

**Synthese und Charakterisierung von teilfluorierten sulfonierten
Poly(arylen)-Ionomeren für den Einsatz
in Mitteltemperaturbrennstoffzellen**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines Doktors der

Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Corina Ellwein

aus Cleebronn

Hauptberichter: Prof. Dr. Thomas Hirth

Mitberichter: Prof. Dr. Henning Krieg

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2014

**Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie
Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart**

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Synthese und Charakterisierung von teilfluorierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomeren für den Einsatz in Mitteltemperaturbrennstoffzellen

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

Synthesis and characterization of partially fluorinated sulfonated Poly(arylene)-Ionomers for the application in intermediate fuel cell

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Corina Ellwein

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Meiner Familie

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

Albert Einstein

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Bedanken, die zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen haben.

Zu Beginn möchte ich mich bei Prof. Dr. Thomas Hirth für die Übernahme der Betreuung der Doktorarbeit bedanken. Obwohl Sie schon viele Doktoranden betreuen und auch sonst in vielen Gremien vertreten sind, haben Sie keine Sekunde gezögert die Betreuung zu übernehmen. Ich kann mich noch gut an unser erstes Gespräch nach der Zusage erinnern, bei dem Sie gesagt haben, dass nun das Damoklesschwert über mir verschwunden ist. Damals haben Sie mir aus der Seele gesprochen.

Bei Prof. Henning Krieg und Prof. Ulrich Nicken möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Mitberichts sowie des Prüfungsausschussvorsitzenden bedanken.

Ebenfalls ein großes Dankeschön möchte ich an Herrn Dr. Jochen Kerres aussprechen. Bereits als HIWI konnte ich erste Erfahrungen im Bereich der Polymerchemie sammeln, bevor ich dann erst meine Diplomarbeit und anschließend die Doktorarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik machen konnte. Ich möchte mich ganz herzlich für die gute Betreuung, zahlreichen fachlichen Diskussionen und wertvollen Anregungen bedanken. Darüber hinaus möchte ich mich auch für die Teilnahme an internationalen Tagungen bedanken, was keine Selbstverständlichkeit ist.

Zu ganz besonderem Dank bin ich meiner besten Freundin und zugleich Büropartnerin Dip.-Chem. Karin Aniol verpflichtet, ohne die ich vermutlich diese Zeit nicht überstanden hätte. Du hattest immer ein offenes Ohr und wertvolle Ratschläge für mich, obwohl Du weitaus mehr mit Deiner eigenen Arbeit zu kämpfen hattest. Neben den vielen fachlichen Ratschlägen haben wir auch oft über private Angelegenheiten gesprochen und damit immer einen guten Ausgleich zur Arbeit gehabt. Durch die intensiven Gespräche die wir geführt haben, haben wir immer Lösungsansätze für die Probleme in unserer Arbeit gefunden und uns so gegenseitig weitergeholfen. Während unserer Zeit am ICVT durften wir auch gemeinsam in einem Labor arbeiten, was immer mit sehr viel Freude verbunden war. Ich denke gerne an die Zeit zurück, wo wir im Labor standen und zu den Liedern im Radio mitgesungen haben. Natürlich hatten wir manchmal auch schwierige Zeiten zu überstehen. In dieser Zeit haben wir uns jedoch immer gegenseitig Mut zugesprochen und waren füreinander da. Ich finde wir können

zu Recht stolz sein auf das, was wir bis jetzt erreicht haben. Ich werde die Zeit die wir zusammen am ICVT verbracht haben nie vergessen und sie immer in guter Erinnerung behalten.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen am ICVT bedanken. Frau Dr. Anika Katzfuss mit der ich, zusammen mit Frau Dipl.Chem. Karin Aniol, ein Labor teilen durfte, danke ich für die fachlichen und humorvollen Gespräche. Auch bei Frau Dr. Katica Krajinovic möchte ich mich für die stete Hilfsbereitschaft sowie ebenfalls zahlreichen Diskussionen, in der Anfangsphase meiner Arbeit, bedanken. Bedanken möchte ich mich auch bei den Postdoc's Herr Andreas Chromik, Till Kaz, Vladimir Atanasov, Imre Hajdok und Anna Carlsson für viele anregende Kommentare zu meinen Problemen während der Arbeit. Ein herzliches Dankeschön geht auch an Frau Inna Kharitonova und Frau Galina Schumski für die Unterstützung bei der Membrancharakterisierung.

Meiner Forschungspraktikantin Henrike Mies danke ich für die Unterstützung in der Optimierung der Polymersynthesen, während Sie im Labor stand, konnte ich bereits andere Themen meiner Doktorarbeit in Angriff nehmen. Ebenfalls möchte ich mich bei den zahllosen Hiwi's bedanken, die viele kleine Arbeiten übernommen haben und mir somit den Rücken frei gehalten haben.

Sehr herzlich möchte ich mich auch bei Herrn Thomas Lorenz, Katrin Hungerbühler und unserer guten Fee im Hause Frau Anna Spagnuolo für die schöne Zeit am ICVT danken. Wir hatten immer sehr schöne, abwechslungsreiche und lustige Gespräche.

Für die Einführung in den Brennstoffzellenteststand möchte ich Herrn Jiabing Xia herzlich danken.

Zum Schluss möchte ich mich natürlich auch bei meinem Mann sowie bei meiner Familie ganz herzlich für die Unterstützung Danken. Während meiner Arbeit gab es viele Höhen und Tiefen was dazu führte, dass Ihr viele Launen ertragen musstet. Ihr hattet immer ein offenes Ohr, wenn ich Probleme hatte und habt mir immer Mut gemacht weiterzumachen und nicht aufzugeben. Ohne die Unterstützung meiner Eltern stände ich jetzt nicht da wo ich bin, dafür möchte ich mich bedanken. Nicht jeder hat so viel Glück, solche Eltern zu haben die immer für einen da sind. Es ist schön zu wissen, das ich immer auf die Unterstützung meiner Eltern zählen kann. Auch meinem Mann gilt natürlich ein großes Dankeschön. Während meiner Doktorarbeit gabst du mir immer das Gefühl für mich da zu sein, egal was für Probleme ich hatte. Bevor ich dich kennengelernt habe hatte ich immer das Gefühl, das ich unvollständig

bin und was fehlt, dieses Gefühl ist jetzt endlich weg. Ich genieße jede Sekunde mit dir und möchte dich nicht mehr missen. Ich liebe dich von ganzem Herzen.

Inhaltsverzeichnis

<i>I</i> <i>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</i>	11
<i>II</i> <i>Zusammenfassung</i>	16
<i>III</i> <i>Summary</i>	19
<i>1</i> <i>Einleitung und Zielsetzung der Arbeit</i>	22
<i>2</i> <i>Theoretische Grundlagen und Stand der Technik</i>	28
2.1 Funktionsweise und Übersicht von Brennstoffzellen	28
2.2 Anforderungen an das Membranmaterial	30
2.3 Entwicklung von Membranmaterialien	31
2.4 Herstellung von Membranmaterialien durch Polykondensation	44
2.5 Chemische Stabilität	45
2.6 Thermische Stabilität	48
2.7 Mechanische Stabilität	48
<i>3</i> <i>Experimenteller Teil</i>	50
3.1 Verwendete Chemikalien	50
3.2 Monomersynthese	51
3.2.1 Synthese von 2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzoylthiol (TTFMBT)	51
3.2.2 Synthese von 2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzolsulfonsäure (TTFMBSA)	52
3.2.3 Synthese von 2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridinthiol (TFPT)	53
3.2.4 Synthese von 2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridinsulfonsäure (TFPSA)	53
3.3 Synthese der teilfluorierten Poly(arylen)Ionomere	53
3.3.1 Synthese von SPTE-TBBT-PFP	53
3.3.2 Synthese von SPE-BP-PFP	55
3.3.3 Synthese von SPTE-TBBT-OFT	56
3.3.4 Synthese von SPE-BP-OFT	58
3.3.5 Synthese von SPE-BPSO₂-OFT	59
3.3.6 Synthese von SPTE-BPT-OFT	60

3.3.7	Synthese von SPPO-PPO-OFT	61
3.3.8	Synthese von SPE-BA-OFT	62
3.3.9	Synthese von SPE-BAF-OFT	63
3.4	Monomer- und Polymercharakterisierung	64
3.4.1	Strukturaufklärung	64
3.4.2	Ionenaustauscherkapazität	65
3.4.3	Molmassenbestimmung mittels GPC	65
3.4.4	Thermische Stabilität	66
3.4.5	Oxidative Stabilität	67
3.4.6	Herstellung von ionischen Basenüberschussblendmembranen	67
3.4.7	Rasterelektronenmikroskop (REM).....	67
3.4.8	Dotierung der Membran	68
3.4.9	Brennstoffzellentests	68
4	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>.....	69
4.1	Monomersynthese	69
4.1.1	Herstellung der Monomere	69
4.1.2	Charakterisierung der Monomere	71
4.2	Polymersynthese	71
4.2.1	Herstellung der Polymere	71
4.2.2	Charakterisierung der Polymere	79
4.2.2.1	Strukturaufklärung der teilfluorierten und sulfonierten Poly(arylen)- Ionomere	79
4.2.2.2	Molmassenbestimmung der Polymere mittels GPC	81
4.2.2.3	Zusammenfassung.....	98
4.2.2.4	Thermische Stabilität	98
4.2.2.5	Zusammenfassung.....	106
4.3	Basenüberschussblendmembranen (BÜ).....	107
4.3.1	Charakterisierung der BÜ	108
4.3.1.1	BÜ mit PBI HOZOL(B1).....	108
4.3.1.1.1	Membran B1S4-30 aus SPE-BP-OFT (S4) und B1	108
4.3.1.1.2	Membran B1S3-30 aus SPTE-TBBT-OFT (S3) und B1	111
4.3.1.1.3	Membran B1SS1-30 aus SPTE-TBBT-PFP (S1) und B1	116

4.3.1.1.4	Membran B1S2-30 aus SPE-BP-PFP (S2) und B1	119
4.3.1.1.5	Zusammenfassung.....	121
4.3.1.2	BÜ mit PBIF6 (B2)	124
4.3.1.2.1	Membran B2S3 aus SPTE-TBBT-OFT (S3) und B2	124
4.3.1.2.2	Membran B2S4 aus SPE-BP-OFT (S4) und B2	128
4.3.1.2.3	Membran B2S6 aus SPTE-BPT-OFT (S6) und B2	132
4.3.1.2.4	Membran B2S8 aus SPE-BA-OFT (S8) und B2.....	136
4.3.1.2.5	Membran B2S9 aus Polymer SPE-BAF-OFT (S9) und B2.....	140
4.3.1.2.6	Zusammenfassung.....	146
4.3.1.3	BÜ mit PBI OO (B3)	148
4.3.1.3.1	Membran B3S3 aus SPTE-TBBT-OFT (S3) und B3	148
4.3.1.3.2	Membran B3S4 aus SPE-BP-OFT (S4) und B3	151
4.3.1.3.3	Membran B3S6 aus SPTE-BPT-OFT (S6) und B3	155
4.3.1.3.4	Membran B3S8 aus SPE-BA-OFT (S8) und B3.....	161
4.3.1.3.5	Membran B3S9 aus SPE-BAF-OFT (S9) und B3	164
4.3.1.3.6	Zusammenfassung.....	168
4.3.1.4	Zusammenfassung der BÜ aus B1, B2 und B3.....	169
4.3.2	Polarisationskurven der BÜ	171
4.3.2.1	Polarisationskurven aus B1	173
4.3.2.2	Polarisationskurven aus B3.....	178
4.3.2.2.1	Polarisationskurven von B3S3	178
4.3.2.2.2	Polarisationskurven von B3S4.....	180
4.3.2.2.3	Polarisationskurven von B3S8	182
4.3.2.2.4	Polarisationskurven von B3S9.....	184
4.3.2.3	Polarisationskurven aus B2.....	186
4.3.2.3.1	Polarisationskurven von B2S4.....	186
4.3.2.3.2	Polarisationskurven von B2S3.....	187
4.3.2.3.3	Polarisationskurven von B2S8	189
4.3.2.3.4	Polarisationskurven von B2S9.....	190
4.3.2.3.5	Zusammenfassung.....	191
5	Zusammenfassung	194
6	Summary.....	200

7 *Literaturverzeichnis* 205

I Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AFC	Alkaline Fuel Cell
AFM	Atomic Force Microscopy
BA	Bisphenol A
BAF	Bisphenol AF
B1	PBI HOZOL
B2	PBI F6
B3	PBI OO
BP	Borphosphat
DG	Dotierungsgrad
DMAc	Dimethylacetamid
DMFc	Direct Methanol Fuel Cell
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVB	Divinylbenzol
F	Fluor
FEP	Poly(tetrafluorethylen- <i>co</i> -hexafluorpropylen)
FT-IR	Fourier- Transform- Infrarot- Spektroskopie
FT	Fenton Test
Gew.	Gewichts-
GPC	Gelpermeationschromatographie
GDE	Gas diffusion electrode

HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
+/- I	Induktiver Effekt
IEC	Ion-Exchange-Capacitiy
+/- M	Mesomerer Effekt
MEA	Membrane Elektrode Assembly (Membran Elektroden Einheit)
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
MT	Mitteltemperatur-
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
M_z	Zentrifugalmittel der Molmasse
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
NMP	N-Methylpyrrolidion
NT	Niedertemperatur-
Nu	Nukleophil
OCV	Open circuit voltage
OFT	Oktafluortoluol
PA	Phosphoric acid
PAAM	Poly(acrylamid)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PBI	Polybenzimidazol
PEEK	Polyetheretherketon

PEI	Poly(ethylenimin)
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PEO	Poly(ethylenoxid)
PDI	Polydispersität
PFSA	Poly(perfluoralkylsulfonsäure)
PFP	Pentafluorpyridin
PPBP	Poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenyl)
PPO	Polyphenylenoxid
PPS	Polyphenylensulfid
PSF	Polysulfone
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
REM	Rasterelektronenmikroskop
S1	SPTE-TBBT-PFP
S2	SPE-BP-PFP
S3	SPTE-TBBT-OFT
S4	SPE-BP-OFT
S5	SPS-BPSO ₂ -OFT
S6	SPTE-BPT-OFT
S7	SPPO-PPO-OFT
S8	SPE-BA-OFT
S9	SPE-BAF-OFT

SDCDPS	Sulfoniertes 4,4'-Dichlordiphenylsulfon
S _N Ar	Nukleophile aromatische Substitution
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SPE-BA-OFT	Sulfonierter Polyether aus Bisphenol A und Oktafluortoluol
SPE-BAF-OFT	Sulfonierter Polyether aus Bisphenol AF und Oktafluortoluol
SPE-BP-OFT	Sulfonierter Polyether aus Biphenol und Oktafluortoluol
SPE-BP-PFP	Sulfonierte Polyether aus Biphenol und Pentafluorpyridin
SPPO-PPO-OFT	Sulfoniertes Polyphosphinoxid aus Phosphinoxid und Oktafluortoluol
SPS-BPSO ₂ -OFT	Sulfoniertes Polysulfon aus Bisphenol SO ₂ und Oktafluortoluol
SPTE-BPT-OFT	Sulfonierter Polythioether aus Biphenolthiol und Oktafluortoluol
SPTE-TBBT-OFT	Sulfonierter Polythioether aus TBBT und Oktafluortoluol
SPTE-TBBT-PFP	Sulfonierter Polythioether aus TBBT und Pentafluorpyridin
SPEEK	Sulfonierter Polyetheretherketon
SPSU	Sulfoniertes Polysulfon
TFPSA	Tetrafluorpyridinsulfonsäure
TFTFMBSA	Tetrafluortrifluormethylbenzolsulfonsäure
TFTFMBT	Tetrafluortrifluormethylbenzolthiol
TFPT	Tetrafluorpyridinthiol
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WE	Wiederholungseinheit
wt	Weight

Symbole

α	Verzweigungskoeffizient	
f	Funktionalität der Monomere	
f_i	Anzahl funktioneller Gruppen	
m	Masse	[g]
N_A	Anzahl Monomer A	[mol]
N_B	Anzahl Monomer B	[mol]
N_i	Anzahl der Polymere des Typ i	[mol]
N_0	Anzahl Monomer vor Beginn der Reaktion	[mol]
N_t	Anzahl Monomer nach Zeit t	[mol]
r	Stöchiometrisches Verhältnis der Monomere	
p	Umsatz	[%]
p_G	Kritischer Umsatz (Eintritt Gelierung)	[%]
T_{backbone}	Degradationstemperatur der Polymerkette	[°C]
$T_{\text{SO}_3\text{H}}$	Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure-Gruppe	[°C]
V	Volumen	[mL]
X_n	Mittlerer Polymerisationsgrad	
γ	Wahrscheinlichkeit aller Bindungen im Polymer	

II Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung von Basenüberschussblendmembranen untersucht sowie deren Anwendbarkeit in der Mitteltemperaturbrennstoffzelle getestet.

Zur Herstellung der Basenüberschussblendmembranen werden zunächst teilfluorierte sulfonierte Poly(arylen)-Ionomere hergestellt, die später als saure ionische Vernetzer dienen. Die hergestellten teilfluorierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere haben die Besonderheit, dass die Sulfonsäuregruppe direkt benachbart zu F-Atomen liegt. Durch die direkte Nachbarschaft der F-Atome wird die Acidität der SO₃H-Gruppe aufgrund des -I-Effektes der F-Atome deutlich erhöht, wodurch die Ausbildung der ionischen Vernetzung verbessert wird. Als Matrix für die Basenüberschussblendmembranen werden drei verschiedene Polybenzimidazole (**PBI-OO (B3)**, **PBI-HOZOL (B1)** und **PBI-F6 (B2)**) verwendet. Um die teilfluorierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere herstellen zu können, werden zwei unterschiedliche perfluorierte Monomere, **OFT** (Oktafluortoluol) und **PFP** (Pentafluorpyridin), thioliert und anschließend zur Sulfonsäure oxidiert. Bei beiden Monomeren zeigt sich anhand der ¹⁹F und ¹³C-NMR Spektren, dass ausschließlich das in *para*-Stellung befindliche F-Atom durch das Thiol bzw. die Sulfonsäure substituiert wird. Die hergestellten Monomere werden anschließend mit kommerziell erhältlichen Monomeren in einer Polykondensation umgesetzt.

Um eine mechanisch und chemisch stabile Membran zu erhalten, ist unter anderem eine hohe Molmasse der eingesetzten Polymere notwendig. Arylenhauptkettenpolymere werden üblicherweise durch eine Polykondensationsreaktion hergestellt. Die Polykondensationsreaktion wird dabei unter anderem von folgenden Faktoren beeinflusst: Reaktionstemperatur, Stöchiometrie der Monomere und Katalysatormenge. Diese Faktoren werden in dieser Arbeit sowohl in Bezug auf die erhaltene Molmasse als auch auf die thermische Stabilität der Polymere untersucht. Es ist anzunehmen, dass mit steigender Reaktionstemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt und höhere Molmassen erreicht werden können. Dieses Verhalten kann bei den Polymeren **SPTE-TBBT-PFP**, **SPE-BP-PFP**, **SPTE-TBBT-OFT** und **SPE-BP-OFT** beobachtet werden. Bei perfluorierten aromatischen Monomeren besteht jedoch immer die Gefahr, dass ab einer bestimmten Reaktionstemperatur die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken stattfindet, da mehr als zwei nukleophil substituierbare F-Atome pro Monomer vorliegen. Die Reaktionstemperatur kann somit nur bis zu einem gewissen Grad erhöht wer-

den. Eine Erhöhung der Katalysatormenge führt aufgrund der schnelleren Aktivierung der OH- bzw. SH-Komponente ebenfalls zu einer Erhöhung der Molmasse. Dieses Verhalten kann in dieser Arbeit bei den Polymeren **SPTE-TBBT-PFP** und **SPE-BP-PFP** beobachtet werden. Durch Nicht-Einhaltung der Stöchiometrie der Monomere kann die Molmasse der Polymere in dieser Arbeit zum Teil erhöht werden. Laut Literatur ist dies jedoch nicht möglich, da gemäß der Carothers-Gleichung nur dann hohe Molmassen erreicht werden, wenn eine 1:1 Stöchiometrie der Monomere exakt eingehalten wird. Im Fall von **SPTE-TBBT-OFT** und **SPE-BP-OFT** zeigt sich jedoch, dass bei einem 1 Gew.% Überschuss des F-haltigen Monomers eine Molmasse im Bereich von 8 000 g/mol erhalten wird, während bei einem 14 Gew.% Überschuss der F-Komponente eine Molmasse von ca. 17 000 g/mol erreicht wird. Die thermischen Stabilitäten der Polymere liegen im Bereich zwischen 250-440 °C für die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe, was weit oberhalb der Betriebstemperatur einer Mitteltemperaturbrennstoffzelle liegt.

Um den Einfluss der hergestellten Poly(arylen)-Ionomeren in Basenüberschussblendmembranen zu untersuchen, werden verschiedene Mischungsverhältnisse von PBI und den Poly(arylen)-Ionomeren hergestellt. Die erhaltenen Membranen werden anschließend sowohl auf ihre oxidativen und thermischen Eigenschaften als auch auf ihre Anwendbarkeit in der Brennstoffzelle untersucht. Die ionische Vernetzung in der Basenüberschussblendmembran bewirkt, dass die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen bei **B1S4** auf 430 °C erhöht werden kann, während das reine Polymer **SPE-BP-OFT** eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen von 380 °C aufweist. Die oxidative Stabilität der Membranen wird durch den Fenton Test (FT) untersucht. Die Membranen aus **B1** und **S3** bzw. **S4** weisen nach dem FT eine leichte Abnahme der thermischen Stabilität auf. Auch anhand der REM-Bilder zeigt sich, dass nach 144 h die Membranen kleine Löcher im Größenbereich von 5 µm aufweisen. Die Membranen aus **B1** und **S1** bzw. **S2** besitzen nach dem FT eine sehr inhomogene und poröse Oberfläche, was durch Degradation der Polymere zu Stande kommt. Durch GPC-Messungen vor und nach dem FT zeigt sich, dass während des FT ein Molmassenabbau stattgefunden hat. Die Membranen aus **B2** und **B3** zeigen hingegen beim FT bessere Ergebnisse. Die Massenabnahme liegt in diesem Fall bei max. 10 Gew.%, während bei **B1** der Massenverlust nach 144 h einen Wert von ca. 30 Gew.% erreicht. Die deutlich höhere Molmasse von **B2** führt dazu, dass diese Membranen bessere Ergebnisse zeigen als die Membranen aus **B3**. Aufgrund der hohen Molmasse von **B2** werden bei den GPC-Messungen bimodale Kurven erhalten, wodurch erste Rückschlüsse gezogen werden können, welches Polymer zuerst von den Radikalen angegrif-

fen wird. Die Membranen aus **B3** und den sauren Polymeren können mittels GPC-Messungen nicht aufgetrennt werden, da sie ähnliche Molmassen besitzen. Bei den untersuchten Membranen hat sich unabhängig vom eingesetzten PBI gezeigt, dass die Stabilität nach folgender Reihenfolge abnimmt: **B2S9** > **B2S8** > **B2S4** > **B2S6** > **B2S3**.

Die hergestellten Basenüberschussblendmembranen werden in eine Brennstoffzelle eingebaut und unter realen Bedingungen vermessen. Jedoch müssen die Membranen vor dem Einbau in die Brennstoffzelle mit Phosphorsäure dotiert werden, um eine protonenleitfähige Membran zu erhalten. Der Dotierungsgrad wird auf 400 Gew.% festgelegt, da hier die mechanische Stabilität der Membranen noch ausreichend ist, um diese in einer Brennstoffzelle betreiben zu können. Laut Theorie sollten die Membranen mit dem geringsten Anteil des sauren Polymers die besten Ergebnisse zeigen, was in dieser Arbeit zum Teil bestätigt werden kann. Wird der Anteil des sauren Polymers zu groß, wirkt sich das negativ auf die Leistung der Zelle aus. Bei einigen Membranen kann kein stabiles Spannungssignal eingestellt werden, da die Phosphorsäure sich nur an der Oberfläche der Membran angelagert hat und durch den Gasstrom wieder von der Membranoberfläche entfernt wird. Um die Leistung der Membran zu verbessern, wird der Dotierungsgrad erhöht, was jedoch dazu führt, dass die mechanische Stabilität der Membran abnimmt. Eine weitere Möglichkeit die Leistung der Brennstoffzelle zu verbessern, besteht darin, den Platingehalt in den Elektroden zu erhöhen. So kann bei **B3S8-b** durch den Einsatz von 3 mg Pt/cm² die Stromdichte um den Faktor zwei auf 360 mA/cm² erhöht werden. Obwohl die Membranen mit **B2** im FT bessere Ergebnisse zeigen, können sie im Brennstoffzellentest nicht überzeugen, da sie deutlich schlechtere Strom- und Leistungsdichten aufweisen als die Membranen mit **B3**. Die untersuchten Membranen zeigen zum Teil bessere Ergebnisse als die Membranen in der Literatur. In der Literatur wird ein Platingehalt von mindestens 1 mg Pt/cm² verwendet, während in dieser Arbeit ein Platingehalt von 0,3 mg Pt/cm² eingesetzt wird. Somit kann in dieser Arbeit gezeigt werden, dass selbst mit einem niedrigen Platingehalt relativ hohe Stromdichten in der Brennstoffzelle erreicht werden können.

III Summary

In the present work the synthesis and characterization of base-excess-blend membranes are studied and also their applicability will be tested in intermediate temperature fuel cells.

To produce base-excess-blend membranes partially fluorinated sulfonated poly(arylene)-ionomers are prepared which are used as ionic cross-linker in the membrane. The prepared partially fluorinated sulfonated poly(arylene)-ionomers have the peculiarity that the sulfonic acid group is located directly neighbored to F-atoms. Because of the close proximity of the F-atoms, the acidity is increased significantly due to the -I-effect of the F-atoms, so that the formation of ionic crosslinks is improved. As a matrix for the base-excess-blend membranes three different polybenzimidazoles (**PBI-OO**, **PBI-F6** and **PBI HOZOL**) are used. In order to produce the partially fluorinated sulfonated poly(arylene)ionomers, two different perfluorinated monomers, **OFT** (octafluorotoluene) and **PFP** (pentafluoropyridine), are thiolated, and then oxidized to the sulfonic acid. The ^{19}F - and ^{13}C -NMR spectra indicate that only the F-atom in the *para*-position is substituted.

To obtain a mechanically and chemically stable membrane, a high molecular weight of the polymers is necessary. Arylene main-chain polymers are typically prepared by a polycondensation reaction. The polycondensation reaction depends on the following factors: the reaction temperature, stoichiometry of the monomers and the catalyst amount. These factors will be examined in this work, in terms of the resulting molecular weight as well as the thermal stability of the polymers. With increasing reaction temperature the reaction kinetics increase and higher molecular weights will be achieved. This can be observed for the polymers **SPTE-TBBT-PFP**, **PES-BP-PFP**, **SPTE-TBBT-OFT** and **PES-BP-OFT**. Partially fluorinated monomers have the risk that after a certain reaction temperature the formation of three-dimensional networks can take place, so that the reaction temperature can be increased only up to a certain degree. An increase of the amount of catalyst results, due to the faster activation of the OH-or SH-component, in an increase of the molecular weight. This behavior can be observed for the polymers **SPTE-TBBT-PFP** and **SPE-BP-PFP**. In this work the molecular weight of the polymers can be increased although the stoichiometry of the monomers is not complied. But according to the literature, high molecular weights can only be obtained, when a stoichiometry of 1:1 of the monomers is exactly maintained as the Carothers equation shows. In the case of **SPTE-TBBT-OFT** and **SPE-BP-OFT**, a molecular weight in the range

from 8 000 g/mol is obtained with an excess of 1 wt.% of the F-containing monomer, whereas with an excess of 14 wt% of the F component a molecular weight of about 17 000 g/mol is achieved. The thermal stability of the polymers lies in the range between 250-440 °C for the splitting-off temperature of the sulfonic acid group, which is well above the operating temperature of an intermediate temperature fuel cell. In order to investigate the influence of poly(arylene)-ionomers in base-excess-blend membranes, different mixing ratios of PBI and the poly(arylene)-ionomers are made. The membranes are examined in terms of the oxidative and thermal properties and are applied in the fuel cell. Through the ionic crosslinking in base-excess-blend membranes, the splitting off temperature of the sulfonic acid groups can be increased. The membrane **B1S4** shows a splitting off temperature of 430 °C, while the pure polymer **SPE-BP-OFT** has a splitting-off temperature of 380 °C. The oxidative stabilities of the membranes are examined by the Fenton Test (FT). The membranes of **B1** and **S3** or **S4** show a slight decrease in the thermal stability after the FT. Also the SEM images show that: after 144 h, the membranes have small holes in the range of 5 µm. The membranes of **B1** and **S1** or **S2** have, after the FT, a very inhomogeneous and porous surface, which results from the degradation of the polymers. The GPC measurements before and after the FT shows, that during the FT the molecular weight decreases. The membranes made from **B2** and **B3** show better FT results. In this case the mass loss is in the range of max. 10 wt%, while the weight loss after 144 h for **B1** reaches a value of about 30 wt%. The much higher molecular weight of **B2** leads to better results than the membranes of **B3**. Due to the high molecular weight of **B2**, bimodal curves are obtained in the GPC measurements, so that first conclusions can be drawn which polymer is attacked by the radicals. For the membranes with **B3**, the two polymers cannot be separated by GPC measurements, because they have similar molecular weights. The investigated membranes show a stability decrease in the following order, which is independent of the PBI: **B2S9** > **B2S8** > **B2S4** > **B2S6** > **B2S3**.

The base-excess-blendmembranes are operated in a fuel cell and are measured under realistic conditions. Before installation of the membrane in the fuel cell, it must be doped with phosphoric acid (PA), to obtain a proton conductive membrane. The doping level is set to 400 wt% since the mechanical stability of the PA-doped membranes is sufficient to be incorporated into a fuel cell. According to the theory, the membranes with the smallest proportion of the acidic polymer should show the best results, which can be confirmed in this work. If the proportion of the acidic polymer is too large, it has a negative effect on the performance of the fuel cell. For some membranes no stable voltage signal could be set, because the phosphoric acid is

only adsorbed on the surface of the membrane and is removed by the gas stream. To improve the performance of the membrane, the doping degree can be increased, but this leads to a decrease of the mechanical strength of the membrane. A further possibility to improve the performance of the fuel cell is to increase the platinum content in the electrode. Thus, for **B3S8-b** the current density can be increased by the use of 3 mg Pt/cm² as catalyst, for a factor of two to 360 mA/cm². Although the membranes with **B2** show better results than **B3** in the FT, they have significantly poorer current densities than the membranes with **B3**. The investigated membranes show even better results than the membrane which are used in the literature. In the literature, a platinum content of at least 1 mg Pt/cm² is used, while in this work, a platinum content of 0,3 mg Pt/cm² is applied. Thus in this work can be shown that sufficient performance can be achieved with a low platinum content in the fuel cell.

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Auf der Erde leben mittlerweile 7 Milliarden Menschen und weltweit gibt es ca. 1 Milliarde Automobile [1]. Die hohe Anzahl an Automobilen führt zwangsweise zu einem hohen Verkehrsaufkommen, was mit einem hohen Kraftstoffverbrauch verbunden ist. Dies führt unweigerlich zu einer Zunahme von klima- und umweltschädlichen Gasen aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern wie Erdöl, Erdgas und Kohle. Da fossile Energieträger nur in begrenztem Maße zur Verfügung stehen, besteht großes Interesse daran, erneuerbare Energieträger zu erforschen, die klima- und umweltschonend sind. In den letzten Jahrzehnten wurde daher viel im Bereich der Brennstoffzellen-Technik geforscht. So konnte der Primärenergieverbrauch in den Jahren von 1990-2011 um neun Prozent reduziert werden, wohingegen der Verbrauch von erneuerbaren Energien um das Siebenfache angestiegen ist [2].

Bereits im Jahre 1870 schrieb Jules Verne über die Brennstoffzelle: „Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

Im Jahre 1838 beschäftigt sich Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) mit dem Prinzip der Brennstoffzelle und veröffentlicht seine Ergebnisse ein Jahr später. Im selben Jahr erforscht auch Sir William Grove (1811-1896) die Brennstoffzelle. Ihm wird die Erfindung der Brennstoffzelle zugeschrieben. Zu jener Zeit gibt es allerdings keinen praktischen Nutzen für die Brennstoffzelle, woraufhin sie in Vergessenheit gerät. Ende des 19. Jahrhunderts erfindet Werner von Siemens das elektrodynamische Prinzip der Stromerzeugung, den Dynamo, und gleichzeitig wird der Verbrennungsmotor erfunden [3]. Somit rückt die Brennstoffzelle immer mehr in den Hintergrund. Erst nach dem ersten Weltkrieg im Jahre 1932 gelingt der Durchbruch der Brennstoffzellentechnik, als der Amerikaner Francis T. Bacon die alkalische Brennstoffzelle erfindet. Es gelingt ihm, 1954 einen Brennstoffzellenstack mit einer Leistung von 6 kW herzustellen [4]. In den fünfziger Jahren untersuchen Broers und Ketelaar die Carbonatschmelzen-Brennstoffzellen, bevor Broers später bei der NASA die erste Membranbrennstoffzelle entwickelt, die sich aber aufgrund der chemischen Instabilität der Membran nicht durchsetzt. Erst in den späten Sechzigern Jahren wird die erste betriebsfähige PEFC im Gemini Raumfahrtprogramm genutzt. Sie dient der primären Energieversorgung an Bord des Raumschiffes. Diese damals entwickelte alkalische Brennstoffzelle ist heute noch Stand der

Technik in der Raumfahrt [5]. Ebenfalls in den späten Sechzigern entwickelt die Firma United Technology Corporation die Phosphorsaure Brennstoffzelle, die im Gegensatz zu der alkalischen Brennstoffzelle eine größere Toleranz gegenüber dem Katalysatorgift CO aufweist, und leitet damit die Forschung und Entwicklung an der Brennstoffzelle ein. Daimler Benz hat in Zusammenarbeit mit Ballard einen PEM-Bus entwickelt und arbeitet seitdem daran, einen umweltfreundlichen PEM-Brennstoffzellen-Personenwagen auf den Markt zu bringen. Daimler forscht schon seit 1994 an Brennstoffzellenautos. Seitdem erfolgte die Optimierung der Brennstoffzelle von einem Transporter (Necar I) bis hin zu einem Personenwagen (Necar 3). Dabei konnten das Gewicht und die Größe der Brennstoffzelle im Zuge dieser Entwicklungsarbeiten stark gesenkt, sowie die Effizienz der Brennstoffzelle signifikant gesteigert werden [6]. Im Jahre 2009 beginnt Mercedes Benz mit der Serienproduktion der B-Klasse mit einer Brennstoffzelle als Antrieb. Im Dezember 2010 sind bereits 200 Brennstoffzellenautos dieses Modells in Deutschland und Kalifornien ausgeliefert. Dabei hat die B-Klasse eine Reichweite von ca. 400 km und einen Kraftstoffverbrauch von 3,3 l auf 100 km, umgerechnet auf Benzin.

Die zurzeit am häufigsten eingesetzte Membran in der Brennstoffzelle ist das perfluorierte **Nafion**[®] von DuPont. Allerdings weist es neben seinen positiven Eigenschaften auch einige Defizite auf. So fällt oberhalb von 80 °C die Leitfähigkeit der Membran stark ab, da die Membran anfängt auszutrocknen. Dies macht sie anfällig für Risse, da die mechanische Stabilität stark abnimmt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass bei Temperaturen unterhalb von 80 °C der Wasserstoff sehr rein sein muss, um eine optimale Leistung zu erzielen. So dürfen im Wasserstoff nicht mehr als 20 ppm CO enthalten sein, da sonst die Leistung rapide sinkt. Das CO adsorbiert an der Katalysatoroberfläche und nimmt somit dem Wasserstoff die Möglichkeit, sich an der Oberfläche zu adsorbieren, was zu einem Leistungsabfall in der Zelle führt [7]. Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C liegt die CO-Toleranz bei 1000 ppm. Da während des Brennstoffzellenbetriebs Wärme entsteht, die die Leistung der Zelle reduziert, muss dafür gesorgt werden, dass die Wärme so schnell wie möglich abgeführt wird. Diese Stack-Kühlsysteme müssen sehr groß sein und nehmen entsprechend viel Platz und Gewicht ein. So wird bei einem Stand der Technik-Brennstoffzellenauto 50 Gew% des Stacks für die Kühlung benötigt. Bei einer Betriebstemperatur oberhalb von 120 °C ist entweder ein sehr kleines oder sogar kein Kühlsystem notwendig, da die entstehende Wärme direkt zur Erwärmung der Zelle oder für die Dampfreformierung verwendet werden kann. Ein weiterer Nachteil bei Betriebstemperaturen unterhalb von 100 °C liegt im Wassermanagement der Zelle. Bei Temperaturen < 100 °C liegt in der Zelle ein Zwei-Phasen-System vor, zum einen flüssi-

ges Wasser und zum anderen gasförmiges Wasser. Ist die Feuchtigkeit in der Zelle zu groß, kann das Wasser kondensieren und die Elektroden „fluten“, was zu einer reduzierten Leistung in der Zelle führt. Das macht das Wassermanagement bei einer Betriebstemperatur unterhalb von 100 °C sehr kompliziert. Bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100 °C treten solche Probleme nicht auf, da hier nur ein Ein-Phasen-System (Wasserdampf) vorliegt. Des Weiteren wird durch das Ein-Phasen-System der Transport des Wassers zur Membran, Katalysatorschicht und Diffusionsschicht vereinfacht. Ein weiterer Vorteil bei höheren Betriebstemperaturen besteht darin, dass die Reaktionen an den Elektroden beschleunigt werden und dadurch weniger Platin auf der Kathodenseite benötigt wird. Somit können die Kosten eines Stacks drastisch verringert werden [7-9]. Ein großes Ziel ist daher, Membranen zu entwickeln, die oberhalb von 100 °C eingesetzt werden können (siehe Kapitel 2.3). Für Brennstoffzellen bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100 °C hat sich PBI (Polybenzimidazol) als Stand der Technik Membran für Brennstoffzellen durchgesetzt. PBI ist ein Benzimidazol, das chemisch, thermisch und mechanisch sehr stabil, jedoch kein guter Protonenleiter ist. Daher wird das PBI mit einer anorganischen Säure wie beispielsweise Phosphor- oder Schwefelsäure dotiert, um eine protonenleitfähige Membran zu erhalten. Dabei bilden die Protonen der Phosphorsäure Wasserstoffbrücken zu den basischen Stickstoffatomen des PBI aus. Durch diese Bindung ist die Phosphorsäure dazu im Stande, Kanäle für die Leitfähigkeit auszubilden. Es entsteht ein binäres System aus PBI und Phosphorsäure, wobei das PBI als Matrix für die Phosphorsäure dient. Ein Nachteil dieses binären Systems liegt in der Begrenzung der Dotierung der Membran, da sich die Membran schon nach kurzer Zeit in der Phosphorsäure auflöst und somit unbrauchbar für die Brennstoffzelle wird. Des Weiteren besteht die Gefahr, das überschüssige Phosphorsäure aus der Membran „ausblutet“ und die Elektroden zerstört, was zu einem Einbruch in der Leistung der Zelle führt. Somit haben es sich die Forscher zum Ziel gesetzt, alternative Materialien zu entwickeln, die diese Probleme beheben. (siehe Kapitel 1.3)

Gegenstand dieser Arbeit ist daher die Synthese und Charakterisierung von teilfluorierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomeren, als alternative Membranmaterialien für die PEMFC im Temperaturbereich von 100-200 °C. Dabei dienen die synthetisierten teilfluorierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere als ionische Vernetzer in einem Säure-Base-Blend. Als Base wird kommerziell erhältliches PBI im Überschuss eingesetzt. In dieser Arbeit werden drei verschiedene PBI's untersucht, **PBI-HOZOL**, **PBI-OO** und **PBI-F6** (Abbildung 1). Die ionische Vernetzung bildet sich dabei zwischen den Protonen der teilfluorierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere und den basischen Stickstoffatomen des PBI aus. Durch diese ionische

Vernetzung kann der Dotierungsgrad erhöht werden, ohne dass die Membran sich auflöst oder mechanisch instabil wird, wodurch die Leitfähigkeit und die Leistung der Zelle verbessert werden kann (siehe Kapitel 4.3.2). In Abbildung 2 ist schematisch die Auswirkung der ioni- schen Vernetzung auf die Membran dargestellt.

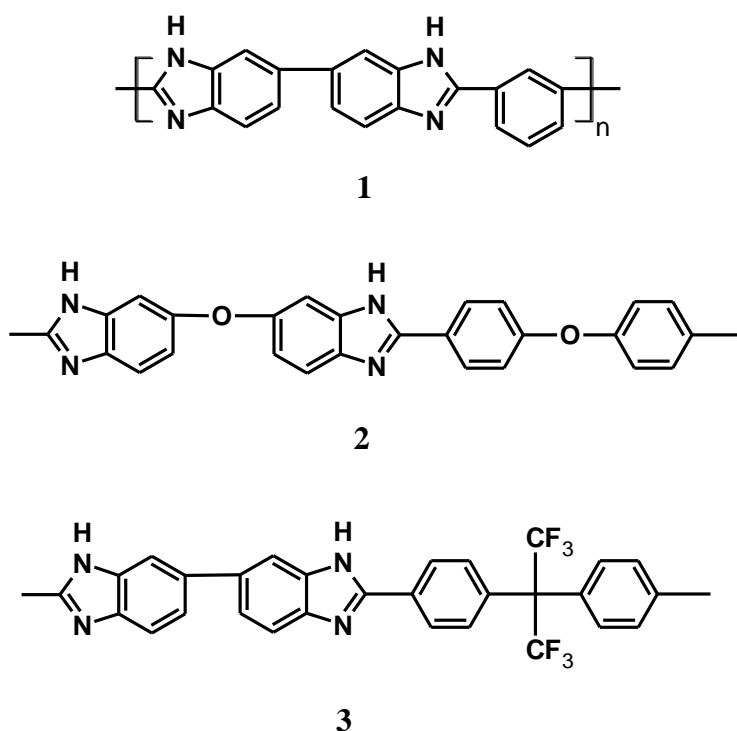


Abbildung 1: Chemische Strukturen von einigen Polybenzimidazolen: PBI-HOZOL (1), PBI-OO (2) und PBI-F6 (3)

Des Weiteren wird die chemische Stabilität durch das Blenden des PBI mit teilfluorierten sul- fonierten Poly(arylen)-Ionomeren deutlich verbessert. In der Literatur sind bisher nur Unter- suchungen bei einem Mischungsverhältnis von 70 Gew% PBI und 30 Gew.% Ionomer be- schrieben, daher wird in dieser Arbeit eine Reihe von verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt und auf ihre thermische sowie chemische Stabilität untersucht. Außerdem werden Polarisationskurven in einem Temperaturbereich von 120-180 °C aufgenommen, um die ver- schiedenen Blendmembranen anhand ihrer Leistungen miteinander vergleichen zu können. Durch diese *in-situ*-Charakterisierung können zuverlässige Aussagen über die Membranmate- rialien gemacht werden. Im Gegensatz dazu lassen *ex-situ*-Charakterisierungen nur bedingt Schlussfolgerungen auf die Membranmaterialien zu, da eine hohe Protonenleitfähigkeit nicht automatisch zu einer guten Brennstoffzellenleistung führt. Die Leistung einer Brennstoffzelle hängt nicht ausschließlich vom Membranmaterial ab, sondern auch von einer Vielzahl von Zusatzfaktoren, wie beispielsweise Elektrodenmaterial, Katalysatorart oder -beladung.

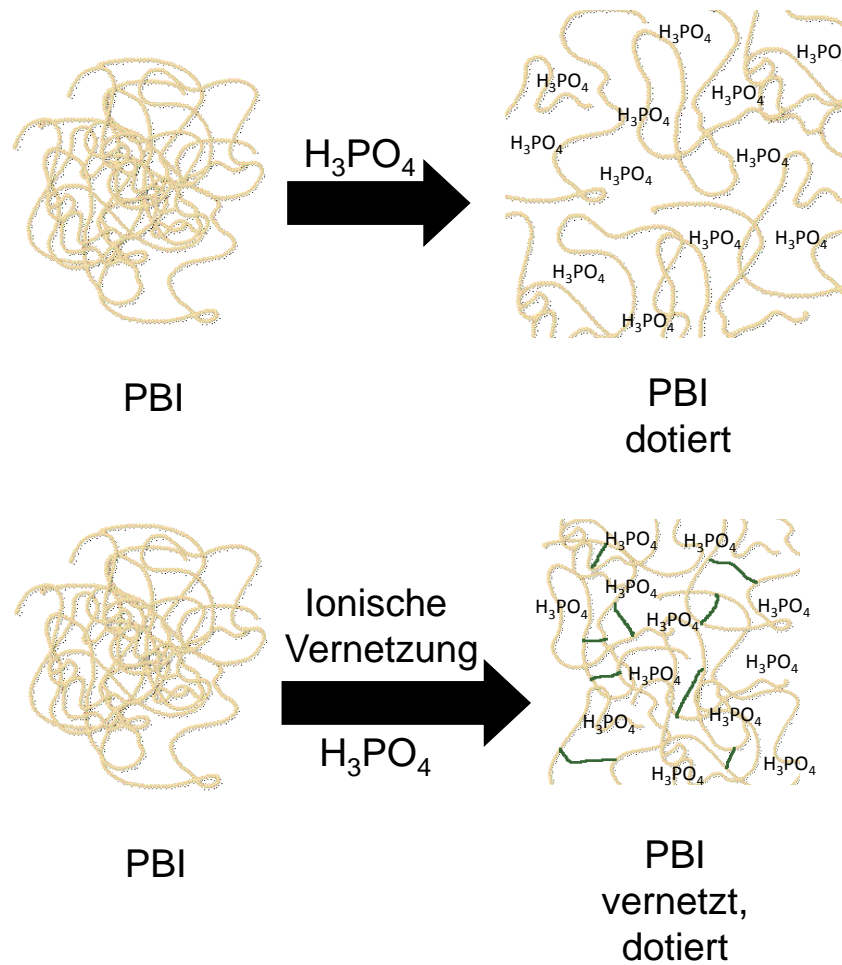


Abbildung 2: Schematische Darstellung der ionischen Vernetzung und ihre Auswirkung auf die Membran

Schon bei der Membran-Elektroden-Herstellung muss darauf geachtet werden, dass die Press-temperatur nicht unterhalb der Glasübergangstemperatur des Membranmaterials liegt, da es sonst zu einer schlechten Anbindung der Membran an die Elektroden kommt, woraus niedrigere Leistungen in der Brennstoffzelle resultieren [10]. Die teilfluorierten sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere werden aus einem sulfonierten hydrophilen Monomer und aus einem hydrophoben Monomer hergestellt. Bei dem hydrophilen Monomer handelt es sich zum einen um Tetrafluor(trifluormethyl)sulfonsäure (**TFMBSA**) und zum anderen um Tetrafluorpyridinsulfonsäure (**TFPSA**), beim hydrophoben Monomer dagegen um kommerziell erhältliche Monomere, die bereits in der Literatur beschrieben sind. In Abbildung 3 ist schematisch die Vorgehensweise zur Herstellung einer Basenüberschussblendmembran dargestellt.

Da bei fluorierten Monomeren die Sulfonsäuregruppe nicht direkt eingeführt werden kann, besteht die Synthese von **TFMBSA** und **TFPSA** aus zwei Synthesestufen. Es wird zu-

nächst das Thiol als Zwischenstufe hergestellt, das im zweiten Schritt zur Sulfonsäure oxidiert wird. Der Vorteil eines perfluorierten sulfonierten Monomers oder Polymers liegt in der höheren Acidität der Sulfonsäure, wodurch die ionische Vernetzung besser ausgebildet werden kann. Ebenfalls wird durch die Fluoratome der hydrophobe Charakter des Monomers erhöht, wodurch die Wasseraufnahme in der Membran erniedrigt wird. Anschließend werden die Monomere **TFTFMBSA** und **TFPSA** mit verschiedenen kommerziell erhältlichen Monomeren in einer nukleophilen aromatischen Substitution mittels Polykondensation umgesetzt. Dabei werden verschiedene Molverhältnisse der Monomere untersucht, um möglichst hohe Molmassen zu erreichen. Hohe Molmassen erhöhen zum einen die Stabilität und zum anderen die Lebensdauer der Membran, da die Radikale längere Zeit benötigen, um das Polymer zu degradieren. Bei polyfunktionellen Monomeren wie **TFTFMBSA** oder **TFPSA** besteht jedoch immer die Gefahr, dass während der Reaktion eine Vernetzung eintritt und dreidimensionale Netzwerke ausgebildet werden. Die Vernetzungsreaktion ist nicht reversibel. Das entstandene Polymer ist dann in jedem Lösungsmittel unlöslich, was zur Folge hat, dass daraus keine Membran hergestellt werden kann. Daher ist es wichtig bei der chemischen Umsetzung von polyfunktionellen Monomeren bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten, um die Vernetzungsgefahr so klein wie möglich zu halten.

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Membranmaterialien für Brennstoffzellen im Temperaturbereich von 100-180 °C zu synthetisieren und diese auf ihre thermische und chemische Stabilität sowie ihre Leistung in der Brennstoffzelle hin zu untersuchen.

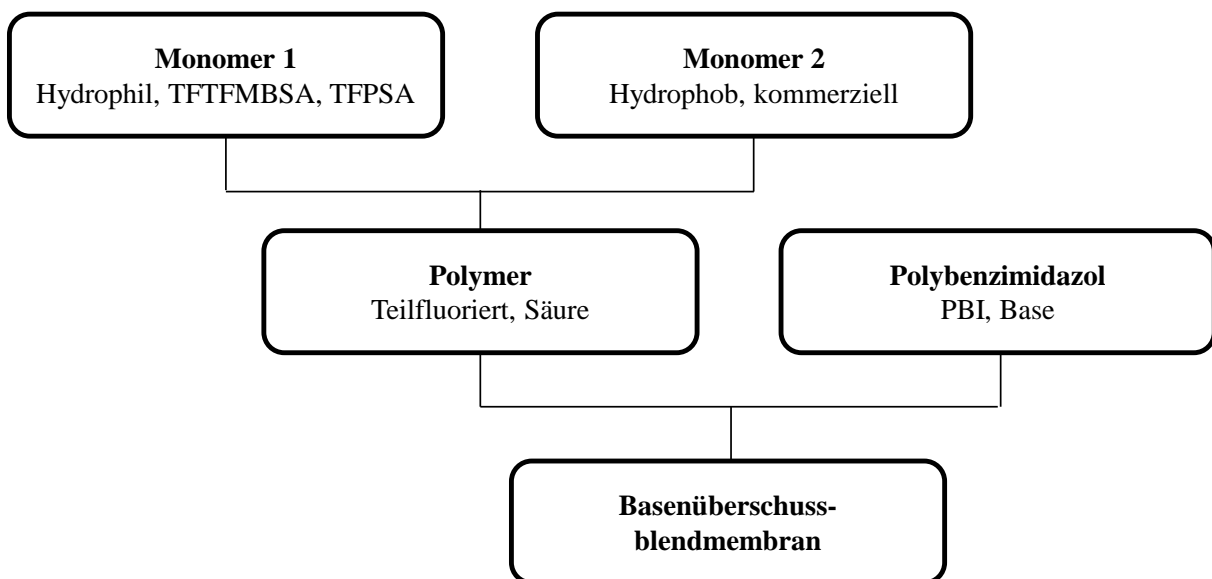


Abbildung 3: Schema zur Darstellung einer Basenüberschussblendmembran

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Funktionsweise und Übersicht von Brennstoffzellen

Die Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die kontinuierlich zugeführten Brennstoff, beispielsweise Wasserstoff oder Methanol, direkt in elektrische Energie umwandelt. Der Aufbau einer Zelle wird anhand einer PEMFC in Abbildung 4 erläutert. Ein Vorteil der Brennstoffzelle gegenüber der konventionellen Stromerzeugung ist ihr einfaches Funktionsprinzip. Eine Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, Anode und Kathode, die räumlich durch einen Elektrolyten voneinander getrennt sind. Bei einer PEM-Brennstoffzelle (PEMFC) handelt es sich bei dem Elektrolyten um eine Polymermembran, die für Protonen (H^+) durchlässig ist. Das Anoden- und Kathoden-Material enthält meistens Edelmetalle, wie beispielsweise Platin oder Palladium zur Katalyse der Brennstoffzellenreaktion [11].

In der Brennstoffzelle findet sowohl eine Reduktion als auch eine Oxidation statt, die räumlich voneinander getrennt ablaufen. Dabei wird an der Anode der Wasserstoff oxidiert (Gleichung 1), wobei Wasserstoffionen entstehen. Durch das angelegte elektrische Feld wandern die Wasserstoffionen durch die Membran zur Kathodenseite. Die Elektronen fließen durch einen äußeren Stromkreis ebenfalls auf die Kathodenseite. Auf der Kathodenseite wird Sauerstoff mit Hilfe der Elektronen und Wasserstoffionen zu Wasser reduziert (Gleichung 2). Der gesamte Vorgang wird auch als „kalte Verbrennung“ bezeichnet.



Die Brennstoffzelle kann bei verschiedenen Betriebstemperaturen und Betriebsdrücken betrieben werden, daher wird grundsätzlich zwischen fünf verschiedene Brennstoffzellentypen unterschieden [6; 12-16].

1. Niedertemperatur – Brennstoffzellen:

Alkalische-Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell, AFC)

Der Temperaturbereich liegt zwischen 60 und 120 °C, üblicherweise wird die Zelle bei 80 °C betrieben. Als Elektrolyt dient konzentrierte Kalilauge.

(Polymerelektrolyt-)Membran-Brennstoffzelle (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC, (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

Hier liegt die Betriebstemperatur zwischen 50 und 120 °C, ein typischer Wert ist 80 °C. Als Elektrolyt wird eine Polymermembran verwendet, die saure Gruppen für den Protonentransport enthält. Üblicherweise werden Sulfonsäuregruppen als Protonenleiter verwendet.

2. Mitteltemperatur – Brennstoffzellen:

Phosphorsaure Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

Bei der PAFC liegt der Temperaturbereich zwischen 160 und 220 °C, wobei ein typischer Wert 200 °C beträgt. In diesem Fall dient als Elektrolyt Phosphorsäure, die über ein basisches Polymer wie Polybenzimidazol durch eine starke Säure-Base Wechselwirkung gebunden wird.

3. Hochtemperatur – Brennstoffzellen:

Schmelzcarbonat – Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

Der Temperaturbereich einer MCFC liegt zwischen 620 und 660 °C, wobei die Zelle üblicherweise bei 650 °C betrieben wird. Als Elektrolyt dient eine Schmelze aus Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonaten in einer festen Matrix.

Oxidkeramische Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

Bei der SOFC liegt die Betriebstemperatur zwischen 800 und 1000 °C, ein typischer Wert ist 950 °C. In diesem Fall wird als Elektrolyt festes Yttrium das mit Zirkoniumoxid stabilisiert ist, als Leiter verwendet. (O^{2-} Leiter)

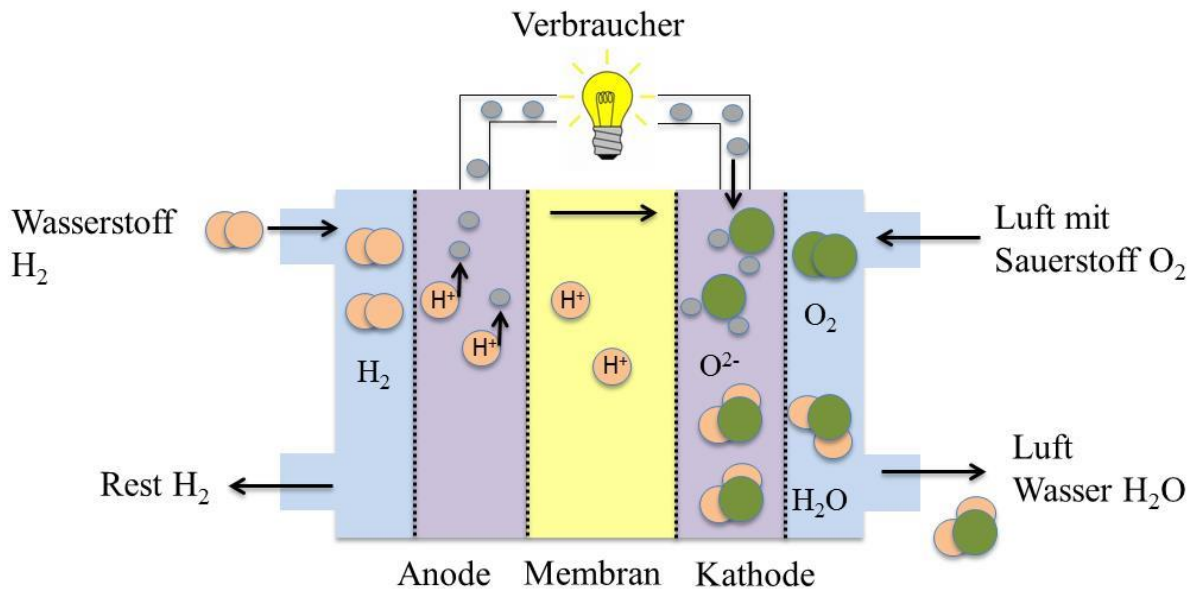


Abbildung 4: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer PEMFC [17]

2.2 Anforderungen an das Membranmaterial

Die Polymerelektrolytmembran ist während des Brennstoffzellenbetriebs den unterschiedlichsten Bedingungen ausgesetzt und muss daher gewisse Voraussetzungen erfüllen.

Eine der wichtigsten Anforderungen an eine Polymerelektrolytmembran ist eine hohe Protonenleitfähigkeit bei gleichzeitig geringem Ohm'schem Widerstand, um den Transport der H^+ -Ionen zu ermöglichen. Des Weiteren spielt die mechanische Stabilität der Polymerelektrolytmembran eine wichtige Rolle. Die Polymerelektrolytmembran sollte im trockenen Zustand nicht zu spröde sein, im feuchten Zustand nicht zu stark quellen und undurchlässig für Elektronen sein. Da die Membran einerseits auf der Anodenseite stark oxidierenden und auf der Kathodenseite stark reduzierenden Bedingungen ausgesetzt ist, muss die Membran auch eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität aufweisen. Des Weiteren sollte sie eine geringe Permeabilität für Reaktanden aufweisen, das heißt einen reduzierten Brennstoff-Crossover. Durch den Crossover kann es zu Brennstoffverlusten, Wirkungsgrad- als auch Leistungseinbußen durch Mischpotentialbildung an der Kathode kommen. Eine optimale Adhäsion der Membran an den Elektroden sollte vorliegen, um Leistungseinbußen durch ein Ablösen der Membranelektrodeneinheit (MEA) während des Brennstoffzellenbetriebs zu verhindern. Aus betriebswirtschaftlichen Gründen sollen die Membranen kostengünstig sein und eine hohe Lebensdauer besitzen.

2.3 Entwicklung von Membranmaterialien

Im vorliegenden Kapitel wird auf die bisherigen Entwicklungen in der Forschung zu neuen Membranmaterialien eingegangen.

Aufgrund der hohen chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität wird in kommerziell erhältlichen Brennstoffzellen in der Regel Nafion[®] von Du Pont als Polymerelektrolytmembran eingesetzt [18-21]. Nafion[®] besteht aus einer hydrophoben perfluorierten Hauptkette und aus Seitenketten, die hydrophile Sulfonsäuregruppen besitzen. Die Struktur von Nafion[®] ist in Abbildung 5 dargestellt.

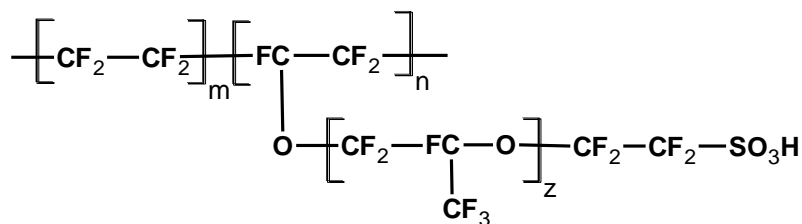


Abbildung 5: Struktur von Nafion

Da gute Protonenleitfähigkeiten allerdings nur im vollständig hydratisierten Zustand von Nafion[®] erreicht werden können, liegt die maximale Betriebstemperatur einer PEMFC mit Nafion[®] bei 80 °C. Oberhalb dieser Temperatur fällt die Protonenleitfähigkeit stark ab, so dass ohne einen externen Befeuchter die Protonenleitfähigkeit nicht weiter aufrechterhalten werden kann [22;23]. Ein weiterer Nachteil ist der Verlust der mechanischen Stabilität von Nafion bei hohen Temperaturen aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur von 80 bis 120 °C [18]. Daher wird ein großer Forschungsaufwand betrieben, um Polymerelektrolytmembranen zu entwickeln, die sowohl gute Protonenleitfähigkeiten, als auch gute thermische und chemische Eigenschaften bei Temperaturen oberhalb von 100 °C aufweisen. Diese Membranen können in folgende Kategorien unterteilt werden:

- (i) modifizierte PFSA-Membranen
- (ii) alternative Membranen, basierend auf teilfluorierten und aromatischen kohlenwasserstoffhaltigen Polymeren
- (iii) anorganisch-organische Kompositmembranen
- (iv) Säure-Base-Polymermembranen, wobei üblicherweise das basische Polymer mit einer nicht flüchtigen anorganischen Säure dotiert oder mit einem sauren Polymer geblendet wird.

Auf die einzelnen Membrantypen wird auf den folgenden Seiten genauer eingegangen.

(i) Modifizierte PFSA-Membranen

Ein großer Nachteil einer PFSA-Membran bei einer Betriebstemperatur über 100 °C besteht darin, dass die Membran anfängt auszutrocknen, und somit die Protonenleitfähigkeit stark abfällt. Die Membran ist nicht mehr ausreichend hydratisiert, um Kanäle auszubilden, die für den Protonentransport benötigt werden [19]. Um die Wassermoleküle in den Poren bzw. Kanälen der Membran festzuhalten, besteht die Möglichkeit, hydrophile anorganische Materialien in die Membran, beispielsweise Nafion[®], einzubetten, um die Bindung von Wasser zu verbessern. Die Wassermoleküle werden dabei über starke Wasserstoffbrücken mit dem anorganischen Material gebunden. Die ersten Versuche werden an Nafion 117 durchgeführt, wobei Heteropolysäuren in die Membran eingebettet werden [24]. Im Laufe der Zeit haben Yang et al. weitere Heteropolysäuren untersucht [25]. Zuerst konnten mit dieser Methode gute Ergebnisse bis zu Temperaturen von 115 °C erreicht werden. Jedoch hat sich herausgestellt, dass die Heteropolysäure durch das entstehende flüssige Wasser mit der Zeit aus der Brennstoffzelle ausgewaschen wird, wodurch die Leistung der Brennstoffzelle stark abfällt. Um dieses Problem zu umgehen, werden feste Materialien wie beispielsweise Zirkoniumphosphat oder Zirkoniumsulfat [25] in die Membran eingebettet. Der Vorteil dieser Materialien besteht darin, dass diese unlöslich sind und gleichzeitig eine, wenn auch geringe, Eigenprotonenleitfähigkeit aufweisen. So zeigt Zirkoniumphosphatglas eine Protonenleitfähigkeit von 10^{-2} S/cm bei Raumtemperatur und vollständiger Hydratisierung [26]. Yang et al. und Costamagna et al. haben gezeigt, dass durch das Einbetten von Zirkoniumphosphat in die Poren von Nafion[®], die Leitfähigkeit um den Faktor vier verbessert werden kann [25; 26]. Dabei konnte die Brennstoffzelle bis zu einer Betriebstemperatur von 130 °C betrieben werden. Sobald jedoch die relative Feuchte auf Werte unterhalb von 90 % abfällt, sinkt auch die Leistung der Zelle. Dieser Effekt tritt bei allen PEMFCs auf, deren Protonenleitfähigkeit auf Basis von Wasser beruht. Daher ist die Temperatur des Befeuchters durch den Siedepunkt von Wasser begrenzt. Eine Möglichkeit, die Siedetemperatur von Wasser zu erhöhen, ist es, den Druck der Zelle zu erhöhen. Bei einer Temperatur von 150 °C müsste somit ein Druck von 5 bar angelegt werden. Um daher bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, müssen Materialien entwickelt werden, deren Protonenleitfähigkeitsmechanismus nicht auf Wasser basiert. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, Phosphorsäure als Protonenleiter zu verwenden. Hierauf wird später noch genauer eingegangen.

(ii) Alternative Membranen basierend auf teilfluorierten und aromatischen kohlenwasserstoffhaltigen Polymeren

Im Anfangsstadium der Entwicklungsarbeiten zur Brennstoffzelle sind bereits Forschungsarbeiten im Bereich von aromatischen kohlenwasserstoffhaltigen Polymeren durchgeführt worden. Diese werden jedoch zunächst aufgrund der geringen thermischen und chemischen Stabilität der Polymere eingestellt. Diese Polymere besitzen jedoch einige positive Eigenschaften gegenüber den perfluorierten Kohlenwasserstoffe, was für einen Einsatz in der Brennstoffzelle spricht. Zum einen sind die aromatischen Polymere kostengünstiger als die perfluorierten Polymere und zum anderen sind sie in vielen Variationen kommerziell erhältlich. Des Weiteren besitzen Polymere mit polaren Gruppen eine höhere Wasseraufnahme über einen größeren Temperaturbereich, da sich das Wasser hauptsächlich an die polaren Gruppen des Polymers bindet. Die Lebensdauer der Polymere kann durch entsprechendes Moleküldesign ebenfalls deutlich erhöht werden. Hier steht eine Vielzahl von Monomeren kommerziell zur Verfügung, die als Ausgangsprodukt für Polymere verwendet werden können. Ein weiteres Problem der perfluorierten Polymere ist ihre Wiederaufbereitung, da hierfür aufwendige Verfahren entwickelt werden müssen.

In den sechziger Jahren wird als erste Generation von alternativen Brennstoffzellen-Membranen, unter anderem Polystyrolsulfonsäure und seine Derivate, als Membran für die PEMFC eingesetzt. Diese Membranen besitzen jedoch eine geringe Lebensdauer, da sie tertiäre C-H-Bindungen enthalten, die leicht von Radikalen angegriffen werden können, die während der Brennstoffzellen-Reaktion als Zwischenprodukte entstehen [5]. Daher sind Arylenhauptketten-Polymere zu bevorzugen, da sie eine C-H Bindungsenergie von ca. 435 kJ/mol aufweisen, im Gegensatz zu den aliphatischen Verbindungen mit einer C-H Bindungsenergie von ca. 350 kJ/mol. Durch die höhere Bindungsenergie sind aromatische Polymere gegenüber oxidativen Angriffen besser geschützt als die aliphatischen Polymere. Um die Ausbildung von Kanälen für den Protonentransport zu erleichtern, sollten die aromatischen Polymere flexible Gruppen enthalten. Beispiele für Verbrückungsglieder können einzelne Atome wie beispielsweise Schwefel in Poly(phenylsulfid) (PPS) (Struktur 2 in Abbildung 6) oder ein Sauerstoff in Poly(phenylenoxid) (PPO) sein. (Struktur 6 in Abbildung 6) Weitere Beispiele für Verbrückungsglieder sind $-\text{SO}_2-$ in Polysulfonen (Struktur 7 in Abbildung 6), $-\text{NHCO}-$ in Polyamiden, $-\text{COO}-$ in Polyestern (Struktur 5 in Abbildung 6) und $-\text{CO}-$ in Polyketonen. (Abbildung 6)

Zur Herstellung der sulfonierten Polymere müssen die Ausgangspolymere, wie beispielsweise Poly(arylenetheretherketon) (PEEK), sulfoniert werden. Die Sulfonierung kann mit verschiedenen Sulfonierungsmitteln durchgeführt werden. In der Regel werden unter anderem konzentrierte Schwefelsäure [27], Chlorsulfonsäure [28], Schwefeltrioxid [29; 30] oder Acetylsulfat [31] verwendet. Bei der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure oder konzentrierter Schwefelsäure besteht die Gefahr, dass die Molmasse des Polymers durch chemische Degradation aufgrund deren oxidativen Eigenschaften abnimmt. Jedoch haben Bishop et al. gezeigt, dass durch Wahl der Reaktionszeit und Konzentration des Sulfonierungsmittels, die chemische Degradation verhindert und ein Sulfonierungsgrad von 100% erreicht werden kann [32]. Bei der Reaktion herrscht ein Gleichgewicht zwischen Sulfonierung und Desulfonierung. Aus diesem Grund kann auf diese Weise kein statistisches Polymer mit einem Sulfonierungsgrad kleiner als 30% hergestellt werden. Dieses Verhalten haben Bailly et al. [33] und Jin et al. [27] untersucht.

McGrath et al. untersuchten Poly(arylenethersulfon)e in Bezug auf die Verwendbarkeit in der PEMFC. Durch Polykondensation von SDCDPS und Biphenol haben sie ein Polymer mit 40 mol% SDCDPS erhalten, das eine Molmasse von 50 000 g/mol aufweist. Dieses haben sie bezüglich ihrer Wasseraufnahme und Protonenleitfähigkeit charakterisiert. Dabei haben sie festgestellt, dass die Wasseraufnahme stärker abhängig ist von der Temperatur und der relativen Feuchte, als dies bei Nafion[®] der Fall ist. Eine Begründung liegt in der geringeren Säurestärke der Sulfonsäuregruppen in BPSH-40. [34] Um somit annähernd die Protonenleitfähigkeit von Nafion[®] zu erreichen, wird eine höhere Wasseraufnahme benötigt. Bei steigenden Temperaturen, zeigt sich jedoch der Vorteil von BPSH-40 gegenüber Nafion[®], da hier die Protonenleitfähigkeit nicht so stark von der Temperatur abhängt. So kann bei einer Temperatur von 100°C eine Leitfähigkeit von 0,10 S/cm erreicht werden [34]. Aufgrund der stärkeren Bindungsenergie von C-F-Bindungen weisen teilfluorierte Polymere eine höhere thermische und chemische Stabilität auf, als Polymere mit C-H-Bindungen. So zeigt beispielsweise Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) (Struktur 2 in Abbildung 7) eine exzellente chemische Stabilität und einen Schmelzpunkt von 370 °C. Aus diesem Grund wird auch an teilfluorierten Polymeren aktiv geforscht. Scherer et al. haben Poly(tetrafluorethylen-hexafluorpropylen) (FEP)-Filme auf ihre Verwendung in der PEMFC untersucht [35]. Zur Herstellung der FEP-Filme werden diese zunächst bestrahlt, wobei Radikalstellen in der Polymerkette entstehen und anschließend Styrol-Gruppen mittels Pfropfreaktion mit Divinylbenzol (DVB) als Vernetzer eingebracht werden.

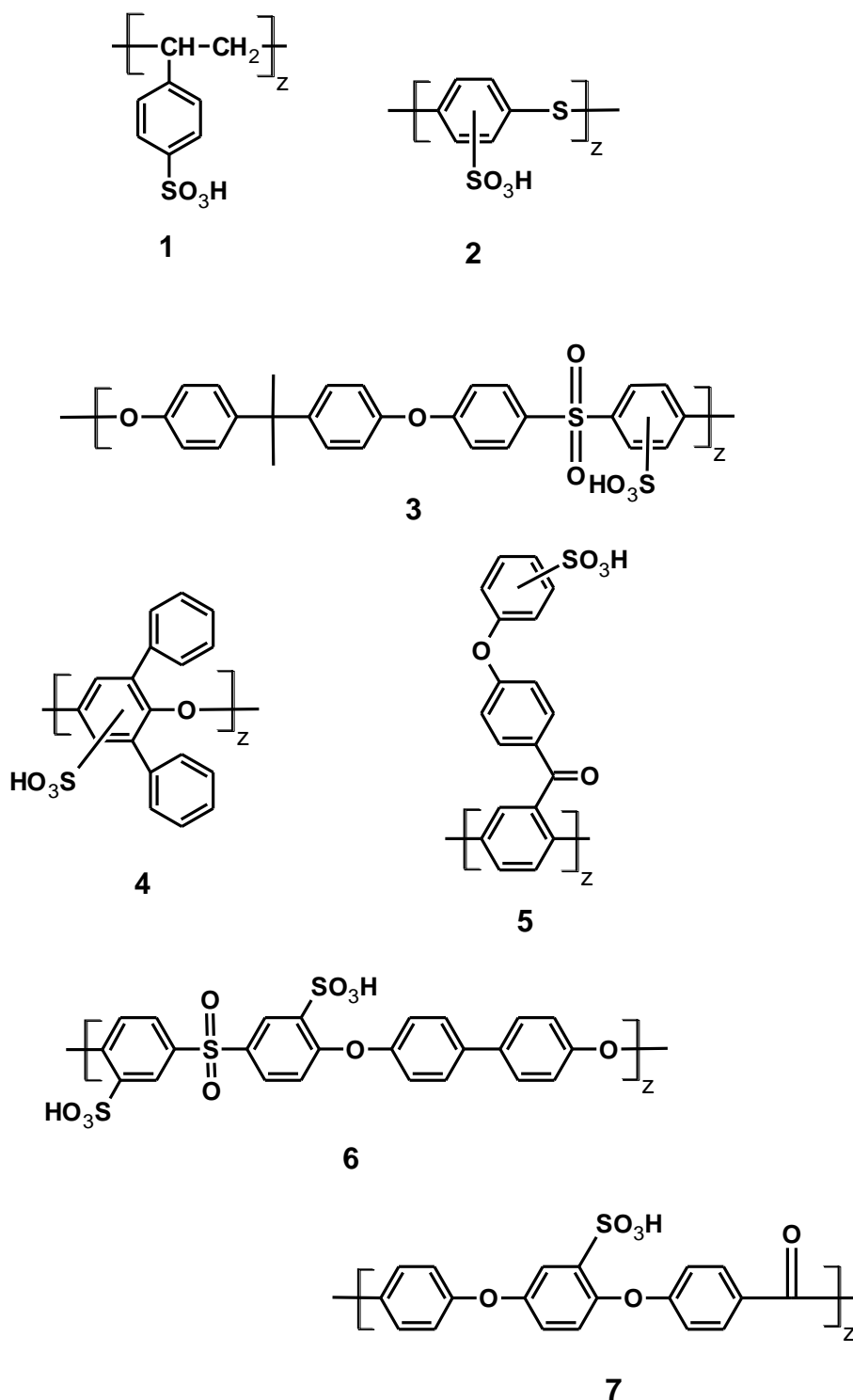


Abbildung 6: Chemische Struktur einiger nichtfluorierten Polymer-elektrolytmembranen: sulfoniertes Polystyrol (1), sulfoniertes PPS (2), sulfoniertes PSF (3), sulfoniertes Poly(2,6-diphenyl-4-phenylenoxid) (4), sulfoniertes PPBP (5), sulfoniertes SPSU (6), sulfoniertes PEEK (7)

Anschließend wird der Film sulfoniert, um eine protonenleitfähige Polyelektrolytmembran zu erhalten. Mit dieser Methode konnte eine Lebensdauer von 5 000 Stunden bei einer Temperatur von 85 °C erzielt werden [36]. Eine weitere Arbeit ist von Sundholm et al. an Poly(vinylidendifluorid) (PVDF) (Struktur 1 in Abbildung 7) durchgeführt worden. Auch hier konnten gute physikalische und chemische Eigenschaften nachgewiesen werden [37].

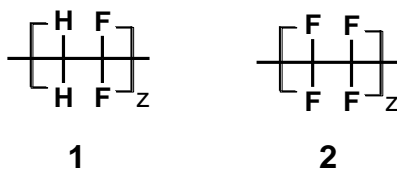


Abbildung 7: Chemische Strukturen einiger perfluorierter und teilfluorierter Polyelektrolytmembranen: PVDF (1), PTFE (2)

(iii) Anorganisch-organische Kompositmembranen

Wie schon unter Punkt (i) beschrieben, können auch in Arylenpolymere anorganische Materialien eingebettet werden. Um eine flexible protonenleitfähige Membran aus anorganischen Materialien zu erhalten, wird ein organisches Polymer als Matrix benötigt. Die Leitfähigkeit des anorganischen Materials kann aufrechterhalten werden, wenn ein organisches Polymer mit leitfähigen Gruppen eingesetzt wird. Jedoch wird es bei zu hohen Gewichtsanteilen des anorganischen Materials schwierig, eine mechanisch stabile Membran zu erhalten, da diese sehr spröde wird. Durch die Zugabe von anorganischen Komponenten kann die Permeation von Sauerstoff deutlich verringert werden und dadurch die Langzeitstabilität nichtfluorierter Membranen erhöht werden [38]. Auch bei der DMFC konnte der Methanol-Crossover bei Arylenketten-Ionomeren, im Vergleich zu Nafion[®], deutlich verringert werden [39].

Bonnet et al. haben eine anorganisch-organische Kompositmembran aus SPEEK und verschiedenen anorganischen Komponenten untersucht [40]. Die organische Komponente SPEEK ist dabei zu 60 % sulfoniert und der Gehalt der anorganischen Komponente in der Kompositmembran beträgt bis zu 40 Gew%. Da der Protonentransport meistens an der Oberfläche der Partikel stattfindet, wird eine große Oberfläche bevorzugt. Durch eine größere Oberfläche kann die Protonenleitfähigkeit erhöht werden. Bonnet et al. haben Leitfähigkeiten von bis zu 0,1 S/cm bei einer Temperatur von 100 °C und 100 % relativer Feuchte erreicht. Das Problem der anorganisch-organisch-Kompositmembran liegt in der benötigten hohen relativen Feuchte, die für eine gute Protonenleitfähigkeit benötigt wird. Dadurch ist ihre Betriebstemperatur auf 120 °C begrenzt.

(vi) Säure-Base-Polymerelektrolytmembranen

Eine weitere Alternative zur Darstellung von protonenleitfähigen Membranen sind die Säure-Base-Polymerelektrolytmembranen. Dabei werden Polymere, die basische Gruppen wie beispielsweise Imine, Amide oder Imid enthalten, mit starken oder schwachen Säuren gemischt. Das basische Polymer fungiert als Protonenakzeptor, wodurch ein Ionenpaar zwischen der Säure und der basischen Gruppe gebildet wird. Zu Beginn dieser Arbeiten werden unter anderem Poly(acrylamid) (PAAM), Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) und Poly(ethylenimin) (PEI) verwendet, was Lasségues in einem Review zusammengefasst hat [41]. Dabei können hohe Leitfähigkeiten mit amphoteren Säuren, wie Phosphorsäure oder Phosphonsäure, erzielt werden. Diese beiden Säuren sind, aufgrund ihres amphoteren Charakters, zu bevorzugen, denn sie sind sowohl Protonendonator als auch Protonenakzeptor. Durch den amphoteren Charakter können sich dynamische Wasserstoff-Netzwerke ausbilden, die eine gute Protonenleitfähigkeit gewährleisten. Der Mechanismus beruht dabei auf der dynamischen Bildung und Brechen von Wasserstoffbrücken, welcher von Kreuer et al. untersucht wurde [42-44]. Die Phosphorsäure protoniert dabei das Stickstoffatom der basischen Polymere, was Bouchert et al. durch FTIR-Messungen nachweisen konnten [45]. Im Bereich von $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ tritt während des Dotierens ein breites Signal auf, was die Valenzschwingung vom protonierten Stickstoff $\nu(\text{N}^+\text{-H})$ anzeigt. Die Signale im Bereich von $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ sind charakteristisch für die Anionen der Phosphorsäure (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-). Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Phosphor- und Phosphonsäure als Protonenleiter ist ihre hohe thermische Stabilität und der geringe Dampfdruck bei hohen Temperaturen.

Der Protonentransport einer dotierten Membran beruht, wie bei den Niedertemperaturmembranen (NT-Membranen), je nach relativer Feuchte und Temperatur auf zwei unterschiedlichen Mechanismen. Dabei beruht der Protonentransport bei hohen Feuchten und Temperaturen unterhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$ auf dem Grotthuß-Mechanismus [45-48], während bei hohen Temperaturen und niedrigen Feuchten der vehicle-Mechanismus überwiegt [49; 50]. Nach dem Grotthuß-Mechanismus „hüpfen“ die Protonen zwischen zwei Molekülen hin und her, was in Abbildung 8 dargestellt ist.

Bei niedrigen Temperaturen ist der Grotthuß-Mechanismus durch die hohe Viskosität der Phosphorsäure beeinträchtigt. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität, aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung ab und der Mechanismus geht in den vehicle-Mechanismus über. Der Protonentransport beim vehicle-Mechanismus beruht nun nicht mehr

auf dem Transport einzelner Protonen entlang einer Kette, sondern das Proton ist über Wasser bzw. Phosphorsäure-Moleküle solvatisiert. Dadurch kann das Proton selbständig durch die Membran wandern. Geormezi et al. untersuchten Poly(arylenether), die Pyridineinheiten sowohl im Backbone als auch in der Seitenkette enthalten [51] (Abbildung 9). Poly(arylenether) besitzen eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität, während die Pyridineinheiten die Phosphorsäure an sich binden. Die dabei hergestellten Polymere weisen eine Molekularmasse von bis zu 50 000 g/mol auf und zeigen gute Filmbildungseigenschaften. Die chemische Stabilität wird mittels FT untersucht und zeigt sehr gute Ergebnisse. Nach 72 h kann keine Massenabnahme festgestellt werden, was auf eine hohe chemische Stabilität hindeutet. Dies wird auch anhand der thermischen Stabilität vor und nach dem FT beobachtet. Die Polymere weisen nach dem FT immer noch eine sehr hohe thermische Stabilität von über 400 °C auf. Mit den hergestellten Polymeren können Dotierungsgrade von bis zu 900 Gew.% erreicht werden. Beim Dotieren werden die Polymere bzw. die Membranen in eine anorganische Säure für eine bestimmte Zeit eingelegt. Hierbei diffundiert die anorganische Säure in die Membran. Wieviel von der anorganischen Säure in die Membran diffundiert ist, wird über den Dotierungsgrad ermittelt. Der Dotierungsgrad kann z.B. in Gew.% angegeben werden, er stellt die Gewichtszunahme durch die Dotierung mit Phosphorsäure in Bezug auf das Anfangsgewicht der undotierten Membran dar. Somit bedeutet ein Dotierungsgrad von 900 Gew.%, dass sich die Masse der Membran um das Neunfache nach der Dotierung erhöht hat. Jedoch spielt die chemische Struktur eine große Rolle dabei, wieviel Phosphorsäure von der Membran aufgenommen werden kann [51]. Bei Dotierungsgraden höher als 500 Gew% treten beim Einbau in die Zelle Probleme auf. Die mechanische Stabilität der Membran nimmt bei hohen Dotierungsgraden stark ab, wodurch es beim Einbau in die Zelle zur Ausbildung von Rissen oder Löchern, aufgrund des hohen Anpressdrucks der Membran, kommen kann. Des Weiteren löst sich die Membran durch den hohen Dotierungsgrad innerhalb von kurzer Zeit bei 130 °C auf. Deshalb haben Geormezi et al. Brennstoffzellentests mit einem Dotierungsgrad der Membran zwischen 100 und 200 Gew% durchgeführt. Dabei konnten sie Stromdichten von bis zu 750 mA bei 500 mV und 160 °C erzielen. Der Durchbruch im Bereich der Mitteltemperatur-Brennstoffzelle erfolgte, als PBI als Säure-Base-Membran entdeckt wurde. Seither ist PBI die Stand der Technik Membran bei Mitteltemperatur-Brennstoffzellen im Temperaturbereich von 100-200 °C. PBI wird in den Sechzigerjahren als feuerfestes Material in Feuerwehrranzügen und Astronautenanzügen vom United States Air Force Materials Labo-

ratory in Zusammenarbeit mit Dupont und Celanese Research Company verwendet [52]. Das erste PBI wird 1961 von Vogel und Marvel synthetisiert [53].

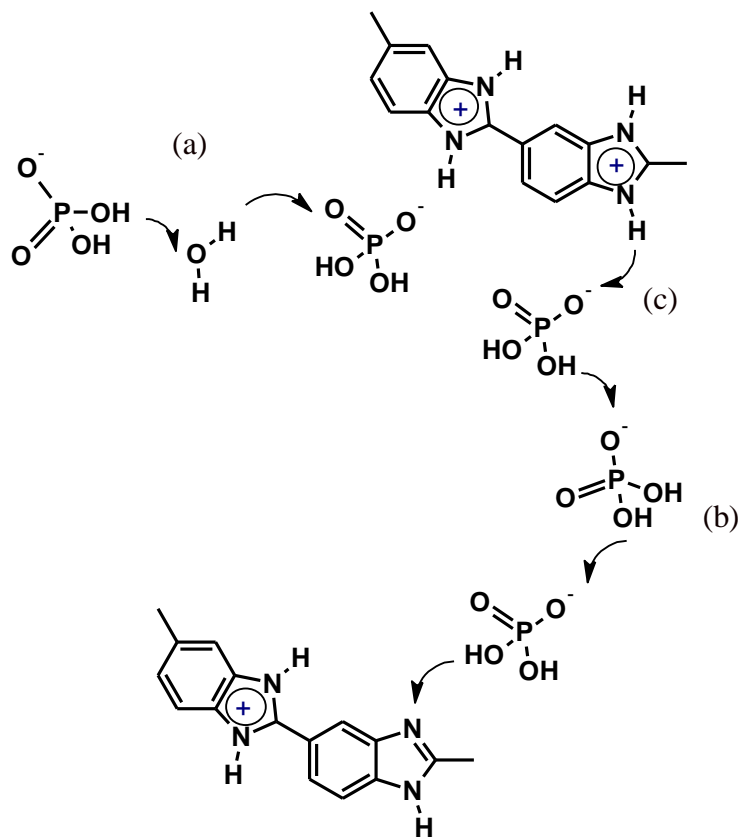


Abbildung 8: Leitfähigkeitsmechanismus einer dotierten Polybenzimidazolmembran mit Phosphorsäure: (a) Wasser-Säure-Protonentransfer, (b) Protonentransfer entlang einer Phosphorsäurekette und (c) Protonentransfer über einen Benzimidazolring und Phosphorsäure

Die Synthese von PBI erfolgt über eine Polymerisation von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl und Diphenylisophthalat, wobei als Nebenprodukte Phenol und Wasser entstehen. Da PBI selbst eine sehr schlechte Protonenleitfähigkeit von 10^{-12} S/cm aufweist, muss die Membran mit einer anorganischen Säure dotiert werden [54]. Der Vorteil einer dotierten PBI Membran besteht in ihrer hohen Protonenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen, ihrer geringen Gasdurchlässigkeit sowie ihrer sehr guten chemischen und thermischen Stabilität. Die Dotierung von PBI-Celazol[®] und anderen Polybenzimidazolen kann mit verschiedenen anorganischen Säuren durchgeführt werden. Asensio et al. [46] haben verschiedene Säuren untersucht und konnten hinsichtlich der Höhe der Protonenleitfähigkeit folgende Reihenfolge der Säuren feststellen: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4 > \text{HCl}$

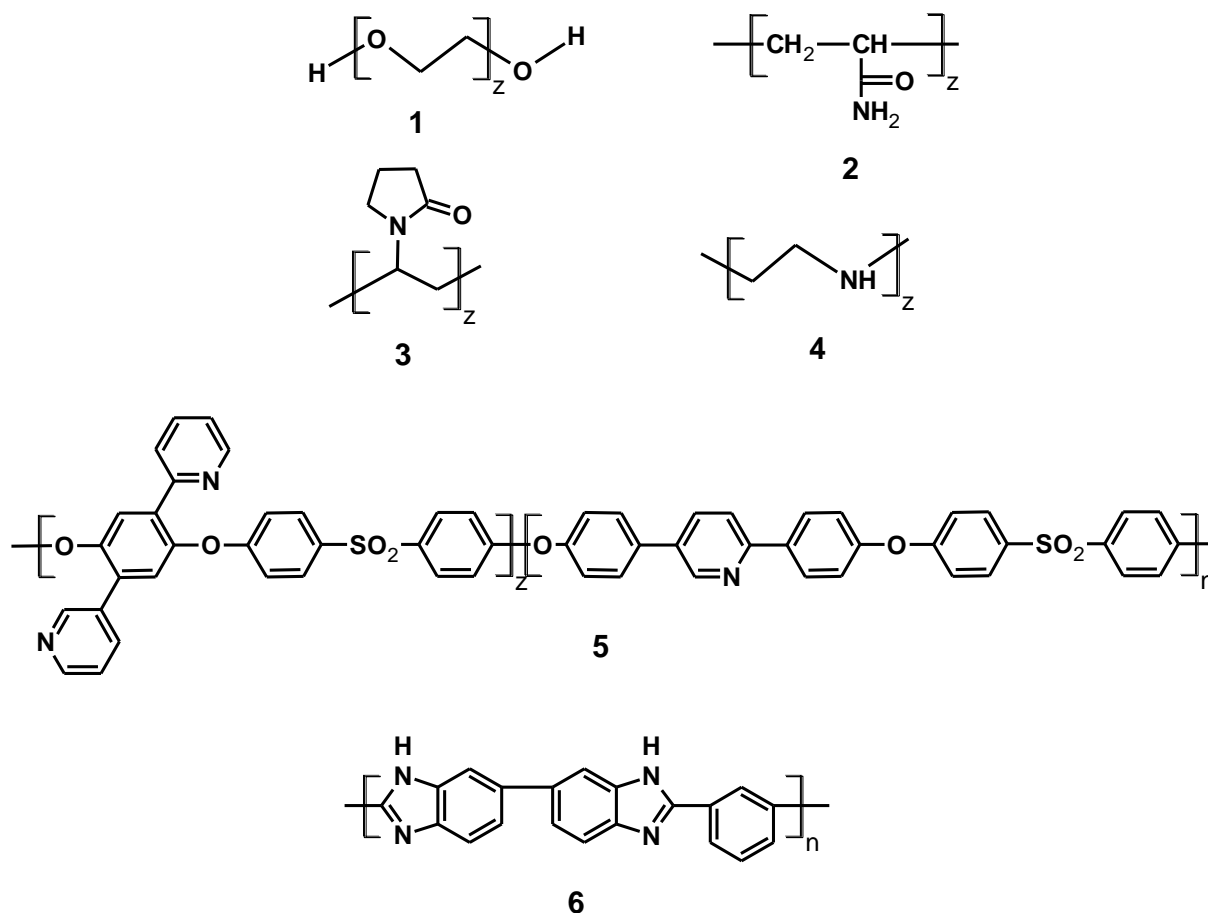


Abbildung 9: Chemische Strukturen einiger Trägerpolymeren: Polyethylenoxid (1), Polyacrylamid (2), Polyvinylpyrrolidon (3), Polyethylenimin (4), Polyarylsulfon mit Pyridineinheiten (5), Polybenzimidazol (Celazol[®]) (6)

Wu et al. konnten beobachten, dass die Protonenleitfähigkeit bei einer H_2SO_4 -dotierten Membran bei einer relativen Feuchte unterhalb von 50 % stark abfällt [55]. Bei hohen Dotierungsgraden können Leistungsdichten von bis zu 350 mW/cm^2 erreicht werden, jedoch nimmt die mechanische Stabilität der Membran stark ab. So konnten die hoch dotierten Membranen bei Temperaturen oberhalb von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht in der Brennstoffzelle eingesetzt werden. Dies ist ein Grund, warum sich trotz der höheren Leitfähigkeit von H_2SO_4 H_3PO_4 als Dotierungsmittel durchgesetzt hat.

Wie bereits erwähnt, protonieren die Säuren das Stickstoffatom am PBI, was mittels FTIR-Messungen nachgewiesen werden konnte. Durch Anwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes kann somit auch der maximale Protonierungsgrad von PBI bestimmt werden. Bouchert et al. haben H_2SO_4 und H_3PO_4 miteinander verglichen und festgestellt, dass im Fall von H_2SO_4 der max. Protonierungsgrad bei eins liegt, während für H_3PO_4 ein Wert von zwei er-

reicht werden kann [45]. Die entsprechenden Anionen sind über starke Wasserstoffbrücken mit dem PBI verbunden. Die weiteren Säure-Moleküle liegen in der Membran „frei“ vor. Bei den gebundenen Phosphorsäuremolekülen an den Stickstoffatomen findet der Protonentransport überwiegend durch den Grotthuß-Mechanismus statt, während bei den „freien“ Säuremolekülen sowohl der Grotthuß- als auch der vehicle-Mechanismus stattfinden kann.

Wainright et al. haben 1995 zum ersten Mal über eine PBI/H₃PO₄-Membran berichtet [56]. Sie haben gezeigt, dass durch Erhöhung des Dotierungsgrads eine höhere Protonenleitfähigkeit erzielt werden kann. So hat eine Membran mit einem Dotierungsgrad von 501 mol% eine zweifach höhere Protonenleitfähigkeit als eine Membran mit einem Dotierungsgrad von 338 mol%. Des Weiteren zeigt die Membran bei steigender Temperatur einen Anstieg der Protonenleitfähigkeit. Die Brennstoffzellenversuche liefern eine Stromdichte von 150 mA/cm² bei 500 mV und einem Dotierungsgrad von 500 mol%. Die Zelle kann 200 h bei 200 mA/cm² betrieben werden, ohne dass ein Verlust der Leistung eintritt. Der Zellwiderstand ist im Wesentlichen unabhängig von dem Gasbefeuchter, sodass das gebildete Wasser an der Kathode zur Unterstützung für die Protonenleitfähigkeit ausreicht. Des Weiteren ist der elektroosmotische Widerstandskoeffizient von Wasser fast null, sodass kein externer Gasbefeuchter für die Brennstoffzelle benötigt wird. Samms et al. untersuchten *m*-PBI auf seine thermische Stabilität mittels TGA sowohl im trockenen als auch im dotierten Zustand. Dabei zeigte sich, dass die Membran im trockenen und im dotierten Zustand eine thermische Stabilität von bis zu 600 °C, unter simulierten Brennstoffzellenbedingungen, aufweist [57]. Die Protonenleitfähigkeiten bewegen sich dabei zwischen 4,0 und 8,0 x 10⁻² S/cm bei 150 °C [52]. Diese Leitfähigkeiten sind im Bereich von Nafion[®] bei Atmosphärendruck und im vollständig hydratisierten Zustand. Auch für das System *m*-PBI/H₂SO₄ werden Leitfähigkeiten im Bereich von *m*-PBI/H₃PO₄ oder weniger erhalten [45; 58-60]. Jedoch gibt es einige Probleme beim Einbau von PBI in die Brennstoffzelle. Für eine hohe chemische Stabilität und Langzeitstabilität wird eine hohe Molmasse benötigt, kommerzielles *m*-PBI weist jedoch nur eine Molmasse von ca. $M_w = 55\,000$ g/mol auf. Ein weiteres Problem ist die geringe Phosphorsäureaufnahme von ca. 6-10 mol PA pro Wiederholungseinheit von PBI, da bei höheren Dotierungsgraden die Membran mechanisch instabil wird, sich auflöst und somit unbrauchbar für die PEMFC wird. So zeigt eine PBI-Membran mit einem Dotierungsgrad von 2,3 mol PA/WE PBI eine mechanische Stabilität von 160 MPa bei 125 °C, während bei 180 °C nur noch eine mechanische Stabilität von 48 MPa erreicht wird [61]. Durch eine Erhöhung der Molmasse kann dieses Problem zum Teil behoben werden, da die mechanische Stabilität erhöht wird.

Während des Brennstoffzellenbetriebs besteht die Gefahr, dass die Phosphorsäure aus der Membran „ausblutet“ und somit die Leistung der Zelle abfällt. Somit wird ein neues Forschungsgebiet eröffnet, um die Membraneigenschaften von PBI zu verbessern und um eine kostengünstige kommerziell erhältliche Membran für die PEMFC zu erhalten.

Um den Dotierungsgrad in der PBI Membran zu erhöhen, haben Kawahara et al. verschiedene anorganische Säuren untersucht [62]. Als anorganische Säuren haben sie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Methan- (oder Ethan)-sulfonsäure auf ihre Verwendbarkeit als Protonenleiter untersucht. Um herauszufinden, in welcher Weise die Säuren mit den basischen Stickstoffatomen in Polybenzimidazol reagieren, werden FTIR-Aufnahmen angefertigt. Dabei zeigt sich, dass die Säuren das PBI protonieren. Bei den Untersuchungen der thermischen Stabilität zeigt die Membran PBI/PA die höchste Stabilität, nach ihr folgen die Membranen mit Schwefelsäure, Methansulfonsäure und Ethansulfonsäure. Ein Grund für die hohe thermische Stabilität von PBI/PA liegt in den Wasserstoffbindungen, die den Polymer/Säure-Komplex stabilisieren.

Staiti et al. versuchten anorganische Materialien in die PBI-Membran einzubringen, um den Dotierungsgrad und somit die Leitfähigkeit zu erhöhen [63]. Sie benutzen Phosphorwolframsäure, das an Siliziumdioxid absorbiert ist. Mit dieser Methode kann eine Leitfähigkeit von $3,0 \times 10^{-3}$ S/cm bei einer Temperatur von 100 °C und einer relativen Feuchte von 100 % erreicht werden. Die Arbeitsgruppe von He et al. haben weitere verschiedene Füllstoffe, wie Zirkoniumphosphat, Phosphorwolframsäure und Siliziumwolframsäure untersucht [64]. Durch Zugabe von 15 Gew.% Zirkoniumphosphat kann die Leitfähigkeit von $6,8 \times 10^{-2}$ S/cm auf $9,6 \times 10^{-2}$ S/cm erhöht werden. Dabei werden die Messungen bei 200 °C und 5 % relativer Feuchte durchgeführt. Durch Einbringen von 20-30 Gew% Phosphorwolframsäure und Siliziumwolframsäure kann keine Verbesserung der Leitfähigkeit erzielt werden.

Zaidi et al. charakterisierten einen Blend aus sulfoniertem PEEK, m-PBI und Borphosphat (BP) [65]. In die Säure-Base-Membran werden 10-40 Gew% BP eingebracht und auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Mit steigendem BP-Gehalt steigt auch die Leitfähigkeit auf ein Maximum von 6×10^{-3} S/cm an. Diese Membran ist jedoch noch nicht dotiert und weist somit eine geringere Leitfähigkeit auf als eine dotierte Membran. Allerdings ist die Leitfähigkeit immer noch höher als die von reinem PBI. Im Laufe der Zeit werden weitere verschiedene PBI Polymere synthetisiert [66]. Diese sind in Abbildung 10 dargestellt und werden ebenfalls mit H_3PO_4 dotiert. Jedoch besteht auch hier eine Begrenzung des Dotierungsgrads, da sich die

Membranen bei zu hohen Dotierungsgraden in der Phosphorsäure auflösen können. Da sich jedoch in der Literatur gezeigt hat, dass ein hoher Dotierungsgrad auch zu einer höheren Protonenleitfähigkeit führt, wird weiter geforscht, um Membranen zu entwickeln, die bei hohen Dotierungsgraden eine gute mechanische Stabilität aufweisen. Eine Methode, um die mechanische Stabilität der PBI-Membran zu verbessern ist, diese ionisch und/oder kovalent zu vernetzen. Die Methode der ionischen Vernetzung hat die Arbeitsgruppe Kerres et al. entwickelt [67-71]. Es wird eine ternäre Membran aus sulfoniertem Polymer, PBI und H_3PO_4 , wobei das basische PBI im molaren Überschuss eingesetzt wird, hergestellt. Hasiotis et al. haben ebenfalls ternäre Membranen untersucht und hervorragende Leitfähigkeiten und mechanische Stabilitäten erhalten [72]. Aufgrund dieser Ergebnisse haben Kerres et al. weitere verschiedene sulfonierte Poly(arylen)-Ionomere synthetisiert, die als Vernetzer in der ternären Membran fungieren können.

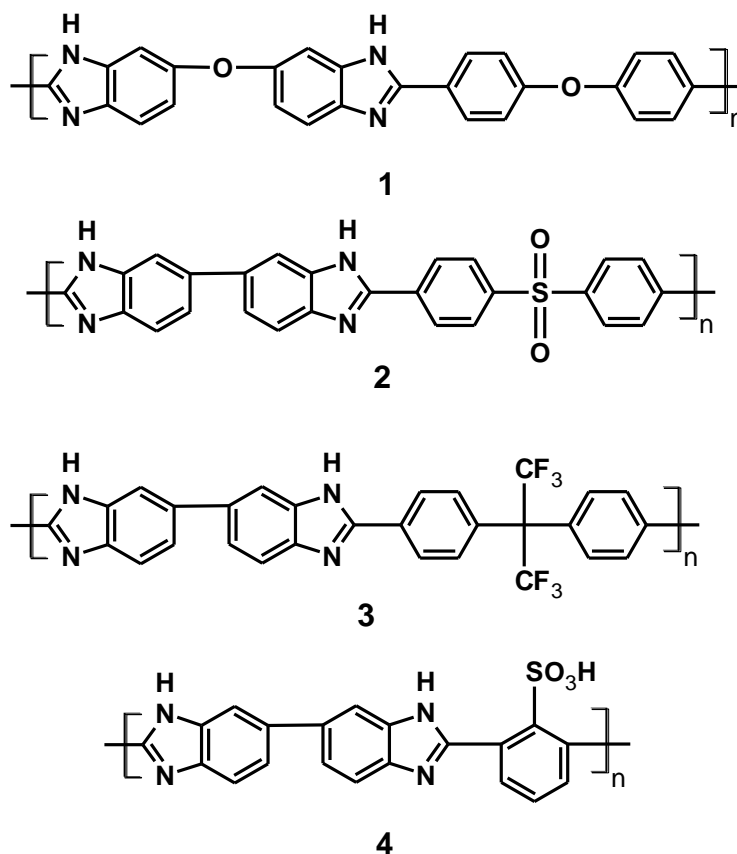


Abbildung 10: Chemische Strukturen einiger PBI-Derivate: PBI-OO (1), SO_2 -PBI (2), F_6 -PBI (3), sulfoniertes PBI (4)

Dabei werden sowohl nichtfluorierte als auch teilfluorierte Polymere hergestellt, wie beispielsweise Poly(arylenether), Poly(arylenthoether), Poly(arylenethersulfon) und Po-

ly(arylenetherketon) [70; 73-76]. Durch die Säure-Base-Wechselwirkung des sulfonierten Polymers mit dem basischen PBI kann ein höherer Dotierungsgrad erreicht werden als bei dem binärem System PBI/H₃PO₄. In der Literatur wird dabei ein Verhältnis von 70 Gew% basischem Polymer (PBI) und 30 Gew% saurem Polymer in der Blendmembran eingesetzt. Bei diesem Verhältnis löst sich in DMAc nach 19 h bei 60 °C nur 12 Gew.% der Membran auf, im Gegensatz zu reinem PBI, das sich schon nach 30 min komplett aufgelöst hat. Kerres et al. verwenden dabei ein teilfluoriertes sulfoniertes Polymer aus Decafluorbiphenyl und Hexafluorisopropylidenphenol [70]. Die Oxidations-Stabilität, die durch den FT ermittelt wird, kann durch die ternäre Blendmembran deutlich verbessert werden. So hat eine reine PBI Membran einen Massenverlust von ca. 50 Gew% bereits nach 40 min, wohingegen die ternäre Membran nach 120 h einen Massenverlust von lediglich 15 Gew% aufweist. Somit kann durch die ionische Vernetzung nicht nur ein höherer Dotierungsgrad erreicht, sondern auch die chemische Stabilität erhöht werden, was in der PEMFC ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. In der Brennstoffzelle können mit der ternären Blendmembran Stromdichten von bis zu ca. 500 mA/cm² bei 170 °C erreicht werden. Der Dotierungsgrad liegt dabei bei 11 mol/ WE PBI. Die ternären Membranen sind daher die aussichtsreichsten Kandidaten für die PEMFC im Temperaturbereich von 100-200 °C.

2.4 Herstellung von Membranmaterialien durch Polykondensation

Die Polykondensation wird nach einer Vorschrift von Kerres et al. durchgeführt [73]. Bei dieser Methode kann auf Toluol, Chlorbenzol oder Benzol verzichtet werden, welches bisher in der Literatur als Azeotrop verwendet wird [75; 77]. Durch Zugabe des Azetrops wird das während der Reaktion entstehende Wasser abgefangen, da es als Nukleophil den aktivierten aromatischen Halogenring angreifen und das unreaktive Biphenol bilden kann. Dadurch wird die Reaktion abgebrochen und es kann keine weitere Kettenverlängerung mehr stattfinden. Um dies zu umgehen, werden in der Literatur die Polykondensationsreaktionen ebenfalls bei hohen Temperaturen durchgeführt [77-81]. Harrison et al. zeigen jedoch, dass hohe Temperaturen die Reaktionen beeinträchtigen, da hier Degradation stattfinden kann [78]. Zur Vermeidung der Degradation haben Kerres et al. die bestehende Methode modifiziert. Um bei niedrigen Temperaturen und ohne Azeotrop arbeiten zu können, wird ein dreifacher Überschuss von Kaliumcarbonat (K₂CO₃) verwendet. In der Literatur wird zwar ebenfalls Kaliumcarbonat als Base verwendet, die die OH-Komponente der Polykondensation durch Bildung des OK-Salzes (Abbildung 11) aktiviert, jedoch wird es nur in einem geringen Überschuss eingesetzt

[77; 78; 81; 82]. Dabei bildet sich das Phenolat, welches die Polykondensation startet. Der Vorteil eines höheren Überschusses der Base liegt darin, dass sich das Phenolat vollständig ausbilden kann und somit kein Wasser entsteht. Der Mechanismus zur Bildung des Phenolats ist in Abbildung 11 dargestellt, wobei durch die Modifizierung von Kerres et al. der letzte Schritt wegfällt. Mit Hilfe des Überschusses an Kaliumcarbonat wird eventuell entstehendes Wasser, durch Bildung von Kaliumcarbonat-Sesquihydrat, gebunden. In Abbildung 12 ist der Ablauf der Polykondensation schematisch dargestellt.

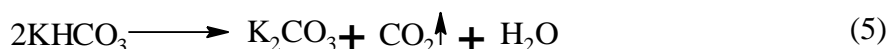


Abbildung 11: Bildung des Phenolats

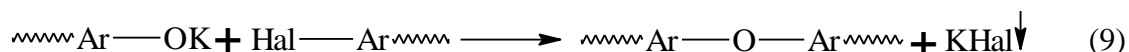
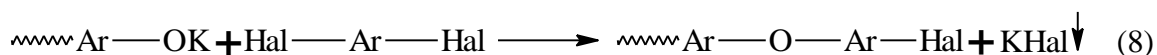
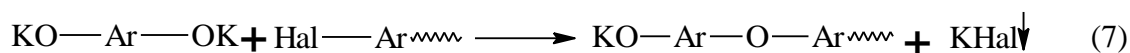
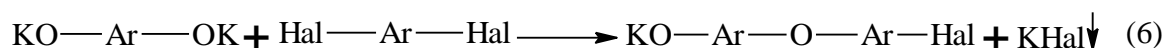
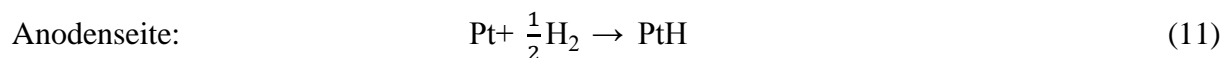
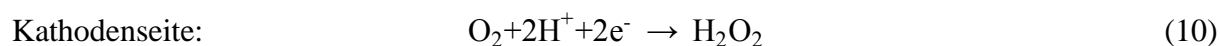


Abbildung 12: Ablauf der Polykondensation

2.5 Chemische Stabilität

Während des Brennstoffzellenbetriebs unterliegt die Polymerelektrolytmembran harten Bedingungen sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite. Dabei können Ionen und Radikale entstehen, die die Membran zerstören. Der genau ablaufende Mechanismus ist noch nicht vollständig geklärt. In der Literatur ist jedoch allgemein anerkannt, dass während des Brennstoffzellenbetriebes Hydroxylradikale ($\text{HO}\cdot$) und Hydroxylperoxyradikale ($\text{HOO}\cdot$)

entstehen, welche für die Degradation der Membran mit verantwortlich sind [38;83]. Dabei können im Abwasser Konzentrationen von bis zu 15 % Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden, aus dem die Radikale entstehen [84]. Die Radikale treten bevorzugt auf der Kathodenseite auf, was auf eine unvollständige Reduktion des Sauerstoffes zurückzuführen ist. Da aber auch der Sauerstoff zu einem geringen Anteil durch die Membran diffundieren kann, können die Radikale auch auf der Anodenseite entstehen [38; 83]. Die chemische Zersetzung findet besonders unter Null-Last-Bedingungen (open circuit voltage, OCV) und niedriger Feuchte statt [85]. Durch die mögliche Permeation des Sauerstoffs durch die Membran, kann an der Kathodenseite der MEA eine Knallgasreaktion stattfinden. Durch diese Reaktion kommt es zum Kurzschluss, und die Temperatur steigt kurzfristig stark an, sodass die Membran schmelzen kann und Löcher entstehen können (Hot Spots). Ein Teil der Katalysatorpartikel gelangt auch in das Membran-Innere, wo sie die mechanische Stabilität und die ionische Leitfähigkeit verringern. Eine Möglichkeit zur Bildung des Wasserstoffperoxids ist in den Gleichungen 10-12 dargestellt:



Als mögliche Angriffspositionen werden in Polyarylenen die *ortho*-Position elektronenschiebender Verbrückungsstellen und die *meta*-Position zur Sulfonsäuregruppe angesehen. In Abbildung 13 ist ein radikalischer Angriff an einem Polyarylen mit verbrückender Ethergruppe dargestellt. Dabei stellen R und R' jeweils Wiederholungseinheiten mit unterschiedlichen Kettenlängen dar [86]. Des Weiteren kann PBI ebenfalls von den Radikalen angegriffen werden, wodurch eine Degradation des Polybenzimidazols stattfindet [87]. Die Radikale können hierbei an zwei verschiedenen Stellen am PBI angreifen. Zum einen kann der Angriff der Radikale am Ende der Kette erfolgen (unzip-Mechanismus) (Abbildung 14) oder innerhalb der Kette (midpoint-Mechanismus) (Abbildung 15). In den Untersuchungen von Liao et al. hat sich gezeigt, dass die Degradation von PBI an den Kettenenden beginnt, indem die endständigen Carbonsäuregruppen von den Radikalen angegriffen und oxidiert werden. Dabei läuft die Reaktion so lange, bis sich stabile Aminogruppen gebildet haben (Abbildung 14). Gleichzeitig greifen die Radikale auch innerhalb der Kette das C-Atom zwischen den beiden Stickstoffatomen an und bilden eine C-OH-Gruppe (Abbildung 15).

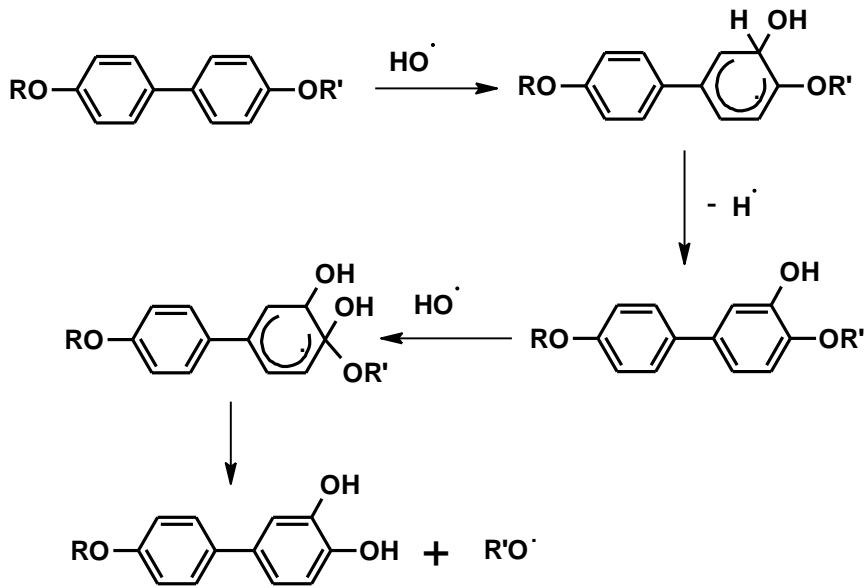


Abbildung 13: Abbaumechanismus von Arylenpolymeren

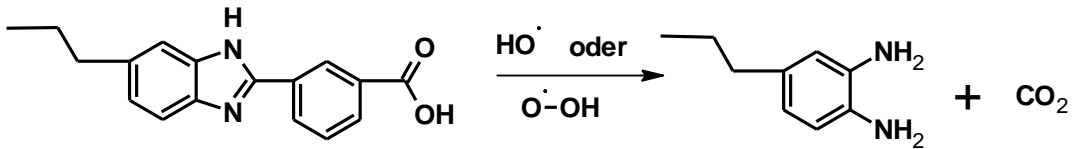


Abbildung 14: Kettenende-Oxidation von PBI während des FT [87]

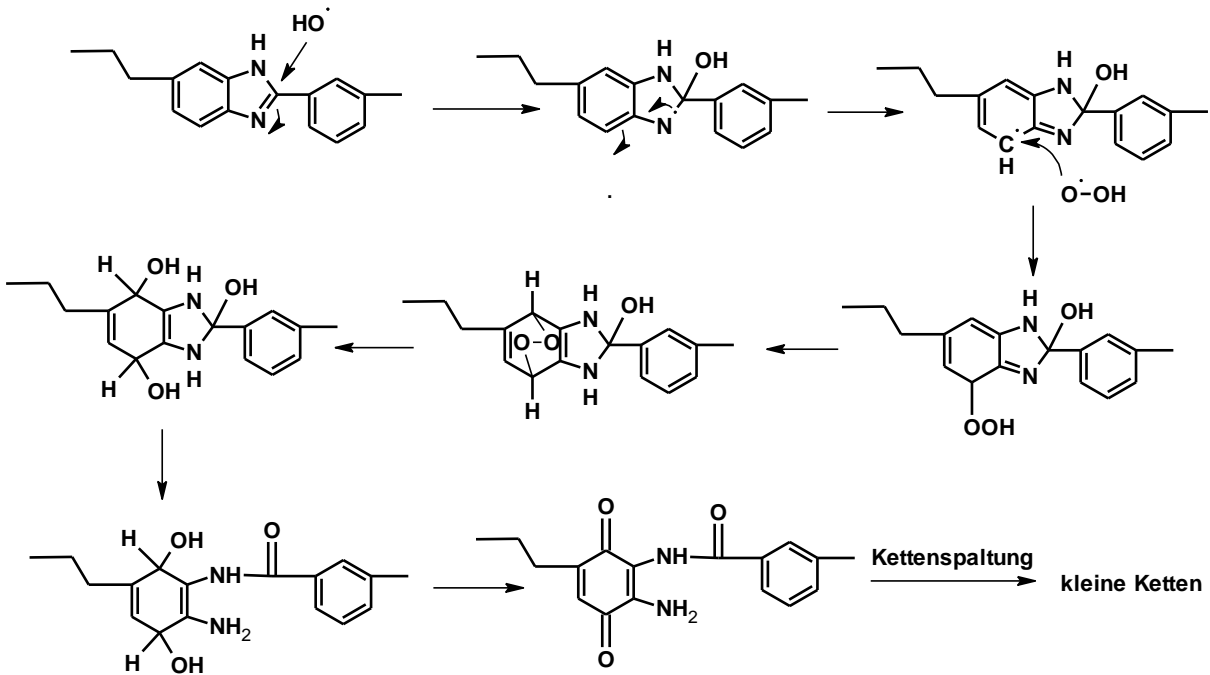


Abbildung 15: Kettenabbruch-Mechanismus von PBI während des FT [87]

Dadurch werden die Elektronen im Molekül delokalisiert und führen letztendlich zu einer Ringöffnung. Die so entstandene Carbonylgruppe und Chinon-Struktur ist sehr instabil und führt zu einem Kettenbruch, wodurch kleinere Moleküle entstehen, die dann nach Abbildung 15 weiter oxidiert werden können, was zur Degradation der PBI-Kette führt.

2.6 Thermische Stabilität

Die thermische Zersetzung der Polymere kann mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA), die mit einem FT-IR gekoppelt ist, untersucht werden. Die Blendmembranen werden in der Brennstoffzelle bei Temperaturen zwischen 120 °C und 180 °C betrieben und sind somit weit entfernt von den Temperaturen, bei denen eine thermische Zersetzung stattfindet. Die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere und Membranen beginnen erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zu degradieren. Trotzdem ist davon auszugehen, dass sich beim Aufheizen der Brennstoffzelle die Morphologie der Membranen geringfügig verändert. Um eine Leitfähigkeit zu erhalten, sind die Blendmembranen mit Phosphorsäure dotiert, die stark hygroskopisch ist. Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C entweicht das in der Membran gebundene Wasser als Wasserdampf und es kommt zu einer hohen mechanischen Beanspruchung durch Kontraktion der Membran. Die Kontraktion der Membran kann zu Rissen und/oder Löchern in der Membran führen, was zu einem erheblichen Einbruch der Leistung in der Zelle führt. Somit handelt es sich hier nur indirekt um eine thermisch induzierte Degradation, welche wiederum andere Abbaumechanismen begünstigt.

2.7 Mechanische Stabilität

Während des Brennstoffzellenbetriebes sind die Membranen neben thermischen und chemischen Belastungen auch mechanischen Spannungen ausgesetzt, die zu unerwünschten Effekten führen können. Beim Einbau der Membran in die Zelle tritt die größte mechanische Belastung am Übergang zwischen der Membran und der Bipolarplatte der Brennstoffzelle auf. An diesem Punkt werden die mechanischen Belastungen auf die Dichtung und das Gehäuse der Brennstoffzelle übertragen. Bei häufigen Feuchtigkeitsänderungen innerhalb der Zelle bauen sich Spannungen auf, die durch Quellen und Zusammenziehen der Membran zustande kommen und somit zu mechanischen Belastungen führen. Durch diese Belastungen tritt schlussendlich ein Bruch der Membran ein. Dieser Effekt wird vor allem bei der Niedertemperaturbrennstoffzelle beobachtet, bei denen es zu Rissen in der PEM kommen kann [88; 89]. Durch

höhere Molekularmassen kann dieser Effekt, aufgrund der besseren mechanischen Eigenschaften der Membran, minimiert werden. Die Stromstärke hat allgemein einen signifikanten Einfluss auf das Degradationsverhalten der Membranen. Sie ist ein direktes Maß dafür, wie viel Wasser von der Membran gebildet wird. Ist die Wasserbildung der Membran hoch genug, kann sich das System selbst befeuchten [90; 91]. Durch die Selbstbefeuchtung kommt es zu zwei positiven Effekten in der Membran. Zum einen trägt die Feuchtigkeit in der Membran dazu bei, dass die Polymerketten in der Membran flexibler werden und somit ein Bruch der Ketten verhindert wird. Zum anderen werden durch die hohe Feuchte weniger Radikale gebildet, die das Polymer angreifen können bzw. es werden gar keine Radikale gebildet [92]. Im Bereich der Nafion®-basierten Systemen gibt es zahlreiche Studien zur mechanischen Stabilität [91; 93; 94].

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel werden, falls nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung (p.a. Qualität) verwendet. Bei Arbeiten unter Inertbedingungen wird getrocknetes Argon aus der technischen Hausversorgung verwendet.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien, Reinheit und Hersteller

<i>Monomere</i>			
Abkürzungen	Chemikalien	Reinheit [%]	Hersteller
OFT	Oktafluortoluol	98	Sigma Aldrich
PFP	Pentafluorpyridin	99	Sigma Aldrich
TBBT	Thiobisbenzylthiol	98	Sigma Aldrich
BP	4,4'-Bishydroxybiphenyl	97	Sigma Aldrich
BPDT	4,4'-Bisthioldiphenyl	99	Yanjin Technology
BP A	Bisphenol A	99	Sigma Aldrich
BP AF	Bisphenol AF	97	Sigma Aldrich
BP SO₂	Bisphenol SO ₂	98	Sigma Aldrich
BHPPO	4,4'- Bishydroxydiphenylphosphinoxid	99	Yanjin Technology
<i>Zusätze</i>			
K₂CO₃	Kaliumcarbonat	99	Sigma Aldrich
KOH	Kaliumhydroxid (Plätzchen)	99,99	Sigma Aldrich
NaSH*xH₂O	Natriumhydrogensulfid	99	Sigma Aldrich
LiBr	Lithiumbromid	99	ABCR
NaOH	Natriumhydroxid	97	Sigma Aldrich

Lösungsmittel

	Isopropanol	technisch	VWR
DMAc	N,N-Dimethylacetamid, wasserfrei	99,8	Sigma Aldrich
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon, wasserfrei	99,5	Sigma Aldrich
HCl	Salzsäure	37	Carl Roth
DCM	Dichlormethan	technisch	VWR
H₂O₂	Wasserstoffperoxid	30	VWR
	Toluol, wasserfrei	99,8	Sigma Aldrich
CDCl₃	Chloroform, deuteriert	99,9	Deutero
DMSO-d₆	Dimethylsulfoxid, deuteriert	99,8	Deutero
DMAc	N,N-Dimethylacetamid	>99,5	Sigma Aldrich
HCOOH	Ameisensäure	>95	Sigma Aldrich
H₃PO₄	Phosphorsäure	85	VWR

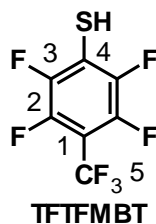
Polymere

B1	PBI HOZOL	k.A.	Sigma Aldrich
B3	PBI OO	k.A.	Fuma Tech
B2	PBI F6	k.A.	Yanjin Technology

3.2 Monomersynthese

3.2.1 Synthese von 2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzoylthiol (TTFMBT)

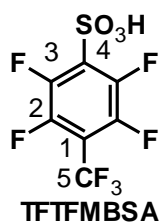
In einem 500 mL Rundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 40 g (169 mmol) OFT in 300 mL Wasser gelöst, wobei ein Zwei-Phasen-System entsteht. Zu dieser Suspension wird 28,5 g (508 mmol) NaSH, welches in 150 mL Wasser gelöst wurde, über den Tropftrichter zugegeben. Die Suspension wird 24 h bei 70 °C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und konzentrierte Salzsäure zugegeben, wobei Natriumchlorid als Nebenprodukt ausfällt. Die Dispersion wird mit Dichlormethan extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Dabei fällt TTFMBT als oranger Feststoff aus.



TTFMBT: Ausbeute: 90%. $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = -56,15$ (t, $^4J_{\text{F-F}} = 21,67$ Hz, F5); $-136,03$ (ddd, $^5J_{\text{F-F}} = 8,88$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 5,63$ Hz, $^3J_{\text{F-F}} = 19,07$ Hz, F3); $-140,69$ (m, F2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 144,46$ (ddd, $^4J_{\text{C-F}} = 1,91$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 16,64$ Hz, $^1J_{\text{C-F}} = 260,62$ Hz, C3); $143,58$ (dt, $^4J_{\text{C-F}} = 4,40$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 15,30$ Hz, $^1J_{\text{C-F}} = 245,52$ Hz, C2); $121,23$ (q, $^1J_{\text{C-F}} = 274,5$ Hz, C5); $119,01$ (t, $^2J_{\text{C-F}} = 20,84$ Hz, C4); $106,43$ (m, C1).

3.2.2 Synthese von 2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)benzolsulfonsäure (TTFMBSA)

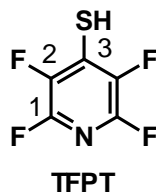
In einem 500 mL Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden zu 200 mL Ameisensäure bei 0 °C langsam 21 mL 35 % H_2O_2 zu getropft, um die Persäure herzustellen. Die Lösung wird 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend 8,68 g TTFMBT (in 50 mL Ameisensäure gelöst) langsam zugegeben. Die Suspension wird 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur über Nacht erwärmt. Um überschüssiges H_2O_2 zu entfernen, wird die Lösung langsam auf 90 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mittels 2 M KOH die Lösung neutralisiert. Dabei fällt TTFMBSA als weißer Feststoff aus, dieser wird abfiltriert und bei 90 °C getrocknet.



TTFMBSA: Ausbeute: 90%. $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm) $\delta = -55,78$ (t, $^4J_{\text{F-F}} = 21,25$ Hz, F5); $-137,06$ (ddd, $^5J_{\text{F-F}} = 9,53$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 6,81$ Hz, $^3J_{\text{F-F}} = 16,35$ Hz, F3); $-141,89$ (m, F2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6 , ppm) $\delta = 143,92$ (ddd, $^4J_{\text{C-F}} = 1,34$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 18,17$ Hz, $^1J_{\text{C-F}} = 257,57$ Hz, C3); $143,40$ (dt, $^3J_{\text{C-F}} = 5,74$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 13,77$ Hz, $^1J_{\text{C-F}} = 250,87$ Hz, C2); $131,24$ (t, $^2J_{\text{C-F}} = 19,31$ Hz, C4); $121,07$ (q, $^1J_{\text{C-F}} = 272,86$ Hz, C5); $107,94$ (m, C1). Elem. Kalk. C, 25.01%; S, 9.54%; F, 39.55%. Gefunden: C, 24.84%; S, 9.50%; F, 38.63%.

3.2.3 Synthese von 2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridinthiol (TFPT)

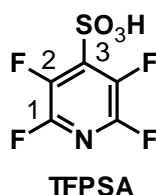
Die Synthese von TFPT erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie für TFTFMBT in Kapitel 4.2.1



TFPT: Ausbeute: 80%. $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = -90,73$ (ddd, $^5J_{\text{F-F}} = 32,01$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 14,30$ Hz, $^3J_{\text{F-F}} = 17,70$ Hz, F1); $-134,91$ (ddd, $^5J_{\text{F-F}} = 32,01$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 14,30$ Hz, $^3J_{\text{F-F}} = 17,70$ Hz, F2).

3.2.4 Synthese von 2,3,5,6-tetrafluor-4-pyridinsulfonsäure (TFPSA)

Die Synthese von TFPSA erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie für TFTFMBSA in Kapitel 4.2.2



TFPSA: Ausbeute: 80%. $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm) $\delta = -92,41$ (ddd, $^5J_{\text{F-F}} = 31,34$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 13,62$ Hz, $^3J_{\text{F-F}} = 5,99$ Hz, F1); $-140,13$ (ddd, $^5J_{\text{F-F}} = 31,61$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 13,63$ Hz, $^3J_{\text{F-F}} = 5,99$ Hz, F2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6 , ppm) $\delta = 143,47$ (ddd, $^4J_{\text{C-F}} = 3,06$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 12,43$ Hz, $^1J_{\text{C-F}} = 243,41$ Hz, C1); $138,54$ (ddd, $^4J_{\text{C-F}} = 5,74$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 12,81$ Hz, $^1J_{\text{C-F}} = 259,98$ Hz, C2); $139,37$ (t, $^3J_{\text{C-F}} = 17,40$ Hz, C3).

3.3 Synthese der teilfluorierten Poly(arylen)Ionomere

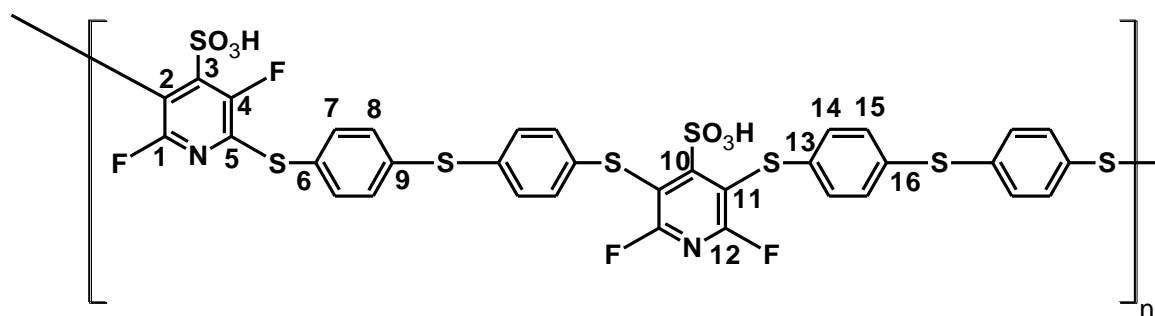
3.3.1 Synthese von SPTE-TBBT-PFP

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Argon-Inlet, Rückflusskühler und mechanischem Rührer werden 5,37 mmol TBBT in 20 mL wasserfreiem DMAc gelöst. Zu der klaren Lösung

wird ein dreifacher Überschuss (16,11 mmol) von K_2CO_3 hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h bei 100 °C erwärmt. Anschließend wird zu dieser Suspension 5,91 mmol TFPSA in 10 mL DMAc zugegeben, das Reaktionsgemisch (10 Gew. %) 24 h auf 100 °C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in 200 mL Isopropanol ausgefällt. Das ausgefallene Produkt wird abdekantiert und mehrere Tage dialysiert (1000 MWCO SpectraPor[®]), bis das Dialysewasser einen pH-Wert von 6 aufweist. Das Wasser wird bei 90 °C abgedampft und anschließend das Produkt 24 h bei 130 °C getrocknet. In der Tabelle 2 sind die verschiedenen Optimierungsvariationen aufgelistet.

Tabelle 2: Optimierungsvariationen für SPTE-TBBT-PFP

Polymer	T [°C]	TFPSA [eq.]	K_2CO_3 [eq.]	t [h]
SPTE-TBBT-PFP-a	120	1.01	3	24
SPTE-TBBT-PFP-b	100	1.01	6	24
SPTE-TBBT-PFP-c	80	1.01	3	24
SPTE-TBBT-PFP-d	100	1.01	3	24
SPTE-TBBT-PFP-e	100	1.05	3	24
SPTE-TBBT-PFP-f	100	1.10	3	24
SPTE-TBBT-PFP-g	100	1.20	3	24



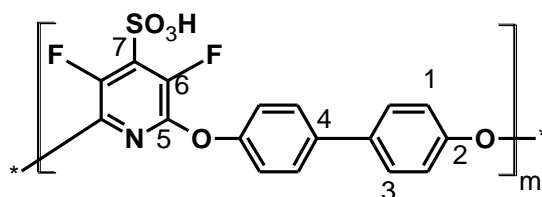
SPTE-TBBT-PFP: Ausbeute: 75%. ^{19}F -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = -62,75 (dd, $^5J_{F-F}$ = 28,25 Hz, F1,F12); -120,77 (dd, $^5J_{F-F}$ = 28,25 Hz, F4). ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 155,24 (d, $^1J_{CF}$ = 265,59 Hz, C1); 153,70 (dd, $^1J_{CF}$ = 275,54 Hz, $^5J_{CF}$ = 3,44 Hz, C2); 148,36 (d, $^2J_{CF}$ = 7,65 Hz, C3); 144,40 (s, C9); 137,94 (s, C11); 134,07 (s, C10); 129,49 (s, C6); 128,84 (d, J = 38,05 Hz, C7, C8); 126,36 (s, C4). 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 7,22-7,19 (dd, $^3J_{HH}$ = 11,06 Hz, $^4J_{HH}$ = 1,75 Hz, H7, H8).

3.3.2 Synthese von SPE-BP-PFP

Die Synthesevorschrift für SPE-BP-PFP erfolgt nach der gleichen Prozedur wie für SPTE-TBBT-PFP in Kapitel 3.3.1. In Tabelle 3 sind die verschiedenen Optimierungsvariationen zusammengefasst.

Tabelle 3: Optimierungsvariationen von SPE-BP-PFP

Polymer	T [°C]	TFPSA [eq.]	K ₂ CO ₃ [eq.]	t [h]
SPE-BP-PFP-a	120	1.01	3.00	24
SPE-BP-PFP-b	100	1.01	3.00	24
SPE-BP-PFP-c	100	1.05	3.00	24
SPE-BP-PFP-d	100	1.10	3.00	24
SPE-BP-PFP-e	100	1.20	3.00	24
SPE-BP-PFP-f	100	1.01	6.00	24



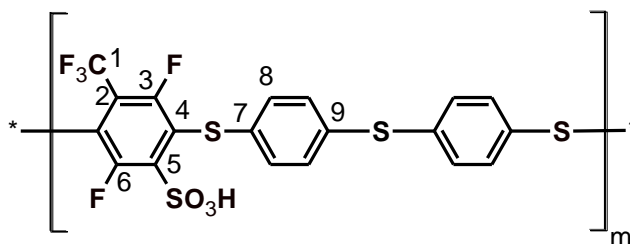
SPE-BP-PFP: Ausbeute: 80%. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 7,50 (d, ³J_{H-H} = 8,55 Hz, H3); 7,10 (d, ³J_{H-H} = 8,54 Hz, H1). ¹⁹F-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = -144,35 (s, F6). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 151,97 (s, C2); 144,29 (d, ²J_{C-F} = 18,36 Hz, C5); 137,23 (d, ¹J_{C-F} = 256,80, C6); 136,19 (s, C4); 127,38 (s, C3); 122,43 (s, C1); 116,05 (s, C7). Elem. Kalk.: C, 49,15%; H, 1,94%; S, 7,72%; F, 9,15%; N, 3,37%. gefunden: C, 48,35%; H, 2,58%; S, 6,97%; F, 9,14%; N, 3,26%.

3.3.3 Synthese von SPTE-TBBT-OFT

Die Synthese von SPTE-TBBT-OFT erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie für SPTE-TBBT-PFP in Kapitel 3.3.1. In der Tabelle 4 sind die verschiedenen Parameter zusammengefasst.

Tabelle 4: Optimierungsvariationen von SPTE-TBBT-OFT

Polymer	T [°C]	TFTFMBSA [eq.]	K ₂ CO ₃ [eq.]	t [h]
SPTE-TBBT-OFT-a	30	1.14	3	24
SPTE-TBBT-OFT-b	60	1.14	3	24
SPTE-TBBT-OFT-c	80	1.01	6	24
SPTE-TBBT-OFT-d	80	1.01	3	24
SPTE-TBBT-OFT-e	100	1.14	3	24
SPTE-TBBT-OFT-f	120	1.14	3	24
SPTE-TBBT-OFT-g	140	1.14	3	24
SPTE-TBBT-OFT-h	30	1.05	3	24
SPTE-TBBT-OFT-i	60	1.05	3	24
SPTE-TBBT-OFT-j	100	1,05	3	24
SPTE-TBBT-OFT-k	120	1,05	3	24
SPTE-TBBT-OFT-l	140	1,05	3	24
SPTE-TBBT-OFT-m	30	1,01	3	24
SPTE-TBBT-OFT-n	60	1,01	3	24
SPTE-TBBT-OFT-o	100	1,01	3	24
SPTE-TBBT-OFT-p	120	1,01	3	24
SPTE-TBBT-OFT-q	140	1,01	3	24



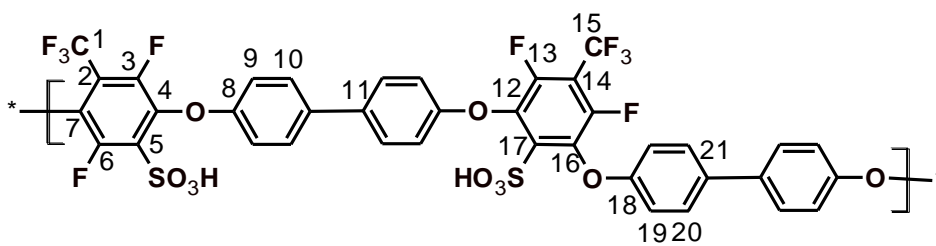
SPTE-TBBT-OFT: Ausbeute: 80%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = 7,26$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 16,22$ Hz, H8). $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = -53,49$ (d, $^4J_{\text{F-F}} = 33,91$ Hz, F1); $-97,92$ (d, $^5J_{\text{F-F}} = 15,07$ Hz, F6); $-102,39$ (m, F3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = 155,38$ (m, $^1J_{\text{C-F}} = 253,55$ Hz, C6); $155,25$ (m, $^1J_{\text{C-F}} = 256,61$ Hz, C3); $136,54$ (s, C7); $134,23$ (s, C9); $131,49$ (d, $^3J_{\text{C-F}} = 18,36$ Hz, C8); $129,92$ (s, C5); $129,41$ (d, $^3J_{\text{C-F}} = 5,55$ Hz, C8); $127,62$ (m, C2); $124,81$ (q, $^1J_{\text{C-F}} = 274,96$ Hz, C1); $121,76$ (m, C4). Elem. Kalk.: C, 41.75%; H, 1.48%; S, 23.46%; F, 17.38%. gefunden: C, 42.14%; H, 1.88%; S, 23.64%; F, 17,38%.

3.3.4 Synthese von SPE-BP-OFT

Die Synthese erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie für SPTE-TBBT-PFP in Kapitel 3.3.1. In Tabelle 5 sind die Optimierungsversuche zusammengefasst.

Tabelle 5: Optimierungsversuche zu SPE-BP-OFT

Polymer	T [°C]	TFTFMBSA [eq.]	K₂CO₃ [eq.]	t [h]
SPE-BP-OFT-a	100	1,01	6	24
SPE-BP-OFT-b	30	1,14	3	24
SPE-BP-OFT-c	60	1,14	3	24
SPE-BP-OFT-d	80	1,14	3	24
SPE-BP-OFT-e	100	1,14	3	24
SPE-BP-OFT-f	80	1,14	6	24
SPE-BP-OFT-g	30	1,05	3	24
SPE-BP-OFT-h	60	1,05	3	24
SPE-BP-OFT-i	80	1,05	3	24
SPE-BP-OFT-j	100	1,05	3	24
SPE-BP-OFT-k	80	1,05	6	24
SPE-BP-OFT-l	30	1,01	3	24
SPE-BP-OFT-m	60	1,01	3	24
SPE-BP-OFT-n	80	1,01	3	24
SPE-BP-OFT-o	100	1,01	3	24
SPE-BP-OFT-p	80	1,01	6	24



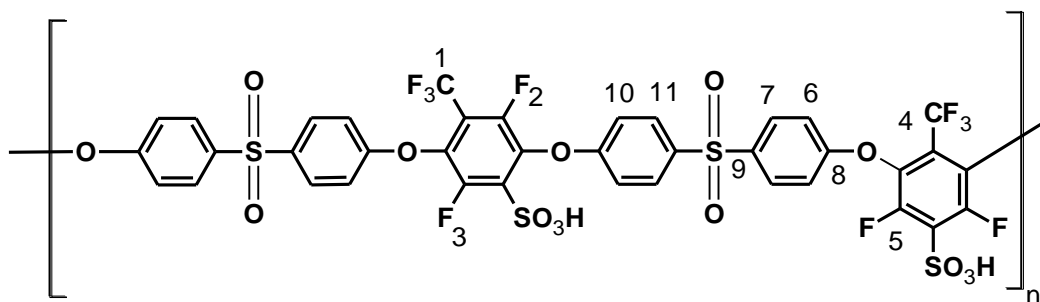
SPE-BP-OFT: Ausbeute: 80%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 7,68 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,25 Hz, H10); 7,60 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,54 Hz, H20); 7,18 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5,34 Hz, H9); 7,09 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,02 Hz, H19). $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = -53,49 (d, $^4J_{\text{F-F}}$ = 33,91 Hz, F1,F15); -97,92 (d, $^5J_{\text{F-F}}$ = 15,07 Hz, F6); -102,39 (m, F3, F13, F16). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 158,01 (s, C18); 157,43 (s, C8); 149,48 (d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 261,96 Hz, C5); 148,92 (d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 252,21 Hz, C2, C13); 137,57 (s, C12); 136,96 (s, C3); 136,02 (s, C6); 135,17 (s, C11); 134,05 (s, C21); 128,58 (s, C10); 128,41 (s, C17); 127,98 (s, C20); 121,93 (q, $^1J_{\text{C-F}}$ = 273,43 Hz, C7, C15); 116,20 (s, C14); 116,10 (s, C19); 116,02 (s, C22); 115,91 (s, C9); 115,79 (s, C1). Elem. Kalk.: C, 47,31%; H, 1,67%; S, 6,65%; F, 19,69%. gefunden: C, 46,01%; H, 2,18%; S, 6,52%; F, 18,31%.

3.3.5 Synthese von SPE-BPSO2-OFT

Die Synthese erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie für SPTE-TBBT-PFP in Kapitel 3.3.1. In Tabelle 6 sind die Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen von SPE-BPSO2-OFT

Polymer	T [°C]	TFTFMBSA [eq.]	K ₂ CO ₃ [eq.]	t [h]
SPE-BPSO2-OFT-a	100	1.15	3	24
SPE-BPSO2-OFT-b	100	1.06	3	24
SPE-BPSO2-OFT-c	100	1.00	3	24



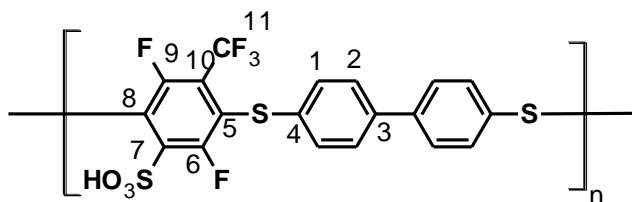
SPE-BPSO2-OFT: Ausbeute: 70%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 7,95 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,91$ Hz, H7), 7,40 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,18$ Hz, H11), 7,20 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,79$ Hz, H6), 6,96 (d, $^3J_{\text{HH}}=8,06$ Hz, H10). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 160,62 (s, C-8); 135,88 (s, C-9); 130,16 (s, C-7); 129,246 (s, C-11); 116,58 (s, C-6), 116,18 (s, C-10). $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = -55,85 (d, $^4J_{\text{CF}}=25,07$ Hz, F-1), -56,06 (s, F-4), -126,55 (d, $^5J_{\text{CF}}=12,81$, F-5), -133,70 (d, $^4J_{\text{CF}}=24,25$ Hz, F-3), -140,65 (dd, $^4J_{\text{CF}}=24,80$ Hz, $^5J_{\text{CF}}=13,62$ Hz, F-2).

3.3.6 Synthese von SPTE-BPT-OFT

Die Synthese erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie für SPTE-TBBT-PFP in Kapitel 3.3.1. In Tabelle 7 sind die Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen von SPTE-BPT-OFT

Polymer	T [°C]	TFTFMBSA [eq.]	K ₂ CO ₃ [eq.]	t [h]
SPTE-BPT-OFT-a	100	1.10	3	24
SPTE-BPT-OFT-b	100	1.06	3	24
SPTE-BPT-OFT-c	100	1.01	3	24



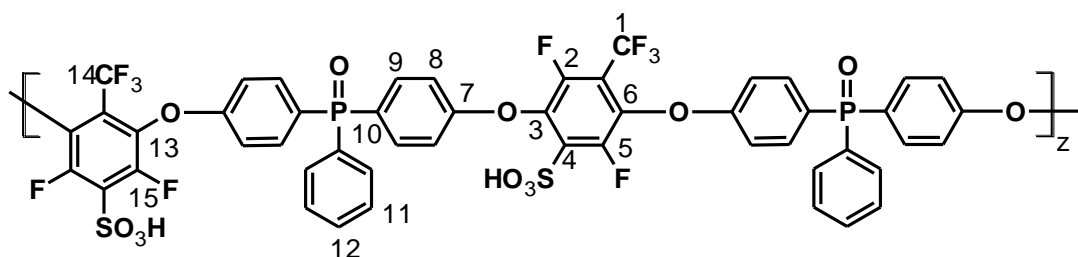
SPTE-BPT-OFT: Ausbeute: 70%. $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,DMSO-d₆,ppm) δ = 7,70 (d, $^3J_{\text{H-H}}=5,26$, H2); 7,42 (dd, $^3J_{\text{H-H}}= 6,87$, $^3J_{\text{H-H}}= 20,14$, H1). $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = -53,32 (d, $^4J_{\text{F-F}} = 34,33$ Hz, F11); -97,95 (t, $^4J_{\text{F-F}} = 15,26$ Hz, F6); -102,25-102,45 (m, F9). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 154,45 (dd, $^4J_{\text{C-F}}= 3,06$ Hz, $^1J_{\text{C-F}}= 255,08$ Hz, C9); 143,50 (d, $^4J_{\text{C-F}}= 5,16$ Hz, C6); 138,61 (dd, $^2J_{\text{C-H}}= 49,52$ Hz, $^3J_{\text{C-H}}= 6,88$ Hz, C3); 135,79 (dd, $^2J_{\text{C-H}}= 168,65$ Hz, $^3J_{\text{C-H}}= 14,34$ Hz C4); 129,78 (dd, $^2J_{\text{C-H}}= 70,75$ Hz , $^3J_{\text{C-H}}= 9,37$ Hz, C1); 128,87 (dd, $^2J_{\text{C-H}}= 63,86$ Hz , $^3J_{\text{C-H}}= 12,62$ Hz, C2), 122,89 (q, $^1J_{\text{C-F}}= 275,35$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}= 1,72$ Hz, C11).

3.3.7 Synthese von SPPO-PPO-OFT

Die Synthese erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie für SPTE-TBBT-PFP in Kapitel 3.3.1. In Tabelle 8 sind die Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen von SPPO-PPO-OFT

Polymer	T [°C]	TFTFMBSA [eq.]	K ₂ CO ₃ [eq.]	t [h]
SPPO-PPO-OFT-a	160	1.15	3	24
SPPO-PPO-OFT-b	160	1.10	3	24
SPPO-PPO-OFT-c	160	1.06	3	24
SPPO-PPO-OFT-d	160	1.01	3	24



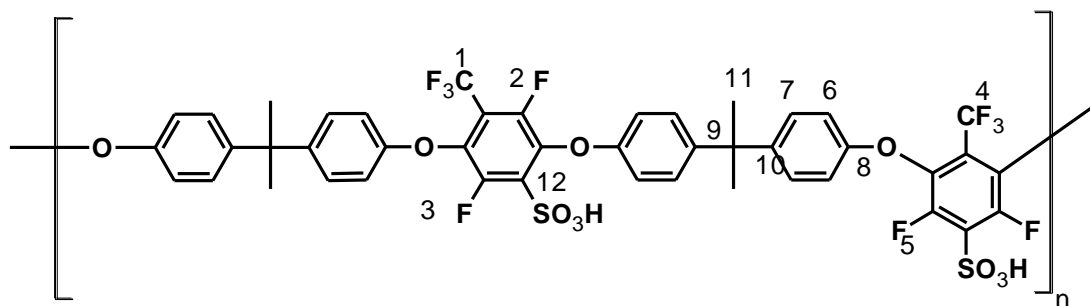
SPPO-PPO-OFT: Ausbeute: 80%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 7,73-7,48 (m, H-9, H-11, H-12, 9 H); 7,31-7,10 (m, H-8, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = 161,34 (d, $^4J_{\text{CP}} = 5,55$ Hz, C-7); 150,45 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 254,89$, $^4J_{\text{CF}} = 6,69$ Hz, C-5); 150,08 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 259,09$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3,06$ Hz, C-2); 149,54 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 252,97$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2,10$ Hz, C-15); 137,65 (d, $^2J_{\text{CF}} = 17,02$ Hz, C-6); 137,30 (d, $^2J_{\text{CF}} = 19,12$ Hz, C-3); 135,10 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,28$ Hz, C-9); 134,40 (d, $^2J_{\text{CF}} = 10,90$ Hz, C-13), 132,65 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9,75$ Hz, C-9), 130,10 (d, $^4J_{\text{CP}} = 11,09$ Hz, C-12), 129,99 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11,86$ Hz, C-11), 128,59 (d, $^1J_{\text{CP}} = 106,89$ Hz, C-10), 128,42 (d, $^1J_{\text{CP}} = 106,89$ Hz, C-10), 117,03 (d, $^2J_{\text{CF}} = 13,38$ Hz, C-4), 116,80 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,56$ Hz, C-8). $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ = -55,71 (d, $^2J_{\text{CF}} = 25,00$ Hz, F-1), -55,91 (s, F-14), -123,42 (s, F-15), -125,14 (d, $^5J_{\text{CF}} = 11,21$ Hz, F-5), -130,93 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 23,28$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 12,93$ Hz, F-2).

3.3.8 Synthese von SPE-BA-OFT

Die Synthese erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie für SPTE-TBBT-PFP in Kapitel 3.3.1. In Tabelle 9 sind die Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen von SPE-BA-OFT

Polymer	T [°C]	TFTFMBSA [eq.]	K ₂ CO ₃ [eq.]	t [h]
SPE-BA-OFT-a	100	1.15	3	24
SPE-BA-OFT-b	100	1.10	3	24
SPE-BA-OFT-c	100	1.06	3	24
SPE-BA-OFT-d	100	1.01	3	24
SPE-BA-OFT-e	100	1.00	3	24



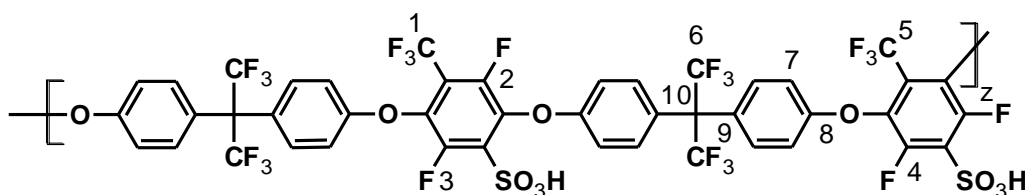
SPE-BA-OFT: Ausbeute: 80%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = 7,20$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,30$ Hz, H6), $6,92$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,79$ Hz, H7). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = 155,47$ (s, C-8); $144,97$ (m, C-10); $127,87$ (s, C-6); $41,25$ (s, C-9); $30,66$ (m, C-11). $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = -55,50$ (d, $^4J_{\text{CF}} = 25,34$ Hz, F-1), $-55,70$ (s, F-4), $-123,79$ (s, F-5), $-124,60$ (d, $^5J_{\text{CF}} = 13,63$ Hz, F-3), $-130,81$ (m, F-2).

3.3.9 Synthese von SPE-BAF-OFT

Die Synthese erfolgt nach der gleichen Vorschrift wie für SPTE-TBBT-PFP in Kapitel 3.3.1. In Tabelle 10 sind die Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen von SPE-BAF-OFT

Polymer	T [°C]	TFTFMBSA [eq.]	K ₂ CO ₃ [eq.]	t [h]
SPE-BAF-OFT-a	140	1.15	3	24
SPE-BAF-OFT-b	140	1.10	3	24
SPE-BAF-OFT-c	140	1.06	3	24
SPE-BAF-OFT-d	140	1.01	3	24
SPE-BAF-OFT-e	140	1.00	3	24



SPE-BAF-OFT: Ausbeute: 80%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = 7,43\text{-}7,13$ (m, H7, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = 158,31$ (s, C-8); 131,35 (m, C-7); 130,67 (m, C-10); 126,64 (s, C-9); 115,35 (m, C-7). $^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) $\delta = -55,65$ (d, $^4J_{\text{CF}} = 25,34$ Hz, F-1), $-55,91$ (s, F-5), $-63,47$ (d, $^4J_{\text{CF}} = 12,81$ Hz, F-6), $-123,42$ (s, F-4), $-125,15$ (dd, $^4J_{\text{CF}} = 10,63$ Hz, $^5J_{\text{CF}} = 3,54$ Hz, F-3), $-130,88$ (m, F-2).

3.4 Monomer- und Polymercharakterisierung

3.4.1 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung der hergestellten Monomere und Polymere werden NMR-Spektren mit einem Bruker Avance 250 und Bruker Avance 400 Spektrometer mit einer Resonanzfrequenz von 250 MHz beziehungsweise 400 MHz, aufgenommen. Die Proben werden in CDCl_3 oder DMSO- d_6 gemessen. Dazu werden 100 mg Probe in 1,5 mL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Im Falle der Monomere reichen jeweils die 1D-Spektren ^1H , ^{19}F und ^{13}C aus, um diese genau identifizieren zu können. Bei den hergestellten Polymeren reicht dies jedoch aufgrund der teilweisen 1,3 und 1,4-Verknüpfungen der Polymere nicht aus, und es müssen zusätzlich 2D-Spektren angefertigt werden. Hierbei werden zum einen das ^1H und das ^{13}C -HSQC-Spektrum (Heteronuclear Single Quantum Coherence) und zum anderen das ^1H und ^{13}C -HMBC-Spektrum (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) angefertigt. Bei diesen Spektren können Korrelationen zwischen den Kernen ^1H und ^{13}C über eine Bindung (HSQC) oder über mehrere Bindungen (HMBC) beobachtet werden. Die Spektren werden mit der ACD/Labs® Software (Version 10.02) ausgewertet. Des Weiteren werden Elementaranalysen angefertigt. Die NMR-Spektren wurden am Institut für Anorganische Chemie, die Elementaranalysen am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

3.4.2 Ionenaustauscherkapazität

Die Ionenaustauscherkapazität (IEC) wird durch Säure-Base-Titration mit Bromthymolblau als Indikator bestimmt. Membranen in der Säureform (H^+) werden durch Einlagerung in eine gesättigte Natriumchloridlösung (NaCl) für 24 Stunden in die Natriumform (Na^+) überführt. Dabei treten die H^+ -Ionen in die Salzlösung über. Die saure Lösung wird mit 0,1 M Natriumhydroxidlösung (NaOH) bis zur Neutralität titriert. Aus dem Trockengewicht der Membranprobe (m_{trocken}) und dem mit der Menge an freigesetzten Protonen korrelierendem NaOH-Verbrauch (V_{NaOH}) wird die Ionenaustauscherkapazität (IEC_{direkt}) ermittelt, welche ausschließlich freie, an dem Protonentransport teilnehmende Sulfonsäuregruppen (SO_3H) repräsentiert (Gleichung 13). Anschließend wird ein definierter Überschuss an NaOH (3 mL) zur neutralen Probenlösung hinzugegeben. Die basische Lösung wird mit 0,1 M Salzsäurelösung (HCl), bis zum Erreichen des Äquivalenzpunkts, zurücktitriert. Bei der Rücktitration werden die SO_3H -Gruppen erfasst, welche nicht aktiv an der Protonenleitung teilnehmen. Die auf alle vorliegenden SO_3H -Gruppen zurückzuführende Ionenaustauscherkapazität wird als IEC_{gesamt} bezeichnet (Gleichung 14). Von den Basenüberschussblendmembranen werden keine IEC Messungen durchgeführt, da durch den Gehalt an überschüssigen basischen Gruppen der PBI-Blendkomponente kein IEC mehr vorhanden ist, und somit die Bestimmung von IEC_{gesamt} nicht sinnvoll ist.

$$IEC_{\text{direkt}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{trocken}} * 10} \text{ [mmol g}^{-1}\text{]} \quad (13)$$

$$IEC_{\text{gesamt}} = \frac{V_{\text{NaOH}} + (3\text{mL} - V_{\text{HCl}})}{m_{\text{trocken}} * 10} \text{ [mmol g}^{-1}\text{]} \quad (14)$$

3.4.3 Molmassenbestimmung mittels GPC

Mit dieser Methode können die Molmassenverteilungen und die Polydispersität der Polymere bestimmt werden. Polymere besitzen keine einheitliche Molmasse. Es wird zwischen der zahlenmittleren Molmasse M_n und der gewichtsmittleren Molmasse M_w unterschieden.

$$M_n = \frac{\sum N_i * M_i}{\sum N_i} \quad (15)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i * M_i^2}{\sum N_i * M_i} \quad (16)$$

N_i = Anzahl der Polymere des Typ i ; M_i = Molekulargewicht der Polymere der Fraktion i ; α = Werte zwischen 0 und 1

Die Polydispersität (PDI) wird durch den Quotienten von M_w und M_n angegeben (Gleichung 17). Sie gibt eine Aussage über die Breite der Molmassenverteilung an. Je höher der PDI ist, desto uneinheitlicher ist das Polymer, d.h. es weist viele unterschiedliche Kettenlängen der Makromoleküle auf. Dies führt zu einer breiten Molmassenverteilung. Der Idealwert für ein Polymer ist somit eins. In dem Fall würde das Polymer eine einheitliche Molmasse besitzen und es gilt $PDI = 1$, da $M_n = M_w = M_z$. Solche Molmassenverteilungen werden nur bei ionischen Polymerisationen erreicht. Polykondensationen weisen eine Schulz-Flory-Verteilung auf und besitzen im Idealfall einen PDI von zwei.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (17)$$

Die Bestimmung der mittleren Molekularmassen beruht auf der universellen Kalibration, welche unter Zuhilfenahme von Polystyrolstandards erstellt wird. Als Eluent (mobile Phase) wird N,N-Dimethylacetamid (DMAc) mit Zusatz von 5 gL^{-1} Lithiumbromid (LiBr) verwendet. Die Proben werden in der mobilen Phase gelöst (Probenkonzentration 2 gL^{-1}), gefiltert und ins GPC-System injiziert. Jede Probe wird aus auswertungstechnischen Gründen mit Toluol ($2 \mu\text{L}$), als internem Standard, versetzt. Die Messungen werden unter konstanten Temperaturbedingungen ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) mit einem Agilent Technologies GPC System (Serie 1200) durchgeführt. Die Durchflussgeschwindigkeit beträgt 1 mL min^{-1} . Als stationäre Phase werden Trennsäulen der Fa. Polymer Standards Service GmbH (PSS) verwendet. Das Säulensystem umfasst eine Vorsäule (PSS GRAM, $10 \mu\text{m}$, 30 \AA) sowie drei weitere Säulen unterschiedlicher Porosität (PSS GRAM, $10 \mu\text{m}$, 30 \AA ; PSS GRAM, $10 \mu\text{m}$, 100 \AA ; PSS GRAM, $10 \mu\text{m}$, 3000 \AA). Als Detektor wird ein Konzentrationsdetektor (Shodex RI 71) verwendet.

3.4.4 Thermische Stabilität

Um die thermische Stabilität der Monomere und Polymere zu ermitteln, wird die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen ($T_{\text{SO}_3\text{H}}$) mittels Thermogravimetrie (TGA) bestimmt. Dabei werden die Proben ($20\text{-}50 \text{ mg}$) in einem Keramiktiegel in einer sauerstoffreichen Atmosphäre mit $65\text{-}70 \text{ \%}$ Sauerstoff (O_2) und $35\text{-}30 \text{ \%}$ Stickstoff (N_2) auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt (Heizrate: 20 K min^{-1}). Die Analysen werden an einem Netzsch STA 449C Jupiter durchgeführt. Die entstehenden Zersetzungsgase werden über eine beheizte Transferleitung zu einem direkt

angeschlossenem FTIR-Spektrometer (Nicolet Nexus) geleitet und analysiert. Durch das Auftreten der asymmetrischen Streckschwingung der S=O-Bindung ($1352 - 1342 \text{ cm}^{-1}$) kann die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe ermittelt werden.

3.4.5 Oxidative Stabilität

Zur Bestimmung der oxidativen Stabilität der Blendmembran wird der Massenverlust der Membran bestimmt. Dazu wird die Membran zunächst getrocknet und das Trockengewicht (m_0) bestimmt. Anschließend wird die Membran in eine FeSO_4 -haltige Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew% und 4 mg/l Fe^{2+}) für 24 bis 144 h bei $68 \text{ }^\circ\text{C}$ eingelegt. Nach der abgelaufenen Zeit werden die Membranstücke aus der Fenton Lösung herausgenommen, mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und die Masse ($m(t)$) bestimmt.

Daraus kann der Massenverlust mittels folgender Gleichung 18 berechnet werden:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} * 100 [\%] \quad (18)$$

3.4.6 Herstellung von ionischen Basenüberschussblendmembranen

Für die Herstellung der Basenüberschussblendmembran wird zunächst 30 Gew% des Polymers in DMAc (10 Gew%) gelöst. Zu dieser Lösung werden 70 Gew% des entsprechenden PBIs und DMAc zugegeben, damit eine 10 Gew% Lösung entsteht. Diese Lösung wird über Nacht bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit einer 1,0 mm Rakel auf einer Glasplatte gerakelt sowie 1 h bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend 3 h bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ das Lösungsmittel abgedampft. Die Membran wird von der Glasplatte abgelöst und für 2 d in 10 Gew% HCl eingelegt, um die ionische Vernetzung auszubilden. Anschließend wird die Membran so lange mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bis sie einen pH von sieben aufweist.

3.4.7 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Für die REM-Aufnahmen werden ca. $3 \times 3 \text{ mm}$ große Membranstücke auf einem Probenhalter befestigt und für 14 h im Vakuumtrockenschrank bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Anschließend werden die Proben für 3 min. mit Gold bedampft. Im REM wird die größtmögliche Vergrößerung

eingestellt, bei der noch ein scharfes Bild zu sehen ist. Die Messungen werden am Institut für Planetologie der Universität Stuttgart an einem CamScan CS44 REM durchgeführt.

3.4.8 Dotierung der Membran

Da die Basenüberschussblendmembranen keine Protonenleitfähigkeit aufweisen, müssen diese vor dem Einbau in die Brennstoffzelle mit Phosphorsäure dotiert werden. Dazu wird die Membran in 85 Gew% Phosphorsäure bei 130 °C für eine gewisse Dauer eingelegt. Um den Dotierungsgrad (DG) zu bestimmen, wird zunächst das Trockengewicht der Membran (m_0) vor dem Einlegen in die Phosphorsäure bestimmt. Nach der angegebenen Zeit wird die Membran aus der Lösung herausgeholt, die Phosphorsäure mit Zellstoff an der Oberfläche abgetupft und anschließend die Membran bei 90 °C für 30 min getrocknet und gewogen (m_t). Mit der folgenden Formel (Gleichung 19) kann dann der Dotierungsgrad bestimmt werden.

$$DG = \frac{m_t \cdot 100}{m_0} - 100 \quad [\%] \quad (19)$$

3.4.9 Brennstoffzellentests

In der Brennstoffzelle werden die Basenüberschussblendmembranen bei verschiedenen Temperaturen und Dotierungsgraden getestet. Die Zelle besitzt eine aktive Fläche von 25 cm². Es werden Temperaturen von 120–180 °C untersucht. Als GDE's werden Standard GDE's der Firma Johnson Matthey verwendet, mit einer Katalysatorbeschichtung von 0,3 mgPt/cm² für die Anode und Kathode. Sowohl die Anode als auch die Kathode werden nicht befeuchtet, da Wasser die Phosphorsäure aus der Membran verdrängt und somit die Membran „ausblutet“. Der Teststand besteht aus einer kommerziell erhältlichen Zelle der Firma Deditec, die theoretisch für H₂-, DMFC-, NT- und MT-Anwendungen geeignet ist. Für die Dissertation wird ausschließlich der H₂-Betrieb anodenseitig und mit synthetischer Luft auf der Kathodenseite vermessen. Um die Membran mit den GDE's zu verpressen, wird über ein Ventil an der Zelle der Anpressdruck auf 1,5 bar eingestellt. Alle BZ-Tests werden im potentiostatischen Betrieb vermessen, hierbei wird das Potential der Zelle konstant gehalten. Nach Erreichen der jeweiligen Temperatur wird eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen und anschließend auf die nächste Temperaturstufe erwärmt. Langzeittests sind aufgrund der Vielzahl an Messungen nicht möglich.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Monomersynthese

4.1.1 Herstellung der Monomere

Die Darstellung der Monomere Tetrafluorpyridinsulfonsäure (**TFPSA**) und Tetrafluortrifluormethylbenzolsulfonsäure (**TFTFMBSA**) erfordert eine zweistufige Synthese. Hierzu wird zunächst das Thiol hergestellt, welches im nächsten Syntheseschritt zur Sulfonsäure oxidiert wird. In der Regel werden in der Polymerchemie Monomere bzw. Polymere mit Oleum in einer Einstufenreaktion sulfoniert [95]. Bei dieser Reaktion erfolgt eine elektrophile Substitution des Protons durch die Sulfonsäure, wohingegen bei fluorierten Molekülen der Reaktionsmechanismus einer nukleophilen Substitution über den Meisenheimer-Komplex erfolgt [96]. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 16 dargestellt. Dabei wirken die F-Atome in *ortho* und *para* Position aktivierend, während die *meta* F-Atome eine schwach deaktivierende Wirkung besitzen [97].

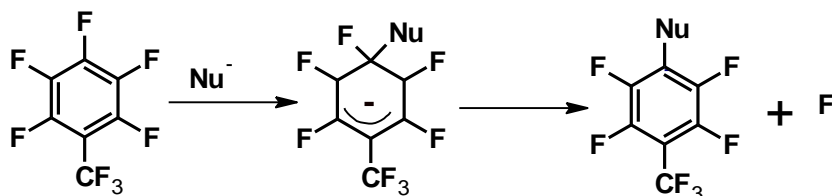


Abbildung 16: Reaktionsmechanismus einer nukleophilen Substitution über den Meisenheimer- Komplex

Die Synthese der Monomere **TFPSA** und **TFTFMBSA** erfolgen nach Arbeiten von Sartori und Bauer. Sartori und Bauer haben Pentafluorbenzol mit *in-situ* hergestelltem Kaliumhydrogensulfid (KHS) in wässriger Lösung umgesetzt und erhielten als Produkt ein Thiol [98]. In dieser Arbeit wird zur Vereinfachung der Reaktion mit kommerziell erhältlichem Natriumhydrogensulfid ($\text{NaSH} \times \text{H}_2\text{O}$) gearbeitet. Wie in der Literatur beschrieben, wird ein dreifacher Überschuss von $\text{NaSH} \times \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die Reaktion ist heterogen, da zu Beginn der Reaktion die Monomere **OFT** und **PFP** nicht in Wasser löslich sind. Für **PFP** kann, wie in der Literatur beschrieben, die Reaktion bei 60 °C und einer Reaktionsdauer von 6 h durchgeführt werden. Nach dieser Reaktionszeit ist ein Ein-Phasen-System vorhanden, was das Ende

der Reaktion anzeigt. Bei **OFT** ist nach 6 h noch ein Zwei-Phasen-System vorhanden, woraufhin die Temperatur auf 70 °C erhöht und die Reaktionszeit auf 24 h verlängert wird. Nach dieser Reaktionszeit ist auch hier nur noch eine Phase erkennbar und somit die Reaktion beendet. Um überschüssiges NaSH zu entfernen und gleichzeitig das Produkt auszufällen, wird zu der Lösung konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Im Falle von **TFPT** wird ein weißer Feststoff erhalten, der mit Wasser gewaschen und mittels ^{19}F -NMR charakterisiert wird. Bei **TFTFMBT** wird nach Zugabe von Salzsäure ein Zwei-Phasen-System erhalten. Um das Reaktionsprodukt zu isolieren, wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan extrahiert. Nach der Extraktion wird die Lösung mit MgSO_4 getrocknet und anschließend abfiltriert. Nach Entfernen des Dichlormethans, wird eine orange-farbene Flüssigkeit erhalten, die mittels ^{19}F -NMR und ^{13}C -NMR charakterisiert wird. (siehe Kapitel 4.1.2)

Im nächsten Schritt wird das Thiol zur Sulfonsäure oxidiert. Für diese Reaktion wird ein in der Literatur beschriebenes Verfahren angewendet [99; 100]. Hierbei muss zunächst die Persäure durch Ameisensäure und Wasserstoffperoxid hergestellt werden, indem Wasserstoffperoxid langsam bei 0 °C zur Ameisensäure zugegeben wird. Anschließend können die Monomere (**TFPT** oder **TFTFMBT**) zu der Lösung zugegeben werden, was ebenfalls bei 0 °C erfolgt. Die so hergestellte Lösung wird eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Im Falle von **TFPSA** wird das Lösungsmittel bei 90 °C abgedampft und es bleibt ein schwarzes Öl zurück. Bei der Reaktion von **TFTFMBT** wird zunächst die Persäure mit 2 M NaOH neutralisiert. In diesem Fall wird eine klare Lösung erhalten, die sowohl das Monomer als auch Natriumsulfat als Nebenprodukt enthält. Um das reine Monomer zu erhalten, muss die Lösung eingedampft und anschließend umkristallisiert werden. Da bei einer Umkristallisation nie eine Ausbeute von 100 % erreicht werden kann, ist es von Vorteil, das Monomer direkt als Feststoff aus der Lösung zu erhalten. Durch einen Austausch von Na^+ gegen ein alternatives Gegenion mit größerem Ionenradius liegt die Vermutung nahe, dass das Monomer direkt bei der Neutralisation ausfällt. Daraufhin wird die Neutralisation mit 2 M wässriger KOH durchgeführt, und es konnte bestätigt werden, dass in diesem Fall das Monomer direkt als weißer kristalliner Feststoff ausfällt, welcher mittels NMR Spektroskopie charakterisiert wird.

4.1.2 Charakterisierung der Monomere

Sowohl bei **OFT** als auch bei **PFP** wird nur das F-Atom in *para*-Stellung substituiert, was durch das ^{19}F -NMR nachgewiesen wird. Dieses Reaktionsverhalten ist ebenfalls bei verschiedenen Monomeren nachgewiesen [101-105]. Durch den starken -I-Effekt des Stickstoffs [106; 107] und der Trimethyl-Gruppe (CF_3) [108] lässt sich dieses Verhalten erklären.

In Abbildung 17 sind die ^{19}F -NMR Spektren von **PFP**, **TFPT** und **TFPSA** abgebildet. Im Spektrum von **TFPSA** treten zwei Signale auf. Der Peak bei -90.73 ppm kann dem Fluor-Atom (F1) direkt neben dem Stickstoff zugeordnet werden. Das Signal spaltet in ein Dublett von Dublett von Dublett auf, mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{F-F}} = 17.70$ Hz. Das Signal bei -134.91 ppm gehört zu den Fluor-Atomen neben der Thiol-Gruppe, das ebenfalls in ein Dublett von Dublett von Dublett aufspaltet, mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{F-F}} = 17.70$ Hz. Im ^{19}F -NMR Spektrum von **TFTFMBSA** (Abbildung 18) treten drei Signale mit der Intensität von 3:2:2 auf. Das Signal bei -56.15 ppm kann der CF_3 -Gruppe (F4) zugeordnet werden, welches in ein Triplet (t) aufspaltet und eine Kopplungskonstante von $^4J_{\text{F-F}} = 21.67$ Hz besitzt. Die Signale bei -136.03 und -140.69 ppm können den Fluor-Atomen F3 und F2 zugeordnet werden. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **OFT** und **TFTFMBT** (Abbildung 19) zeigt, dass sich das Signal C3 von 138.4 zu 144.46 ppm verschiebt. Diese Verschiebung kommt durch die Einführung der Thiol-Gruppe in *ortho*-Position zu C3 zustande. Des Weiteren verschiebt sich C4 von 145.33 zu 119.01 ppm und spaltet sich in ein Triplet auf, mit einer Kopplungskonstante von 20.84 Hz. Durch die Oxidation des Thiols zur Sulfonsäuregruppe verschiebt sich das Signal von C4 aufgrund des -I- und -M-Effektes der Sulfonsäuregruppe von 131.24 ppm zu 119.04 ppm.

4.2 Polymersynthese

4.2.1 Herstellung der Polymere

Die Synthese von teilfluorierten sulfonierten Polymeren wird nach einer Vorschrift von Keres et al. durchgeführt, die über den Mechanismus einer nukleophilen aromatischen Polykondensation erfolgt. In der Literatur werden Polymere oft nachträglich mittels Postsulfonierung funktionalisiert, was jedoch einige Nachteile mit sich bringt. Bei einer nachträglichen Sulfonierung der Polymere kann der Sulfonierungsgrad nicht gezielt eingestellt werden, da die Sul-

fonierung statistisch entlang der Polymerkette erfolgt und ständig ein Gleichgewicht zwischen Sulfonierung und Desulfonierung herrscht. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass nur eine Sulfonsäuregruppe pro aromatische Gruppe in das Polymer eingebaut werden kann und es während der Reaktion, aufgrund der harschen Bedingungen, zum Molmassenabbau kommt. Wie in Abbildung 20 (1) zu sehen, findet die Sulfonierung an der reaktivsten und instabilsten Stelle im Polymer statt [109].

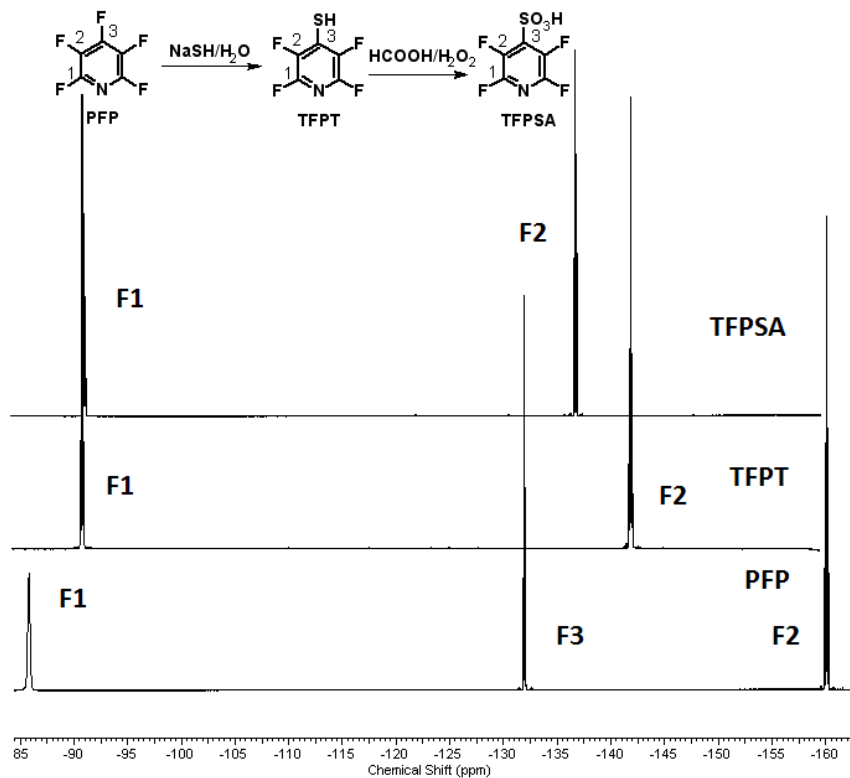


Abbildung 17: ^{19}F Spektren von PFP, TFPT und TFPSA.

Das hat zur Folge, dass die Desulfonierung durch die hohe Elektronendichte an der aktivierten Position begünstigt wird. Hier bietet die Monomersulfonierung im Gegensatz zur Polymersulfonierung einen Vorteil, da in diesem Fall die Sulfonsäuregruppe an der deaktivierten Position eingebaut wird [110] (Abbildung 20 (2)). Die in diesem Fall elektronenziehende Sulfongruppe ($-\text{SO}_2-$) bewirkt, dass die Elektronendichte im aromatischen System durch den -M- und -I-Effekt reduziert wird, was die thermische Stabilität der meta-ständigen Sulfonsäuregruppe erhöht. Die in dieser Arbeit synthetisierten Monomere enthalten F-Atome, die einen -I-Effekt besitzen und somit die Stabilität der Sulfonsäure weiter erhöhen.

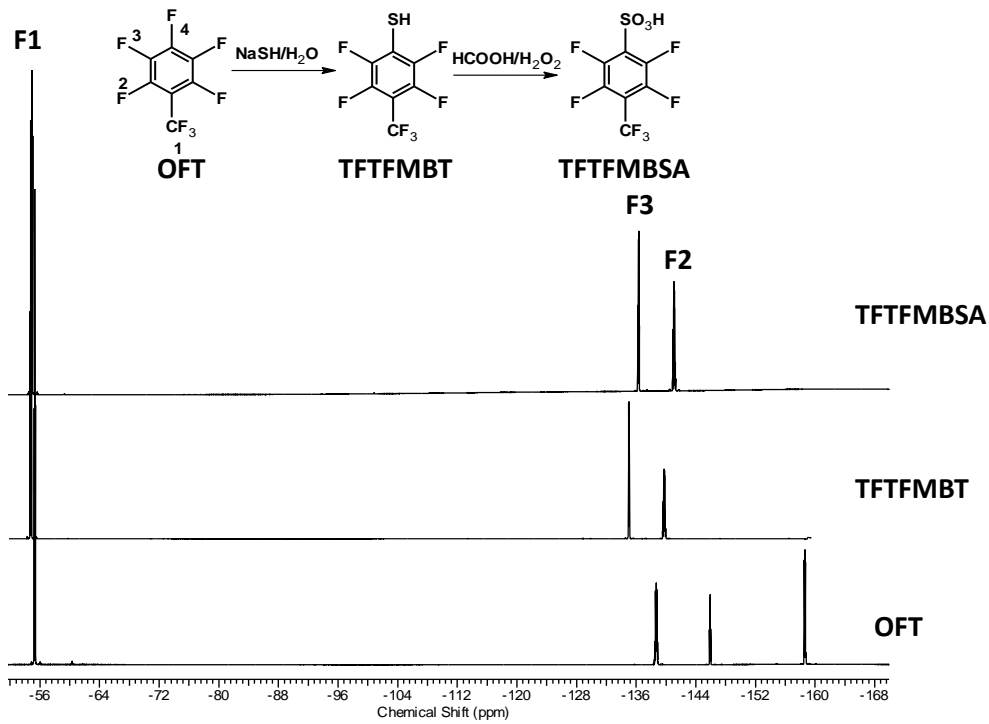


Abbildung 18: ^{19}F -NMR Spektren von OFT, TTFMBT und TTFMBSA

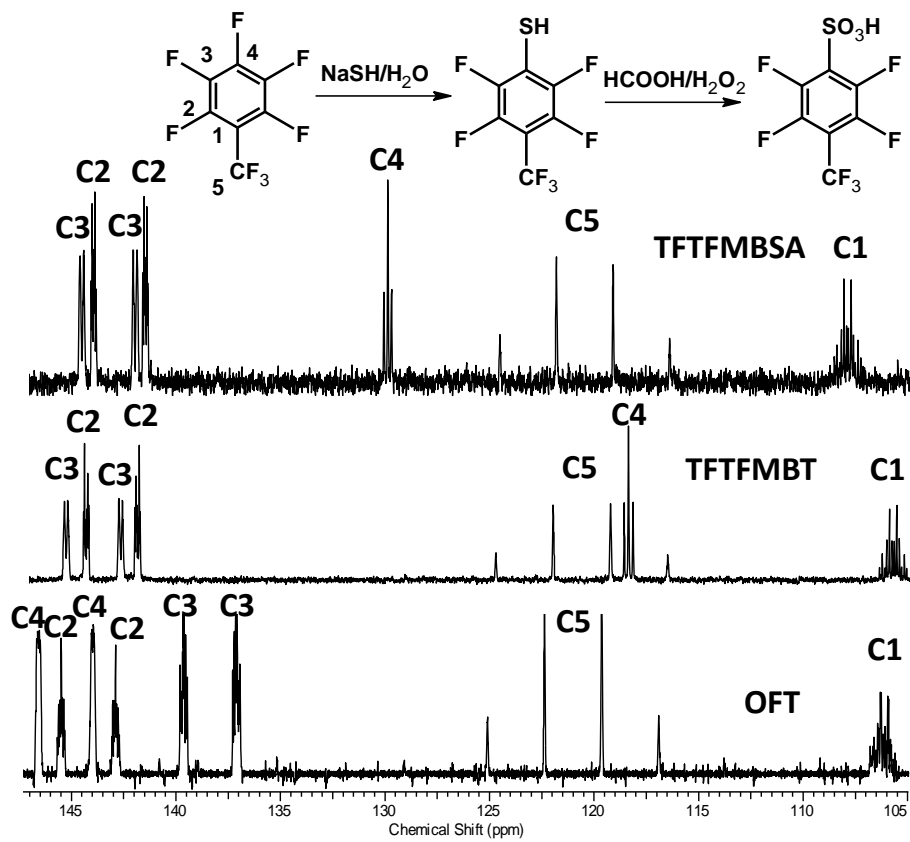


Abbildung 19: ^{13}C -Spektren von OFT, TTFMBT und TTFMBSA.

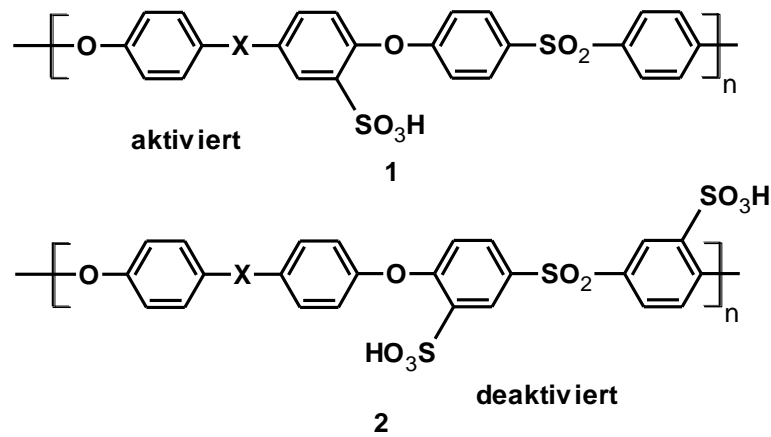


Abbildung 20: Aktivierte und deaktivierte Positionen der SO_3H -Gruppe im Polymer

Damit die Reaktion reibungslos ablaufen kann, muss auch das richtige Lösungsmittel ausgewählt werden. In der Regel werden die Reaktionen in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln (DMSO, NMP, DMAc, usw.) durchgeführt. Bei der Wahl des Lösungsmittels muss darauf geachtet werden, dass alle Reaktionsteilnehmer in dem jeweiligen Lösungsmittel löslich sind (homogene Reaktionslösung), um ein Fortlaufen der Reaktion sicherzustellen. Des Weiteren sollte das Lösungsmittel nicht mit den Reaktionspartnern reagieren. Die Lösungsmittel müssen alle wasserfrei sein, da Wasser als konkurrierendes Nukleophil agieren und somit die Reaktion zum Abbruch führen kann. Durch die Reaktion mit Wasser wird die Stöchiometrie der Reaktionspartner verfälscht, was die Bildung von hochmolekularen Polymeren verhindert. Durch Zugabe von Azeotropen oder Basen wird das während der Reaktion entstehende Wasser abgefangen, so dass ein reibungsloser Ablauf der Reaktion gewährleistet ist.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, hochmolekulare Polymere zu synthetisieren, um so die Lebensdauer in der Brennstoffzelle zu erhöhen. Da während des Brennstoffzellenbetriebs die Polymere bzw. die Membran mit der Zeit degradieren, ist eine Voraussetzung für eine lange Lebensdauer der Membran eine hohe Molmasse. Daher werden Optimierungsversuche bei den verschiedenen Polymeren durchgeführt. Bei den Reaktionen werden jeweils die Parameter Katalysatormenge, Reaktionstemperatur und Monomerverhältnisse variiert und anschließend in Bezug auf ihre Molmasse und thermische Stabilität untersucht.

Bei dem System **SPTE-TBBT-PFP** wird zunächst die Temperatur zwischen 80-120 °C variiert und der Katalysatorgehalt sowie das Monomerverhältnis konstant gehalten. Es wird ein dreifacher Überschuss des Katalysators (Kaliumcarbonat) gewählt, da dies laut Literatur notwendig ist, um eine erfolgreiche Umsetzung der Monomere zu erhalten [73]. Die Reaktions-

dauer wird auf 24 h festgelegt, da sich auch hier gezeigt hat, dass hohe Molmassen erreicht werden können [69; 71; 74; 111-113]. In der zweiten Versuchsreihe wird die Temperatur konstant bei 100 °C gehalten und ein dreifacher Überschuss an K₂CO₃ gewählt. In diesem Fall werden die Monomerverhältnisse variiert. Dabei wird stets ein geringer Überschuss der Fluor-Komponente eingesetzt, um die Gefahr der Vernetzung möglichst gering zu halten. Durch den Überschuss der F-Komponente wird stets neues Monomer während der Reaktion zur Verfügung gestellt und somit die Gefahr der Vernetzung minimiert. Multifunktionelle Moleküle mit mehr als zwei funktionellen nukleophil austauschbaren Gruppen, wie die Monomere **TFPSA** und **TTFMBSA**, würden unter äquimolaren Reaktionsbedingungen zu dreidimensionalen Netzwerken, anstatt zu linearen Polykondensationsprodukten führen. Während der Polykondensation kommt es dabei zu einer schlagartigen Erhöhung der Viskosität der Reaktionslösung. Die zu Beginn der Reaktion leicht viskose Lösung wird zu einer gelartigen Masse. In der Literatur wird dabei von dem Gelpunkt gesprochen. Während unterhalb des Gelpunkts die entstandenen Produkte noch vollständig löslich sind, bilden sich oberhalb des Gelpunkts vernetzte, unlösliche Produkte. Um den Eintritt des Gelpunkts voraussagen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten, diesen zu berechnen [114; 115]:

1. mit der modifizierten Carothers-Gleichung oder
2. nach einer statistischen Ableitung nach Flory und Stockmayer

Beide Methoden sollen hier kurz erläutert werden.

Modifizierte Carothers-Gleichung

Bei A-A/B-B Polykondensations-Systemen gilt die allgemeine Carothers Gleichung mit folgender Gleichung

$$X_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} \quad (20)$$

mit

$$r = \frac{N_A}{N_B} \quad (21)$$

X_n = Polymerisationsgrad; p = Umsatz; N_A = Anzahl Monomer A; N_B = Anzahl Monomer B

Bei multifunktionellen Systemen wird zunächst eine Funktionalität der Monomere eingeführt, die mit folgender Gleichung berechnet werden kann.

$$f = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (22)$$

f = Funktionalität der Monomere; f_i = Anzahl der funktionellen Gruppen; N_i = Anzahl der Monomermoleküle

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion stattfindet, kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$p = \frac{2(N_0 - N_t)}{fN_0} \quad (23)$$

Die allgemeine Formel für den Polymerisationsgrad ist:

$$X_n = \frac{N_0}{N_t} \quad (24)$$

Nach Umformen von Gl. 19 kann diese in Gl. 24 eingesetzt werden und ergibt die modifizierte Carothers-Gleichung für nicht lineare Stufenwachstumsreaktionen.

$$X_n = \frac{2}{(2 - pf)} \quad (25)$$

Bei Gelierung geht nach Umformung der Gl. 25 nach p der Term

$$\frac{2}{fX_n} \quad (26)$$

gegen ∞ und somit tritt die Gelierung (p_G) bei

$$p_G = \frac{2}{f} * 100 \quad (27)$$

ein. Somit zeigt sich anhand der Gleichung 25, dass schon bei geringen Umsätzen hohe Polymerisationsgrade erreicht werden können. Jedoch gilt diese Gleichung nur, wenn die Monomere im stöchiometrischen Verhältnis zueinander eingesetzt werden. Somit kann der Umsatz, bei der die Gelierung eintritt, in dieser Arbeit nur bedingt vorausgesagt werden, da die Monomere nicht stöchiometrisch eingesetzt werden. In Tabelle 11 sind die kritischen Umsätze, die für die Polymere theoretisch berechnet werden, aufgeführt. Sowohl **TFMBSA** als auch **TFPSA** besitzen vier nukleophil austauschbare funktionelle Gruppen. Viele der verschiedenen kommerziell erhältlichen eingesetzten Monomere besitzen jeweils zwei funktionelle Gruppen. Somit gilt für alle in dieser Arbeit synthetisierten Polymere die gleiche Funktionalität der Monomere bei den verschiedenen Monomerverhältnissen.

Tabelle 11: Theoretische Berechnung des Umsatzes bei dem die Gelierung für die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere eintritt

Monomerverhältnis A : B	f	p [%]
1:1,01	2,99	67
1:1,05	3,02	66
1:1,10	3,05	65
1:1,15	3,07	65
1:1,20	3,09	64

Es zeigt sich, dass, unabhängig von dem Monomerverhältnissen, bei einem Umsatz von ca. 60 % die Gelierung eintritt. Diese Werte müssen jedoch mit Vorsicht behandelt werden, da die Gleichung nur beim stöchiometrischen Einsatz der Monomere gilt. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die Wahl der Temperatur ebenfalls eine Rolle spielt, wann die Gelierung eintritt. So liegt bei dem System **SPTE-TBBT-OFT** die maximale Reaktionstemperatur bei 100 °C, da oberhalb dieser Temperatur nach wenigen Sekunden bereits die Gelierung eintritt. Im Gegensatz dazu kann bei dem System **SPE-BP-OFT** die Temperatur bis auf 140 °C erhöht werden, ohne dass Gelierung innerhalb der Reaktionsdauer von 24 h stattfindet.

Statistische Ableitung nach Flory und Stockmayer

Bei dieser Methode wird ein Verzweigungskoeffizient α eingeführt. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich trifunktionelle Gruppen an beiden Enden einer Kette befinden. Somit kann folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$\alpha = p^2 \gamma \sum_{i=0}^{\infty} [p^2 (1-\gamma)]^i \quad (28)$$

α =Verzweigungskoeffizient; p =Umsatz; γ =Wahrscheinlichkeit aller Bindungen im Polymer

Mit der mathematischen Beziehung

$$\sum_{0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x} \quad (29)$$

kann die Gleichung vereinfacht werden zu

$$\alpha = \frac{p^2 \gamma}{1-p^2(1-\gamma)} \quad (30)$$

Um den Gelierpunkt berechnen zu können, muss noch die Funktionalität der Verzweigungseinheit eingeführt werden, der nicht mit der Funktionalität aus der modifizierten Carothers Gleichung verwechselt werden darf. Für die Bildung eines Netzwerkes gilt:

$$a(f - 1) > 1 \quad (31)$$

Durch Einsetzen der Gl. 30 in Gl. 31 kann somit der Gelpunkt mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\alpha_G = \frac{1}{f-1} = \frac{p_G^2 \gamma}{1 - p_G^2 (1-\gamma)} \quad (32)$$

Durch Umformen der Gleichung 32 nach p_G ergibt sich für den kritischen Umsatz Gleichung 33:

$$p_G = [1 + \gamma(f - 2)]^{-1/2} \quad (26)$$

Im nächsten Schritt der Optimierung wird der Einfluss der Katalysatormenge (Kaliumcarbonat) auf die Kettenlänge bzw. Molmasse untersucht. Hierzu wird neben einem dreifachen Überschuss ebenfalls ein sechsfacher Überschuss von Kaliumcarbonat verwendet. Die übrigen Parameter werden bei 100 °C, 1 Gew.% Überschuss von **TFPSA** und einer Reaktionsdauer von 24 h konstant gehalten.

Das gleiche Prinzip der Optimierung wird auch bei dem Systemen **SPE-BP-PFP**, **SPTE-TBBT-OFT**, **SPE-BP-OFT**, **SPE-BPSO2-OFT**, **SPTE-BPT-OFT**, **SPPO-PPO-OFT**, **SPE-BA-OFT** und **SPE-BAF-OFT** verfolgt und untersucht.

Die Durchführung der Reaktionen erfolgt nach einem Standardverfahren aus der Arbeitsgruppe von Kerres et al. [73]. Die Reaktionen werden, aufgrund der Wasserempfindlichkeit, unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Zunächst werden die OH- bzw. SH-Komponenten und die F-endgruppenhaltigen Monomere zusammen in DMAc gelöst. Anschließend wird der Katalysator, in dem Fall Kaliumcarbonat, zugegeben. Durch die Zugabe der Base wird die OH- bzw. SH-Komponente deprotoniert und für die Polykondensationsreaktion aktiviert. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei 100 °C gerührt. Um das Produkt zu isolieren, wird das Reaktionsgemisch in 2-Isopropanol ausgefällt, abfiltriert, dialysiert, bei 130 °C abgedampft und bei 110 °C unter Vakuum getrocknet.

4.2.2 Charakterisierung der Polymere

4.2.2.1 Strukturaufklärung der teilfluorierten und sulfonierten Poly(arylen)-Ionomere

CF₃- und SO₃H-Gruppen besitzen einen starken -I- bzw. einen -I- und -M-Effekt, dadurch wirken sie in aromatischen Systemen bei elektrophiler Substitution *meta* dirigierend und bei einer nukleophilen Substitution *ortho* und *para* dirigierend. Aufgrund der hohen Reaktivität von F-Atomen bestehen immer noch zwei Möglichkeiten, welche F-Atome von **TFTFMBSA** mit dem Nukleophil reagieren. Einerseits können die F-Atome, die in *ortho*-Stellung zu der CF₃-Gruppe stehen, mit dem Nukleophil reagieren, und andererseits die F-Atome die in *meta*-Stellung zu der CF₃-Gruppe stehen. An welcher Stelle das Nukleophil angreift, kann anhand des ¹⁹F-NMR-Spektrums überprüft werden. Mit Hilfe der Inkrementmethode können die theoretischen Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum berechnet und anschließend mit den experimentell erhaltenen Daten verglichen werden. Im Falle von **SPE-BP-OFT** entsteht ein Gemisch aus einer 1,4- und 1,3-Verknüpfung. Einerseits reagieren die beiden F-Atome in *ortho*-Stellung zu der Sulfonsäuregruppe und andererseits die F-Atome in *ortho*- und *meta*-Stellung zur Sulfonsäuregruppe. Somit wird ein gewinkeltes Polymer (1,3- und 1,4-Verknüpfung) im Verhältnis 1:1 erhalten. Dies zeigt sich anhand des ¹⁹F-NMR-Spektrums in Abbildung 21.

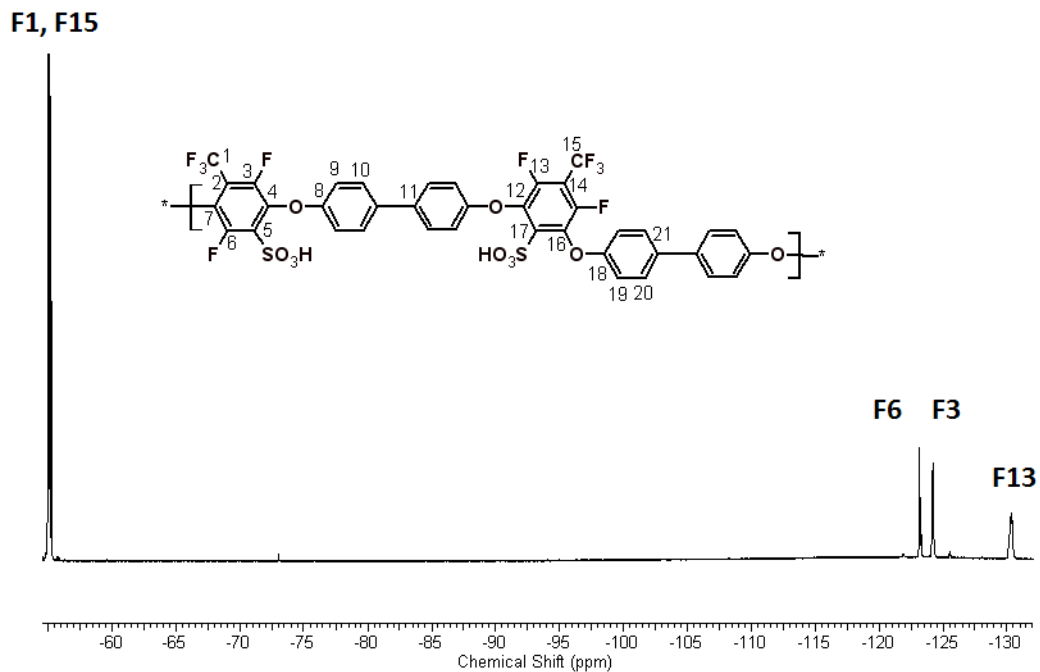


Abbildung 21: ¹⁹F-Spektrum von SPE-BP-OFT in DMSO-d₆

In Abbildung 22 ist ein typisches ^{19}F - NMR Spektrum von **SPTE-TBBT-OFT** abgebildet. Im ^{19}F - NMR erscheinen drei Peaks bei -53,49, -97,92 und -102,39 ppm. Beim Vergleich des Spektrums mit dem des eingesetzten Monomers **TFTFMBSA**, kann das Signal bei -53,49 ppm mit einer Intensität von drei dem F1 zugeordnet werden, wobei das Signal aufgrund der Kopplung mit F3 in ein Dublett aufspaltet. Das Signal bei -97,92 ppm spaltet sich in ein Singulett mit einer Intensität von eins auf und wird dem F6 zugeordnet. Anhand dieser Signale ergibt sich, dass das Polymer ausschließlich linear reagiert hat. Somit hat eine 1,4-Verknüpfung stattgefunden und es ist keine Teilvernetzung, wie im Fall von **SPE-BP-OFT**, eingetreten. Im Falle von **SPE-BP-PFP** werden nur die F- Atome in *ortho*-Stellung zu dem N-Atom substituiert, da im ^{19}F -NMR Spektrum nur ein Peak bei -144 ppm erscheint. Der Peak bei ca. -90 ppm, für die F-Atome direkt neben dem N-Atom, taucht nicht mehr auf und somit ist ein 1,3-verknüpftes Polymer, wie in Abbildung 23 zu erkennen, entstanden. Um diese Aussage zu bestätigen, wird ein ^{13}C -NMR Spektrum aufgenommen und mit Hilfe der Inkrementmethode die ^{13}C -Signale simuliert. Die Inkrementmethode soll anhand von **SPE-BP-PFP** kurz erläutert werden. Mit Hilfe der Inkrementmethode können die chemischen Verschiebungen im ^{13}C abgeschätzt werden.

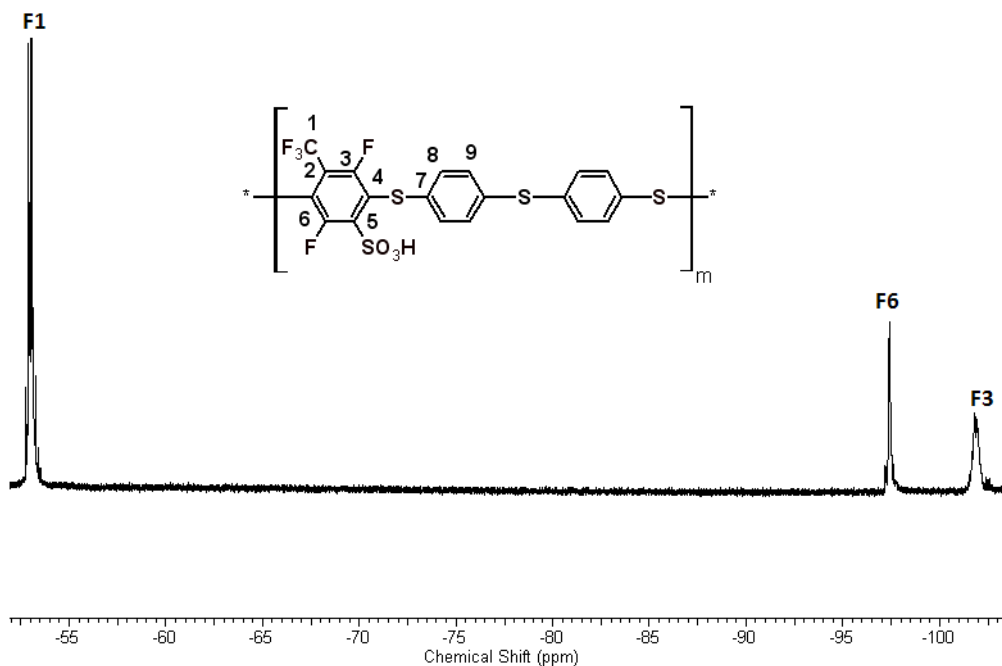


Abbildung 22: ^{19}F - NMR-Spektren von **SPTE-TBBT-OFT**

Zu einem Basiswert, in diesem Fall das unsubstituierte Benzol ($\delta = 128,5$), wird von jedem Substituent der entsprechende Inkrementwert addiert oder subtrahiert. Für jeden Substituenten

gibt es einen entsprechenden Wert, je nachdem an welcher Stelle dieser zu dem berechneten C-Atom steht [116].

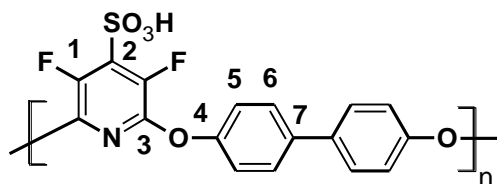


Abbildung 23: Struktur von SPE-BP-PFP

Zur Veranschaulichung wird als Beispielberechnung das C2-Atom betrachtet. Von dem Wert von 128,5 für das unsubstituierte Benzol wird zweimal der Wert 14,3 subtrahiert, der auf den beiden F-Atomen in *ortho*-Stellung von C3 basiert. In *meta*-Stellung befindet sich beide Male der Substituent O-C₆H₅, der mit einem Wert von +0,3 in die Berechnung mit eingeht. Zum Schluss wird noch der Substituent, der sich direkt am C2-Atom befindet, mit in die Berechnung aufgenommen. Hierbei handelt es sich um eine Sulfonsäuregruppe, die laut Tabelle eine Verschiebung um +15 bewirkt. Somit kann folgende Formel für die Berechnung der theoretischen chemischen Verschiebung aufgestellt werden:

C2:	128,5	- 14,5 - 14,5	+ 0,3 + 0,3	+ 15	= 116,1 ppm
	unsubstituiertes Benzol	<i>ortho</i> -Position F-Atom	<i>meta</i> -Position O-C ₆ H ₅	direkte Substitution SO ₃ H	theoretische Verschiebung

Experimentell erscheint der Peak von C2 bei 116,05 ppm. Somit stimmen die experimentell ermittelten Werte sehr gut mit den theoretisch berechneten überein. In Tabelle 12 sind die Werte für **SPE-BP-PFP** zusammengefasst.

4.2.2.2 Molmassenbestimmung der Polymere mittels GPC

Zur Charakterisierung der Polymere werden die Molmassen mittels GPC bestimmt und miteinander verglichen. In Tabelle 13 sind die Molmassen von **SPTE-TBBT-PFP** zusammengefasst. Um eine möglichst hohe Molmasse zu erhalten, werden verschiedene Optimierungsversuche durchgeführt. Bei den Optimierungsversuchen wird jeweils ein Parameter variiert, während die anderen Parameter konstant gehalten werden, um die Ergebnisse später miteinander

vergleichen zu können. Alle Reaktionen werden in DMAc durchgeführt, wobei eine Lösungsmittelkonzentration von 10 Gew.% eingehalten wird. Es werden folgende Parameter untersucht: Einfluss der Reaktionstemperatur, Katalysatorkonzentration sowie das Molverhältnis der Monomere.

Tabelle 12: Berechnete und gemessene Verschiebungen von SPE-BP-PFP

C-Atom	$\delta_{\text{berechnet}}$ [ppm]	δ_{gemessen} [ppm]
C1	147,5	144,3
C2	116,1	116,05
C3	140,2	138,5
C4	152,3	151,97
C5	119,5	122,43
C6	127,7	127,38
C7	136,2	136,19

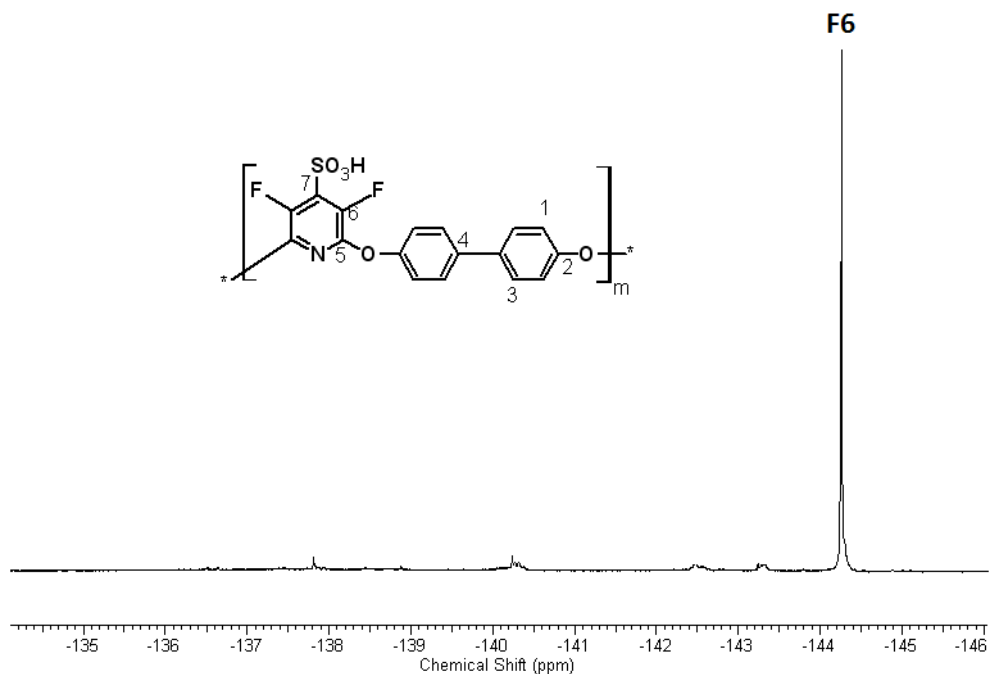


Abbildung 21: ^{19}F -Spektrum von SPE-BP-OFT

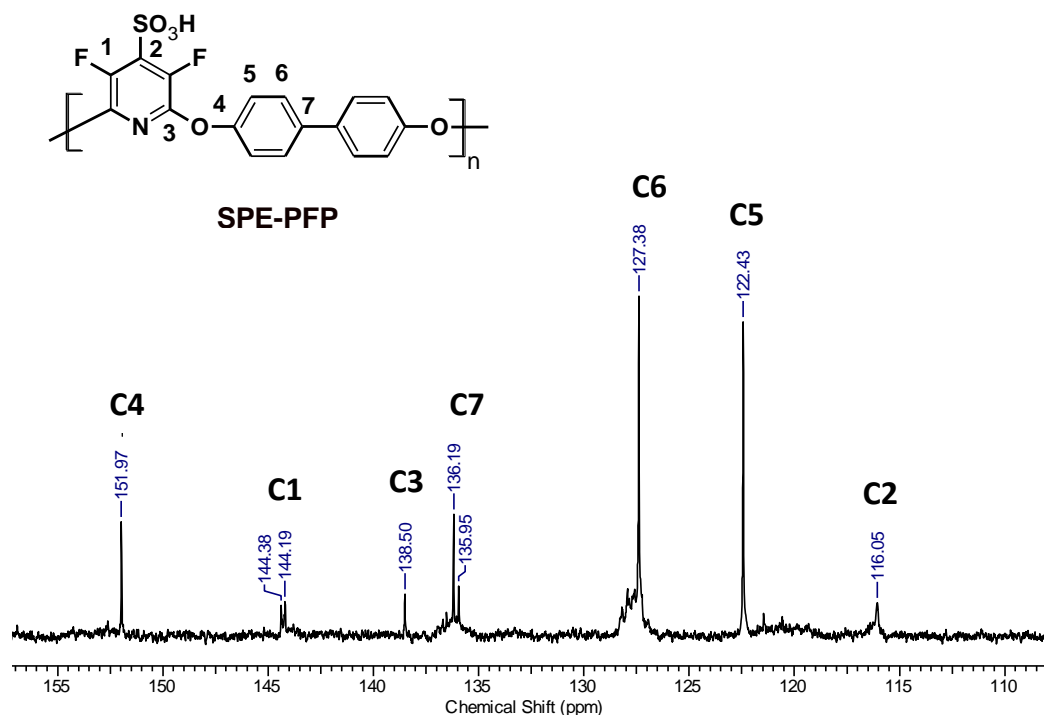
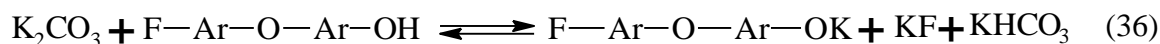


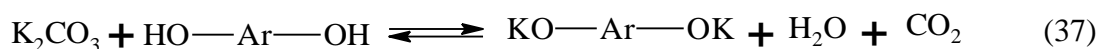
Abbildung 22: ¹³C-NMR-Spektrum von SPE-BP-PFP

Bei einer Polykondensation spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Ist die Temperatur zu niedrig, wird die OH- bzw. SH-Komponente nicht aktiviert, und die Reaktion kann nicht gestartet werden. Dies führt unweigerlich zu niedermolekularen Oligomeren. Zur Aktivierung der Reaktion wird zwar ein Katalysator zugegeben, jedoch benötigt auch dieser eine gewisse Aktivierungsenergie, um die OH- bzw. SH-Komponente vollständig zu deprotonieren. Die dabei entstehenden nukleophilen Phenolatgruppen werden *in-situ* durch die Reaktion von K₂CO₃ mit den OH- bzw. SH-Gruppen gebildet. Die Nukleophilbildung kann zwei- oder einstufig durch die Bildung des Mono- bzw. Dialkalisalzes erfolgen, wobei Ersteres dominiert (Gleichung 34 und 35, bzw. 37). Im nächsten Reaktionsschritt reagieren die Alkalimetallsalze mit dem F-terminierten Monomer, unter Bildung einer aromatischen Ether- bzw. Thioether-Bindung zu einem Dimer, welches als Folge der nukleophilen Abspaltung der F-Ionen des Monomers entstanden ist (Gleichung 36 bzw. 38) [117]. Bei einer zu hohen Reaktionstemperatur muss immer damit gerechnet werden, dass es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen kann. Eine mögliche Nebenreaktion bei multifunktionellen Monomeren, wie bei **TFT-FMBSA** und **TFPSA**, kann die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes sein. Sobald der kritische Umsatz p_G überschritten ist, wird das Reaktionsgemisch sofort gelartig und ist anschließend unlöslich in allen Lösungsmitteln. Wie bereits berechnet, liegt der kritische Umsatz bei den Polymeren im Bereich von 60 %.

Zweistufige Nukleophilbildung



Einstufige Nukleophilbildung



Dieser berechnete Umsatz muss jedoch mit Vorsicht behandelt werden, da dieser im Fall vom stöchiometrischen Einsatz der Monomere gilt. Sobald die Monomere nicht mehr stöchiometrisch eingesetzt werden, kann der kritische Umsatz nicht mehr eindeutig vorhergesagt werden.

Bei **SPTE-TBBT-PFP** wird ein Temperaturbereich von 80-120 °C untersucht. Dabei zeigt sich, dass bei einer Temperatur von 120 °C eine Molmasse von 10 500 g/mol erreicht werden kann (**SPTE-TBBT-PFP-a**). Mit abnehmender Temperatur fällt die Molmasse um fast die Hälfte ab, und es wird bei einer Temperatur von 80 °C nur noch eine Molmasse von 4 100 g/mol erreicht (**SPTE-TBBT-PFP-c**). Eine weitere Möglichkeit, die Molmasse zu erhöhen, besteht in der Variation der Molverhältnisse der Monomere. Vorherige Forschungsarbeiten der Arbeitsgruppe von Kerres et al. ist zu entnehmen, dass bei fluorhaltigen Monomeren ein Überschuss des fluorierten Monomers vonnöten ist, um hohe Molmassen zu erhalten und die Vernetzungsgefahr zu minimieren [118]. Im Falle von **SPTE-TBBT-PFP** wird jeweils ein Überschuss des Monomers **TFPSA** von 1 Gew.%, 5 Gew.%, 10 Gew.% und 20 Gew.% untersucht. Dabei zeigt **SPTE-TBBT-PFP-f** mit einem Überschuss von 10 Gew.% das beste Ergebnis, mit einer Molmasse von 29 900 g/mol. Die Reaktionstemperatur wird bei 100 °C konstant gehalten und ein dreifacher Überschuss an Kaliumcarbonat wird festgelegt. Bei den weiteren untersuchten Überschüssen von **TFPSA** ist keine signifikante Erhöhung der Molmasse zu erkennen, die bei ca. 3 000 g/mol liegt.

Tabelle 13: Molmassen des Polymers SPTE-TBBT-PFP mit einem theoretischen IEC von 1,24 mmol/g und 1 eq. TBBT

SPTE-TBBT-PFP	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	IEC _{direkt} [mmol/g]	IEC _{gesamt} [mmol/g]	T [°C]	K ₂ CO ₃ [eq.]	TFPSA [eq.]
a	4 700	10 500	2,23	1,46	1,83	120	3	1,01
b	4 500	9 100	2,02	1,56	2,08	100	6	1,01
c	1 500	4 100	2,73	1,24	1,54	80	3	1,01
d	1 400	5 200	3,71	0,92	1,27	100	3	1,01
e	11 300	24 800	2,19	1,09	1,43	100	3	1,05
f	12 500	29 900	2,39	0,53	0,77	100	3	1,10
g	1 900	3 800	2,00	1,00	1,20	100	3	1,20

Somit kann festgehalten werden, dass weder ein großer noch ein geringer Überschuss zu hohen Molmassen führen muss. Bei einem zu hohen Überschuss sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktionspartner innerhalb der Reaktionszeit aufeinander treffen und miteinander reagieren können, was zu Oligomeren führt. Ein weiteres Problem bei der Polykondensation besteht darin, dass während der Reaktion KOH gebildet wird, welches K. Krajinovic in ihrer Dissertation nachweisen konnte [119]. Durch die Bildung von KOH können F-Atome gegen OH in einer nukleophilen Substitution ausgetauscht werden, was zu einem Abbruch der Reaktion führt. Bei einem zu geringen Überschuss von **TFPSA** können durch Bildung von KOH die F-Atome von **TFPSA** gegen OH ausgetauscht werden, so dass dieses Monomer nicht mehr an der Reaktion teilnehmen kann. Durch diese Reaktion werden die Molverhältnisse der Monomere verändert und es entstehen Oligomere. Eine höhere Konzentration des Katalysators sollte theoretisch die Polykondensation beschleunigen, da die OH- bzw. SH-Komponente schneller aktiviert wird und somit die Reaktion schneller abläuft, was zu hochmolekularen Polymeren führt. Dieses Verhalten kann bestätigt werden, da **SPTE-TBBT-PFP-b** eine fast doppelt so hohe Molmasse mit 9 100 g/mol, als **SPTE-TBBT-PFP-d** mit lediglich 5 000 g/mol aufweist. Somit zeigt eine Verdopplung der Katalysatormenge eine Verdopplung der Molmasse. Der PDI liegt bei allen Reaktionen zwischen zwei und drei, was für eine Polykondensation üblich ist, da die Polykondensation eine Stufenreaktion ist. Dies entspricht einer Schulz-Flory-Verteilung. Durch die Stufenreaktion werden zunächst Oligomere gebildet, die gegen Ende der Reaktion zu hochmolekularen Polymeren reagieren.

Tabelle 14: Molmassen von Polymer SPE-BP-PFP mit einem theoretischen IEC von 2,64 mmol/g und 1 eq. BP

SPE- BP- PFP	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	IEC _{direkt} [mmol/g]	IEC _{total} [mmol/g]	T [°C]	K ₂ CO ₃ [eq.]	TFPSA [eq.]
a	7 200	13 800	1,93	1,56	2,00	120	3	1,01
b	1 800	2 400	1,33	1,46	1,88	100	3	1,01
c	1 900	3 000	1,57	0,92	1,27	100	3	1,05
d	1 900	3 200	1,68	1,32	1,46	100	3	1,10
e	1 800	2 700	1,50	1,32	2,64	100	3	1,20
f	2 600	8 300	3,19	1,24	1,54	100	6	1,01

Ein geringer Teil der Oligomere bleibt jedoch im Polymer enthalten. Daher liegt im Gegensatz zu einer radikalischen oder ionischen Polymerisation eine breitere Molmassenverteilung vor. Bei radikalischen oder ionischen Polymerisationen können sehr enge Molmassenverteilungen erreicht werden, da sie einer Kettenreaktion folgen.

Bei allen durchgeführten Reaktionen zeigt sich, dass die Molmassen deutlich zu gering sind, um mechanisch stabile Membranen herzustellen. In der Literatur konnten, bei nicht fluorierten pyridinhaltigen Polymeren, Molmassen im Bereich von 8 500 – 70 000 g/mol erhalten werden [120]. Erst oberhalb von 20 000 g/mol zeigen Polymere gute Filmbildungseigenschaften, um stabile Membranen zu erhalten [121]. In weiteren Arbeiten von Kallitsis et al mit nichtfluorierten pyridinhaltigen Polymeren konnten Molmassen von bis zu 100 000 g/mol erreicht werden, was für eine stabile Membran ausreichend ist [122]. Der IEC des Polymers **SPTE-TBBT-PFP** liegt im Bereich von 0,78-2,08 mmol/g. Der theoretische IEC von **SPTE-TBBT-PFP** beträgt 1,24 mmol/g. Durch die 1,3- und 1,4-Verknüpfungen im Polymer werden die Sulfonsäuregruppen durch das „abgeknickte“ Makromolekül abgeschirmt und können bei der Titration nicht detektiert werden, was die zum Teil sehr niedrigen IEC-Werte erklärt. Für das Polymer **SPE-BP-PFP** werden die gleichen Parameter variiert und wie bei **SPTE-TBBT-PFP** auf ihre Auswirkung auf die Molmasse untersucht. Bei der Variation der Temperaturen, wird bei 120 °C eine deutlich höhere Molmasse mit 13 800 g/mol (**SPE-BP-PFP-a**) erreicht, als bei 100 °C (**SPE-BP-PFP-b**). Durch die höhere Reaktionstemperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, was dazu führt, dass die Monomere schneller in der Reaktionslösung

aufeinander treffen und dies somit zu einer höheren Molmasse führt. Auch in diesem Fall zeigt sich durch Erhöhen der Katalysatormenge, dass die Molmasse auf 8 300 g/mol (**SPE-BP-PFP-f**) gesteigert werden kann. Das Molverhältnis der Monomere hat auf die Molmasse keinen Einfluss, da bei allen Überschüssen (1 Gew.%, 5 Gew.%, 10 Gew.% und 20 Gew.%) nahezu die gleiche Molmasse von ca. 3 000 g/mol erhalten wird. Der Vergleich von **SPE-BP-PFP** mit dem Polymer **SPTE-TBBT-PFP** zeigt, dass die Molverhältnisse der Monomere im Falle von **SPTE-TBBT-PFP** einen starken Einfluss auf die erhaltenen Molmassen haben, es jedoch bei **SPE-BP-PFP** zu keiner signifikanten Veränderung der Molmasse kommt. Allgemein kann jedoch bei den Polymeren mit **TFPSA** festgehalten werden, dass die Molmassen deutlich zu niedrig sind, um mechanisch stabile Membranen aus den reinen Polymeren herzustellen. Der theoretische IEC-Wert dieser Polymere liegt bei 2,64 mmol/g, der im Fall von **SPE-BP-PFP-a** und **d** nahezu erreicht wird.

Das Monomer **TFTFMBSA** wird mit verschiedenen in der Literatur bereits bekannten Monomeren polykondensiert und die Molmasse des Polymers mittels GPC charakterisiert. Es werden sowohl Poly(arylen)ether als auch Poly(arylen)thioether, Poly(arylen)phosphinoxide und Poly(arylen)sulfone hergestellt. Auch hier werden verschiedene Optimierungsversuche durchgeführt, um eine möglichst hohe Molmasse zu erreichen. Dabei werden zunächst verschiedene Temperaturen im Bereich von 30-120 °C untersucht. Die Reaktion findet hier schon bei Raumtemperatur statt, da das **TFTFMBSA** sehr reaktiv ist. Trotz dieser hohen Reaktivität von **TFTFMBSA** kann ein Temperaturbereich von 30-160 °C untersucht werden, ohne dass eine Vernetzung während der Reaktion eintritt. Bei den Reaktionen mit einer Reaktionstemperatur von 30 °C werden Molmassen von bis zu 33 000 g/mol (**SPTE-TBBT-OFT-a**) erreicht, bei einem Überschuss von 14 Gew.% von **TFTFMBSA**. Mit Abnahme des Überschusses an **TFTFMBSA** sinkt die Molmasse stark ab und beträgt bei einem Überschuss von 1 Gew.% von **TFTFMBSA** nur noch 14 100 g/mol (**SPTE-TBBT-OFT-m**). Der Vorteil von niedrigen Reaktionstemperaturen besteht darin, dass die Reaktion kontrollierter ablaufen kann und somit die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken verhindert bzw. minimiert werden kann. Bei niedrigen Molmassen stehen Monomere, lineare und cyclische Oligomere miteinander im Gleichgewicht. Mit Anstieg der Molmasse nimmt der Gehalt an cyclischen Produkten ab [123]. Auch bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C kann bei einem Überschuss von 14 Gew.% des **TFTFMBSA**, wie bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C, die höchste Molmasse von 60 000 g/mol (**SPTE-TBBT-OFT-b**) erreicht werden. Bei geringeren Überschüssen sinkt die Molmasse wieder stark ab.

Tabelle 15: Molmassen des Polymers SPTE-TBBT-OFT mit einem theoretischen IEC von 2,09 mmol/g und 1 eq. TBBT

SPTE-TBBT-OFT	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	IEC _{direkt} [mmol/g]	IEC _{gesamt} [mmol/g]	T [°C]	K ₂ CO ₃ [eq.]	TFPSA [eq.]
a	12 900	33 100	2,56	1,59	1,69	30	3	1,14
b	16 900	60 000	3,62	1,62	1,78	60	3	1,14
c	5 100	9 500	1,89	1,44	1,58	80	6	1,01
d	5 100	10 600	2,09	1,08	1,16	80	3	1,01
e	7 500	14 700	1,96	1,65	1,80	100	3	1,14
f	7 800	13 800	1,76	1,79	2,07	120	3	1,14
g	Unlöslich im Eluent			1,65	1,84	140	3	1,14
h	7 600	15 100	1,98	1,16	1,42	30	3	1,05
i	9 300	23 400	2,51	1,96	2,18	60	3	1,05
j	10 000	34 400	3,44	1,51	1,64	100	3	1,05
k	8 600	16 900	1,96	1,56	1,72	120	3	1,05
l	9 800	23 900	2,43	0,99	1,22	140	3	1,05
m	6 500	13 900	2,13	1,53	1,60	30	3	1,01
n	8 000	19 400	2,43	1,59	1,65	60	3	1,01
o	9 300	44 000	4,81	1,70	1,84	100	3	1,01
p	5 700	15 000	2,61	1,56	1,56	120	3	1,01
q	8 500	25 700	3,02	1,68	1,68	140	3	1,01

Tabelle 16: Abhängigkeit der Molmasse der Polymere SPTE-TBBT-OFT-b, SPTE-TBBT-OFT-i und SPTE-TBBT-OFT-n von den Molverhältnissen der Monomere bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C, 24 h und einem drei-fachen Überschuss von K₂CO₃

Prinzip	Versuch	Verhältnis F:SH	M _{n, theor.} [g/mol]	M _{n, exp.} [g/mol]
F > SH	b	1,14:1,00	4000	16 900
F > SH	i	1,05:1,00	10 000	9 500
F > SH	n	1,01:1,00	40 000	7 800

In Tabelle 16 sind die theoretischen Molmassen den experimentell ermittelten Werten gegenüber gestellt. Dabei werden die theoretischen Molmassen über den r-Faktor aus der Carothers-Gleichung (Gleichung 20) berechnet. Laut Tabelle 16 ergeben sich somit bei Nichteinhaltung der Stöchiometrie der Monomere theoretisch sehr kleine Molmassen. Wird ein 14 Gew.% Überschuss von **TFTFMBSA** eingesetzt, was einem r-Faktor von 0,877 entspricht, wird eine Molmasse von 16 900 g/mol erreicht. Bei einem r-Faktor von 0,987 (1 Gew.% Überschuss an **TFTFBMSA**) hingegen verkleinert sich die Molmasse um den Faktor zwei auf 7 800 g/mol. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass während der Reaktion die teilweise hydrolytische Abspaltung von F-Atomen eintritt, welche gegen OH-Atome ausgetauscht werden und somit die Reaktion abgebrochen wird. Bei allen drei Reaktionen in Tabelle 16 wird jeweils ein dreifacher Überschuss an Kaliumcarbonat verwendet. Somit nimmt mit steigendem **TFTFMBSA** Gehalt der Überschuss an K_2CO_3 gegenüber dem **TFTFMBSA** Monomer ab. Demzufolge wird die Gefahr der hydrolytischen Abspaltung von endständigen F-Ionen als konkurrierende Nebenreaktion minimiert. Gleichzeitig steht durch den Überschuss immer genügend reaktives **TFTFMBSA** Monomer zur Verfügung, wodurch die Reaktion „am Leben“ erhalten wird. Durch diese Nebenreaktion werden die stöchiometrischen Verhältnisse gegenüber den eingewogenen Molverhältnissen der Monomere während der Reaktion verändert und erklären somit die Diskrepanz zwischen $M_{n,theor.}$ und $M_{n,exp.}$. Durch die Bildung des inaktiven Monomers, werden die Molverhältnisse in Richtung 1:1 verschoben, was einem stöchiometrischen Einsatz der Monomere entspricht. Dieses Verhalten wird sowohl bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C als auch bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C beobachtet. Ab einer Reaktionstemperatur von 100 °C wird dieses Verhalten nicht mehr festgestellt. Hier scheint die Nebenreaktion keine Auswirkungen auf die Molmassen zu haben und es werden Molmassen von bis zu 44 000 g/mol (**SPTE-TBBT-OFT-o**) erhalten. Leider kann von **SPTE-TBBT-OFT-g** keine Molmasse bestimmt werden, da sich die Probe nicht vollständig im Eluent (DMAc mit LiBr) löst, was auf eine Teilvernetzung schließen lässt. Bei den Überschüssen von 1 Gew.% und 5 Gew.% von **TFTFMBSA** können die Molmassen bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C problemlos bestimmt werden. Die PDIs bewegen sich, wie bei **SPTE-TBBT-PFP** und **SPE-BP-PFP**, im Bereich von zwei und drei. Einzige Ausnahme bildet **SPTE-TBBT-OFT-o** mit einem PDI von 4,81. In der Molmassenverteilung der Probe zeigt sich deutlich eine bimodale Verteilung der Molmassen, was den hohen PDI-Wert erklärt (Abbildung 24). Da die Polykondensation einer Stufenwachstumsreaktion folgt, werden erst bei sehr hohen Umsätzen hochmolekulare Polymere erhalten.

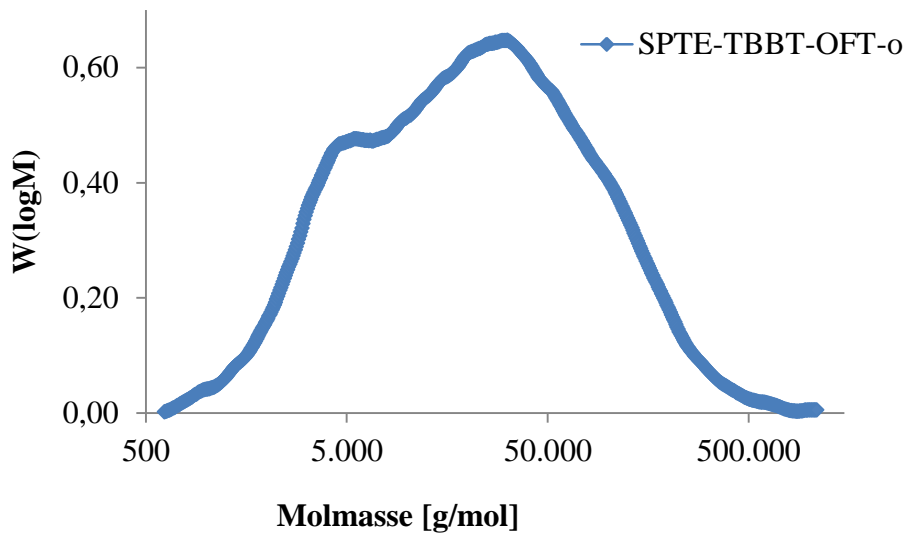


Abbildung 24: Molmassenverteilung von SPTE-TBBT-OFT-o

Des Weiteren ist die Polykondensation eine reversible Reaktion, daher kann es innerhalb der Reaktionszeit zu Abspaltungen einzelner Polymerketten kommen, die zu oligomeren Produkten führen. In Abbildung 24 liegt zum größten Teil ein Polymer mit einer Molmasse von 58 000 g/mol und ein geringer Anteil mit einer Molmasse von 4 200 g/mol vor. Dies ergibt eine mittlere Molmasse von ca. 44 000 g/mol. Generell steht eine breite Molmassenverteilung für viele Molmassen-Fractionen und eine kleine Anzahl an Ketten pro Fraktion. Dabei kann die Molmasse der Fraktion stark vom Mittelwert abweichen, d.h. es wird eine hohe Uneinheitlichkeit des Polymers erhalten. Um eine monomodale Kurve zu erhalten, besteht die Möglichkeit darin, das wasserlösliche Polymer erneut in Wasser aufzulösen und durch die Wahl einer entsprechenden Porengröße des Dialyseschlauchs, den niedermolekularen Anteil des Polymers zu entfernen. Bei allen anderen untersuchten Polymeren wird nach der Reaktion eine monomodale Verteilung erhalten. Um die ionische Vernetzung auszubilden, werden die Membranen zunächst in 10%ige Salzsäure eingelegt. Da sich bei hohen PDI-Werten auch Oligomere im Polymer befinden, die in Wasser löslich sind, können diese durch das Einlegen in die Säure aus der Membran irreversibel ausgewaschen werden. Dadurch können Löcher in der Membran entstehen, so dass diese nicht mehr in der Brennstoffzelle eingesetzt werden kann. Somit ist ein Ziel bei der Polykondensation, die Bildung von Oligomeren so weit wie möglich zu verhindern und damit die PDI-Werte im Bereich von zwei und drei nicht zu überschreiten.

Die Erhöhung der Katalysatorkonzentration führt zu keiner signifikanten Steigerung der Molmasse. So wird bei einem sechsfachen Überschuss eine Molmasse von 9 500 g/mol erreicht, während mit einem dreifachen Überschuss von Kaliumcarbonat eine Molmasse von 10 600 g/mol erhalten wird (**SPTE-TBBT-OFT-c** und **SPTE-TBBT-OFT-d**). Somit zeigt sich, dass bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und 1 Gew.% Überschuss an **TFTFMBSA** die zweithöchste Molmasse von 44 000 g/mol (**SPTE-TBBT-OFT-o**) erreicht werden kann. Bei höheren Temperaturen sinkt die Molmasse, wie im Falle von **SPE-BP-PFP**, stark ab. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Polykondensation eine reversible Reaktion ist. Bei hohen Temperaturen kann es somit schneller zu Kettenspaltungen kommen, als bei niedrigeren Temperaturen. Obwohl bei Molmassen ab 20 000 g/mol die Polymere gute mechanische Eigenschaften zeigen sollten, wird in diesem Fall keine stabile Membran erhalten, da sich 1,3-Verknüpfungen durch das damit verursachte „Abknicken“ der Makromoleküle negativ auf die mechanische Eigenschaften des Polymers auswirken. Die Molmasse von 20 000 g/mol bezieht sich auf lineare Polymere. Da in dieser Arbeit jedoch Polymere mit einer statistischen Abfolge von 1,3- und 1,4-Verknüpfungen hergestellt werden, wird eine höhere Molmasse benötigt, um mechanisch stabile Membranen zu erhalten. Auch für das Polymer **SPTE-TBBT-OFT** wird nahezu der theoretische IEC-Wert von 2,09 mmol/g erreicht. Da das Polymer als lineare Polymerkette vorliegt, können alle Sulfonsäuregruppen detektiert werden. Eine weitere Polykondensation wird mit **TFTFMBSA** und 4,4'-Dihydroxybiphenyl (**BP**) durchgeführt. Auch hier werden verschiedene Optimierungsversuche unternommen, die in Tabelle 17 zusammengefasst sind. Die Reaktion wird, wie bei **SPTE-TBBT-OFT**, schon bei 30 °C durchgeführt. Hier werden Molmassen von ca. 6 000 g/mol, bei einem Überschuss von 14 Gew.% (**SPE-BP-OFT-b**) bzw. 1 Gew.% (**SPE-TBBT-OFT-l**), erreicht. Die höchste Molmasse wird bei einem dreifachen Überschuss von Kaliumcarbonat und einer Temperatur von 100 °C, sowie einem 14 Gew.% Überschuss von **TFTFMBSA** mit 33 700 g/mol (**SPE-BP-OFT-e**) erreicht. Sowohl bei einem Überschuss von 5 Gew.% als auch bei 1 Gew.% kann durch Erhöhung der Temperatur die Molmasse gesteigert werden. So werden bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C ca. 20 000 g/mol erreicht (**SPE-BP-OFT-j**). Bei weiterer Steigerung der Reaktionstemperatur auf 120 °C tritt schon nach wenigen Minuten Vernetzung ein. Dieses Verhalten konnte bei allen Molverhältnissen der Monomere beobachtet werden. Wie im Fall von **SPTE-TBBT-OFT** tritt auch bei diesem System vermutlich die hydrolytische Abspaltung der F-Ionen ein und es werden entgegen der theoretisch berechneten Molmassen

bei den jeweiligen Molverhältnissen genau entgegengesetzte Molmassen erhalten (Tabelle 18).

Tabelle 17: Molmassen des Polymers SPE-BP-OFT, mit einem theoretischen IEC von 2,64 mmol/g und 1 eq. BP

SPE- BP- OFT	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	IEC_{direkt} [mmol/g]	IEC_{gesamt} [mmol/g]	T [°C]	K₂CO₃ [eq.]	TFMBSA [eq]
a	7 200	11 600	1,61	1,07	1,27	100	6	1,01
b	3 800	6 400	1,53	1,79	2,68	30	3	1,14
c	3 900	6 000	1,53	1,46	1,94	60	3	1,14
d	4 700	7 100	2,37	1,86	2,35	80	3	1,14
e	14 200	33 700	1,66	1,90	2,19	100	3	1,14
f	6 500	10 900	1,46	1,83	2,03	80	6	1,14
g	3 700	5 400	1,41	1,19	1,36	30	3	1,05
h	4 600	6 500	2,03	1,70	1,84	60	3	1,05
i	4 600	9 300	1,95	1,42	1,70	80	3	1,05
j	10 200	20 000	1,78	1,66	1,94	100	3	1,05
k	3 700	6 600	2,32	1,99	2,18	80	6	1,05
l	2 700	6 300	1,60	1,87	2,05	30	3	1,01
m	1 800	2 900	1,53	1,87	2,05	60	3	1,01
n	5 300	8 100	2,29	1,76	1,98	80	3	1,01
o	5 400	12 500	2,00	1,83	2,00	100	3	1,01
p	2 500	5 100	1,61	1,73	2,22	80	6	1,01

So wird bei einem 14 Gew.% Überschuss von **TFMBSA** eine Molmasse von 14 200 g/mol erhalten, wobei eine theoretische Molmasse von 3 400 g/mol berechnet wird. Dies zeigt erneut, dass durch den Überschuss von **TFMBSA**, die durch hydrolytische Abspaltung inaktiven Monomere kompensiert werden und sich die Molverhältnisse in Richtung 1:1 verschieben, was einem stöchiometrischen Einsatz der Monomere entspricht. Trotz der 1,3- und 1,4-Verknüpfungen im Polymer liegen die PDI-Werte im Bereich von eins und zwei, was mit den erhaltenen geringen Molmassen erklärt werden kann. Durch die geringen Molmassen kann

mittels Aufreinigung der niedermolekulare Anteil aus dem Polymer entfernt werden und verbleibt somit nicht im Polymer.

Tabelle 18: Abhängigkeit der Molmasse der Polymere SPE-BP-OFT-e, SPE-BP-OFT-j und SPE-BP-OFT-o von den Molverhältnissen der Monomere bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C, 24 h und einem drei-fachen Überschuss von K₂CO₃

Prinzip	Versuch	Verhältnis F:OH	M _{n,theor.} [g/mol]	M _{n,exp.} [g/mol]
F > OH	SPE-BP-OFT-e	1,14:1,00	3 400	14 200
F > OH	SPE-BP-OFT-j	1,05:1,00	9 000	10 200
F > OH	SPE-BP-OFT-o	1,01:1,00	40 000	5 400

Ebenfalls kann mittels Erhöhung der Katalysatormenge keine signifikante Steigerung der Molmasse festgestellt werden. Es zeigt sich im Falle von **SPE-BP-OFT-f** eine geringfügige Erhöhung der Molmasse auf 10 900 g/mol, was jedoch im Toleranzbereich des GPC liegt und somit nicht eindeutig als Steigerung der Molmasse bestätigt werden kann. Der theoretische IEC-Wert von 2,67 mmol/g für das Polymer **SPE-BP-OFT** wird nicht erreicht. Der IEC-Wert bewegt sich im Bereich zwischen 1,27-2,22 mmol/g, was wie im Fall von **SPTE-TBBT-PFP** daran liegt, dass das Polymer aufgrund seiner 1,3- und 1,4-Verknüpfung nicht linear vorliegt und somit nicht alle Sulfonsäuregruppen während der Titration detektiert werden können. Durch die Verknüpfungen werden Sulfonsäuregruppen abgeschirmt, was dazu führt, dass diese nicht bei der Titration mitbestimmt werden und daher der IEC-Wert unterhalb des theoretischen IEC-Werts liegt.

Tabelle 19: Molmassen von SPE-BPSO2-OFT, mit einem theoretischen IEC-Wert von 2,54 mmol/g bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und 1 eq. BPSO2

SPE-BPSO2-OFT	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	IEC _{direkt} [mmol/g]	IEC _{gesamt} [mmol/g]	K ₂ CO ₃ [eq.]	TFMBSA [eq.]
a	4 700	7 600	1,62	1,23	3,28	3	1,15
b	8 700	12 700	1,46	1,25	1,55	3	1,06
c	8 300	12 200	1,48	1,30	1,47	3	1,00

Bei den folgenden Polymeren wird nur der Einfluss der Molverhältnisse der Monomere untersucht, da bei den vorherigen Optimierungsversuchen der Polymeren die Reaktionstemperatur keinen großen Einfluss auf die erhaltenen Molmassen hatte. Im Falle von **SPE-BPSO2-OFT** wird die höchste Molmasse mit 12 700 g/mol bei einem Überschuss von 6 Gew.% von **TFT-FMBSA** erreicht (**SPE-BPSO2-OFT-c**). Die weitere Erhöhung des Überschusses von **TFT-FMBSA** führt zu keiner signifikanten Erhöhung der Molmasse, sondern zu einem starken Abfall der Molmasse um den Faktor zwei. Wie bei **SPE-BP-OFT** wird auch hier ein Gemisch aus 1,3- und 1,4-verknüpftes Polymer laut NMR-Spektren erhalten. Trotz dieser Verknüpfungen im Polymer werden sehr gute PDIs im Bereich von 1,46-1,68 erhalten. Durch die kleinen Molmassen können nicht umgesetzten Monomere oder Oligomere aus dem Polymer entfernt werden, da sie nicht im Polymer eingeschlossen sind. Die Molmassen sind jedoch zu gering, um stabile Membranen zu erhalten. Im Fall von **SPE-BPSO2-OFT** wird ein IEC von 3,28 mmol/g ermittelt. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb des theoretisch berechneten IEC von 2,54 mmol/g. Eine mögliche Erklärung für diesen hohen Wert ist, dass bei der Protonierung die Salzsäure nicht vollständig entfernt und somit ein Teil der Salzsäure mittitriert wurde. Die Ergebnisse von **SPTE-BPT-OFT** sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Synthese von **SPTE-BPT-OFT** verläuft mit einem Überschuss von 6 Gew.% **TFTFMBSA** am erfolgreichsten und es wird eine Molmasse von 47 900 g/mol erhalten (**SPTE-BPT-OFT-b**).

Tabelle 20: Molmasse von SPTE-BPT-OFT, mit einem theoretischen IEC-Wert von 2,09 mmol/g und einer Reaktionstemperatur von 100 °C und 1 eq. BPT

SPTE-BPT-OFT	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	IEC_{direkt} [mmol/g]	IEC_{gesamt} [mmol/g]	K₂CO₃ [eq.]	TFTFMBSA [eq.]
a	6 500	12 900	1,97	1,70	1,86	3	1,10
b	14 300	47 900	3,34	1,76	1,90	3	1,06
c	11 000	32 600	2,97	1,80	1,95	3	1,01

Wie bei **SPE-BP-OFT** darf auch bei dieser Reaktion die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden, da bereits bei 120 °C nach wenigen Minuten Vernetzung eintritt. Des Weiteren darf die Lösungsmittelkonzentration nicht zu gering gewählt werden, da unterhalb von 10 Gew% das Polymer schon nach wenigen Minuten vernetzt. Daher werden die Reaktionen bei 100 °C und einer Lösungsmittelkonzentration von mind. 10 Gew% durchgeführt. Die Molmasse von **SPTE-BPT-OFT-b** reicht jedoch nicht aus, um stabile Membranen zu erhalten. Der theoreti-

sche IEC-Wert von **SPTE-BPT-OFT** liegt bei 2,09 mmol/g und wird auch nahezu erreicht. Für die Polykondensation von **TFTFMBSA** mit 4,4'-Dihydroxyphenylphosphinoxid wird eine Reaktionstemperatur von 160 °C benötigt, um die Monomere zu aktivieren. Bei Temperaturen unterhalb von 160 °C reagieren die Monomere nicht miteinander. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Bei einem Überschuss von 6 Gew.% **TFTFMBSA** wird eine Molmasse (M_w) von 12 800 g/mol erreicht. Die PDIs der synthetisierten Polymere liegen im Bereich von zwei, was typisch für eine Polykondensation ist. Auch in diesem Fall entsteht während der Reaktion kein lineares (1,4) Polymer, sondern ein Gemisch aus 1,3- und 1,4-verknüpften Polymer, wie bei **SPE-BP-OFT**, **SPTE-TBBT-PFP** und **SPE-BPSO2-OFT**. Hier bleibt festzuhalten, dass alle anderen Reaktionen schon bei niedrigen Temperaturen aktiviert werden, während das Phosphinoxid eine Temperatur von mindestens 160 °C benötigt. Somit zeigt sich, dass für jedes Polymersystem individuell die besten Reaktionsbedingungen herausgefunden werden müssen und nicht von einem System auf alle anderen geschlossen werden kann.

Tabelle 21: Molmassen des Polymers SPE-PPO-OFT, mit einem theoretischen IEC-Wert von 2,35 mmol/g bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C und 1 eq. PPO

SPE-PPO-OFT	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	IEC_{direkt} [mmol/g]	IEC_{gesamt} [mmol/g]	K_2CO_3 [eq.]	TFTFMBSA [eq.]
a	6 000	9 900	1,65	1,76	1,90	3	1,15
b	5 800	10 500	2,00	1,51	2,31	3	1,10
c	6 400	12 800	2,00	1,11	1,73	3	1,06
d	5 600	10 300	1,83	1,66	1,96	3	1,01

Da das Polymer **SPE-PPO-OFT** gewinkelt vorliegt, wird der theoretische IEC-Wert von 2,35 mmol/g bei den meisten Polymeren nicht erreicht. Die IEC-Werte liegen im Bereich zwischen 1,73-2,31 mmol/g. Durch die Reaktion von **TFTFMBSA** und Bisphenol A (BA) wird das Polymer **SPE-BA-OFT** erhalten. Die Ergebnisse der Molmassen sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Die erhaltenen Molmassen bewegen sich im Bereich von 6 800 - 65 400 g/mol. Obwohl für **SPE-BPSO2-OFT-e** eine Molmasse von 65 400 g/mol erreicht wird, kann keine stabile Membran erhalten werden. Während bei **SPE-BP-OFT** und **SPTE-TBBT-OFT** durch Erhöhung des Überschusses von **TFTFMBSA** die Molmasse deutlich gesteigert wer-

den kann, werden im Gegensatz dazu bei **SPE-BA-OFT** mit hohen Überschüssen von **TFT-FMBSA** nur Oligomere erhalten.

Tabelle 22: Molmassen des Polymers SPE-BA-OFT, mit einem theoretischen IEC-Wert von 2,56 mmol/g und einer Reaktionstemperatur von 100 °C und 1 eq. BA

SPE-BA-OFT	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	IEC_{direkt} [mmol/g]	IEC_{gesamt} [mmol/g]	K₂CO₃ [eq.]	TFTFMBSA [eq.]
a	9 300	16 500	2,00	1,70	1,85	3	1,15
b	9 600	16 000	1,67	1,74	2,07	3	1,10
c	Unlöslich im Eluent			1,76	1,90	3	1,06
d	5 100	6 800	1,33	1,78	1,87	3	1,01
e	19 800	65 400	3,30	1,80	1,95	3	1,00

In diesem Fall wird die höchste Molmasse bei einem stöchiometrischen Einsatz der beiden Monomere **TFTFMBSA** und Bisphenol A erreicht. Von **SPE-BA-OFT-c** kann keine Molmasse bestimmt werden, da das Polymer nicht im Eluenten löslich ist. Der theoretische IEC-Wert liegt bei 2,56 mmol/g, der jedoch aufgrund der 1,3- 1,4-Verknüpfung des Polymers nicht erreicht wird und im Bereich zwischen 1,74-2,07 mmol/g liegt.

Tabelle 23: Molmasse von SPE-BAF-OFT mit einem theoretischen IEC-Wert von 2,25 mmol/g und einer Reaktionstemperatur von 140 °C und 1 eq. BAF

SPE-BAF-OFT	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	IEC_{direkt} [mmol/g]	IEC_{gesamt} [mmol/g]	TFTFMBSA [eq.]	K₂CO₃ [eq.]
a	12 500	25 200	2,00	0,93	0,93	1,15	3
b	28 400	175 000	6,21	1,21	1,34	1,10	3
c	17 200	91 900	5,34	1,50	1,50	1,06	3
d	22 400	108 800	4,86	0,86	0,92	1,01	3
e	13 500	29 600	2,20	0,33	0,33	1,00	3

Die optimale Reaktionstemperatur bei **SPE-BAF-OFT** liegt bei 140 °C, unterhalb dieser Temperatur findet keine Reaktion statt. Durch einen Überschuss von 10 Gew.% **TFT-FMBSA** kann die höchste Molmasse von 175 000 g/mol (**SPE-BAF-OFT-b**) erhalten wer-

den, was in Tabelle 23 zusammengefasst ist. Der große PDI von ca. sechs zeigt an, dass sehr unterschiedliche Kettenlängen während der Reaktion entstanden sind. Aber auch bei einem Überschuss von 1 Gew.% **TFTFBMSA** wird eine Molmasse von 108 800 g/mol erreicht. Somit reicht ein geringer Überschuss aus, um hohe Molmassen zu erhalten. Anhand des PDI's lässt sich aber auch hier erkennen, dass ein sehr uneinheitliches Polymer entstanden ist. Im Elugramm erscheint eine trimodale Verteilung der Molmasse. Sowohl bei **SPE-BAF-OFT-b** als auch bei **SPE-BAF-OFT-d** wird eine Molmasse von über 200 000 g/mol erhalten. Ebenfalls ist in Abbildung 25 zu erkennen, dass zwei weitere Anteile mit je ca. 40 000 g/mol und 6 000 g/mol entstanden sind, womit sich dieser hohe PDI-Wert der beiden Polymere erklären lässt. Trotz dieser zum Teil hohen Molmassen besitzen die Polymere keine guten mechanischen Eigenschaften, was sich ebenfalls durch den hohen PDI-Wert erklären lässt. Es ist zu erwarten, dass durch erneutes Dialysieren mit größeren Porendurchmessern ein Teil der niedermolekularen Oligomere entfernt und somit die mechanischen Eigenschaften eventuell verbessert werden können.

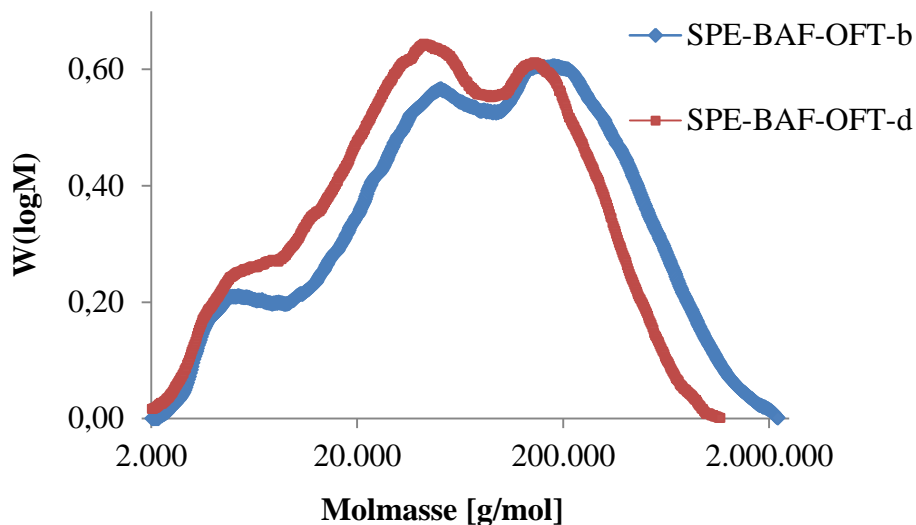


Abbildung 25: Molmassenverteilungen von SPE-BAF-OFT-b und SPE-BAF-OFT-d

Im Fall von **SPE-BAF-OFT** wird der theoretische IEC-Wert auf 2,35 mmol/g berechnet. Da auch das Polymer **SPE-BAF-OFT** eine 1,3- und 1,4-Verknüpfung aufweist, wird der theoretische IEC-Wert nicht erreicht. Der IEC-Wert liegt im Bereich zwischen 0,33-1,50 mmol/g. Aufgrund der Verknüpfungen werden die Sulfonsäuregruppen räumlich abgeschirmt und können nicht mittels Titration detektiert werden.

4.2.2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die Optimierungsversuche beschrieben, um die Molmassen der Polymere zu erhöhen. Hohe Molmassen führen dazu, dass die erhaltene Membran eine höhere mechanische Stabilität aufweist, als Membranen mit niedrigeren Molmassen. So tritt beispielsweise bei **SPTE-BPT-OFT** und **SPE-BP-OFT** oberhalb von 120 °C Vernetzung ein und es bilden sich dreidimensionale Netzwerke, während bei **SPE-PPO-OFT** erst bei einer Temperatur von 160 °C die Reaktion stattfindet. Auch bei den Molverhältnissen der Monomere kann keine allgemeingültige Aussage getroffen werden. Beim Vergleich der unterschiedlichen synthetisierten Polymere kann bei dem System mit **TFTFMBSA** und Bisphenol AF mit 175 000 g/mol die höchste Molmasse erreicht werden.

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass durch einen hohen Überschuss von **TFTFMBSA** höhere Molmassen erreicht werden können als bei der strikten Einhaltung der Stöchiometrie der Monomere. Somit kann die Theorie, die von K. Krajinovic in ihrer Doktorarbeit aufgestellt wurde, bestätigt werden. In der Arbeit von K. Krajinovic werden hohe Überschüsse der F-endgruppenhaltigen Monomere eingesetzt, um die gewünschte Kettenlänge von Blockpolymeren zu erreichen [119]. Dieses Verhalten kann auch auf diese Polymere angewendet werden. Die erreichten Molmassen reichen jedoch nicht aus, um mechanisch stabile Membranen aus den reinen Polymeren zu erhalten. Da jedoch die Polymere lediglich als Vernetzer in der Blendmembran fungieren sollen, reichen die erhaltenen Molmassen aus, um stabile Basenüberschussblendmembranen herzustellen. Die in dieser Arbeit hergestellten Polymere weisen sehr gute chemische Stabilitäten auf. Durch die Vernetzung soll verhindert werden, dass sich die Membran während des Dotierens mit Phosphorsäure auflöst und somit der Dotierungsgrad erhöht werden kann.

4.2.2.4 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Polymere wird mittels Kopplung von TGA und FT-IR bestimmt. Dabei werden zum einen die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe ($T_{\text{SO}_3\text{H}}$) und zum anderen die Temperatur, bei der die Degradation der Polymerkette (T_{backbone}) beginnt, gemessen. Für alle in dieser Arbeit synthetisierten Polymere liegen die Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppe zwischen 200-300 °C und für T_{backbone} im Bereich von 400-500 °C. Durch Messungenauigkeiten des STA/FT-IR Gerätes können die Werte um +/- 20 °C variieren. Da

diese Temperaturen weit oberhalb der Betriebstemperatur einer Mitteltemperaturbrennstoffzelle liegen, sind alle Polymere prinzipiell für den Einsatz in einer Brennstoffzelle geeignet. In Tabelle 24 sind die thermischen Stabilitäten von **SPTE-TBBT-PFP** zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure unabhängig von der Molmasse ist und sich im Bereich von 336-403 °C bewegt. Durch den -I-Effekt der F-Atome wird die Stabilität der Sulfonsäure und die Säurestärke erhöht, und auch die 1,3- und 1,4-Verknüpfungen im Polymer führen zu einer Verbesserung der Stabilität des Polymers. Durch die Vernetzung muss mehr Energie, demzufolge eine höhere Temperatur, aufgebracht werden, um die Degradation der Polymerkette zu starten. Auch beim Betrachten von **SPE-BP-PFP** kann keine Abhängigkeit der thermischen Stabilität von der Molmasse festgestellt werden (Tabelle 25). Die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure ist geringfügig höher als bei **SPTE-TBBT-PFP**. Dies kann durch die im Polymer enthaltene Ether-Brücke erklärt werden, denn diese besitzt mit 358 kJ/mol eine höhere Bindungsenergie als die Thioether-Brücke in **SPTE-TBBT-PFP** mit 272 kJ/mol [124].

Tabelle 24: Thermische Stabilität von SPTE-TBBT-PFP

SPTE-TBBT-PFP	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
a	336	405	4 700	10 500	2,23
b	340	413	4 500	9 100	2,02
c	336	403	1 500	4 100	2,73
d	368	435	1 400	5 200	3,71
e	392	426	11 300	24 800	2,19
f	344	431	12 500	29 900	2,39
g	403	409	1 900	3 800	2,00

In der Literatur werden vergleichbare Werte für die Degradation der Polymerkette erhalten, jedoch enthalten diese Polymere keine Sulfonsäuregruppen. Sie weisen somit einen hydrophoben Charakter auf und gehören zu den unmodifizierten Polymeren [51;122]. Unmodifizierte Polymere innerhalb einer Polymerklasse weisen generell höhere thermische Stabilitäten auf, als die mit hydrophilen Gruppen, wie der SO₃H-Gruppe, modifizierten Polymere. Für modifizierte Polymere mit Pyridineinheiten in der Polymerkette oder als Seitenkette liegt die Degradation der Polymerkette zwar ebenfalls über 400 °C, jedoch wird schon bei 290 °C die

Abspaltung der Sulfonsäure detektiert [125]. Somit weisen die in dieser Arbeit synthetisierten teilfluorierten sulfonierten Polymere **SPTE-TBBT-PFP** und **SPE-BP-PFP** aufgrund der enthaltenen F-Atome eine höhere thermische Stabilität der Sulfonsäure auf. Beim Betrachten des Polymers **SPTE-TBBT-OFT** ist zunächst kein Zusammenhang zwischen Molmasse und der Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe sowie der Degradation der Polymerkette festzustellen (Tabelle 26). So besitzt **SPTE-TBBT-OFT-b** mit einer Molmasse von 60 000 g/mol eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe von 270 °C und **SPTE-TBBT-OFT-f** mit einer Molmasse von 13 800 g/mol ebenfalls ein $T_{\text{SO}_3\text{H}}$ im Bereich von 290 °C. Laut Literatur nimmt mit steigender Molmasse die thermische Stabilität der Sulfonsäuregruppe zu. Es zeigt sich, dass ab einer gewissen Molmasse die thermische Stabilität der Sulfonsäure konstant bleibt und trotz Erhöhung der Molmasse nicht weiter gesteigert werden kann [126].

Tabelle 25: Thermische Stabilität von SPE-BP-PFP

SPE-BP-PFP	$T_{\text{SO}_3\text{H}}$ [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
a	410	410	7 200	13 800	1,93
b	398	398	1 800	2 400	1,33
c	404	404	1 900	3 000	1,57
d	378	366	1 900	3 200	1,68
e	424	439	1 800	1 800	1,50
f	397	403	2 600	2 600	3,19

Im Fall von **SPTE-TBBT-OFT** liegt somit die M_w -Grenze, bei der die thermische Stabilität konstant bleibt, oberhalb von ca. 13 800 g/mol. Für alle Reaktionen, die mit 14 Gew.% **TFT-FMBSA** durchgeführt werden, liegt die thermische Stabilität der Sulfonsäure im Bereich von 235-298 °C. Im Gegensatz dazu werden bei den Reaktionen mit 5 bzw. 1 Gew.% **TFT-FMBSA** thermische Stabilitäten im Bereich von 340-400 °C erreicht. Diese Abweichungen lassen sich nicht mit den Messungenauigkeiten des TGA/FT-IR-Gerätes erklären. Einzige Ausnahme bildet **SPTE-TBBT-OFT-o**, wo bereits bei 239 °C die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe beginnt, was sich jedoch durch den hohen PDI-Wert erklären lässt. Durch den PDI-Wert von 4,81 liegen auch Oligomere im Polymer vor, die zuerst degradiert werden. Für das System **SPE-BP-OFT** werden Werte von ca. 400 °C für die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure erhalten, die im Vergleich zu **SPTE-TBBT-OFT** etwas höher liegen. Die Werte sind

in Tabelle 27 zusammengefasst. Dies lässt sich sowohl durch die chemische Struktur des Polymers als auch durch die Morphologie des Polymers erklären. Die höhere Bindungsenergie von 358 kJ/mol (124) der C-O-Bindung im Polymer **SPE-BP-OFT** hat zur Folge, dass die thermische Stabilität im Gegensatz zu **SPTE-TBBT-OFT**, das Thioether-Brücken (272 kJ/mol) enthält, erhöht wird. Durch die höhere Bindungsenergie muss mehr Energie und damit eine höhere Temperatur aufgewendet werden, um die Bindung zu spalten. Auch der induktive Effekt von -O-, der aufgrund dessen höherer Elektronennegativität stärker ausgeprägt ist als beim -S-, wird die Stabilität des gesamten Polymers und somit auch die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure erhöht. Eine weitere Erklärung für die höheren Werte liegt in der Morphologie des Polymers. Im Falle von **SPE-BP-OFT** wird ein 1,3- und 1,4-verknüpftes Polymer erhalten, was sowohl die Abspaltung der Sulfonsäure als auch die Degradation der Polymerkette erschwert. Dementgegen steht das lineare Polymer **SPTE-TBBT-OFT**, wo die Degradation schneller eintreten kann. Eine Abhängigkeit der thermischen Stabilität von der Molmasse kann auch hier, wie bei **SPTE-TBBT-OFT**, nicht festgestellt werden. Auch die unterschiedlichen Überschüsse von **TFTFMBSA** führen zu keiner signifikanten Erhöhung der Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen. Zum Teil liegen die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure und die Temperatur der Degradation der Polymerkette sehr nahe beieinander. Abbildung 26 zeigt die TGA-Kurven von **SPTE-TBBT-OFT** und **SPE-BP-OFT**. Bei **SPTE-TBBT-OFT** ist ein dreistufiger Massenverlust zu erkennen. Dabei ist die erste Stufe von 25–150 °C auf den Verlust von adsorbiertem Wasser, der zweite Massenverlust auf die Abspaltung der SO₃H-Gruppen (290 °C) und der dritte bei ca. 460 °C auf die Degradation der Polymerketten zurückzuführen. Im Fall von **SPE-BP-OFT** wird nur ein zweistufiger Massenverlust festgestellt, da hier die Abspaltung der Sulfonsäure und die Degradation der Polymerkette zum gleichen Zeitpunkt einsetzen. Somit wird wieder zu Beginn der Messung der Verlust von adsorbiertem Wasser und danach die Degradation des Polymers gemessen. Ein Vergleich der thermischen Stabilitäten der Polymere **SPTE-TBBT-OFT**, **SPTE-TBBT-PFP**, **SPE-BP-PFP** und **SPE-BP-OFT** zeigt, dass **SPTE-TBBT-OFT** am schlechtesten von den vier Polymeren abschneidet, gefolgt von **SPTE-TBBT-PFP**, **SPE-BP-PFP** und schließlich **SPE-BP-OFT**. Somit kann festgehalten werden, dass die in dieser Arbeit synthetisierten Poly(arylen)thioether grundsätzlich schlechtere thermische Eigenschaften aufweisen als die Poly(arylen)ether. Der einzige Unterschied der Polymere **SPTE-TBBT-PFP** und **SPTE-TBBT-OFT** besteht in dem Typ des fluorierten Monomers. Bei **SPTE-TBBT-OFT** wird bei der Po-

lykondensation **TFTFMBSA** und bei **SPTE-TBBT-PFP TFPSA** als Reaktionspartner eingesetzt.

Tabelle 26: Thermische Stabilität von SPTE-TBBT-OFT

SPTE-TBBT-OFT	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
a	298	482	12 900	33 100	2,56
b	270	441	16 900	60 000	3,62
c	452	500	5 100	9 500	1,89
d	344	476	5 100	10 600	2,09
e	235	448	7 500	14 700	1,96
f	290	460	7 800	13 800	1,76
g	293	465	teilweise vernetzt, unlöslich		
h	340	474	7 600	15 100	1,98
i	354	487	9 300	23 400	2,51
j	353	467	10 000	34 400	3,44
k	400	562	8 600	16 900	1,96
l	358	476	9 800	23 900	2,43
m	359	474	6 500	13 900	2,13
n	341	420	8 000	19 400	2,43
o	340	450	9 300	44 000	4,81
p	345	434	5 700	15 000	2,61
q	370	455	8 500	25 700	3,02

Anhand der Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure sowie der Kurve in Abbildung 27 ist zu erkennen, dass **TFPSA** im Gegensatz zu **TFTFMBSA** zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität führt. Im Falle von **SPTE-TBBT-PFP** ist im Polymer ein Heteroaromat, das **TFPSA**, enthalten. Das Einfügen von Heterocyclen in die Polymerkette führt jedoch nur bis zu einem gewissen Grad zu einer Steigerung der thermischen Stabilität. So zeigt in Abbildung 27 **SPE-BP-PFP** eine geringere Stabilität als **SPE-BP-OFT**, obwohl im Polymer **TFPSA** enthalten ist. In Tabelle 28 sind die thermischen Stabilitäten von **SPE-BPSO2-OFT** zusammengefasst.

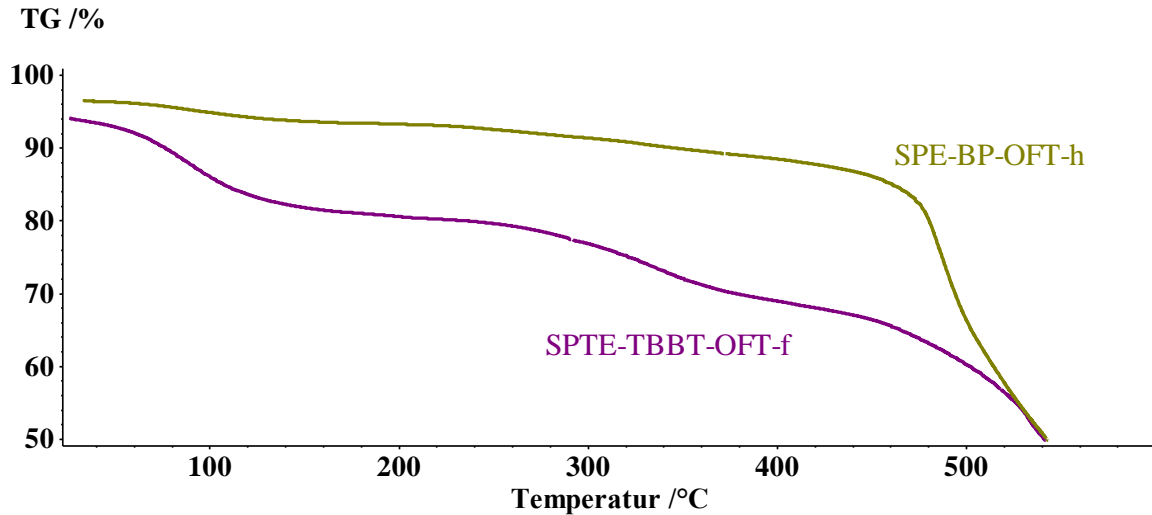


Abbildung 26: Vergleich der TGA Kurven von SPTE-TBBT-OFT und SPE-BP-OFT

Der Unterschied zu den Polymeren **SPTE-BPO2-OFT** und **SPE-BP-OFT** besteht in dem Verbrückungsglied, was bei **SPE-BPSO2-OFT** eine SO_2 -Gruppe ist. Die Temperaturen für die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe liegen im Bereich zwischen 371-390 °C, was im gleichen Bereich wie von **SPE-BP-OFT** ist. Somit weist der Poly(arylen)ether **SPE-BPSO2-OFT** keine höhere Stabilität auf als **SPE-BP-OFT**, was aufgrund des -I- und -M-Effektes vermutet wurde. Jedoch liegen diese Werte immer noch weit oberhalb der Betriebstemperatur einer Mitteltemperaturbrennstoffzelle. Das Polymer **SPTE-BPT-OFT** besitzt wie **SPTE-TBBT-OFT** eine Thioether-Gruppe als Verbrückungsglied und liegt als lineares Polymer vor. Trotz dieser annähernd gleichen Struktur weist das Polymer **SPTE-BPT-OFT** eine etwas höhere thermische Stabilität der Sulfonsäure auf, was in Tabelle 29 zusammengefasst ist. Der Unterschied zwischen **SPTE-TBBT-OFT** und **SPTE-BPT-OFT** besteht darin, dass im Fall von **SPTE-TBBT-OFT** pro Wiederholungseinheit zwei C-S-Verbrückungen im Polymer vorliegen, während bei **SPTE-BPT-OFT** eine C-S- und eine C-C-Verbrückung vorkommen. Da die C-C-Bindung mit 348 kJ/mol eine höhere Bindungsenergie als C-S (272 kJ/mol) aufweist, kann somit die höhere Stabilität erklärt werden [124]. Hier kann wiederum keine Abhängigkeit der Molmasse von der thermischen Stabilität des Polymers festgestellt werden.

Das Polymer **SPE-PPO-OFT** besteht aus **TFTFMBSA** sowie Phosphinoxid-Einheiten und gehört neben **SPTE-TBBT-OFT** zu den geringfügig schlechteren Polymeren, die in dieser Arbeit synthetisiert werden. Wie in Tabelle 30 zu erkennen, bewegen sich die Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäure im Bereich von 314-317 °C.

Tabelle 27: Thermische Stabilität von SPE-BP-OFT

SPE-BP-OFT	T _{SO₃H} [°C]	T _{backbone} [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
a	404	283	7 200	11 600	1,61
b	439	432	3 800	6 400	1,53
c	373	461	3 900	6 000	1,53
d	331	418	4 700	7 100	2,37
e	351	353	14 200	33 700	1,66
f	425	432	6 500	10 900	1,46
g	458	467	3 700	5 400	1,41
h	438	460	4 600	6 500	2,03
i	375	409	4 600	9 300	1,95
j	390	402	10 200	20 000	1,78
k	390	404	3 700	6 600	2,32
l	400	435	2 700	6 300	1,60
m	402	445	1 800	2 900	1,53
n	409	418	5 300	8 100	2,29
o	410	419	5 400	12 500	2,00
p	418	418	2 500	5 100	1,61

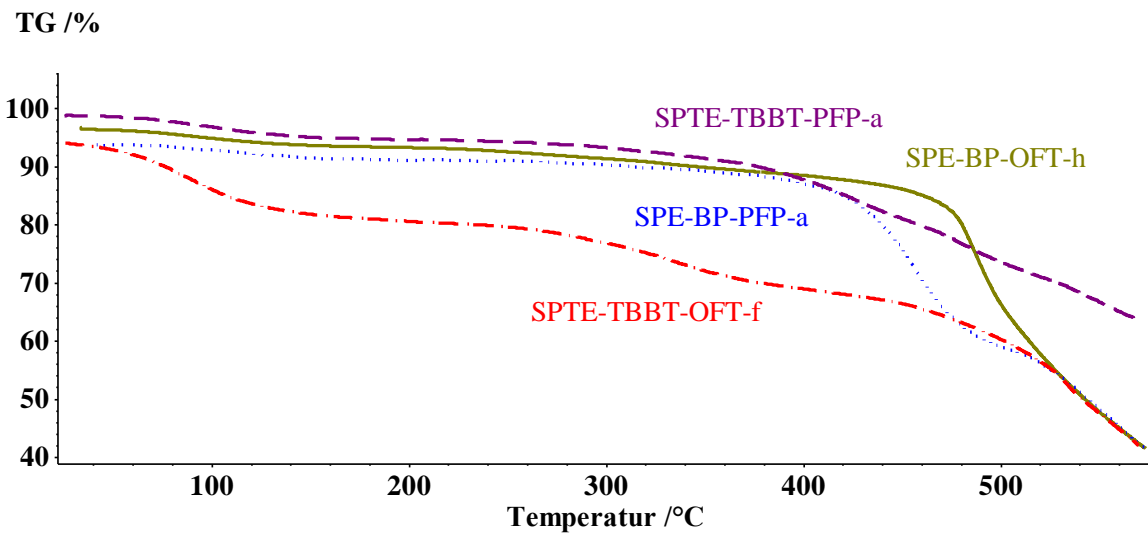


Abbildung 27: Vergleich der TGA-Kurven der Polymere SPTE-TBBT-PFP, SPE-BP-PFP, SPTE-TBBT-OFT und SPE-BP-OFT

Tabelle 28: Thermische Stabilität von SPE-BPSO2-OFT

SPE-BPSO2-OFT	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
a	371	412	4 700	7 600	1,62
b	390	437	8 700	12 700	1,46
c	374	412	8 300	12 200	1,48

Tabelle 29: Thermische Stabilität von SPTE-BPT-OFT

SPTE-BPT-OFT	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
a	377	439	6 500	12 900	1,97
b	367	425	14 300	47 900	3,34
c	368	427	11 000	32 600	2,97

Obwohl das Polymer, wie **SPE-BP-OFT** und **SPE-BPSO2-OFT**, gewinkelt vorliegt, wird keine Verbesserung der thermischen Stabilität erreicht. Dies war aufgrund der hohen thermischen Stabilität von Phosphinoxid-haltigen Polymeren, wie in der Literatur beschrieben, erwartet worden. Die Degradation der Polymerkette der hydrophoben Polyphosphinoxide bewegt sich im Bereich von 400-500 °C [127-129]. Die in dem Polymer vorliegende C-P-Bindung könnte eine Begründung für die niedrigen Werte sein, da eine C-P-Bindung eine Bindungsstärke von lediglich 264 kJ/mol aufweist [124].

Tabelle 30: Thermische Stabilität von SPE-PPO-OFT

SPE-PPO-OFT	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
a	317	439	6 000	9 900	1,65
b	314	379	5 800	10 500	2,00
c	317	425	6 400	12 800	2,00
d	300	370	5 600	10 300	1,83

Bei den Polymeren **SPE-BA-OFT** und **SPE-BAF-OFT** handelt es sich um die stabilsten Polymere, die in dieser Arbeit hergestellt werden. In Tabelle 31 und 32 sind jeweils die thermi-

schen Stabilitäten der Polymere zusammengefasst. Für die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe werden Werte von über 400 °C erhalten. Die Temperaturen für die Degradation der Polymerkette liegen nochmal um ca. 50 °C höher. Somit weisen diese Polymere vergleichbare Stabilitäten auf wie hydrophobe Polymere [130]. Teilfluorierte sulfonierte Polymere weisen in vielen Fällen eine thermische Stabilität der Sulfonsäure von ca. 250 °C auf [20; 131; 132]. Die fluorhaltigen Funktionsgruppen liegen dabei im Polymer nicht direkt neben der Sulfonsäuregruppe, im Gegensatz zu den in dieser Arbeit synthetisierten Polymeren. Somit wird durch fluorhaltige Substituenten direkt neben der Sulfonsäuregruppe eine Verbesserung der thermischen Stabilität sowohl für die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure als auch für die Degradation der Polymerkette erreicht.

Tabelle 31: Thermische Stabilität von SPE-BA-OFT

SPE-BA-OFT	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
a	422	450	9 300	16 500	2,00
b	412	412	9 600	16 000	1,67
c	422	450	teilweise vernetzt, unlöslich		
d	397	434	5 100	6 800	1,33
e	391	411	19 800	65 400	3,30

Wie bereits bei den vorherigen Polymeren kann auch bei **SPE-BA-OFT** und **SPE-BAF-OFT** keine Abhängigkeit der thermischen Stabilität von der Molmasse festgestellt werden. Auch die zum Teil hohen PDI-Werte von **SPE-BAF-OFT** spielen keine Rolle für die erhaltenen thermischen Stabilitäten. Im Gegensatz dazu hatte ein erhöhter PDI-Wert bei **SPTE-TBBT-OFT-o** dazu geführt, dass die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure deutlich erniedrigt wurde. Die PDI-Werte für **SPE-BAF-OFT** liegen zum Teil über sechs. Jedoch liegen die Molmassen mit 175 000 g/mol für **SPE-BAF-OFT** deutlich höher als bei **SPTE-TBBT-OFT-o** (44 000 g/mol). Die hohe Molmasse führt trotz des hohen PDI-Wertes zu einer sehr hohen thermischen Stabilität.

4.2.2.5 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere besitzen alle sehr hohe thermische Stabilitäten, sowohl bezüglich Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure als auch bezüglich der Degradation

der Polymerkette. Eine Abhängigkeit der thermischen Stabilität von den Molmassen konnte nicht festgestellt werden. So weisen selbst die niedermolekularen Polymere vergleichbare Werte wie die höhermolekularen Polymere auf. Obwohl **SPTE-TBBT-OFT** und **SPTE-BPT-OFT** ähnliche chemische Strukturen aufweisen (beide Polymere gehören zu den Poly(arylen)thioethern), zeigen sie unterschiedliche thermische Stabilitäten. Dies kann jedoch durch die chemischen Bindungen im Polymer erklärt werden, da **SPTE-TBBT-OFT** zwei C-S-Verbrückungen aufweist und somit aufgrund der dadurch geringeren Bindungsstärke schneller degradiert. Das Polymer **SPE-PPO-OFT** zeigt neben **SPTE-TBBT-OFT** die schlechtesten thermischen Eigenschaften. Phosphinoxidhaltige Polymere werden in der Literatur unter anderem auch als flammhemmende Polymere eingesetzt [127; 129].

Tabelle 32: Thermische Stabilität von SPE-BAF-OFT

SPE-BAF-OFT	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
a	422	450	12 500	25 200	2,00
b	431	453	28 400	175 000	6,21
c	417	419	17 200	91 900	5,34
d	400	417	22 400	108 800	4,86
e	416	439	13 500	29 600	2,20

4.3 Basenüberschussblendmembranen (BÜ)

Um stabile Membranen für Mitteltemperaturbrennstoffzellen zu erhalten, werden in dieser Arbeit ionisch vernetzte Basenüberschussblendmembranen hergestellt. Dabei wird das basische Polymer, in dem Fall das PBI, im Überschuss eingesetzt und das saure Polymer im Unterschuss. Das saure Polymer dient in der Membran als ionischer Vernetzer, um die Blendmembran sowohl in den oxidativen als auch in den thermischen Eigenschaften zu verbessern. Daher wird zunächst, wie in der Literatur beschrieben, ein Verhältnis von 70 Gew.% PBI sowie 30 Gew.% des sauren Polymers hergestellt, und die daraus hergestellte Membran auf ihre oxidativen und thermischen Eigenschaften untersucht.

4.3.1 Charakterisierung der BÜ

4.3.1.1 BÜ mit PBI HOZOL(B1)

4.3.1.1.1 Membran B1S4-30 aus SPE-BP-OFT (S4) und B1

Zur Herstellung der Blendmembran wird eine größere Menge des sauren Polymers **SPE-BP-OFT-e** hergestellt, da in diesem Fall die höchste Molmasse erreicht werden konnte. In Abbildung 28 ist die Massenabnahme der Membran **B1S4-30** während des Fenton Tests (FT) abgebildet. Grundsätzlich werden alle Messungen dreimal wiederholt, um die Fehlergrenzen zu bestimmen. Im Diagramm zeigt sich, dass die Blendmembran nach 144 h ca. 10 Gew.% ihrer Masse verloren hat. Der größte Sprung tritt dabei nach den ersten 24 h auf, hier hat die Blendmembran bereits ca. 7 Gew.% verloren. Die darauffolgenden Abnahmen bewegen sich zwischen 2-3 Gew.%. Anhand des FT zeigt sich bereits, dass durch ionische Vernetzung die oxidative Stabilität von PBI deutlich verbessert werden kann.

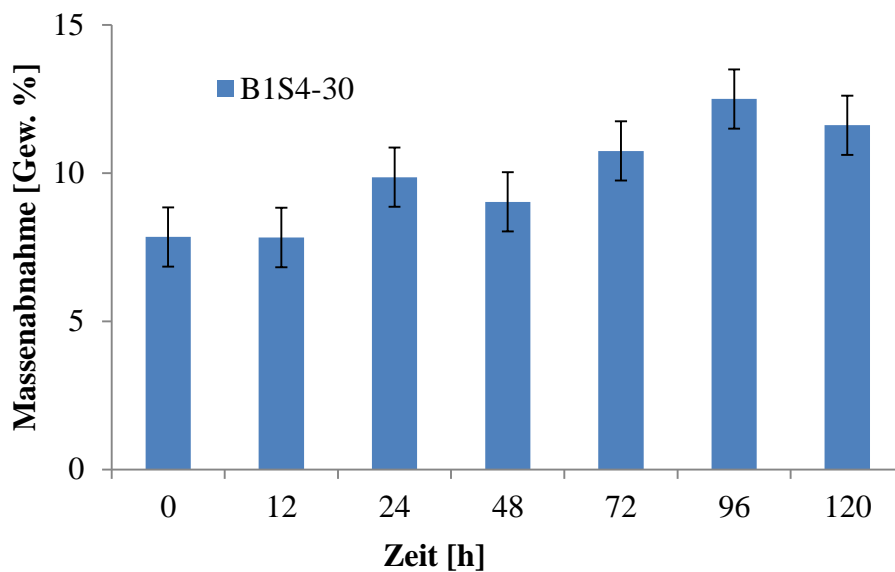


Abbildung 28: Bestimmung der Massenabnahme von B1S4-30 während des FT

Reines PBI weist bereits nach 40 min beim FT einen Massenverlust von 50 Gew.% auf [70]. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass in der FT-Lösung mehr Radikale vorliegen, als in der Brennstoffzelle [133; 134]. Somit sollte die Membran in der Zelle eine noch bessere Stabilität zeigen als hier beim FT. Da es sich zudem beim FT um einen *ex-situ* Test handelt, müssen diese Ergebnisse mit Vorsicht behandelt werden, da in der Brennstoffzelle viele zu-

sätzliche Faktoren einen Einfluss auf die Stabilität der Membran haben. Um die oxidative Stabilität der Basenüberschussblendmembranen einordnen zu können, wird zunächst das reine **B1** mittels FT untersucht. In Abbildung 29 sind die Molmassenverteilungen vor und nach dem FT abgebildet. Die zu Beginn blaue Kurve (**B1**) verschiebt sich in Richtung zu niedrigen Molmassen und das Peakmaximum nimmt ab. Es wird bei allen Proben eine monomodale Verteilung erhalten. Die gleichbleibende Verteilung und die Abnahme des Peakmaximums sprechen dafür, dass das **B1** nach dem unzip-Mechanismus degradiert. Lawrence und Yamaguchi haben durch Simulation der beiden Degradationsmechanismen (unzip- und midpoint-Mechanismus) festgestellt, dass sich beim unzip-Mechanismus das Peakmaximum zu niedrigeren Molmassen verschiebt und die Kurvenform erhalten bleibt, während bei dem midpoint-Mechanismus die Kurvenform von monomodal nach bimodal wechselt [135].

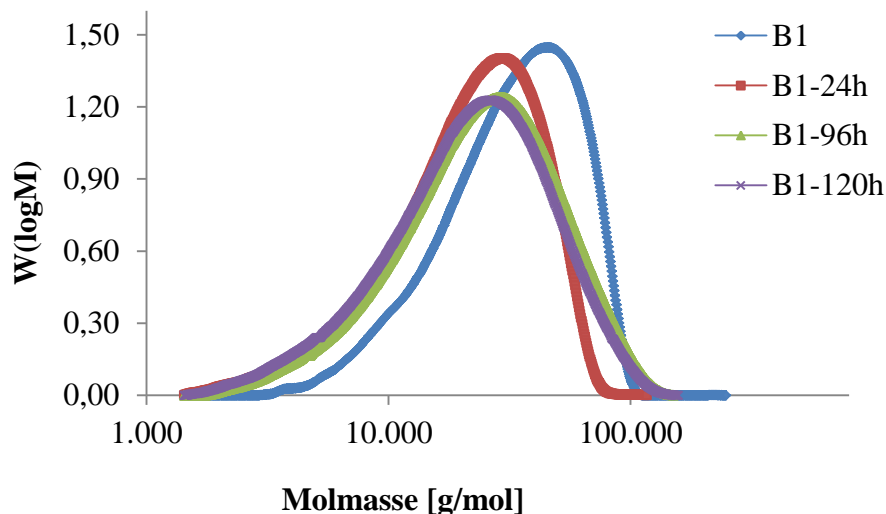


Abbildung 29: Molmassenverteilungen von B1 vor (blau) und 24 h (rot), 96 h (grün) und 120 h (lila) nach dem FT.

In Abbildung 30 sind die Massenverteilungskurven von **B1S4-30**, sowie **S4** und **B1** abgebildet. Es zeigt sich, dass durch die ionische Vernetzung die Polymere in der Blendmembran nicht mehr durch die GPC-Analysen aufgetrennt werden können, sondern als monomodale Kurve erscheinen. Die ionische Wechselwirkung kann dazu führen, dass sich durch molekulare Wechselwirkungen der beiden Polymere „gemischte“ Polymerknäuel bilden (die Knäuel der beiden unterschiedlichen Blendkomponenten durchdringen sich partiell) und durch GPC-Analysen nicht mehr in die Blendkomponenten aufgetrennt werden können. Die Polymere können dabei entweder über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der Sulfonatgruppe des sauren Polymers und den Imidazolgruppen des PBI's, durch Wasserstoffbrücken zwi-

schen der Sulfonatgruppe und dem Amin oder durch van der Waals-Kräfte zwischen den beiden Polymeren wechselwirken [136]. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die beiden Molmassenverteilungskurven der Polymere sich teilweise überlappen und somit die Unterscheidung im GPC-Spektrum nicht mehr möglich ist, was zu einer pseudo-monomodalen Verteilung führt. Werden nun die Molmassen vor und nach dem FT miteinander verglichen, so zeigt sich, dass erst nach 120 h die Molmasse (M_w) auf einen Wert von 27 800 g/mol abfällt. (Tabelle 33) Dies ist auch in Abbildung 31 zu erkennen, da bis 96 h die Verteilungskurven der Proben nahezu aufeinander liegen. Erst nach 120 h verschiebt sich die Verteilungskurve nach links, zu niedrigeren Molmassen. Da die Kurvenform auch nach 120 h noch monomodal verläuft, spricht dies für den unzip-Mechanismus.

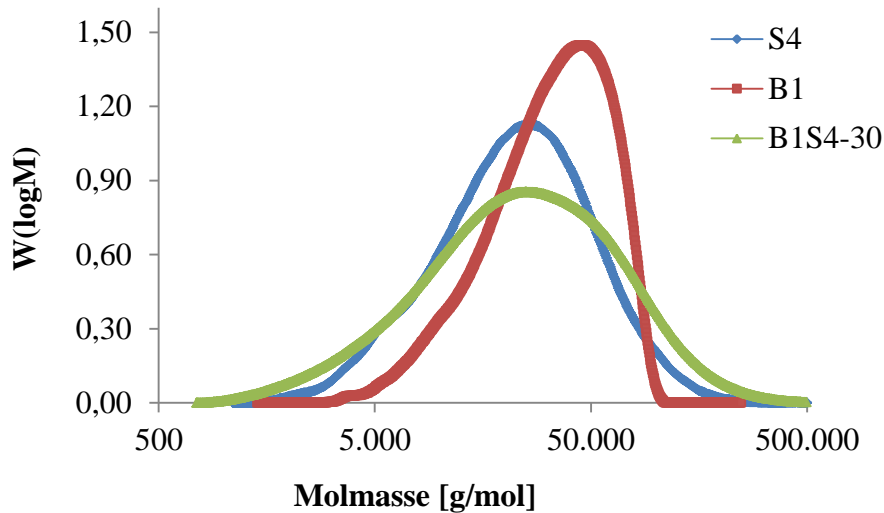


Abbildung 30: Molmassenverteilungen von B1 (rot), S4 (blau) und der Blendmembran B1S4-30 (grün) vor dem FT

Welches Polymer zuerst von den Radikalen angegriffen wird, kann nicht eindeutig bestimmt werden, da im GPC-Spektrum eine monomodale Kurve erhalten wird. Auch durch die Bestimmung des N- bzw. S-Gehalts kann keine Aussage über die Degradation der Polymere gemacht werden, da diese Werte vor und nach dem FT konstant sind. Somit ist es nicht notwendig, die N- bzw. S-Gehalte zwischen 0 und 144 h zu bestimmen. Würde das saure Polymer **S4** zuerst von Radikalen angegriffen werden, müsste der S-Gehalt nach 144 h sinken, da das degradierte sulfonierte Polymer während des FT aus der Membran ausgewaschen wird. Im Fall, dass das **B1** zuerst degradiert, muss sich dementsprechend der N-Gehalt ändern. Die thermische Stabilität der Blendmembran nimmt während des FT nur geringfügig ab, wie in Tabelle 33 zu erkennen ist.

Tabelle 33: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität von B1S4-30 vor und nach dem FT

B1S4-30	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	N [%]	S [%]
0 h	13 200	37 900	3,27	430	460	10,38	3,48
12 h	13 500	36 600	2,70	422	452	n.g	n.g
24 h	14 000	40 700	2,90	407	445	n.g	n.g
48 h	16 600	42 900	2,57	415	450	n.g	n.g
96 h	12 900	34 700	2,69	402	434	n.g	n.g
120 h	10 900	27 800	2,55	407	429	10,25	3,44
S4 vor FT	8 800	16 800	1,90	380	405	n.g	n.g
B1 vor FT	21 800	67 700	3,10	-	404	n.g	n.g

n.g. : nicht gemessen

Was sich jedoch zeigt, ist, dass durch die ionische Vernetzung die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure erhöht und die Degradation der Membran deutlich verlangsamt werden kann, da reines **B1** schon nach 24 h einen Molmassenverlust aufweist, was in Abbildung 29 zu erkennen ist. Die thermische Stabilität des sauren Polymers **S4** weist eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe von 380 °C auf, wohingegen die Blendmembran **B1S4-30** eine T_{SO₃H} von 430 °C zeigt. (Tabelle 33) Wie bereits in Kapitel 4.2.2.4 erwähnt, hat auch hier die Molmasse keinen Einfluss auf die thermische Stabilität. Die hohe Stabilität der Membran **B1S4-30** wird auch anhand der REM-Aufnahmen bestätigt. In Abbildung 32 sind die REM-Aufnahmen sowohl vor als auch 12 h bzw. 144 h nach dem FT abgebildet. Vor dem FT ist die Membran homogen und weist keine Löcher auf, die anhand von schwarzen Flecken zu erkennen wären. Die Schattierungen kommen durch die Ziehrichtung der Rakel zustande, die für die Membranherstellung verwendet wird. Auch nach 12 h ist die Membran homogen und zeigt keinerlei Löcher, erst bei 144 h sind kleine Löcher im Größenbereich zwischen 5-10 µm in den Aufnahmen zu erkennen.

4.3.1.1.2 Membran B1S3-30 aus SPTE-TBBT-OFT (S3) und B1

Die Blendmembran **B1S3-30** setzt sich aus 30 Gew.% **S3** und 70 Gew.% **B1** zusammen. Zur Herstellung der Membran wird von dem Polymer **SPTE-TBBT-OFT-q** eine größere Menge

hergestellt. Es wird eine homogene und mechanisch stabile Membran erhalten. Die Membran wird auf ihre thermischen und oxidativen Eigenschaften untersucht. Um die oxidative Stabilität der Membran zu bestimmen, wird die Membran in die Fenton-Lösung für bestimmte Zeiten eingelegt und anschließend die Molmasse mittels GPC-Analysen, sowie die thermische Stabilität durch TGA-FTIR und die Membranoberfläche durch REM-Aufnahmen der Proben untersucht.

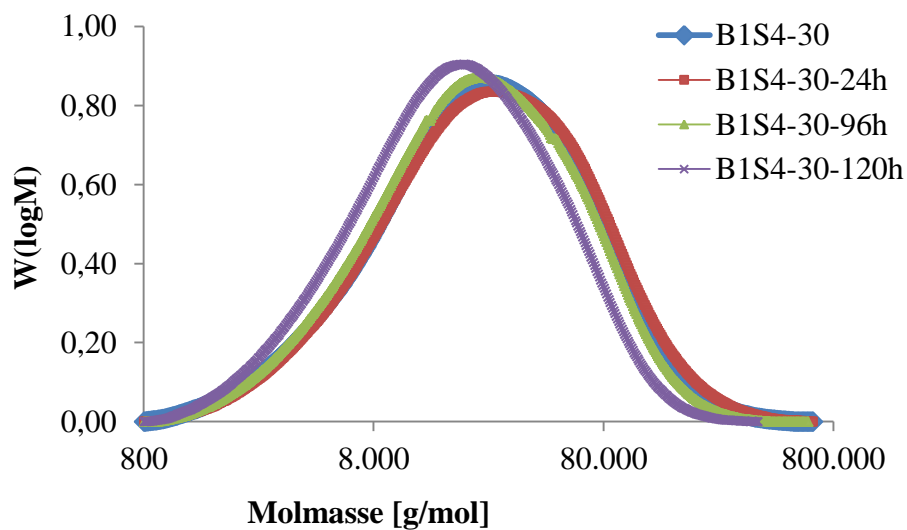


Abbildung 31: Molmassenverteilungen von B1S4-30 vor (blau) und 24 h (rot), 96 h (grün) und 120 h (lila) nach dem FT

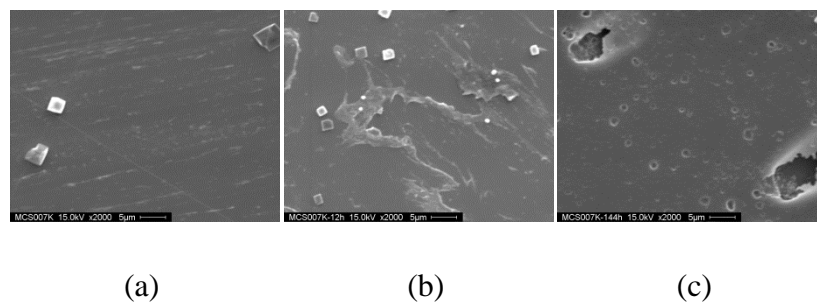


Abbildung 32: REM-Aufnahmen von B1S4-30 vor (a) und 12 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Durch diesen *ex-situ*-Test können schon vorab die Eigenschaften der Membran ermittelt werden. Obwohl S3 eine bimodale Molmassenverteilung zeigt, wird bei der Blendmembran B1S3-30 eine monomodale Verteilungskurve erhalten (Abbildung 33). Da sich die Kurven von B1 und S3 zum Teil überlappen, findet mittels GPC-Analyse keine Auftrennung in die

individuellen Polymere mehr statt, wie sich bereits bei **B1S3-30** gezeigt hat. Die molekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Polymeren ist so groß, dass die sich teilweise durchdringenden Knäuel der Blendkomponenten nicht mehr durch die GPC-Analyse aufgetrennt werden können. In Abbildung 34 ist der Massenverlust über die Dauer des FT aufgetragen. Nach 144 h weist die Membran lediglich einen 8 %igen Massenverlust auf. Dies spricht für eine hohe oxidative Stabilität der Membran, da reines PBI bereits nach 40 min 50 Gew.% seiner Masse verloren hat. Die größte Abnahme der Masse liegt zwischen 48 h und 72 h, wo die Membran 4 Gew.% an Masse verliert. Nach 72 h ist die maximale Massenabnahme mit 8 Gew.%, erreicht, und es wird anschließend kein weiterer Massenverlust detektiert. Die Massenabnahme zwischen 48 h und 72 h spiegelt sich auch in den GPC-Messungen wider. So wird hier ebenfalls eine deutliche Molmassenabnahme von ca. 20 000 g/mol bestimmt. Anschließend kann beobachtet werden, dass die Molmasse nahezu konstant bleibt, was sich auch beim Massenverlust gezeigt hat (Tabelle 34).

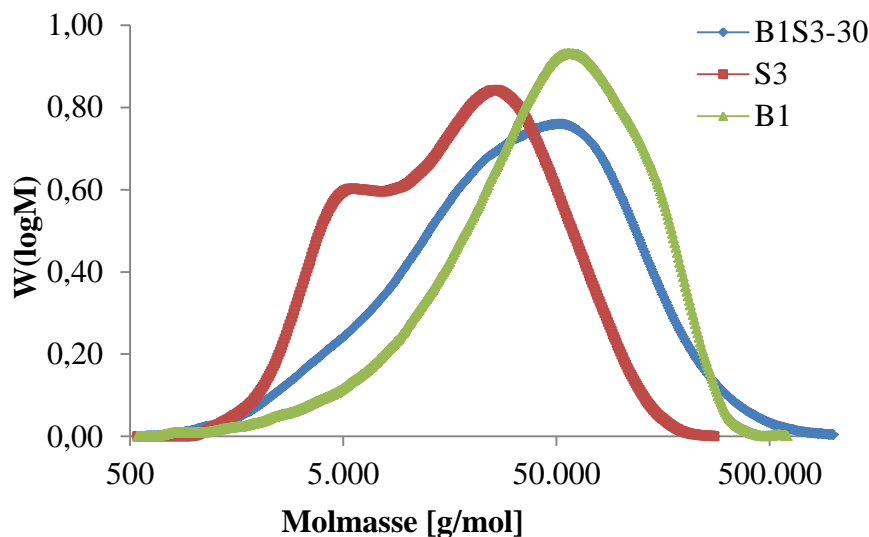


Abbildung 33: Molmassenverteilungen von B1S3-30 (blau), S3 (rot) und B1 (grün) vor dem FT

Ein Vergleich der Molmassenverteilungskurven von B1S3-30 in Abbildung 35 zeigt, dass alle Kurven nahezu aufeinander liegen. Es ist eine geringe Verschiebung des Peakmaximums nach links bzw. zu niedrigeren Molmassen zu erkennen. Die Verschiebung beginnt erst nach 72 h, wo auch laut Tabelle 34 eine deutliche Degradation der Membran stattgefunden hat. Die monomodale Kurvenform bleibt bei allen FT-Zeiten unverändert, was für den unzip-Mechanismus spricht [136].

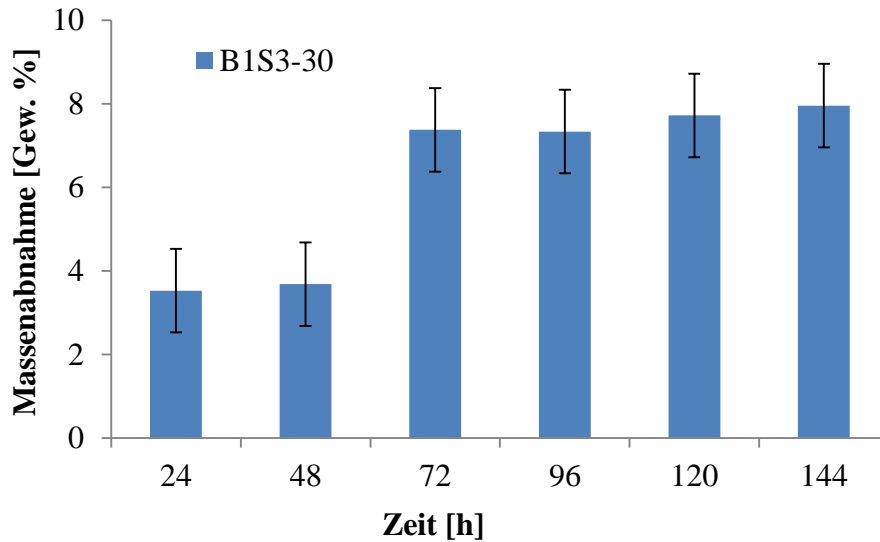


Abbildung 34: Bestimmung der Massenabnahme von B1S3-30 während des FT

Tabelle 34: Bestimmung des Molmassenverlustes sowie die thermische Stabilität von B1S3-30 vor und nach dem FT

B1S3-30	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
0 h	15 000	60 200	4,01	442	502
24 h	16 400	59 400	3,63	445	499
48 h	16 500	60 600	3,65	445	499
72 h	12 100	44 600	3,67	435	502
96 h	15 600	52 800	3,38	447	494
120 h	13 300	47 500	3,57	402	505
144 h	13 600	48 000	3,53	400	497
S3	9 800	26 100	2,67	358	476
B1	21 800	67 700	3,10	-	404

Die thermische Stabilität fällt während des FT um ca. 50 °C, wobei die Abnahme zwischen 96 h und 120 h stattfindet. Dies widerspricht den erhaltenen Massenabnahmen und Molmassen, wo zwischen 48 h und 72 h die größte Massenabnahme stattfindet. Worauf dies zurückzuführen ist, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Nach 144 h weist die Membran kleine Löcher auf, die vor dem FT nicht beobachtet werden konnten (Abbildung 36). Die entstande-

nen Löcher in der Membran liegen im Größenbereich von 5 μm . Ob die Degradation der Membran nur an der Oberfläche stattgefunden hat, oder auch in der Membran, kann anhand von REM-Aufnahmen, die den Querschnitt der Membran zeigen, bestimmt werden. In Abbildung 36 sind die Querschnitte von **B1S3-30** vor und nach dem FT abgebildet. Anhand der Querschnitte ist zu erkennen, dass nach 144 h die Degradation der Membran überwiegend an der Oberfläche und bis ca. 20 μm in der Membran stattgefunden hat.

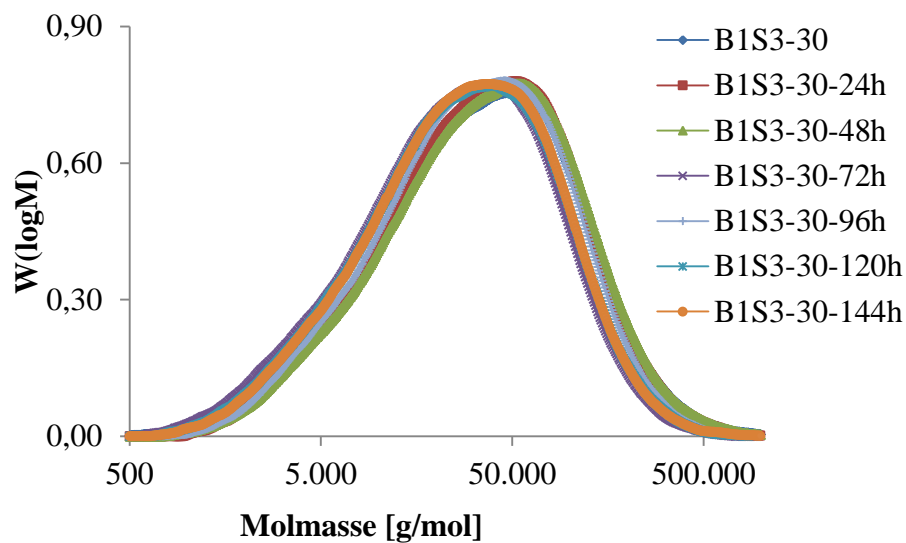
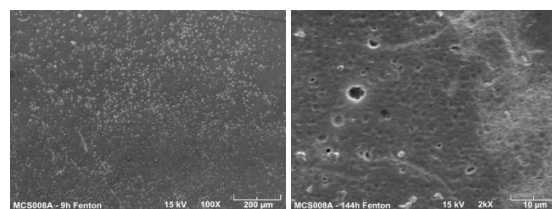


Abbildung 35: Molmassenverteilungen vor (blau) und 24 h (rot), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (hellblau), 120 h (türkis) und 144 h (orange) nach dem FT



(a)

(b)

Abbildung 36: REM-Aufnahmen von B1S3-30 vor (a) und 144 h (b) nach dem FT

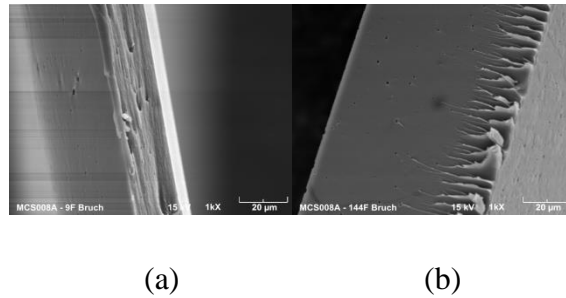


Abbildung 37: REM-Aufnahmen der Querschnitte von B1S3-30 vor (a) und 144 h (b) nach dem FT

4.3.1.1.3 Membran B1S1-30 aus SPTE-TBBT-PFP (S1) und B1

Zur Herstellung der Membran wird eine größere Menge des Polymers **SPTE-TBBT-PFP-f** synthetisiert. Im Gegensatz zu den Membranen **B1S3-30** und **B1S4-30** besteht die Membran **B1S1-30** aus dem sauren Polymer **S1**, das perfluorierte Pyridineinheiten enthält. Nach 144 h weist die Membran einen Massenverlust von ca. 30 Gew.% auf (Abbildung 38). Da die Membran zu 30 Gew.% aus dem sauren Polymer **S1** besteht, liegt die Vermutung nahe, dass das saure Polymer degradiert ist und irreversibel aus der Membran ausgewaschen wird. Jedoch wird nach 144 h immer noch eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure detektiert, was darauf hindeutet, dass ein geringer Anteil des sauren Polymers in der Membran verblieben sein muss (Tabelle 35). Auch anhand der EA zeigt sich, dass der S-Gehalt deutlich gesunken ist, jedoch noch ein S-Gehalt bestimmt werden kann, während der N-Gehalt konstant bleibt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich das saure Polymer von den Radikalen angegriffen wird, wodurch niedermolekulare „Bruchstücke“ entstehen, die aus der Membran ausgewaschen werden. Dies spiegelt sich auch in den REM-Aufnahmen wider. Nach 144 h weist die REM-Aufnahme in Abbildung 38 eine sehr poröse Oberfläche auf, die Löcher enthält. Bereits nach 12 h hat die Membran einen Massenverlust von 10 Gew.%, der mit zunehmender Zeit weiter ansteigt, bis bei 120 h ein Maximum erreicht wird. Innerhalb dieser Zeit nimmt die Molmasse linear ab und beträgt nach 144 h lediglich 38 500 g/mol, während vor dem FT die Membran **B1S1-30** eine Molmasse von 51 500 g/mol aufweist. Somit kann nicht, wie bei **B1S4-30** und **B1S3-30**, innerhalb des FT eine sprunghafte Abnahme der Molmasse festgestellt werden. Dies spiegelt sich auch in dem Massenverlust wider, da dieser nahezu linear abnimmt. In Abbildung 40 werden die Molmassenverteilungen der reinen Polymere und die der Blendmembran **B1S1-30** gezeigt. Es zeigt sich deutlich, dass im Fall von **S1** eine bimodale Verteilung erhalten wird. So erscheint ein Peak unterhalb von 8 000

g/mol und ein zweiter Peak im Bereich von 8 000-80 000 g/mol. Durch diese bimodale Verteilung wird auch in der Blendmembran eine bimodale Verteilung erhalten, die jedoch nicht so ausgeprägt ist wie bei **S1**. Hier zeigt sich erneut, dass durch die Wechselwirkung zwischen den Blendkomponenten durch die GPC-Analyse nicht mehr die unterschiedlichen Molmassen der beiden Polymere aufgetrennt werden können und eine pseudo-monomodale Kurve resultiert. Um eine Aussage treffen zu können, welches Polymer zuerst degradiert, sind in Abbildung 41 die Molmassenverteilungen vor und während des FT dargestellt. Nach 12 h im FT geht die pseudo-monomodale Kurve in eine trimodale Kurve über und ändert sich bis 72 h nicht.

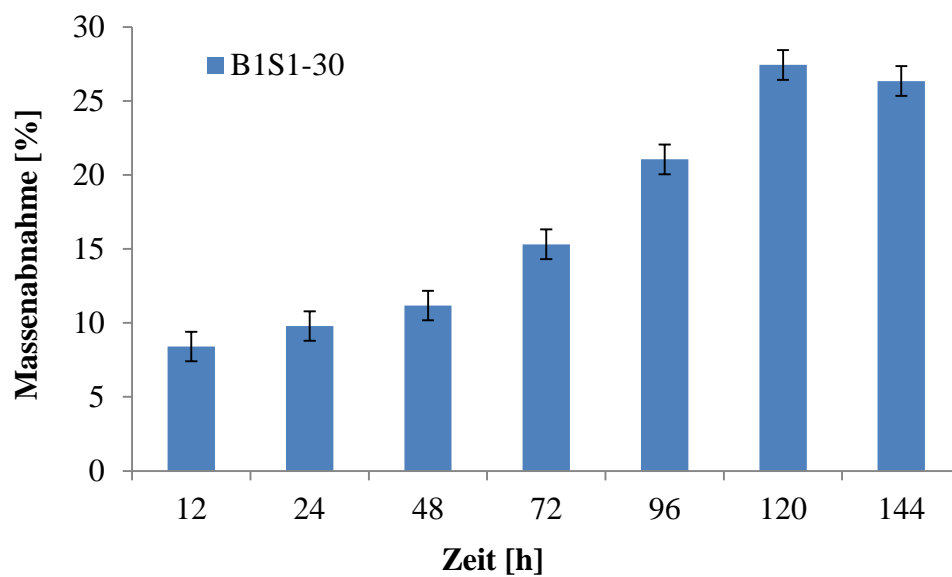


Abbildung 38: Bestimmung der Massenabnahme während des FT von B1S1-30

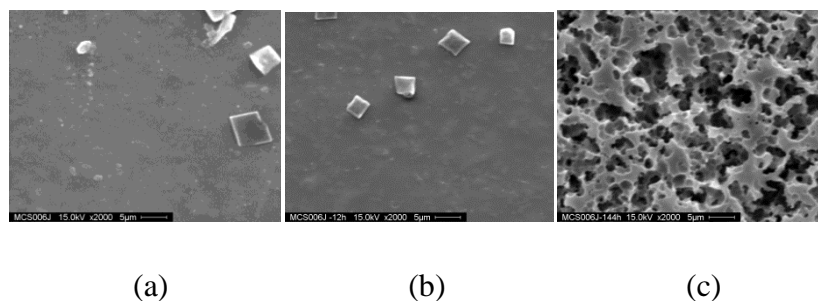


Abbildung 39: REM-Aufnahmen von B1S1-30 vor (a) und 12 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Daraus lässt sich schließen, dass die Degradation dem midpoint-Mechanismus folgt. Demzufolge degradieren zwar die Polymere, aber durch die ionische Vernetzung werden sie nicht aus der Membran ausgewaschen [137; 138]. Erst nach 72 h geht die Kurve in eine bimodale Kurve über und der niedermolekulare Anteil zwischen 300-3 000 g/mol verschwindet, der jedoch nach 96 h wieder auftaucht. Somit wird nach 72 h der niedermolekulare Anteil aus der Membran irreversibel ausgewaschen und das Peakmaximum des hochmolekularen Anteils steigt an, wodurch sich auch der PDI verkleinert. Da die Degradation immer weiter fortschreitet, wird nach 96 h wieder ein niedermolekularer Anteil detektiert, der durch die ionische Vernetzung nicht aus der Membran ausgewaschen werden kann. Anschließend ändert sich der Kurvenverlauf bis 144 h nach dem FT nicht mehr.

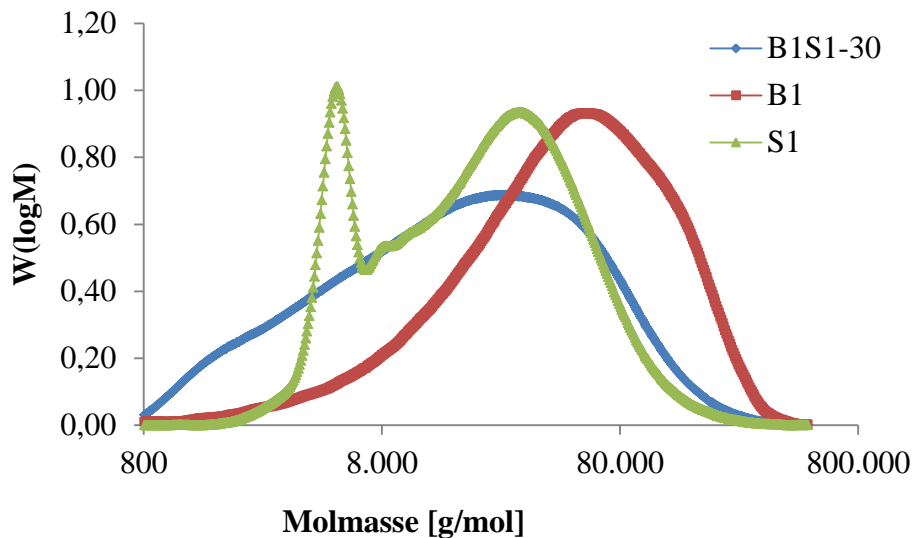


Abbildung 40: Molmassenverteilungen von B1S1-30 (blau), B1 (rot) und S1 (grün) vor dem FT

Anhand der Molmassenverteilungskurven kann nicht eindeutig bestimmt werden, welches Polymer bevorzugt von den Radikalen angegriffen wird. Allerdings zeigt der S-Gehalt der Membran an, dass hauptsächlich das saure Polymer von den Radikalen angegriffen wird, da der S-Gehalt stark absinkt (Tabelle 35). Die thermische Stabilität der Membran konnte durch die ionische Vernetzung verbessert werden. Jedoch zeigt die Membran deutlich schlechtere oxidative Eigenschaften, als die Membranen **B1S3-30** und **B1S4-30**, die **TFTFMBSA**-Einheiten in der Polymerkette enthalten.

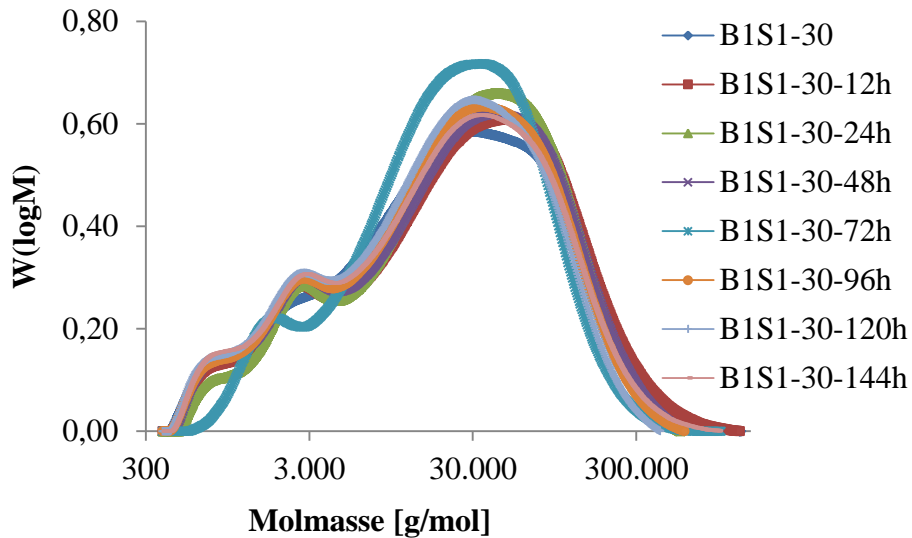


Abbildung 41: Molmassenverteilungen von B1S1-30 vor (blau) und 12 h (rot), 24 h (grün), 48 h (lila), 72 h (türkis), 96 h (orange), 120 h (hellblau) und 144 h (rosa) nach dem FT

Tabelle 35: Bestimmung des Molmassenverlustes sowie der thermischen Stabilität von B1S1-30 vor und nach dem FT

B1S1-30	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]	N [%]	S [%]
0 h	6 200	51 500	8,31	443	461	11,07	9,57
12 h	6 400	51 500	8,00	456	460	n.g.	n.g.
24 h	7 400	49 500	6,65	466	483	n.g.	n.g.
48 h	6 200	48 900	7,85	446	450	n.g.	n.g.
72 h	9 000	40 000	4,38	457	463	n.g.	n.g.
96 h	6 100	44 800	7,29	450	429	n.g.	n.g.
120 h	5 700	38 900	6,78	450	415	n.g.	n.g.
144 h	5 700	38 500	6,74	435	419	11,17	3,44
S1	12 500	29 900	2,39	344	431	n.g.	n.g.
B1	21 800	67 700	3,10	-	404	n.g.	n.g.

4.3.1.1.4 Membran B1S2-30 aus SPE-BP-PFP (S2) und B1

Zur Herstellung der Membran wird von dem Polymer **SPE-BP-PFP-a** eine größere Menge synthetisiert. Im Fall von **B1S2-30** dient das saure Polymer **S2** als ionischer Vernetzer in der

Membran. **S2** enthält ebenfalls perfluorierte Pyridineinheiten in der Polymerkette. Diese führen, wie bei **B1S1-30**, zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität. So besitzt das reine Polymer **S2** eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe von 397 °C, während die Blendmembran **B1S2-30** eine Stabilität der Sulfonsäuregruppe von 427 °C aufweist. Die Temperatur für die Degradation der Polymerkette konnte ebenfalls um ca. 50 °C erhöht werden (Tabelle 36). In Abbildung 42 sind die Molmassenverteilungen der Blendmembran **B1S2-30**, sowie von den reinen Polymeren abgebildet. Es zeigt sich deutlich, dass aufgrund der großen Molmassenunterschiede die Polymere mittels GPC-Analyse aufgetrennt werden können.

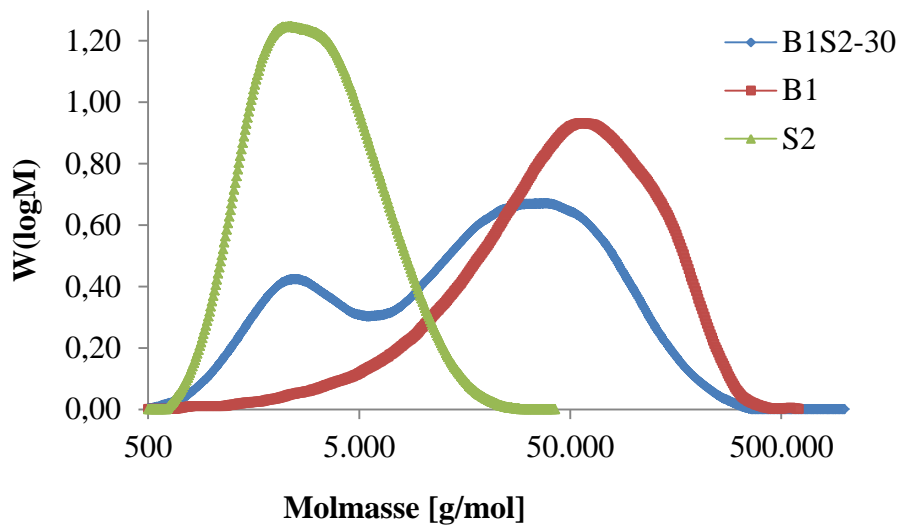


Abbildung 42: Molmassenverteilungen von B1S2-30 (blau), B1 (rot) und S2 (grün) vor dem FT

Des Weiteren zeigt sich anhand der Peak-Intensitäten das Massenverhältnis von 70:30 von **B1** und **S2**. Wie in Abbildung 43 zu sehen, wird während des FT nach 144 h ein Massenverlust von ca. 40 Gew.% bestimmt. Dabei wird zwischen 72 h und 96 h der größte Anteil mit ca. 20 Gew.% Massenverlust detektiert. Im Gegensatz zu dem Massenverlust von ca. 40 Gew.% während des FT kann bei den erhaltenen Molmassen dieses Verhalten nicht erklärt werden. In Tabelle 36 sind die Molmassen vor und nach dem FT zusammengefasst. Es zeigt sich, dass während des FT keine Molmassenabnahme stattgefunden hat, sondern sich die Molmasse scheinbar erhöht hat. Beim Betrachten der Molmassenverteilung zeigt sich jedoch deutlich, dass sich innerhalb des FT die Molmassenverteilung verändert hat. Aufgrund des hohen Molmassenunterschieds von **S2** und **B1** können diese in der GPC-Analyse aufgetrennt werden und es erscheinen zwei Peaks in der Molmassenverteilung, wie in Abbildung 44 zu erkennen ist. Dabei nimmt die Intensität des niedermolekularen Anteils bis 144 h kontinuierlich ab,

während der hochmolekulare Anteil sogar minimal ansteigt. Der niedermolekulare Anteil in der GPC-Analyse kann dem sauren Polymer **S2** zugeordnet werden. Durch die kontinuierliche Abnahme des niedermolekularen Anteils zeigt sich deutlich, dass das saure Polymer **S2** zuerst von den Radikalen angegriffen wird. Somit degradiert das Polymer **S2**, verbleibt aber in der Membran aufgrund der ionischen Vernetzung [137]. Nur die Kettensegmente, die nicht mehr an der ionischen Vernetzung teilnehmen oder sich in der Fenton-Lösung auflösen, werden aus der Membran entfernt, und die Peakintensität des niedermolekularen Anteils sinkt [138]. Auch an dem gemessenen S- bzw. N-Gehalt zeigt sich, dass das saure Polymer aus der Membran ausgewaschen wird, da der S-Gehalt nach 144 h gesunken ist. In Abbildung 45 sind die REM-Aufnahmen vor und nach dem FT abgebildet. Es zeigt sich, dass nach 144 h die Oberfläche der Membran sehr porös ist und sich Löcher gebildet haben, die vor dem FT nicht beobachtet werden konnten.

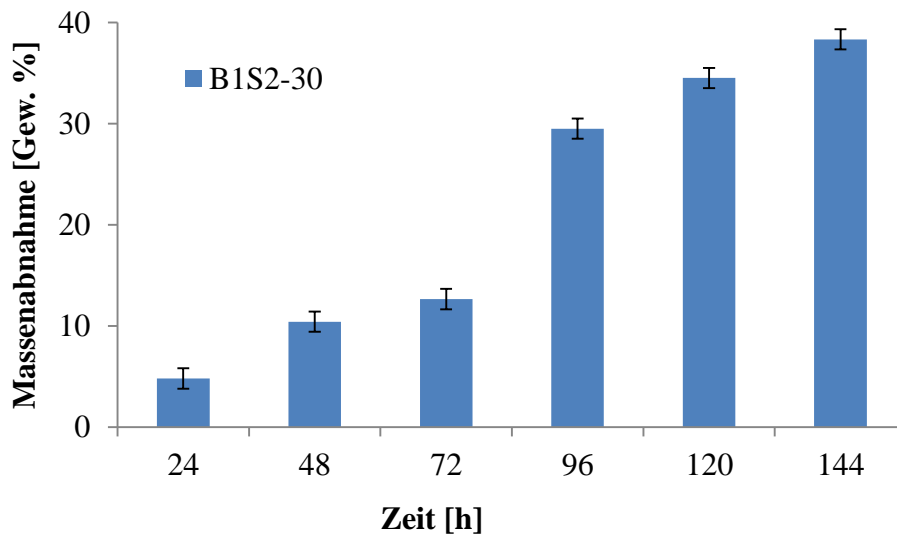


Abbildung 43: Bestimmung der Massenabnahme während des FT von B1S2-30

4.3.1.1.5 Zusammenfassung

In dem Kapitel 4.3.1.1 werden vier verschiedene Blendmembranen auf Basis von B1 hergestellt und auf ihre thermischen und oxidativen Stabilitäten untersucht. Durch die ionische Vernetzung kann bei allen vier Membranen, im Gegensatz zu den reinen Polymeren, die thermische Stabilität deutlich erhöht werden. Die Membranen **B1S4-30** und **B1S3-30**, die im sauren Polymer **TFTFMBSA**- Einheiten in der Polymerkette enthalten, weisen sehr gute oxi-

dativ Stabilitäten auf. Obwohl eine Molmassenabnahme während des FT stattfindet, zeigen die Membranen nach 144 h einen Massenverlust von max. 10 Gew.%. In Tabelle 37 sind die Molmassen der Membranen vor und nach dem FT zusammengefasst. Auch die thermische Stabilität nach 144 h liegt noch weit oberhalb der Stabilität der reinen Polymere. Anhand der REM-Aufnahmen hat sich ebenfalls gezeigt, dass die Membranen nach dem FT immer noch eine glatte Oberfläche zeigen und nur kleine Löcher im Bereich von 5µm aufweisen.

Tabelle 36: Bestimmung des Molmassenverlustes sowie der thermischen Stabilität von B1S2-30 vor und nach dem FT

B1S2-30	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]	N [%]	S [%]
0 h	6 500	36 900	5,69	427	446	8,80	3,65
24 h	6 700	41 200	6,08	430	437	n.g.	n.g.
48 h	8 000	49 500	6,21	428	445	n.g.	n.g.
72 h	7 700	45 900	6,00	429	433	n.g.	n.g.
96 h	7 900	48 500	6,13	422	415	n.g.	n.g.
120 h	7 500	48 100	6,34	420	428	n.g.	n.g.
144 h	8 000	44 100	5,44	424	431	11,91	2,45
S2	2 700	5 400	1,98	397	404	n.g.	n.g.
B1	21 800	67 700	3,10	-	404	n.g.	n.g.

Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften werden in den nächsten Kapiteln sowohl verschiedene PBI's als auch verschiedene Mischungsverhältnisse der Polymere hergestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Im Fall der Membranen **B1S1-30** und **B1S2-30**, die im sauren Polymer **TFPSA**-Einheiten in der Polymerkette enthalten, werden geringere oxidative Stabilitäten erhalten. So weisen diese Membranen nach 144 h einen Massenverlust von ca. 40 Gew.% auf, was im Rahmen von reinem PBI liegt. Bei reinem PBI wird dieser Wert schon nach 40 min erreicht, jedoch sind für die Membranen **B1S1-30** und **B1S2-30** 144 h bei weitem nicht ausreichend, um eine Langzeitstabilität in der Brennstoffzelle zu gewährleisten. Bei diesen hohen Massenverlusten kann damit gerechnet werden, dass die Membranen **B1S1-30** und **B1S2-30** in der Brennstoffzelle keine lange Lebensdauer aufweisen, was zwingend für eine Membran erforderlich ist. Zwar wird im Fall von **B1S2-30** eine Molmassenzunahme suggeriert, jedoch konnte anhand der Molmassenverteilungskurven und durch EA nachgewie-

sen werden, dass das saure Polymer **S2** von den Radikalen bevorzugt angegriffen und aus der Membran ausgewaschen wird.

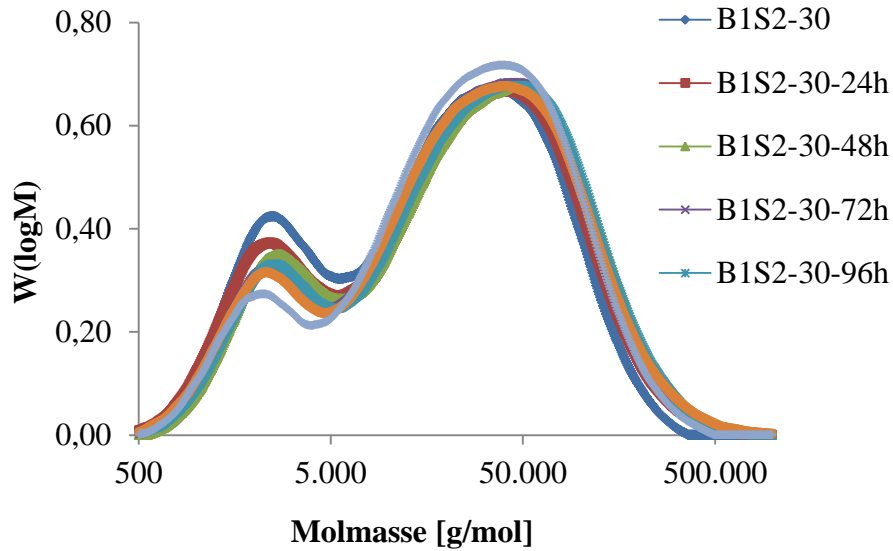


Abbildung 44: Molmassenverteilungen der Membran B1S2-30 vor und nach dem FT

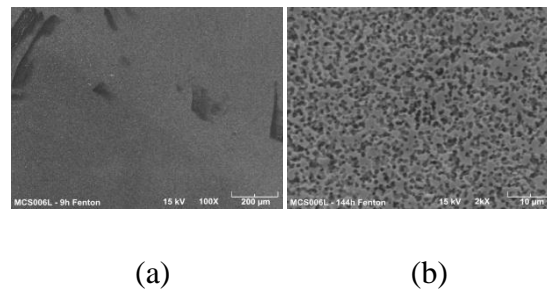


Abbildung 45: REM Aufnahmen von B1S2-30 vor (a) und 144 h (b) nach dem FT

Tabelle 37: Übersicht über die Molmassen der Membranen aus 70 Gew.% B1 und 30 Gew.% des sauren Polymers vor und nach dem FT

Membran	Polymer	M_w vor FT [g/mol]	M_w nach FT [g/mol]	ΔM_w [g/mol]
B1S1-30	S1	51 500	38 500	13 000
B1S2-30	S2	36 900	44 100	7 200
B1S4-30	S4	37 900	27 800	10 100
B1S3-30	S3	60 200	48 000	12 200

Dadurch erhöht sich die mittlere Molmasse, und es wird eine höhere Molmasse suggeriert. Auffällig ist, dass bei den Membranen mit **TFTFMBSA**-Einheiten der Degradationsmechanismus dem unzip-Mechanismus folgt, während bei den Membranen mit **TFPSA**-Einheiten die Degradation nach dem midpoint-Mechanismus abläuft. Somit wird durch den Einbau eines Heteroaromaten im Polymerbackbone, in dem Fall **TFPSA**, keine Verbesserung der oxidativen Stabilität erreicht. Da dies sowohl für **B1S1-30** als auch für **B1S2-30** gilt, werden in dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen mit den sauren Polymeren **S1** und **S2** durchgeführt. Im Fall der Membranen mit **TFTFMBSA**-Einheiten kann die oxidative Stabilität der Blendmembran, im Gegensatz zu reinem PBI, deutlich verbessert werden. Die ionische Vernetzung ist so stark, dass die Radikale nur an den Polymerkettenenden angreifen können. Die beste Blendmembran mit **B1** ist daher die Membran **B1S4-30**, da sie den geringsten Molmassenverlust nach 144h aufweist.

4.3.1.2 BÜ mit PBIF6 (B2)

4.3.1.2.1 Membran B2S3 aus SPTE-TBBT-OFT (S3) und B2

In Tabelle 38 sind die hergestellten Membranen aus **S3** und **B2** sowie deren thermische Stabilitäten und Molmassen zusammengefasst. Um den Einfluss des sauren Polymers auf die Stabilität der Membran zu untersuchen, werden jeweils Membranen mit 10-50 Gew.% des sauren Polymers **S3** bzw. 90-50 Gew.% **B2** hergestellt. Durch die ionische Vernetzung kann, wie bereits in Kapitel 4.3.1.1 festgestellt, die thermische Stabilität der Membran deutlich verbessert werden. So steigt die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure von 290 °C auf 469 °C bei **B2S3-10**. Jedoch zeigt sich, dass mit Zunahme des Anteils des sauren Polymers die Stabilität der Sulfonsäure abnimmt und sich dem Polymer **S3** wieder annähert. Somit ist aus thermischer Sicht die Membran mit 10 Gew.% **S3** die stabilste Membran. Jedoch muss beachtet werden, dass mit abnehmendem Gehalt des sauren Polymers die mechanische Stabilität der Membran während des Dotierens mit Phosphorsäure stark abnimmt, was in Kapitel 4.3.2 näher beschrieben wird.

In Abbildung 46 sind die Molmassenverteilungen der Blendmembran **B2S3-40** sowie von **B2** und dem sauren Polymer **S3** abgebildet. Da sich die Molmassenverteilungen bei den übrigen Membranen nicht signifikant unterscheiden, sind diese Verteilungen nicht in dieser Arbeit abgebildet. Durch die großen Molmassenunterschiede zwischen **B2** und dem Polymer **S3** wird

bei der Molmassenverteilung der Blendmembran **B2S3-40** eine bimodale Kurve erhalten. Beim Betrachten der Molmassen der verschiedenen Membranen zeigt sich ebenfalls ein Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Anteilen des sauren Polymers in der Blendmembran. So weist die Membran **B2S3-10** mit einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers **S3** die höchste Molmasse auf. Im Gegensatz dazu wird bei einem Anteil von 50 Gew.% **S3** eine um den Faktor zwei geringere mittlere Molmasse erhalten (Tabelle 38). Dieses Verhalten zeigt den Einfluss des sauren Polymers auf die Eigenschaften der Membran. Da **S3** eine deutlich geringere Molmasse als **B2** aufweist, wird mit steigendem Anteil von **S3** die mittlere Molmasse der Membran minimiert.

Tabelle 38: Übersicht über die Massenverhältnisse, die Molmassen und thermischen Stabilität der Membranen aus S3 und B2

B2S3-	S3 [Gew.%]	B2 [Gew.%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO₃H} [°C]	T_{backbone} [°C]
10	10	90	33 500	272 000	8,12	469	496
20	20	80	31 200	284 000	9,10	433	476
30	30	70	17 800	263 200	14,79	425	469
40	40	60	20 200	262 900	10,30	390	487
50	50	50	17 100	264 000	10,51	398	496
S3	100	-	8 000	28 900	3,62	290	460
B2	-	100	31 800	296 200	9,28	-	500

Somit könnte eine weitere Erklärung für die Abnahme der thermischen Stabilität darin liegen, dass bei einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers dieses vollständig für die ionische Vernetzung verbraucht wird. Je höher der Anteil des sauren Polymers in der Membran ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass ein geringer Anteil des sauren Polymers nicht an der ionischen Vernetzung teilnimmt und somit die thermische Stabilität des Blends insgesamt vermindert wird. In Abbildung 47 sind REM-Aufnahmen sowohl vor als auch nach dem FT der Membran **B2S3-40** abgebildet. Diese Aufnahmen werden exemplarisch für alle anderen Membranen ausgewählt, da alle untersuchten Membranen ein ähnliches Verhalten aufzeigen. Anhand von **B2S3-40** zeigt sich, dass vor dem FT die Membran eine homogene Oberfläche aufweist und auch nach 24 h noch keine Anzeichen von Löchern oder Auswaschungen durch die Degradation der Polymere zu erkennen sind.

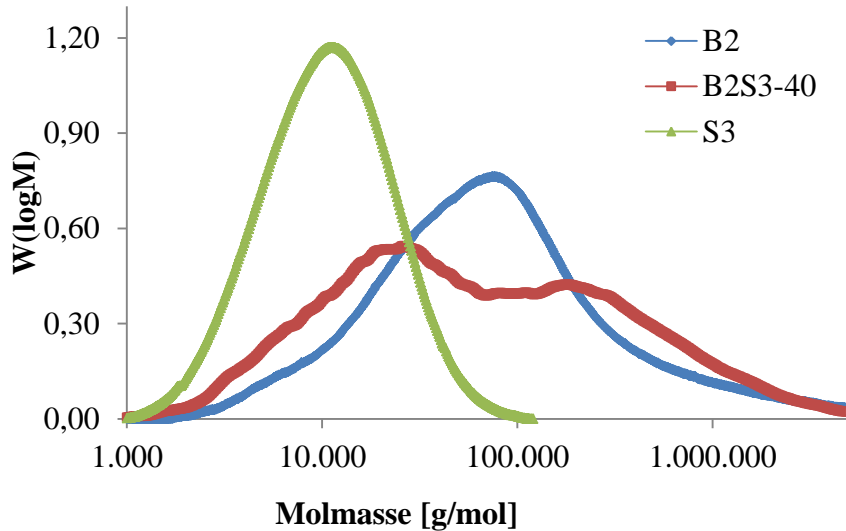


Abbildung 46: Molmassenverteilungen von B2S3-40 (rot), B2 (blau) und S3 (grün) vor dem FT

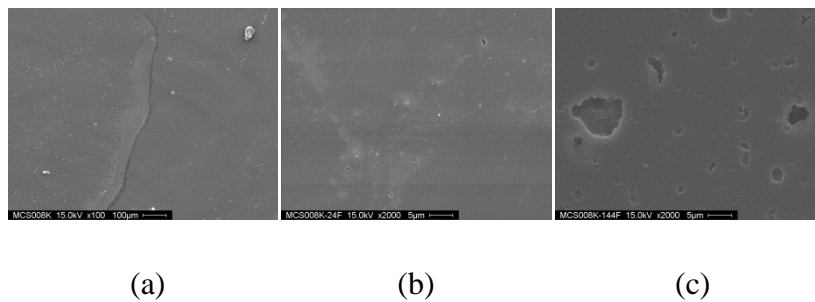


Abbildung 47: REM-Aufnahmen der Membran B2S3-40 vor (a) und 24 h (b) sowie 144 h (c) nach dem FT

Nach 144 h zeigen sich erste erkennbare Löcher auf den REM-Aufnahmen von **B2S3-40**. Die Membranen weisen eine hohe oxidative Stabilität auf, da sie nach 144 h einen max. Massenverlust von 5 Gew% zeigen (Abbildung 48). Beim Betrachten der thermischen Stabilität und der Molmasse vor dem FT hat sich die Membran **B2S3-10** als die beste Membran gezeigt. Dies kann durch den FT nicht bestätigt werden, hier zeigt sie neben **B2S3-50** den größten Massenverlust nach 144 h mit ca. 5 Gew.%. Nach 24 h kann sowohl für **B2S3-40** als auch für **B2S3-50** kein Massenverlust bestimmt werden, erst nach 144 h wird bei **B2S3-40** ein Massenverlust von 1 Gew.% detektiert. Somit zeigt in diesem Fall die Membran **B2S3-40** mit einem Anteil von 40 Gew% des sauren Polymeres **S3** das beste Ergebnis nach 144 h. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der thermischen Stabilität und der Molmasse nach dem FT wider. Im Vergleich zu den anderen Membranen weist **B2S3-40** den geringsten Massenverlust auf, und die thermische Stabilität bleibt konstant, wie aus Tabelle 39 zu erkennen ist.

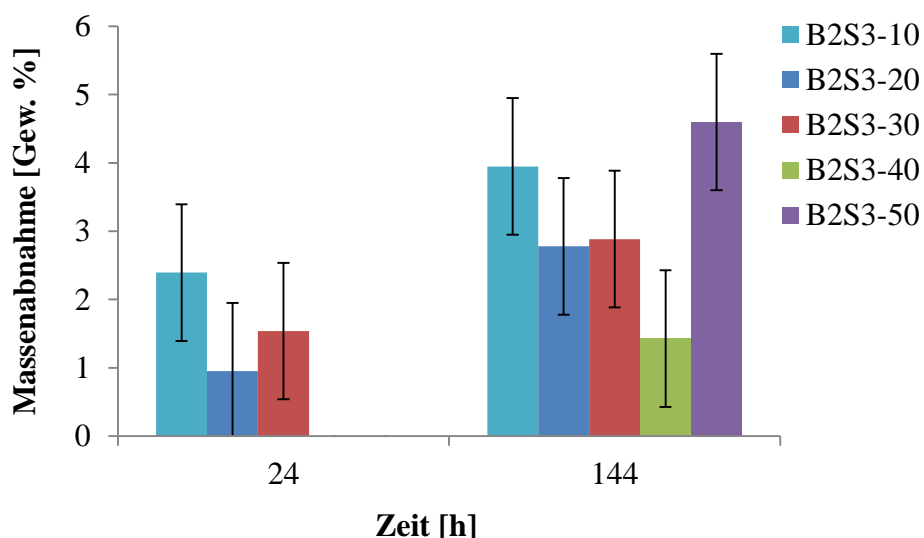


Abbildung 48: Bestimmung der Massenabnahme von B2S3 während des FT

Tabelle 39: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität von B2S3

Membran	$T_{\text{SO}_3\text{H}}$ [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
B2S3-10-144 h	454	486	36 500	196 700	5,38
B2S3-20-144 h	426	487	17 000	158 500	9,32
B2S3-30-144 h	419	475	15 800	191 300	12,15
B2S3-40-144 h	389	476	20 400	230 000	11,25
B2S3-50-144 h	377	476	16 900	141 800	8,36

Im Vergleich zu reinem **B2** zeigt sich somit, dass durch die ionische Vernetzung die Massenabnahme während des FT deutlich verringert werden konnte, da reines **B2** nach 120 h bereits ca. 8 Gew.% seiner Masse verloren hat [136]. Aufgrund der großen Molmassenunterschiede können mittels GPC-Analyse die beiden Polymere aufgetrennt werden und es wird in Abbildung 49 eine bimodale Kurve erhalten. Sowohl die thermische Stabilität als auch die Molmasse sind nach dem FT bei **B2S3-40** nahezu unverändert, während bei den anderen Membranen neben einem deutlichen Molmassenverlust auch eine Erniedrigung der thermischen Stabilität beobachtet werden kann (Tabelle 39). In Abbildung 49 zeigt sich, dass sich sowohl der Peak im niedermolekularen Bereich als auch der im hochmolekularen Bereich zu niedrigeren Molmassen verschiebt, was für den unzipp-Mechanismus spricht.

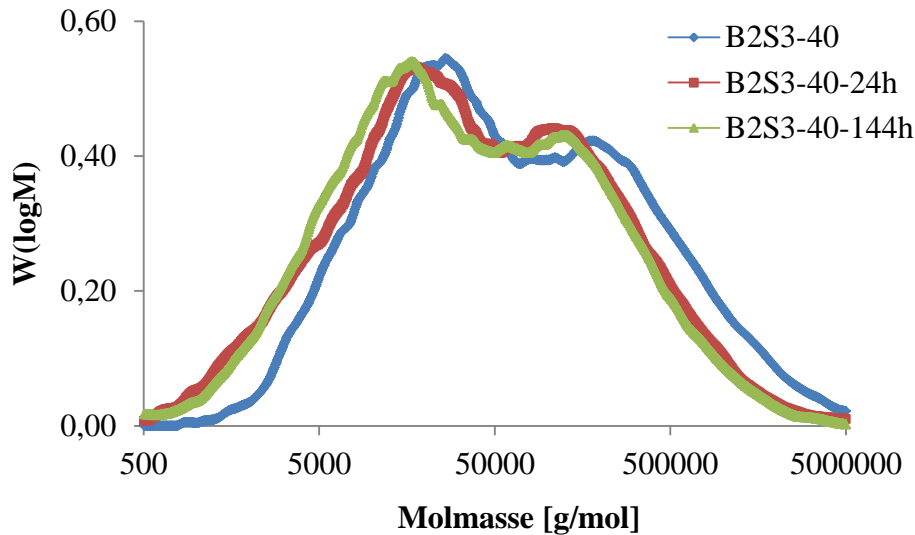


Abbildung 49: Molmassenverteilungen von B2S3-40 vor und nach dem FT

Man kann aus diesen Ergebnissen schließen, dass eine Degradation der Polymere stattfindet, jedoch diese durch die ionische Vernetzung in der Membran verbleiben und im GPC detektiert werden. Da sich die Verteilungskurven der anderen Membranen ähnlich verhalten, jedoch zum Teil einen Molmassenverlust von 100 000 g/mol zeigen, werden in diesem Fall die degradierten Polymerketten irreversibel aus der Membran ausgewaschen und können nicht mehr im GPC detektiert werden.

4.3.1.2.2 Membran B2S4 aus SPE-BP-OFT (S4) und B2

Eine Übersicht über die hergestellten Membranen aus **S4** und **B2** sowie deren Molmassen und thermischen Eigenschaften ist in Tabelle 40 zusammengefasst. Dabei kann von der Membran **B2S4-10** keine Molmasse bestimmt werden, da sich diese nicht im Eluenten gelöst hat. Während des Abdampfens des Lösungsmittels kann eine Vernetzung stattfinden, wodurch die Membran anschließend nicht mehr im Eluent löslich ist. Wie schon bei der Membran **B2S3** in Kapitel 4.3.1.2.1 zu sehen, zeigt sich die größte thermische Stabilität bei einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers in der Membran. Durch Erhöhung des Anteils des sauren Polymers sinkt die thermische Stabilität und beträgt bei **B2S4-50** nur noch 392 °C für die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe. In Abbildung 50 sind die Molmassenverteilungen der Blendmembran **B2S4-40** sowie die Polymere **B2** und **S4** abgebildet. Durch die ionische Vernetzung kann durch GPC-Analysen nicht mehr eindeutig zwischen den unterschiedlichen

Molmassen der Polymere unterschieden werden, und es erscheint eine pseudo-monomodale Verteilung, die eine leichte Schulter aufweist.

Tabelle 40: Übersicht über die Massenverhältnisse, Molmassen und thermische Stabilität der Membranen aus S4 und B2

Membran	S4 [Gew.%]	B2 [Gew.%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	T _{SO₃H} [°C]	T _{backbone} [°C]
B2S4-10	10	90	-	-	-	474	487
B2S4-20	20	80	28 300	255 400	9,02	442	498
B2S4-30	30	70	68 500	293 500	4,28	440	468
B2S4-40	40	60	64 000	296 400	4,62	419	464
B2S4-50	50	50	27 800	233 500	8,39	392	444
S4	100	-	14 600	34 300	2,35	387	411
B2	-	100	31 800	296 200	9,28	-	500

Da sich dieses Verhalten auch bei den anderen untersuchten Membranen zeigt, wird nur **B2S4-40** exemplarisch abgebildet. Obwohl die Membran **B2S4-10** aus thermischer Sicht die stabilste Membran ist, zeigt sie während des FT, wie bereits **B2S3-10**, das schlechteste Ergebnis, mit einem Massenverlust von ca. 5 Gew.% nach 144 h (Abbildung 51). Über den Molmassenverlust kann aufgrund der Unlöslichkeit der Membran im Eluenten keine Aussage getroffen werden. Bei der Degradation der Polymere entstehen Radikale, die innerhalb des FT wieder rekombinieren können und somit kurzzeitig zu kovalent vernetzen Polymerketten führen. Diese können nicht mehr in Lösungsmitteln aufgelöst werden. Da die Degradation der Polymere voranschreitet, wird die kovalente Vernetzung mit der Zeit wieder aufgebrochen, wodurch die Membran wieder löslich wird [137]. Auch die Membran **B2S4-50** mit einem Anteil von 50 Gew.% des sauren Polymers **S4** zeigt innerhalb des FT die größte Massenabnahme mit ebenfalls 5 Gew.%. Der Verlust von 5 Gew.% liegt im Bereich von reinem **B2**, das ca. 8 Gew.% nach 120 h verloren hat [136]. In diesem Fall weist die Membran **B2S4-20** mit ca. 3 Gew.% Massenverlust die höchste Stabilität nach 144 h auf. Die Membran **B2S4-30** mit einem Anteil von 30 Gew.% des sauren Polymers liegt mit einem Massenverlust von ca. 4 Gew.% in der Mitte.

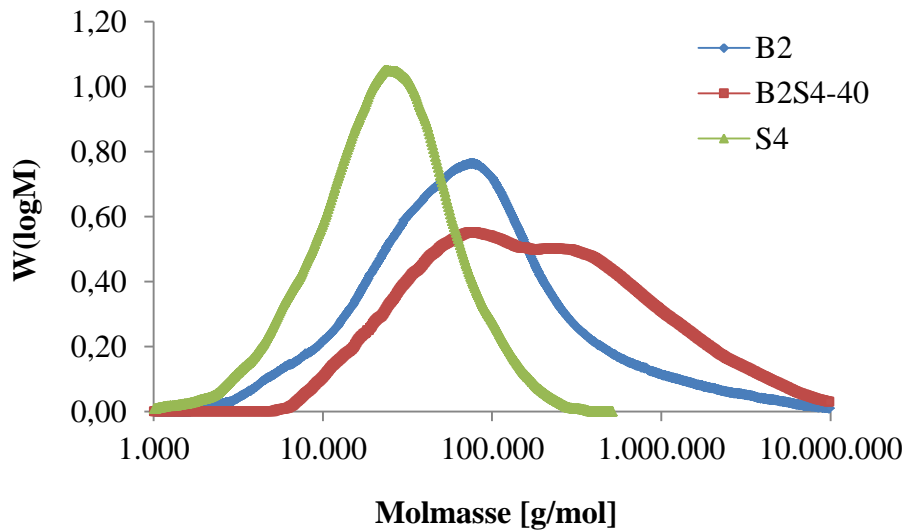


Abbildung 50: Molmassenverteilungen von B2 (blau), B2S4-40 (rot) und S4 (grün) vor dem FT

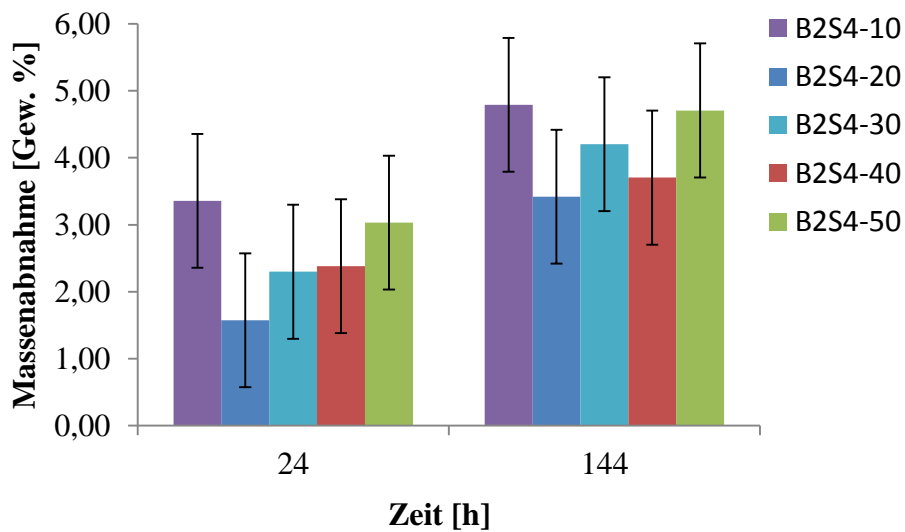


Abbildung 51: Bestimmung der Massenabnahme von B2S4 während des FT

Alle Membranen weisen vor und nach dem FT eine homogene Oberfläche auf. Dies zeigt sich auch in den REM-Aufnahmen. In Abbildung 52 ist **B2S4-40** exemplarisch für alle Membranen abgebildet. Nach 144 h zeigen sich kleine Defektstellen auf der Membranoberfläche, die sich im Größenbereich von 5µm bewegen. Diese hohe Stabilität von **B2S4-40** kann durch die GPC-Messungen nach dem FT bestätigt werden. Die Molmasse ist nach 144 h um ca. 10 000 g/mol gefallen. Auch bei **B2S4-20** kann ein Molmassenverlust von ca. 40 000 g/mol festge-

stellt werden (Tabelle 41). Die beiden Membranen zeigen schon bei den Massenabnahmen während des FT die besten Ergebnisse, die mit den GPC-Messungen bestätigt werden können. Somit zeigt sich wie im Fall von **B2S3**, mit einem Anteil von 40 Gew.% des sauren Polymers, dass die ionische Vernetzungsdichte und somit die Stabilität dieser Membran am größten ist.

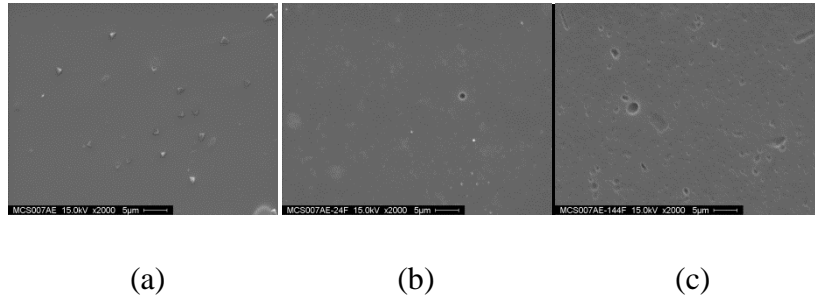


Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Oberfläche der Membran B2S4-40 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Tabelle 41: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
B2S4-10-144 h	454	489	n.g.	n.g.	n.g.
B2S4-20-144 h	432	493	28 800	216 200	7,50
B2S4-30-144 h	447	482	34 400	184 200	5,34
B2S4-40-144 h	419	453	66 100	285 700	4,32
B2S4-50-144 h	399	453	28 200	189 100	6,70

n.g. : nicht gemessen

Die Vorgänge bei der Degradation der Polymere sind, aufgrund der ionischen Vernetzung, sehr komplex. Durch die ionische Vernetzung kann nicht immer eindeutig festgestellt werden, welches Polymer zuerst von den Radikalen angegriffen wird, da in den GPC-Analysen die beiden Polymere nicht mehr in die Einzelkomponenten aufgetrennt werden können (Abbildung 50). Auch die erhaltenen Molmassen müssen mit Vorsicht betrachtet werden. In Abbildung 53 sind die Molmassenverteilungen von **B2S4-40** vor (blau) und 24 h (rot) bzw. 144 h (grün) nach dem FT abgebildet. Nach 24 h hat sich die Kurvenform nicht verändert, was für den unzip-Mechanismus spricht [136]. Erst nach 144 h verschieben sich die beiden Peakmaxima zu niedrigeren Molmassen. Somit findet zwar eine Degradation der Polymere statt, jedoch verbleiben diese, aufgrund der ionischen Vernetzung, in der Membran. Da alle Molmas-

senverteilungen der untersuchten Membranen ein ähnliches Verhalten aufweisen, wird hier nur die Molmassenverteilung von **B2S4-40** abgebildet. Im Fall von **B2S4-20** findet zwar ebenfalls eine Degradation der Polymere statt, aber auch hier verbleiben die Degradationsprodukte in der Membran, während bei **B2S4-30** und **B2S4-50** ein Teil der Degradationsprodukte aus der Membran ausgewaschen werden und dadurch deutlich niedrigere Molmassen erhalten werden (Tabelle 41).

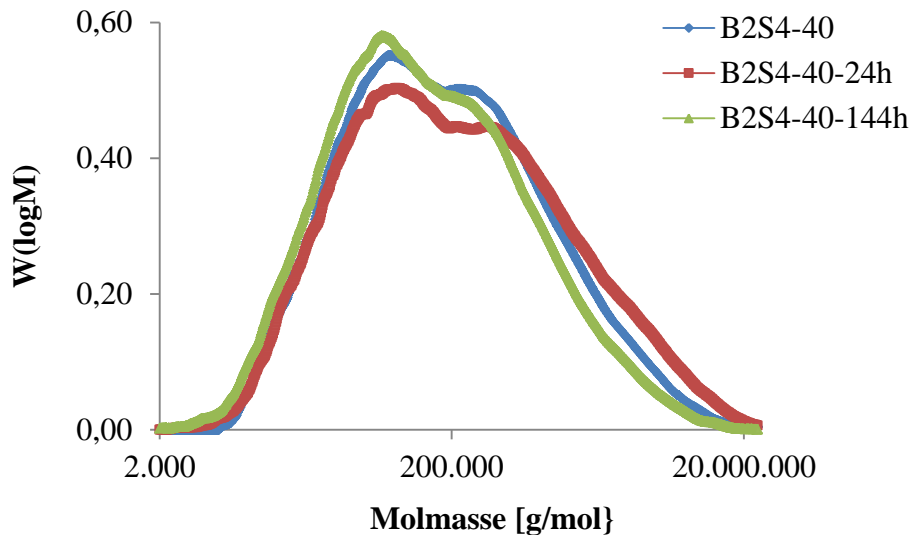


Abbildung 53: Molmassenverteilungen vor (blau) und 24 h (rot) bzw. 144 h (grün) nach dem FT von B2S4-40

4.3.1.2.3 Membran B2S6 aus SPTE-BPT-OFT (S6) und B2

Wie bei **B2S4** und **B2S3** zeigen auch die Membranen aus **S6** und **B2** das typische Verhalten, dass mit ansteigendem Anteil des sauren Polymers die thermische Stabilität sinkt und sich der des sauren Polymers annähert (Tabelle 42). So weist **B2S6-10** eine thermische Stabilität von 460 °C auf, während **B2S6-50** eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure von 376 °C zeigt. In Abbildung 53 sind die Molmassenverteilungen der Blendmembran **B2S6-10** sowie die der reinen Polymere **B2** und **S6** abgebildet. Es zeigt sich erneut, wie schon bei den vorherigen Membranen, dass sich durch die ionische Vernetzung die beiden Polymerknäuel gegenseitig aufgrund der Wechselwirkung zwischen Ihnen durchdringen und es durch GPC-Analysen nicht mehr möglich ist, die Molmassen der beiden Polymere aufzutrennen. Die Molmassenverteilung der Blendmembran erscheint als monomodale Kurve. Dieses Verhalten kann bei allen untersuchten Membranen aus **S6** und **B2** festgestellt werden. Daher wird auf die Molmassenverteilungen der anderen Blendmembranen aus **S6** und **B2** nicht in dieser Arbeit ein-

gegangen. Die Molmassenverteilungen vor und nach dem FT sind in Abbildung 55 für **B2S6-10** dargestellt. Es zeigt sich, dass nach 48h noch keine signifikante Molmassenabnahme stattgefunden hat. Erst nach 72 h verschiebt sich die Kurve zu höheren Molmassen, wobei die Kurvenform sich von monomodal nach bimodal ändert. Dies deutet auf den midpoint-Mechanismus hin. Durch die Degradation der Polymere entstehen Polymersegmente, die zum Teil aus der Membran ausgewaschen werden, während ein gewisser Anteil durch die ionische Vernetzung in der Membran verbleibt und als Schulter im niedermolekularen Bereich der Kurve erscheint.

Tabelle 42: Übersicht über die Massenverhältnisse, Molmassen und thermische Stabilität der Membranen aus S6 und B2

Membran	S6 [Gew. %]	B2 [Gew. %]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
B2S6-10	10	90	32 900	123 600	3,76	460	474
B2S6-20	20	80	20 000	122 900	6,10	426	467
B2S6-30	30	70	Unlöslich im Eluent			424	475
B2S6-40	40	60	29 600	157 300	5,31	413	413
B2S6-50	50	50	17 400	128 100	7,38	376	459
S6	100	-	11 700	28 500	2,44	368	427
B2	-	100	31 800	296 200	9,28	-	500

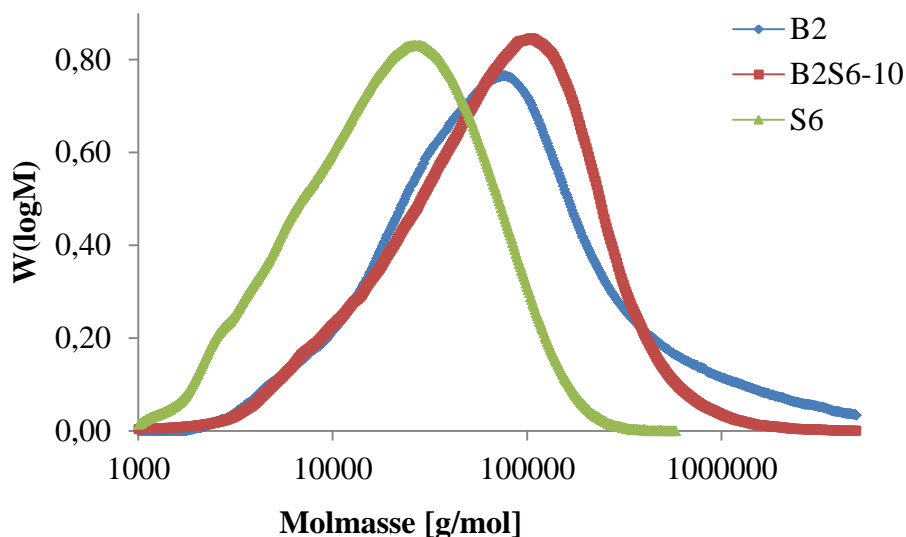


Abbildung 54: Molmassenverteilungen von B2 (blau), B2S6-10 (rot) und S6 (grün) vor dem FT

Somit verbleibt der hochmolekulare Anteil in der Membran und die Kurve verschiebt sich nach rechts zu höheren Molmassen. Nach 96 h verläuft die Kurvenform wie vor dem FT. Dieses Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden: Die Degradation der Polymere schreitet immer weiter fort, sodass auch die hochmolekularen Anteile von den Radikalen angegriffen werden und sich die Kurve zu niedrigeren Molmassen verschiebt. Dabei verbleiben die Polymerketten aufgrund der ionischen Vernetzung in der Membran. Da sich die Kurvenform wieder zu monomodal ändert, wird nach und nach der niedermolekulare Anteil aus der Membran ausgewaschen. Anschließend findet zunächst keine weitere Degradation statt, bis sich nach 144 h die Kurve wieder zu höheren Molmassen verschiebt und sich erneut eine Schulter bei niedrigen Molmassen ausbildet. Ein ähnliches Verhalten kann auch bei **B2S6-20** festgestellt werden. Daher wird die Molmassenverteilung von **B2S6-20** nicht explizit abgebildet.

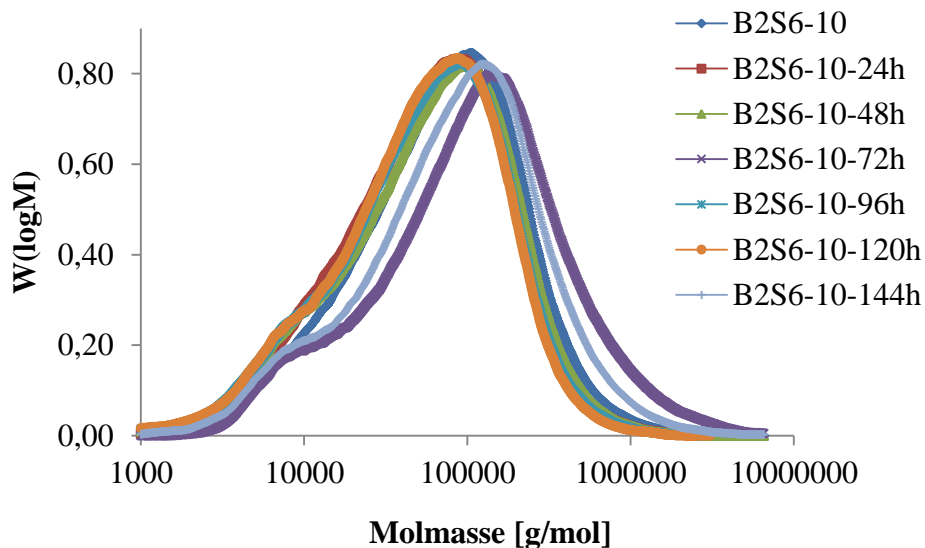


Abbildung 55: Molmassenverteilungen von B2S6-10 vor (blau) und 24 h (rot), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (türkis), 120 h (orange) und 144 h (hellblau) nach dem FT

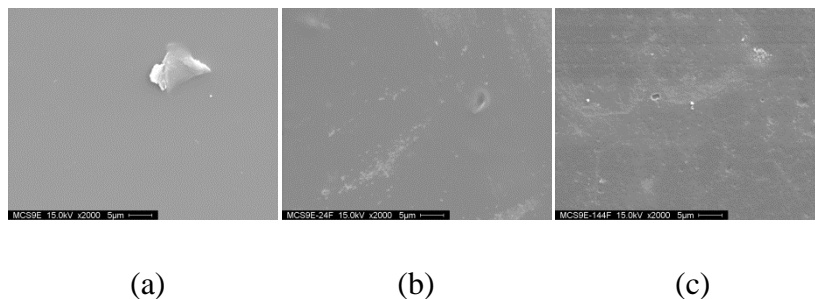


Abbildung 56: REM-Aufnahmen von B2S6-10 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 56 von **B2S6-10** vor und nach dem FT zeigt sich, dass nach 144 h zwar vereinzelt kleine Löcher zu sehen sind, im Wesentlichen aber immer noch eine homogene Oberfläche vorliegt.

In Abbildung 57 sind die Massenabnahmen der verschiedenen Membranen abgebildet, wobei **B2S6-30** das schlechteste Ergebnis zeigt. Nach 144 h hat die Membran ca. 10 Gew.% seiner Masse verloren, während **B2S6-10** nur einen Massenverlust von ca. 4 Gew.% aufweist. Die geringen Molmassenabnahmen bei **B2S6-10** und **B2S6-20** spiegeln sich somit auch in den Massenabnahmen wider. Im Fall von **B2S6-40** und **B2S6-50** werden geringfügig höhere Werte ermittelt, die sich auch in den Molmassenabnahmen zeigen (Tabelle 43). Somit liegen **B2S6-30**, **B2S6-40** und **B2S6-50** im Bereich von reinem **B2**, was die Massenabnahme während des FT angeht [136].

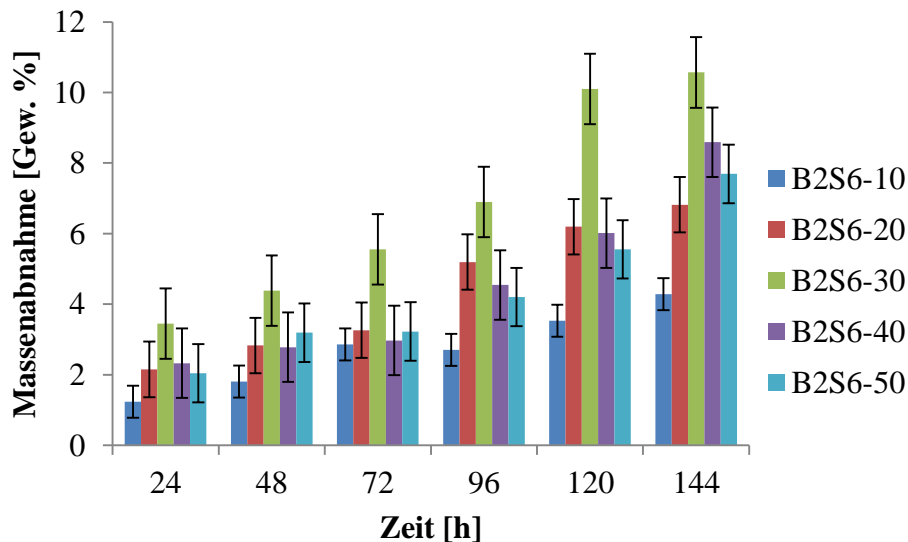


Abbildung 57: Bestimmung der Massenabnahme von B2S6 während des FT

Die hohe Stabilität von **B2S6-10** zeigt sich auch in der thermischen Stabilität nach dem FT. Diese bleibt nahezu konstant während des FT. So besitzt **B2S6-10** vor dem FT eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe von 460 °C und nach 144 h ist diese lediglich um 5 °C auf 455 °C abgefallen. Ein ähnliches Verhalten wird auch für **B2S6-20** festgestellt. Nach 144 h werden nahezu die gleichen Molmassen und thermischen Stabilitäten wie vor dem Test detektiert. So weist **B2S6-20** vor dem Test eine Molmasse von 20 000 g/mol auf und nach 144 h eine Molmasse von 19 000 g/mol. Im Fall von **B2S6-40** und **B2S6-50** kann während des FT ein anderes Verhalten festgestellt werden (Abbildung 58). Nach 48 h hat sich eine deutliche bimodale Kurve gebildet, die für den midpoint-Mechanismus spricht [136].

Tabelle 43: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	T _{SO₃H} [°C]	T _{backbone} [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
B2S6-10-144 h	455	480	32 000	146 200	4,55
B2S6-20-144 h	423	480	19 000	126 100	6,63
B2S6-30-144 h	397	424	teilweise vernetzt, unlöslich im Eluent		
B2S6-40-144 h	395	467	14 300	117 400	8,18
B2S6-50-144 h	375	462	16 400	115 400	7,03

Anschließend verschiebt sich die Kurve nach 72 h komplett zu niedrigeren Molmassen, wobei die Kurvenform erhalten bleibt. Lediglich die Intensität des Peakmaximums der niedrigeren Molmasse erhöht sich, was durch die Degradation der Polymere erklärt werden kann, die jedoch in der Membran aufgrund der ionischen Vernetzung verbleiben. Nach 120 h ändert sich die Kurvenform von bimodal zu monomodal, was durch Auswaschen von niedermolekularen Anteilen erklärt werden kann. Somit werden in diesen Fall die besten Ergebnisse mit einem Anteil von 10 bzw. 20 Gew.% des sauren Polymers **S6** erhalten. Anhand dieser Ergebnisse zeigt sich erneut, wie schon bei den Optimierungsversuchen der Polymere, das für jedes System die optimalen Bedingungen und Verhältnisse experimentell ermittelt werden müssen. Im Fall von **B2S6-30** kann keine Aussage über die Molmassenverteilungen gemacht werden, da die Membran sowohl vor als auch nach dem FT nicht vollständig aufgelöst werden kann. Dies spricht dafür, dass die Membran wahrscheinlich zum Teil kovalent vernetzt ist. In der Membran liegen auch Polymerradikalstellen vor, die miteinander rekombinieren können und somit kurzzeitig eine kovalente Vernetzung ausbilden, mit der Folge dass die Membran unlöslich wird. Mit zunehmender Zeit wird diese Vernetzung von Radikalen wieder aufgebrochen, und die Membran wird wieder löslich.

4.3.1.2.4 Membran B2S8 aus SPE-BA-OFT (S8) und B2

In Tabelle 44 sind die verschiedenen Massenverhältnisse sowie die Molmassen der Membranen aus **S8** und **B2** zusammengefasst. Dabei wird bei **B2S8-10**, das einen Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers enthält, die höchste thermische Stabilität mit 468 °C gemessen, bei **B2S8-50**, mit einem Anteil von 50 Gew.%, dagegen die niedrigste Stabilität von 402 °C.

Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Membranen **B2S4**, **B2S3** und **B2S6** in den vorherigen Kapiteln. Während bei den Membranen **B2S4**, **B2S3** und **B2S6** die Membran mit einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers den niedrigsten Massenverlust innerhalb des FT aufweist, wird im Fall von **B2S8-10** ein Massenverlust von ca. 12 Gew.% ermittelt (Abbildung 59). In diesem Fall schneidet die Membran **B2S8-20** mit einem Massenanteil von 20 Gew.% von **S8** am besten ab, mit einem Massenverlust von ca. 4 Gew.% nach 144 h. Somit kann sowohl bei der Massenabnahme als auch bei der thermischen Stabilität keine eindeutige Tendenz festgestellt werden. Laut der thermischen Stabilität sollte die Membran mit dem geringsten Anteil des sauren Polymers den geringsten Massenverlust zeigen, während die Membran mit dem höchsten Anteil des sauren Polymers den höchsten Massenverlust aufweisen sollte. In Abbildung 59 ist jedoch zu erkennen, dass sowohl **B2S8-10** als auch **B2S8-50** den gleichen Massenverlust aufweisen.

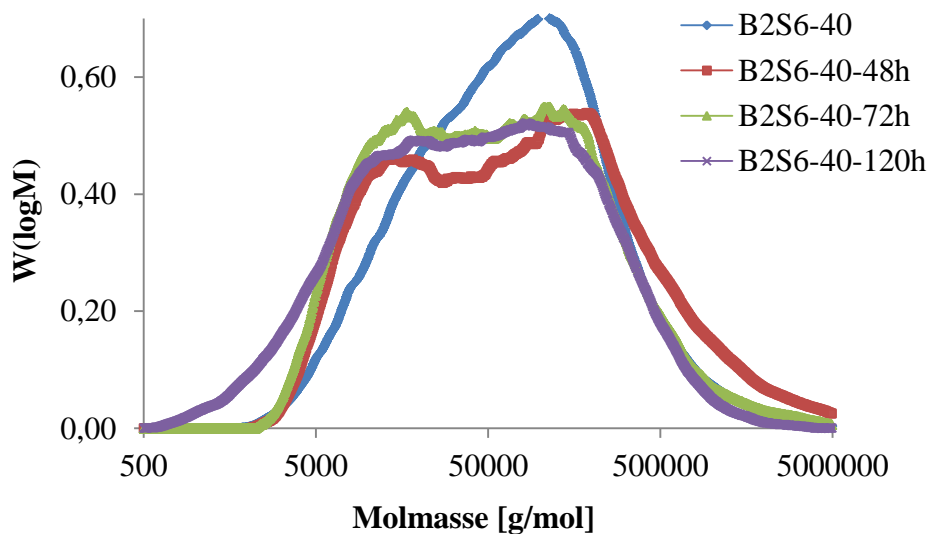


Abbildung 58: Molmassenverteilungen von B2S6-40 vor (blau), 48 h (rot), 72 h (grün) und 120 h (lila) nach dem FT

Eine hohe oxidative Stabilität der Membran wird durch die Ausbildung einer ionischen Vernetzung verstärkt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass innerhalb der Membranen mit **S8** und **B2** die ionische Vernetzung zum Teil nicht vollständig ausgebildet wird und es somit zu unterschiedlichen Stabilitäten kommt. Die Ausbildung der ionischen Vernetzung wird durch die chemische Struktur der **S8**-Polymerketten beeinträchtigt, da diese gewinkelt vorliegen. Dadurch werden offensichtlich die Sulfonsäuregruppen zum Teil abgeschirmt und können

nicht an der ionischen Vernetzung teilnehmen. In den Abbildungen 60 und 61 sind jeweils die REM-Aufnahmen von **B2S8-10** und **B2S8-50** vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT abgebildet. Bei **B2S8-10** kann sowohl vor als auch nach dem FT eine homogene Oberfläche detektiert werden. Es sind keine Löcher auf den REM-Aufnahmen zu erkennen. Dementgegen steht **B2S8-50**, das nach 144 h eine deutlich zu erkennende poröse Oberfläche mit beginnender Ausbildung von Löchern aufweist. Trotz der unterschiedlichen Eigenschaften von **B2S8-10** und **B2S8-50** besitzen sie in Bezug auf den Massenverlust eine vergleichbare Stabilität während des FT. Auch anhand der GPC-Daten lässt sich dieses Verhalten der Membranen **B2S8-10** und **B2S8-50** nicht erklären.

Tabelle 44: Übersicht über die Massenverhältnisse, die Molmassen und thermische Stabilität der Membranen aus S8 und B2

Membran	S8 [Gew.%]	B2 [Gew.%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
B2S8-10	10	90	44 400	272 000	6,13	468	474
B2S8-20	20	80	55 100	140 000	2,53	464	485
B2S8-30	30	70	30 200	174 800	5,77	440	462
B2S8-40	40	60	Unlöslich im Eluent			421	477
B2S8-50	50	50	21 600	125 700	5,81	402	470
S8	100	-	19 800	66 300	3,34	391	411
B2	-	100	31 800	296 200	9,28	-	500

Während **B2S8-10** nach 144 h einen Molmassenverlust von ca. 150 000 g/mol aufweist, hat sich die Molmasse von **B2S8-50** nach 120 h lediglich von 125 700 g/mol auf 119 500 g/mol erniedrigt (Tabelle 45). Nach 144 h ist die Membran **B2S8-40** nicht mehr im Eluenten löslich, was dafür spricht, dass die Membran kovalent vernetzt ist. Da während des FT auch Radikale entstehen, die an den Polymerkettenenden sitzen, können diese rekombinieren und dadurch temporär eine kovalente Vernetzung ausbilden [137]. Somit lässt sich der große Massenverlust von **B2S8-10** durch den hohen Molmassenverlust erklären, im Fall von **B2S8-50** jedoch nicht. Um eine mögliche Aussage treffen zu können, werden die Molmassenverteilungen von **B2S8-10** und **B2S8-50** in den folgenden Abbildungen 63 und 65 diskutiert. Zunächst sind in den Abbildungen 62 und 64 die Molmassenverteilungen der Blendmembranen sowie die der reinen Polymere abgebildet. Im Fall von **B2S8-10** ist es durch die ionische Vernetzung mittels

GPC-Analysen nicht mehr möglich, die reinen Polymere aufzutrennen, und es erscheint eine monomodale Molmassenverteilung, die allerdings sehr breit ist.

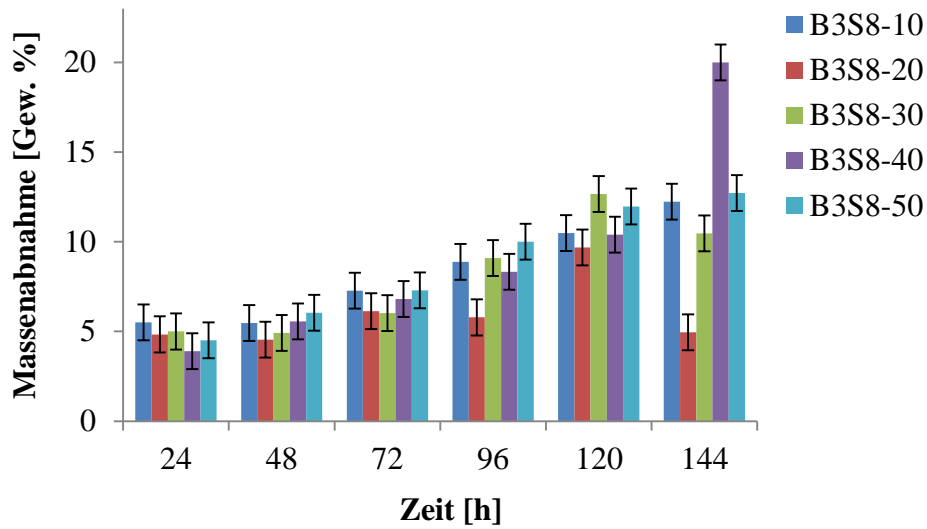


Abbildung 59: Bestimmung der Massenabnahme von B2S8 während des FT

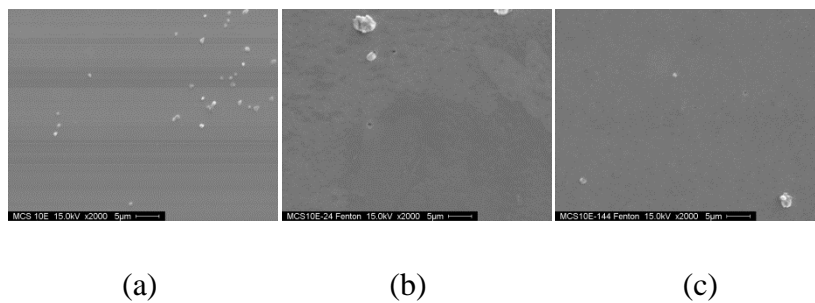


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Oberfläche von B2S8-10 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

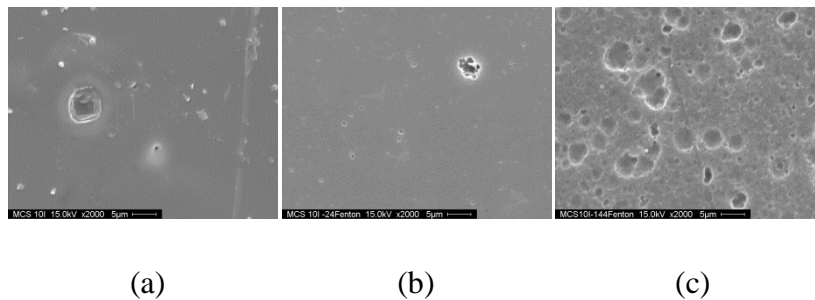


Abbildung 61: REM-Aufnahmen der Oberfläche von B2S8-50 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Tabelle 45: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	T _{SO₃H} [°C]	T _{backbone} [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
B2S8-10-144 h	460	462	36 900	120 900	3,26
B2S8-20-144 h	462	485	55 900	124 500	2,22
B2S8-30-144 h	448	469	23 300	193 800	8,31
B2S8-40-144 h	407	455	teilweise vernetzt		
B2S8-50-120 h	389	432	22 600	119 500	5,26

Bei **B2S8-50** wird dagegen eine bimodale Verteilungskurve erhalten. Dabei weisen die beiden Peaks die gleiche Intensität auf, was die Massenverhältnisse von 50:50 der eingesetzten Polymere **B2** und **S8** widerspiegelt. Werden nun die Molmassenverteilungen vor und nach dem FT von **B2S8-10** und **B2S8-50** miteinander verglichen, zeigen sich unterschiedliche Verhaltensweisen während des FT. Bei **B2S8-10** kann Folgendes beobachtet werden: nach 48 h verschiebt sich die Kurve in Richtung zu niedrigeren Molmassen, wobei die Kurvenform erhalten bleibt. Dies spricht dafür, dass die Degradation der Polymere dem unzip-Mechanismus folgt [136; 137]. Der PDI Wert ändert sich dabei von 6,13 nach 3,26, was dafür spricht, dass durch die Degradation ein Teil der niedermolekularen Anteile aus der Membran ausgewaschen wird und somit der PDI Wert sich verkleinert. Im Fall von **B2S8-50** kann nach 120 h keine Molmassenabnahme beobachtet werden, was schon in Tabelle 45 zu sehen ist. Auf den REM-Bildern zeigen sich jedoch deutliche Anzeichen dafür, dass die Polymere zum Teil von den Radikalen angegriffen worden sind. Da jedoch die Probe nach 144 h nicht im Eluenten löslich ist, kann keine eindeutige Aussage über die Höhe der Molmassen gemacht werden.

4.3.1.2.5 Membran B2S9 aus Polymer SPE-BAF-OFT (S9) und B2

Innerhalb der unterschiedlichen Massenverhältnisse bei den Membranen aus **S9** und **B2** treten deutliche Molmassenunterschiede auf. Es zeigt sich jedoch, dass mit zunehmendem Anteil des sauren Polymers in der Membran die Molmassen abnehmen. Auch die thermische Stabilität nimmt mit Erhöhung des sauren Polymers **S9** ab, was jedoch erwartet wird. Da bei der thermischen Degradation zuerst die Sulfonsäuregruppen angegriffen werden, nimmt mit steigendem Anteil des sauren Polymers auch die Anzahl der Sulfonsäuregruppen zu und somit sinkt

die thermische Stabilität. Wie bei **B2S8** wird auch bei **B2S9** ein ähnliches Verhalten bei der Massenabnahme beobachtet. Allerdings wird entgegen der Vermutung, dass **B2S9-10** mit einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers die höchste Stabilität aufweisen sollte, der höchste Massenverlust detektiert, was sich in Abbildung 66 zeigt.

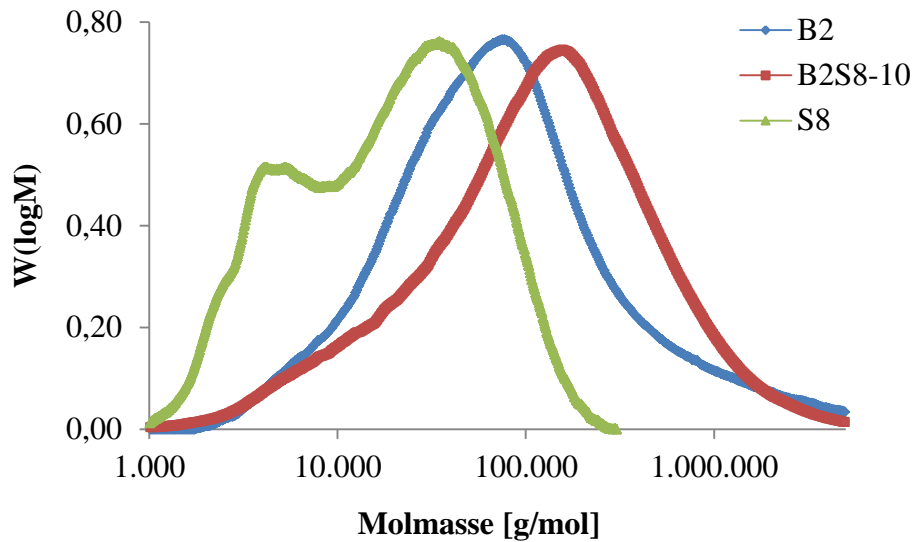


Abbildung 62: Molmassenverteilungen von B2 (blau), B2S8-10 (rot) und S8 (grün) vor dem FT

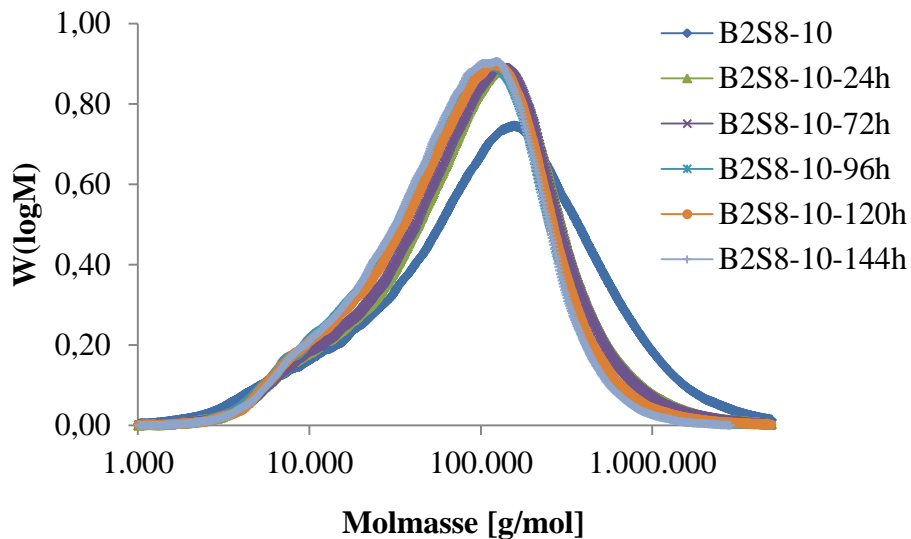


Abbildung 63: Molmassenverteilungen von B2S8-10 vor (blau), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (türkis), 120 h (orange) und 144 h (hellblau) nach dem FT

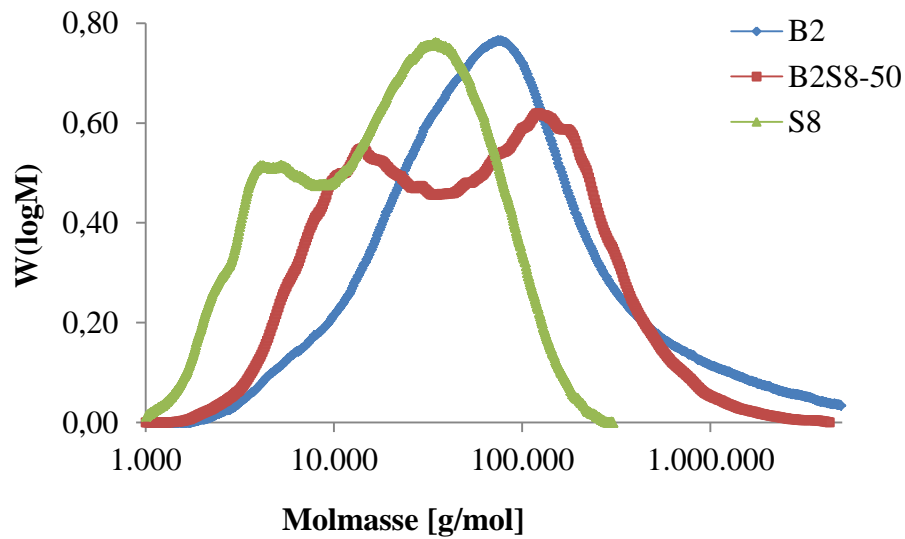


Abbildung 64: Molmassenverteilungen von B2 (blau), B2S8-50 (rot) und S8 (grün) vor dem FT

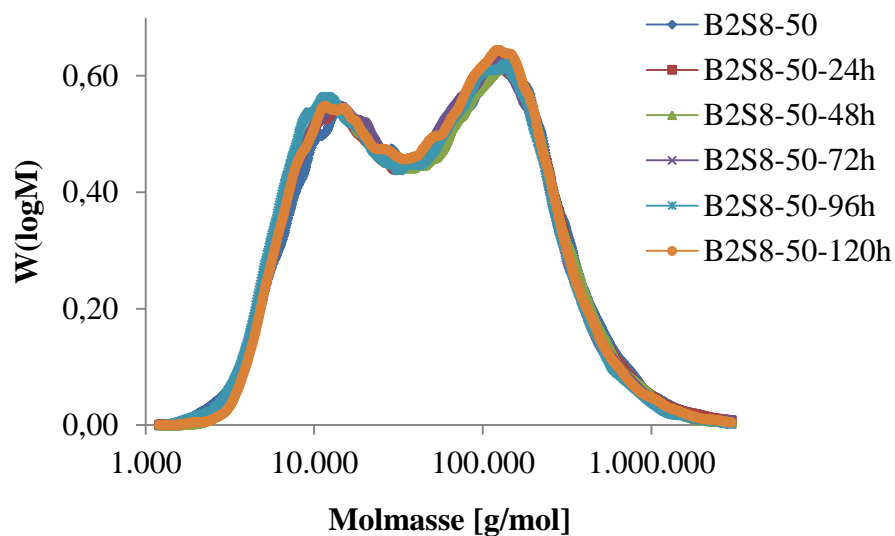


Abbildung 65: Molmassenverteilungen von B2S8-50 vor (blau), 24 h (rot), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (türkis) und 120 h (orange) nach dem FT

Nach 144 h weist **B2S9-10** einen Massenverlust von ca. 10 Gew.% auf. Die übrigen Membranen bewegen sich im Bereich zwischen 6 und 7 Gew.% nach 144 h. Diese Werte liegen im Bereich von reinem **B2**, das nach 120 h ca. 8 Gew.% seiner Masse verloren hat [136]. Anhand des Molmassenverlustes bei **B2S9-10** zeigt sich die schlechte Stabilität während des FT. Nach

144 h weist die Membran einen 50 Gew.% Molmassenverlust auf. Mit zunehmendem Anteil des sauren Polymers nimmt die Molmassenabnahme immer mehr ab und beträgt bei **B2S9-50** lediglich ca. 3 000 g/mol nach 144 h (Tabelle 47). In Abbildung 67 sind die Molmassenverteilungen von **B2S9-10** und die der reinen Polymere dargestellt.

Tabelle 46: Übersicht über die Massenverhältnisse, die Molmassen und die thermische Stabilität der Membranen aus S9 und B2

Membran	S9 [Gew.%]	B2 [Gew.%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
B2S9-10	10	90	37 300	111 100	2,97	454	469
B2S9-20	20	80	35 000	111 200	3,17	448	453
B2S9-30	30	70	30 000	95 000	3,16	467	481
B2S9-40	40	60	16 200	84 100	5,18	460	482
B2S9-50	50	50	19 200	72 000	3,73	442	469
S9	100	-	13 500	29 600	2,20	416	439
B2	-	100	31 800	296 200	9,28	-	500

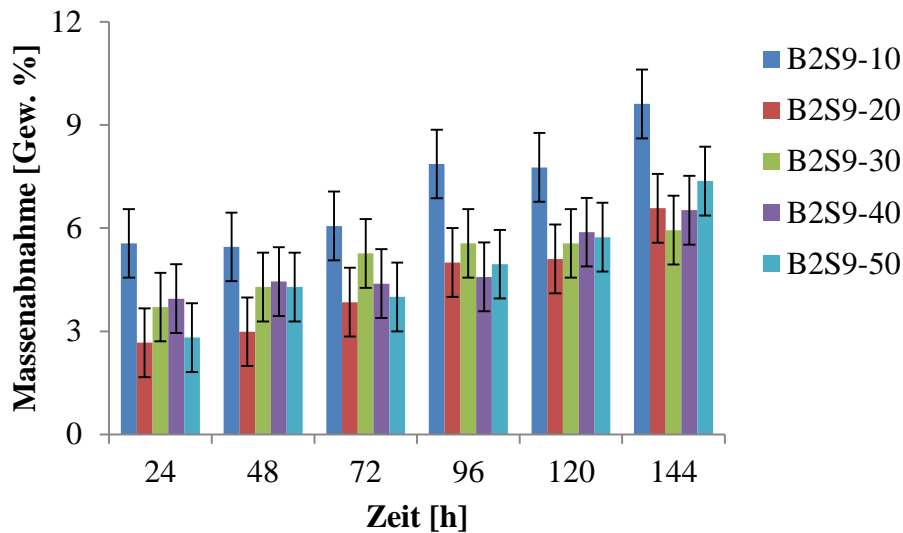


Abbildung 66: Bestimmung der Massenabnahme von B2S9 während des FT

Durch die ionische Vernetzung verbinden sich die beiden Polymere, sodass mittels GPC-Analysen nicht mehr zwischen den Molmassen der beiden Polymere unterschieden werden kann. Somit kann beim FT mittels GPC-Analyse nicht eindeutig festgestellt werden, welches Polymer zuerst von den Radikalen angegriffen wird.

Tabelle 47: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	$T_{\text{SO}_3\text{H}}$ [°C]	T_{backbone} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
B2S9-10-144 h	448	453	21 500	47 000	2,17
B2S9-20-144 h	467	481	29 700	54 900	1,85
B2S9-30-144 h	460	482	18 100	74 600	4,14
B2S9-40-144 h	442	469	18 800	80 200	4,26
B2S9-50-144 h	448	482	16 800	69 100	4,11

Während des FT verhalten sich die Molmassenverteilungskurven von **B2S9-10** unterschiedlich (Abbildung 68). Nach 24 h hat sich die gesamte Kurve zu höheren Molmassen verschoben. Dieses Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden: innerhalb der 24 h werden die in der Membran enthaltenen Oligomere von den Radikalen angegriffen und aus der Membran entfernt. Der hochmolekulare Anteil verbleibt weiterhin in der Membran und das Peakmaximum verschiebt sich zu höheren Molmassen. Danach verschiebt sich die Kurve kontinuierlich zu niedrigeren Molmassen, wobei die Kurvenform erhalten bleibt, was auf den unzip-Mechanismus hindeutet [137].

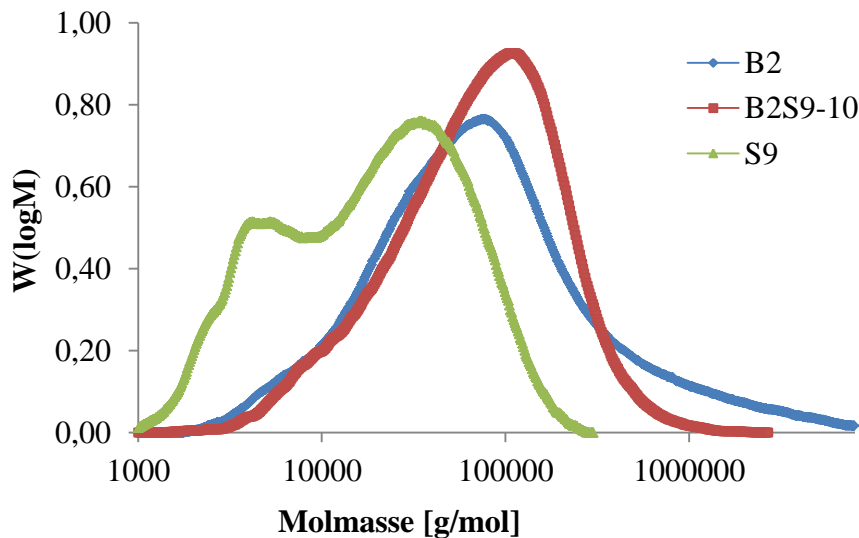


Abbildung 67: Molmassenverteilungen von B2 (blau), B2S9-10 (rot) und S9 (grün) vor dem FT

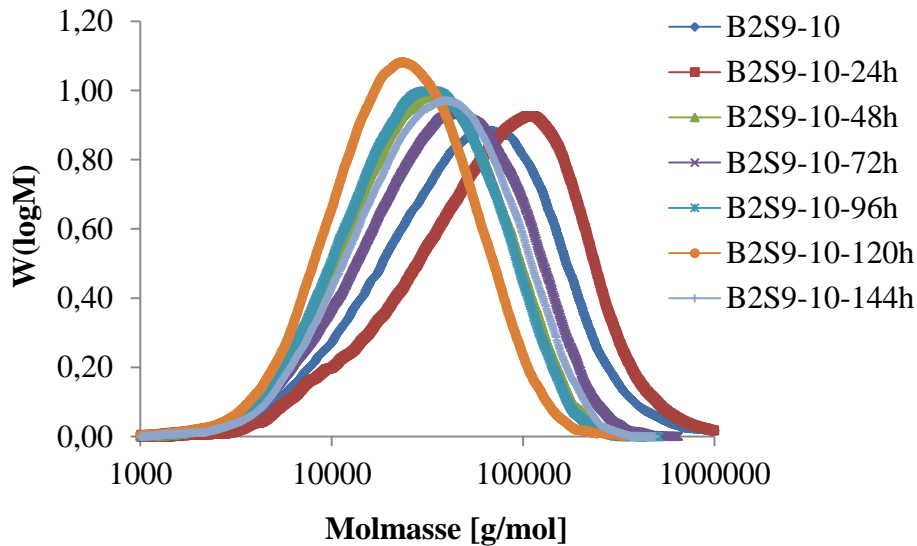


Abbildung 68: Molmassenverteilungen von B2S9-10 vor (blau), 24 h (rot), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (türkis), 120 h (orange) und 144 h (hellblau) nach dem FT

Von 120 h auf 144 h verschiebt sich die Kurve wieder zu höheren Molmassen, was wieder dafür spricht, dass ein Teil vom niedermolekularen Anteil aus der Membran ausgewaschen wird. In Abbildung 69 sind die Molmassenverteilungen von **B2S9-50** vor und während des FT abgebildet. Zu Beginn des FT wird bei **B2S9-50** das gleiche Verhalten wie bei **B2S9-10** festgestellt. Die gesamte Kurve verschiebt sich zu höheren Molmassen, wobei die Kurvenform erhalten bleibt. Erst nach 96 h wird eine Schulter bei niedrigeren Molmassen detektiert, wodurch eine bimodale Kurve erhalten wird. Dieses Verhalten deutet auf den midpoint-Mechanismus hin [136]. Anschließend findet zwar ein geringer Molmassenabbau nach 120 h statt, die Kurvenform bleibt jedoch weiterhin erhalten. Nach 144 h verschwindet der niedermolekulare Anteil und die Verteilung geht wieder in eine monomodale Kurve über. Somit werden zunächst die niedermolekularen Anteile in der Membran von den Radikalen angegriffen, und die Kurve verschiebt sich zu höheren Molmassen. Danach findet die Degradation des hochmolekularen Polymers in der Membran statt, wobei die Makromoleküle der ionischen Vernetzung in der Membran verbleiben und als Schulter im Bereich der niedrigen Molmassen erscheinen. Erst durch weitere Degradation der Polymere werden diese nach 144 h auch aus der Membran ausgewaschen, und die Schulter bei niedrigen Molmassen verschwindet. Anhand der Verschiebungen der Verteilungskurven in den GPC-Analysen zeigt sich, dass im Fall von **B2S9-10** die Verschiebungen viel größer sind als bei **B2S9-50**, sodass die Aussage getroffen werden kann, dass **B2S9-50** eine größere oxidative Stabilität aufweist als **B2S9-10**.

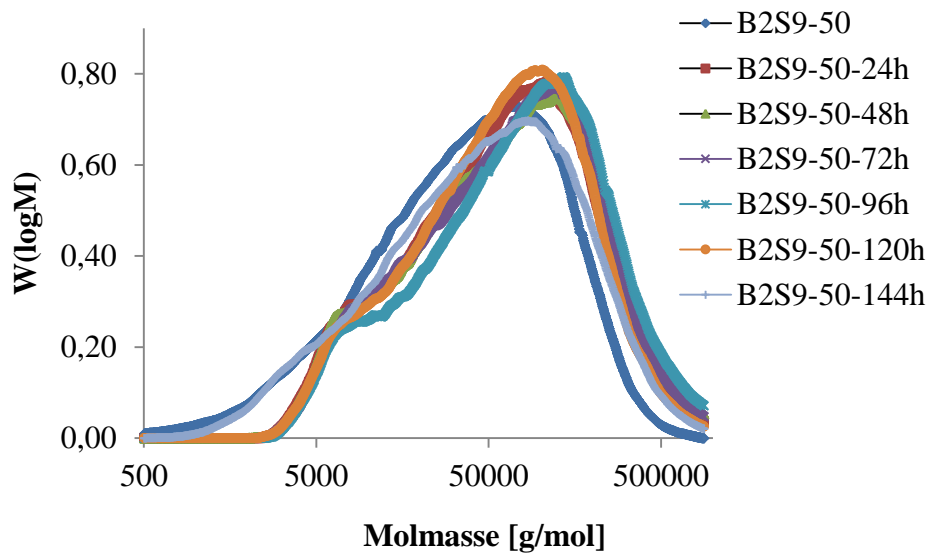


Abbildung 69: Molmassenverteilungen von B2S9-50 vor (blau), 24 h (rot), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (türkis), 120 h (orange) und 144 h (hellblau) nach dem FT

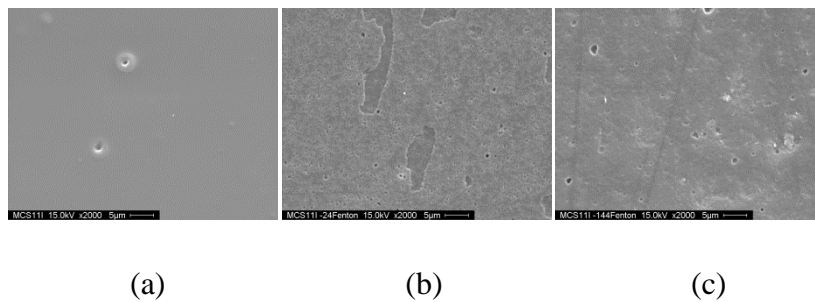


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der Oberfläche von B2S9-50 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Bei allen Membranen aus **S9** und **B2** wird bei den REM-Aufnahmen beobachtet, dass die Oberfläche nach 144 h porös wird und sich Löcher ausgebildet haben, aufgrund der Degradation der Polymeren und deren Auswaschen aus der Membran. Daher ist in Abbildung 70 **B2S9-50** exemplarisch abgebildet.

4.3.1.2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die Basenüberschussblendmembranen untersucht, die aus den in Kapitel 4.2.2 hergestellten Polymeren mit **B2** synthetisiert worden sind. Dabei werden Mischungsverhältnisse von 10-50 Gew.% des sauren Polymers und 90-50 Gew.% von **B2** variiert, und die Blends werden auf ihre thermischen und oxidativen Eigenschaften untersucht. Es konnte keine Abhängigkeit der Membraneigenschaften vom Mischungsverhältnis der Blendkomponenten der Membran beobachtet werden.

Tabelle 48: Übersicht über die Molmassen der Membranen aus B2 vor und nach dem FT

Membran	saures Polymer	Zusammensetzung PBI : Polymer Gew. %	M _w vor FT [g/mol]	M _w nach FT [g/mol]	ΔM _w [g/mol]
B2S3-40	S3	60: 40	262 900	230 000	32 900
B2S4-40	S4	60 : 40	296 400	285 700	10 700
B2S6-10	S6	90 : 10	123 600	146 200	22 600
B2S8-50	S8	50 : 50	125 700	119 500	6 200
B2S9-50	S9	50 : 50	72 000	69 100	2 900

So zeigt **B2S3-40** neben **B2S4** von allen Membrantypen im Hinblick auf den Massenverlust das beste Ergebnis, mit einem Massenverlust von max. 5 Gew.%, wohingegen **B2S6**, **B2S8** und **B2S9** einen Massenverlust von max. 10 Gew.% aufweisen. Da sich **B2S3** und **B2S6** nur geringfügig in der chemischen Struktur unterscheiden, wird ein ähnliches Verhalten vermutet, was jedoch nicht bestätigt werden konnte. Im Fall von **B2S3** zeigt die Membran mit einem Anteil von 40 Gew.% des sauren Polymers die besten Eigenschaften, während bei **B2S6** ein Anteil von 10 bzw. 20 Gew.% des sauren Polymers zu guten Ergebnissen führt. Bei den Membranen **B2S8** und **B2S9** kristallisierte sich ein Massenanteil von 50 Gew.% des sauren Polymers als optimal heraus. In Tabelle 48 sind die Molmassen der verschiedenen Membranen vor und nach dem FT zusammengefasst. Dabei wird von jedem Membrantyp jeweils die beste Membran ausgewählt. Obwohl die Membranen **B2S4** und **B2S3** bei der Massenabnahme das beste Ergebnis zeigen, schneiden sie bei der Molmassenabnahme am schlechtesten ab. In Bezug auf die Molmasse besitzt die Membran **B2S9** mit einem Molmassenverlust von lediglich 2 900 g/mol die höchste Stabilität. Eine mögliche Erklärung für den geringen Molmassenverlust könnte in der thermischen Stabilität der reinen Polymere liegen, da **S9** aufgrund der C-F-Bindungen die höchste thermische Stabilität der reinen untersuchten Polymere aufweist. Durch die Anwesenheit der Hexaisopropyliden-Gruppen im Backbone von **S9** werden die Radikale durch den sterischen Effekt daran gehindert, an den aromatischen C-H-Bindungen anzugreifen [136]. Dieses Verhalten trifft im Fall von **B2S8** ebenfalls zu, da hier die CH₃-Gruppen durch die sterische Hinderung den Radikalangriff blockieren. Somit lässt sich die Reihenfolge der chemischen Stabilität der Polymere sowohl durch sterische Effekte als auch durch die Bindungsstärken erklären. Da die C-S-Bindung die niedrigste Stabilität

aufweist, schneidet die Membran **B2S3** am schlechtesten ab, während die Membran **B2S9**, die C-F-Bindungen enthält, die beste Stabilität aufweist.

Im folgenden Kapitel 4.3.1.3 werden aus denselben Polymeren Basenüberschussblendmembranen mit **PBI OO** hergestellt, und die Blends werden ebenfalls auf ihre thermischen und oxidativen Eigenschaften untersucht.

4.3.1.3 BÜ mit PBI OO (B3)

4.3.1.3.1 Membran B3S3 aus SPTE-TBBT-OFT (S3) und B3

Um eine Aussage über die oxidative Stabilität der hergestellten Blendmembranen aus **B3** treffen zu können, wird zunächst reines **B3** dem FT unterzogen. Dabei zeigt sich in Abbildung 71, dass während des FT die Molmasse nahezu konstant bleibt. In Tabelle 49 sind die Massenverhältnisse sowie die Molmassen und thermischen Stabilitäten der verschiedenen Membranen aus **S3** und **B3** zusammengefasst. Im Gegensatz zu den Membranen mit **B2** besitzen **S3** und **B3** ähnliche Molmassen, was die Ausbildung der ionischen Vernetzung verbessern sollte. Die Membranen aus **B3** und **S3** zeigen das vermutete Verhalten, dass mit steigendem Anteil des sauren Polymers die thermische Stabilität sinkt. Hier zeigt sich ebenfalls, dass durch die ionische Vernetzung, im Gegensatz zu dem reinen Polymer, die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe deutlich erhöht werden kann. So zeigt das reine Polymer **S3** eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe von 332 °C, während bei **B3S3-10** eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe von 454 °C detektiert wird. In Tabelle 50 sind die Ergebnisse nach dem FT zusammengefasst. Es zeigt sich, dass anhand der thermischen Stabilität der Sulfonsäuregruppe keine Aussage über die oxidative Stabilität der Membranen getroffen werden kann, da diese sich während des FT nicht signifikant ändert. Beim Betrachten der Molmassen ergibt sich ein anderes Bild: so zeigen alle Membranen bis auf **B3S3-20** eine Abnahme der Molmasse. Im Fall von **B3S3-20** wird nach dem FT nahezu die gleiche Molmasse erhalten wie vor dem Test. Somit ist nach den GPC-Analysen die Membran **B3S3-20**, welche einen Anteil von 20 Gew.% des sauren Polymers enthält, die stabilste Membran. Dem schließen sich die Membranen **B3S3-30** und **B3S3-50** an, die nach 144 h einen Molmassenverlust von ca. 20 000 g/mol aufweisen. Bei der Membran **B3S3-40** kann keine Aussage über die Molmassen getroffen werden, da sich die Membran nach dem FT im Eluenten nicht vollstän-

dig auflöst, was wahrscheinlich durch eine temporäre Vernetzung, durch Rekombination von Polymerradikalen zustande kommt.

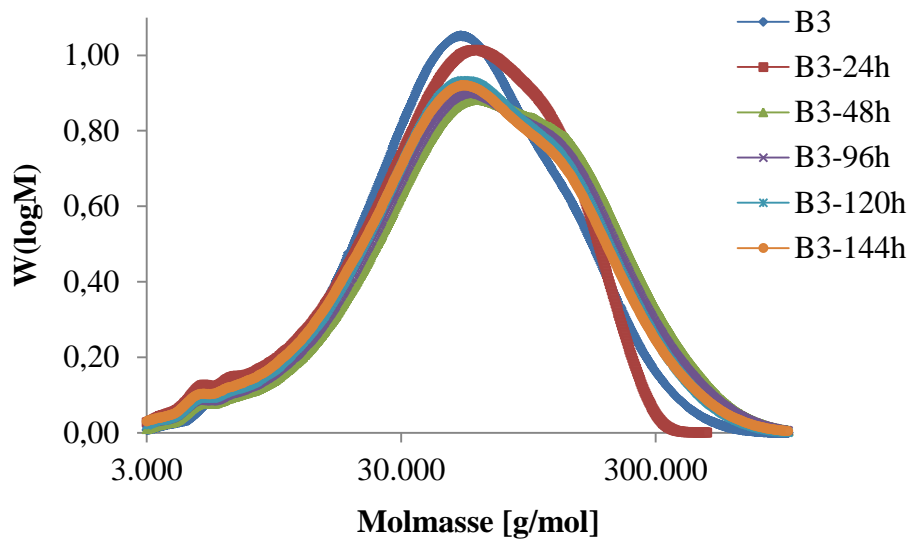


Abbildung 71: Molmassenverteilungen von B3 vor (blau), 24 h (rot), 48 h (grün), 96 h (lila), 120 h (türkis) und 144 h (orange) nach dem FT

Tabelle 49: Übersicht über die Massenverhältnisse sowie die Molmassen und thermische Stabilität der Membranen aus S3 und B3

Membran	S3 [Gew.%]	B3 [Gew.%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
B3S3-10	10	90	48 400	166 700	3,44	454	484
B3S3-20	20	80	29 200	102 800	3,52	456	497
B3S3-30	30	70	36 700	176 800	4,81	397	490
B3S3-40	40	60	16 800	122 500	7,25	410	481
B3S3-50	50	50	31 700	133 900	4,21	379	490
S3	100	-	20 800	65 900	3,16	332	484
B3	-	100	33 400	76 800	2,29	-	470

In Abbildung 72 ist exemplarisch für alle untersuchten Membranen die Molmassenverteilung von **B3S3-30** sowie der reinen Polymere der Blendmembran dargestellt. Durch die ionische Vernetzung kann mittels GPC-Analyse, wie bei den meisten anderen Blendmembranen, nicht mehr zwischen den Molmassen der beiden Polymere unterschieden werden, und es erscheint eine monomodale Kurve, die jedoch aufgrund der unterschiedlichen Molmassen sehr breit ist.

Werden nun die Verteilungskurven vor und nach dem FT miteinander verglichen, zeigt sich im Fall von **B3S3-30**, dass nach 24 h zwar eine Degradation der Polymere stattgefunden hat, die Makromoleküle aber aufgrund der ionischen Vernetzung in der Membran verbleiben. Erst nach 144 h wird der niedermolekulare Anteil durch weitere Degradation der Polymere aus der Membran ausgewaschen, und die Kurve verschiebt sich wieder zu höheren Molmassen (Abbildung 73). Dem entgegen steht **B3S3-10**, bei dem sich die Verteilungskurve jeweils nach 24 bzw. 144 h zu höheren Molmassen verschiebt (Abbildung 74). Laut Tabelle 50 weist die Membran jedoch eine deutliche Molmassenabnahme auf. Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung zu höheren Molmassen könnte die Degradation der Polymere im Bereich unterhalb von 10 000 g/mol sein, die anschließend aus der Membran ausgewaschen werden und nur der hochmolekulare Anteil in der Membran verbleibt, welcher dann durch GPC-Analysen detektiert wird. Es kann nicht eindeutig geklärt werden, ob **B3** oder das saure Polymer **S3** zuerst von den Radikalen angegriffen wird, da beide Polymere ähnliche Molmassen aufweisen und somit nicht mittels GPC-Analyse aufgetrennt werden können.

Tabelle 50: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	T _{SO₃H} [°C]	T _{backbone} [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
B3S3-10-144 h	462	492	27 400	124 500	4,53
B3S3-20-144 h	457	495	28 100	107 200	3,81
B3S3-30-144 h	416	512	35 900	152 000	4,64
B3S3-40-144 h	382	488	Unlöslich im Eluent		
B3S3-50-144 h	389	490	34 800	111 300	4,48

Wird nun die Massenabnahme während des FT in Abbildung 75 betrachtet, ist zu erkennen, dass **B3S3-40** nach 144 h die geringste Massenabnahme mit ca. 1 Gew.% aufweist. Dem entgegen steht **B3S3-10**, das einen Massenverlust von ca. 4 Gew.% erreicht. Somit kann die geringere Stabilität von **B3S3-10** sowohl durch die Molmassen als auch durch den Massenverlust bestätigt werden. Dementsprechend sollte **B3S3-20**, welches nach dem FT keinen Molmassenverlust zeigt, auch die niedrigste Massenabnahme aufweisen. Dies kann jedoch nicht bestätigt werden, da nach 144 h ein Massenverlust von ca. 3 Gew.% auftritt. Die erhaltenen

Massenabnahmen liegen deutlich unterhalb der von reinem **B3**, das nach 120 h ca. 24 Gew.% seiner Masse verloren hat [137].

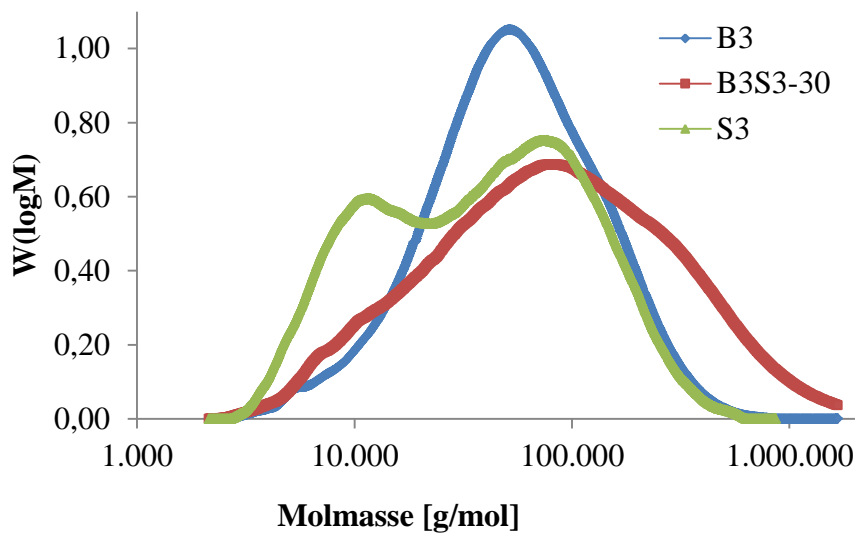


Abbildung 72: Molmassenverteilungen von B3 (blau), B3S3-30 (rot) und S3 (grün) vor dem FT

Somit kann durch die ionische Vernetzung der Molmassenverlust während des FT deutlich verringert werden. Es findet zwar eine Degradation der Polymere statt, aber aufgrund der ionischen Vernetzung verbleiben die Polymere in der Membran, was die Langzeitstabilität der Membran verbessert. Die unterschiedliche Verhaltensweise der Membran aus **S3** und **B3** kann anhand der REM-Aufnahmen nicht eindeutig geklärt werden. Alle Membranen weisen vor dem FT eine homogene Oberfläche auf, wie es in Abbildung 76 exemplarisch für **B3S3-10** zu erkennen ist. Nach 144 h (c) zeigen sich erste Anzeichen für Lochbildung, wobei die Löcher im Größenbereich von 25 μm liegen.

4.3.1.3.2 Membran B3S4 aus SPE-BP-OFT (S4) und B3

Eine Übersicht über die hergestellten Membranen aus **S4** und **B3** sowie deren Molmassen und thermischen Eigenschaften ist in Tabelle 51 zusammengefasst. Durch die ionische Vernetzung kann die thermische Stabilität der Sulfonsäuregruppe um bis zu 100 °C erhöht werden. Die thermische Stabilität nimmt mit steigendem Anteil des sauren Polymers ab, so wie es erwartet wird. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zeigen alle Membranen eine homogene Oberfläche, was in Abbildung 77 exemplarisch für **B3S4-30** abgebildet ist.

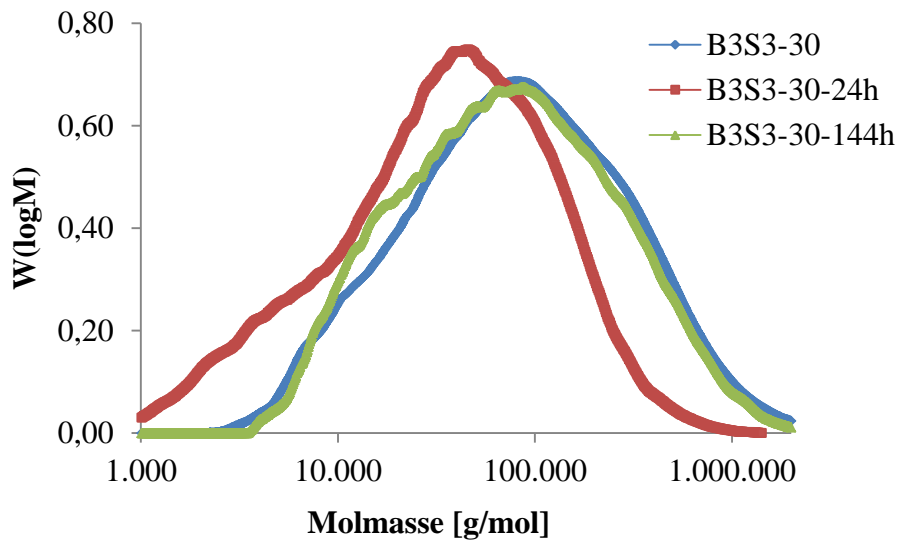


Abbildung 73: Molmassenverteilungen von B3S3-30 vor (blau) und 24 h (rot) bzw. 144 h (grün) nach dem FT

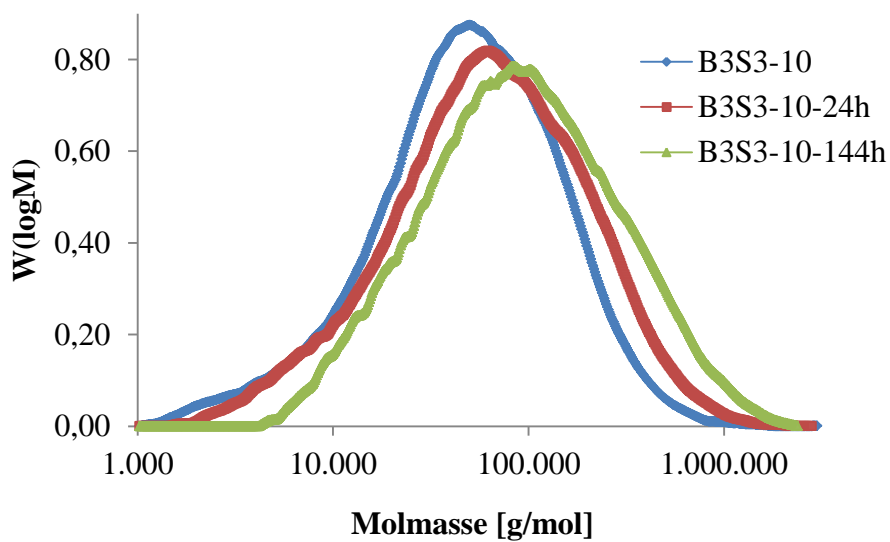


Abbildung 74: Molmassenverteilungen von B3S3-10 vor (blau) und 24 h (rot) bzw. 144 h (grün) nach dem FT

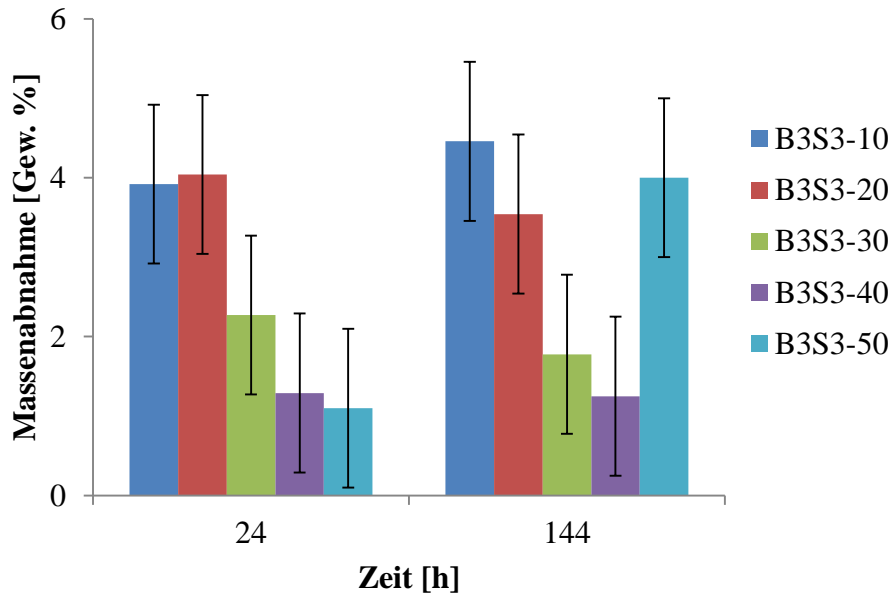


Abbildung 75: Bestimmung der Massenabnahme von B3S3 während des FT

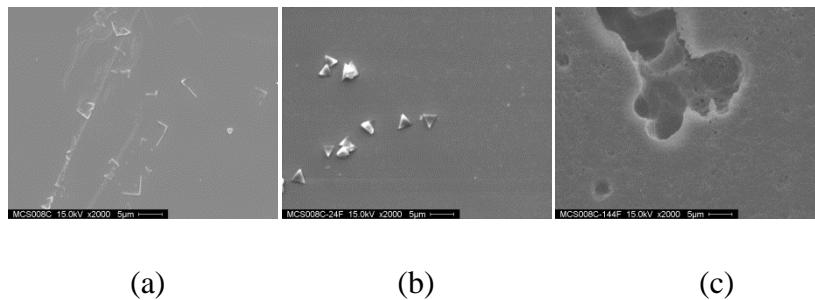


Abbildung 76: REM-Aufnahmen von B3S3-40 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Erst nach 144 h zeigen sich auf den REM-Aufnahmen bei allen Membranen deutliche Anzeichen für Lochbildung (Abbildung 77). Während des FT wird bei allen Membranen sowohl eine Molmassenabnahme als auch eine Abnahme der thermischen Stabilität beobachtet (Tabelle 52). In Abbildung 78 sind die Molmassenverteilungen exemplarisch für die Blendmembran **B3S4-30** sowie die der reinen Polymere dargestellt. Obwohl die reinen Polymere unterschiedliche Molmassen aufweisen, erscheint in der GPC-Analyse eine monomodale Kurve, was durch die ionischen Vernetzung innerhalb der Blendmembran erklärt werden kann. Somit kann während des FT nicht eindeutig bestimmt werden, welches Polymer zuerst von den Radikalen angegriffen wird. Auch anhand des S- bzw. N-Gehalts vor und nach dem

FT kann nicht bestimmt werden, bei welchem Polymer zuerst eine Degradation stattfindet, da die Werte nahezu konstant bleiben (Tabelle 53).

Tabelle 51: Übersicht über die Massenverhältnisse, Molmassen und thermische Stabilität der Membranen aus S4 und B3

Membran	S4 [Gew.%]	B3 [Gew.%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
B3S4-10	10	90	34 200	111 200	3,25	469	494
B3S4-20	20	80	37 500	118 300	3,15	449	484
B3S4-30	30	70	36 700	74 200	2,02	441	484
B3S4-40	40	60	30 900	90 700	2,93	430	476
B3S4-50	50	50	17 800	56 600	3,17	443	492
S4	100	-	14 600	34 300	2,35	335	411
B3	-	100	33 400	76 800	2,29	-	470

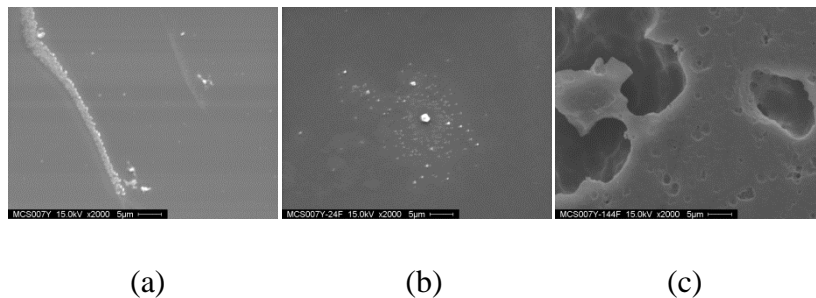


Abbildung 77: REM-Aufnahmen von B3S4-30 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Allerdings ist in Abbildung 79 anhand der Molmassenverteilungen vor und nach dem FT von **B3S4-30** zu erkennen, dass sich nach 24 h die Kurve minimal zu niedrigeren Molmassen verschoben hat. Somit findet eine geringfügige Molmassenabnahme statt, jedoch kann keine Aussage getroffen werden, welches Polymer bevorzugt von den Radikalen angegriffen wird. Im Vergleich dazu zeigt die Membran **B3S4-50** in Abbildung 80, bereits nach 24 h einen Molmassenverlust. Nach 144 h hat sich die Kurve nochmals deutlich zu niedrigeren Molmassen verschoben. Der monomodale Verlauf der Kurven lässt darauf schließen, dass die Degradation der Polymere nach dem unzipp-Mechanismus verläuft [136; 137]. Der Molmassenverlust bei **B3S4-50** von ca. 20 000 g/mol wirkt sich auch bei der Massenabnahme aus, da der höchste Wert mit ca. 6 Gew.% erhalten wird.

Tabelle 52: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	T _{SO₃H} [°C]	T _{backbone} [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
B3S4-10-144 h	488	501	15 900	48 600	3,05
B3S4-20-144 h	431	482	29 800	85 800	2,87
B3S4-30-144 h	423	489	30 500	72 500	2,37
B3S4-40-24 h	418	474	27 200	76 400	2,80
B3S4-50-144 h	417	494	9 800	31 000	3,16

Von **B3S4-40** kann nach 144 h keine Molmassenbestimmung durchgeführt werden, da sich die Probe nicht vollständig im Eluenten löst. Da in der Lösung auch Polymerradikalstellen vorliegen, können diese kurzzeitig rekombinieren und dadurch eine kovalente Vernetzung ausbilden. Diese Vernetzung führt dazu, dass die Membran nicht mehr löslich ist. Beim Massenverlust zeigt sich jedoch, dass **B3S4-40** mit ca. 6 Gew.% im Bereich von **B3S4-50** liegt.

Tabelle 53: N- bzw. S-Gehalt von B3S4-30 vor und nach dem FT

Membran	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	N [%]	S [%]
B3S4-30	36 700	74 200	2,02	8,47	2,10
B3S4-30-144 h	30 500	72 500	2,37	8,49	2,00

Da nach 24 h von **B3S4-40** die Molmasse bestimmt werden kann, zeigt sich hier, dass eine deutliche Molmassenabnahme stattgefunden hat, die den Massenverlust erklärt (Tabelle 52). Beim Betrachten des Diagramms der Massenverluste zeigt sich, dass nach 144 h **B3S4-40** und **B3S4-50** ca. 6 Gew.% ihrer Masse verloren haben. Im Gegensatz dazu, haben die Membranen **B3S4-10**, **B3S4-20** und **B3S4-30** einen Massenverlust von ca. 4 Gew.% (Abbildung 81).

4.3.1.3.3 Membran B3S6 aus SPTE-BPT-OFT (S6) und B3

Die Membranen **B3S6** bestehen aus dem sauren Polymer **S6** und **B3**. Dabei wird das **B3** im Überschuss eingesetzt und das saure Polymer im Unterschuss, wodurch eine Basenüberschussblendmembran entsteht. In Tabelle 54 sind die Membranen **B3S6** sowie deren Molmas-

sen und thermischen Stabilitäten zusammengefasst. Wie bei den Säureüberschussblendmembranen kann auch hier die thermische Stabilität durch die ionische Vernetzung deutlich verbessert werden.

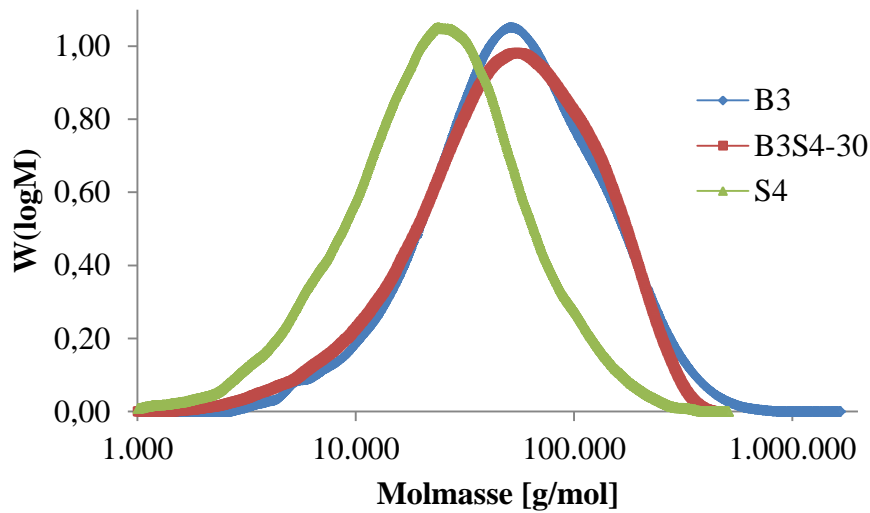


Abbildung 78: Molmassenverteilungen von B3 (blau), B3S4-30 (rot) und S4 (grün) vor dem FT

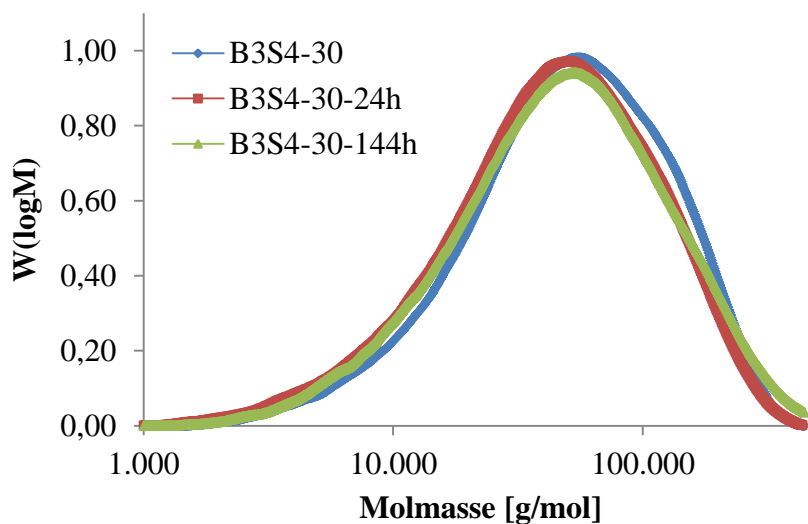


Abbildung 79: Molmassenverteilungen von B3S4-30 vor (blau) und 24 h (rot) bzw. 144 h (grün) nach dem FT

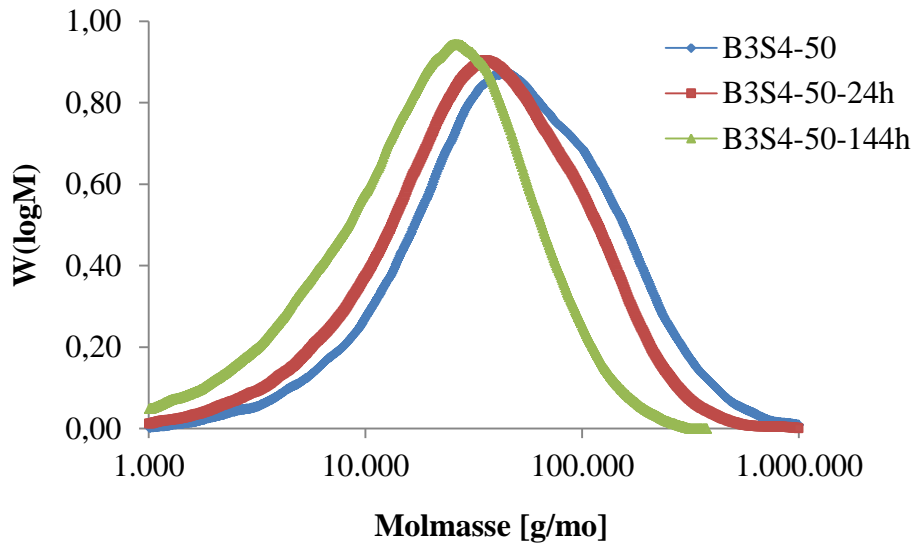


Abbildung 80: Molmassenverteilungen von B3S4-50 vor (blau), 24 h (rot) bzw. 144 h (grün) nach dem FT

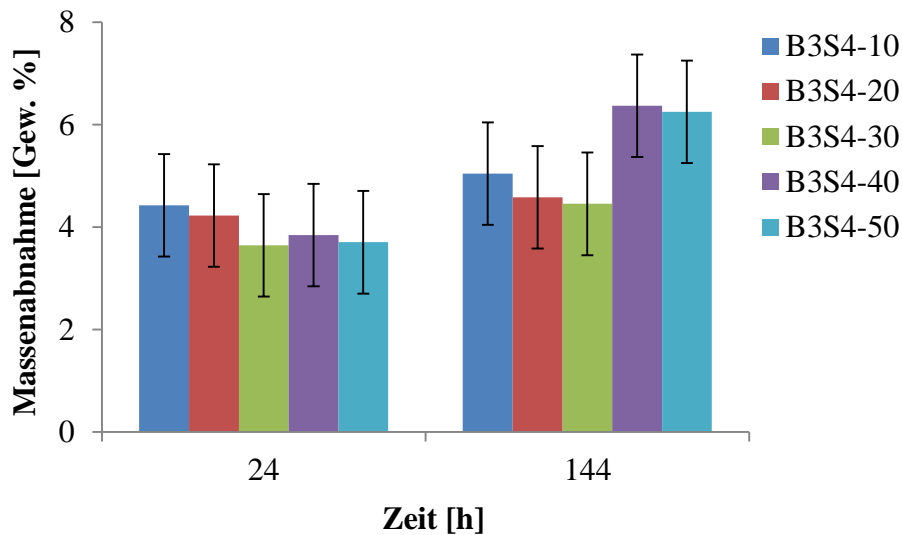


Abbildung 81: Bestimmung der Massenabnahme von B3S4 während des FT

Die höchste Stabilität wird mit einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers erreicht, mit einer Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe von 452 °C. Mit zunehmendem Gehalt des sauren Polymers sinkt die thermische Stabilität langsam ab und beträgt bei **B3S6-50** „nur“ noch 401 °C. Diese Werte liegen jedoch immer noch weit oberhalb der Betriebstemperatur einer Mitteltemperaturbrennstoffzelle. Nach dem FT werden bei den Membranen die thermische Stabilität, Molmasse und der Massenverlust bestimmt. Je stabiler die Membran ist, desto geringer sind die Abnahmen der thermischen Stabilität sowie der Molmasse und der Massenverlust. Im Fall von **B3S6** zeigt sich, dass alle Membranen nach 144 h einen Massenverlust

von ca. 10 Gew.% aufweisen, wobei **B3S6-30** eine Ausnahme bildet. Nach 120 h besitzt **B3S6-30** den gleichen Massenverlust wie die übrigen Membranen. In dem Zeitraum 120-144 h verliert die Membran jedoch ca. 20 Gew.% seiner Masse und schneidet somit von den Membranen am schlechtesten ab (Abbildung 82).

Tabelle 54: Übersicht über die Massenverhältnisse, Molmassen und thermische Stabilität der Membranen aus S6 und B3

Membran	S6 [Gew.%]	B3 [Gew.%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
B3S6-10	10	90	21 600	31 400	1,45	452	467
B3S6-20	20	80	28 100	39 600	1,41	455	468
B3S6-30	30	70	29 500	46 900	1,59	436	467
B3S6-40	40	60	34 500	61 500	1,78	410	468
B3S6-50	50	50	17 400	58 900	3,37	401	474
S6	100	-	7 500	12 900	1,74	368	427
B3	-	100	33 400	76 800	2,29	-	470

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von **S6** gegenüber **B3** schneidet die Membran **B3S6-50** mit einem Anteil von 50 Gew.% des sauren Polymers am schlechtesten ab. Reines **B3** zeigt während des FT eine Massenabnahme von ca. 24 Gew.% nach 120 h. Somit weisen die Basenüberschussblendmembranen im Gegensatz zu reinem PBI eine deutlich bessere oxidative Stabilität auf, die durch die ionische Vernetzung erklärt werden kann. Werden die Molmassen vor und nach dem FT miteinander verglichen, zeigt sich, dass **B3S6-50** den größten Molmassenverlust zeigt (Tabelle 54 und 55). Somit ergibt sich, dass mit steigendem Anteil des sauren Polymers die Stabilität der Membran sinkt. So weist **B3S6-10** nach 144 h einen Molmassenverlust von ca. 3 000 g/mol auf, während **B3S6-50** ca. 40 000 g/mol seiner Molmasse verloren hat. Warum jedoch **B3S6-30** nach 144 h einen so hohen Massenverlust aufweist, kann anhand der GPC-Daten nicht erklärt werden. In Abbildung 83 sind die Molmassenverteilung von **B3S6-30** sowie der reinen Polymere abgebildet. Trotz der deutlich unterschiedlichen Molmassen wird aufgrund der ionischen Vernetzung eine monomodale Kurve für **B3S6-30** erhalten, die im hochmolekularen Bereich eine leichte Schulter zeigt. Die Molmassenverteilungen vor und nach dem FT sind in Abbildung 84 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass nach 144 h die Schulter im hochmolekularen Bereich verschwunden ist und sich

gleichzeitig eine neue Schulter im niedermolekularen Bereich ausgebildet hat. Somit hat eine Degradation der Polymeren stattgefunden, jedoch verbleiben die niedermolekularen Anteile der Polymere aufgrund der ionischen Vernetzung in der Membran und bilden eine Schulter im niedermolekularen Bereich.

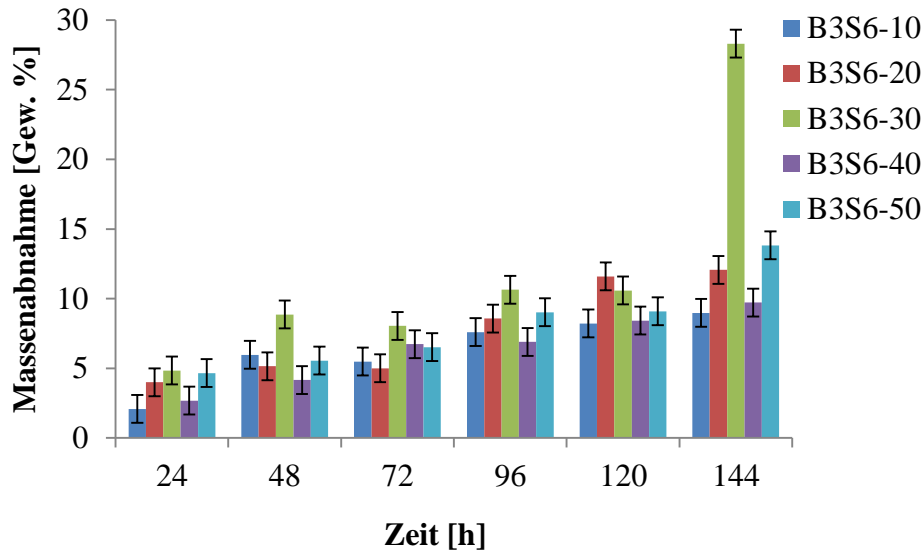


Abbildung 82: Massenverlust der Membranen B3S6-10 (blau), B3S6-20 (rot), B3S6-30 (grün), B3S6-40 (lila) und B3S6-50 (türkis) während des FT

Durch die Molmassenabnahme der Polymeren und das Auswaschen von niedermolekularen Anteilen zeigen sich bereits nach 24 h (b) erste Anzeichen von Lochbildung in der Membran, die in Abbildung 85 deutlich zu erkennen sind. Die unbehandelte Membran **B3S6-30** (a) besitzt eine homogene Oberfläche.

Tabelle 55: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
B3S6-10-144 h	449	462	20 800	28 300	1,36
B3S6-20-144 h	445	467	20 800	29 600	1,42
B3S6-30-144 h	432	449	20 300	29 800	1,46
B3S6-40-144 h	423	474	20 400	28 900	1,41
B3S6-50-144 h	380	440	11 700	19 100	1,62

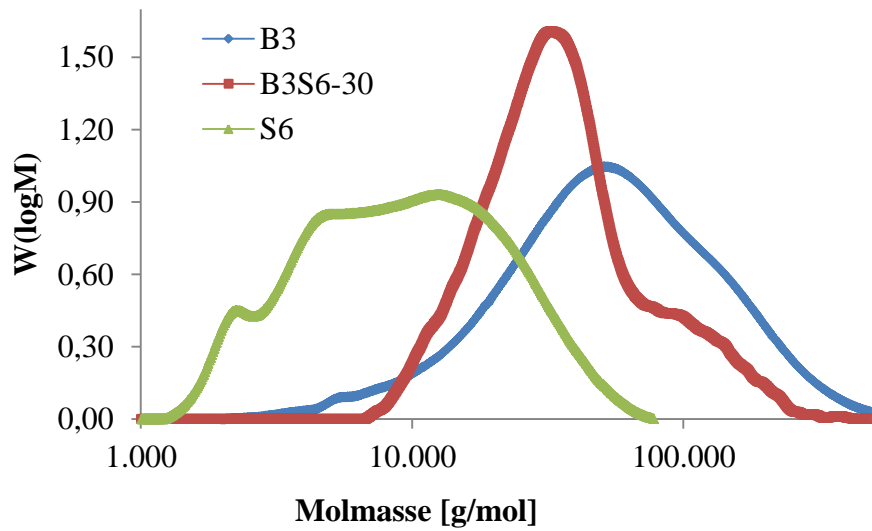


Abbildung 83: Molmassenverteilungen von B3S6-30 (rot), B3 (blau) und S6 (grün) vor dem FT

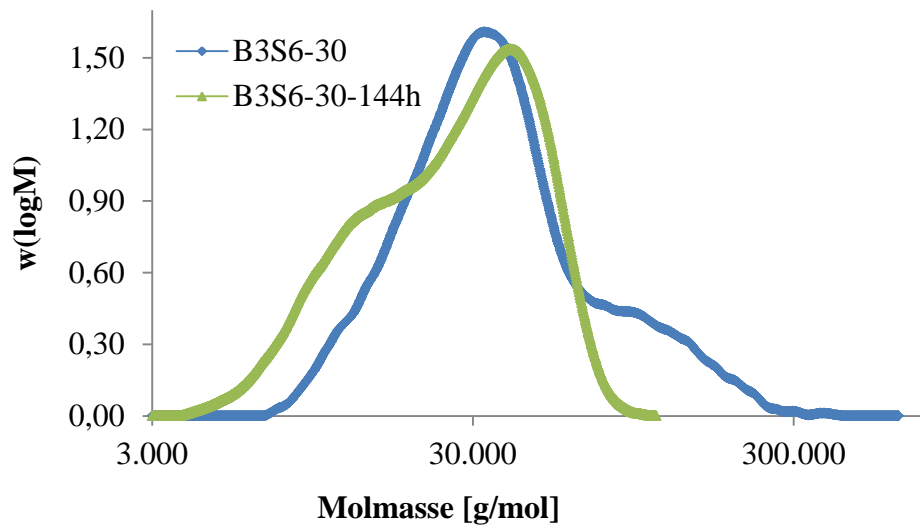


Abbildung 84: Molmassenverteilungen von B3S6-30 vor (blau) und 144 h (grün) nach dem FT

Nach 144 h (c) ist auf der REM-Aufnahme eine poröse Oberfläche zu erkennen, die durch das Auswaschen von niedermolekularen Anteilen zustande kommt.

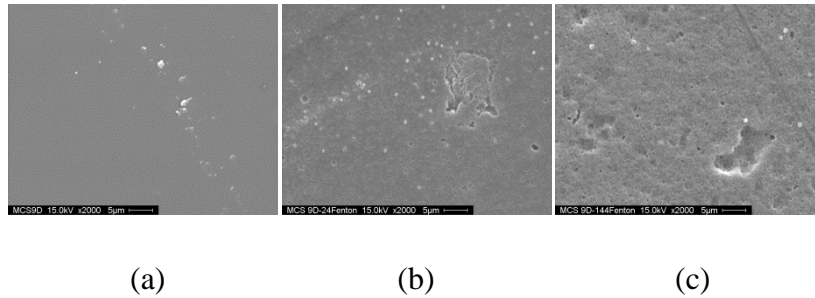


Abbildung 85: REM-Aufnahmen von B3S6-30 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

4.3.1.3.4 Membran B3S8 aus SPE-BA-OFT (S8) und B3

In Tabelle 56 ist eine Übersicht über die hergestellten Membranen aus **S8** und **B3** sowie deren thermische Eigenschaften und Molmassen zusammengefasst. Für die Membranen aus **S8** und **B3** werden sehr unterschiedliche Molmassen erhalten. So wird für **B3S8-10** eine Molmasse von 36 200 g/mol detektiert, während **B3S8-20** eine Molmasse von 132 800 g/mol aufweist. Da die Stabilität mit zunehmender Molmasse steigt, sollte die Membran **B3S8-20** von den Membranen aus **S8** und **B3** während des FT die besten Ergebnisse zeigen. Erste Erkenntnisse über die Stabilität der Membranen liefert der Massenverlust während des FT in Abbildung 86. **B3S8-20** hat nach 144 h lediglich ca. 2 Gew.% seiner Masse verloren, während **B3S8-40** einen Massenverlust von ca. 20 Gew.% zeigt.

Tabelle 56: Übersicht über die Massenverhältnisse, Molmassen und thermische Stabilität der Membranen aus S8 und B3

Membran	S8 [Gew.%]	B3 [Gew.%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
B3S8-10	10	90	26 400	36 200	1,37	461	461
B3S8-20	20	80	60 100	132 800	2,20	458	474
B3S8-30	30	70	31 100	42 700	1,37	450	475
B3S8-40	40	60	21 100	29 800	1,41	433	482
B3S8-50	50	50	33 200	47 900	1,44	420	474
S8	100	-	9 600	16 000	1,67	381	411
B3	-	100	33 400	76 800	2,29	-	470

Anhand des Diagramms ist zu erkennen, dass durch die hohe Molmasse von **B3S8-20** die Stabilität größer ist als bei den anderen Membranen aus **S8** und **B3**. Die übrigen Membranen liegen im Bereich von reinem **B3**, das nach 120 h bereits ca. 24 Gew.% seiner Masse verloren hat [137].

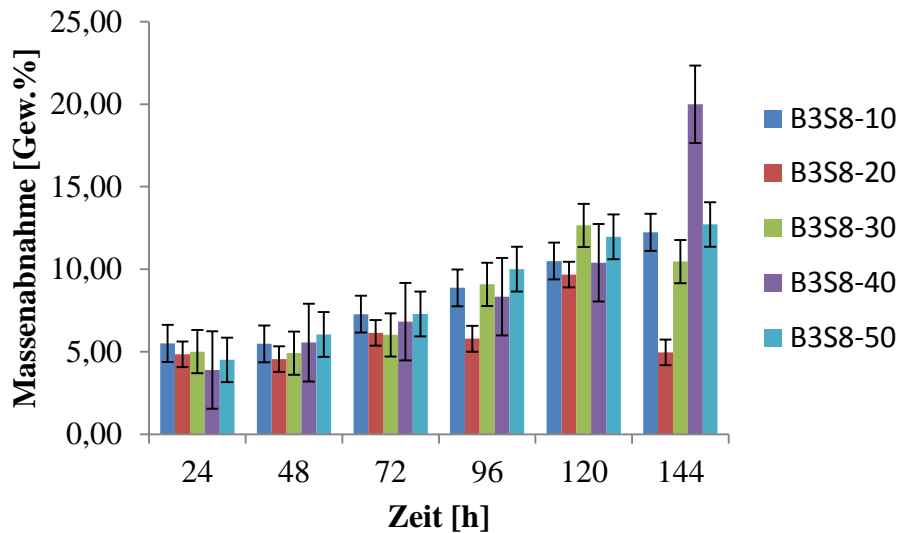


Abbildung 86: Bestimmung der Massenabnahme von B3S8 während des FT

Dennoch tritt während des FT bei **B3S8-20** ein Molmassenverlust auf, der im Bereich von ca. 10 000 g/mol liegt. In Tabelle 57 sind die Ergebnisse des Molmassenverlustes der Membranen **B3S8** zusammengefasst. Neben der Molmassenabnahme bei **B3S8-20** tritt auch eine Verbreiterung der Molmassenverteilung ein, und es erhöht sich der PDI von 2,20 auf 4,10. Durch die Degradation der Polymere entstehen Oligomere, die aufgrund der ionischen Vernetzung jedoch in der Membran verbleiben und somit den Wert des PDI erhöhen.

Tabelle 57: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	T _{SO₃H} [°C]	T _{backbone} [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
B3S8-10-144 h	463	468	24 700	32 800	1,32
B3S8-20-144 h	450	471	30 100	123 500	4,10
B3S8-30-144 h	450	462	29 900	39 500	1,31
B3S8-40-144 h	427	473	24 800	35 700	1,43
B3S8-50-144 h	412	462	29 800	42 100	1,41

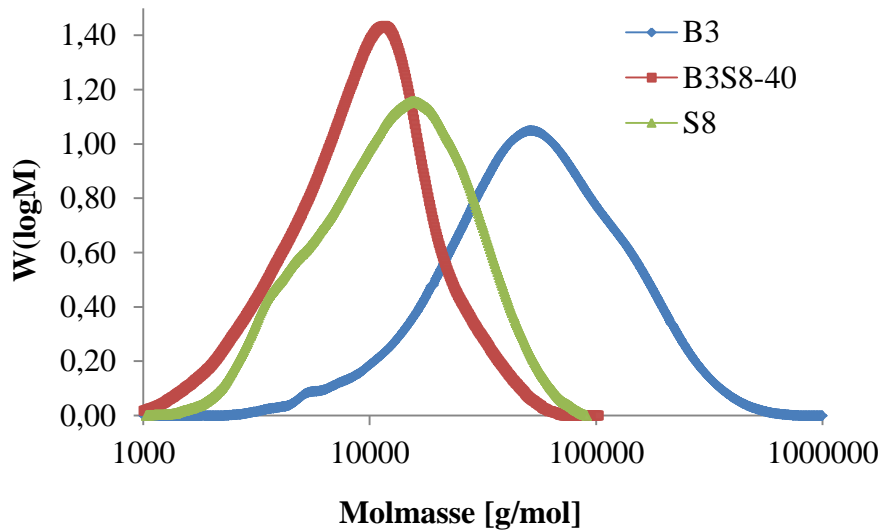


Abbildung 87: Molmassenverteilungen von B3 (blau), B3S8-40 (rot) und S8 (grün) vor dem FT

Um den hohen Massenverlust von **B3S8-40** zu erklären, sind zunächst in Abbildung 87 die Molmassenverteilungen der reinen Polymere sowie der Basenüberschussblendmembran abgebildet. Trotz der großen Molmassenunterschiede der beiden Polymere ist mittels GPC-Analyse nicht möglich, den Blend in seine Komponenten aufzutrennen, und es erscheint eine monomodale Kurve für **B3S8-40**. Durch die ionische Vernetzung wechselwirken die beiden Polymere miteinander, und in der GPC-Analyse wird eine scheinbar monomodale Verteilungskurve detektiert. Somit kann durch die GPC-Analyse keine eindeutige Aussage gemacht werden, bei welchem Polymer zuerst die Degradation stattfindet. Warum **B3S8-40** nach 144 h so einen großen Massenverlust aufweist, kann auch anhand der Molmassenverteilungen vor und nach dem FT nicht erklärt werden. In Abbildung 88 sind die Molmassenverteilungskurven von **B3S8-40** vor und nach dem FT dargestellt. Erst nach 120 h in der Fenton-Lösung verschiebt sich die Kurve zu höheren Molmassen, und es wird anschließend keine Molmassenabnahme mehr detektiert. Nach 120 h liegen auch niedermolekulare Anteile in der Membran vor, die durch die Fenton-Lösung aus der Membran ausgewaschen werden, wodurch eine höhere Molmasse detektiert wird [137]. Die Kurvenform bleibt dabei erhalten, was für den unzip-Mechanismus spricht [136]. Anhand der REM-Aufnahmen von **B3S8-40** zeigen sich deutliche Degradationsspuren nach dem FT. Nach 24 h in der Fenton-Lösung ist auf der REM-Aufnahme in Abbildung 88 deutlich eine poröse Oberfläche zu erkennen. Nach 144 h sind die Löcher bzw. die poröse Oberfläche der Membran noch ausgeprägter.

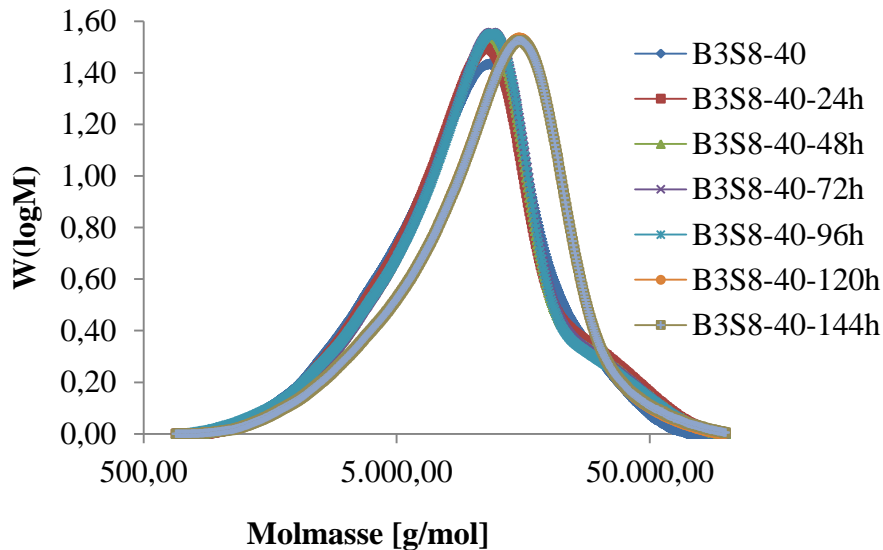


Abbildung 88: Molmassenverteilungen von B3S8-40 vor (blau), 24 h (rot), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (türkis), 120 h (orange) und 144 h (braun) nach dem FT

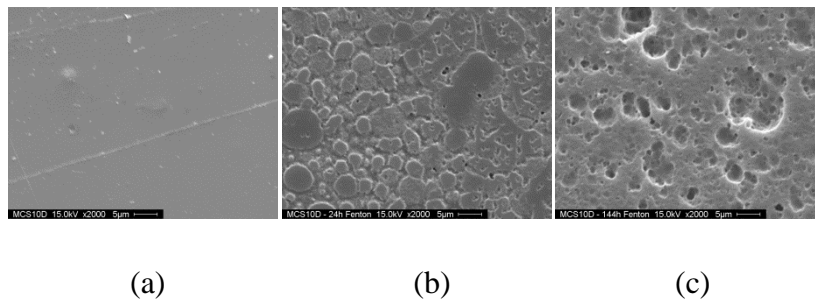


Abbildung 89: REM-Aufnahmen von B3S8-40 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

4.3.1.3.5 Membran B3S9 aus SPE-BAF-OFT (S9) und B3

Für die Herstellung der Membran **B3S9** werden **S9** und **B3** in DMAc gelöst und anschließend auf einer Glasplatte gerakelt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird bei **B3S9-10**, **B3S9-20** und **B3S9-30** eine transparente Membran erhalten. Dementgegen stehen die Membranen **B3S9-40** und **B3S9-50**, die bereits nach dem Abdampfen nicht transparent sind, was für eine Phasenseparation sprechen könnte. Eine Übersicht über die thermische Stabilität und die Zusammensetzung der einzelnen Membranen ist in Tabelle 58 dargestellt. Trotz der Intransparenz von **B3S9-50** kann eine Erhöhung der thermischen Stabilität gemessen werden, während bei **B3S9-40** die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe sogar unterhalb der des reinen Polymers liegt.

Tabelle 58: Übersicht über die Massenverhältnisse, Molmassen und thermische Stabilität der Membranen aus S9 und B3

Membran	S9 [Gew. %]	B3 [Gew. %]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	T_{SO_3H} [°C]	$T_{backbone}$ [°C]
B3S9-10	10	90	42 900	68 500	1,59	461	467
B3S9-20	20	80	46 900	72 300	1,53	437	458
B3S9-30	30	70	44 400	73 600	1,65	437	475
B3S9-40	40	60	41 900	66 500	1,58	406	460
B3S9-50	50	50	46 200	76 600	1,65	432	459
S9	100	-	13 500	29 600	2,20	416	439
B3	-	100	33 400	76 800	2,29	-	470

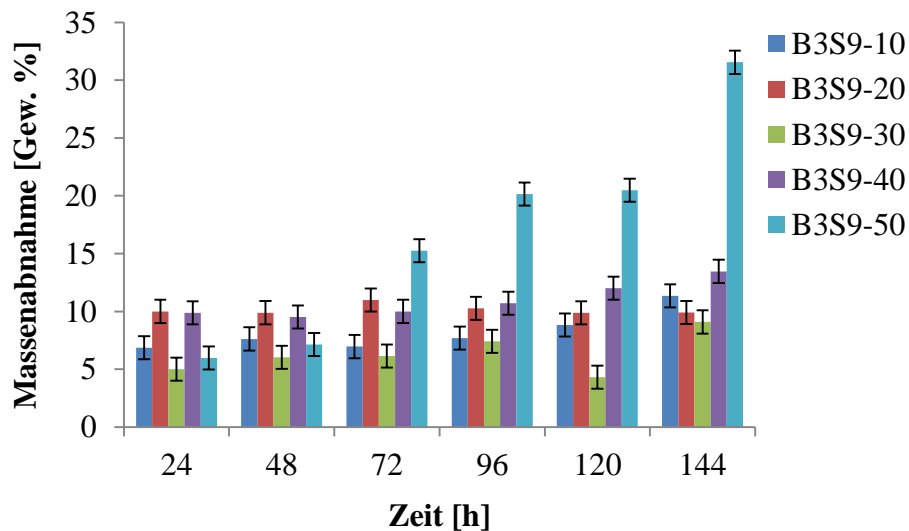


Abbildung 90: Massenabnahme der Membranen aus S9 und B3 während des FT

Bei den bisher untersuchten Membranen in dieser Arbeit konnte mit Zunahme des sauren Polymers im Blend eine Erniedrigung der thermischen Stabilität beobachtet werden. In Fall von **B3S9** zeigt sich dieses Verhalten jedoch nicht. Die höchste Stabilität besitzt **B3S9-10** mit 461 °C, das 10 Gew.% des sauren Polymers enthält. Anschließend fällt die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäure bei **B3S9-20** um ca. 30 °C ab und bleibt dann nahezu konstant.

In Abbildung 90 weisen die Membranen nach 144 h einen Massenverlust von max. 10 Gew.% auf. Einzige Ausnahme bildet **B3S9-50**, die nach 144 h ca. 30 Gew.% ihrer Masse verloren hat. Schon zwischen 48 h und 72 h fällt die Kurve von **B3S9-50** linear ab, während bei den

anderen Membranen die Kurven nahezu in eine Gerade übergehen. Anhand des Molmassenverlustes kann dieses Verhalten nicht erklärt werden, da **B3S9-30** einen ähnlichen Molmassenverlust aufweist und trotzdem nur einen Massenverlust von ca. 10 Gew.% zeigt.

Tabelle 59: Bestimmung der Molmassenabnahme sowie der thermischen Stabilität während des FT

Membran	T _{SO₃H} [°C]	T _{backbone} [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
B3S9-10-144 h	454	461	41 600	61 300	1,47
B3S9-20-144 h	435	441	39 400	60 500	1,53
B3S9-30-144 h	437	461	42 500	62 900	1,47
B3S9-40-144 h	424	448	40 000	64 600	1,61
B3S9-50-144 h	424	446	43 000	67 500	1,56

In Abbildung 91 sind exemplarisch die Molmassenverteilungen von **B3S9-20** sowie die der reinen Polymere dargestellt. Durch die ionische Vernetzung ist es mittels GPC-Analyse nicht mehr möglich, die unterschiedlichen Molmassen der reinen Polymere aufzutrennen, und es wird eine monomodale Verteilungskurve erhalten. Somit kann während des FT nicht eindeutig bestimmt werden, welches Polymer zuerst von den Radikalen angegriffen wird. Nach welchem Mechanismus die Polymere bzw. die Membran degradieren, kann anhand der Verteilungskurven ermittelt werden. So zeigt sich in Abbildung 91 im Fall von **B3S9-20**, dass sich der Kurvenverlauf während des FT nicht ändert, sondern sich lediglich zu niedrigeren Molmassen verschiebt. Dies spricht für den unzip-Mechanismus, bei dem am Kettenende des Polymers die Radikale angreifen [136]. Die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe bleibt während des FT bei allen Membranen nahezu konstant, während die thermische Stabilität der Polymerkette leicht sinkt. Um die starke Massenabnahme von **B3S9-50** zu erklären, werden die Molmassenverteilungen vor und während des FT betrachtet. Es zeigt sich in Abbildung 93, dass sich die Kurve von **B3S9-50** geringfügig zu niedrigeren Molmassen verschoben hat und sich eine Schulter im niedermolekularen Bereich ausgebildet hat. Dies spricht für den midpoint-Mechanismus. Trotz der Degradation verbleiben die niedermolekularen Anteile aufgrund der ionischen Vernetzung in der Membran. Dieses Verhalten wird auch bei **B3S9-40** beobachtet, während bei **B3S9-10**, **B3S9-20** und **B3S9-30** die Kurvenverläufe sich nicht än-

dern, sondern sich nur in Richtung zu kleineren Molmassen bewegen. Dies wiederum spricht für den unzip-Mechanismus [137; 139].

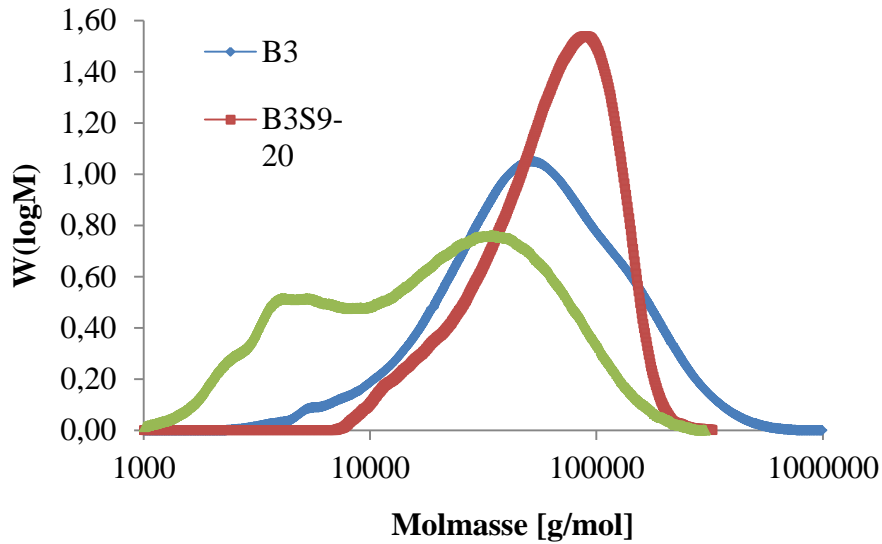


Abbildung 91: Molmassenverteilungen von B3S9-20 (rot), B3 (blau) und S9 (grün) vor dem FT

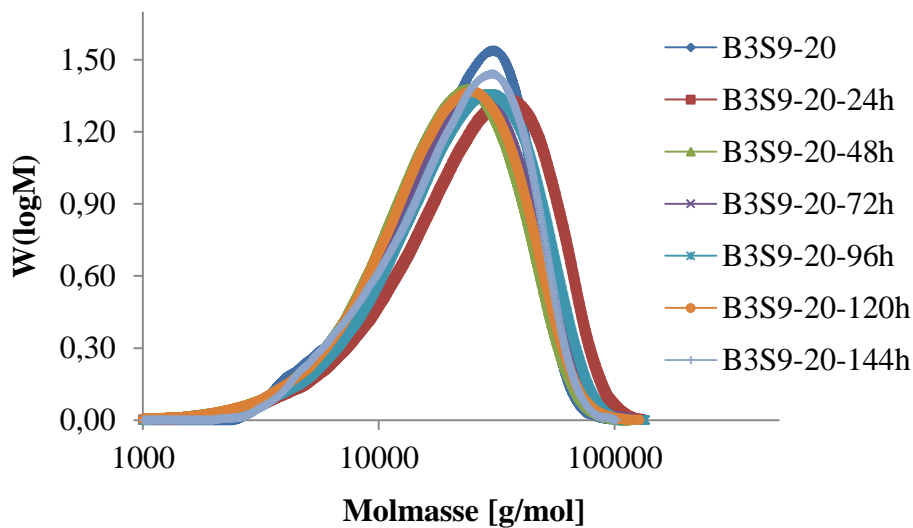


Abbildung 92: Molmassenverteilungen von B3S9-20 vor (blau), 24 h (rot), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (türkis), 120 h (orange) und 144 h (hellblau) nach dem FT

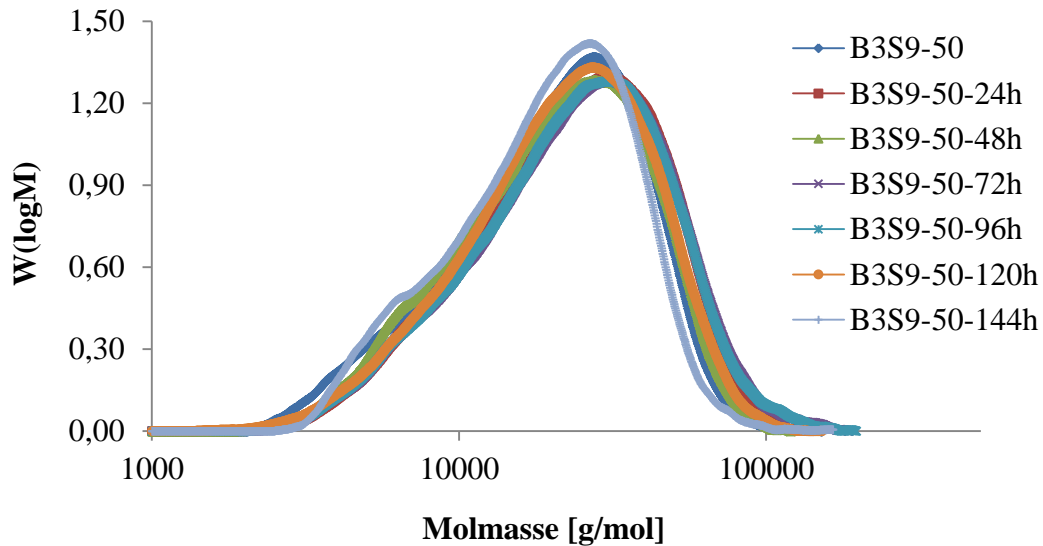


Abbildung 93: Molmassenverteilungen von B3S9-50 vor (blau), 24 h (rot), 48 h (grün), 72 h (lila), 96 h (türkis), 120 h (orange) und 144 h (hellblau) nach dem FT

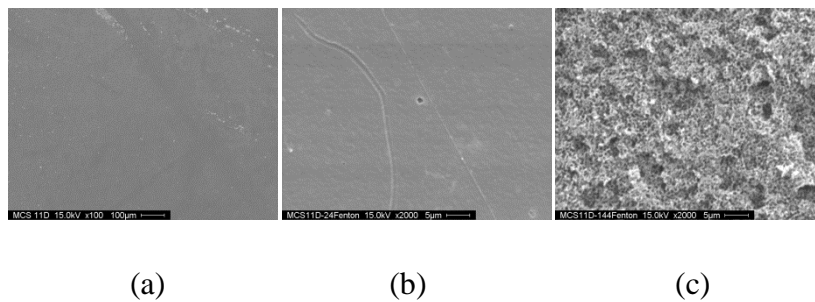


Abbildung 94: REM-Aufnahmen von B3S9-50 vor (a) und 24 h (b) bzw. 144 h (c) nach dem FT

Bei allen Membranen ist, wie in Abbildung 94 exemplarisch für **B3S9-50** dargestellt, nach 144 h eine deutlich poröse Oberfläche auf den REM-Aufnahmen zu erkennen. Zu Beginn und nach 24 h des FT zeigt die Membran noch eine homogene Oberfläche. Trotz der Intransparenz von **B3S9-40** und **B3S9-50** wird bei den REM-Aufnahmen ein ähnliches Verhalten festgestellt.

4.3.1.3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die Basenüberschussblendmembranen aus **B3** und den in dieser Arbeit synthetisierten Polymeren auf ihre thermischen und oxidativen Eigenschaften untersucht. Dabei zeigen **B3S3** und **B3S8** anhand der Massenverluste die besten Ergebnisse, da sie nach 144 h max. 4 Gew.% von ihrer Masse verloren haben. Bei beiden Membranen wird mit einem Anteil von 30 Gew.% des sauren Polymers das beste Ergebnis erzielt. Alle Membranen

zeigen nach 144 h im FT eine poröse Oberfläche, mit beginnender Bildung von Löchern auf den REM-Aufnahmen. In Tabelle 60 sind die Molmassen vor und nach dem FT der besten Membranen aus den jeweiligen Membrantypen zusammengefasst.

Tabelle 60: Übersicht über die Molmassen der Membranen aus B3 vor und nach dem FT

Membran	Polymer	PBI : Polymer [Gew.%]	M _w vor FT [g/mol]	M _w nach FT [g/mol]	ΔM _w [g/mol]
B3S3-30	S3	70 : 30	176 800	152 000	24 800
B3S4-30	S4	70 : 30	74 200	72 500	1 700
B3S6-10	S6	90 : 10	31 400	28 300	3 100
B3S8-30	S8	70 : 30	42 700	39 500	3 200
B3S9-40	S9	60 : 40	66 500	64 600	1 900

Obwohl **B3S3** und **B3S6** von der chemischen Struktur her ähnliche saure Polymere als Vernetzer in der Membran besitzen, zeigen sie unterschiedliche Verhaltensweisen. Während **B3S3** einen Massenverlust von max. 4 Gew.% aufweist, wird bei **B3S6** eine Massenabnahme von 10 Gew.% detektiert. Unterschiedliche Ergebnisse werden auch bei den Molmassenabnahmen im Zusammenhang mit den prozentualen Anteilen des sauren Polymers in der Membran erhalten. So zeigt die Membran **B3S3-30** mit einem Anteil von 30 Gew.% des sauren Polymers **S3** eine Molmassenabnahme von 24 800 g/mol, während bei **B3S6** die Membran **B3S6-10** mit einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers **S6** lediglich einen Molmassenverlust von 3 100 g/mol aufweist. Somit kann erneut festgestellt werden, dass für jeden Membrantyp die beste Zusammensetzung herausgefunden werden muss, selbst wenn die jeweiligen Membranen ähnliche chemische Strukturen besitzen. Bei den Membranen mit **B3** zeigen die Membranen **B3S4-30** und **B3S9-40** mit dem sauren Polymeren **S4** und **S9** die besten Ergebnisse beim Molmassenverlust. In diesem Fall schneidet die Membran mit dem Polymer **S3** am schlechtesten ab, was mit der niedrigeren Bindungsstärke der C-S-Bindung, im Gegensatz zu der C-O- bzw. C-F-Bindung, erklärt werden kann.

4.3.1.4 Zusammenfassung der BÜ aus B1, B2 und B3

Ein Vergleich der Membranen mit **B2** aus Kapitel 4.3.1.2 und den Membranen aus **B3** in Kapitel 4.3.1.3 zeigt, dass aufgrund der sehr hohen Molmasse von **B2** diese Membranen bessere

Ergebnisse zeigen. Die hohen Molmassenunterschiede zwischen **B2** und den sauren Polymeren, führt bei der GPC-Analyse zum Teil zu bimodalen Verteilungen. Dies kann bei den Membranen mit **B3** nicht beobachtet werden, da sowohl die sauren Polymere als auch das **B3** ähnliche Molmassen besitzen und somit als monomodale Verteilung in der GPC-Analyse erscheinen. Die Membranen mit **B2** weisen einen Massenverlust von max. 10 Gew.% auf, während die Membranen mit **B3** zum Teil nach 144 h bereits 30 Gew.% ihrer Masse verloren haben. Ein direkter Vergleich der unterschiedlichen PBI's bei einem Mischungsanteil von 70 Gew.% ist in Tabelle 61 für die Membranen mit **S3** und **S4** zusammengefasst. Es zeigt sich deutlich, dass das **B1** bei beiden Membranen am schlechtesten bei der oxidativen Stabilität abschneidet. So wird bei diesen Membranen der höchste Massenverlust detektiert, und auch die thermische Stabilität nimmt während des FT gegenüber den Membranen mit **B2** und **B3**, am stärksten ab. Durch die Hexafluorisopropyliden-Gruppe im **B2** ist dieses im Vergleich zu **B1** sehr elektronenarm. Da die Radikale jedoch bevorzugt elektronenreiche Aromaten angreifen, ist dies eine Erklärung, warum **B2** eine bessere Stabilität aufweist [135]. Im Fall der Membranen **B3S4** und **B2S4**, wo **S4** als saure Komponente dient, wird sowohl bei der Membran mit **B3** als auch bei der Membran mit **B2** ein Massenverlust von 4 Gew.% bestimmt. Diese Werte liegen weit unterhalb von reinem **B3** bzw. **B2** [137]. Die Molmassenabnahme ist jedoch bei der Membran mit **B2** deutlich höher als bei der Membran mit **B3**. Da **B2** generell eine deutlich höhere Molmasse aufweist als **B3**, besitzt die Membran mit **B2** nach dem FT immer noch eine höhere Molmasse als die Membran mit **B3**. Für eine hohe Lebensdauer in der Brennstoffzelle spielt eine hohe Molmasse eine große Rolle. Im Fall der Membran mit **S3** werden beim Massenverlust ähnliche Ergebnisse erreicht. Generell nimmt die oxidative Stabilität unabhängig vom eingesetzten PBI in folgender Reihenfolge ab: **BS9** > **BS8** > **BS4** > **BS6** > **BS3**. Somit gilt, dass ein Polymersystem umso stabiler gegenüber Radikalangriffen ist, je elektronärmer es ist. Auch eine hohe Bindungsenergie der Verbrückungsglieder führt dazu, dass das Polymer bzw. die Membran eine hohe oxidative Stabilität aufweist. Die beste Membran, die in dieser Arbeit hergestellt werden konnte, ist die Membran **B3S4-30** mit einem Molmassenverlust von lediglich 1 400 g/mol. Insgesamt besitzen alle hergestellten BÜ in dieser Arbeit sehr hohe oxidative Stabilitäten verglichen mit den in der Literatur dargestellten Membranen. Um die realen Leistungen der verschiedenen Membranen aus **B1**, **B2** und **B3** zu bestimmen, werden die Membranen zuerst mit Phosphorsäure dotiert und anschließend in der Brennstoffzelle bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Nur durch *in-situ*-Messungen können eindeutige Aussagen über die Stabilität der verschiedenen Membranen gemacht wer-

den, da sie dort realen Bedingungen ausgesetzt sind. In Kapitel 4.3.2 sind die Brennstoffzellenergebnisse der Blendmembranen aus **B1**, **B2** und **B3** dokumentiert.

Tabelle 61: Vergleich der oxidativen Stabilität der Membranen aus S3 und S4 mit den verschiedenen PBI's bei einem Mischungsverhältnis von 30 Gew.% saures Polymer und 70 Gew.% PBI

Polymer	PBI	Massenverlust [%]	ΔM_w [g/mol]	ΔM_n [g/mol]	ΔT_{SO_3H} [°C]	$\Delta T_{backbone}$ [°C]
S4	B1	10	10 100	2 300	23	31
	B3	4	1 700	6 200	18	5
	B2	4	109 300	34 100	7	14
S3	B1	8	12 200	1 400	42	5
	B3	2	24 800	800	19	22
	B2	3	71 900	2 000	6	6

4.3.2 Polarisationskurven der BÜ

Die hergestellten Membranen aus **B1**, **B2** und **B3** werden unter realen Bedingungen in der Brennstoffzelle getestet. Da es sich um Basenüberschussblendmembranen handelt, müssen diese vor dem Einbau in die Zelle mit Phosphorsäure dotiert werden. Durch das Dotieren erhält die Membran die Fähigkeit, Protonen zu leiten, da PBI selbst ein sehr schlechter Protonenleiter ist [54]. Zwar liegt in der Membran ein gewisser Anteil eines sauren Polymers vor, jedoch dient dieser nur als ionischer Vernetzer und steht somit zur Protonenleitung nicht zur Verfügung. Demnach sollte mit Zunahme des Dotierungsgrades sowohl die Protonenleitfähigkeit als auch die Leistung der Zelle ansteigen. Da die Ergebnisse von Brennstoffzellentests nicht ausschließlich vom Membranmaterial abhängen, sondern auch von zahlreichen anderen Faktoren wie dem Elektrodenmaterial, der Katalysatorart-, -beladung und dem MEA-Herstellungsverfahren, sollten während des Tests gleichbleibende Bedingungen eingehalten werden. Nur so besteht die Möglichkeit, verschiedene Kennlinien miteinander vergleichen zu können und Aussagen über ihre Leistung sowie Stabilität zu erhalten. Demnach ist nicht zwingend zu erwarten, dass ein hoher Dotierungsgrad auch zu einer guten Leistung in der Brennstoffzelle führen muss, wie sich in den folgenden Ausführungen zeigen wird. Für die Basenüberschussblendmembranen wird die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Dotie-

rungsgrad untersucht. Alle weiteren Parameter werden ebenfalls konstant gehalten. In Tabelle 62 sind die eingestellten Parameter zusammengefasst. Der Dotierungsgrad wird auf 400 Gew.% festgelegt, da sich in der Literatur gezeigt hat, dass bei einem Dotierungsgrad zwischen 350-750 Gew.% die Membranen sowohl eine gute Protonenleitfähigkeit als auch eine gute mechanische Stabilität aufweisen [47]. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Membranen werden zum Erreichen eines Dotierungsgrades von 400 Gew.% unterschiedliche Dotierungszeiten benötigt. So benötigen Membranen mit einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers nur wenige Minuten bis zum gewünschten Dotierungsgrad, während Membranen mit einem Anteil von 50 Gew.% des sauren Polymers mehrere Stunden oder sogar Tage benötigen, um den Dotierungsgrad von 400 Gew.% zu erreichen.

Tabelle 62: Zusammenfassung über die Parameter während des Brennstoffzellenbetriebs

Parameter	
Dicke der Membran	100 μm
Dotierungsgrad der Membran	400 Gew. %
GDE (Johnson Matthey)	0,3 mg Pt/cm ²
Aktive Membranoberfläche	25 cm ²
Anpressdruck der GDE	1,5 bar
Anode	H ₂ (200 scm/min)
Kathode	Synthetische Luft (1000 scm/min)
Lambda	1,5
Temperaturbereich	120-180 °C

Bei einigen Membranen mit einem Anteil von 50 Gew.% kann ein Dotierungsgrad von 400 Gew.% nicht erreicht werden, was in den folgenden Kapiteln gezeigt wird. Diese Membranen werden eine Woche in Phosphorsäure bei 130 °C im Ofen eingelegt, wobei sich der Dotierungsgrad innerhalb dieser Zeit nicht weiter erhöht. Durch den hohen Anteil des sauren Polymers ist der ionische Vernetzungsgrad so hoch, dass die Phosphorsäure daran gehindert wird, sich an die freien N-Atome des PBI anzulagern. Gleichzeitig stehen auch weniger freie N-Atome zur Anlagerung zur Verfügung. Dagegen muss bei den Membranen mit einem geringen Anteil des sauren Polymers, vor allem bei 10 Gew.% des sauren Polymers, die Dotierung mit besonderer Vorsicht durchgeführt werden. Diese Membranen nehmen im Gegensatz

zu den Membranen mit 50 Gew.% des sauren Polymers die Phosphorsäure extrem schnell auf, sodass die Membranen mechanisch sehr instabil werden, da sie sehr schnell quellen, was dazu führt, dass sich die Membranen nach kurzer Zeit in der Phosphorsäure auflösen. Demzufolge muss bei der Wahl der Massenverhältnisse der Polymere auch darauf geachtet werden, dass die Membran nach der Dotierung ihre mechanische Stabilität beibehält. Daher soll in diesem Kapitel der Einfluss des ionischen Vernetzers auf die Leistung der Membran bei konstantem Dotierungsgrad untersucht werden. Es werden Polarisationskurven im potentiostatischen Betrieb im Temperaturbereich von 120-180 °C aufgenommen.

Die Kennlinie einer Brennstoffzelle kann in drei typische Bereiche eingeteilt werden: Aktivierungspolarisation, Widerstandspolarisation und Konzentrationspolarisation (Abbildung 95). Die theoretische Spannung einer Wasserstoff-Brennstoffzelle beträgt 1,23 V, was aufgrund von Spannungsverlusten in der Praxis jedoch nicht erreicht wird. Die Spannungsverluste können z.B. von Reaktionshemmungen oder ungenügender Gasdiffusion zustande kommen. Im Bereich von kleinen Zellströmen wird vom elektrokinetischen Bereich oder Aktivierungspolarisation gesprochen. In diesem Fall wird die Kennlinie durch katalytische Prozesse an den Elektroden dominiert. Zunächst müssen die Gase zu den Elektroden geleitet und katalytisch umgewandelt werden. Ein typischer Verlauf für den elektrokinetischen Bereich ist eine exponentiell abfallende Kurve. Im Bereich der Widerstandspolarisation hat der ohmsche Widerstand einen großen Einfluss und die Spannung nimmt linear mit dem Strom ab. Hier herrscht ein Gleichgewicht zwischen An- und Abfuhr der Reaktanden zur Reaktionszone, während im Bereich der Konzentrationspolarisation die Kennlinie durch Transporthemmung und Diffusionsvorgänge der limitierende Faktor ist. Ab diesem Zeitpunkt liegt in der Reaktionszone ein Überschuss der Reaktanden vor, da sie nicht schnell genug nachgeliefert werden können. Dadurch knickt die Kennlinie nach unten ab.

4.3.2.1 Polarisationskurven aus B1

Die Membranen aus **B1** zeigen beim FT im Gegensatz zu den Membranen mit **B2** und **B3** deutlich schlechtere Stabilitäten und werden daher in der Brennstoffzelle auf ihre Leistungen untersucht. Da der FT jedoch mit undotierten Membranen durchgeführt wird, müssen diese Ergebnisse nicht notwendigerweise auch zu einer schlechten Leistung in der Zelle führen. Durch die enthaltene Phosphorsäure kann sich das Verhalten der Membran ändern, daher ist

es wichtig, die dotierten Membranen unter realen Bedingungen *in-situ* zu untersuchen, um Aussagen über die Stabilität der Membran zu erhalten.

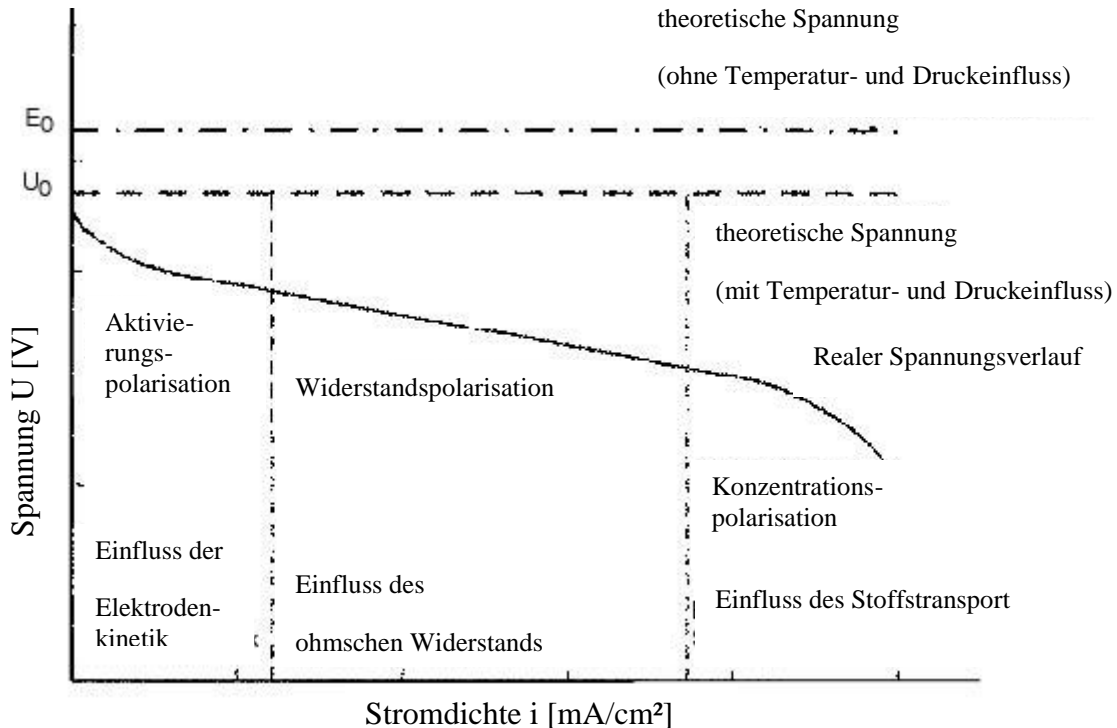


Abbildung 95: Verlauf einer Polarisationskurve in der Brennstoffzelle (140)

In Abbildung 96 sind die Polarisationskurven der Membran **B1S3-30**, die einen Dotierungsgrad von 400 Gew.% besitzt, bei Betriebstemperaturen von 140 °C und 160 °C abgebildet. Die Membranen besitzen nach dem Dotieren immer noch eine gute mechanische Stabilität und können ohne Probleme in die Zelle eingebaut werden. Laut Literatur sollte mit Zunahme der Temperatur die Leistung der Zelle ansteigen [141; 142], was in diesem Fall nicht beobachtet werden kann. Beide Kennlinien verlaufen identisch, und es wird bei einer Spannung von 500 mV eine Stromstärke von 180 mA/cm² erreicht. Die offene Zellspannung der Membranen liegt in beiden Fällen bei 0,82 V. Diese Werte sind vergleichbar mit reinem PBI bei 180 °C, das eine Stromdichte von ca. 200 mA/cm² aufweist [143]. Nach Ende der Messung wird die Membran aus der Zelle ausgebaut und die Elektroden entfernt, um GPC-Messungen durchzuführen. Anhand der GPC-Daten soll die Stabilität nach dem Brennstoffzellenbetrieb ermittelt werden. Da sich jedoch die Elektroden nicht vollständig von der Membran entfernen lassen, können keine Molmassenverteilungen bestimmt werden und somit keine eindeutige Aussage über die Stabilität der Membran in der Brennstoffzelle gemacht werden. In Abbildung 97 ist die Polarisationskurve der Membran **B1S4-30** bei einer Betriebstemperatur von 130 °C dargestellt.

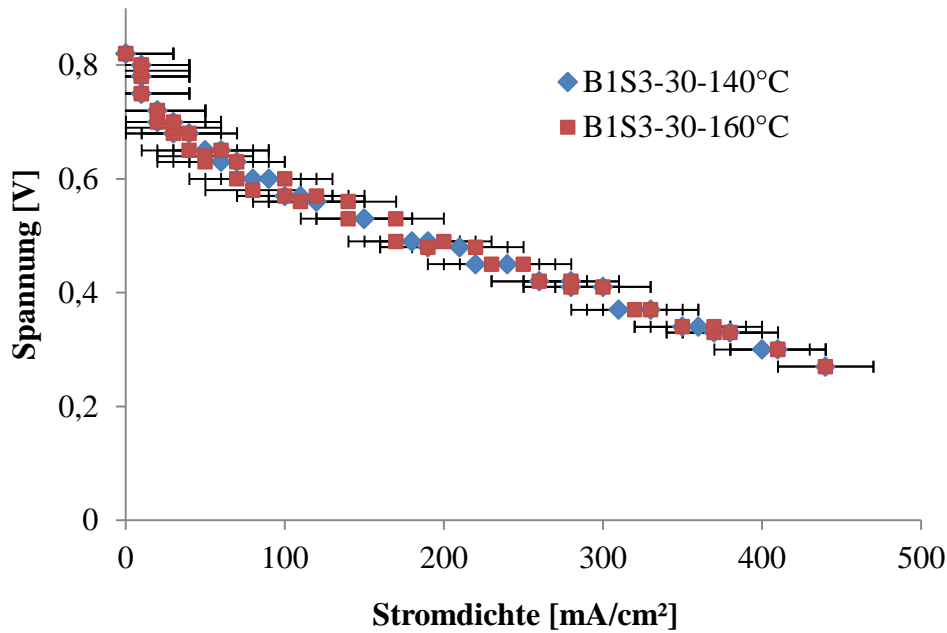


Abbildung 96: Polarisationskurve der Membran B1S3-30 mit einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% bei Betriebstemperaturen von 140 °C (blau) und 160 °C (rot)

Der einzige Unterschied zwischen den zwei erhaltenen Kurven besteht darin, dass die Membran einmal direkt nach dem Dotieren vermessen wird, was die rote Kurve in dem Diagramm zeigt. Die blaue Kurve zeigt die Kennlinie der Zelle nach drei Wochen Lagerung an Luft. Es ist zu erkennen, dass nach drei Wochen die Stromdichte der Zelle deutlich gesunken ist. Es wird nur noch eine Stromdichte von 120 mA/cm² bei einer Spannung von 500 mV erreicht. Somit ist die Stromdichte um den Faktor zwei gesunken, da die Zelle direkt nach dem Dotieren eine Stromdichte von 220 mA/cm² aufweist. Auch der Verlauf der Kurve hat sich innerhalb der drei Wochen geändert, da die Kurve viel steiler verläuft. Da Phosphorsäure stark hygroskopisch ist, kann durch Lagerung der Membran an Luft in die Membran Wasser eindringen, und die so verdünnte H₃PO₄ tritt aus der Membran aus. Bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100 °C verdampft das Wasser, wodurch die Membran austrocknet und es zu einem starken Absinken der H⁺-Leitfähigkeit sowie zu einer verminderten Stromdichte der Zelle kommt. Um dieses Verhalten zu umgehen, sollten die Membranen entweder direkt nach dem Dotieren in die Zelle eingebaut werden, oder, wenn dies nicht möglich sein sollte, unter Luftausschluss aufbewahrt werden. Daher wird die Messung der Membran **B1S4-30** mit einer Membran, die frisch dotiert ist, wiederholt. Die erhaltenen Polarisationskurven sind in Abbildung 98 dargestellt. Die Polarisationskurven werden bei 130, 160 und 180 °C aufgenommen und es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Leistung der Zelle minimal zu-

nimmt. Während bei 130 °C eine Stromdichte von 220 mA/cm² erreicht wird, steigt die Stromdichte bei 180 °C auf einen Mittelwert von 300 mA/cm² an. Innerhalb des Temperaturprofils von 130-180 °C steigt der Hystereseverlauf der Polarisationskurve an. So wird bei 180 °C beim Messverlauf von 1 V zu 300 mV eine Stromdichte von 270 mA/cm² bei 500 mV gemessen, während bei der Messung zurück von 300 mV zu 1 V bei 500 mV eine Stromdichte von 320 mA/cm² erreicht wird (Abbildung 99). Dieses Verhalten lässt sich folgendermaßen erklären: Durch den ersten Messverlauf von 1 V nach 300 mV wird Wasser in der Membran gebildet, wodurch mehr H₃PO₄-Moleküle mit dem gebildeten Wasser zu H₃O⁺-Ionen dissoziieren und somit mehr leitfähige Gruppen an der Protonenleitung teilnehmen können. Dadurch steigen die Stromdichten an.

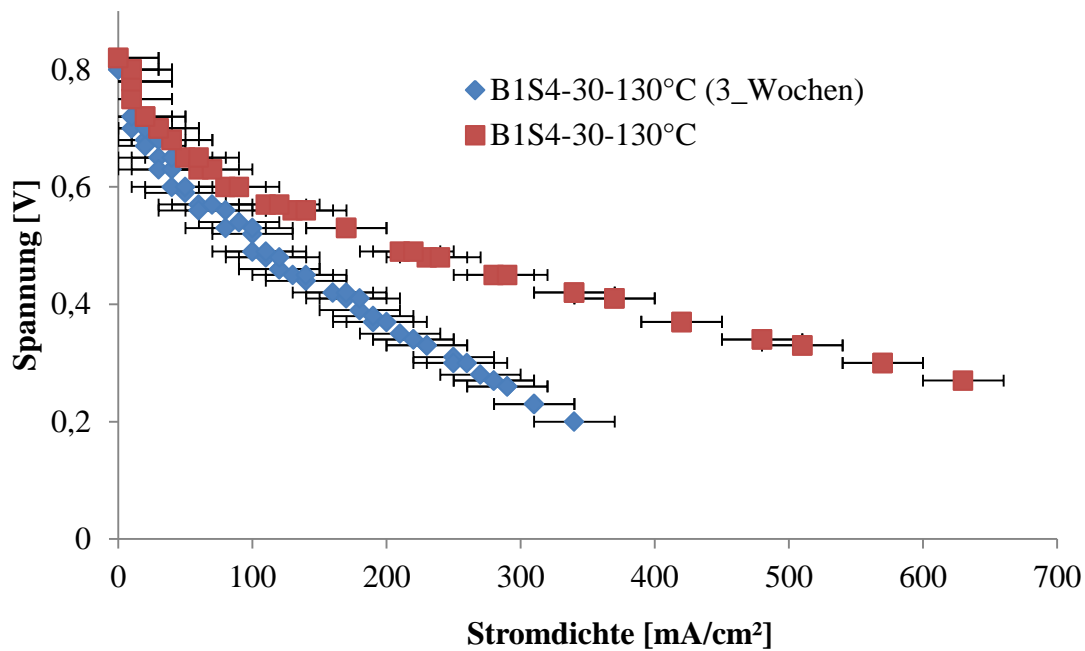


Abbildung 97: Polarisationskurve der Membran B1S4-30 mit einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% und einer Membrandicke von 100 µm bei einer Betriebstemperatur von 130 °C

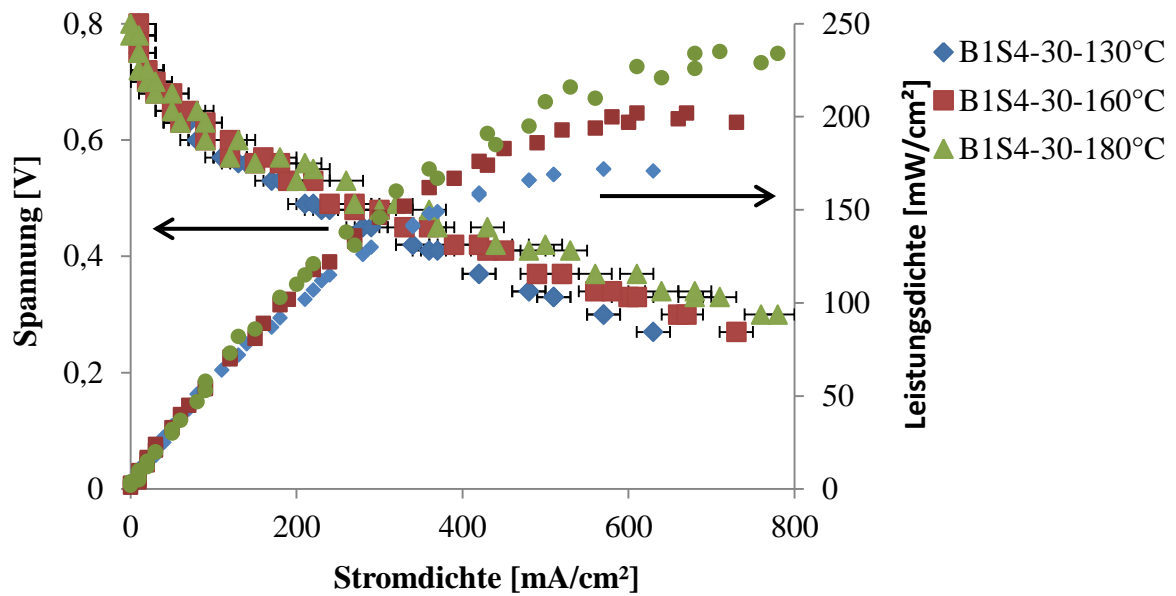


Abbildung 98: Polarisationskurve der Membran B1S4-30 mit einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% bei 130 °C (blau), 160 °C (rot) und 180 °C (grün)

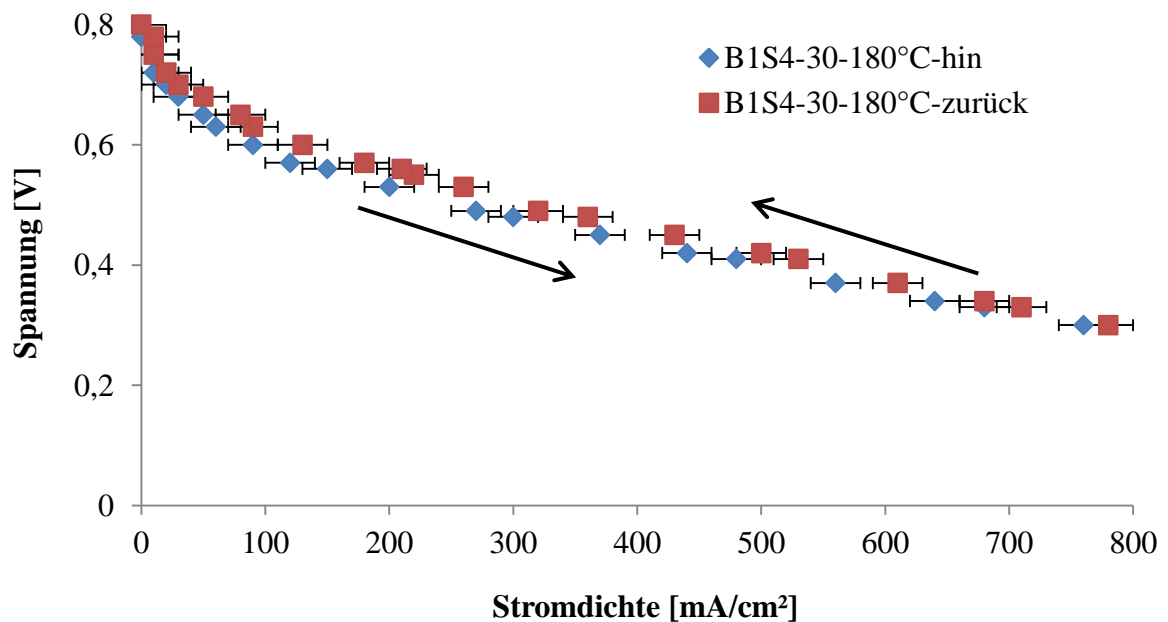


Abbildung 99: Polarisationskurve der Membran B1S4-30 bei einer Betriebstemperatur 180 °C

4.3.2.2 *Polarisationskurven aus B3*

4.3.2.2.1 *Polarisationskurven von B3S3*

In Tabelle 63 sind die Brennstoffzellenergebnisse der Membranen aus **S3** und **B3** zusammengefasst. Bei allen Membranen ist zu erkennen, dass mit steigender Betriebstemperatur die Leistung der Zelle ansteigt. Dabei ist die Leistungszunahme von 120 °C auf 180 °C mit 140 mA bei **B3S3-10** am größten. Aufgrund des geringen Anteils von nur 10 Gew.% des sauren Polymers ist die Phosphorsäure besser an das **B3** über Wasserstoffbrücken gebunden, da mehr freie Stickstoffatome vom **B3** zugänglich sind und nicht durch die ionische Vernetzung mit dem sauren Polymer **S3** blockiert sind. Dadurch können sich bei hohen Temperaturen die Kanäle zum Protonentransport besser ausbilden, und die Leistung der Zelle steigt. In Abbildung 100 sind die Polarisationskurven von **B3S3-10** dargestellt. Hier zeigt sich ebenfalls, dass mit Zunahme der Betriebstemperatur sich die Leistung der Zelle verbessert. In Tabelle 63 zeigt sich deutlich, dass mit Zunahme des sauren Polymers **S3** die Stromdichte der Zelle abnimmt. Eine Begründung für die Abnahme liegt in der schlechteren Kanalbildung in der Membran, da ein Großteil der Stickstoffatome des PBI für die ionische Vernetzung mit dem sauren Polymer verbraucht werden und somit die Phosphorsäure sich nicht an die N-Atome anlagern kann.

Tabelle 63: Stromdichten der Membranen aus S3 und B3 mit Dotierungsgrad 400 Gew.% bei 500 mV und verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle

Membran	Stromdichte bei					
	B3 [%]	S3 [%]	120 [°C]	140 °C [mA/cm ²]	160 °C [mA/cm ²]	180 °C [mA/cm ²]
B3S3-10	90	10	250	290	320	390
B3S3-20	80	20	n.g.	300	350	350
B3S3-30	70	30	250	230	200	220
B3S3-40	60	40	230	n.g.	290	300
B3S3-50	50	50	100	110	130	130

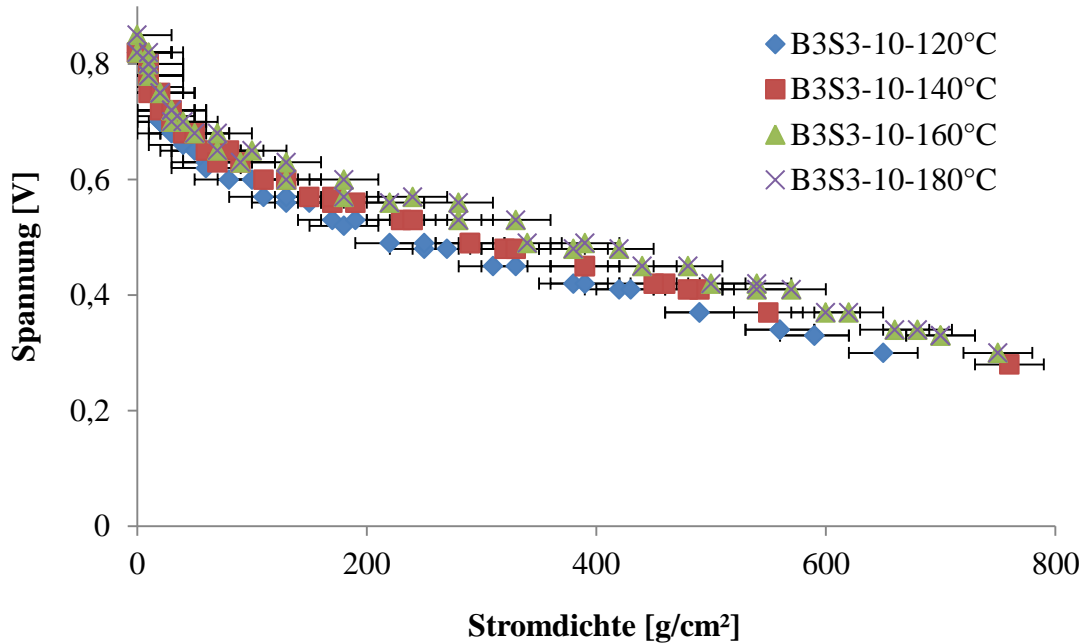


Abbildung 100: Strom-Spannungs-Kennlinien der Membran B3S3-10 mit einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% und einer Membrandicke von 100 μm bei 120 °C (blau), 140 °C (rot), 160 °C (grün) und 180 °C (lila)

Für die Membranen aus **S3** und **B3** werden bessere Ergebnisse erzielt als mit den Membranen aus **B1**. Aufgrund der enthaltenen Ether-Brücken in **B3** sind die Polymerketten bei hohen Temperaturen flexibler als bei **B1**. Dadurch können sich die Kanäle besser ausbilden, und die Stromdichte wird erhöht.

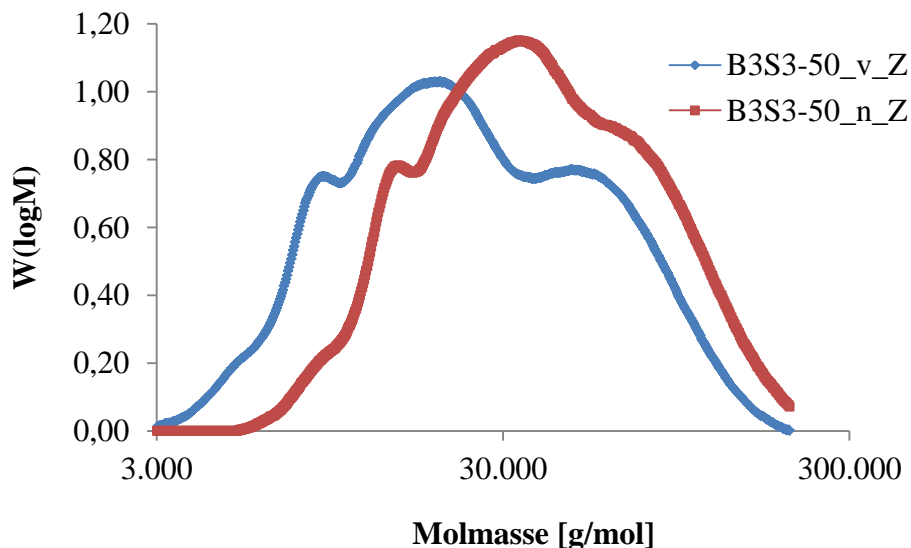


Abbildung 101: Molmassenverteilungen von B3S3-50 vor und nach dem Brennstoffzellentest

Anhand der GPC-Analyse vor und nach dem Brennstoffzellenbetrieb kann ermittelt werden, ob Membranen in der Brennstoffzelle degradieren. Dabei besteht allerdings das Problem, dass sich in den meisten Fällen die Elektroden nicht mehr von der Membran trennen lassen, was eine GPC-Analyse der Membran nach der Brennstoffzelle unmöglich macht. Lediglich im Falle der Membran **B3S3-50** war die Trennung von Membran und Elektroden möglich, sodass nur von dieser Membran GPC-Analysen durchgeführt werden können. In Abbildung 101 finden sich die Molmassenverteilungskurven dieser Membran vor und nach dem Brennstoffzellentest. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich durch den Brennstoffzellenbetrieb die gesamte Verteilungskurve zu höheren Molmassen verschiebt, wobei die Form der trimodalen Verteilungskurve erhalten bleibt. Lediglich der hochmolekulare Anteil der Kurve ändert sich von einem Maximum hin zu einer Schulter, was für einen leichten Molmassenabbau im hochmolekularen Bereich der Blendkomponente spricht. Insgesamt jedoch erhöht sich die Molmasse der Membran, was durch die Anlagerung von Phosphorsäuremolekülen an die freien Elektrodenpaare der PBI-Blendkomponente, die sich auch durch die Nachbehandlung der Membran mit Wasser nach dem Brennstoffzellentest nicht mehr komplett aus der Membran entfernen lassen erklärt werden kann. Auch für BÜ aus **B2** und einem teilfluorierten Ionomer aus Decafluorbiphenyl und BAF wird durch den Brennstoffzellentest eine Verschiebung der Molmassenverteilungskurve zu höheren Molmassen gefunden und durch Anlagerung von H_3PO_4 -Molekülen an **B2** erklärt. [137]

4.3.2.2.2 Polarisationskurven von B3S4

Auch für die Membranen aus **S4** und **B3** werden Kennlinien im Temperaturbereich von 120-180 °C aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 64 zusammengefasst. Wie bei **B3S3** sinkt mit Zunahme des prozentualen Anteils von **S4** in der Membran die Stromdichte der Brennstoffzelle. So wird bei **B3S4-10** mit einem Anteil von 10 Gew.% von **S4** eine Stromdichte von 270 mA/cm² erreicht, während bei **B3S4-50** mit einem Anteil von 50 Gew.% **S4** nur noch eine Stromdichte von 130 mA/cm² bei einer Betriebstemperatur von 180 °C erhalten wird. Mit steigender Betriebstemperatur der Brennstoffzelle nimmt, im Gegensatz zu der Membran **B3S3**, die Stromdichte der Zelle ab oder bleibt nahezu konstant. In Abbildung 102 ist der Verlauf exemplarisch für **B3S4-20** abgebildet. Ob eine Degradation der Membran für dieses Verhalten möglicherweise verantwortlich ist, kann nicht untersucht werden, da die Elektroden nach dem Brennstoffzellentests nicht vollständig von der Membran abgelöst werden können.

Tabelle 64: Stromdichten der Membranen aus S4 und B3 mit Dotierungsgrad 400 Gew.% bei 500 mV und verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle

Membran	Stromdichten bei					
	B3 [%]	S4 [%]	120 °C [mA/cm ²]	140 °C [mA/cm ²]	160 °C [mA/cm ²]	180 °C [mA/cm ²]
B3S4-10	90	10	220	280	290	270
B3S4-10 (900 Gew.%)	90	10	290	330	310	250
B3S4-20	80	20	n.g.	340	140	100
B3S4-30	70	30	220	230	180	160
B3S4-40	60	40	n.g.	290	230	210
B3S4-50	50	50	130	90	110	130

Dadurch kann mittels GPC keine Molmassenbestimmung ermittelt und daher eine Degradation der Blendkomponente nicht als mögliche Ursache ausgeschlossen werden. Eine zweite Ursache für den Abfall der Stromdichten könnte an den für die Brennstoffzellentests verwendeten GDE's von Johnson Matthey liegen, die Nafion[®] enthalten. Um eine gute Protonenleitfähigkeit mit Nafion[®] zu erreichen, benötigt dieses flüssiges Wasser. Da bei Temperaturen oberhalb von 120 °C kein flüssiges Wasser vorliegt, nimmt die Leitfähigkeit von Nafion[®] stark ab. Ein weiteres Problem bei Arbeiten über 100 °C mit Nafion[®] besteht darin, dass Nafion[®] einen Glasübergangspunkt zwischen 140-150 °C besitzt [144; 145]. Oberhalb dieser Temperatur fängt Nafion[®] an zu fließen und es besteht die Möglichkeit, dass aktive Bereiche stellenweise durch eine Nafion[®]-Schicht blockiert werden, da Nafion ohne Wasser keine Protonen leiten kann. [118]

Durch einen höheren Dotierungsgrad sollte die Leitfähigkeit und somit auch die Leistung der Zelle ansteigen. Dieses Verhalten wird anhand von **B3S4-10** für zwei unterschiedliche Dotierungsgrade untersucht. Während **B3S4-10** mit einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% bei 500 mV und 180 °C eine Stromdichte von 270 mA liefert, wird bei einem Dotierungsgrad von 900 Gew.% eine Stromdichte von 250 mA/cm² erreicht. Somit kann in diesem Fall durch Erhöhung des Dotierungsgrades die Stromdichte der Zelle nicht verbessert werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in der Abnahme der mechanischen Stabilität mit steigendem Dotierungsgrad der Membran liegen, da sich schneller Löcher oder Risse in der

Membran bilden können, die zu einem Abfall der Stromdichte durch Kurzschluss zwischen Anode und Kathode führen können.

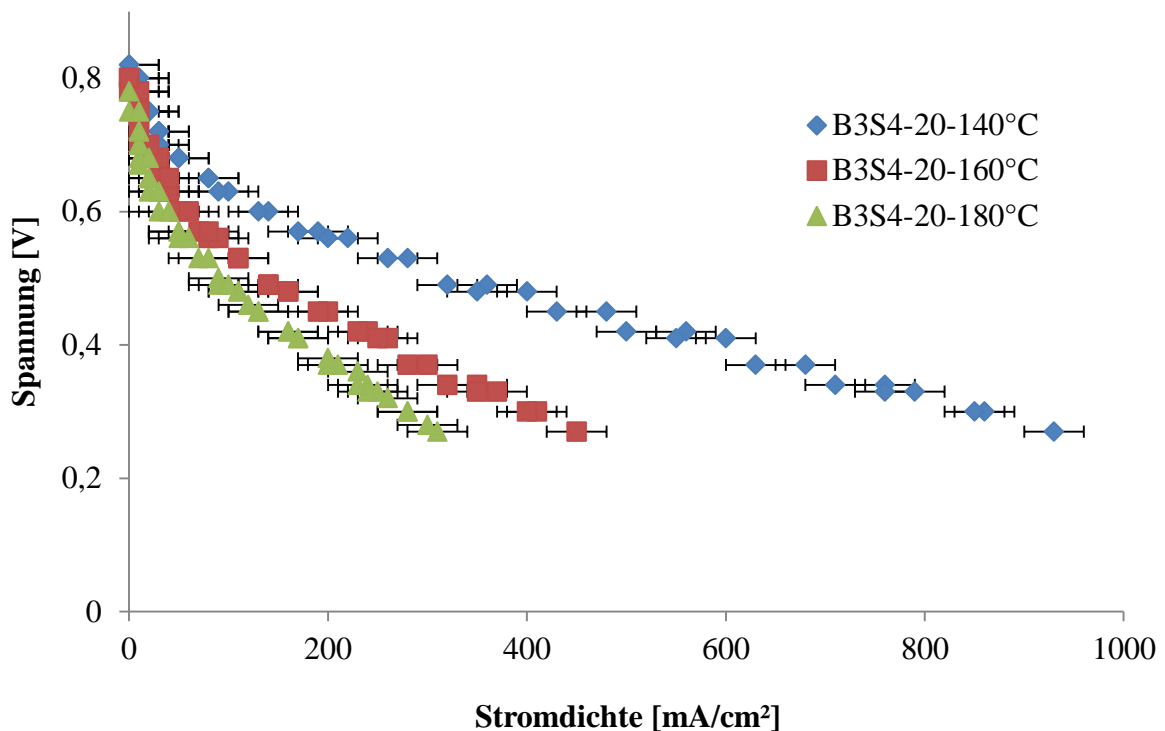


Abbildung 102: Strom-Spannungs-Kennlinien der Membran B3S4-20 mit einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% und einer Membrandicke von 100 µm bei 140 °C (blau), 160 °C (rot), 180 °C (grün)

4.3.2.2.3 Polarisationskurven von B3S8

In Tabelle 65 sind die Ergebnisse des Brennstoffzellentests in Abhängigkeit der Betriebstemperatur bei den Membranen aus **S8** und **B3** dargestellt. Bei **B3S3** und **B3S4** kann der Temperaturbereich zwischen 120-180 °C ohne Probleme vermessen werden. Dies ist bei **B3S8** nur teilweise möglich, da bei 160 °C die Membranen ihre mechanische Stabilität zum Teil verlieren und sich in der Membran Löcher bilden, was zu einem Kurzschluss führt. Da sich dieses Verhalten sowohl bei einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% (**B3S8-40**) als auch bei 900 Gew.% (**B3S8-30_900Gew.%**) zeigt, kann ein zu hoher Dotierungsgrad als mögliche Erklärung ausgeschlossen werden. Bei hohen Dotierungsgraden sinkt die mechanische Stabilität der Membran, wodurch die Gefahr von Lochbildung oder Rissen in der Membran ansteigt, was bei hohen Temperaturen noch stärkere Auswirkungen hat. Die Stromdichten der Memb-

ranen aus **S8** und **B3** bewegen sich im Bereich von 60-270 mA/cm² bei einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% und einem Platingehalt von 0,3 mg Pt/cm².

Tabelle 65: Stromdichten der Membranen aus S8 und B3 mit unterschiedlichen Dotierungsgraden bei 500 mV und verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle

Membran	Stromdichten bei					
	B3 [%]	S8 [%]	120 °C [mA/cm ²]	140 °C [mA/cm ²]	160 °C [mA/cm ²]	180 °C [mA/cm ²]
B3S8-10	90	10	60	100	110	90
B3S8-20	80	20	150	210	230	260
B3S8-30_700Gew.%	70	30	200	230	210	-
B3S8-30_900Gew.%	70	30	180	220	-	-
B3S8-30_900Gew.%_3mgPt	70	30	360	400	220	-
B3S8-30_900Gew.%_PtRu	70	30	230	100	-	-
B3S8-40	60	40	170	160	-	-
B3S8-50	50	50	180	250	270	270

-: kein konstantes Spannungssignal

Im Gegensatz zu **B3S4**, wo mit einem Anteil von 50 Gew.% des sauren Polymers, die niedrigste Stromdichte erreicht wird, kann im Fall von **B3S8-50** die höchste Stromdichte von 270 mA/cm² erzielt werden. Wie bei **B3S4** kann auch hier durch Erhöhung des Dotierungsgrades die Stromdichte der Zelle nicht signifikant verbessert werden. Einen deutlichen Einfluss hingegen hat der Platingehalt in den Elektroden. Wird ein Platingehalt von 3 mg Pt/cm² verwendet, kann die Stromdichte um den Faktor zwei erhöht werden. Der Einsatz eines PtRu-Katalysators auf der Anodenseite führt hingegen zu keiner signifikanten Steigerung der Stromdichte, wie in Abbildung 103 zu erkennen ist. Jedoch ist der Verlauf der Polarisationskurve im Ohm'schen Bereich flacher als bei **B3S8-30** mit 0,3 mgPt/cm². Durch den flacheren Verlauf kann die Leistungsdichte von 133 mW/cm² auf 192 mW/cm² gesteigert werden. Bei der Membran mit einem Platingehalt von 3 mgPt/cm² wird eine Leistungsdichte von 226 mW/cm² erreicht.

4.3.2.2.4 Polarisationskurven von B3S9

Bei den Membranen **B3S9** aus **S9** und **B3** können ohne Probleme die Kennlinien im Temperaturbereich zwischen 120-180 °C aufgenommen werden. Sowohl nach dem Dotieren als auch nach dem Brennstoffzellentest weisen die Membranen eine gute mechanische Stabilität auf. In Tabelle 66 sind die Ergebnisse des Brennstoffzellentests zusammengefasst.

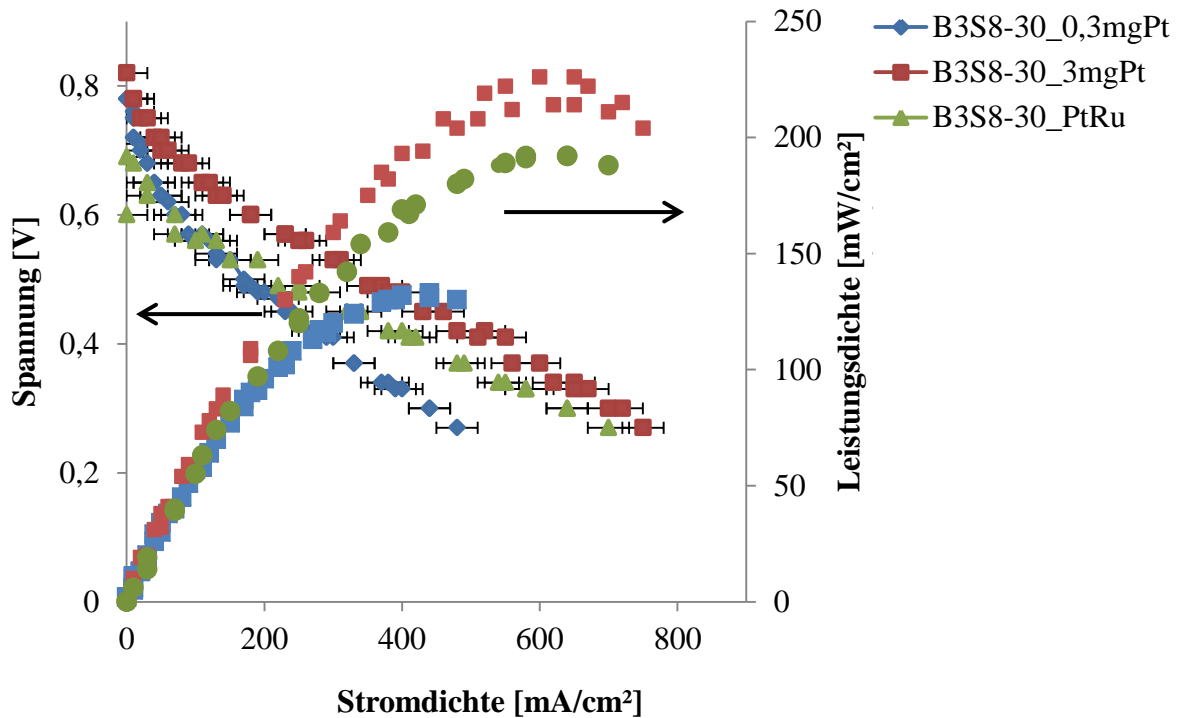


Abbildung 103: Polarisationskurven von B3S8-30 mit unterschiedlichen Katalysatoren, 0,3 mg Pt/cm² (blau), 3 mg Pt/cm² (rot) und PtRu (grün) mit einem Dotierungsgrad von 900 Gew.%

Trotz der unterschiedlichen Zusammensetzung der Membranen liegen die Stromdichten nah beieinander. Es kann somit keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, welchen Einfluss das saure Polymer auf die Brennstoffzellenergebnisse hat. Eine Erhöhung des Dotierungsgrades von 400 Gew.% auf 600 Gew.% führt zu einer Steigerung der Stromdichte von 140 auf 210 mA/cm². Ab 140 °C nimmt die Stromdichte der Zelle ab, was wie bereits erwähnt, am Nafionelektrolyten in den GDE's liegen könnte. Ob gegebenenfalls eine Degradation der Membran für die Abnahme der Stromdichte verantwortlich ist, kann nicht geklärt werden, da keine GPC-Messungen nach dem Brennstoffzellentest möglich sind. Eine weitere Verbesserung der Stromdichten kann erreicht werden, indem der Platingehalt von 0,3 auf 3 mg Pt /cm² erhöht wird. In Abbildung 104 zeigt sich sowohl die Verbesserung der Stromdich-

te als auch der Leistungsdichte. Während bei einem Platingehalt von 0,3 mg Pt/cm² eine Leistungsdichte von 71 mW/cm² erreicht werden kann, wird im Fall von 3 mg Pt/cm² eine Leistungsdichte von 192 mW/cm² erhalten.

Tabelle 66: Stromdichten der Membranen aus S9 und B3 mit Dotierungsgrad 400 Gew.% bei 500 mV und verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle

Membran	Stromdichten bei					
	B3 [%]	S9 [%]	120 °C [mA/cm ²]	140 °C [mA/cm ²]	160 °C [mA/cm ²]	180 °C [mA/cm ²]
B3S9-10	90	10	110	120	110	110
B3S9-20	80	20	140	180	190	190
B3S9-20_600Gew.%	80	20	210	230	180	140
B3S9-30	70	30	100	130	130	120
B3S9-30_3mgPt	70	30	320	340	290	280
B3S9-40	60	40	190	220	210	170
B3S9-50	50	50	120	150	160	140

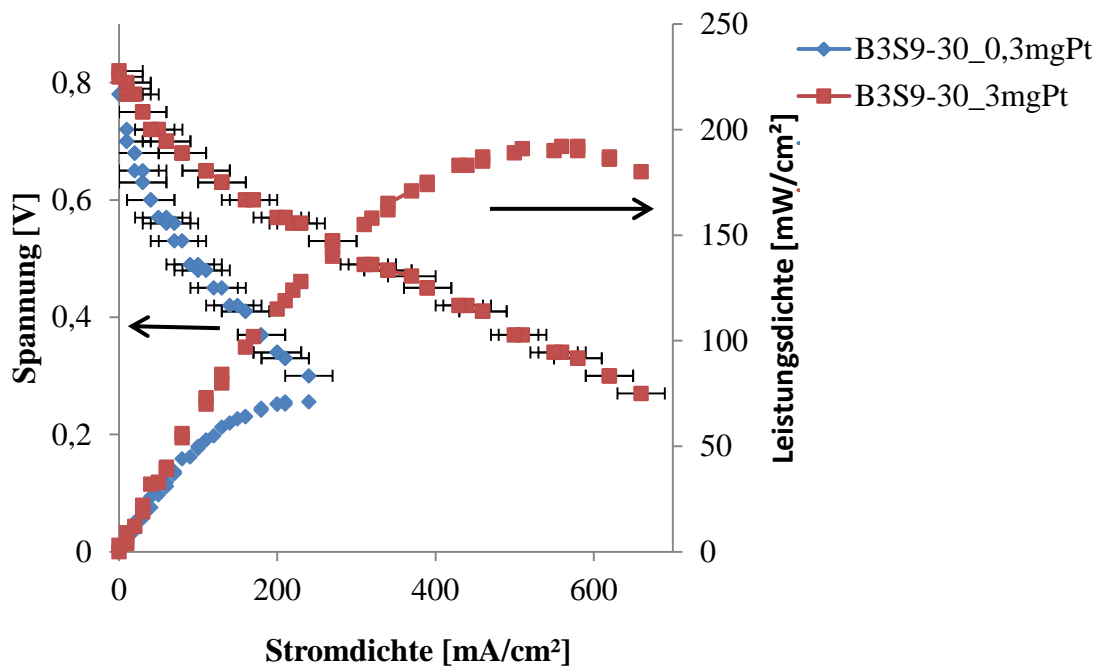


Abbildung 104: Polarisationskurven und Leistungsdichten von B3S9-30 mit 0,3 mgPt/cm² (blau) und 3 mgPt/cm² (rot) bei einem Dotierungsgrad von 400 Gew.%

4.3.2.3 Polarisationskurven aus B2

Die Membranen aus **B2** zeigen bereits im FT sehr gute Ergebnisse. Sowohl die oxidativen als auch die thermischen Stabilitäten liegen dabei zum Teil höher als bei den Membranen mit **B3** (siehe Kapitel 4.3.1.2). Daher werden auch von den Membranen aus **B2** Kennlinien im Temperaturbereich von 120-180 °C aufgenommen. Es wird, wie bei den Membranen mit **B3**, ein Dotierungsgrad von 400 Gew.% festgelegt. Aufgrund der höheren Stabilität sollten demzufolge die Membranen mit **B2** bessere Strom- und Leistungsdichten zeigen als die Membranen mit **B3**. Die Ergebnisse der Membranen mit **B2** werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

4.3.2.3.1 Polarisationskurven von B2S4

In Tabelle 67 sind die erhaltenen Stromdichten bei den verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle für die Membran aus **S4** und **B2** zusammengefasst. Mit steigender Temperatur steigen auch bei allen Membranen die Stromdichten an. Da die Verbesserungen nicht signifikant sind, bleibt somit die Leistung der Zelle bei jedem Mischungsverhältnis der Membran nahezu konstant. Die erhaltenen Stromdichten von den Membranen aus **B2** zeigen deutlich niedrigere Stromdichten als die Membranen mit **B3**. Während bei **B3S4-10** eine Stromdichte von 220 mA/cm² bei 120 °C erhalten wird, liegt die Stromdichte von **B2S4-10** lediglich bei 120 mA/cm². Trotz der hohen Stabilität von **B2** kann dadurch keine Verbesserung in der Brennstoffzelle erreicht werden. **B3** enthält im Gegensatz zu **B2** Ether-Brücken, die das Polymer, auch bei hohen Temperaturen, flexibel machen. Dadurch können sich die Polymerketten besser „bewegen“, und es wird eine höhere Protonenleitfähigkeit erreicht als mit **B2** [137]. Auch der prozentuale Anteil des sauren Polymers in der Membran hat keinen Einfluss auf die Leistung der Zelle. So werden bei **B2S4-10** und **B2S4-50** nahezu die gleichen Stromdichten bei den jeweiligen Betriebstemperaturen erreicht. Eine deutliche Steigerung der Leistungsdichte der Membran kann durch Erhöhung des Platingehaltes erreicht werden. In Abbildung 105 sind die Polarisationskurven von **B2S4-20** abgebildet. Dabei ist der Platingehalt in der grünen Kurve 3 mg Pt/cm² und bei der blauen Kurve 0,3 mg Pt/cm². Zwar ist der Dotierungsgrad unterschiedlich, jedoch ist deutlich zu erkennen, dass durch den hohen Platingehalt die Stromdichte signifikant erhöht werden kann. In diesem Fall kann eine Leistungsdichte von ca. 400 mW/cm² erhalten werden.

4.3.2.3.2 Polarisationskurven von B2S3

Im Fall von **B2S3** kann von den Membranen **B2S3-10** und **B2S3-50** keine Polarisationskurven aufgenommen werden. Für beide Membranen kann kein stabiles Spannungssignal erreicht werden. Die Schwankungen in den Stromdichten und Spannungen sind so hoch, dass nicht mehr von einer Messungengenauigkeit gesprochen werden kann. Die Ursache dieser hohen Schwankungen, kann nicht abschließend ermittelt werden.

Tabelle 67: Stromdichten der Membranen aus S4 und B2 mit Dotierungsgrad 400 Gew.% bei 500 mV und verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle

Membran	Stromdichten bei					
	B2 [%]	S4 [%]	120 °C [mA/cm ²]	140 °C [mA/cm ²]	160 °C [mA/cm ²]	180 °C [mA/cm ²]
B2S4-10	90	10	120	150	170	190
B2S4-20_900 Gew.%	80	20	260	260	270	290
B2S4-20_3mg Pt/cm²	80	20	700	750	750	720
B2S4-30	70	30	100	130	110	110
B2S4-40_800 Gew.%	60	40	270	340	380	410
B2S4-50	50	50	110	110	130	150

Die Membranen sind nach dem Dotieren und vor dem Einbau in die Brennstoffzelle homogen und mechanisch stabil. Nachdem keine stabilen Werte erreicht werden konnten, wird die Membran aus der Zelle ausgebaut und auf Löcher oder Risse untersucht, die diese instabilen Werte erklären könnten. In beiden Fällen sind visuell keine Löcher oder Risse zu erkennen. Auffällig ist jedoch, dass die Membranen nach dem Ausbau sehr „trocken“ sind. Nach dem Dotieren sind die Membranen von der Phosphorsäure von außen benetzt und somit „nass“ sowie „klebrig“. Eine mögliche Erklärung für die instabilen Signale ist daher, dass die Phosphorsäure sich an der Membran nur oberflächlich angelagert hat und durch den Gasstrom die Phosphorsäure von der Oberfläche der Membran mitgerissen wird und die Membran „austrocknet“. Dadurch enthält die Membran keine protonenleitenden Gruppen mehr und es wird kein stabiles Spannungssignal erhalten. Die Membran wird vor dem Einbau und nach dem Ausbau aus der Zelle gewogen. Dabei bestätigt sich das „Austrocknen“ der Membran, da sie deutlich an Masse verloren hat, das nur der Phosphorsäure zugeschrieben werden kann. In Tabelle 68 sind die Ergebnisse der restlichen Membranen aus **S3** und **B2** zusammengefasst.

Auch hier liegen die Stromdichten um den Faktor zwei unterhalb der Stromdichten der Membranen mit **B3**. So wird bei **B2S3-20** eine Stromdichte von 300 mA/cm² bei 140 °C erreicht, während **B2S3-20** eine Stromdichte von 130 mA/cm² aufweist.

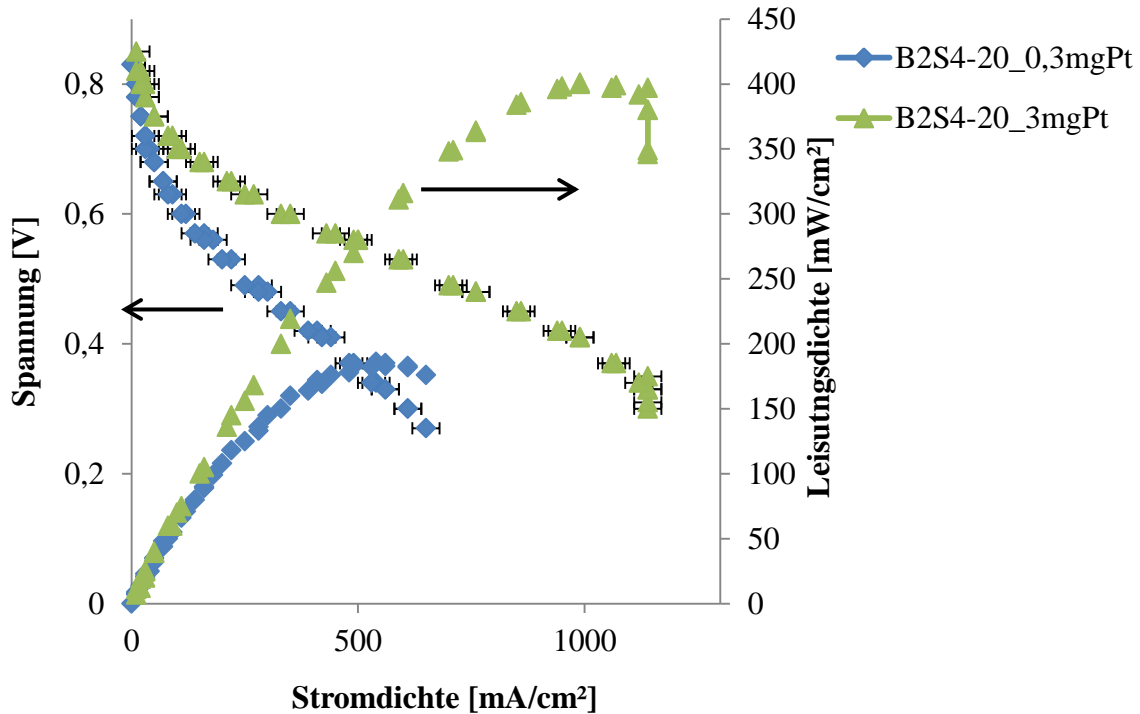


Abbildung 105: Polarisationen von B2S4-20 mit 0,3 mg Pt/cm² (blau) und 3 mg Pt/cm² (grün) bei einer Betriebstemperatur von 120 °C und einem Dotierungsgrad von 400 Gew.%

Tabelle 68: Stromdichten der Membranen aus S3 und B2 mit Dotierungsgrad 400 Gew.% bei 500 mV und verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle

Membran	Stromdichten bei					
	B2 [%]	S3 [%]	120 °C [mA/cm ²]	140 °C [mA/cm ²]	160 °C [mA/cm ²]	180 °C [mA/cm ²]
B2S3-10	90	10	Kein stabiles Signal			
B2S3-20	80	20	100	130	130	150
B2S3-30	70	30	n.g.	130	170	170
B2S3-40	60	40	150	160	190	200
B2S3-50	50	50	Kein stabiles Signal			

n.g.: nicht gemessen

Die hohen Molmassenunterschiede zwischen dem sauren Polymer **S3** und **B2** sind eine mögliche Erklärung für die schlechteren Polarisationen gegenüber den Membranen mit **B3**.

So konnte A. Chromik durch AFM-Messungen zeigen, dass Blendmembranen, deren Komponenten ähnliche Molmassen aufweisen, bessere Ergebnisse in der Brennstoffzelle erreichten als Membranen, die aus Blendkomponenten bestehen, die sehr unterschiedliche Molmassen aufweisen [118].

4.3.2.3.3 Polarisationskurven von B2S8

In Tabelle 69 sind die Stromdichten der verschiedenen Membranen aus **S8** und **B2** bei einer Spannung von 500 mV im Temperaturbereich zwischen 120-180 °C zusammengefasst. Die Membranen mit einem Anteil von 10 Gew.% (**B2S8-10**) und 30 Gew.% (**B2S8-30**) des sauren Polymers zeigen bei einer Betriebstemperatur von 120 °C die besten Stromdichten. Während bei **B2S8-10** die Stromdichten bis 180 °C nahezu konstant bleiben, wird bei **B2S8-30** nach 140 °C ein Einbruch der Stromdichte verzeichnet.

Tabelle 69: Stromdichten der Membranen aus S8 und B2 mit Dotierungsgrad 400 Gew.% bei 500 mV und verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle

Membran	Stromdichten bei					
	B2 [%]	S8 [%]	120 °C [mA/cm ²]	140 °C [mA/cm ²]	160 °C [mA/cm ²]	180 °C [mA/cm ²]
B2S8-10	90	10	130	150	150	130
B2S8-20	80	20	40	60	50	50
B2S8-30	70	30	120	150	50	-
B2S8-40	60	40	30	40	50	60
B2S8-50	50	50	20	40	30	30

Die Stromdichte fällt von 150 mA/cm² auf 50 mA/cm², und bei 180 °C kann keine Kennlinie mehr aufgenommen werden, da die Membran mechanisch zu instabil wird und sich Löcher bilden. Nach dem Ausbau aus der Zelle, sind deutlich Risse und Löcher auf der Membran zu erkennen. Bereits die Membranen aus **S8** und **B3** zeigen in der Brennstoffzelle geringere Stromdichten als die Membranen **B3S4** und **B3S3** mit **B3**. Dieses Verhalten kann auch bei den Membranen mit **B2** festgestellt werden. In Abbildung 106 sind für **B2S8-50** und **B3S8-50** die Polarisationskurven bei einer Betriebstemperatur von 120 °C dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass **B2S8-50**, welche **B2** enthält, eine deutlich schlechtere Polarisationskurve und Leistungsdichte aufweist als **B3S8-50**, das **B3** enthält. Im Fall von **B2S8-50** wird eine maxi-

male Leistungsdichte von lediglich 17 mW/cm² erreicht, während bei **B3S8-50** die Leistungsdichte bei 166 mW/cm² liegt.

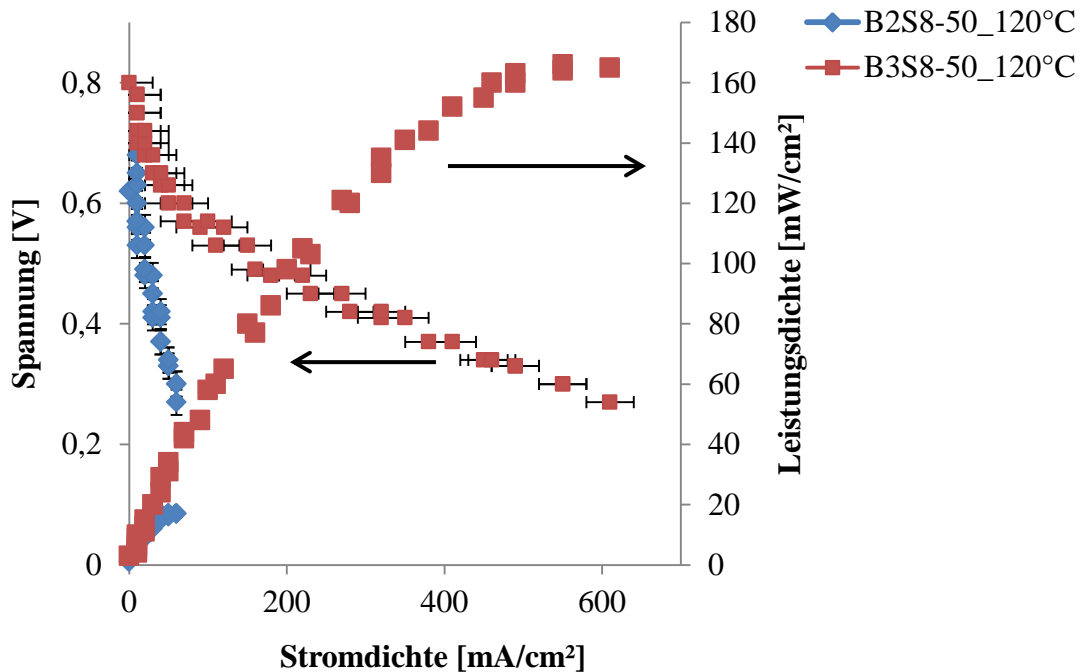


Abbildung 106: Polarisationskurven und Leistungsdichten von **B2S8-50** und **B3S8-50** bei einer Betriebstemperatur von 120 °C, einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% und einem Platingehalt von 0,3 mg Pt/cm²

4.3.2.3.4 Polarisationskurven von B2S9

Wie aus Tabelle 70 ersichtlich, kann von der Membran **B2S9-40** keine Polarisationskurven aufgenommen werden, da bei der Membran kein stabiles Spannungssignal eingestellt werden kann. Auch bei **B2S9-50** kann ab einer Temperatur von 140 °C kein stabiles Signal erhalten werden. Dieses Verhalten zeigte sich bereits zum Teil bei den Membranen aus **S3** und **B2** in Kapitel 4.3.2.3.2. Auch in diesem Fall liegt die Vermutung nahe, dass die Phosphorsäure sich nur an der Oberfläche der Membran angelagert hat und durch den Gasstrom wieder von der Oberfläche der Membran entfernt wird. Aufgrund des hohen **S3**-Gehalts kann die Phosphorsäure nicht ins Innere der Membran diffundieren und sich über Wasserstoffbrücken an das PBI anbinden. Der Großteil der Stickstoffatome vom **B2** ist für die ionische Vernetzung mit dem sauren Polymer **S3** verbraucht und steht somit nicht mehr für die Phosphorsäureanlagerung zur Verfügung. Nach der Messung wird die MEA aus der Zelle ausgebaut und gewogen.

Es zeigt sich, dass die MEA deutlich an Gewicht verloren hat, was der Phosphorsäure zugeschrieben werden kann. In Abbildung 107 ist der Vergleich zwischen der Membran aus **B3** und **B2** mit dem sauren Polymer **S9** gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass **B3S9-10**, eine bessere Leistungsdichte aufweist als **B2S9-10**. Im Fall von **B3S9-10** wird eine maximale Leistungsdichte von 74 mW/cm² erreicht, während **B2S9-10** eine maximale Leistungsdichte von 26 mW/cm² aufweist. Somit kann mit der Membran **B3S9-10** bei einer Betriebstemperatur von 120 °C und einen Platingehalt von 0,3 mg Pt/cm² eine dreimal so hohe Leistung erreicht werden wie bei **B2S9-10**.

Tabelle 70: Stromdichten der Membranen aus S9 und B2 mit Dotierungsgrad 400 Gew.% bei 500 mV und verschiedenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle

Membran	Stromdichten bei					
	B2 [%]	S9 [%]	120 °C [mA/cm ²]	140 °C [mA/cm ²]	160 °C [mA/cm ²]	180 °C [mA/cm ²]
B2S9-10	90	10	40	60	60	50
B2S9-20	80	20	40	40	20	Kein stabiles Signal
B2S9-30	70	30	30	30	30	40
B2S9-40	60	40	Kein stabiles Signal			
B2S9-50	50	50	30	Kein stabiles Signal		

4.3.2.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die hergestellten Membranen aus Kapitel 4.3 auf ihre Verwendbarkeit in der Brennstoffzelle unter realistischen Bedingungen untersucht. Da die Membranen in Mitteltemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden sollen, wird ein Temperaturbereich von 120-180 °C untersucht. Dabei werden Parameter, wie der Dotierungsgrad, Platingehalt und Gasstrom konstant gehalten, um die Membranen untereinander vergleichen zu können. Der Dotierungsgrad wird dabei auf 400 Gew.% festgelegt, da in diesem Fall die Membranen nach dem Dotieren eine gute mechanische Stabilität aufweisen. Vor allem bei den Membranen mit einem Anteil von 10 Gew.% des sauren Polymers wird bei einem zu hohem Dotierungsgrad die Membran mechanisch so instabil, dass sie nicht mehr in die Brennstoffzelle eingebaut werden kann. Für die Elektroden wird eine Platinbeladung von 0,3 mg Pt/cm² ausgewählt. In

der Literatur wird oft ein Platingehalt von $1,0 \text{ mg Pt/cm}^2$ eingesetzt [146-152], was aber die Kosten der Brennstoffzelle deutlich erhöht. Daher ist das Ziel, gute Leistungen in der Brennstoffzelle mit einem sehr geringen Platingehalt zu erhalten, um die Kosten der Brennstoffzelle zu minimieren.

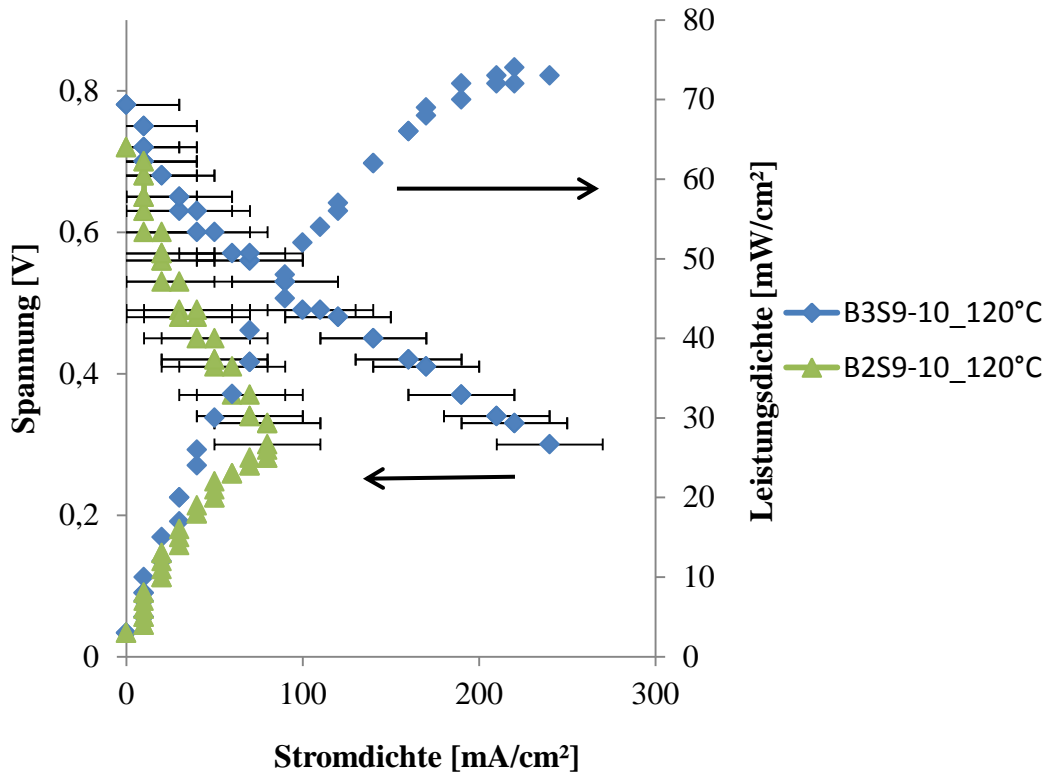


Abbildung 107: Polarisationskurven von B3S9-10 und B2S9-10 bei einer Betriebstemperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% mit einer Beladung von $0,3 \text{ mg Pt/cm}^2$

Mit den Membranen aus **B1** können Stromdichten von bis zu 180 mA/cm^2 erreicht werden. Es zeigt sich jedoch, dass bei längerer Lagerung der Membran an der Luft, sich die Stromdichten der Zelle deutlich verringern. Bei den Membranen mit **B3** kann bei einer Betriebstemperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ Stromdichten von bis zu 390 mA/cm^2 (**B3S3-10**) erreicht werden. Anschließend nimmt die Leistung der Membranen in der Reihenfolge **BS3** > **BS4** > **BS8** > **BS9** ab. Bei Temperaturen ab $160 \text{ }^\circ\text{C}$ nehmen bei den Membranen zum Teil die Stromdichten deutlich ab, was laut Literatur nicht der Fall sein sollte. Eine mögliche Degradation der Membran kann nicht ausgeschlossen werden, da von den Membranen nach dem Brennstoffzellentest keine Molmassenverteilungen bestimmt werden können. Eine weitere Erklärung für die Abnahme der Stromdichte ab $160 \text{ }^\circ\text{C}$ kann in der Verwendung der Elektroden von Johnson Mathhey sein, da diese Nafion[®] als Elektrolyt enthalten. Da dieses Verhalten jedoch nicht bei allen

Membranen auftritt, kann abschließend nicht geklärt werden, woher diese Abnahme stammt. Eine Erhöhung des Dotierungsgrades führt zu einer Verbesserung der Stromdichten. So wird bei **B3S4-10** bei einem Dotierungsgrad von 400 Gew.% eine Stromdichte von 220 mA/cm² erreicht, während bei einem Dotierungsgrad von 900 Gew.% die Stromdichte auf 290 mA/cm² erhöht werden kann. Eine weitere Verbesserung der Stromdichte kann durch Erhöhung des Platingehaltes erreicht werden. Im Fall von **B3S8-30** kann die Stromdichte um den Faktor zwei und bei **B3S9-10** sogar um den Faktor drei gesteigert werden. Die Membranen mit **B2** zeigen zwar im FT bessere Eigenschaften als die Membranen mit **B3**, in der Brennstoffzelle werden jedoch zum Teil schlechtere Strom- und Leistungsdichten erhalten. Bei den Membranen **B2S9-40** und **B2S9-50** können keine Polarisationskurven aufgenommen werden, da kein stabiles Spannungssignal eingestellt werden kann. Die Membranen bestehen zu 40 bzw. 50 Gew.% aus dem sauren Polymer, das die Phosphorsäure daran hindert, sich an das PBI über Wasserstoffbrücken anzulagern, da diese für die ionische Vernetzung verbraucht sind. Somit werden wider Erwarten bei den Membranen **B2S9** die schlechtesten Polarisationskurven erhalten, obwohl sie beim FT das beste Ergebnis zeigen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte darin liegen, dass **B2** im Gegensatz zu **B1** und **B3** ein „steiferes“ Polymer ist und dadurch nicht in der Lage ist, wie Blendmembranen aus **B1** und **B3**, in die GDE einzuzufießen und damit die Anbindung der Membran an die Katalysatorschicht zu verbessern [118]. Ein Vergleich der erhaltenen Stromdichten mit der Literatur stellt sich als sehr schwierig heraus, da viele Parameter einen Einfluss auf die Leistung einer Brennstoffzelle besitzen. Generell kann jedoch festgehalten werden, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Stromdichten im Bereich der in der Literatur erhaltenen Stromdichten liegen.

5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollen noch einmal die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst werden. Dabei soll im Wesentlichen auf die Ergebnisse Bezug genommen werden, die einen Beitrag zur wissenschaftlichen Diskussion in den Bereichen Synthese und Charakterisierung von sulfonierten teilfluorierten Poly(arylen)-Ionomeren sowie deren Einsatz als ionischer Vernetzer in Basenüberschussblendmembranen beitragen. Zur Vertiefung sei auf den Ergebnis- und Diskussionsteil in dieser Arbeit verwiesen. Am Ende jedes Kapitels werden die Einzelergebnisse kurz zusammengefasst und die weitere Vorgehensweise erläutert.

Ziel dieser Arbeit ist es, neuartige sulfonierte teilfluorierte Poly(arylen)-Ionomere herzustellen, die als ionische Vernetzer in Basenüberschussblendmembranen eingesetzt werden. Um den Einfluss der Poly(arylen)-Ionomere in Basenüberschussblendmembranen zu untersuchen, werden Blendmembranen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Poly(arylen)-Ionomeren hergestellt und anschließend in Bezug auf ihre thermische und oxidative Stabilität charakterisiert.

In der Literatur sind bereits viele perfluorierte Bausteine beschrieben, bei denen die Sulfonsäuregruppen allerdings nicht direkt neben F-Atomen liegen. Somit können in dieser Arbeit erstmals sulfonierte teilfluorierte Poly(arylen)-Ionomere synthetisiert und charakterisiert werden, bei denen die Sulfonsäuregruppen direkt neben F-Atomen liegen. Durch die direkte Nachbarschaft der F-Atome zur Sulfonsäuregruppe wird deren Acidität aufgrund des -I-Effektes der F-Atome deutlich erhöht. Aufgrund der höheren Acidität der Sulfonsäure, wird die Ausbildung der ionischen Vernetzung in den Basenüberschussblendmembranen verstärkt.

Zur Herstellung der sulfonierten teilfluorierten Poly(arylen)-Ionomere werden zwei unterschiedliche perfluorierte Monomere, **OFT** (Oktafluortoluol) und **PFP** (Pentafluorpyridin), sulfoniert, um die Sulfonsäuregruppe direkt neben den F-Atomen einzuführen. Die Herstellung der sulfonierten Monomere erfordert eine zweistufige Synthese, wobei als Zwischenprodukt ein Thiol hergestellt wird. Eine direkte elektrophile Sulfonierung, beispielsweise mit Schwefelsäure, wie es in der Literatur üblich ist, war in diesem Fall nicht möglich. Die in dieser Arbeit beschriebene Reaktion basiert auf einer nukleophilen Substitution über die Zwischenstufe des Meisenheimer Komplexes. Sowohl bei **OFT** als auch bei **PFP** liegt zu Beginn der Thiolierungsreaktion ein Zweiphasensystem vor, was nach erfolgreicher Umsetzung zum

Thiol in eine homogene Lösung übergeht. Auch bei der anschließenden Reaktion in Ameisensäure und Wasserstoffperoxid, wo das Thiol zur Sulfonsäure oxidiert wird, liegt zunächst eine Suspension vor, die jedoch nach vollständiger Oxidation in eine homogene Lösung übergeht. In den ^{19}F und ^{13}C -NMR Spektren kann gezeigt werden, dass sowohl bei **TFMBSA** als auch bei **TFPSA** ausschließlich das in *para*-Stellung befindliche F-Atom durch die Sulfonsäure substituiert wird. Das erste Ziel, Sulfonsäuregruppen in direkter Nachbarschaft zu den F-Atomen einzufügen, kann erfolgreich umgesetzt werden.

Im nächsten Schritt werden die hergestellten Monomere, **TFMBSA** und **TFPSA**, mit kommerziell erhältlichen Monomeren mittel Polykondensation umgesetzt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die F-haltigen Monomere in einem leichten Überschuss eingesetzt werden, da sonst die Gefahr besteht, dass sich während der Reaktion dreidimensionale Netzwerke ausbilden. Sobald sich dreidimensionale Netzwerke ausgebildet haben, ist das Polymer in jedem Lösungsmittel unlöslich und somit unbrauchbar für die Weiterverarbeitung zur Membran oder für den Einsatz in der Brennstoffzelle. Auf die Lebensdauer der Membran in einer Brennstoffzelle hat die Molmasse des Polymers einen großen Einfluss. Da während des Brennstoffzellenbetriebs in der Zelle Radikale entstehen, die die Membran angreifen und das Polymer zu niedermolekularen Oligomeren oder Monomeren degradieren können, ist eine hohe Molmasse zwingend erforderlich. Die Radikale benötigen bei einer höheren Molmasse des Polymers mehr Zeit, bis das Polymer zu niedermolekularen Oligomeren oder Monomeren degradiert ist und dadurch Löcher oder Risse in der Membran entstehen, wodurch die Leistung der Brennstoffzelle zusammenbricht. Somit ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit, Polymere mit möglichst hohen Molmassen zu synthetisieren. Um diese Ziel zu erreichen, werden verschiedene Optimierungsversuche durchgeführt. Allgemein wird die Polykondensation von den Faktoren Reaktionstemperatur, Stöchiometrie der Monomere und Katalysatormenge, beeinflusst. Zunächst wird die Reaktionstemperatur variiert, da sich mit steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und somit höhere Molmassen erreicht werden sollten. Dies kann bei den Polymeren **SPTE-TBBT-PFP**, **SPE-BP-PFP**, **SPTE-TBBT-OFT** und **SPE-BP-OFT** beobachtet werden. Jedoch setzt ab einer bestimmten Reaktionstemperatur die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken ein. Die Reaktionstemperatur kann somit nur bis zu einem gewissen Grad erhöht werden. So tritt bei **SPE-BP-OFT** ab einer Temperatur von 120 °C Vernetzung ein, während sich bei **SPTE-TBBT-PFP**, **SPE-BP-PFP** und **SPTE-TBBT-OFT** bei dieser Temperatur noch keine dreidimensionalen Netzwerke ausbilden. Die Erhöhung der Katalysatormenge führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Molmasse. Da der Ka-

talysator, in diesem Fall Kaliumcarbonat, zur Aktivierung der OH- bzw. SH-Komponente durch Deprotonierung dient, wird durch einen höheren Überschuss die OH- bzw. SH-Komponente schneller aktiviert und die Reaktion somit schneller gestartet. Des Weiteren wird das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende Wasser durch das Kaliumcarbonat abgefangen und verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite, das Polymer. Allerdings kann dieses Verhalten nur bei **SPTE-TBBT-PFP** und **SPE-BP-PFP** beobachtet werden, im Fall von **SPTE-TBBT-OFT** und **SPE-BP-OFT** kann durch Erhöhung der Katalysatormenge keine signifikante Steigerung der Molmasse beobachtet werden. Zuletzt wird das Molverhältnis der Monomere variiert, um eine möglichst hohe Molmasse zu erreichen. Wie sich bereits in der Arbeit von K. Krajinovic und A. Chromik gezeigt hat, können durch Nicht-Einhaltung der Stöchiometrie der Monomere hohe Molmassen erreicht werden, obwohl dies laut Literatur nicht möglich sein dürfte. Nur bei der strikten Einhaltung der Stöchiometrie der Monomere können laut der Carothers-Gleichung hohe Molmassen erreicht werden. Da jedoch während der Reaktion KOH entsteht, das F-haltige Monomere angreift und F-Atome durch OH-Atome ersetzt, wird durch diesen Austausch der funktionellen Gruppen die Polykondensation gestoppt, und es können keine hochmolekularen Polymere entstehen. Somit wird durch einen geringen Überschuss der F-haltigen Komponente erreicht, dass die Polykondensation „am Leben“ erhalten wird. Dies kann im Fall von **SPTE-TBBT-OFT** und **SPE-BP-OFT** gezeigt werden. Bei einem 1 Gew.% Überschuss des F-haltigen Monomers werden im Gegensatz zu den theoretisch berechneten Molmassen von 40 000 g/mol deutlich geringere Molmassen im Bereich von 8 000 g/mol erhalten. Im Gegensatz dazu kann bei einem 14 Gew.% Überschuss der F-Komponente eine Molmasse von ca. 17 000 g/mol erreicht werden, obwohl eine theoretische Molmasse von 4 000 g/mol berechnet wird. In dieser Arbeit hat sich deutlich herauskristallisiert, dass für jedes Polymersystem individuell die besten Reaktionsparameter bestimmt werden müssen und nicht von einem System auf alle anderen geschlossen werden kann. So zeigt im Fall von **SPE-BP-PFP**, dass die Molverhältnisse der Monomere keinen Einfluss auf die erhaltenen Molmassen besitzen, während bei **SPE-BA-OFT** bei einem stöchiometrischen Einsatz der Monomere das beste Ergebnis erzielt wird. Da diese Polymere als ionische Vernetzer in einer Basenüberschussblendmembran fungieren sollen, reichen die erhaltenen Molmassen aus, um stabile Membranen zu erhalten. Um die Molmassen weiter zu erhöhen, könnte beispielsweise ein anderes Lösungsmittel oder ein anderer Katalysator verwendet werden. Die thermischen Stabilitäten der Polymere liegen im Bereich zwischen 250-440 °C für die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe. Dabei kann keine Abhängig-

keit der Molmasse in Bezug auf die thermische Stabilität festgestellt werden. Im Fall von **SPE-BA-OFT** und **SPE-BAF-OFT** werden jedoch die höchsten thermischen Stabilitäten erreicht. Damit liegen die thermischen Stabilitäten weit oberhalb der Betriebstemperatur einer Mitteltemperaturbrennstoffzelle.

Um stabile Basenüberschussblendmembranen herzustellen, werden verschiedene Polybenzimidazole (PBI) als Matrix verwendet. In dieser Arbeit werden Membranen auf Basis von **PBIHOZOL**, **PBIOO** und **PBIF6** hergestellt. Dabei dienen die sauren Polymere als ionische Vernetzer, und es werden verschiedene Gewichtsanteile des sauren Polymers zu einem molaren Überschuss an PBI zugegeben. Die erhaltenen Membranen werden auf ihre oxidative Stabilität untersucht. Durch die ionische Vernetzung wird sowohl die mechanische als auch die thermische Stabilität der Blendmembran verbessert. So kann die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen bei **B1S4** auf 430 °C erhöht werden, während das reine Polymer **SPE-BP-OFT** eine Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen von 380°C aufweist. Um die oxidative Stabilität der Membranen zu untersuchen, werden diese dem Fenton Test unterzogen. In der Fenton-Lösung werden Radikale erzeugt, die auch während des Brennstoffzellenbetriebs entstehen. Weisen die Membranen eine hohe Stabilität, d.h. eine geringe Molmassenabnahme, und eine nahezu konstante thermische Stabilität während des FT auf, sollten diese Membranen auch in der Brennstoffzelle gute Leistungen zeigen. Bei den Membranen aus **B1** und **S3** bzw. **S4** kann eine leichte Abnahme der thermischen Stabilität nach 144 h festgestellt werden. Auch anhand von den REM-Bildern zeigt sich, dass nach 144 h die Membranen kleine Löcher im Bereich von 5 µm aufweisen. Die Membranen aus **B1** und **S1** bzw. **S2** besitzen nach dem FT eine sehr inhomogene und poröse Oberfläche, was darauf hindeutet, dass während des FT durch Degradation der Polymere Molmassenabbau stattgefunden hat. Dies kann anhand von GPC-Messungen vor und nach dem FT bestätigt werden. Im Vergleich dazu können bei den Membranen mit **B2** und **B3** bessere Ergebnisse erzielt werden. Die Massenabnahme liegt in dem Fall bei max. 10 Gew.%, während bei **B1** der Massenverlust nach 144 h einen Wert von ca. 30 Gew.% erreicht hat. Beim Vergleich von **B2** und **B3** zeigt sich, dass aufgrund der deutlich höheren Molmasse von **B2** die Membranen bessere Ergebnisse zeigen als die Membranen mit **B3**. Je geringer der Anteil des sauren Polymers ist, desto höher sind die thermische Stabilität und die mittlere Molmasse der Membran. Da **B2** eine weitaus höhere Molmasse besitzt als die sauren Polymere, werden bei den GPC-Messungen bimodale Kurven erhalten, wobei eines der Kurvenmaxima dem PBI und das andere dem sauren Polymer zugeordnet werden kann. Durch diese Aufspaltung zeigt sich bei einigen Membranen, dass das

saure Polymer zuerst von den Radikalen angegriffen wird. Bei den Membranen mit **B3** können mittels GPC die beiden Polymere nicht aufgetrennt werden, da sie ähnliche Molmassen besitzen. Somit kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, bei welchem Polymer zuerst eine Degradation eintritt. Generell hat sich jedoch gezeigt, dass die Stabilität der untersuchten Membranen nach folgender Reihenfolge abnimmt: **BS9** > **BS8** > **BS4** > **BS6** > **BS3**. Dieses Verhalten ist unabhängig von den eingesetzten PBI's in der Membran.

Da unter realen Bedingungen, also *in-situ* Messungen, bessere Aussagen über die Stabilität der einzelnen Membranen getroffen werden können als unter *ex-situ* Bedingungen, werden die Membranen in eine Brennstoffzelle eingebaut und unter realen Bedingungen vermessen. Bevor die Membranen jedoch in die Brennstoffzelle eingebaut werden können, müssen diese mit Phosphorsäure dotiert werden, um eine protonenleitfähige Membran zu erhalten. Dabei muss beachtet werden, dass die Phosphorsäure bei Membranen mit einem sehr geringen Anteil des sauren Polymers schneller von der Membran aufgenommen wird. Ist der Dotierungsgrad zu hoch, fällt die mechanische Stabilität der Membran stark ab, und die Membran kann sich im Extremfall in der Phosphorsäure auflösen. Daher wird ein Dotierungsgrad von 400 Gew.% festgelegt, da hier die mechanische Stabilität der Membranen noch ausreichend ist, um diese in eine Brennstoffzelle einzubauen. Laut Theorie sollten die Membranen mit dem geringsten Anteil des sauren Polymers die besten Ergebnisse zeigen, was zum Teil auch bestätigt werden kann. Je größer der Anteil des sauren Polymers in der Membran ist, desto mehr Stickstoffatome werden für die ionische Vernetzung verbraucht und beeinträchtigen damit die Anlagerung der Phosphorsäure an das PBI. Somit können keine Kanäle für die Leitfähigkeit ausgebildet werden, was zu einer schlechteren Leistung in der Brennstoffzelle führt. Ab einem Anteil von 40 Gew.% des sauren Polymers wirkt sich dies auf die Leistung der Zelle deutlich aus, sodass zum Teil kein stabiles Spannungssignal mehr eingestellt werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Phosphorsäure nur oberflächlich an der Membran anlagern kann und durch den Gasstrom von der Membran entfernt wird. Dadurch besitzt die Membran keine protonenleitfähigen Gruppen mehr, was zu einem instabilen Signal führt. Durch Erhöhung des Dotierungsgrads der Membran kann zum Teil deren Leistung in der Brennstoffzelle gesteigert werden. Eine weitere Möglichkeit, die Leistung der Brennstoffzelle zu verbessern, besteht darin, den Platingehalt in den Elektroden zu erhöhen. So kann durch den Einsatz von 3 mg Pt/cm² die Stromdichte um den Faktor zwei auf 360 mA/cm² erhöht werden (**B3S8-b**). Obwohl die Membranen mit **B2** im FT bessere Ergebnisse zeigen, können sie im Brennstoffzellentest nicht überzeugen, da sie deutlich schlechtere Stromdichten und

Leistungsdichten aufweisen als die Membranen mit **B3**. Grundsätzlich liegen die in dieser Arbeit erhaltenen Stromdichten im Bereich der in der Literatur erhaltenen Stromdichten, wenn berücksichtigt wird, dass die in dieser Arbeit eingesetzten Elektroden nicht optimiert sind. Um die Leistungen der Membranen weiter zu erhöhen sollten in weiteren Arbeiten die Elektroden auf die jeweiligen Membranen abgestimmt werden.

Das Ziel, neuartige sulfonierte teilfluorierte Polymere zu synthetisieren, bei denen die Sulfonsäuregruppe in direkter Nachbarschaft zu F-Atomen liegen, ist erfolgreich in dieser Arbeit umgesetzt worden. Durch die Nicht-Einhaltung der Stöchiometrie der Monomere und Erhöhung der Reaktionstemperatur können die Molmassen erhöht werden. Die Polymere werden als ionische Vernetzer in Basenüberschussblendmembranen eingesetzt. Durch unterschiedliche prozentuale Anteile der sauren Polymere in den Blendmembranen kann gezeigt werden, dass das in der Literatur angegebene Mischungsverhältnis von 70 Gew.% PBI und 30 Gew.% des sauren Polymers nicht grundsätzlich zum besten Ergebnis in der Brennstoffzelle führen muss. Somit kann als Fazit dieser Arbeit festgehalten werden, dass sowohl für jedes Polymer-system als auch für jede Blendmembran individuell die besten Reaktionsparameter und Mischungsverhältnisse bestimmt werden müssen. Somit hat diese Arbeit einen Teil dazu beigetragen, das Verfahren der ionischen Vernetzung bei BÜ weiterzuentwickeln.

6 Summary

The most important results of this work are summarized in this chapter. These results contribute to scientific discussions in the field of synthesis and characterization of partially fluorinated sulfonated poly(arylene)-ionomers, and their use as ionic crosslinkers in base-excess blend membranes. Further information is provided in the section “Results and Discussion” of this work. The individual results are summarized at the end of each chapter and the procedures clarified.

The aim of this work was to synthesize new partially sulfonated poly(arylene)-ionomers, which were used as ionic crosslinkers in base-excess blend-membranes. In this case blend-membranes were prepared using various ratios of poly(arylene)ionomers to investigate the effect of poly(arylene)-ionomers as acidic crosslinkers in base-excess blend-membranes. The membranes were subsequently characterized in terms of the oxidative stability.

In the literature many partially fluorinated sulfonated poly(arylene)-ionomers are described where the sulfonic acid group is not pendent next to F-atoms. Therefore in this work novel partially fluorinated sulfonated poly(arylene)ionomers were synthesized and characterized, in which the sulfonic acid group was introduced next to F-groups. Because of the close proximity of the F atoms to the sulfonic acid, the acidity of the sulfonic acid group was significantly increased due to the $-I$ effect of F-atoms. Due to the so obtained higher acidity of the sulfonic acid group, the strength of the ionic crosslinking in the base-excess blend membranes is enhanced.

To synthesize the partially fluorinated sulfonated poly(arylene)ionomers, two different per-fluorinated monomers, **OFT** and **PFP**, were sulfonated to introduce the sulfonic acid group next to the F atoms. The preparation of the sulfonated monomers required a two-stage synthesis procedure, in which a thiol is formed as an intermediate. The reaction is based on a nucleophilic substitution via the Meisenheimer complex. At the beginning of the reaction for both monomers, **OFT** and **PFP**, a two phase system exists, which disappeared after the successful introduction of the thiol group. The next step is the oxidation of the thiol to the sulfonic acid with formic acid-hydrogen peroxide mixture. In the ^{19}F and ^{13}C NMR spectra could be shown, that for **TFTFMBSA** and **TFPSA** only the *para* F atom has been substituted by the sulfonic

acid. Hence the first objective of introduction of the sulfonic acid groups in close proximity to F-groups could be carried out successfully.

In the next step, the monomers **TTFMBSA** and **TFPSA** were reacted with commercially available monomers by polycondensation. The F-containing monomers must be used in slight excess, otherwise three-dimensional networks can be formed. As soon as three-dimensional networks are formed, the polymer is insoluble in any solvent and hence unusable for further processing or for use in membrane fuel cells. The molecular weight of the polymer has a high impact on the lifetime of a membrane in a fuel cell. During the fuel cell operation, radicals were produced which attack the membrane and can degrade the polymer into low-molecular weight oligomers or monomers. For a polymer with high molecular weights the radicals need more time until the polymer degraded to low molecular weight oligomers or even monomers, which leads to holes or cracks in the membrane so that the fuel cell performance collapses. Thus, another aim of this work was to synthesize polymers with high molecular weights. To achieve this, various optimization experiments were performed. The polycondensation is influenced by the factors reaction temperature, stoichiometry of the monomers and the amount of catalyst. Thus in a first step the reaction temperature was varied as with increasing temperature the reaction kinetics will be enhanced and the molecular weights will be increased. This could be observed for the polymers **SPTE-TBBT-PFP**, **SPE-BP-PFP**, **SPTE-TBBT-OFT** and **SPE-BP-OFT**. At a certain reaction temperature the polymer will form a three-dimensional network. Thus the reaction temperature can be increased only to a certain extent. For **SPE-BP-OFT** occurs at a temperature of 120 °C network formation, while for **SPTE-TBBT-PFP**, **SPE-BP-PFP** and **SPTE-TBBT-OFT** no three-dimensional network was formed at this temperature. Increasing the amount of catalyst also results in an increase of the molecular weight. The catalyst, in this case potassium carbonate, was used for the activation of the -OH or -SH component by deprotonation. By an excess of the catalyst, the -OH or -SH groups were activated faster and the reaction started quickly. Furthermore, the water which is a by-product of the reaction, is absorbed by the potassium carbonate, and thus shifts the equilibrium to the product side. However, this behavior can only be observed for the polymers **SPE-BP-PFP** and **SPTE-TBBT-PFP**. In the case of **SPTE-TBBT-OFT** and **SPE-BP-OFT** an increasing of the amount of catalyst leads to no significant increase in the molecular weight. Finally the molar ratio of the monomers was varied in order to achieve high molecular weight. As has already been shown in the work of K. Krajinovic and A. Chromik, high molecular weights can be achieved by ignoring the stoichiometry of the monomers, although this

should not be possible according to the literature. Only in strict compliance with the stoichiometry of the monomers high molecular weights can be achieved according to the Carothers equation. During the reaction KOH was formed, which can attack F-containing monomers and replace F atoms by OH. Therefore, by the exchange of the functional groups, the polycondensation will be stopped, and no high molecular weight can be obtained. Thus by a small excess of the F-containing component the polycondensation can be kept "alive". This was demonstrated in the case of **SPTE-TBBT-OFT** and **SPE-BP-OFT**. For an excess of 1 wt% of the F-containing monomer a molecular weight in the range of 8 000 g/mol was obtained, whereas theoretically a molecular weight of around 40 000 g/mol was calculated. On the other side, with an excess of 14 wt% of the F component a molar mass of about 17 000 g/mol can be achieved, although a theoretical molecular weight of 4 000 g/mol was calculated. In this work it was shown that for each polymer system the best reaction parameters must be determined individually, and cannot conclude from one polycondensation reaction system onto one another. It can for example be seen that in the case of **SPE-BP-PFP** the molar ratios of the monomers have no influence on the molecular weights, while for **SPE-BA-OFT** the best result is achieved at a stoichiometric ratio between the monomers. The polymers prepared in this study were used as ionic crosslinkers in base-excess blend-membranes, for which the molecular weights were sufficient to obtain stable membranes. To increase the molecular weight of the polymers further, another solvent or other catalyst can be used. The thermal stability of the polymers is in the range of 250–440 °C for the splitting off temperature of the sulfonic acid group. In this case, the molecular weights have no influence in terms of the thermal stability. For the polymers **SPE-BA-OFT** and **SPE-BAF-OFT** the highest thermal stabilities were achieved. Thus, the thermal stabilities are well above the operating temperature of intermediate temperature fuel cells.

In order to produce stable base-excess blend-membranes, various polybenzimidazoles (PBI) can be used as a matrix. In this work, membranes are prepared on the basis of **PBIHOZOL**, **PBIOO** and **PBIF6**. In this case the acidic polymers are used as an ionic cross-linker. Various weight proportions of the acidic polymers can be added to the matrix of the PBI and the membranes were examined in terms of their oxidative properties. The mechanical and the thermal stability of the blend membranes can be improved by the ionic crosslinking. Thus, the splitting off temperature of the sulfonic acid in **BIS4** can be increased to 430 °C, while the pure polymer **S4** comprises a splitting off temperature of 380 °C. The membranes were subjected to the Fenton Test (FT) to investigate the oxidative stability. In the Fenton solution

radicals are generated, which are also formed during the fuel cell reaction. If the membranes have a high stability i.e. a low decrease in the molecular masses and almost constant thermal stabilities during the FT, these membranes should also have good performance in the fuel cell. The membranes from **B1** and **SPTE-TBBT-OFT** or **SPE-BP-OFT** showed a slight decrease of their thermal stability after 144 h. Also the SEM images showed that, after 144h the membranes have small holes in the range of 5 μm . The membranes from **SPTE-TBBT-PFP** and **SPE-BP-PFP** have a very inhomogeneous and porous surface after the FT, suggesting that during the FT strong degradation of the polymers takes place. This hypothesis could be confirmed by GPC measurements of the membranes before and after the FT. In comparison, the membranes with **B2** and **B3** showed better results than the membranes with **B1**. In the case of the membranes with **B2** or **B3** the mass loss is max. 10 wt% after 144 h, while for the membranes with **B1** a mass loss of around 30 wt% is noted. Comparing the membranes with **B2** and **B3**, it is observed, that due to the much higher molecular weight of **B2**, the membranes showed better results than the membranes with **B3**. If the proportion of the acidic polymers in the blendmembrane is very low, the thermal stability and the molecular weights of the membranes are higher. Since **B2** has a much higher molecular weight than the acidic polymers, bimodal curves were obtained in the GPC measurements. Through this division in some membranes the acidic polymer is first attacked by the radicals during the FT. In the case of the membranes with **B3** the two polymers cannot be separated by GPC, as they have similar molecular weights. It is uncertain which of the acid-baseblend membrane component degrades first preferentially. Generally, it has been found out that the stability of the membranes decreases in the following order: **BS9** > **BS8** > **BS4** > **BS6** > **BS3**. This behavior is independent of the PBI's used in the membranes.

Since under real conditions, better information on the stability of the membranes can be obtained than under *ex situ* conditions, the membranes are operated in a fuel cell and measured under real conditions. However, before the membranes can be used in the fuel cell, they must be doped with phosphoric acid to obtain a proton conductive membrane. It must be noted that the phosphoric acid is absorbed faster in membranes with a very small proportion of the acidic polymer. If the doping level is too high, the mechanical strength of the membrane greatly deteriorates, and can even be dissolved in the phosphoric acid. Therefore, the doping degree was fixed to 400 wt%, because when having this doping degree the mechanical stability of the membrane is sufficient to operate it in a fuel cell. According to theory, the membranes with the smallest proportion of the acidic polymer should show the best results, which could be

partially confirmed in this work. The higher the proportion of the acidic polymer is in the membrane, the more nitrogen atoms are consumed for the ionic crosslinking and the less phosphoric acid molecules can bind to the nitrogen atoms of the PBI. Thus, no sufficient numbers of channels for the conductivity can be formed which results in a poorer performance of the fuel cell. At a content of 40 wt% of the acidic polymer, the performance of the fuel cell significantly decreased so that no stable voltage signal can be adjusted. This is due to the fact that the phosphoric acid may be adsorbed only on the surface of the membrane and is then removed by the gas stream in the fuel cell. Because of that the membrane has not enough residual proton-conductive groups left over, which leads to an unstable signal. By increasing the doping level, the power density can be increased. Another way to improve the performance of the fuel cell is to increase the platinum content in the electrode. With the use of 3 mgPt/cm² the power density can be increased by a factor of two up to 360 mA/cm² (**B3S8-b**). Although the membranes with **B2** showed better results in the FT than the membranes with **B3**, they could not convince in the fuel cell test because they had significantly lower current and power densities than the membranes with **B3**, which is due to the higher stiffness of **B2**, compared to **B3**.

The synthesis of novel sulfonated partially fluorinated polymers in which the sulfonic acid group is placed in close proximity to F atoms are successfully carried out. By ignoring the stoichiometry of the monomers and increasing the reaction temperature, the molar masses of the polymers could be increased. By the use of different percentages of acidic polymers in the blend membranes it was shown, that the mixing ratio of 70 wt% PBI and 30 % of the acidic polymer which was specified in the literature, not always leads to the best results in the fuel cell. As a conclusion of this study it can be pointed out, that for each polymer system and for each blend membranes the best parameters must be experimentally found out individually.

7 Literaturverzeichnis

- [1] **Stan, Cornel**, *Alternative Antriebe für Automobile*, Berlin-Heidelberg, Springer Verlag 2012. Bd. 3. erweiterte Auflage.
- [2] <http://www.umweltbundesamt.de/daten/energie-als-ressource/primaerenergieverbrauch>. abgerufen am 04.03.2014.
- [3] **Geitmann, Sven**, *Wasserstoff und Brennstoffzellen-Die Technik von morgen*, Gin Verlag.
- [4] **Stöter M., Freienberg J., Jansen W.**, *Chemkon.*, 15, 2008, 162-170.
- [5] **Rikukawa M., Sanui K.**, *Prog. Polym. Sci.*, 25, 2000, 1463-1502.
- [6] **Wendt H., Götz M.**, *Chemie in unserer Zeit.*, 31, 1997, 301-309.
- [7] **Shao Y., Yin G., Wang Z., Gao Y.**, *J. Power Sources.*, 167, 2007, 235-242.
- [8] **Zhang L. et al.**, *J. Power Sources.*, 156, 2006, 171.
- [9] **Wang B.**, *J. Power Sources.*, 152, 2005, 1.
- [10] **Roy A. et al.**, *J. Power Sources.*, 191, 2009, 550.
- [11] **Li W. et al.**, *J. Phys. Chem. B.*, 110 2006, 15353-15358.
- [12] **Pehnt M.**, *Energiewelt Brennstoffzelle.*, Weinheim, Wiley-VHC, 2002.
- [13] **Kordesch K.**, *Brennstoffbatterien.*, Wien, Springer Verlag, 1984.
- [14] **Heinzel A., Mahlendorf F. (Hrsg.), Roes J.**, *Brennstoffzellen, 3.Auflage*. Heidelberg, C.F. Müller Verlag, 2006.
- [15] **Örtel D., Fleischer T.**, *Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz*, Berlin, Erich Schmidt Verlag, 2001.
- [16] **Kirubakaran A., Jain S., Nema R.K.**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 13, 2009, 2430-2440.

- [17] <https://labor.beuth-hochschule.de/kee/labor/wasserstofftechnik/>, abgerufen am 12.03.2014
- [18] **Hickner A. M. et al.**, *Chem. Rev.*, 104, 2004, 4587-4612.
- [19] **Mauritz A. K., Moore B. R.**, *Chem. Rev.*, 104, 2004, 4535-4585.
- [20] **Chang Y., Lee Y.-B., Bae C.**, *Polymers*, 3, 2011, 222-235.
- [21] **Zhang W. et al.**, *J. Power Sources*, 155, 2006, 3-12.
- [22] **Mathias F. M. et al.**, *Interface*, 14, 2005, 24.
- [23] **Gasteiger A. H. et al.**, Proceedings of the Third International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, 202nd Meeting of ECS, Salt Lake city. 2002.
- [24] **Malhotra S., Datta R.**, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1997, L23-L26.
- [25] **Yang C. et al.**, *J Power Sources.*, 103, 2001, 1-9.
- [26] **Costamagna P. et al.**, *Electrochimica Acta*, 47, 2002, 1023-33.
- [27] **Jin X., Bishop M. T., Ellis T. S., Karasz F. E.**, *Br. Polym. J.*, 17, 1985, 4.
- [28] **Lee J., Marvel C. S.**, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 22, 1984, 295.
- [29] **Noshay A., Robeson L. M.**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1976, 1885.
- [30] **Litter M. I., Marvel C. S.**, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 23, 1985, 2205.
- [31] **Makowsky H., Lundberg R. D., Singahl G. H.**, *US3870841*, 1975.
- [32] **Bishop M. T., Karasz F. E., Russo P. S., Langley K. H.**, *Macromolecules*, 18, 1985, 86.
- [33] **Bailly C., Williams D. J., Karasz F. E., Macknight W. J.**, *Polymer*, 28, 1987, 1009-16.
- [34] **Harrison W. L., Hickner M. A., Kim Y. S., McGrath J. E.**, *Fuel Cells*, 5, 2005, 201-212.

- [35] **Glipa X. et al.**, *Solid State Ionics*, 97, 1997, 323.
- [36] **Qingfeng Li, Ronghuan He, Jensen J.O., Bjerrum N.J.**, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 4896-4915.
- [37] **Holmberg S., Nasman H. J., Sundholm F.**, *Polym. Adv. Technol.*, 9, 1998, 121.
- [38] **Hübner G., Roduner E.**, *J. Mat. Chem*, 9, 1999, 409.
- [39] **Kjaer J., Yde-Andersen S., Knudsen N.A., Skou E.**, *Solid State Ionics*, 46, 1991, 169.
- [40] **Bonnet B., Jones D.J., Rozière J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B., Peraio A., Ramunni E.**, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 3, 2000, 87-92.
- [41] **Lasségués J.C.**, *Cambridge Univ. Press*, 1992, 311-28.
- [42] **Steininger H., Schuster M., Kreuer K.D., Kaltbeitzel A., Bingol B., Meyer W.H.**, *Phy. Chem. Chem. Phys*, 9, 2007, 1764-73.
- [43] **Kreuer K.D.**, *Chem. Mater*, 8, 1996, 610-641.
- [44] **Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E.**, *Chem. Rev.*, 104, 2004, 4637-4678.
- [45] **Bouchert R., Siebert E.**, *Solid State Ionics*, 118, 1999, 287.
- [46] **Asensio J.A., Sánchez E.M., Gómez-Romero P.**, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2010, 3210-3239.
- [47] **Ma Y.-L. et al.**, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 2004, A8-A16.
- [48] **Jayakody J.R.P. et al.**, *J. Electrochem. Soc.*, 154, 2007, B242-B246.
- [49] **Schechter A., Savinell R.F.**, *Solid State Ionics*, 147, 2002, 181-187.
- [50] **Zawodzinski T.A. et al.**, *J. Phys. Chem.*, 95, 1991, 6040-6044.
- [51] **Geormezi M., Chochos C.L., Gourdoupi N., Neophytides S.G., Kallitsis J.K.**; *J. Power Sources*. 196, 2011, 9382-9390.

- [52] **Mader J., Xiao L., Schmidt T.J.**, *Adv. Polym. Sci.*, 216, 2008, 63-124.
- [53] **Vogel H., Marvel C.S.**, *J. Polym. Sci.*, 50, 1961, 511.
- [54] **Xing B., Savadogo O.**, *J. New Mat. Electrochem. Systems.*, 2, 1999, 95-101.
- [55] **Wu X., Scott K.**, *Fuel Cells*, 12, 2012, 583-588.
- [56] **Wainright J.S., Wang J.-T., Weng D., Savinell R.F., Litt M.**, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1995, L121-L123.
- [57] **Samms S.R., Wasmus S., Savinell R.F.**, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1996, 1225.
- [58] **Glipa X., Bonnet B., Mula B., Jones D.J., Roziere J.**, *J. Mater. Chem.*, 9, 1999, 3045.
- [59] **Pu H., Meyer W.H., Wegner G.**, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 40, 2002, 663.
- [60] **Bouchert R., Miller S., Duclot M., Souquet J.L.**, *Solid State Ionics*, 145, 2001, 69.
- [61] **He R., Li Q., Bach A. Jensen J.O., Bjerrum N.J.**, *J. Membr. Sci.*, 277, 2006, 38.
- [62] **Kawahara M., Morita J., Rikukawa M., Sanui K., Ogata N.**, *Electrochim. Acta*, 45, 2000, 1395.
- [63] **Staiti P., Minutoli M., Hocevar S.**, *J. Power Sources*, 90, 2000, 231.
- [64] **He R., Li Q., Xiao G., Bjerrum N.J.**, *J. Membr. Sci.*, 226, 2003, 169.
- [65] **Zaidi S.M.J.**, *Electrochim. Acta*, 50, 2005, 4771.
- [66] **Li Q., Jensen J.O., Savinell R.F., Bjerrum N.J.**, *Prog. Polym. Sci.*, 34, 2009, 449-477.
- [67] **Kerres J., Ullrich A., Meier F., Häring T.**, *Solid State Ionics*, 125, 1999, 243-249.
- [68] **Kerres J., Ullrich A., Hein M., Gogel V., Friedrich K.A., Jörisson L.**, *Fuel Cells*, 4, 2004, 105-112.
- [69] **Mitov S., Vogel B., Roduner E., Zhang H., Zhu X., Gogel V., Jörisson L., Hein M., Xing D., Schönberger F., Kerres J.**, *Fuel Cells*, 6, 2006, 413-424.

- [70] **Li Q., Jensen J.O., Pan C., Bandur V., Nilsson M.S., Schönberger F., Chromik A., Hein M., Häring T., Kerres J., Bjerrum N.J.**, *Fuel Cells*, 8, 2008, 188-199.
- [71] **Kerres J., Schönberger F., Chromik A., Häring T., Li Q., Jensen J.O., Pan C., Noyé P., Bjerrum N.J.**, *Fuel Cells*, 8, 2008, 175-187.
- [72] **Hasiotis C., Li Q., Deimede V., Kallitsis J.K., Kontoyannis C.G., Bjerrum N.J.**, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 2001, A513.
- [73] **Xing D., Kerres J.**, *J New Mater. Electrochem. Syst.*, 9, 2006, 51.
- [74] **Kerres J.A., Xing D., Schönberger F.**, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44, 2006, 2311.
- [75] **Xing D., Kerres J.**, *Polym. Adv. Technol.*; 17, 2006, 1.
- [76] **Lee J., Kerres J.**, *J. Membr. Sci.*, 294, 2007, S. 75.
- [77] **Shin C.K., Maier G., Andreaus B., Scherer G.G.**, *J. Membr. Sci.*, 245, 2004, 147-161.
- [78] **Harrison W.L., Wang F., Mecham J.B., Bhanu V.A., Hill M., Kim Y.S., McGrath J.E.**, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 41, 2003, 2264-2276.
- [79] **Shin C.K., Maier G., Scherer G.G.**, *J. Membr. Sci.*, 245, 2004, 163-173.
- [80] **Li X., Liu C., Lu H., Zhao C., Wang Z., Xing W., Na H.**, *J. Membr. Sci.*, 255, 2005, 149-155.
- [81] **Zhao C., Li X., Wang Z., Dou Z., Zhong S., Na H.**, *J. Membr. Sci.*, 280, 2006, 643-650.
- [82] **Yu X., Roy A., Dunn S., Badami A.S. Yang J., Good A.S. McGrath J.E.**, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47, 2009, 1038-1051.
- [83] **Panchenko A., Dilger H., Möller E., Sixt T., Roduner E.**, *J. Power Sources*, 127, 2004, 325-330.

- [84] **Markovic N.M. et al**, *Fuel Cells*, 1, 2001, 105.
- [85] **Endoh E. et al**, *Electrochem. Soc.*, 7, 2004, A209-A211.
- [86] **Schönberger, F.**, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 2008.
- [87] **Liao J.H., Li Q.F., Rudbeck H.C., Jensen J.O., Chromik A., Bjerrum N.J., Kerres J., Xing W.**, *Fuel Cells*, 11, 2011, 745-755.
- [88] **Patil Y.P., Jarrett W.L., Mauritz K.A.**, *J. Membr. Sci.*, 356, 2010, 7-13.
- [89] **Tang H.L., Pan M., Wang F.**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 2008, 2671-2678.
- [90] **Aoki M., Uchida H., Watanabe M.**, *Electrochem. Commun.*, 8, 2006, 2346-2357.
- [91] **Huang X.Y. et al**, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44, 2006, 2346-2357.
- [92] **Peron, Z., Shi, S., Holdcroft J.**, *Energy Environ. Sci.*, 4, 2011, 1575.
- [93] **Liu D., Case S.**, *J. Power Sources*, 162, 2006, 521.
- [94] **Satterfield M.B. et al.**, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44, 2006, 2327.
- [95] **Wang F., Chen T.L., Xu J.P.**, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 1998, 1421-1426.
- [96] **Chambers D.R. et al.**, *J Fluorine Chem*, 129, 2008, 998-1002.
- [97] **Brückner, Reinhard**, *Reaktionsmechanismen*, Berlin Heidelberg, Springer Verlag, 2007. Bd. 3. Auflage.
- [98] **Sartori P., Bauer G.**, *J. Fluorine Chem*, 12, 1978, 203-210.
- [99] **Wang B., Zhang W., Zhang L., Du D.-M., Liu G., Xu J.**, *Eur. J. Org. Chem*, 2008, 350.
- [100] **Huang J., Wang F., Du D.-M., Xu J.**, *Synthesis*, 2005, 2122.
- [101] **Kvicala J. et al.**, *J. Fluorine Chem*, 131, 2010, 1327-1337.
- [102] **Burdon J., Westwood W.T.**, *J. Chem. Soc.*, 1970, 1271-1272.
- [103] **Burdon J., Rozhkov N., Perry GM.**, *J. Chem. Soc.*, 1969, 2615-2616.

- [104] **Aroskar E. et al.**, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2658-2661.
- [105] **Aroskar E. et al.**, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2975-2981.
- [106] **Banks, R.E., Burgess, J.E., Cheng, W.M., Haszeldine, N.**, *J. Chem. Soc.*, 1965, 575-581.
- [107] **Chambers, R.D., Hutchinson J., Musgrave, W.K.R.**, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3736-3739.
- [108] **Alsop, D.J., Burdon, J., Tatlow, J.C.**, *J. Chem. Soc.*, 1962, 1801-1805.
- [109] **Wang F., Hickner M., Kim Y.S., Zawodzinski T.A., McGrath J.E.**, *J. Membr. Sci.*, 197, 2002, S. 231-242.
- [110] **Wiles K.B., Wang F., McGrath J.E.**, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43, 2005, 2964.
- [111] **Wang H. et al.**, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 45, 2007, 284-294.
- [112] **Kim D.S. et al.**, *J. Membr. Sci.*, 281, 2006, 111-120.
- [113] **Li Y. et al.**, *Polymer*, 47, 2006, 4210-4217.
- [114] **Tieke, Bernd**, *Makromolekulare Chemie*; Wiley-VHC. 2. Auflage.
- [115] **Elias, Hans-Georg**, *Polymere Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Heidelberg, Hüthig und Wepf, 1996.
- [116] **Hesse, Maier, Zeh**, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 2005.
- [117] **Robinson H.B., Valley D.J.**, *US3264536* 1966.
- [118] **Chromik, A.** *Dissertation*, Universität Stuttgart, 2012.
- [119] **Krajinovic, K.** *Dissertation*, Universität Stuttgart, 2011.
- [120] **Pefkianakis E.K. et al.**, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 2005, 1724-1728.

- [121] **Geormezi M. et al.** *J. Power Sources.*, 196, 2011, 9382-9390.
- [122] **Geormezi M. et al.** *Macromolecules.*, 41, 2008, 9051-9056.
- [123] www.tu-chemnitz.de/chemie/polymer/praktikum/Versuch2.pd, abgerufen am 18.07.2013.
- [124] **Neufingerl**, *Chemie I-Allgemeine und anorganische Chemie*, Wien, Jugend&Volk, 2006.
- [125] **Lei R. et al.** *J. Appl. Poly. Sci.*, 114, 2009, 3190-3197.
- [126] **Ueberreiter K., Hager W.**, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* 81, 1979, 203-215.
- [127] **Rusch-Salazar L.A., Sheares V.**, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, 41, 2003, 2277-2287.
- [128] **Ghassemi H., McGrath J.E.**, *Polymer.*, 38, 1997, 3139.
- [129] **Miyatake K., Hay A.S.**, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 39, 2001, 1854-1859.
- [130] **Wang L. et al.**, *Polym. Bull.*, 66, 2011, 925-937.
- [131] **Katzfuss A. et al.**, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49, 2011, 1919-1927.
- [132] **Lee K.-S. et al.**, *Chem. Mater.*, 22, 2010, 5500-5511.
- [133] **Mittal V.O., Kunz H.R., Fenton J.M.**, *J. Electrochem. Soc.*, 154, 2007, B652.
- [134] **Mittal V.O., Kunz H.R., Fenton J.M.**, *Electrochem. Solid St. Lett.* 9, 2006, A299.
- [135] **Lawrence J., Yamaguchi T.**, *J. Membr. Sci.*, 325, 2008, 633-640.
- [136] **Li Q.F., et al.**, *J. Membr. Sci.*, 347, 2010, 260-270.
- [137] **Chromik A., Kerres J.A.**, *Solid State Ionics*, 2013, 252,140-151.
- [138] **Kerres J.A. et al.**, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press, 2013.

- [139] **Bose S. M., Git Y.,** *Macromol. Theory Simul.*, 13, 2004, 453-473.
- [140] http://www.td.mw.tum.de/tum-td/de/forschung/themen/fuel_cell/grundlagen.html,
abgerufen am 3.4.2014
- [141] **Yu S. et al.** *Fuel Cells.*, 4, 2009, 318-324.
- [142] **Seel D.C., Benicewicz B.C.,** *J. Membr. Sci.*, 405-406, 2012, 57-67.
- [143] **Yong-Hun C. et al.,** *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14, 2011, B38-B40.
- [144] **Corti H.R., Nores-Pendal F., Buera M.P.,** *J. Power Sources*, 161, 2006, 799-805.
- [145] **Yeo S.C., Eisenberg A.J.,** *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 1997, 875.
- [146] **Yu S., Benicewicz B.C.,** *Macromolecules*, 42, 2009, 8640-8648.
- [147] **Mader J.A., Benicewicz B.C.** *Fuel Cells.* 11, 2011, 222-237.
- [148] **Gulledge A.L., Gu B., Benicewicz B.C.,** *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, 50,
2012, 306-313.
- [149] **Mader J.A., Benicewicz B.C.,** *Macromolecules*, 43, 2010, 6706-6715.
- [150] **Mader J.A., Benicewicz B.C.,** *Fuel Cells.* 2, 2011, 212-221.
- [151] **Yu S., et al.,** *Fuel Cells*, 4, 2009, 318-324.
- [152] **Yu S., Xiao L., Benicewicz B.C.,** *Fuel Cell*, 3-4, 2008, 165-174.