



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](http://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

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Brennstoffzellen . . . . .	1
1.2	Struktur . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
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

<b>3</b>	<b>ASiTiPP-PBI-Membranen</b>	<b>35</b>
3.1	ASiTiPP-PBI-Verbundwerkstoff . . . . .	35
3.2	Darstellung der Membranen . . . . .	37
3.3	Variation der Herstellungsmethode . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>43</b>
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
<b>5</b>	<b>Resultate</b>	<b>65</b>
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
<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>89</b>
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
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
7.1	Ausblick . . . . .	122
<b>A</b>	<b>Umrechnungstabelle ASiTIPP-Anteil</b>	<b>125</b>
<b>B</b>	<b>Luftfeuchtigkeit</b>	<b>127</b>
<b>C</b>	<b>Größenverteilung der ASiTIPP-Partikel</b>	<b>129</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>



# 1 Einleitung

Modernes Leben basiert auf Energieverbrauch. Die meisten technischen Errungenschaften der jüngeren Geschichte dienen dabei der Temperaturregulierung oder dem Bewegen von Gegenständen. Diese Errungenschaften, von *Gehlen* [1] *Entlastungstechniken* genannt, basieren auf dem Prinzip der Energiewandlung und sind dadurch verantwortlich für den Energiehunger moderner Zivilisationen. Steht technischer Fortschritt trägt einerseits zu erhöhtem Verbrauch, andererseits zu erweiterter Verfügbarkeit von Energie bei.

## 1.1 Brennstoffzellen

Bei der Betrachtung des menschlichen Energiebedarfs werden meist natürliche Bedürfnisse wie der Bedarf an Nahrungsmitteln vernachlässigt. Es ergibt sich dann die folgende Unterscheidung in drei Kategorien, welche unter der Bezeichnung „Bedarf an technischer Energie“ zusammengefasst werden können:

- Strom
- Mobilität
- Temperatur-Regulierung

Energie kann gemäß dem Erhaltungssatz nicht erzeugt, sondern nur von einer Form in eine andere umgewandelt werden. Der Großteil der in den letzten Jahren gewonnenen Energie wird durch Wandlung von chemischer Energie in fossilen Energieträgern erzeugt, wobei diese bei der Umwandlung verbraucht werden. Eine Steigerung der Energieausbeute ist durch einen Mehr-Einsatz des Energieträgers möglich. Eine Alternative dazu ist eine Verbesserung der Umwandlungsmethode

hin zu effizienteren Verfahren nebst geringeren Verlusten, womit aus der gleichen Menge des eingesetzten Energieträgers ein höherer Anteil der gewünschten Energieform gewonnen werden kann. Beide Möglichkeiten haben ihre Grenzen, erstere in der Menge der verfügbaren Energieträger, letztere in technischen und physikalischen Realitäten. Ein Beispiel für eine solche Grenze ist der Carnot-Wirkungsgrad, der physikalisch eine absolute Obergrenze der nutzbaren Energie je eingesetztem Energieträger in Verbrennungsmotoren darstellt. Deren Entwicklung ist weit genug fortgeschritten, dass sich heutige Systeme in ihren Kennzahlen dem Carnot-Wirkungsgrad nähern [2]. Eine weitere Steigerung der Energieausbeute je eingesetzter Energieträger ist nur durch einen Wechsel der Umwandlungstechnologie möglich. Im Beispiel von oben bedeutet das eine Technik, deren Funktionsweise nicht dem Konzept unterliegt, aus dem der Carnot-Wirkungsgrad folgt. Das bedeutet ein Verfahren, das nicht durch einen thermodynamischen Kreisprozess beschrieben wird. Ein solches Konzept ist die Brennstoffzelle. Diese wandelt die chemische Energie des Energieträgers direkt in elektrisch nutzbare Energie – Strom – um. Bei dieser Art der Wandlung findet kein Zwischenschritt über die mechanische Energie der Verbrennungsgase statt und damit ist die Herleitung des Carnot-Wirkungsgrades für die Brennstoffzelle nicht gültig [3]. Da verlustbehaftete Zwischenschritte nicht nötig sind, können Brennstoffzellen eine sehr hohe, theoretische Umwandlungseffizienz von nahe 100% erreichen [2]. Reale Brennstoffzellen erreichen dieses theoretische Limit allerdings nicht. An dieser Stelle besteht Forschungsbedarf.

### **1.2 Motivation und Struktur der Dissertation**

Die vorliegende Arbeit nimmt den Stand der Brennstoffzellentechnik um 2010 als Ausgangspunkt und beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Elektrolytmaterials, ohne dessen Anwendung auf den Gebrauch in Brennstoffzellen zu beschränken. Im Folgenden wird die Entwicklung und Charakterisierung dieses Elektrolyts in der Form einer Membran beschrieben, der als Verbundwerkstoff aus zwei Materialien gefertigt wird. Beide Materialien sind für sich bereits in der

Literatur erforscht. Dieses Wissen wird punktuell um einzelne Aspekte ergänzt. Die Verbindung dieser Materialien und, allgemeiner, ihre Verwendung zu diesem Zweck stellt eine Neuentwicklung dar. Bei den Materialien handelt es sich zum einen um Ammonium Polyphosphat (APP), welches mit Silizium- und Titanoxid zu einem kristallinen Phosphat synthetisiert wird. Dieses neuartige Phosphat, von hier an ASiTIPP genannt, weist die Eigenschaft eines Protonenleiters auf und ist elektrisch nichtleitend. Das andere Material ist das organische Polymer Polybenzimidazol, ab hier PBI genannt, welches als Grundgerüst für die darin eingebetteten ASiTIPP-Teilchen dient. Dieses Polymer dominiert die mechanischen Eigenschaften der gebildeten Membran, ist also für die Flexibilität und die mechanische Stabilität selbst bei geringen Materialdicken verantwortlich.

Die Arbeit ist in folgende Abschnitte aufgeteilt: Kapitel 2 erklärt die theoretischen Grundlagen der später in der Arbeit verwendeten Methoden sowie den aktuellen Stand der Forschung an den verwendeten Komponenten. Es wird auf den Aufbau einer Brennstoffzelle eingegangen und darin der Elektrolyt als zentrales Bauteil identifiziert. Der Elektrolyt zeichnet sich durch eine hohe ionische Leitfähigkeit aus. Ursachen und Modelle ionischer Leitfähigkeit werden im folgenden Unterkapitel beschrieben, ebenso die Impedanzspektroskopie als experimentelle Methode, ionische Leitung quantitativ zu messen. Es folgt eine Einführung in die Perkolationstheorie, in der ein Leitfähigkeitsmodell makroskopischer Verbundwerkstoffe aufgezeigt wird. Das Kapitel schließt mit einer Einführung in Ammonium Polyphosphate und einem Literatur-Überblick über den Stand der Forschung an diesem Material. In Kapitel 3 wird beschrieben, wie Ammonium Polyphosphate mit Metalloxiden stabilisiert werden können. Das daraus entstehende Material wird in eine Polymer-Matrix eingebettet und die Fertigung dünner Membranen wird erklärt. Kapitel 4 beschreibt die Versuchsdurchführung der Experimente an und mit den Membranen. Dabei werden die Aufbauten sowie die Schritte zur Gewinnung von Ergebnissen aus den Daten beschrieben, die durch die Impedanzspektroskopie, Synthese-Variation und Gaschromatographie gewonnen werden. Kapitel 5 gibt eine Übersicht über die

Ergebnisse sowie die Validierung der Versuche. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Bestimmung der Leitfähigkeit sowie der mechanischen Eigenschaften der Membranen. Dazu werden neben der Impedanzmessungen auch Rasterelektronenmikroskop-Bilder der Membranen aufgenommen. Kapitel 6 diskutiert die aus den Experimenten gewonnenen Ergebnisse und führt zu einer umfassenderen Charakterisierung der Membranen sowie zur Erklärung ihrer Charakteristika. In diesem Kapitel werden die Leitfähigkeitsuntersuchungen im Rahmen der Leitfähigkeitsmodelle interpretiert und mit den Methoden der Perkolationstheorie ausgewertet. Diese zentralen Ergebnisse werden flankiert von Parameterstudien zu Temperatur, Befeuchtung, Zusammensetzung, Wasserdiffusion und zeitliche Degradation. Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse sowie einen Ausblick auf weitere Forschungsmöglichkeiten in Kapitel 7 beschließen das Buch.

## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die Grundlagen und das theoretische Fundament der durchgeführten Mess- und Auswertemethoden. Zu Beginn wird eine kurze Beschreibung der Brennstoffzelle gegeben, welche das primäre Einsatzziel der Membranen darstellt. Dabei wird die U-I-Kennlinie als Kenngröße eingeführt und der ionisch leitfähige Elektrolyt als, nicht zuletzt wegen seiner zentralen Lage, wesentliches Bauteil und damit Herzstück der Brennstoffzelle identifiziert. Das folgende Kapitel stellt Modelle zur Beschreibung einer solchen Ionenleitung vor, wobei der Schwerpunkt auf der Beschreibung von Protonenleitung liegt. Gemessen wird die Leitfähigkeit im Rahmen dieser Arbeit mittels Impedanzspektroskopie, deren Grundzüge im anschließenden Unterkapitel besprochen werden. Die später gefertigten Membranen stellen einen Verbundwerkstoff bestehend aus zwei separaten Komponenten dar. Eine Beschreibung der Leitfähigkeit einer solchen Mischung von Materialien bietet die Perkolations-theorie. Dabei wird der Füllfaktor als kritischer Parameter eingeführt, der das Mischverhältnis der Komponenten beschreibt, an dem die Leitfähigkeit maximiert wird. Dieses Kapitel endet mit einer Übersicht über den Stand der Forschung an Ammonium Polyphosphaten. Ausgehend von Experimenten an reinem Ammonium Polyphosphat wird eine thermische Stabilisierung mittels Metalloxiden beschrieben, welche als ionenleitfähige Komponente der Membranen verwendet werden.

### 2.1 Aufbau einer Brennstoffzelle

*Brennstoffzelle* ist die Bezeichnung für einen Energiewandler, in dem chemische Energie des zugeführten Brennstoffs direkt in elektrisch nutzbare Energie umgewandelt wird. Brennstoffzellen sind vom Typus „galvanische Zelle“, was bedeutet, dass an zwei örtlich getrennten

und über einen ionenleitfähigen Elektrolyt verbundenen Elektroden Redox-Reaktionen stattfinden. An beiden Elektroden findet dabei eine Teilreaktion unter Beteiligung von Elektronen statt, was zu einem Einstellen eines bestimmten Potentials an dieser Elektrode führt. Der Potential-Unterschied zwischen beiden Elektroden wirkt als Spannungsquelle, womit sich ein Einsatzzweck der Brennstoffzelle als Erzeuger elektrischer Energie ergibt. Der Begriff Brennstoffzelle wird verbreitet als Oberbegriff für den Brennstoffzellen-Typ verwendet, in dem Wasserstoff und Sauerstoff, entweder aus der Luft oder in purer Form, als Brennstoffe eingesetzt werden. Gebräuchlich ist die Namenskonvention, welche Brennstoffzellen nach dem eingesetzten Elektrolyten benennt. Weitreichend erforscht und bereits im kommerziellen Einsatz sind Elektrolyte bestehend aus einem Polymer, welches in Form einer flexiblen Membran dargestellt ist. Solche Brennstoffzelle werden *Polymer-Elektrolyt-Membran*, englisch *Proton Exchange Membrane*, abgekürzt *PEM*, genannt. Eine schematische Darstellung

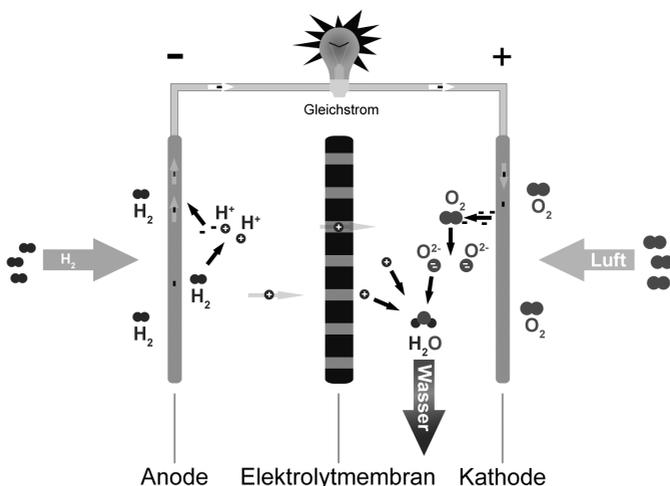


Abbildung 2.1: Skizzierung der Teilreaktionen in einer mit Wasserstoff betriebenen PEM-Brennstoffzelle.

der Prozesse innerhalb dieser Brennstoffzelle wird in Abb. 2.1 gezeigt. Auf der Wasserstoffseite findet die Oxidation des Wasserstoffs statt, es

handelt sich per Definitionem folglich um die Anode. Der Elektrolyt leitet die dabei entstehenden Protonen auf die Kathodenseite, auf der die Reduktion des Sauerstoffs stattfindet. Um einen internen Kurzschluss zu vermeiden darf die Elektrolyt-Membran gleichzeitig nur eine geringe elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Da die Elektronen also nicht auf direktem Weg zur Kathode gelangen können, ist es für den Betrieb der Brennstoffzelle nötig die Elektroden extern zu verbinden. Das nutzt man, indem ein externer, geschlossener Stromkreis angebracht wird. Der nun fließende Strom kann in einer Last genutzt werden kann.

### 2.1.1 Zellspannung der Brennstoffzelle

Die Einzelreaktionen auf der Anode und der Kathode sind jeweils in eine Richtung ablaufende Teilschritte der vollständigen Redox-Reaktion. Diese Teilreaktionen der Wasserstoff-Brennstoffzelle sind zum einen die Wasserstoffoxidation



zum anderen die Sauerstoffreduktion



Als Spannung einer vollständigen Brennstoffzelle bestehend aus Anode und Kathode erhält man die Differenz der Potentiale, die sich an beiden Elektroden ausbilden. Im Falle der Wasserstoff-Brennstoffzelle ist der Potentialunterschied zwischen Wasserstoffoxidation und Sauerstoffreduktion gleich  $\Delta U_0 = 1.23V$ .

Thermodynamisch beschrieben wird diese Reaktion über die Gibbs-Energie  $G$ . Die Gesamtreaktion



hat dabei einen Wert von  $\Delta G = -237kJ/mol$ . Das negative Vorzeichen von  $\Delta G$  bedeutet eine endergone, d.h. von sich aus ablaufende

Reaktion. Aus  $\Delta G$  lässt sich die Zellspannung berechnen:

$$\Delta U_0 = -\frac{\Delta G}{nF} = 1.23V \quad (2.4)$$

wobei  $F$  die Faraday-Konstante ist. Außerdem wurde hierbei die Anzahl  $n = 2$  der bei dieser Reaktion übertragenen Elektronen berücksichtigt.  $\Delta G$  entspricht der bei dieser Reaktion frei werdenden und nutzbaren elektrischen Energie. Thermodynamisch lässt sich der Prozess unter Aufbringen eben dieser Energie umkehren. Real ablaufende Prozesse weisen allerdings Irreversibilitäten auf, welche zu Verlusten führen und somit die tatsächlich gewinnbare Energie verringert. Eine Integration aller Verluste wird in der elementaren Kenngröße der Brennstoffzelle als Stromquelle sichtbar: der Strom-Spannungs-Kennlinie. Ein typischer Verlauf dieser U-I-Kennlinie ist in Abb. 2.2 gezeigt. Die Zellspannung hängt in der realen Brennstoffzelle

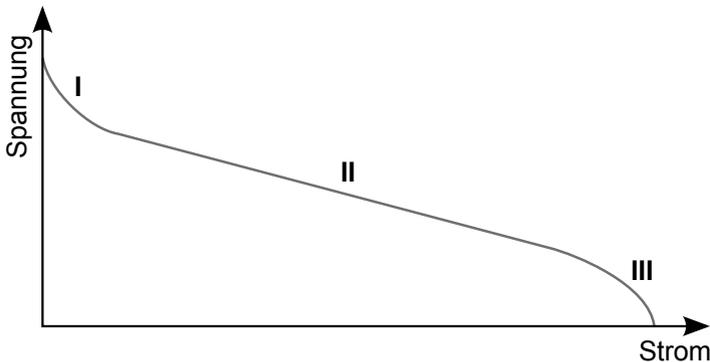


Abbildung 2.2: Die drei grundlegenden Bereiche der U-I-Kennlinie einer Brennstoffzelle.

vom Stromfluss ab und lässt sich in diesem Diagramm grob in drei Bereiche einteilen:

- I Schneller Spannungsabfall bei geringen Stromstärken charakterisiert Aktivierungsverluste aufgrund endlicher Reaktionsgeschwindigkeit [4]
- II Linearer Abfall aufgrund Ohm'scher Widerstände [3]

- III Schnelles Sinken der Zellspannung auf Null bei hohen Strömen aufgrund endlicher Transportgeschwindigkeit der Edukte zu den Reaktionszentren [5]

Als Betriebspunkt einer Brennstoffzellen wird gewöhnlich ein Wert im Ohm'schen Bereich angestrebt. Wegen der Verluste ergibt sich eine reale Zellspannung, die stets unterhalb der thermodynamisch berechneten Zellspannung aus Gl. (2.4) liegt. Die Differenz von theoretischer zur real gemessenen Spannung wird Überspannung genannt, was einen Sammelbegriff für sämtliche auftretende Verluste darstellt [6].

### 2.1.2 Membran einer PEM-Brennstoffzelle

Die Verluste im Ohm'schen Bereich beinhalten das Auftreten von Ohm'schen Widerständen an den Kontaktstellen und innerhalb der Zelle. Einen bedeutenden Teil dieser Widerstände verursacht gewöhnlich der ionenleitfähige Elektrolyt. Für den Einsatz in einer Brennstoffzelle muss dieser folgende Anforderungen erfüllen:

1. Räumliche Trennung der Brennstoffe auf der Anoden- und Kathodenseite
2. Hohe ionische Leitfähigkeit
3. Verschwindende elektronische Leitfähigkeit

Aufgrund mechanischer Eigenschaften bedingt Anforderung 1 den Einsatz eines festen Materials um die Diffusion gering zu halten. Für eine gleichzeitige Erfüllung von Anforderung 2 gibt es mehrere Lösungsansätze. Naheliegend ist die Entwicklung eines Materials, das eine intrinsische Ionenleitfähigkeit aufweist und somit direkt einsetzbar ist. Ein bedeutender und wegen der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten auch bekannter Vertreter dieser Art von Elektrolyten ist Nafion™. Es wurde als eines der ersten Ionomere speziell für den Einsatz in Brennstoffzellen entwickelt [7] und hat daher eine hohe Marktdurchdringung im Bereich von PEM-Brennstoffzellen erreicht [8]. Das Grundgerüst dieses Polymers bildet eine C – F<sub>2</sub>-Kette, welche C – F<sub>2</sub>-Seitenarme mit HSO<sub>3</sub>-Gruppen an deren Ende ausbildet [9].