



Christian Trappmann (Autor)
Metallische Bipolarplatten für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/559>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

3 Einfluss von Fremdionen auf die MEA

In die MEA der Brennstoffzelle eingetragene Kationen und Anionen beeinflussen die Zelleistung auf unterschiedliche Arten. Da davon auszugehen ist, dass metallische Bipolarplattenwerkstoffe Ionen emittieren können³, wird folgend der spezielle Einfluss von metallischen Kationen auf die DMFC untersucht. Zunächst wird der Polymerelektrolyt der MEA näher vorgestellt. Danach werden mögliche Quellen von kontaminierenden metallischen Ionen identifiziert und deren maximaler Eintrag in die DMFC diskutiert. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wird die maximale Lebensdauer einer DMFC unter Extrembedingungen abgeschätzt. In Kapitel 3.3 werden die in der Literatur beschriebenen Untersuchungsmethoden bezüglich des Einflusses von Kationen und die daraus gewonnene Ergebnisse dargestellt. Danach wird die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Untersuchungsmethode zur Bestimmung des Einflusses von metallischen Kationen auf die Lebensdauer der MEA von DMFCs vorgestellt. Mit dieser Methode werden die Einflüsse von Eisen-, Nickel- und Chrom-Ionen in Langzeituntersuchungen von bis zu 1.200 Stunden untersucht und die gewonnenen Ergebnisse anschließend diskutiert.

3.1 Aufbau und Ladungstransport im Polymerelektrolyt

Als Elektrolyt-Membran der DMFC wird meist eine Nafion⁴-Membran verwendet. Dies ist ein Polymer, das aus einem PTFE-Grundgerüst besteht. An diesem Gerüst befinden sich Seitenketten, die am Ende eine Sulfonsäure-Gruppe (SO_3H) tragen. Im Gegensatz zum hydrophoben PTFE haben die Sulfonsäure-Gruppen eine hydrophile Wirkung, da das Proton am Ende der Sulfonsäure-Gruppe bei Kontakt mit Wasser abgegeben wird und ein Hydronium-Ion (H_3O^+) gebildet wird. Die Wasseranziehung resultiert somit aus den Wechselwirkungen zwischen dem negativ geladenen Sulfonsäure-Rest ($-\text{SO}_3^-$) und dem positiv geladenen Hydronium-Ion. Aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen der Sulfonsäure-Reste untereinander sowie zwischen Wasser und dem PTFE-Grundgerüst bilden sich dabei kugelartige Hohlräume aus [14 S. 6], die durch Kanäle untereinander verbunden sind. Durch das Wasser in diesen Hohlräumen und Kanälen erfolgt der Protonentransport durch die Membran. Der dabei vorherrschende Prozess ist der Grotthus-Mechanismus. Dabei lagert sich zunächst ein Proton an eine Kette aus Wassermolekülen an, dass auf der einen Seite ein Hydronium-Ion entsteht. Dann wird ein anderes Proton an das benachbarte Wassermolekül weitergegeben. Die positive Ladung wandert bis zum Ende der Kette und kann dort wieder in Form eines Protons abgegeben werden. Einen wesentlich geringeren Einfluss auf die gesamte Leitfähigkeit hat dagegen der

³ Kapitel 5.3.1.1 bestätigt experimentell die Kationenabgabe von metallischen Werkstoffen

⁴ Nafion ist ein von der Firma DuPont eingetragener Markenname

Vehikel-Mechanismus. Dabei wird die Ladung direkt in Form eines Hydronium-Ions weitertransportiert [15].

3.2 Mögliche Quellen für Einträge von Fremdionen

Es gibt verschiedene mögliche Quellen von Fremdstoff-Ionen, durch die die Brennstoffzelle kontaminiert werden kann. Für die DMFC sind diese Emissionen aus

- dem Werkstoff der Zelle bzw. des Stacks
- den Systemkomponenten wie Tank, Wärmetauscher, Rohrleitungen, etc.
- dem Luftvolumenstrom der Kathode und
- Verunreinigungen des Methanols durch Herstellungsprozess oder Transportbehälter.

Die Problematik eingebrachter metallischer Ionen besteht darin, dass diese von der Elektrolytmembran leicht aufgenommen werden. Ursächlich hierfür ist die starke Affinität der Kationen zu den Sulfonsäuregruppen der perfluorierten Kationenaustauscher-Membran. Nach [16 S. 627] besitzen alle Kationen bis auf Lithium (Li^+) eine größere Affinität zu den Sulfonsäuregruppen als das Wasserstoff-Ion (H^+). Die eingetragenen Ionen führen auf drei Arten zu einer Degradation der MEA: Erstens wird die Kinetik der Reaktion anoden- und kathodenseitig verringert; zweitens führen die eingetragenen Ionen zu einem erhöhten ohmschen Verlust; drittens wird der Wassertransport in der MEA verringert [17 S. 105].

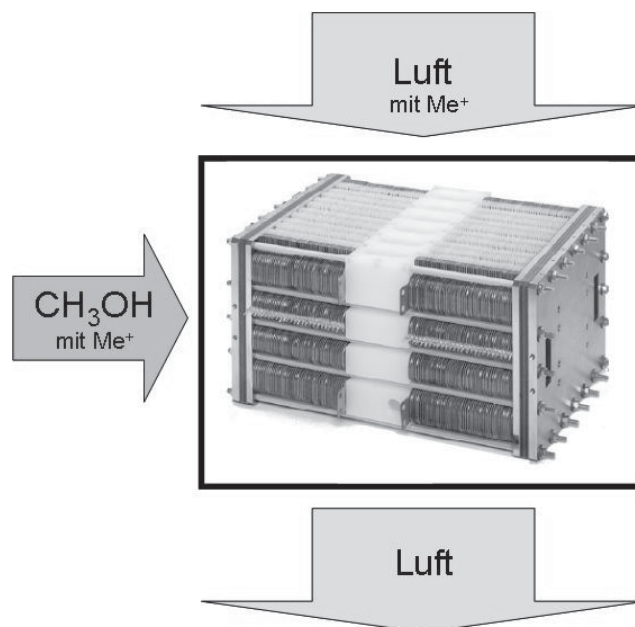


Abb. 3.1: Zu- und Abflüsse über die Systemgrenzen eines Stacks

Folgend wird abgeschätzt, wie stark die Verunreinigung der Betriebsstoffe einen Stack während seiner Betriebszeit kontaminiert. Wie in Abb. 3.1 dargestellt, können die Fremdionen durchkontaminiertes Methanol und kontaminierte Luft über die Systemgrenzen eingetragen werden.

Zunächst wird der maximale Eintrag von Kationen durch das als Brennstoff verwendete Methanol betrachtet. Tab. 8.1 im Anhang gibt die maximal enthaltenen Mengen an Fremdstoffen in Methanol pro analysi wieder [18]. Dieses für analytische Zwecke geeignet Methanol weist mit über 99,9 % einen weit höheren Reinheitsgrad im Vergleich zu reinem oder technischem Methanol auf. Aus diesen Angaben zu Methanol pro analysi können die maximalen Beladungen des Methanols mit den unterschiedlichen Elementen berechnet werden. In der Summe ergeben sich daraus:

$$4,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol Fremdstoffatome pro Liter Methanol}$$

Unter der Annahme, dass im betrachteten Stack durchschnittlich $3,6 \cdot 10^{-5}$ Liter Methanol pro cm^2 Zellfläche und Stunde⁵ umgesetzt werden, ergibt sich ein Eintrag von:

$$1,44 \cdot 10^{-9} \text{ mol Fremdionen pro cm}^2 \text{ Zellfläche und Stunde}$$

Aus dem Quotienten von Flächengewicht ($0,025 \text{ g/cm}^2$ [19]) und Äquivalentgewicht (1100 g/mol [20 S. 29]) von Nafion 115 ergeben sich:

$$2,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol Sulfonsäuregruppen pro cm}^2 \text{ Fläche}$$

Unter der Vereinfachung, dass ein beliebiges Kation lediglich eine Sulfonsäuregruppe besetzt, wird aus dem Quotienten von Sulfonsäuregruppen und Fremdstoffatomen pro Fläche die Zeit bis zur vollständigen Besetzung aller Sulfonsäuregruppen der Membran mit ~ 16.000 Stunden abgeschätzt. Dabei wird davon ausgegangen, dass im Methanol alle Fremdstoffionen in maximaler Konzentration vorliegen. Das Ende der Lebensdauer wird bei einer Reduzierung der Leistung um 33 % erreicht. Unter der Annahme, dass die Belegung der Sulfonsäuregruppen direkt proportional zur Leistungsminderung ist, ergibt sich die Lebensdauer zu ~ 5.300 Stunden.

Um den Eintrag von Kationen durch die der Kathode zugeführten Luft zu betrachten, werden in Tab. 3.1 die maximal zulässigen Verunreinigungen in der Luft am Arbeitsplatz mit Eisen, Silizium, Magnesium, Aluminium, Kupfer Chrom und Nickel nach OSHA PEL⁶ [21] und ACGIH TLV⁷ [22] aufgeführt. Diese Vorschriften sind ähnlich den Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW, früher MAK⁸) nach TRGS 900⁹. OSHA PEL und ACGIH TLV enthalten im Gegensatz zu AGW stoffspezifische Arbeitsplatzgrenzwerte für Eisen, Aluminium, Magnesium, Silizium und Kupfer. Je nach Stoff und Aggregatzustand betragen die Grenzwerte zwischen $0,1$ und 15 mg/m^3 . Wird die DMFC auf einem Schiff oder in Küstennähe eingesetzt, ist Natrium als Bestandteil von Salz (NaCl) in der Luft zu berücksichtigen. Im Brandungsbereich

⁵ Bei 30 % elektrischem Wirkungsgrad und $0,05 \text{ W/cm}^2$ mittlerer spezifischer Leistung

⁶ Occupational Safety and Health Administration Permissible Exposure Level

⁷ The American Conference of Governmental Industrial Hygienists Threshold Limit Values

⁸ Maximale Arbeitsplatz-Konzentration

⁹ Technische Regeln für Gefahrstoffe 900 – Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz „Luftgrenzwerte“

des Meeres kann der Anteil von Salz in der Luft bis zu 1 mg/m^3 betragen. Mit zunehmendem Abstand verringert sich der Gehalt, bis zu $0,1 \text{ mg/m}^3$ [23] in 200 m Entfernung.

Tab. 3.1: maximale zulässige Luftverunreinigung am Arbeitsplatz nach OSHA PEL und ACGIH TLV

Inhaltsstoff	OSHA PEL		ACGIH TLV	
	Menge [mg/m^3]	Aggregatzustand	Menge [mg/m^3]	Aggregatzustand
Eisen	10	Eisenoxiddampf	5	Eisenoxiddampf
Silizium	15	Staub	10	
	5	Lungengängiger Staub		
Magnesium	5	Rauch und Staub	0,2	
Aluminium	15	Staub	10	Staub
	5	Lungengängiger Staub	5	Schweißdampf
Kupfer	0,1	Rauch	0,2	Rauch
	1	Staub	1	Staub
Chrom	1	Metall	0,5	Metall & Verbindungen
Nickel	1	Metall & Verbindungen	1,5	Metall
			0,2	Unlösliche Verbindungen

Wie bei der vorherigen Abschätzung der Kontaminationen durch das zugeführte Methanol wird aus den Einzelwerten die Summe der Fremdstoffatome pro zugeführtem Volumen gebildet. Da die Grenzwertangaben zu den einzelnen Stoffen unterschiedlich sind, werden für jeden Stoff in Tab. 3.2 zwei Grenzwerte gebildet: Max 1 als erste Beladungsgrenze stellt die geringste erlaubte Konzentration eines Stoffs nach OSHA PEL bzw. ACGIH TLV dar. Max 2 ist die zweite Beladungsgrenze. Sie ergibt sich aus der Summe der höchsten Grenzwerte der jeweiligen Stoffe nach OSHA PEL bzw. ACGIH TLV. Die Summe der unteren Beladungsgrenzen ergibt ein summiertes Max 1 von $4,728 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3$ Fremdstoffatomen in der Luft und die Summe der oberen Beladungsgrenzen ergibt ein Max 2 von $1,438 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3$ Fremdstoffatome in der Luft.

Wird der mittlere Luftversorgungsstrom mit $9,375 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ angenommen und die schon zuvor angesetzte Anzahl der Sulfonsäuregruppen pro Fläche von $2,273 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^2$ verwendet, kann wiederum die Zeit, bis alle Sulfonsäuregruppen vollständig belegt sind, abgeschätzt werden. Dies ergibt für Max 1: 50.532 Stunden und für Max 2: 16.675 Stunden bis zur vollständigen Besetzung aller Sulfonsäuregruppen der Membran.