

GIT SONDERDRUCK LABOR- FACHZEITSCHRIFT

*47. Jahrgang
Mai 2003
S. 496-499*

5

MARTIN JOOS
NURETTIN ÖZTÜRK
DR. MICHAEL KRAUSA

**Charakterisierung von
PEM-Membranen für
Direkt-Methanol-Brennstoffzellen
mit Online-Massenspektrometrie**

GIT VERLAG
A Wiley Company
www.gitverlag.com

Charakterisierung von PEM-Membranen für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen mit Online-Massenspektrometrie

Für die Entwicklung und Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM), die in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) eingesetzt werden sollen, wird neben einer hohen Protonenleitfähigkeit eine geringe Methanol-Durchlässigkeit gefordert. Durch die Membranen diffundierendes Methanol führt zu einem Leistungsabfall der Brennstoffzelle. Ein massenspektrometrisches Online-Messverfahren ermöglicht die Bestimmung der für die Membrancharakterisierung notwendigen Parameter.



Martin Joos



Nurettin Öztürk



Michael Krausa

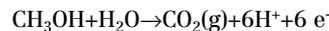
Brennstoffzellen mit ionenleitfähigen Festelektrolyt-(PEM)-Membranen

Intensive Anstrengungen werden zur Zeit unternommen, Brennstoffzellen für verschiedene Applikationen zu kommerzialisieren. In den heutigen Wasserstoff-Luft/Sauerstoff-Brennstoffzellen wird zumeist Nafion als Festelektrolyt-Membran eingesetzt. Nafion hat eine hohe Ionenleitfähigkeit (ca. 50–100 mS·cm⁻¹) und gewährleistet den Ladungsausgleich bei den stromliefernden Anoden- bzw. Kathoden-Reaktionen. Nafion ist nicht elektrisch leitend und dient somit auch zugleich als Separator der beiden Halbzellen in der Brennstoffzelle. Je nach Anwendung kommen Membranen mit Dicken von 50–175 µm (Nafion 112–117) zum Einsatz. Der Wasserstoff-Luft/Sauerstoff-Brennstoffzelle im Aufbau sehr ähnlich ist die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), die auf Grund verschiedener technischer Aspekte vorteilhafter scheint. Beispielsweise könnte Methanol direkt als Energieträger eingesetzt werden. Eine Reformierung, die heute teilweise genutzt wird, um aus dem Methanol Wasserstoff zu gewinnen, entfele ebenso wie die notwendige Befeuchtung der Prozessgase, um das Austrocknen der Membran zu verhindern. Zwei Faktoren verhindern jedoch zur Zeit noch den Einsatz der DMFC. Zum einen vergiftet ein Reaktionsintermediat (CO) die Elektrodenoberfläche und zum anderen ist Nafion für Methanol durchlässig und führt durch die Reaktion an der Kathode zu einem Leistungsabfall des Systems [1].

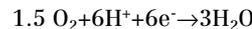
In der DMFC versorgt ein Methanol-Wasser-Gemisch bei einem Betriebsdruck von ca. 2-3 bar die Anodenseite während die Kathodenseite unter Atmosphärendruck Luft/Sauerstoff führt.

An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:

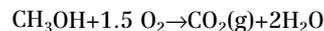
Anode:



Kathode:



Gesamt:



Die Protonenleitung durch die Nafion-Membran wird durch Hydrathüllen ermöglicht, die sich an den Sulfon-

säuregruppen in der Membran bilden. Wassermoleküle in der Hydrathülle sind in der DMFC teilweise mit Methanol-Molekülen substituiert. Gemäß dem Methanol-Konzentrationsgradienten diffundiert Methanol ständig durch die Nafion-Membran auf die Kathodenseite. Die erhöhte Diffusion unter Druck (2–3 bar) nennt man Methanol-Permeation.

Neben der reinen Diffusion bzw. Permeation durch die Membran führt der sog. „Electroosmotic Drag“ zu einem weiteren Methanoltransport durch die Membran [2,3]. Bei Belastung der

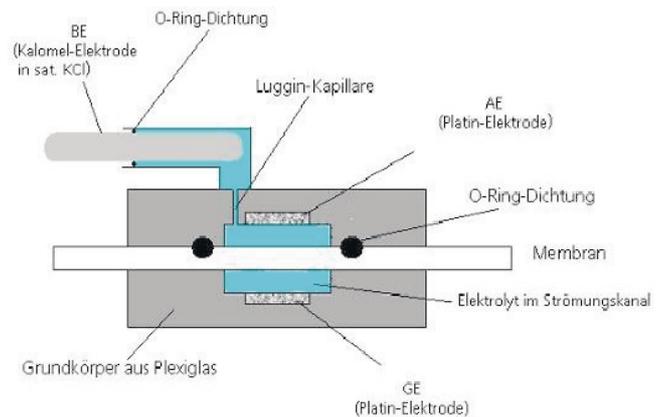


Abb. 1: Schema der Membrantestzelle mit Drei-Elektroden-Anordnung

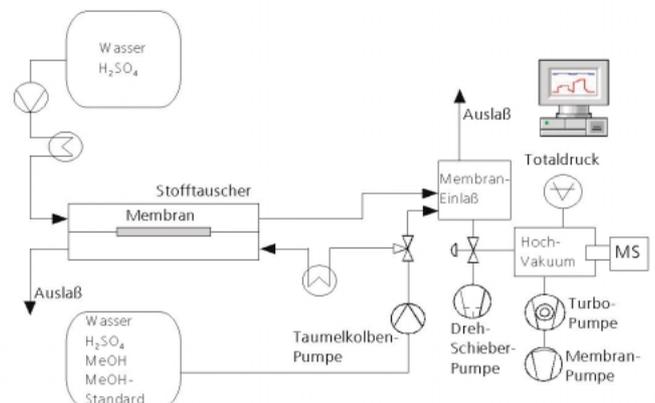


Abb. 2: Gesamter Messaufbau mit Fließbild der Testzelle

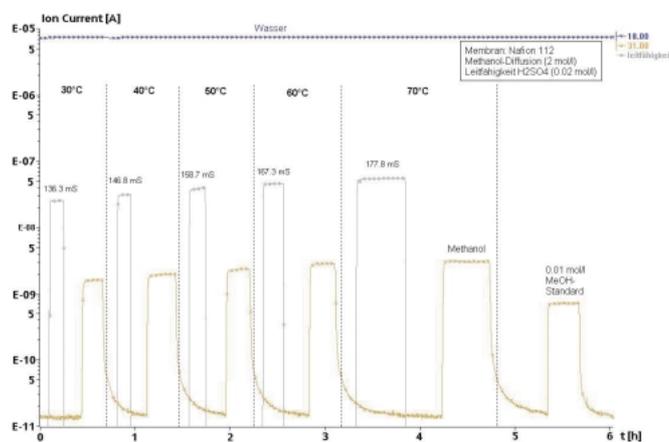


Abb. 3: Methanol-Diffusion und Ionenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur an Nafion 112

DMFC, d.h. unter Stromfluss wandern für den Ladungsausgleich Protonen der Sulfonsäuregruppen der Membran und damit in deren Hydrathüllen substituiertes Methanol mit auf die Kathodenseite [4,5]. Insgesamt führen alle Methanoltransportvorgänge zu einer unerwünschten Mischpotenzialbildung und damit zu einem Leistungsabfall der DMFC. Ziel weltweiter Arbeiten ist es heute, die Methanoldurchlässigkeit von neuen Membranmaterialien zu vermindern. Neben der Entwicklung neuer Materialien werden auch auf kommerziellen Membranen „Sperrschichten“ aufgebracht, die den Methanoltransport unterdrücken sollen. Das Testen der Membranen ist zumeist sehr zeitaufwendig und nicht in Echtzeit. Auf der Kathodenseite wird die Probe gesammelt und z.B. mit der Gaschromatographie auf Methanol untersucht [3]. Zur Charakterisierung wichtige Parameter sind:

- Protonenleitfähigkeit
- Methanol-Diffusion
- Methanol-Permeation
- Electroosmotic Drag

Die hier vorgestellte Messmethode ermöglicht eine einfache und schnelle Charakterisierung protonenleitender PEM-Membranen. Alle vier Parameter können auch in Abhängigkeit von der Temperatur bei einmaligem Einlegen der zu untersuchenden

Membran in einer Messzelle ermittelt werden.

Membrantestzelle mit Online-Massenspektrometer

Der Aufbau der Membrantestzelle in Abbildung 1 entspricht dem eines Stoffaustauschers nach dem Gegenstromprinzip. Die beiden Strömungskanäle werden durch die zu untersuchende Membran voneinander getrennt. In die Strömungskanäle sind platinerte Platinelektroden eingelassen. Ein Kanal ist über die sog. Luggin-Kapillare mit einer Bezugselektrode (BE) z.B. Kalomel-Elektrode (SCE) verbunden. Mit dieser Drei-Elektroden-Anordnung können potentiostatische, galvanostatische und potentiodynamische Untersuchungen durchgeführt werden [7].

Zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit der Membran mißt ein an die Platin-Elektroden angeschlossenes konventionelles Leitfähigkeitsmessgerät die Ionenleitfähigkeit. Durch beide Kanäle wird ein bekannter Elektrolyt-Standard (z.B. 0,02 m H_2SO_4) gepumpt, der der Messanordnung ausreichend Grundleitfähigkeit zwischen Elektroden und Membran verleiht und als konstanter Wert die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit der Membran ermöglicht.

Für die Ermittlung von Methanol-Diffusion und Methanol-Permeation führt ein Kanal das Methanol-Wasser-Gemisch

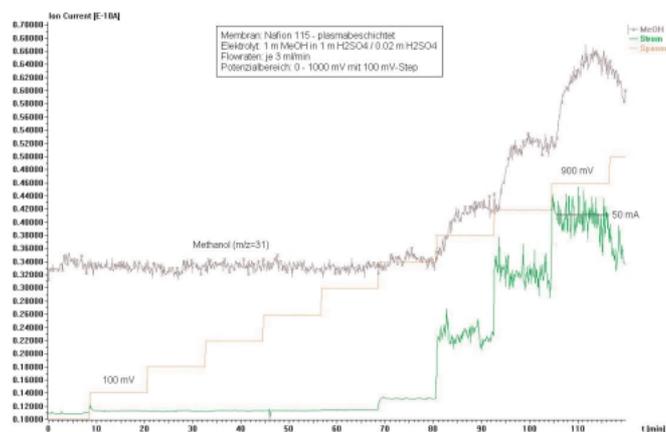


Abb. 4: Electroosmotic Drag an einer plasmabeschichteten Nafion 115-Membran bei Raumtemperatur

während durch den anderen Kanal reines Wasser im Gegenstrom gepumpt wird. Durch die Membran diffundierendes Methanol wird vom Wasser aufgenommen und zur quantitativen Analyse direkt dem Online-Massenspektrometer zugeführt. Eine poröse, flüssigkeitsundurchlässig aber gasdurchlässige Teflonmembran als Gaseinlaßsystem, welches auf 20°C thermostatisiert ist, ermöglicht die massenspektrometrische Online-Bestimmung gelöster flüchtiger Verbindungen aus wässrigen Lösungen [8]. Mit einem separaten Methanolstandard wird das Massenspektrometer kalibriert.

Zur Bestimmung des „Electroosmotic Drag“ wird durch die Kanalseite der Arbeitselektrode (AE) ein Methanol-Wasser-Gemisch mit Standardelektrolyt gepumpt während an der Gegenelektroden-seite (GE) reiner Standardelektrolyt vorbeigeführt wird. Durch Vorgabe einer definierten Spannung zwischen AE und GE wird aufgrund der mit dem Stromfluss einhergehenden Protonenwanderung zusätzlich Methanol auf die Wasserseite transportiert.

Um den Temperatureinfluss auf die einzelnen Parameter zu untersuchen, wird die gesamte Zelle in ein temperierbares Wasserbad gegeben. Abbildung 2 zeigt das Fließschema des gesamten Messaufbaus.

Messungen an Nafion 112 und plasmabeschichtetem Nafion 115

Den Einfluss der Temperatur auf die Methanol-Diffusion und Ionenleitfähigkeit für eine Nafion 112-Membran (Dicke: 50 μm) zeigt Abbildung 3. Mit Flussraten von jeweils 3 ml/min werden die Leitfähigkeit beidseitig mit 0,02 mol/l H_2SO_4 bzw. die Methanol-Diffusion mit 2 mol/l MeOH in dest. Wasser gegenüber reinem dest. Wasser gemessen. Die Kalibrierung des Massenspektrometers auf Methanol erfolgte mit 0,01 mol/l MeOH. Mit Ansteigen der Temperatur erhöhen sich sowohl Ionenleitfähigkeit als auch Methanol-Diffusion der Nafion 112-Membran. Tabelle 1 zeigt die aus den Messungen errechneten spezifischen Methanol-Diffusionskoeffizienten D und Ionenleitfähigkeit κ für Nafion 112 in Abhängigkeit der Temperatur.

Neben der Entwicklung neuer Membranmaterialien werden auf kommerziellen Membranen Sperrschichten aufgebracht, die bei Erhalt der Ionenleitfähigkeit die Methanol-Diffusion verringern sollen. Ein Ansatz ist, mit Mikrowellenplasma ein höhervernetztes, nafionähnliches Plasmopolymer auf Nafion-Membranen aufzubringen [9]. Zur Ermittlung des „Electroosmotic Drag“ für Methanol wird an den Platinelektroden in der Testzelle mit Dreielektrodenanordnung eine defi-

