



# PROJEKTTITEL PROTONEN-LEITENDE POLYMERMEMBRANEN FÜR BRENNSTOFF- UND ELEKTROLYSEZELLEN

## UNTERTITEL

Jahresbericht 2006

Autor und Koautoren	G.G. Scherer/L. Gubler
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut
Adresse	Labor für Elektrochemie, 5232 Villigen
Telefon, E-mail, Internetadresse	056-310 23 62, <a href="mailto:quenther.scherer@psi.ch">quenther.scherer@psi.ch</a> , <a href="http://ecl.web.psi.ch/">http://ecl.web.psi.ch/</a>
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	Protonen-leitende Polymermembranen, 152388-101935
BFE-Projektleiter	Prof. A. Luzzi, Dr. A. Gut
Dauer des Projekts	1.9.2006 - 30.8.2009
Datum	Dezember 2006

### ZUSAMMENFASSUNG

Die im Vorgängerprojekt „Polymerelektrolyt Brennstoffzellen mit H<sub>2</sub> oder Methanol als Brennstoff, Teil II“ begonnenen Arbeiten zur Evaluation von protonen-leitenden Polymermembranen auf der Basis von 25 µm dicken FEP Filmen, gepopft mit der Monomerkombination α-Methylstyrol (AMS) und Methacrylonitril (MAN) oder mit AMS, MAN und dem Vernetzer Divenylbenzol (DVB) wurden fortgesetzt. Es wurden Reaktionsprofile aufgenommen, die den integralen Pfropfgrad als Funktion verschiedener Präparationsparameter ausweisen. Auf der Basis dieser Reaktionsparameter muss als nächstes der integrale Pfropfgrad (AMS + MAN) als Monomerverhältnis AMS zu Man spezifiziert werden.

## Projektziele

Als effiziente Energiewandler sind Brennstoffzellen geeignet, einen Beitrag zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen und damit zur nachhaltigen Entwicklung, vor allem im mobilen Sektor, zu leisten. Ein wesentlicher Hinderungsgrund für den breiten Einsatz dieser Technologie stellen die Kosten dar. Mit der Entwicklung verbesserter und kostengünstiger **Materialien** für die Polymerelektrolyt Brennstoffzelle, z.B. von Elektroden, Membranen, u.a., leistet das PSI einen Beitrag zur verbesserten Effizienz und zur Senkung der Kosten dieser Technologie.

Ziel ist die Entwicklung kostengünstiger protonen-leitender Polymermembranen, die als Festelektrolyte in Brennstoffzellen (Polymer Elektrolyt Brennstoffzellen) und H<sub>2</sub>O-Elektrolyseuren zum Einsatz kommen, wobei sie verschiedene Funktionen zu erfüllen haben: Protonenleitfähigkeit, Gastrennung, Grenzfläche zu den Elektroden, Dichtungsfunktion, usw. Die Anforderungen für Polymermembranen in diesen Zellen sind komplex, insofern handelt es sich bei der Entwicklung solcher Membranen um ein Optimierungsproblem mit mehreren Freiheitsgraden.

Protonenleitende Polymermembranen, präpariert durch die Methode der Strahlungs-pfropfung, sind als kostengünstige Alternative zu kommerziellen Membranen interessant. Ziel der Arbeiten ist eine Erhöhung der Standzeiten der Membran in Brennstoffzellen bei erhöhten Temperaturen, wünschenswert bei ca. 80 °C, unter zyklischen Bedingungen (siehe abgeschlossene BFE-Projekte „Polymerelektrolyt Brennstoffzellen mit H<sub>2</sub> oder Methanol als Brennstoff, Teil I und Teil II“). Als kostengünstiges, alternatives Monomermolekül bietet sich  $\alpha$ -Methylstyrol (AMS) an, bei dem das entsprechende H-Atom durch eine CH<sub>3</sub>-Gruppe ersetzt ist. Nachteilig ist jedoch, dass  $\alpha$ -Methylstyrol schwierig radikalisch zu polymerisieren ist (bedingt durch die Strahlenaktivierung). Dies kann durch den Einsatz eines Komonomers, Methacrylonitril (MAN), umgangen werden, wie im Teil II des vorher genannten Projektes gezeigt werden konnte.

Ziel dieses Projekts ist die Optimierung der für den Betrieb in Brennstoff- und Elektrolysezellen notwendigen Eigenschaften dieser Polymermembranen im Hinblick auf ihre Anwendung als Festelektrolyte. Im weitesten Sinn müssen der Gehalt und die Zusammensetzung der gepfropften Komponente AMS/MAN und die chemische Natur des optimalen Vernetzers und dessen Gehalts gefunden werden. Arbeitsziele des Jahres 2006 sind die Erstellung von Reaktionsprofilen für die Pfropfung von AMS/MAN auf 25  $\mu$ m dicke FEP Filme in Abhängigkeit verschiedener Präparationsparameter, z.B. die Abhängigkeit des Pfropfgrades als Funktion der Temperatur oder der Wassergehalts der Pfropflösung.

## Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Die im bisherigen Zeitraum (September bis Dezember 2006) durchgeführten Arbeiten führen die im Projekt „Polymerelektrolyt Brennstoffzellen mit H<sub>2</sub> oder Methanol als Brennstoff, Teil II“ begonnenen Arbeiten fort. Im Vorgängerprojekt konnte gezeigt werden, dass die Kombination AMS/MAN als Pfropfkomponekte grundsätzliche Stabilitätsvorteile gegenüber der Komponente Styrol aufweist, wie man es auch auf Grund der „geschützten“  $\alpha$ -C Position erwartet. Weiterhin konnten in allerersten Übersichtsexperimenten gezeigt werden, dass ein positiver Einfluss der Vernetzung besteht [1, 2].

Innerhalb dieses Projekts wurde im Berichtszeitraum der Schwerpunkt auf die Evaluation der Synthesebedingungen gelegt:

Dazu wurde der Einfluss folgender Reaktionsparameter auf den Pfropfgrad als integraler Parameter (AMS + MAN Gehalt) bei Abwesenheit und Anwesenheit des Vernetzers DVB untersucht:

- Temperatur
- Konzentration der Monomere in der Pfropflösung
- Monomerverhältnis AMS zu MAN in der Pfropflösung
- Wassergehalt in der Pfropflösung
- Konzentration des Vernetzers DVB in der Pfropflösung
- Zugabezeit des Vernetzers DVB

Die erhaltenen Reaktionsprofile wurden mit einem in der Literatur beschriebenen Modell angefitet und daraus kinetische Konstanten ermittelt.

Als bisher wichtiges, vor allem für die Praxis relevantes Ergebnis konnte gefunden werden, dass bei niedrigen Pflopftemperaturen von 30 bis 40 °C Pflopfgrade erreicht werden können, die zu mechanisch (bisher nur qualitative Beurteilung, manuelle Handhabung) besseren Filmen als bei Temperaturen von 50 bzw. 60 °C führen. Dieser Aspekt ist vor allem wegen der hohen mechanischen Belastung der Membran in Brennstoffzellen (Dichtungsfunktion und Festelektrolyt) wichtig.

Als nächstes müssen nun diese Reaktionsprofile spektroskopisch auf ihr Verhältnis AMS zu MAN untersucht und ebenfalls optimiert werden. Parallel dazu werden ausgewählte Membranen bezüglich einer Vielzahl von *ex situ* Parametern charakterisiert (Leitfähigkeit, Wasseraufnahme, mechanische Eigenschaften, usw.) und anschliessend deren Stabilität in einer Brennstoffzelle getestet.

## **Nationale Zusammenarbeit**

Universität Freiburg/Ü., Prof. R. Mezzenga, Dr. L. Rubatat:  
SAXS und Elektronenmikroskopie an Membranen

Fa. Studer, Däniken, Aargau:  
Elektronenbestrahlung von Polymerfilmen

Dr. U. Gasser, Paul Scherrer Institut, Bereich NUM:  
SANS an Polymerfilmen und -membranen

## **Internationale Zusammenarbeit**

Prof. K. Mortensen, Research Center Risoe:  
SANS an Polymerfilmen und -membranen

## **Bewertung 2006 und Ausblick 2007**

Als nächstes müssen nun diese Reaktionsprofile spektroskopisch auf ihr Verhältnis AMS zu MAN untersucht und ebenfalls optimiert werden. Parallel dazu werden ausgewählte Membranen bezüglich einer Vielzahl von *ex situ* Parametern charakterisiert (Leitfähigkeit, Wasseraufnahme, mechanische Eigenschaften, thermische Eigenschaften, Morphologie, usw.) und anschliessend deren Stabilität in einer Brennstoffzelle getestet.

## **Referenzen**

- [1] L. Gubler M. Slaski, G.G. Scherer, EP 05002875
- [2] L. Gubler, M. Slaski, G.G. Scherer, Electrochem. Comm. **8**, 1215-1219 (2006)

## **Anhang**

Keine Angaben