

Nanopartikel zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit in hochgefüllten Polymer-Compounds für PEM-Brennstoffzellen

Marco Grundler

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT GmbH), Duisburg, <http://www.zbt-duisburg.de>

Aktuelle Ereignisse auf dem weltweiten Energiemarkt zeigen, dass alternative Energiesysteme unverzichtbar sind, um den steigenden Energiebedarf umweltverträglich zu decken. Die Brennstoffzellentechnologie stellt dabei eine interessante Alternative zu konventionellen Energiewandlungssystemen dar und bietet aussichtsreiche Möglichkeiten für eine zukünftige CO₂-arme und hocheffiziente Energiewandlung. Schon heute zeigt sie in verschiedensten Applikationen von portablen Systemen im Unterhaltungs- und Freizeitbereich, über stationäre Anlagen für die Hausenergieversorgung bis hin zu mobilen Anwendungen im automobilen Sektor ihr hohes technologisches Potential auf. Der PEM-Brennstoffzelle (PEM = Proton Exchange Membrane) wird dabei das breiteste Anwendungsspektrum vorausgesagt. PEM-Brennstoffzellen nutzen die in Wasserstoff und Luft-Sauerstoff enthaltene chemische Energie, um unter hohem Wirkungsgrad in einer elektrochemischen Reaktion elektrischen Strom und Wärme zu gewinnen. Daneben entsteht als Reaktionsprodukt lediglich Wasser.

Die PEM-Brennstoffzelle setzt sich aus nur wenigen Wiederholelementen – namentlich der katalysatorbeschichteten, protonenleitenden Membran, den beidseitigen Gasdiffusionsschichten, den Dichtungen sowie den Bipolarplatten – zusammen. Ein zentrales Element bilden die Bipolarplatten, die in der am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) GmbH in Duisburg entwickelten Variante, aus einem hochleitfähigen kohlenstoffgefüllten Kunststoff – dem sogenannten Compound – bestehen. Dieses wird in einem Extrusionsverfahren hergestellt und mittels Spritzgießprozess im Kleinserienmaßstab zu Bipolarplatten weiterverarbeitet.

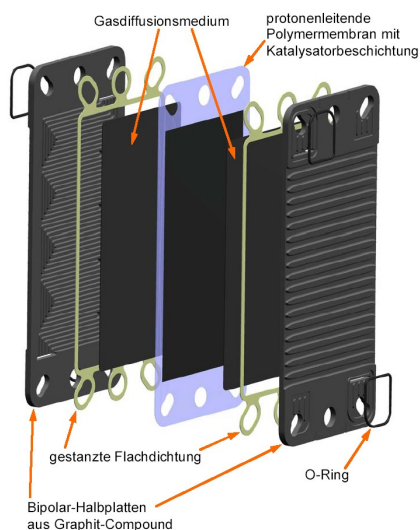


Abb. 1: Explosionsdarstellung einer luftgekühlten Einzelzelle



Abb. 2: Spritzgegossene Bipolarplatten (ZBT-Design)

Bipolarplatten erfüllen in einer PEM-BZ eine Vielzahl entscheidender Aufgaben zur Aufrechterhaltung des elektrochemischen Prozesses. Sie sind die elektrisch und thermisch leitfähigen Kontaktplatten zwischen den einzelnen Zellen einer Brennstoffzelle. Zudem werden über ihre Gasführungslöcher die Eduktgase dem System zugeführt, mittels Gaskanalstrukturen gleichmäßig über die aktiven Flächen der Membranen geleitet und ebenso die Produktmedien aus dem Zellstapel herausgeführt. Während des elektrochemischen Prozesses in der Brennstoffzelle müssen sie für einen möglichst optimalen und homogenen elektrischen Kontakt zwischen den einzelnen Zellen sorgen, um die anodenseitig (Brenngasseite) freiwerdenden Elektronen auf die Kathodenseite (Luft- oder Sauerstoffseite) zu leiten. Daneben wird über die Bipolarplatten die Prozesswärme abgeführt, wozu diese mit entsprechenden Kühlmedien durchströmt werden. Zur Separierung der verschiedenen Medien - Brenngas, Luft und Kühlflüssigkeit - müssen Bipolarplatten diese gasdicht voneinander trennen, dürfen daher keine Porosität aufweisen. Des Weiteren müssen die Bipolarplatten den sehr anspruchsvollen chemischen Umgebungsbedingungen einer Brennstoffzelle, auch über längere Betriebszeiten widerstehen. Dazu gehören Betriebstemperaturen von bis zu 90 °C (Hochtemperatur-Variante bis zu 200 °C), Kontakt mit Wasserstoff und deionisiertem Wasser, das Anlegen eines elektrischen Potentials von etwa 0,5 - 1,0 V, sowie, bedingt durch die mit Schwefelsäure behandelte Polymermembran, eine saure Umgebung mit einem pH-Wert von 1 - 4. Die eingesetzten Materialien müssen diesen Bedingungen dauerhaft widerstehen, wobei es zu keiner katalysatorschädigenden Ionenauslösung kommen darf. Neben den rein chemischen Rahmenbedingungen müssen die Bipolarplatten auch den mechanischen Anforderungen der Brennstoffzelle gerecht werden.

Im Bereich der Materialentwicklung für Bipolarplatten befasst sich das ZBT seit 2001 aktiv mit der Entwicklung kohlenstoffbasierter, höchstgefüllter und hochleitfähig eingestellter Compounds für spritzgießbare Bipolarplatten. Es wurden für den jeweiligen Anwendungsfall (Nieder- bzw. Hochtemperatur-Variante) spezielle Compoundformulierungen entwickelt. Diese sogenannten Hybridcompounds bestehen im Wesentlichen aus Graphiten verschiedener Morphologie und Partikelgrößenverteilung, die zu geringeren Anteilen mit Leitrüßen kombiniert, in eine polymere Matrix im Extrusionsverfahren eingearbeitet werden. Die Füllstoffanteile im Compound liegen dabei zwischen 75 und 85 Gewichtsprozent. Die Kombination von Graphiten in der Größenordnung von Mikrometern mit nanoskaligen Rußen bewirkt eine signifikante Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu rein binären Graphit/Polymer-Formmassen. Die Abbildungen 3 und 4 zeigen schematisch die Verteilung der Füllstoffe im Polymer und die sich ausbildenden elektrischen Leitfade. Es wird deutlich, dass durch den Zusatz von Nanopartikeln die Packungsdichte der Füllstoffe gesteigert werden kann, was zu einer besseren Kontaktierung zwischen den Partikeln führt. Der Nachteil bei der Verwendung von Graphit/Ruß/Polymer-Systemen ist jedoch, dass gerade die Ruße die Verarbeitung innerhalb der Prozesskette deutlich erschweren.

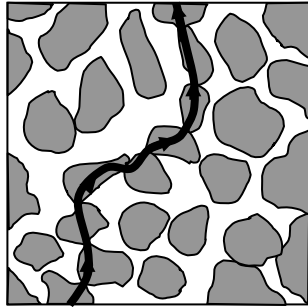


Abb. 3: Binäres System
(Graphitpartikel im
Polymer)

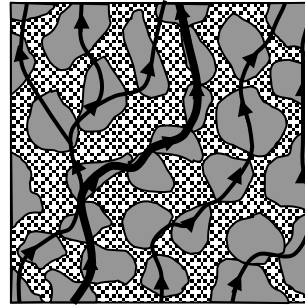


Abb. 4: Ternäres System
(Graphitpartikel & Ruße
bzw. CNTs im Polymer)

Im Rahmen der vom BMBF geförderten Innovationsallianz Inno.CNT beschäftigt sich das ZBT zum einem im Projekt „Dispergierung und Konfektionierung (CarboDis)“ mit der Einarbeitung von Carbon Nanotubes (CNTs) in hochgefüllten Compoundmaterialien und speziell mit der Entwicklung verbesserter Dispergiertechnologien zur Herstellung dieser Graphit/CNT/Polymer-Compounds und zum anderen im Projekt „CarboPlate“ mit der Herstellung von CNT-beinhaltenen Bipolarplatten für Brennstoffzellen-Anwendungen. Das bemerkenswerte Potenzial von CNTs soll dazu beitragen, die den Verarbeitungsprozess erschwerenden Ruße zu substituieren und die Qualität von Bipolarplatten zu verbessern. Aus der Literatur ist bekannt, dass CNTs aufgrund ihres großen Aspektverhältnisses gute Leitwerte (sowohl elektrisch als auch thermisch) bei geringen Beladungen erzielen. Ebenfalls aufgrund des Aspektverhältnisses wird eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte (hier Biegemodul) erwartet. Ein weniger abrasives Verhalten von CNTs im Vergleich zu Rußen würde das schmelzeviskose Verhalten beim Spritzgießen verbessern und den Prozess erleichtern. Um jedoch diese positiven Eigenschaften von CNTs innerhalb einer polymeren Matrix nutzen zu können, müssen die herstellungsbedingt in Form von Agglomeraten vorliegenden CNTs aufgebrochen und die Partikel gleichmäßig in der Matrix dispergiert werden. Es wurden dazu systematische Untersuchungen zum Einfluss des Compoundierverfahrens auf die Materialeigenschaften durchgeführt und beispielsweise unter identischen Verarbeitungsbedingungen hochgefüllte Graphit/Ruß- bzw. Graphit/CNT-Compounds hergestellt. Auch die Kombination von Rußen, CNTs und Graphiten wurde untersucht. Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop geben dabei Aufschluss über die Morphologie der Compounds und zeigen deutlich, dass CNTs analog zu Rußpartikeln als „Brückenbilder“ zwischen den Graphitpartikeln fungieren.

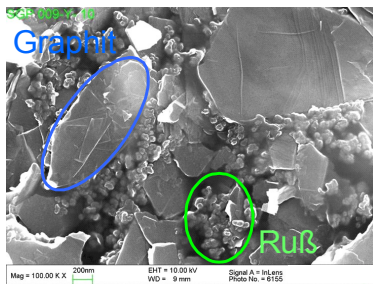


Abb. 5: Rußpartikel zwischen Graphit

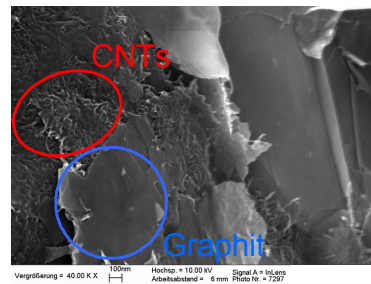


Abb.6: CNT-Agglomerate zwischen Graphitpartikeln

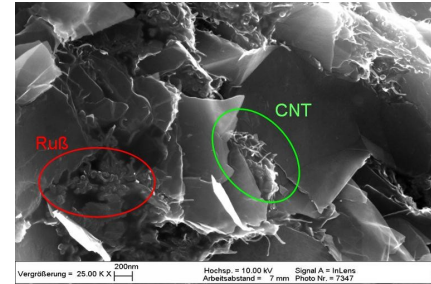


Abb. 7: Graphit/Ruß/CNT-Polymer-Compound

Die an spritzgegossenen Probekörpern ermittelten Materialwiderstände zeigen aktuell vergleichbare elektrische Leitwerte der hochgefüllten Graphit/CNT- und Graphit/Ruß-Compounds. Insbesondere der Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die elektrischen Materialeigenschaften wurde untersucht und konnte nachgewiesen werden. Beispielsweise führt eine Drehzahlerhöhung beim Compoundieren zu einem erhöhten Energieeintrag, welcher letztlich wohl durch bessere Vereinzelung der Füllstoffe auch zur gewünschten Reduzierung der elektrischen Widerstände führt. Die im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelten maximalen Dehnungen weisen bei Einsatz von CNTs verbesserte Werte auf. Durch die Verwendung von CNTs anstelle von Ruß in Kombination mit Graphit konnte die Fließfähigkeit der hochgefüllten Compoundschmelzen deutlich verbessert und dadurch der Spritzgießprozess vereinfacht werden. Anhand der angefertigten Rasterelektronen-Mikroskopie-Aufnahmen wird jedoch deutlich, dass durch weitere Prozess- und Materialvariation die Vereinzelung der CNTs und in Konsequenz die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Compounds noch weiter optimiert werden können. Die Summe der in diesen Vorhaben gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse soll am Ende zu iterativ entwickelten CNT-basierten Formmassen führen, deren Eigenschaften im Vergleich zu den bestehenden Graphit/Ruß/Polymer-Systemen deutlich verbessert sind, somit eine einfachere Verarbeitung im Spritzgießverfahren ermöglichen und auch die Performance der Brennstoffzelle weiter verbessern. Dies wird am ZBT im Rahmen der aktuell laufenden Forschungsvorhaben weiter vorangetrieben.