



Darstellung von oxidationsstabilen Membranen zur Verwendung in Brennstoffzellen

L. Steuernagel*, D.E. Kaufmann[◇], G.G. Scherer*, A. Wokaun*

* Paul-Scherrer-Institut, CH-5232 Villigen-PSI

[◇] Institut für Organische Chemie, Technische Universität Clausthal, Leibnizstraße 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Einleitung:

BRENNSTOFFZELLEN sollen in naher Zukunft bereits in portablen Anwendungen eingesetzt werden. Daher können nur Arten verwendet werden, die für den Niedertemperaturbereich geeignet sind. Besondere Bedeutung kommt dabei der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) zu, die als Separator und Konduktor eine Polymermembran benutzt. In dieser Brennstoffzelle kann sowohl Wasserstoff (H_2) als auch im direkten Verfahren Methanol (CH_3OH) als Brennstoff verwendet werden. Die an der Anode erzeugten Protonen werden in der Brennstoffzelle durch die Säuregruppen-enhaltende Membran transportiert, während die Elektronen an einem externen Verbraucher Energie erzeugen. An der Kathodenseite reagieren die penetrierten Protonen mit Luftsauerstoff und Elektronen zu Wasser, das als einziges Produkt der "kalten Verbrennung" entsteht.

Die Membran besteht aus einem fluorierten Grundgerüst, auf das vernetztes Polystyrol aufgebracht wird, das nachfolgend durch Sulfonierung protonenleitend gemacht wird.

In einem Dauertest konnte allerdings gezeigt werden, dass die Leistung der Brennstoffzelle bereits nach einigen hundert Stunden merklich nachlässt, was auf Degradationsprozesse innerhalb der Membran zurückgeführt wurde.

Diesen oxidativen Prozessen durch Variation der Styrol-Monomeren und Vernetzermolekülen entgegenzuwirken ist Thema dieser Arbeit.

Die Einteilung der Brennstoffzellen erfolgt nach dem Temperaturbereich, in dem sie betrieben werden. Des Weiteren hängt ihr Name von dem Medium ab, das als Ladungsleiter und Separator verwendet wird.

- Niedertemperaturbrennstoffzellen:

- Alkalische BZ (AFC)
Medium: 35 - 50 % ige Kalilauge
- Polymerelektrolytmembran BZ (PEMFC)
Medium: Polymermembran

Die zweite kann noch unterteilt werden in die Standard-PEMFC für den Betrieb mit Wasserstoff und die Direkt-Methanol-BZ (DMFC), die mit Methanol als Brennstoff betrieben werden kann.

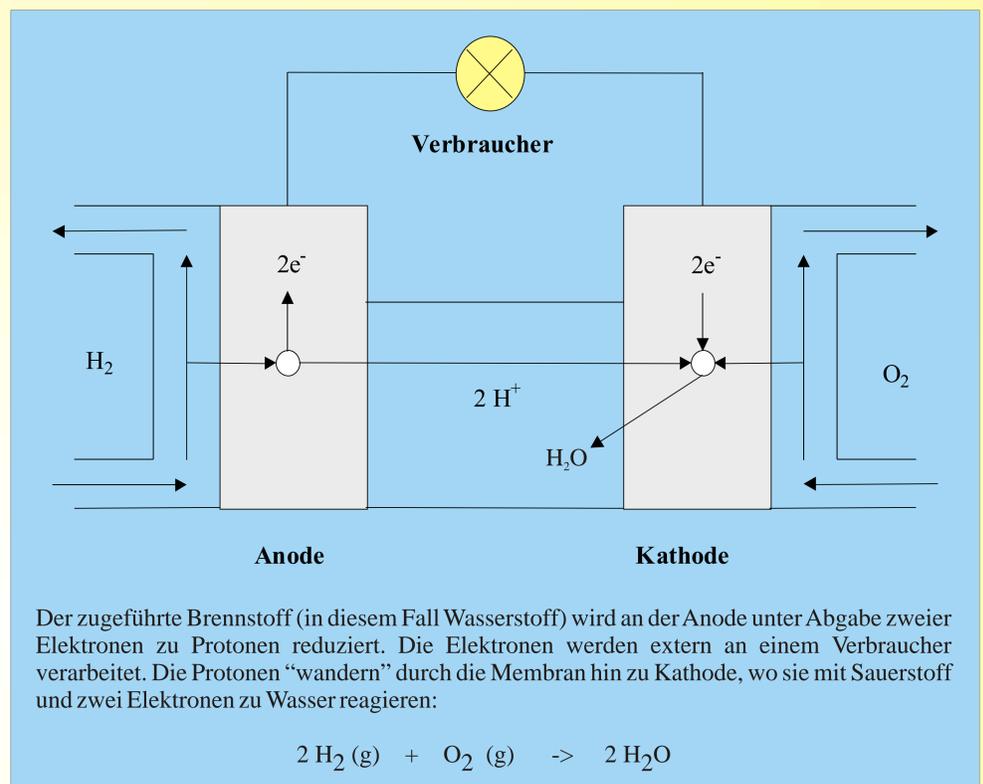
- Mitteltemperaturbrennstoffzelle:

- Phosphorsaure BZ (PAFC)
Medium: konzentrierte Phosphorsäure

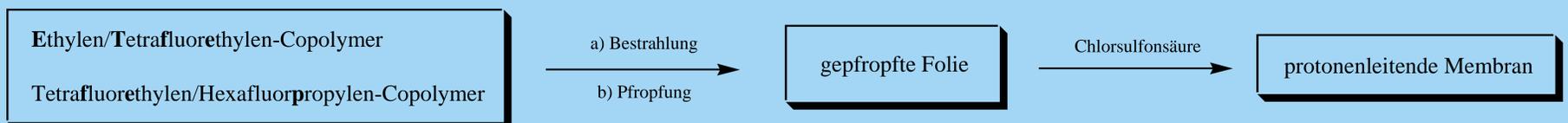
- Hochtemperaturbrennstoffzelle:

- Schmelzkarbonat BZ (MCFC)
Medium: Lithium- oder Natriumkarbonat
- Keramische BZ (SOFC)
Medium: Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid

Während die Niedertemperatur-BZ hauptsächlich in portablen Anwendungen (KFZ und Raumfahrt) genutzt werden, werden die beiden anderen Brennstoffzellenarten bei der stationären Energiegewinnung eingesetzt.

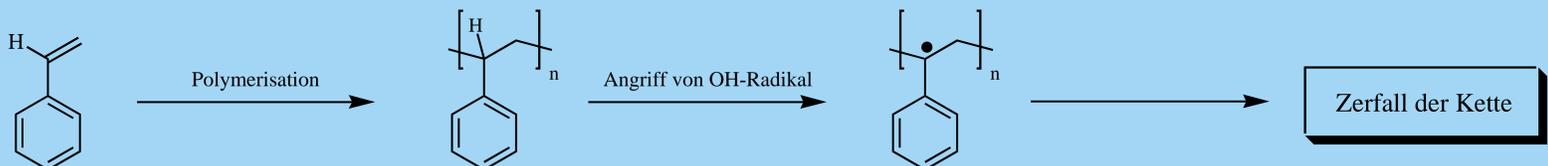


Am PAUL-SCHERRER-INSTITUT werden die in Brennstoffzellen verwendeten Membranen ausgehend von per- (FEP) oder teilfluorierten (ETFE) Filmen dargestellt.



Die benutzten Filme werden mit γ -Strahlen aktiviert und in einem Gemisch aus Styrol (Monomer) und Divinylbenzol (Vernetzer) gepfropft. Die so erhaltene Folie wird mit Chlorsulfonsäure versetzt, wodurch eine protonenleitende Membran entsteht. Diese stellt in der Brennstoffzelle sowohl einen Separator für die Gase als auch das benötigte leitende Medium dar.

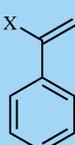
Während der Betriebsdauer der Zelle nimmt die Leistung kontinuierlich ab. Untersuchungen haben gezeigt, dass die oxidative Zerstörung der Membran ein entscheidender Grund ist. Als angreifendes Teilchen kommt das ebenfalls bei der Zellreaktion entstehende Hydroxy-Radikal in Frage. Besonders leicht angreifbar ist dabei die C-H-Bindung im Polystyrol.



Um diesen Vorgang zu unterdrücken, werden in dieser Arbeit Styrolerivate dargestellt, die in der betreffenden Position oxidationsstabile Reste enthalten. Diese Derivate sollen dann nachfolgend anstelle des reinen Styrols auf die Membran gepfropft werden. Die gleichen Überlegungen gelten auch für das Divinylbenzol, von dem ebenfalls oxidationsstabile Derivate dargestellt werden.

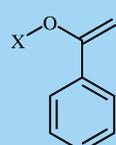
Folgende Monomere und Vernetzer wurden zum Einbau ausgewählt:

-Halogenstyrol



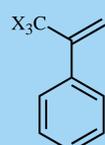
mit X = Br, Cl, F

-Alkoxystyrol



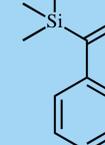
mit X = CH₃, C₂H₅, C₂F₅

-Trihalogenmethylstyrol

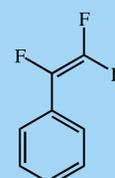


mit X = Cl, F

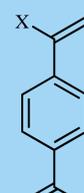
-Trimethylsilylstyrol



, , -Trifluorstyrol



1,4-Bis(1-halogenvinyl)-benzol



mit X = Cl, F