

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, ICVT und Nr. 2, ZSW

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16200 N**

**„Neuartige stabile Interpolymer-Anionentauschermembranen und Membran-Elektroden-
Einheiten für alkalische Membranbrennstoffzellen, hergestellt ohne Verwendung kritischer
Agentien und mit preiswerten Nichtedelmetall-Katalysator“**

(Bewilligungszeitraum: 01.10.2009 - 30.09.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

IUTA

Stuttgart, den 11.01.2013

Ort, Datum

Dr. Jochen Kerres

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Stuttgart, den 11.01.2013

Ort, Datum

Dipl.-Chem. Ulrich Storr

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
An der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	3
2. Darstellung des Entwicklungsprozesses des Vorhabens	4
2.1 Synthese und Charakterisierung von Anionenaustauschermembranen des Stands der Technik.....	4
2.2 Entwicklung einer Messmethodik für IEC-, Leitfähigkeits- und Alkalische Stabilitäts- Bestimmung.....	12
2.3 Synthese und Charakterisierung von neuartigen Membranen.....	17
2.4 Membranbildung unter Verwendung von Polymertyp I.....	19
2.5 Membranbildung unter Verwendung von Polymertyp II.....	19
2.6 Membranbildung unter Verwendung von Polymertyp III.....	20
2.9 Entwicklung neuer MEA's.....	23
2.10 Katalysator-Screening.....	23
2.11 Einfluss des Kohlendioxids	26
2.12 Katalysator-Tests: Halbzellenmessungen in Testzelle mit Distanzstück.....	28
2.13 Katalysatortinten- und Elektrodenentwicklung; Ionomer-Additiv	33
2.14 Membran-Screening	34
3. Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse im Berichtszeitraum.....	37
4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	39

1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel dieses Projektes war es neue Anionenaustauschermembranen zu entwickeln und diese dann als MEA in einer alkalischen DMFC mit kostengünstigen platinfreien Katalysatoren zu verwenden. Im Laufe des Projektes ist es gelungen unter Ausschlussverfahren zwei stabile Anionenaustauschermembranen zu entwickeln. Diese besitzen einen geringeren Methanol-Durchtritt als die getestete kommerzielle A006 Membran von Tokuyama. Zusätzlich ist es gelungen die Synthese der benötigten Polymere ohne cancerogene Agentien durchzuführen. Aufgrund der geringen Wasser/Methanolaufnahme war die Leitfähigkeit nicht sehr groß, dies glich sich in der Zelle aber wieder durch den geringen Methanol-Durchtritt aus. Die Membranen lassen sich daher sehr gut, wie im Projekt gewünscht, in einer alkalischen DMFC verwenden. Sie sind jedoch nicht geeignet für den Einsatz in einer Wasserstoff-Brennstoffzelle.

Als Katalysator wurden platinfreie Varianten gefunden, die in ihrer elektrochemischen Aktivität vergleichbar oder besser als die bisherigen Standard-Katalysatoren sind.

Der Einfluss des entstehenden Kohlendioxids auf die Zelleistung wurde ebenfalls untersucht und unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine langfristig irreversiblen Effekte gefunden.

Es wurde ein neuartiges Ionomer entwickelt, welches aus den „building blocks“ der Membranen vom ICVT hergestellt wurde und das eine sehr gute Hydroxylionen-Leitfähigkeit aufweist.

Neben der kommerziellen A006 wurden zwei der neuartigen Anionenaustauschermembranen als MEA entwickelt und in einem alkalischen DMFC-Teststand untersucht. Die beiden besten ICVT-Membranen zeigen identische bis hin zu besseren UI-Kennlinien, wie die Standard-Membran (A006). Es konnten allerdings noch keine Langzeitversuche durchgeführt werden.

In diesem IGF-Vorhaben wurden viel versprechende Anionenaustauscher-Membranen für die alkalischen Direktmethanol-Brennstoffzellen entwickelt und elektrochemisch untersucht.

Die hier entwickelten Membranen, Katalysatoren und Elektrodenstrukturen lassen sich in alkalischen Direktmethanol-Brennstoffzellen oder auch in der alkalischen Elektrolyse einsetzen.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

2. Darstellung des Entwicklungsprozesses des Vorhabens

2.1 Synthese und Charakterisierung von Anionenaustauschermembranen des Stands der Technik

Zu Beginn des Projektes fokussierte sich die Arbeit auf die Darstellung bereits bekannter Anionenaustauschermembranen. Dazu wurde auf das kommerziell erhältliche Polymer PPO zurückgegriffen. (siehe Abbildung 1)

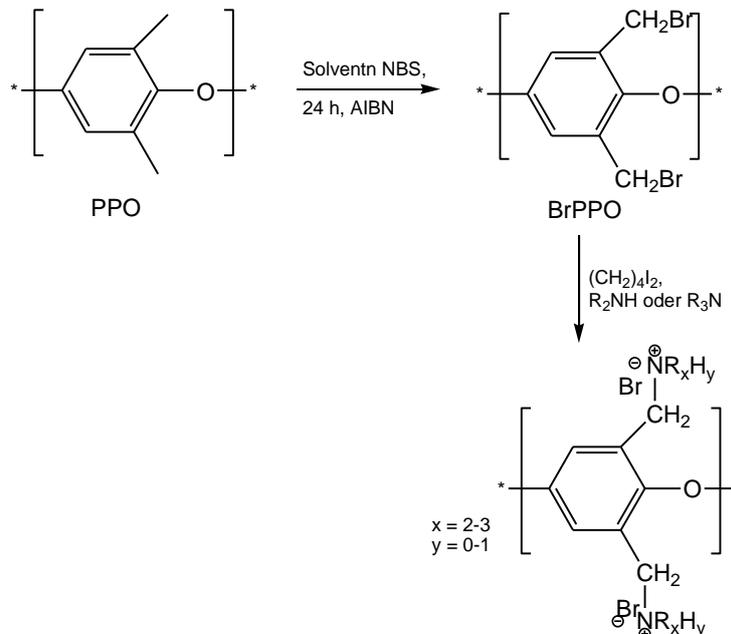


Abbildung 1: Bromierung von 2,6-Dimethyl-polyphenylenoxid mit N-Bromsuccinimid und anschließender Aminierung

Verschiedene Literaturangaben bieten unterschiedliche Möglichkeiten, dieses Polymer zu einem Anionenaustauscher umzusetzen. Wie bereits im Projektantrag formuliert, sollte die Bromierung des Polymers als erster Syntheseschritt durchgeführt werden. Dies wurde unter Verwendung von N-Bromsuccinimid (NBS) erfolgreich im Projekt umgesetzt. Diese Art der Substitution findet nicht sehr häufig Anwendung, dabei stellt es eine der sichersten Methoden dar, was sowohl den Reaktionsweg betrifft, als auch die Umweltverträglichkeit. NBS wurde verwendet, weil es nicht als cancerogen oder toxisch angesehen wird und die Bromierung bevorzugt an den Seitengruppen abläuft. Zur Optimierung der Substitutionsreaktion wurden verschiedener Lösungsmittel getestet. Einige davon gelten als cancerogen, andere nicht. Bei den Lösemitteln handelte es sich um Tetrachlorethan, Dichlormethan, Chloroform und Chlorbenzol. Bei allen Versuchen dieser Testreihe wurde mit einer Stöchiometrie von 1:2 für PPO:NBS gearbeitet. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Chloroform und Dichlormethan konnten nur sehr niedrige Reaktionstemperaturen gewählt werden. Dies führte dazu, dass nicht nur die Seitenkette, sondern auch der Aromat mit Brom substituiert wurde. Durch die Wahl des NBS sollte dies eigentlich nicht möglich sein. Jedoch entsteht bei der radikalischen Reaktion auch ein wenig elementares Brom, welches hier den Aromaten substituierte. Diese Substitution ist deshalb unerwünscht, da die

alkalische Stabilität daraus hergestellter Anionenaustauschermembranen als sehr gering eingestuft wird. Die Verwendung der Lösemittel Tetrachlorethan und Chlorbenzol führte ausschließlich zum erwünschten seitenkettenbromierten PPO. Aufgrund der Karzinogenität von Tetrachlorethan wurde für die weitere Arbeit an diesem Projekt ausschließlich Chlorbenzol als Lösemittel für die Bromierungsreaktion verwendet.

Zur weiteren Verbesserung der Substitutionsreaktion wurde die eingesetzte Stoffmenge des NBS variiert. In Tabelle 1 sind die eingesetzten Stoffmengen im Verhältnis zur Stoffmenge an PPO aufgelistet. Die dargestellten theoretisch berechneten Substitutionsgrade stimmen gut mit den erhaltenen experimentellen Bromierungsgraden überein. Alle Bromierungsreaktionen führten zu hohen Ausbeuten, und es war möglich, einen Substitutionsgrad von 80% zu erreichen. Dieser hohe Bromierungsgrad bietet die Möglichkeit, in der späteren Membran bei einer kompletten Quaternisierung auch eine hohe Dichte an Anionenaustauschergruppen zu erreichen. Mit der Optimierung des ersten Syntheseschrittes konnte BrPPO reproduzierbar erzeugt werden und wurde direkt in der Membrandarstellung eingesetzt.

Tabelle 1: Variation der eingesetzten Stoffmenge von NBS zum Erhalt verschiedener Bromierungsgrade

Polymer	Theoretischer Substitutionsgrad [%]	Mol NBS/ Mol PPO_{Einheit}	Experimenteller Substitutionsgrad [%]	Ausbeute [%]
BrPPO 1	30	1,15	35	88
BrPPO 2	50	1,45	47	88
BrPPO 3	80	2,33	84	96

In Abbildung 1 ist die Umsetzung des bromierten PPO's mit tertiären Aminen und Diaminen, um Membranen nach dem Stand der Technik zu synthetisieren, dargestellt.

Es wurden zwei verschiedene Wege gewählt, um die Aminierung zu erreichen. Bei der *ex situ* Variante wurde eine Membran aus bromierten PPO in verschiedene Aminlösungen eingelegt und bei der *in situ* Variante wurde das betreffende Amin direkt zum gelösten Polymer gegeben und anschließend die Membran geformt.

Für die *ex situ* Methode wurde eine Membran aus 80% BrPPO hergestellt. Diese wurde in 50% ethanolische und wässrige Lösungen von Triethylamin, DABCO und Benzyldimethylamin eingelegt. Die Zeit und Temperatur für die Quarternisierung wurde variiert, und dennoch wurden nur mäßige IEC-Werte von 0,2 bis 0,6 meq/g erhalten. Diese Werte (und damit auch die OH⁻-Leitfähigkeit sind zu gering, um die Membranen sinnvoll im Brennstoffzellenbetrieb einzusetzen.

Beim Einlegen der Membran in Trimethylaminlösung kam es zu einem Auflösen der Membran, was dafür spricht, dass der Quarternisierungsgrad so hoch war, dass die Hydrophilie stark anstieg bis hin zur Löslichkeit. Eine kovalente Vernetzung, wie im Projekt angestrebt, scheint also sehr wichtig

und sinnvoll zu sein, um die hohe Hydrophilie beizubehalten und eine zu starke Quellung bzw. ein Auflösen zu verhindern.

Mit der *in situ* Methode wurde nun versucht, diese kovalente Vernetzung zu erzeugen. Hierfür wurde das Diamin DABCO in DMAc gelöst und der Lösung von BrPPO zugefügt. Anschließend wurde die Lösung gegossen und im Umluftofen abgedampft. Leider war so keine Membran zu erhalten. Es entstanden eher viele kleine Teilstücke, welche stark in sich gekrümmt waren. Dies lies durchaus auf eine Vernetzung schließen, die solch große Spannung hervorrief, dass es zu Brüchen im Film kam.

Um die Bruchbildung zu vermeiden, musste ein zusätzliches Polymer für mechanische Stabilität eingebunden werden. Um die Stabilität zu erhöhen, wurde nun der Anionenaustauscher mittels einer neuen Methode in eine Matrix eingebettet. Dieses Polymer sollte als passive Matrix dienen und keinen Einfluss auf den IEC (außer dem Verdünnungseffekt) oder die Leitfähigkeit ausüben. Es wurden die in Abbildung 2 dargestellten Polymere gewählt, welche entweder käuflich zu erwerben sind oder in unserer Arbeitsgruppe hergestellt wurden. Entscheidend bei diesen Versuchen war es, dass die Mischung der Polymere einen homogenen Film bildeten.

Alle Membranversuche wurden mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an Matrixpolymer unternommen; es wurden 30gew%, 50gew%, 70gew% und 90gew% an Polymer zugefügt. Bei allen Matrixversuchen wurde festgestellt, dass 50gew% eine Mindestmenge war, um eine mechanische Stabilität des Films zu erreichen. Jedoch war auch bei 50gew% der entstandene Film noch sehr brüchig.

Unter Verwendung von PFS001 konnten ausschließlich Bruchstücke erhalten werden, egal wie viel Gewichtsprozent Matrix verwendet worden waren. Dabei erschien die Polymerblendlösung noch homogen, die daraus hergestellte Membran war es dann leider nicht mehr.

Unter Verwendung von PFS028 konnte ab 90gew% eine schöne Membran gewonnen werden. Leider besaß diese durch den hohen Gehalt an Matrixpolymer nur einen IEC von 0,38 meq/g. Daraufhin wurden auch Membranen mit einem Anteil 75gew% und 85gew% hergestellt. Diese waren leider mechnisch auch nicht stabil. Trotzdem erscheint, dieses Polymer als Matrix vielversprechend aufgrund der guten Homogenität. Die zahlenmittlere Molmasse von PFS028 betrug nur 70000 Da. Wenn es möglich wäre, hier eine größere Molmasse zu erzielen, würde auch weniger Material benötigt werden, um eine Membran mit eine ausreichenden mechanischen Stabilität bei 80gew% oder gar 70gew% zu erhalten. Dann würde man auch höhere IEC-Werte erhalten. Da das Material jedoch nicht mit einer höheren Molmasse verfügbar war, wurde nicht weiter daran gearbeitet.

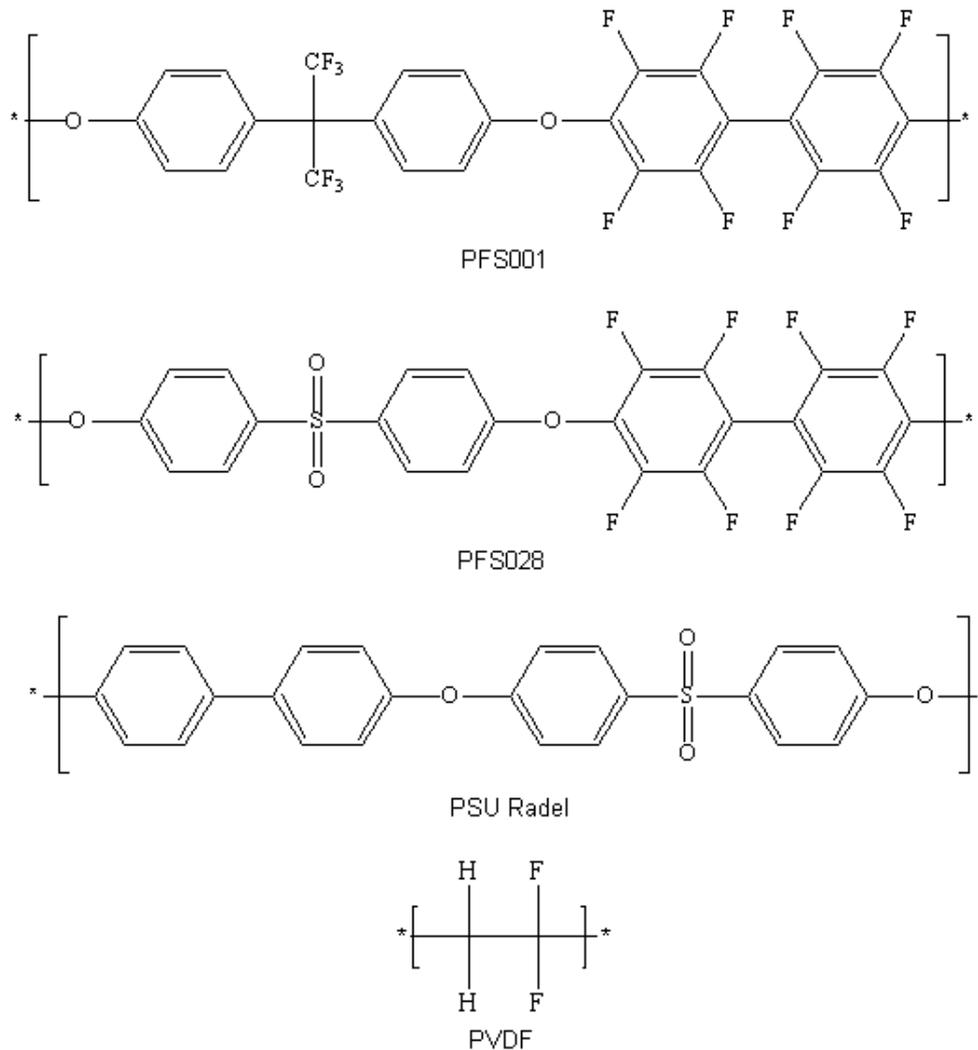


Abbildung 2: Verwendete Polymere als passive Matrix

Mit der Verwendung von kommerziellen PSU Radel als Matrixpolymer wurden bessere Ergebnisse erzielt. Sie sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die erhaltenen IEC-Werte der 90gew% und 70gew% waren zusammen mit der relativ guten mechanischen Stabilität gut genug um Membranen mit 75gew%, 80gew% und 85gew% Matrixpolymer zu erhalten. Zusätzlich wurde bei 75gew% der DABCO-Gehalt variiert um die Membraneigenschaften genauer untersuchen zu können. Bei Zugabe von mehr DABCO erhöhten sich die IEC-Werte leicht. Um den IEC-Wert zu bestimmen, wurden die Membranen, wie üblich, in 1 N KOH eingelegt. Leider verloren die Membranen dabei an mechanischer Stabilität, und es wurden aus diesem Grunde keine weiterführenden Untersuchungen der Eigenschaften durchgeführt.

Tabelle 2: IEC-Werte von unterschiedlichen Membranen mit PSU Radel als Matrix

Gew%	Stöchiometrie	IEC
PSU Radel	BrPPO:DABCO	[meq/g]

90	1:0,75	0,4
85	1:0,75	0,7
80	1:0,75	1,0
75	1:0,75	1,2
75	1:0,83	1,1
75	1:1,25	1,4
75	1:1,62	1,4
70	1:0,75	1,3

Schlussendlich verliefen die Versuche unter Verwendung von PVDF am vielversprechendsten. Nach Herstellerangaben besitzt das Polymer eine gewichtsmittlere Molmasse von 534000 Da. Im Gegensatz zum Polymer PFS028 ist bei PVDF die Molmasse ausreichend hoch, um eine stabile Matrix bilden zu können. Aber auch hier musste mindestens 50gew% eingesetzt werden um eine halbwegs stabile Membran darzustellen. In Tabelle 3 sind die Membranen mit 75-90gew% dargestellt. Wie gut zu erkennen ist, nimmt der IEC-Wert mit zunehmendem Gehalt an Matrixpolymer ab. Bei einem Gehalt von 80gew% und 85gew% PVDF erschienen die Membran mechanisch am stabilsten. Deshalb wurden für beide Reihen verschiedene DABCO Gehalte eingesetzt. Der Unterschied der IEC-Werte war jedoch sehr gering, worauf später noch eingegangen wird.

Tabelle 3: IEC-Werte von unterschiedlichen Membranen mit PVDF als Matrix

Gew%	Stöchiometrie	IEC
PVDF	BrPPO:DABCO	[meq/g]
90	1:0,75	0,6
85	1:0,75	0,8
85	1:0,83	0,8
85	1:1,25	0,9
85	1:1,62	0,9
80	1:0,75	0,9
80	1:0,83	0,8
80	1:1,25	1,0
80	1:1,62	1,0
75	1:0,75	1,4

Die Untersuchungen führten dann zu dem Ergebnis, dass 80gew% PVDF das beste Verhältnis zwischen mechanischer Stabilität und einem guten Ionenaustauschergehalt ergeben.

Mit dem Verhältnis 80gew% PVDF und 20gew% BrPPO wurden sogenannte F Membranen mit einer unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzung zwischen DABCO und der bromierten Methylgruppe hergestellt. Die Zusammensetzung wurde so gewählt, dass drei unterschiedliche Vernetzungsgrade entstehen. Bei einer Zugabe eines Moleküls von DABCO zu einer bromierten Seitengruppe (1:1) dürfte keine Vernetzung auftreten. Wird aber nur die Hälfte an DABCO zugegeben, so müsste es theoretisch zu einer 100% Vernetzung kommen da das DABCO ein Diamin ist, bei dem jedes Stickstoffatom mit einer bromierten Seitenkette reagieren kann. Basierend auf diesen theoretischen Betrachtungen wurde die Stoffmenge an DABCO bestimmt, um Vernetzungsgrade von 0%, 50% und 100% zu erhalten. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 4 dargestellt. Dass der experimentelle Vernetzungsgrad stark von dem theoretischen Vernetzungsgrad abweicht, war so nicht zu erwarten, wurde aber bisher in der Literatur nicht untersucht.

Tabelle 4: Experimenteller Vernetzungsgrad vs. Theoretischer Vernetzungsgrad

Membran	Stöchio- metrie*	IEC [meq/g]	Theoretischer Vernetzungs- grad [%]	Experimenteller Vernetzungs- grad [%]	Leitfähigkeit** [mS/cm]
F1	1:1	1,1	0	78	2,3
F2	1:0.75	1,0	50	79	1,8
F3	1:0.5	0,7	100	84	0,9
G1	1:1	1,1	0	76	5,4
G2	1:0.75	0,9	50	82	4,6
G3	1:0.5	0,6	100	84	2,5

*molares Verhältnis

**in 1M NaCl bei RT gemessen

Jede stöchiometrische Variante führte zu einem sehr hohen Vernetzungsgrad. Die Versuche wurden mehrfach durchgeführt, und immer wurde das gleiche Ergebnis erhalten. Hinzu kommt, dass die Vernetzung sehr schnell von statten geht, wodurch die verschiedenen Komponenten vor und während der Vermischung gekühlt werden mussten, um eine ausreichende Vermischungszeit („Topfzeit“) zu gewährleisten und eine Membran vor der Gelierung der Blendlösung gießen zu können. Die Reaktivität zwischen DABCO und dem bromierten PPO scheint sehr hoch zu sein, und auch nach der Reaktion des ersten tertiären Amins mit dem BrPPO bleibt die hohe Reaktivität des zweiten tertiären Amins im DABCO erhalten. Dieses reagiert dann ebenso schnell mit einer weiteren Brommethylgruppe, so dass die Vernetzung nahezu augenblicklich eintritt. Dies führt dazu, dass selbst bei Zugaben von großen Überschüssen an DABCO immer eine Vernetzung stattfindet. Daher spielt es keine Rolle, ob wie in den Tabellen 2 und 3 aufgelistet, ein Überschuss von 1,25 oder 1,62 DABCO-Molekülen pro CH₂Br-Gruppe zugegeben wird - die erhaltenen IEC-

Werte sind dann jeweils vergleichbar. Diese große Reaktivität, welche das DABCO Molekül aufweist, ist sehr interessant und auch hilfreich bei der Darstellung von kovalent vernetzten Membranen.

Die gezeigten Membranen in dieser Arbeit unterscheiden sich nur um 1% bis 8% im Vernetzungsgrad, wobei dieser geringe Unterschied große Auswirkungen auf die Membraneigenschaften hat, wie an den IEC-Werten und der Leitfähigkeit aus Tabelle 4 abzuleiten ist. Dass diese Daten abnehmen, während der Vernetzungsgrad steigt, kann auf die Morphologie der Membran zurückgeführt werden, wurde aber zu Beginn des Projektes nicht erwartet. Theoretisch steigt mit erhöhtem Vernetzungsgrad auch die Anzahl an vorhandenen quartären Ammoniumgruppen, und deshalb müsste auch der IEC-Wert steigen. Der Einfluss der sich in der Membran gebildeten Morphologie scheint aber größer zu sein. Es wird davon ausgegangen, dass die hohe Vernetzung zu einer Verengung der Struktur führt, und dadurch nicht mehr jede Ammoniumgruppe zugänglich für Ionenaustausch ist. Dadurch sinken die experimentelle Ionenaustauscherkapazität und die Leitfähigkeit.

Mit zunehmenden Vernetzungsgrad verengt sich das Kanalsystem, welches für die Leitung von Ionen benötigt wird. Diese Verengung führt dazu, dass die Ionen schlechter transportiert werden. Dies soll mit der Abbildung 3 verdeutlicht werden. Auf der linken Seite der Reaktionsgleichung ist ein Polymer mit funktionellen Seitengruppen abgebildet. In dieser Arbeit definiert die linke Seite das brommethylierte PPO. Nach Zugabe des Diamins wird ein Polymernetzwerk erhalten. Dabei reagiert das Diamin mit einer funktionellen CH_2 -Gruppe zu einer anionenleitfähigen Gruppe. Zeitgleich bildet sich zwischen den einzelnen Polymersträngen eine Verbindung aus. Gibt es nun sehr viele dieser Verbindungen steigt damit der Vernetzungsgrad. Die Ionen, die durch die Membran transportiert werden sollen, haben es schwerer, einen Weg durch die Membran zu finden. Dies drückt sich dann auch in den geringeren Leitfähigkeitswerten aus (siehe Tabelle 4).

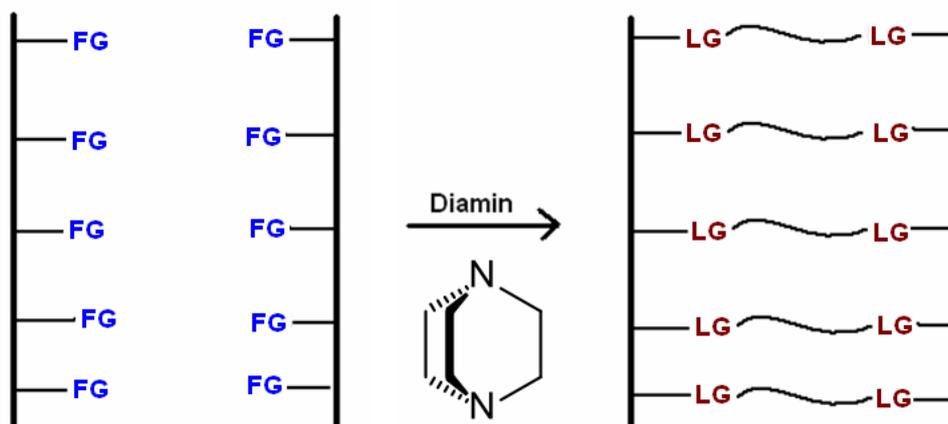


Abbildung 3: Quaternisierungs-/Vernetzungsreaktion

Um dieses Problem zu beheben, kann die Verbindung zwischen den einzelnen Polymersträngen verlängert werden. So würde sich der Vernetzungsgrad nicht ändern, aber die einzelnen Transportkanäle würden größer werden. In dieser Arbeit wurde dazu zusätzlich Diiodbutan in die Membran eingebunden. So entstanden für die Membranen nach Stand der Technik zwei verschiedenen Typen in diesem Projekt, die Membranen F und G, welche in Abbildung 4 dargestellt sind. Die F Membran stellt das System nur mit DABCO dar, und bei der Darstellung der G Membran wurde zusätzlich Diiodbutan verwendet. Auch für die G Membran wurden drei unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen hergestellt um die Vernetzungsgrade 0%, 50% und 100% zu erhalten. Hier stimmt der theoretische Vernetzungsgrad auch nicht mit dem experimentellen Wert überein. Die Ionenaustauscherkapazität ist vergleichbar mit dem der F Membrane, was nur verständlich ist, da durch die Addition von DIB keine zusätzlichen Ammoniumgruppen geschaffen wurden. Und, wie erwartet, zeigt Membran G durch die Vergrößerung des Kanalsystems eine bessere Leitfähigkeit (siehe Tabelle 4).

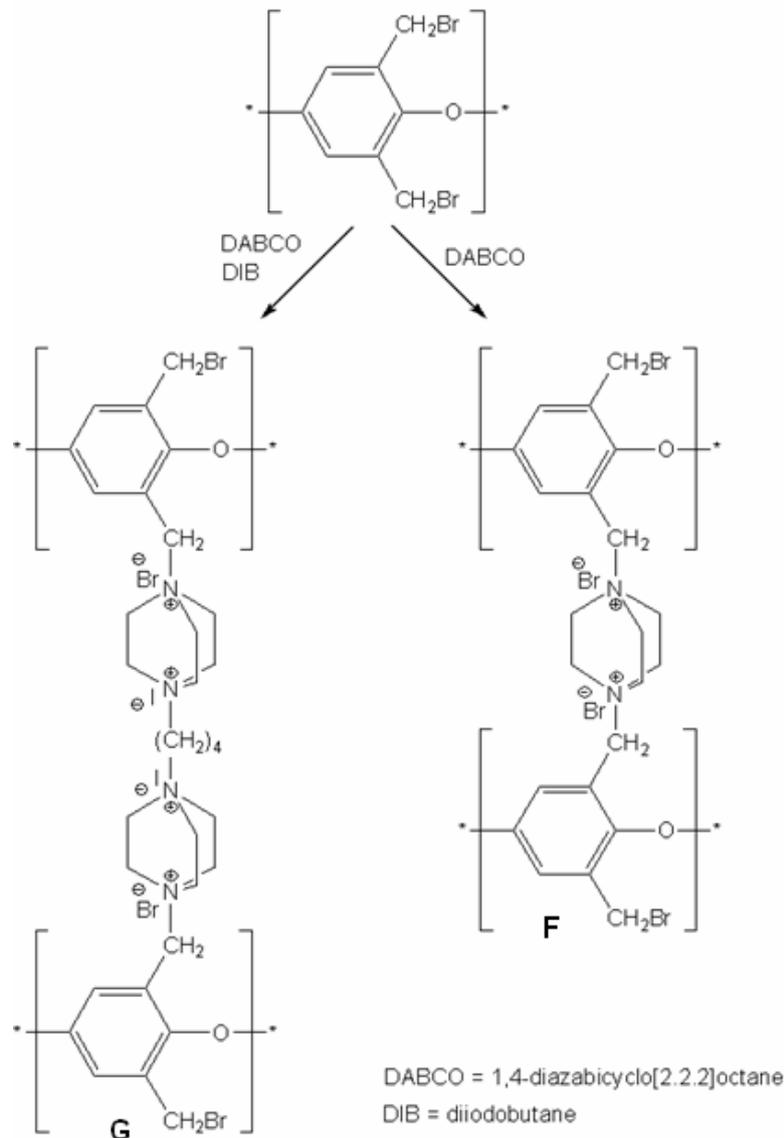


Abbildung 4: Membrantypen F und G mit PVDF als Matrix

2.2 Entwicklung einer Messmethodik für IEC-, Leitfähigkeits- und Alkalische Stabilitäts-Bestimmung

In der bestehenden Literatur existieren keine einheitlichen Methoden zur Ermittlung der Eigenschaften von Anionenaustauschermembranen. Deshalb wurde im Projekt eine Methodik für die Charakterisierung der Anionenaustauschermembranen entwickelt. Um die Membranen in die Hydroxidform zu überführen, mussten sie in eine Hydroxidlösung eingelegt werden. Da es in der Literatur keine einheitlichen Vorgaben gibt, wurden die Art der Hydroxidlösung, die Temperatur und der Zeitraum für den maximalen Austausch bestimmt. Das Austauschen der Ionen in alkalischer Lösung konkurriert gleichzeitig mit der alkalischen Stabilität der Membran, was bedeutet, dass die Ionenaustausch-Bedingungen so gewählt werden müssen, dass die Membran hierbei nicht oder nur wenig chemisch angegriffen wird. Deshalb wurde die Austauschtemperatur zu 25°C und 50°C gewählt. Auch wurde die Zeit auf 24 h begrenzt, um einen Abbau der Membran zu verhindern. Auch stimmt man in der Literatur nicht darin überein, ob Kaliumhydroxidlösung oder Natriumhydroxidlösung die bessere Wahl für den Austausch der Bromidionen gegen Hydroxidionen ist. Deshalb wurde beide Hydroxide mit einer Konzentration von 1 mol/l getestet. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 5: Bestimmung der Konditionen des IEC's am Beispiel der F1 Membran

Zeit [h]	IEC [meq/g]	IEC [meq/g]	IEC [meq/g]	IEC [meq/g]
	25°C NaOH	25°C KOH	50°C NaOH	50°C KOH
1	0,8	0,7	0,9	0,9
3	0,8	0,8	1,0	1,1
5	0,8	0,8	1,0	1,1
24	1,0	1,0	1,2	1,3

Wie gut zu erkennen, ist bereits nach 1 h ein erhöhter IEC festzustellen und zwar sowohl bei 25°C als auch bei 50°C. Es konnten dann nach 3 h und 5 h keine weiteren Veränderungen bei 25°C festgestellt werden. Erst ab 24 h erhöht sich der Wert auf 1,0 meq/g. Im Gegensatz zu 50°C konnte bei 25°C kein Unterschied zwischen der Verwendung einer wässrigen 1 M NaOH oder einer wässrigen 1 M KOH festgestellt werden. Bei 50°C erweist sich die KOH-Lösung als leicht bessere Austauscherlösung. Bei erhöhten Temperaturen ist eine leichte Erhöhung der IEC auch nach 3 h festzustellen, und dann nochmals nach 24 h. Bezugnehmend darauf, dass im späteren Brennstoffzellenteststand ebenfalls KOH-Lösung eingesetzt wird, wurde entschieden, die IEC-Werte bei 50°C für 24 h in 1 M KOH zu ermitteln.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit erwies sich als äußerst schwierig. Zu Beginn wurden die Membranproben in der OH-Form vermessen. Leider konnten hier keine reproduzierbaren Daten gewonnen werden. Eine Literaturrecherche führte zu dem Ergebnis, dass die OH-Form einer Membran nur unter inerter Atmosphäre stabil ist. An Luft und damit unter CO_2 Einfluss werden die Hydroxidionen in Carbonat- und Hydrogencarbonationen durch Reaktion des CO_2 mit den OH-Ionen umgewandelt. Dies geschieht sehr schnell - jeder Kontakt der Membran mit der Luft führt zu einem Verlust an Leitfähigkeit. In Tabelle 6 sind die Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Ionen aufgeführt. Wie gut zu sehen ist, besitzt das Hydrogenkarbonat eine deutlich geringere Leitfähigkeit als das Hydroxidion. Bei den Leitfähigkeitsmessungen der Proben wurden also immer Mischleitfähigkeiten zwischen OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} gemessen. Um diese Probleme zu umgehen, wurden Messungen mit der für das Projekt angeschafften fumatech-Messzelle in 1 N KOH durchgeführt. Leider bildete sich ein Flüssigkeitsfilm zwischen der Probe und den Elektroden, was zu irregulären Meßwerten führte. Schließlich wurde beschlossen, die Messung der Membran in der Chloridionen-Form durchzuführen. Die Ammoniumchloridgruppe ist an der Luft stabil. Wie in Tabelle 6 zu erkennen, weist die Chloridform eine gut dreimal kleinere Äquivalentleitfähigkeit auf als die Hydroxidform. Daher sind die gemessenen Leitfähigkeitswerte deutlich geringer als bei der Hydroxidform. Sie sind aber ausreichend hoch, um die Membranen zu charakterisieren und die Proben zu selektieren, deren Untersuchung in der DMFC aussichtsreich ist.

Tabelle 6: Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Ionen

Ion	Äquivalentleitfähigkeit [Scm ² /eq]
H⁺	349.8
K⁺	73.5
Cl⁻	76.4
HCO₃⁻	45.4
OH⁻	199.1

Um den Vernetzungsgrad der Membranen zu ermitteln, wurden die Proben 4 d in DMAc bei 80°C, 2 d in H₂O bei 80°C und 1 d in MeOH bei RT eingelegt. Während der Extraktion lösten sich alle Komponenten aus der Membran heraus, die nicht im kovalenten Netzwerk eingebunden waren. Dies betrifft vor allem die Additive, welche während der Reaktion nicht umgesetzt werden konnten. Die Membranproben werden vor und nach der Extraktion im trockenen Zustand gewogen, um den Vernetzungsgrad zu bestimmen. Die weiteren Untersuchungen der Membranproben wurden immer mit extrahierten Membranen durchgeführt.

Die entwickelten Membranen sollten im Laufe dieser Arbeit in der DMFC eingesetzt werden. Diese wurde unter anderem mit 4 M Methanol betrieben. Um das MeOH- und H₂O-Aufnahmeverhalten der Membranen zu ermitteln, wurden Tests in 4 M Methanol und Wasser bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass die untersuchten Membranen sowohl in Wasser wie auch in der Methanollösung, das gleiche Verhalten zeigten. Deshalb wird im folgenden Abschnitt ausschließlich von den Untersuchungen in 4 M Methanol berichtet, und alle Daten beziehen sich auch automatisch auf die Wasseraufnahme. Es wurden keine Aufnahmetests in reiner Methanol durchgeführt, da spätere DMFC-Messungen bei 80°C stattfinden sollten und diese Temperatur bei Aufnahmetests in reinem Methanol nicht erreicht werden können, da der Siedepunkt von reinem MeOH 54°C beträgt.

In Abbildung 5 sind die Methanolaufnahmen der F und G Membranen über der Temperatur dargestellt. Bis auf die F1 Membran erreichen alle Proben ihre maximale Aufnahmekapazität bereits bei 25°C. Das heißt, dass auch bei höheren Temperaturen die Struktur innerhalb der Membranen sich nicht erweitert, um mehr Lösemittel aufzunehmen. Weiterhin ist gut zu erkennen, dass die G Membranen eine geringere Aufnahmekapazität aufweisen als die F Membranen. Dies ist auf die zusätzliche DIB Gruppe zurückzuführen. Durch diese wird eine erhöhte Hydrophobie in die Membran eingeführt, und die Aufnahmekapazität sinkt dadurch. Generell ist die Aufnahmekapazität der F und G Membranen mit 7 – 14% sehr gering, verglichen mit der Aufnahme von 50% einer kommerziellen Tokuyama A006 Membran. Diese geringe Aufnahme könnte sich jedoch beim späteren Einsatz in der DMFC als positiv erweisen. Eine geringe Aufnahme an Lösemittel sollte auch einen geringen Lösemitteldurchtritt bedeuten. Dieser stellt eines der größten Probleme in der DMFC dar.

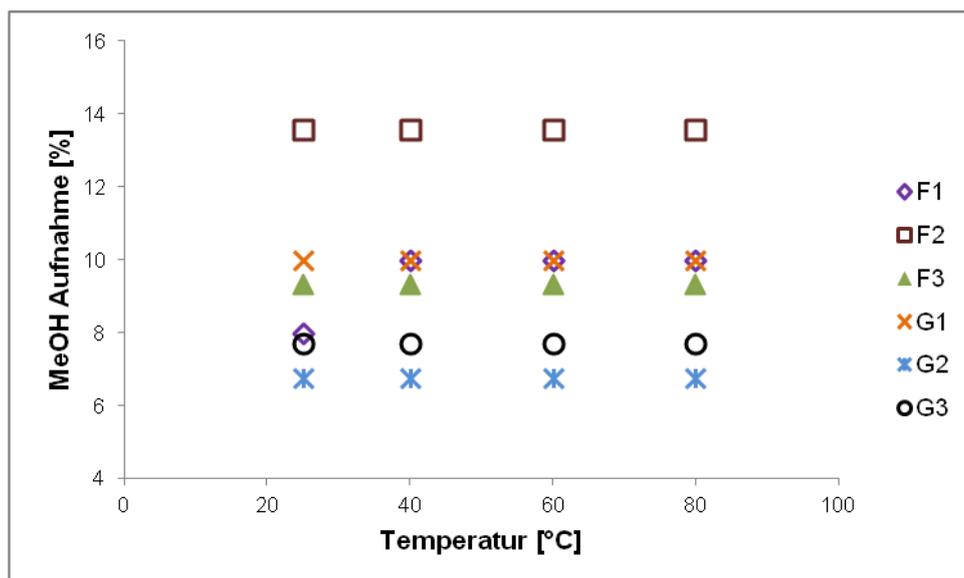


Abbildung 5: Methanolaufnahme der F und G Membranen bei verschiedenen Temperaturen

Ob die Membranen in alkalischer Lösung degradiert werden, kann über die Leitfähigkeit und die Ionenaustauscherkapazität bestimmt werden. Die Membranen wurden für 1 – 10 Tage in 1 N KOH bei 90°C eingelegt. Durch die Anwendung von höheren Temperaturen sollte die Degradation der Membranen beschleunigt werden, auch wenn 90°C normalerweise keine Anwendung in der alkalischen DMFC finden. In Abbildung 6+7 sind die Leitfähigkeiten und in Abbildung 8+9 die IEC-Werte von den G und F Membranen dargestellt. Alle Membranen zeigen eine hervorragende Stabilität. Wie zu erwarten, kam es in den ersten Tagen in der Membran zu einem zusätzlichem Austausch der Hydroxidionen als Gegenionen, und dies führt dann auch zu einer leichten Erhöhung des IEC-Wertes und der Leitfähigkeiten. Anschließend wurde erwartet, dass die Degradation zu einem Absinken der Leitfähigkeit und der IEC-Werte führen würden. Jedoch verhalten sich die ermittelten Werte äußerst stabil. Dies führt zu der Vermutung, dass die gebildete kovalente Vernetzung zwischen der DABCO – Gruppe und dem bromierten PPO sehr stabil ist und nicht oder nur sehr gering von den Hydroxidionen angegriffen wird. Jedoch ist zu erwähnen, dass die mechanische Stabilität der Proben gelitten hat. Aufgrund der erhaltenen oder verbesserten Leitfähigkeitswerte, wird davon ausgegangen, dass sich das PVDF abbaut. Dieses Material wurde ausschließlich zur mechanischen Stabilität eingesetzt und erfüllte keine weiteren Funktionen in der Membran. Um die Theorie des PVDF-Zerfalls zu erhärten, wurden die einzelnen Lösungen des Versuches mit einer Fluoridelektrode untersucht. Dabei konnten Fluoridionen in signifikanter Konzentration gefunden werden. Dies stützt die Theorie, dass die Hydroxidionen eher die Hauptkette des PVDF angreifen als die quaternären Ammoniumgruppen. Falls in der weitergehenden Forschung ein Matrixpolymer gefunden wird, das eine höhere alkalische Stabilität mitbringt, wird dieser Membrantyp ein hohes Potential als AEM für alkalische Brennstoffzellen oder Elektrolyse aufweisen. Wie schon erwähnt, könnte der Einsatz des Polymers PFS028 mit einer höheren Molmasse hier zu Verbesserungen führen.

Die Stabilität der AEM mit PVDF-Matrixpolymer war jedoch soweit ausreichend, dass die F1 und die F2 Membrane vom ZSW in einer alkalischen DMFC getestet wurde.

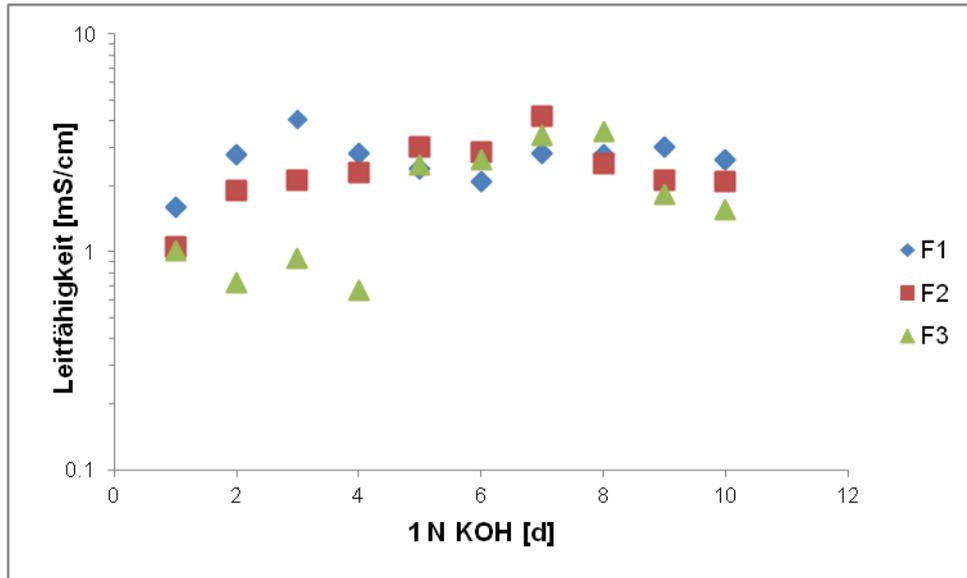


Abbildung 6: Leitfähigkeit der F Membranen nach unterschiedlichen Tagen in 1 N KOH bei 90°C

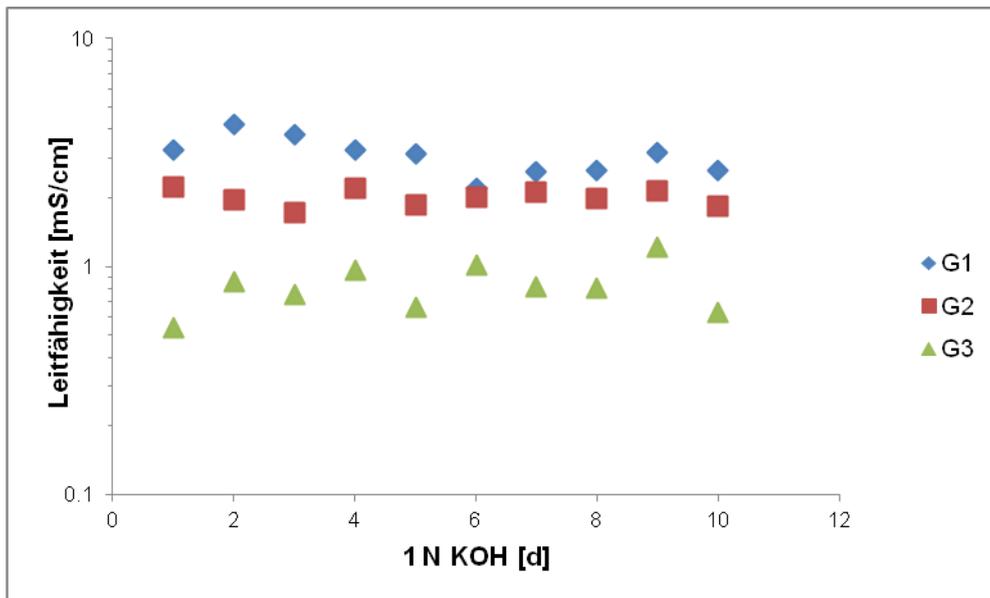


Abbildung 7: Leitfähigkeit der G Membranen nach unterschiedlichen Tagen in 1 N KOH bei 90°C

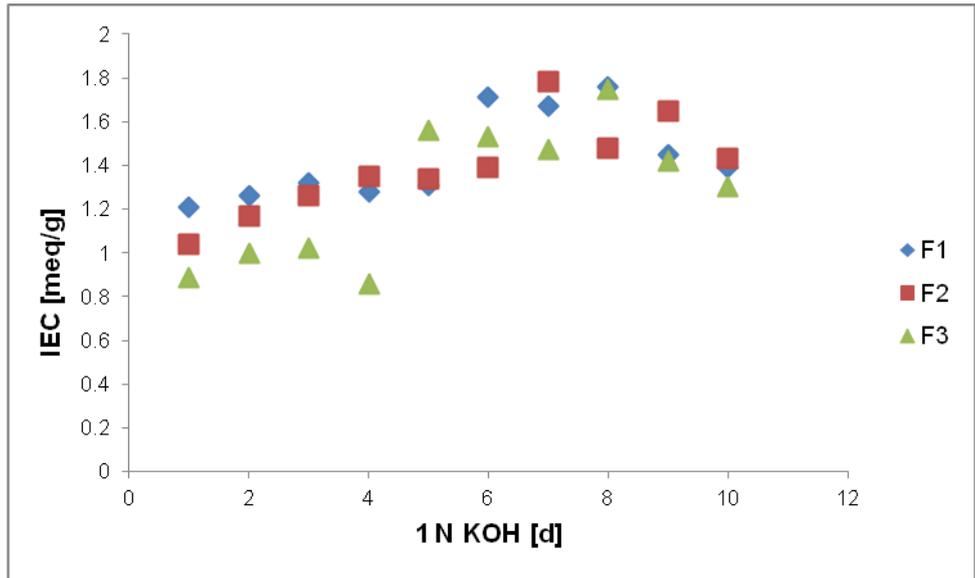


Abbildung 8: IEC-Werte der F Membranen nach unterschiedlichen Tagen in 1 N KOH bei 90°C

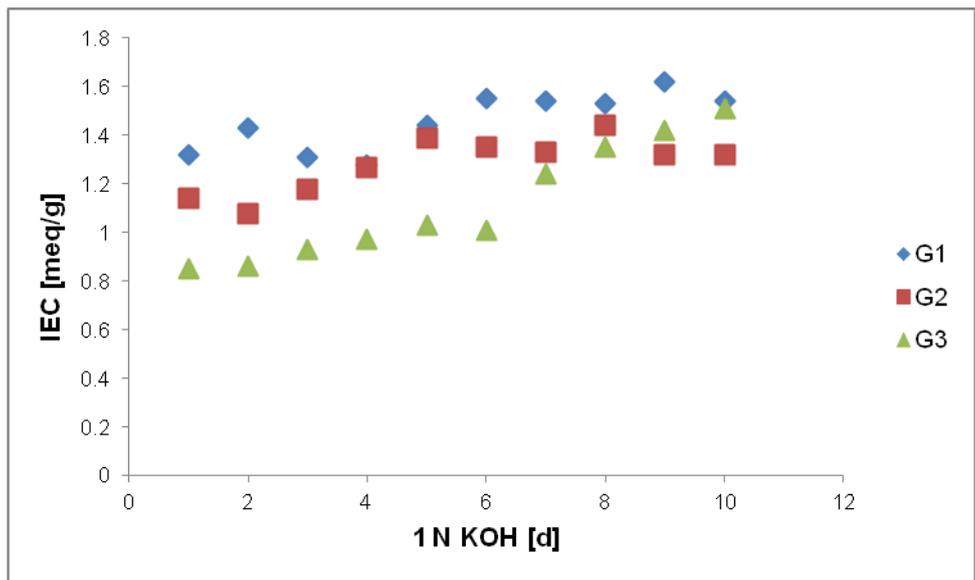


Abbildung 9: IEC-Werte der G Membranen nach unterschiedlichen Tagen in 1 N KOH bei 90°C

2.3 Synthese und Charakterisierung von neuartigen Membranen

Nach der Darstellung der Membranen des Standes der Technik und der Entwicklung der Messmethodik wurde im Projekt nach neuen, verbesserten Systemen für Anionenaustauschermembranen geforscht. Dazu wurden, wie im Forschungsprojekt beschrieben, drei Hauptsyntheserouten gewählt (Abbildung 10-12). Um die Anionenaustauschermembranen darzustellen, mussten zuerst die Polymertypen I-III synthetisiert werden. In den ersten Monaten dieser Arbeit wurde Polymertyp I + II erfolgreich über eine Metallierungsreaktion synthetisiert. In

den Polymertyp I konnten dabei 1,7 Gruppen pro Wiederholungseinheit eingebaut werden. Es wurde eine zahlenmittlere Molmasse von 56000 Da erreicht. Bei der Synthese von Polymertyp II war es auch möglich 1,7 Gruppen einzubauen, und es wurde eine zahlenmittlere Molmasse von 10000 Da erreicht. Um Polymertyp III zu synthetisieren wurde eine Vorschrift aus der niedermolekularen organischen Chemie erfolgreich angewendet. Es wurde hauptsächlich die Temperatur und die Reaktionszeit erhöht. Diese Reaktion konnte mit guten Ausbeuten durchgeführt werden, und was am wichtigsten erscheint, mit nicht toxischen Reagenzien. So ist es das erste Mal gelungen, methyliertes PBI darzustellen, ohne giftiges und cancerogenes Methyljodid oder ähnliches zu verwenden.

Nach der Synthese aller Polymertypen wurde versucht diese zu vernetzen und zu aminieren.

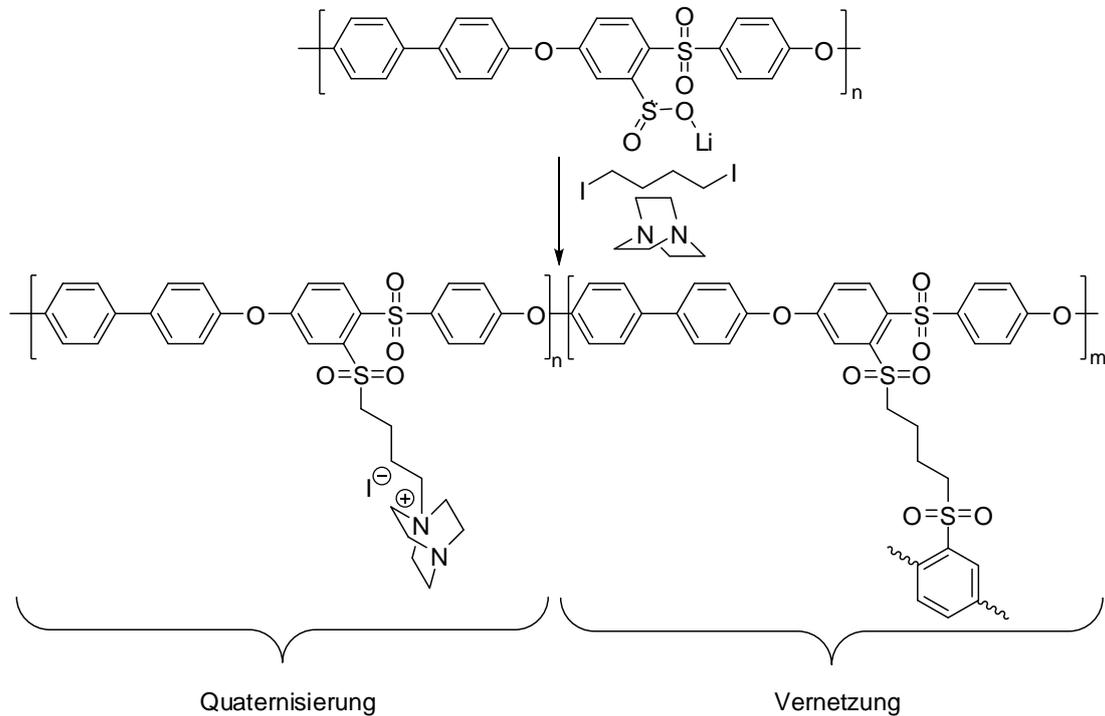


Abbildung 10: Darstellung neuer Anionenaustauschermembranen unter Verwendung von Polymertyp I und anschließender Aminierung

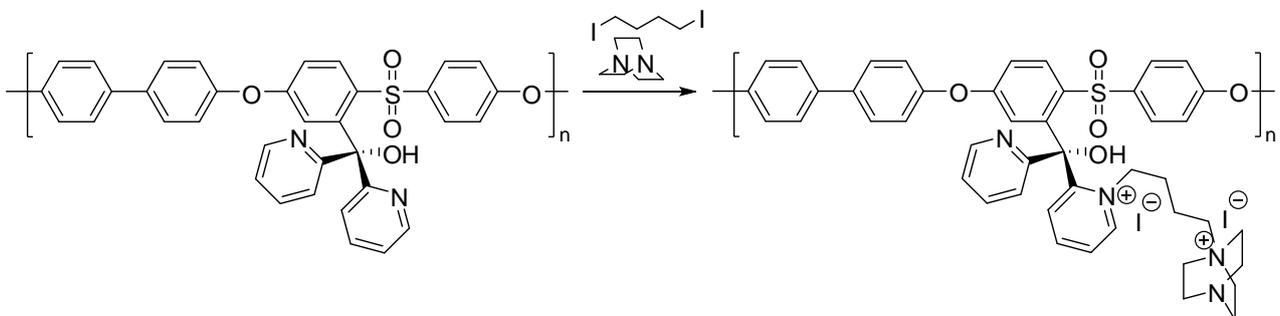


Abbildung 11: Darstellung neuer Anionenaustauschermembranen unter Verwendung von Polymertyp II und anschließender Aminierung

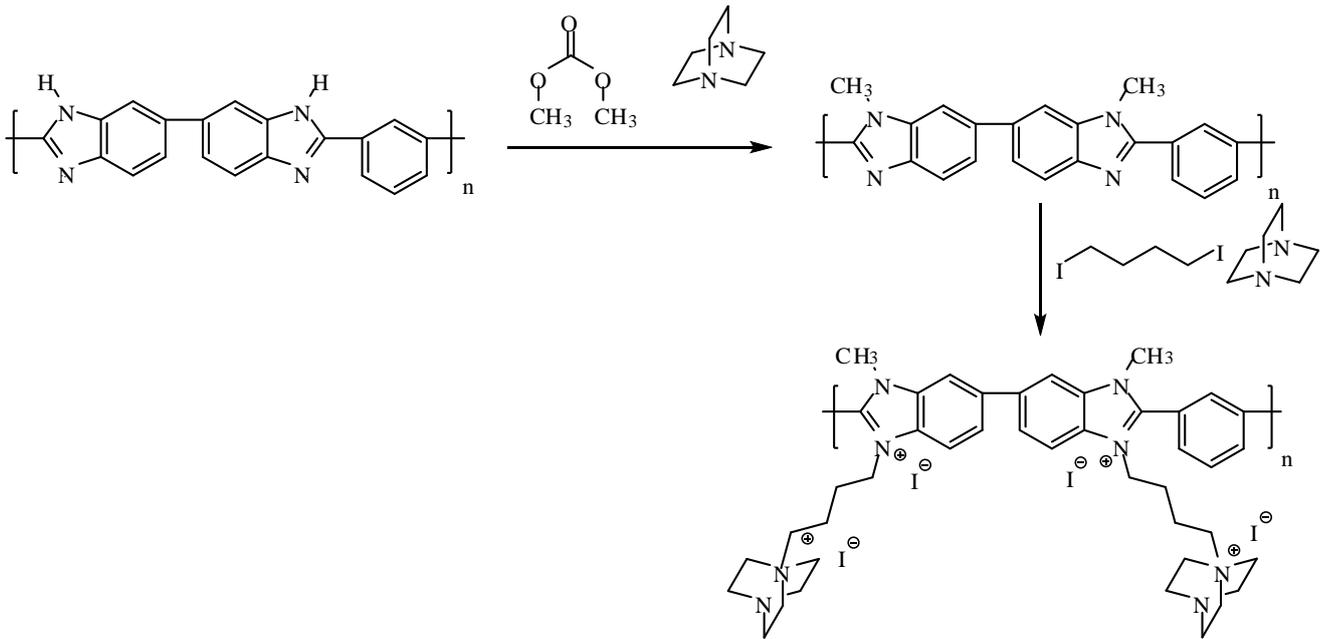


Abbildung 12: Darstellung neuer Anionenaustauschermembranen unter Verwendung von Polymertyp III und anschließender Aminierung

2.4 Membranbildung unter Verwendung von Polymertyp I

Zu Beginn wurde versucht, Polymertyp I mit Diiodbutan und DABCO zu einer Membran umzusetzen. Die entstehenden Membranen waren jedoch sehr brüchig und teilweise inhomogen. Die Brüchigkeit geht vor allem vom Hauptpolymer aus, welches trotz einer Molmasse nicht genügend eigene chemische Stabilität aufweist. Deshalb wurde auch hier auf eine Matrix zurückgegriffen. Dazu wurden PSU Radel und PVDF verwendet. Beide Membrantypen waren in allen Gewichtsprozenten nicht transparent und wiesen eine leichte Inhomogenität auf. Dann wurde PBIOO und methyliertes PBIOO (Polymertyp III) als Matrixelement verwendet. PBIOO führte zu einer starken Zweiphasenbildung in der Membran und wurde deshalb nicht weiter als Matrixkomponente in Betracht gezogen. Die Versuche mit Polymertyp III lieferten jedoch sehr homogene Membranen. Auf die genauen Eigenschaften dieser Membranen wird in dem Abschnitt des Polymertyps III genauer eingegangen.

2.5 Membranbildung unter Verwendung von Polymertyp II

Durch die geringe Molmasse war es nicht möglich eine reine Membran aus Polymertyp II darzustellen. Deshalb wurde gleich nach einem geeigneten Matrixpolymer gesucht. Getestet wurden PVDF, PSU Radel, PBIOO und Polymertyp III. Da die Struktur von Polymertyp II bereits tertiäre Stickstoffe enthält, wurde zusätzlich zur Matrix nur noch Diiodbutan zugegeben. Die Lösungen von PVDF und PSU Radel waren jeweils nicht mischbar mit der Lösung von Polymertyp

II. Da die Lösungen bereits inhomogen waren, betraf dies natürlich auch die Membran. Die Verwendung von Polymertyp III führte nicht zu einem gleichen guten Ergebnis wie bei Polymertyp I. Die erhaltenen Membranen waren leider stark inhomogen. Die Verwendung von PBIOO als Matrixelement war erfolgreicher. In Tabelle 7 sind die verschiedenen Membranen, welche mit PBIOO, Polymertyp II und Diiodbutan hergestellt worden sind, dargestellt.

Tabelle 7: IEC und Vernetzungsgrad der Membranen aus Polymertyp II und PBIOO

Gew% PBIOO	Stöchiometrie PII : DIB	IEC [meq/g]	Vernetzungsgrad [%]
5	1:1,7	0,5	-
10	1:1,7	0,7	-
13	1:1,7	0,9	-
16	1:1,7	0,9	-
20	1:1,28	1,3	-
50	1:0,85	1,6	80
50	1:1,28	1,4	81
50	1:1,7	1,4	83
70	1:0,85	1,8	83
70	1:1,28	1,7	81
70	1:1,7	1,7	86

Die Membranen mit einem geringen Gehalt an Matrix waren bereits mechanisch stabil. Wie sich jedoch herausstellte, erhöhte sich die Ionenaustauscherkapazität, mit zunehmendem Gehalt an PBIOO. Deshalb wurden die Stoffmenge an DIB in der Membran bei 50gew% und 70gew% variiert. Wie auch schon bei den Membranen des Standes der Technik konnte festgestellt werden, dass der IEC-Wert keine Veränderung aufweist, wenn das Verhältnis von 1:1 überschritten wird. Zusätzlich wurde noch der Vernetzungsgrad von einigen Membranen bestimmt. Mit über 80% war er sehr groß und nahm mit zunehmenden DIB Gehalt zu.

Da die Membranen eine hohe Dicke aufwiesen (und auch benötigten für eine gute mechanische Stabilität) wurden sie nicht beim ZSW in einer alkalischen DMFC eingebaut.

2.6 Membranbildung unter Verwendung von Polymertyp III

Das methylierte PBIOO war ohne Additive bereits sehr gut filmbildend. Da hier wie im Polymertyp II bereits tertiäre Amine vorliegen, wurden die ersten Membranen mit zusätzlichem Diiodbutan dargestellt. Durch Bindung an das Polymer sollten so quartäre Ammoniumgruppen eingeführt

wurden, und gleichzeitig eine Vernetzung stattfinden. Beides war durchaus mit hohen IEC-Werten von über 2 meq/g erfolgreich. Jedoch war die Membran stark inhomogen, so dass mit bloßem Auge helle und dunkle Domänen festgestellt werden konnten. Diese waren sehr irregulär über die Membran verteilt. Die Weiterarbeit an dieser Membran war deshalb nicht sinnvoll.

Durch die Versuche in Verbindung mit Polymertyp I war bekannt, dass sich homogene Filme bildeten. Diese Membranen waren insgesamt aus vier Komponenten aufgebaut. Zusätzlich zum Polymertyp I+III wurden noch DABCO und Diiodbutan zugegeben. Alle diese Komponenten wurden benötigt, um die Filme darzustellen. Beim Fehlen eines der Additive wurden wieder inhomogene Membranen erhalten. Leider ist es nicht möglich, bei der Zugabe solch vieler Komponenten zu bestimmen, welchen Anteil jedes zu der Vernetzung und/oder zur Leitfähigkeit beiträgt. Bei der Umsetzung der Membran mit unterschiedlichen Stoffmengen wurden wiederum inhomogene Filme erhalten. Deshalb wurde versucht, DABCO durch N,N,N',N'-Tetramethylhexyl-diamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin oder Benzyl-dimethylamin zu ersetzen. Durch Verwendung anderer Diamine konnte kein einheitlicher Film dargestellt werden. Jedoch könnten verschiedenen Abdampfbedingungen zu besseren Membranen führen. Aufgrund des Erfolges der Membran mit DABCO als Diamin, wurden keine weiteren Versuche bzw. Optimierungen an Membranen mit anderen Diaminen durchgeführt. Die Membranen erhielten im Laufe des Projektes den Namen BAK 39. Die anschließende jeweilige Nummer in den folgenden Tabellen gibt Aufschluss über den Batch, der dargestellt worden ist.

In Tabelle 8 sind unterschiedliche Abdampftemperaturen und deren Einfluss auf die Vernetzung dargestellt. Wie zu erkennen ist, nimmt die Vernetzung mit steigender Abdampf-temperatur zu. Dies wird auf eine Temperung der Membran zurückgeführt. Nach einer bestimmten Zeit ist kein Lösemittel mehr vorhanden, und nur noch die Temperatur hat einen Einfluss auf sich bildende Vernetzungsstellen. Da die Bewegung der Teilchen in der Membran ohne Lösemittel gehemmt ist, tritt eine größere Vernetzung bei höheren Temperaturen auf. Bei diesen Membranen besteht durch „Erweichung“ der Membran die Möglichkeit einer intramolekularen Verschiebung der Polymerstränge und so eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für zusätzliche Vernetzungsreaktionen.

Tabelle 8: Bestimmung des Vernetzungsgrades bei verschiedenen Temperaturen

Membran	Temperatur [°C]	Vernetzungsgrad [%]	IEC vor Extraktion [meq/g]	IEC nach Extraktion [meq/g]
BAK 39f	50	0		
BAK 39g	80	0		
BAK 39h	100	53	2,7	2,0
BAK 39k	120	50	2,7	2,0
BAK 39m	140	64	2,6	2,3
BAK 39l	160	63	2,7	2,2

Nach dieser Theorie besitzt nicht nur die Temperatur einen großen Einfluss auf den Vernetzungsgrad, sondern auch die Verweildauer der Membran im Ofen. In Tabelle 9 sind unterschiedliche Verweildauerzeiten bei 140°C dargestellt. Wie zu erwarten, steigt der Vernetzungsgrad mit zunehmender Verweildauer an.

Tabelle 9: Bestimmung des Vernetzungsgrades bei verschiedenen Verweildauern bei 140°C

Membran	Verweildauer [h]	Vernetzungsgrad [%]
BAK 39-2	2	76
BAK 39-3	3	78
BAK 39-4	4	80
BAK 39-15	15	80
BAK 39-24	24	82

In Tabelle 8 sind zusätzlich die IEC-Werte vor und nach der Extraktion der Membranen angegeben. Grundsätzlich sind die IEC-Werte sehr hoch, und das, ohne dass die Membranen quellen oder sich gar auflösen würden. Bei den Methanolaufnahmetests in 4 M MeOH ist dies sehr schön zu erkennen. (siehe Abbildung 13) Alle Membranen nehmen nur sehr wenig Flüssigkeit auf. Dies bietet einen guten Hinweis darauf, dass die späteren Versuche in der alkalischen DMFC einen verminderten Methonalübertritt zeigen sollten. Da die BAK 39 Membranen auch nach der Extraktion noch einen hohen IEC-Wert aufweisen und einen gute mechanische Stabilität haben, wurden beide in den Brennstoffzellenversuchen getestet.

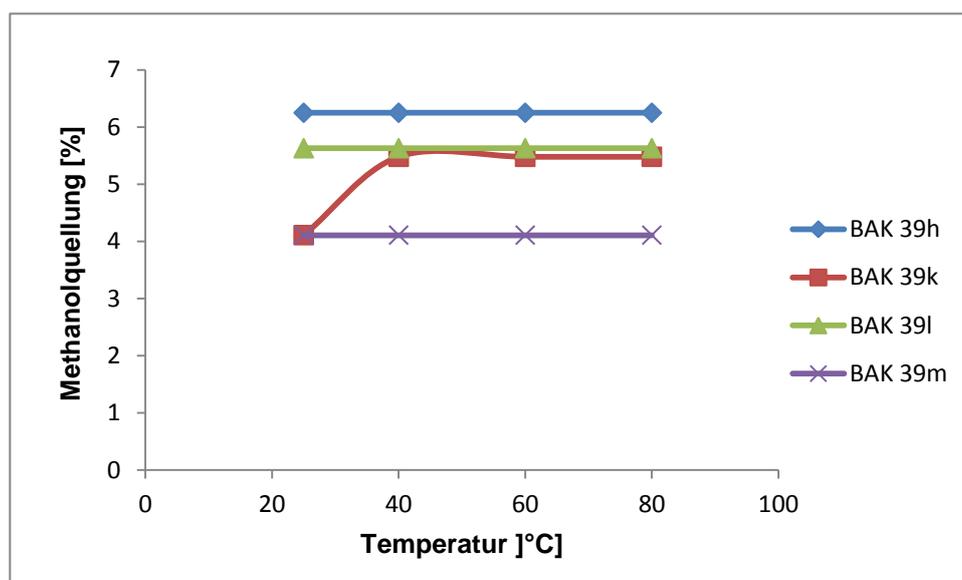


Abbildung 13: Methanolaufnahme der BAK 39 Membranen bei verschiedenen Temperaturen

2.9 Entwicklung neuer MEA's

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden an einem Direktalkohol-Einzelzellteststand bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, wie Zelltemperatur, Alkohol- und KOH-Konzentrationen durchgeführt. Das Wasser / KOH / Methanol-Gemisch wird aus getrennten Behältern über Regler (flowcontroller) im gewünschten Verhältnis vorgemischt. Der Elektrolyt wurde in den Konzentrationsbereichen von 1-4 M KOH- und 1-5 M Methanol-Lösung variiert.

Für die Halbzellen- und Vollzellenmessungen wurde eine Einzelzelle aus vergoldetem Edelstahl mit 25 cm² Reaktionsfläche verwendet. Als Zelltemperaturen wurden 40°C, 60°C und 80°C verwendet. Die besten Ergebnisse wurden bei 80°C erhalten, daher sind die meisten Versuche auch bei dieser Temperatur durchgeführt worden.

Sowohl die Brennstoffzufuhr (Elektrolyt) als auch die Sauerstoffzufuhr betrug, sofern nichts anderes angegeben ist, 2 ml/min.

Für Potenzialmessungen wurde eine reversible Wasserstoff-Elektrode (RHE) der Firma Gaskatel verwendet, die am Anodenauslass positioniert war. Die Zellimpedanz wurde bei einer Frequenz 1 kHz stets *in situ* gemessen.

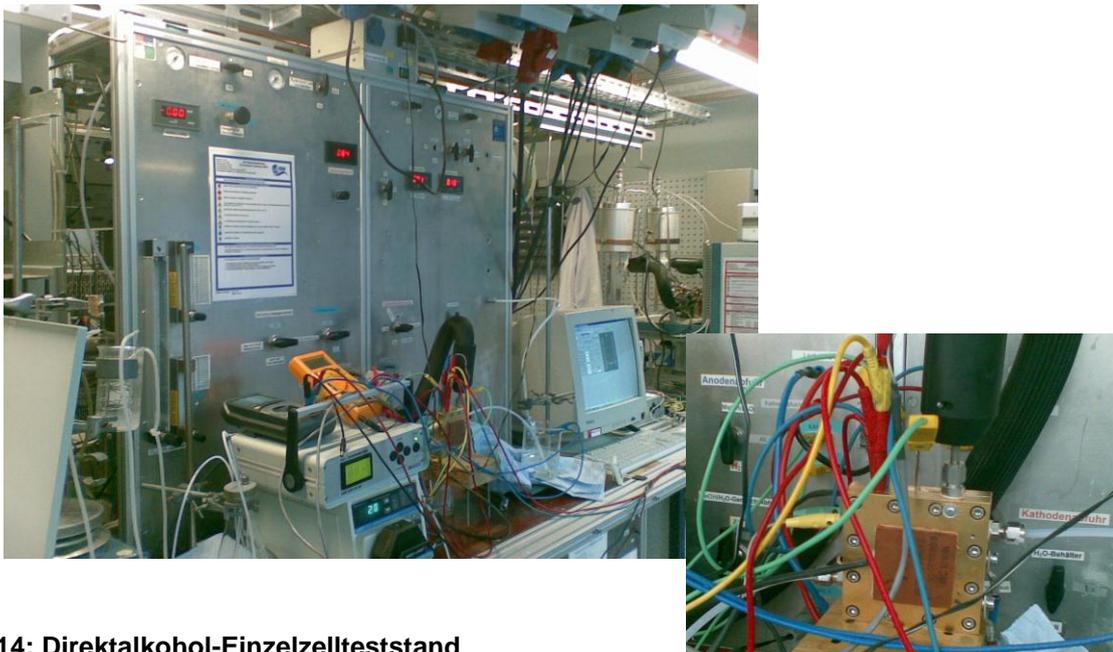


Abbildung 14: Direktalkohol-Einzelzellteststand

2.10 Katalysator-Screening

Ziel der Katalysatorentwicklung ist es stabile, edelmetallfreie Katalysatoren mit hoher elektrochemischer Aktivität zu finden. Als Leitparameter dient die massenbezogene Stromdichte.

Um keine störenden Einflüsse durch die neu entwickelten Membranen auf die Katalysator-Untersuchungen zu haben wurden alle elektrochemischen Untersuchungen an kommerziell erhältlichen Anionenaustauschermembranen von Tokuyama (A-006) durchgeführt.

In Vorfeldversuchen wurden die Versuchsbedingungen validiert um später qualifizierte Aussagen über die Eigenschaften der neu entwickelten Materialien im Vergleich mit Referenzmaterialien nach dem Stand der Technik machen zu können.

In diesen Vorfeldversuchen wurden Anionenaustauschermembranen von Tokuyma (A-006), und Katalysatoren von Acta (platinfrei), Gaskatel (Ag/Ni) und E-Tek (Pt/C) verwendet und ihre Eigenschaften unter Verwendung eines alkalischen Stützelektrolyten (5 M KOH, 4 M Methanol) miteinander verglichen. Tabelle 10 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der hierbei verwendeten Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) und deren Betriebsmodi (Sauerstoff oder Luft).

Tabelle 10: Katalysator-Vortests

<i>MEA</i>	<i>Kathode</i>	<i>Anode</i>	<i>Betriebsmodus</i>
A Kommerzielle Acta-Elektrode (Platinfrei)	Hypermec [®] -Katalysator Serie 4 (Acta)	Hypermec [®] -Katalysator Serie 3 (Acta)	O ₂
B Eigenbau-1	Pt/C 40% (E-Tek)	Hypermec [®] -Katalysator 3020 (Acta)	O ₂
C Eigenbau-2	Ag auf Ni-Schaum (Gaskatel)	Hypermec [®] -Katalysator 3020 (Acta)	O ₂
D Eigenbau-3	Pt/C 40% (E-Tek)	Hypermec[®]-Katalysator 3020 (Acta)	Luft

In Abbildung 15 sind die elektrokatalytischen Aktivitäten der untersuchten MEAs anhand ihrer UI-Kennlinien dargestellt. In allen Fällen wurden Tokuyma-Membranen (A-006) und 5 M KOH mit 4 M Methanol-Lösung als Elektrolyt verwandt; die Zelltemperatur betrug 80°C.

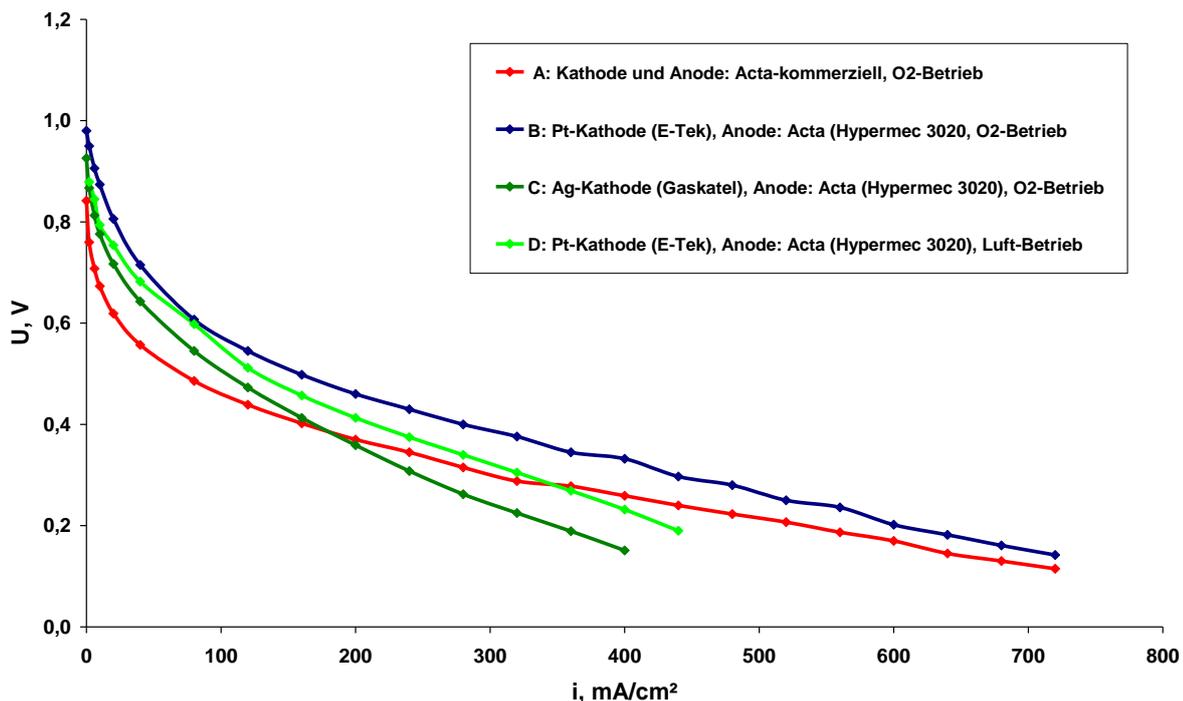


Abbildung 15: UI-Kennlinien der Katalysatoren

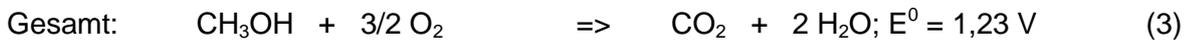
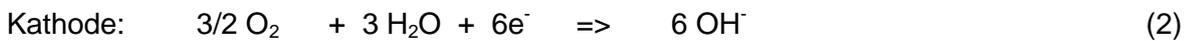
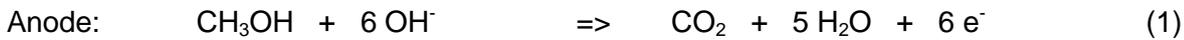
Beim Vergleich dieser Kennlinien ist zu erkennen, dass die MEA mit Acta-Elektroden (A: rot) bei höheren Stromdichten eine vergleichbare Leistungs-Charakteristik mit der MEA, die mit der Pt-Kathode (B: blau) ausgestattet war, aufweist; in beiden Fällen wurden ca. 720 mA/cm² erreicht. Bei geringeren Stromdichten zeigt die MEA mit Acta-Elektroden allerdings eine deutlich geringere Leistung als die anderen. Die MEA mit der Ag-Kathode (C: grün) hat insgesamt eine geringere elektrische Leistung als die beiden anderen, wobei sie bei geringen Stromdichten besser als die Acta-MEA ist.

Außerdem erkennt man in Abbildung 15 erwartungsgemäß eine Verschiebung der Kennlinie im Luftbetrieb bei der Pt-haltigen Kathode (D: hellgrün) zu niedrigeren Zellspannungen im Vergleich mit der Kennlinie die mit reinem Sauerstoff (B: blau) betrieben wurde. Die erzielbare Stromdichte liegt hier lediglich bei 400 mA/cm² gegenüber über 700 mA/cm² bei reinem Sauerstoffbetrieb.

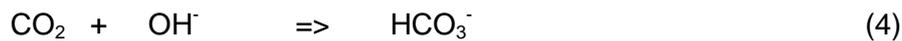
Die Ergebnisse dieser Vorversuche zeigen, dass die Verwendung platinfreier Hypermec®-Katalysatoren ohne große Einbußen an katalytischer Aktivität möglich ist. Die MEA mit Silber-Kathode liefert unter den gegebenen Bedingungen bei Stromdichten < 200 mA/cm² höhere Zellspannungen als MEA mit Acta-Katalysatoren, aber insgesamt hat die Ag-Elektrode eine geringere Leistung mit 400 mA/cm².

2.11 Einfluss des Kohlendioxids

In einer Direktmethanolbrennstoffzelle mit Anionenaustauschermembranen laufen folgende Teilreaktionen ab:



Beim Betrieb von alkalischen Alkoholzellen kann die Bildung von Kohlendioxid (CO_2) an der Anode (vgl. Reaktion 1) und CO_2 aus der Umgebungsluft ein Problem darstellen. Das CO_2 reagiert mit den Hydroxidionen zu Hydrogencarbonat- oder Carbonat-Ionen (vgl. Reaktion 4 und 5), wodurch sich der pH-Wert des Elektrolyten und die Membranleitfähigkeit erniedrigt, da weniger OH^- -Ladungsträger zur Verfügung stehen. Die Elektrodenpotenziale sind laut Nernst-Gleichung pH-abhängig, d.h. bei pH-Erniedrigung verschieben sich beide Potenziale in positive Richtung.



Da pH-Wert verändernde Reaktionsprodukte direkt in der Anode, also am Ort des potenzialbildenden Vorgangs, entstehen ist nicht auszuschließen, dass Anode und Kathode eine stark unterschiedliche Potenzialverschiebung aufweisen. Außerdem kann es beim Dauerbetrieb zu einer Carbonatisierung der Elektroden mit Beeinflussung ihrer Porosität und Struktur führen. Durch stufenweise Zugabe von CO_2 (4,7%, 9%, 13%) zum Kathodengas beim Test der kommerziellen MEA (A), vgl. Abbildung 16 bzw. einer Kaliumcarbonatlösung zum Elektrolyten, vgl. Abbildung 17 wurde ihr Einfluss auf die Potenziallage und die katalytische Aktivität untersucht. Es wurde jeweils stromlos und unter Strombelastung (200 mA/cm^2) gemessen.

Man erkennt, dass sich bei steigendem CO_2 -Gehalt die Zellspannung im stromlosen Zustand nur leicht erhöht und parallel zum Kathodenpotential verläuft. Das Anodenpotential bleibt praktisch unverändert. Unter Strombelastung ($i=200 \text{ mA/cm}^2$) bis zu einer Konzentration von 4,7% ändern sich die Zellspannung und Potentiale praktisch nicht, erst dann steigt besonders das Anodenpotential an, was zu einer deutlichen Abnahme der Zellspannung führt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier die Zellimpedanzen nicht mit angegeben; es wurde aber festgestellt, dass sie bei 4,7% bereits leicht ansteigt, sich dies naturgemäß nicht auf die Zellspannung im Leerlauf auswirkt.

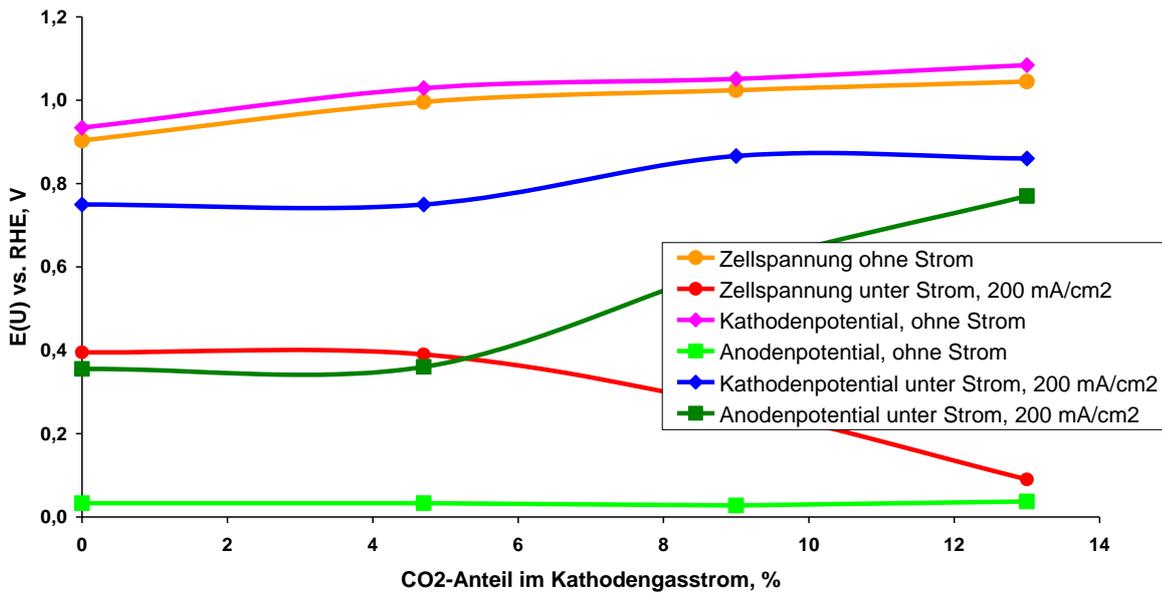


Abbildung 16: Einfluss des CO₂-Anteils im Kathodengas auf die Potentiale und Zellspannungen; kommerzielle MEA (A); Referenzelektrode reversible Wasserstoffelektrode (RHE)

In Abbildung 17 ist das zeitliche Verhalten der CO₂-Zudosierung abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Zellspannung bei 4,7% CO₂ stabil bei ca. 0,4 V ist. Der Grund für die relativ starken, periodischen Schwankungen des Anodenpotenzials muss noch näher untersucht werden. Auch die Zugabe von 9% CO₂ ergibt eine quasi stabile Spannungslage, erst bei Zudosierung von 13% CO₂ erkennt man einen instabilen Abfall, der fast bis zum Spannungszusammenbruch führte.

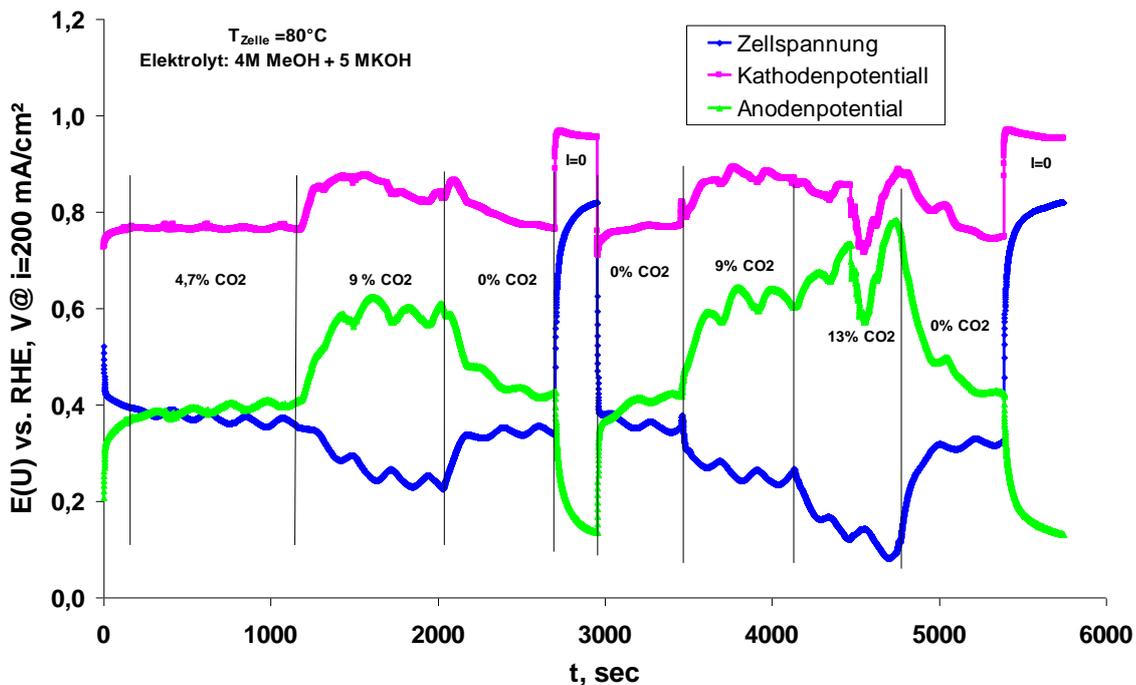


Abbildung 17: Einfluss des CO₂-Gehalts im Kathodengas auf Anoden- und Kathoden-Potentiale und Zellspannung, dynamisches Verhalten; kommerzielle MEA (A);

Wie bereits erwähnt bildet sich in der Anodenreaktion CO_2 , das dann mit den Hydroxidionen zu Hydrogencarbonat oder Carbonat reagiert. Um diesen Effekt zu untersuchen wurde 5 ml einer 0,01 molaren Kaliumcarbonat-Lösung dem Brennstofffluss zugegeben und ebenfalls der zeitliche Verlauf der Potentiale und Zellspannung bestimmt, vgl. Abbildung 18. Man erkennt deutlich den Spannungseinbruch von ca. 0,4 V auf 0,2 V, der durch eine lokale pH-Wertänderung ausgelöst wird. Die Zellspannung nimmt nach ca. 300 Sekunden wieder den Ausgangswert an.

Es kann daher ausgeschlossen werden, dass eine kurzzeitige Zugabe von Carbonat bzw. eine kurzzeitige pH-Wertänderung zu irreversiblen Veränderungen in Membran oder in den Elektroden führen.

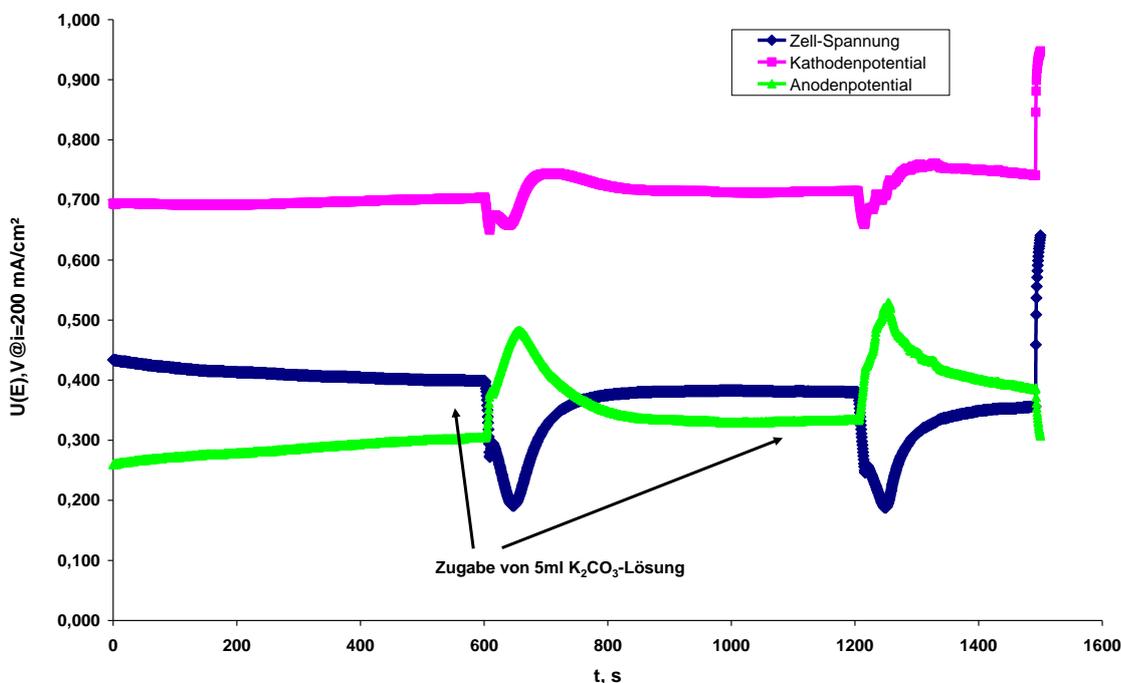


Abbildung 18: Einfluss einer Carbonat-Lösung auf Anoden- und Kathoden-Potentiale und Zellspannung; kommerzielle MEA (A);

2.12 Katalysator-Tests: Halbzellenmessungen in Testzelle mit Distanzstück

Bei den elektrochemischen Untersuchungen an nicht-edelmetallhaltigen Katalysatoren kam es zu Artefakten wegen übereinander liegenden Potentialen und gegenseitiger Beeinflussung von Anode und Kathode. Daher wurden die nachfolgenden Untersuchungen in einer Testzelle aus vergoldetem Edelstahl mit 25 cm² Reaktionsfläche durchgeführt, die mit einem 5 cm breiten Distanzstück aus PTFE zwischen Kathode und Anode ausgestattet war. Als Referenzelektrode

diente eine Hg/HgO-Elektrode, die mit einer Haber-Luggin-Kapillare ausgestattet war, vgl. Abbildung 19.

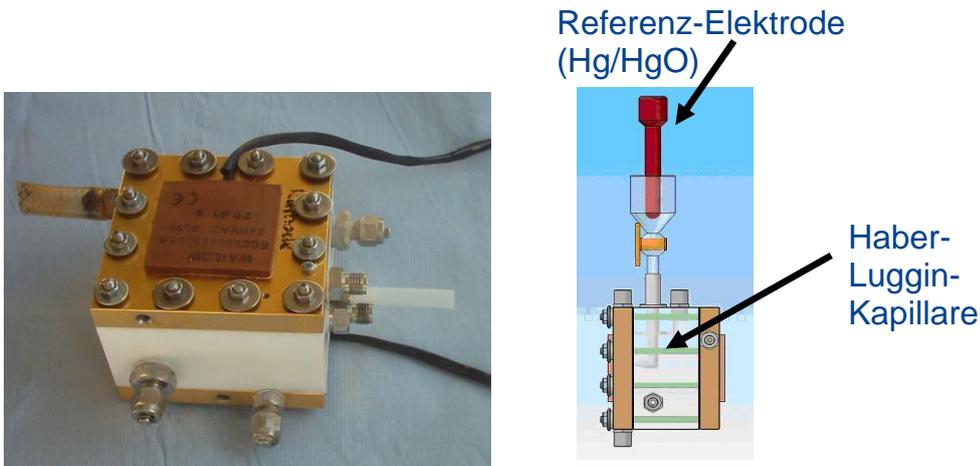


Abbildung 19: Testzelle mit Distanzstück und schematischer Aufbau mit Referenz-Elektrode und Haber-Luggin-Kapillare

Zuerst wurden die Temperaturabhängigkeiten der Kathodenpotentiale unterschiedlicher Katalysatoren untersucht. Dabei wurde die Temperatur zwischen RT, 40°C, 60°C und 80°C variiert. Es wurden 5M KOH und 4 M Methanol-Lösungen verwendet. Hier sind nur die Ergebnisse der Ag- und FeCo-Elektroden dargestellt, vgl. Abbildungen 20 und 21.

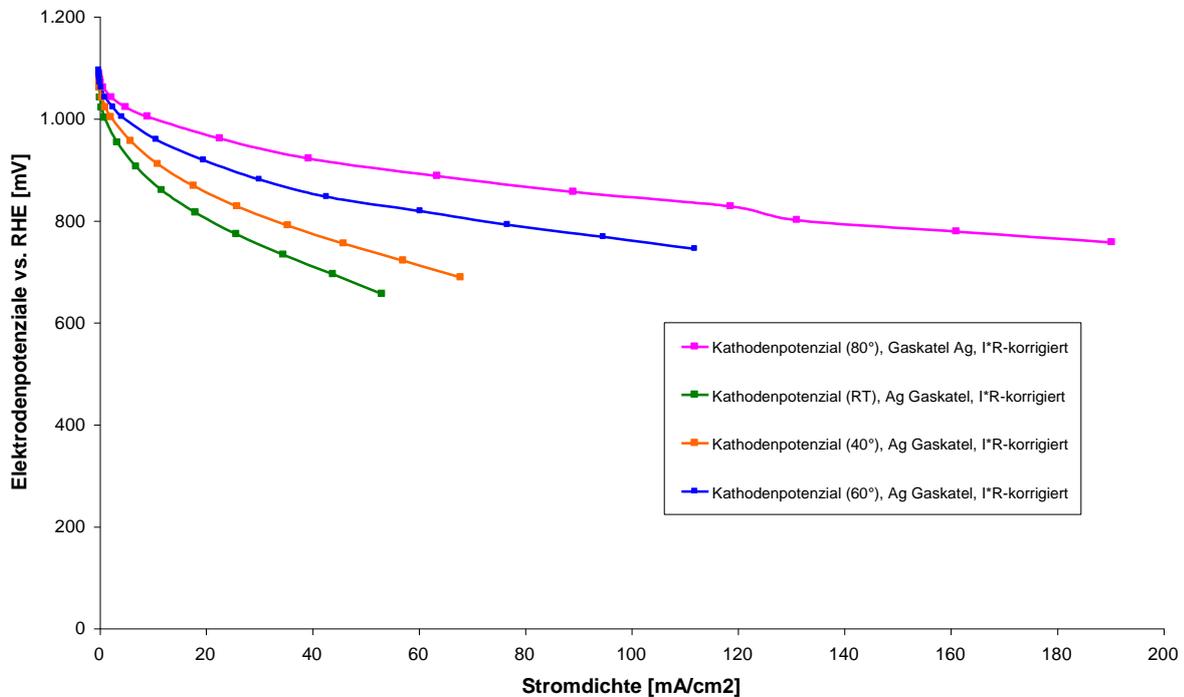


Abbildung 20: Temperaturabhängigkeiten des Kathodenpotentials einer Ag-Elektrode (Gaskatel)

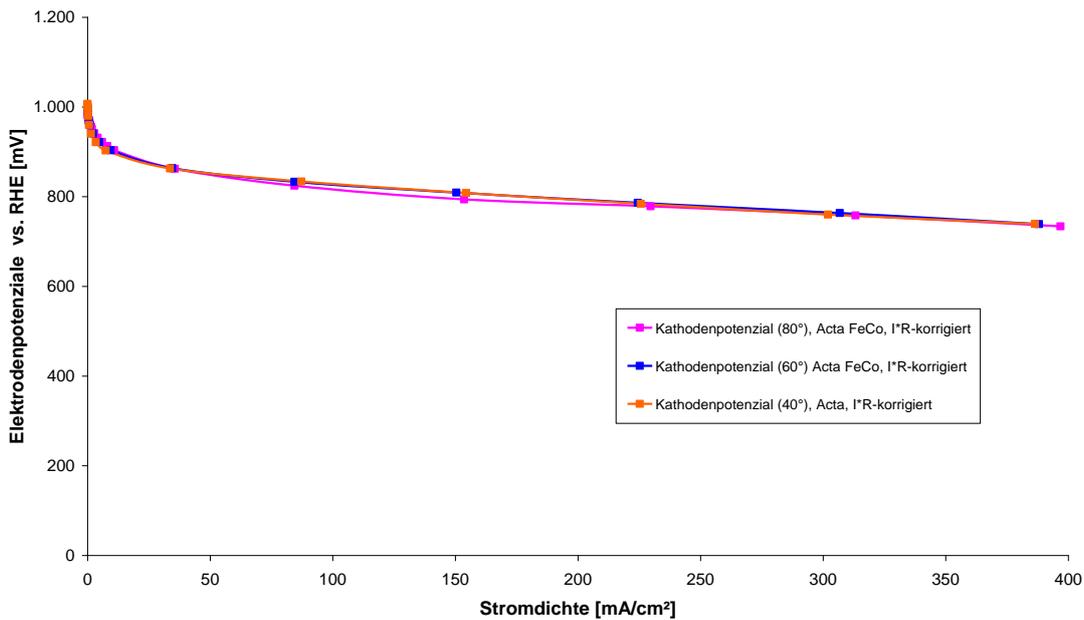


Abbildung 21: Temperaturabhängigkeiten des Kathodenpotentials einer FeCo-Elektrode (Acta)

Es ist deutlich, die geringe Temperaturabhängigkeit und höher erzielbare Stromdichte des FeCo-Katalysators, 400 mA/cm^2 gegenüber 190 mA/cm^2 bei 80°C Zelltemperatur, zu erkennen. In Abbildung 22 sind die Kathodenpotentiale bei 80°C Zelltemperatur aller getesteten Katalysatoren miteinander verglichen dargestellt. Die Belegungsdichten betragen bei allen Katalysatoren 2 mg/cm^2 außer bei Ag-Gaskatel betrug sie 63 mg/cm^2 . Für einen besseren Vergleich sind hier die massebezogenen Kathodenpotentiale angegeben.

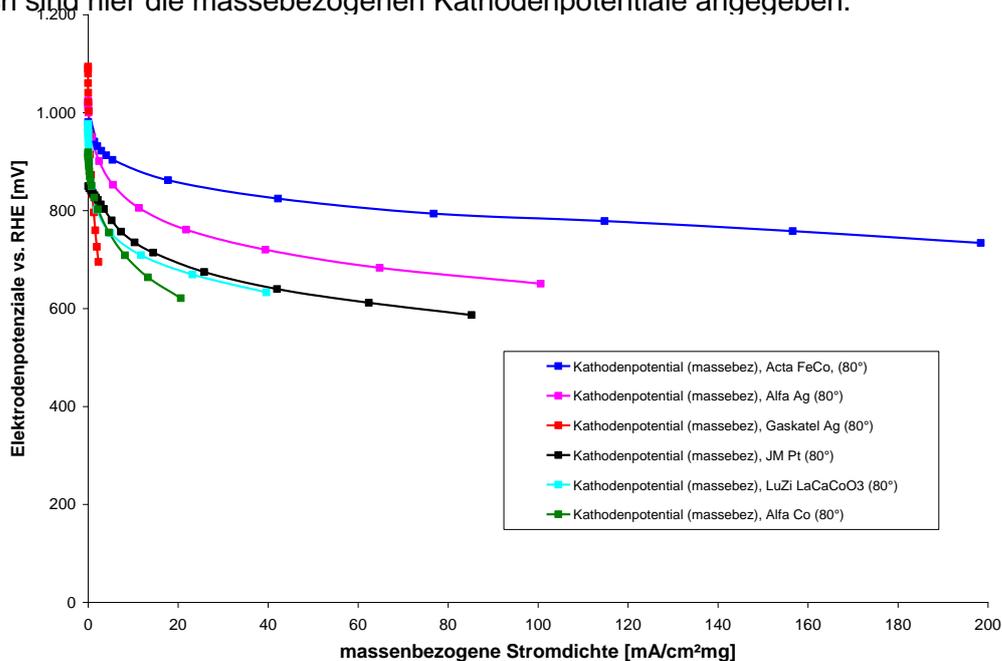


Abbildung 22: massebezogene Kathodenpotentiale bei 80°C Zelltemperatur

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der FeCo-Katalysator (Acta) in der Performance mit 200 mA/cm² weit vor den anderen Katalysatoren liegt.

Die Temperaturabhängigkeiten der verwendeten Anodenkatalysatoren wurden in ähnlicher Weise untersucht. In Abbildung 23 sind analog die massenbezogenen Anodenpotentiale bei 80°C Zelltemperatur von Pd/CeO₂/C, PtRu, und Pd/C angegeben.

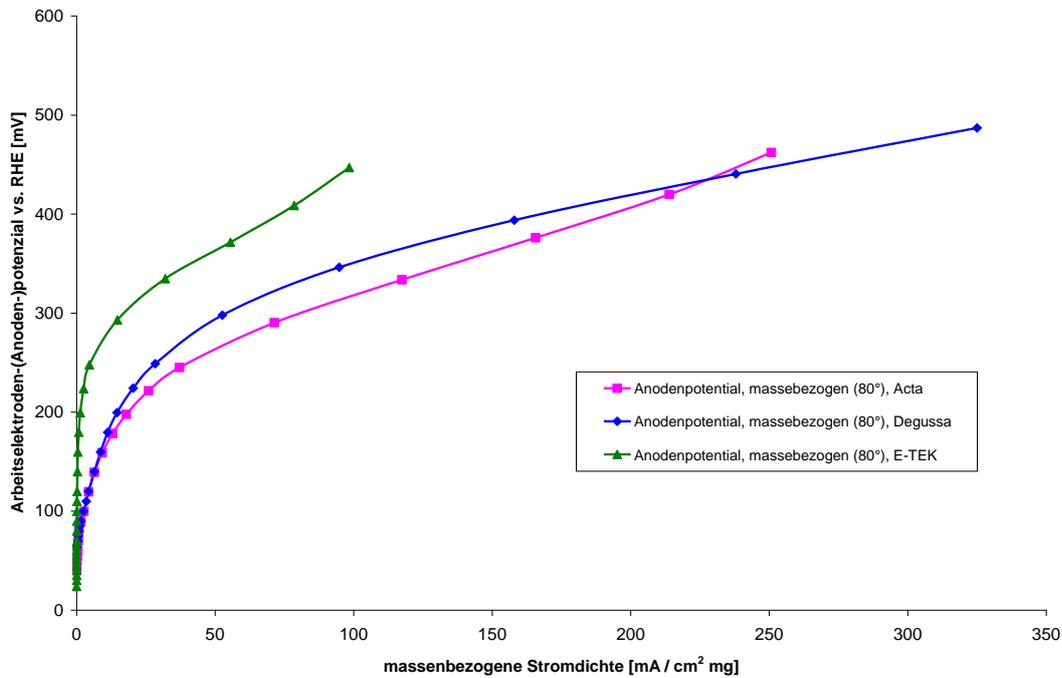


Abbildung 23: massenbezogene Anodenpotentiale von Pd/CeO₂/C, PtRu und Pd/C bei 80°C Zelltemperatur

In der folgenden Tabelle 11 sind alle mittels Halbzellenmessungen untersuchten Katalysatoren (für Kathode und Anode) tabellarisch zusammengefasst. Leitparameter für die Performance ist die massenbezogene Stromdichte in mA/cm²mg. Zum Vergleich sind auch die bislang verwendeten Standardkatalysatoren Pt/Vulcan für die Kathode und PtRu/C für die Anode mit angeführt. Die besten Katalysatoren sind in rot markiert, die Standardkatalysatoren in blau.

Tabelle 11: untersuchte Katalysatoren (Tokuyama-Membran, Zelltemperatur 80°C, Elektrolyt: 5M KOH / 4M Methanol-Lösung); beste Katalysatoren in rot, Standards in blau

Elektrode	Katalysator	Belegung	Massenbezogene Stromdichte [mA/cm ² mg]
Kathode	Pt/Vulcan (Johnson Matthey)	2 mg/cm ² auf GDL (10BB, SGL)	42
	Co Nanopulver (Alfa Aesar)	2 mg/cm ² auf GDL (10BB, SGL)	41
	Ag auf Ni-Netz (Gaskatel)	105 mg/cm ² , 60% Ag	0,3
	La _{0,6} Ca _{0,4} CoO ₃ (LuZi)	2 mg/cm ² auf GDL (10BB, SGL)	39
	Ag Nanopulver (Alfa Aesar)	2 mg/cm ² auf GDL (10BB, SGL)	100
	FeCo/C (Acta Hypermec 4010), 4% (*)	2 mg/cm ² auf GDL (10BB, SGL)	198
	FeCu/C (Acta Hypermec 4020), 3,5%	2 mg/cm ² auf GDL (10BB, SGL)	179
Anode	PtRu/C (E-TEK)	5 mg/cm ² auf Kohlefasergewebe	98
	Raney-Nickel (Gaskatel)	133 mg/cm ² auf Ni-Netz	0,1
	Pd/C (Degussa), 5% (*)	0,4 mg/cm ² auf GDL (10BB, SGL)	325
	Pd/CeO₂/C (Acta Hypermec 3020)	1,2 mg/cm² auf GDL (10BB, SGL)	251

(*) nicht mehr lieferbar

Als aktivste nicht-edelmetallhaltige Kathodenkatalysatoren haben sich Eisen-Cobalt und Eisen-Kupfer (FeCo/C bzw. FeCu/C) von Acta herausgestellt, mit einer massebezogenen Stromdichte von 198 mA/cm²mg, bzw. 179 mA/cm²mg, liegen sie deutlich über derjenigen des Standard-Katalysators Pt-Black mit 42 A/g. Der FeCo/C-Katalysator war einige Monate nicht lieferbar, daher wurde für einige Messungen der FeCu/C-Katalysator verwendet, der aber zu der niedrigeren Stromdichte sich außerdem als hydrophiler herausgestellt hat, wodurch die Langzeitstabilität leidet. Der aktivste nicht-platinhaltige Anodenkatalysator ist Pd/C von Degussa mit 325 mA/cm²mg; da dieser nicht mehr lieferbar war wurde in weiteren Messungen der Pd/CeO₂/C-Katalysator mit 251 mA/cm²mg von Acta verwendet. Der immer noch deutlich über den Werten des Standardkatalysators PtRu/C mit seinen 98 mA/cm²mg liegt.

2.13 Katalysator-tinten- und Elektrodenentwicklung; Ionomer-Additiv

Ziel der Katalysator-tinten- und Elektrodenentwicklung war geeignete Rezepturen und Additive (Ionomere) zu finden die eine hohe Hydroxylionen-Leitfähigkeit, gute Permeabilität für Brennstoffe und Oxidationsmittel, sowie die ionische Anbindung an die MEA gewährleisten.

Die Anforderungen an ein Ionomer-Additiv sind neben einer hoher Ionenleitfähigkeit und guter Permeabilität für Brennstoffe und Oxidationsmittel auch chemische und thermische Stabilität, sowie geringe Degradation. Das Ionomer wird benötigt um die 3-Phasengrenze in der Katalysatorschicht der Elektrode auszubilden, vgl. Abbildung 24.

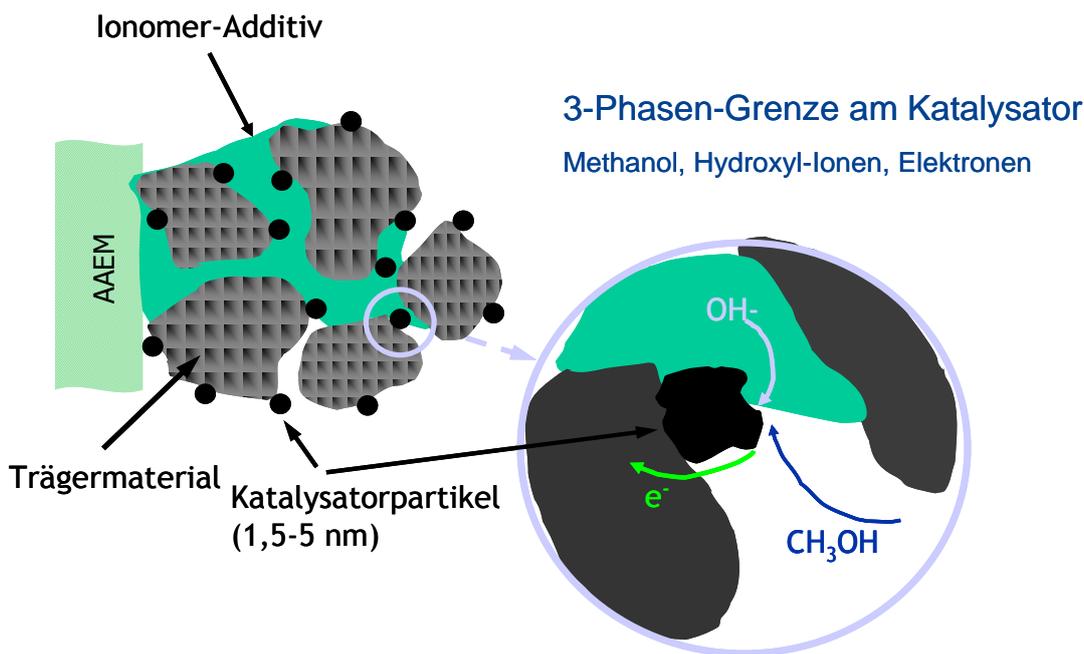


Abbildung 24: Mikrostruktur einer Elektrode, 3-Phasen-Grenze

Bei der Kathode hat sich ein 10%-iger Zusatz einer PTFE-Lösung zu Katalysator-tinte als optimal erwiesen.

Die Ionomere für die Anodenkatalysator-Tinten sind kritischer und müssen genau auf die restlichen Bestandteile abgestimmt werden. Um die optimale ionische Leitfähigkeit in der Elektrodenschicht zu erreichen, wurde hier ein neuartiges Ionomer entwickelt. Es besteht aus Membranbestandteilen (building blocks), die *in situ* bei der Tintenherstellung zugegeben werden und dann miteinander zu kurzen Oligomere desselben Membrantyps reagieren. Es wurden PTFE-Suspensionen (10%), Nafion-Suspension (15%), kommerziell erhältlicher Anionenaustauscher-Ionomere AS-4 (5%-Suspension, Acta) und ein selbst hergestelltes BrPPO/DABCO-Addukt verwendet.

Die PTFE- und Nafion-Suspensionen konnten nicht näher untersucht werden, da sie in den Katalysator-tinten zu Verklumpungen bzw. schlechten ionischen Leitfähigkeiten führten.

In Abbildung 25 sind die UI-Kennlinien von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) abgebildet, die 15% AS-4-Ionomer (Acta) bzw. 20% *in situ* hergestelltes BrPPO/DABCO-Ionomer an der Anode enthalten. Daneben ist ein Ausschnitt aus der chemischen Struktur des oligomeren BrPPO/DABCO-Addukts abgebildet.

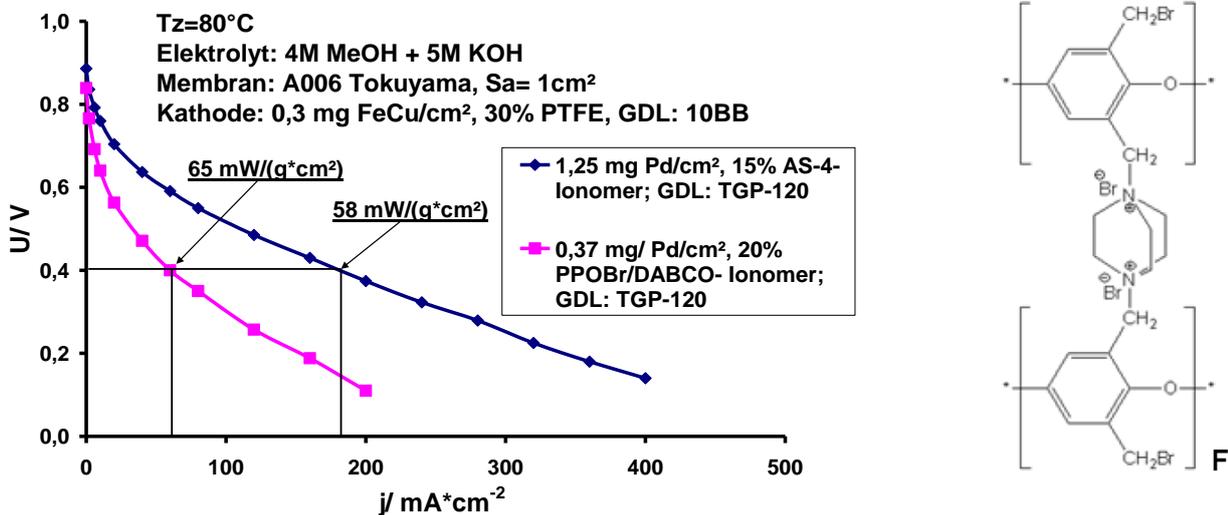


Abbildung 25: UI-Kennlinien mit AS-4 bzw. BrPPO/DABCO als Ionomer an der Anode.

Die MEA mit dem AS-4-Additiv (blaue Kurve) zeigt hier zwar die doppelte spezifische Stromdichte gegenüber dem PPO/DABCO-Additiv (lila Kurve), aber bezogen auf die unterschiedliche Katalysator-Belegungsichten, 1,25 mg Pd/cm² gegenüber lediglich 0,37 mg Pd/cm², sind die Ergebnisse vergleichbar. Bei 400 mV leistet die MEA mit dem PPO/DABCO-Additiv 65 W/g gegenüber 58 W/g beim AS-4-Additiv.

Bei den weiteren Untersuchungen wurde diese optimale Tintenrezeptur mit BrPPO/DABCO-Ionomer verwendet.

2.14 Membran-Screening

Aus den ICVT-Membranen wurden, sofern sie mechanisch stabil genug waren, Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) hergestellt. Dazu wurden die in AP 2_1 gefundenen besten Katalysatoren und die optimale Katalysatortinten-Rezepturen verwendet.

Tabelle 12: Zusammenstellung aller untersuchten ICVT-Membranen; Standards in **blau**, beste Membranen in **rot**

Bezeichnung	Dicke (μm)	Bemerkungen
Tokuyama A-006	28	Standard-Membran, kommerzielles Produkt als Vergleich
BAK 11b	35-50	Beständig in KOH (80°C)
Fumasep FAA	10	Spröde instabil in KOH; kommerzielles Produkt als Vergleich
PAK0y1	28-35	war in Zelle defekt
BAK 11e	35-70	Sehr spröde
BAK 39b	30-40	Sehr hoher Widerstand
PAKO y1-f	40-70	Beständig in KOH (80°C)
PAKO y1-e	40-70	Zu spröde
PAKO y1-F2	10	gute Zelleistung, vergleichbar mit Tokuyama, geringere spezifische Leitfähigkeit
PAKO y2 G1-2	30	Spröde, aber beständig in KOH
PAKO y2 G1-3	30	Sehr spröde, viele Risse
PAKO y1 F1-3		Sehr spröde, viele Risse
PAKO y1 F2-3		Sehr spröde, viele Risse
PAKO y1 F3-3		Sehr spröde, viele Risse
BAK 47a	23-26	Sehr hoher Widerstand, konnte nicht vermessen werden
BAK 39G	36-40	Sehr gute Zelleistung, ähnlich wie Tokuyama, aber etwas empfindlicher gegenüber mechanischer Belastung

In Tabelle 12 sind alle untersuchten ICVT-Membranen und die kommerziellen Standardmaterialien angegeben. Eine sehr gute Übereinstimmung mit der als Standard verwendeten Tokuyama-Membran (28 μm Dicke) zeigt die ICVT-Membran PAKOy1-F2. Sie ist mit ihrer geringen Dicke von lediglich 10 μm dennoch mechanisch und chemisch stabil und zeigt quasi identische UI-Kennlinien. Sie besitzt allerdings eine geringere spezifische Leitfähigkeit gegenüber der Tokuyama-Membran, da sie ähnliche Leitfähigkeiten bei ca. 1/3 der Dicke erreicht. Die Membran BAK 39G hat ebenfalls sehr gute Zelleistungen, allerdings noch keine genügend große mechanische Stabilität.

In Abbildung 26 und 27 sind die beiden besten Membranen (PAKOy1-F2 und BAK 39G) mit der besten Katalysator-Kombination (Anode: Pd/CeO₂/C und Kathode: FeCo/C) und der besten Elektrodenstruktur, mit dem Tokuyama-Standard verglichen, dargestellt.

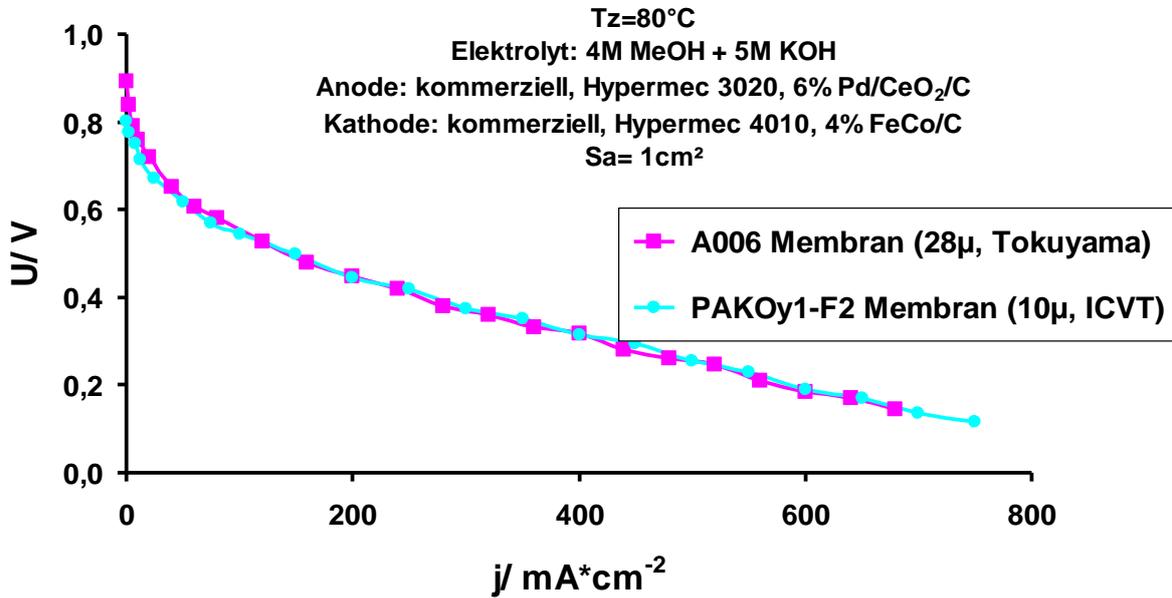


Abbildung 26: Vergleich der ICVT-Membran PAKOy1-F2 (blau) mit der Tokuyama-Membran (lila); Elektrolyt: 4M MeOH + 5M KOH, Anode: Pd/CeO₂/C; Kathode: FeCo/C

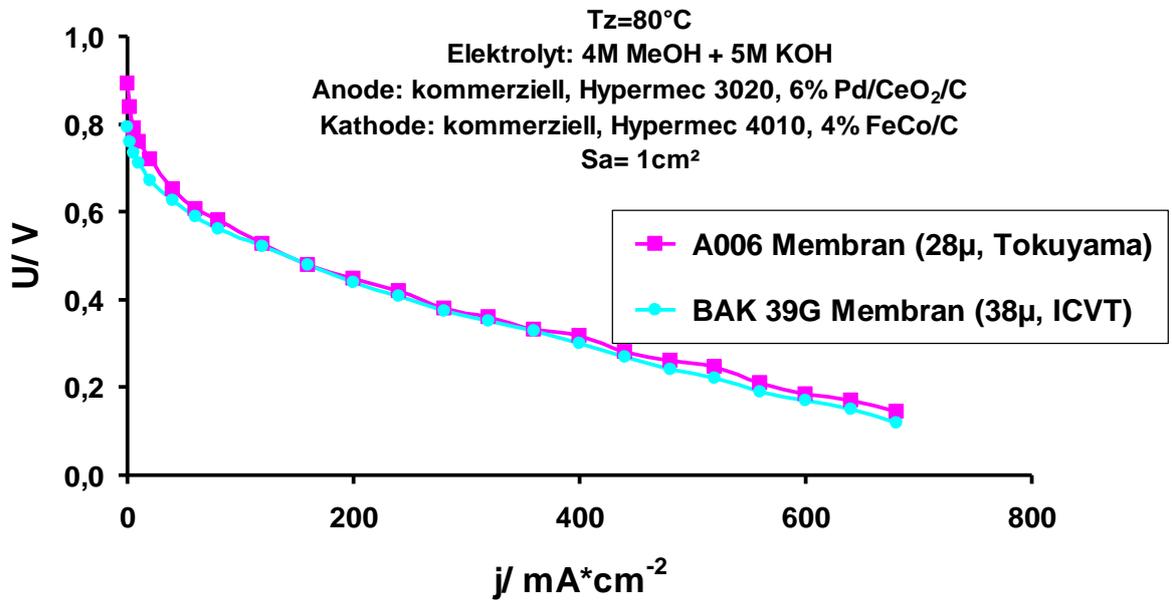


Abbildung 27: Vergleich der ICVT-Membran BAK39G (blau) mit der Tokuyama-Membran (lila); Elektrolyt: 4M MeOH + 5M KOH, Anode: Pd/CeO₂/C; Kathode: FeCo/C

4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die bisher durchgeführten und in nächster Zeit geplanten Transfermaßnahmen sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefasst.

Zeitpunkt	Maßnahme	Bemerkung
30.04.2010	PA Sitzung an der FS 1 ICVT in Stuttgart	3 Ausschussmitglieder haben teilgenommen
26.10.2010	PA Sitzung an der FS 2 ZSW in Ulm	3 Ausschussmitglieder haben teilgenommen
19.05.2011	PA Sitzung an der FS 1 ICVT in Stuttgart	3 Ausschussmitglieder haben teilgenommen
16.12.2011	PA Sitzung an der FS 2 ZSW in Ulm	2 Ausschussmitglieder haben teilgenommen
21.09.2012	PA Sitzung an der FS 1 ICVT in Stuttgart	3 Ausschussmitglieder haben teilgenommen
weiterhin	Beratung der Forschungskreise ICVT/ZSW	Diskussion, Abstimmung, Maßnahmen
Regelmäßig	Direkte Information von Besuchern und Industriekunden (besonders KMU) des ZSW	Fortschrittsbericht, Diskussion
15.06. - 17.06. 2010	Direkte Information im Rahmen der UECT (internationale Konferenz über Batterien u. Brennstoffzellen)	Fortschrittsbericht, Diskussion
2011	Veröffentlichung in Fachzeitschrift (Annahme im Mai 2012)	Journal of Membrane Science 425–426 (2013) 131–140.
04.05.2011	Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz	Direkte Information interessierter Kreise
08.05. - 09.05.2012	Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz (Duisburg)	Direkte Information interessierter Kreise
03.07.- 05.07.2012	13th Ulm Electrochemical Talks (UECT)	Direkte Information interessierter Kreise und Poster
2012	Abschlussbericht	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse
17- 20.02.2013	Konferenz: Advances In Material For Proton Exchange Membrane Fuel Cells Systems	Poster-Veröffentlichung
2013	Dissertation	Wissenschaftliche Qualifikation der Bearbeiterin des Forschungsvorhabens

Übersicht zum eingesetzten Personal

Zusammenfassung des benötigten und eingesetzten Personals in einer Tabelle mit Soll-Ist-Vergleich.

Personalausgaben ICVT		2012									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	S (2009+2010+2011+2012)
AP1	Entwicklung und Charakterisierung neuer Anionenaustauscherpolymere und –membranen (AIM) für Direktalkohol-Membranbrennstoffzellen										
Soll	1 Ang.m.abg.wiss.Ausbildung Dr.,Dipl.Ing. Uni, Master o. vglb.	1	1	1	1	1	1	0,5	0	0	30
Ist	1 Ang.m.abg.wiss.Ausbildung Dr.,Dipl.Ing. Uni, Master o. vglb.	1	0,75	0,75	1,75	1,75	0,75	0,75	0,75	1,75	30,07
Soll	1 Ang.m.staatl.Abschluss Techniker, Meister o. vglb.	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0	9,0
Ist	1 Ang.m.staatl.Abschluss Techniker, Meister o. vglb.	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	9,3
Soll	nicht wissenschaftl. und student. Hilfskraft in Stunden	45	45	45	45	45	45	45	45	18	1548
Ist	nicht wissenschaftl. und student. Hilfskraft in Stunden	0	0	30	30	30	30	0	0	0	1400

Personalausgaben ZSW		2012									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	S (2009+2010+2011+2012)
AP2	Entwicklung neuer MEAs aus den neuen Anionenaustauscher-membranen und Ermittlung ihrer DAFC Performance										
Soll	1 Ang.m.abg.wiss.Ausbildung Dr.,Dipl.Ing. Uni, Master o. vglb.										
Ist	1 Ang.m.abg.wiss.Ausbildung Dr.,Dipl.Ing. Uni, Master o. vglb.										
Soll	nicht wissenschaftl. und student. Hilfskraft in Stunden										
Ist	nicht wissenschaftl. und student. Hilfskraft in Stunden										

Geräte:

Es wurde eine MK3 Impedanzmesszelle von fumatech am 11.08.2010 erhalten. Die Verwendung der Zelle wurde durch Reparaturen in der Garantiezeit und erneuter Konfiguration verzögert. Im Haushaltsjahr 2011 stand sie für die Charakterisierung zur Verfügung. Es wurden mehrere Messungen der Membranen bei verschiedenen Temperaturen und Feuchtegraden durchgeführt.

Die Verwendungsnachweise des ZSW werden sobald verfügbar direkt von unserer Buchhaltung an die IUTA / AiF geschickt.