

Verena Nadja Maria REITER, BSc

**Entwicklung neuer Testmethoden für die experimentelle
Untersuchung der Leitfähigkeit und des elektroosmotischen
Koeffizienten von Polymerelektrolytmembranen.**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreut von Dr. Larisa Karpenko-Jereb,
Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Gatterer

Graz, August 2018

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

.....

Datum

.....

Unterschrift

However difficult life may seem, there is always something you can succeed at.

1942 – 2018 Stephen Hawking

GOOD THINGS TAKE TIME

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich im Rahmen meiner Masterarbeit begleitet haben.

Ganz besonders möchte ich Larisa Karpenko-Jereb, PhD danken, die meine Arbeit durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung begleitet hat. Durch stetig kritisches Hinterfragen und konstruktive Kritik, sowie motivierenden Worten verhalf Larisa mir zu einer durchdachten These.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kollegen, Herbert Lang und Helmut Eisenköbel, die mir während der Konstruktion sowie bei den ersten Testläufen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Danken möchte ich außerdem meinem Freund R.S. und all meinen Lieblingsmenschen, die mich mit viel Geduld moralisch unterstützt haben.

Der größte Dank gilt meinen Eltern und Großeltern, die mich mit positiven Worten durch mein Studium begleitet haben sowie meinem stets verständnisvollen Arbeitgeber Familie Auer.

Ein Teil der Forschung wurde durch die finanzielle Unterstützung von FFG und AVL List Gmbh A3 FALCON (Advance 3D Fuel Cell Analysis and Condition Diagnostics) im Rahmen von IV2S plus (Nr. 835811) ermöglicht.

Abstrakt

Heutzutage werden Polymerelektrolytmembranen (PEM) in unterschiedlichen Messanlagen und Prozessen verwendet, unter anderem in Polymerelektrolytmembranen Brennstoffzellen (PEMFC), Elektrochemischer Synthese, Elektrodialyse, Ionenselektiven Elektroden. Die Effizienz der Prozesse hängt in erster Linie von den Eigenschaften der Membran ab.

Das Ziel dieser Studie ist die Entwicklung neuer Testmethoden – zur Untersuchung der wichtigsten Transporteigenschaften einer Polymerelektrolytmembran. Insgesamt wurden drei Testmethoden entwickelt: Zwei Testmethoden zur Messung des elektrischen Widerstandes: a) Kontakt – Differenz Methode und b) Differenz Methode, und eine weitere Testmethode für die Untersuchung des elektro-osmotischen Koeffizienten mittels volumetrischer Bestimmung. Mit diesen Methoden wurden neun Polymerelektrolytmembranen in wässrigen HCl-Lösungen untersucht, sieben kommerzielle Membranen von verschiedenen Herstellern: DuPont, USA; Fumatech, Deutschland; Plastpolymer und Asot Russland Membrane - und zwei Lab-made Membranen mit unterschiedlichen Polyanilin Modifizierungen – Oberflächenmodifiziert sowie Bulkmodifiziert - diese wurden uns aus dem Membran Institut, Universität Krasnodar, Russland zur Verfügung gestellt.

In dieser Studie wurde herausgefunden, dass die Leitfähigkeit und der elektro-osmotischen Koeffizient der Membrane stark von der Polymerstruktur, sowie von der Konditionierungsmethode abhängen. Eine thermische Konditionierung erhöht die Protonen-Leitfähigkeit in den Membranen. Die Untersuchung der Lab-made Membrane mit unterschiedlichen Polyanilin Modifizierungen zeigt einen Einfluss der Modifizierungsart auf die Transporteigenschaften: die Oberflächenmodifizierung verringert die Aktivierungsenergie der Membrane währenddessen die Bulkmodifizierung die Kanäle verblockt. Perfluorierte Membrane von verschiedenen Herstellern weisen vergleichbare Transporteigenschaften auf.

Schlüsselwörter: Polymerelektrolytmembran (PEM), Brennstoffzellen, Transporteigenschaften, Elektrischer Widerstand - Leitfähigkeit, Elektro-osmotischer Koeffizient.

Abstract

Today, polymer electrolyte membranes (PEMs) are used in a variety of measurement equipment and processes, including polymer electrolyte membranes, fuel cells (PEMFC), electrochemical synthesis, electrodialysis, ion selective electrodes. The efficiency of the processes depends primarily on the characteristics of the Membran.

The aim of this study is the development of new test methods to study the most important transport properties of a polymer electrolyte membrane. A total of three test methods were developed: two test methods for measuring electrical resistance: a) contact - difference method and b) difference method, and another test method for the investigation of the electro-osmotic coefficient by volumetric determination.

With these methods, nine polymer electrolyte membranes were studied in aqueous HCl solutions, seven commercial membranes from different manufacturers: DuPont, USA; Fumatech, Germany; Plastopolymer and Asot Russia Membrane - and two Lab-made Membranes with different Polyaniline Modifications - Surface Modified and Bulk Modified - were provided to us from the Membrane Institute, University of Krasnodar, Russia.

In this study it was found that the conductivity and the electro-osmotic coefficient of the membrane depend strongly on the polymer structure as well as on the conditioning method. Thermal conditioning increases the proton conductivity in the membranes. Examination of the lab-made membrane with different polyaniline modifications shows that the mode of modification influences the transport properties: the surface modification reduces the activation energy of the membrane during which the bulk modification blocks the channels. Perfluorinated membranes from different manufacturers have comparable transport properties.

Keywords: polymer electrolyte membrane (PEM), fuel cells, transport properties, Electrical resistance - conductivity, electro-osmotic coefficient

1. Einleitung	9
2. Polymer Elektrolyt Membrane und ihre Anwendungen	11
2.1. Polymerelektrolytmembrane PEM	11
2.2. Anwendungen	14
Ionenselektive Membran Elektrode	14
Elektrodialyse	16
Membran Elektrolyse	18
Unterschied Membran Elektrosynthese und Brennstoffzelle.....	21
2.3. Polymer Elektrolyt Membrane (PEM) für PEMFC	22
2.4. Membran Eigenschaften	24
2.5. Leitende Kanäle und Protonen Transport	28
2.6. Wassertransport und Leitfähigkeit	32
Das mikroheterogene zwei Phasen Model.....	32
3. Experimenteller Teil	34
3.1. Objekte	34
3.2. Membran Konditionierung	36
3.3. Methoden	37
3.4. Übersicht über die verwendeten Messmethoden und der Messzellen	38
3.5. Messprinzipien der entwickelten Testmethoden	39
a) Differenzmethode	39
b) Kontakt-Differenz-Methode	40
c) Elektroosmotische Transportkoeffizienten (c_{drag}).....	43
3.6. Konstruktion der Messzelle & Anlage der Differenzmethode a)	45
3.7. Konstruktion der Messzelle und Anlage der Kontakt-Differenz-Methode b)	48
3.8. Konstruktion der Messzelle und Anlage zur bestimmung des Elektroosmotischer Koeffizienten c)	51
4. Ergebnisse und Diskussion	55
Leitfähigkeit als Funktion der HCl-Konzentration	56
Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur	61
Volumetrische Bestimmung des Elektroosmotischen Fluss und Elektroosmotischen Koeffizienten	66
5. Zusammenfassung	69
4. Literatur	70
5. Anhang	75
Abkürzungsverzeichnis	75
Vorversuche für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.....	76

1. Einleitung

Membrane in Biologischer Form existieren, seit es Leben auf der Erde gibt. Solche Membranen sind sehr dünn und sehr strapazierfähig - diese liegen in einem Größenordnungsbereich von Nanometern. Biologische Membrane transportieren Moleküle und übermitteln Informationen ohne treibende Kraft. Die "Ära" der synthetischen Membrane begann vor ungefähr 100 Jahren. Synthetische Membrane weisen eine bessere mechanische Stabilität auf, und die unterschiedlichen Transporteigenschaften werden von Triebkräften gesteuert. Membranverfahren werden unterschieden nach ihrer treibenden Kraft: Druckgetriebene Prozesse wie Filtrationen, konzentrationsgetriebene Prozesse wie Dialyse, thermisch getriebene Prozesse wie Membrandestillation und elektrisch getriebene Prozesse wie Elektrodialyse und Brennstoffzellentechnik. Die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle ist ein elektrochemisches Energieerzeugungsgerät, das chemische Energie direkt in elektrische Energie mit hoher Effizienz umwandelt und eine vielversprechende Technologie für zukünftige Energiequellen darstellt.

Die Wichtigkeit von Polymerelektrolytmembranen (PEM) steigt in den letzten Jahren enorm. Die schnelle Abnahme fossiler Brennstoffe und die zunehmende Auswirkung von Treibhausgasen auf die Umwelt, erfordern eine umfassende Entwicklung alternativer Energiesysteme. Eine wichtige Komponente in elektrochemischen Vorrichtungen ist die Polymerelektrolytmembran. Polymerelektrolytmembrane (PEM) sind semipermeable Membrane, die im Allgemeinen aus Ionomeren hergestellt und dazu ausgelegt sind, Protonen zu leiten. Das Design von kostengünstigen, langlebigen und hochleitfähigen Polymerelektrolytmaterialien stellt eine große Herausforderung für die Entwicklung von Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen (PEMFCs) dar. Hohe Ionenleitfähigkeit, ausreichende Wasseraufnahme und moderate Dimensionsschwellung sind die wichtigsten Eigenschaften einer PEMFC-Vorrichtung. Jüngste Forschungsarbeiten konzentrieren sich auf die Erhöhung des IEC-Wertes von Membranen. Jedoch führt ein hoher IEC-Wert zu einer übermäßigen Wasseraufnahme und Dimensionsschwellung. Ein mechanistisches Verständnis des Protonentransportes in einer Protonenaustauschmembran könnte Aufschluss über das Design neuer PEMs auf molekularer Ebene liefern. [4]

Die wichtigsten Transporteigenschaften der Protonenaustausch Membranen werden hauptsächlich durch Protonenleitfähigkeit (σ) und den Wasserhaushalt, der über den Osmotischen Koeffizienten bestimmt wird, charakterisiert. Der Fokus der Arbeit richtet sich

auf die Entwicklung neuer Testmethoden die in der Lage sind den Einfluss der Polymermatrix und Konzentration der gewählten Elektrolyten zu untersuchen. Es wurden insgesamt 3 Messmethoden entwickelt: zwei zur Bestimmung der Leitfähigkeit (Differenzmethode, Kontakt/Differenzmethode) und eine für die Bestimmung des Osmotischen Koeffizienten. Mit diesen Methoden wurden neun Polymerelektrolytmembrane in wässrigen HCl-Lösungen untersucht, sieben kommerzielle Membrane von verschiedenen Herstellern: DuPont, USA; Fumatech, Deutschland; Plastpolymer und Asot Russland Membranen und zwei Lab-made Membrane, die uns aus dem Membran Institut, Universität Krasnodar, Russland zur Verfügung gestellt wurden.

Der erste Abschnitt der Masterarbeit, Kapitel 2 - befasst sich mit der PEM, vor allem mit deren Aufbau und wo solche Membrane in der Technik Anwendung finden. Es wird vertiefend auf die Eigenschaften der PEM, sowie auf den Protonentransport eingegangen. Dieser wird mittels zwei verschiedenen Modellen beschrieben: Grotthuß - Mechanismus und Vehicle - Mechanismus. Als Berechnungsgrundlage der Strukturparameter der PEM's wurde das mikroheterogene zwei Phasen Modell verwendet, welches in Kapitel 2 beschrieben wird. In Kapitel 3 wird veranschaulicht, welche Zellen konstruiert wurden und auf welchen Messprinzipien diese aufgebaut sind. Es wurden insgesamt drei Testmethoden entwickelt: Zwei Testmethoden zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes; a) Kontakt – Differenz Methode und b) Differenz Methode, und eine weitere Testmethode für die Untersuchung des elektro-osmotischen Koeffizienten, mittels volumetrischer Bestimmung. Alle Messmethoden sind bildlich veranschaulicht und die Konstruktionspläne der konstruierten Zellen werden gezeigt. In Kapitel 4 werden die einzelnen Ergebnisse diskutiert und mithilfe von Diagrammen veranschaulicht.

2. Polymer Elektrolyt Membrane und ihre Anwendungen

2.1. Polymerelektrolytmembrane PEM

Allgemein betrachtet ist eine Membran eine dünne selektive Barriere. Polymerelektrolytmembranen sind semipermeable Membrane, die im Allgemeinen aus Ionomeren hergestellt und dazu ausgelegt sind, Protonen zu leiten. Die Ionenaustauschermaterialien sind Polymere, die geladene Gruppen enthalten, die wiederum als funktionelle Gruppen bezeichnet werden (auch als "Endgruppe" oder "Säuregruppe" bezeichnet).

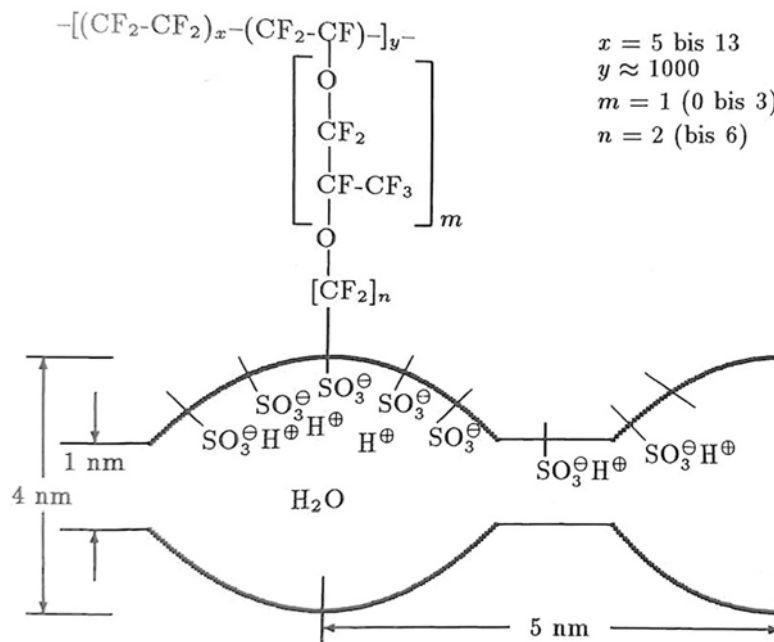


Abbildung 1: Modell der inneren Struktur der Perfluorierten Sulfokationen Membranen – Nafion [Peter Kurzweil, Brennstoffzellentechnik 2003; ISBN 3-528-03965-5]

Das Grundgerüst bildet Tetrafluorethylen und verleiht der gesamten Struktur chemische, mechanische und thermische Stabilität. Wird die PEM in modernen PEMFC oder in einen Elektrolyseurs eingebaut, passiert eine Trennung von Reaktanten und Transport von Protonen, während ein direkter elektronischer Weg durch die Membran blockiert wird. Eine der wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Polymerelektrolytmembrane ist die Ionenaustauschkapazität (IEC), das heißt die Konzentration der funktionellen Gruppen. In sulfonierten Ionenaustausch Membranen ist die funktionelle Gruppe aus SO_3^- aufgebaut und

das Gegenion ist ein Kation (H^+ , Na^+ , K^+ , etc.). Wenn die Membran ausreichend mit Wasser hydratiert ist, dissoziiert die funktionelle Gruppe und die Gegenionen können sich durch die Membran bewegen. Entsprechend der Ladung des Gegenions sind die Ionenaustauschmembranen in zwei Hauptklassen unterteilt:

- a) Anionenaustauschmembran:
haben positiv geladene fixierte Gruppen und negativ geladene Gegenionen
- b) Kationenaustauschmembranen:
haben negativ geladene fixierte Gruppen und positiv geladene Gegenionen

Beide Klassen der Ionenaustauschmembrane finden breite Anwendung in der Brennstoffzellentechnologie. Anionenaustauschmembrane werden in alkalischen und in direkten Ethanolbrennstoffzellen verwendet. Kationenaustauschmembrane werden sowohl in Protonenaustauschmembran Brennstoffzellen, als auch in direkten Methanol- und Ethanol-Brennstoffzellen verwendet.

In Abbildung 2 ist zusammengefasst, in welchen Bereichen Ionenaustausch Membrane eingesetzt werden. Ionenaustausch Membrane können in zwei Gruppen unterteilt werden - nach ihrer Funktionsweise (Trennung) und Arbeitsweise. Basierend auf Trennung spricht man von Elektrodialyse, Membranelektrolyse und Dialyse. Elektrodialyse beschreibt einen elektrochemisch getriebenen Membranprozess, in dem Ionenaustauschmembranen in Kombination mit einer elektrischen Potentialdifferenz genutzt werden, um Ionen (Anionen und Kationen) von ungeladenen Lösungsmitteln oder Verunreinigungen abzutrennen. Die Membranelektrolyse basiert auf einem Festelektrolyt System - die sogenannte Feststoffpolymer Elektrolyse. [5] Das Gebiet der Dialyse umfasst den Austausch kleiner Moleküle und Ionen, wie zum Beispiel Salze oder Zucker, während große Moleküle, wie Proteine oder Nukleinsäuren, zurückgehalten werden. Zu den Methoden, die nicht auf Trennung basieren, gehören Membran Sensoren, künstliche Organe (wie zum Beispiel bei künstlicher Leber, Bauchspeicheldrüse, Haut oder Augenlinse), ionenselektive Elektroden und Brennstoffzellen. [6]

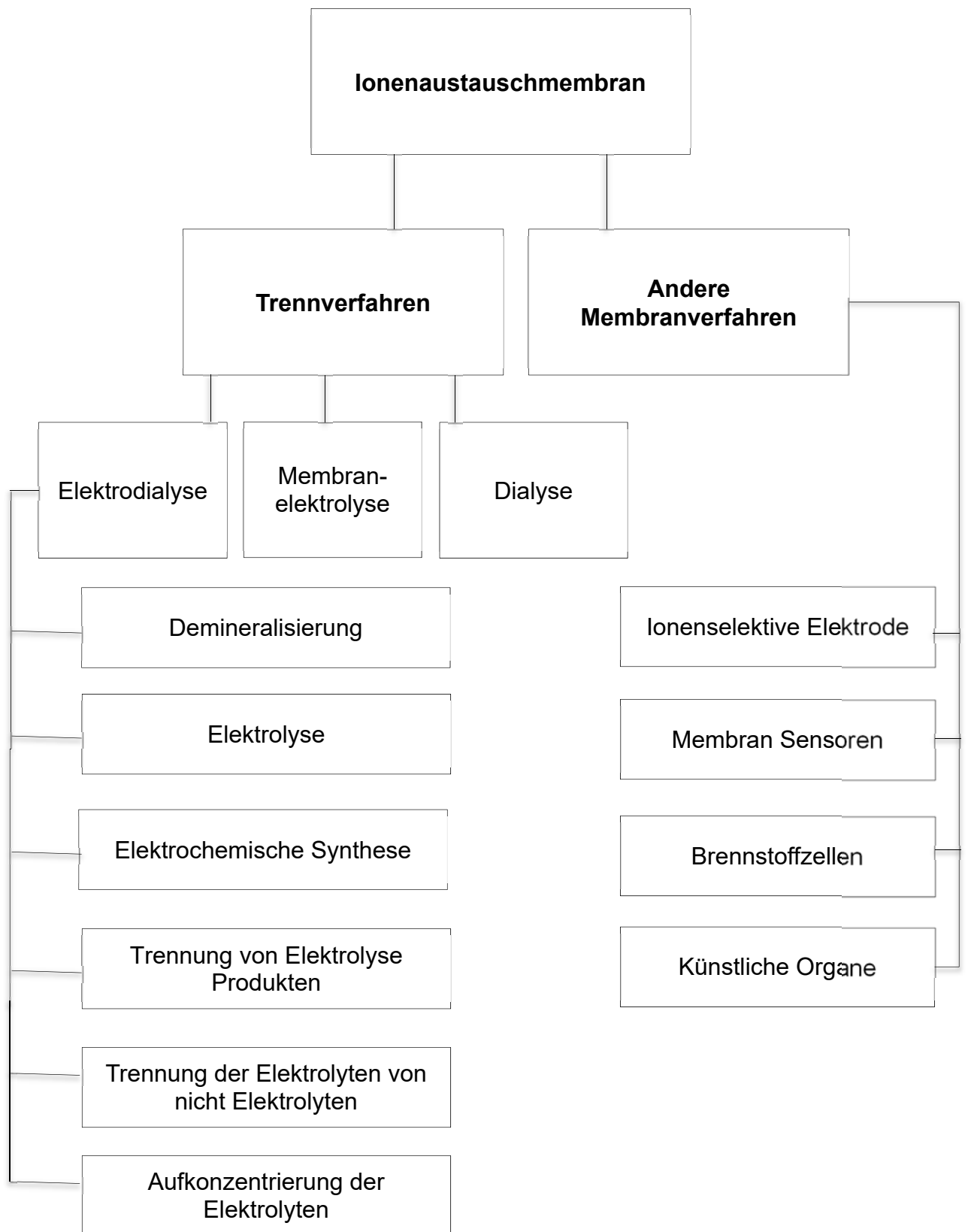


Abbildung 2: Anwendungsgebiete von Ionenaustauschmemem

In den Polymerelektrolyt Brennstoffzellen stellen die Membrane einen Ionen-Transport von einer Elektrode zur anderen bereit, dienen aber auch als Barriere für Elektronen, Brennstoff und oxidierende Gase. Für die Anwendung in kommerziellen Brennstoffzellen müssen die Polymerelektrolytmembrane (PEMs) folgende Anforderungen erfüllen:

- hohe Ionenleitfähigkeit
- undurchlässig für Gase
- undurchlässig für Elektronen
- hohe chemische Stabilität
- hohe mechanische Haltbarkeit

Wie genau diese Verfahren funktionieren wird nachfolgend beschreiben.

2.2. Anwendungen

Ionenselektive Membran Elektrode

Ionenselektive Elektroden bauen eine Spannung auf, wenn eine bestimmte Ionensorte in der untersuchten Lösung vorhanden ist und ermöglichen eine einfache und schnelle Bestimmung von Ionenkonzentrationen in verschiedenen Medien.

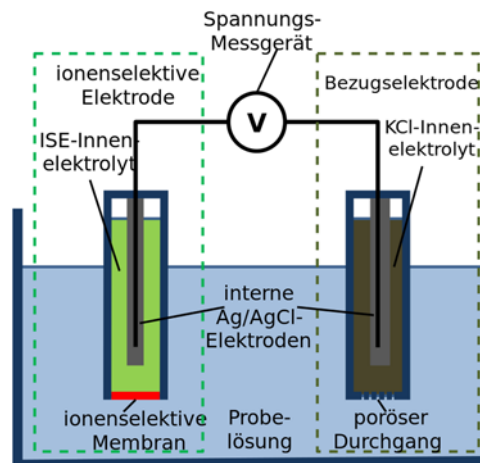


Abbildung 3: Messprinzip einer ionenselektivemembran Elektrode. [https://de.wikipedia.org/wiki/Ionenselektive_Elektrode#/media/File:Schema_Messaufbau_Ionenselektive_Elektrode.svg]

Das Messverfahren der Ionenselektiven Elektrode wird mit Potentiometrie beschrieben, das auf der stromlosen Messung von Elektrodenpotenzialen beruht. Während der Messung ist das Potential der Referenzelektrode bekannt und wird konstant gehalten - das Potential der Messelektrode dagegen ist von der Aktivität der Ionen abhängig. Das Voltmeter vergleicht die Potentiale von Referenz- und Messelektrode, die Potentialdifferenz (Asymmetriespannung) ist proportional mit der Ionenaktivität in der Messlösung. Die Messelektrode ist mit einer Ionenselektiven Membran versehen, die nur auf eine Ionenart reagiert - zum Beispiel reagiert eine Natriumelektrode auf Natrium. Die Messgröße ist also eine konzentrationsabhängige Spannung gegen die Bezugslektrode - das bedeutet, dass sie auf bestimmte in der Probe vorhandenen Ionenarten reagiert. Diese Spannung ergibt sich aus der Nernstgleichung, die von der Aktivität des betreffenden Ions abhängt.

$$E = E_{asymm} + \beta \frac{RT}{F} (\ln(a_{X^+}) + (k_{XY} a_{Y^+})) \quad (1)$$

E_{asymm} ist die Asymmetriespannung, β ein experimentell bestimmter Parameter, der Abweichungen von der Nernst'schen Gleichung beinhaltet, und $k_{X,Y}$ beschreibt die Empfindlichkeit der Elektrode auf die interferierende Spezies Y^+ . Ist $\beta = 1$, so reagiert die Elektrode auf die Aktivität von Ionen in der Lösung in einer Weise, die sich mit der Nernst'schen Gleichung beschreiben lässt. In der Praxis trifft das auf die meisten selektiven Elektroden von guter Qualität zu. Für Präzisionsmessungen muss man die Elektrode kalibrieren, indem man E_{asymm} , β und $K_{X,Y}$ bestimmt, bevor man die Lösungen mit unbekanntem Konzentrationen an X^+ untersucht [7.1].

Eine der bekanntesten ionenselektiven Elektroden ist die pH-Elektrode, die auf Protonen (H^+ und OH^- oder H_3O^+) anspricht. Ionenselektive Elektroden werden in der klinischen Chemie zur Messung von Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Chlorid (Cl^-), ionisiertem Calcium (Ca^{2+}) und Lithium (Li^+) eingesetzt.

Elektrodialyse

Durch Elektrodialyse ist die Konzentrierung elektrisch geladener Ionen und Moleküle aus meist wässrigen Lösungen möglich. Durch die entgegengesetzten Wanderrichtungen von geladenen Ionen im Elektrischen Gleichspannungsfeld kann man Kationen und Anionen trennen. Die gelösten Anionen (negativ geladen) wandern in Richtung der Anode (+) und Kationen (positiv geladen) wandern demnach in die entgegengesetzte Richtung, nämlich zur Kathode (-). Diese Ionenwanderung wird mit Hilfe von Ionenaustauschmembranen gesteuert. Es gibt zwei verschiedene Arten von Ionenaustauschmembranen – Kationenaustauschmembrane (KAM) und Anionenaustauschmembrane (AAN). Kationenaustauschmembranen sind permeabel für Kationen wobei Anionen zurückgehalten werden, bei Anionenaustauschmembranen werden die Kationen zurückgehalten und die Anionen können wandern.

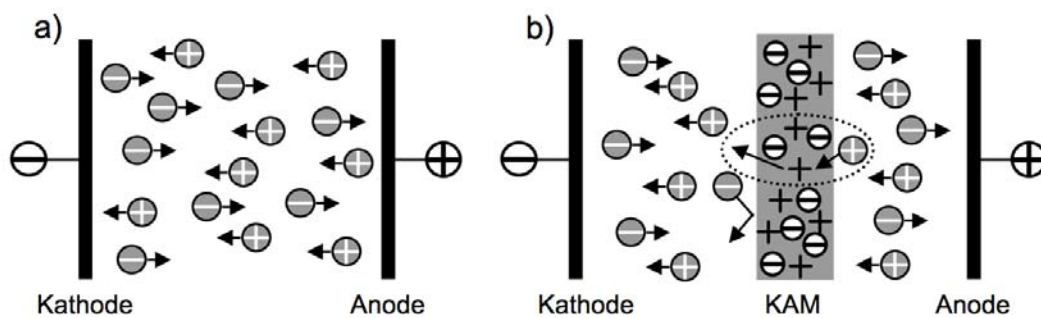


Abbildung 4: a) Geladene Teilchen im elektrischen Feld b) Kontrolle der Ionenwanderung im elektrischen Feld am Beispiel einer Kationenaustauschmembran (KAM) [Melin, Thomas, Rautenbach, Robert. Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung 2007, ISBN 978-3-540-34328-8]

Das Prinzip der Elektrodialyse wird in Abbildung 3 dargestellt, Anionenaustauschmembrane und Kationenaustauschmembrane werden nacheinander in einem sogenannten Stack (Membranstapel) eingebaut, wo die Elektrodialyse stattfindet. Eine Salzlösung, zum Beispiel NaCl (Na^+ , Cl^-), wird in die einzelnen Kammern eingeführt sowie eine elektrische Gleichspannung angelegt, wo die Trennung der Anionen und Kationen beginnt. Anionen passieren nun die Anionenaustauschmembran und Kationen die Kationenaustauschmembran - somit findet eine Trennung statt. Es gibt eine Diluat Kammer sowie eine Konzentratkammer.

Als Resultat der Elektrodialyse stellt sich nun ein Gleichgewicht von verarmten und konzentrierten Einzelströmen ein.

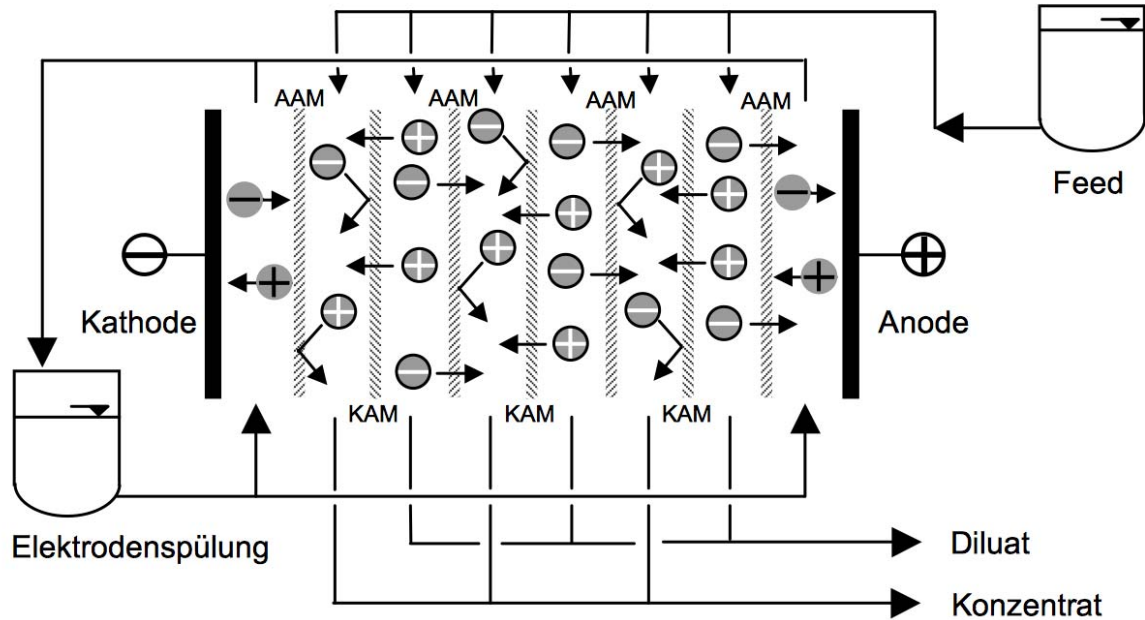
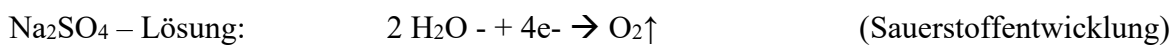
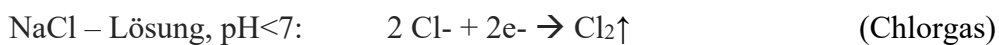
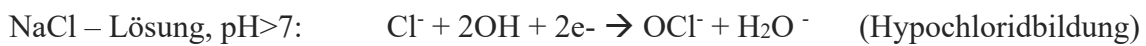


Abbildung 5: Prinzip der Elektrodialyse [Melin, Thomas, Rautenbach, Robert. Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung 2007, ISBN 978-3-540-34328-8]

Die äußersten Kammern nehmen eine Sonderstellung ein, da in diesen Kammern ein Ladungswechsel abläuft, an den Elektroden findet der Übergang vom Stromtransport durch Elektronenfluss auf den ionischen Stromtransport in der Lösung statt. [8]

Anodenreaktionen: [8]



Kathodenreaktion: [8]



Die Elektrodialyse wird heute hauptsächlich zur Entsalzung von See- und Brackwasser eingesetzt. Andere Anwendungen, wie die Rückgewinnung von Wasser und wertvollen Metallionen aus Industrieabwässern, die Entfernung von Salzen und Säuren aus pharmazeutischen Lösungen und in der Lebensmittelverarbeitung haben erst vor kurzem ein breiteres Interesse hervorgerufen. [9]

Membran Elektrolyse

Membran Elektrolyse ist die Elektrolyse von Wasser in einer Zelle mit einer Protonenaustausch Membran (PEM) die für die Leitung von Protonen, Trennung von Produktgasen und elektrische Isolierung der Elektroden verantwortlich ist. Die PEM leitet die Protonen von der Anode zur Kathode, während die Elektroden elektrisch isoliert werden. Unter Standardbedingungen beträgt die für die Wasserspaltung erforderliche Enthalpie 285,9 kJ / mol. Ein Teil der für eine anhaltende Elektrolyse benötigten Energie wird durch thermische Energie und der Rest durch elektrische Energie geliefert. [10]

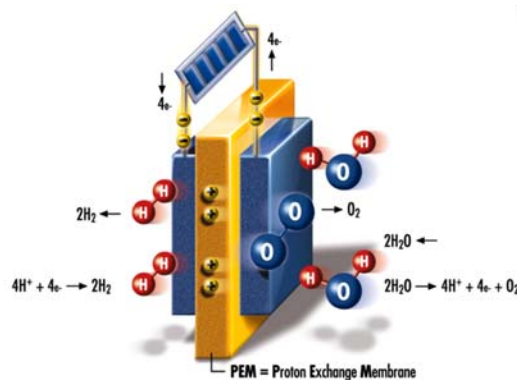
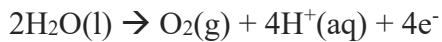


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines PEM - Elektrolyser. [<http://www.h-tec.com/en/education/technology/electrolyser/>]

Anodenreaktion:

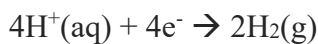
Die Halbreaktion, die auf der Anodenseite eines PEM-Elektrolyseurs stattfindet, wird üblicherweise als Oxygen Evolution Reaktion (OER) bezeichnet. Hier wird der flüssige

Wasserreaktant dem Katalysator zugeführt, wo das zugeführte Wasser zu Sauerstoff, Protonen und Elektronen oxidiert wird.



Kathodenreaktion:

Die Halbreaktion, die auf der Kathodenseite stattfindet, wird üblicherweise als Oxygen Evolution Reaction bezeichnet. Hier werden die zugeführten Elektronen und die Protonen, die durch die Membran geleitet wurden, kombiniert, um gasförmigen Wasserstoff zu erzeugen.



Mit schnellen dynamischen Reaktionszeiten, großen Betriebsbereichen und hohen Wirkungsgraden ist die PEM - Elektrolyse eine vielversprechende Technologie für Energiespeicher in Verbindung mit erneuerbaren Energiequellen, wie zum Beispiel zur Stabilisierung des Stromnetzes von dynamischen elektrischen Quellen wie Windturbinen und Solarzellen bis zur lokalisierten Wasserstoffproduktion als Brennstoff für Brennstoffzellenfahrzeuge reichen.

Brennstoffzellen

Brennstoffzellentechnik basiert auf dem Prinzip einer Galvanischen Zelle, wo chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Man kann Brennstoffzellen auch als Wandler (Wandeltechnik) bezeichnen, da Brennstoffzellen keine Energie speichern, sondern in elektrische Energie umwandeln. In einer Brennstoffzelle, im Vergleich zu anderen Galvanischen Zellen, wird als Elektrolyt kein flüssiges Medium verwendet, sondern die Polymerelektrolytmembran, dieser leitet Protonen. Die Polymermembran fungiert nicht nur als Elektrolyt, sondern auch als Katalysatorträger und Separator für die Reaktionsgase.

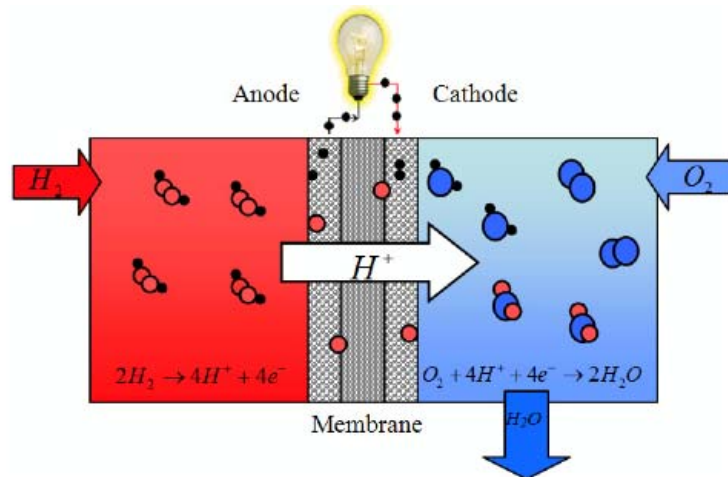
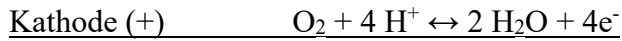


Abbildung 7: Arbeitsprinzip der Polymerelektrolytmembran (PEM) Brennstoffzelle

Eine PEM - Brennstoffzelle besteht aus einer Anode, Kathode, Anodenseitigen Edelmetallkatalysator und der Polymerelektrolytmembran – die Membran besteht beispielsweise aus einem Fluorpolymer mit Sulfonsäuregruppen. Damit die Sulfonsäuregruppen dissoziieren, muss die Membran ständig feucht gehalten werden. Durch den sauren Charakter erhält die Membran die Fähigkeit, Protonen zu leiten. Auch auf der Kathoden Seite befindet sich ein Edelmetallkatalysator, als Brennstoff dient Wasserstoff. Die chemische Energie des Wasserstoffs wird in der Brennstoffzelle direkt in elektrische Energie umgewandelt, der Anode wird Wasserstoff zugeführt. Am Anodenseitigen Katalysator werden die Wasserstoffmoleküle in negativ geladene Elektronen und positiv geladene Protonen gespalten - die Protonen wandern durch die Elektrolyt Membran zur Kathode. Auf der Kathodenseite entsteht ein Elektronenmangel - die Elektronen können die Membran nicht durchdringen und werden wegen des Potentialgefälles durch einen Leiter und Verbraucher gedrängt - es fließt Strom. Der Kathode wird Luftsauerstoff zugeführt, am Katalysator auf der Kathoden Seite nimmt der Sauerstoff die Elektronen auf, schließlich rekombinieren die Protonen mit den Elektronen zu Wasserstoff und verbinden sich mit Sauerstoff zu Wasser - prinzipiell basiert diese Technik auf dem Prinzip der Umkehrreaktion der Elektrolyse.

$$\text{Zellspannung: } E^0 = E^0_{\text{Kathode}} - E^0_{\text{Anode}} < 1.23\text{V} \quad (2)$$

Elektrodenreaktionen[12]:



Brennstoffzellentechnologie findet in vielen alltäglichen Prozessen Anwendung: hier kann zum Beispiel die Stromversorgung elektronischer Kleinverbraucher wie Laptops, Smartphones und MP3 Player genannt werden. Auch bei mobilen Anwendungen kommt Brennstoffzellentechnik zum Einsatz: hier können der Antrieb von Kraftfahrzeugen und Booten sowie die Stromversorgung von Satelliten als Beispiele genannt werden. Auch bei der Energieversorgung von einzelnen Häusern bis hin zu Energieversorgung ganzer Wohnviertel findet Brennstoffzellentechnik Anwendung.

Unterschied Membran Elektrosynthese und Brennstoffzelle

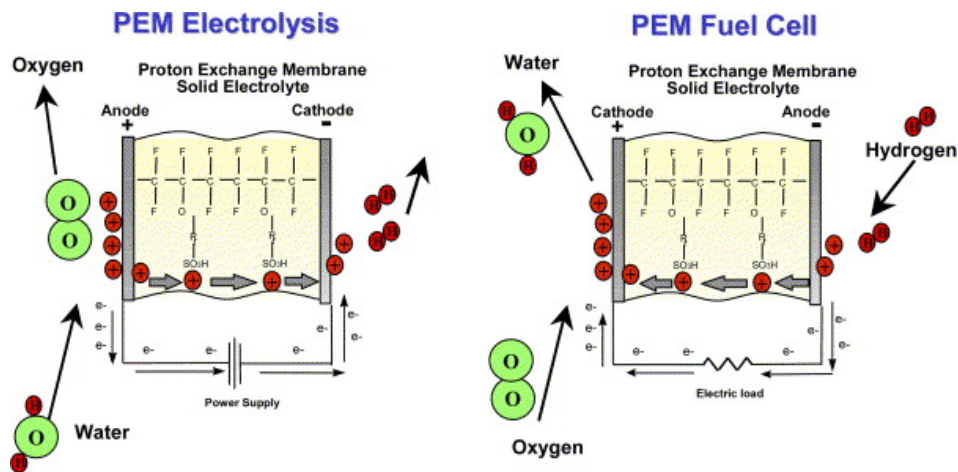


Abbildung 8: Unterschied zwischen a) PEM Elektrolyse und b) Brennstoffzelle.

[Frano Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. Solar Energy 78 (2005) 661–669]

In Abbildung 8 wird der Unterschied zwischen a) PEM Elektrolyse und b) Brennstoffzelle bildlich veranschaulicht. Protonenaustauschmembrane werden in beiden a) PEM Elektrolyse und b) Brennstoffzelle als Elektrolyt verwendet. Die PEM-Elektrolyse ist ein Prozess, der genau umgekehrt ist, wie ein PEM-Brennstoffzellenprozess, während einer PEM Elektrolyse wird Wasser gespalten und bei einer Brennstoffzelle wird Wasser gebildet. Eine PEM-Elektrolysezelle ähnelt einer PEM-Brennstoffzelle. [13]

2.3. Polymer Elektrolyt Membrane (PEM) für PEMFC

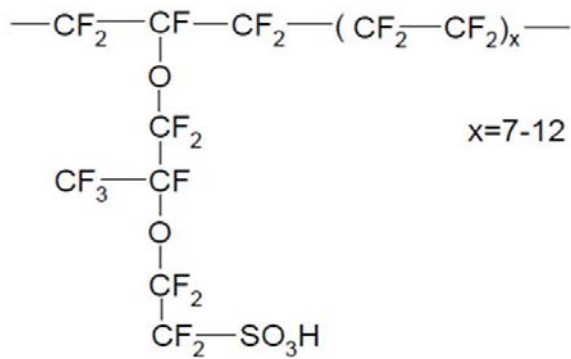
Kommerzielle Protonenaustauschmembrane für PEMFC basieren auf sulfonierten aromatischen Kohlenwasserstoffen oder perfluorierten Polymeren, wie:

- Perfluorierte Ionenaustauschmembrane (DuPont, Solvay, GEFC, FuMA-Tech)
- Hybride perfluorierte Ionenaustauschmembrane (GEFT, FuMA-Tech), üblicherweise sind perfluorierte Membrane mit SiO₂ oder ZrP modifiziert
- Sulfonierte Kohlenwasserstoffmembrane
- Sulfoniertes Polytrifluorstyrol (TFS) (Ballard Power Systems)

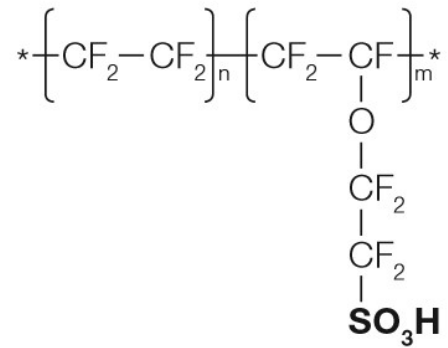
Die häufiger verwendeten Ionenaustauschmaterialien sind sulfonierte perfluorierte Polymere, deren chemische Strukturen in Abbildung 9 a) und b) dargestellt sind.

Die perfluorierten Membrane vom Typ Nafion (a) besitzen eine lange Seitenkette mit zwei Ethergruppen in der Mitte, das Ende der Seitenkette ist durch Sulfonyl-funktionelle Gruppe terminiert. Die perfluorierte Membran Aquivion (b) hat eine kurze Seitenkette mit nur einer Ethergruppe. Die kürzere Seitenkette von Aquivion ermöglicht bei gleicher Ionenaustauschkapazität bessere mechanische Eigenschaften als lange Seitenkettenpolymere. Die Kohlenwasserstoffmembrane, die auf dem Sulfonierten Poly (Etheretherketon) (SPEEK) (c) basieren, sind Gegenstand aktiver Forschung geblieben, haben aber in kommerziellen Brennstoffzellen noch keine breite Anwendung gefunden. Bessere Protonenleitfähigkeit aufgrund von zwei SO₃H Gruppen pro Benzol weisen die Sulfonierte Kohlenwasserstoffmembranen der Firma Ballard (d) auf, diese werden heutzutage in PEMFC – Stacks verwendet.

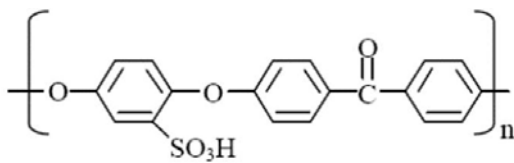
a) Nafion



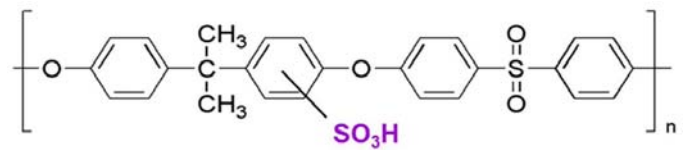
b) Aquivion



c) Sulfonierte Poly (Ether-Ether Keton)



d) Sulfonierte Polysulfon



e) Sulfonierte Kohlenwasserstoffmembranen

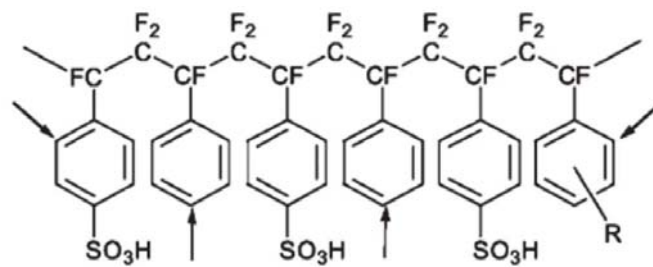


Abbildung 9: Chemische Struktur der Polyelektrolyte, die zurzeit in PMFC verwendet werden

2.4. Membran Eigenschaften

Die Ionenaustauschermembrane werden durch physikalisch-chemische, - sowie Transport-Eigenschaften beschrieben [14]. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften werden beschrieben durch :

- Dicke
- Dichte
- Zugfestigkeit
- Quellfaktor
- Äquivalentgewicht (EW)
- Ionenaustauschkapazität (IEC)
- Wasseraufnahme
- Hydratationszahl (Membranwasserkonzentration)
- Wassersorptionsisotherme

Die Transporteigenschaften der Ionenaustauschmembrane reflektieren die Fähigkeit der Membrane, Wasser und Gegenionen zu transportieren. Diese sind:

- Diffusionspermeabilität
- Elektroosmotische Permeabilität
- Ionenleitfähigkeit

Die **Membrandicke** ist ein wichtiges Merkmal für Brennstoffzellen, da der ohmsche Widerstand der Zelle direkt proportional zur Membrandicke ist [15]. Die Dicke der kommerziellen Membrane variiert von 7 bis 25 μm . Die **Membrandichte** hängt von der Membranwasserkonzentration ab - üblicherweise nimmt die Dichte mit zunehmender Wasserkonzentration ab. Der **Quellfaktor** charakterisiert die relative Änderung der Membrangröße nach dem Quellen in Wasser. Für Nafion-Membrane ist der Quellfaktor ca. 15%. Die **Wasseraufnahme** (W) beschreibt den Wassergehalt in der Membran.

$$W = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \quad (3)$$

Sehr oft wird die Wasseraufnahme in Prozent angegeben; das heißt mit 100 multipliziert.

Das **Äquivalentgewicht** (EW) ist das Molekulargewicht eines Polymerfragments, das eine funktionelle Gruppe enthält, gemessen in [g/mol]. Die **Ionenaustauschkapazität** (IEC) ist die Konzentration der funktionellen Gruppen pro Masseneinheit der trockenen (oder feuchten) Membran [mol/g_{trocken}] oder [mol/g_{nass}]. Das **Äquivalentgewicht** und die Ionenaustauschkapazität sind durch die angeführte (3) Beziehung miteinander verbunden:

$$EW = \frac{1}{IEC} \quad (4)$$

Die **Hydratationszahl** (oder Membranwasserkonzentration) ist die Menge an Wassermolekülen pro funktioneller Gruppe:

$$\lambda = \frac{W}{M_{H_2O} * IEC} \quad (5)$$

λ ist dimensionslos, wird jedoch in wissenschaftlichen Arbeiten in [mol H₂O)/mol SO₃⁻ [[H₂O)]/[SO₃H]] angegeben, um die physikalische Bedeutung der Magnitude aufzudecken. M_{H₂O} - Molekulargewicht von Wasser [g/mol]. Bei der Berechnung der Hydratationszahl ist es wichtig, die Werte der Wasseraufnahme (W) und der Ionenaustauschkapazität (IEC) in korrekten Einheiten anzuwenden: trocken oder feucht. Die Wassersorptionsisotherme beschreibt die Abhängigkeit der Hydratationszahl der Membran von der Wasserdampfdruckfeuchte. Diese Funktion spielt eine wichtige Rolle beim Wassermanagement von PEMFCs und wird sehr oft bei der mathematischen Modellierung ihrer Leistung verwendet.

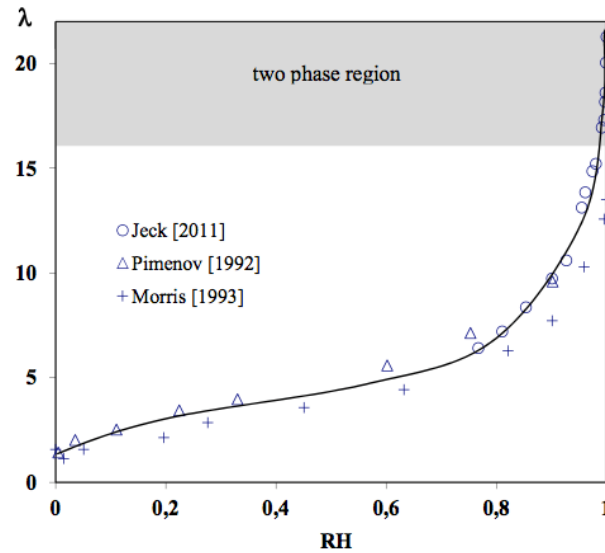


Abbildung 10: Die Wasser-Sorptionsisotherme - die Abhängigkeit der Hydratationszahl der Nafionmembran von der relativen Luftfeuchtigkeit (RH). Die experimentellen Daten stammen aus [17, 20, 22].

Die **Wasser-Sorptionsisotherme** der Polymer-Elektrolyt-Membrane wurde eingehend mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht [17 -22]. Besonderes Augenmerk liegt auf dem Unterschied zwischen den Gleichgewichten der Membrane mit gesättigtem Wasserdampf und mit flüssigem Wasser. Schröder [23] hat zum ersten Mal darauf hingewiesen, dass Gelatine, eine mit natürlichen Polyelektrolyten verwandte Aminosäure, die aus gesättigtem Wasserdampf deutlich weniger Wasser absorbiert, als bei Kontakt mit flüssigem Wasser. Derzeit ist dieses Phänomen als Schröder's Paradoxon bekannt und wird in der wissenschaftlichen Literatur ausführlich diskutiert [22]. Die Existenz dieses Phänomens wurde theoretisch nachgewiesen [23,24]. Es ist jedoch eine interessante Tatsache, dass mehrere experimentelle Untersuchungen [22,25,27] das Vorhandensein von Schröders Paradoxon nicht bestätigten. Mit Hilfe der thermodynamischen Modellansätze zeigten Lu [28], Eikerling und Berg [39], dass der Übergang von Wasser zu Gas-in die Gasphase einen diskontinuierlichen Sprung der Gesamtwasserkonzentration in Polymerelektrolytmembranen bewirkt. Kürzlich hat Roldughin [30] einen einfachen Mechanismus vorgeschlagen, der die erhöhte Wassersorption durch Ionenaustauscherpolymere, die in flüssiges Wasser eingetaucht sind, erklärt. Er hat diese beobachtete erhöhte Sorption mit der elektrostatischen Abstoßung von geladenen Oberflächengruppen (oder Wirkung der Maxwell-Spannung) an der Polymer / Wasser-Grenzfläche in Verbindung gebracht und gezeigt, dass der vorhergesagte Wert der "Überschuss" -Spannung in dem Polymerelektrolyt in flüssigem Wasser konsistent (konstant) ist - mit veröffentlichten experimentellen Daten [30].

Die Analyse der experimentellen Daten [17-22] über die Wassersorption der Membran Nafion zeigte folgendes: Die maximale Membranwasserkonzentration wächst mit steigender Temperatur. Das Auftreten von flüssigem Wasser im System verursacht einen scharfen, aber kontinuierlichen Anstieg der Membranwasserkonzentration. Die zweite Beobachtung widerspricht dem Schröder's Paradoxon, kann aber durch folgende Überlegungen erklärt werden: bei sehr hoher relativer Feuchtigkeit in der Luft ist es sowohl in dampfförmigen, als auch in kondensierten (flüssigen) Zuständen vorhanden (Abbildung 10). Die Wassertropfen werden auf der Membranoberfläche kondensiert. Folglich kontaktieren beide Phasen gleichzeitig die Membran. Basierend auf der von Eikerling und Berg [29] vorgeschlagenen Theorie können wir annehmen, dass Wassertröpfchen im Vergleich zu Wasserdampf leichter von der Membran absorbiert werden. Aber einige Wassertröpfchen reichen nicht aus, um die Membranwasserkonzentration auf den Maximalwert zu erhöhen. Somit kommt es beim Auftreten von flüssigem Wasser zum kontinuierlichen Wachstum des Wassergehaltes in der Membran.

Diffusionspermeabilität

Unter Diffusionspermeabilität versteht man die Durchlässigkeit von Partikeln - in diesem Fall Protonen durch einen Membranelayer.

Osmotische Permeabilität

Der Elektroosmotische Fluss wird durch Coulomb'sche Kräfte, die durch ein elektrisches Feld in einer Elektrolyt Lösung induziert werden, angetrieben. Beim elektroosmotischen Transport bezeichnet man das durch die Membran wandernde hydratisierte Proton als Vehikel für den Wassertransport. Dieser Wassertransport kann aufgrund von Änderung des Wasservolumen in den beiden Halbkammern der Messzelle Abbildung 11 bestimmt werden (siehe Kapitel 3.5.2.).

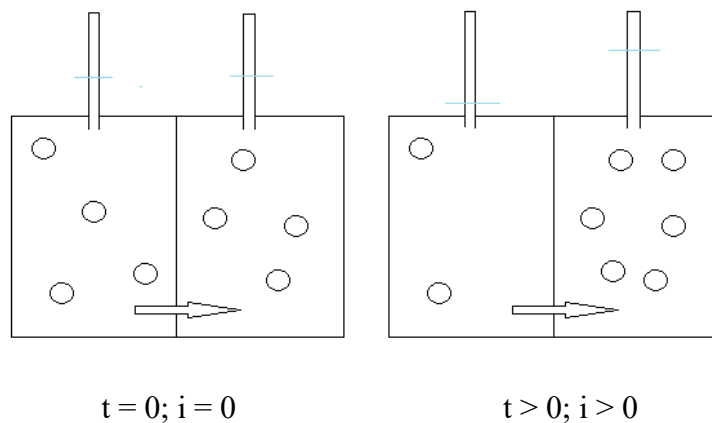


Abbildung 11: Graphische Darstellung Osmotische Permeabilität.

Dieser Mechanismus wird als elektroosmotischer Koeffizient (Transportzahl) beschrieben. Der Elektroosmotische Koeffizient ist abhängig vom Membrantyp, dem Wassergehalt der Membran und der Temperatur.

2.5. Leitende Kanäle und Protonen Transport

In vollhydratisierten perfluorierten Membranen streben die hydratisierten funktionellen Gruppen die Bildung von Clustern an. Zahlreiche Strukturuntersuchungen haben ergeben, dass in den perfluorierten Membranen jeder Cluster aus etwa 3-4 hydratisierten Gruppen besteht, welche die invertierten Mizellen bilden: Die geladenen fixierten Gruppen, in denen sich Wassermoleküle befinden, sind in der Mitte der Mizellen zu finden. Die Mizellengrenzen sind von den nicht geladenen Hauptketten umgeben. Diese Cluster sind mit schmalen Kanälen verbunden, die auch die einzelnen hydratisierten funktionellen Gruppen enthalten. Das Cluster-Netzwerk-Modell des Nafion-Membran wurde erstmals 1983 von Hsu und Girke vorgeschlagen [31]. Durch das Clusternetzwerk der leitenden Domänen werden die Protonen durch zwei verschiedene Mechanismen transportiert: Vehicle – Mechanismus und Grotthus - Mechanismus. Der Vehicle-Mechanismus ist für alle Ionen geeignet. Der Grotthus-Mechanismus ist nur für Protonen oder Hydroxylionen in wässrigen Medien möglich. Dieser Mechanismus besagt, dass Protonen H^+ und Hydroxid Ionen OH^- im Elektrischen Feld schneller übertragen werden, als andere Ionen und somit ist die Leitfähigkeit höher. Man kann diesen Mechanismus als Kettenmechanismus ansehen - anstatt Protonen durch die Lösung zu

transportieren, werden Bindungen (Wasserstoffbrücken) gebrochen und im gleichen Moment mit Nachbarmolekülen geknüpft. Das bedeutet, dass die Ladung sehr schnell weiter gegeben werden kann.

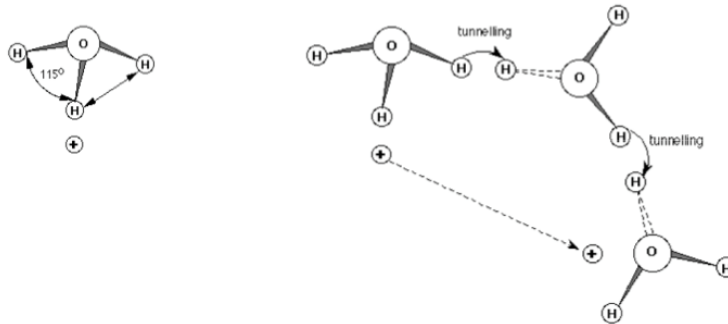


Abbildung 12: Bildliche Darstellung des Grotthus – Mechanismus. [32]

Wie in vielen experimentellen Untersuchungen gezeigt wurde, ist die Protonenbeweglichkeit in den perfluorierten Membranen viel höher als in den Kohlenwasserstoffmembranen. Die Mobilität von Protonen in der Nafion Membran ist sowohl in nicht perfluorierten Membranen, als auch in aromatischen Kohlenwasserstoffmembranen, 1,5 Mal höher. [32] Um die Gründe für die höhere Protonenbeweglichkeit in Membran Nafion zu verstehen, wurden in den Arbeiten [55] die Strukturmerkmale der verschiedenen sulfonierten Membranen mit ab initio-Methoden untersucht.

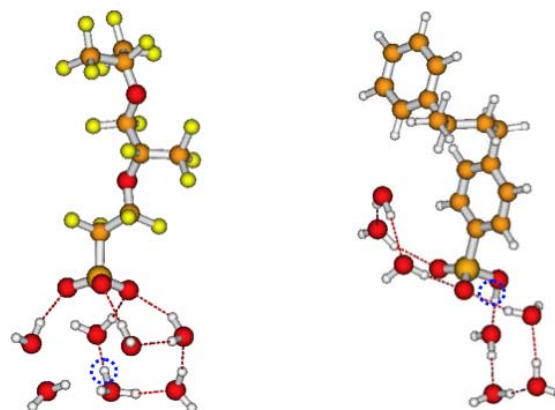


Abbildung 13: Molekülstruktur der Seitenketten von sulfonierten Membranen: a) perfluorierte Membran Nafion; b) aromatische Kohlenwasserstoffmembran. Die funktionelle

Gruppe hydratisierte mit sieben Wassermolekülen. Das Proton ist mit einem blauen Kreis markiert. [32]

Die Ab-initio-Studie zeigte, dass die Wassermoleküle in perfluorierten Membranen ein stärkeres Netzwerk um die Sulfogruppe aufbauen, als in der aromatischen Membran. Dies spiegelt sich auch in den OH ... O - Wasserstoffbrückenabständen zwischen den Wassermolekülen wieder. Die perfluorierten Membranen haben einen durchschnittlichen Wasserstoffbrückenabstand von 1.85 Å, während in der aromatischen Membran der Abstand 2.02 Å beträgt. Auch hat die perfluorsulfonierte Membran eine höhere Wasserbindungsenergie als die aromatischen Membranen. In Nafion Membranen dissoziieren die funktionellen Gruppen, wenn sie mit drei oder mehr Wassermolekülen hydratisiert werden, während im gesamten untersuchten Bereich des Hydratationslevel keine Dissoziation der funktionellen Gruppe in der aromatischen Membran nachgewiesen wurde (λ von 1 bis zu 10). Die ab-initio-Studie hat gezeigt, dass höhere Protonenmobilität in der perfluorierten Membran von zwei Faktoren verursacht wird:

- die Wassermoleküle in der perfluorierten Membran sind besser vernetzt als in der aromatischen
- die sulfonylfunktionelle Gruppe dissoziiert in der perfluorierten Membran leichter als in der aromatischen Kohlenwasserstoffmembran

Die Dissoziation der funktionellen Gruppe und Wasser fördern den Protonentransport.

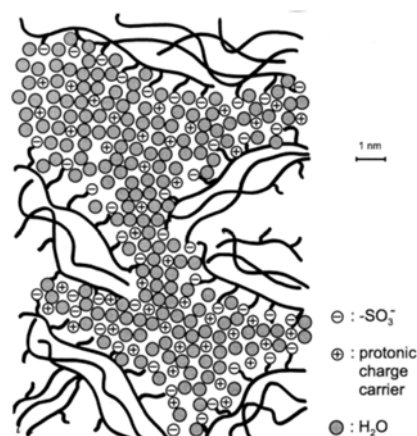


Abbildung 14: Innere Struktur perfluorierter Membrane Schematisch [Peter Kurzweil, Brennstoffzellentechnik 2003; ISBN 3-528-03965-5]

Abbildung 15 zeigt die innere Struktur der Membran, simuliert mit Molekulardynamik [33]: graue Atome repräsentieren die Polymerketten der Nafion Membran, die weißen Bereiche (Kugeln) sind Wasserstoffatome der absorbierten Wassermoleküle, rote Bereiche (Kugeln) sind Sauerstoffatome, Wassermoleküle und Sulfogruppen, Schwefel ist gelb markiert. Die grüne Farbe zeigt die Protonen in Hydroniumionen. Der graue Teil des Polymers leitet Ionen und repräsentiert die nichtleitende Phase der Ionenaustauschermembran. Protonen können sich durch das Clusternetzwerk bewegen, das aus den hydratisierten funktionellen Sulfonylgruppen aufgebaut ist. Die leitende Phase der Nafion-Membran ist in Abbildung c) separat dargestellt.

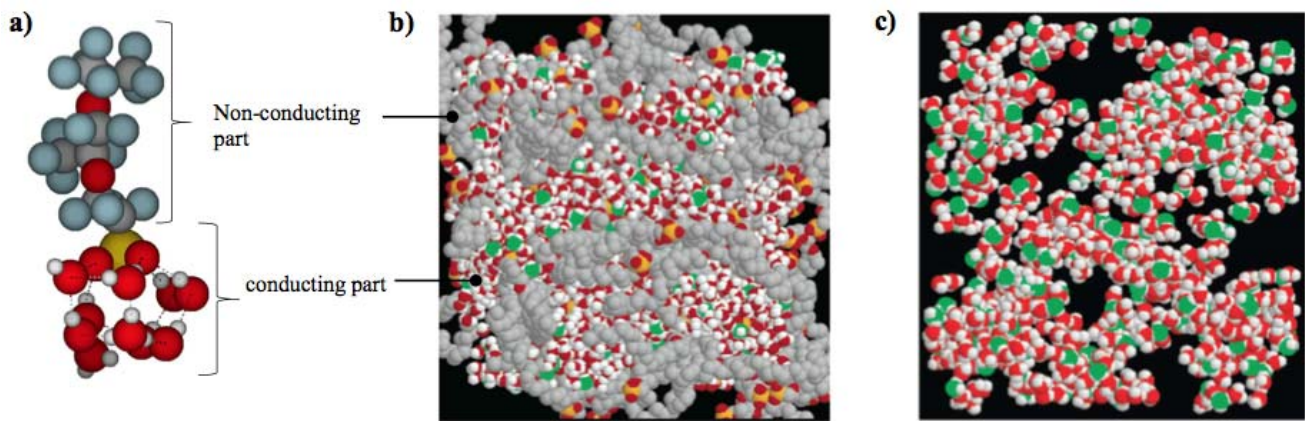


Abbildung 15: Innere Struktur der Membran Nafion: a) Seitenkette, die durch eine Sulfonylgruppe terminiert und durch zehn Wassermoleküle hydratisiert ist; die Struktur wurde durch die Ab-initio-Methode RHF unter Verwendung des ORCA-Programms berechnet. b) - c) Bilder der inneren Struktur von Nafion, die unter Verwendung von Molecular Dynamics erhalten wurden: b) Makrostruktur eines hydratisierten Nafion-Fragments, bestehend aus inerten Polymerketten und leitender Phase; c) Bild nur der leitenden Phase. [34]

mikroheterogenen Zweiphasenmodells zu beschreiben, werden die zwei Mikrophasen in zwei Phasen unterteilt: (1) "Gel" -Phase (gemeinsame Phase der hydrophoben Domänen und des Gels) und (2) "Inter-Gel" -Räume (oder freie Lösung) mit adsorbierter Elektrolytlösung. Wenn ein PEM mit reinem Wasser äquilibriert wird, werden die Zwischengel-Räume durch nicht-gebundenes Wasser (sogenanntes "freies" Wasser) gefüllt, dessen Eigenschaften den Eigenschaften von Wasser ähnlich sind. Die experimentellen und strukturellen Untersuchungen haben die Anwesenheit von nicht gebundenem Wasser in Ionenaustauschmembranen nachgewiesen. [34] Die folgende Gleichung beschreibt die Konzentrationsabhängigkeiten der PEM-Leitfähigkeit

$$\kappa_m^\alpha = f_1 \cdot \bar{\kappa}^{-\alpha} + f_2 \cdot \kappa_{sol}^\alpha \quad (6)$$

f_1 und f_2 - Volumenanteile der Phasen. Alpha reflektiert die reziproke Anordnung der Phasen $-1 \leq \alpha \leq +1$. Die Größe des Volumenanteils f_2 der Gleichgewichtslösung zeigt auch den Heterogenitätsgrad der Membran an. $\bar{\kappa}$ - Leitfähigkeit ($\kappa_m = \sigma$) der "Gel"-Phase; κ_{sol} - Leitfähigkeit der Gleichgewichtslösung; Bei chaotischem Verhalten $\alpha \rightarrow 0$, Gleichung 1 wird in den Ausdruck umgeordnet:

$$\kappa_m = \bar{\kappa}^{f_1} \cdot \kappa_{sol}^{f_2} \quad (7)$$

Die Leitfähigkeit der „Gel“-Phase wird als Leitfähigkeit am iso-leitenden Punkt bestimmt, wobei die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung gleich der Leitfähigkeit der „Gel“-Phase und der Membran ist.

$$\kappa_m = \kappa_{sol} = \bar{\kappa} \quad (8)$$

Der Volumenanteil der Zwischen - Gel - Phase (f_2) ist als Steigung aus der bi - logarithmischen Abhängigkeit ($\lg \kappa_m - \lg \kappa_{sol}$):

$$f_2 = d \lg \kappa_m / d \lg \kappa_{sol} \quad (9)$$

($\kappa_m = \sigma$) Der Volumenanteil der „Gel“-Phase ist gleich $f_1 = 1 - f_2$.

3. Experimenteller Teil

3.1. Objekte

In dieser Studie wurden 9 verschiedene Membrane untersucht: perfluorierte Membrane der Firma DuPont Nafion 115, Nafion 117; Fumatech F950, F930 R - Reinforced, F930; MF - 4SK_t; MK 40 mit aromatischer Polymerkette, als auch Polyanilin Modifizierte (Oberflächen/Bulkmodifiziert) Membrane aus Russland (MF4SK_bv, MF4SK_bg) verwendet.

Polymerelektrolytmembrane (PEM) können entweder aus reinen Polymermembranen oder aus Verbundmembranen hergestellt werden, wobei andere Materialien in einer Polymermatrix eingebettet sind. Eines der gebräuchlichsten und im Handel erhältlichen PEM-Materialien ist das Fluorpolymer (PFSA) Nafion, ein DuPont-Produkt. Während Nafion ein Ionomer mit einem perfluorierten Rückgrat wie Teflon ist, gibt es viele andere Struktur motive, um Ionomere für Protonenaustauschmembrane herzustellen.

Viele verwenden polyaromatische Polymere, während andere teilfluorierte Polymere verwenden.

In dieser Arbeit wurden folgende Membranen untersucht:

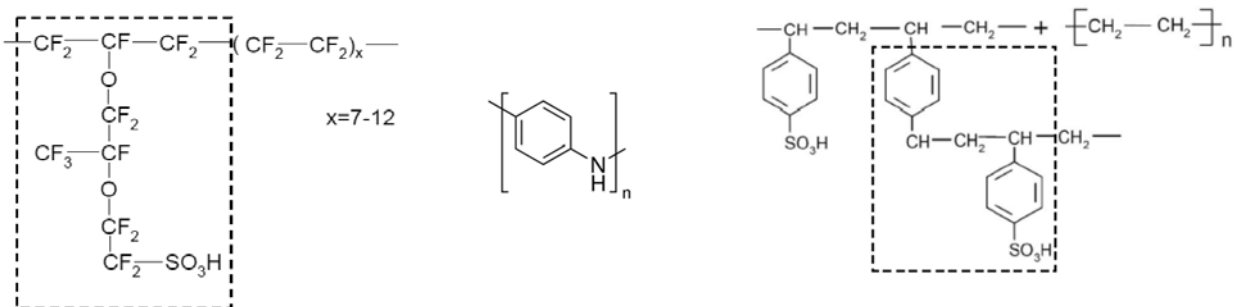


Abbildung 17: Chemische Struktur der Membrane: a) Nafion, b) Polyanilin, c) MK40

a) Perfluorierte kommerzielle Membrane Nafion (USA), MF 4 SK (Russland), F950, F930, F930R (Deutschland)

b) Polyanilin Modifizierte Membrane, MF 4 SK_bg - Oberflächenmodifiziert und MF 4 SK_bv - Bulk Modifiziert (Russland)

c) MK 40 (Russland, Plastpolymer)

Neun kommerzielle Polymerelektrolyt Membrane - (N117 DuPont, N115 DuPont, MF 4 SK Plastpolymer Ltd. Russia, F950 Fumatech, F930R Fumatech, F930 Fumatech) wurden experimentell untersucht (die chemische Struktur ist in Abbildung 21 gezeigt).

Die Chemische Zusammensetzung sowie Eigenschaften der untersuchten Membrane sind in der nachfolgenden Tabelle gezeigt Tabelle.

Tabelle 1: Membran Eigenschaften

Membran	Polymer	Lmem [µm]
N117	Tetrafluorethylen	192
N 115		-
F950		69
F930R		53
F930		28
MF – 4 SK_t		113
MF – 4 SK_bv	Tetrafluorethylen - Bulkmodifikation mit Polyanilin	122
MF – 4SK_bg	Tetrafluorethylen - Oberflächenmodifikation mit Polyanilin	159
MK 40	Aromatische	-

3.2. Membran Konditionierung

Die einzelnen Membrane wurden individuell vorbereitet, hierbei handelt es sich um eine Aktivierung der Membran. Zum Zwecke der Aktivierung wurden die Membrane vorsichtig von ihrer Polyethylen Schicht befreit (beidseitig). Es muss darauf geachtet werden, dass die Membrane von Spitzen und scharfen Kanten ferngehalten werden, sodass keine Löcher oder Kratzer auf der Membranoberfläche entstehen. Bevor die Membrane aktiviert werden, müssen diese geschnitten werden, damit man eine mögliche Faltenbildung ausschließen kann. Vor dem Schneiden können sich die Membranabmessungen von dem Aktivierten unterscheiden (relative Feuchtigkeit). Die Membrane quellen auf, wenn diese den Vorbehandlungs- bzw. Elektrolyt-Bedingungen ausgesetzt sind.

Alle Membrane wurden laut Herstellerempfehlung aktiviert. Nachfolgend sind die einzelnen Aktivierungsverfahren aufgelistet.

- **Nafion 117, 115 (DuPont, USA):**

Zur Aktivierung wurden die vorbereiteten Stücke in destilliertem Wasser für eine Stunde bei 80 – 90°C gespült. In einem weiteren Schritt wurde die Membran in fünf-prozentiger H₂O₂ – Lösung bei 70 – 80°C für eine Stunde gereinigt und für eine weitere Stunde in 0,5 M H₂SO₄ bei 70 – 80°C aktiviert. Dann wurde die Membran wieder in destilliertem Wasser gespült und über Nacht ohne Lichteinflüsse in destilliertem Wasser gelagert.

- **Fumapem F – 950, F – 930 R (bewährt), F 930 (Fumatech, Deutschland):**

Die vorbereiteten Stücke wurden in fünf-prozentiger HNO₃ – Lösung bei 70 – 80°C für 12 Stunden aktiviert. Nach der Aktivierung wurde die Membran mit destilliertem Wasser bei 80°C für eine Stunde gespült und über Nacht in destilliertem Wasser PH 7 gelagert.

- **MF 4 SK (Plastpolymer Ltd. Russia):**

Die Membrane wurden aktiviert aus Russland geliefert. Die vorbereiteten Stücke wurden in destilliertem Wasser bei 80 – 90°C für eine Stunde gespült.

Die Membrane wurden in 0,1 - 2M HCl konditioniert, um mit der Messlösung in ein Gleichgewicht zu gelangen. Das Gleichgewicht zwischen der Membranprobe und der Elektrolytlösung wurde durch Leitfähigkeitsmessung getestet.

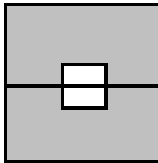
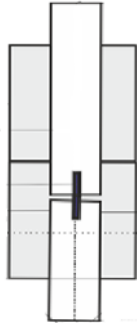
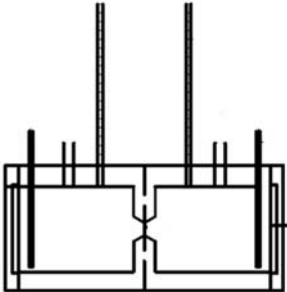
Abhängig von der Konzentration und der Lösung wurden die Membrane in einem Zeitraum von 24-72 h in das Gleichgewicht mit der Elektrolytlösung gebracht. Nach der Aktivierung dürfen die Membrane nicht mehr austrocknen, ansonsten verlieren diese ihre Leitfähigkeit und die innere Membranstruktur wird zerstört.

3.3. Methoden

Zur Untersuchung von Ionenaustauschmembranen wurden in dieser Studie drei Messmethoden entwickelt: zwei zur Bestimmung der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur und eine zur Messung des Elektro – Osmotischen Koeffizienten. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die entwickelten Methoden und demonstriert die Konstruktionen der Zellen, die Messprinzipien, die Berechnungsgrundlagen der einzelnen Methoden. Alle Messzellen wurden aus Polymethylmethacrylat (PMMA), auch Acrylglas genannt, gefertigt. Das Material ist thermostabil bis 90 ° C. Ein weiterer wichtiger Aspekt, warum PMMA gewählt wurde, war die Transparenz für die Überprüfung des Zellinneren, um Luftblasen an den Messelektroden bzw. der Membran auszuschließen.

3.4. Übersicht über die verwendeten Messmethoden und der Messzellen

Tabelle 2. Zellkonstruktionen der entwickelten Methoden zur Untersuchung der Leitfähigkeit und elektro-osmotischen Koeffizienten der Polymerelektrolytmembranen

Leitfähigkeit		Elektro-osmotischer Koeffizient
Differenz Methode	Kontakt – Differenz Methode	Volumsänderung
 $R_{mem} = R_{mem+seol} - R_{sol}$ $\sigma_{mem} = \frac{L_{mem}}{(S * R_{mem})}$	 $R_{mem} = R_{2mem} - R_{1mem}$ $\sigma_{mem} = \frac{L_{mem}}{(S * R_{mem})}$	 $c_{drag} = \frac{\Delta V * F}{M * I * t}$ <p>ΔV – Volumen – Änderung; M – mol Wasser Volumen; F – Fraday 96485 A*S/mol; A –Membran Area; t – Zeit; I – Stromstärke; q_w</p>
<p>L_{mem} – dicke Membran; S – aktive Oberfläche; R – Widerstand</p>		

3.5. Messprinzipien der entwickelten Testmethoden

Zur Messung der Leitfähigkeit wurden zwei verschiedene Methoden mit unterschiedlichen Messprinzipien entwickelt. Konstruktion a) beruht auf dem Prinzip der Differenzmethode und Konstruktion b) auf dem Prinzip der Kontakt-Differenz-Methode. Konstruktion c) dient zur Bestimmung des Elektro-Osmotischen Koeffizienten mittels Volumenmethode.

a) Differenzmethode

Zelle a) besteht aus zwei Kammern mit jeweils einer Platinelektrode, in der sich die Elektrolytlösung befindet. Bei der ersten Messung wird der Widerstand der Elektrolytlösung R_{soll} gemessen. Im zweiten Schritt wird zwischen den beiden Zellhälften die Membran platziert, die Kammern werden wieder mit Elektrolyt gefüllt und der Widerstand von $R_{mem} + \text{Elektrolyt}$ gemessen. Die Differenz der beiden Widerstandsmessungen ergibt R_{mem} .

$$R_1^{ges} = R_{soll} \quad (10)$$

$$R_2^{ges} = R_{soll} + R_{mem} \quad (11)$$

$$R_{mem} = R_2^{ges} - R_1^{ges} \quad (12)$$

Die Platinelektroden wurden in der Zelle platinieren, um die aktive Oberfläche der Messelektroden zu erhöhen. Die Genauigkeit des Messgerätes darf nicht kleiner sein, als der gemessene Widerstand der dünnsten Membran.

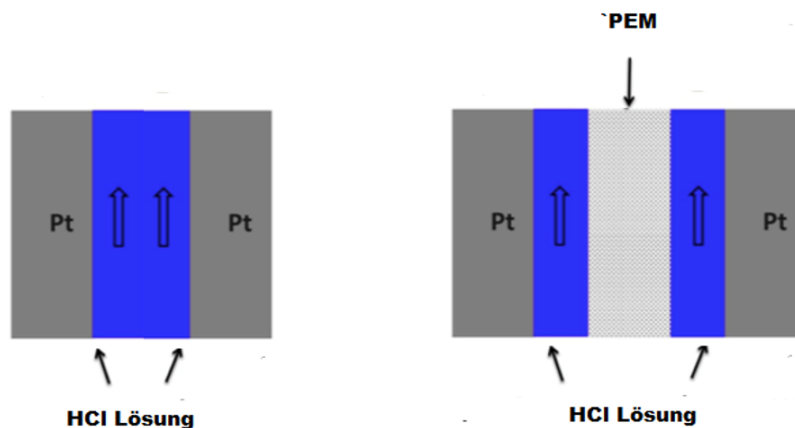


Abbildung 18a: Vereinfachte Darstellung des Messprinzips der Differenzmethode

b) Kontakt-Differenz-Methode

Zelle b) besteht aus einer Kammer. Die Membran wird zwischen zwei Elektroden geklemmt und der elektrische Widerstand R wird mit Hilfe der Platinelektroden gemessen. Die Elektrolytlösung und die Membran, sowie die Elektroden beeinflussen die Messung. Das bedeutet, wenn die Leitfähigkeit σ groß ist, ist der gemessene Widerstand R klein. Um den Widerstand der Elektrolytlösung aus dem Messwert zu exkludieren, wird zuerst in der Messzelle ein Membran gemessen, und in einem zweiten Schritt zwei Membranen.

$$R_1^{\text{gemess}} = R_m + 2R_{\text{sol}} \quad (13)$$

$$R_2^{\text{gemess}} = 2R_m + 2R_{\text{sol}} \quad (14)$$

$$R_2^{\text{gemess}} - R_1^{\text{gemess}} = 2R_m - R_m + R_{\text{sol}} - 2R_{\text{sol}} - 2R_{\text{sol}} = R_m \quad (15)$$

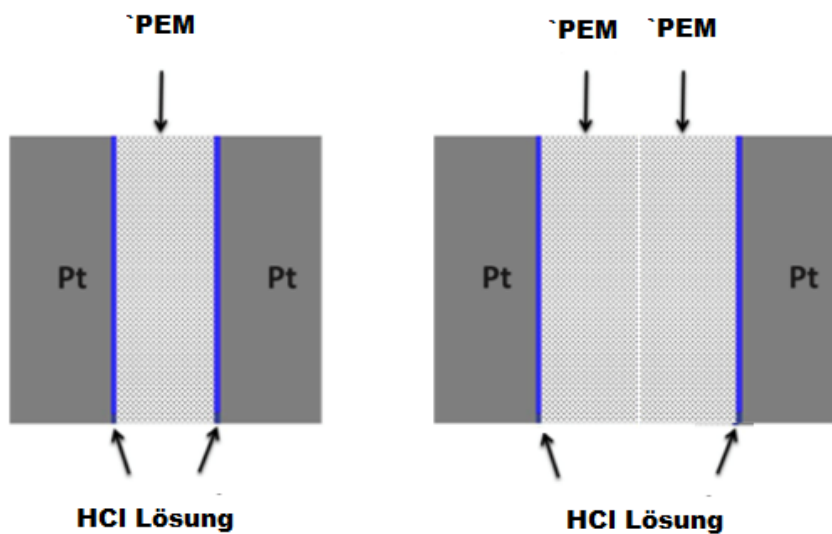


Abbildung 18b: Vereinfachte Darstellung des Messprinzips der Kontakt-Differenz-Methode.

Zur Sicherstellung der Messgenauigkeit von dünnen Membranen wurde auch die Abhängigkeit des Widerstandes R als Funktion der Membrananzahl bestimmt.

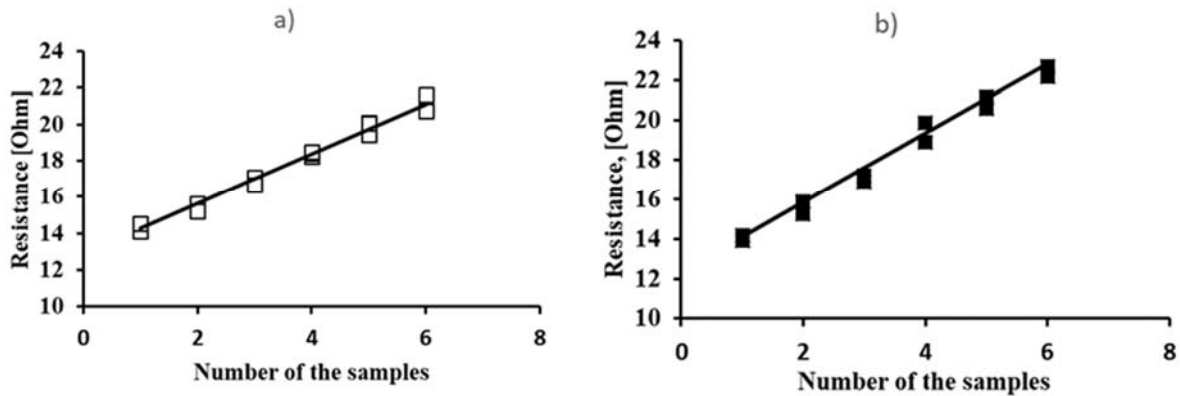


Abbildung 19: a) F950, b) F930R Widerstandes R als Funktion der Membrananzahl.

Die Elektroden der Zellen a) und b) wurden poliert, um eine plane Oberfläche zu schaffen - somit kann man Luft- bzw. Elektrolyt-Polster während der Messung ausschließen.

Die beiden Messmethoden unterscheiden sich in der Genauigkeit - diese hängt von der Membrandicke, sowie von den Messgeräten und dem Abstand zwischen den Elektroden ab: In Zelle a) wird die Genauigkeit der Messung von der Dicke der Membran beeinflusst. Je dicker die Membran, desto genauer das Ergebnis $L_{mem} > 0,2\text{mm}$. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Membran durch die Elektrolytzirkulation immer feucht bleibt - dieses Prinzip funktioniert auch ausgezeichnet bei Messungen mit unterschiedlicher Temperatur. Die Genauigkeit der Messung ist vom Messgerät abhängig. In Zelle b) wiederum sinkt die Genauigkeit mit der Membrandicke - das bedeutet, dass der Widerstand von dünnen Membranen genauere bzw. stabilere Ergebnisse hervorbringt. Der Widerstand von der Membran ist wesentlich geringer, als der Widerstand vom gemessenen Elektrolyten. Die Genauigkeit hängt vom Messgerät und vom Elektrodenabstand ab, die Genauigkeit der Leitfähigkeit hängt vom Elektrolyt und der Membrandicke ab.

Bestimmung der Membranleitfähigkeit

Die Membranleitfähigkeit wird mithilfe der Dicke (L_{mem}), der aktiven Oberfläche (S) und des Membranwiderstandes (R_{mem}) bestimmt.

$$\sigma_{\text{mem}} = \frac{L_{\text{mem}}}{(S \cdot R_{\text{mem}})} \quad (16)$$

L_{mem} – dicke Membran; S – aktive Oberfläche; R – Widerstand

Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie wird mittels der Arrhenius Gleichung bestimmt, welche eine quantitative Temperaturabhängigkeit beschreibt.

$$\ln(\sigma_{\text{mem}}) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (16a)$$

R – Gaskonstante; T – Temperatur in K; A – Präexponentieller Faktor ($A = Z \cdot P$), Z – Stoßzahl, P – Orientierungsfaktor; E_a – Aktivierungsenergie

Durch Logarithmieren der Arrhenius-Gleichung kann eine lineare Auftragung gewählt werden, indem $\ln(\sigma)$ gegen $-1/T$ aufgetragen wird wie in Abbildung 23 vermerkt ist. Aus dem Anstieg der Gerade (Lineargleichung) kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. Der Frequenzfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A ergeben sich aus der Arrhenius- Gleichung:

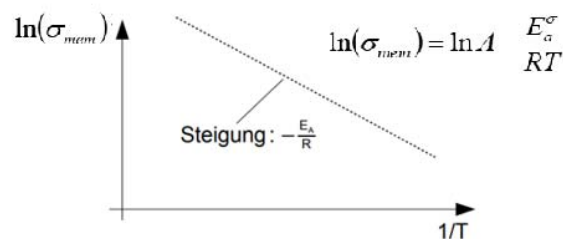


Abbildung 20: In logarithmischer Darstellung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln k$ und T^{-1} (Arrhenius-Plot). Linearisierte Veranschaulichung $\sigma_{\text{mem}} = f(-1/T)$ der Arrhenius-Gleichung.

3.5.2. Elektroosmotischer Transporteffekt

Durch Anlegen eines elektrischen Potentials entsteht ein Protonenstrom, der durch eine PEM führt und aufgrund von Hydratation der Protonen zu einem Wasserfluss in die gleiche Richtung führt. Dieser Effekt wird als elektroosmotischer Transport bezeichnet - unter Brennstoffzellenbedingungen führt dies zu einer Abnahme der Wasserkonzentration an der Anode, sodass der Widerstand der Membran ansteigt und damit der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle sinkt. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Größe des elektroosmotischen Transporteffekts zu bestimmen.

c) Elektroosmotische Transportkoeffizienten (c_{drag})

Die Ermittlung des elektroosmotischen Transportkoeffizienten wird mit der Volumenmethode durchgeführt.

Zelle c) besteht aus zwei Kammern, die separat voneinander befüllt werden. Beide Kammern sind mit Maßpipetten bestückt. Durch Anlegen eines Potentials fangen die Protonen an zu wandern. Das Messprinzip wird in Abbildung 24 veranschaulicht.

$$\Delta V = V_B - V_A \quad (17)$$

ΔV ergibt sich aus den transportierten Wassermolekülen durch die Membran, V_B – Volumen Kathodenseite, V_A – Volumen Anodenseite.

$$c_{drag} = \frac{\Delta V * F}{M * I * t} \quad (18)$$

C_{drag} beschreibt den Elektroosmotische Transportkoeffizienten ΔV – Änderung des Volumens, F - Faraday Konstante, I – Stromstärke, M – Molare Masse, t – Zeit.

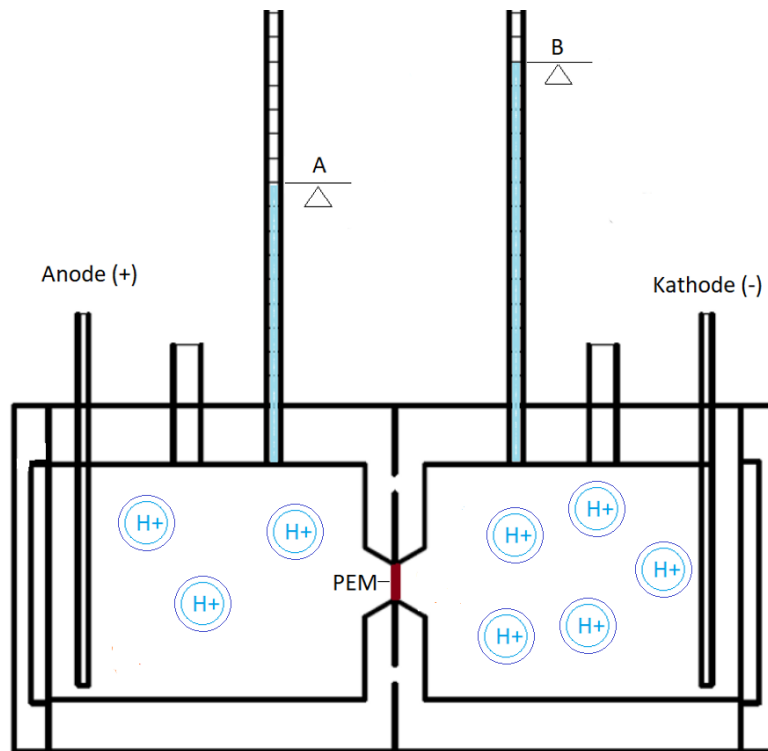


Abbildung 21: Veranschaulichung der Volumenänderungsmethode - ΔV – Volumen – Änderung; M – mol Wasser Volumen; F – Faraday 96485 A*S/mol; A – Membran Area; t – Zeit; I – Stromstärke

Der konstante elektrische Strom wird an die Zelle [Ag/AgCl | 0,1M HCl | PEM | 0,1M HCl | AgCl/Ag] angelegt und nach einer bestimmten Zeit werden die Änderungen des Wasservolumens in den Kapillaren gemessen.

Protonen wandern demnach durch eine Polymerelektrolytmembran von der Anode zur Kathode. Durch die Hydratation von Protonen werden Wassermoleküle durch den PEM mitgetragen, wodurch eine Änderung des Volumens in den Kapillaren stattfindet.

3.6. Konstruktion der Messzelle & Anlage der Differenzmethode a)

Zelle a) besteht aus zwei identischen Bauteilen. Die Zellform repräsentiert einen Würfel mit der Größe von 60x60x60 mm, die Abmessungen der beiden Hälften betragen 60x60x30 mm. Die Zelle wird mit vier Imbusschrauben zusammengehalten.

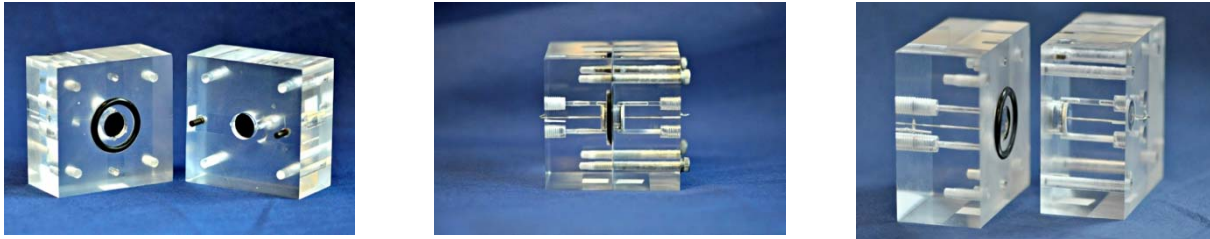


Abbildung 22: Fotos der konstruierten Zelle

In der Mitte jeder Messzellenhälfte befindet sich eine zylinderförmige Elektrolytkammer, wo eine eingeklebte Platin-Elektrode eingebaut ist. Die Platinelektrode wurde mit einer Diamantpaste poliert, um eine präzise Kontaktebene zu schaffen. Zwischen den beiden Hälften wurde die Membran platziert, welche eine aktive Fläche von $1,13\text{cm}^2$ aufweist. Der Abstand zwischen den beiden Elektroden beträgt 6mm.

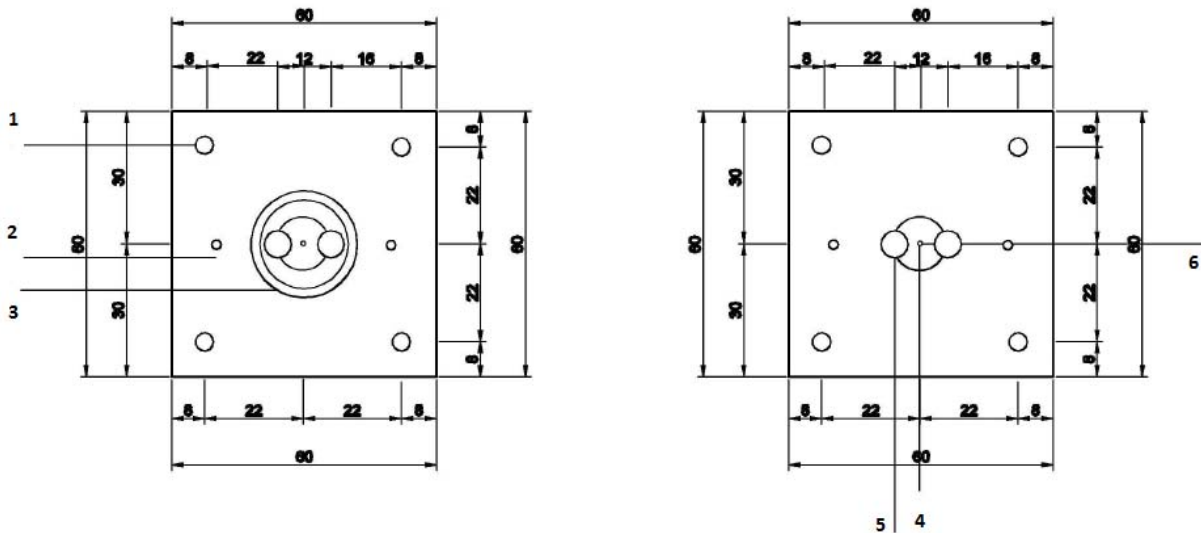


Abbildung 23: Grundriss der Konstruierten Zelle: 1 – Imbusschrauben; 2 – Dichtungsring; 3 – Führung; 4 – Platinelektrode; 5 – Inlett/Outlet für Elektrolyt, 6 – Elektrolyt Kammer, erstellt mit AutoCAD.

Zwischen den beiden Zellhälften befindet sich ein Dichtungsring, der in eine vorgefräste Fuge eingedrückt wurde, um das Auslaufen der Elektrolytlösung während der Messung zu verhindern. Direkt bei der Elektrode sind jeweils zwei Öffnungen, die mit einer Schraubfräsung

versetzt und mit Teflonschläuchen verbunden wurden, um eine direkte Elektrolytversorgung in der Zelle zu ermöglichen. Die Teflonschläuche wurden mit Schaumstoff ummantelt, um die Temperatur der Elektrolytlösung konstant zu halten. Zur direkten Messung der Temperatur wurde ein externer Temperatursfühler in die Zelle eingebaut. Die gewählte Zellkonstruktion erlaubt eine Zirkulation des Elektrolyten via einer Zwei-Wege-Pumpe in den beiden Messzellenhälften. Zelle und Pumpe (Reglo Digital) sind mit festverschraubten Teflon-Schläuchen verbunden. Die Elektrolytlösung wird in einem Erlenmeyer Kolben mittels Julabo F12 Thermostaten erhitzt und thermostatisch kontrolliert.

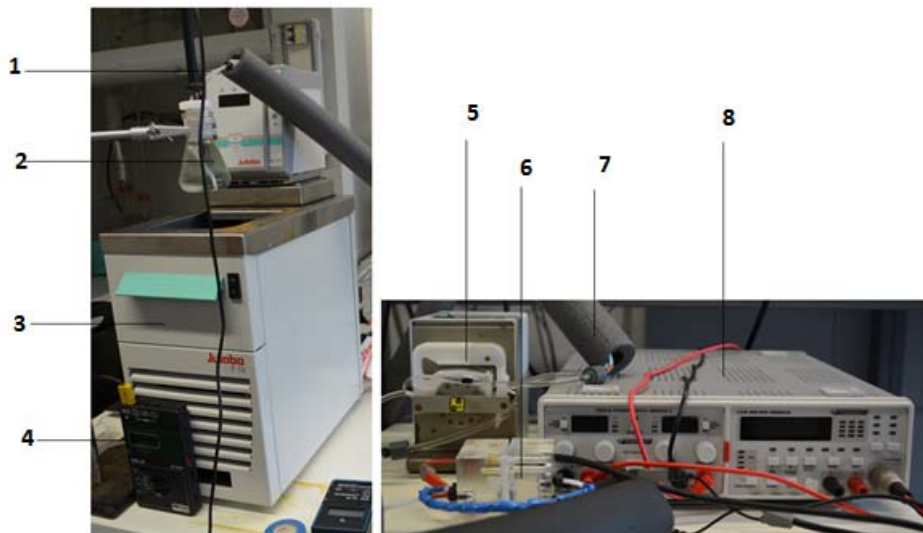


Abbildung 24: Bildliche Veranschaulichung der Messstation

1 – Teflon Schlauch; 2 – Kolben mit Elektrolyt; 3 – Thermostat; 4 – Temperatur Kontrolle; 5 – Pumpe; 6 – TEST – Zelle; 7 – Teflon Schlauch mit Isolierungen; 8 – Konduktometer

Die **Platinierung** der Elektroden erfolgte direkt in der Zelle. Jede Hälfte wurde separat platinieren, da es sich um einen Exothermen Vorgang handelt und Energie frei wird.

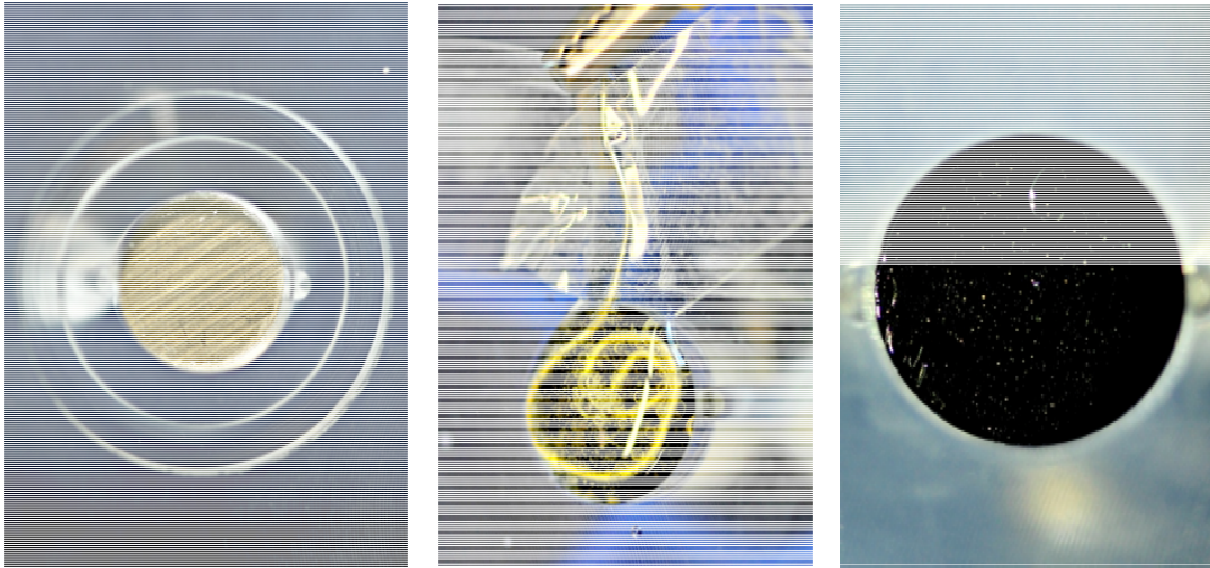


Abbildung 25: Platinierung der Platinelektrode, die Elektrode weist einen Durchmesser von 12mm auf a) polierte Elektrode, b) Platinierungsprozess, $H_2 \uparrow$ c) Platinierte Elektrode. Bilder wurden mit einer SLR d90, Mikro Objektiv aufgenommen.

Vor der Platinierung mussten die Elektroden gründlich gereinigt werden (Königswasser $HCl + HNO_3$ im Verhältnis 3:1). In einem weiteren Schritt wurde die Platinierlösung in den Hohlraum der Zelle gefüllt (3g $H_2 [Pt (Cl)_6]$ und 25 mg Bleiacetat in 100 ml destilliertem Wasser). Es wurde eine Gegenelektrode aus Platin benutzt, die mit einem Klebestreifen an der Zelle befestigt wurde - die beiden Elektroden dürfen sich nicht berühren. Im Falle einer Berührung würde man einen Kurzschluss verursachen. Zwischen den beiden Elektroden wurde eine Spannung von 4 V angelegt - die Elektrolyse dauerte 10 Minuten ($30mA/cm^2$ Elektrodenfläche). Wichtig ist, dass während der Platinierung Gas entweichen kann, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Wenn das Gas nicht entweichen kann, erhält man keine vollständige Platinierung. [34a] Das Pt - Mohr bringt besser reproduzierbare Ergebnisse, da die Oberfläche der Elektrode größer wird.

3.7. Konstruktion der Messzelle und Anlage der Kontakt-Differenz-Methode b)

Diese Zelle besteht aus zwei Bauteilen (5). Beide Bauteile sind mit einem Kolben ausgestattet, der Kolben besteht aus Polyetheretherketon (PEEK) und stellt den Kern des Messgeräts dar.



Abbildung 26: Foto der konstruierten Zelle

In Bauteil b) mit den Abmessungen 40x50mm (1) ist der Kolben mit einem Durchmesser von 20mm fest eingebaut und nach innen versetzt. Das dient als Führung für den zweiten Kolben der Zelle b), wo der Kolben nicht fest verbaut ist. Bauteil b) weist zwei Anschlüsse auf, die mit einem Gewinde versehen sind (11). Diese Anschlüsse werden mit Teflonschläuchen versehen. Die Elektrolytlösung wird aus dem Kolben über Teflonschläuche durch die Zelle via Pumpe zirkuliert. Die Elektrolytlösung wird thermostatisch kontrolliert.

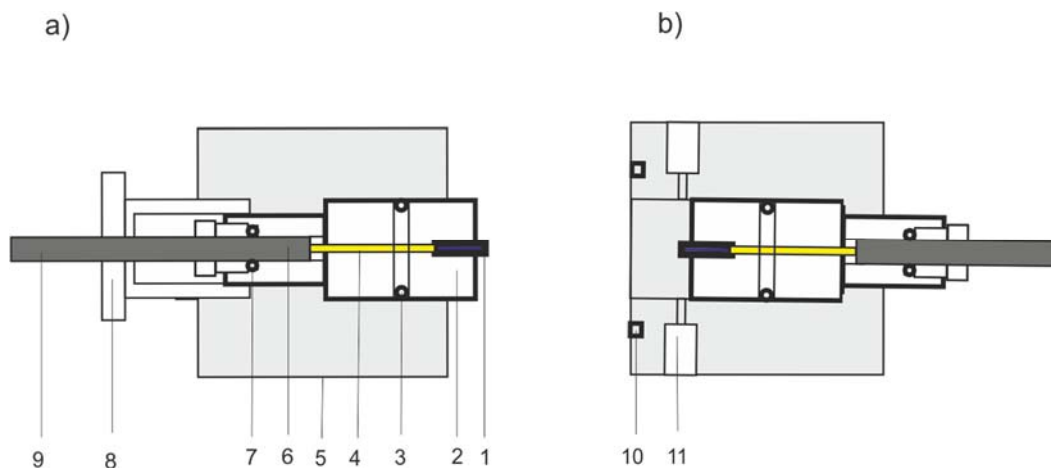


Abbildung 27: Aufbau der Messzelle 1 - Platinelektrode, 2 - Kolben, 3 O - Ring - Dichtung, 4 - Federkontakt, 5 - Karosserie des Messgeräts (PMMA), 6 - Kolbenstange, 7 O - Ring - Dichtung, 8 - Schraube zur Regelung des Drucks , 9 - Kontakt, 10 - Bolzen, 11 – Zuläufe, erstellt mittels Corel Draw.

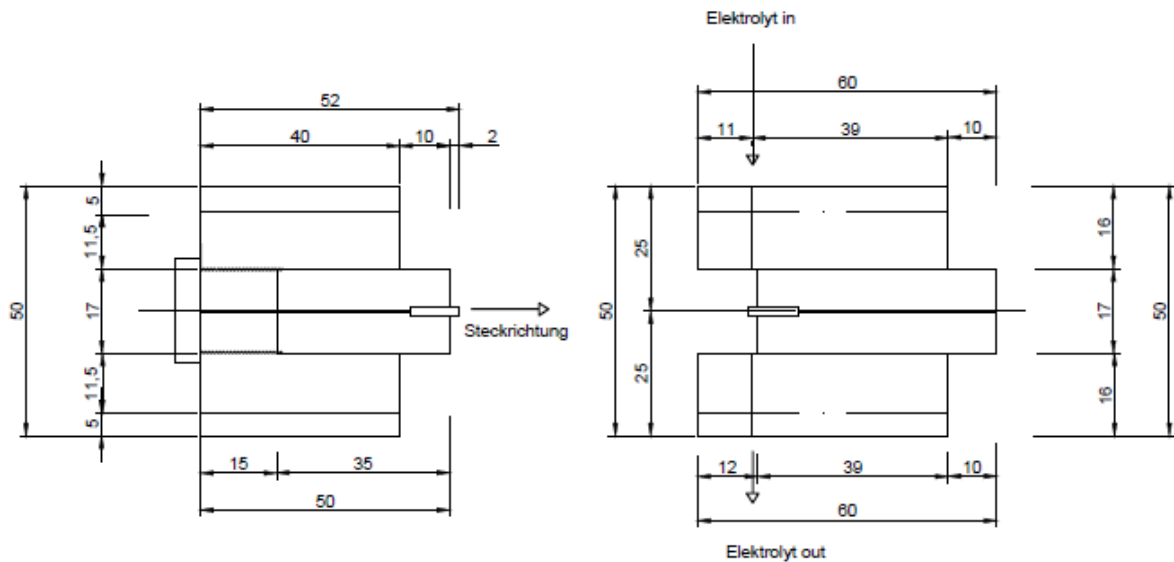


Abbildung 28: Grundriss der konstruierten Zelle, erstellt mit AutoCAD.

Die beiden Bauteile werden mit einer kleinen Steckvorrichtung (Bolzen) (10) zusammengehalten. Im Bauteil a), mit einer Abmessung von 50x50 mm (2), ist der Kolben frei beweglich. Der Abstand bzw. Druck zwischen den Elektroden wird mit einer Schraube kontrolliert. Zur Druckkontrolle wurden zwei unterschiedliche Methoden mit der eingebauten Schraubvorrichtung oder mit einem Gewicht von 50g verwendet. Die Methode mit dem separaten Gewicht hat sich bewährt.

Jeder Kolben ist mit einer Platin-Messelektrode versehen (1), welche eine aktive Oberfläche von $3,14\text{mm}^2$ besitzt. Die Platinelektrode wurde mit Druck in die Zelle gepresst, wo die Elektrode 3mm aus dem Kolben herausragt. Die Oberfläche der Elektrode wurde mit einer sehr feinen Diamantcreme poliert, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. Der Bereich zwischen Kolben und Elektrodenoberfläche wurde mit UV-aushärtendem Nagellack ummantelt, um einen geraden Stromfluss zu gewährleisten. Die Membran mit einem Durchmesser von 12mm befindet sich zwischen den Elektroden. Die Elektroden wurden mit einem Beilagescheibchen (3mm mit Sternfräsung) bestückt, um eine stabile Oberfläche der Membrane zu erhalten. Die Messelektrode ist mit einem Goldfederkontakt (4) (Kugelschreiberprinzip) zwischen den Elektroden mit den Kontakten verbunden - eine Dichtung (3) wurde zum Schutz der Kontakte eingebaut. Zur Druckkontrolle wurde ein Kupferstab (6) direkt mit dem Kolben (2) verbunden, um einen stabilen Druck zwischen dem Federkontakt und dem Kupferstab zu ermöglichen, damit ein guter elektrischer Stromfluss vorhanden ist. Die Bauteile werden mit vier Imbusschrauben zusammengehalten.

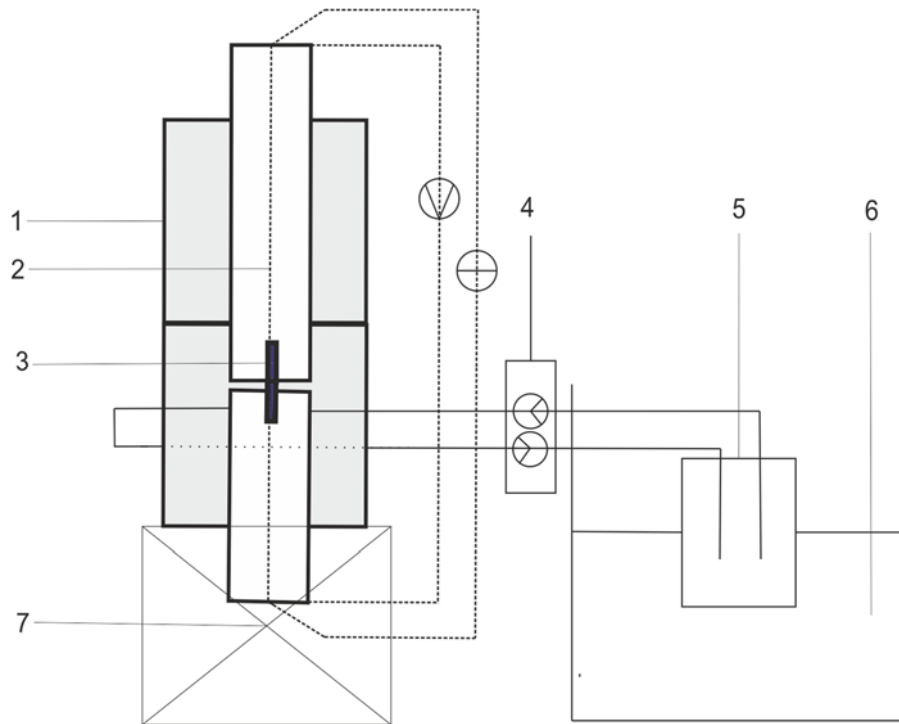


Abbildung 29: Schematischer Messaufbau: 1 - Zellen - Körper, 2 - Kolben, 6 - peristaltisch, 3 - Elektrode (Pt), 4 - peristaltische 2 - Wege - Pumpe, 5 - Kolben, 6 - Thermostat, 7 - Klammer. Die Messungen erfolgten mit 4-Leiter-Prinzip, erstellt mittels Corel Draw.

Während den ersten Messversuchen traten vereinzelt Probleme auf - unter anderem war die Membran zu instabil und bewegte sich durch den Elektrolytfluss zu stark. Aus diesem Grund wurde das System ein wenig modifiziert - in beiden Zellhälften wurde ein dünnes Plättchen mit Sternfräsung beigelegt, damit die Membran sich nicht bewegen kann. Des Weiteren konnte der Anpressdruck der Elektroden nicht konstant gehalten werden, weswegen die Messzelle verkleinert und nur mehr ein Teil verwendet wurde. Bauteil a) wurde entfernt und die Elektrode mit einem Gewicht von 50g bestückt.

3.8. Konstruktion der Messzelle und Anlage zur Bestimmung des Elektrosmotischen Koeffizienten c)

Konstruktion c) besteht aus 4 Teilen, zwei Hauptkammern mit den Abmessungen 88 x 98 mm wo sich der Elektrolyt befindet und zwei Verschlusskappen 15 x 98 mit den Abmessungen von wo die Heizplatten eingepasst wurden. Die Abmessungen der gesamten Zelle betragen 200 mm x 100 mm.

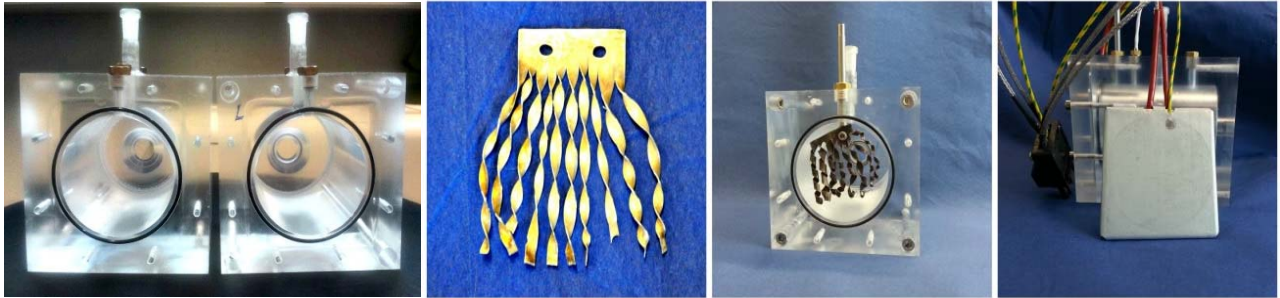


Abbildung 30: Fotos der Konstruierten Zelle und Elektroden a) Querschnitt der Zelle b) Silberelektrode gedreht, für eine größere Oberfläche c) Einbau der Silberelektrode in die Zelle d) Heizplatte

Zwischen Heizplatte (4) und Elektrolyt wurde eine Teflonfolie eingebracht sowie ein Dichtungsring in die vorgerichtete Fräzung gedrückt. Die beiden Verschlusskappen werden mit jeweils 8 Imbusschrauben an der Hauptkammer befestigt, die beiden Hauptkammern werden mit 4 weiteren Imbusschrauben zusammen gehalten. Jede weitere Öffnung, wie Einfüllstutzen für Elektrolyt (2), Öffnung für Kapillaren (1) und Öffnung für Temperaturfühler werden auch mit Dichtungsringen versehen und mit Klemmschrauben in der Zelle gut verschraubt, damit die Zelle ein komplett geschlossenes System aufweist. Dies ist für die Messung des Osmotischen Koeffizienten Voraussetzung. Die Einfüllstutzen wurden mit Glasstopfen verschlossen. Die Elektroden bestehen aus Silber welche mit dem äußeren Kontakten verschraubt sind. Die Elektrode hat eine Oberfläche von 10cm^2 , damit die Oberfläche noch größer wird wurde die Elektrode in einzelne Streifen geschnitten und eingedreht (siehe Abb. .) sowie Chlorid.

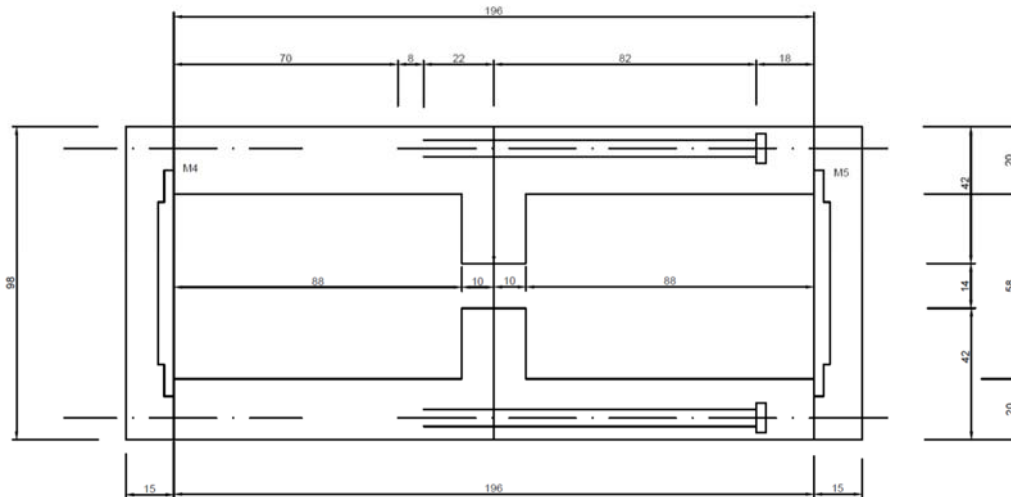


Abbildung 31: Grundriss der Konstruierten Zelle, erstellt mit AutoCAD.

Zwischen den beiden Kammern befindet sich eine Öffnung, die sogenannte aktive Membranfläche, mit einer Größe von 1cm^2 . Die Zelle bildet hier eine Konus-förmige Öffnung damit kein Konzentrationsgradient vor der Membranfläche entsteht. Damit sich der Elektrolyt in ständiger Zirkulation befindet wird dieser ständig mit einen Rührknochen in Bewegung gehalten.

Die **Chlorierung** der Silberlektroden wurde mit $0,1\text{M HCl}$ – Lösung sowie mit eine Gegenelktrode (Platin) durchgeführt. Die Beiden Elektroden wuden in ein Becherglas gehängt wo die Elktrolyse statt findet, hierbei handelt es sich um eine Exotherem Reaktion. Die Gegenelktrode fungiert als Anode und die Silberelktrode als Kathode. Die Elktrolyse wurde mit einer Stromstärke von 10mA durchgeführt, die polarität wird einmal gwechselt jedoch am Ende muss die Silberelktrode wieder als Katode fungieren.

Die Messelektroden nutzen sich sehr leicht ab, deswegen wurde zwischen den Messungen die Polarität geändert so kann sich die abgenutzte Elktrode wieder regenerieren.



Falls sich die Elektroden durch den Polaritätswechsel nicht regenerieren muss man noch mal Chlorieren jedoch mit einer höhren Stromstärke anfänglich bei 200mA und dann wird die Stromstärke allmählich gesenkt.

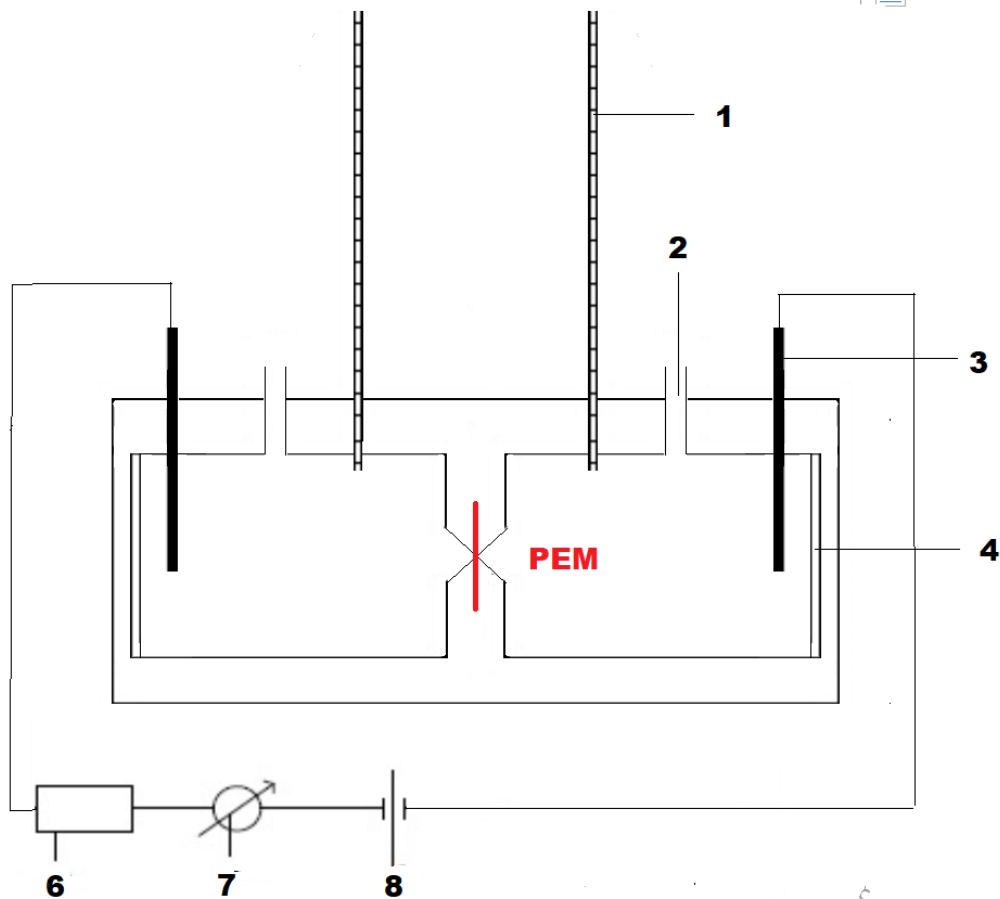


Abbildung 32: Schematischer Aufbau der Zelle: 1 – Kapillaren; 2 – Einfüllstutzen; 3 – Kontakt Ag, AgCl – Elektrode ; 4 – Heizplatte; 5 – Aktive Membranarea 1cm^2 ; 6 – Resistor; 7 – Amperemeter; 8 – Stromquelle (AutoCAD)

Während den ersten Testversuchen bei Raumtemperatur sind einige Probleme aufgetreten, es war eine enorm starke Luftblasenbildung zu vernehmen, diese entstand durch die rauhe Oberfläche des Kanals, durch Polieren wurden die Luftblasen beseitigt. Auch der Kanal zwischen den beiden Hälften war zu klein und es stellte sich ein Konzentrationsgradient vor dem Durchqueren des Membranes ein, dieser wurde zur einem Konus förmigen Kanal nachbearbeitet (gefräst). Bei weiteren Messungen trat an einigen Stellen Elektrolyt aus, worauf man schließen konnte dass die Zelle nicht komplett dicht ist, und diese Problemstellen zu beseitigen wurden bei jeder Öffnung Klemmschrauben eingebracht. Weiteres entstanden unzählige Luftblasen durch Oxidation von HCl an der Elektrode. Aus diesem Grund änderte sich der Wasserstand in den Kapillaren zu schnell was zu keinen reproduzierbaren Ergebnis führen konnte. Dieses Problem wurde anfangs durch Lackierungen der Schrauben und Kontakte mit UV ausgehärtetem Nagellack behoben, jedoch nach längere Nutzungsdauer wurde der Lack verbraucht und es war wieder dasselbe Problem der Oxidation. Die Kontakte sowie Schrauben wurden durch Silber und Plastik ersetzt. Bei Messungen ab einem Temperaturbereich von $35 - 40^\circ\text{C}$ wurden starke Schwankungen in den Kapillaren

wahrgenommen, nach einigen Testläufen wurde klar dass bei jedem Heizstoß des Thermostaten die Teflon – Folie zu pulsieren beginnt. Dieses Problem wurde mittels Kolbenfett behoben, zwischen Heizplatte und Teflon – Folie wurde mit Kolbenfett aufgebracht sodass die Pulsation geringer wurde. Bei längerer Nutzungsdauer und höheren Temperaturen begannen die Heizplatten zu korrodieren, da bei höheren Temperaturen die Zelle sich zu verformen begann und kleinste Mengen an Elektrolyt zwischen Heizplatte und Teflon – Folie gelang. Hier wurden auch die Heizplatten mit UV aushärtendem Nagellack versiegelt. Jedoch war das keine optimale Lösung, es wäre besser gewesen eine Keramik Heizplatte zu verwenden, da man sich dann auch die Teflon Folie ersparen könnte und somit Pulsationsfrei arbeiten könnte. Bei Temperaturen ab 70 Grad begann sich das Material PMMA stark zu verformen und die Zelle war nicht mehr dicht, es trat bei einigen Öffnungen Elektrolyt aus, dies wurde mittels eines Teflon – Bandes zwischen den einzelnen Gewinden behoben. Bei mehrmaliger Nutzung im hohen Temperaturbereich wurden auch die Haarrisse im PMMA sichtbar. Diese entstanden bei der erstmaligen Bearbeitung und wurden durch das ständige aufheizen und abkühlen sichtbar somit war es wieder kein komplett geschlossenes System. Bei einer weiteren Verbesserung der Zelle ist es empfehlenswert ein anderes Material zu benutzen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die entwickelten Messmethoden wurden zur Untersuchung der Transporteigenschaften der Polymerelektrolyt Membranen angesetzt. Es wurden Aspekte der Membraneigenschaften in Bezug auf Leitfähigkeit und des Elektro - Osmotischen Koeffizienten behandelt. Verschiedene Effekte der Polymerstruktur wurden untersucht: in Hinblick auf Konzentration der Elektrolytlösung, Konditionierungsmethode und Temperatur.

Es wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. **Leitfähigkeit der Membranen als Funktion der HCl-Konzentration (0,1 – 0,5 mol/L) bei 25°C**
2. **Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur bei 25°C – 80°C in 0,1 M HCl**
3. **Volumetrische Bestimmung des Elektroosmotischen Fluss und Elektroosmotischen Koeffizienten**

Tabelle 3: Membrandicke im gequollenen Zustand, Wasseraufnahme und Membranleitfähigkeit.

Membran [0,1 M HCl]	$L_{\text{mem,swol}}$ [μm]	W 25°C [%]	σ_{mem} [S/m]
MK 40	-	-	-
N 117 prt	192	27	12,6
N 117 unp	192	27	12,1
MF – 4SK_t	113	-	11,4
MF – 4 SK_bv	122	34	1,0
MF – 4 SK_bg	159	-	9,8
F 950	69	49	17,0
F 930 R	53	46	10,8
F 930	28	50	14,8

(4 Schichten); * $\Delta\text{m/m}$ (trocken)

Leitfähigkeit als Funktion der HCl-Konzentration

In Abbildung 33 wird die Konzentrationsabhängigkeit der Nafion 117prt/unp Konditioniert (prt) und Unkonditioniert (unp) bildlich veranschaulicht. Es ist ersichtlich, dass Nafion 117 prt eine etwas höhere Leitfähigkeit aufweist als Nafion 117 unp. Dies liegt daran, dass während der thermischen Konditionierung Wasser in die Poren kommt, und die Polymerketten ausgedehnt werden. Man kann davon ausgehen, dass die Poren der konditionierten Membran Nafion 117 prt grösser sind. Größere Poren steigern die Elektrolyt Konzentration in der Membranschicht, sprich dieser ist besser leitfähig und sensibler gegenüber Konzentrationserhöhung. Die Elektrolytlösung kann leichter in die Membran eindringen – und die Kanalbildung wird gefördert, somit wird in den Poren der Membran der Protonenfluss erhöht. Wenn die Konzentration erhöht wird, steigt die Protonenanzahl und somit steigt auch die Leitfähigkeit der Membranschicht. Für die Praxis Bedeutet das, dass der Ohm'sche Widerstand der Membran von der Stromdichte abhängt. Diesen Fakt muss man bei der Entwicklung der Elektrochemischen Membranverfahren in Betracht ziehen. Es wird empfohlen die Membran vorzubehandeln, damit stabile Ergebnisse bei der Leitfähigkeit gewährleistet sind.

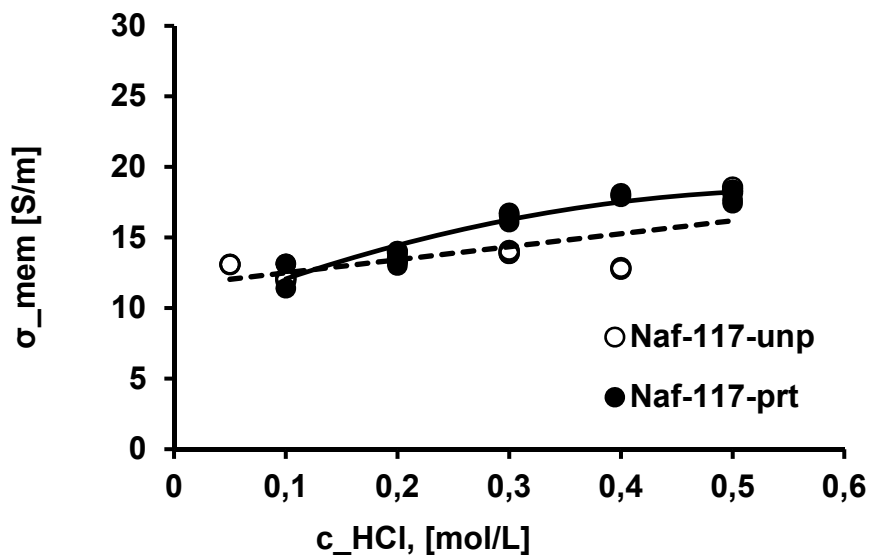


Abbildung 33: Leitfähigkeit von perfluorierten Membranen Nafion 117 als Funktion der HCl-Konzentration: Naf117_unp - Unkonditioniert Membran und Naf117_prt - Konditioniert nach der vom Hersteller vorgeschlagenen Vorbehandlung.

In Abbildung 34 wird die Konzentrationsabhängigkeit von perfluorierten Membranen MF-4SK_t und Polyanilin Modifizierten Membranen MF 4 SK_bv (Matrix Modifiziert, Bulk) sowie MF 4 SK_bg Oberflächenmodifiziert beschreiben. In Abbildung 38 ist ersichtlich wie folgende Modifikationen sich in der Membranstruktur verhalten.

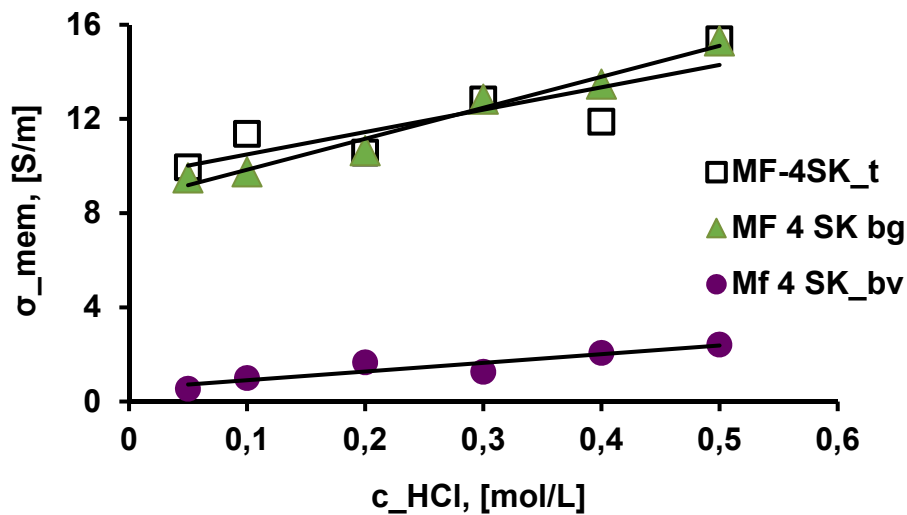
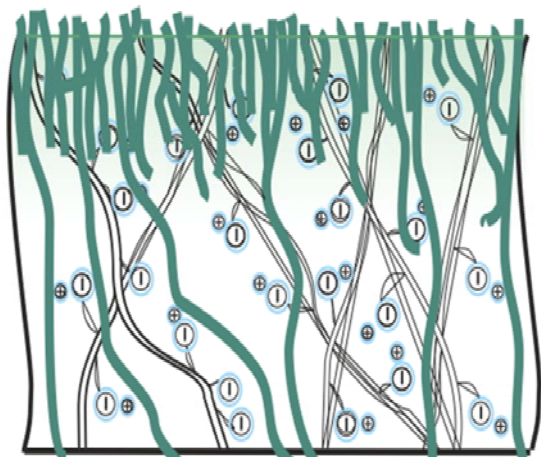
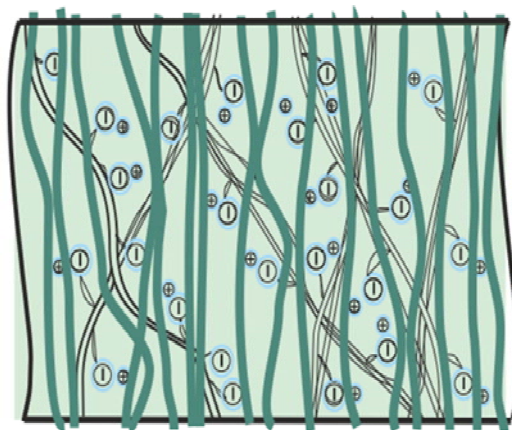


Abbildung 34: Leitfähigkeit von perfluorierten Membranen MF 4 SK, MF 4 Sk bg, MF 4 SK bv als Funktion der HCl-Konzentration: nach der vom Hersteller vorgeschlagenen Vorbehandlung.

Die Membranen N117 und MF 4 SK zeigen ähnliche Resultate für die elektrische Leitfähigkeit im Konzentrationsbereich von 0,1 - 0,5. Die niedrigste Konzentration von 0,1 M zeigt für N117 = 11,4 [S / m] und MF 4 SK_t = 10 [S / m], bei einer Konzentration von 0,5 zeigen N117 und MF 4 SK beinahe identische Werte N117 = 17,4 [S / m] und MF 4 SK_t = 15,3 [S / m]. Die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Konzentration der Elektrolytlösung zu. Bei hohen HCl - Konzentrationen (> 0,3 M) stieg die Ionenleitfähigkeit, vermutlich wegen der erhöhten Ionensorption aufgrund eines schwächeren Donnan-Ausschlusses, und erniedrigten sich für Bulk - Modifizierte Membran (Matrix Modifiziert), wahrscheinlich aufgrund verringerter Ionendiffusionskoeffizienten der osmotischen Entquellung. Die oberflächenmodifizierte Membran MF 4 SK_bg hat eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit wie die kommerziellen Membranen für 0,1 M = 10,1 [S / m] und für 0,5 M = 15,3 [S / m]. Während sich die modifizierte Membran MF 4 SK_bv signifikant ändert 0,1M = 1,3 [S / m] und für 0,5M = 2,4 [S / m]. Berechnungsmodell: $\sigma_{mem} = f(c_{HCl}) \rightarrow \log \sigma_{mem} = f \log c_{HCl}$.



a) Oberflächen Modifikation



b) Bulk – Modifikation

Abbildung 35: Einfluss der Bedingungen der Polyanilinsynthese in der perfluorierten Membran auf die Elektrotransporteigenschaften und die Oberflächenmorphologie von Verbundwerkstoffen.¹

In Abbildung 35, a) ist eine Schematische Polyanilin Oberflächen Modifizierung eines Membranen dargestellt, solche Membranen wurden in dieser Studie mit dem Namen MF 4 SK_bg geführt. Oberflächen Modifizierungen haben keinen Effekt auf die Leitfähigkeit, jedoch wird die Aktivierungsenergie gesenkt, laut V. Compañ wird die Leistung in Brennstoffstellen erhöht.² In Abbildung 35 b) ist eine Schematische Matrix (Bulk) Modifikation veranschaulicht, die in unserer Studie unter dem Namen MF 4 SK_bv geführt werden, solche Modifikationen wirken sich negativ auf die Leitfähigkeit aus. Matrix (Bulk) Modifizierungen wie bei MF 4 SK_bv führen zur Abnahme der Leitfähigkeit in Elektrolyt Lösungen. Bei Bulkmodifizierten Membranen werden die Kanäle sowie die gesamte Matrix verblockt. Dafür können mehrere Gründe ausschlaggebend sein – zum Beispiel die Verringerung des Wassergehalts in der Membran, Blockierung der fixierten Sulfogruppen durch die positiven Stickstoffzentren von Polyanilinketten.

In einem weiteren Schritt, wurde die Bilogarithmische Abhängigkeit der Leitfähigkeit als Parameter f_2 berechnet. Dies gibt Auskunft wie viel leitende Kanäle sich in der Membran nach der Vorbehandlung und Messung gebildet haben dies wird ersichtlich durch die Logarithmisierung der Daten.

¹ N. A. Kononenko¹ & N. V. Loza¹ & S. A. Shkirskaya¹ & I. V. Falina¹ & D. Yu. Khanukaeva, ² Performance of Hydrogen Fuel Cell MEAs Based on Perfluorinated Nanocomposite Membranes Modified by Polyaniline, Journal of The Electrochemical Society, 157

Basierend auf dem Ansatz des mikroheterogenen zwei Phasen Modells (siehe Kapitel 2, Wassertransport und Leitfähigkeit - mikroheterogenen zwei Phasen Modells) und der Leitfähigkeit der Membran wurde in Abbildung 39, Nafion 117 prt und Nafion unp und in Abbildung 40, MF-4SK_t und die Modifizierten Membranen MF 4 SK_bg und MF 4 SK_bv in bi-logarithmischen Koordinaten $\lg \kappa_m = \lg \kappa_{sol}$ dargestellt und es wurden die Struktur Parameter daraus berechnet: f_2 – beschreibt den Volumetrischen Anteil der Poren in der Membran, diese Poren sind mit Elektrolytlösung gefüllt. Der Volumenanteil der "Inter-Gel" - Phase (f_2) wurde aus der Steigung der linearen Anpassung $\lg \kappa_m = \lg \kappa_{sol}$ dargestellt.

In Abbildung 36 ist zu erkennen, dass Nafion 117 prt, den höchsten Grad an Heterogenität aufweist mit $f_2 = 0,27$ das bedeutet der Anteil der Gel Phase im Membran ist bei 27%. Damit wurde die Annahme bestätigt dass Nafion Membranen im Moment noch immer die Membranen sind die Protonen am besten leiten, aus diesem Grund sind diese auch Marktführer und noch immer sehr teurer. Aus diesem Grund werden Membranen Modifiziert um eine vergleichbar gute Leitfähigkeit zu erlangen. Es ist auch sehr gut zu erkennen dass es notwendig ist die Membranen zu Konditionieren da der f_2 Wert für Nafion unp sich enorm von Nafion prt unterscheidet Nafion prt 27% und Nafion unp 10% Gelanteil.

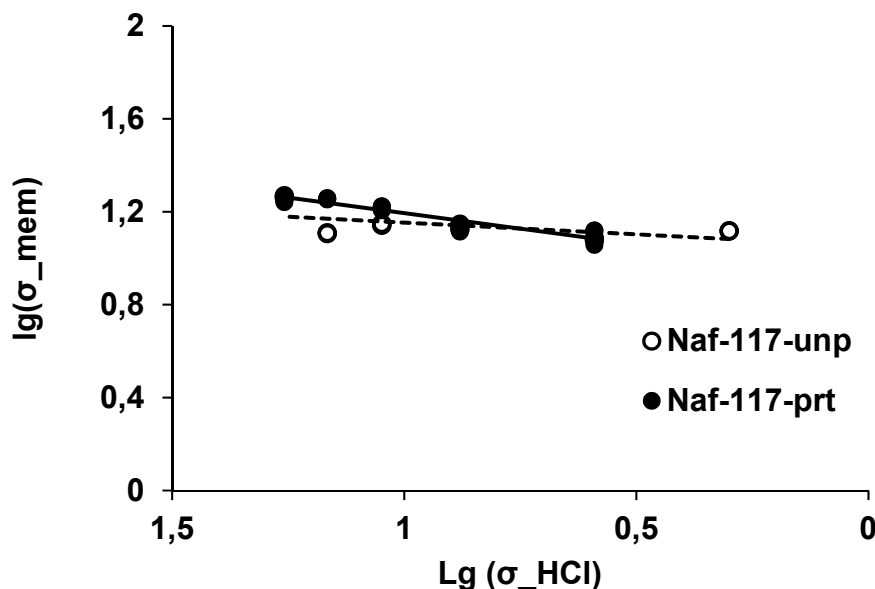


Abbildung 36: Bi-logarithmische Abhängigkeit der Membranleitfähigkeit von der Elektrolytlösungsleitfähigkeit für Membranen Naf117_unp - Unkonditionierter Membran und Naf117_prt - Konditioniert nach der vom Hersteller vorgeschlagenen Vorbehandlung.

In Abbildung 37 finden sich die Daten für MF-4 SK_t und der Modifizierten Membranen MF 4 SK_bg (Oberflächen Modifiziert) und MF 4 SK_bv (Matrix (Bulk) Modifiziert). Alle 3 Dargestellten Membranen weisen niedrige f_2 Werte auf, jedoch lässt sich der f_2 – Wert von MF-4 SK_t mit Nafion 117prt vergleichen mit einen Wert von $f_2= 0,21$ sprich 21% Gelphase. Der Oberflächenmodifizierte Membran Mf 4 SK_bg weist einen sehr niedrigen f_2 Wert auf $f_2=0,16$ sprich 16% Gelphasen Anteil, während der Matrixmodifizierte Membran MF 4 SK_bv ähnliche f_2 Wert aufweist von 0,15 sprich 15%, das bestätigt wieder die Beobachtung das bei Matrixmodifizierten Membranen die Poren verklebt sind - durch die Polyanilin Modifizierung.

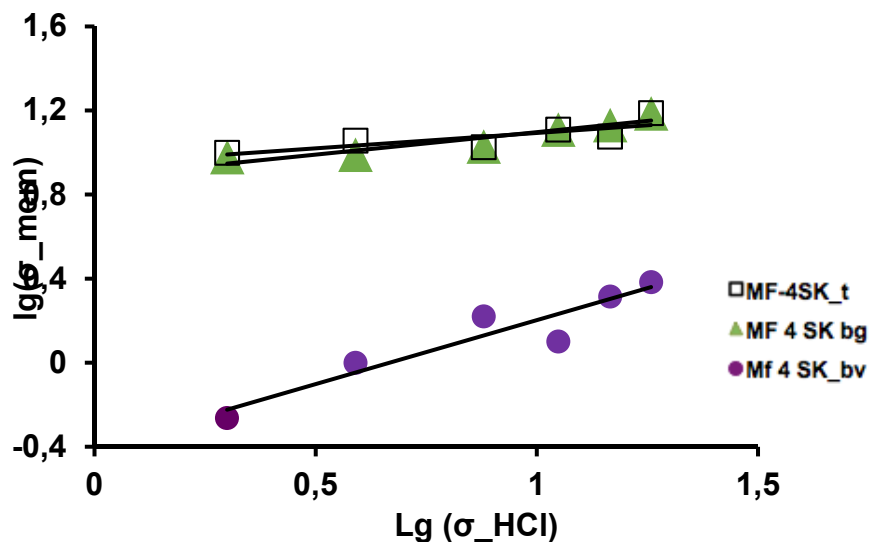


Abbildung 37: Bi-logarithmische Abhängigkeit der Membranleitfähigkeit von der Elektrolytlösungsleitfähigkeit für Membranen MF-4SK: MF-4SK_t - ohne jegliche Modifikation, MK-4SK_bg - mit Oberflächenmodifizierung durch Polyanilin, MF-4SK_bv - mit Massenmodifizierung durch Polyanilin.

Die kommerziellen perfluorierten Membranen stimmen gut mit anderen Forschungsergebnissen ueberein [34]. Die Werte der "Gel" -Phasenvolumenfraktion für N117 und MF-4SK_t sind nahe denen, die aus der Literatur gefunden wurden. Gemäß der Membranklassifikation, bezogen auf den Volumenanteil der "Gel" -Phase f_2 , können die Membranen MF-4SK_t, N117 und MF 4 SK_bg als homogen bezeichnet werden, da $0 < f_2 < 0,15$, wobei die Membran MF 4 SK_bv ist heterogen mit $0,15 < f_2 < 0,30$.

Die erhaltenen Werte des Parameter f_2 für die untersuchten Membranen sind in Tabelle 4 zusammen gefasst.

Tabelle 4: Bi-logarithmische Abhängigkeit der Membranleitfähigkeit von der Elektrolytlösungsleitfähigkeit.

Membran [0,1 M HCl]	f_2
MK40	-
N 117 prt	0,27
N 117 unpr	0,10
MF – 4SK_t	0,21
MF – 4 SK_bg	0,16
MF – 4 SK_bv	0.15

Wie man aus den Daten der Tabelle 4 entnehmen kann wirkt sich die Konditionierung der Membranen Nafion 117prt positiv auf die Poren bzw. Kanal Bildung aus. Es kann eine Erhöhung von 0,10 auf 0,27 vermerkt werden. Bei einer Oberflächen Modifizierung wie bei MF 4 SK_bv erkennt man keine Große Poren Bildung, da die Matrix mit den Protonenleitenden Gruppen SO_3H mit Polyanilin Ketten verblockt ist.

Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur

In Abbildung 38 wird die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur für Nafion 117 prt und Nafion 117 unpr dargestellt. Mit Erhöhung der Temperatur erhöht sich auf die Leitfähigkeit der Membranen Signifikant. Die Beweglichkeit der Protonen in der Membran steigt mit der Temperatur an. Dies lässt sich auf die Veränderung der Membranstruktur schließen, die Poren der Membran werden mit Steigerung der Temperatur erhöht. Die Membran verformt sich auch bei ständigen Temperaturschwankungen, dies ist mitunter ein Grund für die begrenzte Lebensdauer von Membranen in Brennstoffzellen, da die Membranstruktur durch das ständige erwärmen porös wird und es entstehen sogenannte „Pinholes“ kleine Löcher.

Die elektrische Leitfähigkeit bzw. die Protonenaktivität erhöht sich mit Erhöhung der Temperatur, wie man in Abbildung 38 erkennen kann ist die Leitfähigkeit von Nafion 117 prt 2 mal höher als die sich die Leitfähigkeit von Nafion 117 unp im Breich von 20°C auf 70°C.

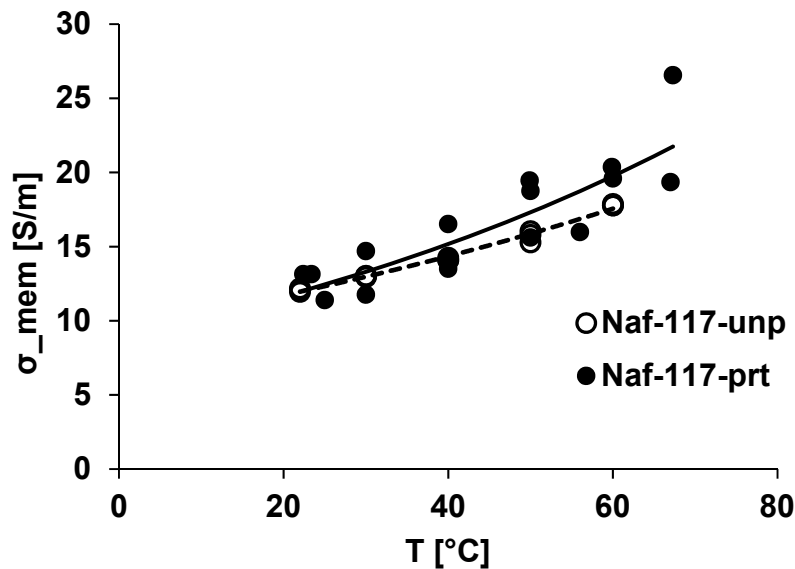


Abbildung 38: Leitfähigkeit von perfluorierten Membranen Nafion 117 als eine Funktion der Temperatur: Naf117_unp - Membran und Naf117_prt - nach der von der Herstellung vorgeschlagenen Konditionierung.

Die Modifizierten Membranen weisen eine schlechtere Protonenleitfähigkeit auf da die Polyanilinschicht sehr temperaturstabil ist und die Leitfähigkeit nicht so stark ansteigt (Abbildung 39). Da sich die elektrische Leitfähigkeit mit Erhöhung der Temperatur steigert, kann man erkennen dass MF-4 SK_t eine 3 mal höhere Leitfähigkeit aufweist als MF 4 SK_bv und eine 1,5 mal höhere Leitfähigkeit als Mf 4 SK_bg. Interessant für weitere Anwendungen ist das bei einer einer Polyanilin Matrix (Bulk) Modifizierung die Leitfähigkeit mit der Temperatur sich nicht erhöht. Gründe für ein solches Verhalten kann durch den Temperaturanstieg in der Zelle verantwortlich sein, aus diesem Grund werden die Ketten der Polyanilin Struktur kürzer und diese verblocken die Membran. Desto schwerer ist es dann für Protonen die Membran zu durchqueren.

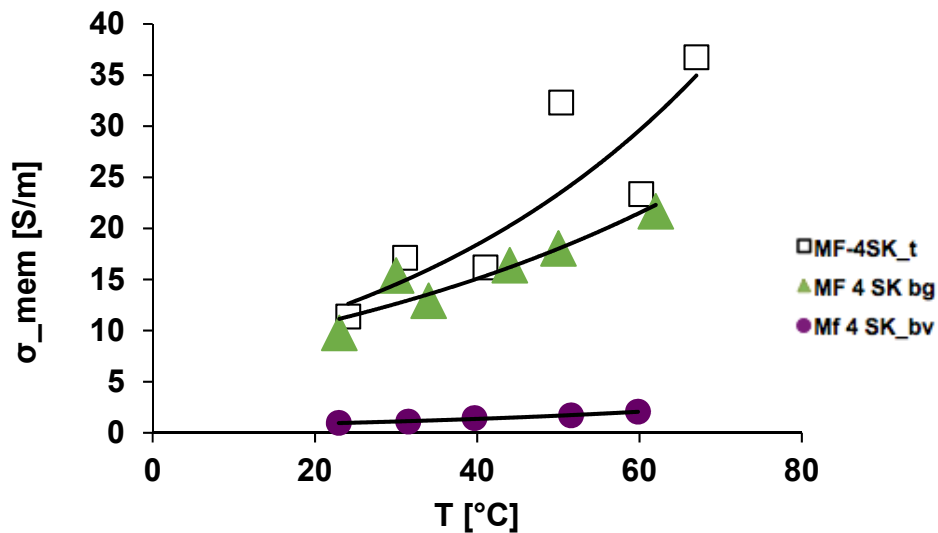


Abbildung 39: Leitfähigkeit von perfluorierten Membranen Nafion 117 als eine Funktion der Temperatur: MF-4SK_t - ohne jegliche Modifikation, MK-4SK_bg - mit Oberflächen Modifizierung durch Polyanilin, MF-4SK_bv - mit Matrix Modifizierung durch Polyanilin.

Weiters wurde die Aktivierungsenergie berechnet, wie in Abbildung 23 beschrieben wurde – durch Linearisierung der Arrhenius Gleichung.

Die Aktivierungsenergie (E_a) ergibt sich aufgrund der Protonen Diffusion (Leitfähigkeit) durch die Membran. Die Leitfähigkeit erhöht sich mit Erhöhung der Temperatur wie in Abbildung 40 veranschaulicht ist.

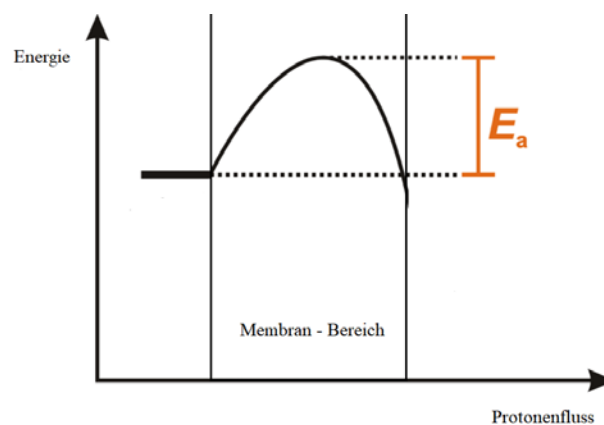


Abbildung 40: Veranschaulichung des Energieaufwandes der Protonen durch die Membran.

Aktivierungsenergie von $9,29 \text{ kJ / mol} \cdot \text{K}$ auf, wie in Tabelle 4 gezeigt ist. Nafion unp hat eine Aktivierungsenergie von $10,38 \text{ kJ / mol} \cdot \text{K}$ das kann man zurückfuehren auf die verschlossenen Poren. Aus diesem Grund müssen die Protonen mehr Energie aufwenden um die Membran zu passieren.

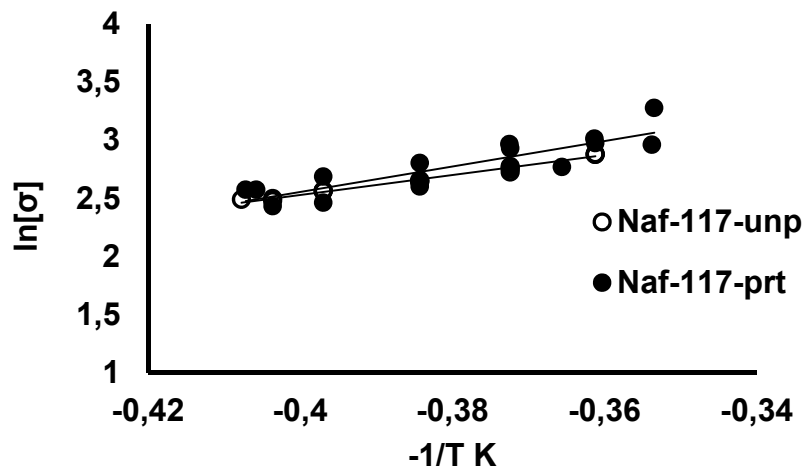


Abbildung 41: Aktivierungsenergie von perfluorierten Membranen Naf117_unp - Membran und Naf117_prt - nach der von der Herstellung vorgeschlagenen Vorbehandlung.

In Abbildung 42 ist die Modifizierten Membranen veranschaulicht wobei die perfluorierten Membran MF4SK_t eine höhere Aktivierungsenergie aufweist $MF\ 4\ SK_t$, $E_a = 13,42 \text{ kJ / mol} \cdot \text{K}$ wie Nafion 117unp, es bilden sich nicht so leicht Transportkanäle wie bei Nafion 117. Die Oberflächenbeschichtete Membran $MF\ 4\ SK_bg$ weist eine ähnliche Aktivierungsenergie auf wie Nafion 117prt $10,38 \text{ kJ / mol} \cdot \text{K}$. Die volumenmodifizierte Membran $MF\ 4\ SK_bv$ weist die höchste Aktivierungsenergie E_a auf, hier ist der Aufwand die Membran zu durchqueren am höchsten.

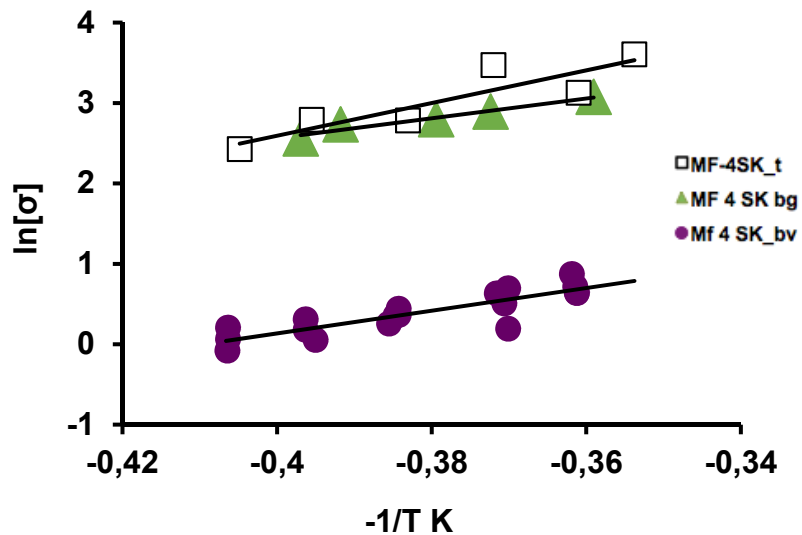


Abbildung 42: Aktivierungsenergie von perfluorierten Membranen MF 4 SK: MF-4SK_t - ohne jegliche Modifikation, MK-4SK_bg - mit Oberflächenmodifizierung durch Polyanilin, MF-4SK_bv - mit Massenmodifizierung durch Polyanilin.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse die aus der Linearisierung der Arrhenius Gleichung berechnet wurden zusammengefasst.

Tabelle 5: Berechnete Aktivierungsenergie der einzelnen Membranen.

Membran	E _a
[0,1 M HCl]	[kJ/mol*K]
MK40	11,57
N 117 prt	9,29
N 117 unpr	10,38
MF – 4SK_t	13,42
MF – 4 SK_bg	9,80
MF – 4 SK_bv	14,64
F950	2,08
F930	-
F930	1,67

Volumetrische Bestimmung des Elektroosmotischen Fluss und Elektroosmotischen Koeffizienten

Bei Polymerelektrolyt Membranen, deren Protonenleitung auf einen Wasseranteil in der Membran angewiesen ist, tritt Wasserpermeation auf. Die Wasserpermeation setzt sich aus dem elektroosmotischen und diffusiven Wasserstrom zusammen. Elektroosmotische Transportkoeffizienten c_{drag} ist vorhanden wenn elektrischer Strom angelegt wird und Protonen wandern von der Anode zur Kathode, Protonen tragen die Wassermoleküle mittels Hydratationsschle mit wie in Kapitel 3.5.2. beschrieben wird. Der Elektroosmotische Fluss wird durch den Elektroosmotischen Koeffizienten bezeichnet und in der Literatur als Elektroosmotischen drag Koeffizient betitelt. Der Wassergehalt von der Konditionierungsmethode sehr stark abhängt.

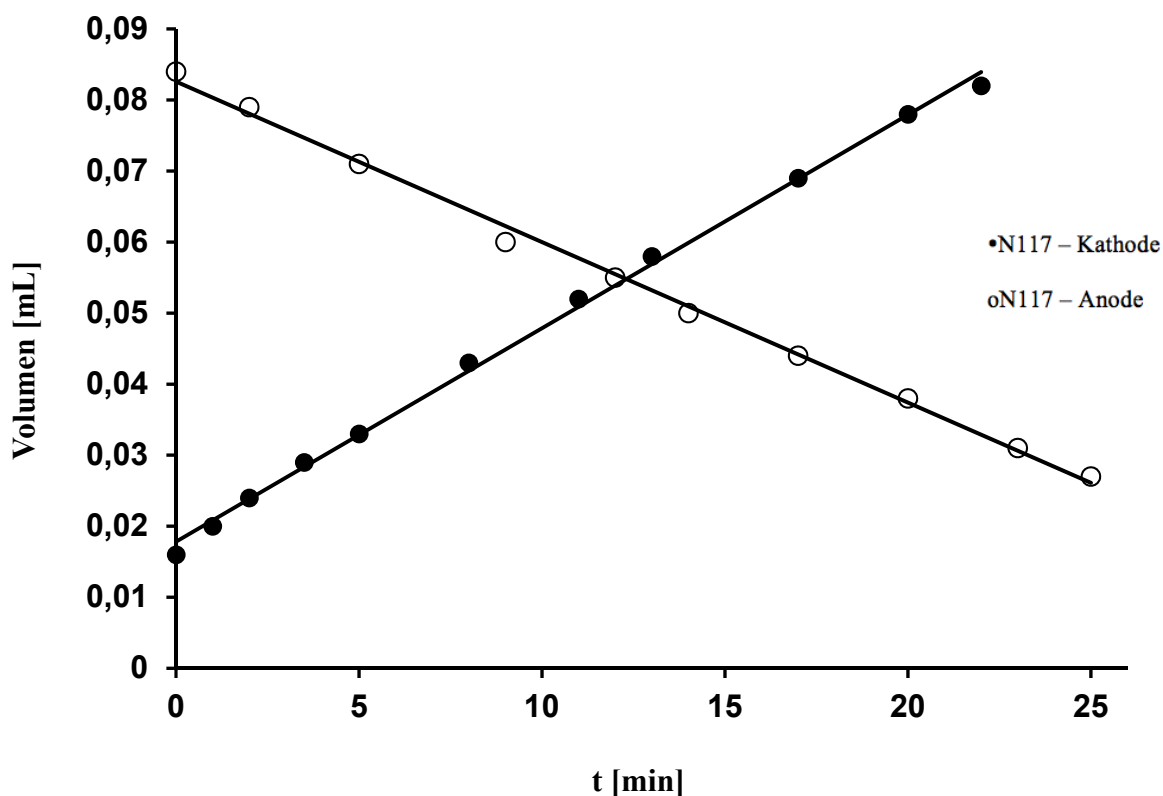


Abbildung 43: Änderung des Volumens in der Messkapillare

In Abbildung 43 wird die Volumensänderung bei Raumtemperatur in den Kapillaren in Abhängigkeit der Zeit veranschaulicht. Wie im Kapitel 3.5.2 beschrieben werden die Protonen an der Kathode Seite polarisiert und die hydratisierten Protonen transportieren

Wassermoleküle durch die Membran und der Stand in den Kapillaren ändert sich. Bei Raumtemperatur funktioniert diese Studie sehr gut, man kann eine Senkung auf der Kathoden Seite beziehungsweise gleichzeitige Steigung an der Anoden Seite vernehmen. In Abbildung 48 wird die Volumen Änderung der verschiedenen Membranen bei Raumtemperatur in den Kapillaren in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Nafion 117 und N 115 haben eher einen höheren Wassertransport und der Matrixmodifizierte Membran MF 4 SK bv einen geringen, was für Brennstoffzellen von Vorteil wäre, da eine zu Große Wasserbildung an der Kathode die Reaktionen verschlechtert. Für den geringen Wassertransport ist die Polyanilin Modifizierung verantwortlich, da die Polyanilin Modifizierung sich mit den Polymerketten verblocken und den H₂O Transport somit unterdrücken.

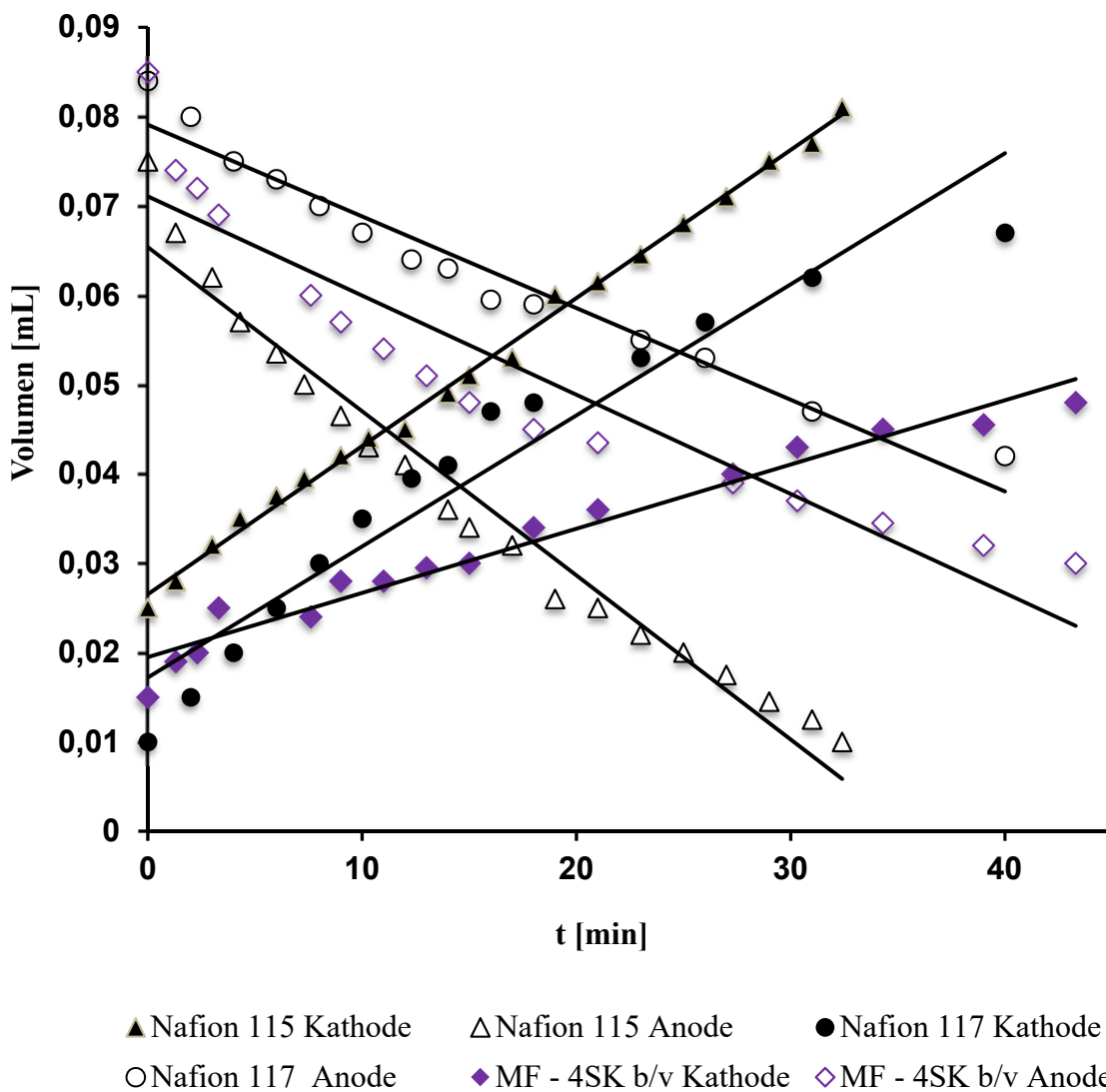


Abbildung 44: Änderung des Volumen in der Messkapillare

In Abbildung 45 ist die logarithmische C_{drag} Abhängigkeit mit der Temperatur veranschaulicht, bei dieser Studie konnte die Messung bei hohen Temperaturen nicht durchgeführt werden da das Material der Messzelle den Temperaturschwankungen nicht standgehalten hatte. Und deswegen wird ein 100 % iger Fehler verzeichnet, jedoch die Tendenz stimmt.

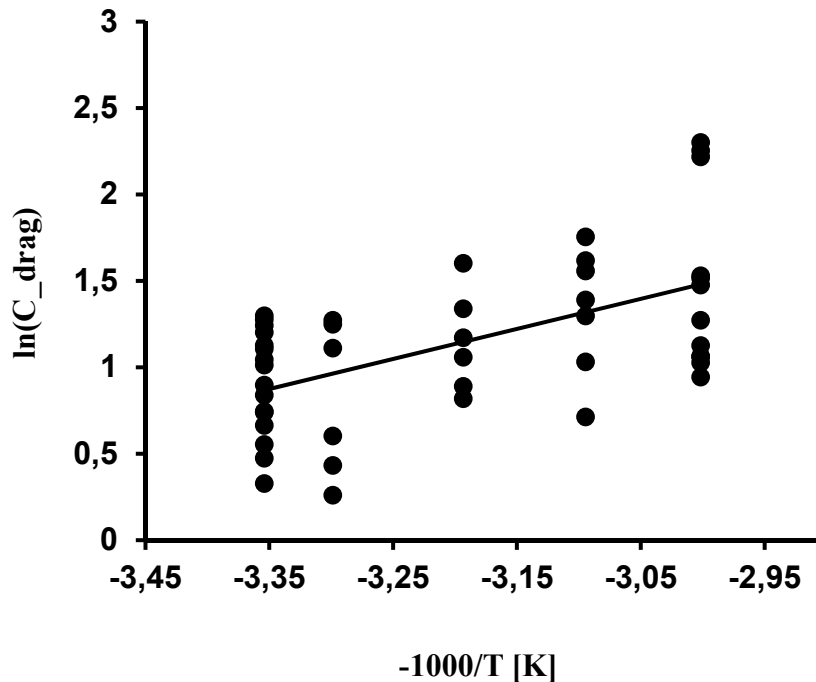


Abbildung 45: C_{drag} in Abhängigkeit der Temperatur

Die Bestimmung des Elektroosmotischen Transportkoeffizienten (c_{drag}) ergab bei Raumtemperatur gute Ergebnisse. Jedoch im hohen Temperatur Bereich bekam die Messzelle Haarrisse, und es traten Schwankung bei der Volumens Messung auf, da sich diese willkürlich verändert hatte. Jedoch bekommt man einen guten Überblick sowie eine erkennbare Tendenz in welchem Bereich sich c_{drag} befindet. Bei Raumtemperatur wurden stabile Werte erzielt. Die beiden Messmethoden zur Messung des elektrischen Widerstandes unterscheiden sich in der Genauigkeit, diese hängt von der Membrandicke sowie von den Messgeräten und dem Elektroden Abstand ab: In Zelle a) wird die Genauigkeit der Messung von der Dicke der Membran beeinflusst. In Zelle b) wiederum sinkt die Genauigkeit mit der Membrandicke, das bedeutet der Widerstand von dünnen Membranen bringt genauere bzw. stabilere Ergebnisse.

5. Zusammenfassung

Das Ziel der Masterarbeit war die Effekte der Polymerstruktur, die Konzentration der Elektrolytlösung, die Konditionierungsmethode und die Temperatur auf die Transporteigenschaften der Polymerelektrolytmembrane zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden neue Testmethoden entwickelt, zwei Methoden zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes: a) Differenzmethode; b) Kontakt-Differenz-Methode und eine weitere Methode c) zur volumetrischen Bestimmung der elektro-osmotischen Koeffizienten.

Mit den entwickelten Methoden wurden neun Polymerelektrolytmembranen mit diversen Strukturen in HCl wässrigen Lösungen charakterisiert, sieben kommerzielle perfluorierten Membranen von verschiedenen Herstellern: DuPont, USA – Nafion 115/117; Fumatech – F950, F930, F930R, Plastpolymer und Asot Russland Membrane MF 4 SK – und zwei Lab-made perfluorierten Membranen mit Polyanilin Modifizierung - aus dem Membran Institut, Universität Krasnodar, Russland: MF 4 SK_bv – Matrixmodifiziert (Bulk), MF 4 SK_bg _ oberflächenmodifiziert.

Die folgenden Messreihen wurden in der Masterarbeit durchgeführt:

1. Leitfähigkeit der Membranen als Funktion der HCl-Konzentration (0,1 – 0,5 mol/L) bei 25°C
2. Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur bei 25°C – 80°C in 0,1 M HCl
3. Volumetrische Bestimmung des Elektroosmotischen Fluss und Elektroosmotischen Koeffizienten

Es wurde herausgefunden, dass die perfluorierten Membrane von verschiedenen Herstellern vergleichbare Transporteigenschaften aufweisen. Die Leitfähigkeit und elektro-osmotischen Koeffizienten der Membranen hängen stark von der Polymerstruktur, sowie von der Konditionierungsmethode ab. Eine thermische Konditionierung erhöht die Protonen-Leitfähigkeit in der Membran. Die Untersuchung der Lab-made Membranen mit unterschiedlichen Polyanilin Modifizierungen, zeigt einen Einfluss der Modifizierungsart auf die Transporteigenschaften: die Oberflächenmodifizierung verringert die Aktivierungsenergie der Membrane und die Bulk Modifizierung verringert die Leitfähigkeit und sehr stark den elektroosmotischen Koeffizient.

4. Literatur

- [1] Idris NH, Majid SR, Khiar ASA, Hassan MF, Arof AK. Conductivity studies on chitosan/PEO blends with LiTFSI salt. *Ionics*. 2005; 11(5):375–377.
- [2] Binsu VV, Nagarale RK, Shahi VK, Ghosh PK. Studies on N-methylene phosphonic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite proton-exchange membrane. *React Funct Polym*. 2006; 66(12):1619–1629.
- [3] Wan Y, Creber KAM, Peppley B, Bui VT. Synthesis, characterization and ionic conductive properties of phosphorylated chitosan membranes. *Macromol Chem Phys*. 2003; 204(5–6):850–858.
- [4] Yunfeng Zhang, Cuicui Li, Xupo Liu,^a Zehui Yang, Jiaming Dong,^a Yuan Liu,^a Weiwei Caia and Hansong Cheng. Fabrication of a polymer electrolyte membrane with uneven side chains for enhancing proton conductivity. *RSC Adv.*, 2016,6, 79593-79601
- [5] Erich Rummich. *Energiespeicher: Grundlagen, Komponenten, Systeme und Anwendungen (Reihe Technik)* 2008, ISBN: 9783816927365
- [6] Katrin Ebert, Klaus Ohlrogge. *Membranen: Grundlagen, Verfahren und Industrielle Anwendungen* 2006, ISBN-13: 978-3527309795
- [7] Belluci R. An Introduction to Intraocular Lenses: Material, Optics, Haptics, Design and Aberration. In: Güell JL: *Cataract. ESASO Course Series*. Basel, Karger, 2013, vol 3, 38–55
- [7.1] Peter W. Atkins, Julio de Paula. *Physikalische Chemie* 2006
- [8] Melin, Thomas, Rautenbach, Robert. *Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung* 2007, ISBN 978-3-540-34328-8
- [9] *Chemie Ingeur Technik* Volume 56, Issue 3 1984 Pages 214–220

- [10] Mergel, J; Carmo M; Fritz, D (2013). "Status on Technologies for Hydrogen Production by Water Electrolysis". In Stolten, D. Transition to Renewable Energy Systems. Weinheim ISBN 978-3-527-33239-7
- [12] Peter Kurzweil. Brennstoffzellentechnik 2003; ISBN 3-528-03965-5
- [13] Frano Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* 78 (2005) 661–669
- [14] Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Dyomina, O.A., Gnusin, N.P. (2008). Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Advances in Colloid and Interface Science* **139** (1-2), 3-28.
- [15] Karpenko-Jereb, L., Sternig, C., Fink, C., Hacker V., Theiler, A., Tatschl, R. (2015) Theoretical study of the influence of material parameters on the performance of a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources* **297** (21452), 329-343.
- [16] Jeck, S., Scharfer, P., Kind, M. (2011). Absence of Schroeder's paradox: Experimental evidence for water-swollen Nafion® membranes. *J Membr Sci* **373**, 74-79.
- [17] Morris, D.R., Sun, X. (1993). Water-Sorption and Transport Properties of Nafion 117. *J App Polymer Sci* **50**, 1445-1452.
- [18] Hinatsu, J.T., Mizuhata, M., Takenaka, H. (1994). Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor. *J Electrochem Soc* **141**, 1493-1498.
- [19] Jalani, N.H., Datta, R. (2005). The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion®. *J Membr Sci* **264**, 167–175.
- [20] Pimenov, A.V. (1992). Water sorption of sulfo-cationic membranes and prediction of their ion-exchange selectivity. PhD Thesis. S-Petersburg.
- [21] Zawodzinski, T., Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R., Smith, T., Springer, T., Gottesfeld, S. (1993). Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes. *J Electrochem Soc* **140**, 1041-1047.

- [22] Jeck, S., Scharfer, P., Kind, M. (2011). Absence of Schroeder's paradox: Experimental evidence for water-swollen Nafion membranes. *J Membr Sci* **373**, 74-79.
- [23] Schroeder, P. (1903). Ueber Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. *Z Phys Chem* **45**, 75-117.
- [24] Choi, P., Datta, R. (2003). Sorption in Proton-Exchange Membranes. An Explanation of Schroeder's Paradox. *J Electrochem Soc* **150**, E601-E607.
- [25] Eikerling, M., Berg, P. (2011). Poroelastoelectroelastic theory of water sorption and swelling in polymer electrolyte membranes. *Soft Matter* **7**, 5976-5990.
- [26] Luo, Z., Chang, Z., Zhang, Y., Liu, Zh., Li, J. (2010). Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion membrane for PEMFC. *Int J Hydrogen Energy* **35**, 3120-3124.
- [27] Ise, M., Kreuer, K.D., Maier, J. (1999). Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study. *Solid State Ionics* **125**, 213-223
- [28] Choi, P., Datta, R. (2003). Sorption in Proton-Exchange Membranes. An Explanation of Schroeder's Paradox. *J Electrochem Soc* **150**, E601-E607.
- [29] Eikerling, M., Berg, P. (2011). Poroelastoelectroelastic theory of water sorption and swelling in polymer electrolyte membranes. *Soft Matter* **7**
- [30] Roldughin, V. I., Karpenko-Jereb, L.V. (2016) On the Schroeder Paradox for Ion-Exchange Polymers. *Colloid Journal* **78** (6), 795-799.
- [31] Hsu, W.Y., Gierke, T.D. (1983) Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *J Membr Sci* **13**, 307-326.
- [32] Karpenko-Jereb, L.V., Kelterer, A.-M., Berezina, N.P., Pimenov, A.V. (2013). Conductometric and computational study of cationic polymer membranes in H⁺ and Na⁺-forms at various hydration levels. *Journal of Membrane Science* **444**, 127-138.

- [33] Schroeder, P. (1903). Ueber Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. *Z Phys Chem* **45**, 75-117.
- [34] Larisa V. Karpenko-Jereb , Anne-Marie Kelterer, Ninel P. Berezina, Alexander V. Pimenov. Conductometric and computational study of cationic polymer membranes in H⁺ and Na⁺-forms at various hydration levels. *Journal of Membrane Science* 444 (2013) 127–138
- [34a] Massanalyse. Prof. Dr. G. Jander/ Prof. Dr. K. F. Jahr; 1961. Seite 227
- [35] Rivin, D., Kendrick, C.E., Gibson, P.W., Schneider, N.S. (2001). Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion. *Polymer* **42**, 623–635.
- [36] Suresh, G., Scindia, Y.M., Pandey, A.K., Goswami, A.A. (2005). Self-diffusion coefficient of water in Nafion-117 membrane with different monovalent counterions: A radiotracer study. *J Membr Sci* **250**, 39-45.
- [37] Jayakody, J.R.P., Stallworth, P.E., Mananga, E.S., Farrington-Zapata, J., Greenbaum, S.G. (2004). High Pressure NMR Study of Water Self-Diffusion in NAFION-117 Membrane. *J Phys Chem B* **108**, 4260-4262.
- [38] Zawodzinski, T., Neeman, M., Sillerud, L., Gottesfeld, S. (1991). Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes. *J Phys Chem* **95**, 6040-6044.
- [39] Volino, F., Pineri, M., Dianoux, A.J., De Geyer A. (1982). Water mobility in a water-soaked Nafion membrane. A high-resolution neutron quasielastic study. *J Polymer Sci. Part A-2. Polymer physics* **20**, 481-496.
- [40] Majsztrik, P., Bocarsly, A., Benziger, J. (2008). Water permeation through nafion membranes: the role of water activity. *J Phys Chem B* **112**, 16280-16289.
- [41] Luo, Z., Chang, Z., Zhang, Y., Liu, Zh., Li, J. (2010). Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion membrane for PEMFC. *Int J Hydrogen Energy* **35**, 3120-3124.

- [42] Ise, M., Kreuer, K.D., Maier, J. (1999). Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study. *Solid State Ionics* **125**, 213–223.
- [44] Hsu, W.Y., Berkley, J.R., Meakin, P. (1980). Ion percolation and insulator-to-conductor transition in nafion perfluorosulfonic acid membranes. *Macromolecules* **13**, 198-200.
- [45] Berezina, N.P., Karpenko, L.V. (2000). Percolation Effects in Ion-Exchange Materials. *Colloid Journal* **62** (6), 676–684.
- [46] Sumberova V, Bleha M, Wodzki R. (1992). Percolation Transition in Heterogeneous Ion Exchange Membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **46**, 611-617.
- [47] Broadbent, S.R., Hammersley, J.M. (1957). Percolation processes. I. Crystals and mazes. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **53** (03), 629-641.
- [48] Karpenko-Jereb, L., Innerwinkler, P., Kelterer, A.-M., Sternig, C., Fink, C., Prenninger, P., Tatschl R. (2014). A novel membrane transport model for polymer electrolyte fuel cell simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 7077-7088.

5. Anhang

Abkürzungsverzeichnis:

PEM	Polymerelektrolytmembranen
PEMFC	Protonenaustauschmembran – Brennstoffzellen
IEM	Ionenaustauschmembran
PMMA	Polymethylmethacrylat
PEO	Polyethylenoxid
KAM	Kationenaustauschmembranen
AAN	Anionenaustauschmembranen
SPE	Festpolymerelektrolyten
OER	Oxygen Evolution Reaction
IEC	Ionenaustauschkapazität
EW	Äquivalentgewicht
W	Wasseraufnahme

Griechische Formalzeichen

σ	Vorfaktor der Perkolationsgleichung
τ	Perkolationsexponent
σ	Protonenleitfähigkeit
f	Volumenanteil der leitenden Phase
L_{mem}	dicke der Membran
S	aktive Oberfläche
R_w	Weiderstand

R	Gaskonstante (8,3144598 J/molK)
T	Temperatur
A	Präexponentieller Faktor ($A = Z * P$)
Z	Stoßzahl
P	Orientierungsfaktor
E_a	Aktivierungsenergie
R_1	Widerstand 1 Layer
R_2	Widerstand 2 Layer
S	aktive Membran Oberfläche
ΔV	Volums Änderung
M	mol Wasser Volumen
F	(96485 A*S/mol)
A	Membran Area
t	Zeit
I	Stromstärke

Vorversuche für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Bevor mit den Messungen bzw. mit der Konstruktion der Zellen begonnen wurde, wurden die Membranen wie in Kapitel 3.2 vorbereitet und mittels einer Klipzelle (zukauf aus Frankreich) Vermessung um den besten Elektroden Abstand sowie die optimalen Messbedingungen festzulegen. Bei der Klipzelle konnte der Elektroden Abstand frei gewählt werden. Aufgrund der Vorversuche war zu erkennen das nicht alle Membranen mit den selben Bedingungen sowie Methoden gemessen werden können. Deswegen wurden zwei unterschiedliche Methoden für die Messung der Leitfähigkeit verwendet – Differenzmethode (für Membranen > 192 μm) und Kontakt/Differenz Methode (für Membranen < 192 μm). Aufgrund der Vorversuche konnten

Messfehler berechnet werden und es konnte festgestellt werden das die Differenzmethode bei dünneren Membranen grosse Fehler liefert.

Tabelle 6: Vorversuche mit Klipzelle (import Frankreich)

Wie man aus der Tabelle 3 entnehmen kann, konnten Messungen mit dickeren Membranen besser durchgeführt werden, jedoch ergeben diese Messungen Fehler - bei Nafion 117 liegt der Fehler bei 30% und bei MF 4 SK (transparent) bei 60%. Bei den Modifizierten Membranen MF 4 SK green - black (Oberflächenbeschichtet) liegt der Fehler bei 60% sowie MF 4 SK violett – black (Matrixmodifiziert) bei 20%. Diese Fehler entstehen wahrscheinlich durch Luftblasenbildung am Membran oder in der Messkammer. Die Zelle wird während der Messung in ein mit Elektrolyt gefülltes Becherglas getaucht, und durch öffnen der Klip - Zelle gelangt Elektrolyt in die Kammern der Messzelle. Es ist relativ schwer zu erkennen ob sich während der Messung Luftblasen bilden oder nicht, da die Zelle Mehrmals geöffnet werden muss um die Membran richtig zu platzieren. Es kann auch sein das die Membran verrutscht, dann findet kein exakter Stromfluss durch die Membran statt sondern weicht dieser durch die

Membrane	Dicke	R_{sol}	R_{sol+mem}	R_{mem}	σ_{mem}
	[μm]	[Ohm]	[Ohm]	[Ohm]	[S/m]
Nafion 117	192	7,6	7,7	0,1	16
MF-4SK (transparent)	108	7,93	7,98	0,05	18
MF-4SK (gree-black)*	159	7,78	30,3	22,53	0,06
MF-4SK (violet-black)*	120	7,73	13,06	5,33	0,19

Lücke aus und man erhält verfälschte Ergebnisse.

DEVELOPMENT OF METHODS TO MEASURE CONDUCTIVITY AND OSMOTIC DRAG OF PROTON EXCHANGE MEMBRANES



Verena Reiter, Günter Grampp, Larisa Karpenko-Jereb
Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Graz University of Technology,
Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria



The aim of this work was the development of new test methods measuring the electro-osmotic coefficient and conductivity of proton exchange membranes as a function of temperature. For the measurements it were taken commercial perfluorinated membranes Nafion (Nafion 117, Nafion 115, DuPont Fuel Cells, USA), which are nonreinforced films, based on chemically stabilized perfluorosulfonic acid/PTFE copolymer in the acid (H+) form; Fumapem (F-950, F-930, F-930rf; Fumatech, Germany) F-950 and F-930 are based on perfluorinated sulfonic acid/PTFE with excellent chemical stability and superior ionic conductance intended for use in fuel cell or electrolysis application. F-930 RF is a reinforced perfluorinated sulfonic acid/PTFE copolymer with excellent chemical stability and superior ionic conductance intended for use in non-humidified low power portable fuel cell application. MF-4SK (Russian analog of Nafion, Plastpolymer RU) and membranes MF-4SK (black/green), MF-4SK (black/violett) modified by polyanilin by surface and bulk methods.

The measurements of conductivity is based on a principle of the contact-difference method. The measurements are performed with two layers and one layer. The difference gives the membrane resistance excluded the parasitic resistances. The measurements were carried out at $T=25 - 60 \pm 1^\circ\text{C}$, $C_{\text{HCl}}=0,01\text{M}$ HCl solution. The schema of the developed conductivity cell is shown in Figure 1.

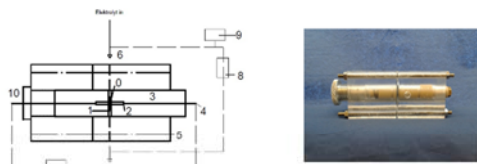


Figure 1. Schema of the developed cell for contact-difference measurements of membrane conductivity: 1 - small chamber with electrolyte and (1.1) tested membrane, 2 - Pt - electrode, 3 - conducting wires to Pt-electrodes, 4 - connecting isolated wires between cell and conductometer, 5 - screws, 6 - silicone tubes with thermal-isolation for electrolyte pumping, 7 - conductometer, 8 - peristaltic pump, 9 - flask with electrolyte and thermostat, 10 - screws to change the electrode position.

The cell consists of two compartments made of PMMA. In each cell-half the platinum measuring electrode is built-in. The tested membrane sample with an active surface of $3,14 \text{ mm}^2$ is inserted between the two platinum electrodes. The cell is fixed using four socket screws. The electrolyte solution is circulated via the cell through the Teflon tubes by the pump (Reglo Digital). The temperature of the electrolyte is thermostatically controlled by Julabo F12 thermostat.

Table 1. Conductivity and activation energy of conductivity of commercial perfluorosulfonate membranes

Membrane	Lmem	Impedance [25°C]	Contact diff. [25°C]	Activation Energy [25 - 60°C]
	[μm]	[S/m]	[S/m]	[kJ/mol]
		σ_{mem}	σ_{mem}	E_a
Nafion 117	192	$16,1 \pm 0,1$	$16,2 \pm 1,5$	$9,82 \pm 0,50$
MF-4SK	113	$14,4 \pm 0,1$	$16,7 \pm 0,3$	$12,24 \pm 1,91$
MF-4SK bi/g	159	$13,0 \pm 0,2$	$14,6 \pm 0,7$	$13,50 \pm 0,30$
MF-4SK bi/v	122	$1,6 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	$12,12 \pm 1,97$
F950	69	$8,7 \pm 0,1$	$17,0 \pm 2,2$	-
F930	28	$4,1 \pm 0,1$	$14,8 \pm 2,1$	-
F930R	53	-	$10,8 \pm 1,2$	-

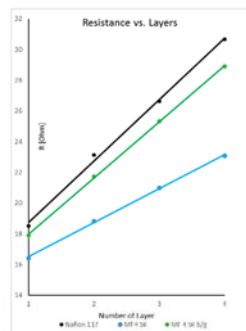


Figure 3. Resistance as a function of membrane layers

The electro-osmosis is caused by the protons moving through a proton exchange membrane (PEM), which drag water molecules from one side (anode) to the other (cathode). The changes in the water volume can be observed in measuring capillary. The measurements were performed at $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$, $C_{\text{HCl}}=0,01\text{M}$ HCl, $I=50 \pm 5\text{mA}$.

The schema of the developed electro-osmotic cell is presented in Figure 2.

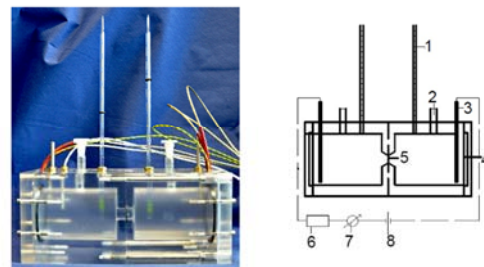


Figure 2. Schema of the electro-osmotic cell: 1 - measuring capillary, 2 - inlets for solution, 3 - Ag/AgCl electrodes, 4 - heading plate, 5 - active membrane area 1 cm^2 , 6 - Resistor, 7 - amperemeter, 8 - current source.

The cell consists of two compartments made of poly-methyl-methacrylate (PMMA) possessing high thermal stability. The membrane (5) is situated between the two half-cells, which are fixed together with socket screws. The electrolyte is heated up using heating plates from aluminium (4). The heating plates are covered by a thin Teflon film to separate the aluminium surface from the electrolyte in order to avoid plates corrosion.

Table 2. The measured electro-osmotic coefficients of commercial perfluorosulfonate membranes

Membrane	Thickness [μm]	Water uptake [%]	C_{drag}	Error [%]
Nafion 117	192	27	$3,49 \pm 0,023$	1,45
Nafion 115	153	-	$2,93 \pm 0,14$	4,88
MF-4SK bi/v	122	30	$3,11 \pm 0,34$	3,05
F950	69	49	$2,08 \pm 0,19$	9,03
F930	28	50	$1,87 \pm 0,21$	12,53

The electro-osmotic coefficient is calculated by:

$$C_{\text{drag}} = \frac{\Delta V \cdot F}{M \cdot I \cdot t}$$

ΔV - volume change, F - Faraday constant, M - molar volume of water, I - current, t - time

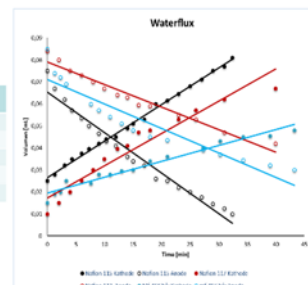


Figure 4. Water flux through PEM vs. time

The measurements were performed using two different methods: impedance and contact difference methods. For thicker membranes the results of two methods are found in good agreement. The membrane conductivity of Nafion membranes measured in this work correspond the values published in the scientific papers. The surface modification of the perfluorinated membranes by polyaniline causes some decrease of the conductivity at 25°C , but increases the activation energy. The bulk modification of the membranes leads to significant drop of the conductivity at 25°C . The electro-osmotic measurements for commercial membranes are found in good agreement with the published data.

The work has been financially supported by the Austrian Promotion Foundation (FFG) and AVL List GmbH in the framework of IV2Splus Program, Project No.835811, "A3 FALCON" (Advance 3D Fuel Cell Analysis and Condition diagnostics). Thanks for great support to our colleagues Helmut Eisenkölbl and Herbert Lang.

DEVELOPMENT OF EXPERIMENTAL METHOD TO MEASURE MEMBRANE CONDUCTIVITY AND OSMODIC DRAG



Verena Reiter^a, Günter Grampp^a, Larisa Karpenko-Jereb^a
^aInstitute of Physical and Theoretical Chemistry, Graz University of Technology
 E – mail: verena.reiter@student.tugraz.at



Introduction

The aim of this work was the development of a new test method measuring of the conductivity of polymer electrolyte membranes as a function of temperature. The cell consists of two compartments made of PMMA. In each cell half the platinum measuring electrode is built-in. The tested membrane sample with an active surface of 1.13 cm² is inserted between the two compartments. The cell is fixed with four socket screws. The electrodes were platinumized to obtain a larger active surface in order to ensure better reproducible results. The electrolyte solution is heated and thermostatically controlled by Julabo F12 thermostat and circulated in the Teflon tubes by pump (Reglo Digital) via the cell. The developed cell is applied to determine conductivity in HCl aqueous solution at temperatures from 25 to 90°C and the activation energies of different polymer electrolyte membranes used in low temperature fuel cells.

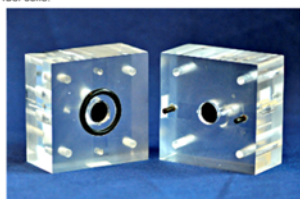


Figure 1 : Schematic representation

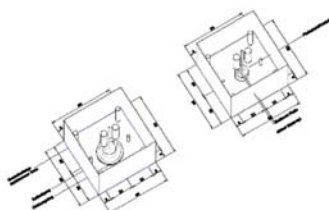
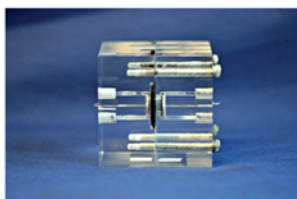


Figure 2: Outline

The cell consisting of two compartments these are made of high quality PMMA (thermally stable up to 100 °C), the size of each compartment is 6x6x3cm the whole cell represents a square form, every chamber equipped with platinum electrodes. Between the chambers is the membrane positioned with a size of approximately 3x3cm. The volume of each compartments are 1,13cm³ is called active area. The platinum electrodes have a working surface of 1,13cm². The two electrodes were incorporated with high pressure into the cell, behind the electrodes is the respective contact wire is passing through the cell to the outside, where the final contact with the conductometer. These both compartments are attached with four socket screws. In each chamber are two inlets for the electrolyte such occasions are connected directly with Teflon tubes to the pump, in one of the incoming tubes is a highly sensitive temperature sensor that measures the precise cell temperature, on the way from flask over the pump to the cell we lost about 15 °C.

The electrodes are platinumized to obtain a larger surface, electrodes must be thoroughly cleaned (aqua regia), solution for platinumizing 3g H₂ [Pt (Cl)₂] and 25 mg of lead acetate in 100 ml distilled water. Between these two electrodes is a voltage of 4 V is applied (30mA/cm² electrode area).

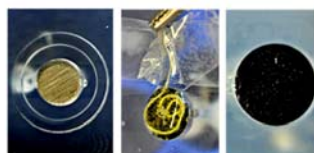


Figure 3: Platinumizing Steps

Construction

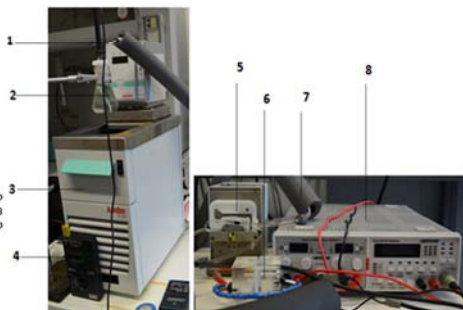
Experimental Setup

Membrane preparation

1. It is necessary to activate the membranes, preparation of MK – 40 cleaning with CCl₄
2. insert 24 hours in Ethnaol
3. insert 48 hours in 2M HCl
4. insert 48 hours in distilled water
5. insert 24 hours 1 M HCl
6. wash with distilled water and load 24 hours
7. 0.1 M HCl solution shall be in balanced with the membrane

Measurements

The electrolyte solution were pumped from flask who is headed up in a thermostat through a peristaltic pump into the cell, it's a circulation of the solution. The solution is headed up from 25°C to 85°C.



Instruments

Tubing Pump:

Reglo Digital; Microprocessor Controlled; Protection rating IP 30, 2 Channels

Conductometer:

HAMEG Instruments; Basic unit HM 8001-2

Thermostat:

Julabo F12

- 1 – Teflon tube;
- 2 – Flask with electrolyte;
- 3 – Thermostat;
- 4 – Control the temperature in solution;
- 5 – Tubing Pump;
- 6 – TEST – Cell ;
- 7 – Teflon tube with idolization;
- 8 – Conductometer

Results

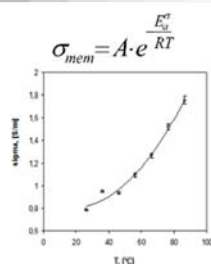


Figure 5: Graphical presentation of the results

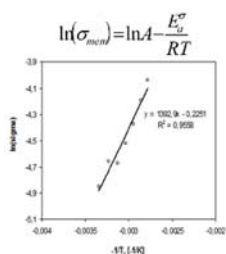


Table 1: results in comparison with literature data

Data	$\left(\frac{E_a}{R}\right)$, K	E_a , kJ/mol
MK-40L (hydrocarbon)		
Verana Reiter (A3 Falcon)	1392	11,579
Nafion (perfluorinated)		
Meier, 2004	1190	9,889
Springer, 1991	1268	10,537

Support

The work has been financially supported by the Austrian Promotion Foundation (FFG) and AVL List GmbH, A3 FALCON Project , No. 835811. And we had a great support from technical staff Helmut Eisenköpfer and Herbert Lang.