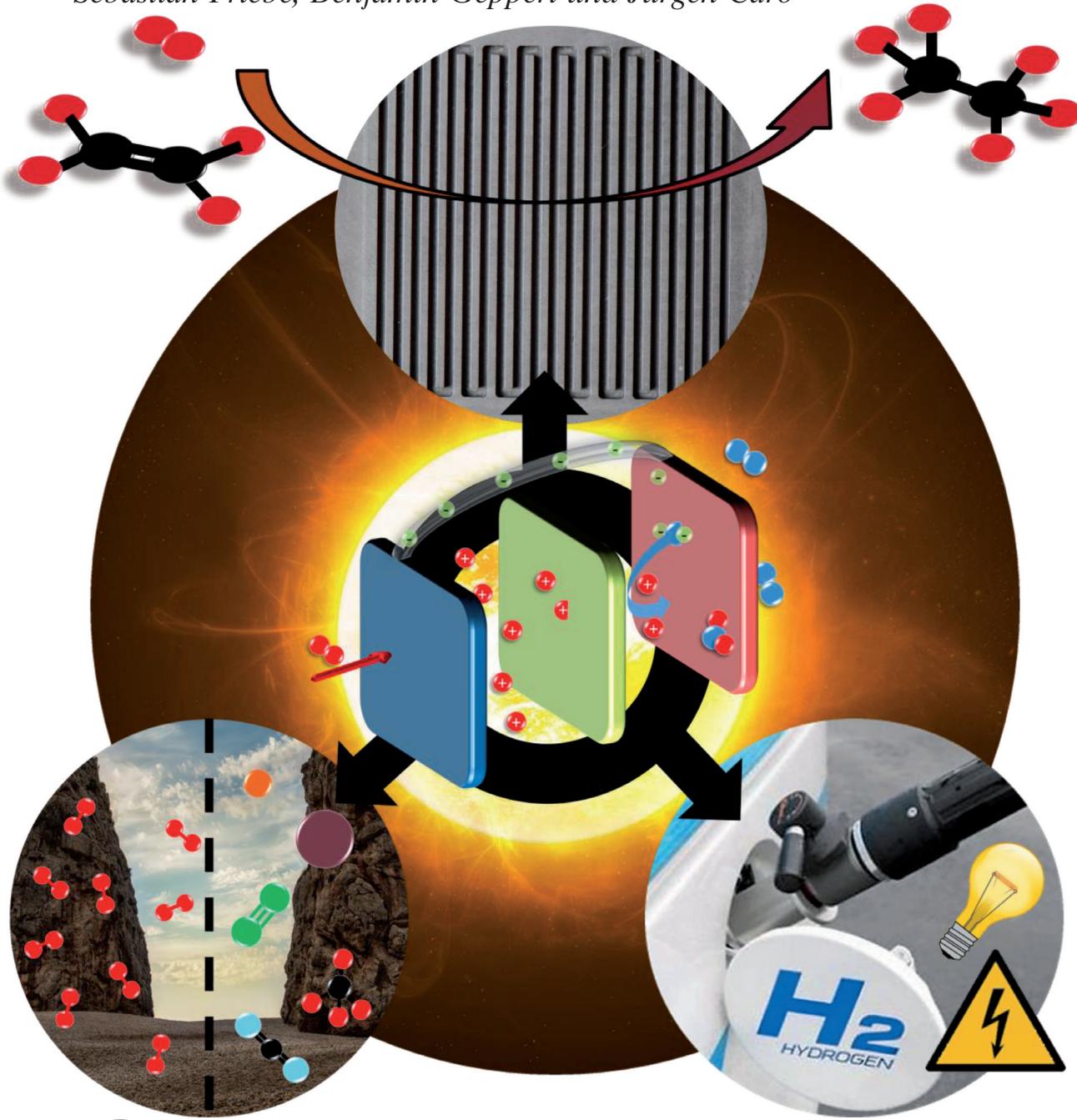




Umgekehrte Brennstoffzelle: Wasserstoffabtrennung aus einem Abgas mithilfe einer kurzgeschlossenen kommerziellen PEM-Brennstoffzelle ohne Anlegen einer äußeren Spannung bei Raumtemperatur**

Sebastian Friebe, Benjamin Geppert und Jürgen Caro*



Angewandte
Chemie

Abstract: Eine kurzgeschlossene PEM-Brennstoffzelle mit einer Nafionmembran wurde hinsichtlich der Abtrennung von Wasserstoff aus Abgasen bei Raumtemperatur untersucht. Der abgetrennte Wasserstoff kann entweder zurückgewonnen oder in einer In-situ-Olefinhydrierung verbraucht werden, wenn die Brennstoffzelle als katalytischer Membranreaktor betrieben wird. Es herrscht ein kontinuierlicher Wasserstofffluss durch die Nafionmembran von der Seite höheren zur Seite geringeren Partialdrucks, ohne dass eine äußere Spannung angelegt wird. Auf der Eingangsseite der Nafionmembran wird Wasserstoff durch den Pt/C-Elektrokatalysator in Protonen und Elektronen gespalten. Die Protonen diffundieren durch die Nafionmembran, die Elektronen nehmen den Weg über den Kurzschluss zwischen den beiden Stromsammlern aus Messing. Auf der Kathodenseite rekombinieren Protonen und Elektronen, und Wasserstoff wird frei.

Wasserstoff ist ein Erzeugnis mit hoher Nachfrage, wird hauptsächlich mittels Dampfreformierung produziert und findet Anwendung in der Herstellung von Ammoniak und Methanol. Zusätzlich wird Wasserstoff in der Aufwertung von Öl verwendet, um hochwertiges Benzin herzustellen und um Schwefelkomponenten zu entfernen. Wasserstoff wird zunehmend als Energieträger attraktiv, da er mit dem Luftsauerstoff zu Wasser verbrannt werden kann. Eine Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEM-FC) mit einer Protonenaustauschmembran (PEM) aus Nafion wird normalerweise genutzt, um chemische Energie, die während der elektrochemischen Wasserstoffverbrennung frei wird, in elektrische Energie umzuwandeln. Das Herz der PEM-FC bildet die Protonen leitende Nafionmembran. Wasserstoff wird an der Anodenseite der PEM-FC am Pt/C-Elektrokatalysator in Protonen und Elektronen gespalten. Die Protonen diffundieren durch die Nafionmembran, die Elektronen nehmen den äußeren Weg und verrichten Arbeit. An der Kathodenseite der PEM-FC wird aus den Protonen, Elektronen und Luftsauerstoff Wasser gebildet (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Für die Funktionsfähigkeit der PEM-FC ist es unabdingbar, dass die Nafionmembran lediglich Protonen und nicht Elektronen leitet, da dies zu einem „inneren Kurzschluss“ führen würde. Bei unserem Konzept der umgekehrten Brennstoffzelle zur Wasserstoffabtrennung haben wir diesen Kurzschluss freiwillig durch eine Kabelverbindung der zwei Stromsammler aus Messing, die auf beiden Seiten der Nafionmembran auf den Pt/C-Elektrokatalysatoren angebracht sind, erzeugt (Abbildung 1a).

[*] S. Fribe, B. Geppert, Prof. Dr. J. Caro
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover
Callinstraße 22, 30167 Hannover (Deutschland)
E-Mail: caro@pci.uni-hannover.de

[**] Wir danken A. Bayer und E. Lerbs von der Firma SolviCore GmbH & Co. KG in Hanau für die Bereitstellung der Nafionmembranen und Dr. G. Hübner vom Volkswagen Technologiezentrum Isenbüttel für die Bereitstellung der Brennstoffzelle. PEM = Protonenaustauschmembran.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500751> zu finden.

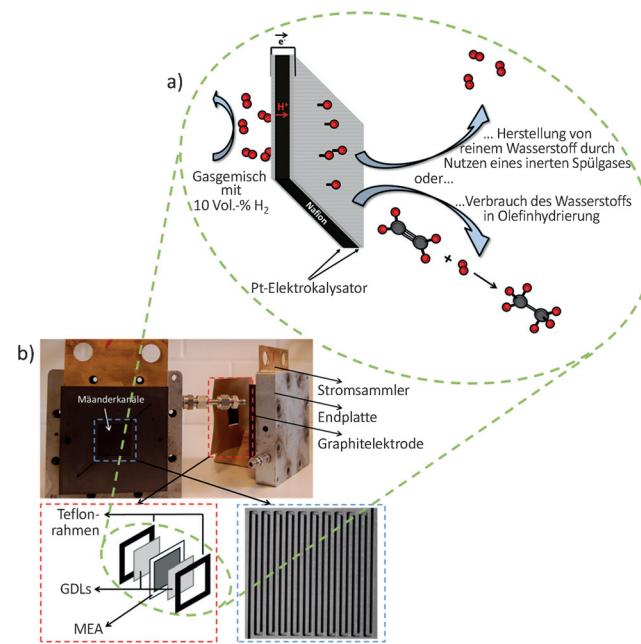


Abbildung 1. Prinzip der umgekehrten Brennstoffzelle zur Wasserstoffrückgewinnung und Olefinhydrierung: a) Spannungsfreie Wasserstoffproduktion und Olefinhydrierung in einer Brennstoffzelle mit äußerem Kurzschluss. b) Aufbau der Brennstoffzelle.

Hier untersuchen wir ein neues Prinzip, um Wasserstoff durch eine Nafionmembran aus einem Abgas, das wenige Vol.-% Wasserstoff enthält, abzutrennen, indem wir eine kommerzielle PEM-FC mit einem äußeren Kurzschluss verwenden. Unser Konzept ist in gewisser Hinsicht mit der Permeation von Sauerstoff oder Wasserstoff durch gemischte leitende Keramiken bei hohen Temperaturen vergleichbar. Gemischte Leitfähigkeit bedeutet, dass diese Keramiken bei ihrer Betriebstemperatur von etwa 800 °C eine ausreichende Sauerstoffion/Elektron-^[1-3] bzw. Proton/Elektron-Leitfähigkeit^[4-6] für den Fall der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffpermeation aufweisen. Es gibt einige Versuche den Sauerstoff- bzw. Wasserstofftransport durch einen Kurzschluss zwischen Eingangs- und Spülseite zu erhöhen. Zhang et al. haben beispielweise die Permeation dieser Gase durch kurzgeschlossene Keramiken bei hohen Temperaturen untersucht. Hierbei wurde der Kurzschluss jedoch durch Silberleitpaste herbeigeführt, und der Sauerstoff- oder Wasserstofffluss konnte bei Temperaturen zwischen 800 und 900 °C leicht erhöht werden.^[7-11]

Unser Konzept zur Abtrennung von Wasserstoff aus Abgasen funktioniert mit einer Nafionmembran in einer kommerziellen PEM-FC bei Raumtemperatur. Da Nafion nur Protonen leitet, werden die entstehenden Elektronen mittels eines Kabels zwischen den Messingstromsammlern zur anderen Seite der Nafionmembran geleitet. Die Triebkraft des Wasserstofftransports ist der Konzentrationsgradient des Wasserstoffs zwischen beiden Seiten der Nafionmembran. Der Konzentrationsgradient wird durch stetes Zuführen von neuem Wasserstoffgas auf der Eingangsseite und durch Entfernen des permeierten Wasserstoffs von der Kathodenseite durch ein Spülgas, z. B. Stickstoff, aufrechter-

halten. Wir konnten den Partialdruck des Wasserstoffs auf der Anodenseite auch durch eine Wasserstoff verbrauchende Reaktion, beispielsweise die Hydrierung von Ethen zu Ethan, reduzieren. Zusätzlich haben wir die Wasserstoffpermeanz in Abhängigkeit eines einstellbaren Widerstands zwischen den Messingstromsammeln untersucht und demnach den Fluss des Wasserstoffs über den Fluss der Elektronen als begrenzenden Parameter kontrolliert. Weiterhin haben wir die Protonenleitfähigkeit durch die Membran mithilfe der Nernst-Einstein-Gleichung berechnet.

Zunächst haben wir die Wasserstoffabtrennung aus binären Wasserstoff/Methan-Gasmischungen mit verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 und 100 Vol.-% untersucht. Abbildung 2a zeigt die Wasserstoffpermeanz für zwei Betriebsarten: Wenn Stickstoff als Spülgas genutzt wird, um den Partialdruck des Wasserstoffs auf der Permeatseite zu reduzieren, kann ein beachtlicher Wasserstofffluss beobachtet werden, selbst für ein Gasgemisch mit 5 Vol.-% H₂. Dieser Wasserstofffluss erreicht mit steigendem Wasserstoffgehalt des Eingangsgases eine Sättigung. In einem zweiten Experiment wurde Luft als reaktives Spülgas verwendet. In diesem Experiment wird der permeierte Wasserstoff an den Pt/C-Elektrokatalysatoren mit Luftsauerstoff verbrannt. Da der Partialdruck des Wasserstoffs auf der Permeatseite in diesem Betriebsmodus durch die Wasserstoffverbrennung drastisch reduziert wird, erhöht sich der Konzentrationsgradient als Triebkraft des Wasserstofftransports, und entsprechend wird die Wasserstoffpermeanz im Vergleich zur Verwendung von Stickstoff als inertem Spülgas verdoppelt. Außerdem haben wir die Abtrennung von Wasserstoff aus Gemischen mit anderen Gasen untersucht, namentlich N₂, CO₂, Helium und Argon. Dazu haben wir die Permeanzen von Wasserstoff in äquimolaren Gemischen mit diesen Gasen untersucht und geprüft, ob Wasserstoff das einzige Signal im Gaschromatographen liefert. Abbildung 2b zeigt die Ergebnisse für die verschiedenen Gasgemische.

Da die Protonenleitfähigkeit stark von der Feuchtigkeit der Nafionmembran abhängt, können kleine Veränderungen der Feuchtigkeit zu starken Veränderungen der Protonen-

leitfähigkeit führen.^[12] Zusätzlich kann ein variierender Druck zu Veränderungen des Verhaltens führen.

Die Idee hinter diesen Experimenten war, den begrenzenden Schritt unserer Wasserstoffabtrennung herauszufinden. Zusätzlich zu den bereits erläuterten Messungen haben wir die Wasserstoffpermeanz in Abhängigkeit eines einstellbaren Widerstands untersucht. Dazu haben wir einen Widerstand in den „Kurzschluss-Pfad“ eingebaut und diesen Widerstand zwischen 0 und 100 kΩ variiert. Abbildung 3a zeigt, dass die Protonenleitfähigkeit geschwindigkeitsbestimmend für die Wasserstoffpermeanz ist. Wird der Widerstand auf 0 gesetzt, so ist die Wasserstoffpermeanz identisch zu den Messungen ohne Widerstand. Mit zunehmendem Widerstand verringert sich die Wasserstoffpermeanz. Schon ein Widerstand von 100 Ω reduziert die Wasserstoffpermeanz auf 10% des Ausgangswerts, was bedeutet, dass der Elektronenfluss immer mehr der begrenzende Parameter wird. Diese Messung verdeutlicht, dass nicht nur die Protonenleitfähigkeit durch das Nafion, sondern auch der Elektronenfluss wichtig ist, um den Mechanismus dieses Prozesses zu verstehen.

Abbildung 3b zeigt die Protonenleitfähigkeit der Nafionmembran in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in binären Wasserstoff/Methan-Gemischen. Dazu haben wir verschiedenen Verhältnisse von Wasserstoff und Methan verwendet und die Protonenleitfähigkeit mithilfe der Nernst-Einstein-Gleichung (1) berechnet.

Die PEM-FC arbeitet mit Nafionmembranen.^[13] Nafion, ein sulfonierte Tetrafluorethylen-Polymer (siehe Abbildung S3), ist als Kationenleiter und Anionenbarriere bekannt. Der hochselektive Protonentransport durch die Membran verläuft über die Sulfonsäuregruppen. Die Protonenleitfähigkeit σ_{H^+} hängt dabei stark von der Feuchtigkeit der Polymermembran ab. Untersuchungen zum Einfluss der Feuchtigkeit haben gezeigt, dass feuchtere Membranen zu höherer Protonenleitfähigkeit führen. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass eine zu hohe Feuchtigkeit auch dazu führen kann, dass die Protonen am Durchwandern der Membran gehindert werden.^[14-16] Die Leitfähigkeit des dich-

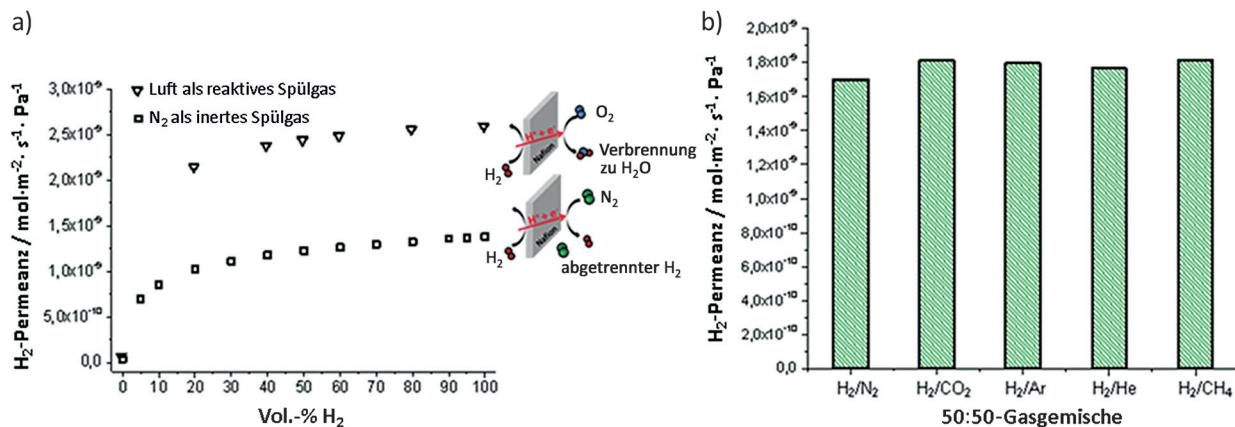


Abbildung 2. Wasserstoffabtrennung aus einem simulierten Abgas: a) Wasserstoffpermeanzen in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in einem binären Gasgemisch mit Methan bei Raumtemperatur. b) Wasserstoffabtrennung aus verschiedenen simulierten Abgasen bei Raumtemperatur. Stickstoff wurde als Spülgas genutzt, außer für das Gemisch H₂/N₂, bei dem Argon das Spülgas war.

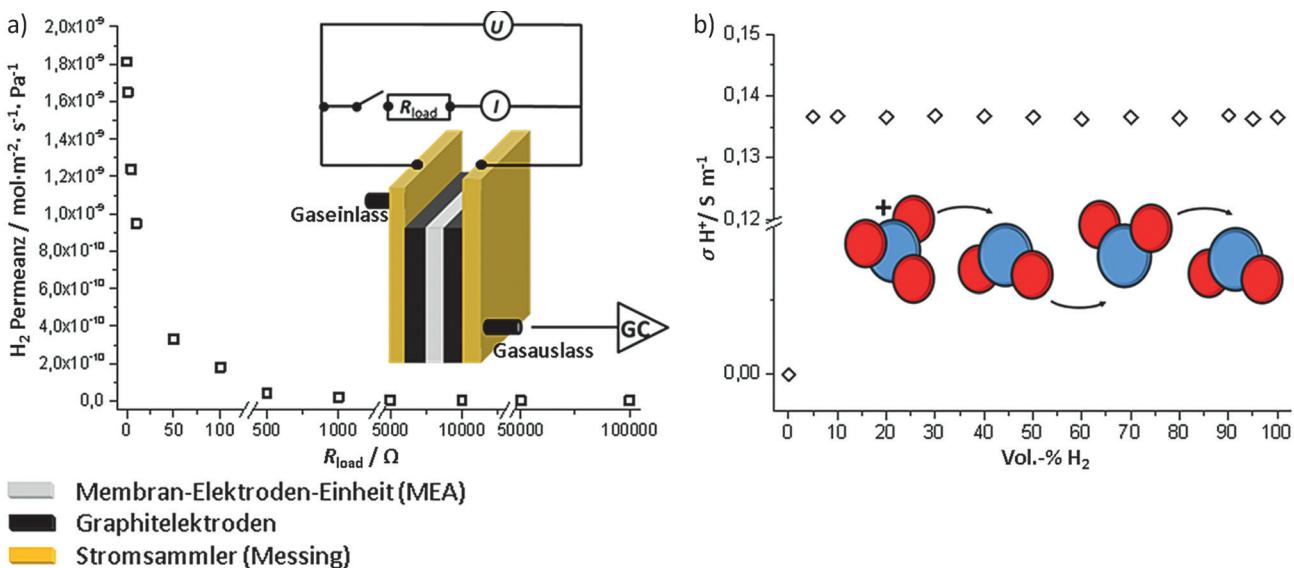


Abbildung 3. Einfluss des Elektronenflusses und der Wasserstoffkonzentration im Eingangsgas: a) Einfluss eines begrenzenden Elektronenflusses, herbeigeführt durch einen einstellbaren Widerstand, auf die Wasserstoffpermeanz in einem binären äquimolaren Gemisch mit Methan (N_2 als inertes Spülgas). Der Einschub zeigt den Aufbau für die Begrenzung des Elektronenflusses. b) Protonenleitfähigkeit als Funktion der Wasserstoffkonzentration in einem binären Gemisch mit Methan (N_2 als inertes Spülgas). Der Einschub zeigt den bekannten Grothuss-Protonentransportmechanismus durch die Nafionmembran.^[17,18]

ten Polymers kann mithilfe der Nernst-Einstein-Gleichung (1) zusammengefasst werden.

$$\sigma_{H^+} = \frac{J_{H^+} z_{H^+} e L}{\Delta \phi} \quad (1)$$

J_{H^+} : Wasserstofffluss, z_{H^+} : Protonenladung, e : Elementarladung, L : Dicke der Membran, $\Delta \phi$: Potentialgradient

Abbildung 3b verdeutlicht, dass die Protonenleitfähigkeit nahezu konstant über den gesamten Bereich der Wasserstoffkonzentrationen im Gasgemisch ist, was für Nafion als Gastrennmembran auch für geringe Wasserstoffkonzentrationen spricht. Dies bedeutet, dass, wenn Wasserstoff im Gasgemisch verfügbar ist, der Protonentransport durch die Nafionmembran für jede Wasserstoffkonzentration nahezu gleich bleibt. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Abbildung 2a, welche die rasche Sättigung der Wasserstoffpermeanz mit steigender Wasserstoffkonzentration im Gasgemisch zeigt.

Zusätzlich zum Prozess der Wasserstoffabtrennung und -aufreinigung haben wir unsere kurzgeschlossene PEM-FC als katalytischen Membranreaktor für die In-situ-Ethenhydrierung bei Raumtemperatur untersucht. In diesem Fall kann Ethen auf der Permeatseite der Nafionmembran (Abbildung 1a) als reaktives Spülgas betrachtet werden, das den permeierten Wasserstoff verbraucht und demnach dessen Partialdruck verringert. Erfreulicherweise können wir für diese Hydrierung den gleichen Pt/C-Elektrokatalysator wie für die Freisetzung von Wasserstoff durch Rekombination von Protonen und Elektronen zu atomarem und molekularem Wasserstoff auf der Permeatseite der Nafionmembran verwenden. Aus den Gaschromatogrammen in Abbildung 4 geht hervor, dass beachtliche Mengen an Ethan durch die In-situ-Hydrierung von Ethen gebildet wurden. Weiterhin zeigt das Fehlen eines Wasserstoffsignals, dass jeglicher permeier-

ter Wasserstoff in der katalytischen Ethenhydrierung verbraucht wurde. Wie zu erwarten war, transportiert nur die kurzgeschlossene, nasse Nafionmembran Wasserstoff, da nur feuchtes Nafion ein guter Protonenleiter ist. Diese Ergebnisse sind in guter Überstimmung mit der Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von der Feuchtigkeit.^[13-15]

Zusammenfassend haben wir die Abtrennung von Wasserstoff von anderen Gasen bei Raumtemperatur unter Zu-hilfenahme einer kurzgeschlossenen, kommerziellen Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle ohne das Anlegen einer äußeren Spannung gezeigt. Bei Vorhandensein eines Gradienten im Partialdruck des Wasserstoffs über die Nafionmembran kann Wasserstoff von Abgasen abgetrennt werden, die wenige Vol.-% Wasserstoff enthalten. Wir haben Wasserstoff von verschiedenen Gasen abgetrennt, namentlich Methan, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff, Argon und Helium. Durch Verwendung einer Vakuumpumpe oder eines kondensierbaren Spülgases auf der Permeatseite kann Wasser-

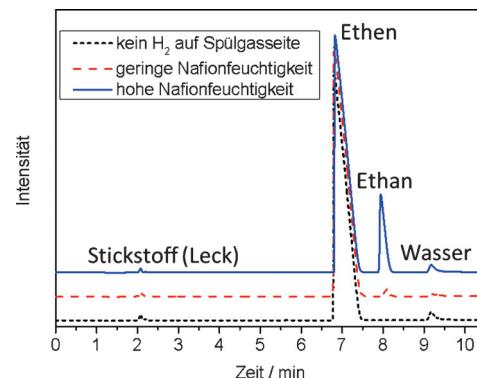


Abbildung 4. Gaschromatogramm des Produktgases der Olefinhydrierung für Nafionmembranen verschiedener Feuchtigkeit.

stoff zurückgewonnen werden. Der Wasserstoffpartialdruck auf der Permeatseite der Nafionmembran kann außerdem durch eine Wasserstoff verbrauchende Reaktion verringert werden. Als Beispielreaktion haben wir die In-situ-Hydrierung von Ethen zu Ethan bei Raumtemperatur gezeigt, indem wir unsere Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle als katalytischen Membranreaktor betrieben haben. Der Wasserstofffluss kann durch einen einstellbaren Widerstand, der den Elektronenfluss kontrolliert, geschaltet werden. Die kurzgeschlossene Brennstoffzelle mit einer Protonenaustauschmembran ist ein gelungenes Beispiel für die Kombination aus Gastrennung (Wasserstoffrückgewinnung), Energieerzeugung (elektrischer Strom) und Katalyse (Olefinhydrierung).

Experimentelles

Im Fokus der experimentellen Untersuchungen standen die Wasserstofftrennungsfähigkeit und die In-situ-Olefinhydrierung mit der Hilfe einer Nafion-basierten PEM-FC mit einem äußeren Kurzschluss. Um unser Prinzip auszuwerten, haben wir eine kommerzielle Greenerity H600 STD MEA, Gasdiffusionschichten (GDLs; siehe Abbildung S2) und auch Teflonrahmen von der Firma SolviCore GmbH & Co. KG genutzt. Die aktive Fläche auf den MEA-Membranen betrug 10 cm^2 mit einer Platinbeschichtung von 0.85 mg cm^{-2} . Die Dicke der Platinbeschichtung lag dabei zwischen $8\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$. Die Brennstoffzelle, deren Strömungsfeld aus 20 mäanderartigen, äquidistanten Kanälen mit einer Gesamtlänge von 0.6 m von Gaseingang und Ausgang bestand, wurde von der Volkswagen AG, Technologiezentrum Isenbüttel zur Verfügung gestellt (Abbildung 1b). Vor den Messungen wurde die MEA mit destilliertem Wasser befeuchtet, um die Protonenleitfähigkeit zu erhöhen, während die Gasgemische durch ein Wasserreservoir geleitet wurden, um die Feuchtigkeit aufrecht zu erhalten. Zur Untersuchung der Gasströme wurde ein Gaschromatograph genutzt (Agilent Technologies 7890 B), und zur Einstellung des Wasserstoffflusses mittels Elektronenfluss über den Kurzschluss wurde eine Widerstandskaskade (CML R1-1000) verwendet.

Stichwörter: Abtrennung · Brennstoffzellen · Elektrokatalyse · Membranen · Wasserstoff

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7790–7794
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7788–7904

- [1] J. M. Serra, V. B. Vert, O. Büchler, W. A. Meulenberg, H. P. Buchkremer, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3867–3875.
- [2] X. Chen, L. Huang, Y. Wei, H. Wang, *J. Membr. Sci.* **2011**, *368*, 159–164.
- [3] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenberg, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa, *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 13–41.
- [4] X. Qi, Y. S. Li, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 149–156.
- [5] S. Ricote, A. Manerbino, N. P. Sullivan, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 4332–4340.
- [6] J. W. Phair, S. P. S. Badwal, *Ionics* **2014**, *12*, 103–115.
- [7] K. Zhang, J. Sunarso, G. H. Pham, S. Wang, S. Liu, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 791–797.
- [8] K. Zhang, B. Meng, X. Tan, L. Liu, S. Wang, S. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 120–126.
- [9] K. Zhang, Y. Zou, C. Su, Z. Shao, L. Liu, S. Wang, S. Liu, *J. Membr. Sci.* **2013**, *427*, 168–175.
- [10] K. Zhang, L. Liu, J. Sunarso, H. Yu, V. Pareek, S. Liu, *Energy Fuels* **2014**, *28*, 349–355.
- [11] K. Zhang, Z. Shao, C. Li, S. Liu, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *5*, 5257–5264.
- [12] W.-k. Lee, C.-H. Ho, J. W. Van Zee, M. Murthy, *J. Power Sources* **1999**, *84*, 45–51.
- [13] V. Mehta, J. S. Cooper, *J. Power Sources* **2003**, *114*, 32–53.
- [14] C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani, J. B. Benziger, *J. Membr. Sci.* **2004**, *237*, 145–161.
- [15] Y.-S. Ye, J. Rick, B.-J. Hwang, *Polymers* **2004**, *4*, 913–963.
- [16] U. Pasaogullari, C. Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A399–A406.
- [17] N. Miyake, J. S. Wainright, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A898–A904.
- [18] G. A. Ludueña, T. D. Kühne, D. Sebastiani, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1424–1429.

Eingegangen am 27. Januar 2015

Online veröffentlicht am 26. Mai 2015