

Martyna Honorata Ciwinska

PBI som alternativ til Nafion for bruk i PEM brenselceller

Bacheloroppgave i BKJ
Veileder: Henrik Erring Hansen
April 2024

Martyna Honorata Ciwinska

PBI som alternativ til Nafion for bruk i PEM brenselceller

Bacheloroppgave i BKJ
Veileder: Henrik Erring Hansen
April 2024

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Fakultet for naturvitenskap
Institutt for kjemi



Institutt for kjemi

KJ2900 - Bachelorprosjekt i kjemi

PBI som alternativ til Nafion for bruk i PEM brenselceller

Forfatter:

Martyna Honorata Ciwinska

Veileder:

Henrik Erring Hansen

29.april 2024

Sammendrag

I dag er det vanlig å bruke Nafion som membranmateriale i proton-utvekslingsmembran (PEM) brenselceller. Det er ønskelig å finne membraner som kan brukes ved temperaturer over 100 °C fordi dette gir bedre kinetikk, øker toleransen overfor urenheter og bidrar til å forenkle designet og kostnaden til brenselcellen. Dette kommer av at vannopptakssystemet blir forenklet. Høyere temperaturer enn 80 °C fører til at Nafion blir dehydrert og opplever stor grad av degradering. I tillegg er Nafion en fluorforbindelse som er både miljø- og helseskadelig. Derfor er det viktig å finne alternative membraner som ikke er miljø- og helseskadelige og som kan brukes ved en høyere temperatur enn 80 °C. I dette arbeidet har vi sett nærmere på polybenzimidazol (PBI) som er en lovende kandidat til å erstatte Nafion i PEM-brenselceller. PBI er en ikke-perfluorert polymer som kan brukes som PEM i en brenselcelle over 100 °C. Doping av PBI med fosforsyre som ligger mellom 3,5 og 7,5 mol per repeterende PBI-enhet gir en god balanse mellom mekanisk styrke og protonkonduktivitet i membranen. Det elektroosmotisk-drag tallet for fosforsyredopet PBI er tilnærmet lik null, noe som betyr at protonkonduktiviteten ikke er avhengig av vann. Sammenlignet med Nafion som har et elektroosmotisk-drag tall på 0,6-2 så vil dette forenkle celledesignet betraktelig. I tillegg viser fosforsyredopet PBI god termisk stabilitet og den er opptil 70 ganger mer motstandsdyktig overfor svovelforgifting enn Nafion. CO toleransen går opp med en verdi på 10 ppm til 1000 ppm sammenlignet med Nafion. Større motstandsdyktighet overfor urenheter fører til at det ikke trengs like ren hydrogengass som ved bruk av Nafion. Dette betyr at hydrogengass som har blitt produsert ved hjelp av dampreforming av naturgass, delvis oksidasjon av hydrokarboner eller gassifisering av kull kan brukes direkte.

Abstract

Today it is common to use Nafion as the membran material in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. It is desirable to find membranes that can be used at temperatures above 100 °C because this provides better kinetics, increase tolerance to impurities and contributes to simplifying the design and cost of the fuel cell, because it simplifies the water-management system. Higher temperatures than 80 °C causes Nafion to become dehydrated and experience a large degree of degradation. In addition Nafion is a fluorine compound that is harmful to both health and environment. It is therefore important to find an alternative membrane that is not harmful to health and environment and one that can be used above 80 °C. In this work, we have taken a closer look at polybenzimidazole (PBI), which is a promising candidate to replace Nafion in PEM fuel cells. PBI is a non-fluorinated polymer that can be used as PEM in a fuel cell that can operate above 100 °C. A good balance between mechanical strength and proton conductivity can be achieved by doping PBI with phosphoric acid that lies between 3,5 and 7,5 mole per repeating unit of PBI. The electroosmotic-drag coefficient for phosphoric acid doped PBI is approximately equal to zero, which means that the proton conductivity is independent of water. Compared to Nafion, which has an electroosmotic-drag coefficient of 0,6-2, this will simplify the cell design considerably. In addition phosphoric acid doped PBI shows good thermal stability and it is up to 70 times more resistant against the sulfur poisoning than Nafion. The CO tolerance goes up form 10 ppm up to 1000 ppm compared with Nafion. Higher resistance against impurities means that the hydrogen does not need to be pure, which is the case when Nafion is used. This means that hydrogen gas that has been produced through steam reforming of natural gas, partial oxidation of hydrocarbons or gasification of coal can be used without further purification.

Innhold

Sammendrag	i
Abstract	ii
1 Introduksjon	1
2 Teori	3
2.1 Proton-utveksling membran-brenselceller	3
2.2 Membran	5
3 Diskusjon	8
4 Konklusjon	17
Referanser	18

1 Introduksjon

I 2022 ble det sluppet ut 37,5 milliarder tonn CO₂ på verdensbasis og bare i Norge ble det sluppet ut 7,5 tonn per innbygger [1]. Ifølge en ny rapport om planetens tålegrenser har vi allerede gått over tålegrensen for utslipp av CO₂ [2]. Hvis ikke noe endrer seg snart kan det bli for sent å snu utviklingen, slik at det bare blir varmere og varmere på kloden. To av hovedkildene til CO₂ utslipp er forbrenning av fossilt brensel i energiproduksjon og i trafikken [3]. I tillegg til global oppvarming bidrar dette utslippet til en forverring av folkets helse ved at for eksempel flere får astma på grunn av dårlig luftkvalitet [4]. For å begrense CO₂ utslipp er det derfor viktig å se etter alternativer til fossilt brensel. Et alternativ til fossilt brensel er hydrogengass. Hvor miljøvennlig hydrogengass er avhenger av hvordan den produseres. I dag produseres det som kalles grå hydrogen i størst antall [5]. Grå hydrogen produseres gjennom dampreforming av naturgass eller gassifisering av kull og begge disse prosessene skjer uten noen form for CO₂ fangst. Blå hydrogen produseres gjennom metanreforming av naturgass eller biomasse hvor CO₂ blir fanget [5]. Når hydrogengass framstilles ved hjelp av vannelektrolyse ved bruk av fornybare energikilder kalles den grønn hydrogen [5, 6]. Hydrogengass som blir produsert kan deretter brukes som brensel i en brenselcelle. Bruk av grønn hydrogen i en brenselcelle vil derfor kun produsere ett biprodukt: vann. Kombinasjonen av grønn hydrogen og brenselceller kan derfor bidra til å senke CO₂ utslippene markant dersom de kan erstatte fossilt brensel.

I dag er det proton-utvekslingsmembran (PEM) brenselceller som er den mest utbredte typen og den som gir best effektivitet [7]. Helt siden Nafion ble oppfunnet av DUPont i 1970 har den vært det dominerende membranmaterialet for bruk i PEM-brenselceller [8, 9]. En av ulempene med Nafion er at den består av sulfonert tetrafluoretylen, noe som er veldig miljø- og helseskadelig fordi den inneholder fluor [10, 11]. Nå er fluorforbindelser forbudt å bruke i alle land som skrev under Stockholmkonvensjonen i 2001, på grunn av at de har veldig ugunstige miljø- og helseeffekter som blant annet at de hopper seg lett opp i både naturen og i mennesker og de brytes derfor ikke lett ned [10–12]. En annen ulempe er at Nafion trenger fuktighet for å oppnå god grad av protonkonduktivitet [9, 13, 14]. Dette fører til at det trengs systemer som sørger for å opprettholde stabil fuktighetsnivå, fordi for mye fuktighet vil føre til oversvømmelse av elektroder og membranen, mens for lite vil føre til dehydrering. Den neste ulempen er at den kan bare operere opp til 80 °C, noe

som fører til at cellen kan bli forgiftet med CO når uren hydrogengass benyttes. Samtidig utvikles det mye varme som må ledes bort fra cellen for å opprettholde stabil temperatur [9, 13–15]. Alt dette fører til at virkningsgraden blir lav. Derfor er det viktig å forske på alternative membraner som kan operere ved høyere temperaturer og som ikke er hverken miljø- eller helseskadelig dersom de skal bli konkurransedyktige og dermed kommersielt tilgjengelige på markedet.

Opp gjennom årene har det blitt forsket på forskjellige typer membraner for å gjøre brenselcellen mer effektiv og for å forlenge dens levetid. Membranene som har blitt forsket på deles hovedsakelig inn i tre kategorier: 1) modifikasjoner av Nafion, 2) membraner som består av syre-base polymer, og 3) membraner som består av en uorganisk-organisk kompositt [9]. Fra de tre kategoriene er det membraner som består av en syre-base polymer som er gode kandidater for bruk i PEM-brenselceller som kan operere ved en temperatur over 100 °C [9, 15]. I denne kategorien finner man polybenzimidazol (PBI) som etter å ha blitt dopet med fosforsyre (H_3PO_4) viser god protonkonduktivitet, god termisk stabilitet og mekanisk styrke samt høy CO toleranse [7, 9, 13, 15–17].

Problemstillingen for denne oppgaven er:

Hvorfor er PBI et godt alternativ for Nafion for bruk i en brenselcelle?

Denne problemstillingen blir besvart ved å først forklare hva en brenselcelle er og hvordan den virker, hva Nafion er og hvorfor den er et så godt membranmateriale og hvilke utfordringer som finnes ved den. Etterpå blir PBI presentert og dens egenskaper blir sammenlignet med Nafion.

2 Teori

2.1 Proton-utveksling membran-brenselceller

En PEM-brenselcelle er en elektrokjemisk innretning som omdanner hydrogen (H_2) og oksygen (O_2) til elektrisk energi, varme og vann [9]. Vann er da eneste biprodukt som dannes. En PEM-brenselcelle består av elektroder, katalysator og en membran. Ved anoden består elektroden av karbon som støttematerial og vanligvis er det platina som brukes som katalysator og det er der hydrogen blir oksidert til hydrogen ion (H^+) samtidig som den frigir elektroner etter følgende reaksjon (1) [9]:



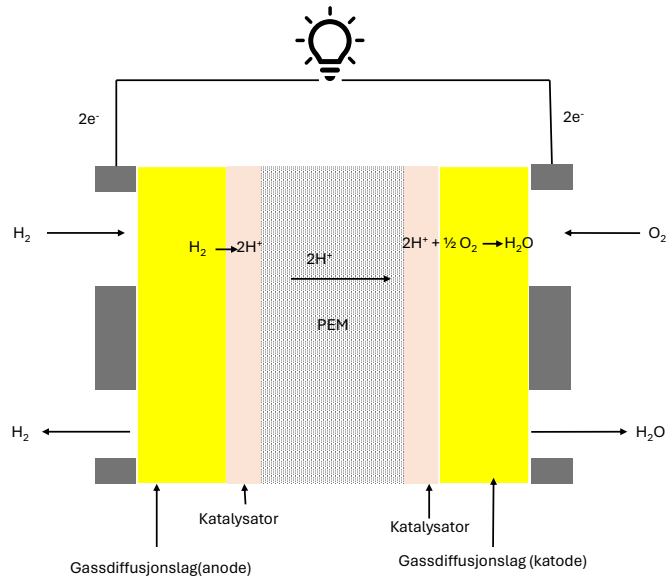
Elektronene som frigis ved oksidasjon av hydrogen går i en ytre krets, mens hydrogen ionene beveger seg gjennom membranen over til katoden. Ved katoden består elektroden også av karbon som støttemateriale og vanligvis er det platina som er katalysator og der blir oksygen redusert ved at den reagerer med elektroner og hydrogen ioner og danner vann etter følgende reaksjon (2) [9]:



Dette gir at netto reaksjon som skjer i en PEM-brenselcelle er (3):



En skjematisk skisse av brenselcellen er vist i Figur 1.



Figur 1: Skjematisk skisse av en brenselcelle. Hydrogen kommer inn på anodesiden hvor den blir oksidert til H^+ og på samme tid blir elektronene frigitt og de går i en ytre krets. H^+ -ionene går gjennom membranen over til katoden hvor de sammen med oksygen og elektroner danner vann. Inspirert fra [14].

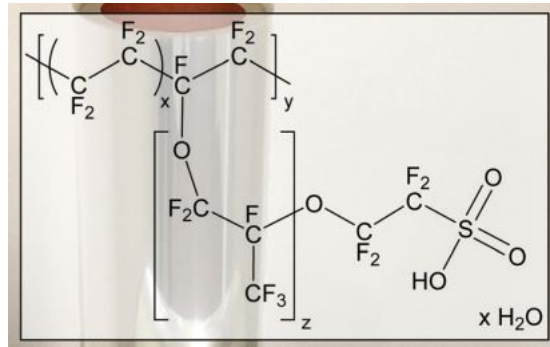
Fordelene som en PEM-brenselcelle har over andre energiproduiserende enheter er at den har høy effektivitet, ingen bevegelige deler og ingen emisjon av forurensende gasser som SO_x , NO_x , CO_2 og CO [9, 18]. De eneste ulempene som brenselceller har i dag er deres høye produksjonskonstand og deres levetid, noe som fører til at de ikke produseres i større antall [9, 13, 19]. Katoden og anoden består av elektroder som ofte består av tre lag: baksidelag (BL), gassdiffusjonslag (GDL) og katalysatorlag (CL) (Figur 1) [20, 21]. Elektrodene fungerer som elektrokjemisk senter hvor oksidasjonen og reduksjonen skjer og i tillegg må de sørge for at elektronene går i en ytre krets slik at energi blir produsert. Dette fører til at elektroden må tilfredsstille tre krav: For det første må elektroden ha porer for at reaktantene skal kunne komme inn, for det andre må den ha en katalysator som skal fasilitere de elektrokjemiske reaksjonene og for det tredje må den lede elektroner i en ytre krets [21].

GDL består i hovedsak av en blanding av karbon, vann, alkohol og polytetrafluoretylen eller en annen hydrofob forbindelse. Oppgaven til polytetrafluoretylen er å sørge for transport av gasser og vann under brenselcelledriften [22]. GDL binder sammen bipolare plater

med CL. Oksidasjonen av hydrogen og reduksjonen av oksygen foregår i CL. CL består av en katalysator, støttelag av karbon, en hydrofob forbindelse og en ionomer fra elektrolytten for eksempel Nafion. Hovedoppgaven til katalysator er å sørge for reaksjonskinetikk for både oksidasjon- og reduksjonreaksjon [23]. Katalysatoren må tilfredsstille tre krav: den må ha høy internal aktivitet, den må ha høy elektrisk konduktivitet og den må være miljøvennlig [21]. I dag er det vanligvis platina som blir brukt som katalysator både for oksidasjonen av hydrogen som skjer ved anoden og for reduksjonen av oksygen som skjer ved katoden [18, 21].

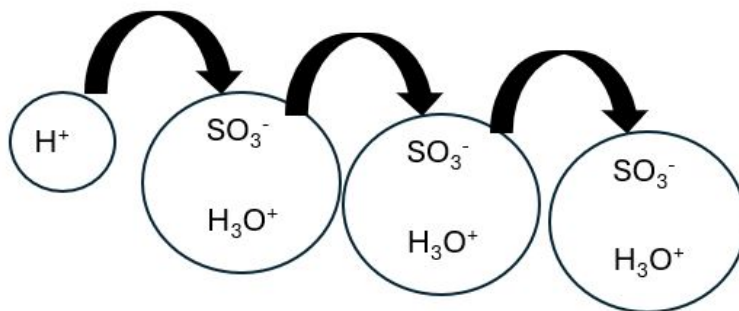
2.2 Membran

Membranen er brenselcellens hjerte og er derfor det viktigste elementet i en brenselcelle [9]. Membranen sammen med elektrokatalyst danner en konstruksjon som på engelsk kalles membrane electrode assembly (MEA). Membranens rolle er å sørge for protontransport fra anoden til katoden. I tillegg er det viktig at membranen holder reaktantene separert fra hverandre for å unngå krysning av hydrogengass og oksyngengass over til den andre siden og det er også viktig at membranen ikke leder elektroner fordi dette vil føre til kortslutning av brenselcellen [24]. Brenselceller blir klassifisert ut fra elektrolytten som brukes i membranen. I PEM-brenselceller brukes det en fast elektrolytt som leder protoner. I dag er det Nafion som blir brukt som standard materialtype for membraner i PEM-brenselceller. Kostnaden for Nafion ligger mellom 500-800 US\$ per m^2 [25]. Nafion har struktur av kopolymer fra fluor3,6-dioxo4,6-oktan sulfonsyre med polytetrafluoretylen som ryggraden [9]. Figur 2 viser strukturen til Nafion. Polytetrafluoretylen også kjent som Teflon utgjør den hydrofobe delen i Nafion, mens SO_3^- som ble kjemisk tilført til strukturen utgjør den hydrofile delen av Nafion. Dette gjør Nafion til en god membranmateriale, fordi dette gir god mekanisk og kjemisk stabilitet, samt skaper godt miljø for protonkonduktivitet [26].



Figur 2: Kjemisk struktur av Nafion. Gjenngett med tillatelse fra [11].

Det er SO_3^- -gruppene som er ansvarlige for vannopptaket i membranen. Vannopptaket i membranen er viktig for å sørge for riktig fuktighetsnivå som er viktig for å sikre at protontransport blir mulig. Ved å se på protontransport på molekylært nivå blir den hovedsakelig beskrevet ved hjelp av to mekanismer; Grotthus mekanisme eller kjøretøy mekanisme [9]. I Grotthus mekanisme (Figur 3) hopper protoner fra en hydrolisert ionisk side i membranen (SO_3^- og H_3O^+) til den neste. Denne hoppingen skjer ved at når et proton blir produsert ved anoden, så fester protonet seg til et vannmolekyl og på denne måten blir det dannet et oksoniumion (H_3O^+) som videre gir et proton til neste vannmolekyl og slik fortsetter det til protonet har kommet seg på den andre siden av membranen [27].



Figur 3: Grotthus mekanisme av protontransport gjennom membranen. Inspirert fra [28].

I kjøretøy mekanisme transporteres protonet ved hjelp av H_3O^+ [9]. Transporten skjer på grunn av elektrokjemiske forskjeller i membranen. Drivkraften bak denne mekanismen er det frie volumet som finnes mellom kjedene i Nafion membranen. Selve transporten skjer ved at protonet som er festet til en eller to vannmolekyler blir transportet gjennom membra-

nen som følge av elektroosmotisk drag eller en konsentrasjonsgradient. Denne transporten av vannmolekyler er mulig fordi Teflon-rygggraden, som er hydrofob, frastøtter vannmolekylene [9, 28]. Hvilken av mekanismene som dominerer transporten av protoner gjennom membranen er avhengig av fuktighetsnivået i membranen. I denne typen membran er det vann som er ladningsbæreren, noe som betyr at det er nødvendig med et system som sørger for riktig fuktighetsnivå inni Nafion-membranen [15]. Fuktighetsnivået er viktig for brenselcellens effektivitet, fordi ved lave fuktighetsnivåer blir membranen dehydrert, noe som fører til nedgang i protonkonduktivitet og økning i cellemotstand [13].

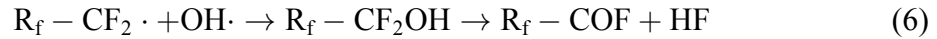
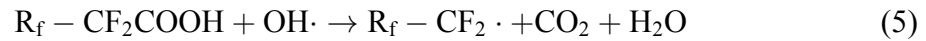
Degraderingen av Nafion-membranen er en av de største faktorene som begrenser levetiden til PEM-brenselcelle [29]. Under de kjemiske prosessene som foregår i en PEM-brenselcelle blir det utviklet hydrogenperoksid (H_2O_2) som bidrar til degradering av membranen og i tillegg påvirker den konduktiviteten til membranen [30, 31]. Dannelsen av H_2O_2 skjer som følge av at oksygen krysser membranen og reagerer med hydrogen ved anoden etter følgende reaksjon (4):



Generelt er degradering av membranen en komplisert prosess som skjer i flere steg. I enkle trekk kan prosessen kategoriseres i to undermekanismer; 1) dannelse av aktive oksygenforbindelser og 2) membranangrep [29]. Ved det første trinnet blir H_2O_2 dannet etterfulgt av dekomponering til radikaler som $OH\cdot$ og $OHH\cdot$ [32]. Disse radikalene kan da angripe alle deler av Nafion som inneholder terminale H-bindinger. Degradering av membranen ved H_2O_2 angrep er sett på som hovedmekanismen av membrandegradering. Angrepet er størst ved lav grad av fuktighet og ved temperaturer høyere enn $90\text{ }^\circ\text{C}$ [32]. Radikaler som dannes ved dekomponering av H_2O_2 angriper endegruppene og derfor initierer dekomponering. De reaktive endegruppene dannes under produksjonen av membranen og de kan være til stede i små mengder [32].

Radikalangrep skjer i tre trinn. I første trinn blir endegruppen angrep av $OH\cdot$ radikal og det blir dannet perfluorkarbon radikal ($R_f - CF_2\cdot$), karbondioksid (CO_2) og vann (H_2O)(5). I andre steg reagerer perfluorkarbon radikal med en ny $OH\cdot$ radikal for å danne hydrogenfluorid (HF) og et mellomprodukt ($R_f - CF_2OH$) som inneholder fluorsyre (6). I siste trinnet reagerer mellomproduktet med vann og danner hydrogenfluorid og en sur ende-

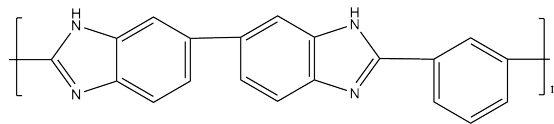
gruppe på nytt (7).



3 Diskusjon

I dag er det i hovedsak PEM-brenselceller med Nafion som membran som blir brukt og disse opererer bare opptil 80 °C [9, 13, 15]. Ved høyere temperaturer enn 80 °C opplever membranen problemer med degradering og problemer med fuktighet. For å forberede elektrokinetikken foretrekkes høyere temperaturer. I tillegg vil høyere temperaturer forenkle vannopptaket og vannlagringen, varmen som blir produsert kan også brukes som energikilde og CO toleransen går opp, noe som fører til at det kan brukes H₂ med lavere renhet [13, 33, 34]. Fosforsyredopet PBI kan erstatte Nafion som membranmateriale grunnet dens gode termiske stabilitet, god mekanisk styrke, god protonkonduktivitet og høyere toleranse overfor urenheter. For at en membran skal kunne erstatte Nafion og i tillegg være en membran som kan brukes ved høye temperaturer er det viktig at den har følgende egenskaper: 1) Lav pris; 2) Høy protonkonduktivitet over 100 °C; 3) Godt vannopptak over 100 °C; og 4) En levetid på 10 år [15].

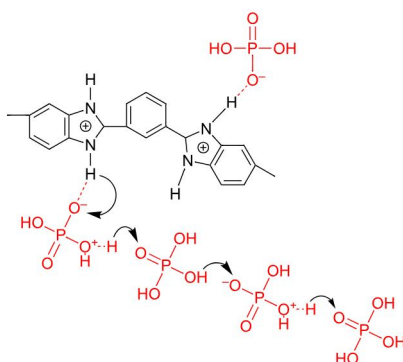
En av kandidatene som blir undersøkt for å erstatte Nafion som membranmateriale er fosforsyredopet polybenzimidazol (PBI). PBI er ikke-perfluorert polymer med pKa=5,5 [35, 36]. Strukturen til PBI er vist i Figur 4.



Figur 4: Kjemisk struktur til polybenzimidazol. Inspirert fra [17].

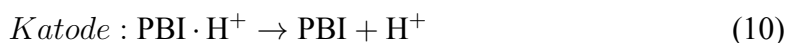
Prisen for PBI ligger mellom 70-100\$/lb, noe som gjør at den er veldig konkurransedyktig med Nafion med tanke på pris, siden prisen på Nafion ligger mellom 500-800 US\$ per m² [25, 36].

Den amfotære naturen til fosforsyre fører til dannelse av et dynamisk nettverk av hydrogenbindinger som skaper mulighet for protonkonduktivitet gjennom dannelse og nedbrytning av hydrogenbindinger [37]. Graden av protondisosiasjon i PBI er lav, noe som fører til en protonkonduktivitet som ligger mellom 10^{-7} og 10^{-6} S/cm [17]. Denne verdien er veldig lav, hvis den sammenlignes med protonkonduktiviteten til Nafion som ligger på 0,1 S/cm, noe som betyr at PBI ikke kan brukes direkte i en brenselcelle [17]. Den må bli modifisert før bruk. PBI kan bli dopet med fosforsyre (H_3PO_4), saltsyre (HCl), svovelsyre (H_2SO_4) og salpetersyre (HNO_3), men det er doping med H_3PO_4 som gir best protonkonduktivitet og termisk stabilitet [13, 17, 36]. Når PBI dopes med fosforsyre er det bare to syremolekyler som har direkte interaksjon med pyridinnitrogen i PBI-strukturen som vist i Figur 5 [16, 37].



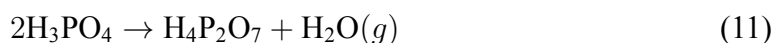
Figur 5: Interaksjon mellom PBI og fosforsyre. Gjengitt med tillatelse fra [37].

Protonkonduktivitet i PBI som er dopet med fosforsyre skjer gjennom Grotthus mekanisme som vist i stegene nedenfor (8), (9) og (10) [13, 14]:

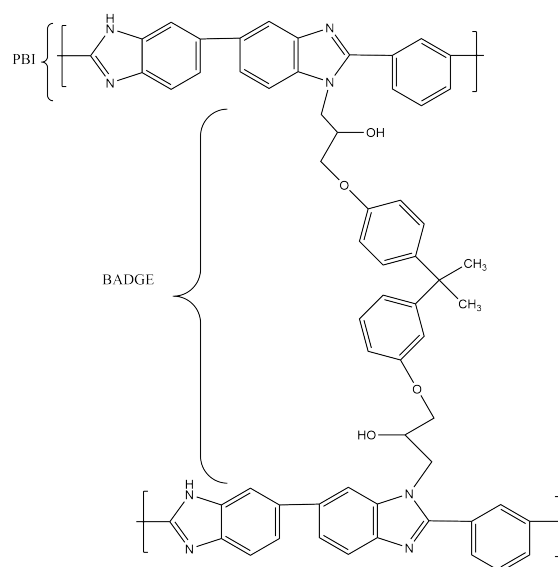


Protonkonduktivitet av PBI dopet med fosforsyre avhenger av både temperaturen, dopingnivået og fuktigheten i cellen. Protonkonduktiviteten øker med økende temperatur og økende dopingnivå [38]. Forsøkene utført av He et al. [38] viste at protonkonduktiviteten økte fra $5,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm ved dopingnivå på 2 (antall mol H_3PO_4 per repeterende enhet av PBI) til $1,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm ved dopingnivå på 5,7 når temperaturen var 80°C og relativ

fuktighet var på 20%. Når temperaturen ble økt fra 80 °C til 200 °C og fuktigheten gikk fra 20% til 5% økte også protonkonduktiviteten for både dopingnivå 2 og dopingnivå 5. For dopingnivå 2 gikk protonkonduktiviteten opp til $4,0 \cdot 10^{-2}$ S/cm, mens for dopingnivå 5 gikk protonkonduktiviteten opp til $7,9 \cdot 10^{-2}$ S/cm. I temperaturområdet 140 – 180 °C og under tørre forhold opplever fosforsyre dehydrering til polyfosforsyre, noe som fører til nedgang i protonkonduktivitet [16]. Dette skjer ved at to fosforsyre molekyler kondenserer sammen og danner pyrofosforsyre ($H_4P_2O_7$) og samtidig blir et vannmolekyl spaltet av. Reaksjonen skjer som vist i Ligning 11 [37, 39]:



Siden det er bare to syremolekyler som er koblet direkte til PBI fører dette til at når dopingnivået er større enn 2 finnes det mobil fosforsyre som kan bevege seg fritt. Dette fører til at fosforsyren kan bli løst i vann når cellen opererer ved en temperatur som er lavere enn 100 °C, noe som kan skje ved en kald start- eller stoppeprosess. Dette fører til nedgang i brenselcellenseffektivitet [17, 40, 41]. Dette er en av hovedproblemene som oppleveres av uorganiske polymer elektrolyttmembraner som blir dopet med syre. En måte å løse dette problemet på er å introdusere kvartære ammoniumgrupper som sørger for at fosforsyre ikke blir løst i vann, noe som resulterer i høy protonkonduktivitet [17]. Et annet problem som oppstår når fosforsyren løses i vann er at det fører til korrosjonsproblemer [40, 42]. En av strategiene som forskers på for å løse dette problemet er forskjellige måter å innføre kryssbindinger i strukturen. Disse måtene deles inn i tre grupper: ionisk kryssbinding, kovalent kryssbinding og organisk-uorganisk PBI hybridmembraner. PBI/BADGE er en forbindelse som dannes ved hjelp av kryssbinding og dens struktur er vist i Figur 6.



Figur 6: Kjemisk struktur til PBI/BADGE. Inspirert fra [40].

Forsøkene som ble utført av Özdimir et al. [40] viste at sammenlignet med ren fosforsyredopet PBI, så leverte PBI/BADGE i gjennomsnitt høyere energi enn ren fosforsyredopet PBI, selv om den hadde lavere protonkonduktivitet enn ren fosforsyredopet PBI. En av grunnene til dette er at den var mer stabil i hydrert miljø og derfor deprotonerte mindre syre enn det ren fosforsyredopet PBI gjorde. Dette viser at det er veldig viktig at membranen er motstandsdyktig overfor deprotonering av fosforsyre. Stabil levering av strøm sammen med motstandsdyktighet gjør PBI/BADGE en mulig membranmateriale som kan brukes over 100 °C. En annen problem som oppstår på grunn av mobil fosforsyre er at fosforsyren kan lekke ut av elektrolytten til andre deler av brenselcellen, slik at den etterhvert som brenselcellen operer blir ikke-uniformt fordelt mellom elektrodene, noe som fører til nedgang i effektivitet [16, 43, 44]. Dette problemet er spesielt stort i startprosessen, fordi da finnes det overskudd av fosforsyre. Fosforsyredopet PBI kan konkurrere med Nafion på protonkonduktivitet fordi den kan oppnå verdier som ligger i nærheten av verdien til Nafion på 0,1 S/cm og fordelingen er at den kan oppnå disse verdiene under lav fuktighet.

PBI dopet med fosforsyre har god termisk stabilitet og mekanisk styrke samt lav gass og metanol permeabilitet [17, 36]. Termogravimetrisk analyse av PBI-membraner viser at det ikke er noe vesentlig vekttap i temperaturområdet mellom 150 °C og 500 °C [16, 45, 46]. Dette betyr at PBI-membranen ikke vil oppleve stor grad av termisk degradering. Den gode mekaniske styrken skyldes sterk hydrogenbinding mellom N og -NH- gruppene

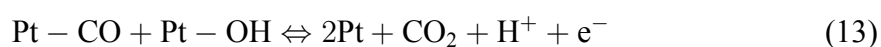
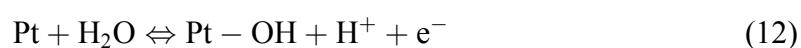
i PBI, noe som fører til at kjedene pakkes tett sammen [16]. Ren PBI har strekkstyrke på 60-70 MPa når den er tørr og 100-160 MPa når den er mettet med vann [16, 47]. Strekkstyrken går ned når PBI dopes med fosforsyre på grunn av at fosforsyren fører til lengre avstand mellom ryggradene i polymeren. Derfor er det viktig å balansere behovet for god protonkonduktivitet og god mekanisk styrke når mengden fosforsyre velges. Den mengden fosforsyre som gir god balanse mellom protonkonduktivitet og mekanisk styrke ligger mellom 3,5 og 7,5 mol fosforsyre per repeterende PBI-enhet [48]. En måte å forbedre mekanisk og kjemisk styrke på er gjennom kryssbinding, men dette fører til lavere termisk stabilitet fordi operering ved høy temperatur fører til bryting av kryssbindingene [25].

Fosforsyredopet PBI kan brukes over 100 °C, noe som fører til å minimere adsorpsjonen av urenheter som CO, SO₂ og H₂S sammenlignet med en brenselcelle som bruker Nafion som membran [13, 14, 33]. Adsorpsjonen av CO på platina kan skje på to forskjellige måter enten gjennom en linerær binding eller gjennom en bro-binding [14, 33]. Når CO adsorberes på platina ved hjelp av en linerær binding kreves det en aktiv side på platina, mens når CO adsorberes ved hjelp av en bro-binding kreves det to aktive sider på platina. Ved 80 °C ligger CO toleransen mellom 10 og 20 ppm, mens den ligger rundt 1000 ppm ved 130 °C [33, 49]. Denne økningen i toleransen av CO er basert på termodynamikk knyttet til adsorpsjon av CO og H₂ på platina. Adsorpsjon av H₂ er mindre eksoterm enn adsorpsjon av CO, noe som fører til et skift mot lavere dekning av CO og høyere dekning av H₂ ved høyere temperaturer [14, 33]. PBI-membranen som er dopet med H₃PO₄ har også større toleranse for andre urenheter på grunn av lavere adsorpsjon på katalysatormembranen [16]. Garsany et al. [50] sammenlignet motstandsdyktigheten for svovelforgiftning mellom PBI-membran og Nafion-membran og de fant at PBI-membranen er opp til 70 ganger mer motstandsdyktig enn Nafion-membranen. Når PBI-membranen utsettes for SO₂ og H₂S i en konsentrasjon på 1 ppm fører det til en nedgang i celleeffektivitet opp til 2%, men forgiftningen som eventuelt skjer er fullt reversibelt ved at brenselcellen utsettes for ren luft. Når vi utsetter Nafion-membranen for samme konsentrasjon av SO₂ og H₂S går celleeffektiviteten ned med 82,9% og den eneste måten å reversere forgiftningen på er gjennom elektrokjemisk omdannelse av adsorberte svovelarter til sulfat [50, 51]. Økningen i både CO, H₂S og SO₂ toleransen fører til at hydrogengass med mindre renhet kan brukes [13, 14, 16]. Dette betyr at hydrogengass kan for eksempel lages ved hjelp av dampreforming av naturgass, delvis oksidasjon av hydrokarboner eller gassifisering av kull, noe som vil

reducere de dyre konstandene knyttet til rensing av hydrogen og det gir mulighet til å benytte seg av eksisterende infrastruktur samtidig som det gjør overgangen lettere til en hydrogenstruktur.

Med elektroosmotisk-drag tall menes antall vannmolekyler som beveger seg sammen med et proton i fravær av en konsentrasjonsgradient [41, 52]. Siden Nafion-membranen krever vann til protontransport har den et stort elektroosmotisk-drag tall som ligger mellom 0,6 og 2, noe som fører til at ved dehydrering av membranen går celledesignet ned [35]. Sammenlignet med Nafion så har PBI dopet med fosforsyre elektroosmotisk-drag tall som ligger nesten på null, noe som betyr at den kan opereres ved temperaturer høyere enn 100 °C, fordi den trenger ikke vann til protontransport [35, 36, 53]. Dette betyr igjen at celledesignet blir enklere og billigere fordi det kreves ikke et ekstra vannopptakssystem, fordi cellen opererer over kokepunktet til vannet [13, 16].

Selv om det ikke er nødvendig å bruke fuktet brensel på grunn av mekanismen for protonmigrasjon i fosforyredopet PBI-membran som vist i Ligningene (8)-(10) har det blitt undersøkt om fuktet brensel har noen betydning for brenselcellens virkemåte [54, 55]. Under disse forsøkene ble det funnet at ved å introdusere fuktighet sammen med hydrogen ble forgiftning med CO redusert på grunn av lavere CO dekning [55]. Vann kan hjelpe å rense bort CO som ble adsorbent på platina på anodesiden ved elektrokjemisk oksidasjon av CO [14]. På denne måten blir CO oksidert til CO₂. Denne reaksjonen skjer som vist i Ligningene (12)-(14) [14]:

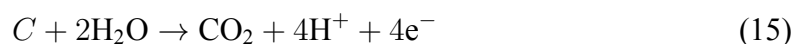


Selv om brenselcellen opererer ved høyere temperaturer er det fortsatt reduksjon av oksygen på katodesiden som er ansvarlig for største tap i effektivitet. Dette har å gjøre med lav oksygen permeabilitet og sterk fosfat adsorpsjon siden det krevers fosforsyre for at brenselcellen skal fungere [14, 36]. Mengde av fosforsyre spiller en viktig rolle i membrankonduktivitet og i katalysatoraktivitet. For store mengder med fosforsyre vil føre til at fosforsyren blir adsorbent på katalysatoroverflaten og dermed blokkerer den tilgangen for

oksyngengass. Dette fører til at det kreves 2,5 ganger mer platina enn ved bruk av Nafion for å sørge for god virkning av brenselcellen og den store mengden av platina står for 45% av kostnaden til MEA [16, 56]. For å redusere bruken av platina og samtidig sørge for god virkning av brenselcellen kan platina modifiseres på forskjellige måter; overflaten av platina kan modifiseres med cyanid adsorbater, elektronisk strukturmodifikasjoner med platina-legeringer og kjerne-skall modifikasjoner ($\text{Au}_{\text{kjerne}}\text{-Pt}_{\text{skall}}/\text{C}$) [14, 57, 58].

Degradering av PBI-membranen som er dopet med fosforsyre kan skje gjennom kjemisk oksidativ degradering, mekanisk degradering eller termisk stress [16]. Kjemisk oksidativ degradering skjer gjennom radikal angrep som dannes slik som beskrevet i kapittel 2.2. Disse radikalene angriper N-H binding i imidazolering og dermed fører til åpning av ringene og dermed endring av strukturen. Degradering av PBI-membran som er dopet med fosforsyre er mindre sammenlignet med ren PBI, fordi fosforsyre virker hemmende på dekomponering av H_2O_2 ved at fosforsyren danner metallion komplekser med H_2O_2 , ved at den senker pH og ved at den danner syre-base interaksjoner med aminogrupeer i PBI [16, 59]. Den mekaniske degraderingen skjer grunnet kompresjonskrefter som membranen utsettes for og dette fører til dannelse av tidsavhengige deformasjoner som krymping av membranen og dannelse av mikrosprekker [16, 60]. Denne deformasjonen vil etterhvert føre til tynning av membranen og dannelse av små hull, noe som vil føre til forringing av kjemisk degradering.

Degradering av katalysator under langvarige steady-state operasjoner skjer hovedsakelig gjennom økning av partikkelstørrelsen. Økningen er ikke like stor ved anoden og katoden. Økningen er størst på katoden på grunn av at katodesiden trenger større overpotensial [16, 48, 61]. Dette fører til at effektiviteten går ned ganske mye i begynnelsen, mens etterhvert som brenselcellen fortsetter å operere går effektiviteten ikke så mye ned. Dette skyldes at for små partikkeldiameter så er Gibbs energi for agglomerasjon større enn når diameteren er stor, noe som betyr at mens partikkelstørrelsen fortsetter å vokse under brenselcelleoperasjonen så blir agglomerasjon mindre gunstig og derfor har ikke så stor innvirkning på effektiviteten til brenselcellen [16]. Generelt kan korrosjonen av karbon uttrykkes som vist i Ligning 15 [16]:



Ved romtemperatur og i surt miljø er cellepotensialet for denne reaksjonen lik 0,207 V

[16, 62, 63]. Dette betyr at oksidasjonen av karbon er termodynamisk gjennomførbart ved cellespenningen på katoden. Korrosjonen av karbonmaterialet fører til svakere binding mellom karbon og platina, noe som igjen fører til agglomerasjon av platinapartikler eller vekttap av platina under langvarig operering. Ved å sammenligne karbonkorrosjonen ved lav temperatur og fullstendig fuktighet og ved høy temperatur og ingen fuktighet viser det seg at selv om mengde vann er lavere ved høy temperatur enn ved lav temperatur så er fortsatt brenselcellen som opererer ved høy temperatur mer utsatt for karbonkorrosjon enn en brenselcelle som operer ved lav temperatur. Grunnen til dette er at høy temperatur gir raskere kinetikk, noe som setter opp farten på korrosjonen [16, 63]. Det er derfor viktig å unngå at vann kommer sammen med brenselet for å øke varigheten til brenselcellen. Cleeman et al. [64] undersøkte stabiliteten til tre forskjellige karbon-støttematerialer (Vulcan carbon black, graffitisert carbon black og karbonnanorør) under forskjellige cellepotensial ved 150 °C. De fant ut at ved å graffitisere carbon black ble stabiliteten og varigheten forbedret sammenlignet med vanlig Vulcan carbon black, men dette skjedde på bekostning av overflatearealet. Mindre overflateareal betyr tregere kinetikk ved elektrodene, men på samme tid varer materialet lenger. Av alle de tre støttmaterialene var det nanorør som ga best stabilitet og varighet.

Degraderingen kan også skje ved at brenselcellen opererer under forhold som ikke er ideelle. Dette fører til dannelse av H_2O_2 på grunn av ufullstendig reaksjon på katodesiden eller at oksygen diffunderer over til anodesiden og reagerer med hydrogen. Dette fører til kjemisk degradering som tynner membranen og som fører til dannelse av hul eller sprekker, noe som videre fører til større oksygen diffusjon og videre dannelse av H_2O_2 [16]. Hvis brenselcellen skal brukes inni en bil er det viktig for at den tåler å bli startet og stoppet flere ganger. Den største utfordringen ved startning og stopping av brenselcelle er korrosjon av karbon i katalysatoren på grunn av dannelse av H_2 /luft lag på anoden. Dette skjer på grunn av luft som kommer fra katoden når brenselcellen blir skrudd av for langsomt. Dette fører til at når den skrues på igjen formes det H_2 /luft-lag. Når dette laget er tilstede på anoden, fører dette til at oksygen blir redusert både på katoden og anoden, noe som igjen fører til høyere potensial på katoden og alt dette resulterer i større elektrokjemisk korrosjon av karbonstøttematerialet [16]. Korrosjon av karbonstøttematerialet foregår også på anoden, men reaksjonen der skjer rent kjemisk og både korrosjonen på anoden og katoden har betydning for levetiden til brenselcellen [16, 65]. For å minimere dannelsen av H_2 /luft-laget

under start- og stoppeprosessen kan en inert gass som N_2 tilføres etter at brenselcellen har blitt skrudd av eller rett før den skrues på. Denne løsningen krever et ekstra system, noe som gjør hele systemet mer kompleks og derfor er dette ikke en god løsning for bruk i biler.

4 Konklusjon

For at en membran skal kunne være konkurransedyktig med Nafion og samtidig kunne brukes ved temperaturer over 80 °C må den oppfylle fire krav; 1) Den må ha lav pris, 2) Den må ha god protonkonduktivitet over 100 °C, 3) Den må ha godt vannopptak over 100 °C og 4) Den må ha en levetid på 10 år. Fosforsyredopet PBI er en god kandidat fordi den oppfyller de tre første kravene. Dens pris ligger mellom 70-100\$, mens prisen for Nafion ligger mellom 500-800\$. I tillegg er PBI ikke helse- og miljøskadelig, slik Nafion er. Protonkonduktiviteten til fosforsyredopet PBI ligger i nærheten av protonkonduktiviteten til Nafion under tørre forhold, noe som betyr at celledesignet forenkles og problemer med fuktighet elimineres. I tillegg til god protonkonduktivitet viser fosforsyredopet PBI god mekanisk og termisk styrke. Høyere temperatur gir høyere toleranse overfor både CO, SO₂ og H₂S. Økningen i toleransen skyldes lavere adsorpsjon på katalysator. Den økte toleransen overfor urenheter fører til at det ikke lenger kreves hydrogengass med stor grad av renhet som brensel, noe som gir mulighet til å benytte seg av hydrogengass med mindre renhet. Dette fører til at det er enklere å benytte seg av eksisterende infrastruktur når brenselceller blir kommersielt tilgjengelig. Dette reduserer de dyre konstandene som er knyttet til rensing av hydrogengass og gjør overgangen lettere til en hydrogeninfrastruktur.

En av de største utfordringene som en brenselcelle med fosforsyredopet PBI som membran møter i dag er knyttet til levetiden. Dette kommer av degradering av katalysator på grunn av økning i partikkelstørrelse og tap av fosforsyre i begynnelsen av levetiden. For å løse dette må man designe bedre prosedyrer for startprosessen. Videre er korrosjonen av karbonstøttematerialet et problem og det er derfor viktig å unngå at vannet kommer inn sammen med brenselet, men samtidig er fuktighet viktig for både protonkonduktiviteten og rensing av adsorbent CO, noe som krever mer forskning for å finne en balanse mellom alle disse aspektene. En annen utfordring er knyttet til mengden av platina som må brukes i katalysator på grunn av den frie fosforsyren som adsorberes på overflaten og derfor blokkerer tilgangen for reaktantene. Alt dette hemmer levetiden til brenselcellene og hindrer videre kommersialisering av brenselceller som opererer ved høy temperatur.

Referanser

1. Ritchie, H. & Roser, M. CO2 emissions. *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/co2-emissions> (2020).
2. Richardson, K. *mfl*. Earth beyond six of nine planetary boundaries. *Science advances* **9**, eadh2458 (2023).
3. Ritchie, H., Rosado, P. & Roser, M. Breakdown of carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions by sector. *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector> (2020).
4. Tiotiu, A. I. *mfl*. Impact of Air Pollution on Asthma Outcomes. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **17**. issn: 1660-4601. <https://www.mdpi.com/1660-4601/17/17/6212> (2020).
5. Saha, P. *mfl*. Grey, blue, and green hydrogen: A comprehensive review of production methods and prospects for zero-emission energy. *International Journal of Green Energy* **21**, 1383–1397 (2024).
6. Oliveira, A. M., Beswick, R. R. & Yan, Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society. *Current Opinion in Chemical Engineering* **33**, 100701. issn: 2211-3398. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339821000332> (2021).
7. Haider, R. *mfl*. High temperature proton exchange membrane fuel cells: progress in advanced materials and key technologies. *Chemical Society Reviews* **50**, 1138–1187 (2021).
8. Grot, W. *Laminates of support material and fluorinated polymer containing pendant side chains containing sulfonyl groups* US Patent 3,770,567. Nov. 1973.
9. Peighamardoust, S., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 9349–9384. issn: 0360-3199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910009523> (2010).
10. Ghosh, A., Mukherjee, K., Ghosh, S. K. & Saha, B. Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Research on Chemical Intermediates* **39**, 2881–2915 (2013).

-
11. Adamski, M., Peressin, N. & Holdcroft, S. On the evolution of sulfonated polyp-
henylenes as proton exchange membranes for fuel cells. *Mater. Adv.* **2**, 4966–5005.
<http://doi.org/10.1039/D1MA00511A> (15 2021).
 12. Of the Stockholm Convention, S. *All POPs listed in the Stockholm Convention* <https://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.
(accessed: 10.04.2024).
 13. Rosli, R. *mfl.* A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell
(HT-PEMFC) system. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 9293–9314. is-
sn: 0360-3199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915313069>
(2017).
 14. Authayanun, S., Im-orb, K. & Arpornwichanop, A. A review of the development of
high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*
36, 473–483. issn: 1872-2067. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206714602722> (2015).
 15. Bose, S. *mfl.* Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane
fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science* **36**, 813–
843. issn: 0079-6700. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011000256> (2011).
 16. Araya, S. S. *mfl.* A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel
cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 21310–21344. issn: 0360-3199.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916327380> (2016).
 17. Chen, H. *mfl.* Base-acid doped polybenzimidazole with high phosphoric acid reten-
tion for HT-PEMFC applications. *Journal of Membrane Science* **596**, 117722. issn:
0376-7388. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738819325281>
(2020).
 18. Holton, O. T. & Stevenson, J. W. The role of platinum in proton exchange membrane
fuel cells. *Platinum Metals Review* **57**, 259–271 (2013).
 19. Simon Araya, S., Grigoras, I. F., Zhou, F., Andreasen, S. J. & Kær, S. K. Performance
and endurance of a high temperature PEM fuel cell operated on methanol reformat.
International Journal of Hydrogen Energy **39**, 18343–18350. issn: 0360-3199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914025269> (2014).
-

-
20. Iyuke, S. E., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Daud, W. R. & Rachid, C. Improved membrane and electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **114**, 195–202. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303000168> (2003).
 21. Majlan, E., Rohendi, D., Daud, W., Husaini, T. & Haque, M. Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **89**, 117–134. issn: 1364-0321. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118300935> (2018).
 22. Litster, S. & McLean, G. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources* **130**, 61–76. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304000631> (2004).
 23. Bonifácio, R. N., Paschoal, J. O. A., Linardi, M. & Cuenca, R. Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **196**, 4680–4685. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311000826> (2011).
 24. Guo, Z., Perez-Page, M., Chen, J., Ji, Z. & Holmes, S. M. Recent advances in phosphoric acid-based membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Energy Chemistry* **63**. In Celebration of the 100th anniversary of Chemistry at Nankai University, 393–429. issn: 2095-4956. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495621003764> (2021).
 25. Kerres, J. A. Blended and Cross-Linked Ionomer Membranes for Application in Membrane Fuel Cells. *Fuel Cells* **5**, 230–247. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/fuce.200400079> (2005).
 26. Zhu, L.-Y. *mfl*. Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications. *Petroleum Science* **19**, 1371–1381. issn: 1995-8226. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1995822621001382> (2022).
 27. Tsushima, S., Teranishi, K. & Hirai, S. Experimental Elucidation of Proton Conducting Mechanism in a Polymer Electrolyte Membrane of Fuel Cell by Nuclei Labeling MRI. *ECS Transactions* **3**, 91. <https://doi.org/10.1149/1.2356127> (okt. 2006).

-
28. Deluca, N. W. & Elabd, Y. A. Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: a review. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **44**, 2201–2225 (2006).
 29. Mittal, V. O., Kunz, H. R. & Fenton, J. M. Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs. *Journal of The Electrochemical Society* **154**, B652. <https://doi.org/10.1149/1.2734869> (mai 2007).
 30. Okonkwo, P. C., Ben Belgacem, I., Emori, W. & Uzoma, P. C. Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **46**, 27956–27973. issn: 0360-3199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921021832> (2021).
 31. Li, W., Bonakdarpour, A., Gyenge, E. & Wilkinson, D. P. Production of Hydrogen Peroxide for Drinking Water Treatment in a Proton Exchange Membrane Electrolyzer at Near-Neutral pH. *Journal of The Electrochemical Society* **167**, 044502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6fee> (feb. 2020).
 32. Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C. & Tisack, M. E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources* **131**, 41–48. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304000175> (2004).
 33. Zhang, J. *mfl*. High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **160**. Special issue including selected papers presented at the International Workshop on Molten Carbonate Fuel Cells and Related Science and Technology 2005 together with regular papers, 872–891. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306010299> (2006).
 34. Li, Q., He, R., Jensen, J. O. & Bjerrum, N. J. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. *Chemistry of Materials* **15**, 4896–4915. <https://doi.org/10.1021/cm0310519> (2003).
 35. Wang, J.-T., Savinell, R., Wainright, J., Litt, M. & Yu, H. A H₂O₂ fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Electrochimica Acta* **41**, 193–197. issn: 0013-4686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468695003134> (1996).

-
36. Mamlouk, M. & Scott, K. The effect of electrode parameters on performance of a phosphoric acid-doped PBI membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 784–793. issn: 0360-3199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909017960> (2010).
 37. Zeis, R. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **6**, 68–83. issn: 2190-4286. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.8> (2015).
 38. He, R., Li, Q., Xiao, G. & Bjerrum, N. J. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *Journal of Membrane Science* **226**, 169–184. issn: 0376-7388. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738803004216> (2003).
 39. Orfanidi, A., Daletou, M. K., Sygellou, L. & Neophytides, S. G. The role of phosphoric acid in the anodic electrocatalytic layer in high temperature PEM fuel cells. *Journal of applied electrochemistry* **43**, 1101–1116 (2013).
 40. Özdemir, Y., Özkan, N. & Devrim, Y. Fabrication and Characterization of Cross-linked Polybenzimidazole Based Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells. *Electrochimica Acta* **245**, 1–13. issn: 0013-4686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617309830> (2017).
 41. Li, Q., Jensen, J. O., Savinell, R. F. & Bjerrum, N. J. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science* **34**, 449–477. issn: 0079-6700. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000100> (2009).
 42. Kerres, J. & Atanasov, V. Cross-linked PBI-based high-temperature membranes: Stability, conductivity and fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**. 2nd Euro-Mediterranean Hydrogen Technologies Conference (EmHy-TeC2014), 9–12 December 2014, Taormina, Italy, 14723–14735. issn: 0360-3199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915021515> (2015).
 43. Oono, Y., Sounai, A. & Hori, M. Long-term cell degradation mechanism in high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **210**, 366–373. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312005204> (2012).

-
44. Oono, Y., Sounai, A. & Hori, M. Prolongation of lifetime of high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **241**, 87–93. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313005168> (2013).
 45. Samms, S. R., Wasmus, S. & Savinell, R. F. Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments. *Journal of The Electrochemical Society* **143**, 1225. <https://dx.doi.org/10.1149/1.1836621> (apr. 1996).
 46. Jaffe, M., Haider, M. I., Menczel, J. & Rafalko, J. Thermal characterization of high performance PBI and 6F polymers and their alloys. *Polymer Engineering & Science* **32**, 1236–1241. <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760321709> (1992).
 47. Li, Q. *mfl*. Properties, degradation and high temperature fuel cell test of different types of PBI and PBI blend membranes. *Journal of Membrane Science* **347**, 260–270. issn: 0376-7388. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738809007741> (2010).
 48. Qi, Z. & Buelte, S. Effect of open circuit voltage on performance and degradation of high temperature PBI–H₃PO₄ fuel cells. *Journal of Power Sources* **161**, 1126–1132. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306011633> (2006).
 49. Gang, X., Qingfeng, L., Hjuler, H. A. & Bjerrum, N. J. Hydrogen oxidation on gas diffusion electrodes for phosphoric acid fuel cells in the presence of carbon monoxide and oxygen. *Journal of The Electrochemical Society* **142**, 2890 (1995).
 50. Garsany, Y., Gould, B. D., Baturina, O. A. & Swider-Lyons, K. E. Comparison of the Sulfur Poisoning of PBI and Nafion PEMFC Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **12**, B138. <https://dx.doi.org/10.1149/1.3168516> (jul. 2009).
 51. Garsany, Y., Baturina, O. A. & Swider-Lyons, K. E. Oxygen Reduction Reaction Kinetics of SO₂-Contaminated Pt₃Co and Pt/Vulcan Carbon Electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society* **156**, B848. <https://dx.doi.org/10.1149/1.3126383> (mai 2009).

-
52. Pivovar, B. S. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. *Polymer* **47**. Special issue in honour of James McGrath, 4194–4202. issn: 0032-3861. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106002199> (2006).
53. Weng, D., Wainright, J. S., Landau, U. & Savinell, R. F. Electroosmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures. **143**, 1260. <https://dx.doi.org/10.1149/1.1836626> (apr. 1996).
54. Engl, T., Käse, J., Gubler, L. & Schmidt, T. J. On the Positive Effect of CO during Start/Stop in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ECS Electrochemistry Letters* **3**, F47. <https://doi.org/10.1149/2.0011407eel> (jan. 2014).
55. Linares, J. J., Sanches, C., Paganin, V. A. & González, E. R. Poly(2,5-benzimidazole) Membranes: Physico-Chemical Characterization Focused on Fuel Cell Applications. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, F194. <https://doi.org/10.1149/2.014207jes> (jul. 2012).
56. Kwon, K., Park, J. O., Yoo, D. Y. & Yi, J. S. Phosphoric acid distribution in the membrane electrode assembly of high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* **54**, 6570–6575. issn: 0013-4686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609008482> (2009).
57. Lee, K.-S. *mfl*. Phosphate adsorption and its effect on oxygen reduction reaction for PtxCoy alloy and Au-core–Pt-shell electrocatalysts. *Electrochimica Acta* **56**, 8802–8810. issn: 0013-4686. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611011303> (2011).
58. Mamlouk, M. & Scott, K. An investigation of Pt alloy oxygen reduction catalysts in phosphoric acid doped PBI fuel cells. *Journal of Power Sources* **196**, 1084–1089. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531001339X> (2011).
59. Liao, J. *mfl*. Oxidative degradation of acid doped polybenzimidazole membranes and fuel cell durability in the presence of ferrous ions. *Journal of Power Sources* **238**, 516–522. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531300640X> (2013).
-

-
60. Laconti, A., Liu, H., Mittelsteadt, C. & McDonald, R. Polymer electrolyte membrane degradation mechanisms in fuel cells—findings over the past 30 years and comparison with electrolyzers. *Ecs Transactions* **1**, 199 (2006).
 61. Wannek, C., Kohnen, B., Oetjen, H.-F., Lippert, H. & Mergel, J. Durability of ABPBI-based MEAs for High Temperature PEMFCs at Different Operating Conditions. *Fuel Cells* **8**, 87–95. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/fuce.200700059> (2008).
 62. Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R. & Merten, C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* **176**. Selected Papers presented at the 10th ULM ElectroChemical Days, 444–451. issn: 0378-7753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307016084> (2008).
 63. Oh, H.-S., Lee, J.-H. & Kim, H. Electrochemical carbon corrosion in high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 10844–10849. issn: 0360-3199. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912009871> (2012).
 64. Cleemann, L. N. *mfl*. Catalyst Degradation in High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells Based on Acid Doped Polybenzimidazole Membranes. *Fuel Cells* **13**, 822–831. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/fuce.201200186> (2013).
 65. Engl, T., Gubler, L. & Schmidt, T. J. Fuel Electrode Carbon Corrosion in High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells—Crucial or Irrelevant? *Energy Technology* **4**, 65–74. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ente.201500217> (2016).

