



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Physik

Lehrstuhl für Technische Physik E19

Ammonium Polyphosphat – Membranen

Norbert Kluy

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Alessio Zaccone

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Ulrich Stimming

2. Univ.-Prof. Aliaksandr Bandarenka, Ph.D.

Die Dissertation wurde am 16.06.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 10.02.2015 angenommen.

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Kluy, Norbert:

Ammonium Polyphosphat – Membranen

Ein neues Material als Elektrolyt für die Brennstoffzelle

ISBN 978-3-86376-148-6

Alle Rechte vorbehalten

1. Auflage 2015

© Optimus Verlag, Göttingen

URL: www.optimus-verlag.de

Printed in Germany

Papier ist FSC zertifiziert (holzfrei, chlorfrei und säurefrei,
sowie alterungsbeständig nach ANSI 3948 und ISO 9706)

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes in Deutschland ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Aber man verlangt vom Forscher, dass er Beweise liefert, wenn es sich zum Beispiel um die Entdeckung eines großen Berges handelt, verlangt man, dass er große Steine mitbringt.

Antoine de Saint-Exupéry

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Brennstoffzellen	1
1.2	Struktur	2
2	Grundlagen	5
2.1	Brennstoffzelle	5
2.1.1	Zellspannung	7
2.1.2	Membran einer PEM-Brennstoffzelle	9
2.2	Leitfähigkeit	11
2.2.1	Oberflächenleitung	12
2.2.2	Vehikel-Mechanismus	13
2.2.3	Protonen-Verschiebung	14
2.2.4	Leerstellenleitung	15
2.2.5	ionische Flüssigkeit	15
2.2.6	Arrhenius-Beschreibung	16
2.3	Impedanzspektroskopie	16
2.3.1	Einführung in die Impedanzspektroskopie	17
2.3.2	Impedanz-Graphen	18
2.3.3	Grundelemente der Impedanzmessung	19
2.3.4	Impedanzspektroskopie von Schaltkreisen	21
2.3.5	Ersatzschaltkreis	23
2.4	Perkolation	24
2.4.1	Grundlagen der Perkolation	24
2.4.2	Leitfähigkeitsmodell in der Perkolationstheorie	26
2.5	Ammonium Polyphosphate	29
2.5.1	Synthese	30
2.5.2	Molekulare Struktur von ASiTIPP	32
2.5.3	Eigenschaften von ASiTIPP	32

3	ASiTiPP-PBI-Membranen	35
3.1	ASiTiPP-PBI-Verbundwerkstoff	35
3.2	Darstellung der Membranen	37
3.3	Variation der Herstellungsmethode	40
4	Versuchsdurchführung	43
4.1	Herstellung von Ammonium Polyphosphate	43
4.1.1	ASiTiPP-Synthese	43
4.1.2	Validierung	46
4.1.3	Auswirkungen des Si/Ti-Verhältnisses	49
4.2	Impedanzmessungen	51
4.2.1	Versuchsaufbau	53
4.2.2	Ersatzschaltbild der Membranen	57
4.3	Crossover	60
4.3.1	Messung der Permeation	60
5	Resultate	65
5.1	Impedanzmessungen	65
5.1.1	Validierung des Ersatzschaltbilds	65
5.1.2	Externe Störungen	68
5.1.3	Temperaturschwankungen	70
5.1.4	Standardverfahren	72
5.1.5	Kramers-Kronig-Validierung	77
5.2	Leitfähigkeit der ASiTiPP-PBI-Membranen	80
5.3	Zusammensetzung der Membranen	82
5.3.1	Dichte von ASiTiPP	83
5.4	Berechnung des Füllfaktors	85
5.4.1	REM-Aufnahmen	86
6	Diskussion der Ergebnisse	89
6.1	ionische Leitfähigkeit	90
6.1.1	Leitfähigkeit bei 100°C	90
6.1.2	Reversibilität von Temperaturzyklen	93
6.2	Perkolationspunkt	100
6.2.1	Füllfaktor aus Leitfähigkeitsmessungen	101
6.2.2	Wert des Füllfaktors	102

6.3	Wasserpermeation	105
6.4	Membraneigenschaften	108
6.4.1	Langzeitstabilität	108
6.4.2	Wasserabhängigkeit	111
6.5	Vollzellenmessung	115
7	Zusammenfassung und Ausblick	119
7.1	Ausblick	122
A	Umrechnungstabelle ASiTIPP-Anteil	125
B	Luftfeuchtigkeit	127
C	Größenverteilung der ASiTIPP-Partikel	129
	Literaturverzeichnis	131