

2. Zusammenfassung

Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen sind zu einem Schwerpunkt der Energieforschung geworden. Sie wandeln die Reaktionsenergie von gasförmigen und flüssigen Energieträgern mit Sauerstoff oder Luft in einer elektrochemischen Reaktion direkt in elektrische Energie um. Sie sind gekennzeichnet durch hohe Wirkungsgrade und niedrige Lärm- und Schadstoffemissionen. Bei der Verwendung von Erdgas und Kohlenstoffhaltigen Energieträgern fallen Wasser und Kohlendioxid an. Durch den hohen Wirkungsgrad von Brennstoffzellen bei der Strom- und Wärmeversorgung reduzieren sich die Kohlendioxid-Emissionen gegenüber konventioneller Energieumwandlung erheblich. Weitere Vorteile bestehen in ihrer modularen Bauweise, ihrem geräuscharmen Betrieb und dem schnellen Reaktionsvermögen auf Lastwechsel. Damit bietet diese elektrochemische Energieumwandlung wichtige Problemlösungen für eine rationelle und umweltfreundliche Energieversorgung und Verkehrstechnik. Die Einsatzgebiete von Brennstoffzellen liegen in der Antriebstechnik und der stationären Stromerzeugung sowohl für zentrale als auch für dezentrale Anwendungen. Die meisten Forschungsarbeiten beziehen sich auf Wasserstoff-Brennstoffzellen, allerdings hat die Entwicklung von Membranen für Direkt-Methanol-Brennstoffzellenanwendungen (DMFC) im letzten Jahrzehnt große Bedeutung gewonnen. Die mit flüssigem Methanol betriebene DMFC ist eine zukunftsorientierte Energiequelle, die besonders zur transportablen Anwendung, wegen der ihr innewohnenden Einfachheit des Betriebes geeignet ist. Sie verlangt keinen Reformier, der den Brennstoff in Wasserstoff umwandelt, um die Zelle zu versorgen.

Mittlerweile hat man signifikante Leistungsdichten erreicht, jedoch immer noch geringere als bei Wasserstoff-Brennstoffzellen. Es werden noch relativ niedrige Methanolkonzentrationen verwendet. Bei Konzentrationen von mehr als 2 mol/l sinkt die Zellspannung infolge von Methanoldurchtritt durch die Membran signifikant ab. (sog. Methanoldurchlässigkeit oder Methanol-Cross-Over). Dieser Methanoldurchtritt führt zu einer Mischpotentialbildung an der Kathode mit einem deutlichen Verlust an Sauerstoffreduktionsleistung und ebenso geringer Treibstoffausnutzung. Der wirtschaftliche Einsatz von DMFC wird nur möglich sein, wenn es gelingt, neben der Steigerung der Leistungsdichte auch kostengünstige Herstellungsverfahren für die Zellkomponenten und die Elektrodenmaterialien (Katalysatoren) zu entwickeln. Aus den im Vergleich zur PEMFC geringeren Leistungsdichten und/oder Wirkungsgraden ergibt sich der folgende Forschungs- und Entwicklungsbedarf für die DMFC:

- Verwendung neuartiger Membranmaterialien mit hoher Protonenleitfähigkeit, Temperaturstabilität und Verminderung der Methanoldurchlässigkeit,
- Entwicklung von methanolunempfindlichen Sauerstoffkatalysatoren,
- Optimierung der Elektrokatalysatoren und der Elektrodenstruktur für die Methanoxidation sowie die
- Optimierung der Betriebsbedingungen.

Aus diesem Grund sind alle Aspekte, die mit der Entwicklung von Brennstoffzellen verbunden sind, von entscheidender Bedeutung. Dies gilt speziell für Materialien und Aufbau des Zellenlagerkäfigs, bipolare Platten, Dichtungen und Stapel wie weitere Hilfseinrichtungen.

Zurzeit werden die Kosten des gesamten Systems hauptsächlich durch die Verwendung von Edelmetallen im Katalysator und die Verwendung von Nafion- Membranen bestimmt. Obgleich perfluorierte Protonen-Austausch-Polymere wie Nafion von DuPont, Flemion von Asahi Glass, Aciplex von Asahi Chemical, Neosepta von Tokuyama Soda, Gore-Select von Gore erfolgreich als Polymerelektrolyt-Membrane (PEM) bei Wasserstoff-Brennstoffzellen verwendet werden, eignen sie sich wegen ihrer hohen Methanoldurchlässigkeit nicht für DMFC-Anwendungen. Heutzutage ist die Forschung auf die Entwicklung neuer Materialien gerichtet, die als Interface zwischen Anode und Kathode bei der DMFC-Anwendung eingesetzt werden können. Es besteht in der Tat Bedarf an neuen und besseren Materialien für DMFC, die gute Barriere-Eigenschaften für Methanol, hohe Protonenleitfähigkeit sowie ausreichenden thermische und chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen.

Thema dieser Forschungsarbeit war die Entwicklung von zu Nafion für DMFC-Anwendungen alternativen Membranmaterialien aus Polymeren wie sulfonierten Poly Ether Ketonen (s-PEK) und sulfonierten Poly Ether Ether Ketonen (s-PEEK), die sowohl Heteropolysäuren zur Erhöhung der Protonenleitfähigkeit des Materials als auch eine Oxidphase zur Reduzierung der Durchlässigkeit von Methanol und Wasser durch die Membran enthalten.

Heteropolysäuren sind in der Literatur als gute Protonenleiter beschrieben, sofern sie in kristalliner Form eine bestimmte Anzahl Wassermoleküle in ihrer Struktur aufweisen. Ihre Verwendungsfähigkeit für Wasserstoff-Brennstoffzellen wird zurzeit erforscht. Ihr Hauptnachteil liegt momentan in der hohen Löslichkeit in Wasser. Um dieses Problem der Heteropolysäureauflösung zu überwinden, wurden zwei unterschiedliche Methoden im

ersten Teil dieser Arbeit verfolgt, um die Heteropolysäuren in der Membran zu fixieren und sie für die Anwendung in der DMFC geeignet zu machen:

- a) die *in situ* Erzeugung eines Oxidnetzwerks durch den Sol-Gel-Prozeß von Alkoxysilanen,
- b) die Modifikation der Anion-Struktur der Heteropolysäuren.

Deshalb wurden Membranen entwickelt, die auf s-PEK als organischer Polymer-Matrix mit verschiedenen Heteropolysäuren und mit einem anorganischen Netzwerk von ZrO_2 oder $RSiO_{3/2}$ basieren. Das anorganische Oxidnetzwerk hatte die Funktion, die Durchlässigkeit von Methanol und Wasser zu verringern (Tabelle 2-1), sowie das Ausbluten der Heteropolysäuren zu vermindern von 152 mS/cm für s-PEK·WPA (60·40) auf 52 mS/cm für s-PEK· ZrO_2 ·WPA (64·8·28) und von fast 100 % für s-PEK·MoPA (60·40) auf 27 % für s-PEK· ZrO_2 ·MoPA (64·8·28).

Tabelle 2-1. Methanol und Wasserpermeabilität für Hybridmembranen aus s-PEK

Komposition	Dicke (μm)	$P \times 10^{18} (\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1})$	
		MeOH	H ₂ O
s-PEK	100	70	10
s-PEK · ZrO_2 · WPA	64 · 8 · 28	108	2
s-PEK · ZrO_2 · MoPA	64 · 8 · 28	92	2

Eine positive Auswirkung von Heteropolysäuren auf die Protonenleitfähigkeit konnte beobachtet werden: es wurden Protonenleitfähigkeiten von 54 mS/cm für s-PEK und 112 mS/cm für s-PEK·WPA (60·40) gemessen.

Dasselbe Verhalten wurde bei ähnlichen organisch-anorganischen Hybridmembranen beobachtet, die auf s-PEEK basierten (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2. Methanol und Wasserpermeabilität für Hybridmembranen aus s-PEEK

Komposition	Dicke (μm)	$P \times 10^{18} (\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1})$	
		MeOH	H ₂ O
s-PEEK	100	70	Membran gelöst
s-PEEK · ZrO_2 · WPA	64 · 8 · 28	70	1
s-PEEK · ZrO_2 · MoPA	64 · 8 · 28	87	8

Außerdem konnte das Ausbluten der Heteropolysäuren von fast 100% für s-PEEK·WPA (60·40) auf bis zu 69% für s-PEEK·ZrO₂·WPA (57·9·34) und bis 68 % für s-PEEK·ZrO₂·MoPA (64·8·28) reduziert werden. Allerdings wurde für alle hier hergestellten organisch-anorganischen Hybridmembranen eine niedrigere Protonenleitfähigkeit als bei dem Ausgangspolymer gemessen. Dieses Phänomen lässt sich durch die Interaktion zwischen den –SO₃H Gruppen der Polymermatrix und ≡Zr-OH Oberflächengruppen des Oxo-Polymernetzwerk mit den Ladungsgruppen der Heteropolysäure erklären. Diese Annahme wurde durch die FTIR-Spektren der hybriden Membrane im Vergleich zu denen des Ausgangspolymeres sowie durch SEM-, SAXS- und ASAXS-Untersuchungen bestätigt.

Um das Ausbluten der Heteropolysäuren zu verringern, wurde ein weiteren Schritt unternommen: die Synthese neuer Heteropolysäuren mit modifizierter Anionenstruktur. So waren mit s-PEK, ZrO₂, RSiO_{1,5} und H₅NiMo₁₁PO₃₉.aq bzw. H₃(RSi)₂OPMo₁₁O₃₉.aq hergestellte organisch-anorganischen Hybridmembranen weniger ausblutungsanfällig als solche mit kommerzieller Molybdänphosphorsäure (9% bzw. 7%). Jedoch war die Protonenleitfähigkeit dieser organisch-anorganischen Hybridmembranen durch die Verminderung der für den Protonentransport erforderlichen freien Ladungsgruppen noch niedriger als die des Ausgangspolymeres.

In einem dritten Schritt wurde eine effektivere Methode untersucht, um das Ausbluten der Heteropolysäuren zu vermeiden: die Modifizierung der Anionenstruktur der Heteropolysäuren und ihre kovalente Bindung an eine nicht lösliche anorganische Phase, dispergiert in einer Polymer-Matrix, ohne die Protonen zu beeinträchtigen. Die anorganische Phase hatte die Aufgabe, den Wasser- und Methanoldurchlässigkeit zu vermindern und fixiert außerdem die Heteropolysäuren in der Membran.

Organosilyl-Derivate des divakanten Wolframsilikats [γ -SiW₁₀O₃₆]⁸⁻ wurden unter Verwendung von GPTS (3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) hergestellt. Die Einbringung von GPTS in der Anionenstruktur von lacunaren Heteropolysäuren ermöglichte ihre Verbindung mit dem Trägermaterial (Oxyd) durch eine Epoxidring-Öffnungsreaktion mit geeigneten funktionalen Gruppen, die sich auf der Oberfläche des Trägermaterials (Oxyd) befinden, ohne die Protonen mit einzubeziehen. Diese Reaktion zwischen der Epoxidgruppe, enthalten in der Anionenstruktur der Heteropolysäuren und der an der unlöslichen Oxidphase gebundenen Aminogruppe, fixierte die Heteropolysäure in der Membran erfolgreich; es wurde nur noch ein Ausbluten von ungefähr 15% für s-PEEK·H₄[γ -Si(4)]·Aerosil-NH₂ (54.8.38) und s-PEEK·RSiO_{1,5}·H₄ [γ -Si(2)] (59.5.36) festgestellt. Die Protonen der Heteropolysäure blieben frei, d.h., sie wurden während der Fixierung der Heteropolysäure

nicht beeinträchtigt. Das zeigte sich in der Protonenleitfähigkeit dieser organisch-anorganischen Membran, die in der gleichen Größenordnung wie die des Ausgangspolymers (s-PEEK) liegt (Tabelle 2-3).

Tabelle 2-3. Protonenleitfähigkeit für Hybridmembranen aus s-PEEK und Derivate des divakanten Wolframsilikats

Komposition		Protonenleitfähigkeit (mS/cm)		
		50 °C	70 °C	90 °C
s-PEEK	100	8	12	20
s-PEEK · H ₄ [γ-Si(2)]	62 · 38	16	18	19
s-PEEK · Aerosil-NH ₂ · H ₄ [γ-Si(2)]	54 · 8 · 38	11	15	18

Die Beständigkeit in Methanollösung war deutlich höher bei den organisch-anorganischen Membranen mit Heteropolysäuren gebunden an Oxyden. Die Methanol- und Wasserdurchlässigkeit dieser organisch-anorganischen Membrane war erheblich niedriger als die der Ausgangsmembrane (s-PEEK) (Tabelle 2-4).

Tabelle 2-4. Methanol und Wasserpermeabilität für Hybridmembranen aus s-PEEK und Derivate des divakanten Wolframsilikats

Komposition		Dicke (µm)	$P \times 10^{18}$ (m ² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	
			MeOH	H ₂ O
s-PEEK	100	70	Membran gelöst	
s-PEEK · Aerosil-NH ₂	91 · 9	70	3	30
s-PEEK · H ₄ [γ-Si(2)]	62 · 38	100	20	150
s-PEEK · Aerosil-NH ₂ · H ₄ [γ-Si(2)]	54 · 8 · 38	85	10	100