

# Entwicklung eines Katalysator-Verbundsystems aus leitfähigem Polymer und Edelmetallkatalysator für die Anodenseite der PEM-Brennstoffzelle

M. Lange, S. Moravcová, P. Holzhauser, K.-M. Mangold, K. Jüttner

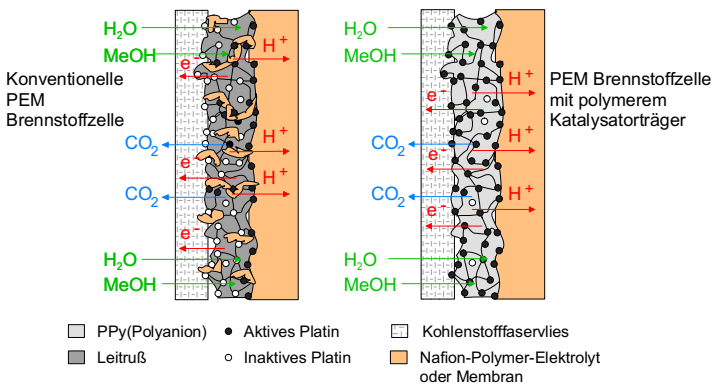
Kontakt: [juetner@dechema.de](mailto:juetner@dechema.de)

gefördert durch die DFG

Projektlaufzeit: 01.07.2002-31.06.2004

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
DFG

Leitfähige Polymere, wie Polypyrrol (PPy), zeigen ein großes Gebiet möglicher Anwendungen. Eine mögliche Anwendung ist ihr Einsatz als Katalysatorträgermaterial, z.B. in PEM Brennstoffzellen. Polypyrrol hat eine große spezifische Oberfläche, ist porös, zeigt eine gute Elektronenleitfähigkeit und abhängig von der Herstellungs-methode auch eine deutliche Protonenleitfähigkeit sowie Permeabilität für Anionen oder Kationen. Durch Modifizierung mit Platin kann eine drei-dimensionale Matrix gebildet werden, die mit katalytisch aktiven Platinpartikeln beladen ist. Das führt zu einer großen Grenzfläche und daraus resultierend zu einem verbesserten Mehrphasen-Kontakt zwischen Brennstoff, Katalysator, Katalysatorträger und Ionemembran. Es ist also möglich sowohl den Leitruß als Katalysatorträger, als auch das Nafion in der Katalysatorschicht einer konventionellen PEM Brennstoffzelle durch Polypyrrol zu ersetzen, was den Aufbau der Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) erheblich vereinfacht und ihre Homogenität verbessert.



## Herstellung des Nafion/Polypyrrol-Verbundsystems (NFP)

Für die erfolgreiche Herstellung einer MEA aus Nafionmembran, leitfähigem Polymer und Platin- oder Platin/Rutheniumkatalysatorpartikeln, ist für einen guten ionischen Kontakt zwischen der Membran und dem leitfähigen Polymer entscheidend, daß auf der Membran eine festhaftende Polymer/Katalysatorschicht zu erzielt wird. Zu diesem Zweck wurde eine neue Präparationsmethode zur Herstellung eines Nafionmembran/Polypyrrol-Komposits entwickelt, das auf der chemischen Oxidation des Pyrrols mit Natriumperoxodisulfat basiert. Polypyrrol wird dabei direkt auf der Oberfläche und bis zu einer bestimmten Tiefe ( $\delta$ ) auch innerhalb der Nafionmembran gebildet. Daraus folgt ein guter Kontakt zwischen der Ionemembran und dem PPy-Katalysatorträger. Während des diffusionskontrollierten Polymerisationsprozesses, bilden sich winzige PPy-Partikel (etwa 30-50 nm), die in den Nafion-Kanälen abgeschieden werden (siehe Abb.1). Außerdem werden während der Polymerisation die  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen des Nafions und  $\text{SO}_4^{2-}$  als Gegenionen in das Polypyrrol eingebaut.

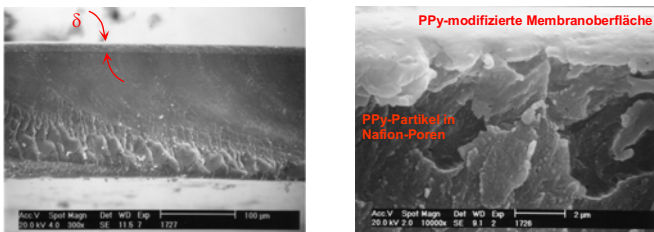


Abb.1 REM Aufnahmen einer Nafion 117/Polypyrrol-Verbundmembran (NFP).

## Elektrochemische Aktivität der Nafion/PPy-Verbundmembranen

Die elektrochemische Aktivität der Nafion 117/PPy-Verbundmembranen wurde mittels zyklischer Voltammetrie in 0,1 M Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit bestimmt. Dabei wurde eine exponentielle Abhängigkeit mit zwei Zeitkonstanten  $t_1$  und  $t_2$  für die Redoxladungen  $Q_a$  und  $Q_c$  der Kompositmembran beobachtet (siehe Abb.2):

$$Q = A_1 \cdot e^{(-t/t_1)} + A_2 \cdot e^{(-t/t_2)} + Q_0$$

Die erste Zeitkonstante wird auf die Diffusion des Pyrrol-Monomers durch die Nafionmembran zurückgeführt, während die zweite Zeitkonstante auf die Diffusion durch die frisch gebildete Polypyrrol-Diffusionsbarriere innerhalb der Nafionkanäle zurückgeführt wird. Außerdem wurde für diese Verbundmembranen eine gute Lagerungsstabilität beobachtet. Die elektrochemische Aktivität einer frisch präparierten Verbundmembrane war der einer 217 Tage vor der elektrochemischen Untersuchung hergestellten Verbundmembran vergleichbar.

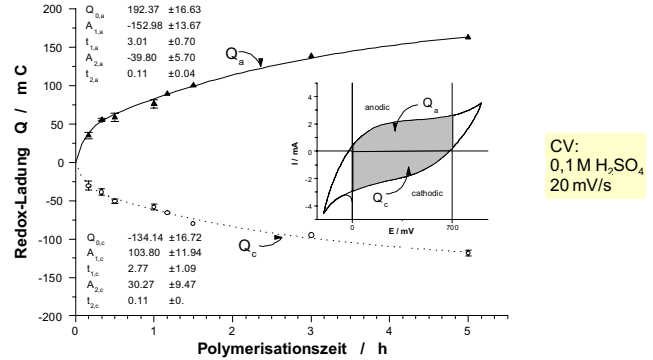


Abb.2 Redox-Ladungen von NFP-Verbundmembranen in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.

## Präparation der Nafion/PPy/Pt-Verbundsysteme (NFPP)

Aufgrund der elektrochemischen Aktivität der NFP-Membranen, ist eine Modifizierung mittels elektrochemischer Platinabscheidung möglich (siehe Abb.3). Potentiostatische, galvanostatische und Puls polarisationsmethoden wurden erfolgreich angewandt.

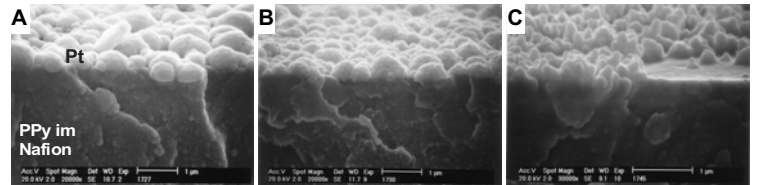


Abb.3 REM-Aufnahmen von Nafion/Polypyrrol-Verbundmembranen, die mittels unterschiedlicher elektrochemischer Methoden mit Pt modifiziert wurden: (A) galvanostatisch, (B) potentiostatisch und (C) Puls polarisation.

Eine chemische Modifizierung der NFP-Verbundmembranen mit einer Pt-Abscheidungszeit von 16 Stunden führt zu einer Pt-Schicht, während bei kürzerer Abscheidungszeit feine homogen verteilte Pt-Partikel entstehen (siehe Abb.4 A+B).

Abb.4 REM-Aufnahmen chemisch modifizierter NFP-Verbundmembranen: (A) 16 h und (B) 45 min.

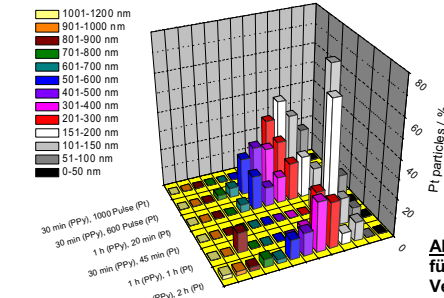


Abb.5 Pt-Teilchengrößenverteilung für unterschiedlich hergestellte NFPP-Verbundmembranen (chemisch + Puls polarisation).

## Elektrochemische Aktivität der NFPP-Verbundmembranen

In elektrochemischen Untersuchungen wurde für alle NFPP-Verbundmembranen elektrokatalytische Aktivität für die Methanoloxidation nachgewiesen. In systematischen Experimenten mittels Chronoamperometrie wurde der "stationäre" Strom für die Methanol-oxidation für chemisch modifizierte NFP-Verbundmembranen bestimmt (siehe Abb.6):

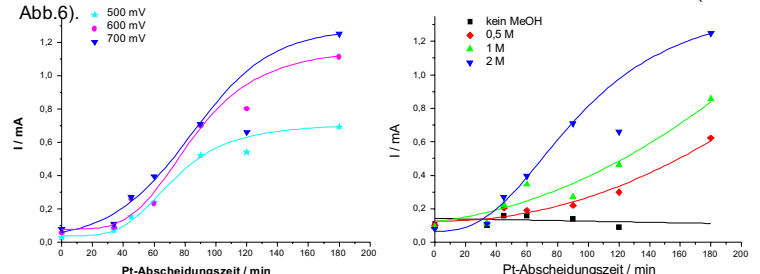


Abb.6 Chronoamperometrische Untersuchung der Methanoloxidation an chemisch modifizierten NFPP-Verbundmembranen in Abhängigkeit von der Pt-Abscheidungszeit.