

# Vom Polymer zur Brennstoffzelle

Schmidt-Naake, Gudrun

Veröffentlicht in:  
Jahrbuch 2005 der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.57-61



J. Cramer Verlag, Braunschweig

## Vom Polymer zur Brennstoffzelle\*

GUDRUN SCHMIDT-NAAKE

Technische Chemie, Technische Universität Clausthal  
Erzstr. 18, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Die Brennstoffzellen gelten als die Schlüsselemente einer künftigen Energieversorgung. Diese innovative Zukunftstechnologie ist prinzipiell für mobile Anwendungen (z.B. in Automobilen, Schiffen, Bahn, Laptops, Handys usw.) und für stationäre umweltfreundliche Energieversorgung (z.B. von Gebäuden und Industrieanlagen) von großem Interesse. Prognosen der Automobilindustrie erwarten allein in Deutschland einen Bedarf an Brennstoffzellen für ca. fünf Millionen Fahrzeuge bis 2010, das entspricht etwa zehn Prozent des Bestandes.

In der **Brennstoffzelle** (engl.: fuel cell, FC) wird die chemische Energie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels direkt in elektrische Energie umgewandelt. Als Brennstoffe werden bisher hauptsächlich Wasserstoff oder Methanol („direct methanol fuel cell“, „DMFC“) verwendet, wobei das Wasserstoffgas entweder in reiner Form aus einem Speichermedium (z.B. Drucktank oder Metallhydridspeicher) oder in einem vorgeschalteten Reformationsprozess aus Erd-, Synthese- oder Biogas erzeugt wird.

Bei der Redoxreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel werden die beiden Reaktionsräume in Anodenraum (Oxidation,  $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ) und Kathodenraum (Reduktion,  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ) getrennt. Die Elektronenabgabe bzw. -aufnahme findet an den mit einem Katalysator (meist Platin oder Nickelverbindungen) belegten Gasdiffusionselektroden statt, und die Elektronen können so über einen externen elektrischen Verbraucher geführt werden. Der äußeren Elektronenleitung entspricht eine innere Ionenleitung durch einen Elektrolyten. Im Falle der Protonenleitung kombinieren die  $\text{H}^+$ -Ionen und die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen an der Kathodenseite zu Wasser ( $2 \text{H}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ), das hierbei als einziges Produkt anfällt. Eine schematische Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle zeigt Bild 1.

Da eine durchschnittliche Brennstoffzelle unter Last etwa eine Spannung von 0,5 - 0,7 V liefert, werden einige hundert solcher Zellen seriell in einem Stapel

---

\* Vortrag gehalten am 09.07.2005 vor der Plenarversammlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft.

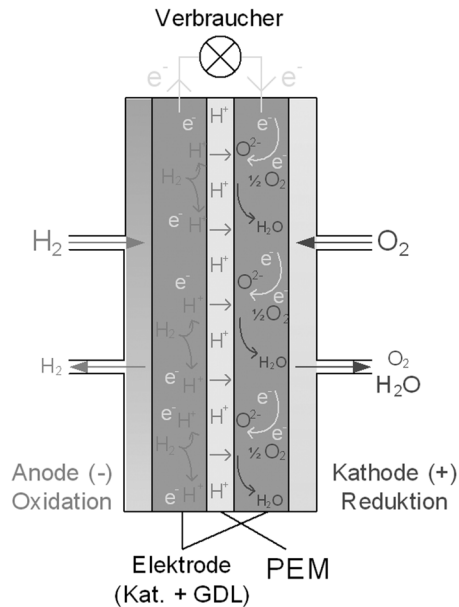


Bild 1: Schematische Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle mit Wasserstoff und Sauerstoffspeisung, GDL = gas diffusion layer (Gasdiffusionsschicht).

(„stack“) verbunden. Die Endplatten fungieren dabei beidseitig sowohl als Kathode als auch als Anode und werden als Bipolarplatten bezeichnet. Die Anordnung aus Membran, Katalysator und Elektroden, die unter Erhitzung aufeinander gepresst werden, wird als MEA („membrane electrode assembly“) abgekürzt und stellt das Herzstück einer Brennstoffzelle dar.

In einer PEMFC trennt eine Polymermembran die beiden Elektrodenräume voneinander. Der Ionentransport findet als Protonenleitung durch die Folie statt. Dementsprechend werden für solche Systeme eine hohe ionische bei gleichzeitig geringer elektrischer Leitfähigkeit, eine hohe chemische Beständigkeit gegen Peroxide, Hydrolyse- und Redoxreaktionen, sowie eine hohe mechanische Stabilität der Folien auch bei Dicken von 50 - 100  $\mu\text{m}$  gefordert.

Die herkömmlichen Brennstoffzellenmembranen bestehen aus einem thermisch und chemisch stabilen polymeren Grundgerüst (z.B. einem per- oder teilfluorierten System), einer an diese feste Phase angebundenen Säurefunktion als protogene Gruppe (Protonendonator, z.B. Sulfonsäure) und Wasser als mobile Phase und Protonenlösemittel, vgl. Bild 2.

Bekanntester Vertreter ist die auch in laufenden Systemen verwendete Nafion<sup>®</sup> - Membran der Firma DUPONT, die auf einem perfluorierten Rückgrat und

## Vom Polymer zur Brennstoffzelle

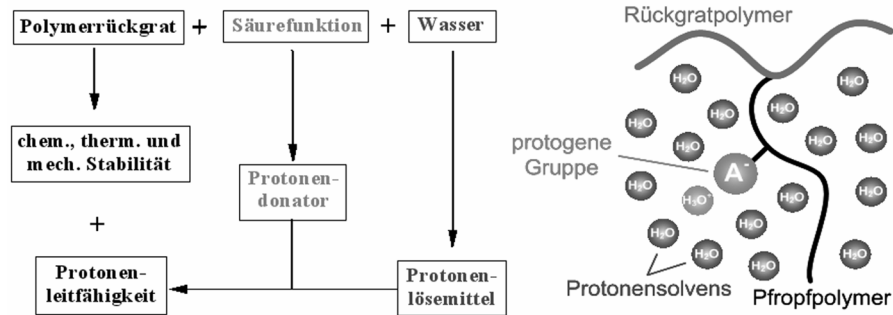


Bild 2: Schematischer Aufbau einer PEM.

Rückgratpolymer – Pfpfropolymer mit protogener Gruppe – Wasser als Protonenlösemittel

supersauren Perfluorsulfonsäure-Funktionen (PFSA) basiert. Ähnliche Systeme mit prinzipiell gleichem Aufbau werden auch von den Firmen ASASHI GLASS (Flemion<sup>®</sup> - Membran), ASASHI CHEMICALS (Aciplex<sup>®</sup> - Membran) und DOW CHEMICAL (Dow<sup>®</sup> - Membran) angeboten. W. L. GORE & ASSOCIATES stellt eine Membran her, die aus gerecktem Poly(tetrafluorethylen) besteht und deren Poren mit einem nafionartigen Ionomer gefüllt sind (Gore Select<sup>®</sup>).

Diese Perfluorsulfonsäure-Membranen haben einen erheblichen Anteil an den Gesamtkosten der Brennstoffzelle. Weltweit gibt es deshalb zahlreiche Aktivitäten zur Entwicklung von neuen Membranmaterialien. Kriterien für einen Vergleich der Membranen stellen Eigenschaften wie hohe spezifische Leitfähigkeit ( $>0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), gutes Wasserbindevermögen unter PEMFC-Betriebsbedingungen, lange Lebensdauer ( $> 5$  Jahre), Undurchlässigkeit für  $\text{H}_2$  bzw. andere Brennstoffe wie Methanol und  $\text{O}_2$ , hohe mechanische Stabilität und geringe Kosten ( $< \text{US\$ } 200/\text{m}^2$  für  $100 \mu\text{m}$  Membrandicke) dar.

Entwicklungsbedarf bei den Membranen besteht in kostengünstigen Varianten der PEM mit gleichen oder besseren Eigenschaften.

Durch strahlungsinduziertes Pfpfropfen von Styrol auf fluorierten Folien<sup>[1]</sup>, wie Poly(tetrafluoroethylen-*alt*-ethylen) (ETFE), Poly(tetrafluoroethylen-*co*-hexafluoropropylen) (FEP) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) sind durch anschließende Sulfonierung der gepfpfropften Styroleinheiten Kationenaustauschmembranen zugänglich. Die Vorteile dieser Membranen sind in hohen Austauschkapazitäten ( $>2 \text{ meq/g}$ )<sup>[1]</sup> im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Membranen wie Nafion 117 ( $\sim 1 \text{ meq/g}$ ), in hohen Leitfähigkeiten ( $\sigma(90^\circ \text{C}) > 0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )<sup>[2,3]</sup> und in niedrigen Herstellungskosten zu sehen. Als Nachteile stehen eine ungenügende Stabilität gegen Oxidations- und Reduktionsmittel sowie eine starke Quellung gegenüber<sup>[4]</sup>.

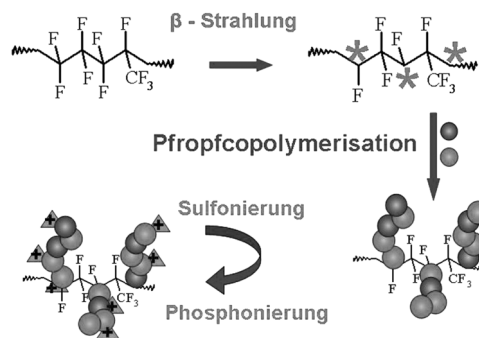


Bild 3: Schema der PEM-Herstellung.

Das Verhalten der Styrol-Membran ist vergleichbar mit Nafion<sup>®</sup>, nicht jedoch die Stabilität der Membran gegenüber Sauerstoff.

Um den oxidativen Membranabbau durch Sauerstoff, der immer in der Brennstoffzelle vorhanden ist, zu reduzieren, wurden von uns Membranen entwickelt, die nicht ausschließlich auf Polystyrolsulfonsäure beruhen.

Kommerzielle fluorhaltige und fluorfreie Polymerfolien werden durch  $\beta$ -Strahlung aktiviert und anschließend mit oxydationsstabileren Monomeren gepfropft.

Bild 3 zeigt schematisch die Herstellung der Protonen-Austausch-Membranen.

Die Einführung der Säuregruppen kann direkt über die Monomere oder nachträglich durch Sulfonierung bzw. Phosphonierung, d.h. durch Umsetzungen mit säurehaltigen niedermolekularen Verbindungen erfolgen.

Durch die Verwendung dieser Pfropfpolymere und den Einsatz von Acrylatvernetzern kann die Stabilität der Membranen in oxidativer Umgebung erheblich verbessert werden.

Wichtige Eigenschaften der Membranen, wie Oxydationsstabilität, Austauschkapazität, Quellverhalten, Leitfähigkeit usw. liegen besser als bei Nafion<sup>®</sup> und ermuntern uns daher, diese neuartigen PEM weiter zu entwickeln.

Die Arbeiten erfolgten im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramm 322 1060 „Neuartige Schichtstrukturen für Brennstoffzellen“.

### Literatur

- [1] WALSBY, N. & F.SUNDHOLM: *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem*, **2000**, 38, 1512; **2001**, 39, 3008

- [2] LEHTINEN, T. & G. SUNDHOLM: *J. Appl. Electrochem.* **1999**, 29, 677
- [3] KALLIO, T. & M. LUNDSTRÖM: *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32, 11
- [4] BÜCHI, F., B. GUPTA, O.HASS & G. SCHERER: *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 345