

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Abschlussbericht	
3. Titel Entwicklung neuartiger Membranmaterialien für Niedertemperaturbrennstoffzellen mit Protonenleitfähigkeit bei geringen relativen Feuchten und erhöhten Temperaturen - HotPEM		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Conradi, Oliver	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2009	6. Veröffentlichungsdatum November 2010
	7. Form der Publikation Druck / elektronisch	
	8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) 3M Deutschland GmbH Carl-Schurz-Str. 1 41453 Neuss	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) 53107 Bonn		9. Ber. Nr. Durchführende Institution -
		10. Förderkennzeichen 0327749
		11. Seitenzahl 22
13. Literaturangaben -		14. Tabellen 1
		15. Abbildungen 16
		16. Zusätzliche Angaben -
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Technische Informationsbibliothek Deutsche Forschungsberichte, Welfengarten 1 B, 30167 Hannover, November 2010		
18. Kurzfassung Polymerelektrolyt (PEM)-Brennstoffzellen stellen eine vielversprechende Energietechnologie sowohl für den automobilen Antriebsstrang als auch für nicht-automobile Anwendungen dar. Um dieser Technologie jedoch auch zum kommerziellen Durchbruch zu verhelfen, sind gerade im Bereich der elektrochemischen Komponenten neue Materialkonzepte zu entwickeln. Insbesondere bei Anwendungen im automobilen Antriebsstrang müssen eine Reihe von sehr unterschiedlichen Betriebsbedingungen abgebildet werden, um die Spezifikationen im Hinblick auf Wirkungsgrad, Systemgröße und Leistung erfüllen zu können. Dabei stellen geringe relative Feuchten bzw. erhöhte Temperaturen bei gegebenem Taupunkt eine besondere Herausforderung für den Polymerelektrolyten dar. Zugleich gibt es aber auch Betriebsbedingungen, bei denen sehr hohe relative Feuchten oder sogar Kondensatbildung auftreten. Da der Mechanismus der Protonenleitung in geeigneten Polymerelektrolyten stark an die Gegenwart von Wasser gekoppelt ist, sind die genannten Randbedingungen eine der zentralen Fragenstellungen bei der Entwicklung neuer Membranmaterialien. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden neuartige Kompositkonzepte entwickelt, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet und die Integration in MEAs bewertet.		
19. Schlagwörter PEM-Brennstoffzellen, Membranen, Protonenleitfähigkeit, mechanische Eigenschaften, anorganische Modifizierung		
20. Verlag -	21. Preis -	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN -	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. Title Development of novel fuel cell membrane materials for low rH / elevated temperature conditions – HotPEM	
4. author(s) (family name, first name(s)) Conradi, Oliver	5. end of project 31.12.2009
	6. publication date November 2010
	7. form of publication Print / electronic
8. performing organization(s) (name, address) 3M Deutschland GmbH Carl-Schurz-Str. 1 41453 Neuss	9. originator's report no. -
	10. reference no. 0327749
	11. no. of pages 22
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) 53107 Bonn	13. no. of references -
	14. no. of tables 1
	15. no. of figures 16
16. supplementary notes -	
17. presented at (title, place, date) Technische Informationsbibliothek Deutsche Forschungsberichte, Welfengarten 1 B, 30167 Hannover, November 2010	
18. abstract For automotive or stationary applications of PEM fuel cells several advantages result by operating under elevated temperature (> 100 °C) and low relative humidity (< 35 %) conditions, such as more efficient heat and water management, higher reaction rates and improved tolerance against catalyst poisoning. However, under these conditions dehydration and degradation of state-of-the-art PFSA membranes result in an enhanced loss of conductivity and cell performance. For this reason novel membrane concepts with lower sensitivity towards rH are of particular interest. This project addressed different material concepts with respect to low rH / high temperature conditions. Furthermore structure-property-relations have been derived and the integration of those materials into membrane-electrode-assemblies has been evaluated.	
19. keywords PEM fuel cells, membranes, proton conductivity, mechanical properties, inorganic additives	
20. publisher -	21. price -

Förderkennzeichen:	0327749
Kennwort:	HotPEM
Antragsteller / ZE:	3M Deutschland GmbH
Autor:	Oliver Conradi
Laufzeit:	01.10.2006 - 31.12.2009
Bericht:	Schlussbericht gem. NKBF 98
Kurzbeschreibung:	Entwicklung neuartiger Membranmaterialien für Niedertemperaturbrennstoffzellen mit Protonenleitfähigkeit bei geringen relativen Feuchten und erhöhten Temperaturen

Dieses Vorhaben wurde gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Kurzdarstellung

1. Ausgangssituation

Polymerelektrolyt (PEM)-Brennstoffzellen stellen eine vielversprechende Energietechnologie sowohl für den automobilen Antriebsstrang als auch für nicht-automobile Anwendungen dar. Um dieser Technologie jedoch auch zum kommerziellen Durchbruch zu verhelfen, sind gerade im Bereich der elektrochemischen Komponenten neue Materialkonzepte zu entwickeln. Insbesondere bei Anwendungen im automobilen Antriebsstrang müssen eine Reihe von sehr unterschiedlichen Betriebsbedingungen abgebildet werden, um die Spezifikationen im Hinblick auf Wirkungsgrad, Systemgröße und Leistung erfüllen zu können. Dabei stellen geringe relative Feuchten bzw. erhöhte Temperaturen bei gegebenem Taupunkt eine besondere Herausforderung für das System dar. Zugleich gibt es aber auch Betriebsbedingungen, bei denen sehr hohe relative Feuchten oder sogar Kondensatbildung auftreten. Da der Mechanismus der Protonenleitung in geeigneten Polymerelektrolyten stark an die Gegenwart von Wasser gekoppelt ist, sind die genannten Randbedingungen eine der zentralen Fragenstellungen bei der Entwicklung neuer Membranmaterialien. Ferner sind bei geringen relativen Feuchten bestimmte elektrochemische Mechanismen (z.B. Bildung von Wasserstoffperoxid) bevorzugt, die zur Degradation der Membranmaterialien führen.

Folgende Materialansätze zur Verbesserung der Leitfähigkeit lassen sich grundsätzlich diskutieren (Abb. 1):

- Erhöhung der Anzahl protogener Gruppen im Membranpolymer
- Verbesserung der Wasserrückhaltung in der Membran
- Erhöhung der Azidität der Säurefunktion
- intrinsischer Beitrag zur Leitfähigkeit durch Additive

Stand der Technik sind perfluorierte Sulfonsäuren (PFSA), die neben einer ausreichenden Protonenleitfähigkeit auch die entsprechenden mechanischen Eigenschaften besitzen. Zudem zeigen fluorierte Materialien gegenüber kohlenwasserstoffbasierten Membranen gute Daten in realen oder beschleunigten Alterungstests.

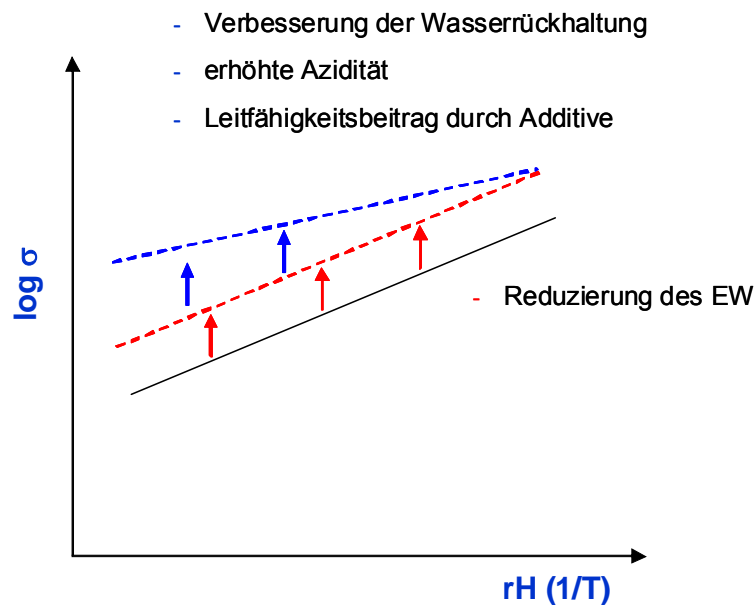


Abb. 1: Materialkonzepte zur Verbesserung der Protonenleitfähigkeit von Polyelektrolytmembranen

2. Aufgabenstellung

Ziel des Projektes war die Entwicklung und Charakterisierung von neuartigen Materialkonzepten für Polymerelektrolytmembranen für den Einsatz in Brennstoffzellen. Dabei standen folgende Aspekte im Vordergrund:

- Entwicklung von PFSA-basierten Kompositmembranen mit verbesserter Leitfähigkeit bei geringen relativen Feuchten / erhöhten Temperaturen
- Entwicklung und Bereitstellung von neuartigen Methoden zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen
- Korrelation von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit in-situ-Leistungsdaten im realen Zellbetrieb
- Validierung und Bereitstellung eines Beschichtungsprozesses, um Polymerelektrolytmembranen herstellen zu können

Bricht man die Forderungen nach einem Brennstoffzellenbetrieb bei geringer relativer Feuchte auf die membranspezifischen Eigenschaften herunter, so ergibt sich folgende Zielsetzung:

Parameter	Stand der Technik	Forderung
rH [%]	80-100	20-50
Taupunkt [°C]	80	< 80
Temperatur [°C]	< 80	< 120
Leitfähigkeit [mS/cm], rH = 30 %	< 100	> 100
H ₂ -Crossover [mA/cm ²]	> 1	< 1

3. Projektstruktur und Partner

Neben der 3M Deutschland GmbH und der Dyneon GmbH, waren für die materialwissenschaftlichen Arbeiten der Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung an der Universität Bayreuth und das DWI der RWTH Aachen als Auftragnehmer beteiligt. Das hier durchgeführte Vorhaben knüpfte an die Forschungsarbeiten der universitären Institute auf dem Gebiet anorganisch modifizierter Membranen an, während 3M umfangreiche Erfahrungen in der Entwicklung, Herstellung und Anwendung von fluorierten Werkstoffen, sowie in der Entwicklung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten einbringt. Die Projektlaufzeit betrug 3 Jahre (01.10.2006 - 30.09.2009).

Darstellung der Ergebnisse

4. Ansatz I: Hybridmembranen mit einer anorganischen Phase aus Siliziumdioxid

Im Rahmen dieses Forschungsansatzes wurden verschiedene Varianten zur Herstellung von Hybridmembranen mit einer anorganischen Phase aus SiO_2 untersucht. Die anorganische Phase wurde dabei über einen Sol-Gel-Prozess in-situ in der vorgelegten Polymerlösung erzeugt. Neben dem eingesetzten Precursortyp haben vor allem die Bedingungen bei der Herstellung der Membran (z.B. pH-Wert der Polymerlösung, thermische Nachbehandlung etc.) einen Einfluss auf die Morphologie der anorganischen Phase. Als Precursor dient in dieser Arbeit ein vorvernetztes Polyethoxysiloxan (PEOS) und in Einzelfällen Tetraethoxysiloxan (TEOS). Zudem wurden verschiedene Syntheserouten untersucht, die zu einer Funktionalisierung der anorganischen Phase führen können, um das Eigenschaftsprofil der Membran zu adressieren. Dabei sind folgende Aspekte systematisch untersucht worden:

- Art und Menge des eingesetzten Precursorsystems PEOS
- Funktionalisierung von SiO_2 mit aziden Gruppen
- Morphologie der anorganischen Phase in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen
- Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Eigenschaften der PFSA-Matrix

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Membranen sind mit folgenden Methoden charakterisiert worden:

- Impedanzspektroskopie
- TEM
- NMR-Spektroskopie

4.1. PFSA- SiO_2 -Hybridmembranen

Um grundlegende Informationen über die Morphologie der anorganischen Phase zu gewinnen, wurden mikroskopische Untersuchungen mittels TEM (Transmission Electron Microscopy) durchgeführt. Damit können qualitative Aussagen über die Morphologie der erzeugten anorganischen Strukturen, sowie deren Verteilung in der PFSA-Matrix gemacht werden. Die Aufnahmen zeigen, dass das SiO_2 als homogen verteilte partikuläre Phase vorliegt und die Partikelgröße - je nach Matrix und Versuchsbedingungen - < 20 nm beträgt.

Über eine semi-empirische Korrelation zwischen Partikelgröße und Volumenanteil der anorganischen Phase lässt sich ein theoretischer Partikelabstand berechnen. Die TEM-Aufnahmen in Abb. 2 zeigt die Partikelverteilung bei einem SiO_2 -Anteil von 5 w-% für zwei unterschiedliche Äquivalentgewichte EW. Für EW 800 ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von $d_p = 2,2 \pm 0,3$ nm, während sich für eine Matrix mit EW 1000 ein mittlerer Partikeldurchmesser von $d_p = 17 \pm 3$ nm ermittelt. Auch der gemessene mittlere Partikelabstand von 3 nm (für $d_p = 2$ nm, 5 w-% SiO_2) korreliert mit dem theoretisch zu erwartenden Wert. Da die Bedingungen für die Membranherstellung identisch waren, liegt die Ursache für die unterschiedlichen Partikelgrößen vermutlich im Äquivalentgewicht, da bei dieser säurekatalysierten Reaktion die Zahl der katalytischen Zentren abhängig vom $(\text{SO}_3\text{H}/\text{Si})$ -Verhältnis ist. So erhält man für EW 800 gegenüber EW 1000 ein entsprechend höheres $(\text{SO}_3\text{H}/\text{Si})$ -Verhältnis und eine geringere Partikelgröße.

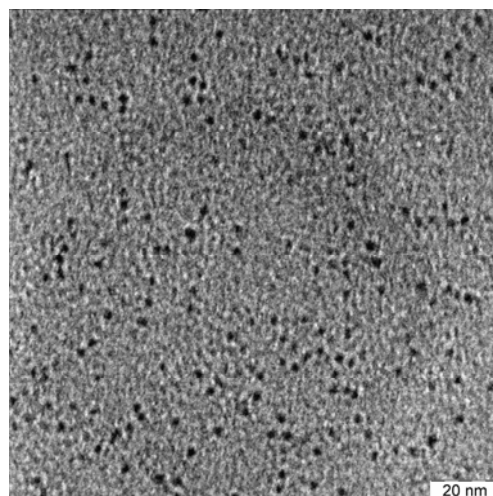
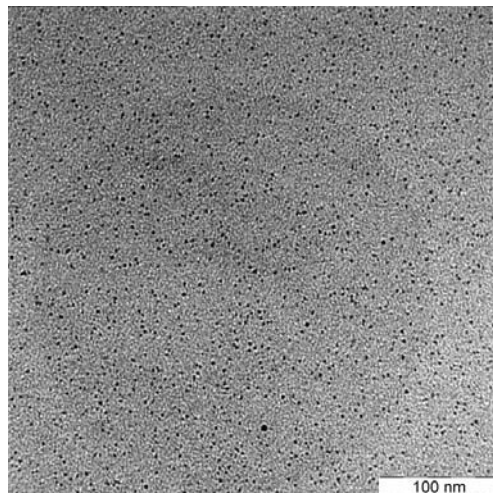


Abb. 2: TEM einer PFSA-Matrix mit 5,0 wt-% SiO_2 , $d_p = 2,2 \pm 0,3$ nm

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die oben beschriebenen Abhängigkeiten zwischen Morphologie der anorganischen Phase und den Bedingungen bei der Membranherstellung systematisch untersucht.

4.2. Protonenleitfähigkeit

In Abb. 3 ist die Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit des Anteils an SiO_2 bei verschiedenen Temperaturen (DP = 80 °C) dargestellt. Lediglich für eine relative Feuchte von 100 % ergibt sich eine Zunahme der Protonenleitfähigkeit gegenüber der unmodifizierten Referenz, wobei die Datenpunkte stark streuen. Bei dieser hohen Feuchte sind die Fehler generell höher, da Kondensatbildung nicht auszuschließen ist und die Reproduzierbarkeit der Impedanzmessung leidet. Dennoch bestätigt diese Messreihe, dass die anorganische Phase nicht ausschließlich als inerter Füllstoff wirkt, da die Leitfähigkeit trotz verringerter Anzahl an protonogenen Gruppen pro Volumenelement nicht signifikant verringert ist.

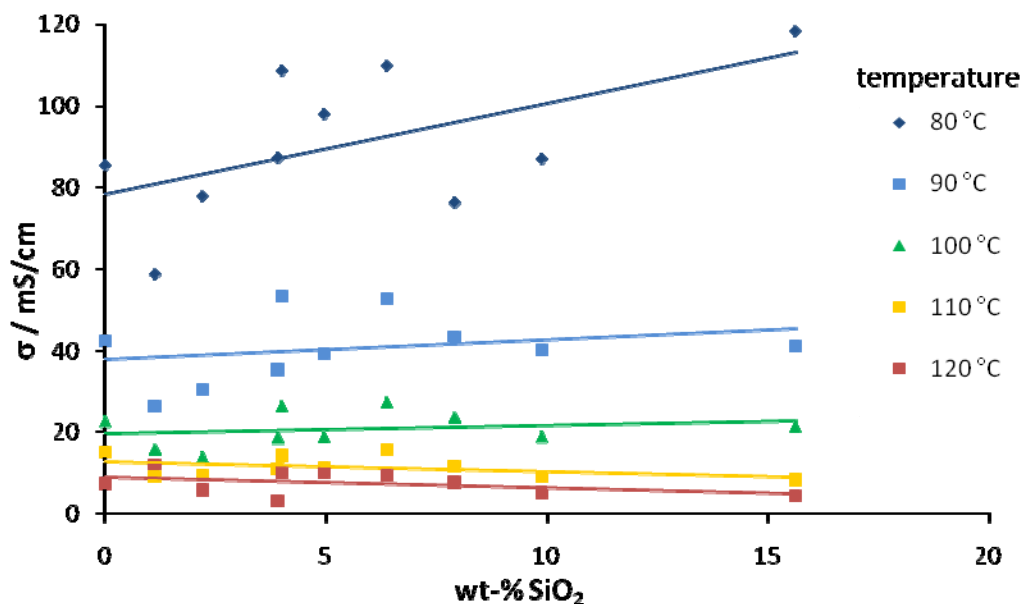


Abb. 3: Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit des SiO_2 -Anteils

4.3. NMR-Spektroskopie

Zum weiteren Verständnis der Funktionalität der anorganischen Phase wurden NMR-Spektren an trockenen und hydratisierten Membranen mit unterschiedlichen Anteilen an SiO_2 ausgewertet. Alle Spektren zeigen je zwei typische Signale.

Das Signal bei 8-10 ppm lässt sich den Wassermolekülen zuordnen, die an die Säuregruppe des Ionomers gebunden sind („bound water“). Das Signal bei 3-5 ppm assoziiert mit ungebundenen Wassermolekülen, die in der hydrophilen Domäne der Polymermatrix frei beweglich sind („mobile water“). Aus diesen NMR-Spektren lässt sich somit ein qualitatives Verhältnis von gebundenem und ungebundenem Wasser für verschiedenen Materialvarianten und Hydratisierungszustände ableiten, welches einen entscheidenden Einfluss auf den Mechanismus des Protonentransportes hat.

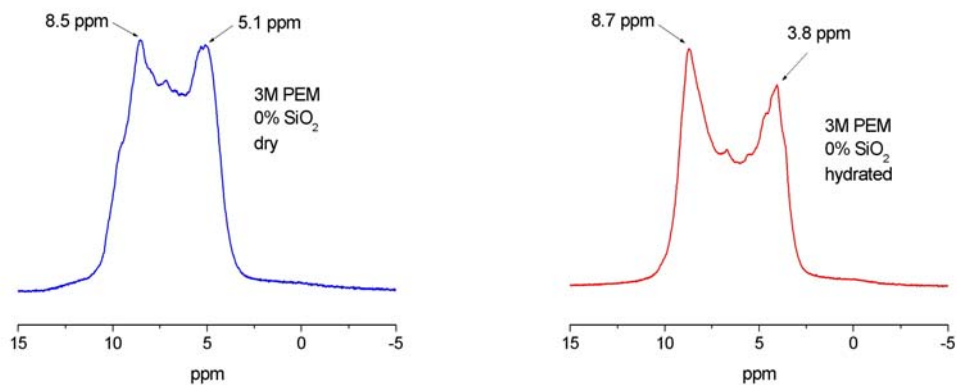


Abb. 4: H-NMR einer trockenen und hydratisierten PFSA-Membran

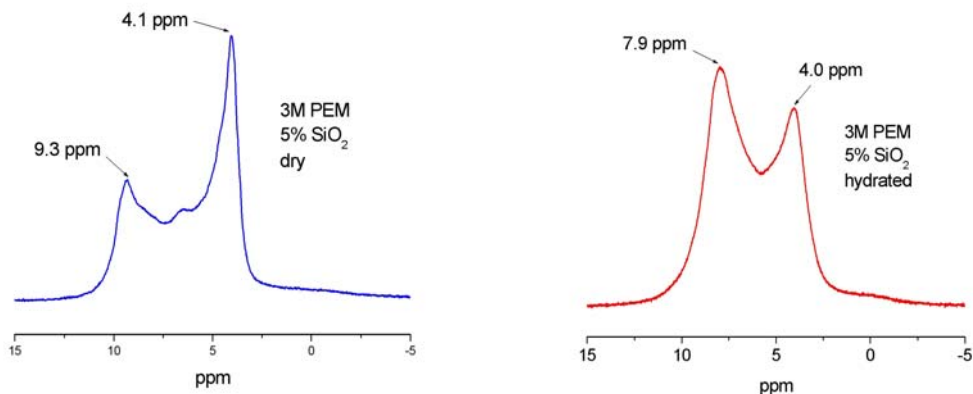


Abb. 5: H-NMR einer trockenen und hydratisierten PFSA-Membran mit 5 w-% SiO₂

Die lokale Dynamik des Wassermoleküls korreliert mit der spektralen Linienbreite des Signals, d.h. langsame Bewegungen prägen sich in einer Linienverbreiterung aus. Abb. 6 zeigt, dass sich eine maximale Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ für die Membran mit einem SiO₂-Gehalt von 5 w-% ergibt. Dies kann mit einem höheren Anteil an gebundenem Wasser interpretiert werden, da molekulare Translationsbewegungen behindert sind. Dieser Anteil könnte theoretisch einen zusätzlichen Beitrag zur Protonenleitfähigkeit nach dem Grotthus-Mechanismus leisten.

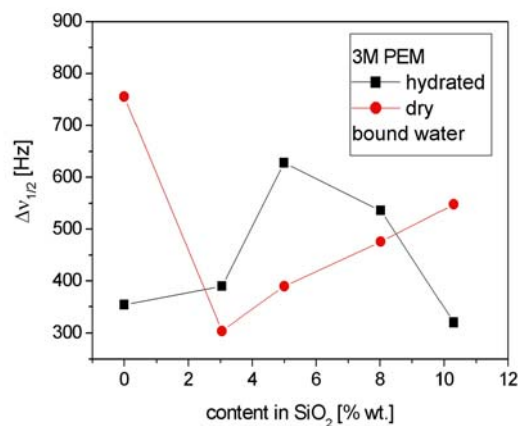


Abb. 6: H-NMR Linienbreite für trockene und hydratisierte PFSA-Membranen in Abhängigkeit vom SiO₂-Anteil

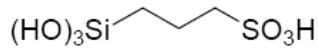
Ferner wurde eine NMR-Methodik entwickelt, um den Diffusionskoeffizienten von Wasser einer parallel und orthogonal zur Beschichtungsrichtung zu bestimmen. Diese Messungen zeigen, dass der Diffusionskoeffizient von Wasser durch die anorganische Phase signifikant beeinflusst wird. Zukünftige in-situ Untersuchungen an Membran-Elektroden-Einheiten werden zeigen müssen, ob sich diese Eigenschaft positiv auf das transmembrane Wassermanagement auswirkt.

4.4. Funktionalisierung von SiO₂-Partikeln

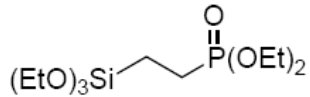
Grundidee ist, die in-situ erzeugte SiO₂-Partikel so zu funktionalisieren, dass sie zu einer Reduzierung des EW, also zu einer Anzahlerhöhung der Säuregruppen, beitragen. Folgende Ansätze wurden im Wesentlichen untersucht:

- Co-Kondensation mit aziden Silanen
- Einsatz von Heteropolysäuren

Bei diesem Ansatz ist die Erwartung, dass sich durch Co-Kondensation von aziden Silanen die Oberfläche der gebildeten SiO₂-Partikeln funktionalisieren lässt und es so zu einer Reduzierung des Äquivalentgewichtes kommt. Folgende Modellsubstanzen werden untersucht:



3-(Trihydroxysilyl)-1-Propansulfonsäure (A)



Diethyl-Phosphatoethyl-Triethoxysilan (B)

Abb. 7 zeigt die Protonenleitfähigkeit als Abhängigkeit der Additivkonzentration. Für Additiv A ergibt sich bei einem SiO₂-Anteil von 5 w-% eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Auch im Falle der Funktionalisierung mit einem phosphorhaltigen Silan zeigt sich ein positiver Effekt auf die Protonenleitfähigkeit. In zukünftigen Arbeiten wird zu zeigen sein, welche Struktureigenschaft tatsächlich auf den Leitfähigkeitsmechanismus wirkt und ob diese noch durch weitere Parameter z.B. bei der Membranherstellung gezielt beeinflusst werden kann.

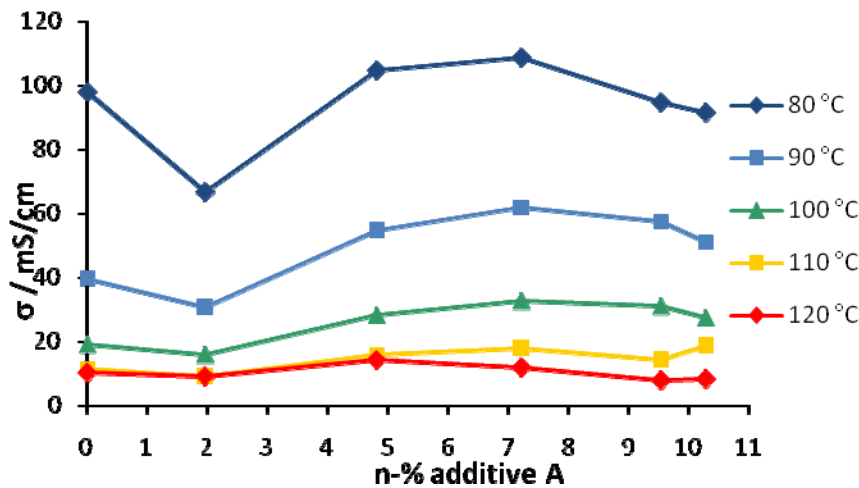


Abb. 7: Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration an „Additiv A“ (PFSA/5 w-% SiO₂)

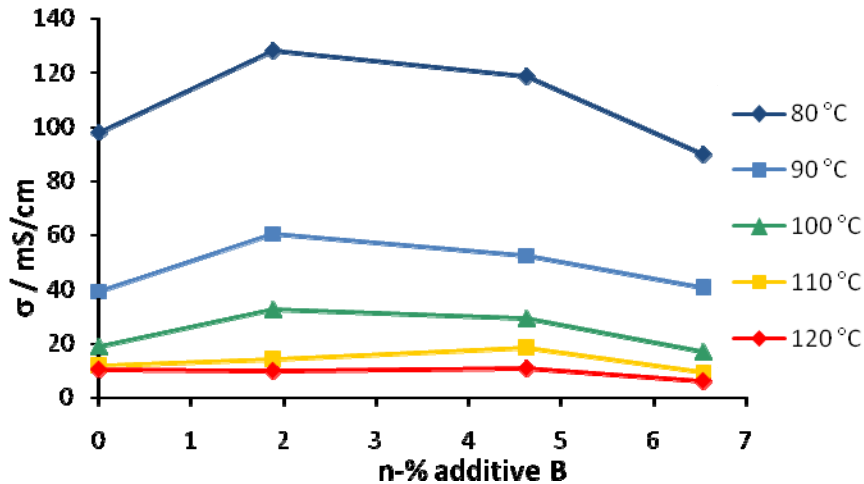


Abb. 8: Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration an „Additiv B“ (PFSA/5 w-% SiO₂)

In der Literatur werden verschiedene Ansätze diskutiert, bei denen PFSA-basierte Membranen mit Heteropolysäuren modifiziert werden. Eines der zentralen Probleme bei diesem Ansatz ist die Immobilisierung der freien Heteropolysäure in der Ionomermatrix. Im Rahmen dieses Projektes wurden nun mit dem Modellsystem Phosphorwolframsäure (HWPAs) orientierend untersucht, ob sich die freie Säure über die anorganische Phase immobilisieren lässt und so zur Protonenleitfähigkeit beitragen kann. Zudem bietet die Säure zusätzliche katalytische Zentren für die Kondensationsreaktion, so dass die Bildung noch kleinerer Partikel zu erwarten ist. Über diesen Ansatz wurde das Verhältnis von Heteropolysäure und SiO₂-Anteil systematisch variiert und die so erhaltenen Membranen mittels TEM und EIS charakterisiert.

Abb. 9 zeigt am Beispiel von 5 w-% SiO₂, dass mit diesem Ansatz die Protonenleitfähigkeit nicht nennenswert beeinflusst werden kann. Diese Beobachtung korreliert auch mit Messungen zur Bestimmung der Ionenaustauschkapazität (IEC), die auch nicht signifikant verändert ist.

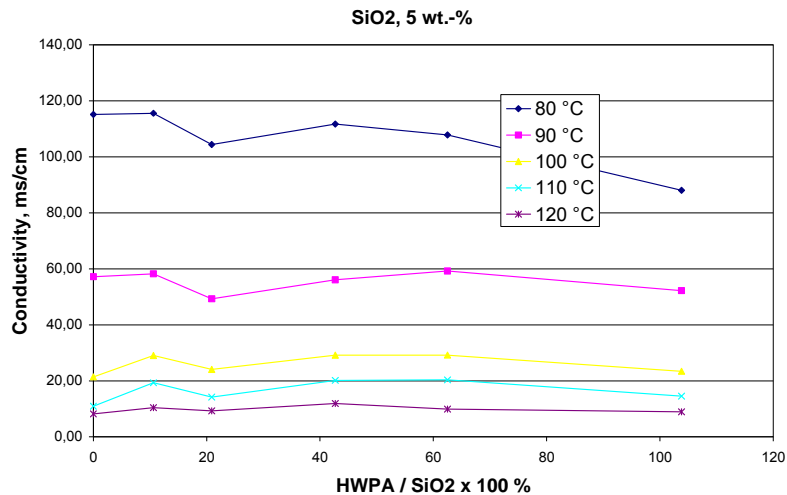


Abb. 9: Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration an H₂O (PFSA/5 w-% SiO₂)

4.5. Zusammenfassung

- in-situ Ansatz mit einem Siloxanpresursor führt zu einer homogen verteilten, partikulären SiO₂-Phase in der PFSA-Matrix. Die mittlere Partikelgröße ist vor allem abhängig von der Anzahl der aziden Zentren (Äquivalentgewicht) des Ionomers und der Menge an eingesetzten Precursor.
- Prozessparameter zur Herstellung von Hybridmembranen wurden systematisch untersucht und mit Morphologie (TEM) und Transporteigenschaften (EIS) korreliert
- Funktionalisierung der in-situ erzeugten SiO₂-Phase kann zu einer Erhöhung der Protonenleitfähigkeit führen
- mittels NMR konnten Mobilitätszustände von Wassermolekülen in voll hydratisierten Membranen differenziert werden („bound water“ vs „mobile water“). Es kann gezeigt werden, dass die anorganische Phase zu einer Erhöhung des Anteils an gebundenem Wasser beiträgt.
- Diffusionskoeffizienten von Wasser in der PFSA-Matrix können mittels NMR bestimmt werden. SiO₂ erhöht den Diffusionskoeffizienten signifikant.

5. Ansatz II: Metallfluoride als Additive in PFSA-Membranen

Im Rahmen dieses Forschungsansatzes wurde die Eignung von Metallfluoriden M_xF_y zur Erhöhung der Säurestärke des PFSA untersucht. Metallfluoride induzieren hier als starke Lewis-Säuren eine erhöhte Azidität der SO_3 -Gruppe des Ionomers (Superazidität). In einem weiteren Schwerpunkt wurden die thermisch-mechanischen Eigenschaften von unmodifizierten Membranen analysiert und mit verschiedenen Prozessparametern korreliert.

Folgende Aspekte sind im Einzelnen untersucht worden:

- Screening und Identifikation von geeigneten Metallfluoriden
- Identifikation von geeigneten organischen Lösemittelsystemen sowie Misch- und Dispergiervverfahren
- Analyse des Verhaltens von Metallfluoriden in Lösung
- Dotierung von PFSA-Membranen mit Metallfluoriden und Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Das Grundprinzip dieses Ansatzes besteht darin, dass ein gegebenes Metallfluorid in ein organisches Lösemittel zu überführen, welches mit dem Lösemittelsystem NPA/Wasser des Polymers kompatibel ist. Metallfluoride stellen starke Lewis-Säuren dar, die sehr leicht zu den entsprechenden Hydroxiden oder Oxiden hydrolysieren. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass Metallfluoride in wasserfreien Lösemitteln Komplexe mit organischen Liganden bilden können, die hydrolysestabil sind. Somit ist die Wahl des Lösemittels und der präparativen Bedingungen von entscheidender Bedeutung. Das geeignete M_xF_y -LM-System wird dann mit der Polymerlösung vermischt und zu einer Membran prozessiert.

Beim Screening verschiedener Metallfluoride und Lösemittel konnten vor allem die Systeme $TiF_4/DEME$, $ZrF_4/DEME$ und $SbF_3/DEME$ als möglicherweise geeignete Kandidaten identifiziert werden. Dabei wurden die Fluoridsalze in der Regel mittels Ultraschall oder Rotormischer in Lösung gebracht.

Beim Prinzip der Superazidität reagieren zwei Moleküle einer Brönstedt-Säure HA (Protonendonator) mit einer starken Lewis-Säure Y (Elektronendonator) und es resultiert eine Brönstedt-Säure AH_2^+ mit besonders hoher Azidität. Im Falle des hier untersuchten Konzeptes bildet die SO_3 -Gruppe des Ionomers die Brönstedt-Säure und das Metallfluorid die Lewis-Säure.

Diese so erhaltene Funktionalität kann theoretisch zu einer erhöhten Leitfähigkeit beitragen. Abb. 10 zeigt die Leitfähigkeit verschiedener ZrF₄-PFSA-Membranen als Funktion der Temperatur und einer relativen Feuchte < 25 %. Zu erkennen ist, dass die Kompositmembranen unter diesen Bedingungen eine deutlich verbesserte Leitfähigkeit gegenüber der Referenz (offene Dreiecke) zeigen.

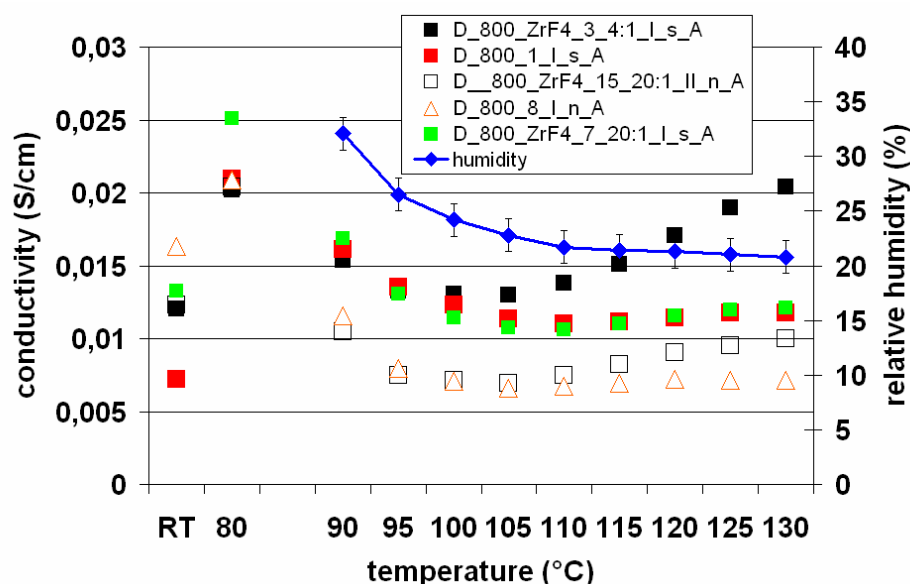


Abb. 10: Leitfähigkeit von ZrF₄-PFSA-Membranen

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten war die Untersuchung der thermisch-mechanischen Eigenschaften der unmodifizierten PFSA-Membran. Dabei sollten vor allem Korrelationen zwischen verschiedenen Lösemittelsystemen und der thermischen Nachbehandlung erarbeitet werden. Die mechanischen Eigenschaften des Membranpolymers und die Möglichkeit diese über den Herstellprozess zu adressieren, spielen in realen Brennstoffzellensystemen vor allem bei der Bewertung der Lebensdauer eine wichtige Rolle.

Folgende Methoden kamen dabei zum Einsatz:

- Thermomechanische Analyse (DMTA)
- Differenzkalorimetrie (DSC)
- Thermomodulierte Differenzkalorimetrie (TM-DSC)
- Thermogravimetrie (TG)

Bei der Herstellung der Membran wird das Polymer zunächst durch Evaporation des Lösemittels bei $T = 80\text{ °C}$ ausgefällt. In einem weiteren Schritt wird die Membran dann oberhalb der Glasübergangtemperatur ($T_G = 140\text{ °C}$) getempert, um die finalen mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Zudem hat die Wahl des Lösungsmittels einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Abb. 11 zeigt den Speichermodul E' als Funktion der Temperatur für verschiedene Lösemittel (Propanol/Wasser, Acetone, NMP, DMSO und Acetylaceton). Dabei zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Siedepunkt des Lösemittels. Hochsiedende Lösemittel wie z.B. DMSO und NMP führen zu einer Verringerung des Speichermoduls gegenüber der Referenzmembran, die aus dem System Propanol/Wasser gefällt wird.

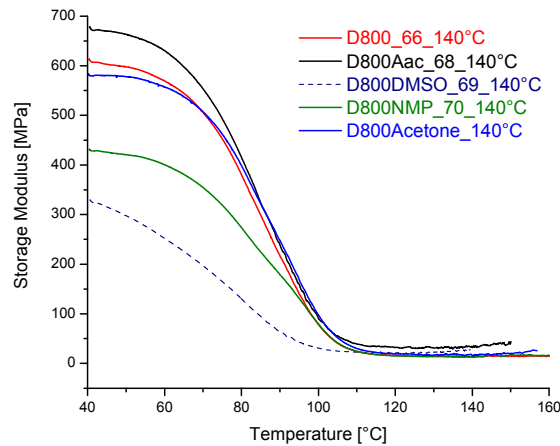


Abb. 11: Speichermodul E' als Funktion von T von PFSA-Membranen für unterschiedliche Lösemittelsysteme

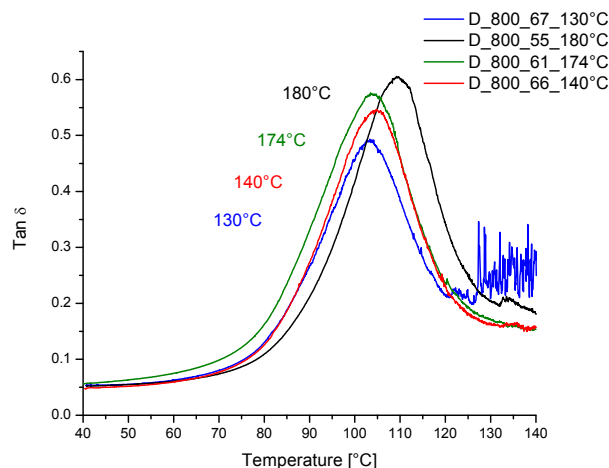


Abb. 12: Phasenverschiebung $\tan \delta$ in Abhängigkeit von T_t ($130\text{ °C} < T_t < 180\text{ °C}$)

5.1. Zusammenfassung

- systematische Untersuchungen zur Eignung verschiedener Metallfluoride und Lösemittelsysteme durch Versuche zur Löslichkeit, Hydrolysestabilität, Beschichtungseigenschaften und Protonenleitfähigkeit
- Hydrolysestabilität des im organischen Lösemittel gebildeten Komplexes ist ein wichtiges Kriterium, um das Additiv in die Beschichtungslösung zu überführen
- experimentelle Bestimmung der Hydrolysestabilität mittels pH-Wert und ionenselektiver Elektrode
- Systeme TiF_4/DEME , ZrF_4/DEME und SbF_3/DEME konnten als möglicherweise geeignete Kandidaten identifiziert werden
- Ermittlung einer Datenbasis der thermisch-mechanischen Eigenschaften von PFSA-Membranen in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen

6. Integration neuer Membranen in MEAs

6.1. in-situ Untersuchungen an PFSA-SiO₂-Kompositmembranen

Neben einer möglichen Erhöhung der Protonenleitfähigkeit von PFSA-Membranen mit in-situ erzeugten nanoskaligen SiO₂ Partikeln, bietet der Ansatz auch das Potential die Membrandicke unter Beibehaltung der mechanischen Eigenschaften zu reduzieren. Die Protonenleitfähigkeit ist eine Eigenschaft, die in isotropen Materialien nicht von der Dicke der Membran abhängt. Jedoch hängen der ohmsche Elektrolytwiderstand und die Membrandicke linear zusammen, so dass mit einer dünneren Membran weitere Leistungspotentiale der Zelle ausgenutzt werden können. Jedoch ist bei einer dünneren Membran ein erhöhter Crossover sowie eine geringere thermisch-mechanische Stabilität zu erwarten. Diese Materialeigenschaften können jedoch durch eine anorganische Modifizierung beeinflusst werden.

Abb. 13 zeigt Polarisationskurven für unmodifizierte PFSA-Membranen unterschiedlicher Dicke. Für kleine Stromdichten wird die Kurvenform durch die Überspannung der Sauerstoffreduktion bestimmt, welche unabhängig vom Elektrolytwiderstand ist. Im Arbeitsbereich dominiert der ohmsche Spannungsabfall des Elektrolyten (und der Elektrodenmaterialien), d.h. dieser ist direkt proportional zur Membrandicke. Für hohe Stromdichten bestimmt der äußere Massentransport die Kennlinie. Zwischen der blauen (Beschichtungsdicke = 750 µm) und der roten Kennlinie (Beschichtungsdicke = 350 µm) liegt also etwa das Potential für eine Reduzierung des ohmschen Elektrolytwiderstandes um einen Faktor 2.

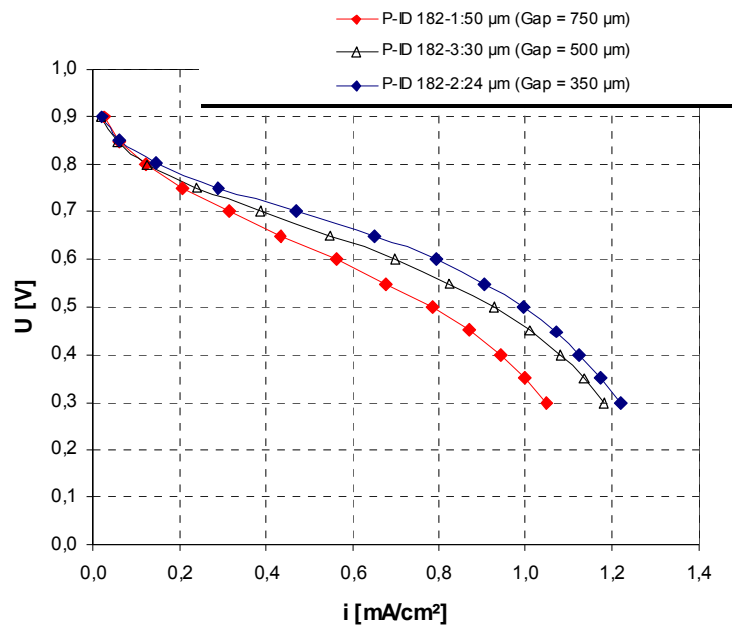


Abb. 13: Polarisationskurven für unmodifizierte PFSA-Membranen unterschiedlicher Dicke

In Abb. 14 sind die Polarisationskurven für mit SiO_2 modifizierte Membranen (Precursor: PEOS) gegenüber dargestellt. Auffällig ist hier, dass sich bei gleicher Membrandicke der durch den Massentransport dominierte Grenzstrombereich bei den modifizierten Membranen zu höheren Stromdichten verschiebt. Der ohmsche Bereich ist nicht signifikant beeinflusst, was auch die ex-situ Messungen bestätigen. Dies deutet möglicherweise auf ein verbessertes transmembranes Wassermanagement hin, d.h. für hohe Stromdichten zeigt sich eine verbesserte Diffusion von Reaktionswasser. Es werden daher spezifische Testprotokolle entwickelt, um diese Eigenschaften detaillierter zu charakterisieren.

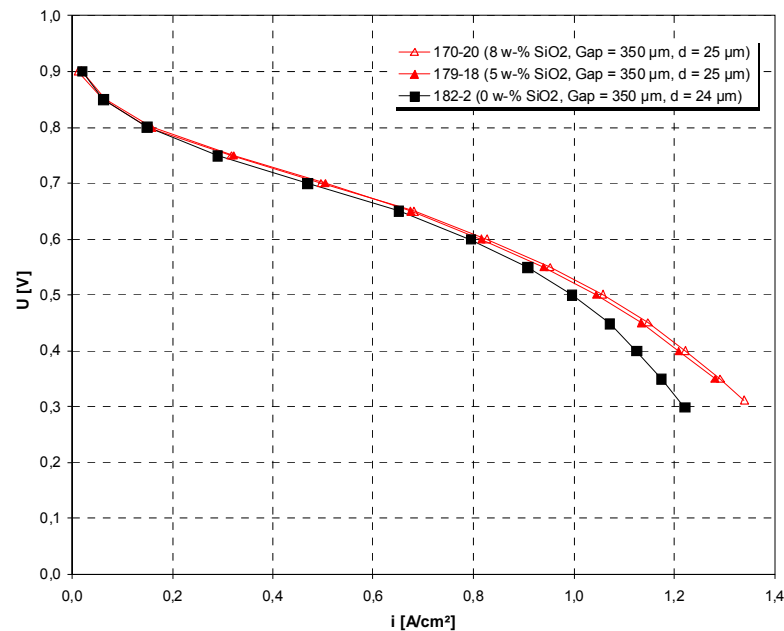


Abb. 13: Polarisationskurven für modifizierte Membranen

6.2. DMTA

Bei der DMTA werden die mechanischen Eigenschaften der Membran als Funktion der relativen Feuchte und der Temperatur bestimmt. Da die Prozessparameter bei der Herstellung der MEAs nicht geändert wurden, können über die mechanisch-thermischen Eigenschaften die Zelldaten mit den Eigenschaften des Materialverbundes qualitativ korreliert werden.

In Abb. 14 werden exemplarisch die Daten für zwei Komposite mit unterschiedlichem SiO₂-Gehalt (schwarze und blaue Symbole) und einer unmodifizierten Referenz (rote Symbole) dargestellt.

Die mit SiO₂ modifizierten Membranen zeigen im Vergleich zu unmodifizierten PFSA-Membranen ein deutlich höheres E-Modul. Auch ist bei den anorganisch modifizierten Materialien die Abhängigkeit von der Feuchte weniger stark ausgeprägt. Die anderen mechanischen Eigenschaften (höhere Steifigkeit bzw. geringere Bruchdehnung) haben Einfluss auf die Qualität der Grenzfläche zwischen Membran und CCB (Stofftransport) und somit auch auf die Zelleistung.

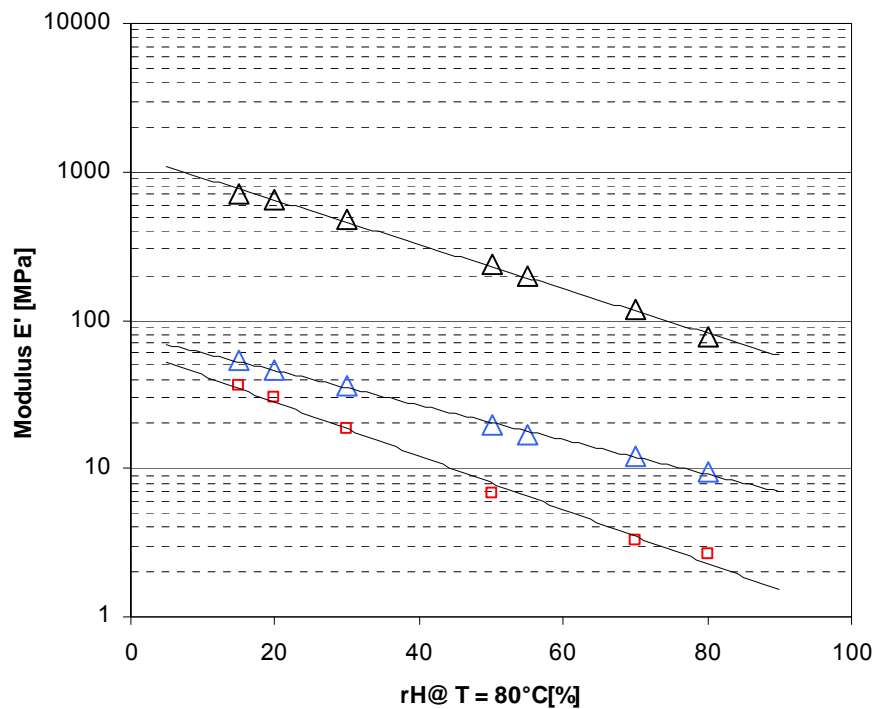


Abb. 14: Speichermodul E' als Funktion der relativen Feuchte

6.3. Zusammenfassung

- Etablierung und Validierung eines umfangreichen Portfolios an komponentenspezifischen Methoden zum Test von Polymerlösungen, Membranen und Membran-Elektroden-Einheiten: EIS, CV, DMTA, TGA/DSC, SEM-EDX, beschleunigte Degradationstests, Bestimmung EW, in-situ-Tests, Verfahren zur Analyse von Prozesswasser aus BZ-Testständen, Rheologie von Beschichtungslösungen
- Design und Inbetriebnahme einer Einrichtung zur Beschichtung von PFSA-Membranen
- in-situ Tests zur Charakterisierung der rH-Sensitivität von PFSA-SiO₂-Membranen zeigen für hohe Stromdichten eine verbesserte Leistung
- mittels DMTA konnte gezeigt werden, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Membranen (Speichermodul E' , Verlustmodul E'') unter den realen Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle (Feuchte, Temperatur) fast um eine Größenordnung ändern können. Die Entwicklung der Methodik, mechanisch-thermische Eigenschaften als Funktion der relative Feuchte zu messen, ist wesentlicher Bestandteil der Projektarbeiten gewesen.

- die Modifikation durch eine anorganische Phase können die thermisch-mechanischen Eigenschaften gezielt verändert werden
- der Prozess zur Herstellung und Aufarbeitung des Polymers wurde vereinfacht und optimiert. Details über die hier geleisteten Arbeiten unterliegen der Vertraulichkeit und sind in den Halbjahresberichten des ZE dokumentiert.
- es wurde ein Beschichtungsprozess im Pilotmaßstab etabliert, der Skalierungsexperimente von Laborergebnissen, aber auch die Herstellung von Membranen als Vorserienmuster erlaubt. Details über die hier geleisteten Arbeiten unterliegen ebenfalls der Vertraulichkeit und sind in den Halbjahresberichten des ZE dokumentiert.

7. Nutzen im Sinne des Verwertungsplanes

Der Verwertungsplan betrachtet neben dem wissenschaftlich-technischen Beitrag auch die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten. Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten orientierten sich vor allem an Spezifikationen für die Anwendung von Brennstoffzellen im automobilen Antriebsstrang. Diese Forderungen bestehen nach wie vor und haben sich sogar in Bezug auf eine erhöhte Leistungsdichte zur Kostenreduktion und eine vereinfachte Systemarchitektur noch verschärft. Dies ist durch eine kontinuierliche und enge Zusammenarbeit mit den Endanwendern dokumentiert und garantiert.

Die Erweiterung des Temperaturbereiches bzw. die Erhöhung der Systemrobustheit bei geringen relativen Feuchten sind sowohl für automobile wie auch nicht-automobile Anwendungsbereiche von wirtschaftliche hoher Bedeutung, da sie einen signifikanten Beitrag zur Senkung der Systemkosten leisten kann. Membranen mit höherer Leitfähigkeit, geringerer Feuchtesensitivität, geeigneten mechanischen Eigenschaften und erhöhter Lebensdauer sind eine zentrale Forderung der Automobilindustrie. Zudem können mit einer verbesserten Beschichtungstechnologie die Membranen dünner prozessiert werden und tragen so zu weiteren Einsparpotentialen bei.

Durch das hier beschriebene Vorhaben ist die 3M Deutschland GmbH heute zusammen mit der Dyneon GmbH in der Lage, die volle Wertschöpfungskette von Brennstoffzellenmembranen abzubilden. Daneben wurden umfangreiche materialwissenschaftliche Erkenntnisse gesammelt und neue Messmethoden entwickelt, mit denen die 3M den Bedarf der Brennstoffzellenindustrie im Hinblick auf Komponenten, Komponentenintegration und Qualifizierungsdienstleistungen decken kann.

Die hier entwickelten Materialkonzepte zur Verbesserung der Protonenleitfähigkeit bilden eine solide Grundlage für eine neue Generation von Membranprodukten und sind somit ein wertvoller Beitrag zur Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie. Zudem haben sich im Rahmen dieses Vorhabens wissenschaftliche Partnerschaften zwischen Industriepartnern und universitären Instituten etabliert, die auch in Zukunft nachhaltig für den Technologietransfer von Nutzen sein werden. Die universitären Partner haben vor allem im Bereich der Charakterisierungsmethoden erhebliche Fortschritte gemacht und leisten somit einen wertvollen Beitrag zum materialwissenschaftlichen Verständnis der Komponenten.

8. Veröffentlichungen

8.1. Poster

A. Moszczyńska, S. Bouazza, H. Wolf, M. Willert-Porada, O. Conradi, A. Graichen, H. Lochhaas: Influence of Annealing Temperature on PFSA Ionomer Membranes, 11. Biannual Bayreuth Polymer Symposium, Bayreuth, 2009

A. Moszczyńska, S. Bouazza, H. Wolf, M. Willert-Porada, O. Conradi, A. Graichen, H. Lochhaas: Characterization of PFSA Solutions by Cryo-SEM and LSM, 11. Biannual Bayreuth Polymer Symposium, Bayreuth, 2009

A. Moszczyńska, M. Willert-Porada, J. Senker: Characterization of Hybrid Polymer Electrolyte Membranes by NMR and TM-DSC, Polymer Interfaces: Science and Technology, Darmstadt, 2009

S. Pannen, C. Beyen, O. Conradi: DMTA Studies on Mechanical Properties of Fuel Cell Membranes, World Hydrogen Energy Conference, Essen (Germany), 2010

C. I. Filipoi, X. Zhu, R. Vinokur, D. E. Demco, M. Möller, O. Conradi, A. Graichen, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov: Perfluorinated Sulfonated Ionomers-Silica Composite Proton Exchange Membranes: Morphology and Proton Dynamics, PROGRESS MEA 2010, La Grande Motte (France), 2010 (accepted)

8.2. Vorträge

O. Conradi: Characterization of Membranes for Fuel Cell Applications: Challenges in Translating Ex-situ Properties into In-situ Performance, World Hydrogen Energy Conference, Essen (Germany), 2010

O. Conradi: DMTA zur Charakterisierung mechanischer Eigenschaften von PFSA-basierten Membranen für PEM-Brennstoffzellen, Anwenderseminar Würzburger Tage, Würzburg, 2009