

Hochleistungs-Wasserstoffbrennstoffzellen mit Kohlenwasserstoff-basierten, fluoridfreien Ionomeren

Hien Nguyen

Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellen spielen für eine emissionsfreie Entwicklung bei Nutzfahrzeugen, Schiffen und Flugzeugen eine wichtige Rolle. Diese basieren vorwiegend auf perfluorierten Chemikalien, was Umwelt- und Kostenprobleme mit sich bringt. Kohlenwasserstoff-basierte, fluoridfreien Ionomere können einen wesentlichen Beitrag zu geringeren Materialkosten und einer verbesserten Umweltbilanz von PEM-Brennstoffzellen leisten.

Um die schlimmsten Folgen des Klimawandels zu vermeiden, muss der weltweite Ausstoß von Treibhausgasen rasch heruntergefahren werden. Rund ein Fünftel der gesamten CO₂-Emissionen kommt vom Straßenverkehr, hauptsächlich von Pkw und Lkw. Um einen abgasfreien Verkehr zu erreichen, ist der Einsatz von Wasserstoff-Brennstoffzellen in schweren Nutzfahrzeugen wie Lkw, Flugzeugen und Schiffen besonders relevant, da für die weiten Strecken und die große Masse dieser Fahrzeuge die Energiedichte von state-of-the-art Lithium-Batterien nicht ausreicht.

Spätestens nach der Bekanntgabe der nationalen Wasserstoffstrategie im Frühjahr 2020 sind Wasserstoffbrennstoffzellen mit Protonenaustauschmembran (Proton-exchange membrane – PEM) als emissionsfreie, effiziente Energiewandler in der breiten Öffentlichkeit angekommen. Die Diskussionen um die Massenproduktion von Brennstoffzellenfahrzeugen werfen vor allem die Fragen nach Kostenersparnis und Nachhaltigkeit auf.

Nachteile perfluorierter Chemikalien

Zu den Kosten einer PEM-Brennstoffzelle trägt maßgeblich die Membran-Elektroden-Einheit (Membrane-electrode-assembly – MEA) bei. Die Kosten der MEA hängen nicht nur stark von der benötigten Platinmenge in der Katalysatorschicht ab, sondern auch von den Kosten der PEM. Das meistverwendete Material für PEM basiert auf perfluorsulfatischer Säure (perfluorosulfonic acid – PFSA). Derzeit gibt es nur sehr wenige Anbieter von PFSA-Ionomeren und PEMs auf dem Markt. Das bekannteste, führende PFSA-basierte Ionomer, Nafion™, wird für bis zu 1.000 € pro kg verkauft.

Für die Nachhaltigkeit von PEM-Brennstoffzellen sind das Platinrecycling und die Umweltbelastung von PFSA entscheidend. Ohne das Recycling von Platinmetallen bleibt das Problem der hohen Kosten bestehen und die langfristige Verfügbarkeit von Platin ist nicht gewährleistet. Die konventionellen Rückgewinnungsverfahren für Platin in Brennstoffzellen ist aufgrund des vorhandenen fluorhaltigen PFSA-Ionomers (s. Abb., links) für die Umwelt unverträglich. Bei hoher Temperatur zersetzen sich PFSA-Iomere und dabei wird giftiges und korrosives Fluorwasserstoffgas (HF) freigesetzt.

Perfluorierte Chemikalien, zu denen auch PFSA gehören, sind inzwischen weltweit in der Umwelt zu finden. Sie gelten als besonders bioakkumulativ, da sie resistent gegen thermischen, chemischen oder mikrobiologischen Abbau sind. Perfluorierte Chemikalien reichern sich daher entlang der Nahrungskette in Pflanzen und Tieren bis zum Menschen an. Im Gegensatz zu anderen organischen Kontaminanten binden sich organische Fluorverbindungen an Serumproteine. Perfluorierte Säuren sind giftig für die Leber, können kanzerogen sowie reproduktionstoxisch sein und führen zu Entwicklungsstörungen. Im menschlichen Organismus haben sie eine

Verweilzeit von bis zu neun Jahren. Aus diesen Gründen muss die Freisetzung von perfluorierten Chemikalien in die Umwelt weitestgehend verhindert werden. In diesem Zusammenhang sind die zu erwartenden Mengen durch den Aufbau einer Gigawatt-Elektrolyse- und Brennstoffzellen-Industrie zutiefst besorgniserregend.

Abgesehen von Umweltbelastungen haben PFSA-basierte Iomere noch weitere zu berücksichtigende technische Nachteile wie die herausfordernden Synthesen, die involvierte Fluorchemie und die damit verbundenen Kosten; die begrenzte Betriebstemperatur (< 100°C) sowie die hohen Permeabilitäten von Reaktanten (Wasserstoff- und Sauerstoffgasübertritt), was zu Ineffizienz und Ausfall des Systems führen kann. Für die mittelfristigen Leistungs- und Haltbarkeitsziele für Brennstoffzellen muss daher dringend an Materialalternativen geforscht werden.

Kohlenwasserstoff-Iomere – eine vielversprechende Alternative

Kohlenwasserstoff-Iomere sind eine vielversprechende Alternative für PFSA-Iomere aufgrund der niedrigen Produktions-

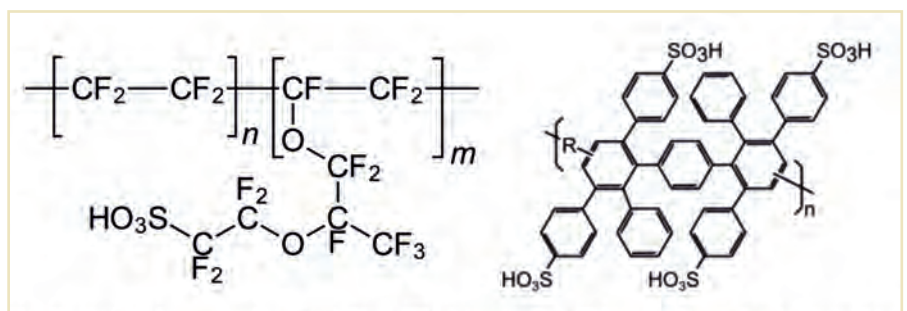


Abb. Struktur des konventionellen, fluorhaltigen PFSA-Ionomers (hier: Nafion, links) und dem in dieser Arbeit verwendeten, fluorfreien sPPX-H⁺ Ionomer (rechts), das im Rahmen dieser Arbeit in Kooperation mit der Simon Fraser University Vancouver und dem Start-Up Ionomer erstmals zu leistungsfähigen Membran-Elektroden-Einheiten verarbeitet wird

kosten, der großen Freiheit beim Moleküldesign und bei der chemischen Modifizierung sowie einer besseren Umweltverträglichkeit. Allerdings können Kohlenwasserstoff-Ionomere PFSA-Ionomere bisher noch nicht ersetzen, da erst seit ca. zwei Jahren vielversprechende Kohlenwasserstoff-Ionomere entwickelt wurden, die das Potenzial besitzen, mit PFSA-Ionomeren zu konkurrieren.

In unserer Arbeit wird sulfo-phenylierte Polyphenylen (sPPX-H+, s. Abb., rechts [1]) als PEM und als Bindemittel in der Katalysatorschicht verwendet. Durch optimierte Herstellungsmethoden und angepasste Katalysatorfarbe konnte die Leistungsdichte der neuartigen Brennstoffzelle gesteigert werden. Diese Leistungsdichte übertrifft damit erstmals die Leistung einer konventionellen Nafion-basierten Brennstoffzelle. Weiterhin ist diese Leistung reproduzierbar; die Maximalleistung von 1.623 mW/cm² konnte mit einer Wiederholgenauigkeit von ± 12 mW/cm² erreicht werden. Das zeigt, dass die Kohlenwasserstoff-MEA in dieser Arbeit ein stabiles System ist. Dieses erlaubt weitere elektrochemische sowie mikroanalytische Untersuchungen der MEA.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass es möglich ist, PFSA-Ionomere in PEM-Brenn-

stoffzellen mit Kohlenwasserstoff-Ionomeren zu ersetzen, ohne Leistung einzubüßen. Dadurch können die Kosten für die Massenproduktion von Wasserstoffbrennstoffzellen reduziert werden. Weiterhin wird die Rückgewinnung von Platin aus Katalysatorschichten umweltverträglicher und weniger energieintensiv.

Die Entwicklung wurde erst vor neun Monaten begonnen. Nach diesen äußerst erfolgreichen Erstversuchen scheint eine weitere Steigerung der Leistung realistisch. Durch das Einsetzen von Platin-Kobalt-Katalysatoren anstelle von reinen Platin-Katalysatoren konnte die Leistung noch einmal um 24 % verbessert werden. Die Kohlenwasserstoff-Brennstoffzelle mit Platin-Kobalt-Legierung-Katalysator erreichte eine Maximalleistung von 2.131 mW/cm² mit einer Wiederholgenauigkeit von ± 63 mW/cm².

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird eine zusätzliche Leistungssteigerung durch eine Modifizierung der Katalysatorschichtstruktur hinsichtlich der Elektrodenmorphologie angestrebt. Dieser Ansatz wurde erfolgreich in MEA mit Platin-Kobalt- und PFSA-Ionomeren umgesetzt und wird in naher Zukunft in MEA mit Kohlenwasserstoff-Ionomeren angewendet werden.

Wesentlicher Beitrag zur Senkung der Materialkosten und Verbesserung der Umweltbilanz

Die vorgestellten neuartigen MEA könnten einen wesentlichen Beitrag zu einer Reduzierung der Materialkosten sowie einer saubereren Umweltbilanz von PEM-Brennstoffzellen leisten, da die Herstellung und Anwendung der PFSA-Ionomere und PEM maßgeblich die Umweltbilanz von PEM-Brennstoffzellen beeinträchtigen. Der Sprung von den konventionellen PFSA-Ionomeren zu Kohlenwasserstoff-Ionomeren (zum Beispiel Polyphenylen) ist ein Schritt hin zu nachhaltigeren, kostengünstigeren PEM-Brennstoffzellen, der sehr viel für die Wasserstoff-Brennstoffzellenindustrie sowie die erneuerbare Energiewirtschaft bedeutet.

Anmerkung

[1] Adamski, M.; Skalski, T. J. G.; Britton, B. et al., "Highly Stable, Low Gas Crossover, Proton-Conducting Phenylated Polyphenylenes," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 56, no. 31, pp. 9058–9061, 2017.

*H. Nguyen M.Sc., Electrochemical Energy Systems Laboratory for MEMS Applications, IMTEK, Universität Freiburg
hien.nguyen@imtek.uni-freiburg.de*

NEWS | MAGAZINE | JOBS | MARKTPARTNER | TERMINE



Aktuell und spartenübergreifend

Das Portal der Energiewirtschaft

