz zur Verringerung der Methanol-Permeabilität ist die in Kapitel 8 untersuchte plasmainduzierte Vernetzung des Membranmaterials. Mit Hilfe eines Wasserstoff-Plasmas kann über die hydrophilen Seitenketten von Nafion® eine zusätzliche Vernetzung der Membran erzeugt werden, wodurch die Methanol-Permeabilität der Membran reduziert wird. Über die Dauer der Plasmabehandlung kann der Grad der Vernetzung bestimmt werden. Da die hydrophilen Seitenketten auch für den Protonentransport eine wichtige Rolle spielen, wirkt sich auch diese Plasmabehandlung negativ auf den spezifischen Widerstand der Membran aus. Die Reduktion der Protonenleitfähigkeit ist aber nicht so gravierend wie im Fall der Barrierschichten. Eine einseitige Behandlung von Nafion® 112 für 30 Sekunden in

einem Wasserstoff-Plasma halbiert die Methanol-Permeabilität der Membran und führt gleichzeitig zu einer Verdopplung des spezifischen Widerstandes. Der Test der im Wasserstoff-Plasma behandelten Membranen in DMFC-Testständen des IWV-3 am Forschungszentrum Jülich ergab dann auch eine Halbierung des real gemessenen Methanol-Verluststroms durch die Plasmabehandlung. Die im Plasma erzeugte Vernetzung zeigte sich über 124 Stunden DMFC-Testbetrieb als langzeitstabil. Mit den am IWV-3 durchgeführten Messungen konnte somit der Nachweis erbracht werden, daß die plasmainduzierte Vernetzung von Nafion[®] auch im realen DMFC-Betrieb beständig ist, und daß die reduzierte Methanol-Permeabilität, die mit dem selbst aufgebauten Permeationsexperiment bestimmt wurde, auch auf den realen DMFC-Betrieb übertragen werden kann. Das enorme Potenzial der plasmainduzierten Vernetzung liegt darin, dünne Nafion[®]-Membranen, die seither wegen ihrer zu starken Methanol-Permeabilität nicht eingesetzt werden konnten, für den DMFC-Betrieb zu erschliessen. Da die dünnere Membran eine höhere Protonenleitfähigkeit hat, kann dabei eine moderate Erhöhung des spezifischen Widerstandes hingenommen werden. Der große Vorteil der dünneren Membran ist ihr geringerer Anschaffungspreis. Die Aufbringung des Katalysators und der Elektroden auf die im Wasserstoff-Plasma behandelte Membran bereitete bei den ersten Versuchen am IWV-3 noch Probleme. Die im Plasma modifizierte Oberfläche macht eine Anpassung des sonst üblichen Aufbringungsprozesses erforderlich, um eine langzeitstabile, niederohmige Kontaktierung zu erhalten.

Die großflächige und homogene Schaffung einer langzeitstabilen, niederohmigen Verbindung zwischen der Polymer-Elektrolyt-Membran und der Katalysatorschicht kann durch die in Kapitel 9 vorgestellten Plasma-Oberflächenbehandlungen positiv beeinflusst werden. Durch die Plasmabehandlung wird einerseits die Oberflächenspannung der Membran reduziert, was zu einer besseren Benetzung der eingesetzten Katalysator-Tinten führt, zusätzlich kann aber auch durch ein leichtes Anätzen der Membranoberfläche die aktive Fläche der geschaffenen Dreiphasengrenze erhöht werden. Sowohl für Nafion[®] als auch für die am ICVT entwickelten Säure-Base-Blendmembranen konnte die Oberflächenspannung durch eine geeignete Plasmabehandlung stark reduziert werden, ohne die Protonenleitfähigkeit der Membran zu verschlechtern. Folglich lieferten die am IWV-3 durchgeführten DMFC-Tests von oberflächenbehandelten Nafion[®] 112 Membranen auch die gleichen Strom-Spannungskennlinien wie unbehandelte Membranen. Die Frage, inwiefern sich die

Plasmabehandlung positiv auf die Langzeit-Stabilität des DMFC-Betriebs auswirkt, konnte bisher noch nicht abschließend bewertet werden. Die aufgebaute Membran-Elektroden-Einheit ist zum jetzigen Zeitpunkt noch in Betrieb.

Für die Säure-Base-Blendmembranen des ICVT sind die gezeigten Plasma-Oberflächenbehandlungen besonders attraktiv. Bei der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten mit dem neuartigen Membran-Material wird meistens auf Verfahren zurückgegriffen, die eigentlich für Nafion[®] entwickelt wurden. Diese Verfahren führen dann oft zu einer mangelhaften Anbindung des Katalysators an die Membran. Durch die im Abschnitt 9.2 gezeigten Plasma-Behandlungen wird die Oberflächenspannung der Säure-Base-Blendmembran reduziert. Die besseren Benetzungseigenschaften führen dann zu einer homogeneren Verteilung der eingesetzten Katalysator-Lösungen. Zusätzlich führen die gezeigten Behandlungen zu einer Verringerung des spezifischen Widerstandes der Membran. Da die Plasmabehandlung nicht in der Lage ist, die Bulk-Eigenschaften der Membran zu verändern, kann die verbesserte Leitfähigkeit der Membran bei der Impedanzmessung nur durch einen verbesserten Kontakt der Goldelektroden des Impedanz-Messgerätes mit der plasmabehandelten Membranoberfläche erklärt werden. Folglich sollte die Plasmabehandlung auch zu einer niederohmigen Kontaktierung der Membran innerhalb einer noch aufzubauenden Membran-Elektroden-Einheit führen.

Die mit der vorliegenden Arbeit begonnenen Untersuchungen zur Plasma-Oberflächenbehandlung von Brennstoffzellen-Membranen werden auch weiterhin am Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart innerhalb eines vom Land Baden Württemberg geförderten Projektes mit dem Titel „Oberflächenbehandlung von Membranen und weiteren Komponenten für Brennstoffzellen mit Mikrowellen-erzeugten Niederdruckplasmen“ bearbeitet.

Kapitel 11

Summary

In the presented work the methanol permeability of different polymer-electrolyte-membranes (PEM) that are used in direct methanol fuel cells (DMFC) is characterised and different approaches are discussed, how the application of low-pressure microwave plasmas can help to improve the surface- and permeation-properties of such membranes.

The polymer membrane is the most important part in a DMFC and has two main functions, the first is the transport of protons from the anode to the cathode and the second is the separation of the anode and cathode parts of the fuel cell. The mechanism of proton conductivity is working only, when the membrane material is swollen with water. Due to electro-osmotic drag water molecules are transported together with the protons to the cathode. Because of the good solubility of methanol in water methanol molecules also permeate from the anode to the cathode. This undesired so called methanol-crossover limits the efficiency of state-of-the-art DMFCs. The simulation presented in section 3.3 that was calculated at the IWV-3 at the Forschungszentrum Jülich proves that a reduction of the methanol permeability by a factor of 10 leads to an improved DMFC efficiency by a factor of 2 if the proton conductivity of the membrane is not negatively affected.

Therefore two possibilities were investigated to reduce the methanol permeability of DMFC membranes by the application of low-pressure microwave plasmas. To measure the effect of the barrier concepts an experiment was designed to measure the time resolved absolute methanol flux across the membrane material (see chapter 5). Due to the strong water uptake and swelling of the membrane materials the diffusion

coefficient of the membrane is a function of the methanol concentration:

$$D(c) = D_0 \cdot e^{\gamma_d \cdot c}.$$

Finite-element-simulation was used to simulate the methanol permeability of the membranes. From the comparison of the simulation results with the results from the permeation experiments the following results were found for Nafion[®] 117:

$$D_{0,Naf117} = 6,1 \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{s} \quad \text{and} \quad \gamma_{d,Naf117} = 8,5 \cdot 10^{-23} cm^3.$$

The results are in good agreement with the literature. Additionally an acid-base blend membrane that was developed at the ICVT of the University Stuttgart was characterised:

$$D_{0,ICVT} = 1,06 \cdot 10^{-8} \frac{cm^2}{s} \quad \text{and} \quad \gamma_{d,ICVT} = 7,7 \cdot 10^{-23} cm^3.$$

The diffusion coefficient of the innovative membrane material is 60 times less than the one of Nafion[®] whereas the value of γ_d is nearly the same.

With the Duo-Plasmaline plasma source diffusion barrier layers were deposited on the Nafion[®] membrane material (see chapter 7). The barrier layers with a typical thickness of 200nm were deposited using a plasma formed with hexane and hydrogen as working gases. The optimised plasmapolymerized barrier layer was able to reduce the methanol permeability of Nafion[®] 117 by a factor of 19 using 2-molar methanol solutions. Also the effect of the 200nm thick diffusion barrier layer that was deposited on the membrane material could be simulated with the finite-element simulation. The drawback of this barrier concept is the fact that the deposited diffusion barrier is also a good barrier for the permeation of water. The reduced water-uptake of the membrane together with the insulating behaviour of the barrier layer leads to a rise of the specific resistance of the membrane from initial 7,7 Ωcm up to 55,3 Ωcm that is not acceptable for applications in DMFCs.

The second approach to reduce the methanol permeability of Nafion[®] was a plasma induced cross-linking of the membrane material in a hydrogen plasma (shown in chapter 8). The duration of such a plasma treatment is directly proportional to the achieved reduction of the methanol permeability. Also this cross-linking treatment has a negative effect on the proton conductivity of the membrane. But this negative effect is less strong than the one observed with the barrier layers. A 30s treatment of Nafion[®] 112 on both sides in a hydrogen plasma leads to a methanol

permability that is only half of the untreated value. At the same time the specific resistance of the membrane is doubled. Tests of the membranes that were treated in the hydrogen plasma in DMFC setups at the IWW-3 of the Forschungszentrum Jülich are presented which prove the reduced methanol permeability by a factor of 2. The long-term stability of the plasma induced cross-linking could be shown for 124 hours of DMFC-application. The big advantage of such a plasma treatment is that thin Nafion[®] membranes which could not be used so far in DMFC applications because of their high methanol permeability, can be used now. The benefit of the thinner membrane material is its lower price that leads to a less expensive fuel cell stack. The contact of the catalyst layers to the plasma treated membranes has still to be improved in further developments.

The creation of an improved contact between the catalyst and the membrane material with a good long term stability is the topic of the plasma surface treatments that are presented in chapter 9. The plasma treatments lead to changes of the surface tension of the polymers and are able to enlarge the active surface of the membrane by slightly etching it. Plasma treatments of Nafion[®] and acid-base blend membranes could successfully reduce the surface tension of both materials. Parameters could be found for the plasma treatments that lead to the desired surface tension without negatively effecting the proton conductivity of the membranes. The potential of the presented plasma surface treatments to improve the contact between the catalyst and the membrane has still to be proven in DMFC applications.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes; *Brennstoffzellen, Entwicklung Technologie Anwendung*. C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001
- [2] B. Gerl; *Innovative Automobilantriebe*. Verlag Moderne Industrie, 2002
- [3] K. Kordes, G. Simader; *Fuel Cells and their applications*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996
- [4] T. Bewer; *Massenströme und Stromdichteverteilung in flüssig gespeisten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen*. Dissertation, RWTH Aachen, 2002
- [5] T.D. Gierke, G.E. Munn and F.C. Wilson; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981), S. 1687
- [6] J.A. Kerres; *J. of Membrane Science* 185-1 (2001), S. 3
- [7] D.O. Hummel; *Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse*. Carl Hanser Verlag München, 1988
- [8] B. Cook; *Engineering Science and Education Journal* 11 (2002), December, Nr. 6, S. 205–216
- [9] M.P. Hogarth, G.A. Hards; *Platinum Metals Rev.* 40 (1996), S. 150
- [10] S. Wasmus, A. Küver; *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999), S. 14
- [11] B.D. McNicol, D.A.J. Rand, K.R. Williams; *J. Power Sources* 83 (1999), S. 15
- [12] X. Ren, T. A. Zawodzinski, F. Uribe, H. Dai, S. Gottesfeld; *Electrochemical Society Proceedings* 23 (1995), S. 284 –298
- [13] W. Petasch, E. Räuichle, K. Muegge, H. Muegge; *Patent Nummer 19503205*. Deutsches Patentamt, 1995

- [14] U. Schumacher; *Fusionsforschung*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 1993
- [15] E. Räuchle; *Duo-Plasmaline, a surface wave sustained linearly extended discharge*. April 1997. – Lecture at Third International Workshop on Microwave Discharges
- [16] W. Petasch, E. Räuchle, H. Muegge, K. Muegge; *Surface and Coatings Technology* 93 (1997), S. 112
- [17] J. Feichtinger; *Erzeugung von permeationshemmenden dünnen Schichten aus einem Niederdruckplasma*. Diplomarbeit, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart, Juli 1998
- [18] M. Walker, K.M. Baumgärtner, J. Feichtinger, M. Kaiser, A. Schulz, E. Räuchle; *Vacuum* 57 (2000), S. 387
- [19] A. Schulz, K.M. Baumgärtner, J. Feichtinger, M. Walker, U. Schumacher, A. Eike, K. Herz, F. Kessler; *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001), S. 771
- [20] K.M. Baumgärtner, J. Schneider, A. Schulz, J. Feichtinger, M. Walker; *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001), S. 501
- [21] J. Feichtinger, J. Kerres, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher; *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 5(3) (2002), S. 155
- [22] Du Pont de Nemours; *Nafion perfluorinated membranes*. 1993
- [23] J. Friedrich, R. Krauß, D. Spaniel; *Stand und Entwicklungsmöglichkeiten des Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuges*. Bd. 1378. Verein Deutscher Ingenieure, 1998
- [24] L. Jörissen, H. Dohle, U. Stimming, M. Zedda; *Forschungsverbund Sonnenenergien, Themen 1999-2000*, S. 32-39
- [25] H. Dohle; *Entwicklung und Modellierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen*. Dissertation, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, Forschungszentrum Jülich, 2000
- [26] E.J. Taylor, E.B. Anderson, N.R. Vilambi; *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), S. L45

- [27] M.W. Verbrugge; *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), S. 46
- [28] B. Heisel; *Nanokristalline Metalle und protonenleitende Keramiken untersucht mittels Myonen-Spin-Relaxation*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2000
- [29] E. Haug; *Elektrochemische und massenspektrometrische Untersuchungen an Direktmethanolbrennstoffzellen*. Diplomarbeit, Institut für Physikalische Elektronik, Universität Stuttgart, 1999
- [30] N. Miyake, J.S. Wainright and R.F. Savinell; *J. Electrochem. Soc.* 148(8) (2001), S. A905–A909
- [31] L.J. Hobson, H. Ozu, M. Yamaguchi and S. Hayase; *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), S. A1185–A1190
- [32] W.T. Grubb; *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959), S. 275
- [33] W. Grot; *Chem. Ing. Tech.* 44 (1972), S. 167
- [34] K.D. Kreuer, T. Dippel, W. Meyer, J. Maier; *ECS Meeting in Chicago, USA* (1995), October
- [35] T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerino and S. Gottesfeld; *J. Electrochem. Soc.* 140(7) (1993), S. 1981
- [36] M.W. Verbrugge, E.W. Shneider, R.S. Conell, R.F. Hill; *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), S. 3421
- [37] J. Comyn; *Polymer Permeability*. Elsevier applied science, 1985
- [38] H. Strathmann; *Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1979
- [39] S.-T. Hwang, T.E.S. Tang, K. Kammermeyer; *Amer. Chem. Soc., Polym. Preprints* 10(2) (1969), S. 978
- [40] C.M. Bell; *Untersuchungen zum Permeationsverhalten von Lösungsmitteln und deren Gemische in Membranen aus elastischen und glasartigen Polymeren*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1987
- [41] A. Einstein; *Ann. Phys.* 17 (1905), S. 549
- [42] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel; *Physik*. 16. Auflage. Springer Verlag, 1989

- [43] W. R. Vieth; *Diffusion in and through polymers*. Carl Hanser Verlag, 1991
- [44] R. Y. M. Huang, J.-W. Rhim; *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1990), S. 535
- [45] H. B. Hopfenberg; *Permeability of plastic films and coatings to gases, vapors, and liquids*. Bd. 6. Polymer Science and Technology, Plenum Press, New York, 1974
- [46] F. Müller-Plathe; *Acta Polymer.* 45 (1994), S. 259
- [47] A. Peterlin; *J. Macromol. Sci.-Phys.* B11(1) (1975), S. 57
- [48] M. Fels, R. Y. M. Huang; *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1970), S. 523
- [49] S. S. Kulkarni, S. A. Stern; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 21 (1983), S. 441
- [50] H. Fujita; *Advan. Polymer Sci.* 3 (1961), S. 1
- [51] R.M. Barrer; *Nature* 140 (1937), S. 106
- [52] J. Crank; *Mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1979
- [53] M. Walker; *Permeation von Toluol durch plasmapolymersierte Barrierschichten auf Polyethylen hoher Dichte*. Dissertation, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart, 1996
- [54] D. Tu; *Permeation, Diffusion, Plastifizierung und Permselectivität von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch reine und gefüllte Thermoplaste (PE und PP)*. Dissertation, Fakultät Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 1978
- [55] C.E. Rogers, V. Stannet, M. Szwarc; *J. Polym. Sci.* 45 (1960), S. 61
- [56] R.F. Baddour, A.S. Michaels, H.J. Bixler, R.P. de Fillipi, J.A. Barrie; *J. Appl. Polym. Sci.* 8 (1964), S. 897
- [57] N.S. Schneider, J.A. Moseman, N.-H. Sung; *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics* 32 (1994), S. 491
- [58] O.T. Aboul-Nasr, R.Y.M. Huang; *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979), S. 1851
- [59] F. A. Twardon; *Konzentrationswellenmeß technik - Eine Methode zur Untersuchung von Stofftransportphänomenen an Kunststoffen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1991

- [60] *Bedienungsanleitung Carlo Erba Strumentazione Fractovap 4200*
- [61] V. Tricoli, N. Carretta, M. Bartolozzi; *J. Electrochem. Soc.* 147(4) (2000), S. 1286
- [62] V. Tricoli; *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), S. 780
- [63] K.D. Kreuer; *J. of Membrane Science* 185 (2001), S. 29
- [64] M. Schuster, W.H. Meyer, G. Wegner, H.G. Herz, M. Ise, M. Schuster, K.D. Kreuer, J. Maier; *Solid State Ionics* 145 (2001), S. 85
- [65] K.D. Kreuer; *Protonenleiter: Von Modellsystemen zu neuen Materialien für technologische Anwendungen*. Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1998
- [66] S. Hietala, S.L. Maunu, F. Sundholm, T. Lehtinen, G. Sundholm; *J. of Polymer Science Part B* 37 (1999), S. 2893
- [67] S. Hietala, S.L. Maunu, F. Sundholm; *J. of Polymer Science Part B* 38 (2000), S. 3277
- [68] X. Ren, T.E. Springer, S. Gottesfeld; *J. Electrochem. Soc.* 147(1) (2000), S. 92
- [69] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, E. Rächle; *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999), S. 67–73
- [70] F. Meier, J. Kerres, G. Eigenberger; *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 5 (2002), S. 97–107
- [71] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, J. Feichtinger, M. Kaiser, E. Rächle, J. Kerres; *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999), S. 996–1000
- [72] A. von Keudell; *DPG Regensburg* (2000)
- [73] C.J. Timmermann; *ISPC-7 Eindhoven* 45 (1985)
- [74] D. Liu, K.C. Kao; *Polymer Communications* 32(11) (1991), S. 329
- [75] D.H. Kaelble; *Physical Chemistry of Adhesion*. Wiley Interscience, New York, 1971
- [76] R. Galm; *Untersuchung zur Diffusion von polaren und nicht-polaren Flüssigkeiten durch plasma-modifizierte Oberflächen*. Diplomarbeit, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart, Juni 2000

- [77] M. Lopez, B. Kipling, H.L. Yeager; *Anal. Chem.* 48 (1976), S. 1120
- [78] C. Heitner-Wirguin; *Polymer* 20 (1979), S. 371
- [79] Kruess GmbH; *Datenbank des Tensiometers K12*. Hamburg, 1995
- [80] M. Kusabiraki; *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990), S. 2809
- [81] T. Hirotsu, S. Ohnishi; *J. Adhesion* 11 (1980), S. 57
- [82] X. Xie, T.R. Gengenbach, H.J. Griessner; *J. Adhesion Sci. Technol.* 6 (1992), S. 1411

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Uwe Schumacher danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut für Plasmaforschung sowie für die Betreuung meiner Arbeit und die Übernahme des Hauptberichtes. Es ist ihm dank vieler Diskussionen und hilfreicher Vorschläge gelungen, den abstrakten Begriff Doktorvater mit Leben zu füllen.

Herrn Prof. G. Eigenberger vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik danke ich für die Übernahme des Mitberichtes und seinen Mitarbeitern Dr. Jochen Kerres und Frank Meier danke ich für die stets freundliche Unterstützung und für die Bereitstellung neuartiger Membranmaterialien für meine Untersuchungen.

Mein Dank gilt auch den Herren Dipl.-Ing. Jürgen Mergel und Dr. Andreas Kettner vom Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-3) des Forschungszentrums Jülich für die Zusammenarbeit bei der Erprobung der Plasma-behandelten Membranen in Brennstoffzellen-Testständen, die stets interessant und sehr gewinnbringend für mich und die vorliegende Arbeit war.

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Plasmaforschung für die angenehme Zeit, die ich mit Ihnen verbringen durfte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Matthias Walker für die stets engagierte Betreuung der Doktorarbeit, Herrn Dipl.-Phys. Lars Ulrich für die moralische und EDV-technische Unterstützung und Herrn Dipl.-Phys. Andreas Schulz für die unzähligen fachlichen Diskussionen und gemeinsamen Experimentierstunden.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern, die meine Ausbildung ermöglicht und gefördert haben, sowie meiner Frau Sabine, die mich stets unterstützt und ermutigt hat und dafür ein besonders herzliches Dankeschön verdient hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jochen Feichtinger
Geburtstag: 18.07.1972
Geburtsort: Heilbronn-Sontheim
Nationalität: Deutsch
Familienstand: Verheiratet mit Sabine Feichtinger geb. Schmidt

Schulbildung

1979-1983 Grundschule Weinsberg
1983-1992 Justinus-Kerner-Gymnasium Weinsberg,
mit Abschluß des Abiturs

Studium

1992-1998 Studium der Physik an der Universität Stuttgart
1998 Diplomarbeit am Institut für Plasmaforschung zum Thema:
*„Erzeugung von permeationshemmenden dünnen
Schichten aus einem Niederdruckplasma“*

Dissertation

seit 1998 Promotion am Institut für Plasmaforschung zum Thema:
*„Einsatz von Niederdruck-Mikrowellen-Plasmen für die
Oberflächenmodifikation und Erzeugung von Diffusions-
Barrieren auf Brennstoffzellen-Membranen“*

Beruf

seit 01.01.2003 Wissenschaftlicher Angestellter der Robert Bosch GmbH
in der zentralen Forschung und Voraentwicklung