



PROTONEN-LEITENDE POLYMERMEMBRANEN FÜR BRENNSTOFF- UND ELEKTROLYSEZELLEN

Jahresbericht 2007

Autor und Koautoren	G.G. Scherer/L. Gubler/F. Wallasch
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut
Adresse	Labor für Elektrochemie, 5232 Villigen
Telefon, E-mail, Internetadresse	056-310 23 62, guenther.scherer@psi.ch , http://ecl.web.psi.ch/
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	Protonen-leitende Polymere Membranen, 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 H₂ 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 der Kombination von AMS, MAN und dem Vernetzer Divinylbenzol (DVB) wurden fortgesetzt.

Es wurden Reaktionsprofile aufgenommen, die den integralen Pfpfgrad als Funktion verschiedener Präparationsparameter ausweisen. Auf der Basis dieser Reaktionsparameter wurde weiterhin der integrale Pfpfgrad (AMS + MAN) als Monomerverhältnis AMS zu MAN mittels FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen spezifiziert.

Um kinetische Parameter bestimmen und dadurch die Effekte verschiedener Präparationsparameter quantitativ miteinander vergleichen zu können, wurden die gemessenen Daten mit einem vereinfachten Modell gefittet. Dieses Modell weist jedoch Schwächen bezüglich des anfänglichen Polymerisationsverhaltens auf, die die Ausarbeitung eines präziseren Modells notwendig machen.

Einige der hergestellten Membranen konnten in Brennstoffzellenversuchen getestet und auf ihre Stabilität unter den Betriebsbedingungen einer H₂/O₂-Brennstoffzelle untersucht werden. Die erzielten Stabilitäten übertreffen jene der mit Styrol als Pfpfkomponente erhaltenen um einen Faktor > 15. Weitere Tests von Membranen in der Brennstoffzelle sollen diese Ergebnisse untermauern und die Effekte der verschiedenen Membraneigenschaften (Pfpfgrad, Monomerverhältnis, Ionenaustauschkapazität, Leitfähigkeit) auf das Verhalten in der Brennstoffzelle beleuchten.

1. Projektziele

Als effiziente Energiewandler sind Brennstoffzellen geeignet einen Beitrag zur Reduzierung der CO₂-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 H₂O-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 Strahlungspfpfropfung, 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 H₂ oder Methanol als Brennstoff, Teil I und Teil II“). Als kostengünstiges, alternatives Monomermolekül bietet sich α -Methylstyrol (AMS) an, bei dem das entsprechende H-Atom durch eine CH₃-Gruppe ersetzt ist. Nachteilig ist jedoch, dass α -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.

2. Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse [1, 2]

Die durchgeführten Arbeiten basieren auf dem Projekt „Polymerelektrolyt Brennstoffzellen mit H₂ oder Methanol als Brennstoff, Teil II“. In den grundlegenden Versuchen zur Stabilität der Kombination AMS/MAN als Pfpfropfkomponente konnte gezeigt werden, dass eine zusätzliche Vernetzung einen positiven Einfluss hat [3, 4].

2.1 HERSTELLUNG GEPFROPFTER FILME

Der Schwerpunkt lag im vergangenen Jahr auf der Evaluation der Synthesebedingungen und der Optimierung des Pfpfropfprozesses. Zur Evaluation der Pfpfropfung wurde eine Vielzahl an Reaktionsparametern (Reaktionszeit, -temperatur, Konzentration und Molares Verhältnis der Monomere in der Pfpfropflösung $R_{m,sol}$, etc.) untersucht und deren Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Filme, Pfpfropfgrad DoG (Degree of Grafting) und Molares Verhältnis der monomeren Einheiten im gepfropften Polymer $R_{m,poly}$, und im weiteren Produktionsprozess auf die *ex-situ* Eigenschaften der Membranen bestimmt.

Alle Versuche wurden mit Polytetrafluorethylenhexafluorpropylen (FEP 100A) von DuPont als Grundpolymer (backbone) mit einer Ausgangsdicke von 25 μ m durchgeführt. Im Folgenden werden der Einfluss der Reaktionszeit, der Konzentration $c_{AMS/MAN}$ und des Molaren Verhältnisses der Monomere $R_{m,sol}$ in der Pfpfropflösung sowie der Temperatur diskutiert.

2.1.1 Reaktionszeit

Der Einfluss der Reaktionszeit wurde durch Abbruch der Pfropfung nach verschiedenen Zeiten und der Bestimmung des Pfropfgrades nach Aufarbeitung und Trocknung der gepfropften Filme ermittelt. Die Reaktionsprofile für die Pfropfung ohne und mit 0.5 Vol% DVB in der Pfropflösung ist in Abb. 1 gezeigt.

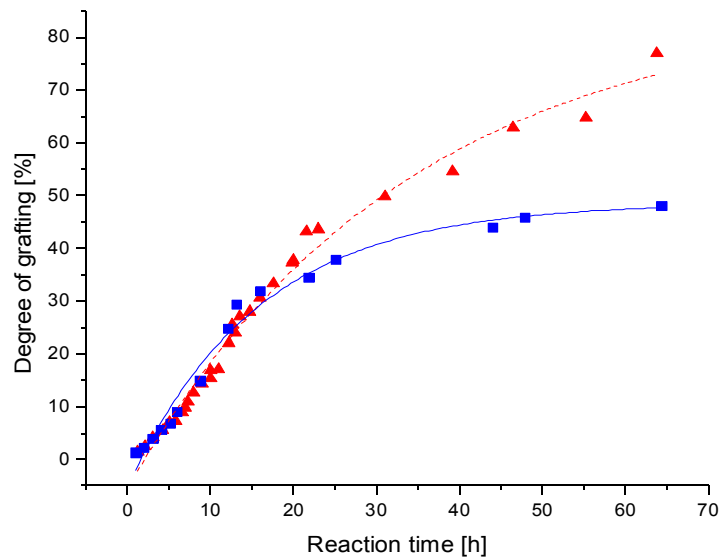


Abb. 1: Reaktionsprofile für die Pfropfung unvernetzter (Quadrate) und mit 0.5 % vernetzter Filme (Dreiecke) bei 50 °C ($R_{m,sol.} = 1.5$, $c_{AMS/MAN} = 30$ Vol%). Die eingezeichneten Kurven wurden in Origin® durch Anpassen (Fitten) an ein vereinfachtes kinetisches Modell erhalten [5].

Innerhalb des getesteten Zeitintervalls lassen sich für unvernetzte Filme Pfpfgrade von bis zu 50 % und für DVB-vernetzte Filme bis zu 75 % erreichen. Das molare Verhältnis $R_{m,poly.}$ wurde FT-IR-spektroskopisch bestimmt und ist für Pfpfgrade < ca. 20 % ungenau (grosse Standardabweichungen). Es liegt für grössere Pfpfgrade, unabhängig von der Verwendung von Vernetzer, zwischen 0.75 und 0.9. Zur quantitativen Datenanalyse wurde ein stark vereinfachtes Modell zur Bestimmung von kinetischen Parametern verwendet [5]. Die aus der Ausgleichsfunktion $DoG = r_{p0} / \gamma \cdot \ln(1 + \gamma(t - t_0)) = P1 \cdot \ln(P2 + P3 \cdot x)$ erhaltenen Parameter $P1$ bis $P3$ und die aus ihnen berechnete anfängliche Polymerisationsgeschwindigkeit r_{p0} , Verzögerungszeit t_0 und $\gamma = k_t[P\cdot]_0$, ein Mass für die Lebensdauer der Radikale, sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1: Aus dem Fitting berechnete kinetische Parameter

	P1	$r_{p0} = P1 \cdot \gamma$ [h ⁻¹]	P2	$t_0 = (1-P2)/\gamma$ [h]	P3	$\gamma = P3$	
						[h ⁻¹]	[min ⁻¹]
unvernetzt	13,33	8,56	0,643	2,56	0,642	0,642	39
0.5 % DVB	48,90	2,91	0,871	2,16	0,060	0,060	3,6

Wie in Abb. 1 ersichtlich ist, ist das Fitten mit dem vereinfachten Modell vor allem für kurze Reaktionszeiten und beim Auftreten einer anfänglichen Verzögerung sehr ungenau. Die erwarteten Tendenzen werden jedoch durch die erhaltenen Werte gestützt und zeigen, dass die anfängliche Polymerisationsgeschwindigkeit in der Gegenwart von DVB geringer und die Lebensdauer der Radikale höher (diese ist proportional $1/\gamma$) ist. Die Verzögerungszeit, die ein Mass für die benötigte Zeit zum Erreichen aller reaktiven Zentren darstellt und somit durch die Quellung und das Fortschreiten der Reaktionsfront zur Mitte des Filmes hin beeinflusst wird, liegt für beide Systeme in der gleichen Grössenordnung.

2.1.2 Monomerkonzentration in der Pffropflösung

Um den Einfluss der Monomerkonzentration in der Pffropflösung auf den Pffropfgrad DoG und das Molare Verhältnis $R_{m,poly}$ zu ermitteln, wurde die Monomerkonzentration zwischen 5 und 50 Vol% variiert. Alle weiteren Reaktionsparameter wurden nicht verändert. In Abb. 2 ist der Pffropfgrad DoG gegen die Monomerkonzentration in der Pffropflösung aufgetragen.

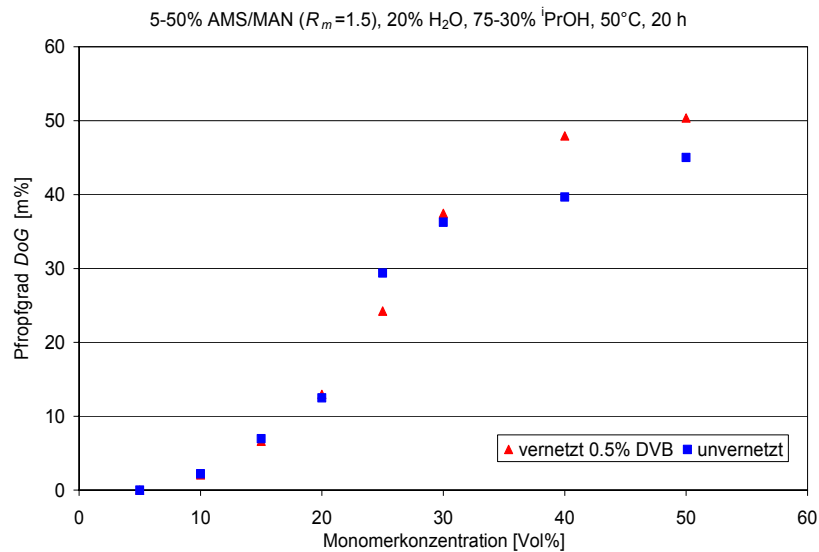


Abb. 2: Abhängigkeit des Pffropfgrades von der Monomerkonzentration in der Pffropflösung ($R_{m,sol.} = 1.5$).

Der Pffropfgrad nimmt mit steigender Monomerkonzentration in der Pffropflösung zu. Für beide Systeme, unvernetzt und mit 0.5 % DVB vernetzt, zeigt sich eine sigmoide Abhängigkeit des Pffropfgrades von der Konzentration, mit einem Wendepunkt bei ca. 30 Vol%. Der Zusammenhang zwischen dem Molaren Verhältnis $R_{m,poly}$ und der Monomerkonzentration in der Pffropflösung ist im unvernetzten Fall für Konzentrationen bis 40 Vol% nahezu konstant (schwankt zwischen 0.65 und 0.75) und durchläuft für die Verwendung von 0.5 % DVB ein Maximum ($R_m = 1.0$) bei ca. 20 Vol% Monomere.

2.1.3 Molares Verhältnis $R_{m,sol.}$

Der Einfluss des Molaren Verhältnisses $R_{m,sol.}$ auf den Pffropfgrad und das Molare Verhältnis $R_{m,poly}$ wurde durch Variation des Verhältnisses von AMS zu MAN in der Pffropflösung, bei ansonsten identischen Bedingungen ermittelt.

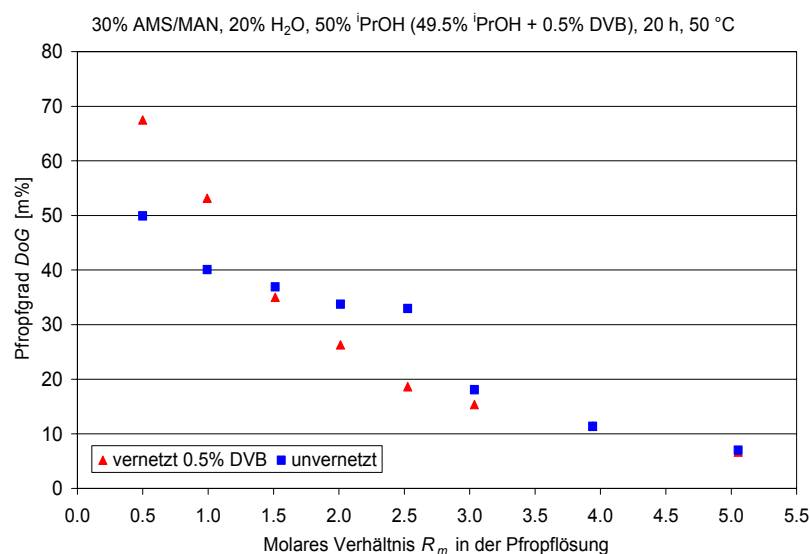


Abb. 3: Abhängigkeit des Pffropfgrades vom $R_{m,sol.}$ ($c_{AMS/MAN}$ konstant).

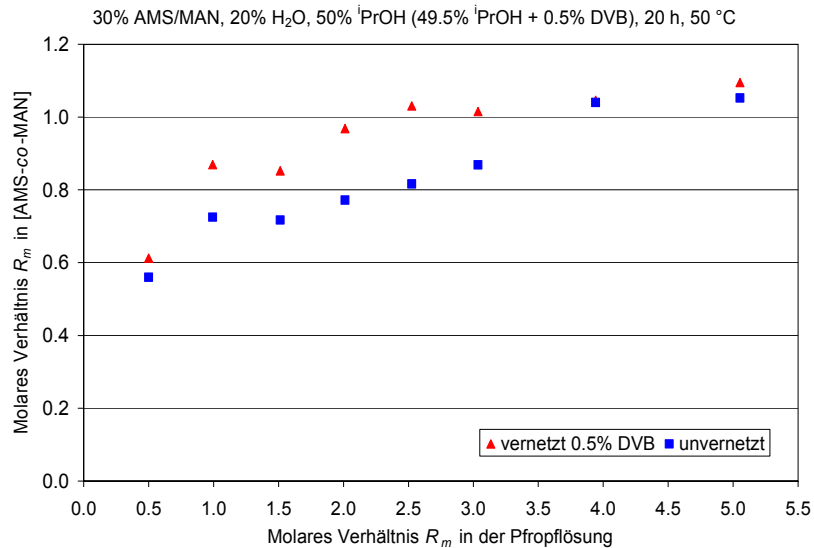


Abb. 4: Abhängigkeit des Molaren Verhältnisses im gefropften Polymer $R_{m,poly}$ vom Molaren Verhältnis in der Pfropflösung $R_{m,sol}$.

Der Pfropfgrad nimmt erwartungsgemäss mit zunehmender AMS-Konzentration in der Pfropflösung ab, da AMS eine geringere Homopolymerisationstendenz als MAN besitzt. Von grösserer Bedeutung ist die aus Abb. 4 ersichtliche Möglichkeit über eine höhere AMS-Konzentration in der Pfropflösung den Anteil von AMS im gefropften Polymer erhöhen zu können, auch wenn für einen vergleichbaren Pfropfgrad längere Reaktionszeiten notwendig sind.

2.1.4 Einfluss der Temperatur bei der Herstellung unvernetzter Filme

Die Pfropfungen wurden mit Pfropflösungen derselben Zusammensetzung unter identischen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen (35 °C bis 80 °C) durchgeführt und der Pfropfgrad bestimmt.

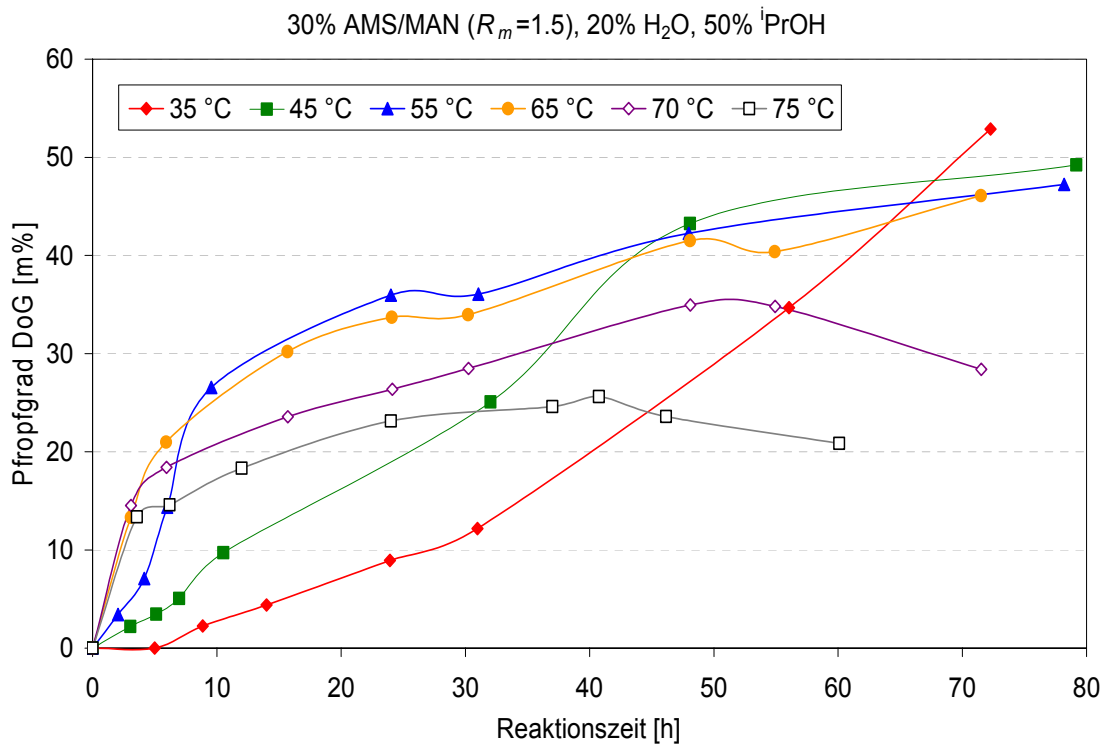


Abb. 5: Reaktionsprofile für Pfropfungen ohne Vernetzer bei verschiedenen Temperaturen. Die eingezeichneten Linien dienen nur der Übersichtlichkeit.

In Abb. 5 wurde nur eine Auswahl der aufgenommenen Reaktionsprofile gezeigt, die nicht gezeigten Profile fügen sich in das gezeigte Bild. Das Molare Verhältnis $R_{m,poly}$ liegt unabhängig von der Temperatur für Pfropfgrade > ca. 20 % bei 0.8 bis 1.0 und zeigt für Pfropfgrade < ca. 20 % eine durch die Messungenauigkeit bestimmte grosse Streuung bei tendenziell kleineren R_m von 0.6 -0.8.

Ein Fitten der Messpunkte ist vor allem für tiefe Temperaturen mit dem vereinfachten Modell nicht mehr möglich, da die ausgeprägte anfängliche Verzögerung bei tiefen Temperaturen durch das Modell nicht berücksichtigt wird. Das Entwickeln eines verbesserten Modells zur Beschreibung der Pfropfreaktion mit zwei Monomeren ist geplant.

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Filme soll als weitere *ex-situ* Charakterisierungsmethode etabliert werden.

2.2 CHARAKTERISIERUNG VON MEMBRANEN

Durch die Variation der Reaktionsparameter lassen sich Membranen herstellen, deren *ex-situ* Eigenschaften sich beliebig zwischen denen einer nicht leitenden Membran und den in Tabelle 2 gezeigten, maximal erreichbaren Werten variieren lassen. Da die Eigenschaften nicht unabhängig voneinander sind, lassen sich nicht beliebige Kombinationen dieser Eigenschaften herstellen.

Tab. 2: Maximale Werte für die herstellbaren Membraneigenschaften (Basisfilm: FEP 100 A, 25 μm)

σ [mS/cm]*	IEC [mEq/g]	Dicke [μm]	Quellung [%]	Hydratisierung [$\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$]
140	2.0	50	102	33

* spezifische Leitfähigkeit

2.2.1 Brennstoffzellentests

Die zwei im Folgenden beschriebenen Brennstoffzellentests wurden mit unvernetzten Membranen durchgeführt, deren zuvor bestimmte *ex-situ* Daten in Tab. 3 zusammengestellt sind.

Tab. 3: *Ex-situ* Daten der getesteten Membranen

	DoG [%]	$R_{m,poly}$	σ [mS/cm]	Dicke [μm]	IEC [mEq/g]	Quellung [%]	$\text{H}_2\text{O} / \text{SO}_3\text{H}$
Membran I	32.0	0.73	103.48	41.10	1.45	19.86	7.58
Membran II	30.9	1.13	56.90	44.60	0.99	40.16	22.53

Die BZ wurde bei konstanter Stromdichte (500 mA/cm^2) betrieben und die Spannung während des Versuchs aufgezeichnet. Der Membran- (Pulsmethode) und Polarisationswiderstand (EIS), die Wasserstoffpermeation und die Strom-/Spannungskurven wurden in regelmässigen Abständen gemessen und aufgezeichnet. Eine Information über den Zustand des Gesamtsystems (Membran, Elektroden, Gasdiffusionschichten, etc.) liefern Strom-/Spannungskurven. In Abb. 8 sind diese direkt nach dem Einfahren der BZ (ca. 120 h) und nach 800 h Betriebszeit gezeigt.

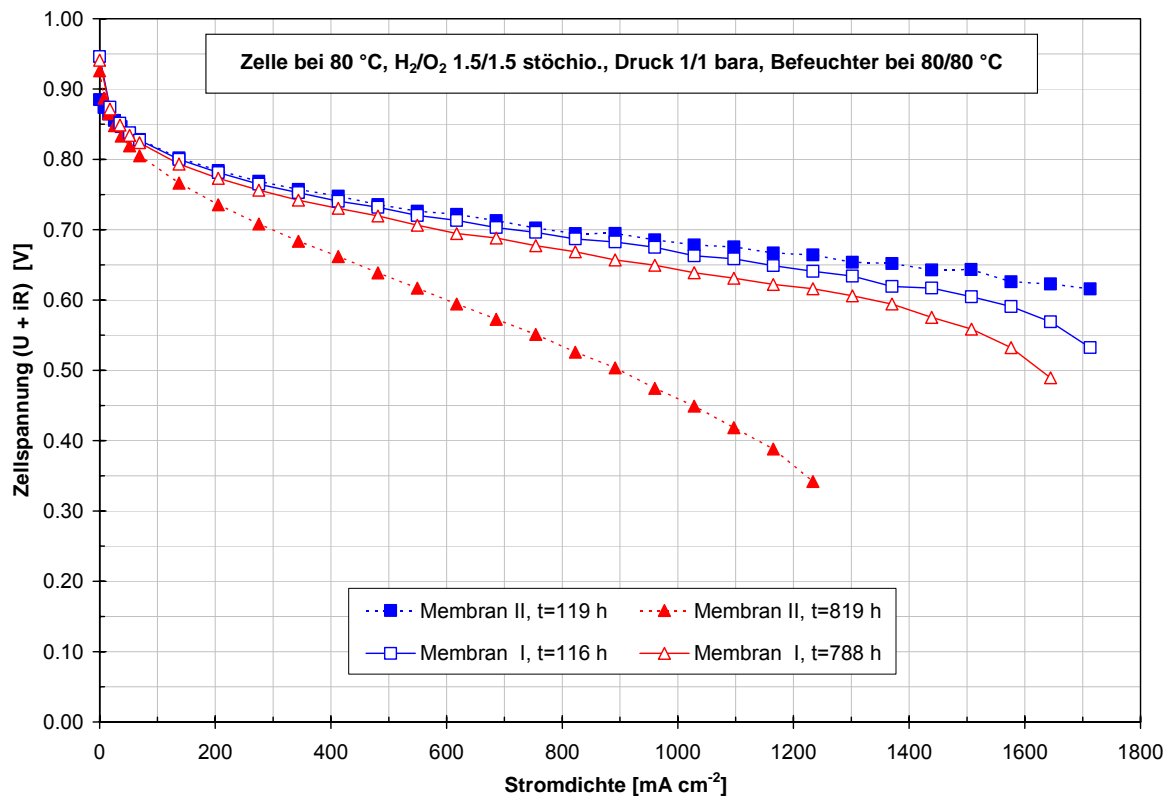


Abb. 6: Strom-/Spannungskurven für zwei Membranen mit unterschiedlichem $R_{m,poly}$. (1.13 ausgefüllte und 0.73 offene Symbole). Aufnahme der Kurven nach ca. 120 h (Quadrate) und 800 h (Dreiecke).

Aus den Strom-/Spannungskurven ist ersichtlich, dass die Membran mit geringerem AMS-Anteil während der ersten 800 h ein nahezu unverändertes Betriebsverhalten aufweist, während die Membran mit $R_{m,poly} = 1.13$ eine deutlich stärker abfallende Leistungskennlinie nach 800 h zeigt. Es bleibt in weiteren Versuchen zu klären, ob die verkürzte Lebensdauer eine Folge des höheren AMS-Anteils im gepfropften Polymer ist oder andere Ursachen zum Leistungsabbau der Membran führten. Vergleichbare Polystyrol gepfropfte FEP-Basisfilme erreichen unter den gewählten Betriebsbedingungen eine Lebensdauer von ca. 50 Stunden [6].

3. Nationale Zusammenarbeit

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

Fa. Studer, Däniken, Aargau:
Elektronenbestrahlung von Polymerfilmen

Prof. Hierold, ETH Zürich, D-MAVT:
Raman-Mikroskopie an Polymerfilmen

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

4. Internationale Zusammenarbeit

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

IAEA Wien:
Coordinated Research Project "Radiation Grafting"

5. Bewertung 2007 und Ausblick 2008

Die Einflüsse der verschiedenen Reaktionsparameter auf den Pflropfgrad und das molare Verhältnis $R_{m,poly.}$ bei der Pflropfung eines Copolymers aus AMS und MAN auf einen FEP 100 A (DuPont) Basisfilm wurde vor allem für den unvernetzten Fall eingehend untersucht. Diese Ergebnisse ermöglichen die Herstellung von Filmen und Membranen mit gewünschten Eigenschaften.

Erste Messergebnisse der Verteilung der monomeren Einheiten über die Dicke des gepflropften Filmes mittels konfokaler Raman-Mikroskopie machen weitere Untersuchungen notwendig. Die Diffusion der Monomere in den Film, der Zusammenhang zwischen der Diffusion und der Polymerisationsgeschwindigkeit an der Reaktionsfront und die Abhängigkeit der Diffusion vom Pflropfgrad müssen noch untersucht und verstanden werden, um eine Beschreibung des Pflropfprozesses, z. B. mit dem Modell der wandernden Reaktionsfront zu beweisen oder gegebenenfalls durch ein verbessertes Modell zu ersetzen. Der konfokalen Raman-Mikroskopie kommt hierbei durch die Möglichkeit der Tiefenfokussierung eine zentrale Rolle zu.

Weitere BZ-Tests sollen die Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur einer Membran, gegeben durch ihren Pflropfgrad und das molare Verhältnis $R_{m,poly.}$, und ihrem Verhalten in der BZ bzw. ihrer Lebensdauer unter den Betriebsbedingungen einer BZ beleuchten. Die Möglichkeit mechanische und chemische Stabilitäten getrennt voneinander und ausserhalb der Brennstoffzelle ("ex-situ") zu bestimmen, soll genutzt werden und soweit es möglich ist, die Ergebnisse mit den *in-situ* BZ-Daten korreliert werden.

6. Referenzen

- [1] F. Wallasch, L. Gubler, M. Slaski, G. G. Scherer, A. Wokaun, Poster: "Neue strahlengepflropfte Membranen für Polymerelektrolyt Brennstoffzellen", GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm, Deutschland, 16.-19. September 2007.
- [2] F. Wallasch, Vortrag: "Development of Proton Conducting Membranes for PEFC: The System FEP-g-(AMS-co-MAN)", 9th Network Young Membranes Meeting (NYM9), Thessaloniki, Griechenland, 26.-28. September 2007.
- [3] L. Gubler M. Slaski, G.G. Scherer, EP 05002875
- [4] L. Gubler, M. Slaski, A. Wokaun, G.G. Scherer, "Advanced monomer combinations for radiation grafted fuel cell membranes", *Electrochem. Comm.* **8**, 1215-1219 (2006).
- [5] T. Rager, "Pre-Irradiation Grafting of Styrene/Divinylbenzene onto Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) from Non-Solvents", *Helv. Chim. Acta* **86**, 1966-1981 (2003).
- [6] L. Gubler, H. Ben youcef, S. Alkan Gürsel, A. Wokaun, G.G. Scherer, "Crosslinker Effect on Fuel Cell Performance Characteristics of ETFE Based Radiation Grafted Membranes", *Electrochem. Soc. Trans.* **11** (1), 27-34 (2007).

7. Anhang

Keine Angaben