

**Synthese und Charakterisierung von kovalent vernetzten
Anionenaustauschermembranen und deren Einsatz in Direkt-Methanol-
Brennstoffzellen, sowie ESR-spektroskopische Messungen zur
Identifikation der Radikalbildung in der Membran**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
Zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Anika Katzfuß
aus Neuruppin

Hauptberichter: Prof. Dr. E. Roduner
Mitberichterin: Prof. Dr. S. Ludwigs
Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2013

Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart
Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart
Stuttgart, 2013

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:

„Synthese und Charakterisierung von kovalent vernetzten Anionenaustauschermembranen und deren Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, sowie ESR-spektroskopische Messungen zur Identifikation der Radikalbildung in der Membran“

selbständig 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 covalent crosslinked anionic exchange membranes and their application in direct methanol fuel cells as well as investigations of radical formation in the membrane with EPR measurements“

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

Name/Name: _____Anika Katzfuß_____

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

*„Wenn man alle logischen Lösungen eines Problems eliminiert, ist die unlogische obwohl
unmöglich unweigerlich richtig.“*

Sherlock Holmes

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei Herrn Prof. Roduner für die Übernahme der Betreuung meiner Diplomarbeit und meiner Doktorarbeit bedanken. Herr Roduner ist ein Mensch mit einem breiten Interessens- und auch Wissensspektrum. Deshalb waren Gespräche mit ihm immer sehr interessant und lehrreich. Herr Roduner hat einmal gesagt, dass seine Arbeit für ihn gleichzeitig sein Hobby sei, und das merkt man auf vielfältige Weise. Zum einen hat er alle meine Anfragen immer schnell bearbeitet und war jeglichen Diskussionen gegenüber aufgeschlossen. Auch um selbst etwas Neues hinzuzulernen. Dieser Wissensdurst hat mich immer sehr beeindruckt.

Bei Herrn Dr. Kerres möchte ich mich für die vielen schönen Jahre in seinem Arbeitskreis bedanken. Bereits als Student konnte ich hier erste Erfahrungen im Umgang mit Polymeren sammeln. Im Arbeitskreis herrschte ein sehr entspanntes und lockeres Verhältnis zwischen allen Mitarbeitern, was zu viel Spaß am Arbeitsplatz führte. Die fachlichen Gespräche waren immer eine Bereicherung und gleichzeitig wurde einem die Möglichkeit gegeben sich selbst frei entfalten zu können um auch eigene Idee zu verfolgen. Besonders schön waren die diversen Dienstreisen, die wir zusammen unternommen haben. Zum einen hatte man die Möglichkeit etwas von der Welt zu sehen. Zum anderen lernte man die internationale Fachwelt kennen. Auf einer dieser Konferenzreisen habe ich Herrn Dr. Varcoe von der Universität Surrey getroffen. Auch ihm und insbesondere seinem Mitarbeiter Dr. Simon Poynton gilt mein Dank für die Einarbeitung im Umgang mit alkalischen Brennstoffzellen. Mein Aufenthalt bei Ihnen an der Universität von Surrey war sehr schön und lehrreich.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Norbert Wagner vom DLR für die Einführung in die Welt der Impedanz bedanken. Er besitzt ein immenses Wissen und mir wurde schnell klar, dass ich für ein Wissen wie er es besitzt, länger an dem Thema arbeiten müsste, als ich es getan habe. Deshalb blieb er auch in den folgenden Jahren für mich als wichtiger Ansprechpartner immer erreichbar.

Für die Übernahme einiger DMFC-Messungen und zahlreichen Diskussionen möchte ich mich bei Herrn Dr. Viktor Gogel und Herrn Ulrich Storr vom ZSW in Ulm bedanken.

Barbara Vogel gilt mein besonderer Dank, da sie mich in die Welt der ESR-Messungen eingeführt hat. Ich habe Ihre die komplette Messapparatur übernehmen dürfen und für diese Arbeit verwendet.

Als nächstes möchte ich mich bei unseren CTA's Inna Kharatinova und Galina Schumski für die zahllosen Messungen, die sie für mich vorgenommen haben, bedanken. Sie waren für meine Arbeit eine wertvolle Unterstützung und es war bestimmt nicht immer einfach meinen spontanen Wünschen nachzukommen.

Besonders möchte ich mich bei meiner Kollegin Katica Krajinovic bedanken. Ich denke gerne an unsere gemeinsame Zeit im Büro zurück, an unsere zahllosen interessanten Gespräche und auch an die viele Diskussionen über Synthesen und Auswertemethoden. Da wir beide mit unterschiedlichen Themengebieten beschäftigt waren, war eine andere Sichtweise oft hilfreich.

Weiterhin gilt mein Dank meinem Kollegen Herrn Andreas Chromik, der immer ein offenes Ohr für mich hatte und bei dem man immer Unterstützung in schwierigen Situationen fand. Bei ihm habe ich auch einige handwerkliche Fähigkeiten gelernt, die für meine Arbeit aber auch im Privaten oft eine Hilfe waren.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kolleginnen Karin Aniol und Corina Seyb. Beide stießen nur ein halbes Jahr nach mir zu unserer Arbeitsgruppe und wir drei Mädels hatten dann das Vergnügen ein neues Labor beziehen zu dürfen und nach unseren Vorstellungen zu gestalten. Nach Aufstellen einiger Laborregeln hatten wir viel Spaß zusammen beim Experimentieren nebeneinander.

Bedanken möchte ich mich auch bei den zahllosen Hiwi's die meine Arbeit mit kleineren Hilfen begleitet haben. Auch unsere Postdoc's Herr Till Kaz, Vladimir Atanasov, Anna Carlsson und Imre Hajdok gilt mein Dank für viele anregende Kommentare zu meinen Problemen während der Arbeit.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und Bekannten, die mich während meiner Arbeit begleitet haben, bedanken. Sie haben alle meine Höhen und Tiefen miterlebt und mir im privaten immer einen Ausgleich zur Arbeit geboten.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Summary	7
3. Einleitung	12
3.1 Vorgeschichte der alkalischen Brennstoffzelle	12
3.2 Zielsetzung der Arbeit	13
4. Stand der Technik.....	15
4.1 Typen von Brennstoffzellen	15
4.2 Die alkalische Brennstoffzelle im Vergleich zur sauren Brennstoffzelle	17
4.3 Verunreinigungen in der alkalischen Brennstoffzelle	19
4.4 Eigenschaften von AEMs.....	20
4.5 Die leitfähige Gruppe in AEMs	21
4.6 Ein Überblick über bisher dargestellte Membranmaterialien.....	22
4.7 Stabilität von Anionenaustauschermembranen im alkalischen Medium	24
5. Motivation	28
5.1 Motivation der Synthese / Membranmaterialien	28
5.2 Motivation der ESR-Messungen	31
6. Ergebnisse und Diskussion.....	34
6.1 Synthese der Polymere	34
6.1.1 Polykondensation der nichtfluorierten und teilfluorierten Poly(aryle)	34
6.1.1.1 Synthese von Polymer 1	35
6.1.1.2 Synthese von Polymer 2	36
6.1.1.3 Synthese von Polymer 3	37
6.1.1.4 Synthese von Polymer 4	37
6.1.2 Charakterisierung von Polymer 1 mittels NMR-Spektroskopie.....	38
6.1.3 Optimierungsarbeiten der Polykondensationen	42
6.1.4 Bromierung von Polymeren	45
6.1.4.1 Bromierung von PPO	46
6.1.4.2 Bromierung von Polymer 1 zu Polymer 5.....	46
6.1.4.4 Bromierung von Polymer 2 zu Polymer 6.....	47
6.1.4.5 Bromierung von Polymer 3 zu Polymer 7.....	47
6.1.4.6 Bromierung von Polymer 4 zu Polymer 8.....	48
6.1.5 Optimierungsarbeiten der Bromierung von PPO	49
6.1.6 Optimierungsarbeiten für die Bromierung von Polymer 1-4	53
6.1.7 Methylierung von PBIIO	59

6.1.7.1 Synthese von Polymer 9	61
6.1.8 NMR und GPC Charakterisierung von Polymer 9	62
6.1.9 Zusammenfassung Synthese der Polymere	64
6.2 Darstellung von Membranen	66
6.2.1 Allgemein verwendete Methode zur Membrandarstellung	66
6.2.2 Membranen aus bromiertem PPO	66
6.2.2.1 Bestimmung des Vernetzungsgrades von Membranen aus BrPPO	74
6.2.3 Membranen aus den Polymeren 5-8	78
6.2.4 Membranen aus Polymer 9	78
6.2.4.1 Bestimmung des Vernetzungsgrades von Membranen aus Polymer 9	82
6.2.5 REM-Aufnahmen der Membranen vor und nach der Extraktion	83
6.2.6 Zusammenfassung Membranentwicklung	86
6.3 Charakterisierung der Membranen	88
6.3.1 Bestimmung der Konditionen für IEC-Messungen	88
6.3.1.1 IEC- und Leitfähigkeitsmessungen von F- und G-Membranen	89
6.3.1.2 IEC- und Leitfähigkeitsmessungen der BAK 39-Membranen	90
6.3.2 Methanolaufnahme	91
6.3.2.1 Methanolaufnahme der F- und G-Membranen	91
6.3.2.2 Methanolaufnahme der BAK 39-Membranen	92
6.3.3 Alkalischer Stabilitätstest	93
6.3.3.1 Alkalische Stabilität der F- und G-Membranen	94
6.3.3.2 Alkalische Stabilität der BAK 39-Membranen	97
6.4 DMFC-Messungen	100
6.4.1 Passive Messung	101
6.4.2 Aktive Messungen	104
6.4.3 Zusammenfassung	110
6.5 ESR-Messungen	112
6.5.1 Messergebnisse der ESR-spektroskopischen Untersuchung	112
6.5.2 Vergleich der Radikalkonzentration mit dem Stickstoffgehalt	114
6.5.3 Reaktionen in Gegenwart von H ₂ O ₂	116
6.5.4 Bildung von Radikalen in der AEM-Struktur	117
6.5.5 Radikalbildung am Stickstoffatom	123
6.5.6 Zusammenfassung und Ausblick der ESR-Messungen	125
7. Charakterisierungsmethoden	128
7.1 Strukturaufklärung mittels NMR	128
7.2 Ionenaustauschkapazität (IEC)	128
7.3 Impedanzmessungen	129

7.4 Bestimmung des Vernetzungsgrades mittels Extraktion.....	129
7.5 Methanol/Wasseraufnahme	130
7.6 Alkalische Stabilität	130
7.7 Gelpermeationschromatographie (GPC)	131
7.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	131
7.10 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Messungen (DMFC).....	132
7.11 Elektronenspinresonanz (ESR)-spektroskopische Untersuchungen	133
8. Literaturverzeichnis.....	136
9. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	143
10. Anhang	146
10.1. NMR-Spektren der Edukte.....	146
10.1.1 Tetramethylbiphenyl	146
10.1.2 4,4'-Isopropylidenbis(2,6-dimethylphenol) (iTMBP).....	147
10.1.3 4, 4'-Difluorodiphenylsulfon (DFDPS)	148
10.1.4 Decafluorbiphenyl (DFBP)	150
10.1.5 Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) PPO.....	152
10.1.6 Polybenzimidazol (PBI/OO)	153
10.2 NMR-Spektren der Produkte.....	156
10.2.1 Polymer 1	156
10.2.2 Polymer 2	159
10.2.3 Polymer 3	162
10.2.4 Polymer 4	165
10.2.5 BrPPO.....	169
10.2.6 Polymer 5	171
10.2.7 Polymer 6	174
10.2.8 Polymer 7	178
10.2.9 Polymer 8	181
10.2.10 Polymer 9	185
10.3 Simulationen der NMR-Spektren.....	187
10.3.1 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 1	188
10.3.2 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 2	188
10.3.3 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 3	189
10.3.4 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 4	190
10.3.5 ^1H - und ^{13}C -NMR von BrPPO	191
10.3.6 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 5	192
10.3.7 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 6	193
10.3.8 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 7	194

10.3.9 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 8	195
10.3.10 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 9	195
10.4 GPC-Spektren.....	196
10.4.1 PPO.....	196
10.4.2 BrPPO.....	197

1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung von neuartigen Anionenaustauschermembranen (AEM) vorgestellt und deren Eigenschaften mit einer kommerziell erhältlichen Membran von Tokuyama verglichen. AEM's werden in alkalischen Brennstoffzellen angewendet, jedoch wurde in den letzten Jahren nur eine geringe Anzahl von verwendbaren Materialien entwickelt. Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, das Spektrum der verwendbaren Materialien zu erweitern.

Es wurden verschiedene Synthesen in dieser Arbeit durchgeführt, darunter Polykondensation, Bromierung und Methylierung. Die Polykondensation diente zur Darstellung von nichtfluorierten Polyethersulfonen und teilfluorierten Polyethern, deren Methylseitenketten in einem zweiten Reaktionsschritt bromiert wurden. Für die Polykondensation wurden die Monomere 4,4'-Isopropylidenbis(2,6-dimethylphenol) und 2,2',6,6'-Tetramethyl-4,4'-bisphenol verwendet, um Methylgruppen ins Polymer und Decafluorbiphenyl bzw. 4,4'-Difluordiphenylsulfon als weiteren Hauptkettenbaustein einzuführen. Nach der Bromierung der Methylgruppen sollte an der Benzylposition die quartäre Ammoniumgruppe eingeführt werden. Um ein Konzept für die Bromierung der Seitenkette zu entwickeln, wurde neben den selbst dargestellten Polymeren kommerziell erhältliches Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) (PPO) verwendet. Für die Bromierung wurden keine cancerogenen oder als toxisch eingestuft Reagenzien verwendet. Es wurde die Abhängigkeit des Substitutionsgrades vom Lösemittel und von der Menge an Bromierungsreagenz untersucht. Soweit der Verfasserin bekannt, wurde erstmalig die Abhängigkeit der Konzentration der Reaktionslösung vom Substitutionsgrad bestimmt. Die Menge an Solvent hat einen großen Einfluss auf den Bromierungsgrad. Bei einer hohen Konzentration der Lösung findet, aufgrund der hohen lokalen Dichte der einzelnen Reaktionspartner, die Bromierung der Seitenkette schneller statt als bei einer geringen Konzentration. Unter Einbeziehung aller Abhängigkeiten ist es gelungen, hohe Substitutionsgrade zu erhalten (siehe Kapitel 6.1.6).

Um Festionen nicht nur an der Seitenkette, sondern auch in der Hauptkette einzuführen, wurde ein weiteres Polymer synthetisiert. Als Vertreter der Polybenzimidazole wurde PBIOO als Basispolymer gewählt. Es wurde eine Methylierung des bereits in der Struktur vorhandenen Stickstoffatoms durchgeführt. Polybenzimidazole wurden bisher mit

Methyliodid (MeI) modifiziert. In Anlehnung an Arbeiten von Shieh et al. erfolgte die Methylierung in dieser Arbeit erstmalig nicht mit dem hochtoxischen MeI, sondern mit Dimethylkarbonat als Alkylierungsmittel und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Katalysator. Das erhaltene methylierte PBIOO war gut reproduzierbar zu synthetisieren und erreichte einen Methylierungsgrad von 66%.

Um AEMs darzustellen, wurde mit bromiertem PPO (BrPPO) die sogenannte *ex situ* und die *in situ* Methode getestet. Für die *ex situ* Methode wurde eine Film aus BrPPO hergestellt und dieser unter verschiedenen Bedingungen in die Lösung eines tertiärenamins eingelegt. Diese Variante stellte sich als nicht effektiv genug heraus, so dass alle AEMs *in situ* erzeugt wurden. Dazu wurde das Diamin DABCO der Polymerlösung direkt zugegeben und anschließend ein Film gebildet. Diese Variante bietet die Möglichkeit, eine kovalente Vernetzung und eine Quarternisierung gleichzeitig erfolgen zu lassen. Um zusätzlich die mechanische Stabilität (subjektiv betrachtet) der Membranen zu erhöhen, wurden verschiedenen Matrixpolymere getestet. Für die Darstellung einer Membran aus BrPPO und DABCO wurde Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Matrix verwendet. Über Variation der DABCO-Zugabe wurde der kovalente Vernetzungsgrad beeinflusst. Die theoretischen Berechnungen des Vernetzungsgrades stimmten nicht mit den experimentell ermittelten Vernetzungswerten überein, denn hohe Reaktivität zwischen DABCO und BrPPO führt dazu, dass die erhaltenen Vernetzungsgrade immer hoch sind.

Neben der Darstellung verschiedener Membranen, bestehend aus BrPPO, DABCO und PVDF, wurde ein weiterer Membrantyp entwickelt, der zusätzlich zu den angegebenen Komponenten Diiodbutan (DIB) enthält. DIB dient als weitere Vernetzungskomponente, welche die Transportkanäle für den Ionenaustausch in der Membran vergrößern soll. Bei Untersuchungen der Eigenschaften der Proben konnte das bestätigt werden. Die Leitfähigkeit der Membranen mit DIB war leicht erhöht im Vergleich zu den Proben ohne DIB. Bei Zugabe eines Dihalogenalkans mit einer längeren Alkylkette könnte die Leitfähigkeit wahrscheinlich weiter gesteigert werden, da es so möglich wäre, die Transportkanäle noch weiter zu vergrößern. Die Ionenaustauscherkapazität (IEC) hingegen war nur vom Vernetzungsgrad abhängig und sank mit zunehmender Vernetzung. Zwar sind mit steigendem Vernetzungsgrad mehr quartäre Ammoniumgruppen in der Membran enthalten, jedoch verengt sich das Netzwerk in der Membran und nicht jede quartäre Ammoniumgruppe steht für den Transport für Ionen zur Verfügung. Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wurden die einzelnen

Membranen extrahiert. Dabei werden Komponenten aus der Membran entfernt, die nicht zur kovalenten Vernetzung beitragen. Beide Membrantypen zeigten einen Anstieg des IEC-Wertes, aber einen Abfall der Leitfähigkeit nach der Extraktion. Das bedeutet, dass neben den nicht leitenden Komponenten auch Festionen entfernt wurden. Eine besonders wichtige Eigenschaft für AEM's ist die alkalische Stabilität. Sie ist ein Ausdruck für die Langlebigkeit einer Membran. Im Kapitel 6.3.3.1 sind die Messergebnisse dargestellt, aus denen sich schlussfolgern lässt, dass die DABCO–BrPPO Bindung sehr stark ist und nicht oder nur gering von Hydroxidionen angegriffen wird. Subjektiv betrachtet nahm die mechanische Stabilität bei den Untersuchungen zur alkalischen Stabilität bei beiden Membrantypen ab. Dies wird hauptsächlich durch den chemischen Abbau von PVDF verursacht. Für zukünftige Arbeiten an dieser Membran sollte nach alternativen Matrixpolymeren gesucht werden.

Um das in dieser Arbeit synthetisierte methylierte PBIOO zu einer AEM umzusetzen, war die Verwendung dreier weiterer Komponenten notwendig. Methyliertes PBIOO und DABCO dienten als Festionenbildner, und DIB und sulfiniertes Radel wurden zur kovalenten Vernetzung eingesetzt. Bei einem ausgewogenen Verhältnis aller Komponenten wurden mechanisch sehr stabile Membranen erhalten. Der Vernetzungsgrad wurde über die Abdampfdauer und –temperatur festgelegt. Es konnte keine Tendenz zu einer Verbesserung oder Verschlechterung des IEC-Wertes oder der Leitfähigkeit vor und nach der Extraktion bestimmt werden. Die erhaltenen IEC-Werte waren je nach Vernetzungsgrad mit über 2,0 meq/g sehr hoch. Die Proben aus BrPPO, sowie die kommerzielle A006-Probe wiesen einen IEC-Wert von 1,1 meq/g auf. Das bedeutet, dass die 4-Komponenten-Membran eine hohe Festionenkonzentration aufweist, welche durch eine Extraktion nicht verringert wird. Im Vergleich zu den AEM's aus BrPPO wurde die höchste Methanol-Aufnahme mit 43% von der 4-Komponenten-Probe erhalten. Die MeOH-Aufnahme der BrPPO-Membran betrug maximal 14%. Die MeOH-Aufnahme hängt jedoch nicht mit der Ionenaustauscherkapazität zusammen, denn die kommerzielle Membran A006 besitzt einen IEC-Wert von 1,1 meq/g und eine MeOH-Aufnahme von 48%. Die MeOH-Aufnahme korreliert vorrangig mit dem Vernetzungsgrad der Membran. Je höher der Vernetzungsgrad ist, desto geringer fällt die MeOH-Aufnahme aus. Die 4-Komponenten-Membran wurde auch einem alkalischen Stabilitätstests unterzogen. Es konnte kein Rückgang des IEC's, der Leitfähigkeit oder der mechanischen Stabilität festgestellt werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die dargestellten Membranen in einer alkalischen Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) anzuwenden. Dazu wurden die entwickelten Proben in einem passiven und in einem aktiven Prüfstand untersucht. Der passive Teststand wurde bei 25°C mit einem Elektrolyt bestehend aus 4 M MeOH und 1 M KOH betrieben und war selbstatmend. Mit dieser DMFC wurden Vergleichstests zwischen den Membranen durchgeführt. Aus den Ergebnissen war abzuleiten, dass für die Proben aus BrPPO die gewonnene Leistungsdichte mit erhöhtem Vernetzungsgrad abnahm. Die Proben mit und ohne DIB, sowie die A006 und die 4-Komponenten-Membran wurden einander gegenüber gestellt. Die Strom-Spannungs-Kennlinie der A006- und der BrPPO-Probe mit und ohne DIB verliefen nahezu identisch. Nur die 4-Komponenten-Membran wies eine deutlich schlechtere Kennlinie in den passiven Messungen auf als die anderen Proben.

Die aktive DMFC wurde mit Sauerstoff auf der Kathodenseite betrieben. Bei Messungen an der Universität Surrey (UK) wurde die Zelle mit einem Elektrolyten bestehend aus 2 M MeOH und 1 M KOH und bei einer Temperatur von 50°C betrieben. Es wurde eine Probe aus BrPPO und eine 4-Komponenten-Membran vermessen. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen belegen sehr deutlich, wie wichtig eine vorhergehende Extraktion der 4-Komponenten-Membran für die Zelleistung ist. Mit einer Probe ohne Vorbehandlung wurde eine maximale Leistungsdichte von 1,5 mW/cm² erhalten. Nach der Extraktion steigerte sie sich auf 5,1 mW/cm². Ein Entfernen der Komponenten öffnet die Transportkanäle der Membran und führt zu einer deutlichen Steigerung der Leistungsdichte. Im Vergleich zu den passiven Messungen wurde in dieser aktiven Zelle eine bessere Strom-Spannungs-Kennlinie für die 4-Komponenten-Membran erhalten und nicht für die Probe aus BrPPO. Das belegt, dass neben der Membran auch das bestehende Testsystem zur Zelleistung beiträgt.

Weitere aktive Messungen wurden am ZSW in Ulm von Herrn Dr. Gogel durchgeführt. Der Prüfstand wurde bei 80°C betrieben und die Kathode wurde ebenfalls direkt mit Sauerstoff versorgt. Am Anfang wurde der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die Leistung der Zelle untersucht. Dazu wurden zwei Messreihen mit einer BrPPO-Membran und einer A006-Probe durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass mit steigender Basizität des Elektrolyten auch die Aktivität und damit die Leistungsdichte der Membranen stieg. Die Anhebung der MeOH-Konzentration im Elektrolyten führte nicht zu einer Steigerung der Zelleistung, sondern bei der A006-Membran zu einem verstärkten MeOH-Durchtritt zur Kathodenseite. Damit verringerte sich bei der A006-Probe die Leistungsdichte, wohingegen

die BrPPO-Membran stabil blieb. Es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der MeOH-Aufnahme und dem MeOH-Durchtritt gefunden werden. Je höher die MeOH-Aufnahme der Membranen in der Charakterisierung war, desto größer war auch der MeOH-Durchtritt im laufenden DMFC-Betrieb. Den MeOH-Durchtritt vom Anodenraum in den Kathodenraum so gering wie möglich zu halten, ist eine Grundvoraussetzung für die Langlebigkeit einer DMFC. Die in dieser Arbeit entwickelten Membranen eignen sich deshalb besser für eine Anwendung in einer DMFC als die kommerzielle A006-Membran.

Nach Optimierung der Katalysatoren auf der Anodenseite von Pt/Ru/C zu Pd/CeO₂ und auf der Kathodenseite von Pt/C zu FeCo/C vom ZSW wurden die entwickelten Proben nochmals in der aktiven Zelle vermessen. Diesmal wurde eine extrahierte 4-Komponenten-Membran einer BrPPO-Membran und einer A006-Probe gegenübergestellt. Die erhaltenen Strom-Spannungs-Kennlinien waren identisch oder besser als diejenigen der A006-Probe. Aufgrund der Optimierungsarbeit vom ZSW am Prüfstand wurden maximale Leistungsdichten zwischen 120 und 130 mW/cm² erhalten. Das zeigt, dass die Membran in der Zelle wichtig ist, aber die Optimierung der Peripherie zu erheblichen Leistungssteigerungen führt. Die Membran ist vor allem für eine gute Leitfähigkeit und im Fall der DMFC als Barriere für den Methanolübertritt verantwortlich. Mit Langzeitmessungen kann ermittelt werden, ob die chemische und die mechanische Stabilität der Membran erhalten bleibt. Diese Untersuchungen müssen noch durchgeführt werden. Sobald eine optimale Membran gefunden wird, muss auch das System um die Membran herum entwickelt werden. Diese Arbeit leistet einen Beitrag dazu, das Spektrum der AEMs zu vergrößern und Anhaltspunkte zur Verbesserung der Membrandarstellung zu liefern.

Anwendungen von AEMs erfolgen oft im basischen Milieu. Deshalb ist die alkalische Stabilität der Proben sehr wichtig. Nach bisherigem Kenntnisstand (siehe Kapitel 4.7) erfolgt die Degradation über nucleophile Substitution oder Hoffmann-Eliminierung. Beide Reaktionsmechanismen verlaufen ionisch. Von Kationenaustauschermembranen ist bekannt, dass die Degradation auch radikalisch erfolgen kann. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, zu überprüfen, ob Radikale in AEMs nachgewiesen werden können. Soweit der Verfasserin bekannt, wurden vor dieser Arbeit noch keine ESR-Messung an AEMs durchgeführt und es wurden erstmalig Radikale in allen untersuchten AEMs nachgewiesen. Die Bildung der Radikale tritt erst nach dem Kontakt der Probe mit Lauge auf. Dies ergibt einen vollkommenen neuen Blickwinkel auf das Degradationsverhalten von AEMs und es stellt sich

die Frage, wie viel Einfluss die radikalische Degradation gegenüber den bereits bekannten Reaktionsmechanismen hat. Es konnte in dieser Arbeit kein konkreter Abbaumechanismus vorgestellt werden, jedoch werden in Kapitel 6.5 einige Vorschläge diskutiert.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die in dieser Arbeit entwickelten Membranen sich hervorragend für den Einsatz in einer DMFC eignen. Die mechanischen und die alkalischen Stabilitäten sind sehr gut. Im DMFC-Betrieb sind die entwickelten Proben vergleichbar mit der kommerziellen A006-Membran von Tokuyama. Mit optimierten Betriebsbedingungen sind die dargestellten Membranen der kommerziellen Probe sogar überlegen.

2. Summary

In the present work the development of new anion exchange membranes (AEM) will be explained and their properties will be compared to the commercial A006 membrane from Tokuyama. AEMs are used in alkaline fuel cells. Only a small number of suitable materials were developed in recent years. The intention of this work is to contribute to increase the spectrum of useful materials.

Different procedures such as polycondensation, bromination and methylation were performed in this work. The polycondensation was used to develop non-fluorinated polyethersulfones and partially fluorinated polyethers. 4,4'-Isopropylidenebis(2,6-dimethylphenol) and 2,2',6,6'-tetramethyl-4,4'-bisphenol were used to integrate methyl groups into the polymers, and decafluorobiphenyl or 4,4'-difluorodiphenylsulfone was used as further polymer backbone element. After bromination of the methyl groups the quaternary ammonium group should be implemented at the benzylic position. To create a concept for the bromination of the side chain commercial poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide (PPO) was used in addition to the synthesized polymers in this work. No carcinogenic or toxic reagent was used for the bromination. The dependence of the solvent and of the amount of bromination reagent was analyzed on the degree of substitution. As far as the author knows it was the first time that the dependence of the viscosity of the reaction solution was determined on the degree of substitution. The amount of solvent had a marked influence on the resulting degree of bromination. A high viscosity of the solution leads to a high local density of the reactants and to a faster bromination of the side chain. In consideration of all dependencies it was possible to reach high substitution degrees (see Chapter 6.1.6).

To integrate solid ions not only onto the side chain, but also in the backbone, polybenzimidazole (PBIOO) was chosen as basic polymer for further modification. The nitrogen was methylated in the structure of PBIOO. Normally, the methylation of PBI is done with methyl iodide (MeI). But following a procedure of Shieh et al., the methylation was done without toxic methylene iodide. In the present study the methylation was carried out for the first time with dimethylcarbonate as alkylation agent and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) as catalyst. The synthesized methylated PBIOO reached a methylation degree of 66%.

For the preparation of AEMs the *ex situ* and the *in situ* method was tested on membranes made of brominated PPO (BrPPO). For the *ex situ* method a cast film of BrPPO was immersed under different conditions in amine solutions. This does not lead to AEMs with good properties. Therefore the *in situ* method was chosen. Before casting the membrane, the diamine DABCO was added to the polymer solution. This leads to the possibility to introduce simultaneously a covalent crosslink and a quaternary ammonium group. To get better mechanical stability, different matrix polymers were tested. For the preparation of a membrane made of BrPPO and DABCO, polyvinylidene fluoride (PVDF) was used as matrix. By variation of the amount of DABCO different crosslinking degrees can be obtained. The theoretical calculations of the crosslinking degree did not match the experimental results. A high reactivity of DABCO and BrPPO always leads to higher crosslinking degrees than calculated.

Next to the preparation of an AEM consisting of BrPPO, DABCO and PVDF a further membrane type was developed. Additionally, the aforementioned components diiodobutane (DIB) was added as a further crosslinking component, which should widen the ion transport channels in the membrane. This was confirmed by investigations of different properties of the samples. The conductivity of the films made with DIB was slightly higher than that of the films made without DIB. By using a dihalogene alkane with longer alkyl chains it is possible to increase the conductivity, because the transport channels will further enlarge. The ion exchange capacity (IEC) depends only on the crosslinking degree of the samples and decreases with increasing crosslinking degree. Although the membranes with high crosslinking degree contain more quaternary ammonium groups, the conducting channels in the sample narrowed, and the quaternary ammonium groups were no longer available for the transport of the ions. To investigate the crosslinking degree, the samples were extracted. During this treatment the non-crosslinked components were extracted from the film. Both membrane types had a higher IEC value and a lower conductivity after the extraction process. This means that next to non-conductive components also solid ions were removed from the samples. A further important property of AEMs is their alkaline stability because it is related to the long-term stability of the membranes. The results of the measurements which are shown in Chapter 6.3.3.1 lead to the conclusion that the DABCO-BrPPO bond is very strong and will not or only slightly be attacked by hydroxide ions, whereas the mechanical stability of both membrane types decreases during the tests. This is caused by the degradation of PVDF. For future studies it will be better to search for other matrix polymers.

Three further components were necessary to prepare an AEM with the developed methylated PBIOO. Methylated PBIOO and DABCO were used to obtain solid ions in the membrane and DIB and sulfonated Radel were used for crosslinking. Mechanically very stable films were achieved when using a balanced relationship between all components. The crosslinking degree was defined over the period of time and temperature during the casting process. No tendency of the IEC values or the conductivity before and after the extraction process could be noticed. All resulting IEC values depend on the crosslinking degree and reach over 2.0 meq/g. The samples made of BrPPO and the commercial membrane A006 had IEC value of only 1.1 meq/g. This means that the 4-component membrane has a higher solid ion concentration as the other samples tested in this work and that the concentration does not decrease during the extraction process. Compared to the membranes made of BrPPO, the 4-component film have the highest methanol-uptake: 43%. The MeOH-uptake of the samples made of BrPPO does not reach more than 14%. But the MeOH-uptake not depends on the IEC values, because the A006 film reaches 48% MeOH-uptake. The MeOH-uptake primarily does depend on the crosslinking degree of the samples. The higher the crosslinking degree, the lower is the MeOH-uptake. The alkaline stability of the 4-component membrane was also tested. There was no decrease of the IEC value, the conductivity or the mechanical stability.

A further aim of this work was the application of the developed membranes in an alkaline direct methanol fuel cell (DMFC). The samples were investigated in a passive and an active DMFC. The passive test bench runs at 25°C and with an electrolyte consisting of 4 M MeOH and 1 M KOH. The DMFC was self-breathing. With this kind of DMFC comparative tests of the samples were done. The results reveal that the current density of the BrPPO samples increases with decreasing crosslinking degree. Membranes made of BrPPO with and without DIB, A006 and the 4-component film were compared. The current-voltage characteristic curve of the A006 sample and the films made of BrPPO are nearly identical. Only the 4-component membrane shows clearly worse behavior in the passive DMFC measurements.

The active test bench was operated with pure oxygen on the cathode side. The DMFC measurements were done at the University of Surrey with an electrolyte consisting of 2 M MeOH and 1 M KOH and at 50°C. A membrane made of BrPPO and a 4-component membrane were measured. The results clearly show how important an extraction of the 4-component sample is to improve the DMFC performance. The film without extraction gave a maximum performance density of 1.5 mW/cm². After extraction, 5.1 mW/cm² is achieved.

The extraction removed the non-conducting components and expanded the transport channels in the membrane. This led to better cell performance. In contrast to the passive measurements, the 4-component sample presented a better current-voltage characteristic curve than the sample made of BrPPO. This is an indication that in addition to the membrane the test bench also contributes to the cell performance.

Further active measurements were done by Dr. Gogel at the ZSW in Ulm. The test bench was operated at 80°C and with oxygen on the cathode side. First the influence of the electrolyte composition on the cell performance was investigated. Two test series were performed with an A006 membrane and a sample made of BrPPO. It could be determined that by increasing the basicity of the solution both the activity and the cell performance increased. Raising the MeOH concentration did not lead to an increase of cell performance, but in case of the A006 membrane to a decrease because of enhanced MeOH crossover to the cathode side. Therefore, the performance density of the A006 film decreased. The performance of the sample made of BrPPO does not seem to be influenced by the MeOH concentration. Direct correlation was found between the MeOH uptake and the MeOH crossover. The higher the MeOH uptake of the membranes, the higher is the MeOH crossover during operation of the DMFC. The aim was to reduce the MeOH crossover from the anode side to the cathode side as much as possible to obtain a long DMFC life with high cell performance. The developed membranes in the present work are more suitable for an application in DMFC than the tested commercial A006 sample.

After optimization of the ZSW-developed catalysts on the anode and cathode side the samples were measured again. An A006 film was compared with a sample made of BrPPO and a 4-component membrane. The resulting current-voltage characteristic curves were identical or slightly better compared to those of A006. Optimization by ZSW on the test bench led to maximum performance densities between 120 and 130 mW/cm². This indicates that the membrane is an essential part in the cell, but the improvement of the test bench leads to a further significant increase of the cell performance. Mainly, the membrane must have good conductivity and a good barrier against MeOH crossover. The chemical and mechanical stability of the membranes can be determined with lifetime measurements. This will be done in future work. Once an optimal membrane has been developed, the next step will be to improve the fuel cell system around the membrane. The present study increased the spectra of

possible AEM materials which can be used in DMFCs, and it optimized the membrane developing process.

AEMs were often used in alkaline environment. Therefore the alkaline stability of the samples is very important. Previous studies (see Chapter 4.7) suggested that the degradation takes place by nucleophilic substitution and/or Hoffmann elimination. Both reaction mechanisms are ionic. It is known from cationic exchange membranes that radical degradation also takes place. The intention of the present work was to find out whether radical degradation is also possible for AEMs. As far as known to the author EPR measurements were done for the first time with AEMs in the present work, and radicals were detected after the samples had contact with alkaline solution. These results change the perspective to the degradation process of AEMs. The question is now, how strong the radical degradation is involved in the whole degradation process. In this work, no answer to this question could be given, but some suggestions will be discussed in Chapter 6.5.

One can conclude that the prepared membrane in this work are excellent suited to operate in a DMFC. The mechanical and alkaline stabilities are very good. The prepared samples are comparable with the performance of the commercial A006 membrane from Tokuyama in a DMFC. At optimized operation conditions the produced membranes are superior to the commercial sample.

3. Einleitung

In diesem Abschnitt wird kurz auf die historische Entwicklung der Brennstoffzelle eingegangen. Es werden die Probleme der alkalischen Brennstoffzelle und der sauren Brennstoffzelle angesprochen. Abschließend wird die Zielsetzung der Arbeit beschrieben und die Herangehensweise der Umsetzung erläutert.

3.1 Vorgeschichte der alkalischen Brennstoffzelle

Mit steigendem Umweltbewusstsein der Bevölkerung ist auch die Bedeutung von erneuerbaren Energien in den letzten Jahren gestiegen. Neben Windkraft und Solartechnologie stellt die Brennstoffzelle eine wichtige Möglichkeit dar, ohne CO₂-Emissionen, elektrischen Strom zu erzeugen. Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde im Jahr 1839 von Christian Friedrich Schönbein und William Robert Grove unabhängig voneinander erstmalig publiziert.^[1-3] Mitte des 19ten Jahrhunderts gab es eine Reihe von Erfindungen, um elektrischen Strom zu produzieren, wie den elektrodynamischen Generator von Werner von Siemens (1866) oder den Verbrennungsmotor von Nikolaus August Otto (1863) bzw. von Rudolf Diesel (1892). Aufgrund der hohen abrufbaren Leistung und der einfachen Bauweise der Motoren und Generatoren hatte die Entwicklung der Brennstoffzelle keine hohe Priorität. Die ersten Patente einer alkalischen Brennstoffzelle (AFC) wurden 1902 von Reid und 1904 von Noell angemeldet.^[4, 5] Doch erst in den Raumfahrtprogrammen der National Aeronautics and Space Administration (NASA) wurde die Entwicklung der Brennstoffzelle vorangetrieben. Bereits in den 1950ern wurden alkalische Brennstoffzellen (AFC) mit 80-85% geschmolzenem Kaliumhydroxid bei 250°C im Apollo Raumfahrtprogramm verwendet, wenn auch erst ohne Elektrolytmembran.^[6-8] Auch Siemens verbaute anfänglich AFCs in U-Boote, bevor diese durch andere Systeme ersetzt wurden.^[8,9]

Die Probleme, welche durch Karbonatbildung während des Betriebes der AFC entstanden, führten dazu, dass weitere Arbeiten an der AFC eingeschränkt wurden. Es wurde intensiver an der „sauren“ Brennstoffzelle gearbeitet, nachdem 1959 Grubb unter der Leitung von General Electric die erste Brennstoffzelle mit einer festen Elektrolytmembran als Trennungsmittel zwischen den Kammern entwickelt hatte.^[10] Die erste PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) wurden 1965 im Raumfahrtprogramm Gemini eingesetzt.^[11] Mit der Entwicklung von Nafion 1962 von Walter Groth stand dann eine sehr leistungsfähige Membran für die

PEMFC zur Verfügung. Auch heute noch wird sie als Standardmembran eingesetzt. Da die Forschung an der PEMFC als viel versprechender galt, wurde auf dem Gebiet der AFC in den vergangenen 40 Jahren wenig geforscht. Dies hat sich in den letzten fünf Jahren geändert, da die hohen Kosten von Edelmetallen als Katalysator für die PEMFC eine Kommerzialisierung im großen Maßstab verhindern. Der Fortschritt im Bereich der PEMFC ist bereits so groß, dass mehrere Brennstoffzellen-Automobile von verschiedenen Firmen angeboten werden (Mercedes, Toyota, Honda usw.), sowie Heizsysteme für Hauseigentümer (EnBW, RWE usw.). AFC's könnten ähnliche Einsatzgebiete finden und würden auf dem Markt um einiges günstiger zu vertreiben sein, weil die AFC edelmetallfrei betrieben werden kann. Dies ist auf den pH-Wert des Systems zurückzuführen. In beiden Brennstoffzellen muss Wasserstoff oxidiert werden. In einer sauren Umgebung ist dies nur mit Edelmetallen möglich. In einer basischen Umgebung, wie in der AFC, können günstige Metalle wie Nickel, Eisen, Kobalt oder Kupfer zum Einsatz kommen.

3.2 Zielsetzung der Arbeit

Die AFC besitzt im Vergleich zur PEMFC eine geringere Leistungsdichte, was aber durch die einfache Bauweise und die kostengünstigen Elektroden wieder ausgeglichen wird. Als Elektrolyt werden alkalische wässrige Lösungen verwendet, die aufgrund von Karbonatsalzbildung durch Reaktion mit CO₂ aus der Luft nicht stabil sind. Deshalb ist es zwingend notwendig, feste Elektrolyte mit gebundenen Ionen zu verwenden. Ziel dieser Arbeit war es nun, Membranen zu entwickeln, die im basischen Milieu stabil sind und sich für den Einsatz in einer alkalischen Direktmethanol-Brennstoffzelle (ADMFC) eignen.

Eine DMFC soll vorrangig im Bereich der tragbaren Geräte zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel zur Aufladung von Mobiltelefonen, Digitalkameras oder Laptops. Hier müsste dann, im Gegensatz zu einer schwerer handhabbaren Wasserstoffquelle, nur eine Methanolkartusche am elektrischen Gerät angebracht werden.

In dieser Arbeit wurden Polymere dargestellt, die eine aromatische Hauptkette besitzen, da aus dem Bereich der Kationenaustauschermembranen hinlänglich bekannt ist, dass aromatische Hauptkettenpolymere bessere mechanische Stabilitäten besitzen als Polymere mit einer Alkyl-Hauptkette. Zur Einführung der ionenleitenden Gruppe wurde vorrangig das Diamin 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) verwendet, denn das entstehende quartäre

Ammoniumion gilt als sehr stabil. Es wurden zwei Membrantypen untersucht, die sich in ihrem Aufbau hauptsächlich darin unterscheiden, dass die quartäre Ammoniumgruppe entweder in die Seitenkette oder in die Hauptkette integriert wurde.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte untersucht werden, ob bei Anionenaustauschermembranen ähnlich wie bei Kationenaustauschermembranen Radikale eine zentrale Rolle bei der Degradation spielen. Erstmals wurden hierbei AEMs mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) untersucht, um zu ermitteln ob, wie und wann Radikale entstehen.

4. Stand der Technik

Im folgenden Kapitel wird ein kurzer Überblick über verschiedene Typen von Brennstoffzellen gegeben. Die alkalische Brennstoffzelle wird mit der sauren Brennstoffzelle verglichen, wobei die Vor- und Nachteile beider Arten abgewogen werden. Besonders wird hierbei auf die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) eingegangen. Zusätzlich wird ein grober Überblick der bestehenden Membransysteme gegeben und darüber, welche Abbaumechanismen unter alkalischen Bedingungen eine Rolle spielen.

4.1 Typen von Brennstoffzellen

Brennstoffzellen wandeln verlustfrei chemische Energie direkt in elektrische Energie um. Der reversible Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle beträgt je nach Typ zwischen 70 und 99%. Da eine PEMFC zusätzlich Pumpen und zum Teil Befeuchtungs- oder Kühlgeräte benötigt, sinkt der Wirkungsgrad in der Praxis erheblich und es werden Wirkungsgrade zwischen 40 und 70% erhalten. Es gibt verschiedene Typen von Brennstoffzellen,^[3, 7] die sich hauptsächlich in der Wahl des Elektrolyten unterscheiden (siehe Tabelle 1). Je nach Temperaturbereich unterscheiden sie sich auch in Ihren Einsatzgebieten.

Tabelle 1: Eigenschaften und Einsatzgebiet der verschiedenen Typen von Brennstoffzellen^[3, 7]

Typ der Brennstoffzelle	Betriebs- temperatur	Elektrolyt	Einsatzgebiet
Polymerelektrolytmembran- Brennstoffzelle (PEMFC)	50 - 120°C	Feste Polymermembran	Verkehr, Kleinkraftwerke
alkalische Brennstoffzelle (AFC)	60 - 120°C	Wässriges Kaliumhydroxid	Raumfahrt
Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)	160 - 220°C	Phosphorsäure	Heizkraftwerke
Schmelzkarbonat- Brennstoffzelle (MCFC)	600 - 660°C	Lithium- und Kaliumkarbonat	Kraftwerke, Heizkraftwerke
Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)	800 - 1000°C	Zirkonoxid	Kraftwerke, Heizkraftwerke

Für die Arbeit von Interesse ist vor allem die AFC mit einer Anionenaustauschermembran als Elektrolyt, eine sogenannte AEMFC (Anion Exchange Membrane Fuel Cell), da diese das Potential besitzt, die PEMFC in einigen Bereichen zu ersetzen. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau einer AEMFC dargestellt, welche als Brennstoff Methanol verwendet. Richtiger wäre es also, den Begriff der alkalischen Direktmethanol-Brennstoffzelle (ADMFC) zu verwenden.

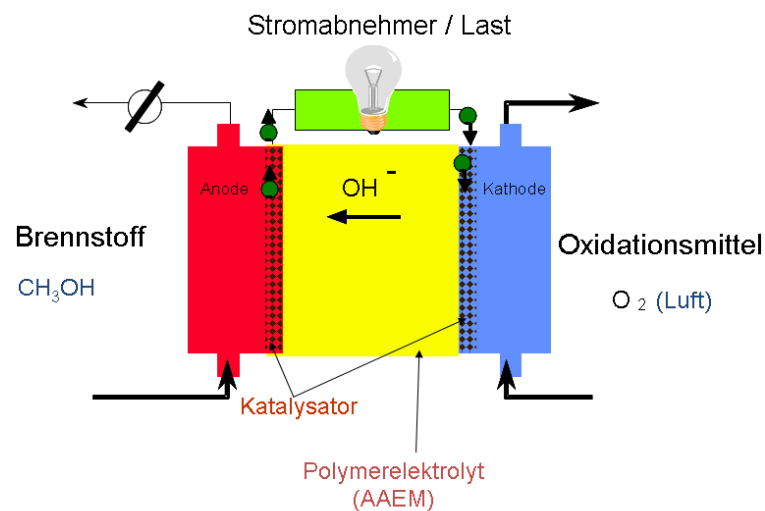
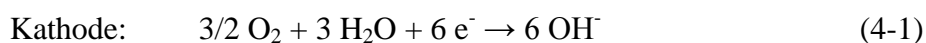
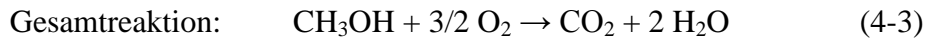
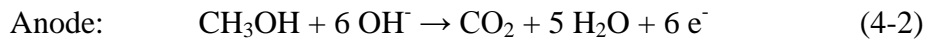


Abbildung 1: Darstellung einer alkalischen DMFC mit AEM als Elektrolyt

Die Anionenaustauschermembran befindet sich in der Mitte der Zelle. Rechts und links neben der Membran befindet sich eine Katalysatorschicht, welche auf einer dünnen Lage Vlies oder Netz aufgetragen ist. Diese Schicht mit dem Vlies wird Gasdiffusionselektrode (GDE) genannt und sie wird auf beiden Seiten mit der Membran zu einer MEA (membrane electrode assembly) verpresst.

Der Brennstoff, in diesem Fall Methanol, wird auf der Anodenseite in einem kontinuierlichen Fluss hinzugefügt. Auf der Kathodenseite wird Luft oder reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel zur Verfügung gestellt. Wie in der Reaktionsgleichung (4-1) beschrieben, wird an der Kathode Sauerstoff reduziert, welcher mit Wasser zu Hydroxidionen reagiert und durch die Membran zur Anode transportiert wird. Hier werden die Hydroxidionen für die Oxidation des Methanols benötigt (4-2). Die Gesamtreaktion wird mit Gleichung (4-3) beschrieben.





4.2 Die alkalische Brennstoffzelle im Vergleich zur sauren Brennstoffzelle

Der Hauptvorteil der alkalischen Brennstoffzelle liegt in der möglichen Verwendung von Nicht-Edelmetallkatalysatoren. In einer PEMFC liegt aufgrund der Sulfonsäuregruppen ein niedriger pH-Wert vor. Die saure Umgebung führt dazu, dass Brennstoffzellen, die mit einer PEM ausgerüstet sind, für die Brennstoffoxidation und für die Sauerstoffreduktion Edelmetallkatalysatoren benötigen. Für Brennstoffzellen, die momentan in Forschungseinrichtungen untersucht werden, ist die Verwendung von Platin und Ruthenium kein Problem. In der Vision einer alternativen Wirtschaft ist jeder Haushalt und/oder zumindest jedes Auto mit einer Brennstoffzelle ausgerüstet, welche alle Edelmetallkatalysatoren enthält. Da der Rohstoffpreis für Edelmetalle sehr hoch ist und diese auch nicht in ausreichender Menge für eine große Anwendung zur Verfügung stehen, wird an alternativen Systemen geforscht. Dabei ist der Fokus auf die alkalische Brennstoffzelle gerichtet worden. Durch die alkalische Umgebung ist es möglich, den Brennstoff auch ohne Edelmetallkatalysatoren zu oxidieren. Als Katalysatoren werden hier bevorzugt Gemische aus Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber und Nickel verwendet.^[12-16] Im Bereich der PEMFC gibt es zwar bereits Forschungsarbeiten, um Katalysatoren mit einer geringen Platinbeladung zu erzeugen^[17, 18] oder mittels Zerstäubung feiner zu verteilen,^[19] dies stellt jedoch keine befriedigende Lösung des Grundproblems dar.

Nicht nur der Einsatz von Nichtedelmetallen macht die Verwendung der AFC so interessant, auch die Reaktionskinetik verbessert sich im basischen Milieu. So verläuft die Reduktion des Sauerstoffes an der Kathode um einiges schneller als in der PEMFC.^[18, 20]

Die Vergiftung des Katalysators durch Kohlenstoffmonoxid spielt bei der PEMFC eine große Rolle. Oft wird versucht, die Betriebstemperatur über 100°C zu halten, um die Langlebigkeit des Katalysators zu erhöhen und seine Vergiftung zu vermindern. Dies führt dann zu einem schnelleren Abnutzen der anderen Komponenten der Brennstoffzelle, insbesondere der Membran. Wichtig für die Leitfähigkeit der Membran ist ein guter Wasserhaushalt, der für den Transport der Ionen verantwortlich ist. Bei zu hohen Temperaturen verringert sich der

Wasseranteil in der Membran und verschlechtert somit die Leistung der Zelle. Eine AFC hat keine Probleme mit Kohlenstoffmonoxidvergiftung der Katalysatoren und kann sogar bei Temperaturen um 0°C betrieben werden.^[9] Trotz allem reagiert die AFC sehr empfindlich auf die Verwendung von verunreinigten Gasen (H₂, O₂). Um diese Probleme zu umgehen, genauso wie die Sicherheitsrisiken im Umgang mit Wasserstoff, ist es möglich, flüssige Brennstoffe zu verwenden. Alle flüssigen Brennmittel sind leichter verfügbar, deutlich günstiger und auch leichter zu transportieren und zu handhaben als Wasserstoff. Der Umgang mit flüssigen Brennstoffen scheint zwar einfacher zu sein, andererseits wird mehr Brennmaterial benötigt, da Alkohole eine geringere Energiedichte aufweisen als Wasserstoff.^[21] Deshalb besitzen DAFC (direct alcohol fuel cells) eine geringere Leistungsdichte.

Bevorzugt werden Methanol, Ethanol, Propanol oder Ethylenglycol verwendet.^[22-26] Bei Alkoholen mit C-C Bindungen kommt es zu einer unvollständigen Oxidation, so dass komplexe Oxidationsprodukte entstehen. Diese können nicht vollständig zu CO₂ abgebaut werden und verringern die Leistung der Zelle. Methanol kann in der Zelle vollständig oxidiert werden und wird deshalb gerne als Ersatz für Wasserstoff verwendet. Aufgrund der Toxizität und der Gefährdung des Grundwassers ist jedoch Methanol als alternative „grüne“ Ressource nicht so gern gesehen.

Eine DMFC benötigt, verglichen mit einer PEMFC, eine höhere Platinbeladung auf dem Katalysator, um eine gute Energiebilanz zu erzielen. Bei einer alkalischen DMFC (ADMFC) ist diese erhöhte Platinbeladung natürlich nicht notwendig, da auf andere Katalysatoren zurückgegriffen werden kann. Doch selbst bei der Verwendung von Platin konnte festgestellt werden, dass die Methanoloxidation im alkalischen Medium kinetisch schneller abläuft als im acidischen Medium.^[27-29]

Zusätzlich besitzt die ADMFC einen weiteren Vorteil gegenüber der DMFC, wenn mit Membranen als Elektrolyt gearbeitet wird. In der DMFC werden die Protonen durch die Membran von der Anode zur Kathode transportiert. Gleichzeitig wird durch Elektro-Osmose bzw. Diffusion Methanol vom Anodenraum in den Kathodenraum transportiert. Das Methanol wird direkt am Kathodenkatalysator oxidiert, was zu einem reduzierten Potential an der Kathode und damit zu einer verringerten Gesamtspannung der Zelle führt, sowie automatisch zu einer geringen Leistung der Brennstoffzelle. Der Ionenfluss in einer ADMFC ist

entgegengesetzt zu dem in der DMFC. Hier werden die Hydroxidionen von der Kathode zur Anode transportiert und erhöhen so den Widerstand für die Diffusion des Methanols in den Kathodenraum. Dadurch wird der Methanoldurchtritt zur Kathode eingeschränkt und der Leistungsabfall verringert.^[5, 30]

4.3 Verunreinigungen in der alkalischen Brennstoffzelle

Wie in Kapitel 4.2 erwähnt, reagiert die AFC empfindlich auf Kontaminationen im Gasstrom, was bedeutet, dass sie nur mit sehr reinem Sauerstoff betrieben werden können. Probleme, die Leistungsverlust hervorrufen, werden vorrangig durch Kohlenstoffdioxid ausgelöst.^[8, 31, 32] Dieses reagiert mit den Hydroxidionen im Elektrolyten, wie in Reaktionsgleichung (4-4) und (4-5) gezeigt. Die Bildung von Bikarbonaten/Karbonaten ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$) führt zu einem Verbrauch des Elektrolyten, und die Leitfähigkeit verringert sich aufgrund der geringeren Hydroxidionenkonzentration. Zusätzlich existieren im Elektrolyten noch Kalium- oder Natriumionen, die zur Bildung von schwerlöslichen Salzen, wie Kaliumkarbonat, führen. Dieses Salz setzt sich auf den Elektroden ab, verstopft die Poren und führt zur mechanischen Zerstörung der aktiven Schicht des Katalysators.^[33-37]

In einer ADMFC wird während des Betriebes CO_2 durch die Oxidation erzeugt. Deshalb kann die Bildung von Karbonat oder Bikarbonat in den ADMFC zu größeren Problemen führen als in einer normalen AFC.



Diese Limitierungen durch CO_2 -Vergiftung wurden mit der Einführung einer Membran als Festelektrolyt in der Brennstoffzelle verringert. Die positiven Gruppen, welche die Hydroxidionen transportieren, sind nun am Polymer fixiert. Karbonationen auf der Anodenseite stehen nun keine mobilen Kationen wie K^+ und Na^+ mehr zur Verfügung, um durch Salzbildung die Elektroden zu blockieren. Die entstehenden Karbonationen werden einfach mit dem Produktwasser ausgetragen.

Die Verwendung einer anionenleitenden Membran in der Zelle soll auch dazu führen, dass zusätzliche Elektrolyten im Brennmittel, wie etwa KOH, nicht mehr notwendig sind. Dies wäre auch ein zusätzlicher Schutz vor Korrosion der verwendeten Materialien. Leider ist das in Bezug auf eine ADMFC noch nicht gelungen, und die Verwendung von Kaliumhydroxid im Methanol ist weit verbreitet.^[5, 12, 38, 39] Üblicherweise werden dem Brennmittel 0,5 – 5 M KOH beigefügt,^[7, 9, 33] was gegenüber 34-46% KOH als Elektrolyten in der AFC natürlich wesentlich geringer ist. Wichtig ist auch der Fluss, mit dem der Brennstoff durch die Anode und Kathode geführt wird. Mit einem erhöhten Fluss kann das Absetzen des Karbonatsalzes auf die Elektroden verhindert werden, da es kontinuierlich ausgespült wird. Im Zuge der Forschungsarbeiten von verschiedenen Arbeitsgruppen wurde zusätzlich untersucht, wie hoch die Konzentration von Karbonationen im System sein darf, bis es zu einem Leistungsabfall kommt.^[35, 36] So wäre es möglich vor Erreichen des ermittelten Grenzwertes das bestehende Brennmittel durch neues zu ersetzen. Varcoe et al. berichtet, dass die Leistungsabfälle durch Karbonatvergiftung nur periodisch Einfluss auf das System haben und es zu einem Selbstreinigungsprozess in der Zelle kommt. Anschließend läuft sie mit unverminderter Leistung weiter.^[33] McLean et al. stellt dazu in seinem Review eine Theorie vor, bei welcher an der Anode gebildetes Karbonat nach Reaktionsgleichung (4-6) wieder zerfällt.^[8] Die Spaltung in Wasser und Kohlenstoffdioxid soll bei hohen Stromdichten erfolgen. Diese eingebauten Regenerierungsphasen könnten die Laufzeit einer alkalischen Brennstoffzelle erhöhen.



4.4 Eigenschaften von AEMs

Für den Einsatz in alkalischen Brennstoffzellen müssen Anionenaustauschermembranen verschiedene Eigenschaften besitzen. Eine davon ist eine gute Ionenleitfähigkeit, die durch eine hohe Hydroxidionen-Dichte gewährleistet werden soll. Eine hohe Ionendichte wirkt sich aber negativ auf die mechanische Stabilität aus, die für eine gute Handhabung unumgänglich ist. Es ist also wichtig, das richtige Gleichgewicht zwischen hoher Ionendichte und guter mechanischer Stabilität zu finden.

Verglichen mit den Leitfähigkeitswerten von PEMs fallen die Werte von AEMs fast immer schlechter aus. Dieser Effekt kann mit der Äquivalentleitfähigkeit der Ionen erklärt werden.

Wie in Tabelle 2 zu sehen, ist die Äquivalentleitfähigkeit von Hydroxidionen um fast die Hälfte kleiner als die eines Protons bzw. Hydroniumions.^[40] Deshalb konnten in einer AEM noch keine vergleichbaren Leitfähigkeiten, wie mit einer PEMFC erreicht werden. Die Art und Größe des Ions wirkt sich somit stark auf die Leistung der Zelle aus.

Eingebaut in eine Brennstoffzelle befindet sich die Membran in einer stark basischen Umgebung. Die alkalische Stabilität von AEMs gilt als wichtigste Eigenschaft, denn die Lebenszeit der vorhandenen Membranen wird unter diesen Bedingungen stark verkürzt und sie beginnen zu degradieren.

Tabelle 2: Äquivalentleitfähigkeit und Diffusionskonstanten bei 25°C in Wasser^[40]

Ion	Äquivalentleitfähigkeit [Scm²/eq]
H⁺	349,8
K⁺	73,5
Cl⁻	76,4
HCO₃⁻	45,4
OH⁻	199,1

Die thermische Stabilität spielt natürlich auch eine wichtige Rolle, jedoch ist sie untergeordnet gegenüber der Leitfähigkeit und der alkalischen Stabilität. Die bisherigen Brennstoffzellensysteme werden bei einer Betriebstemperatur von 50-80°C betrieben. Die Degradation der zurzeit eingesetzten Membranen beginnt bei ca. 60°C. Bei dieser Temperatur wird bereits das Amin abgespalten, was sich durch einen intensiven Geruch bemerkbar macht.

4.5 Die leitfähige Gruppe in AEMs

Für Anionenaustauschermembranen werden momentan drei verschiedene positiv geladene Gruppen diskutiert. Dabei handelt es sich um die Ammonium-, Phosphonium- und Sulfonium-Gruppe (siehe Abbildung 2). Trostyanskaya et al. hatten bereits im Jahre 1964 umfangreiche Untersuchungen mit Polymeren durchgeführt, welche unterschiedliche Onium-Strukturen trugen.^[41] Alle Onium-Strukturen wiesen eine große Stabilität im sauren Medium auf, in oxidierenden Medien, sowie an Luftsauerstoff und in 10% Wasserstoffperoxid-Lösung. Bei Versuchen in 4% wässriger Natriumhydroxid (NaOH) – Lösung erwiesen sich Phosphonium- und Sulfonium-Gruppen als sehr instabil. Es wurde davon ausgegangen, dass

sich die Phosphonium-Gruppe in das Phosphinoxid umwandelt und die Sulfoniumgruppe zu einer Thioethergruppe reagiert. Die Reaktionen sind irreversibel, und vorher bestehende Austauscherkapazitäten konnten nicht zurückgewonnen werden. Als die stabilste Gruppe, sowohl bei thermischer Belastung als auch in alkalischer Umgebung, erwies sich die Ammoniumgruppe, gefolgt von der Phosphonium- und Sulfonium-Gruppe.

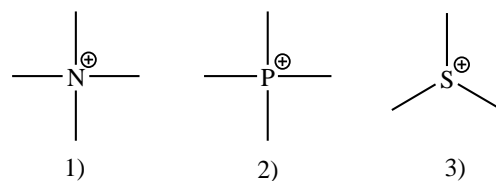


Abbildung 2: Ammonium 1)-, Phosphonium 2)- und Sulfonium 3)-Gruppe als mögliche gebundene Einheit

Als mögliche positive Gruppe steht auch das quartäre Guanidiniumion zur Diskussion (siehe Abbildung 3). In den vergangenen Jahren haben vereinzelte Arbeitsgruppen dieses Ion in Membranen eingebunden und im Vergleich zu quartäre Ammoniumgruppen ähnliche Resultate erzielt.^[42-44]

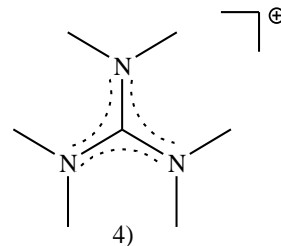


Abbildung 3: Guanidiniumion als mögliche gebundene Einheit

4.6 Ein Überblick über bisher dargestellte Membranmaterialien

Neben der Verwendung in alkalischen Brennstoffzellen und Batterien^[45] werden AEMs in einer Vielzahl anderer Gebiete verwendet, wie Elektrodialyse, Entsalzung und Aufbereitung von Abwasser, Produktion von Salz, Wasserspaltung, Mikrofiltration und Wiedergewinnung von Metallen aus den Abwässern der Metall-Platin Industrie.^[46-49] Viele Membranen, die in alkalischen Brennstoffzellen eingesetzt werden sollen, haben ihren Ursprung in diesen Anwendungsgebieten. In diesem Abschnitt soll nur beispielhaft auf einige dieser Membranen eingegangen werden.

Sata et al. untersuchten AEMs auf Basis von Poly(vinylpyridinium). Dieser Membrantyp mit quartärer Ammoniumgruppe wird eigentlich in der Elektrodialyse verwendet. Die

Übertragung auf eine alkalische Brennstoffzelle war nicht erfolgreich, da sie sich leider unter basischen Bedingungen als nicht stabil erwies.^[50-52] Für die weitere Darstellung von AEMs wurden bereits zahlreiche Polymerstrukturen wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) (PPO), Chlormethylstyrol, Divinylbenzol, Polyvinylidenfluorid-Vinylbenzylchlorid und Poly(vinylalkohol)-Poly(1,3-Diethyl-1-1-vinylimidazolium)bromid genutzt.^[49, 53-61] Auch die Grundstrukturen der Kationenaustauscher, Polysulfone und Polyether, wurden zu AEMs transformiert.^[20, 47, 49, 62-64] Diese Polymere werden am häufigsten mit Trimethylamin umgesetzt, um quartäre Ammoniumgruppen zu erhalten.^[49, 62, 64] Dazu wird die fertige Membran in eine Lösung des entsprechenden Amins eingelegt, und es formt sich das quartäre Ammoniumion.^[49, 65-68] Es gibt auch eine zweite Möglichkeit, eine quartäre Ammoniumgruppe zu erhalten. Dabei wird das Amin der Polymerlösung direkt beigelegt und zusammen mit dem Membranfilm gegossen.^[69, 70]

In Abbildung 4 ist eine Standard-AEM dargestellt, wie sie zurzeit kommerziell erhältlich ist. Aber wie bereits erwähnt, haben die kommerziellen Membranen noch große Schwächen. Chlormethyliertes Styrol wird mit Divinylbenzol (DVB) copolymerisiert, dabei kommt es zur Vernetzung der Polymere.^[71, 72] Nach Umsetzung der Membran mit Trimethylamin wurde die quartäre Ammoniumgruppe eingeführt.

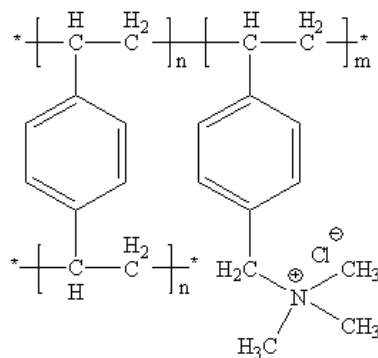


Abbildung 4: Chlormethyliertes Styrol copolymerisiert mit Divinylbenzol (DVB) und Quaternisierung mit Trimethylamin^[73]

Die kovalente Vernetzung mit Divinylbenzol (DVB) wird oft eingesetzt, um die mechanische Stabilität zu erhöhen und die Wasseraufnahme und Quellung der Membranen zu verringern.^[6, 74] Bei AEMs, die nicht vernetzt sind, kann es zu einer enormen Wasseraufnahme von bis zu 300 % kommen.^[62, 75, 76] Um die Wasseraufnahme zu verringern, wird der Anteil der Trimethylamingruppen in der Anionenaustauschermembran erniedrigt. Dadurch

verschlechtert sich die wichtigste Eigenschaft, die OH^- -Leitfähigkeit. Unter Verwendung anderer Amine ist es möglich, die Leitfähigkeit zu erhalten und die Wasseraufnahme zu verringern.^[72] Um die mechanische Stabilität zu erhöhen, werden zusätzliche Vernetzer, wie das DVB, verwendet. Die Variation der Menge an Vernetzer führt zu unterschiedlichen Eigenschaften in den Membranen, welche bereits vielfältig untersucht worden sind.^[51, 74]

Eine weitere Möglichkeit, Membranen zu vernetzen, besteht in der Verwendung von Diaminen. Hier verlaufen zwei Reaktionsschritte simultan. Zum einen wird eine kovalente Vernetzung zwischen Polymereinheiten erzeugt, welche die Wasseraufnahme sinken lässt und zum anderen führt die Verwendung von bifunktionellen Aminen zu einer Quaternisierung, welche zu einer hohen Ammoniumgruppen-Dichte führt. Ein zu hoher Vernetzungsgrad kann jedoch dazu führen, dass zwar die Wasseraufnahme sinkt, aber auch die Leitfähigkeit. Diese beiden Eigenschaften sind bei den Anionenaustauscherpolymeren stark voneinander abhängig. Daher ist es wichtig hier ein Optimum für jedes System zu entwickeln. Beliebte Diamine sind neben DABCO, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin (TMHDA), N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin (TMBDA) und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethandiamin (TMEDA).^[47, 54, 70, 77] Auch die Verwendung von Diaminen und Monoaminen zusammen in einem System wurde bereits erfolgreich untersucht.^[20, 45, 68]

Einige Arbeitsgruppen beschäftigen sich damit, porengefüllte Membranen dazustellen. Dabei werden in eine inerte mikroporöse Membran leitfähige Monomere oder Polymere in die Poren gefüllt. Als inertes Membranmaterial wird oft Polypropylen oder Polytetrafluorethylen verwendet. Damit es nicht zu einem Auswaschen des funktionellen Polymers aus der Pore kommt, wird dieser mittels Vernetzung an das inerte Material gebunden. Die mikroporöse Membran dient zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und das Füllmaterial dient natürlich zur Herstellung der Leitfähigkeit. Bei der Verbindung beider Komponenten miteinander ist es möglich, eine gute Balance herzustellen zwischen einer guten mechanischen Stabilität und einer hohen Leitfähigkeit.^[68, 78, 79]

4.7 Stabilität von Anionenaustauschermembranen im alkalischen Medium

Die Stabilität von AEMs in einer basischen Umgebung ist von großer Bedeutung, da die heutigen AEMFC oft mit zusätzlichem Elektrolyt, in Form von Kaliumhydroxid, in Betrieb genommen werden. Der Elektrolyt kann zu einer extremen Lebensverkürzung der AEMs

führen und damit die Leistung der Brennstoffzelle minimieren. Selbst bei der Lagerung der Membranen kann es zum Abbau der fixierten Ionen kommen, wenn das Gegenion ein Hydroxidion ist. Deshalb werden Anionenaustauschermembranen in der Chloridform in Wasser gelagert.

Es gibt zwei postulierte Abbaumechanismen, wie die Degradation einer AEM stattfinden könnte. Zum einen über die Hoffmann-Eliminierung und zum anderen über eine direkte nucleophile Substitution. Pivovar et al. haben umfassende Arbeiten über die verschiedenen möglichen Mechanismen veröffentlicht.^[80-82]

Am Beispiel von Trimethylamin gebunden an einen Phenyling bzw. einem Benzylring beschreibt er die unterschiedlichen Stabilitäten und zeigt hierbei, dass an Benzylringe gebundene Amine im alkalischen Medium stabiler sind als Amine, welche direkt an einem aromatischen Ring gebunden sind. Es wurden viele weitere quartäre Alkylamine untersucht und deren Abbaukinetik berechnet, um vorhersagen zu können, welcher Degradationsmechanismus die niedrigste Aktivierungsenergie besitzt. Leider wurden bisher keine Studien durchgeführt, die sich mit einem quartären Ammoniumsalz befassen, welches direkt an ein Polymer gebunden ist.^[83]

Die Hoffmann-Eliminierung ist in Abbildung 5 exemplarisch dargestellt. Die Hydroxidionen in der Umgebung greifen am β -H an und bilden Wasser. Anschließend klappt das Elektronenpaar zur Doppelbindung um und Trimethylamin wird freigesetzt. Besitzen die eingesetzten Anionenaustauschermembranen kein β -H, so kann ein Abbau nicht über die Hoffmann-Eliminierung erfolgen.

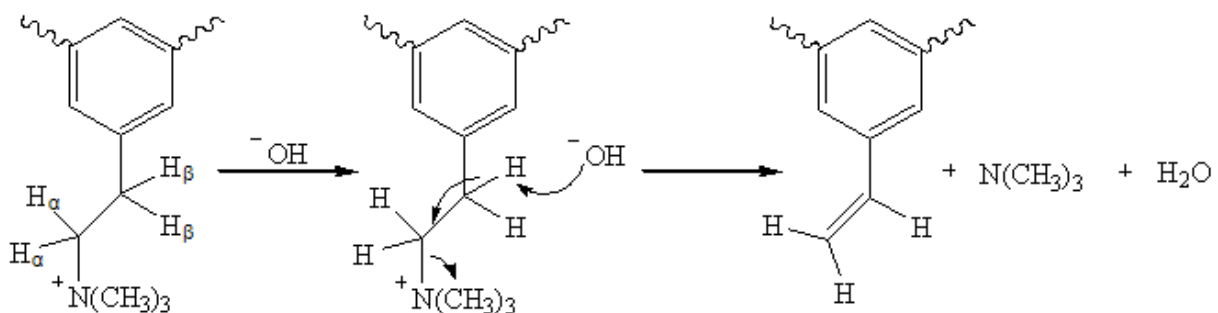


Abbildung 5: Hoffmann-Eliminierung einer quartären Ammoniumgruppe

Für die direkte nucleophile Substitution gibt es zwei mögliche Reaktionswege. Wie in Abbildung 6 zu sehen ist, wird die Ammoniumgruppe mit der Hydroxylgruppe im Reaktionsweg 1 substituiert, dabei entsteht Trimethylamin und ein Alkohol. Im Reaktionsweg 2 ist die Möglichkeit aufgezeigt, dass das Hydroxidion die Methylgruppe am Amin angreift. In Folge der Reaktion entsteht Methanol, und das freie Elektronenpaar klappt zum Stickstoff zurück. Auf beiden Wegen erfolgt der Verlust der ionenleitenden Gruppe, und ein fortschreitender Abbau der Anionenaustauschermembran beginnt.

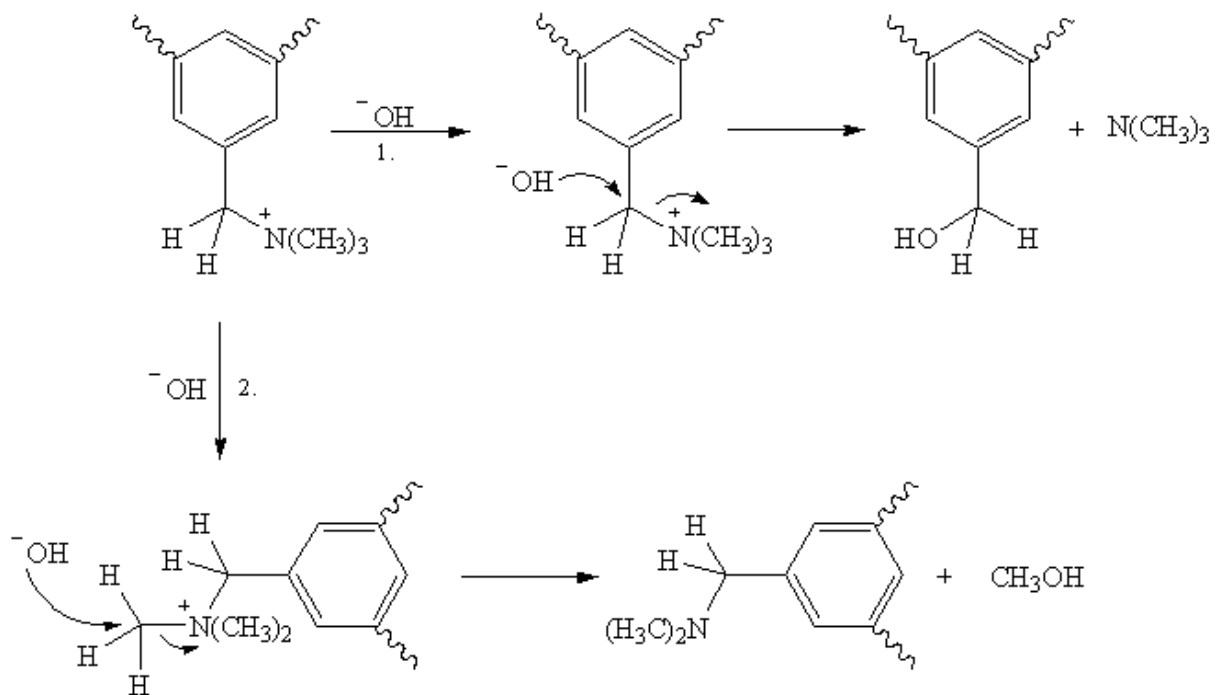
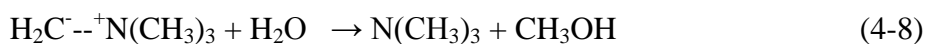
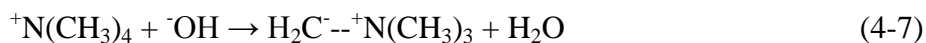


Abbildung 6: Nucleophile Substitution an einer quartären Ammoniumgruppe

Für die nucleophile Substitution postuliert Pivovar die Bildung einer Ylid-Struktur als Zwischenschritt. Er untersuchte die verschiedenen Energieniveaus, welche die Möglichkeit der Entstehung dieser Zwischenstruktur zuließen.^[81] Dabei wird zuerst vom Hydroxidion ein Wasserstoff von der Methylgruppe abgespalten und es entsteht als Zwischenprodukt ein Ylid, wie in Reaktionsgleichung (4-7) dargestellt. Das Ylid reagiert dann mit Wasser zu Methanol und Trimethylamin (4-8).



Die Stabilität einer AEM ist stark mit der Solvatation der Membran verknüpft. Sind die Hydroxidionen gut solvatisiert, verringert sich der Angriff auf quartäre Alkylammoniumgruppen. Das Wasser bildet dann eine Schicht um das Hydroxidion und wird so an einem direkten Angriff gehindert.^[83]

Unter Verwendung von Diaminen, wie DABCO, ist es möglich, die Hoffmann-Eliminierung vollständig zu umgehen, da kein β -H für den nucleophilen Angriff des Hydroxidions zur Verfügung steht. Zusätzlich ist das Amin sterisch geschützt, so dass die nucleophile Substitution verlangsamt abläuft.^[70, 72]

5. Motivation

Nach dem Überblick über die bereits vorhandenen Membransysteme, die kovalente Vernetzung und die alkalische Degradation wird in diesem Kapitel die Zielsetzung der Arbeit dargestellt und mit welcher Methoden dieses Ziel erreicht werden soll.

5.1 Motivation der Synthese / Membranmaterialien

In dem Forschungsgebiet rund um die AEMFC muss noch viel ergründet werden. Der Endschnitt, die Optimierung, ist noch weit entfernt. Es muss nach geeigneten Elektrodenmaterialien, Katalysatoren und Werkstoffen gesucht werden. Auch das Problem der Karbonatbildung konnte noch nicht zufriedenstellend gelöst werden. Im Bereich der Membranentwicklung gibt es noch keine stabile Membran, die als Standard für diverse Tests Verwendung finden könnte. Die Applikation von Membranen aus anderen Anwendungsgebieten war bisher wenig erfolgreich. Die Entwicklung neuer Polymertypen bzw. Membrantypen steht noch am Anfang, und es gibt vielfältige Möglichkeiten. Erstaunlich ist daher, dass die Synthese einer AEM üblicherweise mit einer Chlormethylierungsreaktion startet. Es gibt nur wenige Arbeitsgruppen, die anderen Möglichkeiten zur Einführung einer halogenierten Benzylgruppe nutzen. Dies wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert werden.

Die Chlormethylierungsreaktion ist eine Friedel-Crafts Reaktion, welche nicht gut beherrschbar ist und oft zu einer Teilvernetzung oder kompletten Vernetzung des Produktes führt. Auch ist die Kontrolle der Position der elektrophilen Substitution sehr unspezifisch und die Reaktion nicht gut reproduzierbar.^[20, 49, 62, 67] Chlormethylmethylether wird als Reagenz für die Reaktion verwendet und gilt als stark krebserregend. Wright et al. hatten eine Methode entwickelt, Chlormethylmethylether *in situ* darzustellen.^[84] Dabei wird zwar die Handhabung mit dem toxischen Reagenz vermieden, jedoch verlängert sich die Reaktionszeit auf mehrere Tage, was sehr unwirtschaftlich ist. Deshalb bietet es sich an, ein Polymer zu verwenden, welches bereits Methylgruppen am Aromaten aufweist. Diese werden dann in einer Folgereaktion teilbromiert. Geeignete Polymere sind unter anderem Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) (PPO), methylierte Polysulfone oder Polyethersulfone.^[62, 63]

Für die Bromierung der Seitenkette gibt es zwei verschiedene Methoden. Einige Arbeitsgruppen setzen ihre Polymere mit elementarem Brom um. Leider führt dies nicht nur zu Seitenkettenbromierungen, sondern auch zur Bromsubstitution am Aromaten.^[65, 85-87] Durch erhöhte Temperaturen oder den Einsatz von unterschiedlichen Lösemitteln kann die Substitution am Aromaten erschwert, jedoch nicht zu 100% verhindert werden.^[88] Besser ist es, an Stelle von elementarem Brom N-Bromsuccinimid (NBS) zu verwenden. Dieses bietet mehrere Vorteile. Zum einen ist es leichter handhabbar und nicht so toxisch wie Brom, zum anderen ist NBS nicht so reaktiv wie Brom, und es ist möglich, selektiv nur die Seitenkette zu bromieren.^[62, 63, 89-94]

Mittels der Bromierung mit NBS sollen auch in dieser Arbeit die Polymere funktionalisiert werden. Zusätzlich zu dem bereits erwähnten PPO wurden vier weitere Polymere über Polykondensation dargestellt und anschließend bromiert. Wie in Abbildung 7 zu sehen, wurden je zwei partiell fluoriierte und zwei nicht fluoriierte Polymere dargestellt. Zusätzlich wurde eine Brückengruppe variiert. Während der Arbeit sollte nun untersucht werden, welche verschiedenen Eigenschaften die partiell fluorierten und die nichtfluorierten Polymere aufweisen und welchen Einfluss verschiedene Brückengruppen auf die Stabilität der Membran haben.

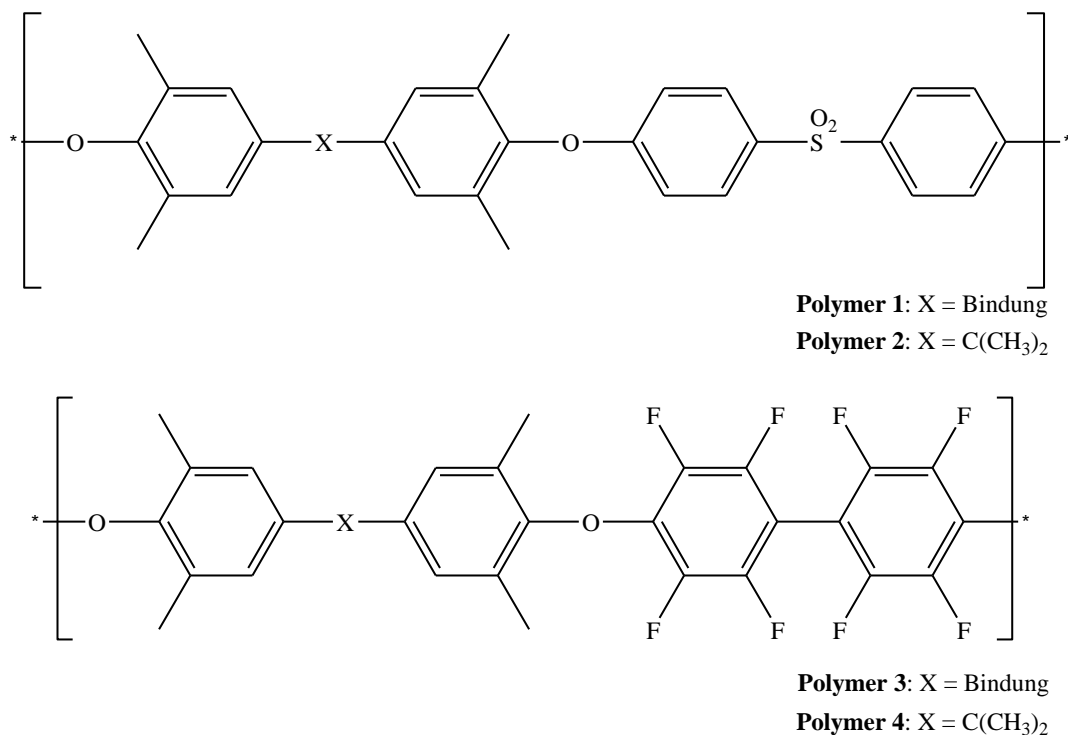


Abbildung 7: Polykondensationsprodukte dieser Arbeit

Bevor die Polymere 1-4 zu einer Membran umgesetzt werden konnten, mussten sie bromiert werden, wie in Abbildung 8 exemplarisch an Polymer 1 dargestellt. Während der Synthese dieser Polymere 5-8 erschienen zwei Veröffentlichung zur Darstellung von Polymer 6.^[71, 95] In beiden Studien wurde Polymer 6 nicht als Membranmaterial verwendet, sondern als Bestandteil eines Blockpolymers^[71] oder als Ionomer^[95] für Katalysator-tinte. Die Arbeiten dieser beiden Arbeitsgruppen belegen, dass großes Interesse besteht, neue Materialien für den Einsatz in AEMFCs zu entwickeln. Aufgrund dieser Studien kann die Darstellung von Polymer 6 in dieser Arbeit nicht mehr als neu präsentiert werden, dass gilt jedoch nicht für die Synthese von Polymer 5, 7 und 8, welche erstmalig in dieser Arbeit erwähnt werden.

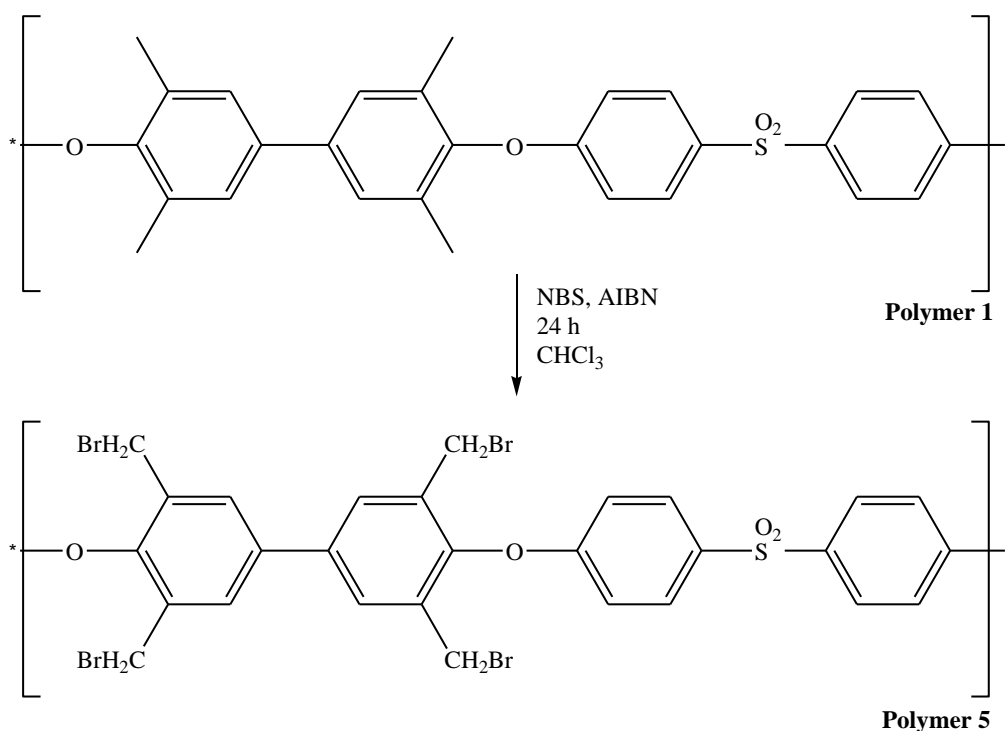


Abbildung 8: Seitenketten-Bromierung exemplarisch an Polymer 1 dargestellt

Die Einführung der quartären Gruppe kann auf zwei Wegen erfolgen (siehe Kapitel 4.6), von denen beide in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Zum einen wurde die Membran hergestellt und anschließend in eine Lösung des tertiären Amins eingelegt, um dann die quartäre Ammoniumgruppe zu erhalten. Zum anderen wurde das Amin direkt bei der Herstellung der Membran der Polymerlösung beigelegt. Die letztere Methode erwies sich schnell als die bessere Variante, so dass ein Großteil der Membranen nach diesem Verfahren dargestellt wurden. Das Amin, welches in dieser Arbeit hauptsächlich Verwendung fand, war 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO). Dieses Diamin bietet zwei wesentliche Vorteile. Zum einen wird in der Literatur ausführlich über die alkalische Stabilität dieses Diamins berichtet

(siehe Kapitel 4.7).^[70, 72] Zum anderen ist es mit einem Diamin möglich, kovalent vernetzte Membranen darzustellen. Die kovalente Vernetzung stellt ein weiteres sehr wichtiges Thema dieser Arbeit dar. Es findet sowohl eine inter- als auch eine intramolekulare Vernetzung statt. Mit deren Hilfe soll nicht nur die mechanische, sondern vor allem die chemische Stabilität erhöht werden. Nicht nur das Amin wird in einer alkalischen Umgebung angegriffen, auch das Polymer muss zusätzlich stabilisiert werden. Mit Hilfe der kovalenten Vernetzung soll eine Langzeitstabilität der gesamten AEM in einem basischem Milieu erreicht werden.

Da diese fünf Polymere dann ausschließlich an ihren Seitenketten die leitfähigen Gruppen tragen, wurde zusätzlich Polymer 9 synthetisiert (Abbildung 9). Bei diesem Polymertyp befindet sich das tertiäre und später quartäre Ammonium an einem Fünfring, in einer aromatischen Struktur. Die Eigenschaften und Beständigkeit dieser Membran sollten dann mit den Eigenschaften der seitenkettenbromierten Membranen verglichen werden. Zusätzlich wurde die kommerzielle A006 Membran von Tokuyama vermessen um die in dieser Arbeit entwickelten Produkte mit einem in der Technik verwendeten Standard vergleichen zu können.

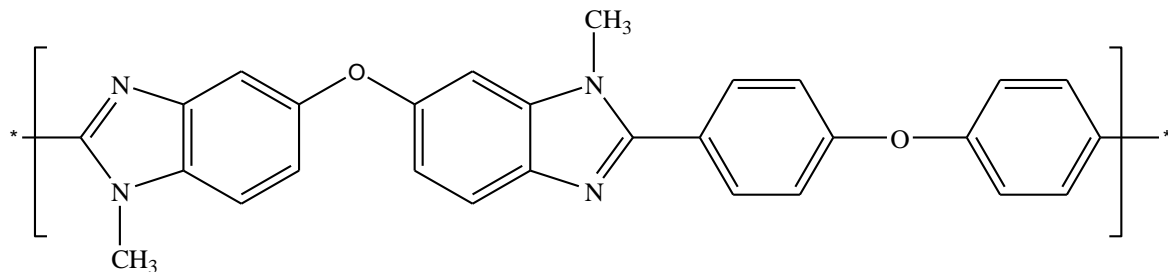


Abbildung 9: Struktur von Polymer 9 mit tertiären Aminen in der Hauptkette

5.2 Motivation der ESR-Messungen

Die ESR-Spektroskopie untersucht mittels eines starken Magnetfelds ungepaarte Elektronen in Atomen und Molekülen. Die Empfindlichkeit des Gerätes gestattet es, auch kleinste Konzentrationen von Radikalen bestimmen zu können.

Einzelelektronen besitzen einen Elektronenspin S , welcher durch das Zusammenwirken von Drehimpuls und elektrischer Ladung ein magnetisches Moment μ verursacht. Wird das freie Elektron in ein konstantes und homogenes Magnetfeld B_0 eingebracht, so beginnt der Elektronenspin S und das magnetische Moment μ um das magnetische Feld B_0 eine

Präzessionsbewegung auszuführen. Zusätzlich wird die Energie E_0 des Grundzustandes des Elektrons, gemäß den magnetischen Spinquantenbedingungen $m_s = \pm 1/2$, in zwei Energiterme aufgespalten (siehe Abbildung 10). Wird nun ein oszillierendes polarisiertes Magnetfeld B_1 senkrecht zu B_0 eingestrahlt, kommt es zu Übergängen des Elektronenspins S zwischen den Energieniveaus. Die für die Übergänge benötigte Frequenz ν_0 stellt die Resonanzbedingung dar. Diese kann als Energiedifferenz zwischen den Übergängen mit Gleichung (5-1) beschrieben werden.

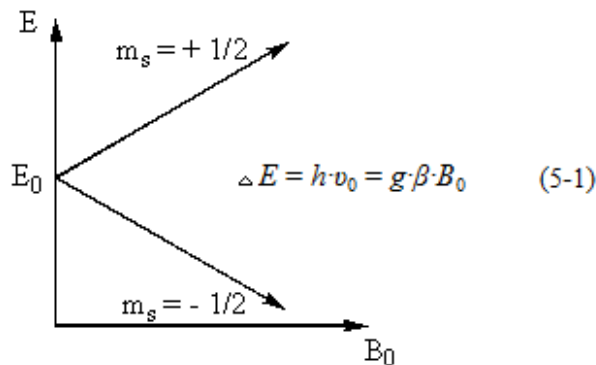


Abbildung 10: ESR-Übergang durch Einstrahlung eines magnetischen Feldes B_1 ^[96], mit h als Plank'sches Wirkungsquantum, g für g-Faktor; β für Bohr'sches Magneton

Der g-Faktor gibt die Lage des Spektrenzentrums an und beträgt für ein freies Elektron $g_e = 2,0023$. Wenn es sich nicht um ein freies Elektron handelt, sondern um ein ungepaartes Elektron eingebunden in eine strukturelle Umgebung (Molekül), so kommt es zu Abweichungen von g_e . Diese Verschiebungen können mit auftretenden Spin-Bahn-Kopplungen erklärt werden. Umkreist das Elektron einen Atomkern, kann es zu Spin-Bahn-Kopplungen kommen, die sich auf den g-Faktor auswirken. Anhand des g-Faktors ist es möglich, eine Vorhersage zu treffen, an welchem Kern des Moleküls sich das ungepaarte Elektron befindet.

In der Dissertation von Barbara Vogel^[97] wurden Membranstücke mittels ESR-Spektroskopie untersucht, während sie mit einem Wasserstoffperoxid-Gasstrom umspült wurden. Bei diesen Proben handelte es sich um Kationenaustauschermembranen, von denen bekannt ist, dass sie unter dem Einfluss von Radikalen degradieren. Während des Betriebes in einer Wasserstoff-Brennstoffzelle entsteht Wasserstoffperoxid, welches zu verschiedenen Radikalen abbaut (z.B. $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$). Diese wiederum schädigen die Hauptkette des Polymers. Um die Stabilität von PEMs zu überprüfen, werden z.B. Fentons-Tests durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine beschleunigte Degradation der Membranen, indem sie in eine 4 mg/l Fe^{2+} enthaltene 3%

H₂O₂-Lösung eingelegt werden. Dabei kommen sie mit einem Vielfachen an Hydroxylradikalen in Kontakt, als im Betrieb einer Brennstoffzelle auftreten. Um den Degradationsmechanismus besser verstehen zu können, wurden ESR-Messungen sowohl an Monomeren als auch an Polymeren durchgeführt. Durch Ermittlung der g-Faktoren konnte bestimmt werden, an welcher Position in der Struktur die Radikalbildung bevorzugt von statten geht.^[98-100]

Das Messverfahren von Barbara Vogel, bei dem auch die Radikalkonzentration über die Zeit untersucht wurde, soll nun auf Anionenaustauschermembranen übertragen werden.

Die Degradationsuntersuchungen wurden an ausgewählten Membransystemen vorgenommen, welche das bromierte PPO und Polymer 9 enthalten. Des Weiteren wurde auch die kommerziell erhältliche A006 Membran von Tokuyama untersucht um einen Vergleich mit den in dieser Arbeit dargestellten Proben unternehmen zu können. Alle Membranen weisen einen unterschiedlichen strukturellen Aufbau auf. Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, besteht der Unterschied zwischen bromiertem PPO und Polymer 9 hauptsächlich darin, dass das funktionelle Amin in der Seitengruppe oder direkt an der Hauptkette integriert ist. Bei der A006-Membran handelt es sich um eine Polystyrolstruktur, welche mit DVB vernetzt und mit Trimethylamin umgesetzt wurde (siehe Abbildung 4). Die Untersuchungen wurden an den Systemen durchgeführt, um zu ergründen, ob es bei AEMs zu einer radikalischen Degradation kommt, und ob es Unterschiede bei der Bildung von Radikalen zwischen den einzelnen Systemen gibt. Falls es zu einer Radikalbildung kommt, sollte auch die zeitliche Dauer bis zur Sättigung bestimmt werden. ESR-Untersuchungen wurden bisher noch nicht an AEMs oder deren Monomeren vorgenommen, deshalb gibt es keine Literatur, um Vergleiche herstellen zu können.

6. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel der Arbeit beginnt mit der Beschreibung der Synthesen der verschiedenen Polymere. Anschließend wird die Überführung der einzelnen Polymere zu Membranen dargestellt. AEMs mit einer ausreichenden mechanischen Stabilität wurden dann mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die alkalische Stabilität der Proben, die Anwendung in einer ADMFC und die ESR-spektroskopischen Untersuchungen gelegt.

6.1 Synthese der Polymere

In den folgenden Abschnitten werden die unterschiedlichen Synthesewege und Optimierungswege für die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Polymere diskutiert. Am Beispiel von Polymer 1 wird dargestellt mit welcher Verfahrensweise die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektren durchgeführt wurde. Alle weiteren Spektren der verwendeten Edukte, sowie der Produkte sind im Anhang beigefügt. Weiterhin werden in diesem Kapitel die ermittelten GPC-Daten der Polymere miteinander verglichen.

Alle Lösemittel, sowie die Monomere 4, 4'-Difluorodiphenylsulfon (DFDPS) und 4,4'-Isopropylidenbis(2,6-dimethylphenol) (iTMBP) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet und von Sigma-Aldrich bezogen. Tetramethylbiphenyl (TMBP) wurde von Yanjin Technologies erhalten und Decafluorbiphenyl (DFBP) von Alfa Aesar.

6.1.1 Polykondensation der nichtfluorierten und teilfluorierten Poly(aryle)

Die Darstellung der Polymere 1-4 erfolgte in dieser Arbeit mittels nucleophiler aromatischer Polykondensation. Dazu wurden Monomere mit aromatischen Systemen, die entweder doppelt OH-terminiert waren oder ein Dihalogensystem darstellten, verwendet. Die Gleichungen (6-1) und (6-2) beschreiben den Verlauf der Polykondensation. Das OH-terminierte Monomer wird in eine basische Umgebung eingebracht, dabei erfolgt eine Dissoziation zu einem elektronenreichen Phenolat. Das nucleophile Phenolat greift das fluorierte Monomer am elektronenarmen Kohlenstoffatom an, und eine erste Polymereinheit entsteht. Die Deprotonierung in Gleichung (6-1) wird durch Verwendung von Kaliumcarbonat erreicht, welches in Lösung dissoziiert vorliegt. Im zweiten Reaktionsschritt (6-2) wird ein Halogenid-Ion frei, welches mit dem vorhandenen Kaliumion ein

schwerlösliches Salz bildet und ausfällt. Dies verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Polymers.



Die genaue Einwaage der Stoffmenge ist bei diesen Reaktionen sehr wichtig. Wenn die Stöchiometrie nur leicht von der Berechnung abweicht, führt dies dazu, dass der Umsatz und damit die Molekularmasse des Polymers stark gesenkt werden. Das Stöchiometrieverhältnis der Monomere wird durch den Faktor r angegeben.

$$r = \frac{n_{\text{Monomer 1}}}{n_{\text{Monomer 2}}} \quad (6-3)$$

$n_{\text{Monomer 1}}$: Stoffmenge von Monomer 1; $n_{\text{Monomer 2}}$: Stoffmenge von Monomer 2

Wird exakt die gleiche Stoffmenge n beider Monomere dem System zugeführt beträgt $r = 1$. Bei der Synthese von Polymer 3 und 4 wird das perfluorierte Monomer Decafluorbiphenyl verwendet. Hier wird die Fluorkomponente in leichtem Überschuss zugegeben, damit es nicht zu Vernetzungen kommt. Der r -Wert liegt dann zwischen 0,9 und 1,0.

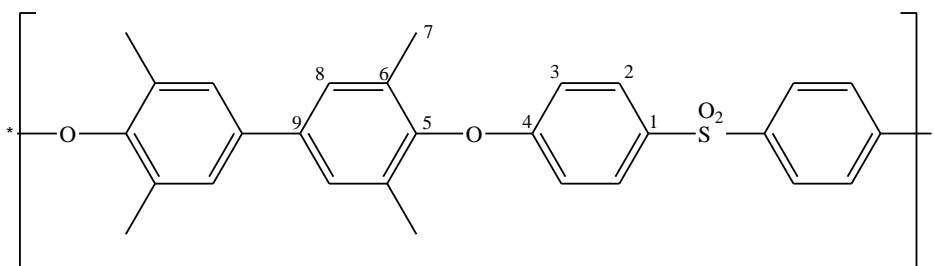
Die Synthese der Polymere 1-4 ist stark wasserempfindlich und es muss zwingend unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet werden. Wasser kann als Nucleophil das halogenterminierte Monomer angreifen und in Folge hydrolytischer Abspaltung wird ein Halogenid-Ion frei. Daraus folgt eine Änderung der Stöchiometrie in der Reaktionslösung und ein Abbruch des Polymerwachstums.^[101, 102] Durch Zugabe eines Überschusses an Kaliumkarbonat als Wasserfänger und durch Trocknung aller Chemikalien und Reaktionsbehälter bei 90°C im Vakuumschrank wird die Gefahr eines Abbruchs durch Wasser im System stark verringert.

6.1.1.1 Synthese von Polymer 1

In einem 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, Argoninlet und Rückflusskühler, werden 3,56 g (14,00 mmol) DFDPS und 3,39 g (14,00 mmol) TMBP unter Argon-Atmosphäre in 120 ml wasserfreiem NMP gelöst. Nach vollständigem Auflösen der Monomere wird 5,80 g (42,00 mmol) Kaliumkarbonat zugeben und weitere 20 ml NMP

zugefügt. Die Lösung wird auf 100°C erwärmt und verfärbt sich dabei von grün über gelb zu dunkelbraun. Nach 24 h wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und vorsichtig in 1000 ml Wasser eingetroppt. Es fällt ein Polymer aus, welches mehrfach in heißem Wasser gewaschen wird, um überschüssiges Kaliumkarbonat und Kaliumfluorid, welches während der Reaktion gebildet wurde, zu entfernen. Anschließend wird das Polymer bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 6,33 g (13,87 mmol; 99%)

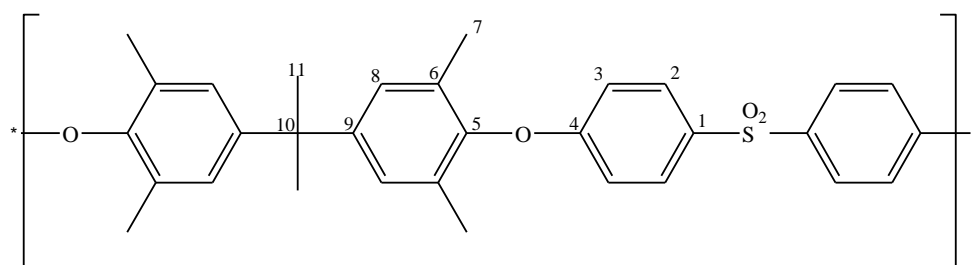


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 400 MHz): $\delta = 7,84$ (H-2, d); 7,30 (H-8, s); 6,88 (H-3, d); 2,13 (H-7, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): $\delta = 161,89$ (C-4); 150,23 (C-5); 138,44 (C-9); 135,16 (C-1); 131,71 (C-6); 130,36 (C-2); 128,29 (C-8); 115,67 (C-3); 16,83 (C-7).

6.1.1.2 Synthese von Polymer 2

In einem 1000 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, Argoninlet und Rückflusskühler, werden 15,26 g (60,00 mmol) DFDPS und 17,06 g (60,00 mmol) iTMBP unter Argon-Atmosphäre in 380 ml wasserfreiem NMP gelöst. Nach vollständigem Auflösen der Monomere wird 16,58 g (120,00 mmol) Kaliumkarbonat zugeben und weitere 20 ml NMP zugefügt. Die Lösung wird auf 120°C erwärmt und verfärbt sich dabei von hellgrün über dunkelgrün zu dunkelbraun. Nach 24 h wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und vorsichtig in 1500 ml Wasser eingetroppt. Es fällt ein Polymer aus, welches mehrfach in heißem Wasser gewaschen wird, um überschüssiges Kaliumkarbonat und Kaliumfluorid, welches während der Reaktion gebildet wurde, zu entfernen. Anschließend wird das Polymer bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 29,35 g (58,86 mmol; 98%)

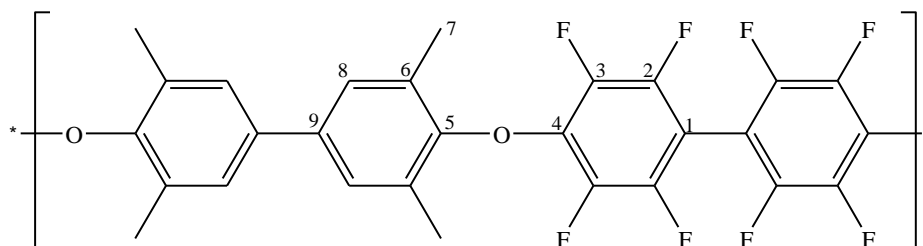


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 400 MHz): $\delta = 7,80$ (d, H-2); 6,94 (s, H-8); 6,82 (d, H-3); 2,02 (s, H-7); 1,65 (s, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): $\delta = 162,00$ (C-4); 148,60 (C-5); 148,31 (C-9); 134,96 (C-1); 130,53 (C-2); 130,25 (C-6); 127,99 (C-8); 115,65 (C-3); 42,56 (C-10); 31,42 (C-11); 16,92 (C-7).

6.1.1.3 Synthese von Polymer 3

In einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, Argoninlet und Rückflusskühler, werden 2,36 (7,056 mmol) DFDPS und 1,69 g (7,000 mmol) TMBP unter Argon-Atmosphäre in 50 ml wasserfreiem NMP gelöst. Nach vollständigem Auflösen der Monomere wird 3,87 g (28,000 mmol) Kaliumkarbonat zugeben und weitere 10 ml NMP zugefügt. Die Lösung wird auf 80°C erwärmt und verfärbt sich dabei von gelb zu dunkelbraun. Nach 7 h wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und vorsichtig in 800 ml Wasser eingetroppt. Es fällt ein Polymer aus, welches mehrfach in heißem Wasser gewaschen wird, um überschüssiges Kaliumkarbonat und Kaliumfluorid, welches während der Reaktion gebildet wurde, zu entfernen. Anschließend wird das Polymer bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 3,45 g (6,440 mmol; 92%)



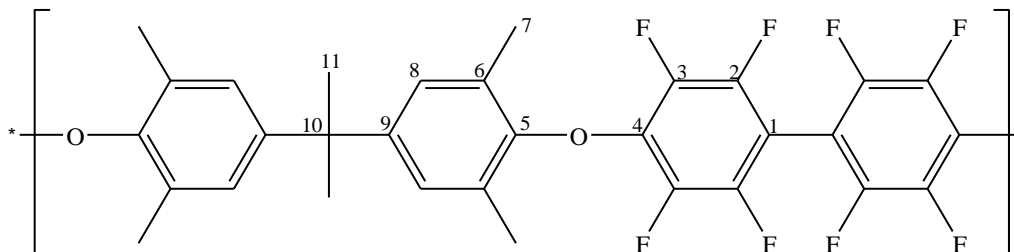
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 400 MHz): $\delta = 7,28$ (s, H-8); 2,33 (s, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): $\delta = 153,27$ (C-5); 145,27 (d, $J = 253$ Hz, C-2); 140,17 (d, $J = 253$ Hz, C-3); 138,16 (C-4+C-9 Überlagerung); 130,09 (C-6); 128,16 (C-8); 100,1 (C-1); 16,84 (C-7); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 235 MHz, ppm): $\delta = -157,69$ (F-2); -139,03 (F-3).

6.1.1.4 Synthese von Polymer 4

In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, Argoninlet und Rückflusskühler, werden 13,47 g (40,322 mmol) DFDPS und 11,37 g (40,000 mmol) iTMBP unter Argon-Atmosphäre in 170 ml wasserfreiem NMP gelöst. Nach vollständigem Auflösen der Monomere wird 33,17 g (240,000 mmol) Kaliumkarbonat zugeben und weitere 15 ml NMP zugefügt. Die Lösung wird auf 80°C erwärmt und verfärbt sich dabei von grün über gelb zu himbeerrot. Nach 24 h wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und vorsichtig in 1500 ml Wasser eingetroppt. Es fällt ein Polymer aus, welches mehrfach in heißem Wasser

gewaschen wird, um überschüssiges Kaliumcarbonat und Kaliumfluorid, welches während der Reaktion gebildet wurde, zu entfernen. Anschließend wird das Polymer bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 22,93 g (39,640 mmol; 99%)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 400 MHz): $\delta = 6,88$ (s, H-8); 2,21 (s, H-7); 1,63 (s, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): $\delta = 151,70$ (C-5); 148,11 (C-9); 145,23 (d, C-2, $J = 250,49$ Hz); 140,16 (d, C-3, $J = 252,40$ Hz); 138,21 (C-4); 129,03 (C-6); 127,90 (C-8); 99,87 (C-1); 42,46 (C-10); 31,33 (C-11); 16,91 (C-7); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 235 MHz, ppm): $\delta = -157,77$ (F-2); -139,32 (F-3).

6.1.2 Charakterisierung von Polymer 1 mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung von Polymeren zur Strukturaufklärung erfolgte mittels der Aufnahme von 1D- und 2D-NMR-Spektren. In diesem Abschnitt soll ein Einblick in die Vorgehensweise der Strukturaufklärung am Beispiel von Polymer 1 gegeben werden. Alle weiteren Spektren der Edukte und Produkte, welche zur Aufklärung der Struktur der weiteren in dieser Arbeit entwickelten Polymere dienen, sind im Anhang wiedergegeben.

Zu Beginn der Strukturfindung wird das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum betrachtet, siehe Abbildung 12. Der Peak bei 7,24 ppm kann als Lösemittelsignal von deuteriertem Chloroform bestimmt werden. Das Signal bei 1,59 ppm stellt die Verunreinigung der Probe mit Wasser dar. Im Wesentlichen sind dann noch vier weitere Signale erkennbar. Mittels Integration der Peaks lässt sich die Anzahl der H-Atome pro Signal bestimmen. Die Intensitätsabfolge für Polymer 1 von Tieffeld nach Hochfeld lautet 2:2:2:6. Übereinstimmend mit den Intensitäten kann das Signal bei 2,13 ppm als der Methylpeak identifiziert werden. Die restlichen Peaks befinden sich im aromatischen Bereich zwischen 6,5 und 8,0 ppm.

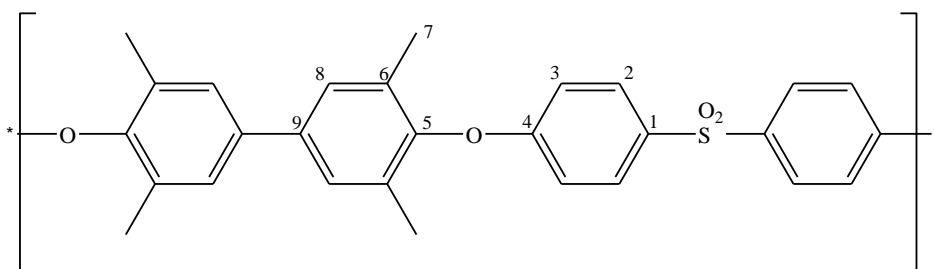


Abbildung 11: Struktur von Polymer 1

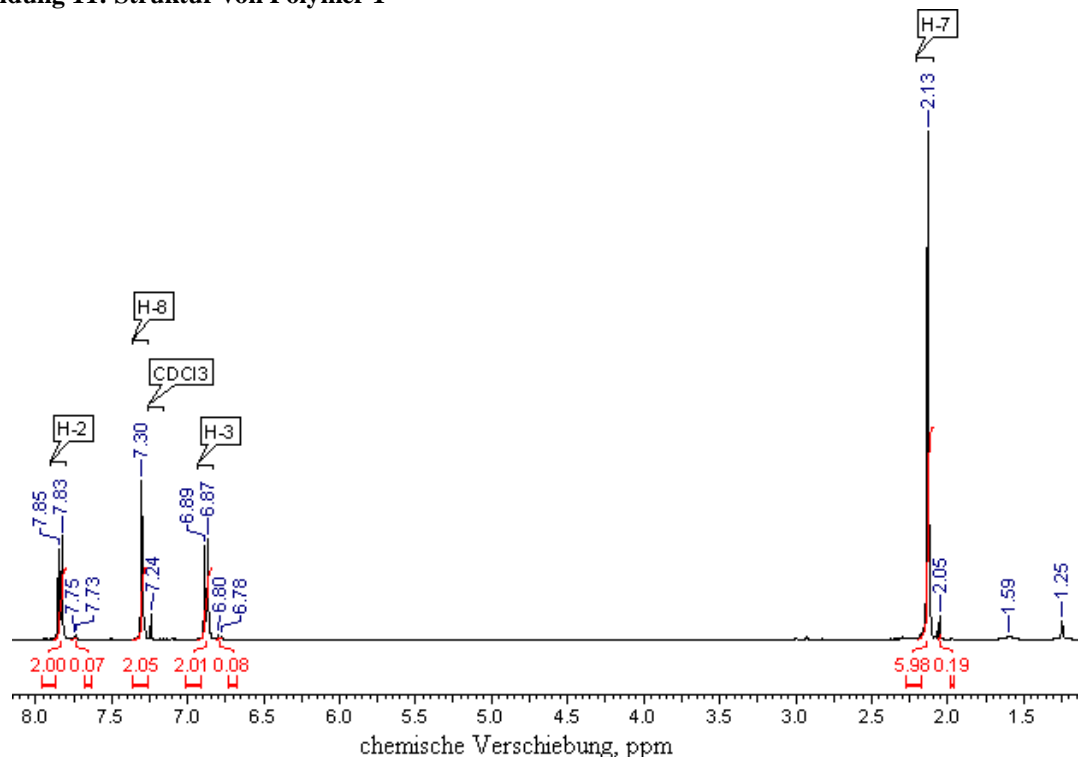


Abbildung 12: ^1H -NMR Spektrum von Polymer 1 in CDCl_3

Im Anschluss an das ^1H -Spektrum, wurde das ^1H - ^1H -cosy-Spektrum betrachtet (siehe Abbildung 13). Bei diesem 2D-Spektrum korrelieren, die nebeneinander gelegenen H-Atome miteinander. Auch sind in diesem Spektrum einzelne H-Atome leichter erkennbar, welche sich im 1D ^1H -Spektrum überlagern. In Abbildung 13 sind zwei Korrelationen zu erkennen, welche mit einem roten Rechteck gekennzeichnet sind. Die Wechselwirkung des Methylpeaks (H-7) mit dem Signal 7,29 ppm deutet darauf hin, dass es sich bei diesem Signal um H-8 handelt. Die Aufnahme von 1D- und 2D-Spektren führt bei den Signalen immer zu kleinen Verschiebungen. Verglichen mit dem ^1H -NMR handelt es sich bei H-8 um den Peak bei 7,30 ppm. Die Korrelation im aromatischen Bereich wurde vergrößert und mittig in Abbildung 13 dargestellt. Eine Wechselwirkung dieser beider Signale lässt, darauf schließen, dass es sich um die H-Atome 2 und 3 handelt. Aufgrund der elektronenziehenden Sulfongruppe in der Struktur von Polymer 1 wird vermutet, dass H-2 ins Tieffeld des Spektrums verschoben wird. Deshalb wurde 7,84 ppm als das H-2-Signal angenommen und 6,87 ppm als H-3 Peak.

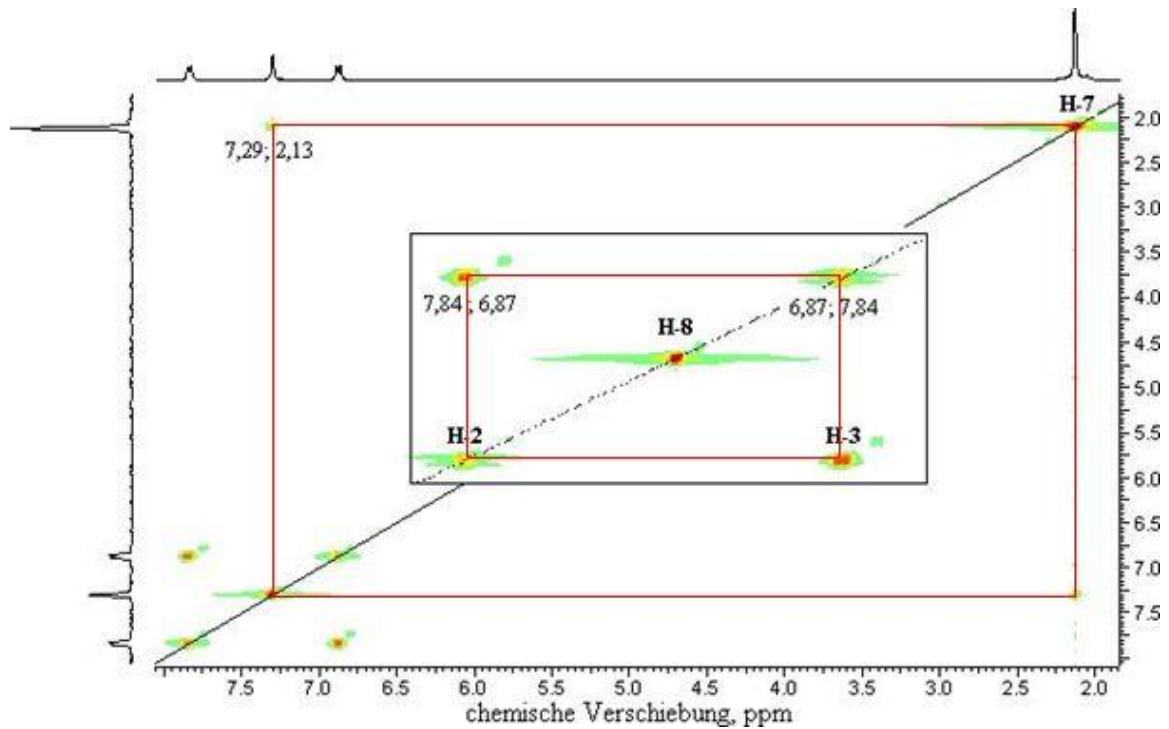


Abbildung 13: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 1 in CDCl_3

In Abbildung 14 ist das ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrum abgebildet. Mit diesem 2D-Spektrum können die C-Atome bestimmt werden, welche direkt benachbart zum entsprechenden H-Atom sind. Da in Polymer 1 nur vier Typen von H-Atomen existieren, konnte die Zuordnung der C-Atome schnell erfolgen.

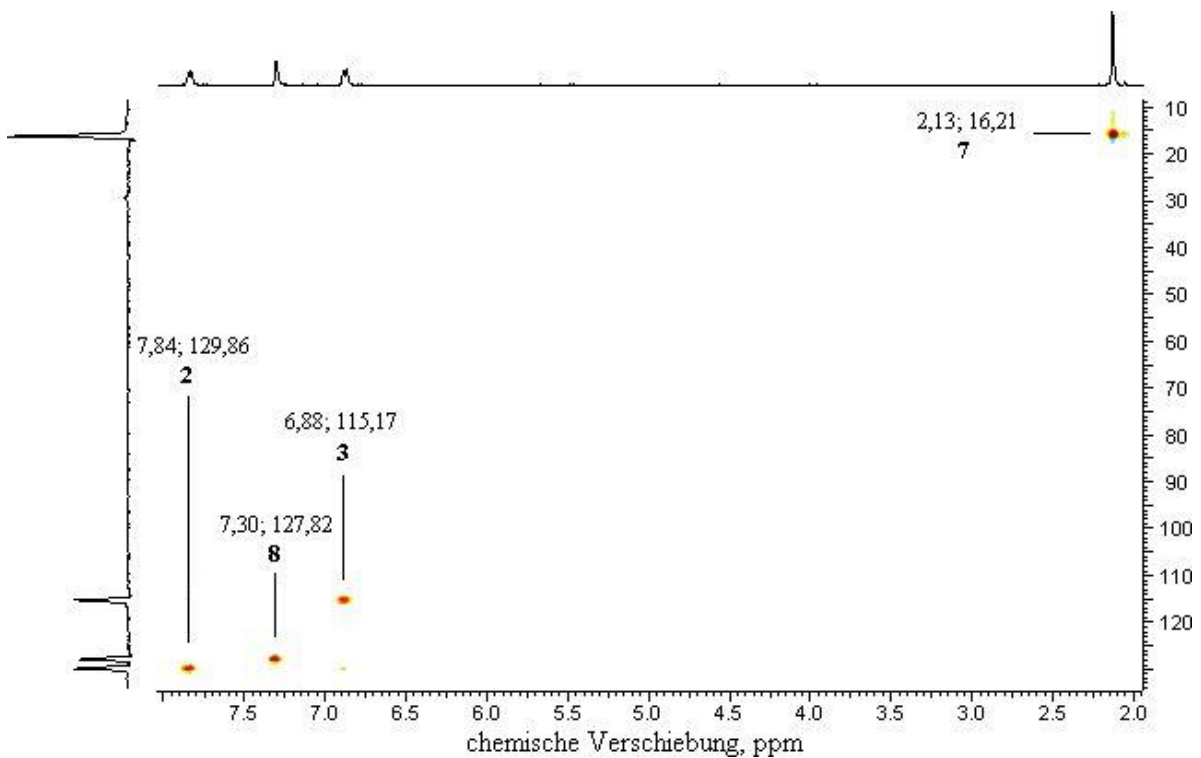


Abbildung 14: ^1H - ^{13}C -Spektrum von Polymer 1 in CDCl_3

Für die Zuordnung der restlichen C-Atome wurden das ^1H -Spektrum, das ^{13}C -Spektrum (Abbildung 15) und das ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum (Abbildung 16) zusammen betrachtet. Das HMBC-Spektrum gibt die Korrelation zweier Kerne über zwei oder drei Bindungen wieder. Das Signal bei 161,89 ppm im ^{13}C -Spektrum korreliert im HMBC-Spektrum mit den H-2 und H-3 Kernen. Es muss sich in diesem Fall also um C-4 oder C-1 handeln. Es wird vermutet, dass es sich um C-4 handelt, da dieses Atom neben der elektronenschiebend Ethergruppe befindet. Das führt zu einer Tieffeld-Verschiebung im ^{13}C -Spektrum der C-4 Gruppe im Vergleich zur C-1 Gruppe. Mit den Vergleichen zwischen den Spektren wurden die weiteren Zuordnungen der ^{13}C -Kerne durchgeführt. Zur weiteren Absicherung der Strukturaufklärung wurden die ^1H und ^{13}C -Spektren des Polymers mit ACDLab software simuliert. Diese Simulationen sind dargestellt in Kapitel 10.3.

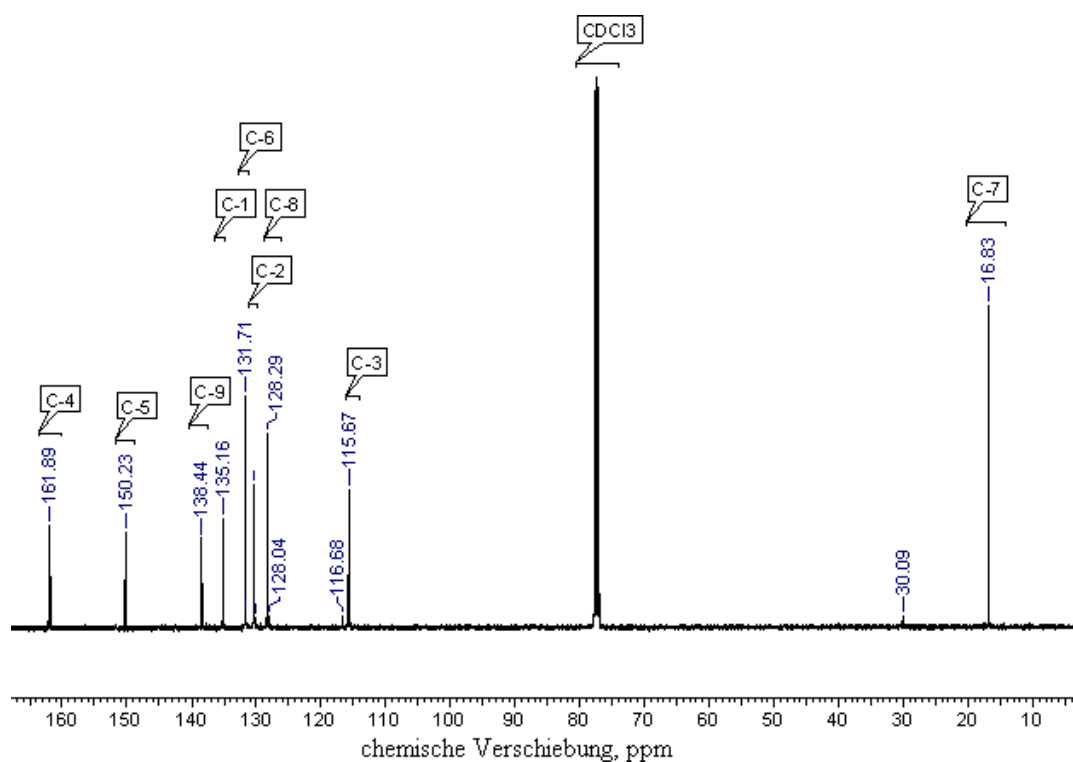


Abbildung 15: ^{13}C -Spektrum von Polymer 1 in CDCl_3

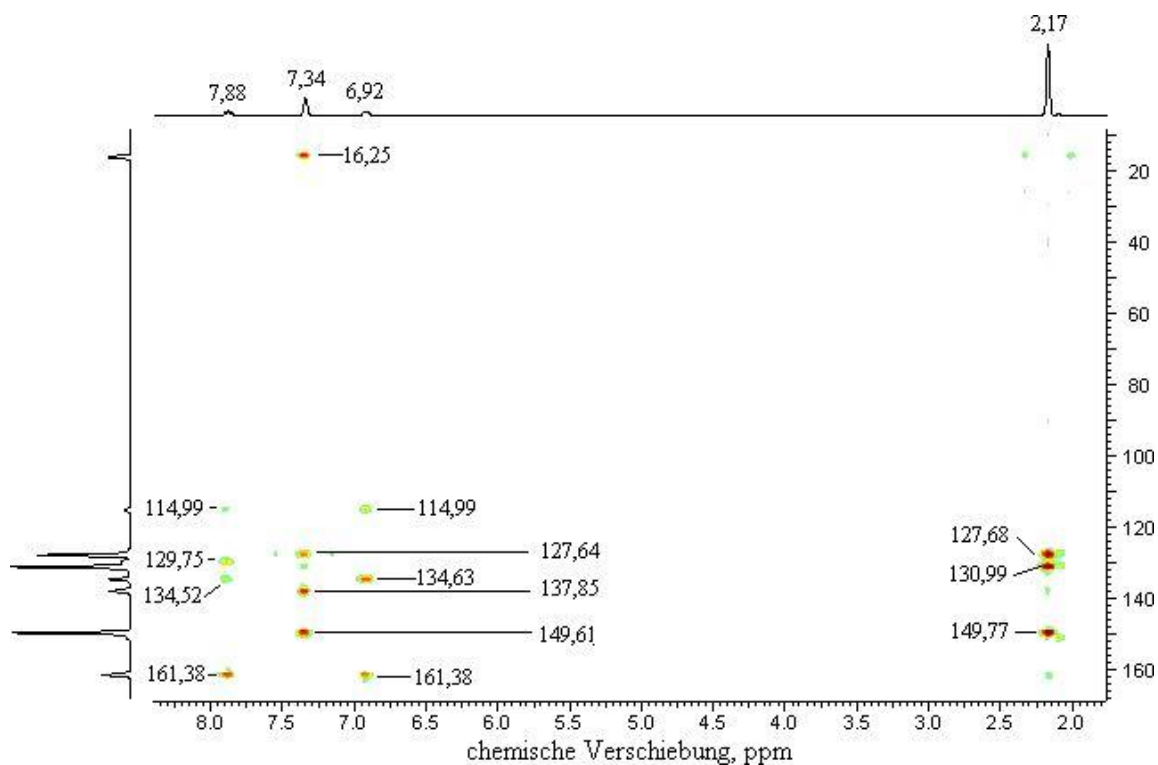


Abbildung 16: ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum von Polymer 1 in CDCl_3

6.1.3 Optimierungsarbeiten der Polykondensationen

Die wichtigsten Parameter für die Optimierung einer Polykondensation sind die Karbonatkonzentration, die Konzentration der Lösung, die Temperatur und der r-Faktor. Bei einer Anhebung der Ansatzgröße müssen einzelne Parameter neu angepasst werden. Ob die Anpassung erfolgreich war, wurde mittels Endgruppenanalyse bestimmt. Dabei wird über ^1H -NMR-Spektren eine Aussage über die Kettenlänge getroffen. In Abbildung 17 wird diese Analyse beispielhaft an Polymer 1 dargestellt. Das H3-Atom im aromatischen Bereich der Polymerhauptkette erfährt eine chemische Hochfeldverschiebung, wenn es an der Endgruppe gebunden ist. Durch Integration der Signale im ^1H -NMR wurde mittels Gleichung (6-4) die Kettenlänge ermittelt^[102].

$$n = \frac{I(\text{H3})}{I(\text{H3E})} + 1 = \frac{2}{0,08} + 1 = 26 \quad (6-4)$$

n: Kettenlänge; I: Intensität des Signals im ^1H -NMR

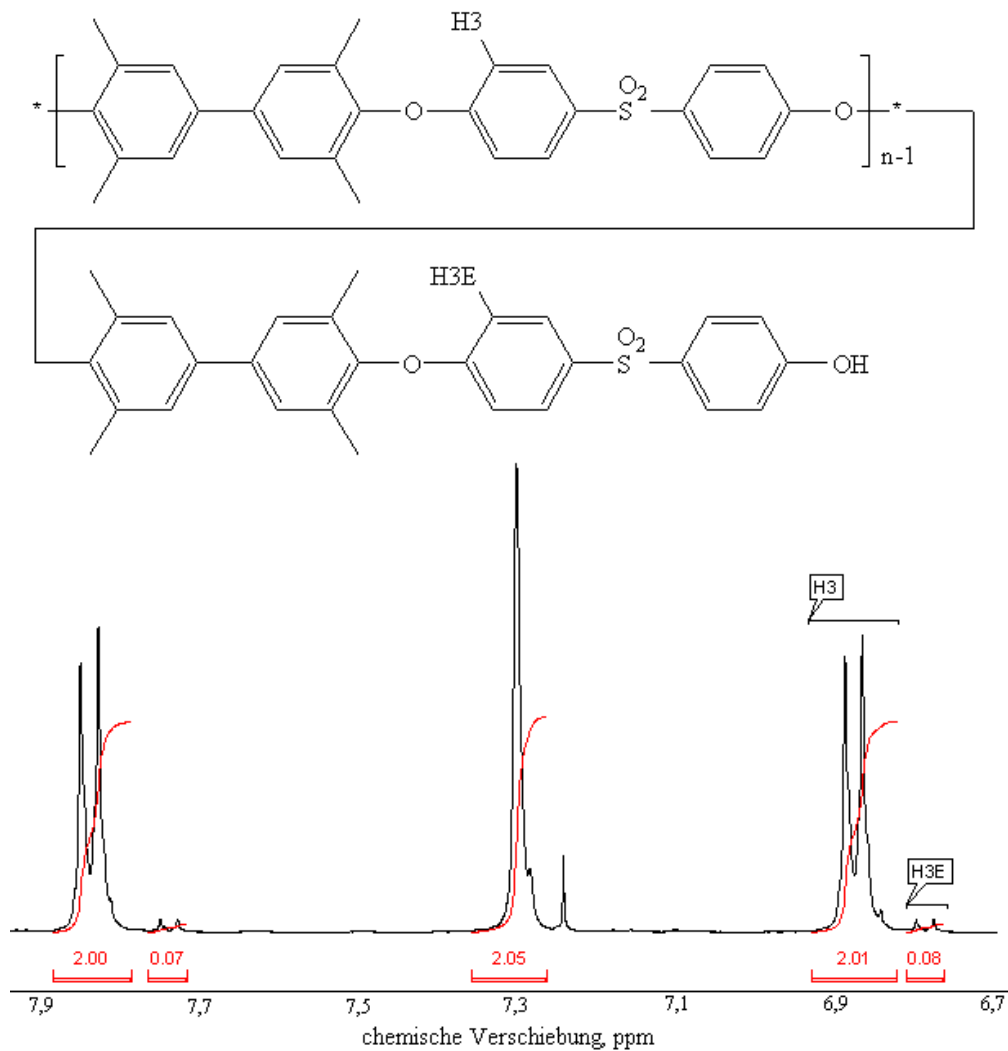


Abbildung 17: Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von Polymer 1 in CDCl_3 zur Bestimmung der Kettenlänge

Verringert sich die Kettenlänge bei Anhebung der Ansatzgröße, muss mindestens ein Parameter verändert werden. Die Erhöhung der Konzentration der Komponenten in der Lösung ist üblicherweise die erste Änderung, die vorgenommen wird. Dadurch erhöht sich die Konzentration der Lösung, und es ist für die einzelnen Monomere sowie für die bereits gebildeten Oligomere einfacher für eine Reaktion zusammenzufinden. Deshalb können in viskoserer Lösungen höhere Kettenlängen und damit größere Molekularmassen erzielt werden. Allerdings darf eine Lösung nicht beliebig konzentriert werden. Bei einer zu großen Konzentration kann es zu einer unkontrollierbaren Gelbildung kommen, die den Abbruch der Reaktion bedeutet. Dies muss unbedingt unterbunden werden.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Parameteränderungen bei einer Anhebung der eingesetzten Stoffmenge dargestellt. Die jeweils erste Zeile kennzeichnet die bereits optimierte Reaktion in kleinem Maßstab. Wie in Tabelle 3 gezeigt wird, verringert sich durch die Verdopplung der

eingesetzten Stoffmenge von 7 mmol auf 14 mmol die Kettenlänge von Polymer 1. Erstaunlicherweise wurde eine Erhöhung der Kettenlänge durch eine Absenkung der Reaktandenkonzentration erreicht. Für die Polymere 2-4 wurde zur Erhöhung der Kettenlänge die Komponentenkonzentration angehoben bzw. die Lösemittelmenge verringert. Wird der Ansatz von Polymer 1 von 14 mmol auf 56 mmol angehoben, konnte keine Veränderung der Kettenlänge ermittelt werden.

Tabelle 3: Parametereinstellung für die Anhebung der Ansatzgröße von Polymer 1 und 2

Polymer	Stoffmenge [mmol]	Konzentration der Lösung [gew%]	Kettenlänge nach NMR	Überschuss K₂CO₃
1	7	10,6	34,3	3
	14	10,6	21	3
	14	9,1	26	3
	56	9,1	26	3
2	5	10,2	-	2
	10	10,2	-	2
	20	10,2	-	2
	60	12,2	-	2

Für Polymer 2 konnte mittels NMR-Auswertung keine Endgruppenanalyse erfolgen, da die erreichte Molmasse so groß war, das im NMR keine Endgruppensignale auftraten. Bei einer Erhöhung der Stoffmenge auf 60 mmol, wurde als Vorsichtsmaßnahme die Konzentration aller Komponenten erhöht. Da auch in diesem ¹H-NMR-Spektrum keine Endgruppen zu ermitteln waren, wird von einem positiven Effekt der Konzentrationsanhebung ausgegangen.

Für die Polymere 3 und 4 mussten mehrere Parameter verändert werden, um eine ausreichende Kettenlänge bei Anhebung des Ansatzes zu erhalten. Beide Polymere sind beginnend mit dem optimiertem Ansatz von 7 mmol in Tabelle 4 dargestellt. Die Kettenlänge der Polymere betrug 50 bzw. 51. Mit der Verdopplung des Ansatzes verringerte sich die Kettenlänge stark, und trotz Anhebung der Komponentenkonzentration konnte nur eine geringe Verbesserung der Kettenlänge erreicht werden. Mit 28% bzw. 30% waren die Lösungen bereits sehr viskos, und die Konzentration der Lösung konnte nicht weiter erhöht werden. Deshalb wurde die Menge an Kaliumkarbonat angehoben, und für beide Polymere vergrößerte sich dadurch die Kettenlänge wieder deutlich. Für die Anhebung der Kettenlänge

der Polymere 3 und 4 war es also notwendig, die Komponentenkonzentration und die Kaliumkarbonatkonzentration anzuheben.

Tabelle 4: Parametereinstellung für die Anhebung der Ansatzgröße von Polymer 3 und 4

Polymer	Stoffmenge* [mmol]	Konzentration der Lösung[gew%]	Kettenlänge nach NMR	Überschuss K ₂ CO ₃
3	7	13,3	50,0	4
	14	13,3	3,5	4
	14	17,6	19,2	4
	40	22,8	23,2	4
	40	28,0	11,5	4
	40	28,0	41,0	6
4	7	18,0	51,0	4
	14	18,0	34,3	4
	40	25,2	29,6	4
	40	30,0	29,6	4
	40	30,8	41,0	6

*Stoffmenge des nicht fluorierten Monomers

6.1.4 Bromierung von Polymeren

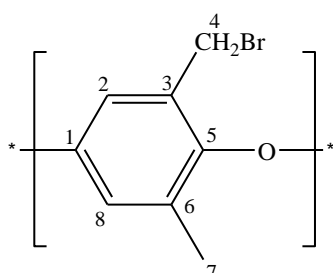
Die Bromierungen in dieser Arbeit wurden mit N-Bromsuccinimid (NBS) durchgeführt. Der Reaktionstyp wird als eine radikalische Substitution beschrieben, welche einen Initiator benötigt. Als Radikalstarter eignen sich Azoisobutyronitril (AIBN) und Benzoylperoxid (BPO). Diese zerfallen mittels Licht oder Temperatur und starten die Reaktion. Die entstehenden Radikale sind nur sehr kurzlebige Zwischenprodukte und gelten als sehr reaktionsfreudig. Mit der Verwendung von NBS ist es möglich, die Seitenkette der eingesetzten Polymere gezielt zu substituieren. Im Gegensatz zur Polykondensation musste hier nicht auf eine besondere Reinheit und Trockenheit der Geräte und verwendeten Chemikalien geachtet werden und die Reaktion konnte unter Umgebungsbedingungen durchgeführt werden.

AIBN, NBS, BPO und Chlorbenzol wurden von Sigma-Aldrich bezogen. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) PPO wurde von General Electric erhalten.

6.1.4.1 Bromierung von PPO

7,2 g (60 mmol) PPO werden in 400 ml Chlorbenzol gelöst und auf 50°C geheizt. Zu der gelblichen klaren Lösung werden 24,9 g 140 mmol NBS und 1,0 g (6 mmol) AIBN zugegeben. Anschließend wird die Temperatur vorsichtig auf 145°C erhöht. Nach 24 h wird die nun braunrote Lösung auf RT abgekühlt und langsam in 2 L Methanol gegeben. Dabei fällt ein braunes Polymer aus, welches abfiltriert und noch zweimal mit heißem Methanol gespült wird, bevor es bei 90°C trocknet.

Ausbeute: 16,1 g (83% Substitution; 58 mmol; 97%)

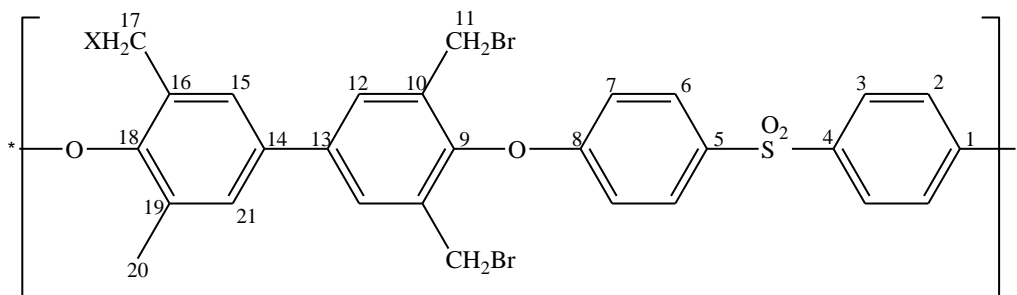


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 400 MHz): δ = 6,93 (d, H-8, J = Hz); 6,74 (d, H-2, J = Hz); 4,32 (s, H-4); 2,10 (s, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ = 155,78 (C-5); 145,32 (C-1); 133,89 (C-3+6 Überlagerung); 119,48 (C2+8); 26,87 (C-4); 17,20 (C-7).

6.1.4.2 Bromierung von Polymer 1 zu Polymer 5

1,000 g (2,19 mmol) Polymer 1 werden in 10,0 ml Chloroform bei Raumtemperatur gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymers werden 2,339 g (13,14 mmol) NBS und 0,004 g (0,013 mmol) BPO, sowie weitere 6,7 ml Chloroform zugegeben. Die gelbe Lösung wird bei 70°C für 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung langsam in 400 ml MeOH gegossen, dabei fällt ein Polymer aus, welches abfiltriert wird. Nach zwei weiteren Waschgängen in heißem MeOH wird das Produkt bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 1,290 g (52% Substitution; 2,08 mmol; 95%)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 400 MHz): δ = 7,90 (H-6); 7,86 (d, J = 8,8 Hz, H-3); 7,83 (H-3, X=H); 7,67 (H-12); 7,53 (H-15); 7,44 (H-21); 7,32 (H-21, X=H); 7,01 (d, J = 8,8 Hz, H-7); 6,93 (d, J = 8,8 Hz, H-2); 6,88 (d, J = 8,8 Hz, H-2, X=H); 4,38 (H-17); 4,34 (H-11); 2,12 (H-

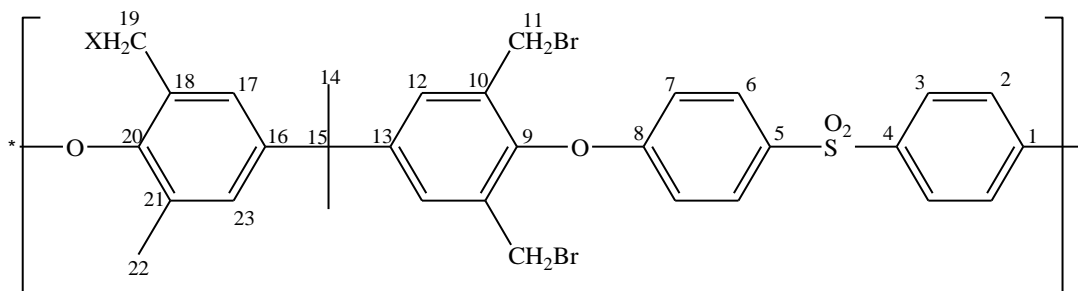
20); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ = 159,19 (C-8+C--9); 147,63 (C-13+C-14); 135,90 (C-18); 133,31 (C-4+C-5); 130,31 (C-1); 130,29 (C-10); 129,52 (C-12); 129,48 (C-16); 128,90 (C-21+C-19); 127,96 (C-6+C-3); 125,98 (C-15+C-21, X=H); 114,11 (C-7); 113,72 (C-2); 113,27 (C-2, X=H); 25,17 (C-17); 24,45 (C-11); 14,58 (C-20); 14,40 (C-20, X=H).

Wenn nicht anders festgelegt, dann X = Br.

6.1.4.4 Bromierung von Polymer 2 zu Polymer 6

2,000 g (4,01 mmol) Polymer 2 werden in 40 ml Chloroform bei Raumtemperatur gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymers werden 4,283 g (24,07 mmol) NBS und 0,005 g (0,02 mmol) BPO, sowie weitere 10 ml Chloroform zugegeben. Die gelbe Lösung wird bei 70°C für 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung langsam in 400 ml MeOH gegossen, dabei fällt ein Polymer aus, welches abfiltriert wird. Nach zwei weiteren Waschgängen in heißem MeOH wird das Produkt bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 2,049 g (40% Substitution; 3,29 mmol; 82%)



^1H -NMR (CDCl_3 , ppm, 400 MHz): δ = 7,82 (m, H-3+H-6); 7,30 (s, H-12); 7,16 (H-17, X=H); 7,06 (H-17); 6,95 (H-7); 6,92 (H-23); 6,87 (d, $J = 9\text{ Hz}$, H-2, X=H); 6,82 (d, $J = 9\text{ Hz}$, H-2); 4,29 (s, H-19); 4,24 (s, H-11); 2,02 (s, H-22); 2,00 (s, H-22, X=H); 1,69 (m, H-14); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ = 162,01 (tr, $J = 6,2\text{ Hz}$, C-1); 161,74 (tr, $J = 5,7\text{ Hz}$, C-1, X=H, C-8); 149,47(C-9); 149,13 (C-20, X=H); 148,73 (C-20); 148,55 (C-16, X=H); 148,44 (C-16); 148,30 (C-13, X=H); 147,74 (C-13); 135,56 (C-4+C-5); 131,61 (C-3, X=H); 131,42 (C-12); 131,20 (C-10); 130,82 (C-18, X=H); 130,72 (C-18); 130,61 (C-21); 130,52 (C-17); 130,29 (C-3+C-6); 128,20 (C-23); 127,99 (C-17, X=H); 116,49 (C-7); 116,11 (C-2, X=H); 115,68 (C-2); 42,81 (q, $J = 18\text{ Hz}$, C-14); 31,36 (d, $J = 9\text{ Hz}$, C-15); 28,23 (d, $J = 13\text{ Hz}$, C-19); 27,42 (d, $J = 12\text{ Hz}$, C-11); 17,07 (C-22, X=H); 16,93 (C-22).

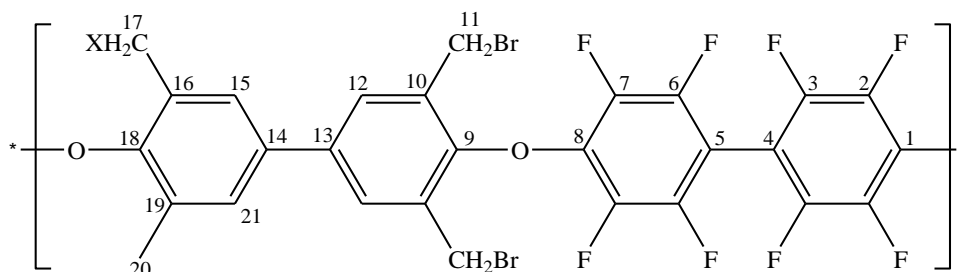
Wenn nicht anders festgelegt, dann X = Br.

6.1.4.5 Bromierung von Polymer 3 zu Polymer 7

1,000 g (1,86 mmol) Polymer 3 werden in 10 ml Chloroform bei Raumtemperatur gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymers werden 1,990 g (11,18 mmol) NBS und 0,002 g

(0,05 mmol) BPO, sowie weitere 5 ml Chloroform zugegeben. Die gelbe Lösung wird bei 70°C für 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung langsam in 400 ml MeOH gegossen, dabei fällt ein Polymer aus, welches abfiltriert wird. Nach zwei weiteren Waschgängen in heißem MeOH wird das Produkt bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 1,366 g (66% Substitution; 1,84 mmol; 99%)



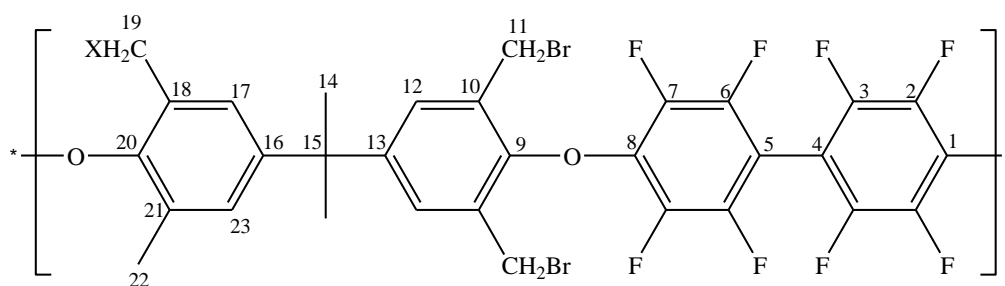
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 400 MHz): $\delta = 7,63$ (d, $J = 4$ Hz, H-12); 7,49 (m, H-15); 7,40 (m, H-21); 7,27 (H-21, X=H); 4,57 (H-17); 4,55 (H-11); 4,50 (H-17_{Endgr.}); 4,47 (H-11_{Endgr.}); 2,26 (d, $J = 3,2$ Hz, H-20); 2,19 (d, $J = 5$ Hz, H-20, X=H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): $\delta = 150,65$ (C-18); 150,37 (C-14); 149,95 (C-9); 149,68 (C-13); 143,02 (d, $J = 250$ Hz, C-3+C-6); 138,13 (d, $J = 251$ Hz, C-2); 137,95 (d, $J = 247$ Hz, C-7); 136,52 (C-18, X=H); 136,19 (C-1); 135,47 (C-8); 134,94 (C-10); 129,81 (C-16, X=H); 129,33 (C-16); 129,09 (C-19); 128,80 (C-21); 128,41 (C-12); 128,18 (C-21, X=H); 125,92 (C-15); 99,00 (C-4); 98,28 (C-5); 25,25 (C-17); 24,99 (C-11); 24,35 (C-17_{Endgr.}); 24,20 (C-11_{Endgr.}); 14,55 (C-20); $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 235 MHz, ppm): $\delta = -137,82$ (F-6+F-3); 156,77 (F-7+F-2).

Wenn nicht anders festgelegt, dann X = Br.

6.1.4.6 Bromierung von Polymer 4 zu Polymer 8

1,000 g (1,73 mmol) Polymer 4 werden in 10 ml Chloroform bei Raumtemperatur gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymers werden 1,846 g (10,37 mmol) NBS und 0,003 g (0,01 mmol) BPO, sowie weitere 4 ml Chloroform zugegeben. Die gelbe Lösung wird bei 70°C für 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung langsam in 400 ml MeOH gegossen, dabei fällt ein Polymer aus, welches abfiltriert wird. Nach zwei weiteren Waschgängen in heißem MeOH wird das Produkt bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 1,283 g (69% Substitution; 1,61 mmol; 93%)



¹H-NMR (CDCl₃, ppm, 400 MHz): δ = 7,23 (H-12); 7,11 (t, J = 2,5 Hz, H-17); 6,98 (H-23); 6,92 (H-23, X=H); 4,48 (s, H-19); 4,43 (s, H-11); 4,37 (s, H-19_{Endgr.}); 4,35 (s, H-11_{Endgr.}); 2,19 (d, J = 3,2 Hz, H-22); 2,13 (d, J = 5 Hz, H-22, X=H); 1,69 (t, H-14); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): δ = 151,76 (d, J = 12,81 Hz, C-20); 151,12 (d, J = 12,81 Hz, C-20, X=H); 148,94 (C-9); 148,36 (C-16); 147,11 (C-13); 145,26 (d, J = 254 Hz, C-3+C-6); 140,23 (d, J = 251 Hz, C-2); 140,07 (d, J = 250 Hz, C-7); 138,20 (C-1); 137,74 (C-8); 131,17 (d, J = 7 Hz, C-23); 130,40 (C-12); 129,84 (C-23, X=H); 129,47 (C-18, X=H); 129,26 (C-18); 129,22 (C-21); 129,02 (C-10); 127,90 (C-17); 100,48 (C-4); 99,84 (C-5); 42,63 (C-15); 42,46 (C-15, X=H); 31,23 (C-14, X=H); 31,15 (C-14); 28,14 (C-19); 27,99 (C-11); 16,91 (C-22); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 235 MHz, ppm): δ = -138,41 (F-6+F-3); -156,62 (F-7+F-2).

Wenn nicht anders festgelegt, dann X = Br.

6.1.5 Optimierungsarbeiten der Bromierung von PPO

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, existieren verschiedene Möglichkeiten, PPO zu bromieren. Es wurde verdeutlicht, warum NBS anstatt Brom als Substitutionsmittel gewählt wurde. Um ein geeignetes Solvent für die Bromierung von PPO mit NBS zu finden, wurde die Reaktion in vier verschiedenen Lösemitteln untersucht. Dabei wurde immer ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:2 für PPO:NBS verwendet. Die Auswahl der Lösemittel wurde mit Angaben aus der Literatur getroffen. Bei den untersuchten Solventien handelt es sich um Tetrachlorethan,^[88, 103] Dichlormethan,^[104, 105] Chloroform^[88, 106] und Chlorbenzol.^[69, 86, 88, 90]

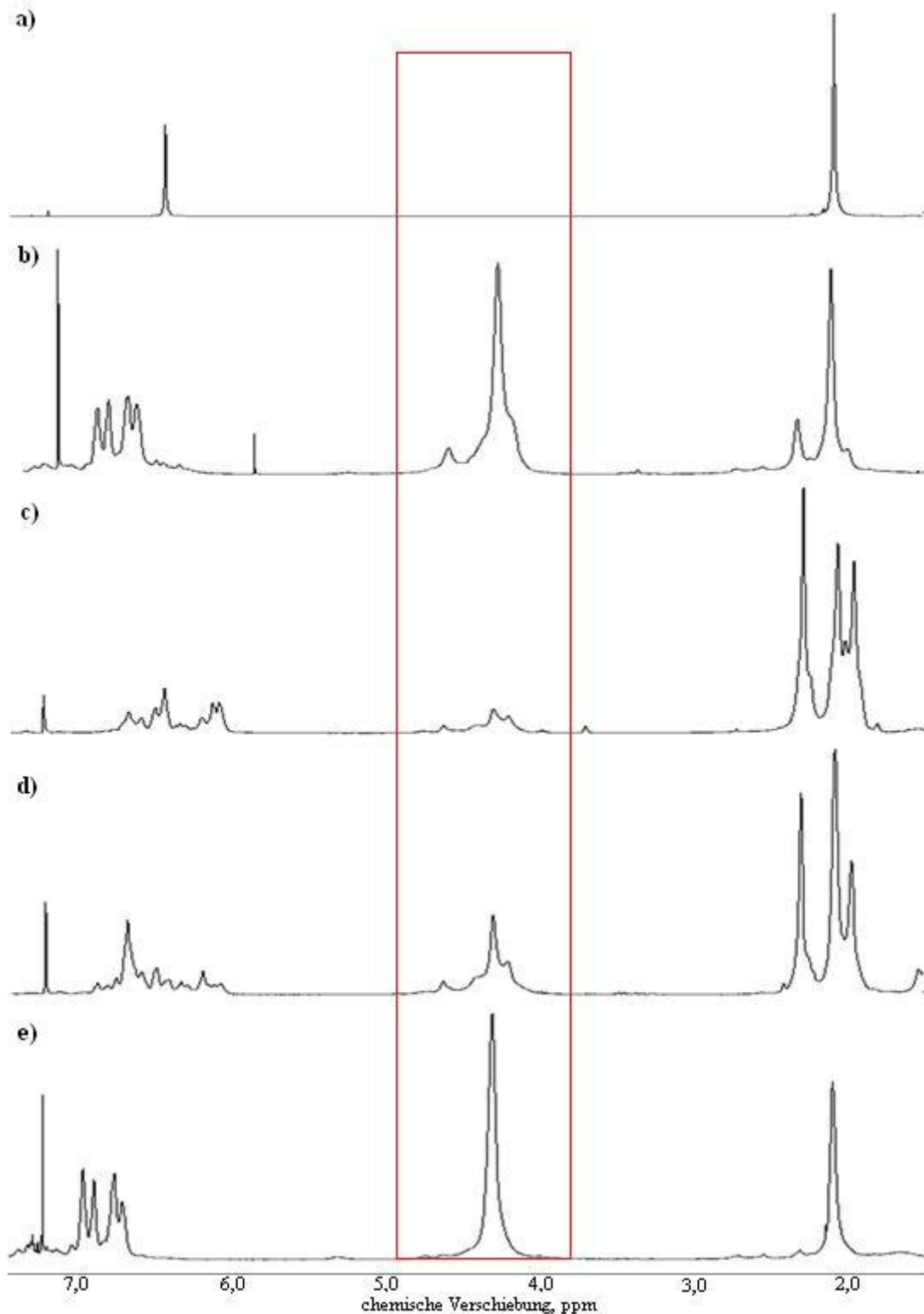


Abbildung 18: ^1H -NMR Spektren in CDCl_3 von a) PPO, sowie von Bromierungsreaktionen in unterschiedlichen Lösemitteln b) Tetrachlorethan, c) Dichlormethan, d) Chloroform, e) Chlorbenzol

In Abbildung 18 sind die ^1H -NMR-Spektren der erhaltenen BrPPOs dargestellt, sowie das Spektrum des Eduktes PPO. Mit Ausnahme des Spektrums von PPO (a) ist bei allen anderen Spektren ein neues Signal bei ca. 4,3 ppm zu erkennen. Bei diesem Signal handelt es sich um

die Methylengruppe des seitenkettenbromierten Polymers. Es ist also möglich, mit allen untersuchten Lösemitteln eine Seitenkettenbromierung zu erreichen.

In den Spektren c) und d) fallen die Substitutionsgrade an der Seitenkette gering aus. Dies wird auf die geringe Reaktionstemperatur von Dichlormethan (40°C) und Chloroform (70°C) zurückgeführt. Zusätzlich ist in beiden Spektren eine aromatische Substitution zu erkennen. Das ist anhand der chemischen Verschiebung der aromatischen Signale zu ca. 6,1 ppm erkennbar. Durch die Wahl von NBS als Bromierungsreagenz sollte die aromatische Hauptkettensubstitution eigentlich ausgeschlossen werden. Während der radikalischen Reaktion kann es jedoch zur Bildung von elementarem Brom kommen, welches unter den niedrigen Reaktionstemperaturen die Hauptkette angreift. Wie bereits in Kapitel 5.1 erwähnt, findet die Bromierung der Seitenkette von PPO vorrangig bei hohen Temperaturen statt. Diese Bedingung konnte mit Tetrachlorethan (150°C) und Chlorbenzol (145°C) umgesetzt werden. Unter Verwendung dieser Lösemittel ist keine zusätzliche aromatische Substitution im ¹H-NMR erkennbar.

Werden die Spektren b) und e) miteinander verglichen, ist festzustellen, dass es im Spektrum b) vermehrte Verunreinigungen gibt. Die Umsetzung in Tetrachlorethan führt zu den Signalen bei 2,3 und 4,6 ppm, welche dem BrPPO nicht zugeordnet werden können. Aufgrund der geringeren Verunreinigung im Spektrum e) und der Tatsache, dass Chlorbenzol als nicht-toxisch eingestuft ist (im Gegensatz zu Tetrachlorethan), wurde die Bromierung von PPO in dieser Arbeit mit Chlorbenzol durchgeführt.

Wie aus der Tabelle 5 zu entnehmen ist, konnten mit dem Einsatz verschiedener Stoffmengen an NBS unterschiedliche Substitutionsgrade erhalten werden. So war es möglich, PPO mit 35%, 47% und 84% einfach bromierten Methylgruppen reproduzierbar mit hohen Ausbeuten darzustellen. Eine mehrfache Bromierung der Methylgruppe kann ausgeschlossen werden. Zum einen verläuft diese Reaktion sehr langsam und zum anderen müsste dann ein Signal bei ca. 6,5 ppm im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen. Im Spektrum e) existiert dieser Peak nicht und in den Spektren c) und d) fällt der Bereich direkt mit dem Bereich für die aromatische Substitution zusammen.

Tabelle 5: Erhaltene Substitutionsgrade bei Variation der Stoffmenge von NBS

Polymer	Mol NBS/ Mol PPO_{Einheit}	Experimenteller Substitutionsgrad [%]	Ausbeute [%]
BrPPO 1	0,86	35	88
BrPPO 2	1,45	47	88
BrPPO 3	2,33	84	96

Der Substitutionsgrad von BrPPO wurde mittels ¹H-NMR-Spektren bestimmt. In Abbildung 18 sind die Methylengruppen bei ca. 4,3 ppm und die Methylgruppen bei ca. 2,1 ppm gut zu erkennen. Für die NMR-Auswertung wurden die Peaks integriert und in Relation zueinander gesetzt. So wurde ermittelt, wie viel Methylgruppen durch Substitution zu Methylengruppen umgesetzt wurden.

Die Signale im aromatischen Bereich des ¹H-Spektrums sind sehr komplex und schwer zuzuordnen. Die Ursache liegt in der Vielzahl an Substitutionsmöglichkeiten, die sich von Polymereinheit zu Polymereinheit unterscheiden. In Abbildung 19 sind drei mögliche Substitutionsmuster für eine Polymereinheit dargestellt.

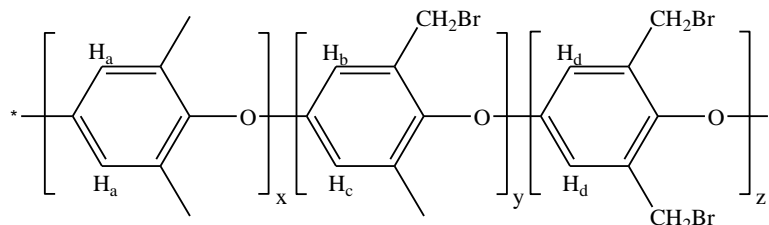


Abbildung 19: Substitutionsmöglichkeiten am PPO-Ring und deren Einfluss auf die ¹H-Verschiebung

Das aromatische Wasserstoffatom erfährt je nach Substitutionsgrad eine andere chemische Verschiebung. Diese ist nicht sehr groß, so dass einzelne Peaks übereinander liegen. Zusätzlich wird die Zuordnung durch eine weitere chemische Verschiebung erschwert. Diese wird nicht nur durch den Substitutionsgrad der Polymereinheit bestimmt, sondern auch durch den Bromierungsgrad der benachbarten Einheit.

Die Überlagerung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum ist auch bei den Bromierungsreaktionen der Polymere 1-4 zu beobachten (siehe Kapitel 10.2).

In Tabelle 6 sind die mittleren Molmassen des Eduktes PPO und des 80% bromierten PPO dargestellt. Aufgrund der Unlöslichkeit von PPO in DMAc wurden die Molmassen nicht am

hauseigenen GPC durchgeführt, sondern am MPI in Mainz bestimmt. Dort besteht die Möglichkeit Messungen in THF vorzunehmen. Die Molmassenverteilungskurven sind im Kapitel 10.4 abgebildet.

Tabelle 6: Mittlere Molmasse des Eduktes PPO und eines 80% bromierten PPO

Polymer	M _n [Da]	M _w [Da]	PDI
PPO	35000	200000	6
BrPPO	12000	560000	47

An den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die zahlenmittlere Molmasse sinkt, die gewichtsmittlere Molmasse hingegen steigt. Das hat natürlich Auswirkungen auf den PDI-Wert der nach Gleichung (7-5) ebenfalls für das BrPPO steigt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Reaktionsbedingungen zu einer Degradation der Hauptkette des Polymers führen. Zeitgleich entstehen während der Bromierung auch hochmolekulare Polymerketten, die eine Erhöhung der gewichtsmittleren Molmasse zur Folge hat. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es zu zwei miteinander konkurrierenden Reaktionen kommt, zum einen die Bromierung und zum anderen die Degradation der Kette. Die erhaltene Molmasse ist jedoch ausreichend um eine mechanisch sehr stabile Membran darzustellen (subjektiv betrachtet). Deshalb wurden keine weiteren Möglichkeiten untersucht, BrPPO schonender zu synthetisieren um den zahlenmittleren Molmassenverlust zu verringern.

6.1.6 Optimierungsarbeiten für die Bromierung von Polymer 1-4

Die Bromierung der Polymere 1-4 erfolgte, wie bei PPO, mit NBS als Bromierungsreagenz. Aufgrund der unterschiedlichen Polymerstruktur wurden wieder vier verschiedene Lösemittel getestet. Dabei handelt es sich um Cyclohexanon, Tetrachlorethan,^[71, 88, 95, 103] Chlorbenzol^[69, 86, 88, 90] und Chloroform.^[88, 106] Die Umsetzung der Polymere 1-4 zu den Polymeren 5-8 verlief in den jeweiligen Lösemitteln ähnlich, so dass in diesem Kapitel die Untersuchungen beispielhaft an Polymer 1 erläutert werden. Die erhaltenen Ergebnisse zu den einzelnen Solventien beziehen sich automatisch auch auf die Polymere 2-4.

In Abbildung 20 sind die ¹H-NMR Spektren von Polymer 1 (a) und vom bromierten Polymer 5 dargestellt. Unter Verwendung der Lösemittel Cyclohexanon (b) und Tetrachlorethan (c) konnte Polymer 1 nicht zu Polymer 5 umgesetzt werden. Die Spektren sind im Vergleich zu (a) unverändert. Es ist kein Signal für eine Methylengruppe hinzugekommen. Nur im Spektrum (c) ist ein Peak bei ca. 5,9 ppm zu erkennen. Dabei handelt es sich jedoch um Reste

des Lösemittels Tetrachlorethan. In den Lösemitteln Cyclohexanon und Tetrachlorethan findet keine Bromierung der Seitenkette oder der Aromaten der Hauptkette statt.

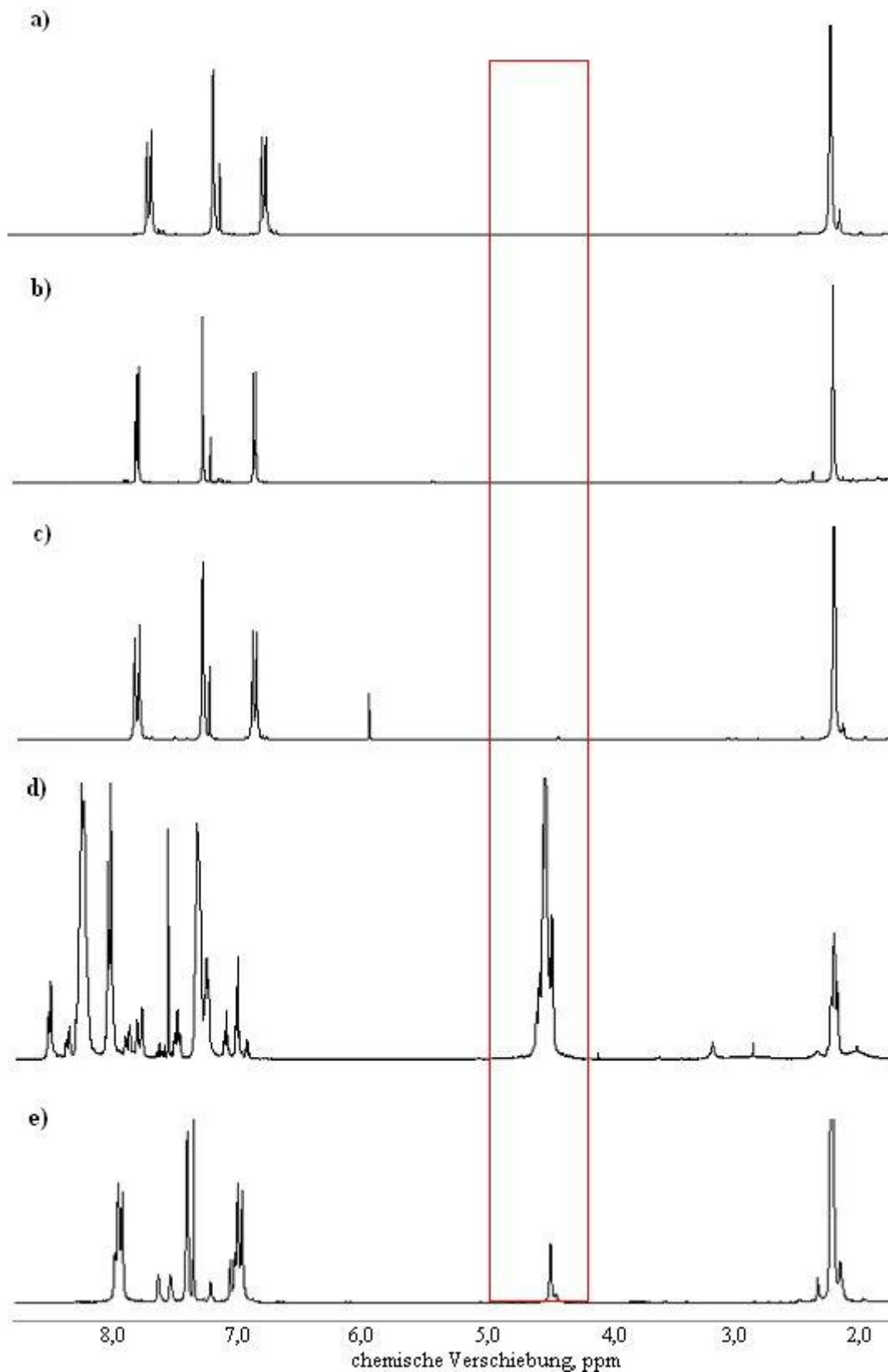


Abbildung 20: $^1\text{H-NMR}$ Spektren in CDCl_3 von a) Polymer 1, sowie von Bromierungsreaktionen in unterschiedlichen Lösemitteln b) Cyclohexanon, c) Tetrachlorethan, d) Chlorbenzol, e) Chloroform

Wie auch bei der Substitution von PPO eignet sich Chlorbenzol als Solvent zur Umsetzung von Polymer 1 zu Polymer 5. In Spektrum (d) ist ein Methylenpeak bei ca. 4,5 ppm entstanden, und damit eine erfolgreiche Bromierung der Seitenkette nachweisbar. Im aromatischen Bereich sind viele neue Signale zu erkennen, welche auf Nebenreaktionen hindeuten könnten.

Dass die Verwendung von Chloroform als Lösemittel zu einem deutlichen Methylenpeak (e) führt, war überraschend. Schließlich ließ sich PPO in Chloroform aufgrund der geringen Reaktionstemperatur nicht zu BrPPO umsetzen.

Eine Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von PPO und der Polymere 1-4 in Chloroform kann im Löslichkeitsverhalten zu finden sein. Die Strukturen der Polymere 1-4 unterscheiden sich stark von der PPO-Struktur. Um ein Polymer in Lösung zu bringen, müssen drei Wechselwirkungen betrachtet werden, die Wechselwirkung zwischen den Lösemittelmolekülen, die intramolekulare Wechselwirkung im Polymer und die Wechselwirkung zwischen Lösemittel und Polymer. Letztgenannte sollte größer sein als die anderen für eine optimale Löslichkeit, wie beschrieben von Flury-Huggins und weiterentwickelt von Hildebrand.^[107]

Durch die unterschiedlichen Brückengruppen und im Fall von Polymer 3 und 4 die zusätzlichen Fluoratome verändert sich die Elektronendichte im Polymer. Dadurch unterscheiden sich die Wechselwirkungen der Polymere untereinander. Das erklärt, wieso für die Bromierung der unterschiedlichen Polymere andere Lösemittel verwendet werden müssen. Eine Anpassung des Lösemittels ist deshalb in jedem Fall sinnvoll.

Im ¹H-NMR-Spektrum (e) sind auch keine Nebenprodukte im aromatischen Bereich zu erkennen, wie in Spektrum (d). Deshalb wurde für die Umsetzung der Polymere 1-4 zu den Polymeren 5-8 Chloroform anstatt Chlorbenzol verwendet.

Um unterschiedliche Bromierungsgrade der Polymere 5-8 zu erhalten, wurde die Menge des Bromierungsreagenzes NBS variiert. Wie in Tabelle 7 zu erkennen ist, steigt der Substitutionsgrad mit steigender NBS-Konzentration an.

Tabelle 7: Einfluss der NBS-Konzentration auf den Bromierungsgrad am Beispiel von Polymer 5

NBS	Experimenteller Substitutionsgrad [%]	Ausbeute [%]
4	8	90
6	30	98
8	40	93
6 (1)	30	98
6 (15fach)	28	94

Es wurden drei stöchiometrische Zusammensetzungen getestet. Je Polymereinheit sind vier Methylgruppen für eine Bromierung vorhanden. In den Reaktionen wurden pro Polymereinheit entweder 4, 6 oder 8 Einheiten NBS zugegeben um einen hohen experimentellen Substitutionsgrad zu erhalten. Zusätzlich wurde bei konstantem NBS der Initiator BPO variiert. Es wurde das 15fache an Initiator zugesetzt, aber das Substitutionsergebnis blieb erhalten.

Neben der Stoffmenge an NBS ist auch die Lösemittelkonzentration entscheidend für den erhaltenen Substitutionsgrad. In dieser Arbeit wurde erstmalig der Zusammenhang zwischen Lösemittelkonzentration und Bromierungsgrad festgestellt. In Tabelle 8 sind die erhaltenen Substitutionsgrade bei variierenden Lösemittelkonzentrationen für alle Polymere dargestellt. Für jeden Versuch galten die gleichen Reaktionsbedingungen. Das Verhältnis Polymereinheit:NBS betrug 1:6, und es wurde 24 h in Chloroform bei 70°C gerührt. Wie zu erkennen ist, steigt mit Konzentration der Lösungen auch der Substitutionsgrad. Das lässt darauf schließen, dass aufgrund der hohen lokalen Dichte schneller eine Reaktion der Seitenkette mit den Bromradikalen stattfindet. Deshalb führt die Bromierung bei hohen Konzentrationen auch zu höheren Substitutionsgraden. Unter Verwendung einer Lösemittelkonzentration von 5% oder 10% konnte eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, welche sich auch am Kühler niederschlug. Das lässt auf eine Bildung von Brom schließen. Anders als bei den Reaktionen in 15%iger oder 20%iger Lösung scheint die Bildung von elementarem Brom hier gegenüber der Reaktion mit der Seitenkette bevorzugt zu werden. Zusätzlich zeigten alle Reaktionslösungen eine hohe Acidität, was auf die Bildung von Bromwasserstoff zurückgeführt werden kann.

Tabelle 8: Einfluss der Lösemittelkonzentration auf den Bromierungsgrad

Polymer	Konzentration der Lösung [gew%]	Experimenteller Substitutionsgrad [%]	Ausbeute [%]
5	5	25	87
	10	23	96
	15	34	93
	20	53	93
6	5	27	90
	10	55	91
	15	61	95
	20	73	90
7	5	28	95
	10	41	93
	15	50	93
	20	66	99
8	5	33	91
	10	53	94
	15	64	94
	20	73	89

Die Einflüsse der Lösemittelkonzentrationen auf die zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molmasse der Polymere wurden mittels GPC untersucht. In Tabelle 9 sind die erhaltenen Ergebnisse für die Polymere 5-8 aufgelistet. Zusätzlich wurden für die Polymere 5 und 6 auch die Molmassenverteilungen vor und nach der Bromierung einander gegenüber gestellt. Für die Polymere 7 und 8 war dies leider nicht möglich da die Ausgangspolymere 3 und 4 nicht in DMAc, dem GPC-Solvent, löslich sind.

Da es sich bei GPC-Messungen, wie in Kapitel 7.7 beschrieben, um relative Messungen handelt, können die gezeigten Ergebnisse nicht mit den absoluten NMR-Ergebnissen aus Tabelle 3 und 4 verglichen werden. Die Betrachtung der Veränderung der Molmassenverteilung mittels GPC erfolgt relativ zur Kalibrierung. Durch die hohe Konzentration von LiBr im Eluenten ist der Einfluss der unterschiedlichen Polarität der Proben gering und die Molmassenverteilungen von Edukt und Produkt können miteinander verglichen werden.

Tabelle 9: Mittlere Molmassenverteilung vor und nach der Bromierungsreaktion

Polymer	Konzentration der Lösung[gew%]	Experimenteller Substitutionsgrad [%]	M_n* [Da]	M_w* [Da]	PDI
1	-	-	57000	89000	1,6
	5	25	13000	32000	2,5
5	10	23	12000	32000	2,8
	15	34	11000	33000	2,9
	20	53	12000	35000	2,9
2	-	-	31000	46000	1,5
	5	27	21000	50000	2,4
6	10	55	27000	54000	2,0
	15	61	31000	55000	1,8
	20	73	40000	80000	2,0
7	5	28	3300	114000	3,5
	10	41	38000	121000	3,2
	15	50	39000	128000	3,3
	20	66	46000	151000	3,3
8	5	33	42000	130000	3,1
	10	53	39000	128000	3,3
	15	64	43000	128000	3,0
	20	73	40000	119000	3,0

*Molmassenverteilung des RI-Detektors

Die zahlenmittlere Molmasse von Polymer 1 sinkt nach der Bromierung stark ab, wohingegen für Polymer 2 nach der Bromierung nur eine leichte Absenkung der zahlenmittleren Molmasse zu erkennen ist, die mit steigender Konzentration der Lösung wieder zunimmt. Auf alle vier Bromierungsreaktionen bezogen lässt sich generell sagen, dass die Lösemittelkonzentration und der damit verbundene Substitutionsgrad nur einen geringen bis keinen Einfluss auf die Entwicklung der Molmassenverteilung haben.

In Abbildung 21 ist beispielhaft der Vergleich der Molmassenverteilung von Polymer 1 zu Polymer 5 gezeigt. Es kann eine deutliche Verbreiterung des Signals festgestellt werden, was sich durch eine Vergrößerung des PDI-Wertes ausdrückt. Werden in Tabelle 9 die Verhältnisse der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen miteinander verglichen,

fällt auf, dass trotz des Absinkens der zahlenmittleren Molmasse, die gewichtsmittlere Molmasse (im Verhältnis) steigt. In Abbildung 21 hingegen ist keine Verschiebung zum hochmolekularen Bereich zu erkennen. Die Erhöhung der gewichtsmittleren Molmasse wird hauptsächlich durch die Anbindung des Broms an die Polymerstruktur getragen. Anhand des Kurvenbildes lässt sich schlussfolgern, dass die Bromierungsreaktion und die Degradation der Polymerkette mit einander konkurrieren. Die Degradation der Polymere beeinträchtigt die mechanische Stabilität (subjektiv betrachtet) der späteren Polymerfilme nicht.

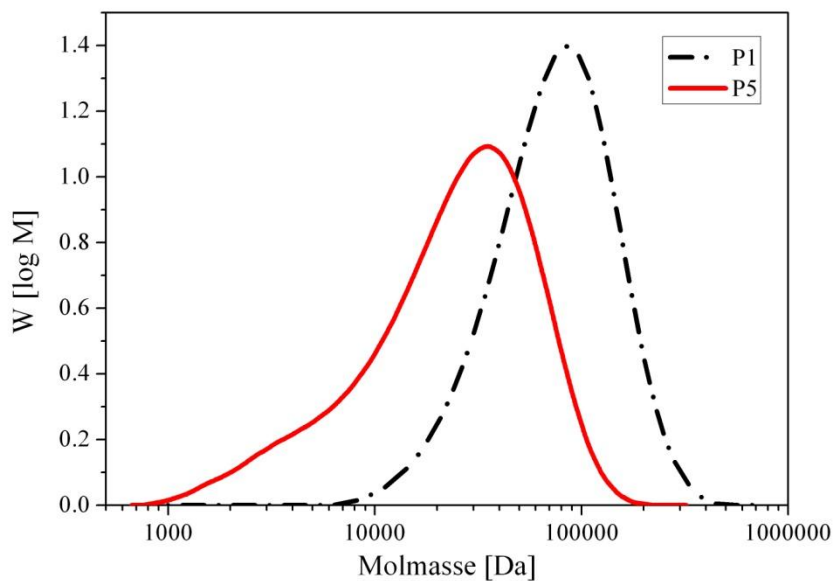


Abbildung 21: GPC-Molmassenverteilung von Polymer 1 und Polymer 5 in DMAc+5gew% LiBr und Polystyrol-Standard

6.1.7 Methylierung von PBIOO

Polybenzimidazol (PBI) ist ein thermisch und chemisch sehr stabiles Polymer. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes und der eingeschränkten Löslichkeit wird es oft für die Membrandarstellung, sowohl für Kationenaustauschermembranen als auch für Anionenaustauschermembranen, eingesetzt. PBI wird als Blendkomponente^[108-111] verwendet oder als reine Membran. Dotiert mit Phosphorsäure^[112-114] eignen sich die Filme gut für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Anwendungen (siehe Tabelle 1). Für die Verwendung als AEM wird die PBI-Membran mit KOH dotiert und kann dann sowohl in einer H₂-Brennstoffzelle^[115] als auch in eine Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle^[116, 117] eingesetzt werden.

Am Monomer Benzimidazol konnte der Transport eines Protons über ein Wassermolekül von einem Stickstoffatom zum benachbartem Stickstoffatom beobachtet werden (siehe Abbildung

22).^[118, 119] Dieser Protonentransport ist auch im Polymer PBI vorstellbar und führt zu einer erhöhten chemischen Stabilität.

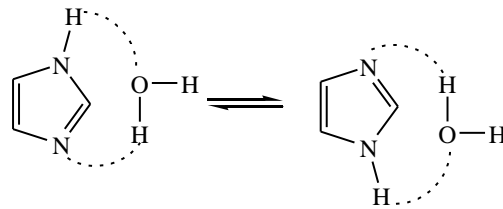


Abbildung 22: Protonentransport mit Hilfe von Wasser^[117]

Die Stabilität wird durch kettenübergreifende Wasserstoffbrücken im PBI zusätzlich erhöht.^[116, 120] Aufgrund der Wasserstoffbrücken ist die Löslichkeit von PBI eingeschränkt und die Reaktivität gering. Durch Modifizierungen der Struktur von PBI können Wechselwirkungen innerhalb der Kette verringert werden, um die Reaktivität zu erhöhen.^[120] Deshalb wurde in dieser Arbeit mit dem modifiziertem PBIOO gearbeitet. Dieses weist mit den zwei zusätzlichen Sauerstoffbrücken eine leichtere Löslichkeit in Solventien auf. Auch die thermische Stabilität verringert sich, wenn auch nur unwesentlich. Weiterhin sollte PBIOO reaktiver sein, da die kettenübergreifenden Wasserstoffbrücken in der Struktur verringert werden. Die Substitution des Protons am Stickstoff durch eine Methylgruppe wird durch die erhöhte Reaktivität vereinfacht. Die Methylgruppe am Stickstoffatom anzubinden ist der erste Schritt zur Bildung einer quartären Ammoniumgruppe. Diese entsteht durch Zugabe von weiteren Additiven direkt bei der Membranherstellung (siehe Kapitel 6.2.4).

Methylierungsreaktionen werden üblicherweise mit dem Reagenz Methyljodid (MeI) durchgeführt.^[120, 121] Diese sehr giftige und krebserregende Substanz wurde für diese Arbeit nicht verwendet. Verschiedene Veröffentlichungen von Shieh et al. befassen sich mit der Methylierung von Phenolen, Indolen und Benzimidazolen.^[122-124] Dabei wird DABCO als nucleophiler Katalysator und Dimethylkarbonat als Methylierungsreagenz verwendet und an einer Vielfalt an Reaktionssystemen getestet. Die zitierten Untersuchungen waren jedoch auf niedermolekulare Reaktionen beschränkt. Der dort zur Verwendung kommende Verfahrensweg wurde auf die Methylierung von PBIOO übertragen (siehe Abbildung 23). Im Vergleich zur niedermolekularen Reaktion wurde die Temperatur von 90°C auf 145°C erhöht und die Reaktionszeit verlängert. Der Versuch konnte mit guten Ausbeuten durchgeführt werden, und was am wichtigsten ist, mit nicht-toxischen Reagenzien. So ist es das erste Mal

gelungen methyliertes PBIOO darzustellen, ohne MeI oder ähnliche Alkylierungsmittel zu verwenden.

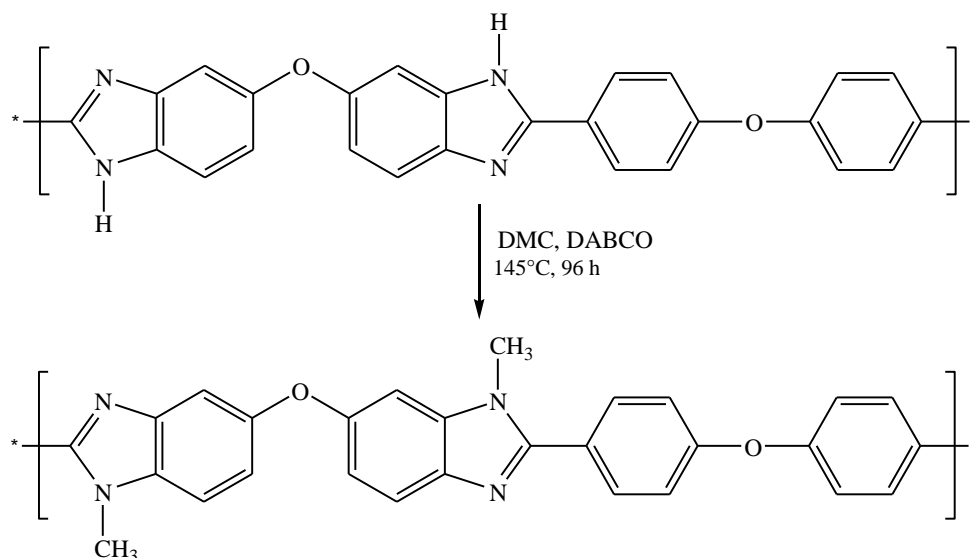
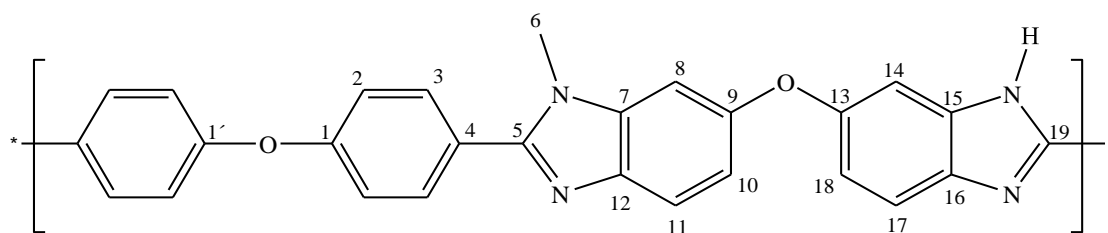


Abbildung 23: Methylierung von PBIOO zu Polymer 9

6.1.7.1 Synthese von Polymer 9

10,0 g (24 mmol) des verwendeten Polybenzimidazols (PBIOO) werden bei 50°C in 300 ml DMAc gelöst. Nach vollständigem Auflösen werden zur braunen Lösung 6,5 g (72 mmol) Dimethylkarbonat (DMC), 0,3 g (2,4 mmol) DABCO, sowie weitere 50 ml DMAc zugegeben. Anschließend wird die Lösung 96 h bei 145°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung in 2 L Aceton gegossen, wobei ein braunes Polymer ausfällt. Dieses wird abfiltriert und noch zweimal mit Aceton gewaschen, bevor es bei 90°C getrocknet wird.

Ausbeute: 9,8 g (66% Substitution; 22 mmol; 92%)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO+TFA, ppm): $\delta = 8,03$ (d, H-3); 7,97 (d, H-17); 7,87 (d, H-11); 7,66 (s, H-8); 7,46 (s, H-14); 7,45 (d, H-2); 7,32 (d, H-18); 7,24 (d, H-10); 4,04 (s, H-6); 3,97 (s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO+TFA, ppm): $\delta = 159,23$ (C-19); 158,88 (C-1); 155,00 (C-13); 154,88 (C-9); 151,77 (C-5); 136,06 (C-15); 136,01 (C-7); 132,55 (C-3); 131,69 (C-12); 131,61 (C-16); 121,74 (C-4); 119,75 (C-2); 117,78 (C-11); 117,06 (C-10); 116,98 (C-18); 113,94 (C-17); 105,80 (C-14); 102,51 (C-8); 32,86 (C-6); 32,83 (C-6).

6.1.8 NMR und GPC Charakterisierung von Polymer 9

In Abbildung 24 ist das ^1H -NMR Spektrum des Eduktes PBIOO dem ^1H -Spektrum von Produkt Polymer 9 gegenübergestellt. Die erfolgreiche Methylierung wird durch das Erscheinen der Signale im Spektrum b) bei 4,04 und 3,97 ppm bestätigt. Auch die Signalanzahl im aromatischen Bereich zwischen 8,03 und 7,24 ppm erhöht sich gegenüber dem Spektrum a) des reinen PBIOO. Die Bestimmung des Substitutionsgrades erfolgte über die Auswertung des ^1H -NMR Spektrums b). Die Intensität dieses Methylsignals wird in Relation zu der Intensität eines Peaks gesetzt welcher ein aromatisches Wasserstoffatom an einem unsubstituierten Ring darstellt. In Abbildung 24 entspricht das dem Signal bei 7,9 ppm. Es wurde ein Substitutionsgrad von 66% erreicht, welcher reproduzierbar war. Die erhöhte Anzahl an Signalen im aromatischen Bereich gegenüber PBIOO kann durch die nicht vollständige Substitution erklärt werden.

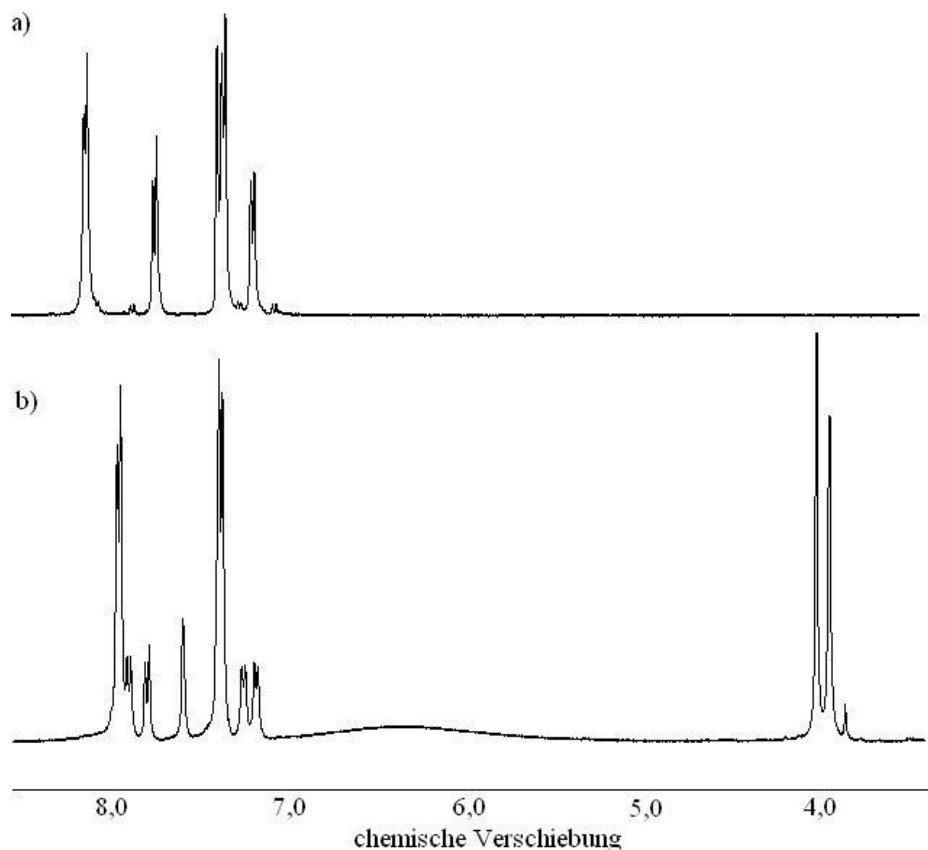


Abbildung 24: ^1H -NMR von a) PBIOO und b) Polymer 9 in d_6 -DMSO und d -TFA

Dass für eine Methylgruppe gleich zwei Signale erhalten werden, wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben. Es handelt sich auch nicht um ein Doublett, da im ^1H - ^1H -cosy Spektrum eine Zuordnung zu zwei verschiedenen Signalen zu erkennen ist (siehe Abbildung 25). Die Methylgruppe, welche sich in der Nähe der Ether-Gruppe befindet, wird durch dessen freie Elektronenpaare elektronisch abgeschirmt und das erhaltene Signal verschiebt

sich im Spektrum ins Tieffeld. Das breite Signal bei 6,5 ppm ist weder im ^1H - ^1H -cosy Spektrum noch im ^1H - ^{13}C -HSQC oder ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum zu finden. Die einzig mögliche Zuordnung ist das verbliebene Wasserstoffatom am Stickstoff (N-H).

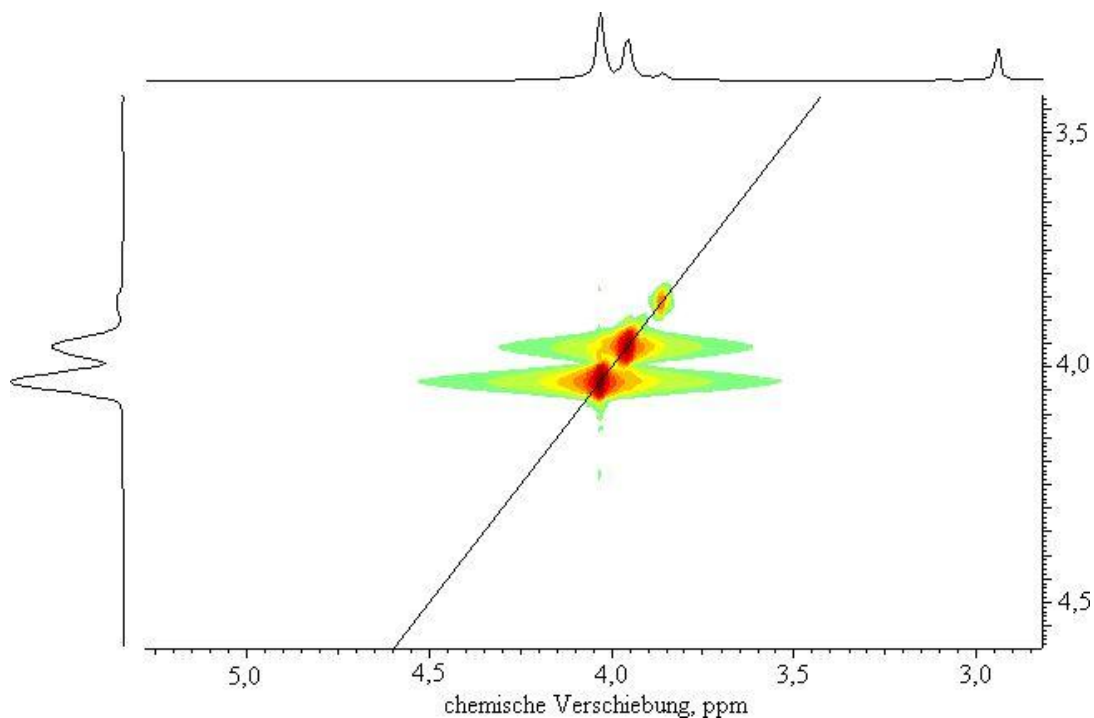


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 9 in d6-DMSO und d-TFA, gezeigt werden die Signale der Methylgruppe

In Tabelle 10 sind die mittleren Molmassen des Eduktes PBIOO und des Produktes Polymer 9 dargestellt. Im Vergleich zur zahlenmittleren Molmasse von PBIOO sinkt die des Polymers 9 leicht ab. Die gewichtsmittlere Molmasse von Polymer 9 ist hingegen deutlich größer als die des Eduktes. Die Anhebung des PDI kann durch die Entstehung hochmolekularer Polymere erklärt werden.

Tabelle 10: Mittlere Molmasse des Eduktes PBIOO und des Produktes Polymer 9

Polymer	M_n^* [Da]	M_w^* [Da]	PDI
PBIOO	33000	77000	2,3
Polymer 9	30000	103000	3,5

*Molmassenverteilung des RI-Detektors

In Abbildung 26 ist die Überlappung der Molmassenverteilung des Eduktes PBIOO und des Produktes Polymer 9 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Signalintensität von Polymer 9 etwas geringer ist, dafür jedoch verbreitert sich das Signal. Zum einen findet sich mehr

hochmolekularer Anteil, aber auch eine leichte Degradation der Polymerketten kann festgestellt werden.

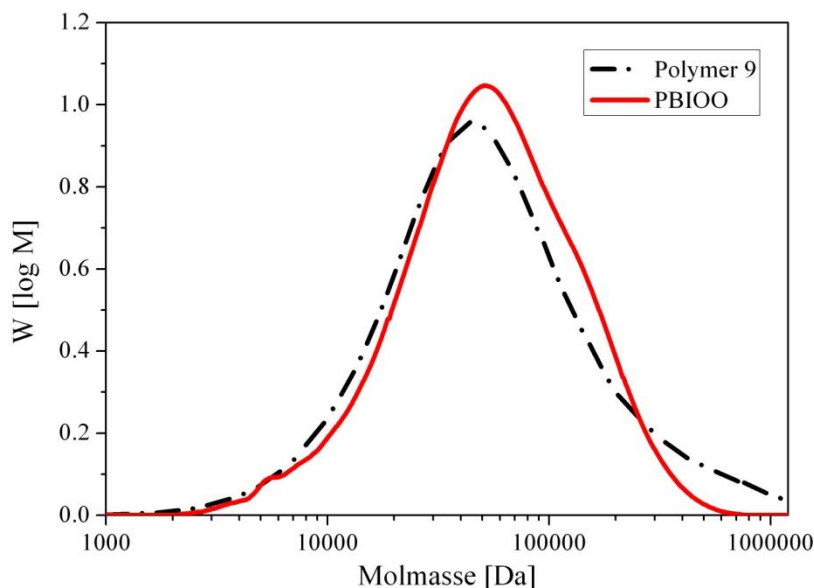


Abbildung 26: GPC-Molekularmassenverteilungskurve von PBIOO und Polymer 9 in DMAc+5gew% LiBr und Polystyrol-Standard

6.1.9 Zusammenfassung Synthese der Polymere

In dieser Arbeit wurden zehn Synthesen erfolgreich durchgeführt. Für die Polykondensation der Polymere 1-4 wurden Anpassungen der Karbonatkonzentration, der Konzentration der Lösung, der Temperatur und des r-Faktors vorgenommen. Bei Anhebung der Ansatzgröße musste darauf geachtet werden, auch die Parameter neu anzupassen. Über eine Bestimmung der Kettenlänge mittels des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums konnte erfasst werden, ab welcher Ansatzgröße die Reaktionsbedingungen verändert werden mussten. Für die Polymere 1 und 2 reichte eine Anhebung der Lösemittelkonzentration, um eine geeignete Kettenlänge zu erhalten. Bei den Polykondensationen der Polymere 3 und 4 war es notwendig, zusätzlich die Kaliumkarbonatkonzentration zu erhöhen.

Die Polymere 1-4 wurden dann mittels Bromierung der Methylseitengruppen zu den Polymeren 5-8 umgesetzt. Um ein Konzept für die Bromierung zu entwickeln, wurde die Reaktion als erstes an dem kommerziellen Polymer PPO durchgeführt. Als Bromierungsreagenz wurde NBS anstelle von elementarem Brom gewählt. Zum einen ist NBS als Feststoff leichter handhabbar, zum anderen wird die Substitution der Seitenkette bevorzugt und nicht wie bei Brom die Anbindung an den Aromaten. Des Weiteren war ein

Schwerpunkt dieser Arbeit, mit möglichst wenigen toxischen oder umweltschädlichen Reagenzien zu arbeiten. Diese Vorgaben erfüllt NBS besser als Brom. Die Umsetzung von PPO zu BrPPO erwies sich zu Beginn als schwierig, da erst ein geeignetes Lösemittel gefunden werden musste. Dazu wurden vier Solventien getestet, wobei sich Chlorbenzol als am geeignetsten erwies. Die Reaktionen in diesem Lösemittel waren gut zu reproduzieren und der Substitutionsgrad konnte über die Zugabe an NBS gesteuert werden. So war es möglich, Bromierungsgrade von 30%, 50% und 80% darzustellen.

Das entwickelte Konzept der Bromierung von PPO konnte nicht auf die Polymere 1-4 übertragen werden. Für die Umsetzung zu Polymer 5-8 wurden wieder vier verschiedene Lösemittel getestet. Chloroform erwies als das beste Solvent für die Bromierung. Für die Darstellung von BrPPO war Chloroform hingegen nicht geeignet, da keine Reaktion am PPO stattfand. Ein Grund für die unterschiedliche Reaktivität in den Lösemitteln könnte das Löslichkeitsverhalten der unterschiedlichen Polymere sein. Im Gegensatz zu PPO liegen in der Struktur der Polymere 1-4 andere Gruppenbrücken vor, und zum Teil handelt es sich um partiell fluorierte Polymere. Aufgrund der verschiedenen Struktur ändern sich auch die intramolekularen Wechselwirkungen und die Wechselwirkungen mit dem Lösemittel. Dies führt dann schlussendlich dazu, dass für jeden Polymertyp ein anderes Lösemittel gewählt werden musste.

Neben der Feststellung, dass für jedes System ein geeignetes Lösemittel gefunden werden muss, wurde auch eine Abhängigkeit des Substitutionsgrades von der Konzentration der Lösung festgestellt. Der Bromierungsgrad kann nicht nur über die Menge an zugesetztem Bromierungsmittel eingestellt werden, sondern auch über die Konzentration der Lösung. Je höher die Komponentenkonzentration der Reaktionslösung war, desto größer war auch der Substitutionsgrad. Bisher wurden solche Zusammenhänge nicht untersucht, und sie stellen eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit dar. Durch das Einstellen der richtigen Konzentrationen ist es beispielsweise gelungen, Polymer 6 mit einem Substitutionsgrad von 70% darzustellen. Polymer 6 wurde als einziges Polymer in dieser Arbeit bereits von anderen Gruppen synthetisiert.^[71,95] In diesen Veröffentlichungen wurde nur ein Bromierungsgrad von 28% erreicht.^[95]

Die Methylierung von PBIIOO zu Polymer 9 wurde erfolgreich durch eine Übertragung einer niedermolekularen Reaktion auf eine makromolekulare Reaktion durchgeführt. Durch

Anpassung der Temperatur und der Reaktionszeit konnte ein Substitutionsgrad von 66% erreicht werden. So ist es das erste Mal gelungen, methyliertes PBIOO unter Verwendung nicht kritischer Reagenzien, wie Methyljodid, darzustellen. In folgenden Arbeiten könnte hier noch eine Optimierung der Reaktionszeit durchgeführt werden, die momentan noch 96 h beträgt. Eventuell kann eine Optimierung der Reaktionsbedingungen auch über ein anderes Lösemittel erreicht werden.

Nach erfolgreicher Synthese der Polymere 5-8, Polymer 9 sowie BrPPO wurden diese als Basis für die Entwicklung von neuartigen AEMs verwendet.

6.2 Darstellung von Membranen

In den folgenden Abschnitten wird erläutert, wie die in dieser Arbeit dargestellten Polymere zu Membranen umgesetzt wurden. Durch den Einsatz von Matrixpolymeren zur Erhöhung der mechanischen Stabilität konnte eine Vielzahl an AEMs dargestellt werden. Bei einer geeigneten mechanischen Stabilität und ausreichendem IEC-Wert wurde der kovalente Vernetzungsgrad der Filme bestimmt. Dieser wurde variiert, um die Eigenschaften der Membranen auch im Hinblick auf unterschiedliche Vernetzungsgrade untersuchen zu können. Diese Charakterisierung erfolgt dann in Kapitel 6.3.

6.2.1 Allgemein verwendete Methode zur Membrandarstellung

Alle Komponenten für die Darstellung der Membran werden separat in DMAc gelöst. Um vorzeitige Vernetzung zu vermeiden, werden die Polymerlösungen vor der Verarbeitung gekühlt. Die einzelnen Lösungen werden nach Filtration durch Watte unter starkem Rühren zusammengegeben und nur kurz gerührt. Die vereinigten Lösungen werden dann in eine Form gegossen, und im Trockenschrank wird das Lösemittel danach bei Temperaturen zwischen 50°C und 140°C abgedampft. Die genauen Angaben der Zusammensetzung der verschiedenen Membranen und deren Abdampftemperatur wird in den folgenden Kapiteln zusammengefasst.

6.2.2 Membranen aus bromiertem PPO

In dieser Arbeit wurde für alle Membranen das Grundpolymer BrPPO (80% substituiertes BrPPO) verwendet. Durch die große Anzahl an brommethylierten Gruppen ist es möglich, einen hohen Quaternisierungsgrad zu erhalten und damit eine hohe OH⁻-Ionendichte zu erzeugen. Dies sollte dann zu guten Ionenaustauscherkapazitäten und Leitfähigkeiten führen.

Es gibt zwei verschiedene Ansätze, um eine Aminierung zu erreichen, die *ex situ* und die *in situ* Variante. Bei der *ex situ* Methode wurden Membranen aus reinem BrPPO in verschiedene Aminlösungen eingelegt, um die Methylengruppen zu quarternisieren. In dieser Arbeit wurden Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung von Triethylamin, DABCO und Benzyltrimethylamin verwendet.^[86, 125, 126] Die Expositionszeit und Temperatur für die Quarternisierung wurden variiert und sind zusammen mit den erhaltenen IEC-Werten in Tabelle 11 dargestellt. Bei 25°C wurden jeweils die niedrigsten IEC-Werte erhalten, denn im Vergleich zu einer Aminierung mit Trimethylamin ist die Aminierung mit Triethylamin und DABCO eine endotherme Reaktion.^[86] Zurückzuführen ist das auf eine zunehmende sterische Hinderung, welche durch die längeren aliphatischen Kohlenstoffketten ausgelöst wird. Bei höheren Temperaturen steht mehr Energie zur Verfügung, um die Barriere zur Anbindung an die Methylengruppe zu überwinden.

Tabelle 11: Aminierungsparameter für reine BrPPO Membranen und anschließend erreichte IEC-Werte

BrPPO Membran	Lösung	Temperatur [°C]	Expositionszeit [h]	IEC [meq/g]
A	Reines N(CH ₂ CH ₃) ₃	25	60	0,2
B	1:1 H ₂ O:N(CH ₂ CH ₃) ₃	25	60	0,2
C	H ₂ O gesättigt mit DABCO	25	60	0,1
D	1 mol/l N(CH ₂ CH ₃) ₃ in 8:2 Ethanol:H ₂ O	90	15	0,4
E	1 mol/l DABCO in 8:2 Ethanol:H ₂ O	90	15	0,5
F	1 mol/l N(CH ₂ CH ₃) ₃ in Methanol	50	48	0,6
G	1 mol/l C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₂ in Methanol	50	48	0,5

Wie in Tabelle 11 gezeigt wird, vergrößern sich die IEC-Werte bei höheren Temperaturen, und als Rückschluss bedeutet dies auch einen höheren Aminierungsgrad des BrPPO. Die Anhebung der Temperatur auf 50°C ist ausreichend, um eine Aminierung zu gewährleisten. Mit dem Lösungsmittel Methanol konnte im Gegensatz zu Ethanol ein maximaler IEC-Wert von 0,6 meq/g erreicht werden. Dieser Wert ist relativ gering und gibt eine niedrige OH⁻-Dichte wider. Das führt zu geringer OH⁻-Leitfähigkeit, und die Membranen können damit nicht effektiv im Brennstoffzellenbetrieb eingesetzt werden. Damit erscheint die *ex situ* Methode nicht vielversprechend zu sein, um AEMs mit hohen IEC-Werten zu erhalten. Durch die Anwendung der *in situ* Methode wird ein Anstieg der Ionenaustauscherkapazität erwartet.

Bevor die *in situ* Methode diskutiert wird, soll noch erwähnt werden, dass die reine BrPPO Membran auch in 45gew% wässriger Trimethylaminlösung bei RT eingelegt wurde. Wie in Kapitel 4.6 erwähnt, stellt Trimethylamin das am häufigsten verwendete Aminierungsreagenz dar. Die Reaktion von Trimethylamin mit einer Membran aus reinem BrPPO führt jedoch zum Auflösen derselben. Durch die exotherme Reaktion^[87] stieg der Quaternisierungsgrad stark an und damit auch die Hydrophilie. Dies führte zu einem starken Aufquellen der Membran bis hin zur Löslichkeit. Eine kovalente Vernetzung, wie in dieser Arbeit angestrebt, scheint also sehr wichtig zu sein, um die hohe Hydrophilie beizubehalten, aber eine starke Quellung bzw. ein Auflösen zu verhindern.

Mit der *in situ* Methode wurde nun versucht, zusätzlich zur Aminierung eine kovalente Vernetzung zu erzeugen. Hierzu wurden das Diamin DABCO in DMAc gelöst und der Lösung von BrPPO zugefügt. Anschließend wurde die Lösung gegossen, und das Lösungsmittel im Trockenschrank abgedampft. Leider wurde keine Membran erhalten, sondern es entstanden viele kleine Teilstücke, welche stark in sich gekrümmt waren. Dies lässt auf eine Vernetzung schließen, die solch große Spannungen hervorrief, dass es zu Brüchen im Film kam. Um die Bruchbildung zu vermeiden, musste ein zusätzliches Polymer für mechanische Stabilität verwendet werden. Dieses Polymer dient als passive Matrix und übt keinen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der AEM aus.

Um ein geeignetes Polymer zu finden, kann der Vergleich von Löslichkeitsparametern verwendet werden. Grundlage dieses Konzeptes ist die Flory-Huggins-Theorie, welche ursprünglich für Polymerlösungen entwickelt wurde. Die Mischbarkeit von Polymeren wird grundsätzlich über die Änderung der freien Enthalpie G bestimmt, siehe Gleichung (6-5).

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (6-5)$$

ΔG_{mix} : Differenz freie Mischungsenthalpie; ΔH_{mix} : Differenz Mischungsenthalpie; T : Temperatur; ΔS_{mix} : Differenz Mischungsentropie

Da die erforderlichen Stoffdaten zur Berechnung des Entropie- und des Enthalpieterms oft nicht vorliegen, ist die Anwendbarkeit dieser Theorie beschränkt. Trotz allem gilt die Flory-Huggins-Theorie als Grundlage für das Verständnis von Polymerblends. Als wichtiges Ergebnis der Flory-Huggins-Theorie gilt, dass Polymere schlechter mit einander mischbar sind, umso größer ihr Polymerisationsgrad ist. Hierbei ist der Entropiegewinn sehr gering, so

dass die Mischbarkeit im Wesentlichen vom Enthalpieterm abhängig ist. Um diese Abhängigkeit zu beschreiben wurde ein enthalpischer Wechselwirkungsparameter χ eingeführt. Diesen Parameter zu bestimmen ist von großer Wichtigkeit das Mischungsverhalten von Polymeren oder Polymer/Lösemittelsystemen vorauszusagen. Die experimentelle Bestimmung dieses Parameters ist sehr aufwendig, so dass ein alternativer Ansatz von Hildebrandt entwickelt wurde. Das Konzept der Löslichkeitsparameter von Hildebrand^[127, 128] kann auf die Löslichkeit von Gasen und Feststoffen in Lösemitteln, die Mischbarkeit von Flüssigkeiten und eben auch auf die Verträglichkeit von Polymeren^[129] angewendet werden. Nach diesem Konzept lassen sich zwei Polymere desto besser miteinander mischen, je ähnlicher ihre jeweiligen Löslichkeitsparameter sind. Der Löslichkeitsparameter δ einer Komponente wird, wie in Gleichung (6-6) dargestellt, über die Kohäsionsenergie E_{pot} und das Molvolumen V_m bestimmt.

$$\delta = \frac{\overline{E_{pot}}}{V_m} \quad (6-6)$$

Nicht von allen Polymeren sind die Löslichkeitsparameter verfügbar. Dies betrifft weniger verbreitete Polymere oder neu entwickelte, wie die Materialien in dieser Arbeit. Um die Parameter ermitteln zu können, ist es möglich, über eine sogenannte „Inkrementmethode“ die einzelnen Gruppenbeiträge der Struktur mit einzubeziehen. Hierzu wurde von Fedors^[128, 130, 131] die Kohäsionsenergie und Molvolumina der Gruppenbeiträge publiziert, siehe Tabelle 12.

Tabelle 12: Kohäsionsenergie und Molvolumen der einzelnen Gruppen^[128, 130, 131]

Gruppe	E_{pot} [kJ/mol]	V_m [cm ³ /mol]
-CH ₂ -	4,94	16,1
-CH ₃	4,71	33,5
-CH=	4,31	13,5
>C=	4,31	-5,5
>C<	1,47	-19,2
-CF ₃	4,27	57,5
-CF ₂ -	4,27	23,0
F-C=	3,35	18,0
-O-	3,35	3,8
S	14,15	12,0

-Br	15,49	30,0
Konjugierte Doppelbindung	1,67	-2,2
sechsring	1,05	16

Es werden die Art und Anzahl der Gruppen im zu untersuchenden Polymer bestimmt und deren Beiträge summiert. Dann wird der Löslichkeitsparameter mittels Gleichung (6-5) berechnet. In Abbildung 27 sind die in dieser Arbeit gewählten Polymere dargestellt, welche entweder käuflich zu erwerben sind (Radel^[132], PVDF) oder in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert wurden (PFS001, PFS028).^[133, 134] Tabelle 13 gibt die berechneten Löslichkeitsparameter dieser Polymere an, sowie die Differenz zu dem Löslichkeitsparameter von BrPPO.

Tabelle 13: Löslichkeitsparameter und Angabe der Differenz zu BrPPO berechnet mittels Inkrementmethode

Polymere	δ [MPa^{1/2}]	Δ (δ_{BrPPO}- δ_{Matrix}) [MPa^{1/2}]
BrPPO	25,8	-
PFS001	23,7	2,1
PFS028	28,2	2,4
PSU Radel	35,0	9,2
PVDF	15,3	10,5

Bei Vergleich der Differenzen ist davon auszugehen, dass PFS001 und PFS028 sich als Matrizen am besten eignen würden. Die Inkrementmethode über die Gruppenbeiträge ist jedoch nicht sehr zuverlässig, da große Abweichungen auftreten können.^[135] Zum anderen wurde die Mischbarkeit der Polymere mit BrPPO untersucht, aber die zeitliche Reaktion von BrPPO mit DABCO außer Acht gelassen. Dadurch kommt es höchstwahrscheinlich zu Veränderungen in der Struktur und damit im Mischungsverhalten. Aufgrund dessen wurden alle angegebenen Polymere auch experimentell auf ihre Mischbarkeit mit BrPPO untersucht. Entscheidend war, einen homogenen Film mit dem BrPPO und der Matrix zu erhalten.

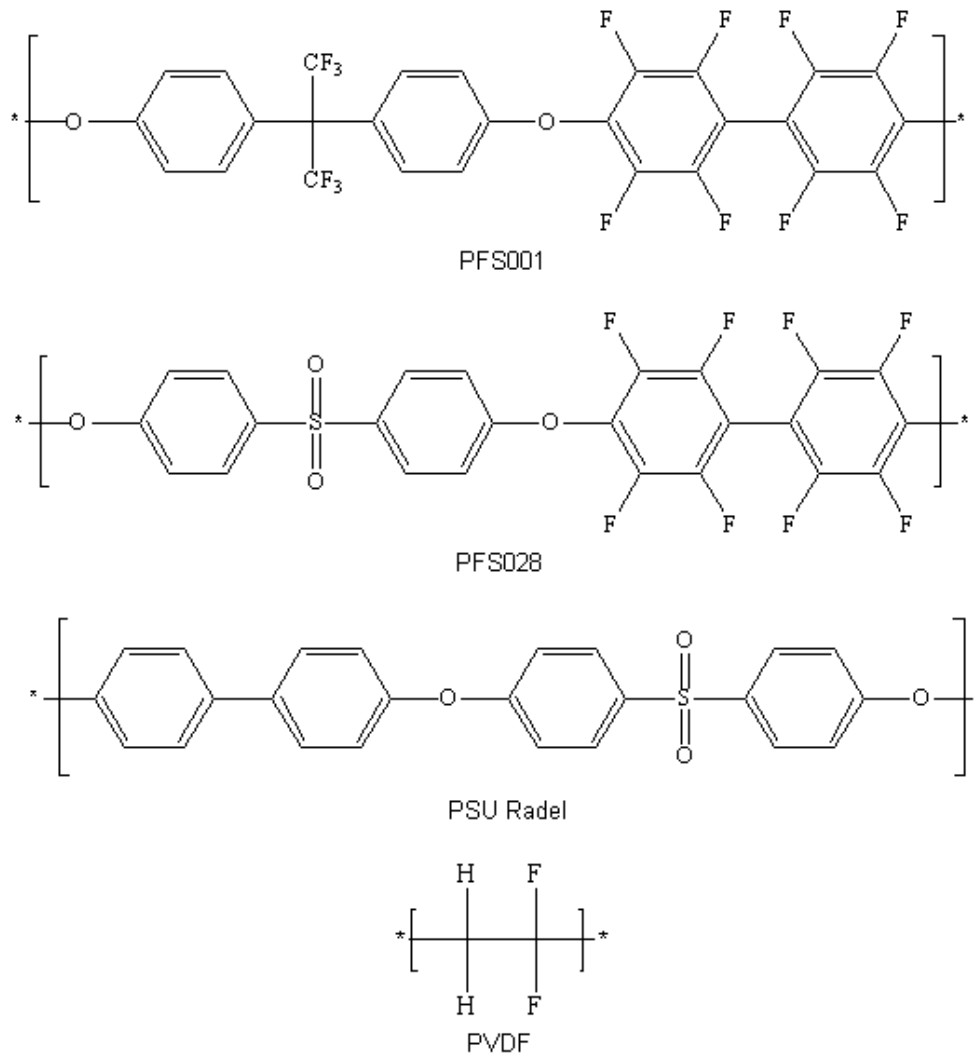


Abbildung 27: Verwendete Polymere als Matrix für Membranen mit BrPPO und DABCO

Die vier Matrixpolymere wurden in DMAc gelöst und dem gelösten BrPPO in unterschiedlichen Gewichtsprozenten zugegeben, um das optimale Verhältnis zwischen mechanischer Stabilität und IEC-Wert zu ermitteln, denn wie aus Gleichung (7-1) ersichtlich ist, wird die Ionenaustauscherkapazität über die Masse bestimmt. Je mehr passives Matrixpolymer in der Membran vorhanden ist, desto geringer fällt der IEC-Wert aus.

Es wurden Blendmembranen mit 30gew%, 50gew%, 70gew% und 90gew% Zugabe an Matrixpolymer getestet. Schnell wurde festgestellt, dass mindestens 50gew% zugegeben werden mussten, um eine Verbesserung der subjektiv betrachteten mechanischen Stabilität des Films zu erreichen. Jedoch war auch bei 50gew% der entstandene Film noch sehr brüchig.

PFS001 besitzt nach der Berechnung der Löslichkeitsparameter die geringste Differenz zu BrPPO und wird daher als die optimale Komponente zur Bildung eines mechanisch stabilen

und homogenen Films angesehen. Doch trotz Variation der Gewichtsprozentage wurde ausschließlich ein sehr feines Pulver erhalten, obwohl beim Zusammenführen der unterschiedlichen Lösungen die Polymerblendlösung homogen zu sein schien. Anders als die stark gekrümmten Teilstücke beim Membranbildungsversuch ohne Matrix, war der hier erhaltene Rückstand ohne jegliche Tendenz zur Filmbildung. Aufgrund der geringen Differenz der Löslichkeitsparameter wurde eine homogene Membran erwartet, was experimentell nicht bestätigt werden konnte.

Mit dem Polymer PFS028 wurden mechanisch stabile und flexible Membranen ab 90gew% PFS028-Gehalt erhalten, was im Einklang mit der Differenz von $2,4 \text{ MPa}^{1/2}$ der Löslichkeitsparameter liegt. Der IEC-Wert betrug aufgrund des hohen Anteils an Matrixpolymer nur $0,4 \text{ meq/g}$. Daraufhin wurden Filme mit 75gew% und 85gew% dargestellt. Auch diese besaßen leider keine ausreichende mechanische Stabilität unter subjektiver Betrachtung. Das Polymer PFS028 wurde in unserer Arbeitsgruppe entwickelt und konnte zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur mit einer zahlenmittleren Molmasse von 70000 Da synthetisiert werden. Wenn es möglich wäre, eine größere Molmasse zu erzielen, dann würde ein geringerer Zusatz an Matrixpolymer ausreichend sein, um eine hohe mechanische Stabilität (subjektiv betrachtet) und damit einen guten IEC-Wert zu erhalten. Aufgrund der guten Homogenität der entstandenen Membran erscheint PFS028 vielversprechend für den Einsatz als Matrix in einer AEM zu sein. Dazu muss jedoch die Molmasse des Polymers erhöht werden.

Bessere Ergebnisse wurden mit dem kommerziellen PSU Radel als Matrixpolymer erzielt, obwohl die Differenz der Löslichkeitsparameter bei $9,2 \text{ MPa}^{1/2}$ liegt. In Tabelle 14 sind die verschiedenen eingesetzten Gewichtsprozentage der Filme und die erhaltenen IEC-Werte einander gegenübergestellt. Es ist gut zu erkennen, dass der IEC-Wert mit zunehmendem Gehalt an Matrixpolymer abnimmt. Der Film mit 70gew% PSU Radel war sehr brüchig, wies jedoch einen hohen IEC-Wert von $1,3 \text{ meq/g}$ auf. Um ein Optimum zwischen Ionenaustauscherkapazität und mechanischer Stabilität zu finden, wurden Membranen mit 75gew% und 85gew% an Matrixpolymer dargestellt. Für den Film mit 75gew% wurde zusätzlich der DABCO-Gehalt variiert, um den Einfluss auf die Membraneigenschaften genauer untersuchen zu können. Bei Zugabe eines größeren DABCO-Anteils konnte eine leichte Anhebung des IEC-Wertes festgestellt werden.

Um den IEC-Wert zu bestimmen, wurden die Membranen wie in Kapitel 7.2 beschrieben in 1 N KOH eingelegt. Aufgrund der basischen Umgebung verringerte sich subjektiv betrachtet die mechanische Stabilität der Filme, was auf keine gute alkalische Stabilität schließen lässt. Da die Proben bereits bei der Vorbehandlung zur IEC-Wertbestimmung an Stabilität verlieren, ist ein Einsatz in einer alkalischen Brennstoffzelle nicht sinnvoll. Deshalb wurden keine weiterführenden Untersuchungen der Eigenschaften dieses Membrantyps durchgeführt.

Tabelle 14: IEC-Werte von Membranen mit unterschiedlichen Gehalt an PSU Radel und DABCO

Gew%	Stöchiometrie	IEC
PSU Radel	BrPPO:DABCO	[meq/g]
90	1:0,75	0,4
85	1:0,75	0,7
80	1:0,75	1,0
75	1:0,75	1,2
75	1:0,83	1,1
75	1:1,25	1,4
75	1:1,62	1,4
70	1:0,75	1,3

Schlussendlich verliefen die Versuche unter Verwendung von PVDF am vielversprechendsten, obwohl hier die größte Differenz der Löslichkeitsparameter zu finden ist. Mit den experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Fehler der Inkrementmethode zu hoch ist, um verlässliche Voraussagen über das Filmbildungsverhalten der Blends zu erhalten. Nach Herstellerangaben besitzt das Polymer eine gewichtsmittlere Molmasse von 534000 Da. Im Vergleich zum Polymer PFS028 ist bei PVDF die Molmasse ausreichend hoch, um eine stabile Matrix bilden zu können. Doch trotz der hohen Molmasse muss auch hier mindestens 50gew% Polymer eingesetzt werden, um einen Film darstellen zu können, der jedoch leicht brüchig war. In Tabelle 15 sind die Membranen mit 75-90gew% dargestellt. Wie gut zu erkennen ist, nimmt auch hier der IEC-Wert mit zunehmendem Gehalt an Matrixpolymer ab. Bei Gehalten von 80gew% und 85gew% an PVDF war die Ausgewogenheit zwischen mechanischer Stabilität und gutem IEC-Wert am besten. Für diese beiden Matrixgehalte wurden dann Filme mit verschiedenen DABCO-Zusätzen dargestellt. Der erhaltene Unterschied in den IEC-Werten ist jedoch sehr gering, was in Kapitel 6.2.2.1 näher erläutert wird. Aus subjektiver Sicht konnte keine Änderung der mechanischen

Stabilität zwischen den Membranen mit 80gew% und 85gew% erkannt werden. Aufgrund des leicht höheren IEC-Wertes wurden alle weiteren Versuche und Charakterisierungen mit einer Membran durchgeführt, die aus BrPPO und 80gew% PVDF besteht.

Tabelle 15: IEC-Werte von Membranen mit unterschiedlichen Gehalt an PVDF und DABCO

Gew% PVDF	Stöchiometrie BrPPO:DABCO	IEC [meq/g]
90	1:0,75	0,6
85	1:0,75	0,8
85	1:0,83	0,8
85	1:1,25	0,9
85	1:1,62	0,9
80	1:0,75	0,9
80	1:0,83	0,8
80	1:1,25	1,0
80	1:1,62	1,0
75	1:0,75	1,4

BrPPO wurde auch mit Polymer 9 als Matrix umgesetzt. Aufgrund des vorhandenen tertiären Stickstoffatoms in der Struktur stellt Polymer 9 keine passive Matrix da. In Tabelle 16 sind die Membranen mit den Gewichtanteilen von 90gew%, 70gew% und 50gew% dargestellt. Anders als bei den bisher diskutierten passiven Matrizen steigt der IEC-Wert mit zunehmendem Gehalt an Matrixpolymer. Dies lässt den Rückschluss zu, dass sich quartäre Ammoniumgruppen sowohl am BrPPO als auch an Polymer 9 bilden. Leider waren die Membranen inhomogen und wurden deshalb nicht weiter charakterisiert.

Tabelle 16: IEC-Werte von unterschiedlichen Membranen mit Polymer 9 als Matrix

Gew% Polymer 9	Stöchiometrie BrPPO:DABCO	IEC [meq/g]
90	1:0,75	1,9
70	1:0,75	1,8
50	1:0,75	1,6

6.2.2.1 Bestimmung des Vernetzungsgrades von Membranen aus BrPPO

Um den Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Eigenschaften von Membranen untersuchen zu können, wurden drei Filme mit einer unterschiedlichen stöchiometrischen

Zusammensetzung zwischen DABCO und der bromierten Methylengruppe dargestellt. Theoretisch sollten so Vernetzungsgrade von 0%, 50% und 100% erhalten werden. Bei einem Molverhältnis von 1:1 für BrPPO:DABCO reagiert eine bromierte Seitengruppe des BrPPO mit je einem DABCO. Da jede Gruppe abreagiert, steht keine weitere Seitengruppe für eine kovalente Vernetzung zur Verfügung, und es sollte ein theoretischer Vernetzungsgrad von 0% erhalten werden. Wird die Hälfte an DABCO zugegeben, was einem Molverhältnis von 1:0,5 entspricht, sollte ein Vernetzungsgrad von 100% erhalten werden. Bei diesem Verhältnis stehen einem DABCO zwei bromierte Seitengruppe des BrPPO zur Verfügung, und es bildet sich eine 100%ige kovalente Verknüpfung aus. Basierend auf die theoretischen Betrachtungen wurde dann noch ein Molverhältnis von 1:0,75 bestimmt, um einen Vernetzungsgrad von 50% zu erhalten.

In Abbildung 28 sind zwei verschiedenen Membrantypen abgebildet, welche im Laufe der Arbeit dargestellt wurden. Die F-Membran besteht aus 80gew% PVDF, 20gew% BrPPO und DABCO. Die G-Membran enthält als viertes Additiv Diiodbutan (DIB). Das zusätzliche DIB dient dazu, den Abstand zwischen den Polymersträngen zu verlängern und damit die Kanalstruktur der Membran zu vergrößern. Die Aufweitung der Kanalstruktur soll zu höheren Leitfähigkeiten führen.

Tabelle 17: IEC, Theoretischer und Experimenteller Vernetzungsgrad der F- und G-Typ Membranen

Membran	Stöchiometrie BrPPO:DABCO	Theoretischer Vernetzungsgrad [%]	Experimenteller Vernetzungsgrad [%]	IEC [meq/g]
F1	1:1	0	78	1,1
F2	1:0,75	50	79	1,0
F3	1:0,5	100	84	0,7
G1	1:1	0	76	1,1
G2	1:0,75	50	82	0,9
G3	1:0,5	100	84	0,6

Die Untersuchungen wurden in dieser Arbeit mehrfach durchgeführt, und es wurde immer das gleiche Ergebnis erhalten. Die erhaltenen hohen Vernetzungsgrade waren bereits bei der Darstellung der Membranen absehbar, denn bei der Zusammenführung der Lösungen von BrPPO und DABCO erfolgte eine sofortige Vernetzung. Alle Lösungen mussten gekühlt werden, um ausreichend Zeit zum Vermischen zu gewährleisten. Ohne Kühlung erfolgte eine Gelbildung, nach der es nicht mehr möglich war, einen Film zu ziehen. Die schnelle Vernetzung bei Raumtemperatur lässt auf eine hohe Reaktivität zwischen BrPPO und DABCO schließen, was den hohen Vernetzungsgrad erklärt, denn anders als angenommen, sinkt die Reaktivität eines einseitig gebundenen DABCO nicht. Das zweite Stickstoffatom im DABCO reagiert ebenso schnell mit einer weiteren Brommethylengruppe, so dass die Vernetzung nahezu augenblicklich eintritt. Dies führt dazu, dass selbst bei Zugaben von großen Überschüssen an DABCO immer eine Vernetzung stattfindet. In den Tabellen 14 und 15 sind Filmbildungstests mit DABCO im Molverhältnisse von 1:1,25 oder 1:1,62 angegeben. Es ist zu erkennen, dass die Menge an Überschuss keinen Einfluss auf den erhaltenen IEC-Wert hat. Daraus wird geschlossen, dass ein Überschuss auch keine Änderung des Vernetzungsgrads hervorruft, sobald das Molverhältnis 1:1 überschritten wird. Diese große Reaktivität, welche das DABCO im Zusammenhang mit dem BrPPO aufweist, war sehr überraschend, ist aber sehr nützlich, um Membranen mit einem hohen kovalenten Vernetzungsgrad darzustellen.

Die Differenz der Vernetzungsgrade zwischen den einzelnen Filmen beträgt nur 1% bis 8%. Dieser geringe Unterschied unter den Typen hat trotz allem einen Einfluss auf die weiteren Eigenschaften der Membran, wie im Kapitel 7.3 erläutert wird. In Tabelle 18 ist das bereits an den IEC-Werten abzuleiten. Mit steigendem Vernetzungsgrad nimmt die Ionenaustauscherkapazität ab, wobei die Festionenkonzentrationen mit steigendem Vernetzungsgrad zunimmt, denn jede Vernetzungsstelle stellt gleichzeitig eine quartäre

Ammoniumgruppe dar. Es wird davon ausgegangen, dass eine hohe Vernetzung zu einer Verengung der Struktur führt. Dadurch verengt sich auch das Kanalsystem, welches für die Leitung von Ionen benötigt wird. Dies führt dazu, dass die Ionen schlechter transportiert bzw. ausgetauscht werden können. Deshalb sinkt der IEC-Wert bei zunehmender Festionenkonzentration, da nicht jede Ammoniumgruppe für den Ionenaustausch zugänglich ist.

Das zusätzliche DIB in der G-Membran führt nicht zu einer Erhöhung der Festionenkonzentration, sondern nur zu einer Aufweitung des Polymernetzwerkes. Deshalb sind die IEC-Werte der G-Membran vergleichbar mit denen der F-Membran. In Kapitel 6.3 kann eine Erweiterung der Transportkanäle über eine erhöhte Leitfähigkeit festgestellt werden.

6.2.3 Membranen aus den Polymeren 5-8

Im Laufe dieser Arbeit ist es nicht gelungen, Membranen aus den Polymeren 5-8 zu entwickeln. Wie auch schon beim BrPPO war eine Umsetzung mit DABCO nicht möglich, da sich kein Film bildete, sondern nur Teilstücke. Deshalb wurde wieder versucht eine Matrix für die mechanische Stabilität zu verwenden. Dabei wurde auf die Polymere in Abbildung 18 zurückgegriffen. Jedoch führten Änderungen der gewichtsprozentualen Zusammensetzung oder der Stöchiometrie zwischen DABCO und dem Polymer zu keinem stabilen Film. Zusätzlich wurde versucht, das jeweilige unbromierte Ausgangspolymer als Matrix zu verwenden. Leider brachte dies auch keinen Erfolg. Als Ausblick wird an dieser Stelle angemerkt, dass eine Filmbildung über den Einsatz von Säure-Base-Blends möglich ist. Das konnte in weiterführenden Arbeiten zu dieser Dissertation festgestellt werden, ist aber kein Bestandteil dieser Arbeit mehr.

6.2.4 Membranen aus Polymer 9

Polymer 9, wie auch BrPPO, war ohne Additive sehr gut filmbildend. Jedoch wurde aus zwei Gründen die *ex situ* Methode für das Polymer 9 nicht angewendet. Zum einen aus den gewonnen Erfahrungswerten aus der Versuchsreihe mit BrPPO. Im Vergleich zur *in situ* Methode war der *ex situ* Ansatz nicht sehr effektiv. Zum anderen wird beim *ex situ* Ansatz die Membran zur Aminierung des Films in eine Aminlösung getaucht. In Polymer 9 sind bereits tertiäre Stickstoffatome in der Struktur enthalten. Eine Aminierung ist also nicht mehr notwendig, eher eine Quarternisierung. Diese könnte durch Einlegen der Membran in eine

Dihalogenalkanlösung erfolgen. Das Dihalogen, mit der *in situ* Methode vor der Membranbildung zuzugeben, erscheint einfacher und zielführender zu sein. Hierzu wurde Polymer 9 in DMAc gelöst und unter Rühren mit DIB versetzt. Wie in Abbildung 29 schematisch dargestellt ist, werden beim Abdampfen des Lösemittels im Trockenschrank zeitgleich eine kovalente Verknüpfung und eine quartäre Ammoniumgruppe gebildet.

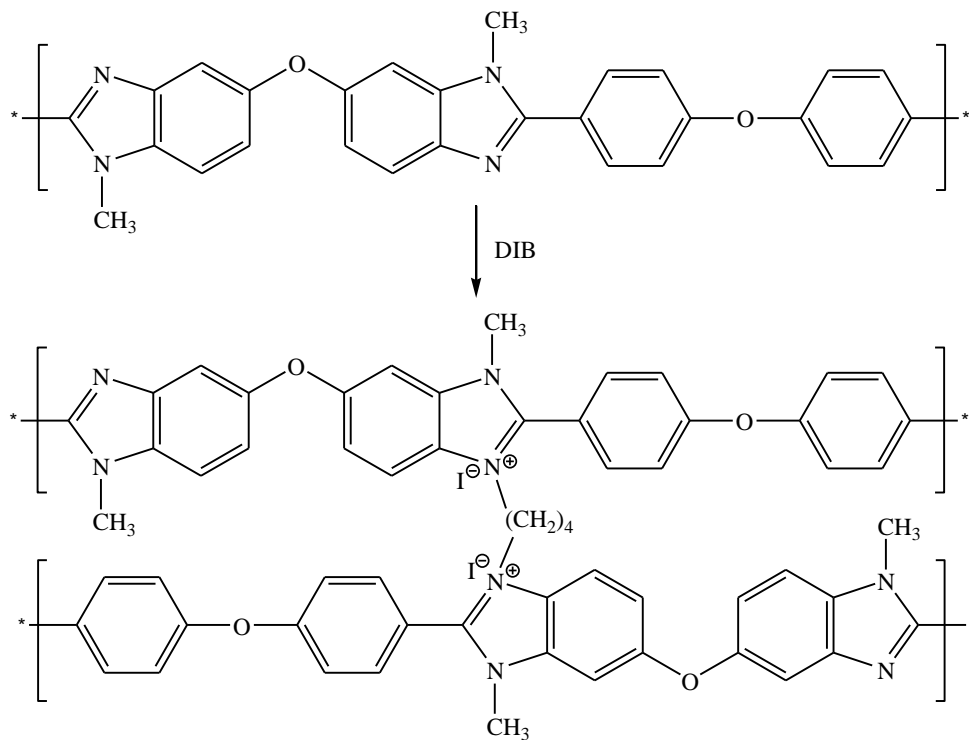


Abbildung 29: Kovalente Vernetzung von Polymer 9 mit DIB

Die entstandenen Filme waren mechanisch sehr stabil und flexibel. Es wurden Membranen mit drei unterschiedlichen DIB-Gehalten hergestellt, welche in Tabelle 18 aufgeführt sind. Wie gut zu erkennen ist, sind die IEC-Werte deutlich höher als die Werte der Membranen, die aus BrPPO bestehend (siehe Tabelle 17). Die Ursache ist nicht zwangsläufig eine höhere Festionenkonzentration, sondern in diesem Fall die fehlende passive Matrix. Aufgrund des hohen Anteils in der F- und G-Membran verringert PVDF den IEC-Wert stark.

Aus Tabelle 18 geht hervor, dass mit erhöhter Zugabe an DIB der IEC sinkt. Das weist, wie bei der F- und G-Membran, auf eine höhere Vernetzung und damit auf eine verengte Kanalstruktur hin. Da die Filme stark inhomogen waren, wurde der Vernetzungsgrad bei diesen Membranen nicht bestimmt. Es wurden helle und dunkle Domänen festgestellt, welche irregulär über die Membran verteilt waren. Die Filme waren schwer reproduzierbar, und bei einem angestrebten Einsatz in einer alkalischen Brennstoffzelle würden die Ergebnisse

vermutlich auch nicht reproduzierbar sein, da die Anbindung des Katalysators an die Membran nicht homogen sein würde. Deshalb wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

Tabelle 18: Membranen aus Polymer 9 mit unterschiedlichen DIB-Gehalten und deren IEC-Werte

Membran- Bezeichnung	Stöchiometrie Polymer 9: DIB	IEC [meq/g]
a	1:0,5	2,6
b	1:1	2,5
c	1:2	1,9

Um das Potential der Struktur von Polymer 9 nutzen zu können, wurde nun versucht, neben DIB zusätzlich DABCO zu verwenden. DABCO und DIB wurde immer im gleichen stöchiometrischen Verhältnis zugesetzt und nur im Verhältnis zu Polymer 9 variiert. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 19 dargestellt. Es ist sehr interessant, dass die IEC-Werte mit erhöhter Zugabe an DIB und DABCO steigen. Das könnte bedeuten, dass wie in Abbildung 30 gezeigt, sich zusätzliche Seitenketten bilden, die die Festionenkonzentration und damit den IEC-Wert erhöhen.

Tabelle 19: Membranen aus Polymer 9 mit unterschiedlichen DIB+DABCO-Gehalten und deren IEC-Werte

Membran- Bezeichnung	Stöchiometrie Polymer 9: DIB:DABCO	IEC [meq/g]
d	1:0,5:0,5	1,9
e	1:1:1	2,1
f	1:2:2	2,3

Die erhaltenen Filme waren mechanisch sehr stabil und flexibel. Leider wiesen sie auch starke Inhomogenitäten auf, welche großflächig mit dem Auge erkennbar waren. Es entstehen einzelne Domänen, was auf eine Phasenseparation, ausgelöst durch das Abdampfen des Lösemittels, schließen lässt. Aufgrund dieser Separation wurde auch dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

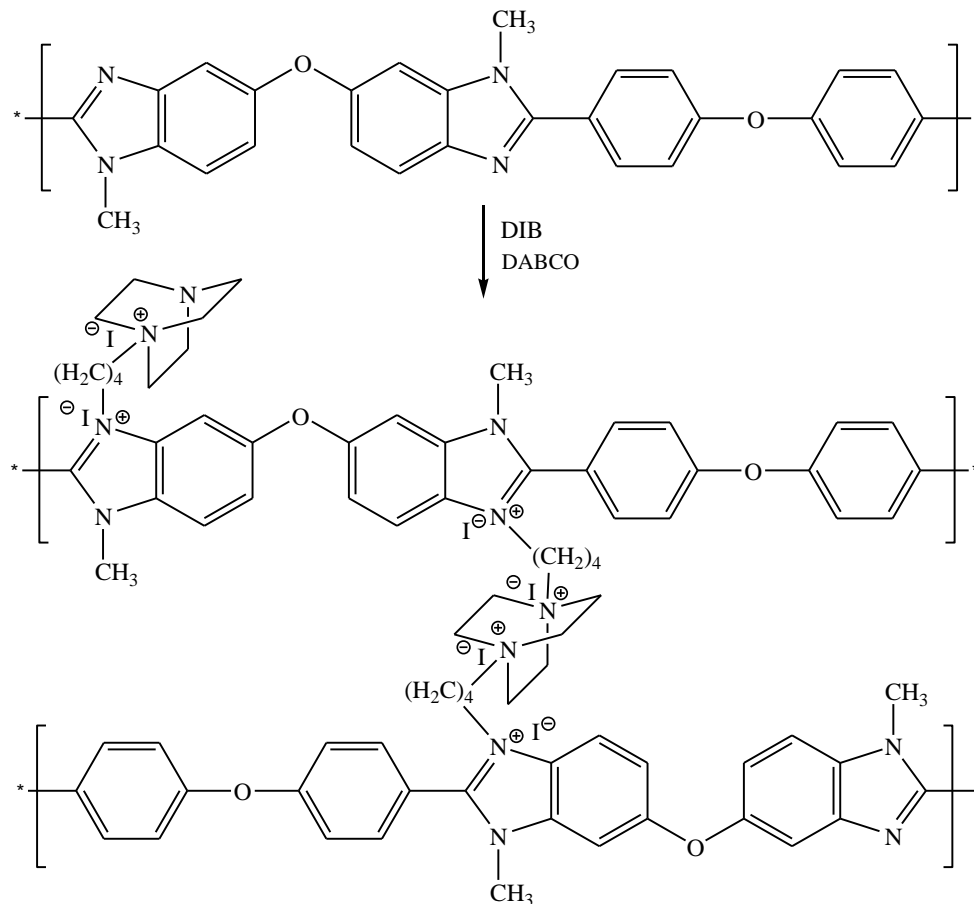


Abbildung 30: Kovalente Vernetzung mit DIB und zusätzliche Aminierung mit DABCO von Polymer 9

Während der Bearbeitung dieser Dissertation wurde auch mit PSU-SO₂Li gearbeitet. Das Polymer (siehe Abbildung 31) wird bei uns in der Arbeitsgruppe dargestellt^[136, 137] und dient aufgrund der reaktiven Seitenkette als Grundbaustein für eine Vielzahl an Modifizierungen. Die Molmasse von 10000 Da ist zu gering, um stabile Filme zu erhalten. Experimentell untersucht wurde PSU-SO₂Li trotzdem, indem DIB und DABCO zur Vernetzung und Einführung einer quartären Ammoniumgruppe zugesetzt wurden. Wie erwartet wurde kein stabiler Film erhalten. Für dieses tertiäre System (PSU-SO₂Li / DABCO / DIB) wurde aufgrund der geringen Molmasse eine Matrix gesucht und mit Polymer 9 gefunden.

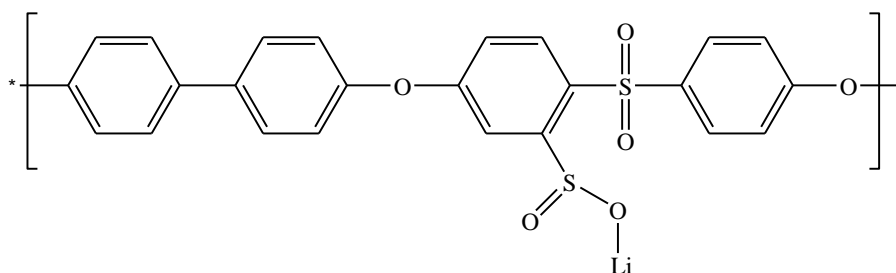


Abbildung 31: PSU-Sulfinat

Mit der Zusammensetzung 70gew% Polymer 9, 30gew% PSU-SO₂Li und DABCO bzw. DIB im Verhältnis 1:1,17 für eine Gruppe PSU-SO₂Li:DABCO bzw. DIB sind sehr homogene Membranen entstanden. Da die Filme aus vier Komponenten bestehen, ist es nicht möglich, zu bestimmen, welchen Anteil jede Komponente zum entstehenden Vernetzungsgrad beiträgt. Wichtig ist nur zu wissen, dass mit Wegfall einer Komponente die Membranen entweder inhomogen werden oder keine mechanische Stabilität aufweisen. Bei dem Versuch, Membranen mit veränderten Eigenschaften durch Variation der Stöchiometrien der einzelnen Komponenten darzustellen, konnte kein homogener Film erhalten werden. Da die Zusammensetzung der Komponenten nicht verändert werden konnte, wurde mittels der Änderung der Abdampftemperatur versucht, den Vernetzungsgrad zu variieren.

6.2.4.1 Bestimmung des Vernetzungsgrades von Membranen aus Polymer 9

Die quartäre Membran, welche in dieser Arbeit entwickelt wurde, wird im folgendem BAK 39 genannt werden. Da es, wie in Kapitel 6.2.4 beschrieben, nicht möglich ist, den Vernetzungsgrad über eine Veränderung der stöchiometrischen Zusammensetzung zu beeinflussen, wurde die Membran bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt. In Tabelle 20 sind die verschiedenen Abdampftemperaturen und die daraus resultierenden Vernetzungsgrade und IEC-Werte dargestellt.

Tabelle 20: Abhängigkeit der Temperatur vom Vernetzungsgrad der BAK 39-Membran

Temperatur [°C]	Vernetzungsgrad [%]	IEC [meq/g]
50	0	2,6
80	0	2,6
100	56	2,9
120	60	2,9
140	65	2,4
160	70	2,4

Es wurde mit einer Temperatur von 50°C gestartet, bei der auch die F- und G-Typ Membranen dargestellt wurden. Es wurde keine kovalente Vernetzung gebildet, was darauf hindeutet, dass die Reaktivität des DABCOs nicht so hoch ist wie bei der Anwendung mit BrPPO. Eine kovalente Vernetzung wurde erst ab 100°C erhalten. Mit zunehmender Abdampftemperatur stieg auch der Vernetzungsgrad an. Dies wird auf eine Temperung der Membran zurückgeführt, denn nach einer bestimmt Zeit ist kein Lösemittel mehr vorhanden, und die Polymerstränge können sich in der Membran nur noch erschwert bewegen. Durch höhere Temperaturen ist eine Erweichung des Filmes möglich. Die Polymerstränge haben

dann einen größeren Bewegungsraum, um zusätzliche Verknüpfungen zu bilden. Nach dieser Hypothese besitzt nicht nur die Temperatur einen großen Einfluss auf den Vernetzungsgrad, sondern auch die Verweildauer der Membran im Trockenschrank. In Tabelle 21 sind die unterschiedlichen Verweildauerzeiten bei 160°C dargestellt. Wie zu erwarten, stieg der Vernetzungsgrad mit zunehmender Verweildauer an. Der Anstieg ist jedoch relativ gering, wobei die Untersuchungen der F- und G-Membranen zeigen, dass auch geringe Unterschiede im Vernetzungsgrad sich auf die Eigenschaften auswirken können.

Tabelle 21: Abhängigkeit der Verweildauer vom Vernetzungsgrad der BAK 39-Membran bei 160°C

Verweildauer [h]	Vernetzungsgrad [%]
2	76
5	76
15	80
24	82

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die experimentell bestimmten IEC-Werte sehr hoch sind und die Membranen subjektiv betrachtet zugleich eine sehr hohe mechanische Stabilität aufwiesen. Für weitere Untersuchungen der Eigenschaften der BAK 39-Membran wurden die Vernetzungsgrade 56%, 60%, 65% und 70% aus Tabelle 21 gewählt. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird im Kapitel 6.3 die Benennung über die Vernetzungsgrade erfolgen. So ist es einfacher, direkte Zusammenhänge zwischen dem Vernetzungsgrad und den Eigenschaften wie IEC, Leitfähigkeit, Methanolaufnahme usw. herzustellen.

6.2.5 REM-Aufnahmen der Membranen vor und nach der Extraktion

Während der Extraktion der Membranen kann es zu einer vergrößerten Porenoberfläche oder gar zu Löchern im Film kommen. Komponenten, die aus der Membran entfernt werden, hinterlassen automatisch Lücken im Netzwerk. Um festzustellen, wie stark die Extraktion die Membranen beeinflusst, wurden REM-Aufnahmen vor und nach der Behandlung angefertigt. Es wurden Bilder von der Oberfläche und den Kanten erstellt. In Abbildung 32 sind die Aufnahmen der F1-Membran dargestellt. Die Bilder a) und c) wurden vor der Extraktion aufgenommen, und die Bilder b) und d) nach der Extraktion. Im Vergleich sind keine großen Unterschiede feststellbar. Auf beiden Oberflächenaufnahmen ist eine leicht genoppte Struktur zu erkennen, und in den Kanten zeichnen sich Linien ab, die ins Innere der Membran reichen.

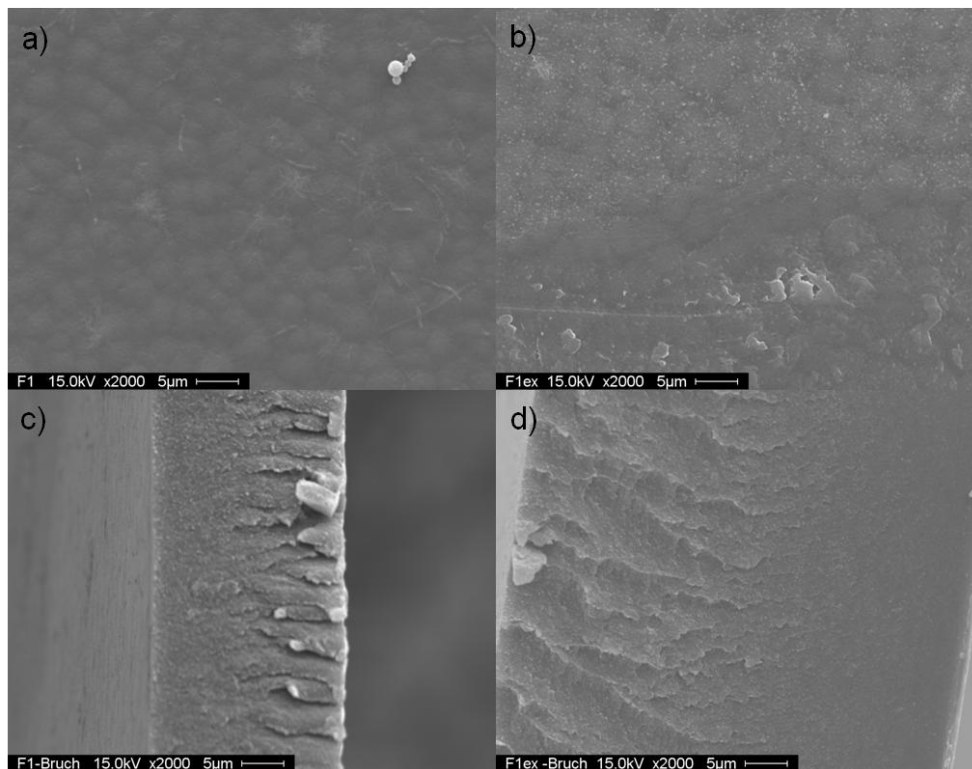


Abbildung 32: REM-Aufnahmen vor (a, c) und nach (b, d) der Extraktion von F1

In Abbildung 33 sind Aufnahmen der G1-Membran dargestellt. Die Bilder der Oberfläche zeigen keine genoppte Struktur wie bei der F1-Membran, und es sind keine Unterschiede vor und nach der Extraktion auszumachen. Die Bruchkante zeigt nach der Extraktion jedoch eine starke Porosität. Aufgrund des stärkeren hydrophoben Charakters der G-Membran durch die Verwendung von DIB könnte es bei der Filmbildung zu einer Mikrophasenseparation gekommen sein. Diese ist dann erst durch die Extraktion der nicht umgesetzten Komponenten erkennbar. Bei der F1-Membran hingegen kann kein Hinweis auf eine Mikrophasenseparation in den REM-Bildern erkannt werden.

Von der BAK 39-Membranen wurden ebenfalls REM-Aufnahmen angefertigt, welche in Abbildung 34 dargestellt sind. Im Gegensatz zu den Bildern der F1- und G1-Membranen ist beim Vergleich der Oberflächenbilder eine Veränderung der Beschaffenheit zu finden. So hat allgemein die Rauheit der Fläche zugenommen, und eine große Pore hat sich gebildet. Die Bruchkante hingegen weist keine Veränderung auf. Jedoch ist auf beiden Bildern eine poröse Struktur zu erkennen.

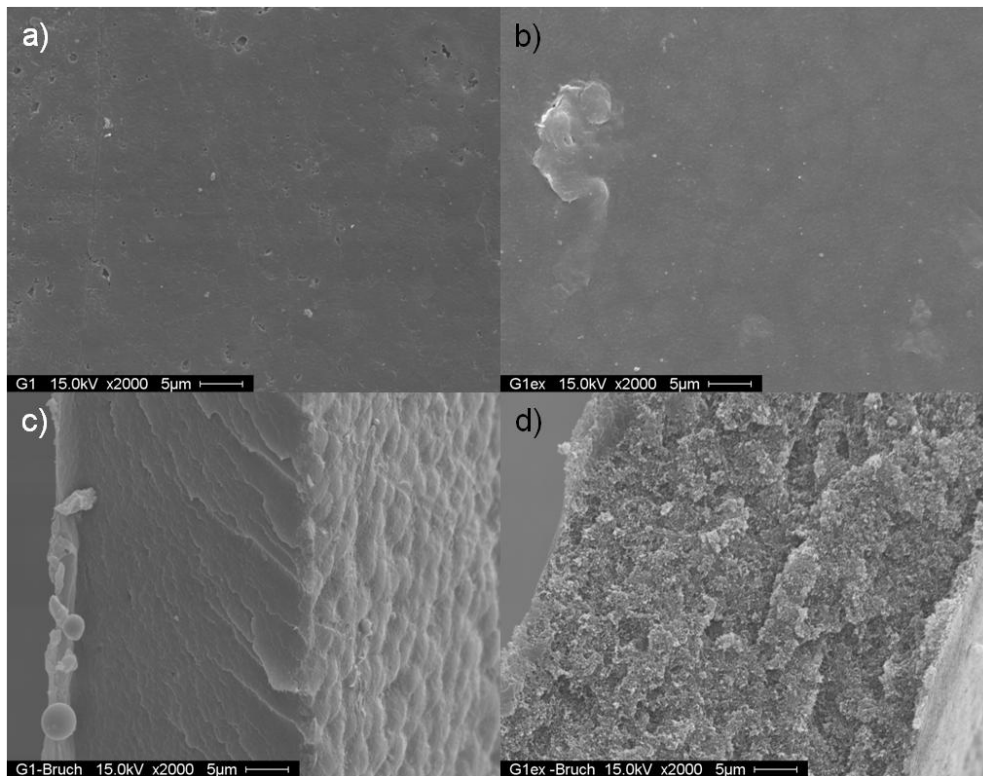


Abbildung 33: REM-Aufnahmen vor (a, c) und nach (b, d) der Extraktion von G1

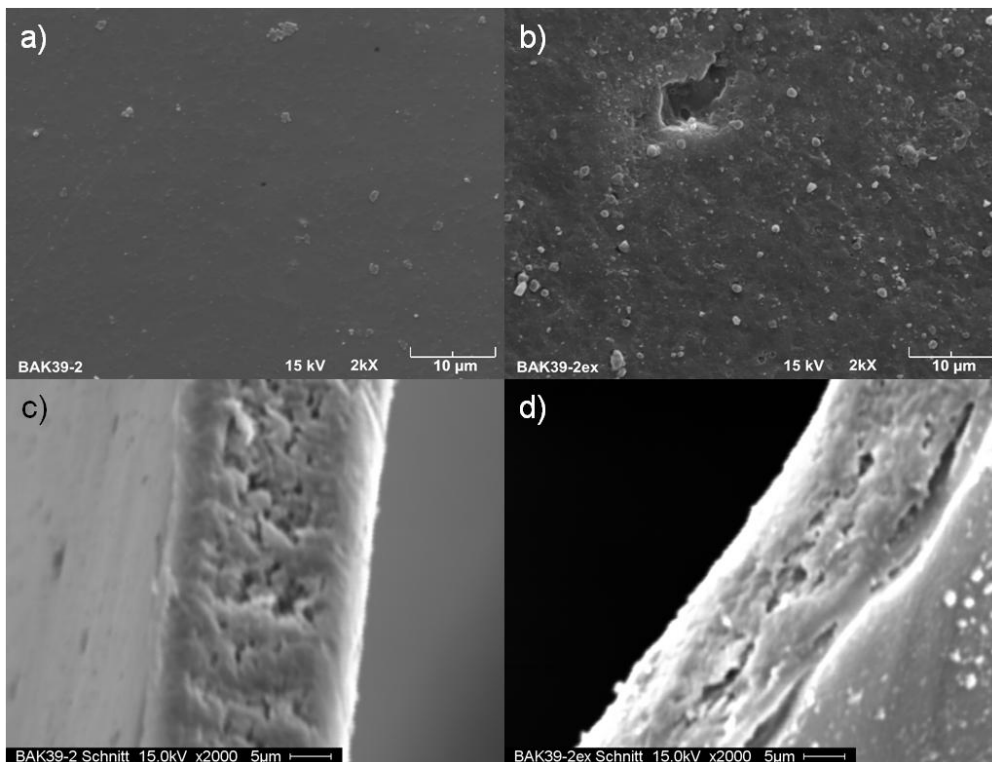


Abbildung 34: REM-Aufnahmen vor (a, c) und nach (b, d) der Extraktion von BAK 39

6.2.6 Zusammenfassung Membranentwicklung

In dieser Arbeit wurden sechs verschiedene Polymere für die Weiterverarbeitung als AEM dargestellt. Die Polymere 5-8 konnten in dieser Arbeit leider nicht zur AEM weiterentwickelt werden. Doch wie bereits in Kapitel 6.2.3 erwähnt, wurden in einem Projekt, welches auf dieser Arbeit aufbaut, die Polymere mittels Säure-Base-Blends in AEMs angewendet.

Für die Darstellung von Membranen aus 80% bromiertem PPO wurde zuerst die *ex situ* Methode angewendet. Dabei wurde ein Film aus BrPPO zur Aminierung in verschiedene Lösungen eingetaucht. Trotz Variationen der Expositionszeit und Temperatur wurden nur geringe Ionenaustauscherkapazitäten erreicht. Anschließend wurde versucht, mittels der *in situ* Methode AEMs darzustellen. Dabei wird das Diamin DABCO direkt zur Polymerlösung hinzugefügt, bevor die Membran entsteht. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Aminierung und die kovalente Vernetzung parallel erfolgen. Zu Beginn wurden nur Bruchstücke erhalten, so dass zur Bildung eines Films mit ausreichender mechanischer Stabilität verschiedene Polymere (siehe Abbildung 27) als passive Matrix in Erwägung gezogen wurden. Es wurden mittels einer theoretischen Inkrementmethode die Löslichkeitsparameter der Polymere berechnet, um daraus das optimale Polymer zu bestimmen. Zeitgleich wurden auch praktische Versuche mit allen Polymeren als Matrix durchgeführt. Die Summierung der einzelnen Gruppenbeiträge der Polymereinheiten zum Abgleich der Löslichkeitsparameter erwies sich als fehlerhaft, und die Ergebnisse stimmten mit den experimentellen nicht überein.

Die Umsetzung der verschiedenen Polymere aus Abbildung 27, sowie Polymer 9 mit BrPPO führte zu einer Vielzahl an Membranen. Von diesen wurde die Ionenaustauscherkapazität ermittelt und die mechanische Stabilität wurde subjektiv betrachtet. PVDF erwies sich in dieser Arbeit als bestes Polymer für die Anwendung als Matrix für BrPPO, sowohl was die subjektive mechanische Stabilität betrifft als auch aufgrund der erhaltenen IEC-Werte. Mit einem Gehalt von 80gew% PVDF wurden zwei unterschiedliche Membrantypen entwickelt. Für die F- und G-Membran wurde zur Einführung der Festionen DABCO als Diamin verwendet. Die G-Membran enthielt zusätzlich Diiodbutan zur Vergrößerung der Ionentransportkanäle. Im Kapitel 6.3 wird gezeigt, dass diese Vergrößerung zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Für beide Arten wurde die Menge des Diamins DABCO variiert, um den Vernetzungsgrad zu beeinflussen. Die theoretischen Betrachtungen wichen erheblich von den ermittelten experimentellen Vernetzungsgraden ab. Dies wurde bisher so in

der Literatur nicht untersucht. Bisher wurde die Annahme getroffen, dass der formale Vernetzungsgrad auch dem experimentellen entspricht, ohne diesen tatsächlich zu bestimmen. Die Beobachtungen in dieser Arbeit legen die Hypothese nahe, dass eine hohe Reaktivität zwischen DABCO und BrPPO vorliegen muss, um diese hohen Vernetzungsgrade zu erhalten.

Für die Darstellung einer AEM aus Polymer 9 war, anders als beim BrPPO, das Problem nicht die mechanische Stabilität, sondern eine starke Inhomogenität. Diese wurde behoben mit der Darstellung von BAK 39, einer Membran bestehend aus vier Komponenten. DABCO und Polymer 9 bringen die Eigenschaft zur Aminierung mit, und Diiodbutan und PSU-SO₂Li die Vernetzungsmöglichkeiten. Welche dieser jeweiligen Komponenten Einfluss auf die Eigenschaften hat, kann nicht genau ermittelt werden. Durch die hohe Komponentenanzahl war es nicht möglich, den Vernetzungsgrad über eine Variation der Stöchiometrie einzustellen. Deshalb wurde die Membran bei unterschiedlichen Temperaturen und für unterschiedliche Verdampfungszeiten untersucht und der Vernetzungsgrad bestimmt. Dabei fiel auf, dass die Reaktivität von DABCO in dieser Polymermischung nicht so groß ist, wie mit BrPPO und eine kovalente Vernetzung erst ab 100°C zu erhalten war. Durch die Möglichkeit, den Vernetzungsgrad über Zeit und Temperatur einzustellen, ist es möglich, im Gegensatz zur F- und G-Membran, ein breites Spektrum an unterschiedlichen Vernetzungsgraden herzustellen.

Die F- und G-Membran aus dem BrPPO und die BAK 39-Membran aus Polymer 9 sind die drei AEMs, welche für die weiteren Charakterisierungsarbeiten ausgewählt worden sind.

Als Ausblick für weiterführende Arbeiten an diesen Membranen bieten sich viele Optionen an. Zum einen kann für jeden Membrantyp das verwendete Diamin DABCO mit anderen Diaminen wie TMHDA, TMBDA oder TMEDA variiert werden, um so veränderte Eigenschaften zu erhalten. Zum anderen kann auch DIB durch andere Dihalogene ersetzt werden, um eine genaue Untersuchung der Einflüsse von Transportkanälen vornehmen zu können. Bei der Darstellung einer AEM aus BrPPO besteht die Möglichkeit, weitere Matrixpolymere zu testen und so die mechanische Stabilität (subjektiv betrachtet) der Membran weiter zu optimieren.

Es bleibt festzuhalten, dass in dieser Arbeit bereits viele Variationen zur Umsetzung der Polymere zu AEMs getestet worden sind. Jedoch bieten sich noch viele Möglichkeiten, die vorhandenen Systeme zu verändern.

6.3 Charakterisierung der Membranen

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchung der F- und G-Typ Membranen, sowie der BAK 39-Membran, vorgestellt. Zusätzlich wurde die kommerziell erhältliche A006-Membran von Tokuyama als Referenz charakterisiert. Zu Beginn wird nochmals auf die IEC-Messung verwiesen, inklusive der Daten vor und nach der Extraktion der Membranen. Dann werden die Leitfähigkeitsdaten sowie die Methanolaufnahme der Proben diskutiert. Abschließend wird die alkalische Stabilität der Filme dargestellt.

6.3.1 Bestimmung der Konditionen für IEC-Messungen

Um die Membranen in die OH^- -Form zu überführen, mussten sie in eine Hydroxid-Lösung eingelegt werden. Da es in der Literatur dazu keine einheitlichen Vorgaben gibt, wurden zu Beginn der Arbeit die Art der Hydroxid-Lösung, die Temperatur und der Zeitraum für den maximalen Austausch bestimmt. Das Austauschen der Ionen in alkalischer Lösung konkurriert gleichzeitig mit der alkalischen Stabilität und die Membran darf beim Ionenaustausch nicht oder nur wenig angegriffen werden. Deshalb wurde die Austauschtemperatur auf 25°C und 50°C festgelegt. Die Zeit wurde auf 24 h begrenzt, um einen Abbau der Membran zu verhindern und keine unnötig langen Schritte zur Darstellung einer AEM aufzubauen. In der einschlägigen Literatur wird für den Ionenaustausch sowohl Kaliumhydroxid- als auch Natriumhydroxid-Lösung verwendet. Deshalb wurde von beiden Hydroxiden eine 1 M Lösung hergestellt und die Membranen in diese eingelegt. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse am Beispiel der F1-Membran dargestellt.

Tabelle 22: Bestimmung der exp. Bedingungen für die IEC-Messungen am Beispiel der F1-Membran

Zeit	IEC [meq/g]	IEC [meq/g]	IEC [meq/g]	IEC [meq/g]
[h]	25°C NaOH	25°C KOH	50°C NaOH	50°C KOH
1	0,8	0,7	0,9	0,9
3	0,8	0,8	1,0	1,1
5	0,8	0,8	1,0	1,1
24	1,0	1,0	1,2	1,3

Bereits nach 1 h Expositionszeit konnte sowohl für 25°C als auch für 50°C ein IEC-Wert gemessen werden. Nach 3 h und 5 h konnte keine weitere Erhöhung des IEC-Wertes bei einer Temperatur von 25°C festgestellt werden. Erst ab 24 h erhöht sich der Wert auf 1,0 meq/g. Die Verwendung von wässriger 1 M NaOH oder wässriger 1 M KOH hatte bei 25°C keinen Einfluss auf die IEC-Werte. Bei der Versuchstemperatur von 50°C erwies sich die KOH-Lösung als besserer Ionenaustauscher. Bei 50°C konnte eine leichte Anhebung des IECs auch nach 3 h festgestellt werden und dann nochmals nach 24 h.

Bezugnehmend darauf, dass im Brennstoffzellenteststand ebenfalls KOH-Lösung eingesetzt wird, wurden die Membranen vor Bestimmung des IEC-Wertes bei 50°C für 24 h in 1 M KOH vorkonditioniert.

6.3.1.1 IEC- und Leitfähigkeitsmessungen von F- und G-Membranen

In Tabelle 23 sind alle IEC-Werte und Leitfähigkeiten vor und nach der Extraktion der F- und G-Membranen dargestellt. Wie bereits in Kapitel 6.2.2.1 festgestellt wurde, nehmen die IEC-Werte der Proben mit steigendem Vernetzungsgrad ab. Dies ändert sich auch nach der Extraktion nicht. Interessant ist jedoch, dass die Werte im Vergleich zu denen vor der Extraktion größer werden. Nur die G3-Membran bildet hier eine Ausnahme.

Tabelle 23: IEC-Daten, sowie Leitfähigkeit vor und nach Extraktion der F- und G-Membranen

Membran	Experimenteller Vernetzungsgrad [%]	IEC vor Extraktion [meq/g]	IEC nach Extraktion [meq/g]	Leitfähigkeit vor Extraktion [mS/cm ²]	Leitfähigkeit nach Extraktion [mS/cm ²]
F1	78	1,1	1,4	2,3	1,6
F2	79	1,0	1,4	1,8	1,0
F3	84	0,7	1,2	0,9	1,2
G1	76	1,1	1,3	5,4	3,2
G2	82	0,9	1,1	4,6	2,2
G3	84	0,6	0,3	2,5	0,5

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden die Proben in die Cl⁻-Form überführt. Wie auch die IEC-Werte nehmen die Leitfähigkeiten mit zunehmendem Vernetzungsgrad ab. Das ist im Einklang mit der These, dass sich bei einer erhöhten Vernetzung die Kanalstruktur verengt.^[138] Trotz der höheren Festionenkonzentration sinken deshalb die Ionenaustauscherkapazität und die Leitfähigkeit. Mit Einführung von zusätzlichem Diiodbutan in Membran G sollte sich die Kanalstruktur wieder aufweiten. Tatsächlich

konnten doppelt so hohe Leitfähigkeiten für die G-Proben festgestellt werden. Die Zugabe von Diiodbutan hatte also einen effektiven Nutzen.

Nach der Extraktion hingegen verringern sich die Leitfähigkeitswerte für F- und für die G-Membranen. Das steht im Gegensatz zu den IEC-Werten, welche angehoben wurden. Die einfachste Erklärung wäre, dass durch die Extraktion der Zugang zu den Festionen erleichtert worden ist und deshalb die IEC-Werte steigen. Es wurden aber auch quartäre Ammoniumgruppen extrahiert, die vor der Extraktion noch an der Leitfähigkeit beteiligt waren. Der erleichterte Zugang zu den Festionen kompensiert nicht den Verlust wichtiger quartärer Ammoniumgruppen für den Transport der Ionen.

6.3.1.2 IEC- und Leitfähigkeitsmessungen der BAK 39-Membranen

Die IEC-Werte und Leitfähigkeitsmessungen der BAK 39-Membran sind in Tabelle 24 aufgelistet. Mit höherem Vernetzungsgrad sinkt die Differenz zwischen den Messungen des IEC-Wertes vor und nach der Extraktion. Das bedeutet, dass bei kleineren Vernetzungsgraden quartäre Ammoniumgruppen aus der Membran bei der Extraktion entfernt werden. Bei Vernetzungsgraden ab 65% scheinen hauptsächlich Komponenten ohne leitfähige Eigenschaften verloren zu gehen.

Tabelle 24: IEC-Daten, sowie Leitfähigkeit vor und nach Extraktion der BAK 39-Membranen

Vernetzungsgrad [%]	IEC vor Extraktion [meq/g]	IEC nach Extraktion [meq/g]	Leitfähigkeit vor Extraktion [mS/cm ²]	Leitfähigkeit nach Extraktion [mS/cm ²]
56	2,9	2,2	2,5	2,4
60	2,9	2,4	2,6	3,2
65	2,4	2,4	2,5	2,2
70	2,4	2,3	3,0	3,0

Die Leitfähigkeiten sind vor und nach der Extraktion sehr stabil. Es kann keine aufsteigende oder abnehmende Tendenz unter den verschiedenen Vernetzungsgraden festgestellt werden. Die ermittelten IEC-Werte und Leitfähigkeitsdaten liegen dicht beieinander. Hinzu kommt dass die Impedanzmessungen einen gemessenen Fehler von 10-20% aufweisen.^[46]

Für die A006-Membran von Tokuyama wurde ein IEC-Wert von 1,1 meq/g und eine Leitfähigkeit von 11,9 mS/cm² ermittelt. Damit gleicht der IEC-Wert denen der F- und G-

Membranen. Die Leitfähigkeit ist jedoch deutlich höher im Vergleich zu den Systemen aus dieser Arbeit.

6.3.2 Methanolaufnahme

Für den Einsatz einer AEM in eine ADMFC ist deren MeOH-Aufnahme von großem Interesse. In dieser Arbeit wurde die DMFC mit maximal 4 M MeOH als Brennstoff betrieben. Deshalb wurde das Aufnahmeverhalten der Membranen in Wasser und 4 M MeOH bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es stellte sich heraus, dass die untersuchten Proben sowohl in Wasser wie auch in der MeOH-Lösung das gleiche Verhalten zeigten. Im folgenden Abschnitt wird deshalb ausschließlich von den Untersuchungen in 4 M MeOH berichtet und alle Daten beziehen sich automatisch auch auf die Wasseraufnahme.

Es wurden keine Aufnahmetests in reinem MeOH durchgeführt, da spätere DMFC-Messungen bei 80°C stattfinden sollten. Aufgrund eines Siedepunktes von 65°C würden 80°C für Aufnahmetests in reinem MeOH nicht erreicht werden können.

Für die Messungen wurden die extrahierten Membranproben verwendet. Bei Versuchsreihen mit unbehandelten Membranen wurde eine Massenabnahme der Proben beobachtet, da Komponenten vom MeOH extrahiert wurden.

6.3.2.1 Methanolaufnahme der F- und G-Membranen

In Abbildung 35 sind die MeOH-Aufnahmen der F- und G-Membranen über der Temperatur dargestellt. Bis auf die F1-Membran erreichen alle Proben ihre maximale Aufnahmekapazität bereits bei 25°C. Daraus lässt sich ableiten, dass sich die Struktur innerhalb der Membranen auch nicht bei höheren Temperaturen erweitert, um mehr Lösemittel aufzunehmen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die G-Membranen eine geringere Aufnahmekapazität aufweisen als die F-Membranen. Das ist auf die zusätzliche DIB Gruppe zurückzuführen. Durch diese wird eine erhöhte Hydrophobizität erzeugt, und die MeOH-Aufnahme sinkt. Generell ist die Aufnahmekapazität der Proben mit 7-14% sehr gering. Wie bereits in Kapitel 4.6 angesprochen, können AEMs eine Wasseraufnahme von bis zu 300% im unvernetzten Zustand erreichen. Durch die eingeführte kovalente Vernetzung ist es also tatsächlich möglich, die Aufnahme zu verringern und damit die mechanische Stabilität (subjektiv betrachtet) zu verbessern.

Diese geringe Aufnahme kann sich beim späteren Einsatz in der DMFC als positiv erweisen, denn eine geringe Aufnahme an Lösemittel sollte auch einen geringen Lösemitteldurchtritt bedeuten. Dieser stellt eines der Probleme in der DMFC dar. (siehe Kapitel 4.2)

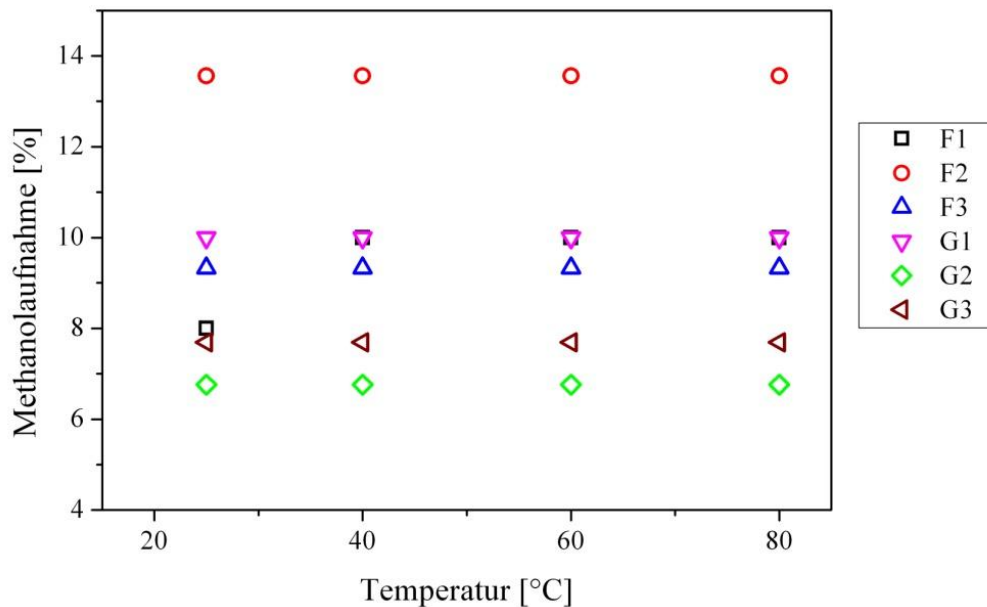


Abbildung 35: Methanolaufnahme der F- und G-Typ Membranen bei verschiedenen Temperaturen

6.3.2.2 Methanolaufnahme der BAK 39-Membranen

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse für die BAK 39-Membranen und der Referenzmembran A006 dargestellt. Die untersuchten Proben sind nach ihrem Vernetzungsgrad angegeben. Wie sehr schön zu erkennen ist, sinkt die MeOH-Aufnahme mit steigendem Vernetzungsgrad. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass der MeOH-Durchtritt in einer später operierenden DMFC geringer sein könnte, desto höher der Vernetzungsgrad ist. Im Vergleich zu den F- und G-Membranen ist der höchste Aufnahmewert nicht bereits bei 25°C erreicht, sondern steigt mit Erhöhung der Temperatur weiter an. Hier treten also noch strukturelle Veränderungen mit der Anhebung der Temperatur auf. Grundsätzlich lässt, im Vergleich zu den F- und G-Membranen, eine mehr als doppelt so hohe Aufnahmekapazität auf eine größere Hydrophilie schließen. In diesem Fall korrelieren die IEC-Werte aus der Tabelle 23 gut mit denen der MeOH-Aufnahme. Höhere IEC Werte führen auch zu höheren MeOH-Aufnahmen.

Die Tokuyama Membran A006 wurde unter den gleichen Bedingungen untersucht und zeigte eine Aufnahmekapazität von 48% bei 80°C. Damit stellt die kommerziell erworbene

Membran die Probe mit der höchsten Hydrophilie dar. Ob die A006-Membran damit auch den höchsten MeOH-Durchtritt in der ADMFC aufweist, wird in Kapitel 6.4 diskutiert.

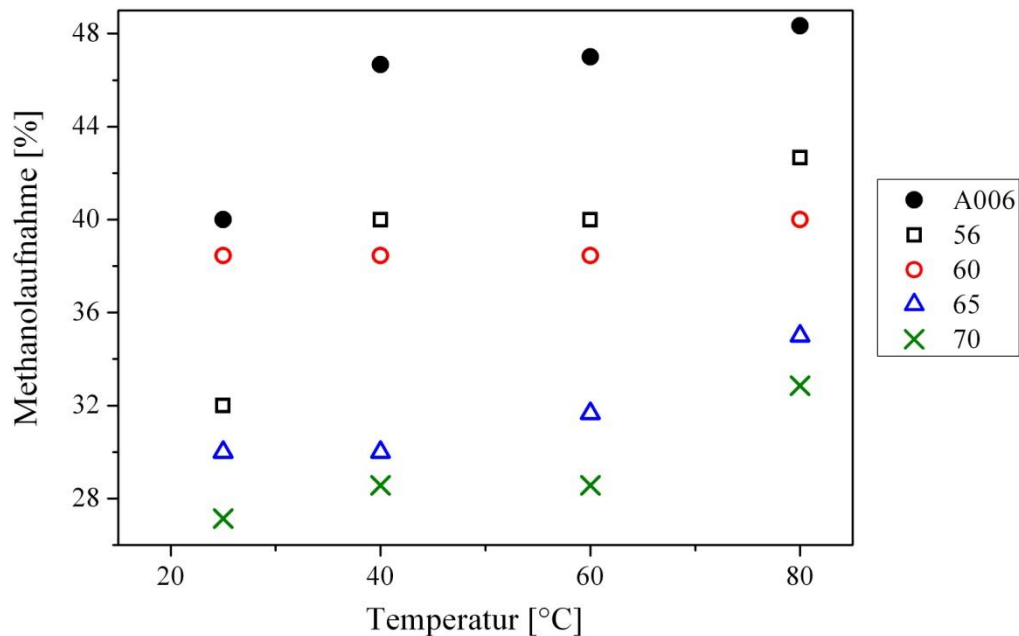


Abbildung 36: Methanolaufnahme BAK 39-Membran mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad bei verschiedenen Temperaturen

6.3.3 Alkalischer Stabilitätstest

Als Gegenstück zu der oxidativen Stabilität bei Kationenaustauschern wird bei Anionenaustauschermembranen die alkalische Stabilität untersucht. Im Kern werden bei beiden Tests die Langlebigkeit der Proben und ihr Degradationsverhalten bestimmt. Damit wird versucht, abzuschätzen, ab wann die Membran im Betrieb einer Brennstoffzelle degradiert und zum Leistungsverlust der Zelle beiträgt. Bei den Versuchen kann auch festgestellt werden, ob die chemische Stabilität so gering ist, dass sich ein Einbau in einen Teststand als nicht lohnenswert herausstellt.

Beim alkalischen Stabilitätstest wird die Degradation über die Leitfähigkeits- und Ionenaustauscherkapazitäts-Änderung bestimmt. Die Proben wurden für 1-10 Tage in 1 N KOH eingelegt. Sata et al.^[72] führten alkalische Stabilitätstests bei verschiedenen Temperaturen bis zu 75°C durch. Eine Erhöhung der Temperatur führte vor allem zu einer schnelleren Degradation. Um die Degradation zusätzlich zu beschleunigen, wurde in dieser Arbeit eine Temperatur von 90°C gewählt.

Die alkalische Stabilität der kommerziellen A006-Membran konnte nicht vermessen werden, da nicht ausreichend Material vorhanden war.

6.3.3.1 Alkalische Stabilität der F- und G-Membranen

In Abbildung 37 und 38 sind die erhaltenen IEC-Werte der untersuchten Membranen dargestellt. Wie zu erwarten, kam es in den ersten Tagen zu einem zusätzlichem Austausch der Hydroxidionen als Gegenionen und dies führt dann zu einer leichten Erhöhung des IEC-Wertes. Anschließend wurde erwartet, dass die beginnende Degradation zu einem Absinken der IEC-Werte führen würde. Jedoch verhalten sich die ermittelten Werte äußerst stabil. Der Anstieg des IEC-Wertes nach vier Tagen für die F3 und nach fünf Tagen für die F1-Probe ist jedoch beträchtlich. Dieser große Sprung kann mit einer erhöhten Absorption von Hydroxidionen erklärt werden. Eine Erklärung für die Ursache der erhöhten Absorption kann zurzeit leider nicht gegeben werden. Bei der G-Membran ist ein Anstieg der Ionenaustauscherkapazität bis zum letzten Tag zu bemerken. Sogar die G3-Membran erhöht ihren Wert auf das Niveau der G1- und G2-Probe.

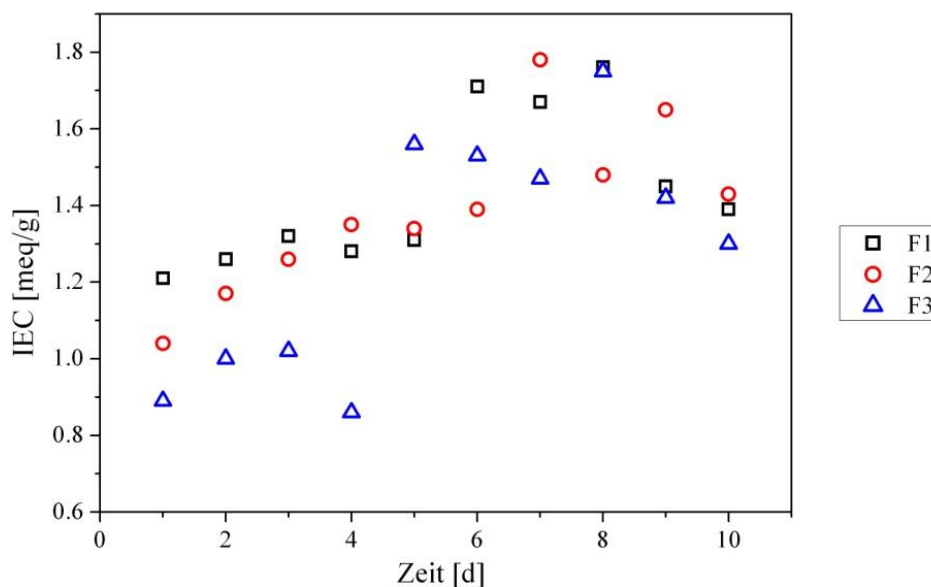


Abbildung 37: Entwicklung der IEC-Werte der F-Membranen nach unterschiedlicher Verweilzeit in 1 N KOH

Die erhaltenen stabilen IEC-Werte führen zu der Annahme, dass die gebildete kovalente Vernetzung zwischen DABCO und dem bromierten PPO sehr stabil ist und nicht oder nur

sehr wenig von den OH^- -Ionen angegriffen wird. Da die F-Membran an den letzten zwei Versuchstagen an Kapazität verliert, scheint die G-Membran eine höhere alkalische Stabilität aufzuweisen.

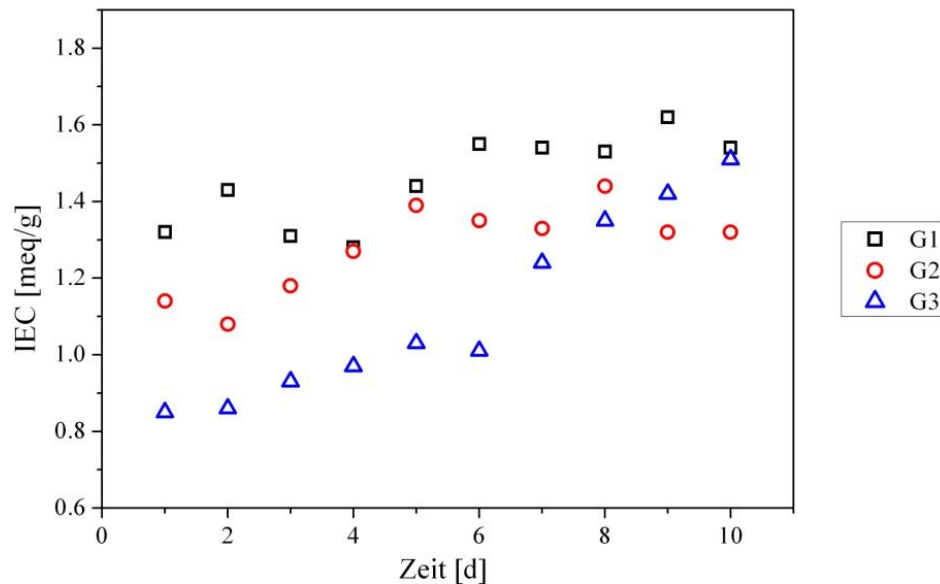


Abbildung 38: Entwicklung der IEC-Werte der G-Membranen nach unterschiedlicher Verweilzeit in 1 N KOH

In Abbildung 39 und 40 sind die Leitfähigkeiten der F- und G-Membranen dargestellt. Auch hier zeigen die Proben eine hervorragende Stabilität. Zu Beginn steigt die Leitfähigkeit leicht an und bleibt dann nahezu unverändert auf einem Niveau. In Abbildung 39 ist wie in Abbildung 37 ein Anstieg der Werte für die F3-Membran erkennbar. Auch hier findet ist das Phänomen der erhöhten Absorption.

Bezugnehmend auf die G-Membran ist auch die Abstufung zwischen den einzelnen Vernetzungsgraden sehr schön zu erkennen. Zwischen G3 und G2 beträgt die Differenz des Vernetzungsgrades nur 2% und trotzdem ist ein Einfluss auf den IEC-Wert und die Leitfähigkeit erkennbar.

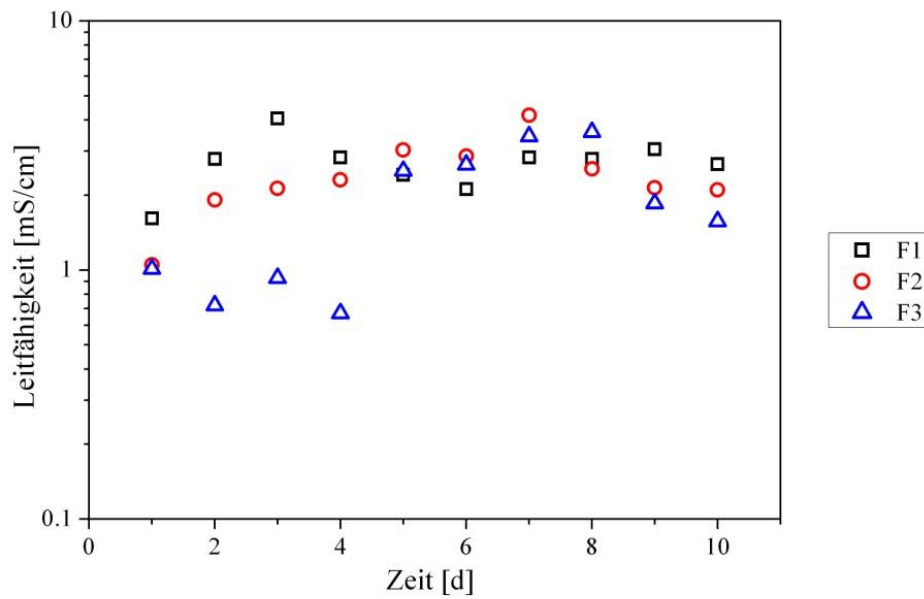


Abbildung 39: Entwicklung der Leitfähigkeit der F-Membranen nach unterschiedlicher Verweilzeit in 1 N KOH

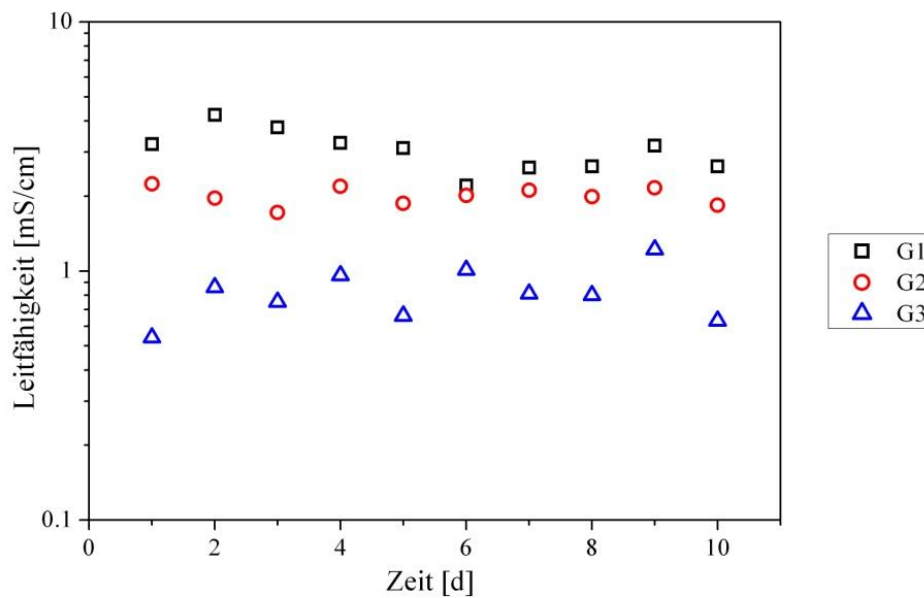


Abbildung 40: Entwicklung der Leitfähigkeit der G-Membranen nach unterschiedlicher Verweilzeit in 1 N KOH

Aus den erhaltenen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Membranen stabil sind. Die subjektiv betrachtete mechanische Stabilität der Proben verschlechterte sich jedoch.

Aufgrund der erhaltenen oder verbesserten Leitfähigkeitswerte wird davon ausgegangen, dass nicht die Festionen abgebaut werden, sondern die Matrix PVDF. Das PVDF im alkalischen keine große Stabilität aufweist ist bereits aus der Literatur bekannt.^[139, 140] Es wurde jedoch nicht mit einem solch drastischen Abbau gerechnet, denn das Polymer wurde in dieser Arbeit ausschließlich zur mechanischen Stabilität eingesetzt und erfüllte keine weiteren Funktionen. Um den Zerfall von PVDF zu erhärten, wurden die KOH-Lösungen der einzelnen Versuche mit einer Fluorid-Elektrode untersucht. Dabei konnten Fluorid-Ionen in signifikanter Konzentration gefunden werden. Dies stützt die These, dass die OH⁻-Ionen die Hauptkette des PVDF bevorzugter angreifen als die Bindung zwischen DABCO und BrPPO. Nach diesen Ergebnissen lässt sich sagen, dass eine Membran bestehend aus BrPPO und DABCO eine hohe alkalische Stabilität aufweist. Das Matrixpolymer müsste jedoch durch ein im basischen Milieu stabileres Polymer ersetzt werden, um die Langlebigkeit zu erhöhen.

6.3.3.2 Alkalische Stabilität der BAK 39-Membranen

In Abbildung 41 und 42 sind die IEC-Werte und Leitfähigkeiten der BAK 39-Membran dargestellt. Die Proben sind wieder nach ihrem Vernetzungsgrad aufgelistet. Anders als bei den F- und G-Membranen wurden die Proben nicht täglich vermessen, sondern nur an Tag 1, Tag 3, Tag 5, Tag 7 und Tag 10.

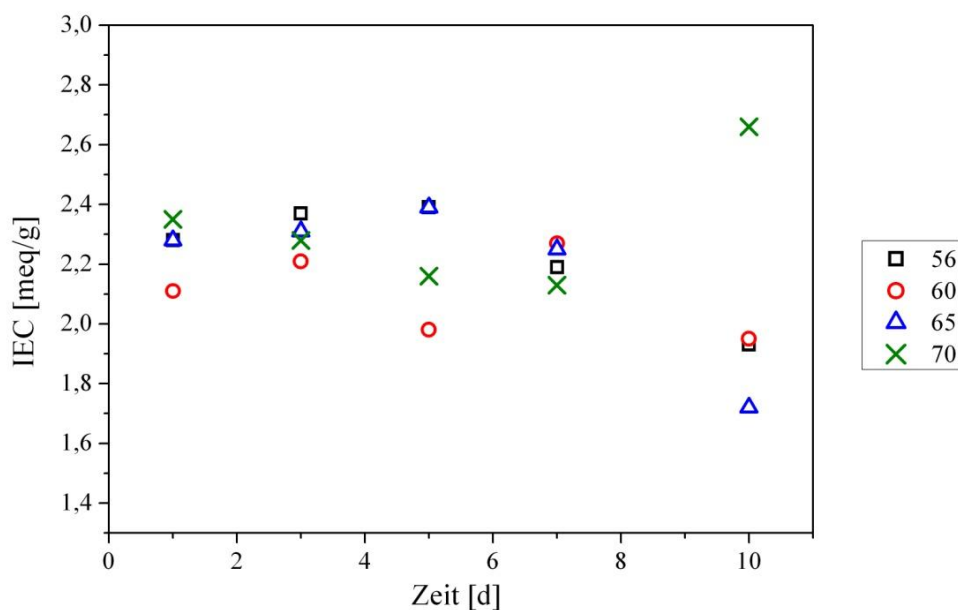


Abbildung 41: Entwicklung der IEC-Werte der BAK 39-Membranen nach unterschiedlicher Verweilzeit in 1 N KOH

Die ermittelten IEC-Werte, welche in Abbildung 41 gezeigt werden, liegen alle dicht beieinander und es kann keine Tendenz im Bezug zum Vernetzungsgrad festgestellt werden. Die Daten sind stabil und es wird keine Anhebung der IEC-Werte an den ersten Tagen beobachtet. Erst am letzten Tag sinkt der IEC-Wert der Vernetzungsgrade 56%, 60% und 65% ab. Nur der IEC-Wert der 70% vernetzten Probe steigt an. Daraus kann eine erhöhte alkalische Stabilität für höher vernetzte Systeme geschlossen werden.

In Abbildung 42 ist der Verlauf der Leitfähigkeit dargestellt. Die Cl^- -Leitfähigkeit der Probe mit 56% Vernetzungsgrad weist in den ersten Tagen einen leichten Anstieg auf. Aufgrund des geringen Vernetzungsgrades ist es vorstellbar, dass sich Komponenten ohne Festionenanteil abbauen und dadurch die Transportkanäle aufgeweitet werden. Die Vergrößerung der Kanäle führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit. Erst am letzten Tag fällt die Leitfähigkeit wieder ab. Wie auch die IEC-Werte sind die Leitfähigkeitsdaten der Proben stabil. Weiterhin wurde kein Verlust der mechanischen Stabilität festgestellt. Das legt die Vermutung nahe, dass die BAK 39-Membran mit der Grundstruktur von Polymer 9 eine hervorragende alkalische Stabilität besitzt.

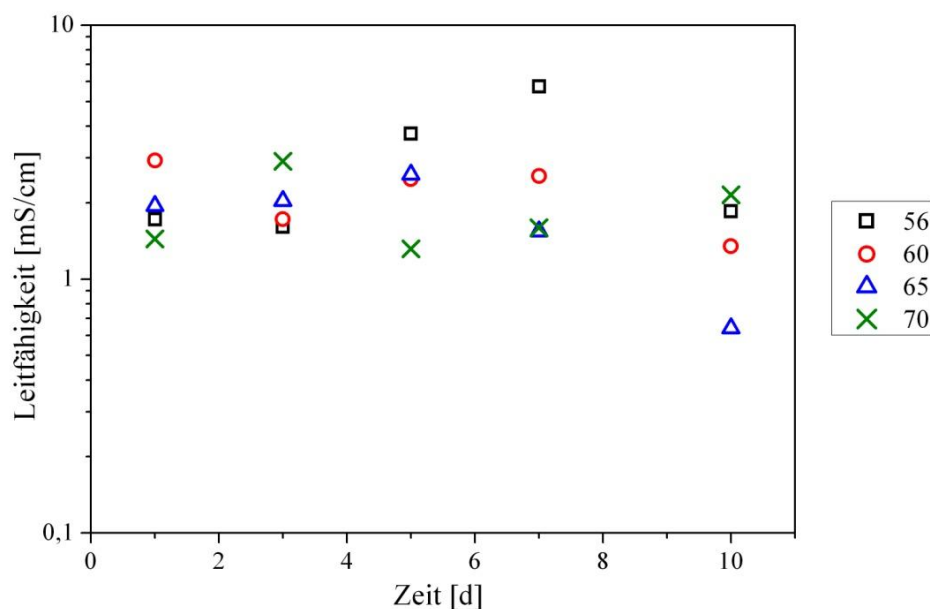


Abbildung 42: Entwicklung der Leitfähigkeit der BAK 39-Membranen nach unterschiedlicher Verweilzeit in 1 N KOH

Zusätzlich zu dieser Testreihe wurde eine BAK 39-Membran für 59 Tage in 1 N KOH bei 90°C eingelegt. Auch diese Membran war mechanisch immer noch stabil und wies einen IEC-

Wert von 2,3 meq/g auf. Die verwendete Probe wies einen Vernetzungsgrad von 68% auf und lieferte nach 59 Tagen noch eine Leitfähigkeit von 1,4 mS/cm². Dieser Wert ist geringfügig niedriger als der ermittelte für die 70% BAK 39 nach 10 Tagen. Die erhaltenen Daten nach 59 Tagen stärken die Annahme, dass die BAK 39-Membran sehr gute alkalische Stabilitäten besitzt.

6.3.4 Zusammenfassung

Die Membranen vom Typ F und G sowie die BAK 39 wurden in diesem Kapitel auf ihre IEC-Werte, Leitfähigkeiten, Methanolaufnahmefähigkeit und alkalische Stabilität geprüft. Zusätzlich wurden die Ergebnisse mit Daten der kommerziellen A006-Membran von Tokuyama verglichen. Es wurden die IEC-Werte und Leitfähigkeiten der Proben vor und nach der Extraktion bestimmt. Für die F- und G-Proben erhöhte sich nach der Extraktion der IEC-Wert leicht, die Leitfähigkeit hingegen fiel stark ab. Dies deutet daraufhin, dass während der Extraktion Komponenten mit und ohne Festionen entfernt wurden. Durch den Verlust an quartären Ammoniumgruppen sank die Leitfähigkeit. Der IEC-Wert stieg hingegen an, da die Struktur vergrößert wurde und nun an allen Positionen ein Ionenaustausch stattfand. Aufgrund der verengten Struktur vor der Extraktion wurde ein niedrigerer IEC-Wert gemessen als er tatsächlich vorlag.

Beim Vergleich der Leitfähigkeiten der F- und G-Membranen wurde festgestellt, dass die G-Membran höhere Werte aufweist. Dies kann auf die zusätzliche Verwendung von DIB zurückgeführt werden. Eine weitere Anhebung der Leitfähigkeit könnte unter Verwendung von Dihalogenen mit längeren Alkylketten möglich sein.

Die Proben der BAK 39-Membran wiesen einen höheren IEC-Wert auf als die Proben vom F- und G-Typ. Dies deutet auf eine höhere Festionenkonzentration hin. Das spiegelte sich auch in den MeOH-Aufnahmen wieder. Die BAK 39-Membranen wiesen deutlich höhere Aufnahmewerte auf, was auf eine hohe Hydrophilie hindeutet. Die G-Membran hingegen hatte die geringste Menge an MeOH aufgenommen. Durch das zusätzlich verwendete DIB wurde die Hydrophobie erhöht. Für die kommerzielle A006-Membran wurde ein IEC-Wert von 1,1 meq/g bestimmt, sowie eine MeOH-Aufnahme von fast 50%. Trotz des niedrigen IEC-Wertes weist die Probe die höchste Hydrophilie von allen untersuchten Systemen auf. Es wird vermutet, dass A006 den geringsten Vernetzungsgrad aller Proben aufweist und dies zu den hohen MeOH-Aufnahmen führt. Leider gibt es dazu keine Herstellerangaben. Mittels der

MeOH-Aufnahme ließen sich die einzelnen Vernetzungsgrade sehr gut voneinander unterscheiden, egal welcher Membrantyp untersucht wurde. So nahm die Probe mit dem niedrigsten Vernetzungsgrad das meiste MeOH auf und die Membran mit den höchsten Vernetzungsgrad das wenigste.

Bei Untersuchungen der F- und G-Membranen auf alkalische Stabilität wurde festgestellt, dass die Bindung zwischen DABCO und BrPPO wenig anfällig für einen Angriff von Hydroxidionen ist. Die IEC-Werte und Leitfähigkeiten waren durchaus stabil. Jedoch verringerte sich unter subjektiver Betrachtung die mechanische Stabilität, vermutlich weil die Matrix PVDF angegriffen wurde. Für das System DABCO + BrPPO müsste in weiterführenden Arbeiten eine andere geeignete Matrix eingesetzt werden.

Die BAK 39-Membran wies unabhängig vom Vernetzungsgrad eine hohe alkalische Stabilität auf. Die ermittelten IEC-Werte und Leitfähigkeitsdaten waren im Rahmen der Messgenauigkeit sehr stabil. Subjektiv betrachtet blieb auch die mechanische Stabilität erhalten. Selbst nach 59 Tagen in 1 N KOH bei 90°C wurden gute IEC-Werte und Leitfähigkeiten erhalten. Im Vergleich zu den F- und G-Proben kann die Stabilität zum einen auf das Fehlen der PVDF-Matrix zurückgeführt werden. Zum Anderen bietet die Verwendung von Polymer 9 in der BAK 39-Membran den Vorteil eine stabile Matrix einzusetzen, die parallel die Möglichkeit zur Bildung von quartären Ammoniumgruppen bietet. Aufgrund der hervorragenden alkalischen Stabilität, der hohen IEC- und Leitfähigkeitswerte bringt die BAK 39-Membran gute Eigenschaften für spätere DMFC-Messungen mit.

6.4 DMFC-Messungen

Neben der Darstellung von AEMs war es ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die entwickelten Membranen in einer DMFC anzuwenden. Die erhaltenen Strom-Spannungs-Kennlinien, sowie deren Leistungsdichte werden in den folgenden Abschnitten diskutiert. Die Filme wurden in einer aktiven und einer passiven DMFC vermessen. Von allen Proben wurden Kennlinien aufgenommen und mit den Daten der kommerziellen A006-Membran verglichen. Um den Widerstand des Gesamtsystems zu bestimmen, wurden während der passiven Messungen Impedanzspektren aufgezeichnet. Der passive Betrieb kann mit den aktiven Messungen nicht verglichen werden, da die Parametereinstellungen der Systeme nicht vergleichbar sind.

6.4.1 Passive Messung

Die passiven Messungen wurden, wie im Kapitel 7.10 beschrieben, selbstständig am ICVT durchgeführt. Die einfache Konstruktion der Zelle, die Verwendung von nicht optimierten GDEs, sowie die Selbstversorgung mit Sauerstoff aus der Umgebung führen zu nicht repräsentativen Ergebnissen. Die erhaltenen Leistungsdichten sind sehr gering im Vergleich zu den Leistungsdichten einer aktiven Zelle. Mit Hilfe dieser Messungen wurde nur eine Vorauswahl der Proben getroffen, um zu bestimmen, welche Filme sich für Untersuchungen in einer aktiven Zelle eignen.

Die Vermessung der Proben erfolgte potentiostatisch. Begonnen wurde mit der OCV (open cell voltage) und es wurde bis 100 mV in 50 mV Schritten die jeweilige Stromdichte bestimmt. Anschließend wurden die Stromdichten ausgehend von 100 mV in 50 mV Schritten gemessen. Die in den Diagrammen aufgetragenen Werte entsprechen einer Mittelung der Daten der Hin- und Rückmessung.

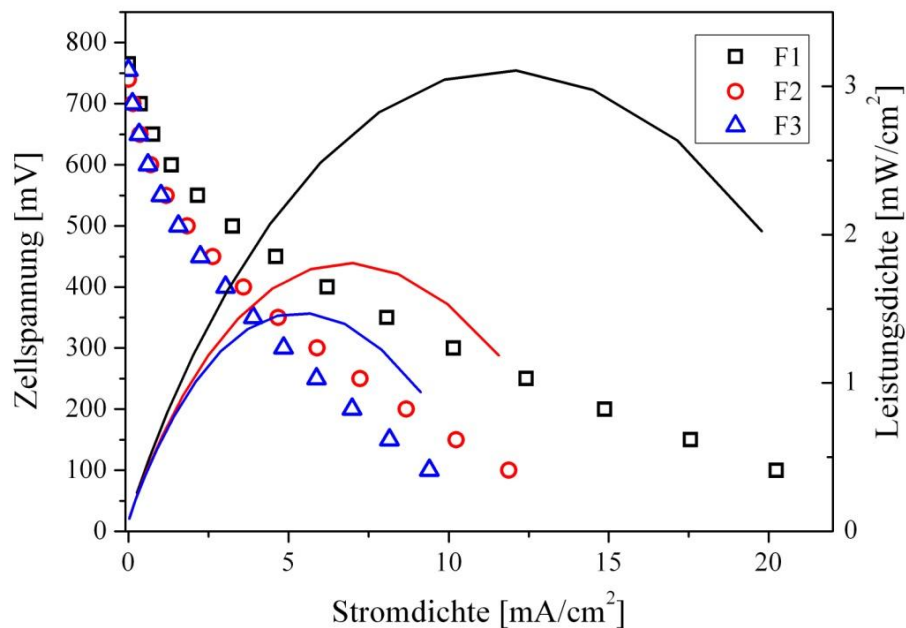


Abbildung 43: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte der F-Membranen

In Abbildung 43 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der F-Typ Membranen, sowie deren Leistungsdichte dargestellt. Die erhaltenen Kennlinien korrelieren sehr gut mit den bereits gewonnenen Erkenntnissen aus Kapitel 6.3. Dort wurde ein Anstieg des IEC-Wertes und der Leitfähigkeit bei abnehmendem Vernetzungsgrad beobachtet. In Abbildung 43 ist eine Steigerung der Leistungsdichte mit abnehmendem Vernetzungsgrad zu erkennen. Wie schon im Kapitel 6.3 ist auch bei den DMFC-Messungen hervorzuheben, dass die geringe Differenz

des Vernetzungsgrades von nur 6% zwischen F1 und F3 sich stark auf das Verhalten auswirkt. So wurde beim Betrieb der passiven DMFC eine Verdoppelung der Leistungsdichte von F3 zu F1 festgestellt.

In Abbildung 44 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der G-Typ Membranen, sowie deren Leistungsdichte dargestellt. Auch hier ist eine Steigerung der Leistungsdichte mit abnehmendem Vernetzungsgrad erkennbar. Die Differenz des Vernetzungsgrades zwischen G1 und G3 beträgt 8% und führt ebenfalls zu einer Verdoppelung der Leistungsdichte.

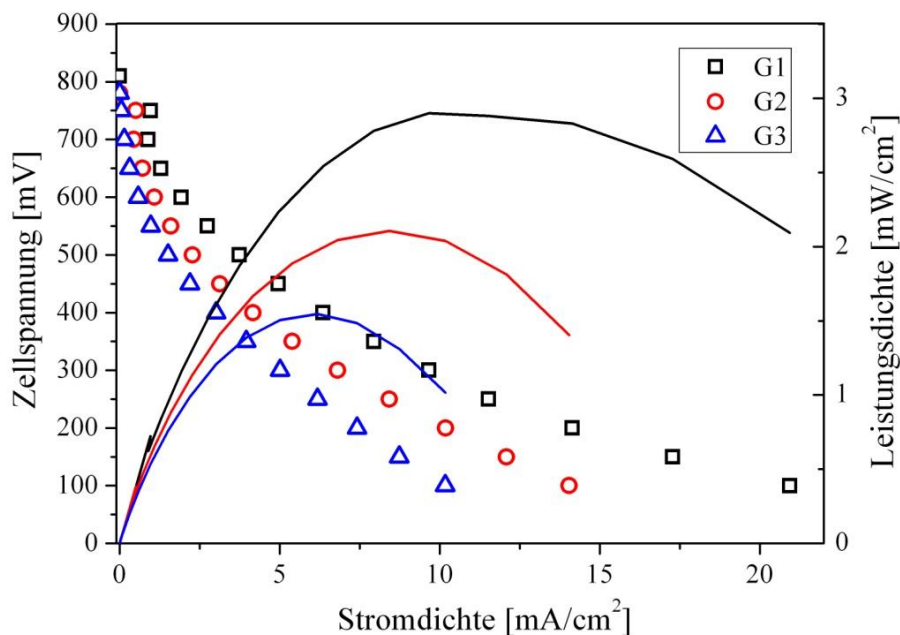


Abbildung 44: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte der G-Membranen

In Abbildung 45 werden die Strom-Spannungs-Kennlinien der F1- und G1-Probe als jeweils Beste der Membranreihe einander gegenüber gestellt. Zusätzlich sind die Messergebnisse einer BAK 39- und der kommerziellen A006-Membran gezeigt. Beim Vergleich der F1, G1 und A006-Probe kann eine Überlagerung der einzelnen Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet werden. Bei geringer Zellspannung sind die erhaltenen Stromdichten der F1- und G1-Probe etwas höher als die der A006-Membran. Dennoch ist dieser Unterschied so gering, dass er im Fall der passiven DMFC als Messungenauigkeit eingestuft werden kann. Es bleibt festzuhalten, dass die dargestellten F- und G-Membranen in diesen Messungen gleichwertig zu der kommerziellen A006-Membran von Tokuyama sind. Die getestete BAK 39-Probe wies einen Vernetzungsgrad von 56% auf und zeigte die geringste Leistungsdichte von allen Filmen. Aufgrund der guten Ergebnisse in der Charakterisierung war dieses Ergebnis

überraschend. Trotzdem wurde die Membran auch in der aktiven Zelle vermessen, um unter optimierten Bedingungen bessere Messdaten gewinnen zu können.

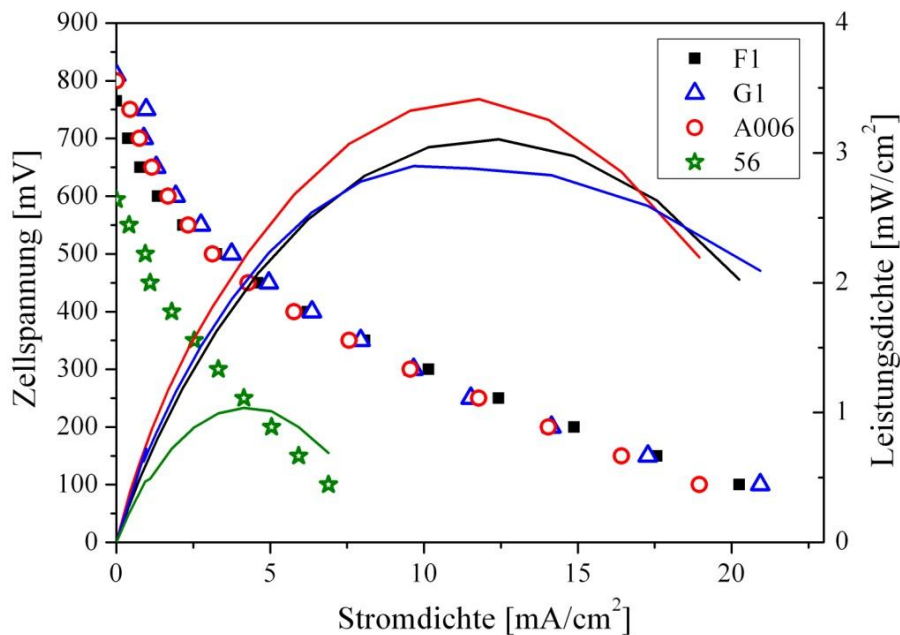


Abbildung 45: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte der Membranen im Vergleich

Anschließend an die Aufnahmen der Strom-Spannungs-Kennlinien der unterschiedlichen Proben, wurden Impedanzmessungen des Gesamtsystems durchgeführt. Es wurde in einem engen Frequenzbereich zwischen 1 KHz und 100 kHz gemessen. In Tabelle 25 sind nochmals die einzelnen Vernetzungsgrade der Membranen und die Zellimpedanzen Z für die einzelnen MEAs angegeben. Die Benennung erfolgt über die untersuchte Membran, da jedes System die gleichen GDEs enthält.

In Tabelle 25 ist eine Erhöhung der Zellimpedanz mit zunehmendem Vernetzungsgrad zu erkennen. Das ist konform mit den Leitfähigkeitsmessungen der reinen Proben, bei welchen auch eine Erhöhung der Impedanzwerte festgestellt wurde. Die F-Typ-Membran weist eine größere Steigerung des Widerstandes auf als die G-Typ-Membran. Die Ursache hierfür liegt in dem leicht vergrößerten Netzwerk der G-Probe. Die Zugabe von DIB führt dazu, dass eine Anhebung des Vernetzungsgrades einen geringen Einfluss auf die Impedanzmessungen ausübt als bei der F-Probe zu beobachten ist. Für die A006-Membran wurde eine Zellimpedanz von $7,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bestimmt. Dieser Wert befindet sich zwischen den Daten der F1- und der G1-Probe. Wie schon bei den Strom-Spannungs-Kennlinien kann die Aussage getroffen werden, dass die verschiedenen Systeme gleichwertig zu einander sind. Die BAK

39-Membran wies den geringsten Vernetzungsgrad von allen getesteten Systemen auf. Deshalb wirkt der Widerstandswert relativ hoch. Die experimentell bestimmten Leitfähigkeitsdaten der reinen Membran aus dem Kapitel 6.3.1.2 sind verglichen mit denen der anderen Membranproben höher. Als Ursache für die starke Abweichung der Vorcharakterisierung der BAK 39-Probe und den DMFC-Ergebnissen werden die verwendeten GDEs betrachtet. Diese sind nicht optimiert und scheinen für die BAK 39-Proben keine so gute Kompatibilität aufzuweisen, wie für die F- und G-Membranen.

Tabelle 25: Zellimpedanzen bei 300 mV und 1 kHz

MEA	Z [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Experimenteller Vernetzungsgrad [%]
F1	8,7	78
F2	16,3	79
F3	33,7	84
G1	6,9	76
G2	8,7	82
G3	28,9	84
BAK 39	20,2	56
A006	7,9	-

6.4.2 Aktive Messungen

Die ersten aktiven DMFC-Messungen wurden während eines Aufenthaltes an der Universität in Surrey in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Varcoe durchgeführt. Es wurde galvanostatisch mit einem Elektrolyten bestehend aus 2 M MeOH / 1M KOH bei einem Fluss von 4 ml/min und 50°C gearbeitet. Mittels Sprühverfahren wurde ein Pt black als Kathode und Pt/Ru black als Anode aufgetragen. Auf der Kathodenseite wurde reiner Sauerstoff eingeleitet. Vor Messbeginn wurde die eingebaute Probe 1 h mit 1 M KOH aktiviert. Es wurde eine F1-Membran, sowie eine BAK 39-Membran vor und nach Extraktion vermessen.

In Abbildung 46 sind die erhaltenen Strom-Spannungs-Kennlinien der vermessenen Membranen abgebildet. Wie auch schon in den vorangegangenen Kapiteln erfolgt die Benennung der BAK 39-Membran über den Vernetzungsgrad. In diesem Fall wurde eine Probe mit einem Vernetzungsgrad von 45% vor (v) und nach (n) der Extraktion vermessen. Es

ist zu erkennen, dass die Leistungsdichte der BAK 39-Probe eine starke Verbesserung durch die Extraktion erfährt. Die Leitfähigkeitsdaten aus dem Kapitel 6.3.1.2 zeigen vor und nach der Extraktion der Proben keine eindeutige Tendenz der Verbesserung oder Verschlechterung. Aus diesen Werten konnte eine solche Leistungssteigerung in der DMFC nicht vorhergesehen werden. Das Auswaschen der Komponenten scheint einen großen Einfluss auf die Kanalbildung in der Membran zu haben. Für alle anschließenden Messungen wurden nur noch extrahierte BAK 39-Proben verwendet.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie der F1-Probe ist besser als die der 45v-Probe. Der Unterschied zu der Kennlinie von 45n ist jedoch beträchtlich. So erreicht die F1-Membran eine max. Leistungsdichte von 2,0 mW/cm² und 45n von 5,1 mW/cm². Die Ergebnisse der DMFC-Messungen an der Universität von Surrey zeigen eine deutliche Steigerung der Leistungsdichten nach Extraktion der Proben.

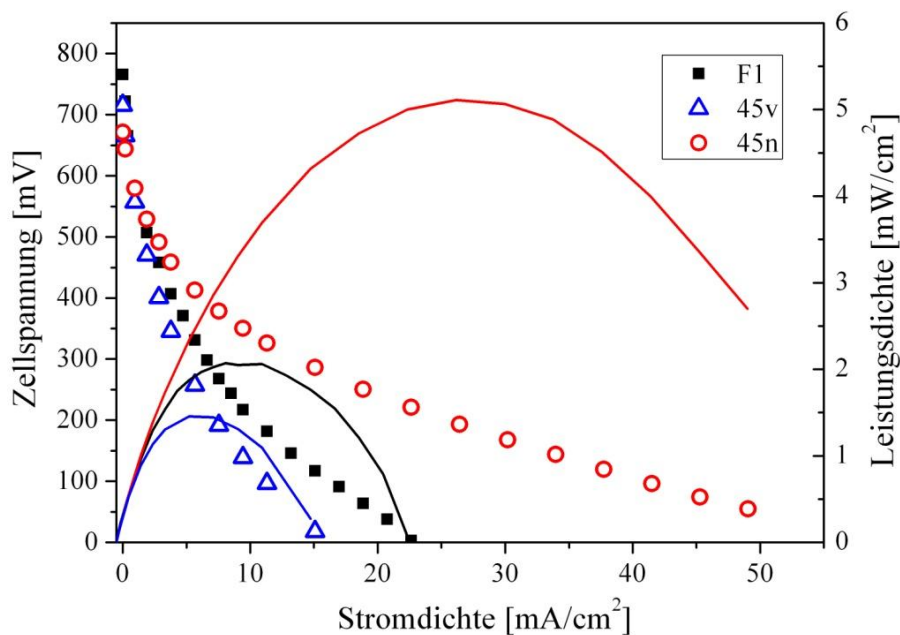


Abbildung 46: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte von F1 und BAK 39 vor und nach Extraktion; Anode: 4 mg PtRu/C; Kathode: 2 mg Pt/C

Weitere aktive DMFC-Messungen wurden beim ZSW in Ulm von Herrn Dr. Gogel, wie in Kapitel 7.10 beschrieben, durchgeführt. Zu Beginn der Untersuchungen wurden verschiedenen Zusammensetzungen des Elektrolyten getestet. Verschiedene Konzentrationen wurden bereits von anderen Arbeitsgruppen untersucht und es wurde festgestellt, dass jedes MEA-System seine eigenen optimalen Konzentrationen besitzt.^[46, 117] In dieser Arbeit wurden die Messung der Elektrolytzusammensetzung an der F1- und an der A006-Membran

durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 und 48 dargestellt. Um eine bessere Übersicht zu erhalten sind in den Diagrammen keine Leistungsdichten angegeben.

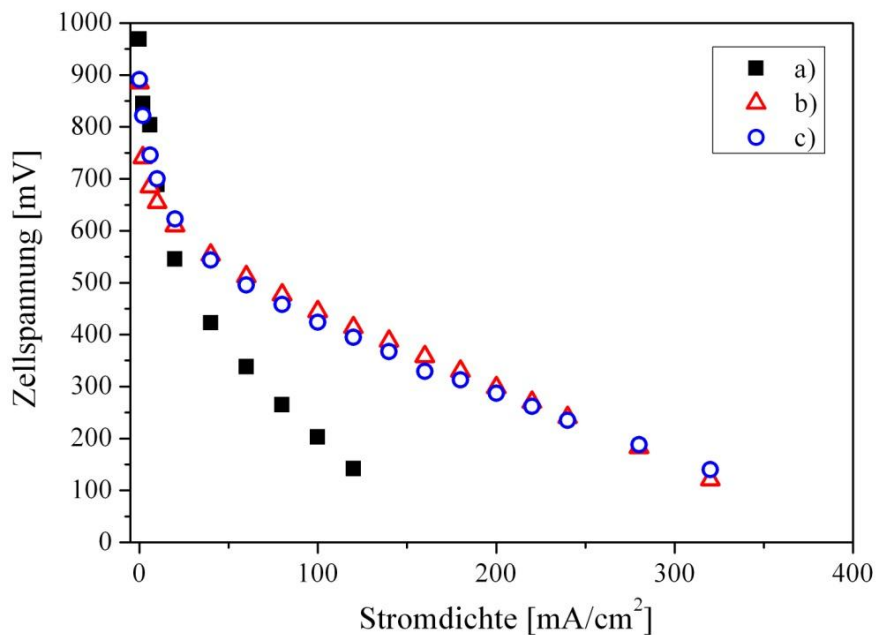


Abbildung 47: Abhängigkeit der Zelleistung vom Elektrolyten am Beispiel der F1-Membran; a) 1 M MeOH / 1 M KOH; b) 1 M MeOH / 5 M KOH; c) 4 M MeOH / 5 M KOH; Anode: 5 mg PtRu/cm²; Kathode: 5 mg Pt/cm²; Messungen durch Herrn Dr. Gogel, ZSW Ulm

Die geringste Zelleistung wurde unter Verwendung eines Elektrolyten bestehend aus 1 M MeOH / 1 M KOH erhalten. Durch Anhebung der KOH-Konzentration im Elektrolyten auf 5 M steigen die Strom-Spannungs-Kennlinien beider Membranen deutlich an. Der Anstieg wird auf eine erhöhte Diffusion von OH⁻-Ionen durch die Membran, aufgrund eines Konzentrationsunterschiedes zwischen Anoden- und Kathodenraum, zurückgeführt. Ein weiterer wichtiger Aspekt des Anstieges der Zelleistung ist in der Anhebung des pH-Wert zu finden. Die Aktivitäten der Kathode und der Anode sind stark vom pH-Wert abhängig und üben einen größeren Einfluss auf das System aus als die Leitfähigkeit der verwendeten Membranen.^[26, 141, 142]

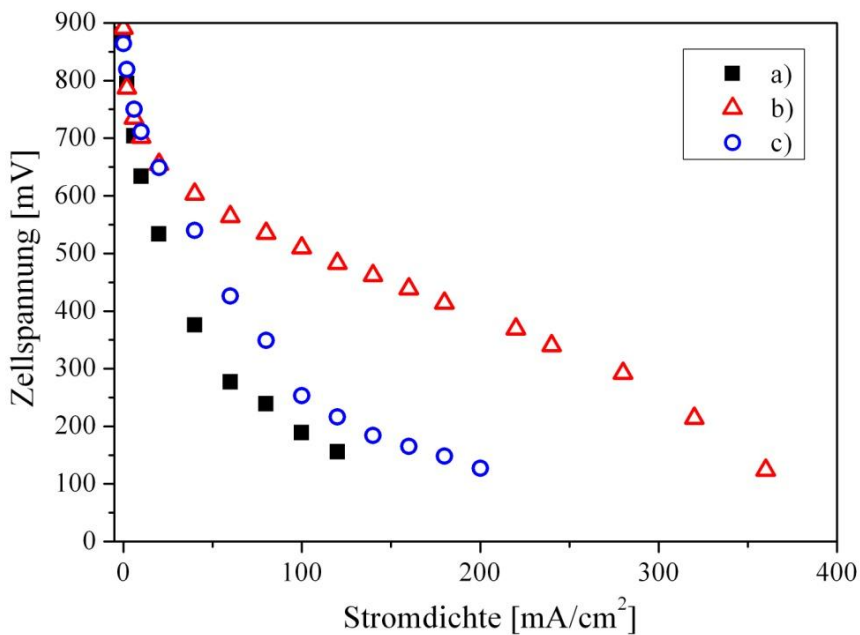


Abbildung 48: Abhängigkeit der Zelleistung vom Elektrolyten am Beispiel der A006-Membran; a) 1 M MeOH / 1 M KOH; b) 1 M MeOH / 5 M KOH; c) 4 M MeOH / 5 M KOH; Anode: 5 mg PtRu/cm²; Kathode: 5 mg Pt/cm²; Messungen durch Herrn Dr. Gogel, ZSW Ulm

Um die Leistung der Zelle zu steigern, wurde die MeOH-Konzentration im Elektrolyten auf 4 M MeOH / 5 M KOH erhöht. Unter Verwendung dieses Brennstoffgemisches konnte keine Veränderung der Strom-Spannungs-Kennlinie für die F1-Membran festgestellt werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinie der A006-Probe fällt hingegen stark ab. Die Zellspannung der A006-Probe wird also stärker von der MeOH-Konzentration beeinträchtigt als die der F1-Probe. Verursacht wird das durch einen erhöhten MeOH-Durchtritt von der Anodenseite zur Kathodenseite. Anstatt des Sauerstoffs reagiert dann Methanol an der Kathode, was sich in einer Abnahme der Zellspannung bemerkbar macht.

In Abbildung 49 sind Strom-Spannungs-Kennlinien der F1- und der A006-Probe, sowie deren Leistungsdichten bei Verwendung eines Elektrolyten, bestehend aus 4 M MeOH / 5 M KOH, einander gegenüber gestellt. Aufgrund des MeOH-Durchtritts der A006-Membran wird mit der F1-Membran eine bessere Zelleistung erhalten. Die Auswirkungen der Zusammensetzung des Elektrolyten spiegelt sich auch in der Zellimpedanz Z wieder.

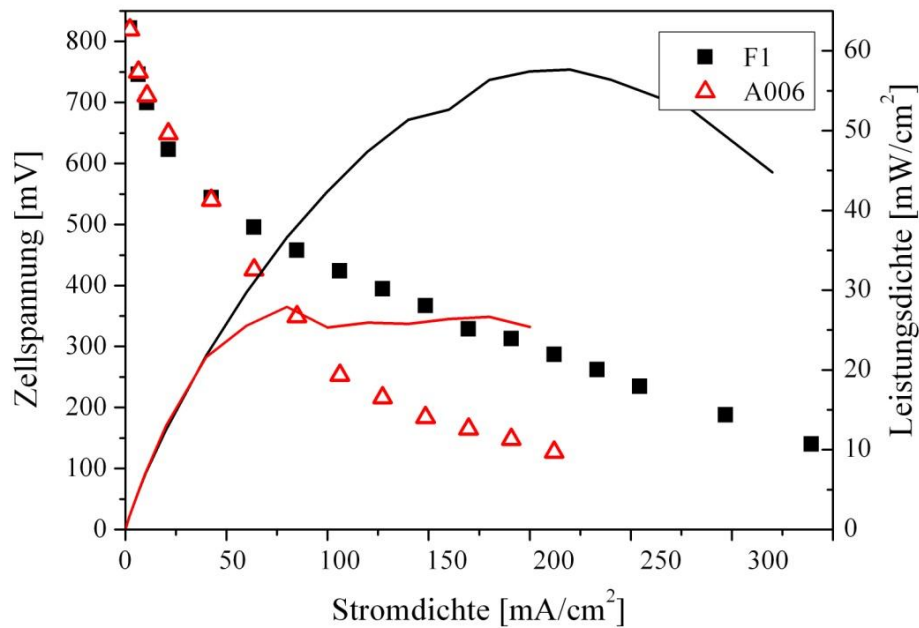


Abbildung 49: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte von F1 und A006 mit Elektrolytzusammensetzung 4 M MeOH / 5 M KOH; Messungen durch Herrn Dr. Gogel, ZSW Ulm

In Tabelle 26 sind die *in situ* gemessenen Zellimpedanzen der einzelnen Versuche wiedergegeben. Bei beiden Proben ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit mit erhöhter KOH-Konzentration zunimmt und dann mit einer Erhöhung der MeOH-Konzentration wieder sinkt. Die A006-Membran weist insgesamt eine niedrigere Zellimpedanz auf als die F1-Probe. Dies kann über die unterschiedlichen Dicken der Membranen erklärt werden. Mit einer Dicke von 40 μm verursacht die F1 einen höheren Widerstand als A006 mit 28 μm . Dass die erhaltene Kennlinie der F1 besser als die der A006 ist, wird auf die geringere MeOH-Aufnahme von F1 (10%) im Vergleich zu A006 (48%) zurückgeführt. Diese Werte korrelieren direkt mit dem Methanoldurchtritt durch die Membran. Die hohe Vernetzung zusammen mit der erhöhten Hydrophobie und der geringen MeOH-Aufnahme führt zu einer besseren Anwendbarkeit der F1-Membran in DMFCs verglichen mit der A006-Membran.

Tabelle 26: Zellimpedanzen bei 100 mA/cm² und 1 kHz, Messungen durch Herrn Dr. Gogel, ZSW Ulm

Probe	Z [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Z [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Z [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
	1 M MeOH / 1 M KOH	1 M MeOH / 5 M KOH	4 M MeOH / 5 M KOH
F1	0,9	0,5	0,7
A006	0,4	0,2	0,3

Nach hausinternen Studien über die Optimierung der Katalysatoren auf Anoden- und Kathodenseite am ZSW in Ulm, wurden weitere DMFC-Tests durchgeführt. In Abbildung 50 sind die Ergebnisse einer BAK 39-, einer F2- und einer A006-Membran dargestellt. Bei der BAK 39-Probe handelt es sich um einen extrahierten Film mit einem Vernetzungsgrad von nur 37%. Die Testreihe wurde, wie in Kapitel 7.10 beschrieben, mit Pd/CeO₂ an der Anode und FeCo an der Kathode durchgeführt und als Elektrolyt wurde 4 M MeOH / 5 M KOH verwendet. Wie gut zu erkennen ist, überlagern sich alle Strom-Spannungs-Kennlinien. Aufgrund der im ZSW optimierten MEAs ist es gelungen, eine max. Leistungsdichte von 130 mW/cm² für die F2-Membran zu erzielen, sowie fast 120 mW/cm² für die BAK 39-Membran. Verglichen mit den Leistungsdichten aus Abbildung 49 zeigt diese Messung eine deutliche Verbesserung der Leistungsdaten. Leider wiesen alle Membranen einen MeOH-Durchtritt auf, welcher eine höhere Zelleistung verhindert. In zukünftigen Arbeiten wäre es gut, eine BAK 39-Probe zu testen, deren Vernetzungsgrad höher ist, um so durch eine erhöhte Hydrophobie den MeOH-Durchtritt zu verringern. Die F2-Probe erzielte vor allem deshalb ein solch gutes Ergebnis, weil sie mit einer Dicke von nur 10 µm dargestellt wurde. Dies förderte jedoch den Methanoldurchtritt.

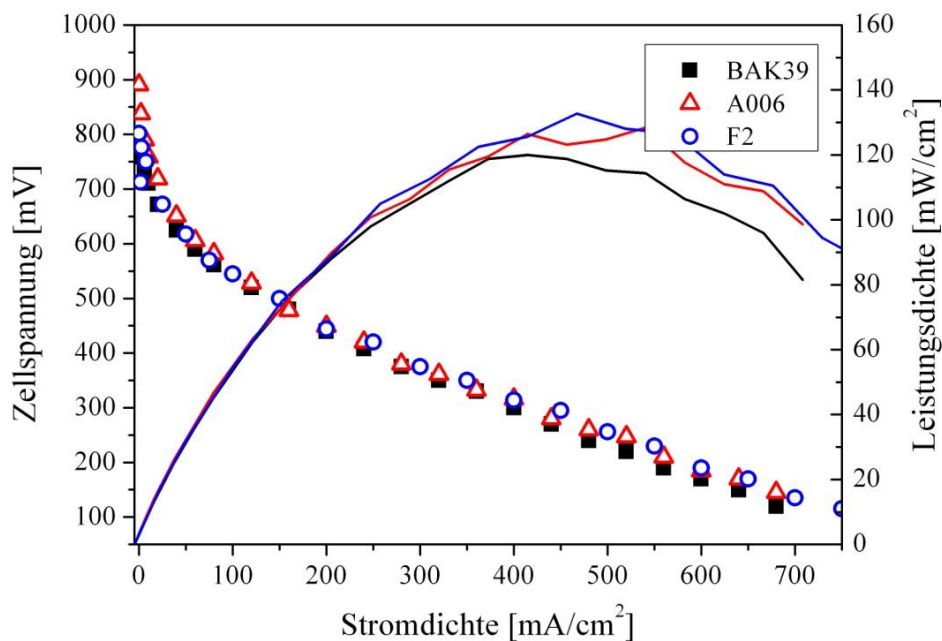


Abbildung 50: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte von BAK 39 (37%), A006 und F2; Anode: 6% Pd/CeO₂/C; Kathode: 4% FeCo/C; Messungen durch Herrn Dr. Gogel, ZSW Ulm

Anhand dieser Messung ist gut zu erkennen, dass die BAK 39-Membran sich für den Einsatz in einer alkalischen DMFC eignet. Es werden nur die passenden Katalysatoren benötigt und

optimierte Bedingungen. Grundsätzlich muss festgehalten werden, dass für jedes System für jeden neuen Membrantyp wieder neu optimiert werden muss.

6.4.3 Zusammenfassung

Die BAK 39-, die F- und G-Membranen, sowie die kommerzielle A006-Probe wurden in diesem Kapitel in verschiedenen DMFC-Prüfständen untersucht. Es wurde mit einer aktiven und einer passiven DMFC gemessen, mit sehr unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Zum einen wurde der aktive Teststand bei 80°C und mit reinem Sauerstoff auf der Kathodenseite betrieben, während der passive Teststand sich bei 25°C selbstatmend war. Weiterhin wurden in den Testreihen unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen und Katalysatoren verwendet.

Zu Beginn wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien und Leistungsdichten der F- und G-Membranen in der passiven DMFC bestimmt. Im Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.3 sank die erhaltene Leistungsdichte mit zunehmenden Vernetzungsgrad der Probenreihe. Trotz der geringen Differenz des Vernetzungsgrades zwischen der F1 und F3, sowie zwischen der G1 und G3, wurde eine Verdoppelung der Leistungsdichte festgestellt. Das belegt, wie wichtig eine genaue Einstellung des Vernetzungsgrades bezogen auf die später erhaltene Zelleistung ist, da eine geringfügige Erhöhung des Vernetzungsgrads erheblichen Einfluss hat. Neben der Bestimmung der Leistungsdichten wurden auch die Impedanzwerte des Gesamtsystems bestimmt. Auch hier ist eine Erhöhung der Zellimpedanz mit steigendem Vernetzungsgrad erkennbar. Im Vergleich zum F-Membrantyp besitzt der G-Membrantyp eine geringere Zellimpedanz. Das kann wiederum mit der Hypothese der Netzwerkerweiterung durch die Zugabe von zusätzlichem DIB erklärt werden. Dadurch steigt der Impedanzwert der G-Proben mit Zunahme des Vernetzungsgrades langsamer an.

Zusätzlich zu den F- und G-Membranen wurden passive Messungen mit der BAK 39- und der kommerziellen A006-Membran von Tokuyama durchgeführt. In Abbildung 40 wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien der F1-, G1-, A006- und BAK 39-Proben einander gegenüber gestellt. Die Filme F1, G1 und A006 zeigen fast identische Kennlinien. Die BAK 39 hingegen, zeigt eine sehr schlechte Leistungsdichte, obwohl der Widerstandswert des Systems vergleichbar mit dem der F2-Probe ist. Eine schlechte Anbindung der GDE mit der Membran oder keine gute Verträglichkeit mit dem verwendeten Katalysator könnten Ursachen für die schlechte Leistung der BAK 39-Probe in der passiven DMFC sein.

Die ersten Messungen in einer aktiven Zelle wurden an der Universität von Surrey durchgeführt. Die wichtigste Erkenntnis, die bei diesen Messungen gewonnen werden konnte, ist, dass eine extrahierte BAK 39-Probe, wesentlich bessere Leistungsdaten liefert als ein unbehandelter Film. Das Entfernen von nicht vernetzten Komponenten aus der Membran führt zu einem erweiterten Kanalsystem für den Transport von Ionen. Es konnten Leistungsdichten bis zu $5,1 \text{ mW/cm}^2$ gewonnen werden, wohingegen die nicht extrahierte Form nur eine max. Leistungsdichte von $1,5 \text{ mW/cm}^2$ aufwies. Auch eine F1-Membran wurde vermessen und eine max. Leistungsdichte von $2,0 \text{ mW/cm}^2$ erhalten. Verglichen mit einer Messung in einer passiven DMFC zeigte diese Messreihe, dass die BAK 39-Membran in aktiven Tests gleichwertig, wenn nicht sogar besser abschneiden kann als die F-Probe.

Die aktiven DMFC-Tests beim ZSW in Ulm, welche von Herrn Dr. Gogel durchgeführt wurden, beschäftigten sich zu Beginn mit der Einstellung der Elektrolytzusammensetzung. Es wurden drei verschiedene Konzentrationen mit der F1- und der A006-Membran getestet. Unter Verwendung eines $1 \text{ M MeOH} / 1 \text{ M KOH}$ -Elektrolyten war keine nennenswerte Strom-Spannungs-Kennlinie zu erhalten. Mit Erhöhung der KOH-Konzentration auf 5 M , wurde die Basizität des Systems und damit die Aktivität der Anode erhöht. Dies macht sich durch einen deutlichen Anstieg der Strom-Spannungs-Kennlinien beider Membranproben bemerkbar. Um die Leistung weiter zu steigern, wurde die MeOH-Konzentration angehoben. Dabei sank die Zelleistung der A006-Membran deutlich ab. Das lässt auf einen vermehrten MeOH-Durchtritt schließen. Bei der F1-Membran ist keine Absenkung oder Anhebung der Zelleistung zu erkennen. Die Messergebnisse beider Membranen lassen einen direkten Zusammenhang zu den MeOH-Aufnahmemessungen aus Kapitel 6.3.2.1 und 6.3.2.2 erkennen. Bei den Messungen wurde eine geringere MeOH-Aufnahme von F1 bestimmt als für A006. Daraus kann geschlossen werden, dass Membranen mit einer geringen Aufnahme auch in späteren DMFC-Versuchen einen geringen MeOH-Durchtritt aufweisen. Durch den Vergleich verschiedener Elektrolyte konnte zum einen eine starke Abhängigkeit zur Basizität festgestellt werden, zum anderen war der MeOH-Durchtritt bei der in dieser Arbeit entwickelten F1-Probe geringer ist als bei der kommerziellen A006-Probe. Beim Betrieb einer DMFC ist dies für die Langzeitstabilität ein wichtiger Aspekt. Leider konnte keine Verbesserung der Zelleistung durch Anhebung der MeOH-Konzentration erreicht werden. Die Diffusion durch die Membran könnte schon bei 1 M MeOH ihr Maximum erreicht haben und wird durch eine Erhöhung der Konzentration nicht weiter beschleunigt.

Nach Optimierung der Katalysatoren auf der Anoden- und Kathodenseite wurden nochmals aktive DMFC-Messungen durchgeführt. Untersucht wurden die F2-, die A006- und die BAK 39-Membran. Die Proben zeigen alle nahezu identische Strom-Spannungs-Kennlinien. Es wurde eine max. Leistungsdichte von 130 mW/cm^2 erhalten, was eine enorme Steigerung der Leistungsdichte bedeutet, sowohl im Vergleich zur passiven Messung als auch im Vergleich zu den ersten aktiven Messungen. An dieser Versuchsreihe ist sehr schön zu sehen, dass die in dieser Arbeit dargestellten Membranen gleichwertig, wenn nicht sogar unter bestimmten Bedingungen besser sind, als die kommerziell getestete A006-Membran von Tokuyama. Jedoch müssen für jede Probe einzelne Komponenten in der DMFC angepasst werden. Die Untersuchung der Elektrolytzusammensetzung und die Anwendung verschiedener Katalysatoren waren in dieser Arbeit nur ein Beispiel der Anpassung des Systems. Durch die Erhöhung des Flusses vom Brennmittel und vom Sauerstoff kann die Leistung zusätzlich gesteigert werden.^[5] Auch die Herstellung der MEA ist entscheidend für die spätere Leistungsfähigkeit der Zelle. Es bieten sich noch viele Möglichkeiten, die DMFC mit den in dieser Arbeit entwickelten Membranen in Zukunft weiter zu optimieren. Zusätzlich müssten noch Langzeitmessungen durchgeführt werden.

6.5 ESR-Messungen

Während der Erstellung dieser Arbeit wurde mittels ESR-Messung versucht nachzuweisen, dass, ähnlich wie bei Kationenaustauschersystemen, auch bei AEMs eine Radikalbildung erfolgt, die für die Membrandegradation verantwortlich ist. In den nachfolgenden Abschnitten werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt und diskutiert.

6.5.1 Messergebnisse der ESR-spektroskopischen Untersuchung

Die ersten Hinweise auf Radikalbildung in der Membran gab es bereits beim Einlegen der Proben in KOH-Lösung für die IEC-Messungen. Die Membranen, bestehend aus BrPPO und PVDF, verfärbten sich von gelblich zu schwarz und die kommerzielle A006 von Tokuyama verlor ihre Transparenz und wurde milchig trüb. Diese optische Veränderung kann durch Radikale verursacht werden, denn diese absorbieren Licht in einem anderen Bereich des Spektrums und können so Einfluss auf die Farbe der Membran nehmen.

Um genau bestimmen zu können, ob Radikale vorliegen, wurde von den Membranen F1, F2, F3, G1, G2, G3, BAK 39 und A006 eine Serie von ESR-Aufnahmen gemacht. Es wurde bei einer Modulationsamplitude von 1 Gauss und einer Mikrowellenstrahlung von 1 mW

gemessen. In Abbildung 51 ist beispielhaft ein aufgenommenes ESR-Signal dargestellt. Alle Messungen zeigten dieses Signal, welches eine leichte Anisotropie aufweist. Das Absorptionssignal wurde integriert und über das Maximum der g-Faktor ermittelt.

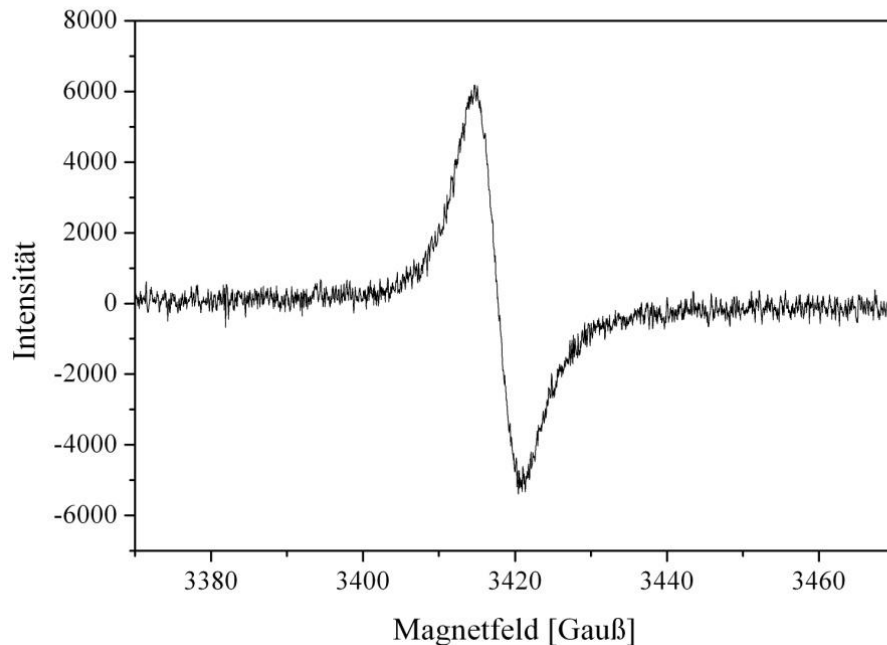


Abbildung 51: ESR-Signal einer Membranprobe

Die interessanteste Entdeckung in den durchgeführten Messreihen war, dass bereits während der Vorkonditionierung ein ESR-Signal gemessen werden konnte. Eigentlich sollten die Radikale in der Membran erst durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid erzeugt werden. Um nachvollziehen zu können, wann die Radikale entstanden sind, wurden Membranstücke direkt nach der Herstellung vermessen. Diese Proben wurden vorher nicht in 1 N KOH-Lösung eingelegt. Bei diesen Messungen konnten keine Signale aufgezeichnet werden, was den Rückschluss zulässt, dass erst bei Kontakt mit der KOH-Lösung eine Radikalbildung stattfindet.

In Abbildung 52 ist am Beispiel der Probe F1 die Veränderung der Radikalkonzentration über den zeitlichen Verlauf dargestellt. Zu Beginn der Messung wird die höchste Radikalkonzentration aufgenommen. Bis 1000 min wird die Probe nur mit Wasserdampf und Stickstoff gespült. In diesem Bereich sinkt die Radikalkonzentration nur leicht und pendelt sich zwischen 700 und 1000 min bei einem konstanten Wert ein. Bei 1000 min wurde das Wasser durch eine 3% H_2O_2 -Lösung ersetzt. Mit Zugabe des H_2O_2 -Stromes nimmt die

Radikalkonzentration deutlich ab, was auf einen Radikalabbau hindeutet. Ab 1600 min sinkt die Konzentration nur noch langsam ab, bis sie einen konstanten Wert erreicht.

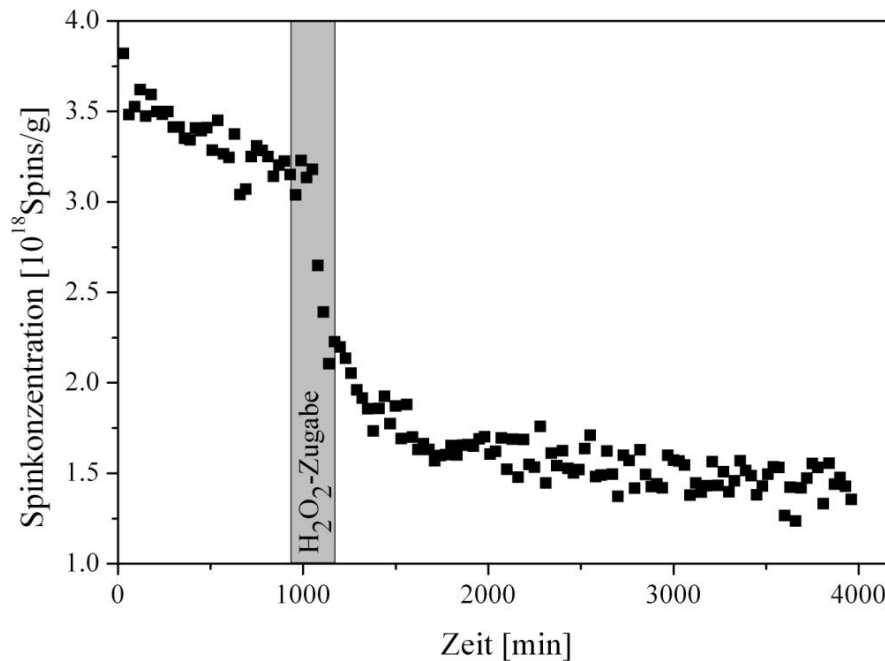


Abbildung 52: Zeitlicher Verlauf der ESR-Messung am Beispiel F1 dargestellt

6.5.2 Vergleich der Radikalkonzentration mit dem Stickstoffgehalt

Für die Bestimmung des g-Faktors wurden die erhaltenen Absorptionssignale integriert. Die g-Faktoren aller Proben sind in Tabelle 27 wiedergegeben. Die untersuchten Systeme besitzen alle einen g-Faktor von $2,0043 \pm 0,0002$. Da jedes System eine andere Hauptkette und eine andere Matrix besitzt, ist das einzig gleich bleibende Element die quartäre Ammoniumgruppe. Theoretisch müsste die Radikalbildung an dieser quartären Ammoniumgruppe von statten gehen. Um diese These zu verifizieren, wurden zusätzliche ESR-Messungen mit den reinen Polymeren durchgeführt. Dazu wurde eine Membran aus PVDF und eine Membran aus reinem BrPPO hergestellt, in 1 N KOH eingelegt, anschließend mit bidestillierten Wasser gespült und im ESR vermessen. Es konnte kein Signal aufgezeichnet werden, was bedeutet, dass die Matrix der F- und G-Membranen, sowie das verwendete BrPPO nicht zur Radikalbildung beitragen. Das stärkt die Annahme, dass die Radikalbildung bevorzugt in der Nähe oder an der quartären Ammoniumgruppe stattfindet.

Um ein weiteres Indiz für die Entstehung von Radikalen in der Nähe oder am Stickstoff zu erhalten, wurde die gemessene Radikalkonzentration mit der Konzentration von Stickstoff in

der Membran verglichen. Bei klassischen Kationenaustauschermembranen wird der Sulfonierungsgrad und damit die Anzahl an Säuregruppen über den IEC-Wert bestimmt. Das ist bei den kovalent vernetzten Anionenaustauschermembranen nicht möglich, denn mit zunehmendem Stickstoffgehalt steigt der Vernetzungsgrad und gleichzeitig sinkt der IEC-Wert, wie in Kap. 6.2.2 diskutiert. Deshalb wurde der Stickstoffanteil der Membranen über den Massenanteil von DABCO ermittelt.

In der F1-Membran sind ca. $6,86 \cdot 10^{20}$ Stickstoffzentren/g enthalten. Zu Beginn der Messung enthält die Membran $3,4 \cdot 10^{18}$ Radikalzentren/g. Es sind um einen Faktor 200 mehr Stickstoffteilchen vorhanden als Radikalteilchen, wobei natürlich nicht an jedem Stickstoff automatisch ein Radikal vermutet wird. Die kleinere Radikalkonzentration im Vergleich zur Stickstoffkonzentration unterstützt die Annahme, dass die Bildung der Radikale in der Nähe oder an der quartären Ammoniumgruppe stattfindet.

Tabelle 27: Radikalkonzentration der einzelnen Proben vor und nach Zugabe von Wasserstoffperoxid

Probe	g-Faktor	Anzahl N [$10^{17} \cdot \text{g}^{-1}$]	$c_{\text{spin,H}_2\text{O}}$ [$10^{17} \cdot \text{g}^{-1}$]	$c_{\text{spin,H}_2\text{O}_2}$ [$10^{17} \cdot \text{g}^{-1}$]	$c_{\text{spin,H}_2\text{O}}$ [$10^{17} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{q}^*$]
F1	2,0045	6855,0	34,1	15,0	10,0
F2	2,0045	5503,5	5,0	3,4	1,8
F3	2,0042	4039,4	5,8	3,8	2,9
G1	2,0044	5537,2	4,7	2,9	1,7
G2	2,0044	4810,0	23,3	16,5	9,7
G3	2,0039	3524,9	19,0	15,6	10,8
BAK 39	2,0043	-	58,0	25,5	-
A006	2,0045	-	9,0	5,7	-

*q: pro 1000 DABCO-Einheiten

In Tabelle 27 sind alle Membranproben mit den dazugehörigen Stickstoffkonzentrationen aufgelistet. Die Abschätzung der Stickstoffkonzentration konnte nur mit den F- und G-Membranen vorgenommen werden. Für die kommerzielle Tokuyama A006-Membran gibt es keine Herstellerangaben über den Vernetzungsgrad und den Anteil an Trimethylamin in der Struktur. Deshalb kann die Stickstoffmenge für die A006 nicht berechnet werden. Die BAK 39-Membran ist beliebig kompliziert, da nicht genau festgestellt werden kann, welcher Anteil der vier Komponenten zum IEC-Wert beiträgt und welcher zur Vernetzung. Deshalb ist es

auch bei dieser Membran nicht möglich, den Stickstoffanteil zu bestimmen. Zusätzlich zur Konzentration der Stickstoffatome wird in Tabelle 27 auch die Radikalkonzentration zu Beginn der Messung unter Wasserdampf angegeben, die Spinkonzentration unter Einfluss von Wasserstoffperoxiddampf und die Radikalkonzentration pro 1000 DABCO-Einheiten.

Anhand der Radikalkonzentration pro 1000 DABCO-Einheiten lässt sich erkennen, dass die Stickstoffkonzentration gegenüber der Spinkonzentration um ein Vielfaches höher liegt. Wie bereits für die F1-Membran diskutiert, stützt dies die Hypothese, dass sich die Radikale bevorzugt in der Nähe oder an der quartären Ammoniumgruppe bilden.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Radikalkonzentration in den AEMs sehr hoch ist. In der Dissertation von B. Vogel^[97] wurden sulfonierte Polyetheretherketone vermessen, welche einen 10-100fach niedrigere Radikalkonzentration aufwiesen. Es findet also eine erhöhte Radikalbildung in AEMs im Vergleich zu Kationenaustauschermembranen statt.

6.5.3 Reaktionen in Gegenwart von H₂O₂

Bei allen vermessenen Membranproben ist eine deutliche Absenkung der Radikalkonzentration durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu erkennen. Das bedeutet, dass ein Radikalabbau stattfindet. Wie in Reaktionsgleichung (6-7) beschrieben, zerfällt Wasserstoffperoxid unter Lichteinfluss oder Wärme in zwei Hydroxylradikale. Gleichung (6-8) beschreibt im nächsten Schritt die Bildung eines Peroxidradikals, ausgehend vom Hydroxylradikal. Unter Einfluss von Wasser ist auch die Entstehung eines Superoxidradikals möglich (siehe Gleichung (6-9)).



Bei Zugabe von Wasserstoffperoxid zu der Probe sollte eine vermehrte Radikalbildung in der Membran stattfinden. Da bereits Radikale in der Probe vorhanden sind, führt die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einem Rückgang der Konzentration, welche unter anderem durch eine

Rekombination von Radikalen, wie in Gleichung (6-10) gezeigt, begründet ist. R^\bullet symbolisiert hier die Radikalstelle in der Membran.



In Tabelle 27 ist zu erkennen, dass die Radikalkonzentration nach Zugabe des Wasserstoffperoxids bei manchen Proben um über die Hälfte sinkt, und bei anderen Proben weniger stark. Neben den unterschiedlichen Matrixsystemen und Vernetzungsgraden ist die Hauptursache für diese großen Unterschiede in der Vorkonditionierung zu finden. Nachdem die Membranproben in KOH eingelegt waren, wurden sie anschließend mit bidestilliertem Wasser gewaschen und darin aufbewahrt. Die Zeit der Aufbewahrung bis zur ESR-Messung wurde protokollarisch nicht festgehalten. Zum Ende dieser Arbeit wurde jedoch erkannt, dass dieser Zeitraum einen Einfluss auf die gemessene Radikalkonzentration hat. Wenn die Membranen zu lange im Wasser aufbewahrt wurden, konnte nicht immer ein eindeutiges Signal gemessen werden. Das erklärt, weshalb die Konzentration der Radikale in der G3-Probe sich bei der Umstellung von Wasser auf Wasserstoffperoxid nur geringfügig ändert. Es wurde bereits mit einer geringeren Radikalkonzentration gestartet und die Zugabe des H_2O_2 -Stroms führte nur zu einer geringen Absenkung.

Der Effekt von Wasser auf die Radikalkonzentration von Membranen wurde bereits von B. Vogel in ihrer Dissertation untersucht.^[97] Sie führte Messungen an Kationenaustauschermembranen mit unterschiedlichen Befeuchtungsgraden der Membranen durch. Bei ansteigender Feuchte verringerte sich deren Radikalkonzentration, was sie auf eine höhere Flexibilität der degradierten Ketten zurückführte. Die in Wasser gelagerten Membranen quellen auf, was verglichen mit dem trockenen Zustand zu einer größeren Flexibilität der Polymerketten führt. Deshalb ist es möglich, dass die Radikale an den Ketten durch Rekombination zueinander finden und so deren Konzentration sinkt.

6.5.4 Bildung von Radikalen in der AEM-Struktur

In diesem Abschnitt wird diskutiert, an welchen Positionen in der AEM-Struktur eine Radikalbildung vorstellbar wäre. Dazu werden Arbeiten von verschiedenen Arbeitsgruppen, die sich mit ähnlichen Themen befassen, in die Erläuterungen mit einbezogen.

Bereits 1957 wurden von Frisch et al.^[143] eine radikalische Degradation von Anionenaustauscherharzen als möglicher Abbau vorgestellt. Die Autoren untersuchten Kationenaustauscher- und Anionenaustauscherharze auf ihre Regenerationsfähigkeit. Im Gegensatz zu Kationenaustauscherharzen war es nicht möglich, durch Regeneration der Säule die ursprüngliche Austauscherkapazität der Anionenaustauscherharze zu erhalten. Zur Regeneration von Anionenaustauscherharzen wurde eine Hydroxidlösung verwendet. Zusätzlich fiel auf, dass sich die untersuchten Harze im alkalischen Medium von gelb nach schwarz verfärbten. Diese optische Veränderung wurde auch bei den Membranen in dieser Arbeit festgestellt. Zur genauen Untersuchung des Kapazitätsverlustes wurden die Harze in der Hydroxidform in Wasser eingelegt, welches entweder mit Luft oder mit Stickstoff angereichert war. Dabei zeigte sich, dass die Harze, welche mit Sauerstoff in Berührung kamen, Verluste in der Austauscherkapazität aufwiesen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf eine alkalisch beschleunigte radikalische Degradation durch Sauerstoff, geschlossen. Durch Anreicherung von Energie sollen in der Polymerstruktur Radikale entstehen. An diesen Radikalstellen addiert sich Sauerstoff und bildet ein Peroxyradikal.

In Abbildung 53 sind für ein Anionenaustauscherharz zwei Degradationswege dargestellt.^[144] Reaktionsweg 1) beschreibt den Abbau der Hauptkette. In dieser Darstellung von Trozollo et al. wird durch ein angeregtes Sauerstoffmolekül ein Wasserstoff vom tertiären Kohlenstoff abstrahiert. Am tertiären Kohlenstoff entsteht eine Peroxidverbindung. Die Abspaltung eines Hydroxylradikals führt zur Degradation der Hauptkette. Es wird eine Carbonylgruppe und ein freies Radikal gebildet. Das entstehende Radikal führt zur weiteren Degradation der Kette. An dieser Position wird Sauerstoff wieder in Form eines Peroxyradikals gebunden. Wie in den Gleichungen (6-11), (6-12) und (6-13) dargestellt, zerfällt die Peroxyverbindung und es werden neue Radikale gebildet.

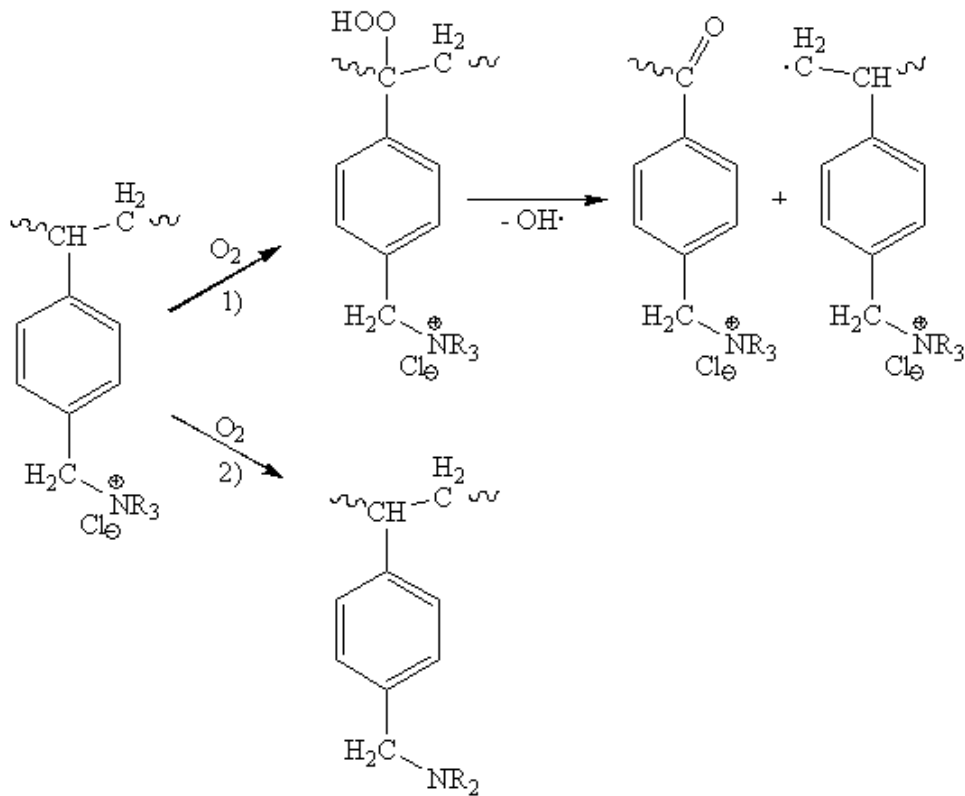


Abbildung 53: Abbau von Amberlite IRA-400 durch Sauerstoff^[142]

Für Reaktionsweg 2 aus Abbildung 53 wurde kein Reaktionsmechanismus angegeben. Laut Frisch et al. wird ein Wasserstoffatom aus der Ammoniumgruppe von einem Peroxyradikal abstrahiert. Das führt zur Bildung eines tertiären Amins.^[143] Der Verlust der Austauscherkapazität des Anionenaustauscherharzes lässt sich mit Reaktionsweg 2) erklären. Reaktionsweg 1) erläutert nur die Degradation der Hauptkette und gibt keinen Rückschluss zu dem Verlust der quartären Ammoniumgruppe. Reaktionsweg 2) ist daher von besonderem Interesse, da er die Umwandlung in ein tertiäres Amin beschreibt.



Ausgehend von den Arbeiten von Frisch et al. und der These, dass es sich beim Abbau der Austauscherkapazität um eine alkalisch beschleunigte radikalische Degradation durch Sauerstoff handelt, ergibt sich die Frage, welches Radikal in der alkalischen Lösung vorliegt und die Ammoniumgruppe angreift. Möglich wäre eine Reduktion des Sauerstoffs zu einem

Superoxidanionradikal. Dieser Mechanismus ist bereits untersucht und dokumentiert.^[145] Das Radikal wird z.B. über direkte photochemische,^[146] photokatalytische Degradation,^[145] oder über e^- -Bestrahlung^[147, 148] erzeugt. Keine dieser Methoden wurde angewendet, um in der KOH-Lösung Radikale zu erzeugen.

Da in dieser Arbeit nicht bestimmt werden konnte, wie sich die Radikale in der KOH-Lösung gebildet haben, wird die Annahme getroffen, dass die Radikale $O^{\bullet-}$ und $O_2^{\bullet-}$, des Sauerstoffs vorliegen. Diese beiden Radikale existieren bevorzugt oberhalb von pH 13.^[149, 150] Da, die in dieser Arbeit verwendete Lösung stark alkalisch ist, wird von der Existenz dieser Radikale ausgegangen. In Gleichung (6-14) ist dargestellt, wie in einem wässrigen alkalischen System aus den Sauerstoffradikalanionen Singulett-Sauerstoff gebildet wird.^[148]



Die Radikale und/oder der Singulett-Sauerstoff können an drei verschiedenen Stellen der AEM angreifen (siehe Abbildung 54).

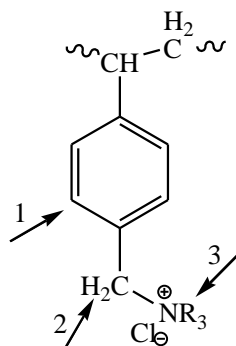


Abbildung 54: Mögliche Angriffsstellen für ein Sauerstoffradikal

In Abbildung 55 ist ein möglicher Mechanismus dargestellt, der bei einem Angriff eines Radikals an Position 1 erfolgen könnte. In Reaktionsweg 1) erfolgt eine Cycloaddition des Singulett-Sauerstoffs an die Doppelbindung des Aromaten. Die Cycloaddition erfolgt dabei über eine Brücke von [2+2] oder [2+4]. In Reaktionsweg 2) wird $O_2^{\bullet-}$ direkt an den Aromaten gebunden. Anschließend reagieren beide Zwischenprodukte zu einem Phenoxyradikal.

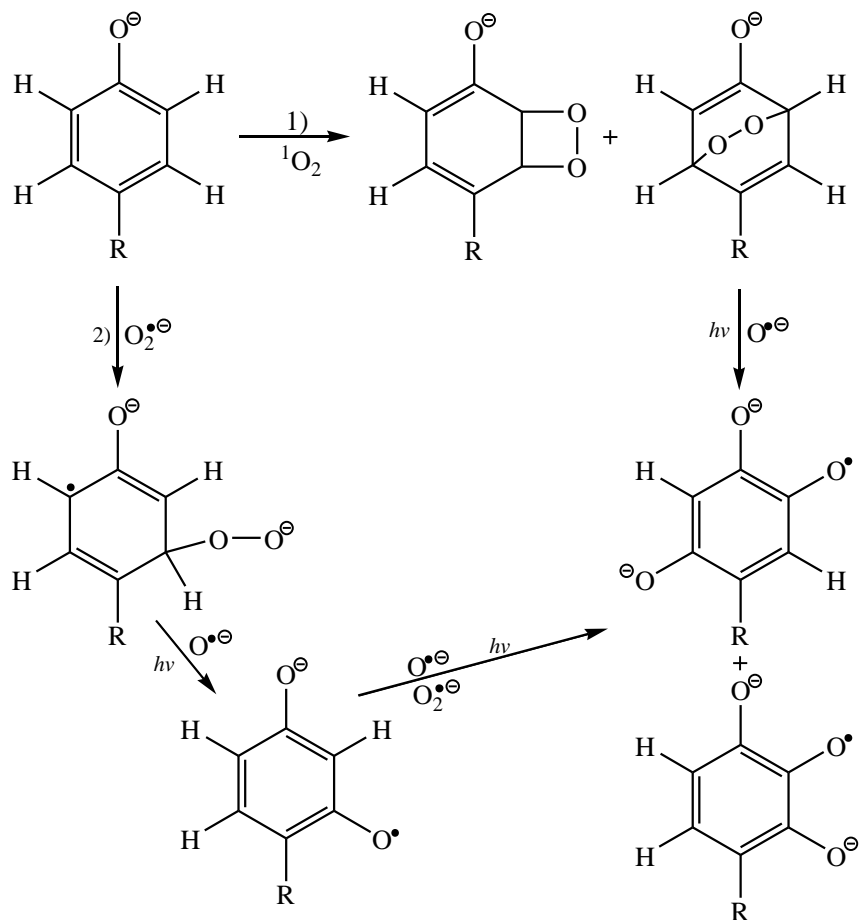


Abbildung 55: Möglicher Mechanismus für die Reaktion eines Aromaten mit O₂^{•⊖} und ¹O₂ [147, 148]

Abhängig von weiteren Substituten des Aromaten wird für ein Phenoxyradikal ein g-Faktor von $2,0044 \pm 0,0006$ bestimmt.^[149, 151] In dieser Arbeit wurde für die verschiedenen Proben ein mittlerer g-Faktor von $2,0043 \pm 0,0002$ ermittelt. Die Literaturdaten stimmen mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten gut überein. Es könnte sich also ein Phenoxyradikal in den AEMs gebildet haben. Dagegen spricht jedoch der von Frisch erwähnte Verlust der Austauschkapazität, der nur durch den Abbau der Ammoniumgruppe erklärt werden kann. Des Weiteren hätten die Phenoxyradikale auch bei den ESR-Messungen der reinen BrPPO-Membran auftreten müssen. Trotz Vorkonditionierung in KOH konnten keine Signale aufgenommen werden. Die Entstehung des Phenoxyradikals in den untersuchten AEM-Strukturen ist deshalb unwahrscheinlich.

In Abbildung 54 sind neben dem eben diskutierten Angriff am Aromaten zwei weitere Positionen für einen Angriff markiert. An diesen Stellen wird kein Sauerstoffradikal angebunden, sondern ein H[•] abstrahiert. Das O^{•⊖} neigt im Gegensatz zum O₂^{•⊖} nicht zur

Addition an ein Molekül, sondern zum Abstrahieren.^[151] In Abbildung 56 sind die zwei entstehenden Produkte nach der Abstraktion abgebildet.

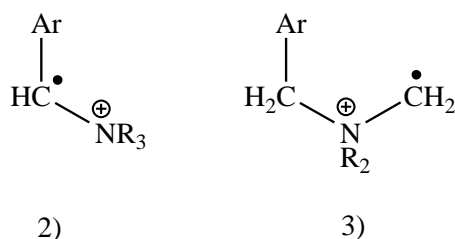
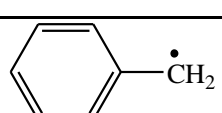
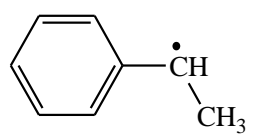
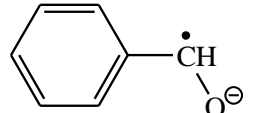
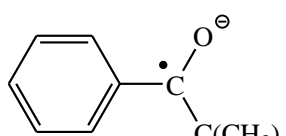
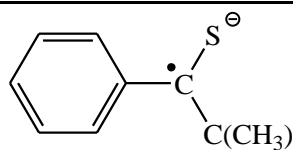
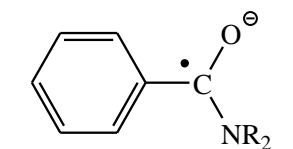


Abbildung 56: Abstraktion eines H[•] durch O^{•-}

Unter 2) findet die Radikalbildung bevorzugt am Benzylkohlenstoff statt. In Tabelle 28 sind verschiedene Modellverbindungen mit einem Radikal am C-7 Kohlenstoffatom aufgelistet. Das freie Benzylradikal weist einen g-Faktor von ca. 2,0026 auf.^[149] Mit einem weiteren Kohlenstoffatom als Substituenten steigt der g-Faktor nicht an. Wird ein Element mit höherer Masse, wie Sauerstoff oder Schwefel verwendet, ist auch eine Anhebung des g-Faktors zu finden. Wenn eine Stickstoffverbindung als Substituent am Benzylkohlenstoffatom eingeführt wird, führt das auch zu einer Anstieg des g-Faktors. Es konnte jedoch keine Modellverbindung in der Literatur gefunden werden, welche der in Abbildung 56 gezeigten Struktur entspricht. Deshalb kann nicht genau bestimmt werden, ob der ermittelte g-Faktor von $2,0043 \pm 0,0002$ einem Benzylradikal benachbart zu einer Ammoniumgruppe entspricht.

Tabelle 28: g-Faktoren von Modellverbindungen^[152]

Modellverbindung	g-Faktor
	2,0027
	2,0026
	2,0033
	2,0037

	2,0077
	2,0033

Eine weitere mögliche Position der Radikalbildung ist unter 3) in Abbildung 56 aufgezeigt. Durch Abstraktion eines H[•] entsteht das Radikal am zum Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom. Für diese Position konnte leider kein Vergleich aus der Literatur gefunden werden. Es ist aber davon auszugehen, dass der g-Faktor in einem ähnlichen Bereich liegt wie für das Benzylradikal. Ob dieser g-Faktor dann den gemessenen entspricht, kann auch hier leider nicht genau zugeordnet werden.

6.5.5 Radikalbildung am Stickstoffatom

Bisher wurden drei Positionen der Radikalbildung an benachbarten Kohlenstoffatomen zum Stickstoffatom besprochen. Es besteht auch die Möglichkeit einer Radikalbildung direkt am Stickstoffatom. In dieser Arbeit wurde vorrangig das Diamin DABCO verwendet. Bis auf die kommerzielle Probe A006 enthalten alle untersuchten AEMs DABCO. Diese Verbindung wurde bereits ESR-spektroskopisch untersucht, und es besteht die Möglichkeit, hier Vergleiche mit den Membranen zu ziehen. Natürlich besteht ein Unterschied, ob DABCO als Einzelstoff oxidiert wird oder, wie in dieser Arbeit, an ein Polymer gebunden ist.

DABCO bildet ein sehr stabiles und langlebiges Radikalkation.^[153-155] Dabei wird das Radikal über eine Konjugation der Alkylkette zum anderen Stickstoffatom stabilisiert.^[154] Es wird eine Hyperfein-Aufspaltung des Stickstoffs erhalten, die über 28 Signalgruppen enthielt. Weiterhin wurde ein g-Faktor von 2,007 gemessen.^[156, 157] Damit liegt der g-Faktor deutlich höher als in den Messungen dieser Arbeit. Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit wurde keine Aufspaltung des Signals gesehen, obwohl mit einer Mikrowellenstrahlung bis 20 mW gemessen wurde um eine Aufspaltung des Signals erkennbar zu machen. Aufgrund des Wasserstroms war es nicht möglich die Mikrowellenstrahlung zu erhöhen. Eine solch große Aufspaltung wie von McKinney et al. beschrieben hätte jedoch ersichtlich sein müssen. Die

einfache Oxidation von DABCO scheint mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht vergleichbar zu sein.

Durch Anbindung eines Sauerstoffradikals an Stickstoffatome kann ein Nitroxidradikal entstehen. Für Nitroxidradikale mit kleinen Resten wird ein g-Faktor von 2,0057 und höher angegeben.^[158, 159] Das liegt über dem g-Faktor, der in dieser Arbeit bestimmt worden ist. Auch erscheint der Angriff eines Sauerstoffradikals an eine quartäre Ammoniumgruppe nicht plausibel.

Bisher wurde in der Diskussion nicht berücksichtigt, dass sich auch ein Radikalkation gebildet haben könnte. Schließlich enthalten die verwendeten Membranen kein Amin, sondern eine positiv geladene quartäre Ammoniumform. In Abbildung 57 wird ein möglicher Mechanismus zur Bildung eines Radikalkations dargestellt. Durch Abstraktion eines H[•] entsteht zu Beginn ein Radikal am benachbarten Kohlenstoffatom, wie in Abbildung 56 dargestellt. An diese Position bindet sich ein Sauerstoffmolekül an, welches durch eine weitere Abstraktion eines H[•] zu einer Peroxidverbindung reagiert. Anschließend wird ein Hydroxylradikal abgespalten und die entstehende Verbindung zerfällt in ein Radikalkation und ein Aldehyd.

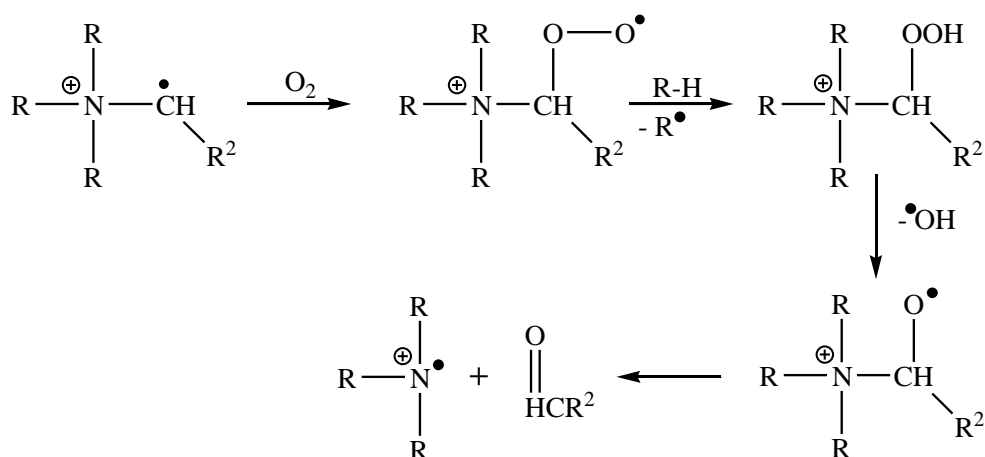


Abbildung 57: Möglicher Abbaumechanismus zum Radikalkation

In Arbeiten von Nelson^[160] ist die Darstellung eines stickstoffbasierten Radikalkations mit Tetramethyltetrazen und Essigsäure oder Methyljodid beschrieben.^[160, 161] Die anschließenden ESR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben einen g-Faktor von 2,0046,^[152, 160] was sehr

gut zu den Ergebnissen passt, die in dieser Arbeit erhalten wurden. Damit bietet sich eine weitere Möglichkeit der Radikalbildung in den untersuchten AEM-Membranen.

Die bisher diskutierten und in Betracht gezogenen Varianten der Radikalbildung beruhen alle auf der Annahme der Abstraktion eines H^\bullet von einem zum Stickstoff benachbartem Kohlenstoffatom. Wenn es sich bei den Resten an der quartären Ammoniumgruppe um Methylgruppen handelt, wird das H^\bullet von einem sekundären Kohlenstoff abstrahiert. In dieser Arbeit müsste die Radikalbildung an einem tertiären Kohlenstoff stattfinden. In Tabelle 29 sind die verschiedenen Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung angegeben. Anhand dieser Tabelle lässt sich ableiten, dass die BDE mit zunehmender Anzahl von Substituenten am Kohlenstoff sinkt. Das würde bedeuten, dass die Radikalbildung durch das in dieser Arbeit verwendete DABCO in den Membranen schneller abläuft als in der Vergleichsprobe A006 von Tokuyama. Die A006-Probe enthält Methylgruppen an der quartären Ammoniumgruppe. Ob diese Annahme zutrifft, müsste in weiterführenden Arbeiten an Modellverbindungen überprüft werden. Diese Verbindungen sollten sekundäre und tertiäre Kohlenstoffe aufweisen, um bei einem Vergleich der Daten diese Frage klären zu können.

Tabelle 29: Bindungsdissoziationsenergien für Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen^[162]

Gruppe	BDE für H [kcal/mol]
primär CH₄	104
sekundär C₂H₆	98
tertiär <i>i</i>-C₃H₈	94,5
quartär <i>t</i>-C₄H₁₀	92

6.5.6 Zusammenfassung und Ausblick der ESR-Messungen

Der Nachweis einer Radikalbildung in der Membran, verursacht durch die Konditionierung in alkalischer Lösung, stellt die Hauptentdeckung der ESR-Untersuchung dar, denn bisher war eine Radikalbildung in AEMs nicht bekannt und wurde nicht untersucht. Alle veröffentlichten Degradationsmechanismen in Bezug auf Anionenaustauschermembranen befassen sich ausschließlich mit der Hoffmann-Eliminierung und mit der nucleophilen Substitution. In keiner Veröffentlichung über AEMs wird die Möglichkeit einer Degradation über Radikale

erwähnt. In der vorliegenden Arbeit wurde dies aufgezeigt und schafft einen vollkommen neuen Blickwinkel auf das Degradationsverhalten von AEMs. Es gilt nun herauszufinden, wie viel Einfluss die Radikalbildung im Verhältnis zur nucleophilen Substitution und zur Hoffmann-Eliminierung auf die Degradation hat. Vorstellbar wäre auch ein komplett neuer Mechanismus, der sowohl einen radikalischen als auch einen nucleophilen Angriff beinhaltet. Leider konnte in dieser Arbeit kein genauer Abbaumechanismus dargestellt werden. Es wurden jedoch verschiedene Varianten diskutiert.

Die Radikalbildung durch Sauerstoff in alkalischer Lösung wurde bereits 1957 von Frisch^[143] dokumentiert, wenn auch mit Anionenaustauscherharzen. Leider liegen hierzu keine ESR-Aufnahmen oder Angaben zum Degradationsmechanismus vor. Es werden aber erstmalig Angaben über den Zusammenhang des Abbaus der quartären Ammoniumgruppe in basischem Milieu unter Sauerstoffeinfluss getroffen. Es ist wichtig, dass die Radikalbildung nur unter den genannten Bedingungen stattfindet, denn eine Degradation der AEM bei Aufbewahrung an Luft ist nicht bekannt.

An welcher Position in der AEM-Struktur ein Radikal entsteht, wurde in diesem Kapitel anhand der gemessenen g-Faktoren diskutiert. Dabei stellte sich heraus, dass das Phenoxyradikal einen ähnlichen g-Faktor aufweist, wie der in dieser Arbeit bestimmte Wert. Wenn sich ein Phenoxyradikal gebildet hätte, so müssten diese Radikale auch in den Membranen aus reinem BrPPO nachweisbar sein. Es wurde jedoch kein Signal bei den ESR-Untersuchungen von Polymerfilmen ohne quartäre Ammoniumgruppe erhalten.

Die Entstehung eines Radikals an einem zum Stickstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom durch Abstraktion eines H[•] durch O^{•-} ist am wahrscheinlichsten. Dieses Radikal könnte an der Benzylposition oder in der Ammoniumgruppe entstehen. In der Literatur wurden von der Verfasserin nicht ausreichend Referenzmaterialien gefunden, welche die Annahme verstärken oder schwächen, dass der gemessene g-Faktor für die eine der beiden Radikalpositionen in Frage kommt. Beide Formen scheinen möglich zu sein.

Wird das Radikal in der Ammoniumgruppe gebildet, besteht die Möglichkeit, dass ein stickstoffbasiertes Radikalkation entsteht. In Abbildung 57 wird ein Abbaumechanismus zur Bildung des Radikalkations dargestellt. Untersuchungen von Nelsen^[160] an einem anderen

stickstoffbasiertem Radikalkation ergaben einen g-Faktor von 2,0046. Dieser Wert könnte dem in dieser Arbeit ermittelten g-Faktor von $2,0043 \pm 0,0002$ entsprechen.

Um bestimmen zu können, an welcher Position in der Struktur des AEMs die Radikale gebildet werden, wäre es sinnvoll, Modellverbindungen ESR-spektroskopisch zu untersuchen. Es müssten Verbindungen gewählt werden, die sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome enthalten, um neben dem Nachweis der Radikalbildung auch die Kinetik untersuchen zu können.

Zusätzlich wäre es von Interesse, die Bildung der Radikale in der Membran oder der Modellverbindung zeitlich verfolgen zu können. Dazu müsste eine unbehandelte AEM in den Probenhalter eingebaut und anstelle einer H_2O_2 -Lösung eine KOH-Lösung verwendet werden. Diese wird entweder mit einem Stickstoffstrom oder einem Luftstrom in Kontakt mit der Probe gebracht. Dadurch wäre es möglich, den Einfluss von Sauerstoff auf die Radikalbildung untersuchen zu können.

In Kapitel 6.3.3 wurde für die in dieser Arbeit entwickelten Membranen eine hohe alkalische Stabilität nachgewiesen. Aus den ESR-Messungen lässt sich eine hohe Radikalkonzentrationen in den einzelnen Proben nachweisen. Werden die Ergebnisse aus beiden Kapiteln miteinander verglichen, lässt sich daraus ableiten, dass aufgrund der alkalischen Milieus Radikale in der Membran gebildet werden, diese aber nicht direkt in den Degradationsmechanismus involviert sind. Um diese These zu prüfen, müssen wie oben beschrieben noch weitere Messreihen durchgeführt werden.

7. Charakterisierungsmethoden

Im folgenden Unterkapitel werden die durchgeführten Charakterisierungsmethoden näher erläutert. Die aufgeführten Methoden sind notwendig, um die Eigenschaften der Polymere oder der Membranen zu bestimmen, sowie eine Strukturaufklärung bzw. Morphologiebeschreibung durchführen zu können.

7.1 Strukturaufklärung mittels NMR

Zur Identifizierung der Struktur und der Substitutionsgrade der Polymere wurden NMR-Spektren (nuclear magnetic resonance) an einem Bruker Avance 400 Spektrometer aufgenommen. Es wurden sowohl 1D als auch 2D-NMR Spektren gemessen, um anhand der Korrelationen zwischen den Atomen ^{13}C und ^1H die Struktur aufklären zu können. Zusätzlich zu den experimentellen Messungen wurden NMR-Spektren mit der Software ACDLABS 10.0 simuliert, um die Strukturaufklärung zusätzlich abzusichern.

7.2 Ionenaustauschkapazität (IEC)

Die Ionenaustauscherkapazität beschreibt den Anteil von Ionenaustauschergruppen pro Gewichtseinheit der trockenen Membran in meq/g oder mmol/g. Zur Messvorbereitung wurden die Membranproben in 1 M Kaliumhydroxidlösung für 24 h bei 50°C eingelegt, um die Membran in die Hydroxid-Form zu überführen. Anschließend wurde die Membran mehrfach mit bidestilliertem Wasser gewaschen, um dann im nassen Zustand in eine gesättigte Natriumchloridlösung überführt zu werden. Es war nicht möglich, die Probe vorher zu trocknen, da durch den Trocknungsvorgang an Luft die Hydroxidionen gegen Karbonat-Ionen ausgetauscht worden wären (siehe Gleichung (4-4)).

Zu der gesättigten Natriumchloridlösung wurde eine definierte Menge einer 0,1 N Salzsäure zugegeben, um den Ionenaustausch von Hydroxidionen zu Chloridionen vollständig zu gewährleisten. Nach 12 h wurde die Membran aus der Lösung entfernt und mit Wasser gewaschen, welches der Lösung wieder zugeführt wurde. Anschließend wurde mit einer 0,01 N Natriumhydroxidlösung titriert, und die Membran, nun in der Chlorid-Form, wurde getrocknet. Mit Hilfe von Gleichung (7-1) wurde der $\text{IEC}_{\text{total}}$ bestimmt.

$$\text{IEC}_{\text{total}} = \frac{(V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}) \cdot 0,01}{m_{\text{trocken}}} \quad (7-1)$$

V_{HCl} : Volumen der Salzsäure; V_{NaOH} : Volumen der Natriumhydroxidlösung; m_{trocken} : Gewicht der Probe nach Trocknung

7.3 Impedanzmessungen

Der spezifische Widerstand wurde mit einem IM6 von Zahner Elektrik in einem Frequenzbereich von 220 kHz bis 4 MHz bestimmt. Die Impedanzmessungen der Membran wurden direkt im Anschluss an die IEC-Messung durchgeführt. Die Proben lagen bereits in der Chlorid-Form vor und wurden nochmals in 1 M Natriumchloridlösung zur Befeuchtung eingelegt. Es wurde der spezifische Widerstand von zwei Membranstücken bestimmt, welche übereinander liegen, und anschließend der von drei Membranstücken übereinander. Die erhaltenen spezifischen Widerstände wurden voneinander abgezogen, und es wurde der spezifische Widerstand von einem Membranstück erhalten. Diese Methode wurde dazu verwendet, um Einflüsse wie Diffusionswiderstände und Oberflächenwiderstände zwischen Elektrode/Membran oder Membran/Membran zu eliminieren. So ist es möglich, den spezifischen Widerstand der reinen Membran, ohne weitere Wechselwirkungen mit der Umgebung zu erhalten.

Mit Hilfe des Nyquist-Plots wurde der ohmsche Widerstand ermittelt. In einzelnen Fällen musste die Kurve zur x-Achse extrapoliert werden, um einen Widerstandswert zu erhalten, wie auch in der Literatur beschrieben wird.^[163] Gleichung (7-2) beschreibt wie aus dem ohmschen Widerstand der spezifische Widerstand und aus diesem die Leitfähigkeit ermittelt wurde.

$$\sigma = \frac{1}{R_{\text{sp}}} = \frac{d}{R \cdot A} \quad (7-2)$$

σ : Leitfähigkeit; R_{sp} : spezifischer Widerstand; d : Dicke der Membran; R : ohmscher Widerstand; A : Fläche der Membran

7.4 Bestimmung des Vernetzungsgrades mittels Extraktion

Um den Vernetzungsgrad der dargestellten Membranen zu ermitteln, wurden die Proben 4 Tage in DMAc bei 80°C, 2 Tage in H₂O bei 80°C und 1 Tag in MeOH bei RT eingelegt. Während der Extraktion lösen sich alle Komponenten der Membran auf, die nicht zur kovalenten Vernetzung beitragen. Dies betrifft vor allem die Zusätze, welche während der Reaktion nicht umgesetzt werden konnten. Die Membranproben werden vor und nach der

Extraktion im trockenen Zustand gewogen und der Vernetzungsgrad VG dann mit Gleichung (7-3) bestimmt.^[109, 142, 164]

$$VG [\%] = \frac{m_n}{m_v} \cdot 100 \quad (7-3)$$

m_v : Gewicht der Probe vor Extraktion; m_n : Gewicht der Probe nach Extraktion

7.5 Methanol/Wasseraufnahme

Es wurden die Wasseraufnahme und die Methanolaufnahme der Membranproben bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die durchgeführten Tests in Wasser und in Methanol zeigten keine Unterschiede, daher wurden im Verlauf der Arbeit ausschließlich Methanolaufnahme-Versuche durchgeführt. Die Methanolaufnahme wurde in 4 M Methanol durchgeführt. Diese Konzentration wurde gewählt, weil die späteren DMFC-Messungen in 4 M Methanol durchgeführt werden sollten. Die Proben, die hier vermessen wurden, durchliefen zuerst den Extraktionstest. Wird das Aufnahmeverhalten direkt nach der Herstellung getestet, besteht die Möglichkeit einer Extraktion während der Messung, und die Membranen verlieren an Gewicht, anstatt eine Gewichtszunahme zu erfahren. Die Membran wurde einmal trocken gewogen und anschließend feucht nach einer Equilibrierungszeit von 24 h in der Methanollösung bei verschiedenen Temperaturen. Anschließend konnte die Aufnahme MA mit Gleichung (7-4) bestimmt werden.

$$MA [\%] = \frac{m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}} \quad (7-4)$$

m_{feucht} : Gewicht der Probe nach Equilibrierung; m_{trocken} : Gewicht der Probe nach Trocknung

7.6 Alkalische Stabilität

Um die Stabilität der Membranen im alkalischen Medium zu untersuchen, wurden diese in 1 M Kaliumhydroxidlösung bei 90°C für verschiedene Zeitintervalle eingelegt. Anschließend wurde der IEC-Wert bestimmt und eine Impedanzmessung durchgeführt. Beide Werte geben darüber Aufschluss, welcher Teil der Membranstruktur in einer basischen Umgebung am stärksten angegriffen wird.

7.7 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Mittels der Gelpermeationschromatographie wurden das mittlere Molekulargewicht und die Polydispersität der dargestellten Polymere bestimmt. Das Molekulargewicht eines Polymers kann nicht exakt ermittelt werden, da es sich immer um eine Molekulargewichtverteilung handelt. Die zahlenmittlere Molmasse M_n und die gewichtsmittlere Molmasse M_w sollen hier als die wichtigsten mittleren Molmassen genannt werden. Aus ihnen lässt sich die Polydispersität (PDI) bestimmen (Gl. (7-5)). Sie gibt die Breite der Molmassenverteilung an und liegt im Idealfall bei eins.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (7-5)$$

Die GPC-Messung ist keine absolute Methode, wie NMR-Messungen, da immer mit einem Standard kalibriert werden muss. In diesem Fall wurde mit mehreren Polystyrolstandards von PSS (Polymer Standard Systems) ein Messbereich von 1100 – 100000 Da eingestellt. Die Proben werden in einem Eluenten gelöst, der sich aus DMAc und 5g/L Lithiumbromid zusammensetzt. Das Lithiumbromid wird verwendet, um die intramolekularen Wechselwirkungen im Polymer zu minimieren, sowie die Wechselwirkungen des Polymeren mit dem Lösemittel und dem Säulenmaterial. Die GPC-Messung wurde an einem Agilent Technologies 1200 Series mit einer Flussrate von 1 ml/min durchgeführt. Es standen zur Auswertung drei Detektoren zur Verfügung, deren Messdaten alle einer PSS-Software zugeführt wurden. Der Viskosimeter (PSS ETA-2010) stand als Detektor für den Bereich von 6000 – 60000 Da zu Verfügung und wurde durch einen Lichtstredetektor (PSS SLD 7000) ergänzt, welcher den Bereich zwischen 20000 – 100000 Da abdeckt. So gibt es einen Überschneidungsbereich, in welchem die Molmassen für ein Polymer verglichen werden können. Der RI-Detektor (Shodex RI 71), als dritter Detektor, ist an den meisten GPC-Geräten zu finden und gibt die Molekularmassenverteilung im Bezug zur Konzentration an. In dieser Arbeit werden ausschließlich die Molmassen angegeben, welche mit dem RI-Detektor ermittelt wurden. Dieser Detektor deckt alle Molmassenbereiche ab und es wird eine bessere Vergleichbarkeit der Proben erhalten.

7.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden zwei Aufnahmen von den Membranen angefertigt. Es wurden Vergrößerungen der Oberfläche abgebildet und zusätzlich wurde der

Querschnitt der Membran gemessen um eventuelle Porenstrukturen aufzuzeigen. Dazu wurden die Membranstücke auf einen Probenhalter geklebt und bei 100°C im Vakuumofen getrocknet. Anschließend wurden sie mit Gold bedampft, um einen besseren Kontrast zu erhalten. Für die Bruchkanten wurden die trockenen Proben in flüssigen Stickstoff getaucht, um anschließend einen glatten Bruch zu erzeugen. Für die Messungen wurde eine CamScan CS44 vom Institut für Planetologie der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt.

7.10 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Messungen (DMFC)

Die DMFC-Messungen wurden unter zwei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Versuchsreihen unter passiven (selbstatmenden) Bedingungen wurden selbständig am ICVT durchgeführt. Die Messungen unter aktiven (Sauerstoffanreicherung) Bedingungen wurden von Herrn Dr. Viktor Gogel am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW), Ulm vorgenommen.

Für die passiven Messungen wurde eine Messzelle von Horizon verwendet. Diese Zelle befand sich ursprünglich in dem Produkt „Bio-Energy Kit“ und wurde aus dem Aufbau entfernt, um sie separat betreiben zu können. Als Gasdiffusionselektrode (GDE) wurde auf der Kathodenseite Silber auf einem Nickelnetz verwendet. Auf der Anodenseite befand sich eine GDE mit einer Beladung von 2,5 mg/cm² Pt/C ebenfalls auf einem Nickelnetz aufgetragen. Beide GDEs wurden von gaskatel erworben. Die aktive Fläche der Zelle betrug knapp 6 cm². Aufgrund dieser geringen Fläche wurde der Durchfluss des Brennmittels (4 M MeOH versetzt mit 1 M KOH) auf 4 ml/min eingestellt. Die verwendete Lösung wurde auf 25°C geheizt, um konstante Temperaturbedingungen zu erhalten. Die Kathodenseite war zur Raumluft hin geöffnet und bezog daraus den Sauerstoff selbstversorgend. Vor jeder Messung wurde ein Potential von 300 mV angelegt, um die Zelle zu aktivieren. Die Aktivierungszeit wurde bei allen Systemen auf 200 min festgelegt. Die Messungen der Strom-Spannungskennlinien wurden mit einer Zahner IM6 durchgeführt.

Die DMFC-Versuche am ZSW wurden in einer größeren Brennstoffzelle durchgeführt. Hier betrug die aktive Fläche 25 cm² und es gab ein gewundenes Strömungsfeld mit welchem das Brennmittel gleichmäßig über die MEA (Membran Electrode Assembly) verteilt wurde. Als GDE auf der Anodenseite wurde 5 mg/cm² Pt/Ru/C mit 10% PTFE auf Carbonfaser von E-Tek verwendet oder eine GDE von Acta bestehend aus 6% Pd/CeO₂/C auf Carbonfaser. Für die Kathodenseite wurden ebenfalls zwei verschiedenen GDEs verwendet, entweder 5 mg/cm²

Pt/C mit 10% PTFE auf Carbonfaser von E-Tek oder eine GDE von Acta mit 4% FeCo/C auf Carbonfaser. Als Brennmittel wurden verschiedenen Mischungen aus KOH und MeOH getestet und mit einem Fluss von 2 ml/min in den Anodenraum geleitet. Die Messungen wurden bei 80°C durchgeführt, und auf der Kathodenseite wurde trockener Sauerstoff mit einem Druck von 1 bar zugeführt. Vor der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie wurde die MEA mit 5 M KOH gespült, bis sich ein konstanter ohmscher Widerstand einstellte.

7.11 Elektronenspinresonanz (ESR)-spektroskopische Untersuchungen

Für die ESR-Messungen wurde ein EMX 10127 X-Band Spektrometer und ein Doppelresonator (ER4118-X-MD5), beides von Bruker, verwendet. Die Verwendung eines Doppelresonators erlaubt es, zwei Proben zu vermessen, ohne das Magnetfeld durch Ein- und Ausschalten neu einstellen zu müssen.

In Abbildung 11 ist der Aufbau des Probenbehälters dargestellt. Es handelt sich dabei um einen doppelwandigen Quarzzylinder, in dessen Inneren die Probe positioniert wird. Der äußere Zylinder wurde mit beheiztem Stickstoff gespült, um in der inneren Hülse 80°C zu erhalten. Mit einem Thermoelement, welches von unten im Quarzzylinder nahe der Probe positioniert wurde, konnte die Temperatur gemessen werden. Von oben wurde die Membran zusätzlich mit Stickstoff umspült, welcher vorher durch ein auf 5°C temperiertes Reservoir mit Wasser oder 3gew% Wasserstoffperoxidlösung geleitet wurde. Für die Spülung der Probe und als Trägergas musste ein Inertgas verwendet werden. Bei der Verwendung von Luft würde der vorhandene Sauerstoff mit den vorhandenen Radikalen zu Peroxidradikalen reagieren und anschließend abbauen. Dies würde zu einer Verkleinerung der Spinkonzentration führen und das Signal im ESR-Spektrum verschieben. Für die Messungen stand Stickstoff als Inertgas zur Verfügung. Der Stickstoff wurde mit einem Fluss von 0,4 L/min durch das Reservoir geleitet. Die Befeuchtung an der Probe betrug bei 80°C 1,8%.^[97] Diese geringe Feuchte wurde gewählt, damit kein Wasser im Quarzzylinder auskondensiert. Das würde zu einer Beeinträchtigung des ESR-Signals führen.

Die Membranproben wurden nach der Vorbehandlung mit KOH (siehe Kapitel 7.2) in bidestilliertem Wasser gelagert. Anschließend wurden sie im befeuchteten Stickstoffstrom mindestens 8 h vorkonditioniert. Während der Zeit der Vorkonditionierung und des Zeitraums des H₂O₂-N₂-Stroms wurde alle 25 min eine Messung gestartet, um dem Verlauf der Radikalbildung zu verfolgen.

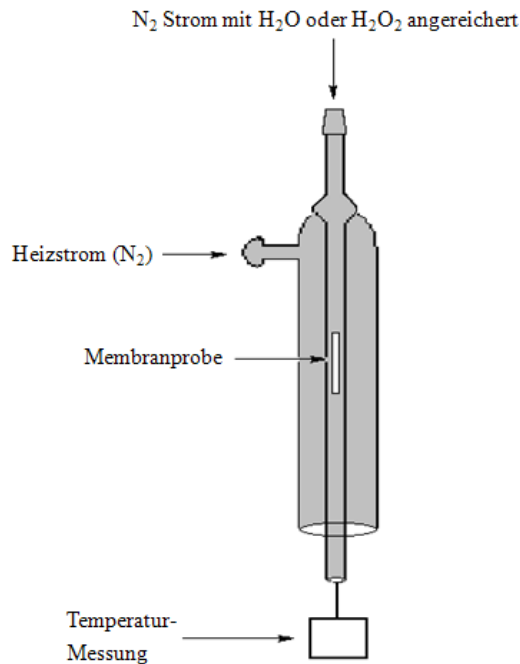


Abbildung 58: Doppelwandiger Quarzzyylinder als Probenhalter

Die Datenauswertung des paramagnetischen Resonanzsignals wurde mit dem Programm WinEPR durchgeführt. Zur Darstellung der Grafiken wurden Origin8.5G verwendet. Zur Bestimmung der Spinkonzentration in der Probe wurde bei der Datenauswertung die Fläche unter dem doppelten Integral des ESR-Signals bestimmt. Zusätzlich wurde im Doppelresonator Ultramarin als Standard vermessen. Hier war die Spinkonzentration bekannt und mit Bestimmung der Fläche unter dem doppelten Integral des ESR-Signals war es mit Gleichung (7-6) möglich, die Spinkonzentration der Probe zu berechnen. Um zu ermitteln, wie viel Radikale pro Gramm Probe enthalten sind, muss die Masse der Membran bestimmt werden. Da die Probe noch feucht in den Resonator gegeben wurde, war eine Abwaage der trockenen Membran erst nach der Messung möglich.

$$c_{\text{spin, Probe}} \text{ g}^{-1} = \frac{A_{\text{Doppelintegral}_{\text{Probe}}} \cdot c_{\text{spin, Ref}} \cdot 1000 \text{ mg g}^{-1}}{A_{\text{Doppelintegral}_{\text{Probe}}} \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}]} \quad (7-6)$$

A: Fläche des integrierten ESR-Signals; $c_{\text{spin, Ref}}$: Spinkonzentration der Referenz; m_{Probe} : Gewicht der Probe

8. Literaturverzeichnis

- [1] C.F. Schoenbein, *Philos. Mag.* 14 (1839) 43-45.
- [2] W.R. Grove, *Philos. Mag.* 14 (1839) 127-130.
- [3] M. Pehnt, *Energierévolution Brennstoffzelle*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [4] J.H. Reid, *US patent* 728,616 (1902).
- [5] E.H. Yu, K. Scott, *J. Power Sources* 137 (2004) 248-256.
- [6] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.* 377 (2011) 1-35.
- [7] K.V. Kordesch, G.R. Simader, *Chem. Rev.* 95 (1995) 191-207.
- [8] G.F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 507-526.
- [9] E. Gülzow, *Fuel Cells* 4 (2004) 251-255.
- [10] W.T. Grubb, GE, *US Patent* 2,913,511 (1959).
- [11] C. Stone, A.E. Morrison, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 1-13.
- [12] E. Yu, U. Krewer, K. Scott, *Energies* 3 (2010) 1499-1528.
- [13] F.R. Brushett, M.S. Thorum, N.S. Lioutas, M.S. Naughton, C. Tornow, H. Jhong, A.A. Gewirth, P.J.A. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12185-12187.
- [14] M. Schulze, E. Gülzow, *J. Power Sources* 127 (2004) 252-263.
- [15] C. Coutanceau, L. Demarconnay, C. Lamy, J.-M. Léger, *J. Power Sources* 156 (2006) 14-19.
- [16] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2654-2675.
- [17] S. Gamburgzev, A.J. Appleby, *J. Power Sources* 107 (2002) 5-12.
- [18] Z. Qi, A. Kaufman, *J. Power Sources* 113 (2003) 37-43.
- [19] R. O'Hayre, S. Lee, S. Cha, F.B. Prinz, *J. Power Sources* 109 (2002) 483-493.
- [20] G. Wang, Y. Weng, D. Chu, R. Chen, D. Xie, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 63-68.
- [21] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, *Fuel Cells* 5(2) (2005) 187-200.
- [22] L. An, T.S. Zhao, S.Y. Shen, Q.X. Wu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 4329-4335.
- [23] H. Bunazawa, Y. Yamazaki, *J. Power Sources* 190 (2009) 210-215.
- [24] C. Yang, S. Chiua, K. Lee, W. Chien, C. Lin, C. Huang, *J. Power Sources* 184 (2008) 44-51.
- [25] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S. Jiang, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2610-2618.
- [26] K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumia, *J. Power Sources* 150 (2005) 27-31.
- [27] R. Manoharan, J. Prabhuram, *J. Power Sources* 96 (2001) 220-225.

- [28] A.V. Tripkovic, K.D. Popovic, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3707-3714.
- [29] R.R. Adzic, M.L. Avramov-Ivic, A.V. Tripkovic, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1353-1357.
- [30] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, Chemistry papers (2004), bezogen von University of Surrey am 01. Juni 2010.
- [31] M. Cifrain, K.V. Kordesch, *J. Power Sources* 127 (2004) 234-242.
- [32] E. Gülzow, M. Schulze, *J. Power Sources* 127 (2004) 243-251.
- [33] L.A. Adams, S.D. Poynton, C. Tamain, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, *ChemSusChem* 1 (2008) 79-81.
- [34] M.S. Naughton, F.R. Brushett, P.J.A. Kenis, *J. Power Sources* 196 (2011) 1762-1768.
- [35] A. Verma, S. Basu, *J. Power Sources* 145 (2005) 282-285.
- [36] A. Tewari, V. Sambhy, M.U. Macdonald, A. Sen, *J. Power Sources* 153 (2006) 1-10.
- [37] M.A. Al-Saleh, S. Gijltekin, A.S. Al-Zakri, H. Celiker, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 575-580.
- [38] E.H. Yu, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 91-96.
- [39] L. Demarconnay, S. Brimaud, C. Coutanceau, J.-M. Le´ger, *J. Electroanal. Chem.* 601 (2007) 169-180.
- [40] A.G. Thomas, *Hydrological Sciences* 31 (1986) 81-92.
- [41] E.B. Trostyanskaya, S.B. Makarova, *J. Appl. Chem. USSR* 39(8) (1966) 1639-1643.
- [42] C. Qu, H. Zhang, F. Zhang, B. Liu, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8203-8207.
- [43] D.S. Kim, A. Labouriau, M.D. Guiver, Y.S. Kim, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3795-3797.
- [44] J. Wang, S. Li, S. Zhang, *Macromolecules* 43 (2010) 3890-3896.
- [45] E. Agel, J. Bouet, J.F. Fauvarque, *J. Power Sources* 101 (2001) 267-274.
- [46] X. Tongwen, F.F. Zha, *J. Membr. Sci.* 199 (2002) 203-210.
- [47] J.H. Hao, C. Chen, L. Li, L. Yu, W. Jiang, *Desalination* 129 (2000) 15-22.
- [48] W. Lee, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, K. Makuuchi, *J. Membr. Sci.* 81 (1993) 295-305.
- [49] M.R. Hibbs, M.A. Hickner, T.M. Alam, S.K. McIntyre, C.H. Fujimoto, C.J. Cornelius, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2566-2573.
- [50] T. Sata, *J. Membr. Sci.* 93 (1994) 117-135.
- [51] T. Sata, Y. Yamane, K. Matsusaki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 36 (1998) 49-58.
- [52] T. Sata, K. Kawamura, K. Matsusaki, *J. Membr. Sci.* 181 (2001) 167-178.
- [53] Y. Wan, K.A.M. Creber, B. Peppley, V.T. Bui, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 331-

338.

- [54] E.N. Komkova, D.F. Stamatialis, H. Strathmann, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 25-34.
- [55] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, E.L.H. Yee, S.D. Poynton, D.J. Driscoll, D.C. Apperley, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2686-2693.
- [56] J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, E.L.H. Yee, *Chem. Commun.* (2006) 1428-1429.
- [57] D. Stoica, F. Alloin, S. Marais, D. Langevin, C. Chappey, P. Judeinstein, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 12338-12346.
- [58] B. Tang, P. Wu, H.W. Siesler, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 2880-2887.
- [59] Y. Wu, C. Wu, T. Xu, Y. Fu, *J. Membr. Sci.* 329 (2009) 236-245.
- [60] Y. Xiong, Q.L. Liu, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, *J. Power Sources* 183 (2008) 447-453.
- [61] M.R. Hibbs, C.H. Fujimoto, C.J. Cornelius, *Macromolecules* 42 (2009) 8316-8321.
- [62] J. Zhou, M. Unlu, J.A. Vega, P.A. Kohl, *J. Power Sources* 190 (2009) 285-292.
- [63] Y. Wu, C. Wu, F. Yu, T. Xu, Y. Fu, *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 28-36.
- [64] G. Hwang, H. Ohya, *J. Membr. Sci.* 140 (1998) 195-203.
- [65] X. Tongwen, Y. Weihua, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 159-166.
- [66] R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, *Solid State Ionics* 176 (2005) 585-597.
- [67] M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10646-10654.
- [68] A.K. Pandey, R.F. Childs, M. West, J.N.A. Lott, B.E. McCarry, J.M. Dickson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 39 (2001) 807-820.
- [69] B. Tang, T. Xu, P. Sun, W. Yang, *J. Membr. Sci.* 279 (2006) 192-199.
- [70] B. Bauer, H. Strathmann, F. Effenberger, *Desalination* 79 (1990) 125-144.
- [71] J. Yan, M.A. Hickner, *Macromolecules* 43 (2010) 2349-2356.
- [72] T. Sata, M. Tsujimoto, T. Yamaguchi, K. Matsusaki, *J. Membr. Sci.* 112 (1996) 161-170.
- [73] T. Kawahara, H. Ihara, Y. Mizutani, *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 1343-1357.
- [74] M. Tomoi, K. Yamaguchi, R. Ando, Y. Kantake, Y. Aosaki, H. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1161-1167.
- [75] K.M. Lee, R. Wycisk, M. Litt, P.N. Pintauro, *J. Membr. Sci.* 383 (2011) 254-261.
- [76] L. Sun, J. Guo, J. Zhou, Q. Xu, D. Chu, R. Chen, *J. Power Sources* 202 (2012) 70-77.
- [77] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1521-1557.
- [78] T.Y. Guo, Q.H. Zeng, C.H. Zhao, Q.L. Liu, A.M. Zhu, I. Broadwell, *J. Membr. Sci.* 371 (2011) 268-275.

- [79] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, H. Zhang, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 213-223.
- [80] S. Chempath, J.M. Boncella, L.R. Pratt, N. Henson, B.S. Pivovar, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11977-11983.
- [81] J.B. Edson, C.S. Macomber, B.S. Pivovar, J.M. Boncella, *J. Membr. Sci.* 399-400 (2012) 49-59.
- [82] C.S. Macomber, J.M. Boncella, B.S. Pivovar, J.A. Rau, *J. Therm. Anal. Calorim.* 93 (2008) 225-229.
- [83] S. Chempath, B.R. Einsla, L.R. Pratt, C.S. Macomber, J.M. Boncella, J.A. Rau, B.S. Pivovar, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3179-3182.
- [84] M.E. Wright, E.G. Toplikar, S.A. Svejda, *Macromolecules* 24 (1991) 5879-5880.
- [85] F. Wang, J. Roovers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 32 (1994) 2413-2424.
- [86] T. Xu, Z. Liu, W. Yanga, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 183-191.
- [87] C. Cho, H. Jang, Y. You, G. Li, S. An, *High Perform. Polym.* 18 (2006) 579-591.
- [88] Y. Lai, *J. App. Polym. Sci.* 54 (1994) 1289-1296.
- [89] W. Offermann, F. Vogtle, *J. Org. Chem.* 44(5) (1979) 710-713.
- [90] C. Huang, M. Yang, M. Liang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44 (2006) 5875-5886.
- [91] S. Goswami, S. Dey, S. Jana, A.K. Adak, *Chem. Lett.* 33 (7) (2004).
- [92] K. Miyatake, H. Zhou, M. Watanabe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 43 (2005) 1741-1744.
- [93] G. Cheney, M.E. Van Dyke, S.J. Clarson, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 8(2) (1998).
- [94] Y. Liu, Y. Chang, M. Liang, *Polymer* 49 (2008) 5405-5409.
- [95] E.E. Switzer, T.S. Olson, A.K. Datye, P. Atanassov, M.R. Hibbs, C. Fujimoto, C.J. Cornelius, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3404-3408.
- [96] K. Scheffler, H.B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1970.
- [97] B. Vogel, Dissertation, Universität Stuttgart 2010.
- [98] M.K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7664-7670.
- [99] S. Mitov, B. Vogel, E. Roduner, H. Zhang, X. Zhu, V. Gogel, L. Jörissen, M. Hein, D. Xing, F. Schönberger, J. Kerres, *Fuel Cells* 6 (2006) 413-424.
- [100] B. Vogel, H. Dilger, E. Roduner, *Macromolecules* 43 (2010) 4688-4697.
- [101] R.N. Johnson, A. G. Farnham, R.A. Clennding, W.F. Hale, C.N. Merriam, *J. Polym. Sci. Part A-1* 5 (1967) 2375-2398.

- [102] K. Krajinovic, Dissertation, Universität Stuttgart 2011.
- [103] A.S. Hay, *US Patent* 3,378,505 (1968).
- [104] W. Wieder, R. Nätscher, F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* 5 (1976) 924-945.
- [105] W. Offermann, F. Vogtle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 471-472.
- [106] C. Djerassi, *Chem. Rev.* 43 (1948) 271-317.
- [107] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [108] A. Katzfuß, K. Krajinovic, A. Chromik, J. Kerres, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 49(8) (2011) 1919-1927.
- [109] J. Kerres, *Fuel Cells* 5 (2005) 230-247.
- [110] W. Cui, J. Kerres, Deutsche Patentanmeldung 198 17 376.8 (1998).
- [111] S. Pasupathi, S. Ji, B. J. Bladergroen, V. Linkov, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3132-3136.
- [112] Q.F. Li, H.C. Rudbeck, A. Chromik, J.O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calverley, N.J. Bjerruma, J. Kerres, *J. Membr. Sci.* 347 (2010) 260-270.
- [113] C. Seyb, J. Kerres, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 518-531.
- [114] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, B. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1855-1862.
- [115] B. Xing, O. Savadoro, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 697-702.
- [116] H. Hou, G. Sun, R. He, B. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy* 22 (2008) 7172-7176.
- [117] H. Hou, G. Sun, R. He, Z. Wu, B. Sun, *J. Power Sources* 182 (2008) 95-99.
- [118] K.C. Chang, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3737-3738.
- [119] D. Hoel, E. Grunwald, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2135-2136.
- [120] M. Hu, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* 31 (1993) 553-561.
- [121] O.D. Thomas, K.J.W.Y. Soo, T.J. Peckham, M.P. Kulkarni, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10753-10756.
- [122] W. Shieh, S. Dell, O. Repic, *Org. Lett.* 3(26) (2001) 4279-4281.
- [123] W. Shieh, M. Lozanov, M. Loo, O. Repic, T.J. Blacklock, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 4563-4565.
- [124] W. Shieh, S. Dell, A. Bach, O. Repic, T.J. Blacklock, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 232-239.
- [125] T. Xu, W. Yang, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 159-166.
- [126] T. Xu, Z. Liu, Y. Li, W. Yang, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 232-239.
- [127] H. Mollet, A. Grubenmann, *Formulierungstechnik - Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

- [128] A.F.M. Barton, *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, 2te Auflage, CRC Press, USA, 1991.
- [129] D.J. David, T.F. Sincock, *Polymer* 33 (1992) 4505-4514.
- [130] R.F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.* 14(2) (1974) 147-154.
- [131] R.F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.* 14(6) (1974) 472.
- [132] J. Kerres, G. Eigenberger, S. Reichle, V. Schramm, K. Hetzel, W. Schnurnberger, I. Seybold, *Desalination* 104 (1996) 47-57.
- [133] F. Schönberger, J. Kerres, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 45 (2007) 5237-5255.
- [134] F. Schönberger, D. Xing, J. Kerres, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 44 (2006) 2311-2326.
- [135] J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3te Auflage, John Wiley & Sons, Inc. 1989.
- [136] J. Kerres, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 3-27.
- [137] D. Xing, J. Kerres, *Polym. Adv. Technol.* 17 (2006) 591-597.
- [138] K.D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29-39.
- [139] P. Hinksman, D.H. Isaac, P. Morrissey, *Polymer Degradation and Stability* 68 (2000) 299-305.
- [140] T.N. Danks, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, *J. Mat. Chem.* 12 (2002) 3371-3373.
- [141] E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 195 (2010) 3431-3450.
- [142] A. Katzfuß, V. Gogel, L. Jörissen, J. Kerres, *J. Membr. Sci.* 425-426 (2013) 131-140.
- [143] N.W. Frisch, R. Kunin, *Industrial Engineering Chemistry* 49 (1957) 1365 – 1372.
- [144] A. M. Trozzolo, F. H. Winslow, *Macromolecules* 1 (1968) 98-100.
- [145] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 1107-1112.
- [146] S. Lunak, P. Sedlak, *J. Photochem. Photobiol. A* 68 (1992) 1-33.
- [147] P. Neta, M.Z. Hoffmann, M. Simic, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 847-853.
- [148] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W. P. Helman, A.B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
- [149] G. Hübner, E. Roduner, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 409–418.
- [150] S. Mitov, B. Vogel, E. Roduner, H. Zhang, X. Zhu, V.Gogel, L. Jörissen, M. Hein, D-Xing, F. Schönberger, J. Kerres, *Fuel Cells* 6(6) (2006) 413-424.
- [151] S. Mitov, O. Delmer, J. Kerres, E. Roduner, *Helv. Chim. Acta* 89 (2006) 2354-2370.
- [152] Landolt-Börnstein, New Ser. II: 17c (1987); 17d2 (1989); 9b (1977).

- [153] G.W. Eastland, D.N. Ramakrishna Rao, M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 11 (1984) 1551-1557.
- [154] S. Srinivas K.G. Taylor, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 1779-1786.
- [155] A.M. Brouwer, F.W. Langkilde, K. Bajdor, R. Wilbrandt, *Chem. Phys. Lett.* 225 (1994) 386-390.
- [156] D.N.S. Hon, S.T. Chang, *Wood Sci. Technol.* 16 (1982) 193-201.
- [157] T.M. McKinney, D.H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3013-3014.
- [158] O. Griffith, D. W. Cornell, H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 2909-2910.
- [159] B.J. Gaffney, H.M. McConnell, *J. Mag. Resonance* 16 (1974) 1-28.
- [160] S.F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5666-5667.
- [161] W.H. Bruning, C.J. Michejda, D. Romans, *Chem. Commun.* 1 (1967) 11-12.
- [162] S. W. Benson, *Thermodynamical Kinetics*, 1976 Wiley & Sons, USA.
- [163] C.H. Fujimoto, M.A. Hickner, C.J. Cornelius, *Macromolecules* 38 (2005) 5010-5016.
- [164] J. Kerres, W. Zhang, T. Haering, *J. New Mat. Electr. Sys.* 7 (2004) 299-309.

9. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

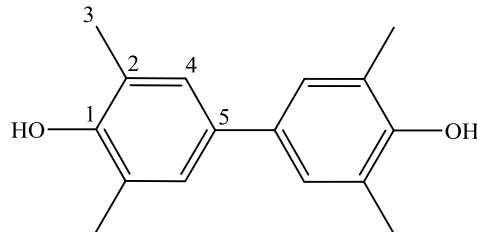
ADMFC	alkalische Direktmethanol Brennstoffzelle
AEMFC	Anionenaustauschermembran Brennstoffzelle
AFC	alkalische Brennstoffzelle
AIBN	Azoisobutyronitril
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BPO	Benzoylperoxid
BrPPO	bromiertes PPO
CDCl ₃	deutrieretes Chloroform
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMFC	Direktmethanol Brennstoffzelle
DMAc	N, N'- Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVB	Divinylbenzol
ESR	Elektronenspinresonanz
GDE	Gasdiffusionselektrode
H ₂ O	Wasser
IEC	Ionen Austauscher Kapazität
KOH	Kaliumhydroxid
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MEA	membrane electrode assembly
MeOH	Methanol
M _n	zahlenmittlere Molmasse
M _w	gewichtsmittlere Molmasse
n	Kettenlänge
NaOH	Natriumhydroxid
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Kernspinresonanz
OCV	open cell voltage
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle
PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

PDI	Polydispersitätsindex
PPO	Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid)
PSS	Polymer Standard Service
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TMBDA	N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethandiamin
TMHDA	N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin
UK	United Kingdom

10. Anhang

10.1. NMR-Spektren der Edukte

10.1.1 Tetramethylbiphenyl



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO, ppm): $\delta = 8,11$ (s, OH); $7,11$ (s, H-4); $2,21$ (s, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (60 MHz, DMSO, ppm): $\delta = 151,99$ (C-1); $131,45$ (C-5); $125,80$ (C-4); $124,33$ (C-2); $16,67$ (C-3).

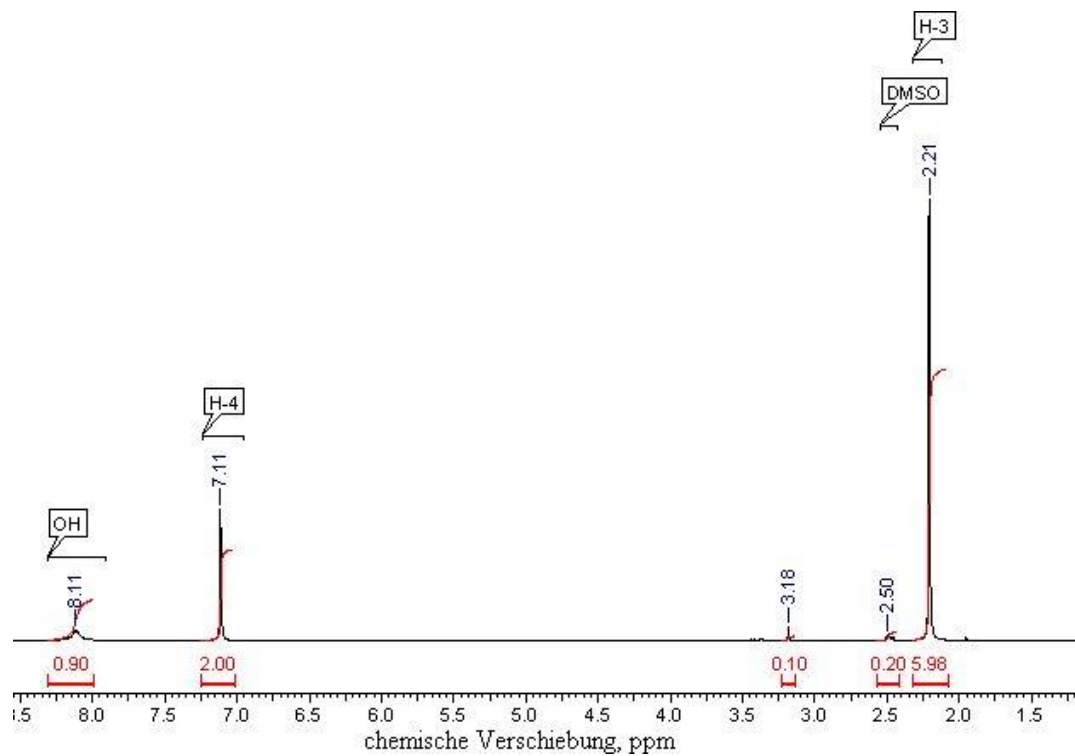


Abbildung A 1: ^1H -Spektrum von TMBP in $\text{d}_6\text{-DMSO}$

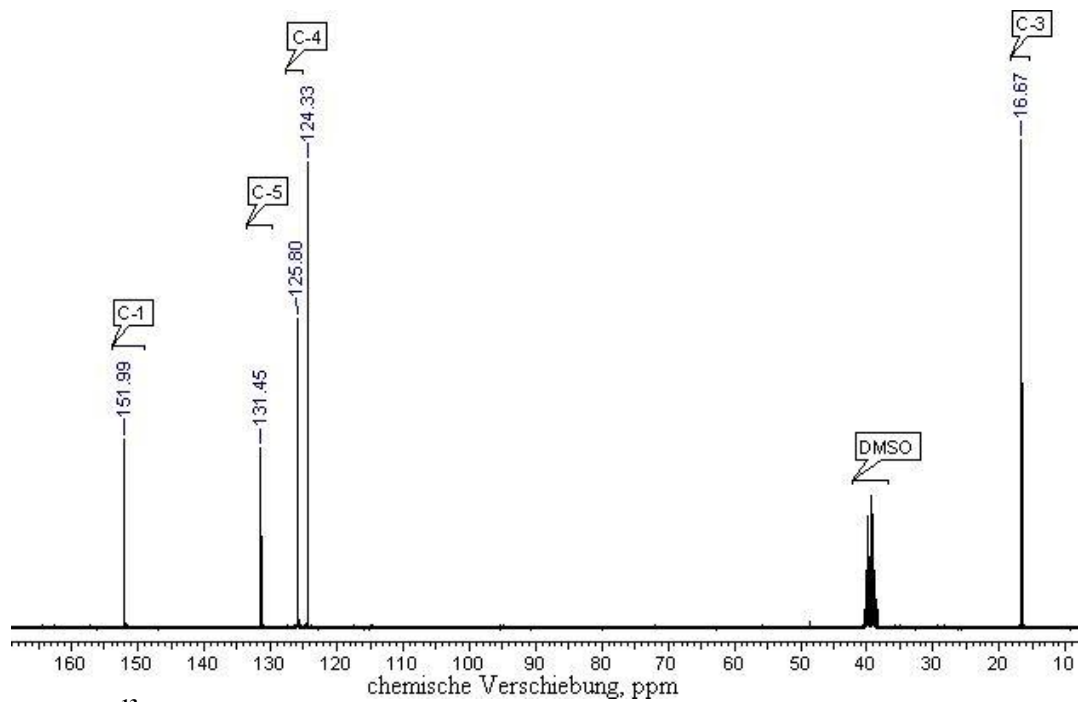
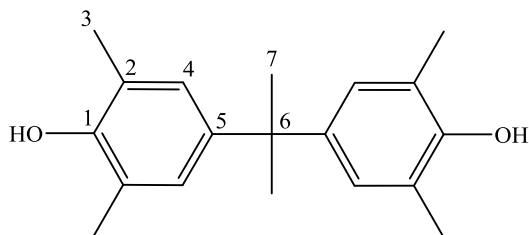


Abbildung A 2: ^{13}C -Spektrum von TMBP in $\text{d}_6\text{-DMSO}$

10.1.2 4,4'-Isopropylidenbis(2,6-dimethylphenol) (iTMBP)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO, ppm): $\delta = 7,88$ (s, OH); 6,73 (s, H-4); 2,11 (s, H-3); 1,51 (s, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (60 MHz, DMSO, ppm): $\delta = 151,03$ (C-1); 141,75 (C-5); 126,54 (C-4); 123,59 (C-2); 40,99 (C-6); 31,32 (C-7); 17,24 (C-3).

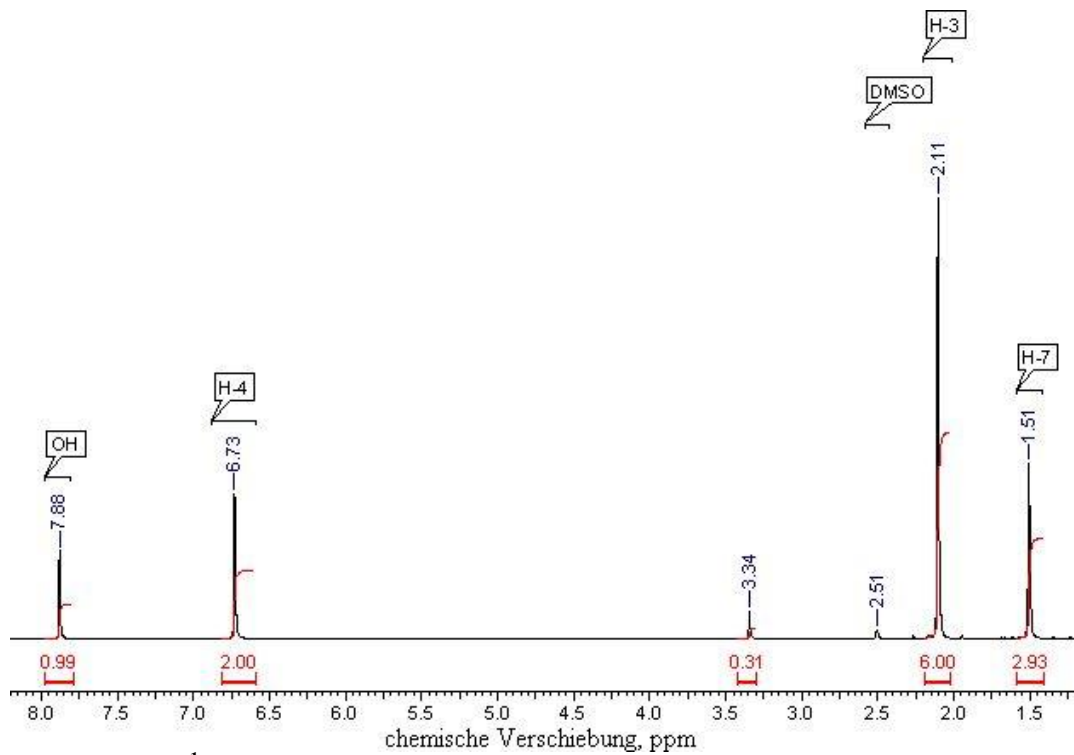


Abbildung A 3: ^1H -Spektrum von iTMBP in $\text{d}_6\text{-DMSO}$

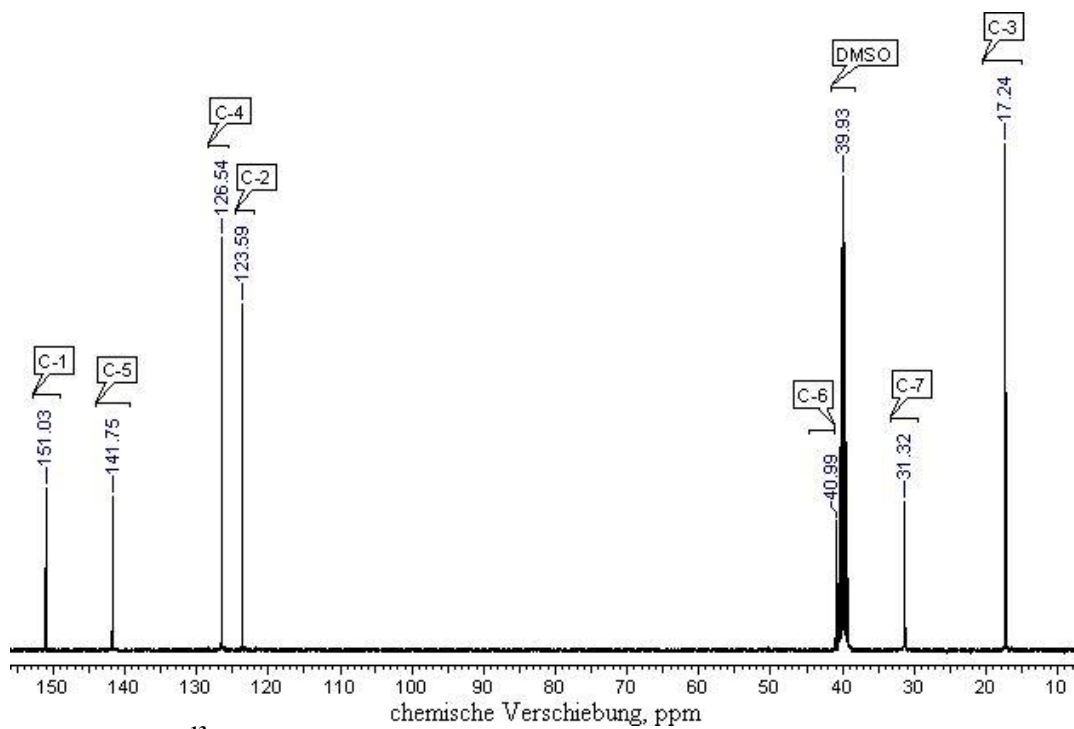
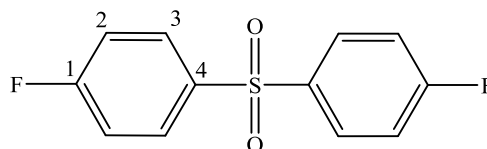


Abbildung A 4: ^{13}C -Spektrum von iTMBP in $\text{d}_6\text{-DMSO}$

10.1.3 4, 4'-Difluorodiphenylsulfon (DFDPS)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO, ppm): $\delta = 8,03$ (m, H-3); $7,44$ (t, $J = 8,7$ Hz, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (60 MHz, DMSO, ppm): $\delta = 164,88$ (d, C-1); $137,32$ (C-4); $130,58$ (d, C-3); $116,99$ (d, C-2); $^{19}\text{F-NMR}$ (250 MHz, DMSO, ppm): $\delta = -100,02$ (F-1).

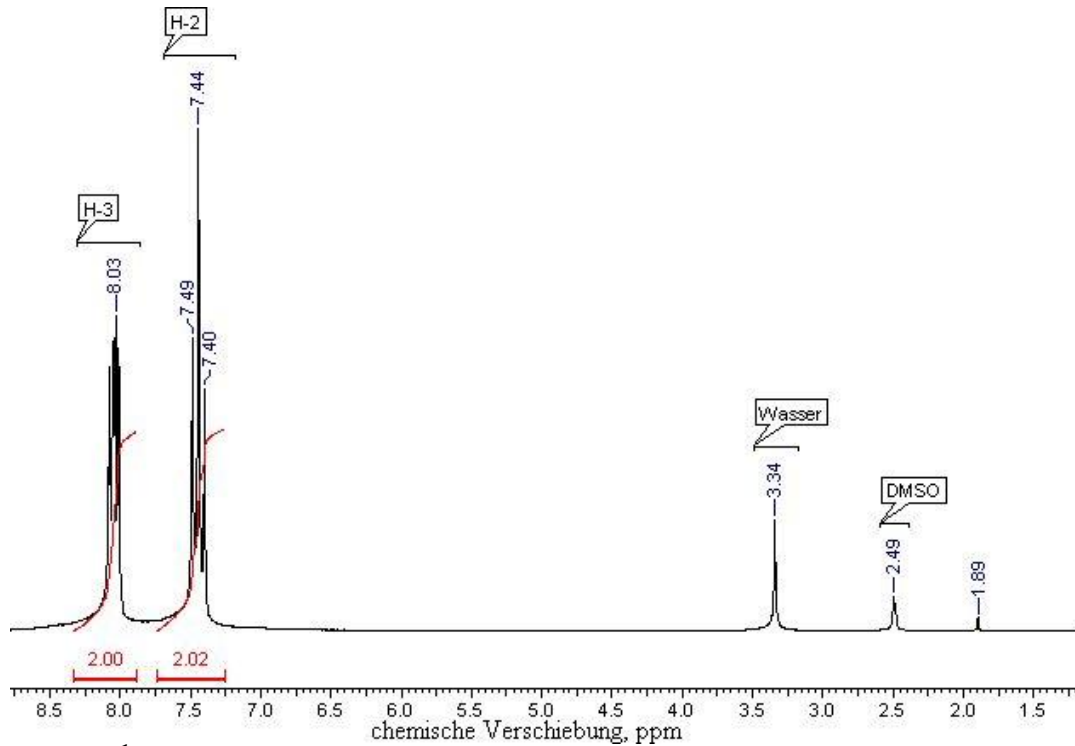


Abbildung A 5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von DFDPS in d_6 -DMSO

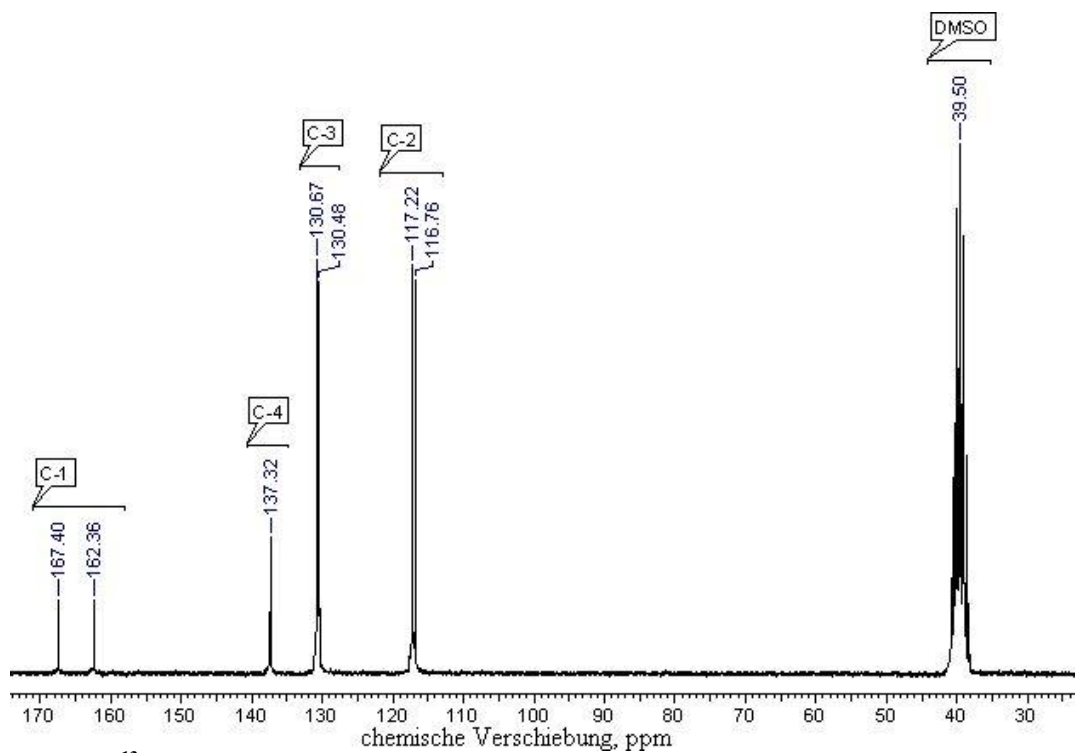


Abbildung A 6: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von DFDPS in d_6 -DMSO

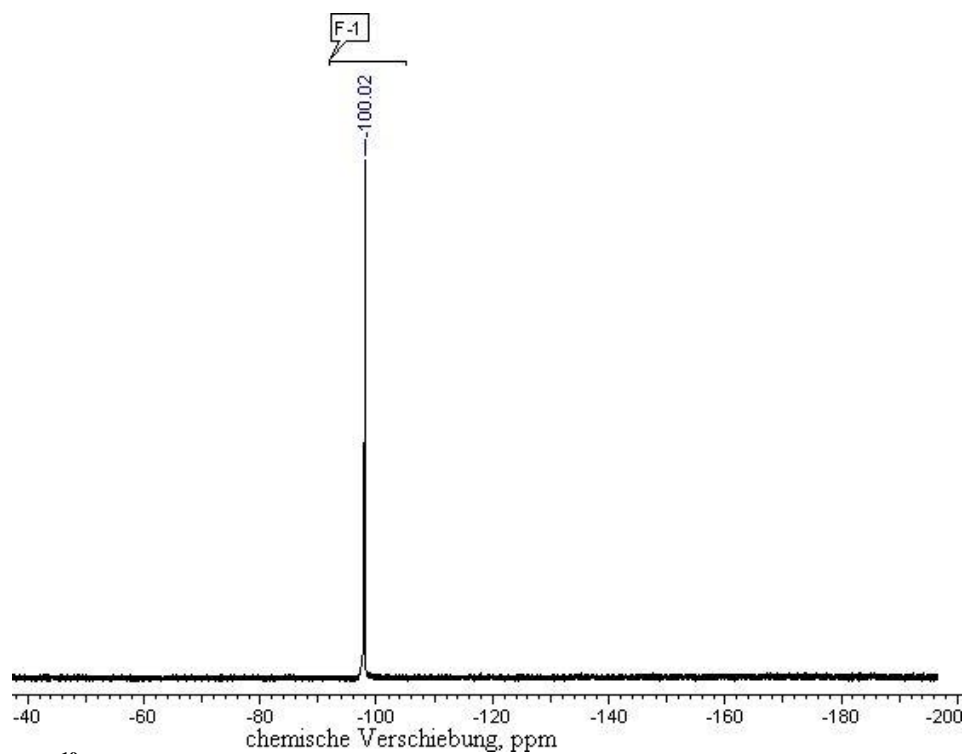
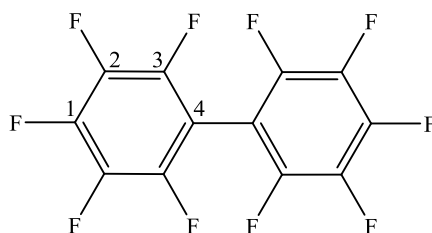


Abbildung A 7: ^{19}F -Spektrum von DFDPS in d_6 -DMSO

10.1.4 Decafluorbiphenyl (DFBP)



^{13}C -NMR (60 MHz, DMSO, ppm): $\delta = 144,63$ (d, $J = 252,0$ Hz, C-3); $142,65$ (d, $J = 261,2$ Hz, C-1); $137,98$ (d, $J = 253,9$ Hz, C-2); $101,55$ (m, C-4); ^{19}F -NMR (250 MHz, DMSO, ppm): $\delta = -160,63$ (F-2); $-150,10$ (F-1); $-137,67$ (F-3).

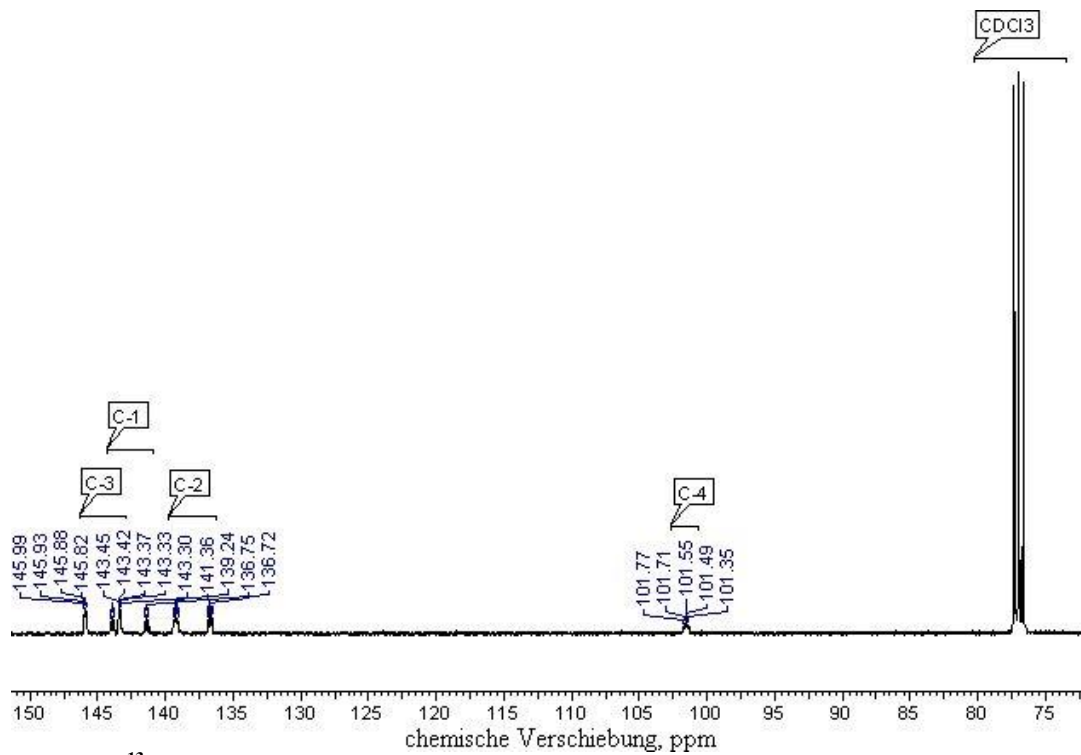


Abbildung A 8: ^{13}C -Spektrum von DFBP in CDCl_3

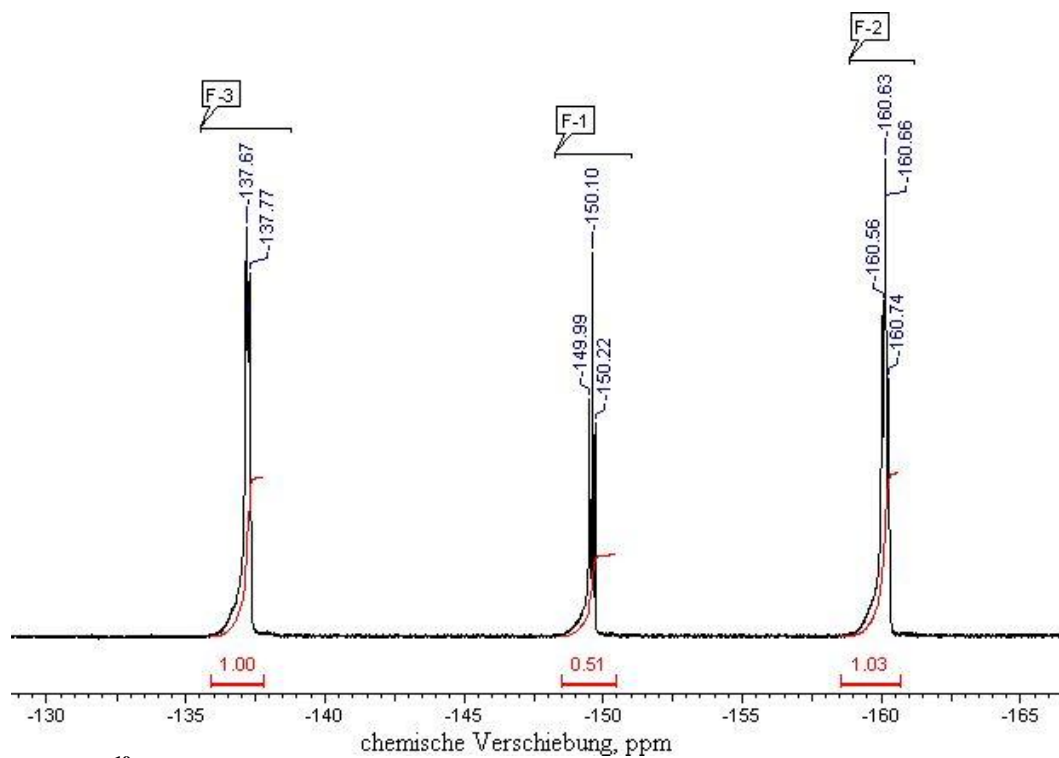
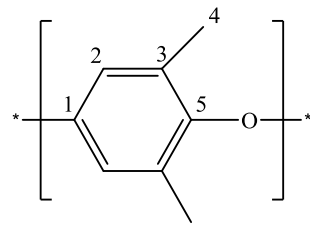


Abbildung A 9: ^{19}F -Spektrum von DFBP in CDCl_3

10.1.5 Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) PPO



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 6,87$ (H-2); $7,44$ (H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 154,72$ (C-1); $145,43$ (C-5); $132,52$ (C-3); $114,44$ (C-2); $16,73$ (C-4).

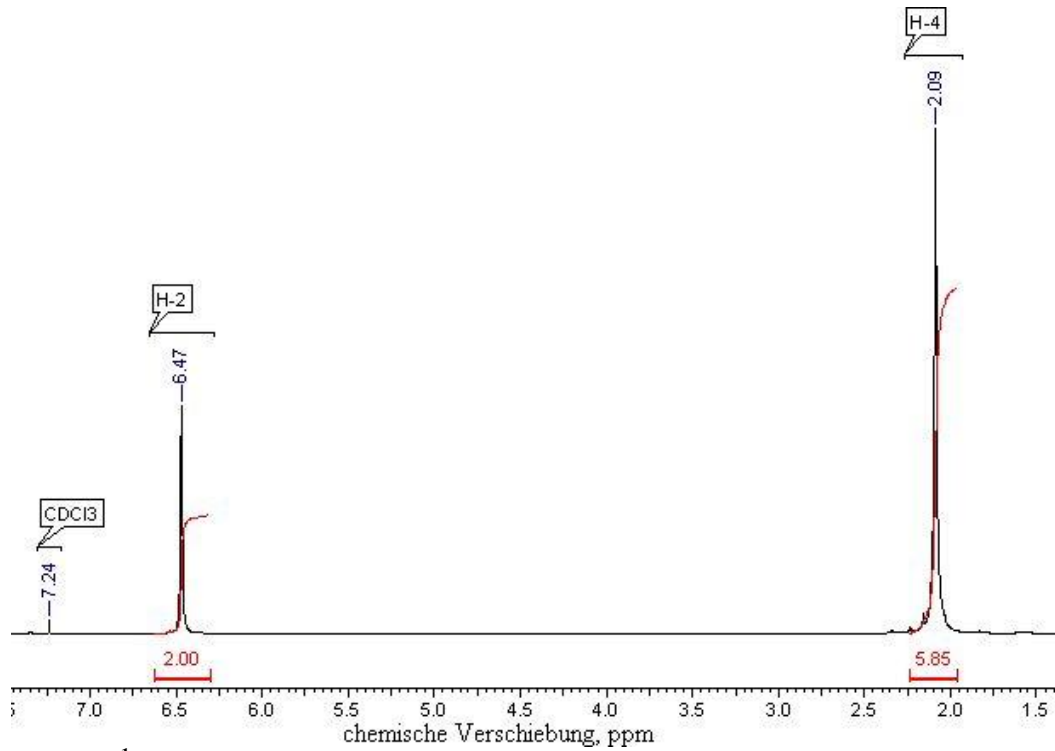


Abbildung A 10: ^1H -Spektrum von PPO in CDCl_3

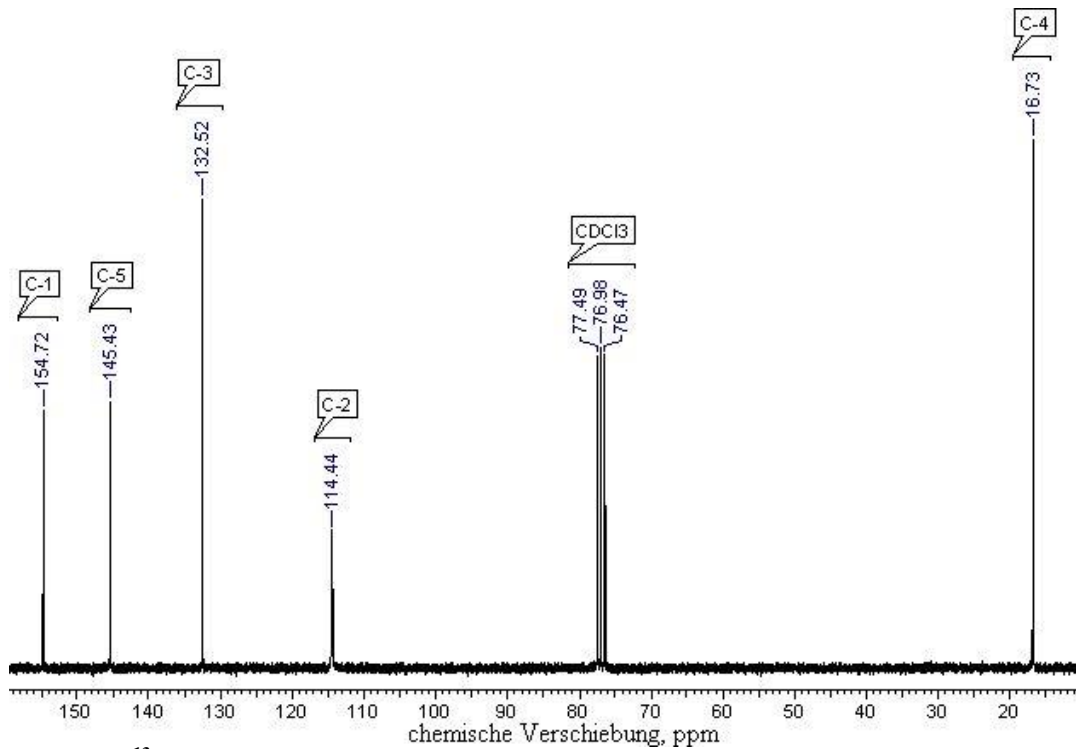
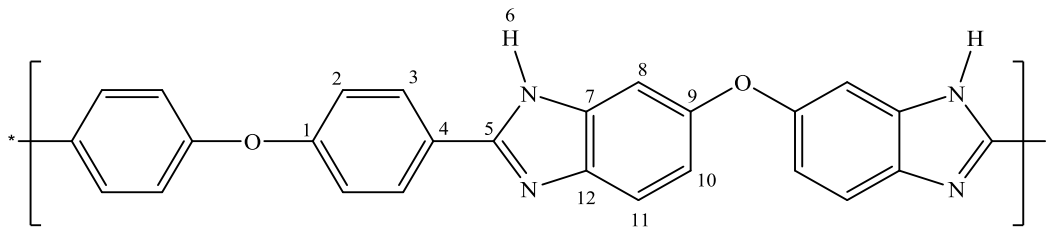


Abbildung A 11: ^{13}C -Spektrum von PPO in CDCl_3

10.1.6 Polybenzimidazol (PBIOO)



^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 8,32$ (d, H-3); $7,91$ (d, H-11); $7,55$ (s, H-8); $7,51$ (d, H-2); $7,34$ (d, H-10); ^{13}C -NMR (60 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 158,78$ (q, $J = 38,6$ Hz, C-5); $155,40$ (C-9); $149,51$ (C-1); $133,22$ (C-7); $130,78$ (C-3); $128,77$ (C-12); $120,39$ (C-2); $119,63$ (C-10); $116,76$ (C-11); $113,90$ (C-4); $103,93$ (C-8).

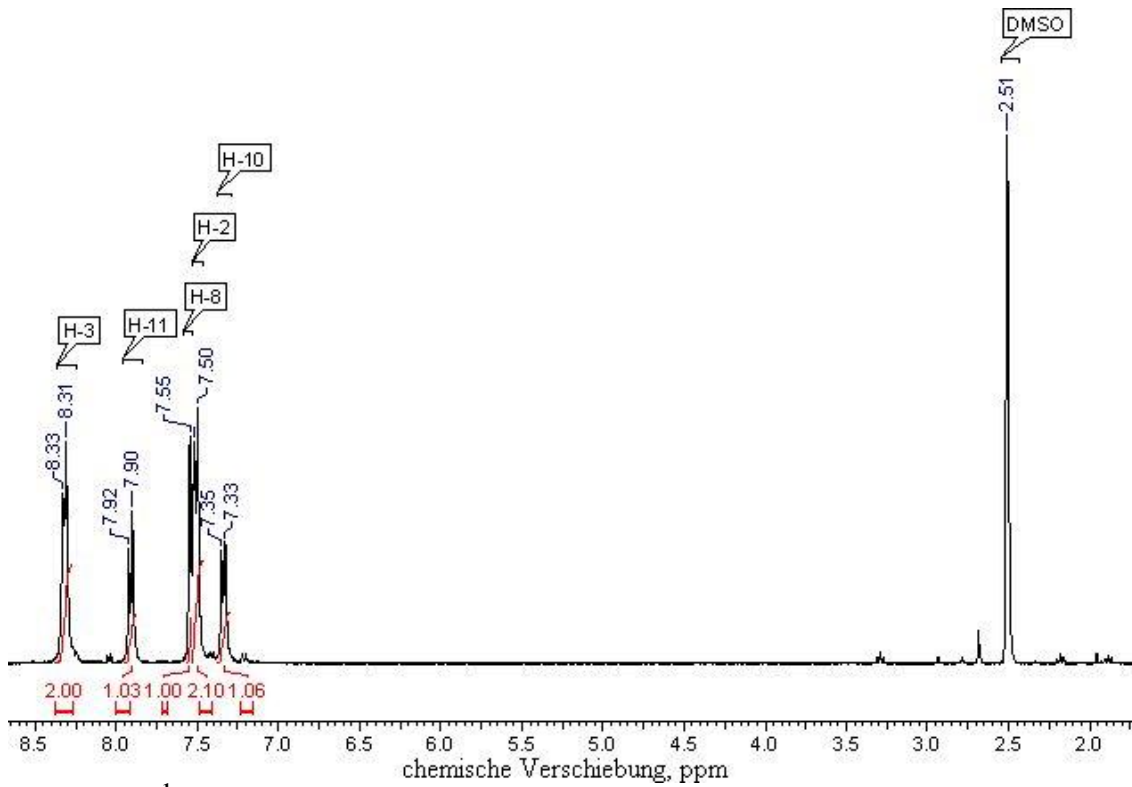


Abbildung A 12: ^1H -Spektrum von PBIOO in DMSO

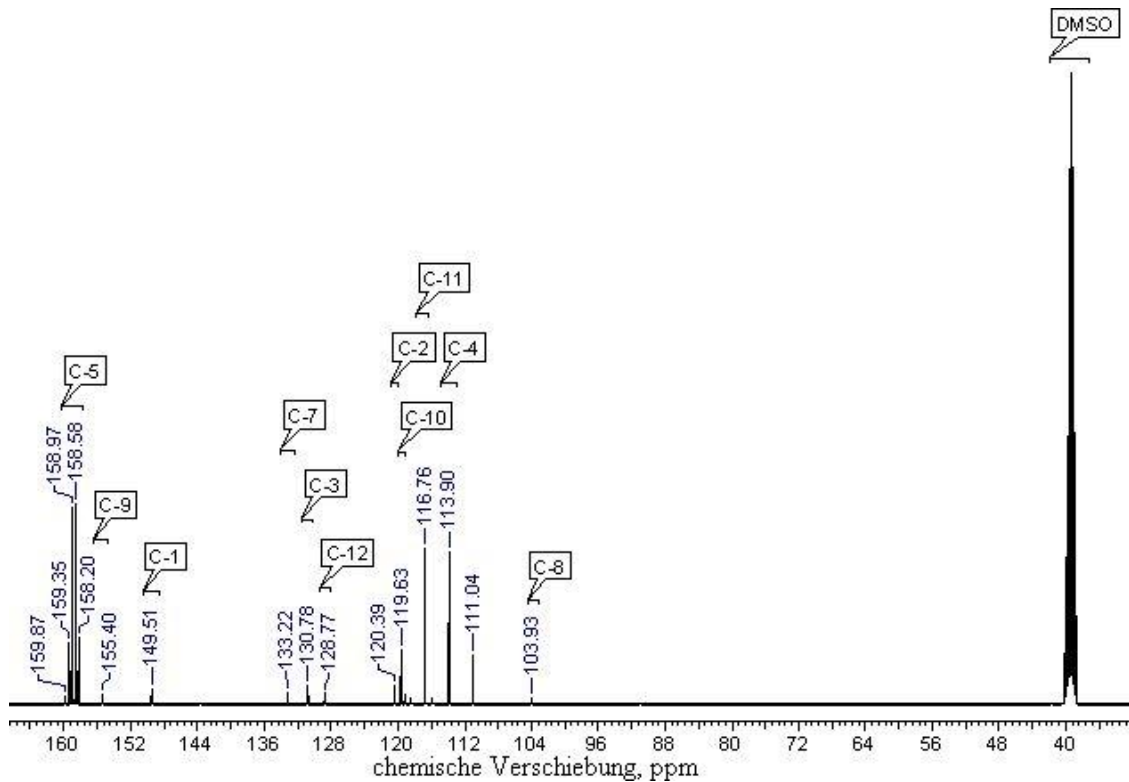


Abbildung A 13: ^{13}C -Spektrum von PBIOO in DMSO

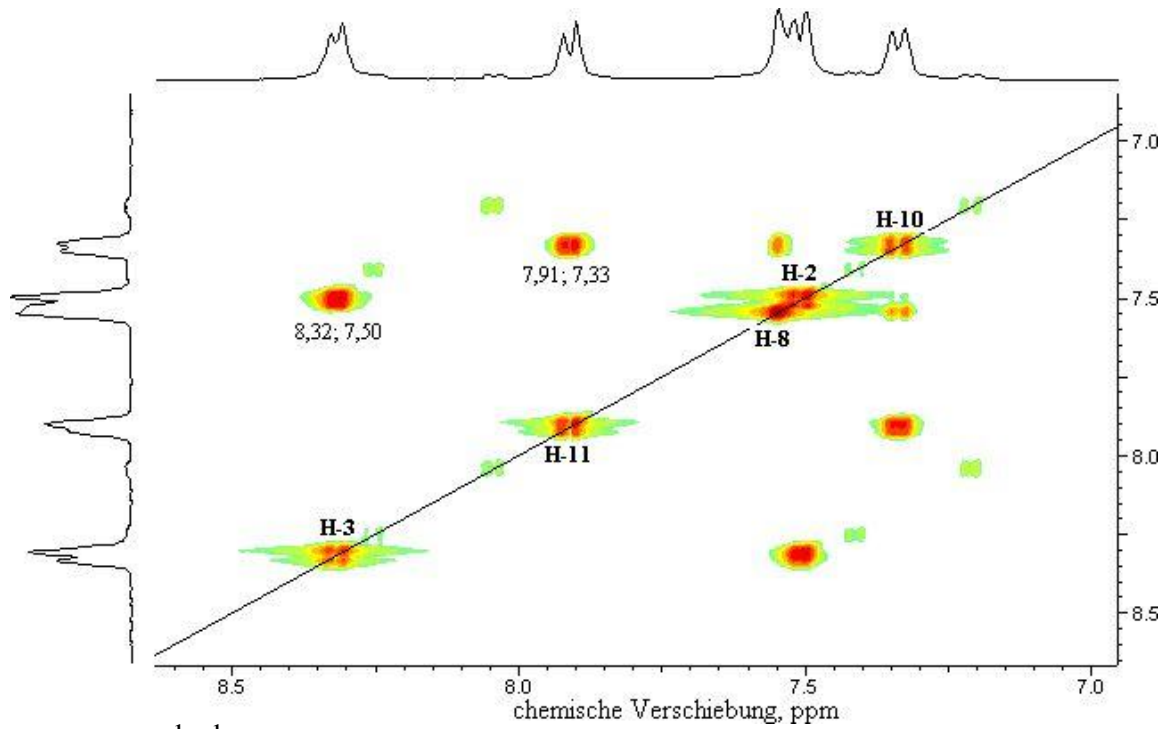


Abbildung A 14: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von PBIOO in DMSO

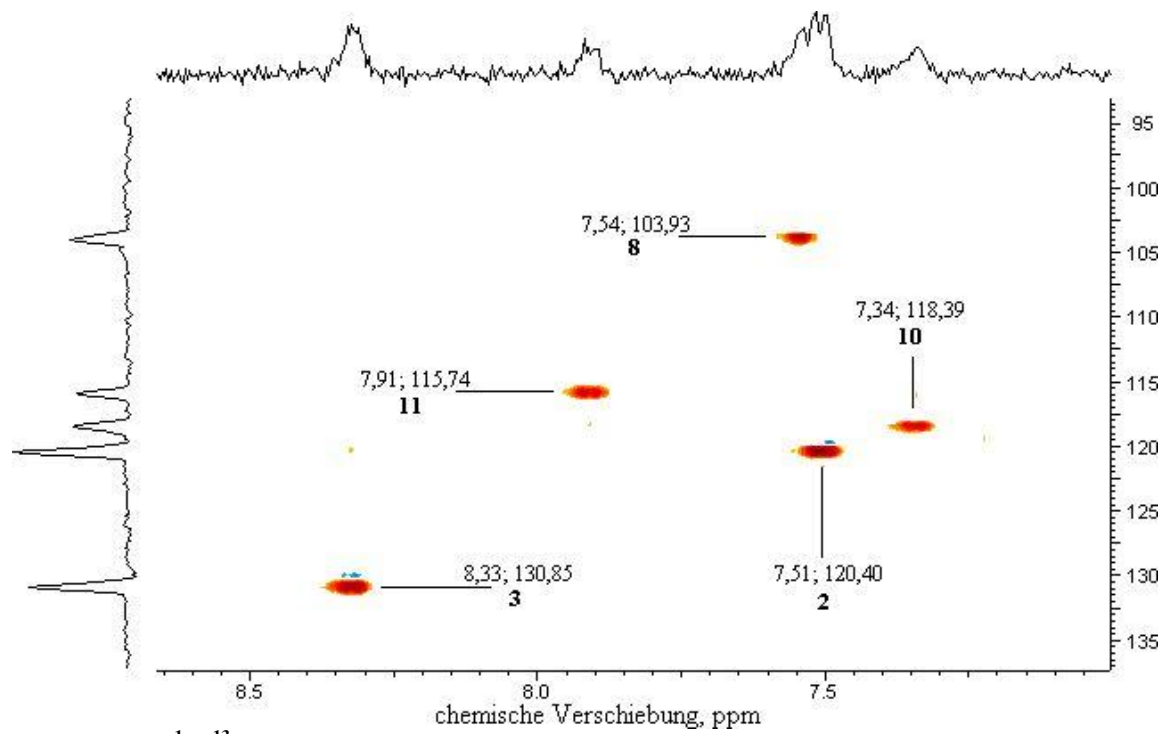


Abbildung A 15: ^1H - ^{13}C -HSQC Spektrum von PBIOO in DMSO

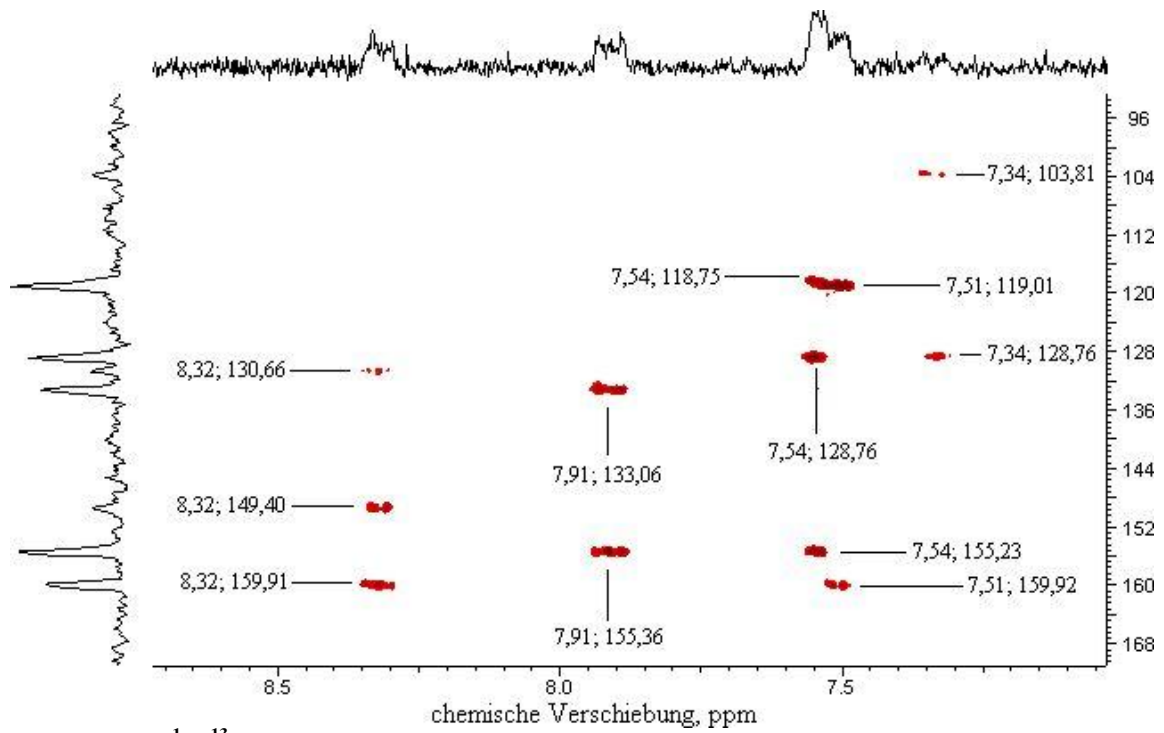
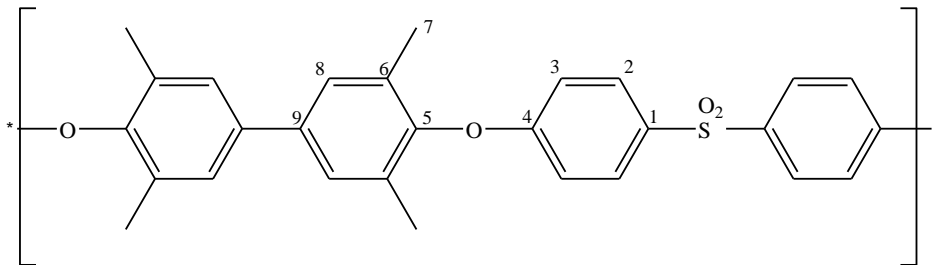


Abbildung A 16: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von PBIIO in DMSO

10.2 NMR-Spektren der Produkte

10.2.1 Polymer 1



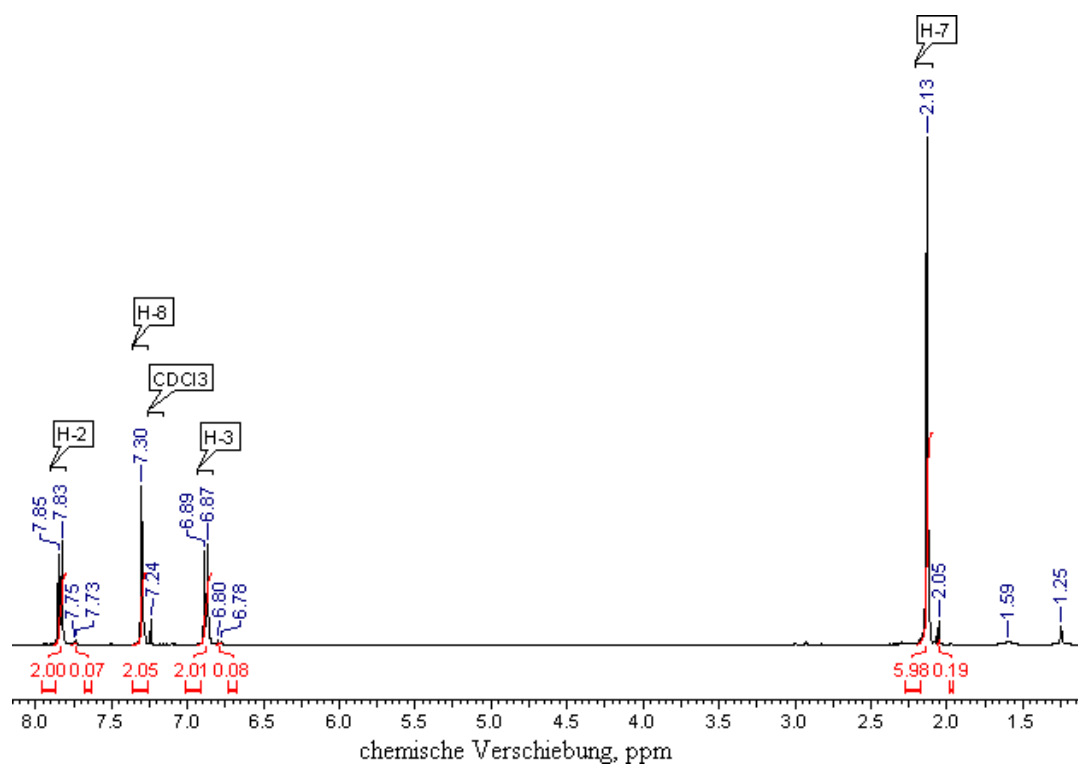


Abbildung A 17: ¹H-Spektrum von Polymer 1 in CDCl₃

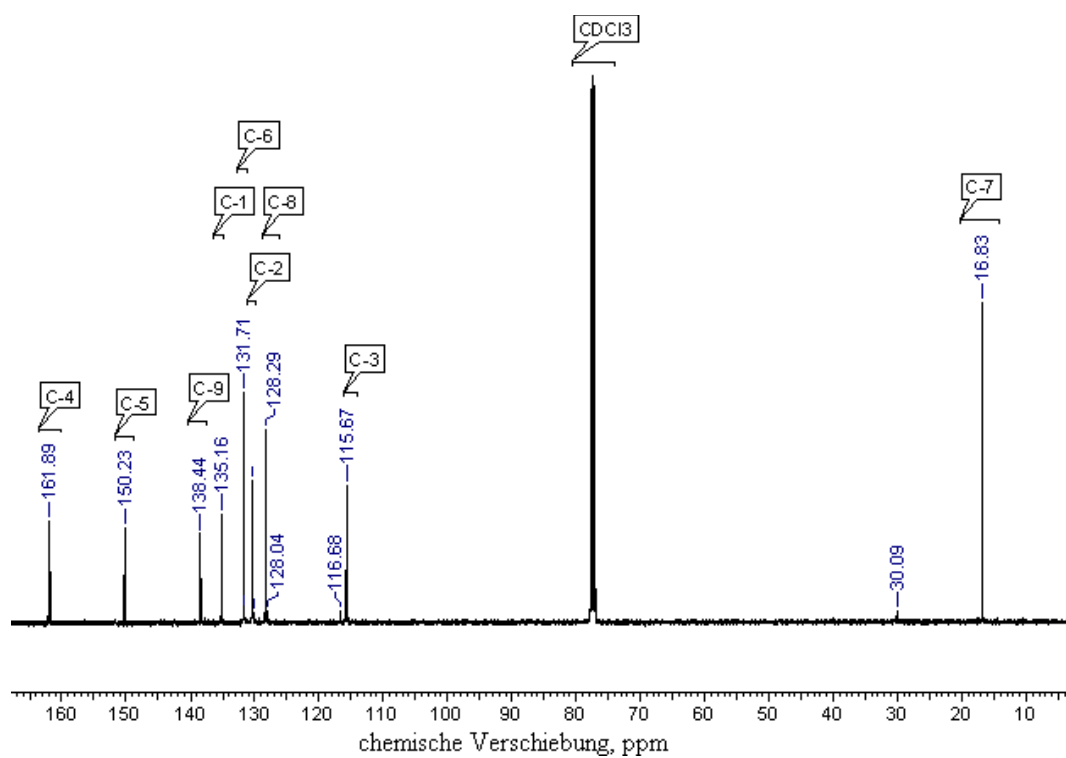


Abbildung A 18: ¹³C-Spektrum von Polymer 1 in CDCl₃

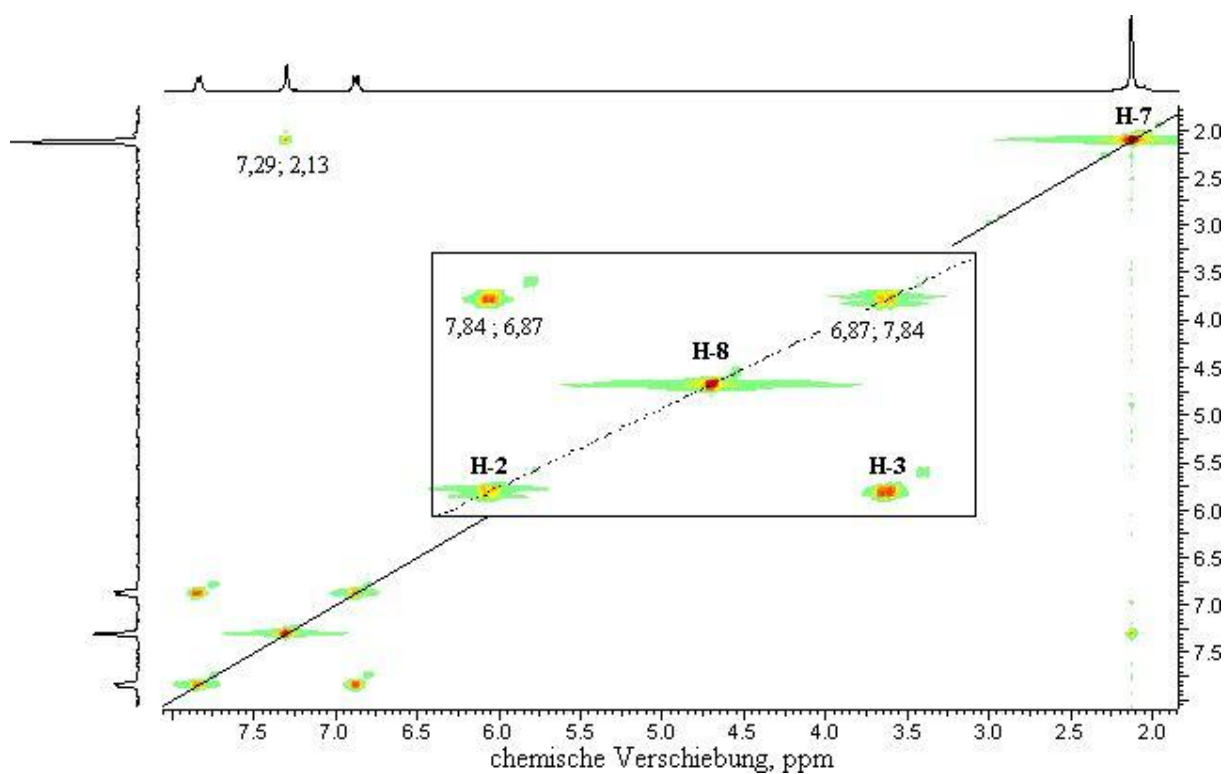


Abbildung A 19: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 1 in CDCl_3

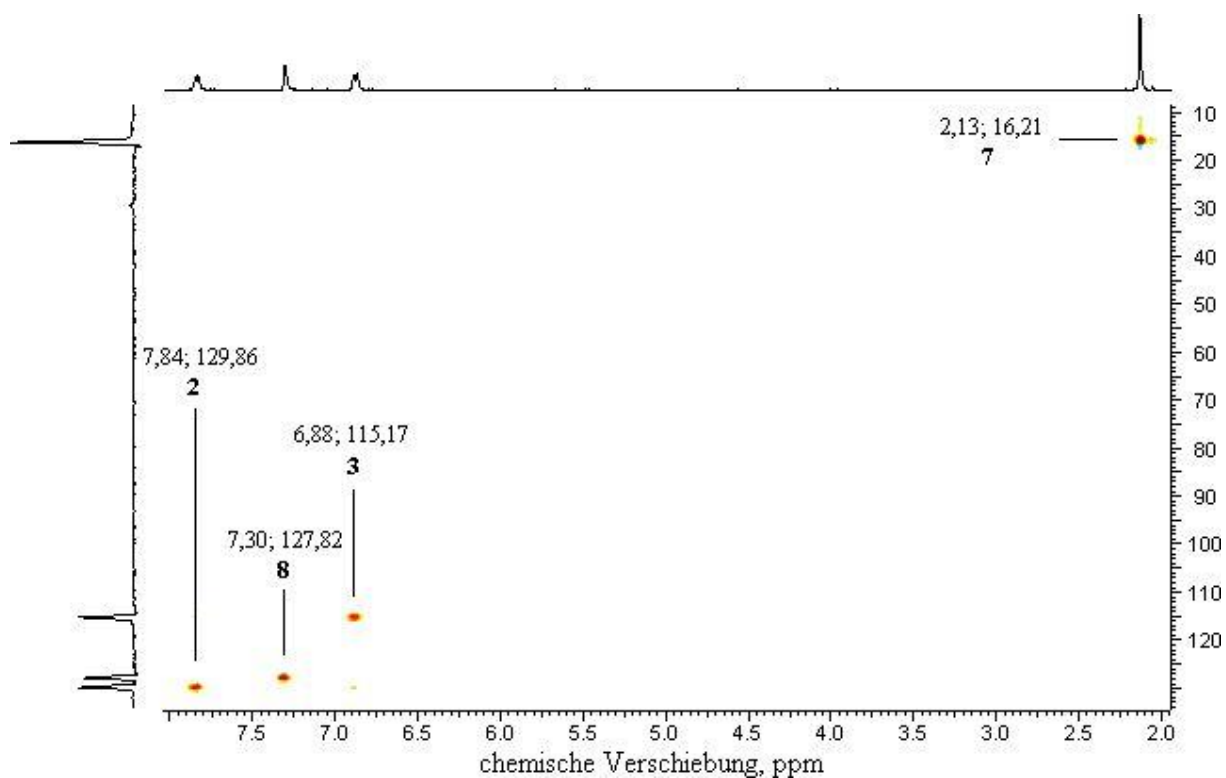


Abbildung A 20: ^1H - ^{13}C -HSQC Spektrum von Polymer 1 in CDCl_3

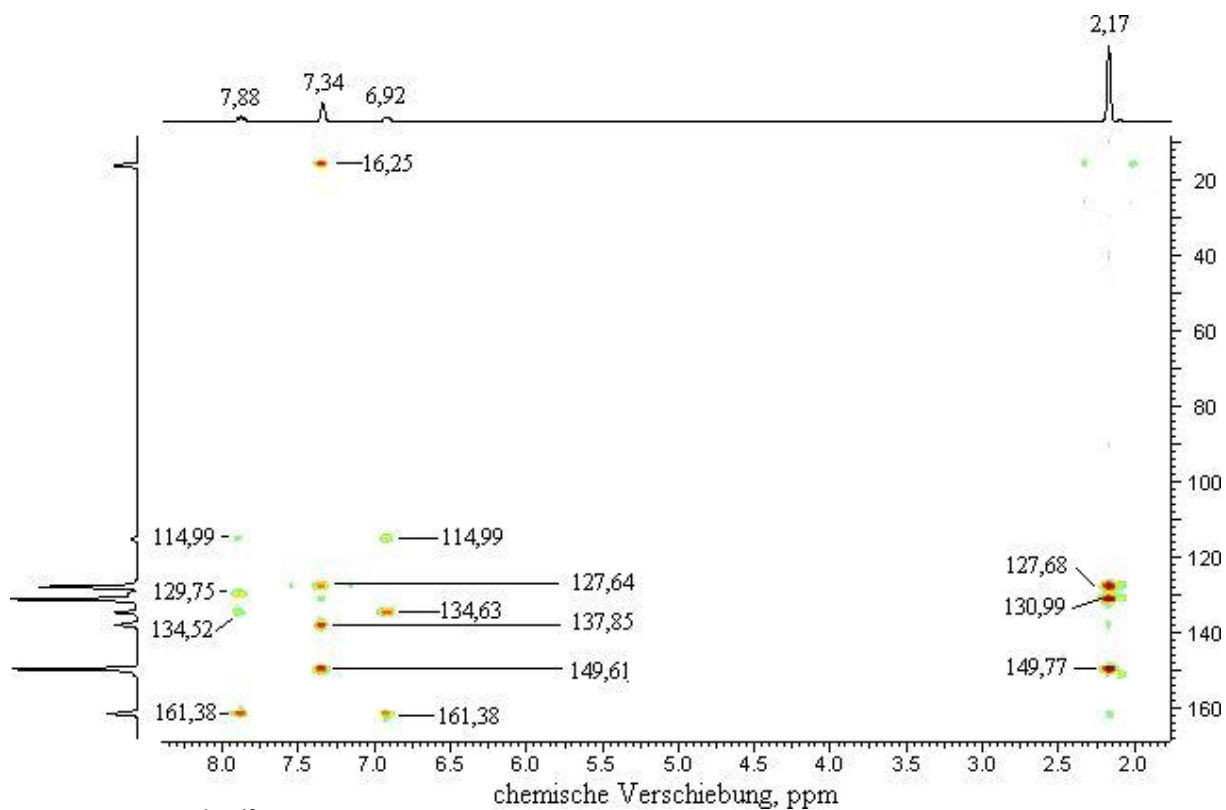
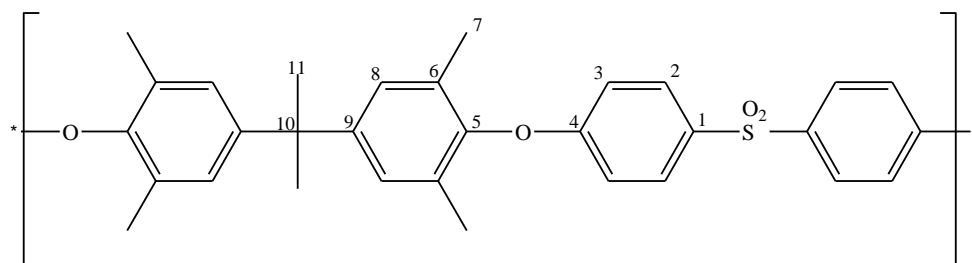


Abbildung A 21: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 1 in CDCl_3

10.2.2 Polymer 2



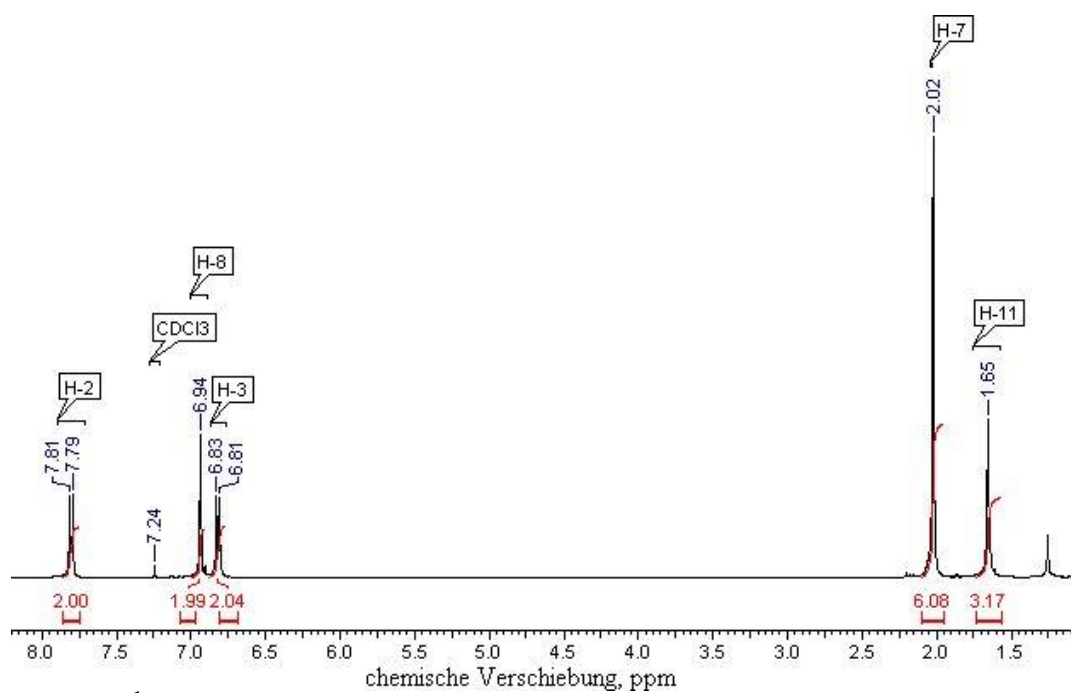


Abbildung A 22: ¹H-Spektrum von Polymer 2 in CDCl₃

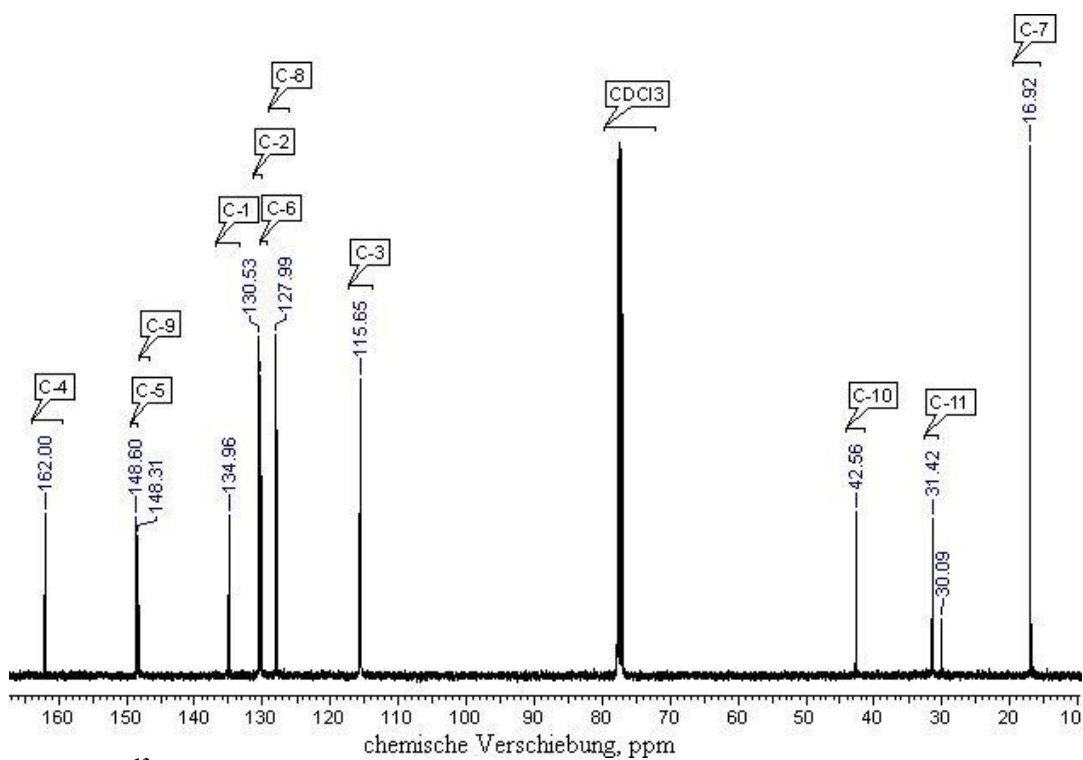


Abbildung A 23: ¹³C-Spektrum von Polymer 2 in CDCl₃

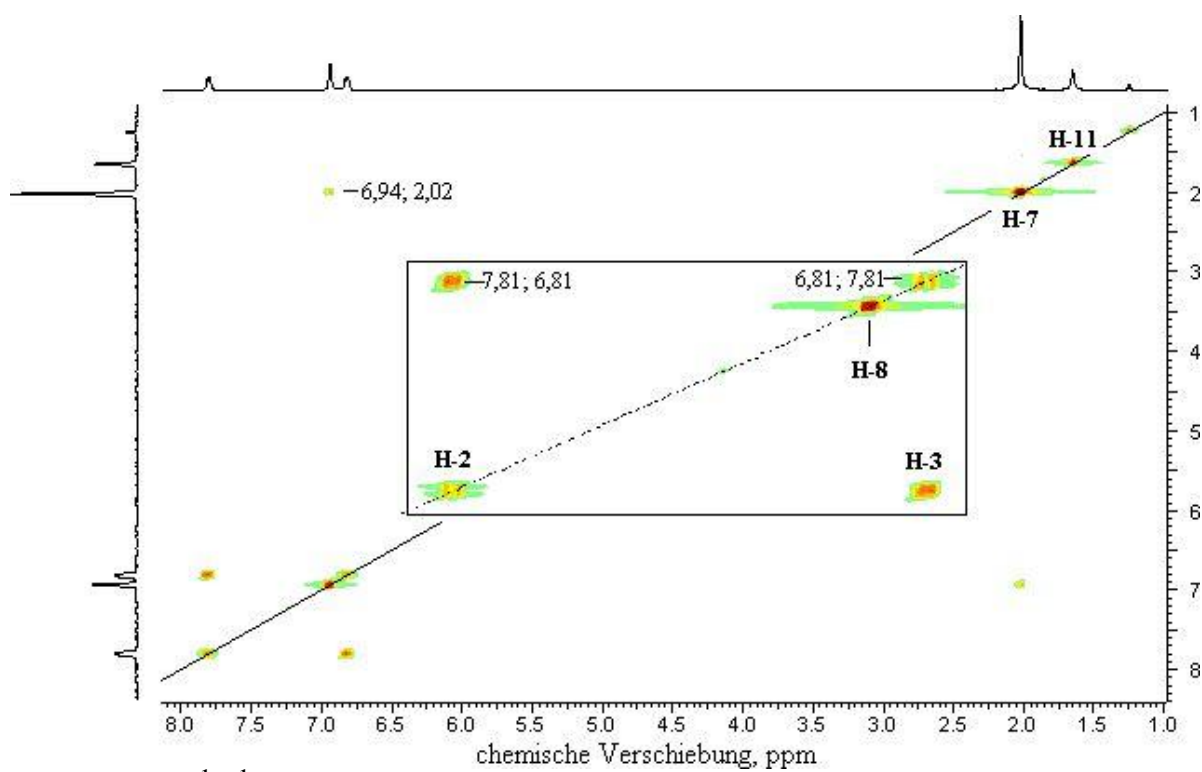


Abbildung A 24: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 2 in CDCl_3

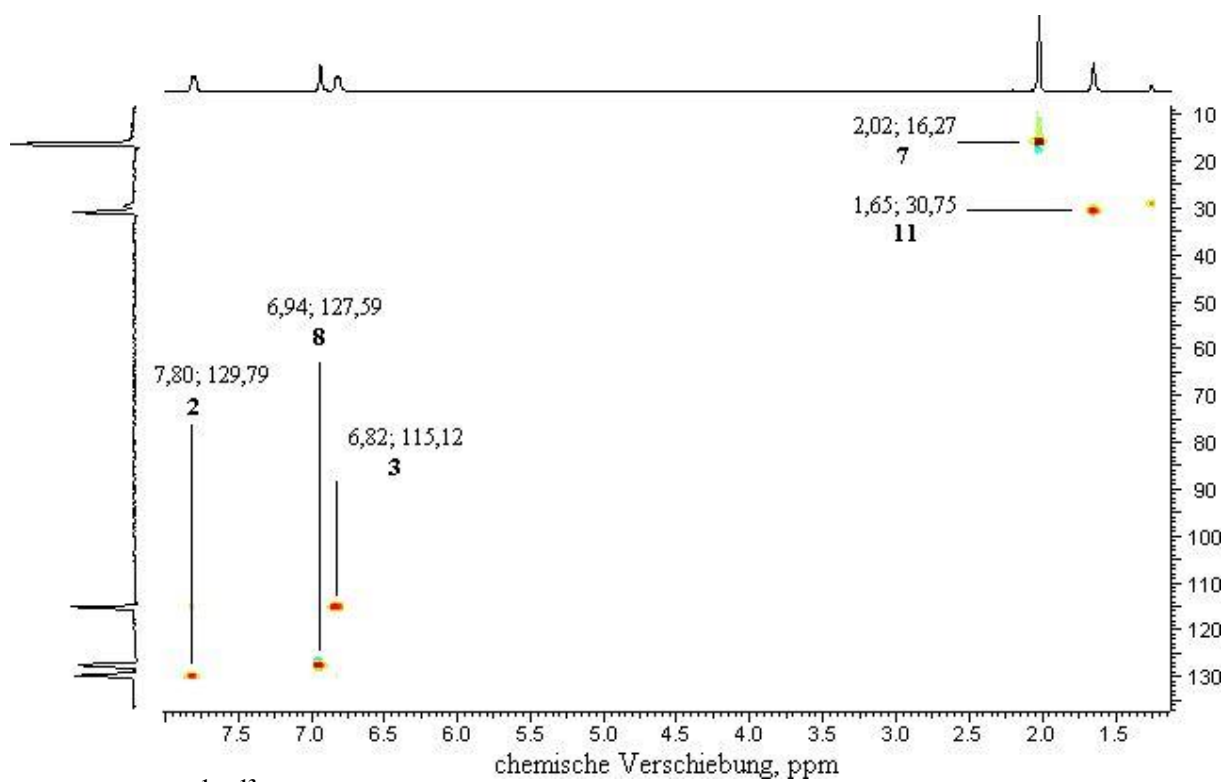


Abbildung A 25: ^1H - ^{13}C -HSQC Spektrum von Polymer 2 in CDCl_3

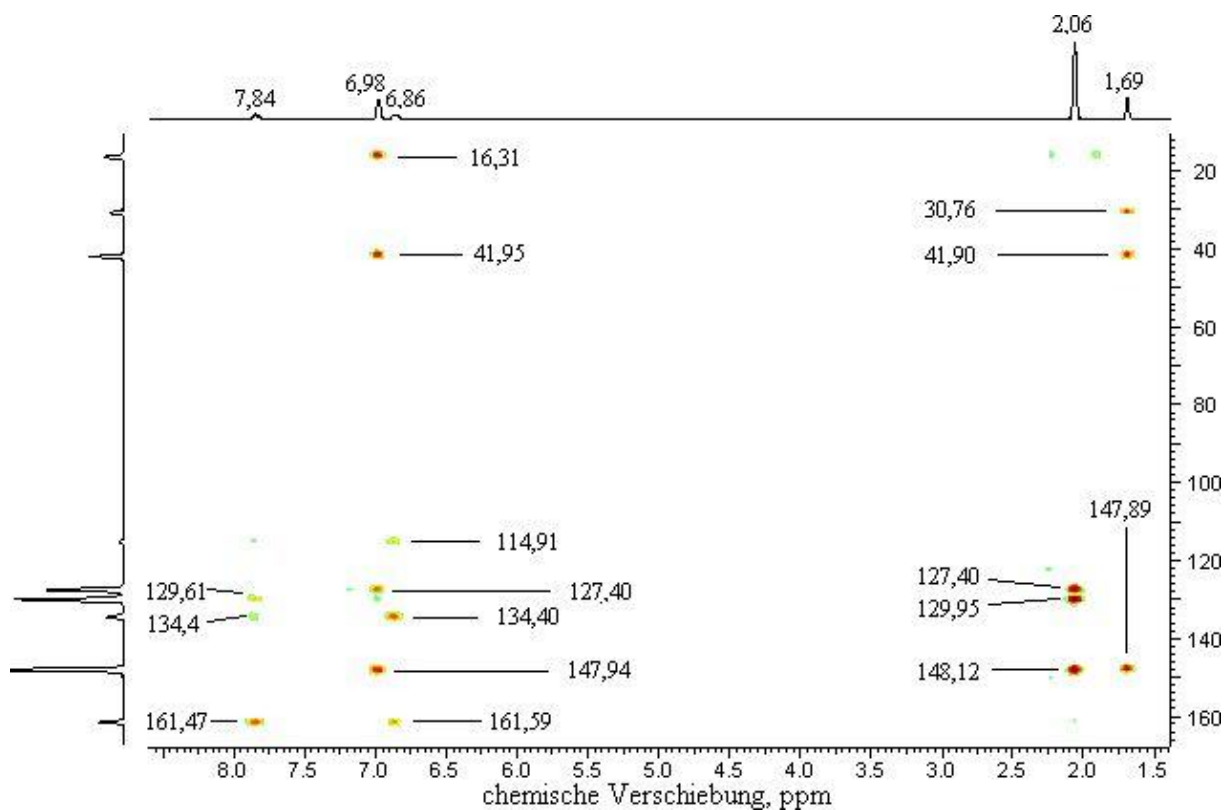


Abbildung A 26: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 2 in CDCl_3

10.2.3 Polymer 3

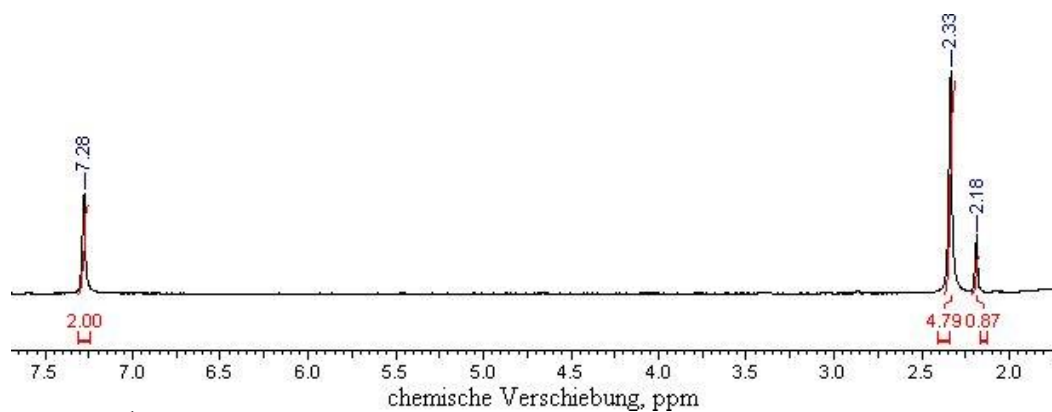
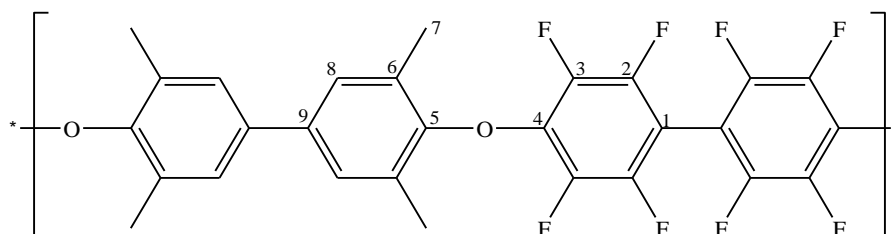


Abbildung A 27: ^1H - Spektrum von Polymer 3 in CDCl_3

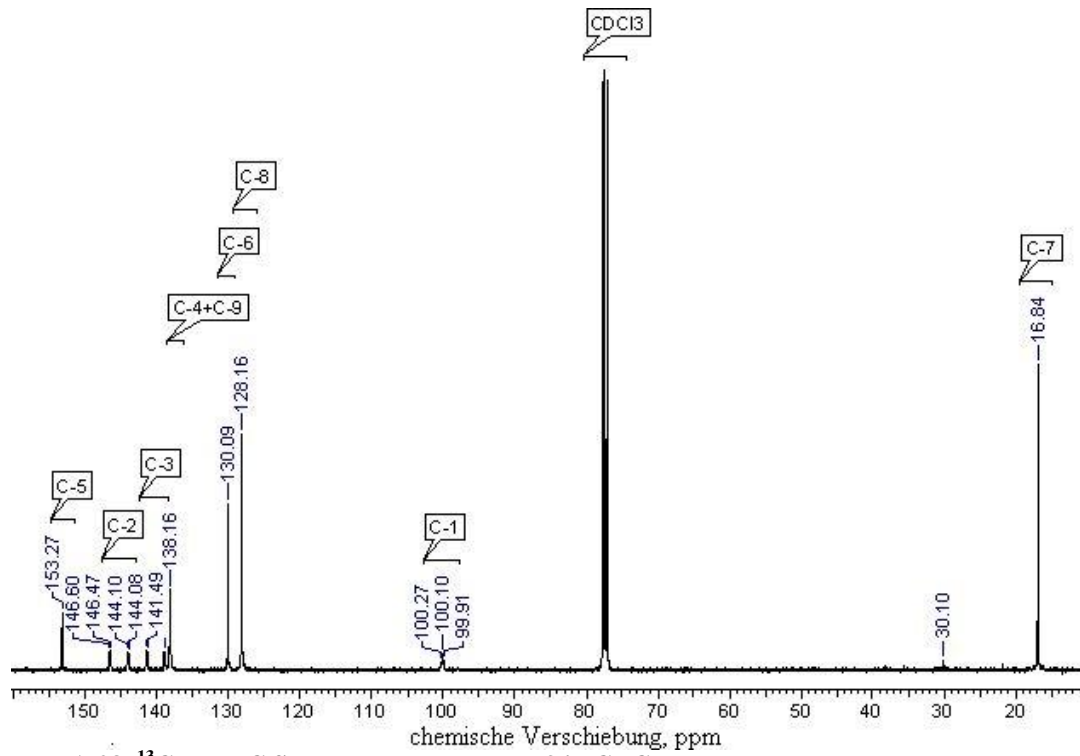


Abbildung A 28: ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 3 in CDCl_3

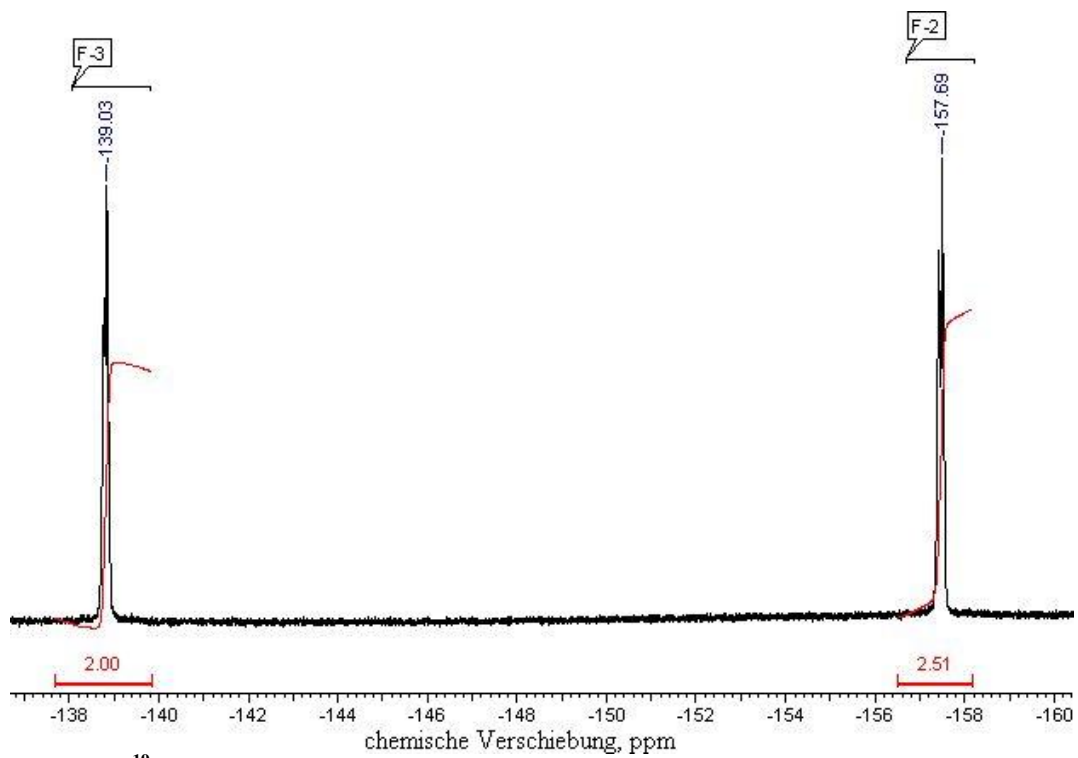
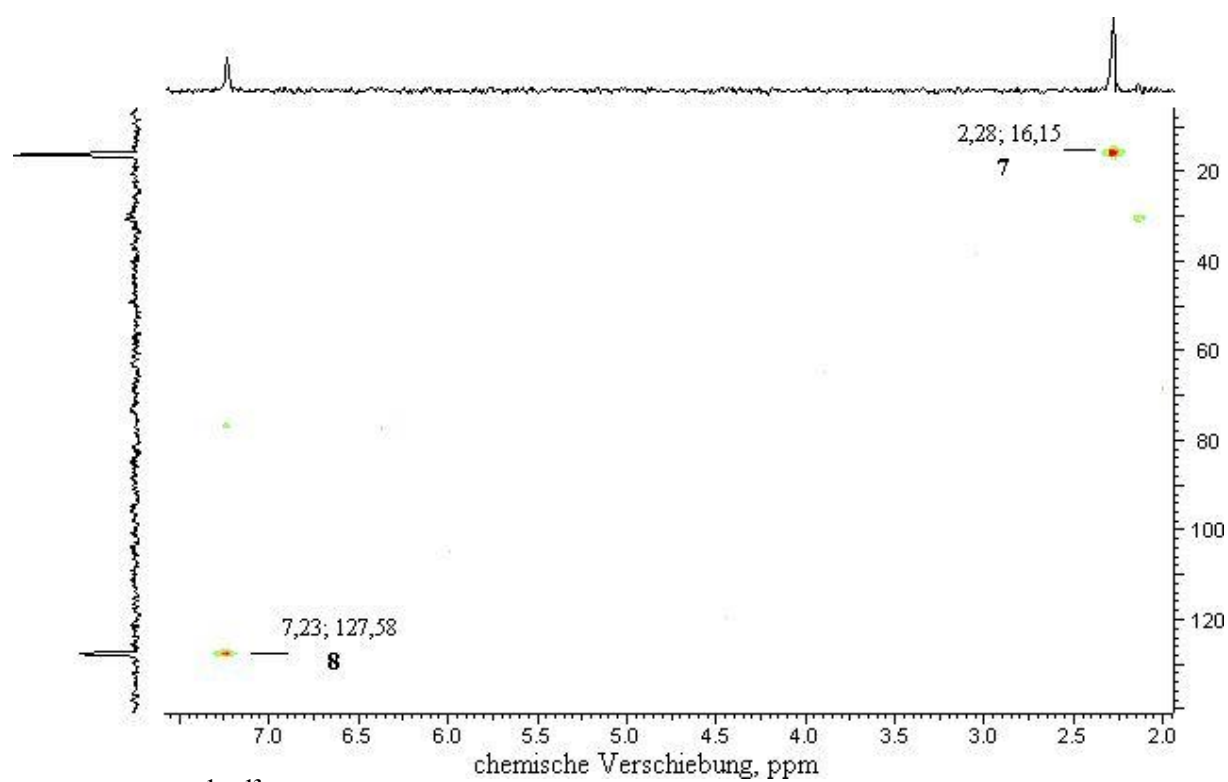
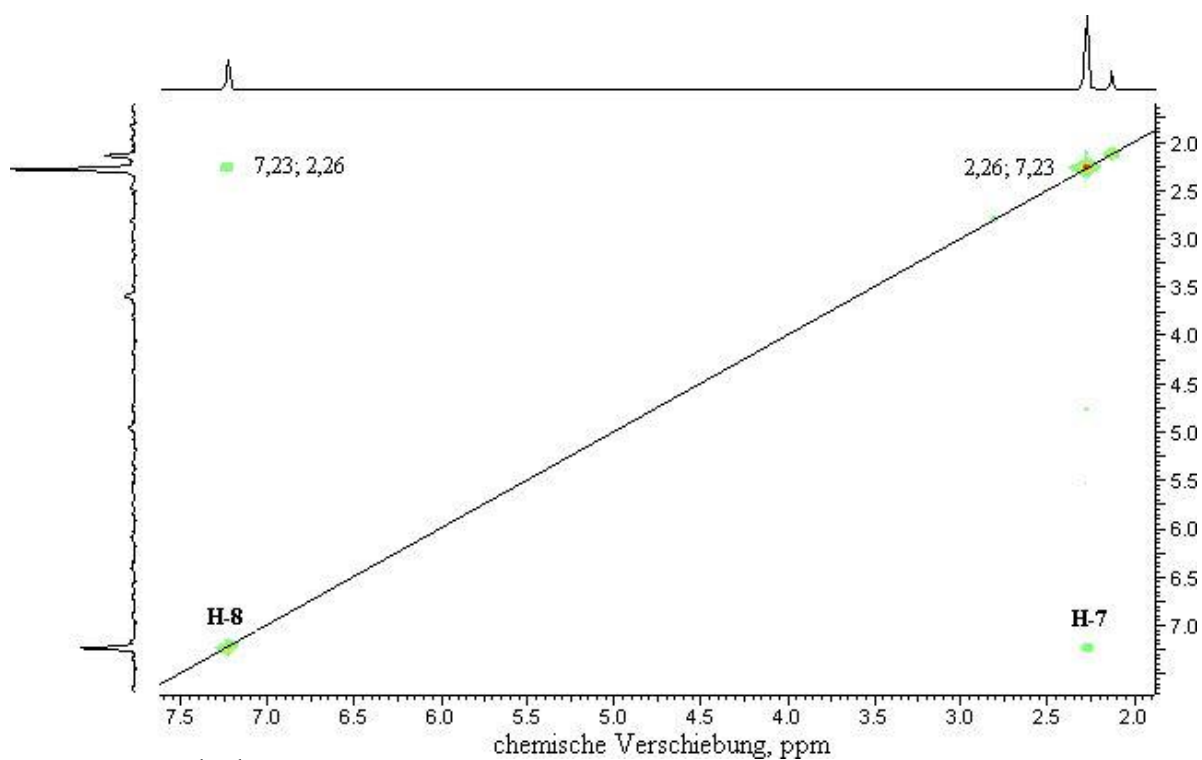


Abbildung A 29: ^{19}F -Spektrum von Polymer 3 in CDCl_3



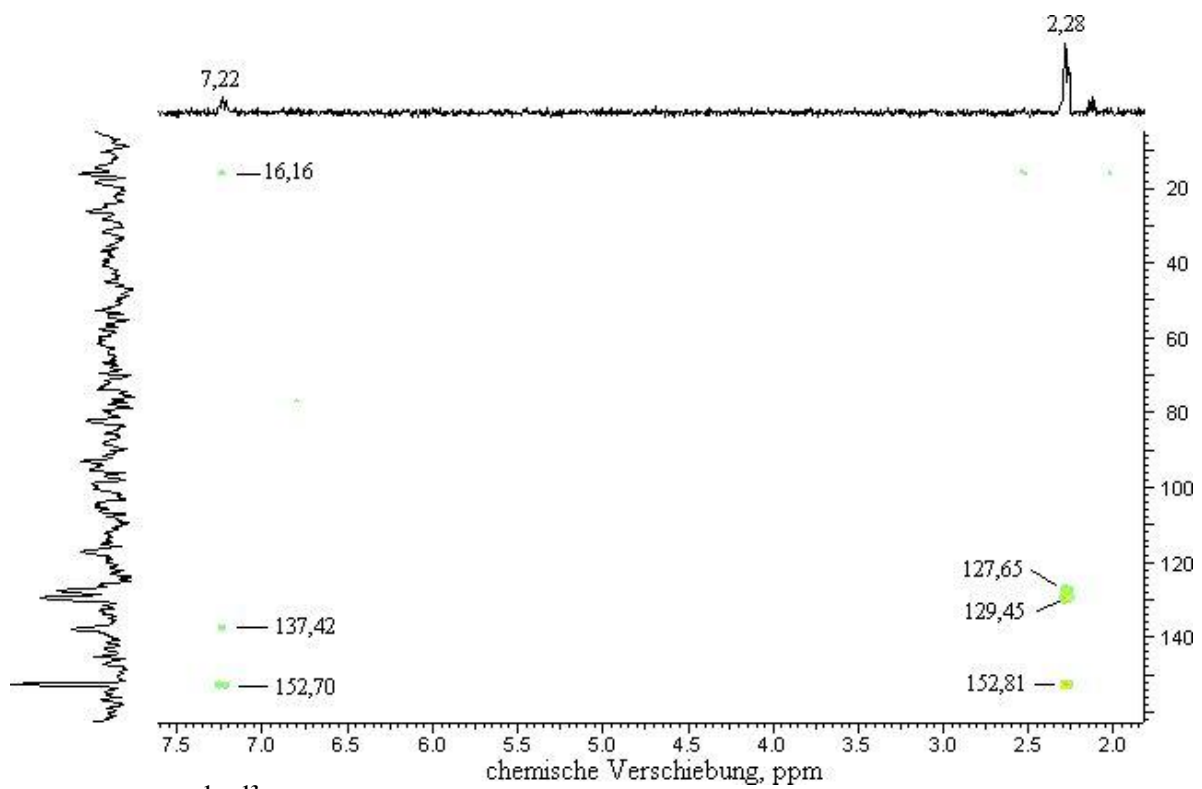
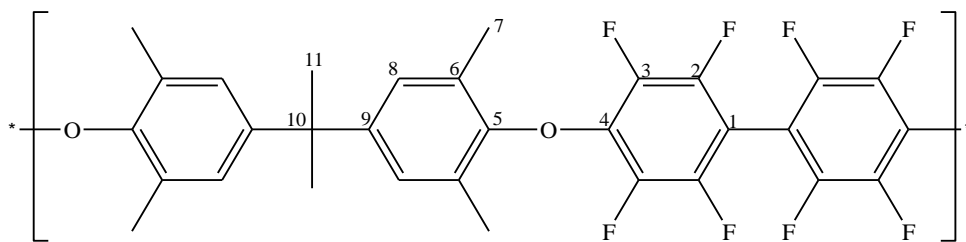


Abbildung A 32: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 3 in CDCl_3

10.2.4 Polymer 4



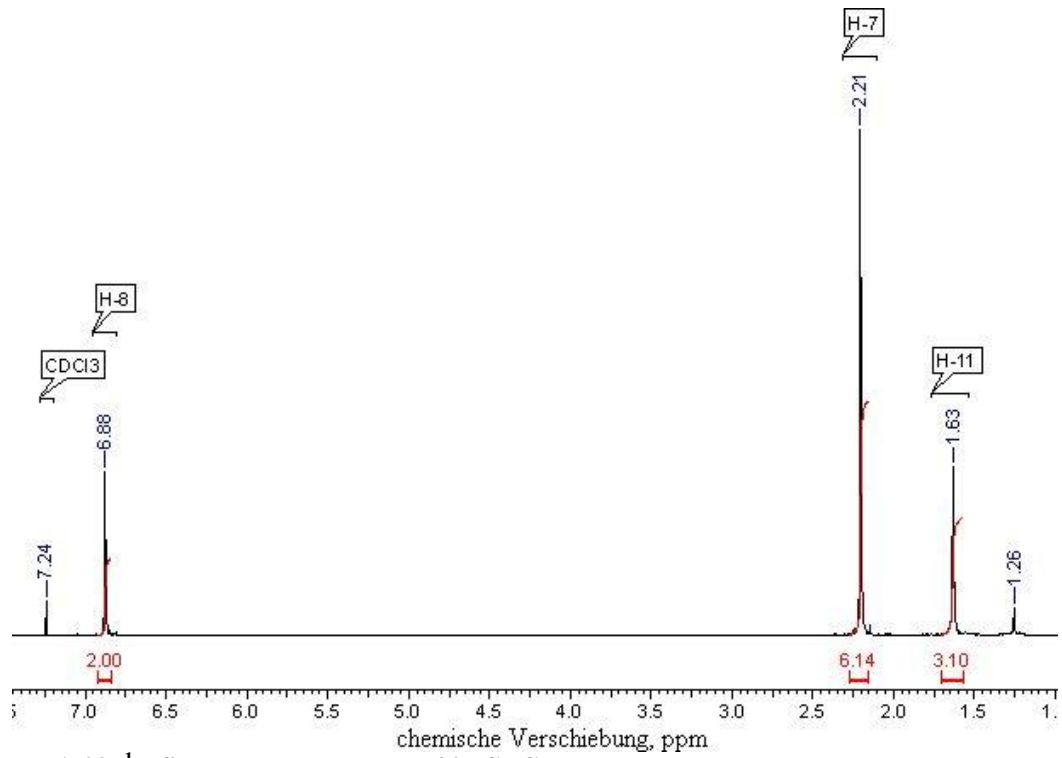


Abbildung A 33: ¹H Spektrum von Polymer 4 in CDCl₃

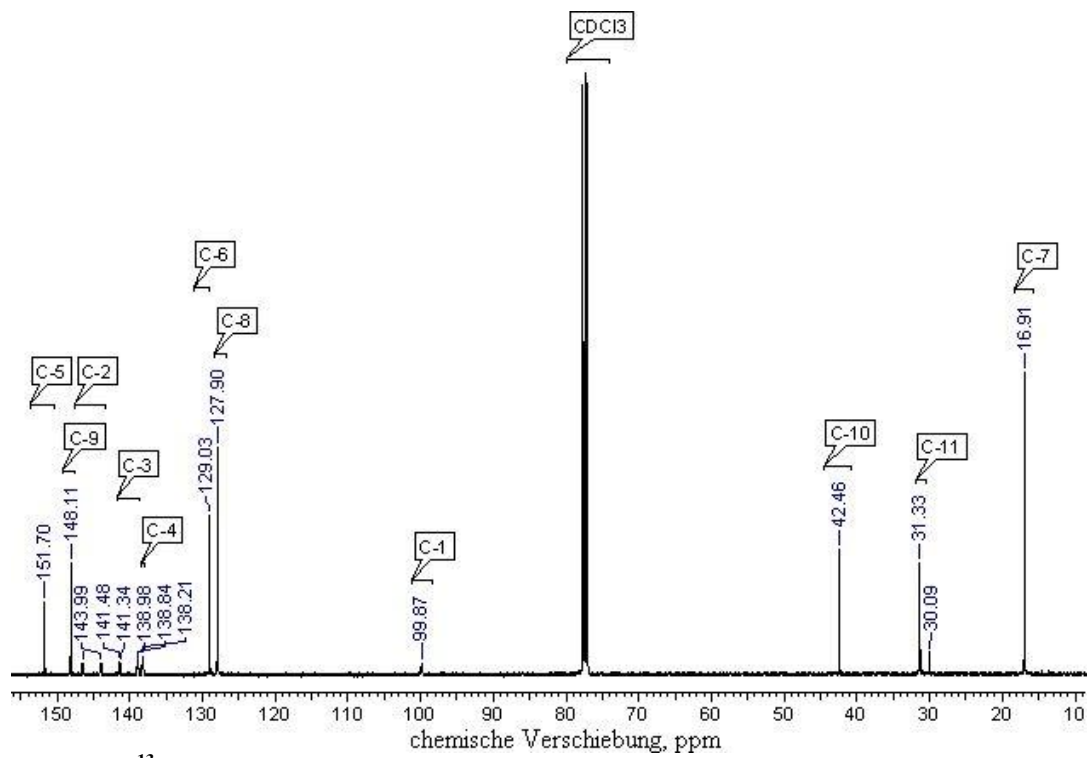


Abbildung A 34: ¹³C-Spektrum von Polymer 4 in CDCl₃

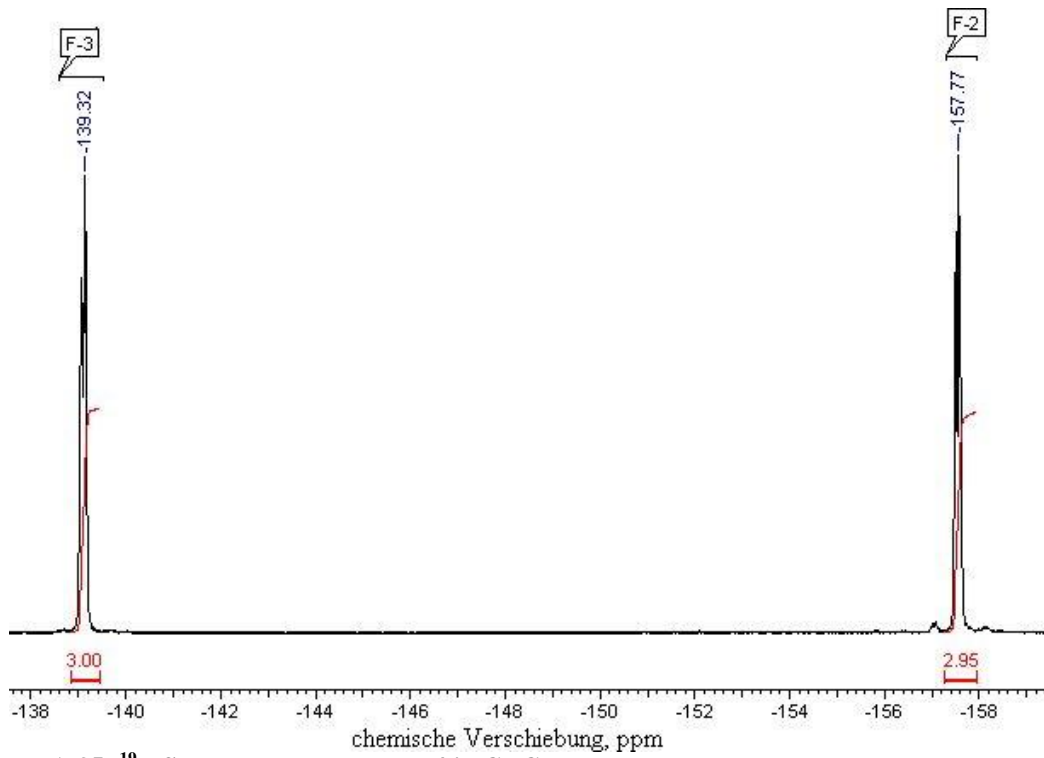


Abbildung A 35: ^{19}F -Spektrum von Polymer 4 in CDCl_3

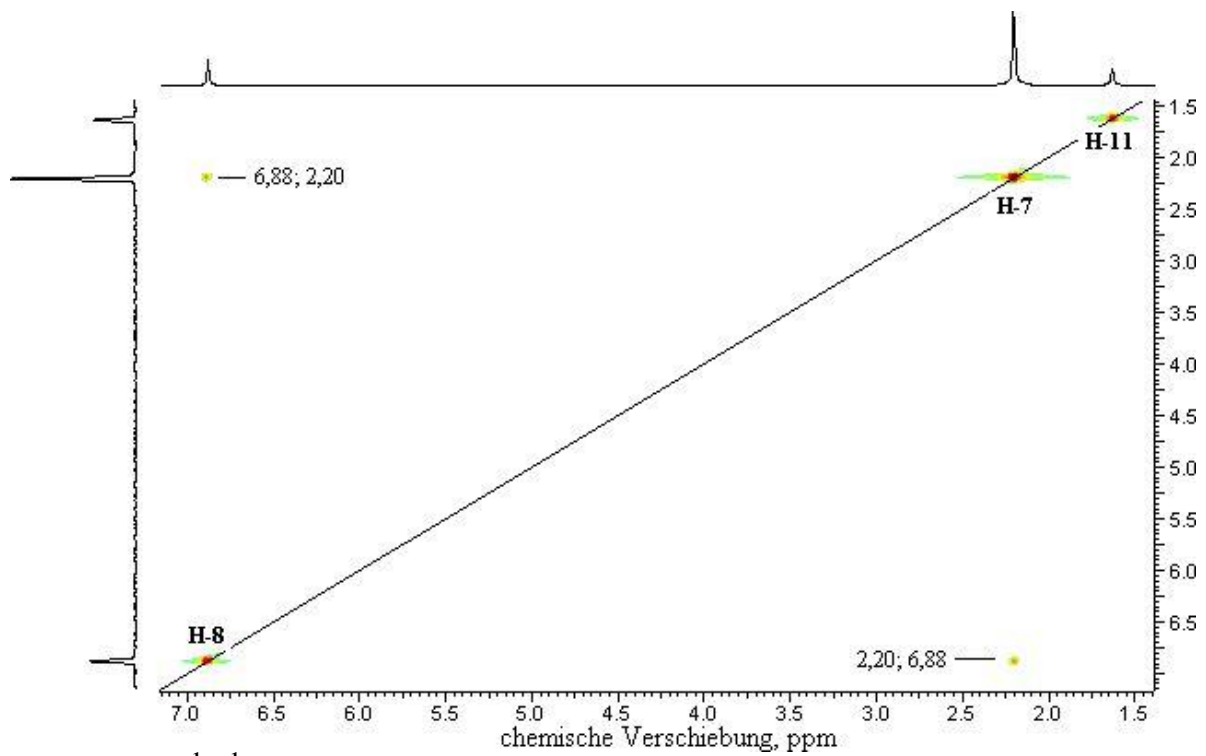


Abbildung A 36: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 4 in CDCl_3

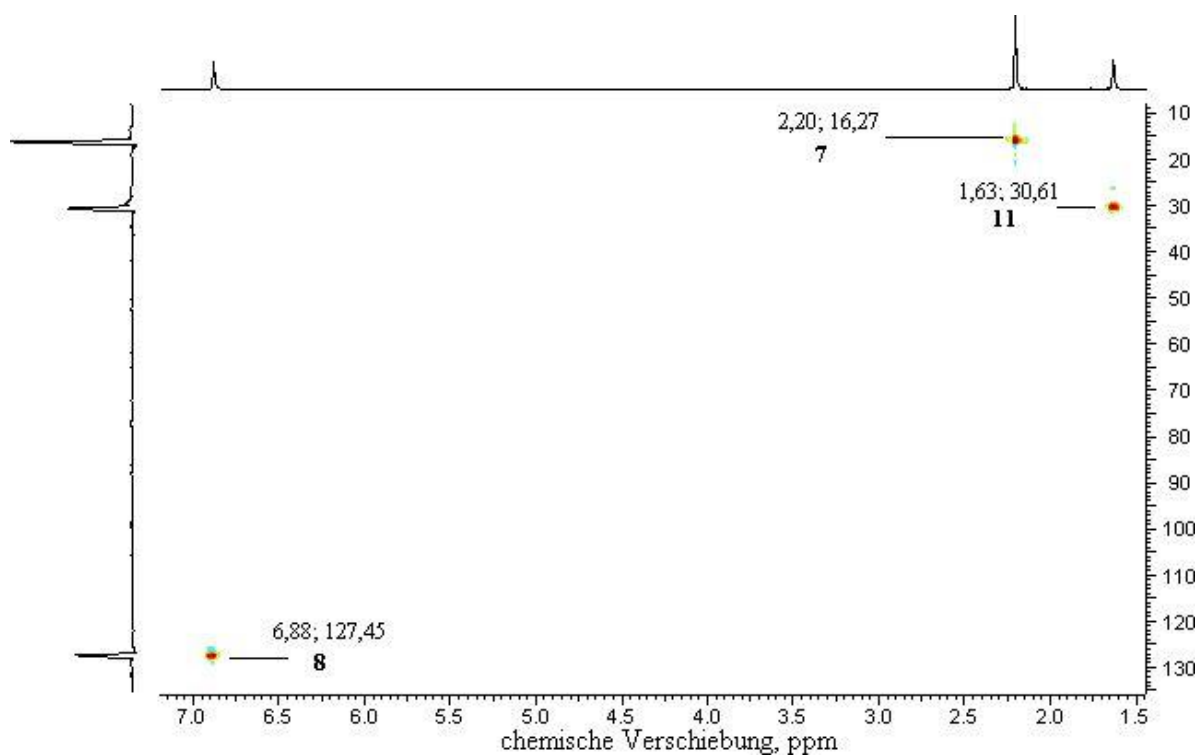


Abbildung A 37: ¹H-¹³C-HSQC Spektrum von Polymer 4 in CDCl₃

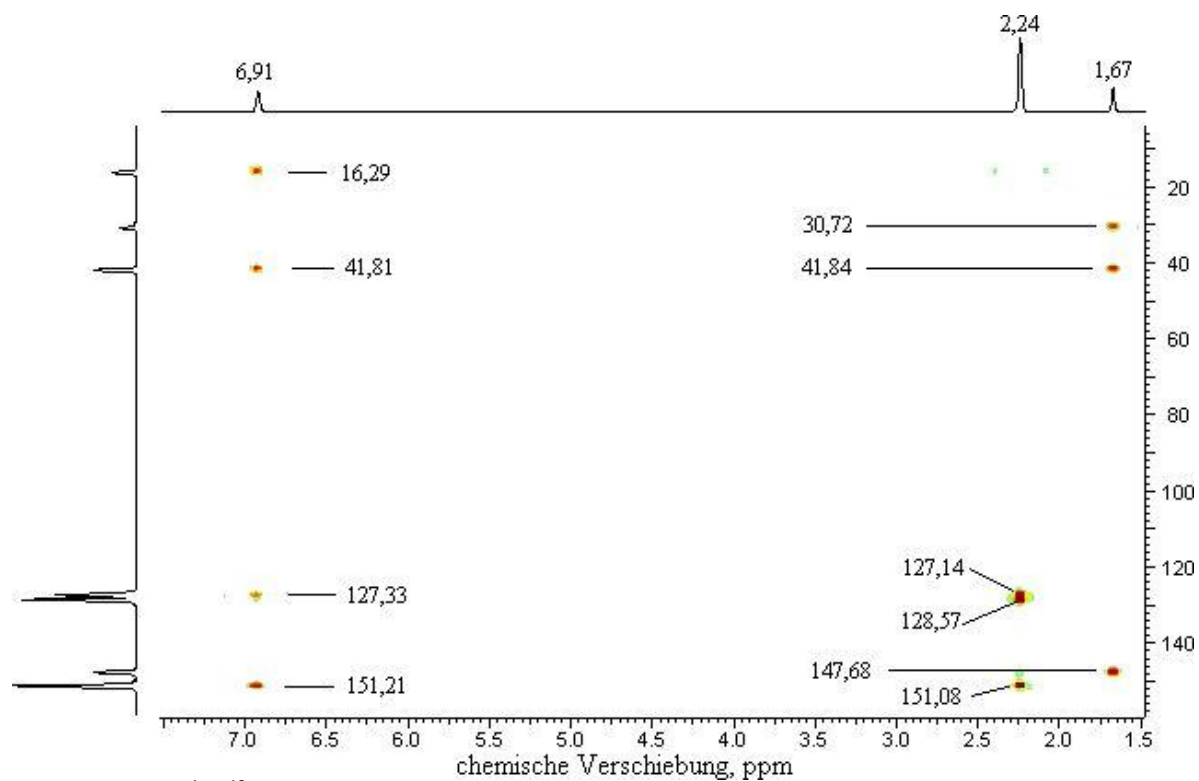


Abbildung A 38: ¹H-¹³C-HMBC Spektrum von Polymer 4 in CDCl₃

10.2.5 BrPPO

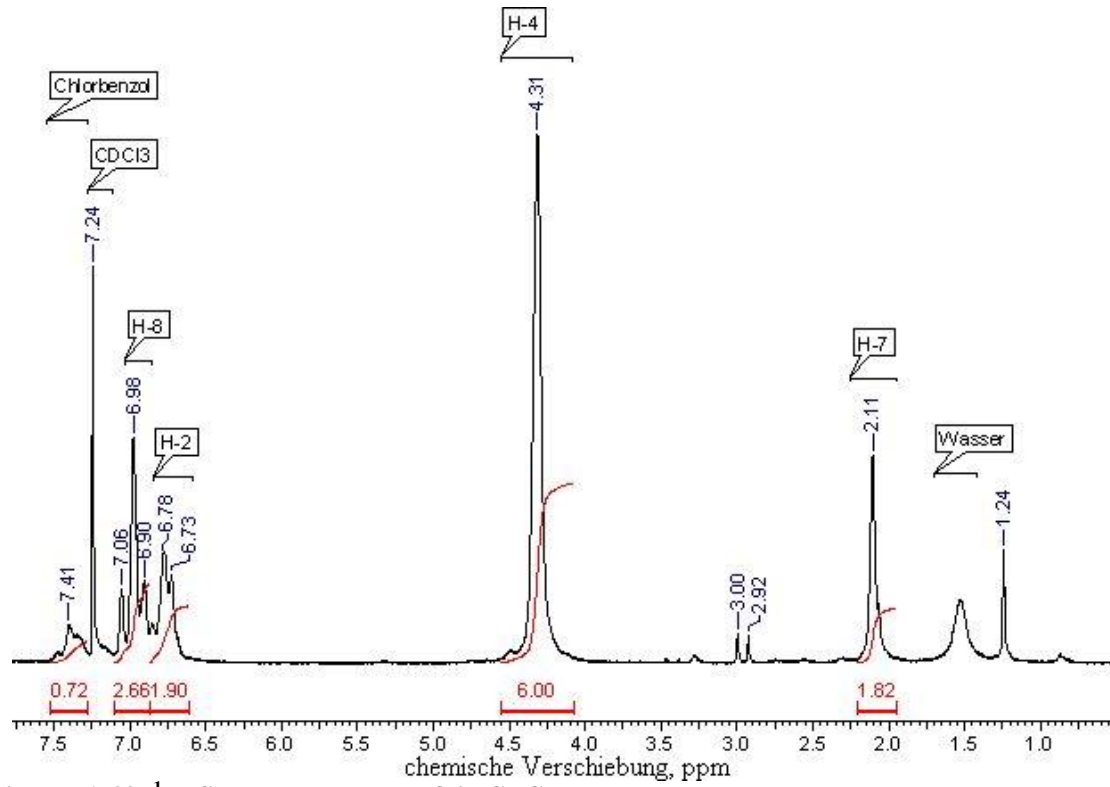
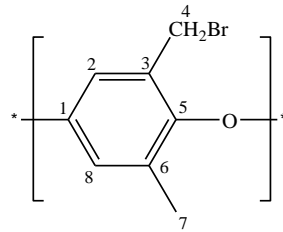


Abbildung A 39: ¹H- Spektrum von BrPPO in CDCl₃

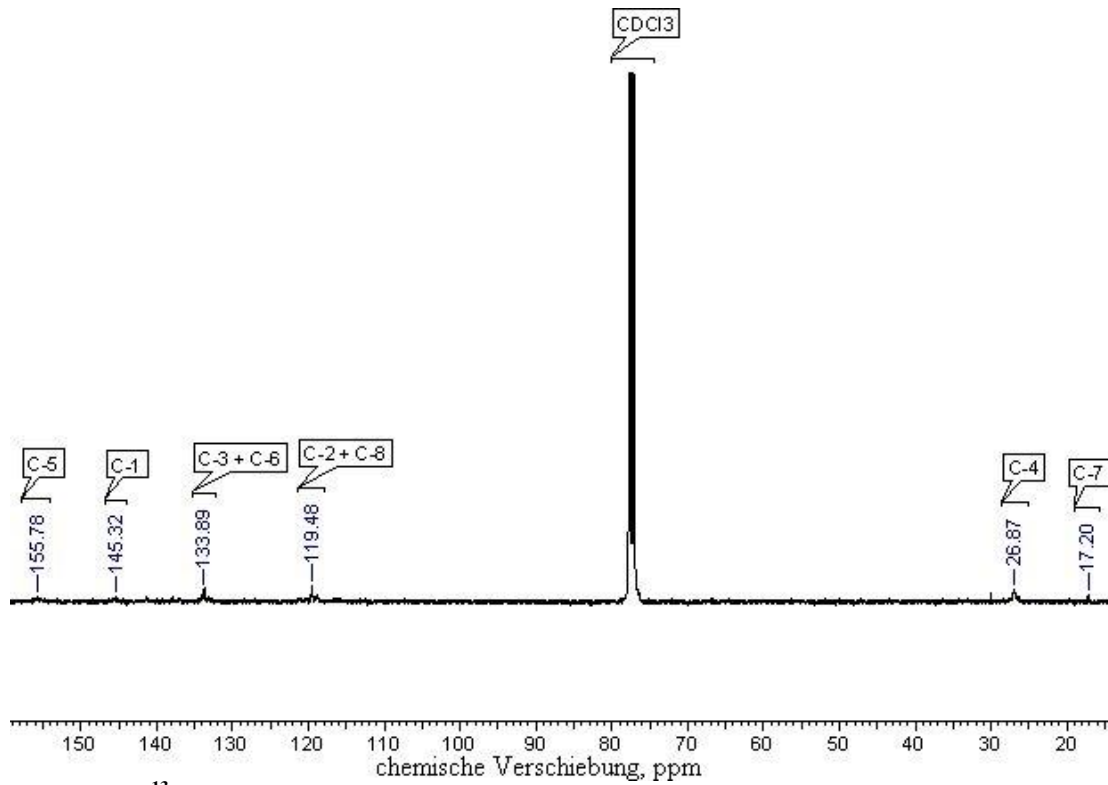


Abbildung A 40: ¹³C- Spektrum von BrPPO in CDCl₃

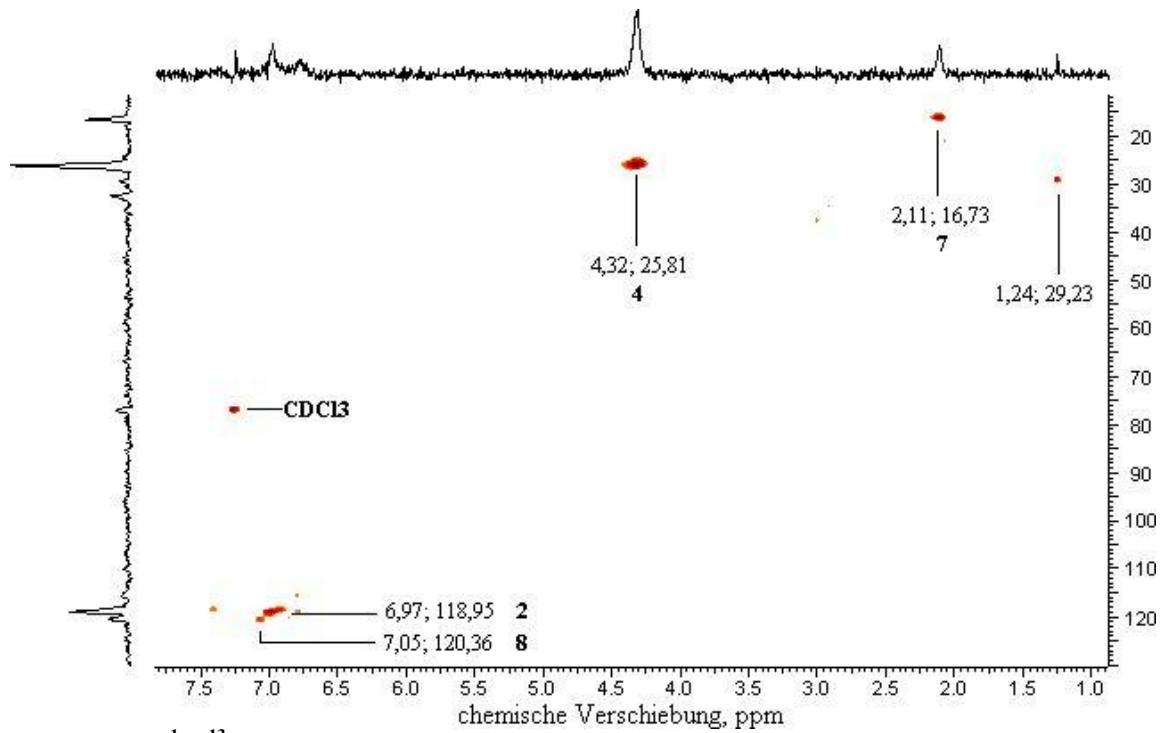


Abbildung A 41: ¹H-¹³C-HSQC Spektrum von BrPPO in CDCl₃

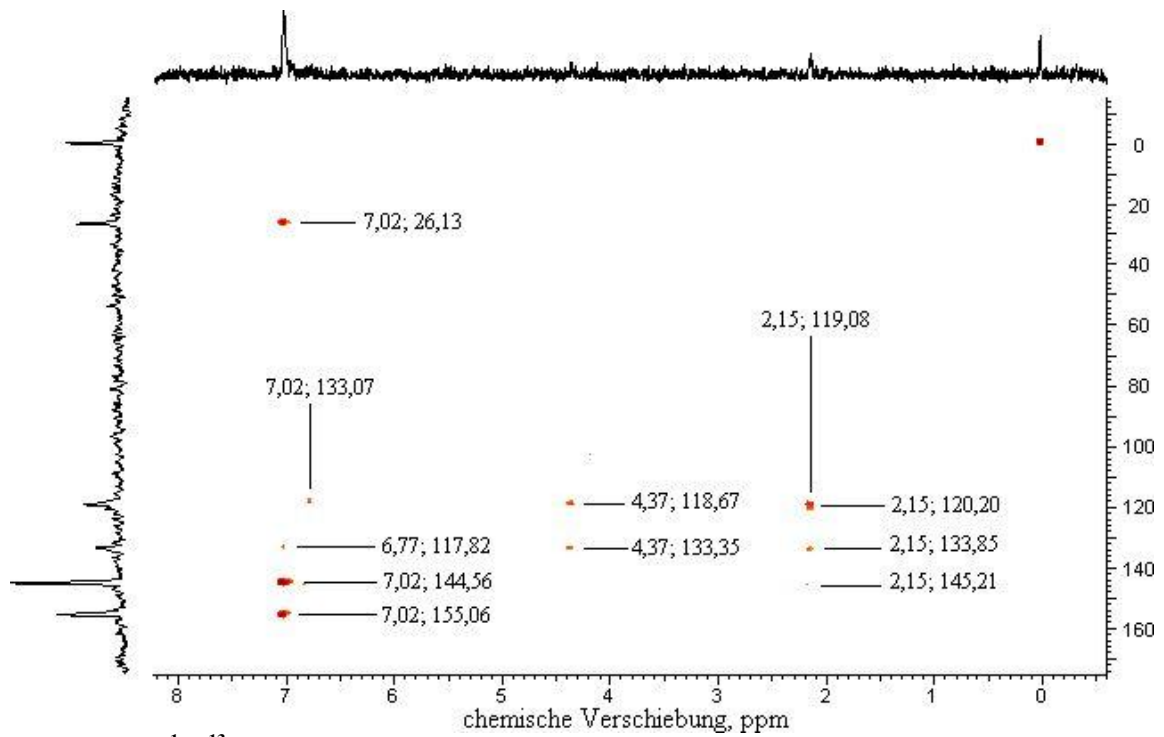
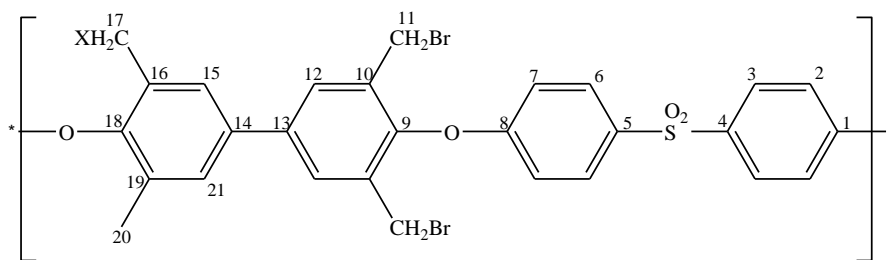


Abbildung A 42: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von BrPPO in CDCl_3

10.2.6 Polymer 5



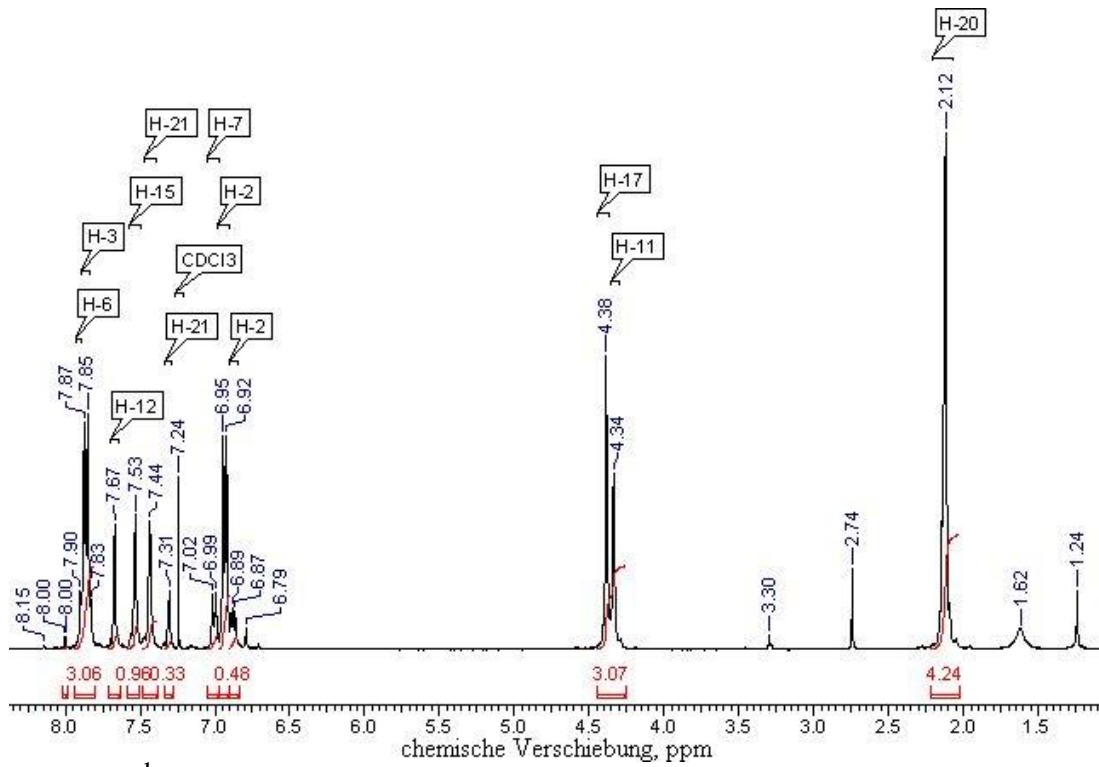


Abbildung A 43: ^1H - Spektrum von Polymer 5 in CDCl_3

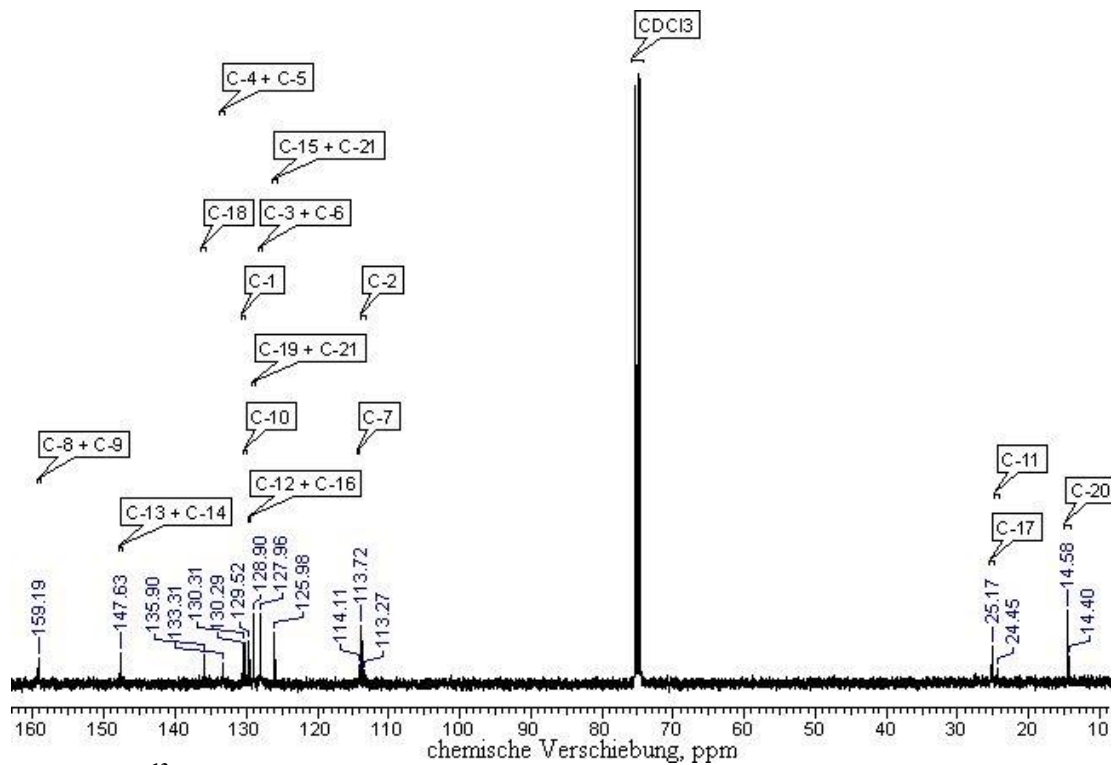


Abbildung A 44: ^{13}C - Spektrum von Polymer 5 in CDCl_3

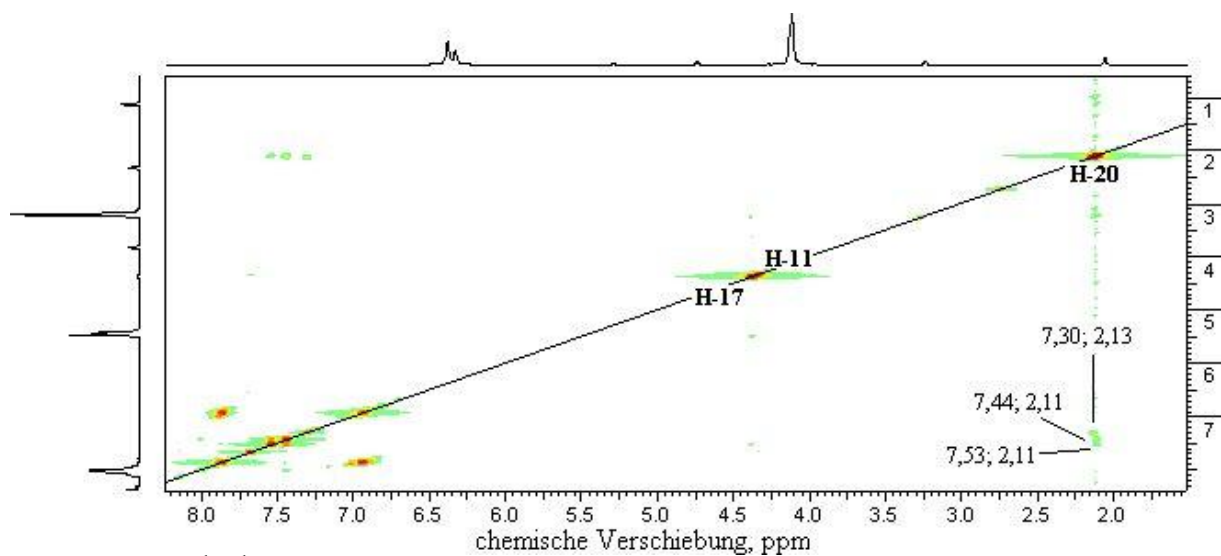


Abbildung A 45: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 5 in CDCl_3

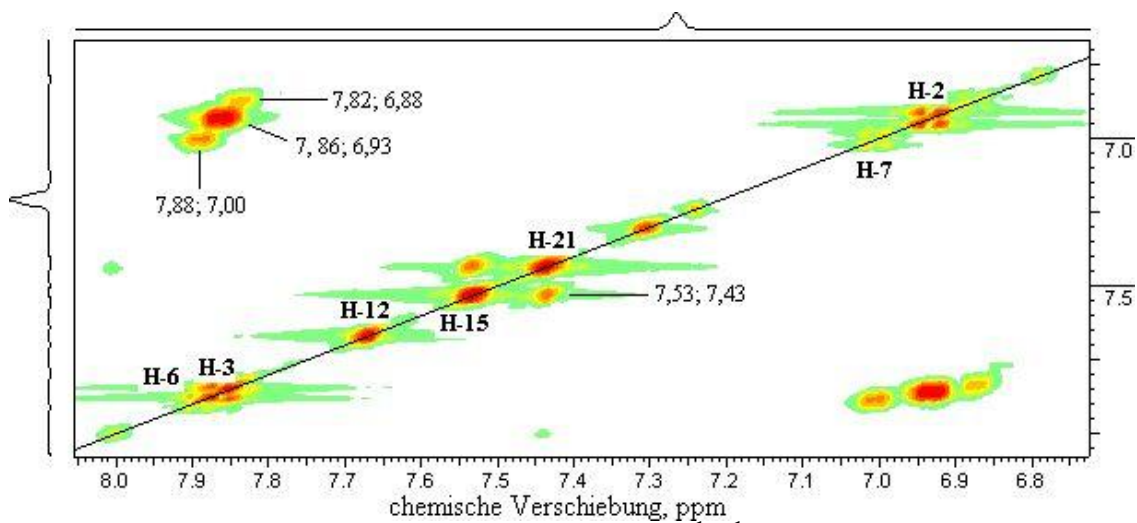


Abbildung A 46: Vergrößerung des aromatischen Bereiches des ^1H - ^1H -cosy Spektrums von Polymer 5 in CDCl_3

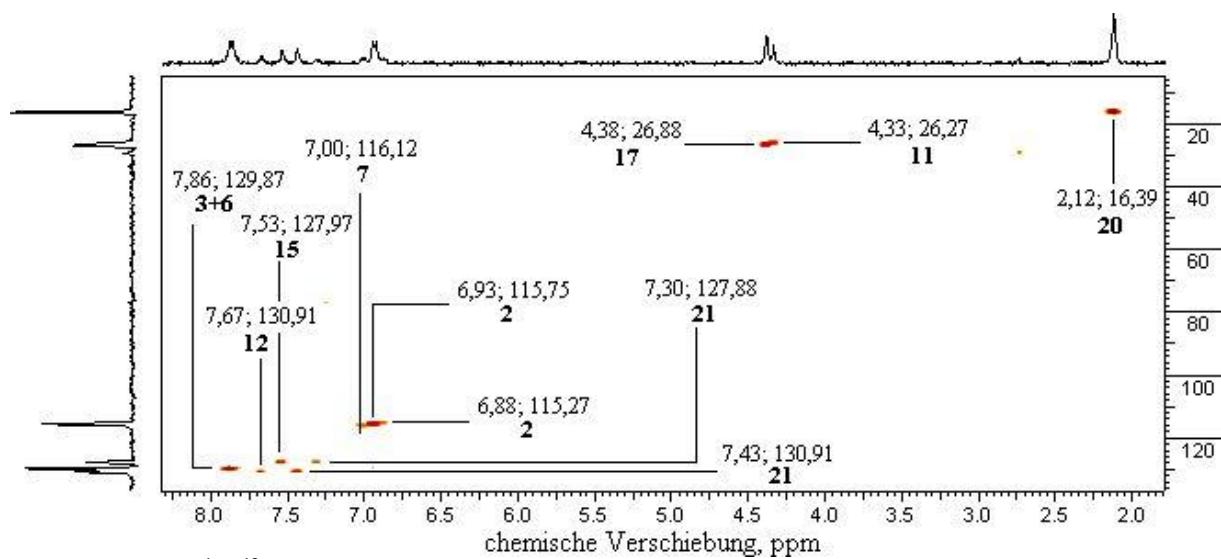


Abbildung A 47: ^1H - ^{13}C -HSQC Spektrum von Polymer 5 in CDCl_3

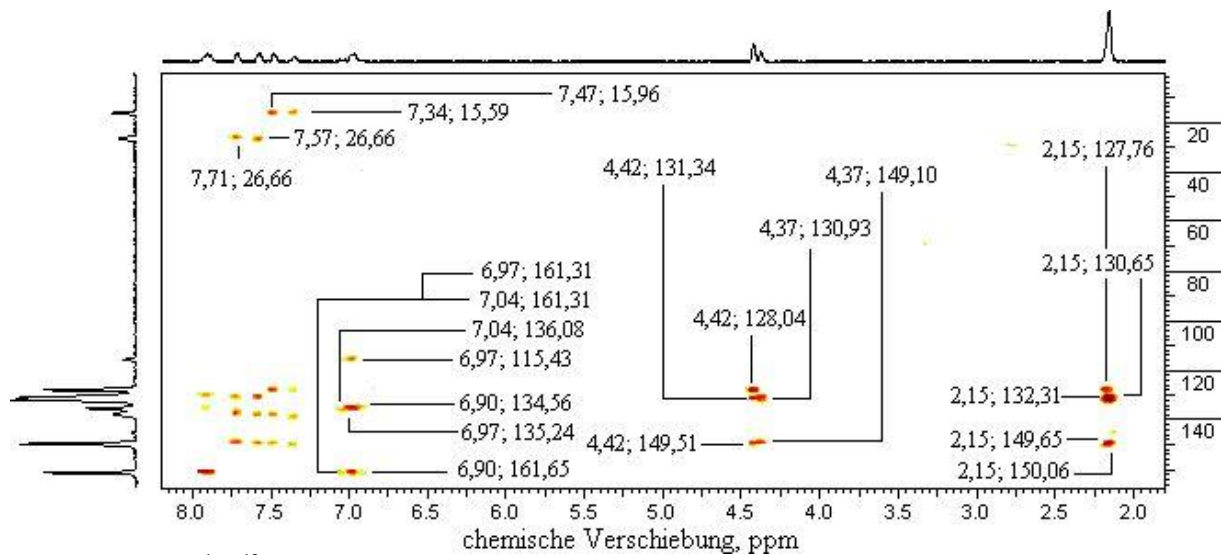


Abbildung A 48: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 5 in CDCl_3

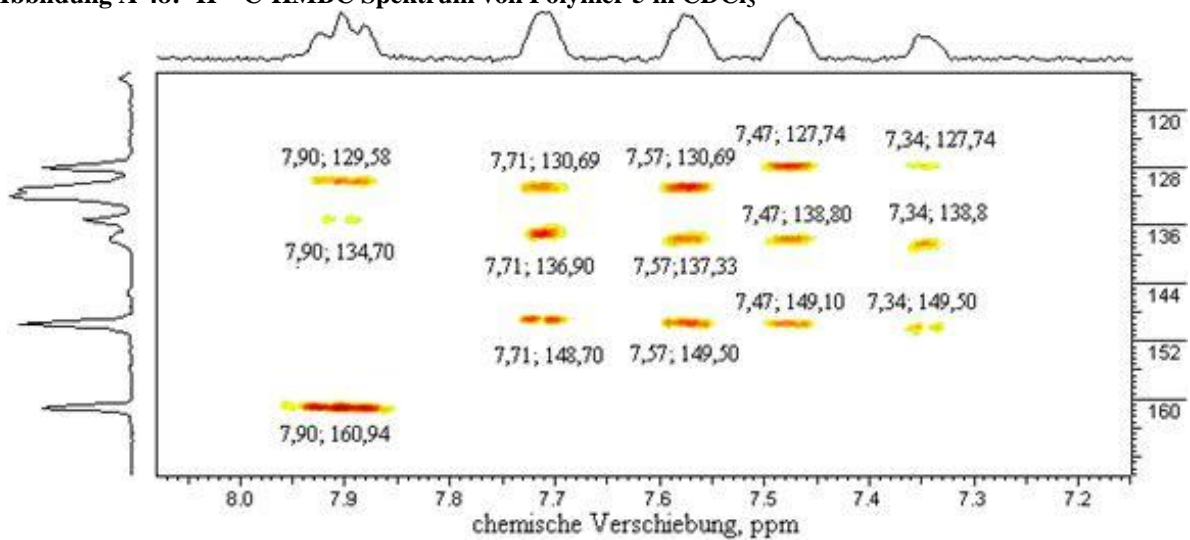
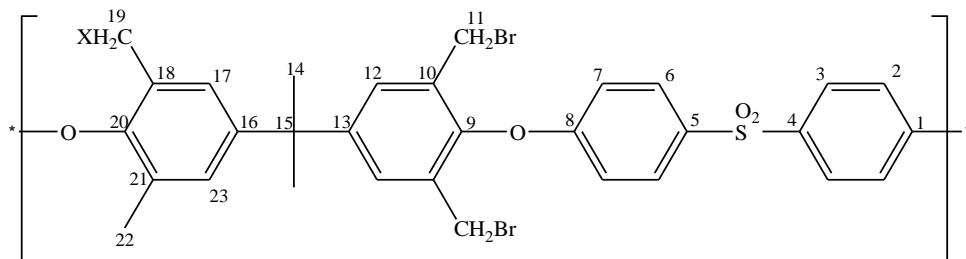


Abbildung A 49: Vergrößerung des aromatischen Bereiches im ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 5 in CDCl_3

10.2.7 Polymer 6



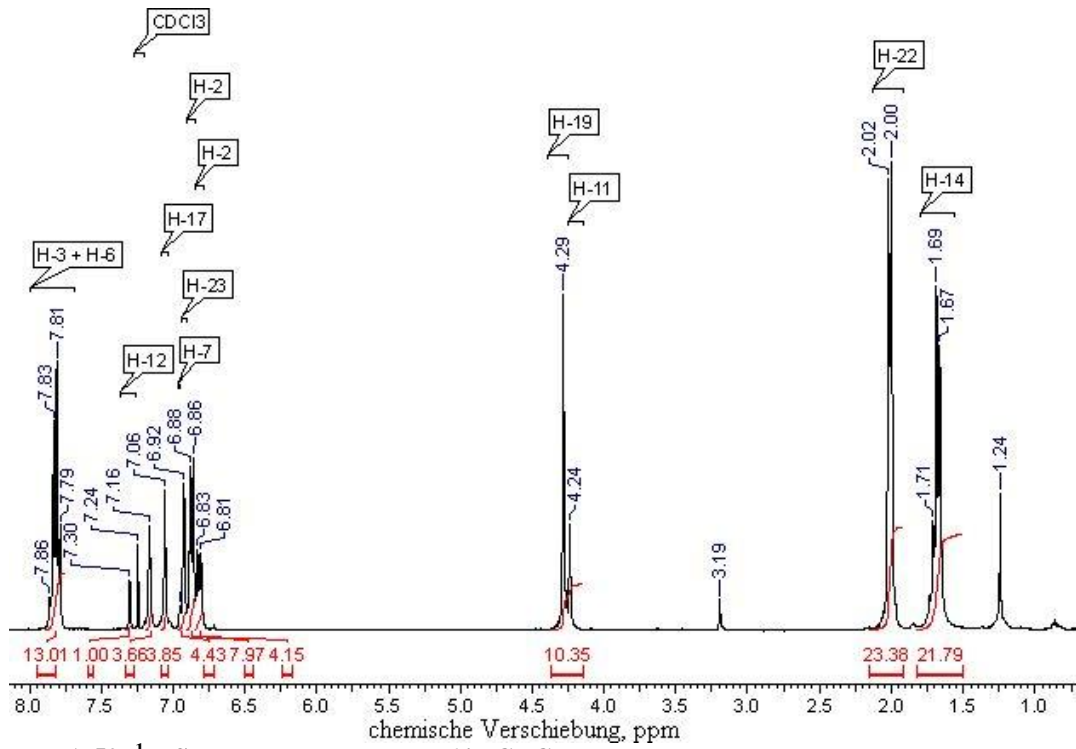


Abbildung A 50: ^1H -Spektrum von Polymer 6 in CDCl_3

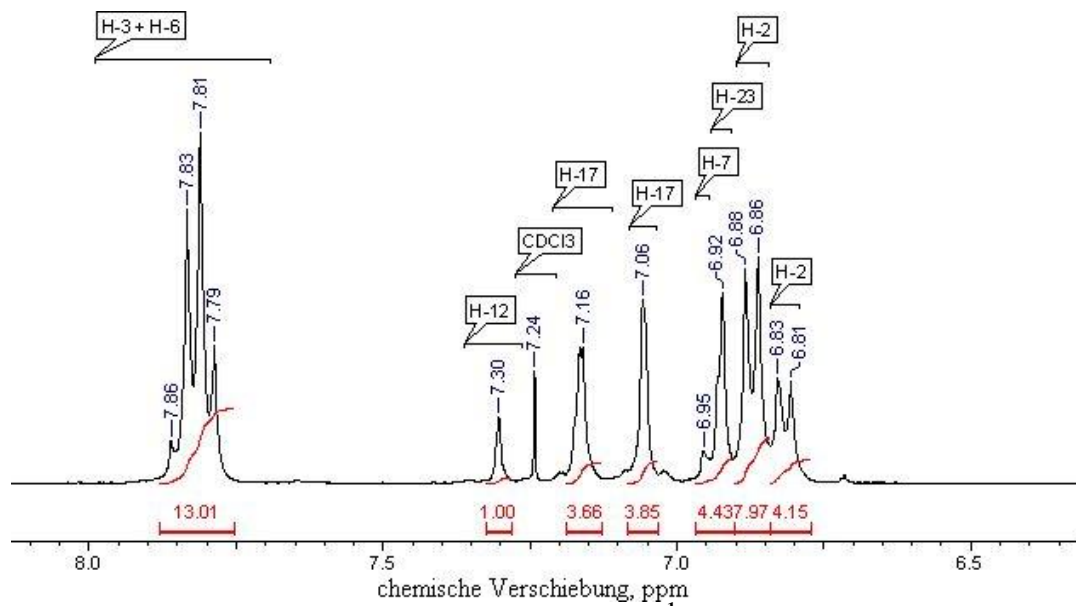


Abbildung A 51: Vergrößerung des aromatischen Bereiches des ^1H -Spektrums von Polymer 6 in CDCl_3

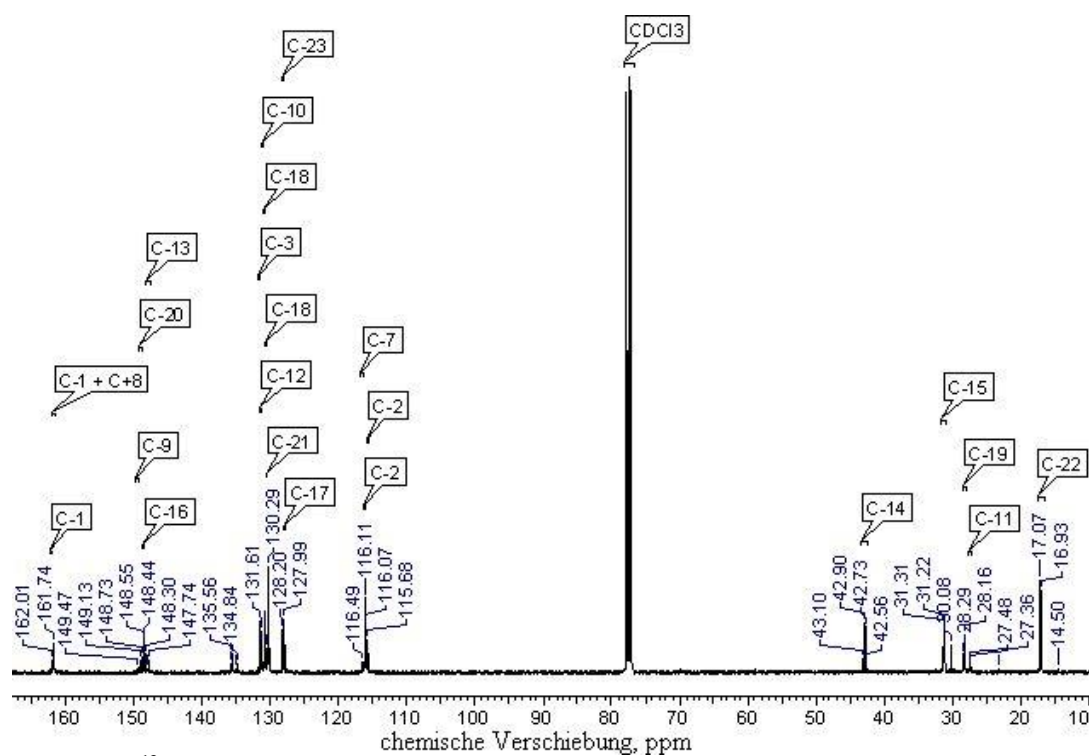


Abbildung A 52: ^{13}C -Spektrum von Polymer 6 in CDCl_3

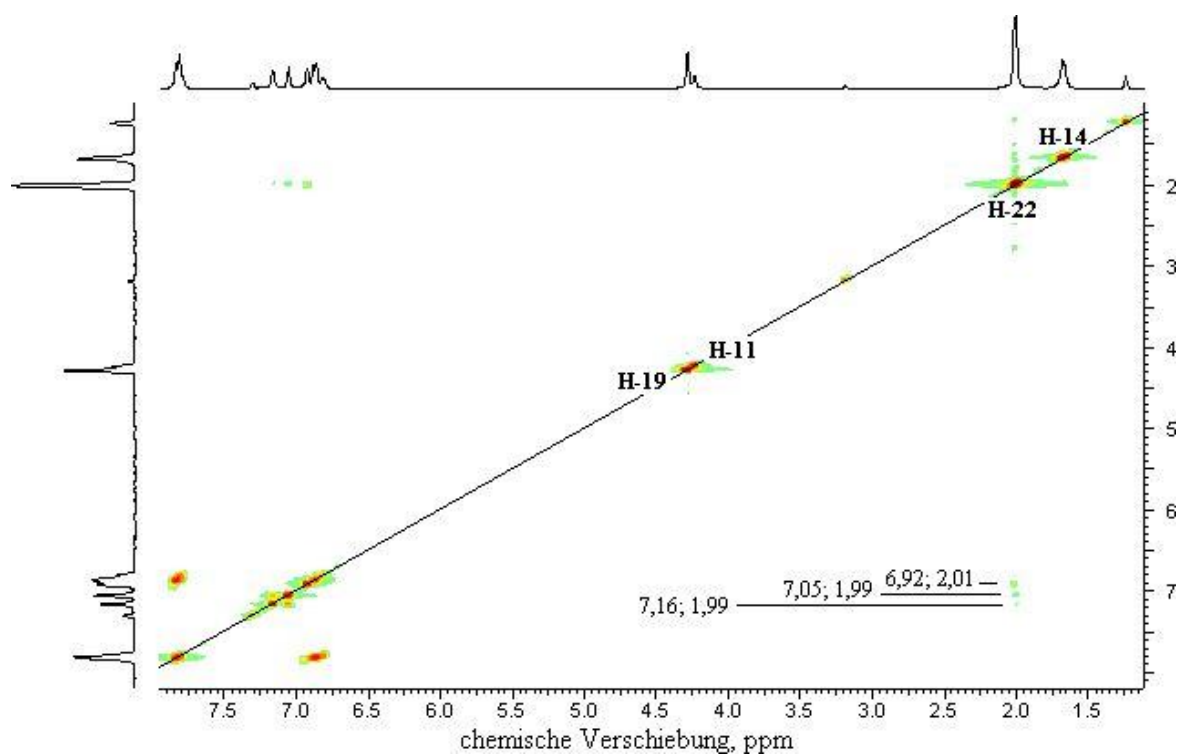


Abbildung A 53: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 6 in CDCl_3

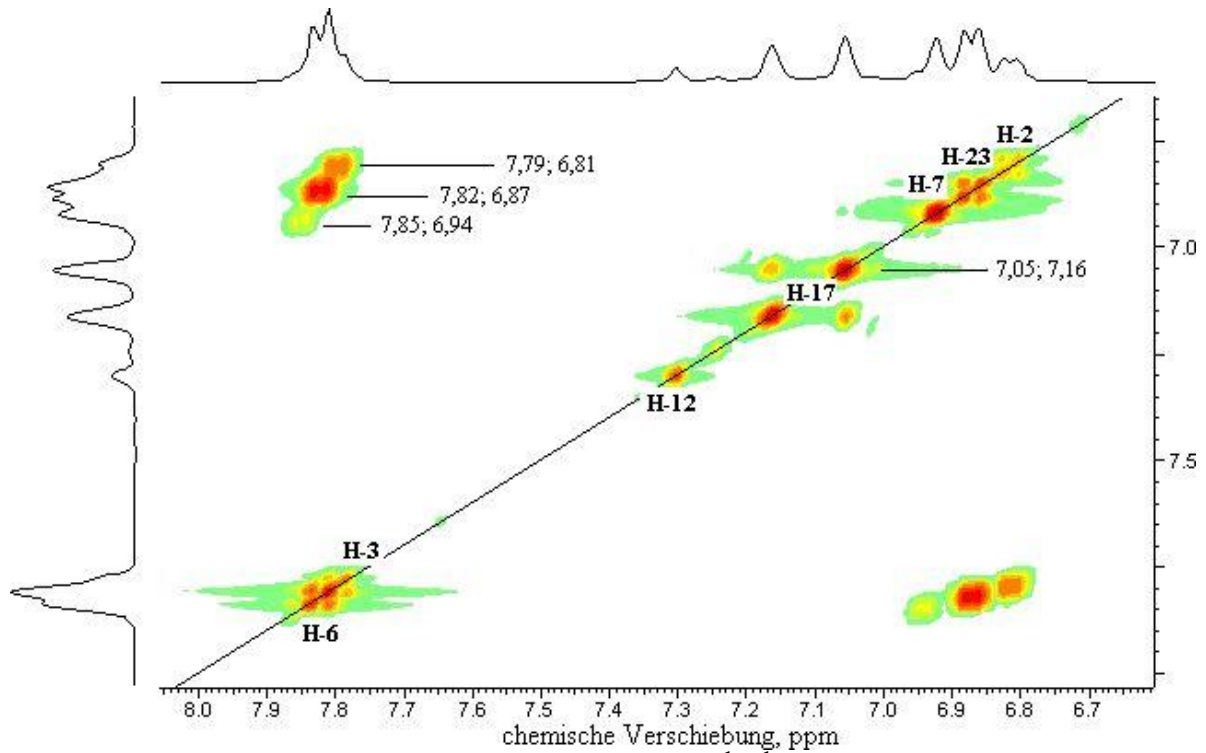


Abbildung A 54: Vergrößerung des aromatischen Bereiches des ^1H - ^1H -cosy Spektrums von Polymer 6 in CDCl_3

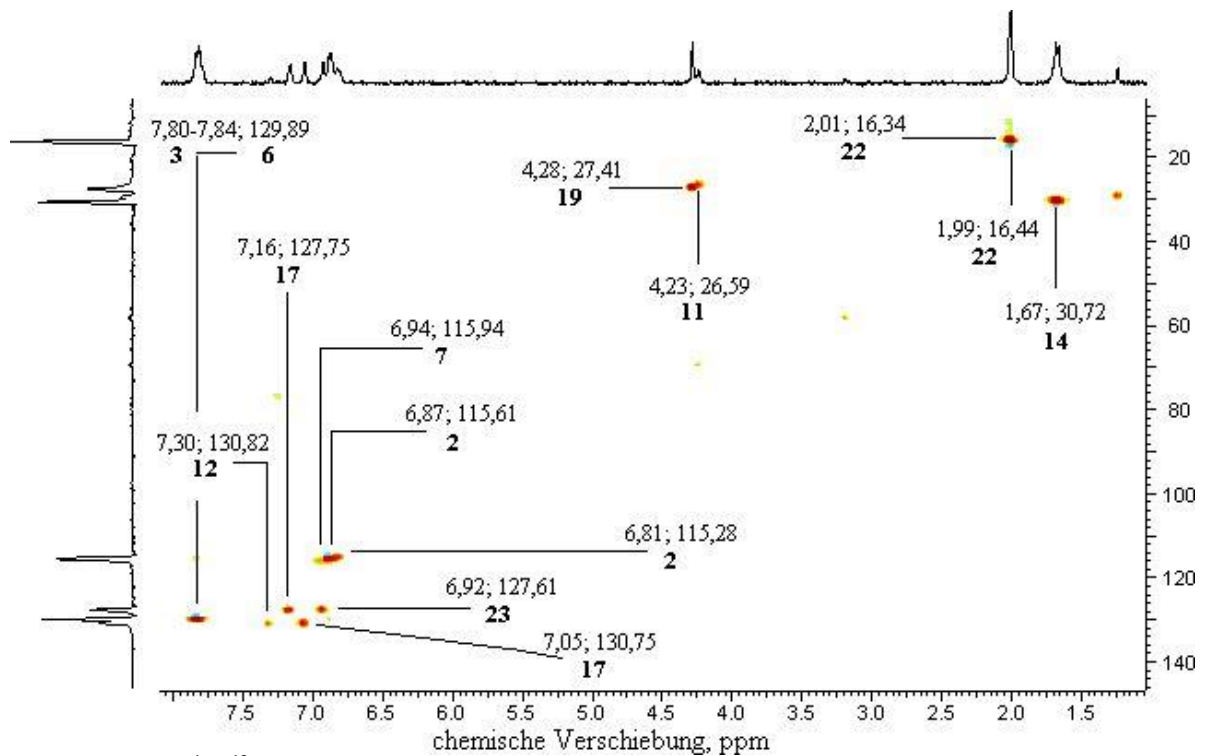


Abbildung A 55: ^1H - ^{13}C -HSQC Spektrum von Polymer 6 in CDCl_3

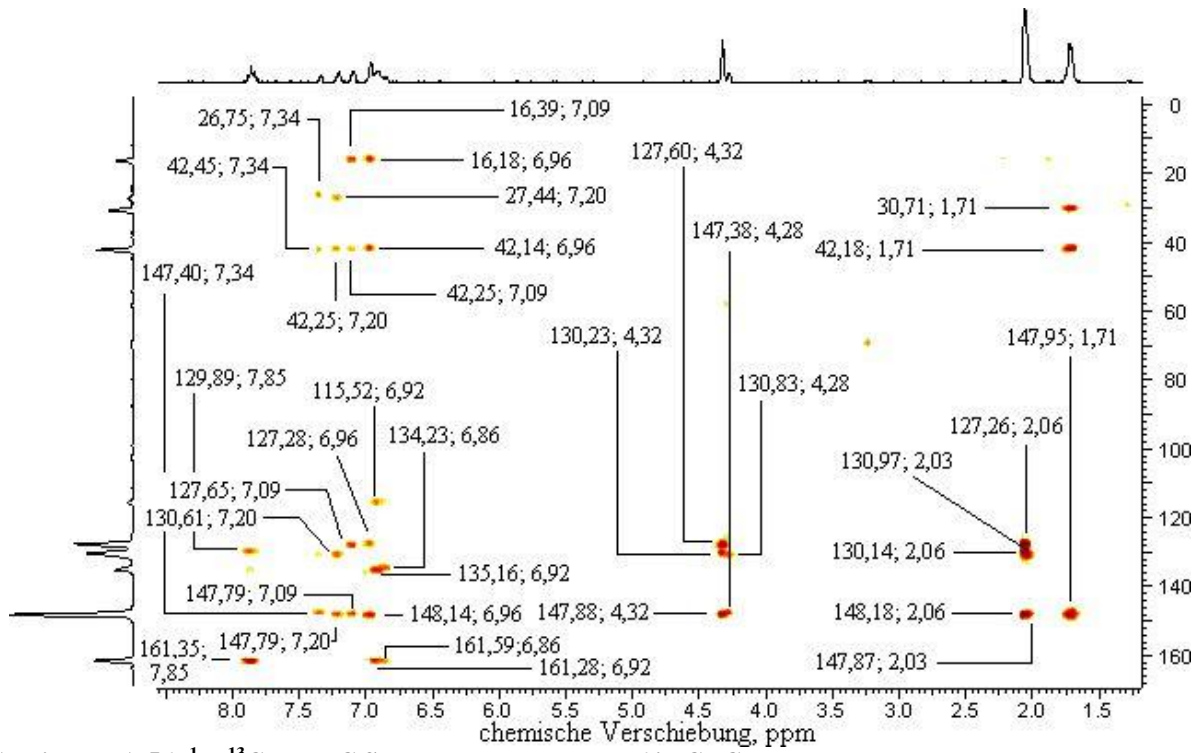
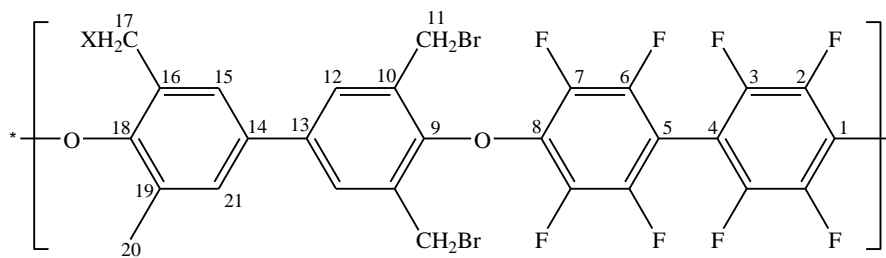


Abbildung A 56: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 6 in CDCl_3

10.2.8 Polymer 7



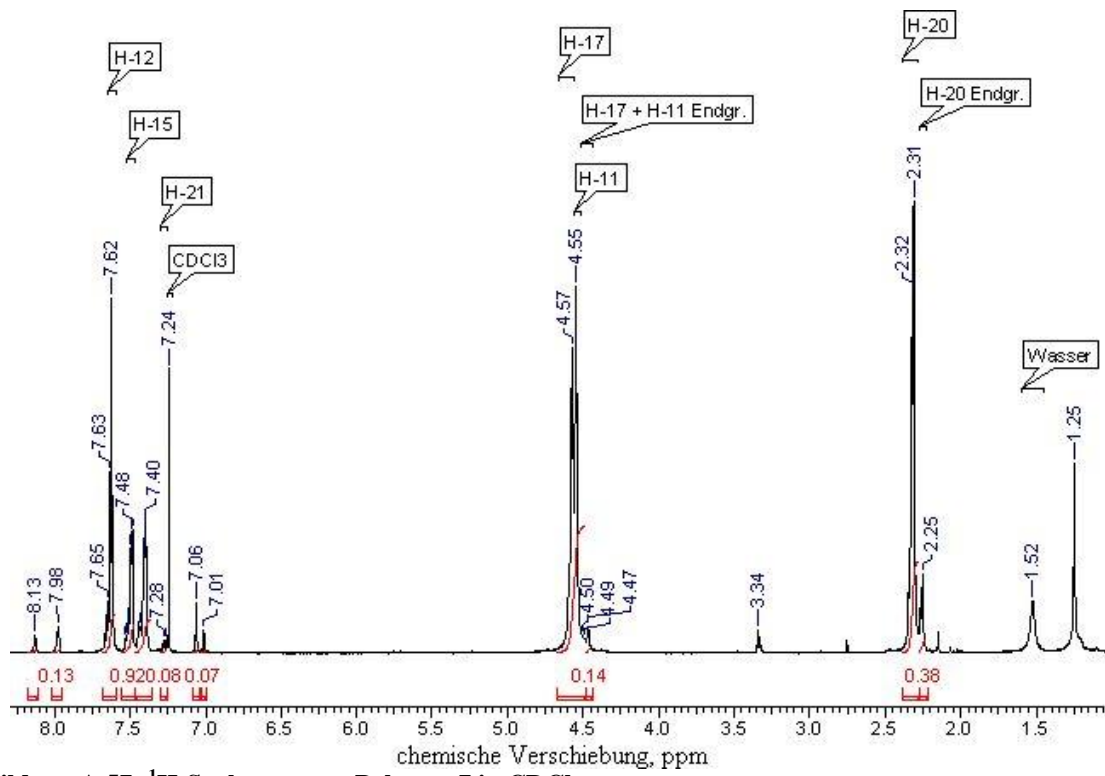


Abbildung A 57: ¹H-Spektrum von Polymer 7 in CDCl₃

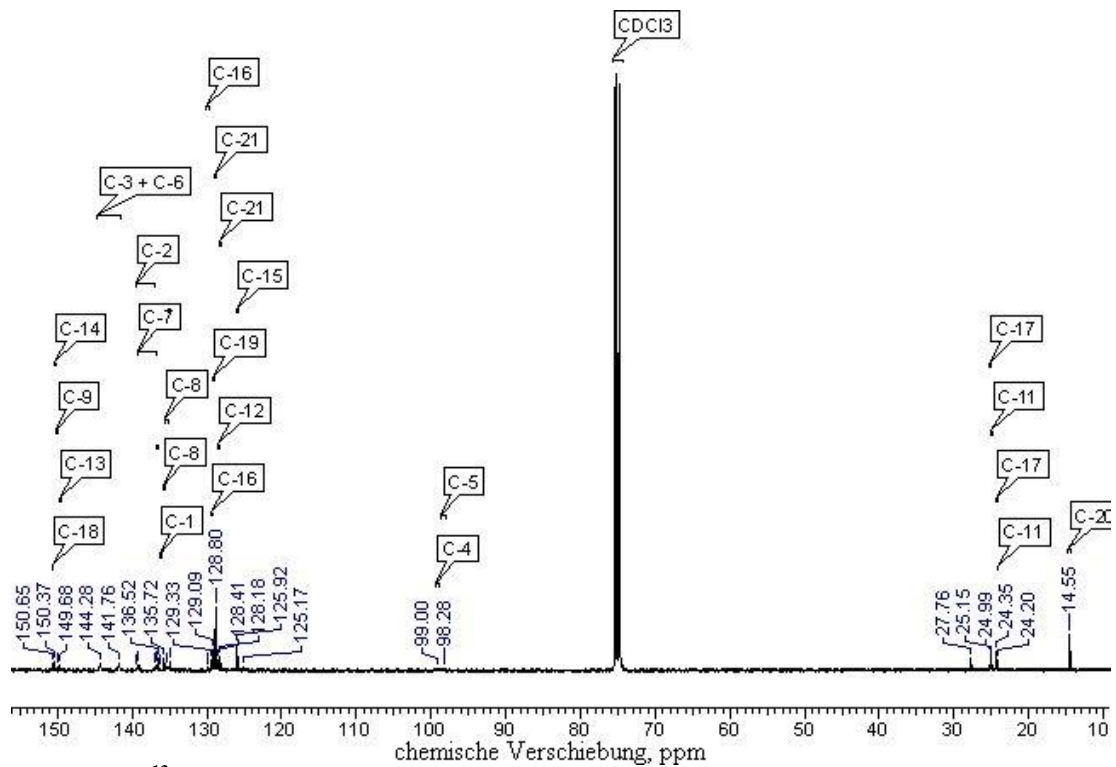


Abbildung A 58: ¹³C-Spektrum von Polymer 7 in CDCl₃

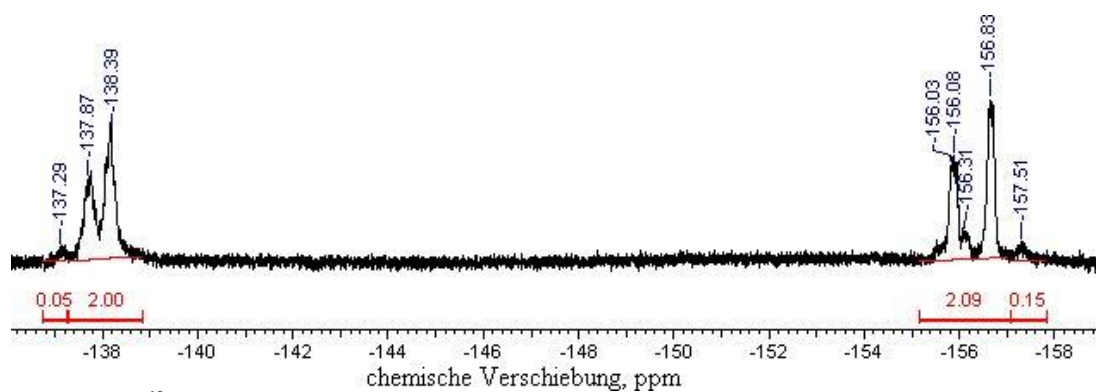


Abbildung A 59: ^{19}F -Spektrum von Polymer 7 in CDCl_3

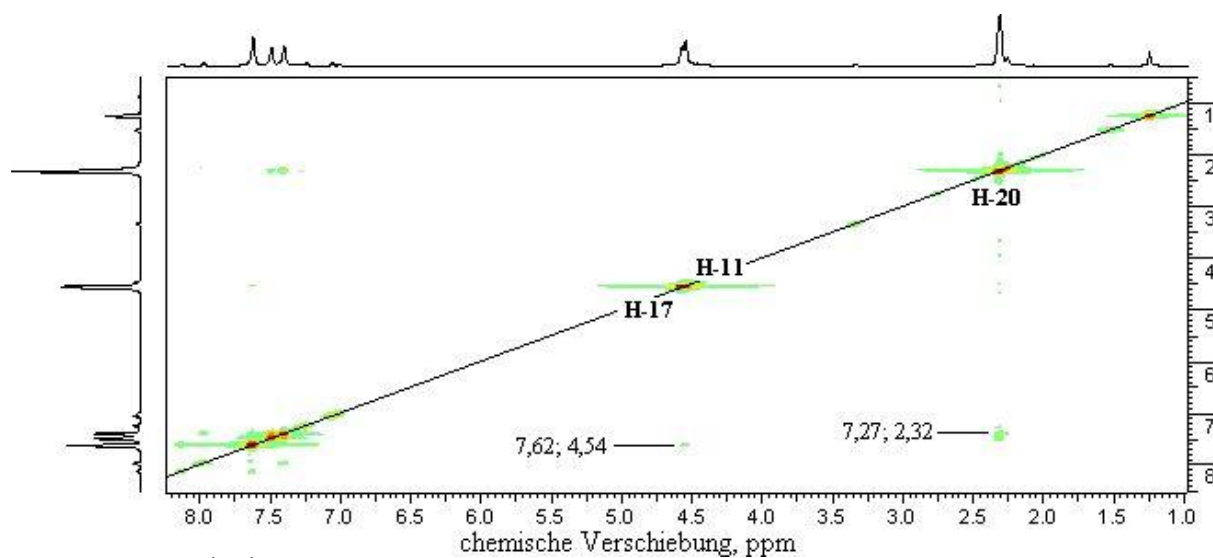


Abbildung A 60: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 7 in CDCl_3

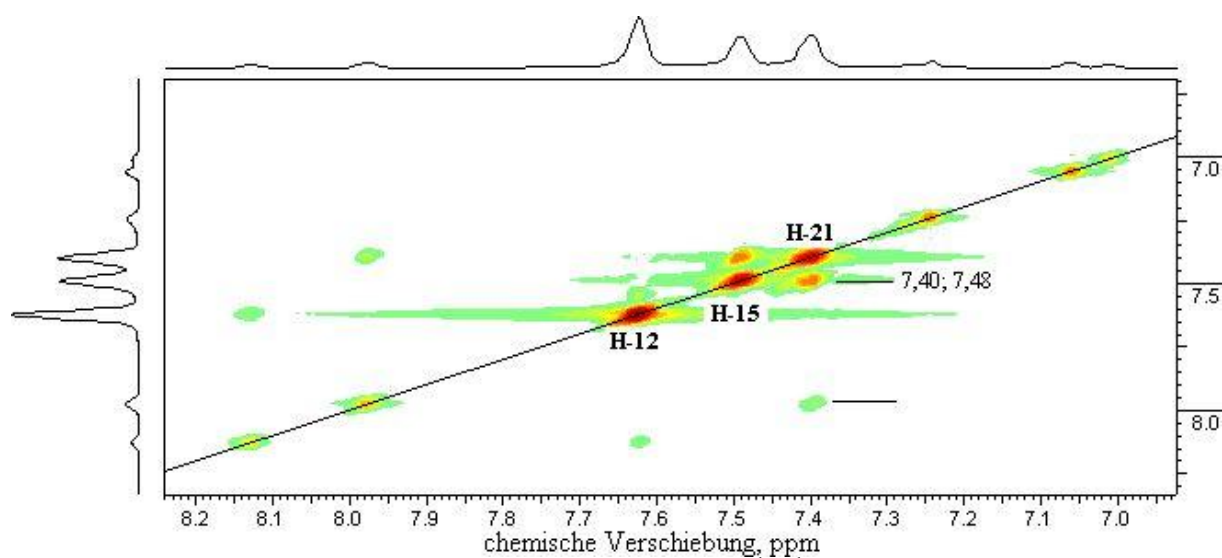


Abbildung A 61: : Vergrößerung des aromatischen Bereiches des ^1H - ^1H -cosy Spektrums von Polymer 7 in CDCl_3

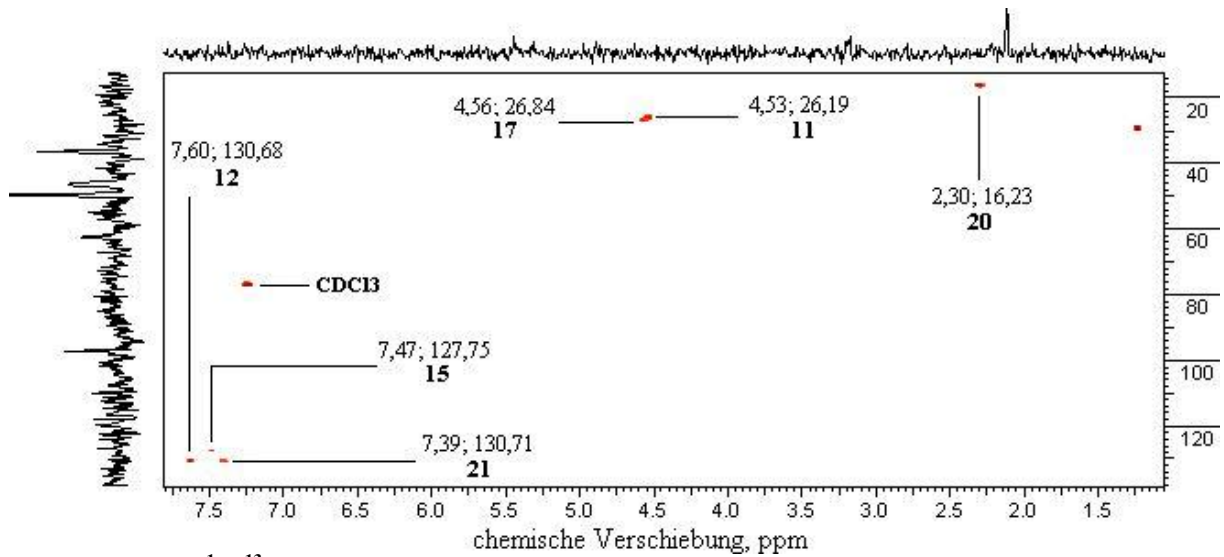


Abbildung A 62: ^1H - ^{13}C -HSQC Spektrum von Polymer 7 in CDCl_3

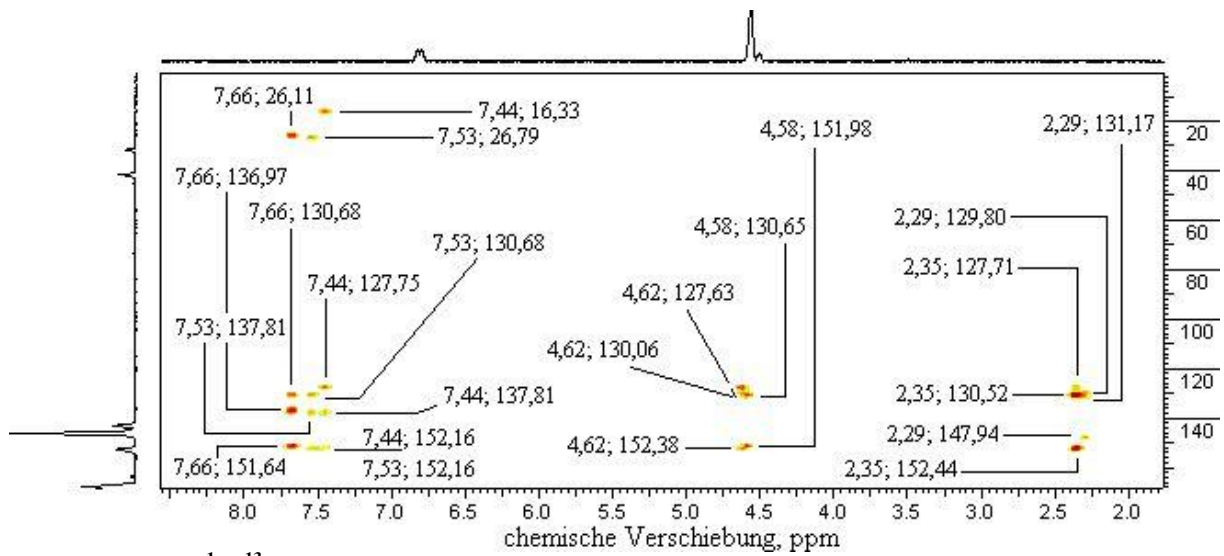
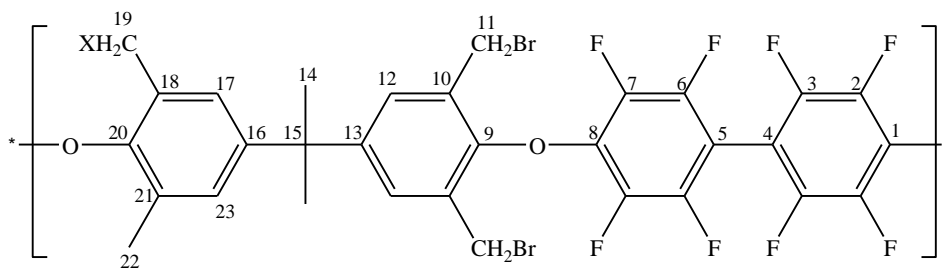


Abbildung A 63: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 7 in CDCl_3

10.2.9 Polymer 8



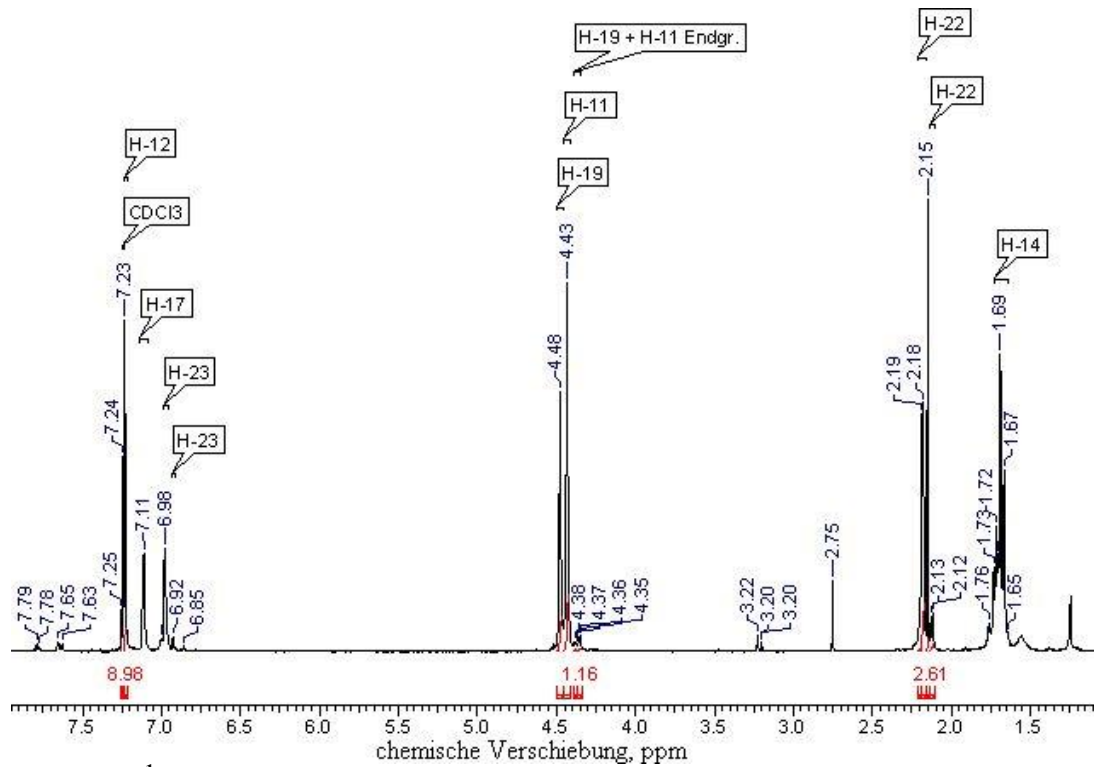


Abbildung A 64: ^1H -Spektrum von Polymer 8 in CDCl_3

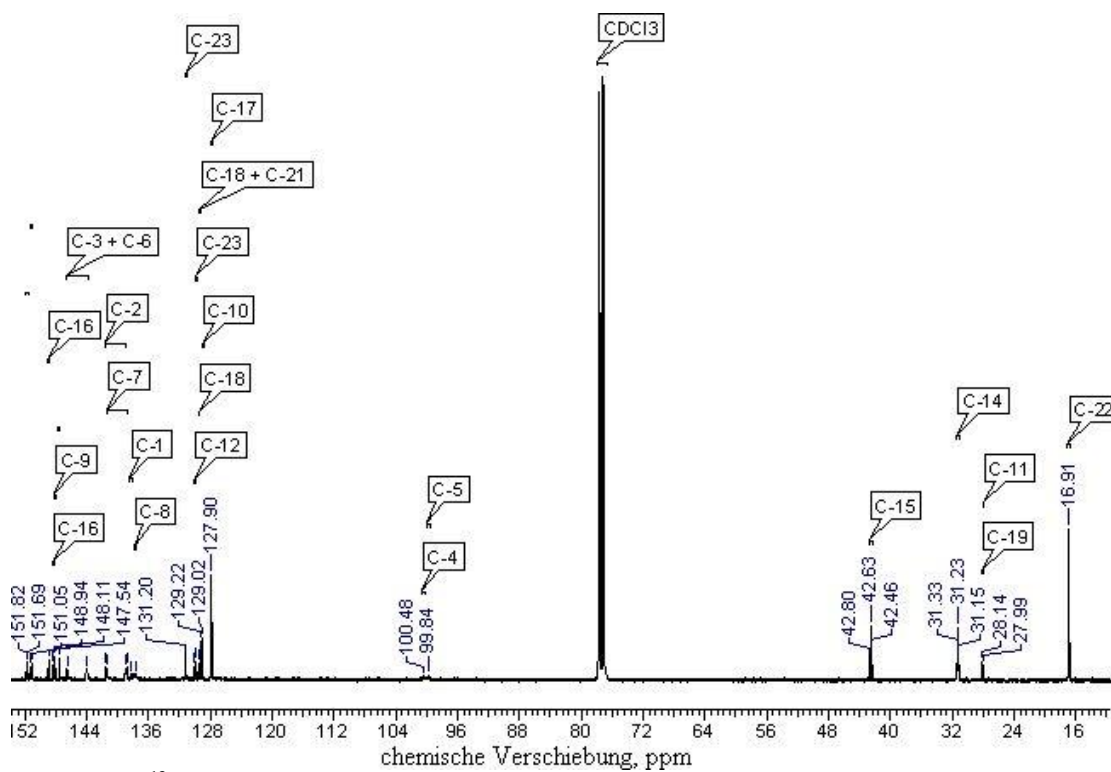


Abbildung A 65: ^{13}C -Spektrum von Polymer 8 in CDCl_3

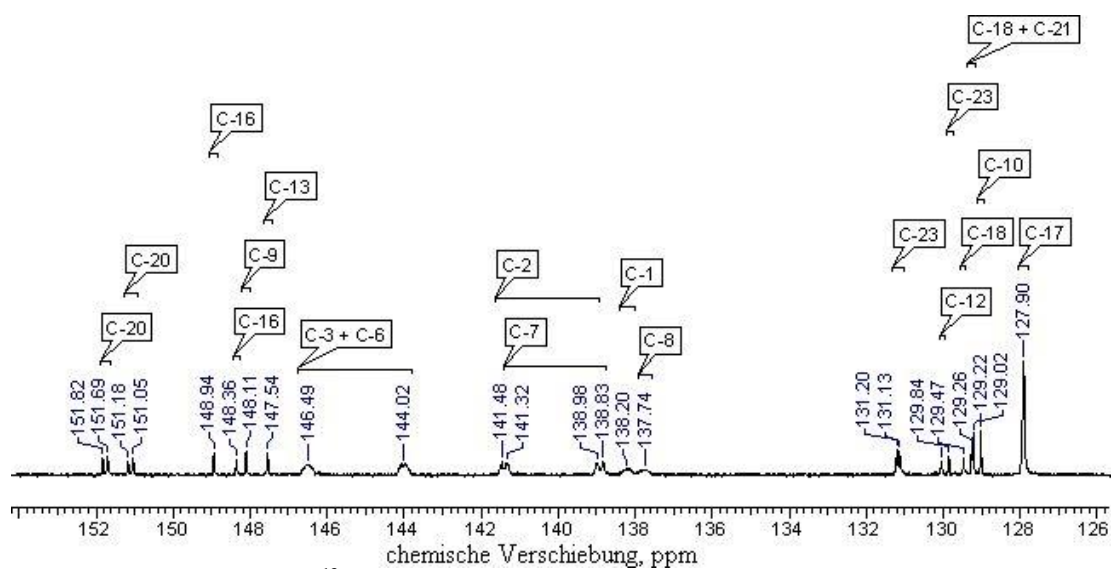


Abbildung A 66: Vergrößerung ^{13}C -Spektrum von Polymer 8 in CDCl_3

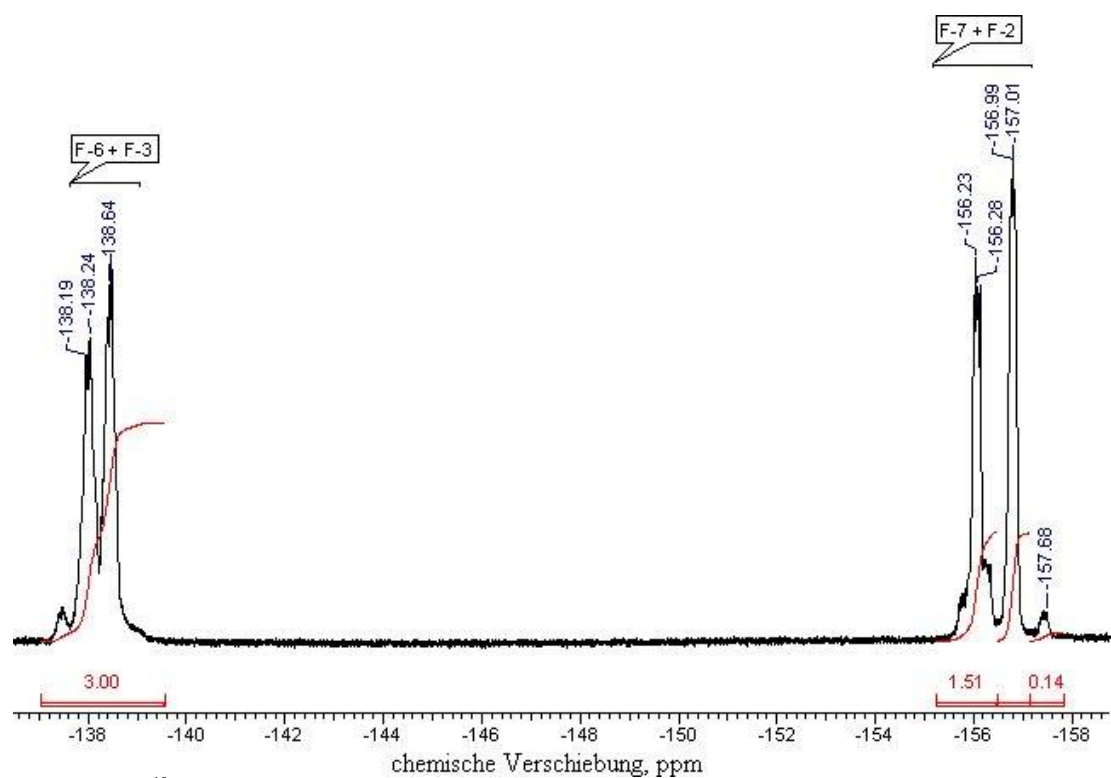


Abbildung A 67: ^{19}F -Spektrum von Polymer 8 in CDCl_3

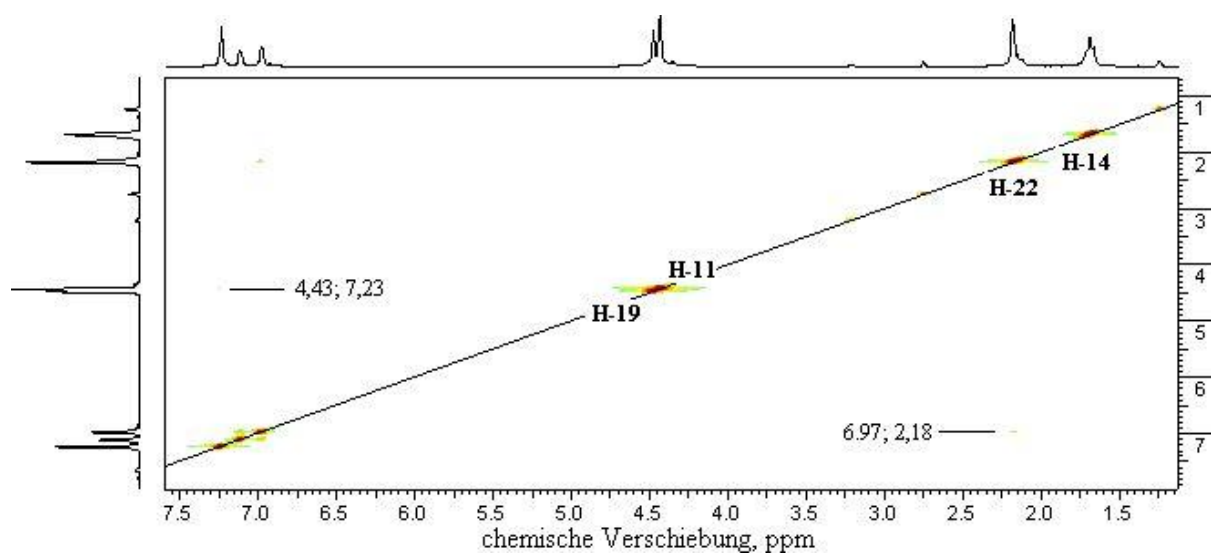


Abbildung A 68: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 8 in CDCl_3

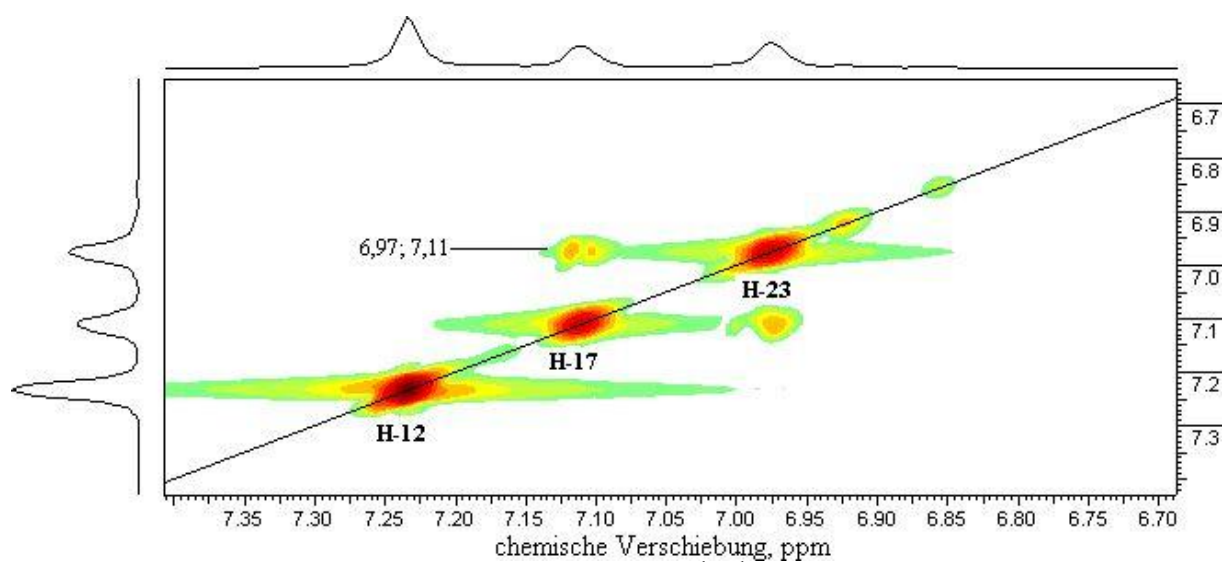


Abbildung A 69: Vergrößerung des aromatischen Bereiches ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 8 in CDCl_3

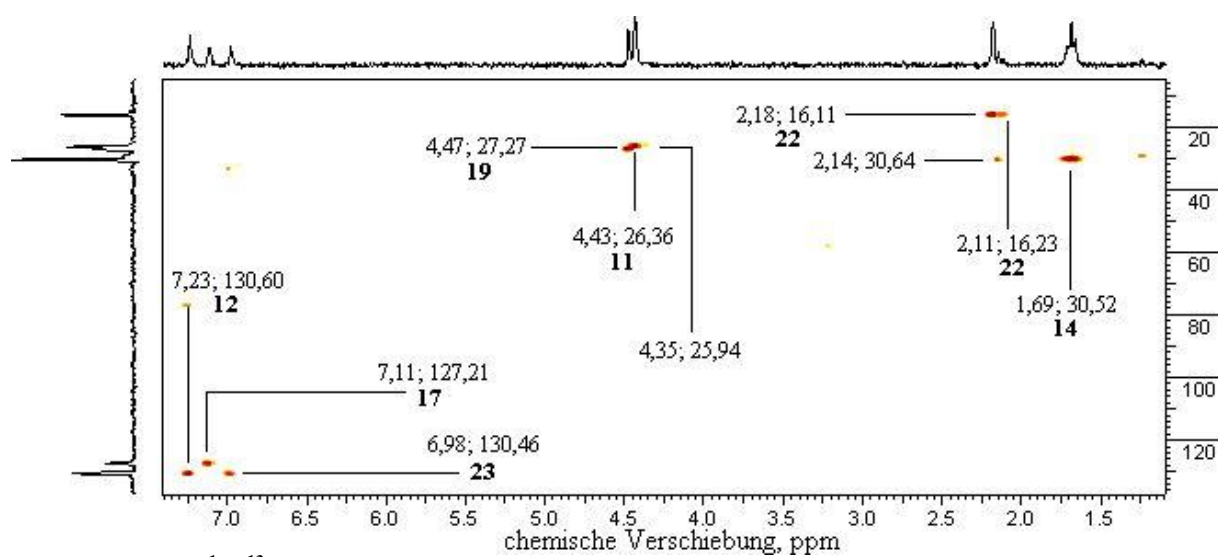


Abbildung A 70: ^1H - ^{13}C -HSQC Spektrum von Polymer 8 in CDCl_3

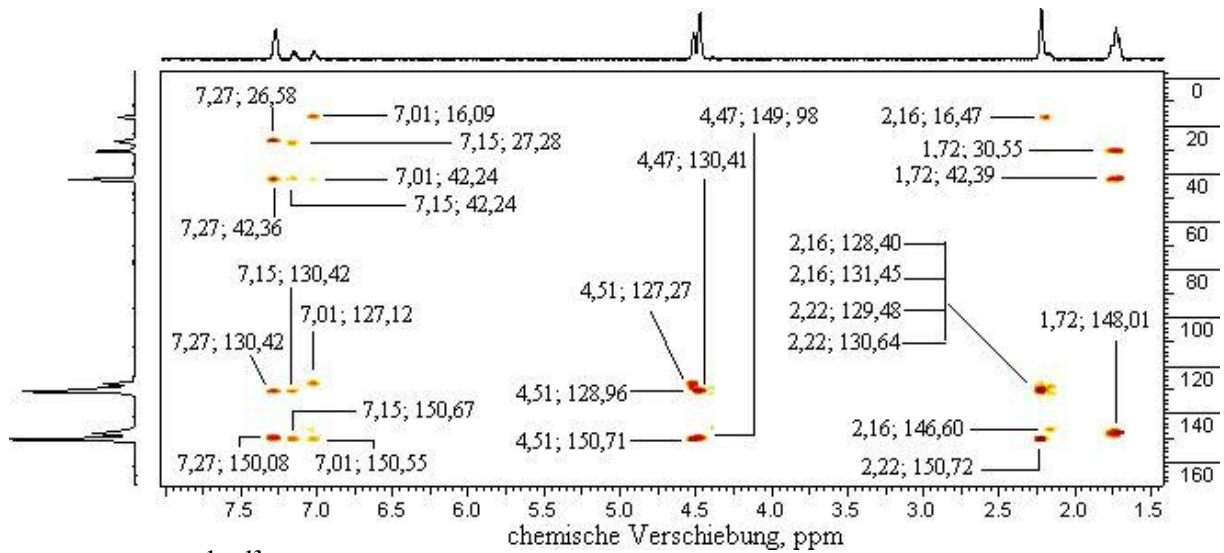


Abbildung A 71: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 8 in CDCl_3

10.2.10 Polymer 9

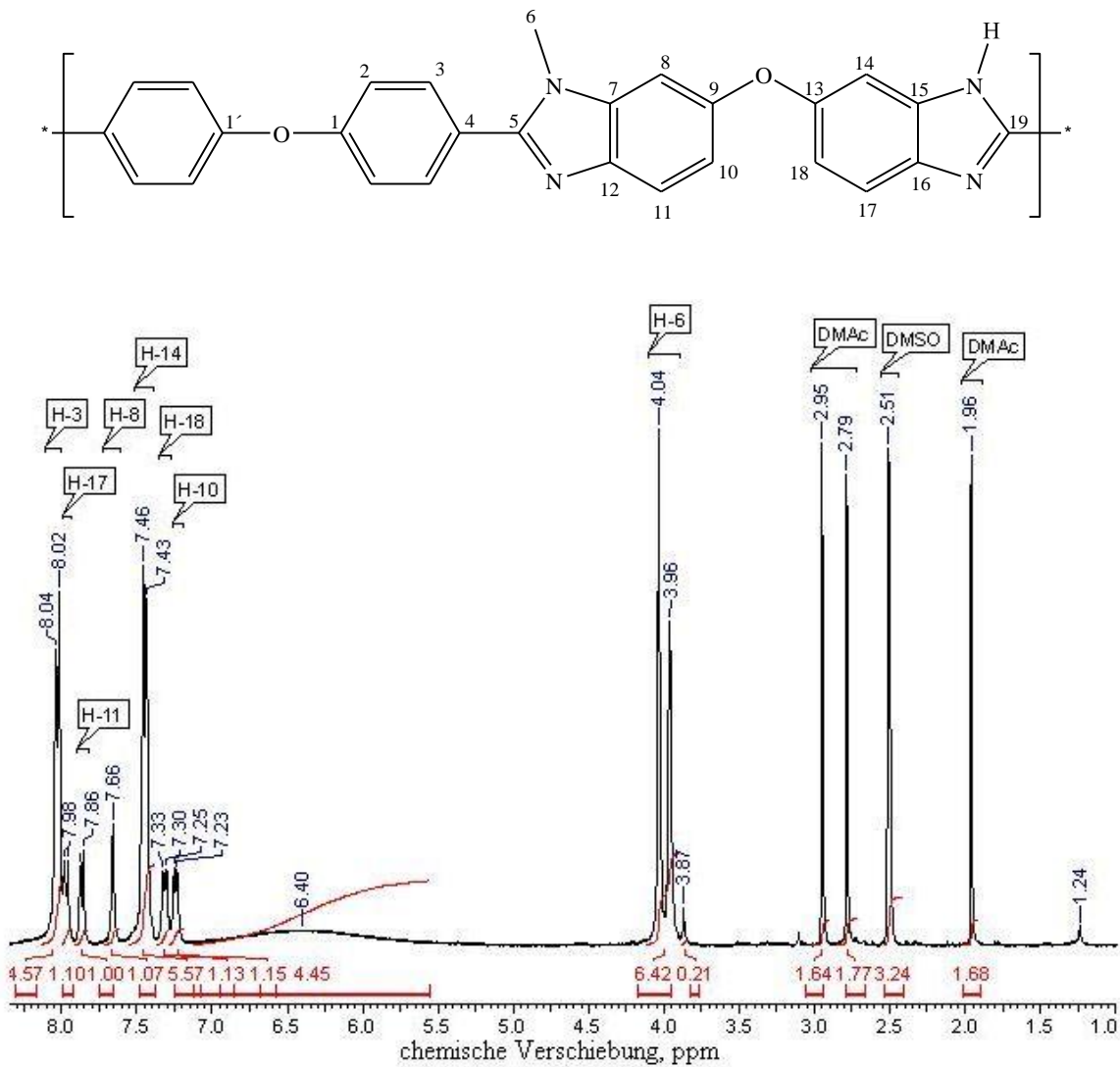


Abbildung A 72: ^1H -Spektrum von Polymer 9 in DMSO

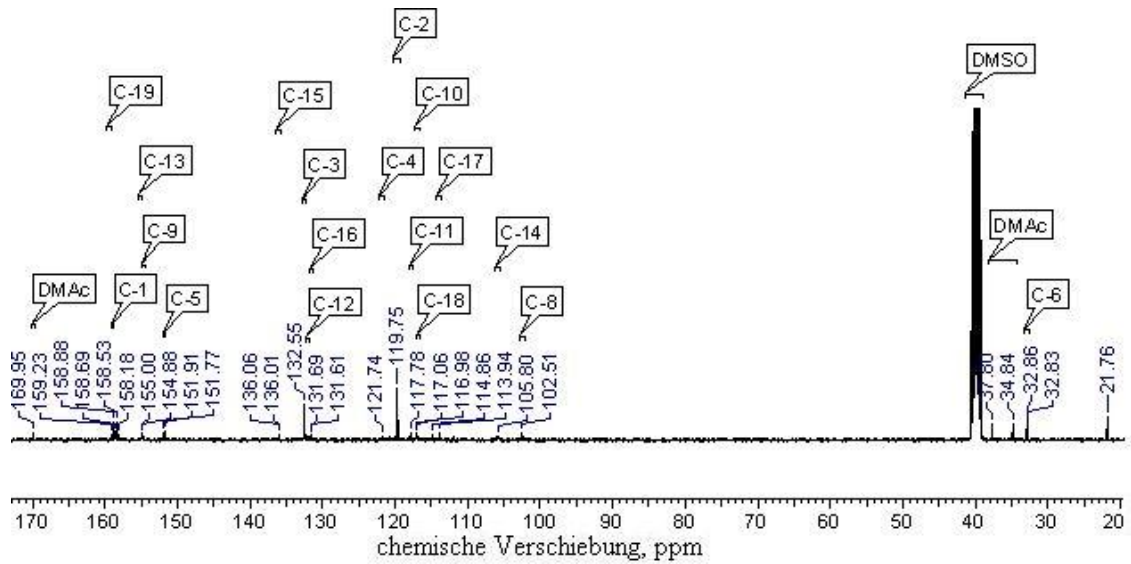


Abbildung A 73: ^{13}C -Spektrum von Polymer 9 in DMSO

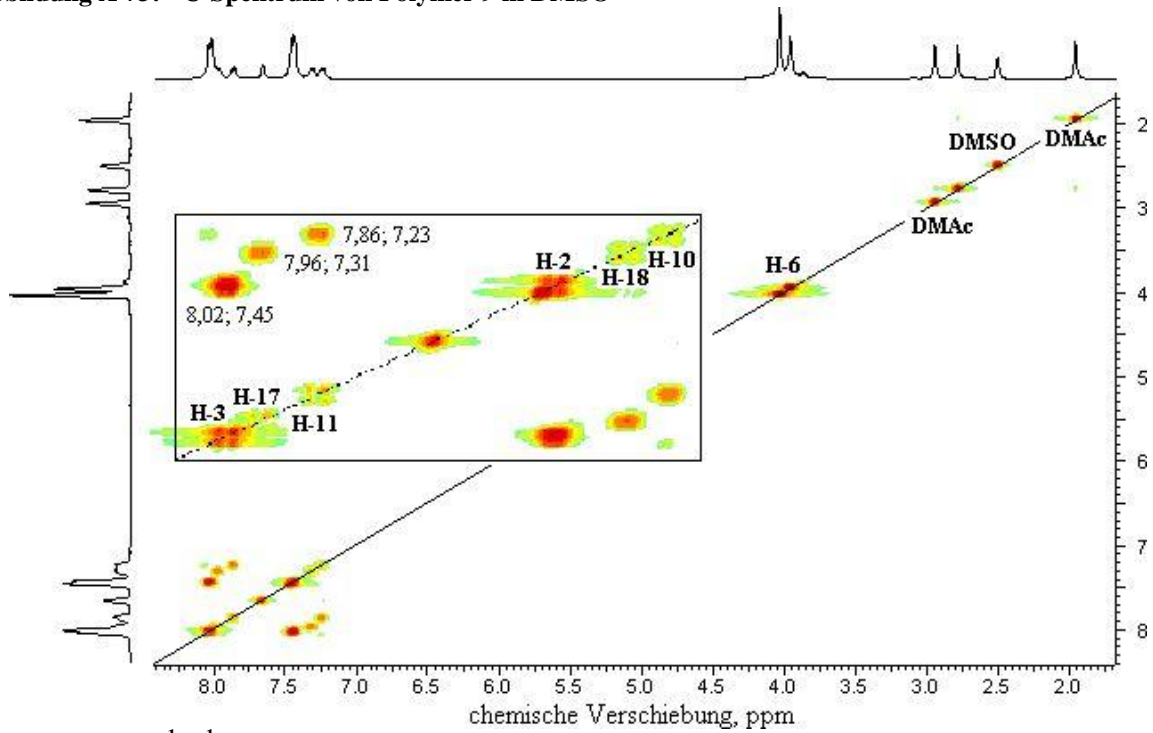


Abbildung A 74: ^1H - ^1H -cosy Spektrum von Polymer 9 in DMSO

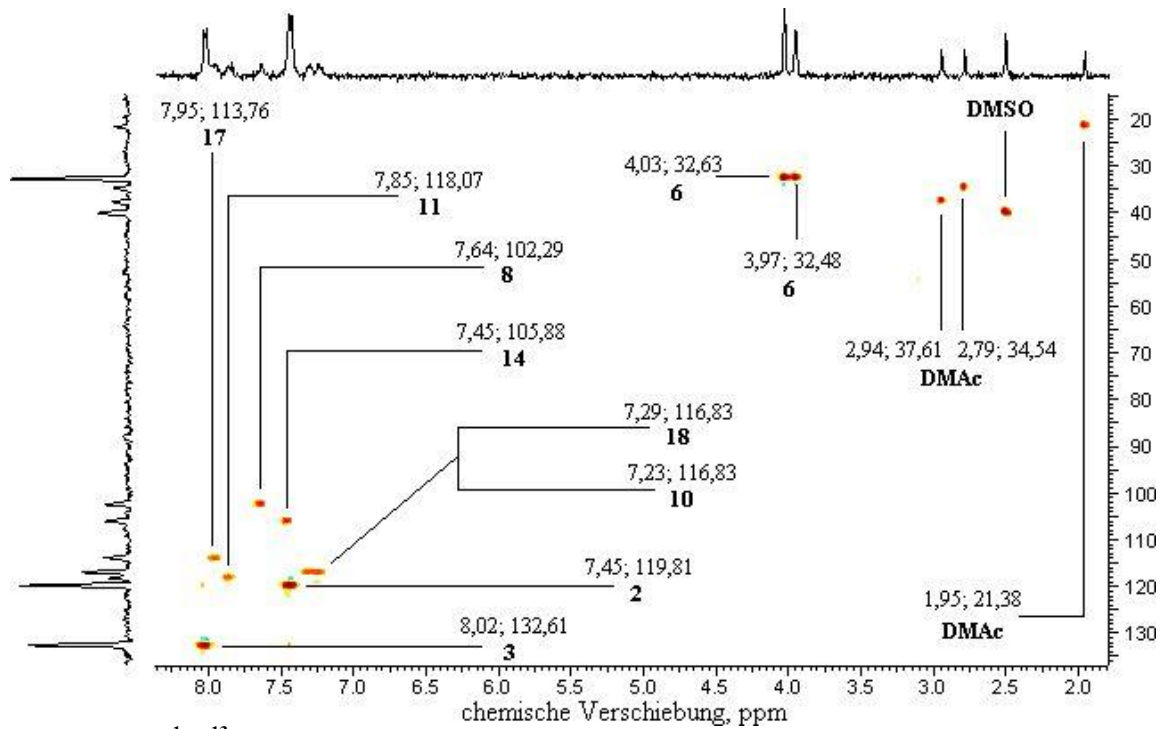


Abbildung A 75: ^1H - ^{13}C -HSQC Spektrum von Polymer 9 in DMSO

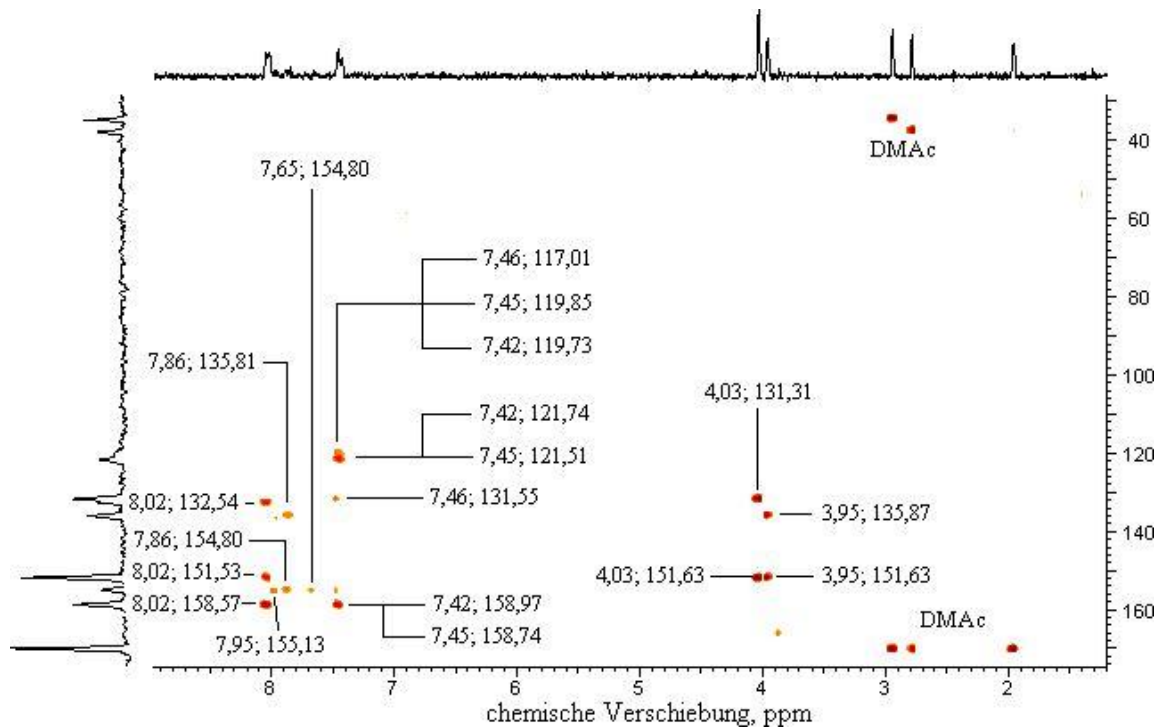


Abbildung A 76: ^1H - ^{13}C -HMBC Spektrum von Polymer 9 in DMSO

10.3 Simulationen der NMR-Spektren

Aufgrund des enormen Berechnungsaufwandes für NMR-Spektren von Polymeren wurden Oligomere mit einer Kettenlänge zwischen $n=2$ und $n=6$ gewählt. Deshalb sind in den berechneten Spektren Endgruppen-Signale enthalten.

10.3.1 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 1

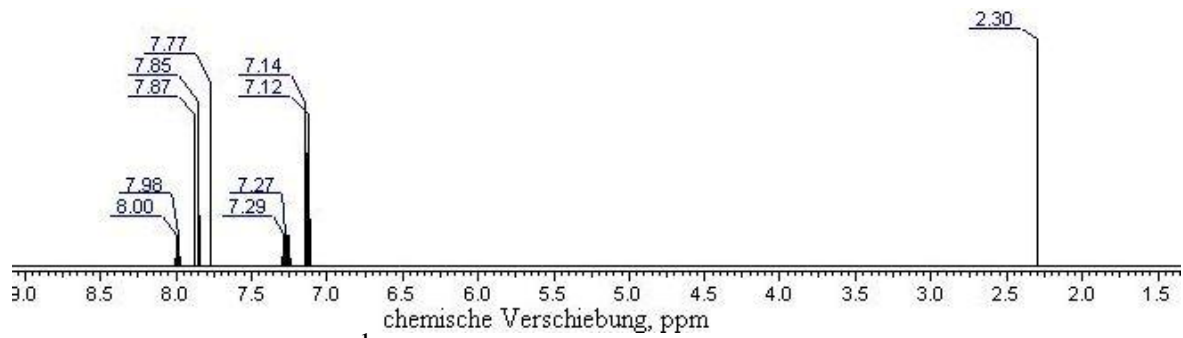


Abbildung A 77: Simulation des ^1H -Spektrums von Polymer 1 ($n=3$) mit ACDLabs

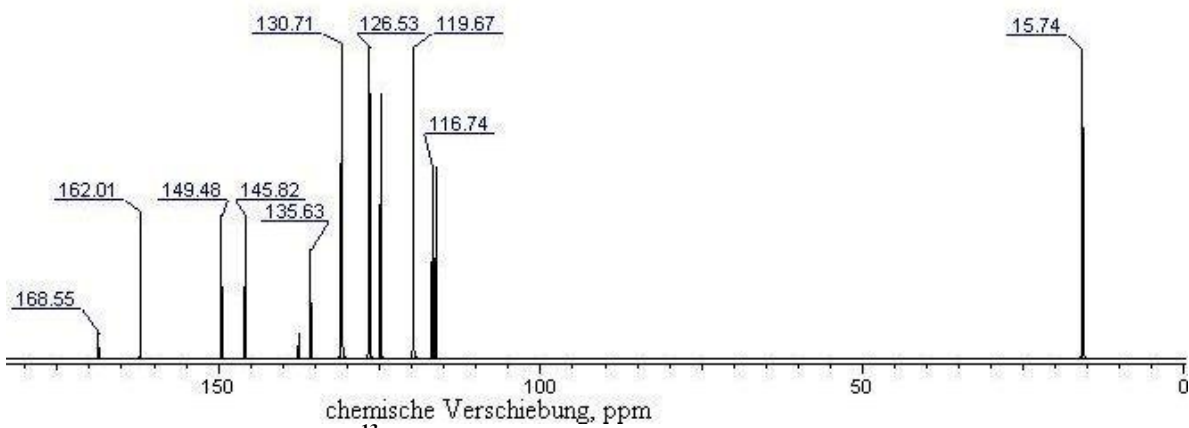


Abbildung A 78: Simulation des ^{13}C -Spektrums von Polymer 1 ($n=3$) mit ACDLabs

10.3.2 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 2

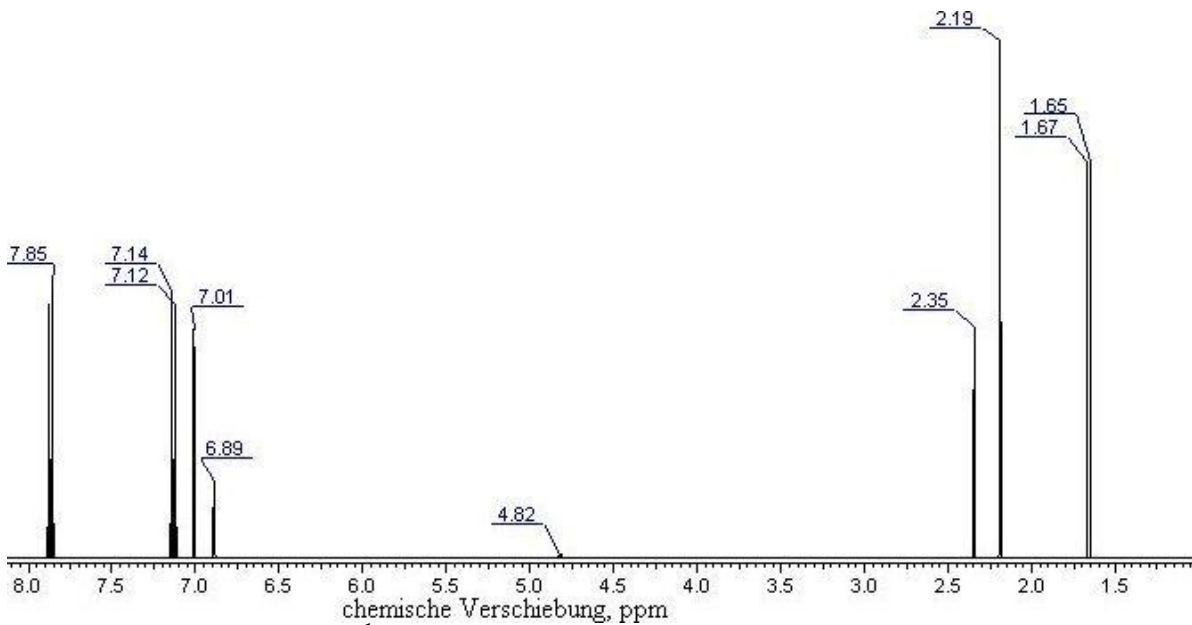


Abbildung A 79: Simulation des ^1H -Spektrums von Polymer 2 ($n=3$) mit ACDLabs

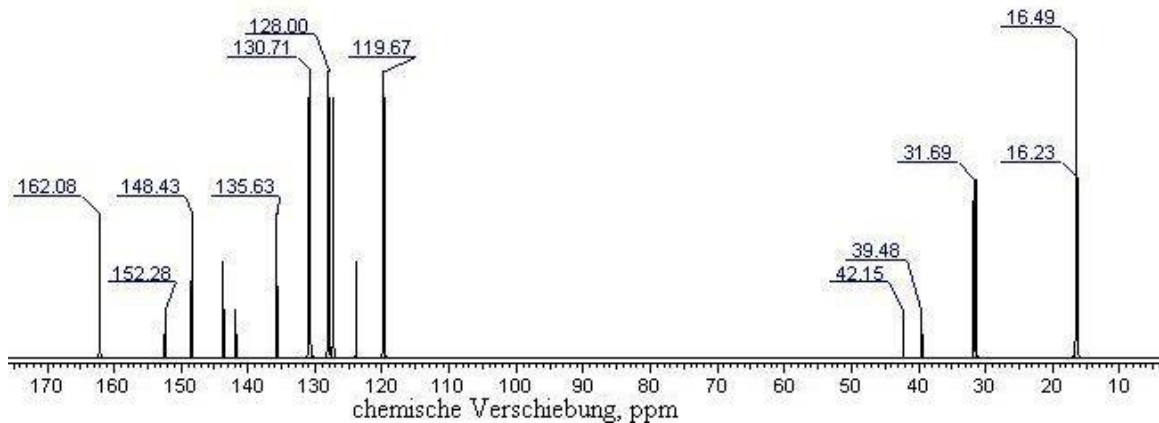


Abbildung A 80: Simulation des ^{13}C -Spektrums von Polymer 2 ($n=3$) mit ACDLabs

10.3.3 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 3

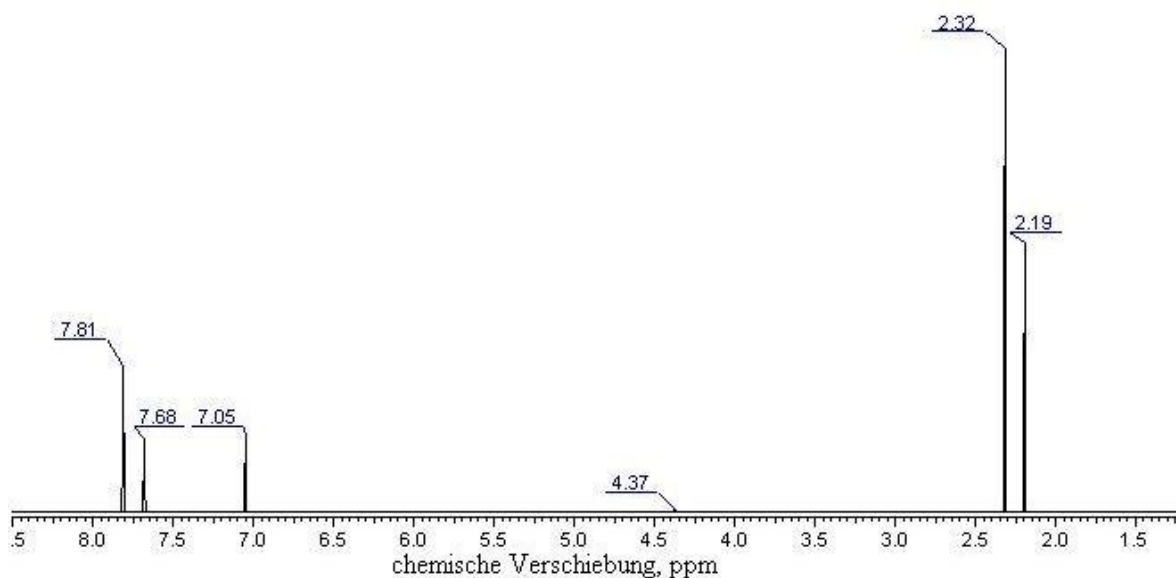


Abbildung A 81: Simulation des ^1H -Spektrums von Polymer 3 ($n=3$) mit ACDLabs

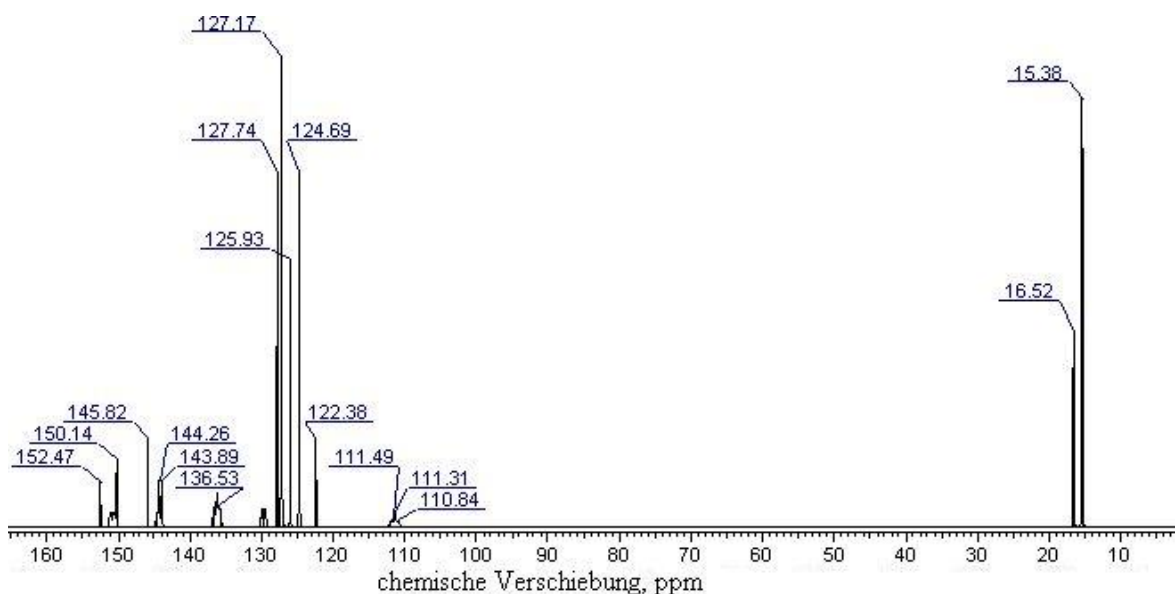


Abbildung A 82: Simulation des ^{13}C -Spektrums von Polymer 3 ($n=3$) mit ACDLabs

10.3.4 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 4

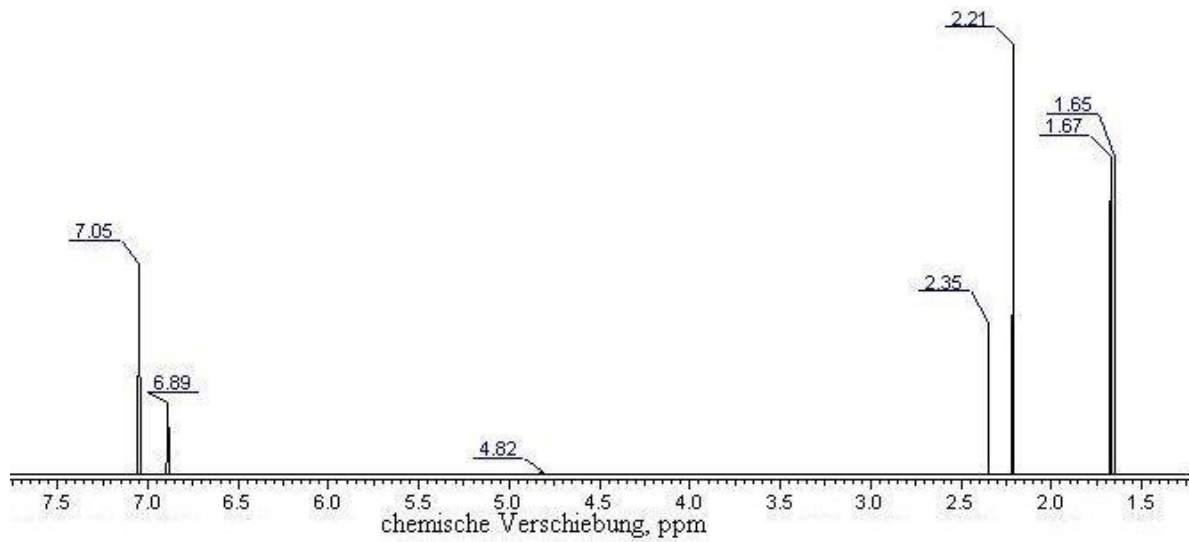


Abbildung A 83: Simulation des ^1H -Spektrums von Polymer 4 (n=3) mit ACDLabs

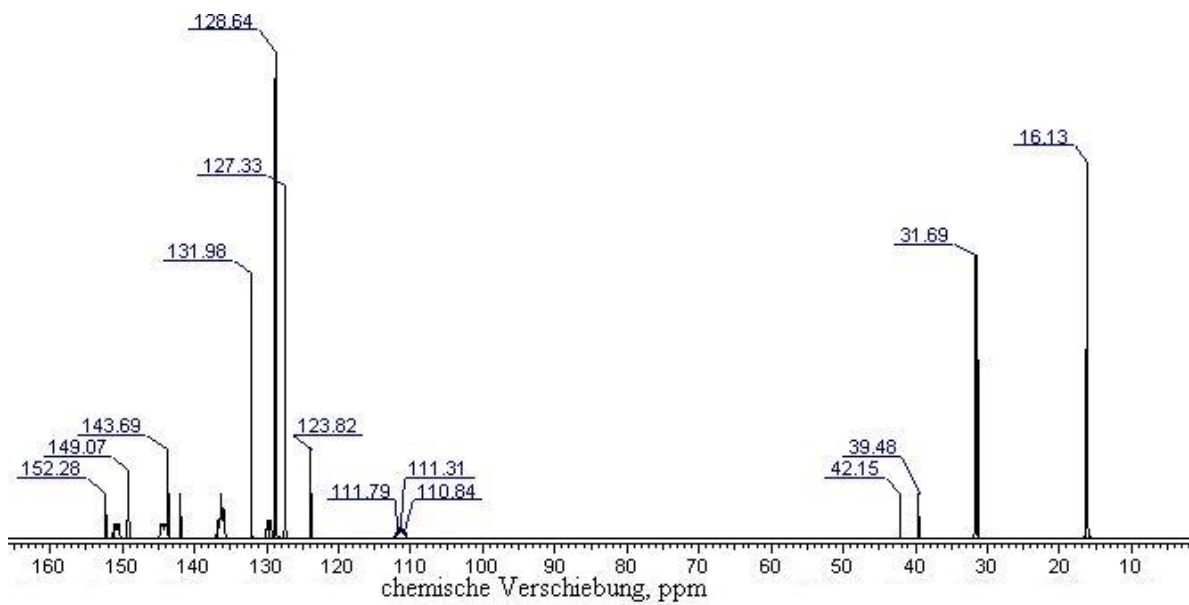


Abbildung A 84: Simulation des ^{13}C -Spektrums von Polymer 4 (n=3) mit ACDLabs

10.3.5 ^1H - und ^{13}C -NMR von BrPPO

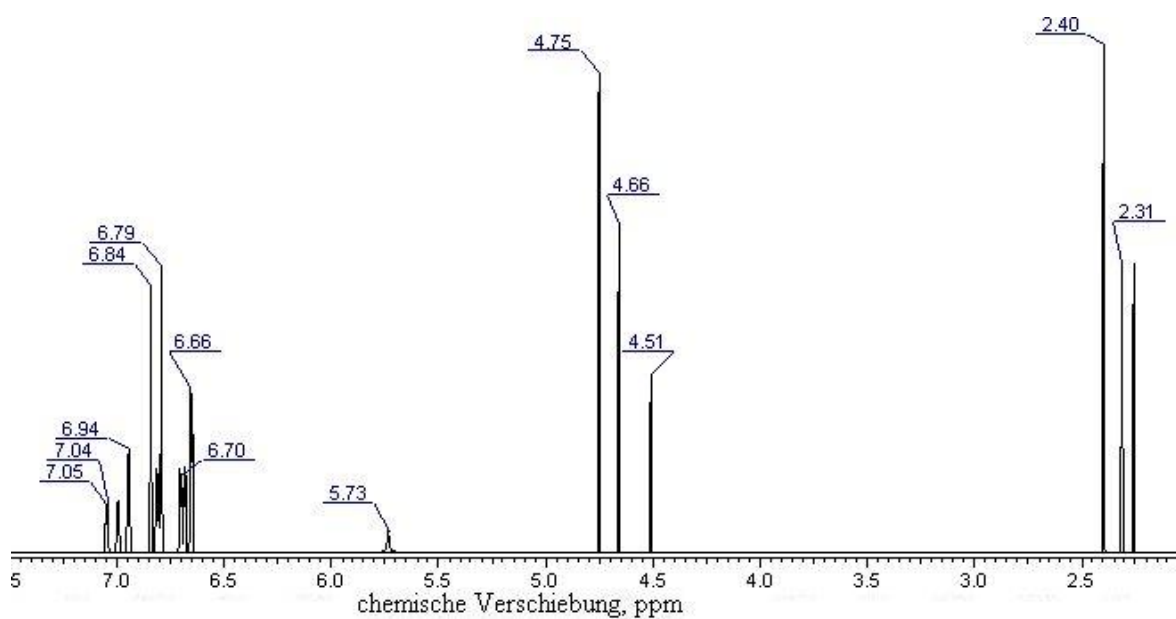


Abbildung A 85: Simulation des ^1H -Spektrums von 1fach substituiertem BrPPO (n=6) mit ACDLabs

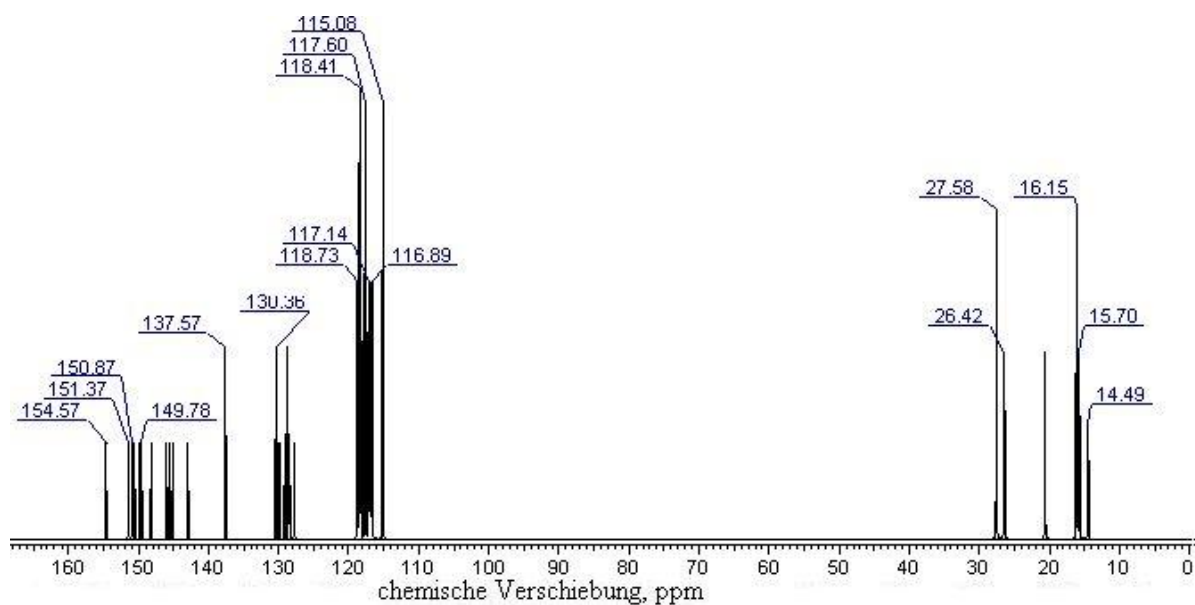


Abbildung A 86: Simulation des ^{13}C -Spektrums von 1fach substituiertem BrPPO (n=6) mit ACDLabs

10.3.6 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 5

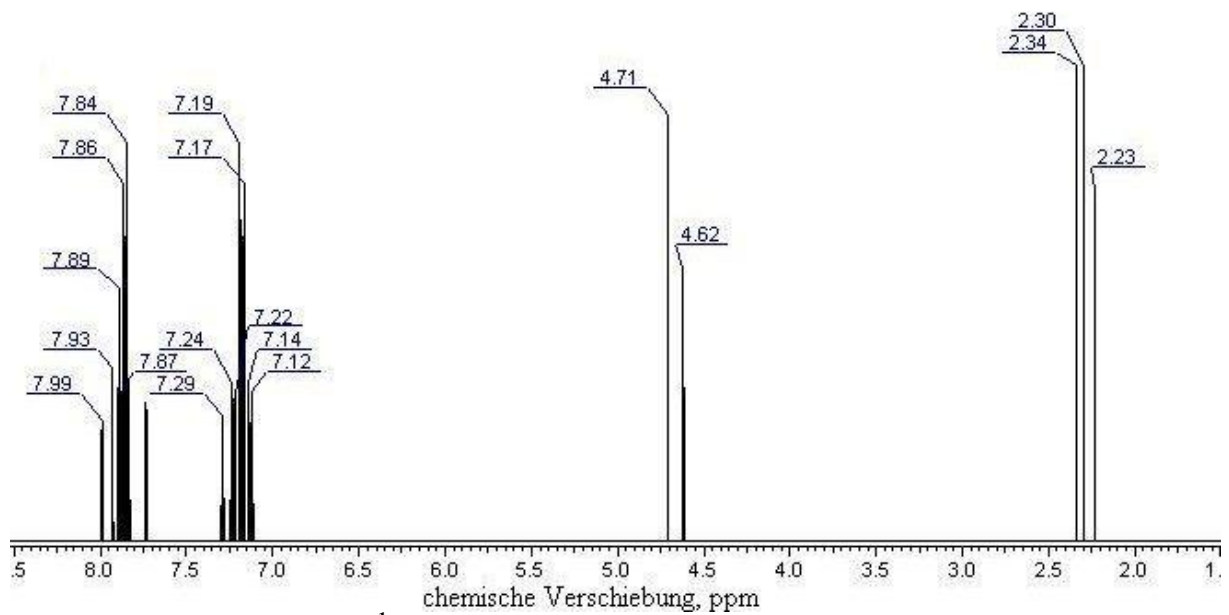


Abbildung A 87: Simulation des ^1H -Spektrums von 2-fach substituiertem Polymer 5 ($n=3$) mit ACDLabs

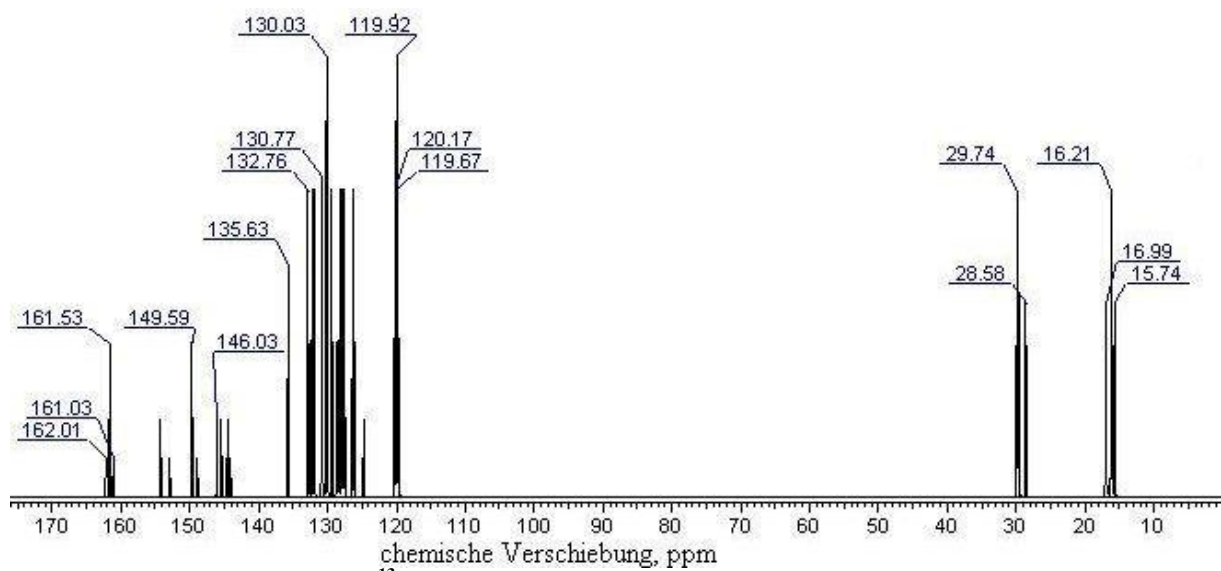


Abbildung A 88: Simulation des ^{13}C -Spektrums von 2-fach substituiertem Polymer 5 ($n=3$) mit ACDLabs

10.3.7 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 6

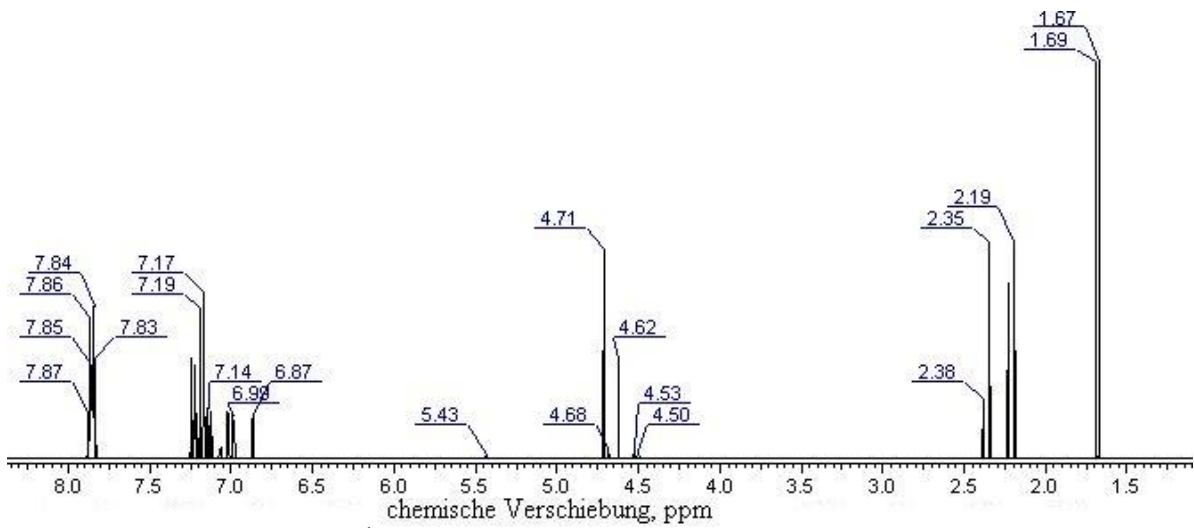


Abbildung A 89: Simulation des ^1H -Spektrums von 2-fach substituiertem Polymer 6 ($n=3$) mit ACDLabs

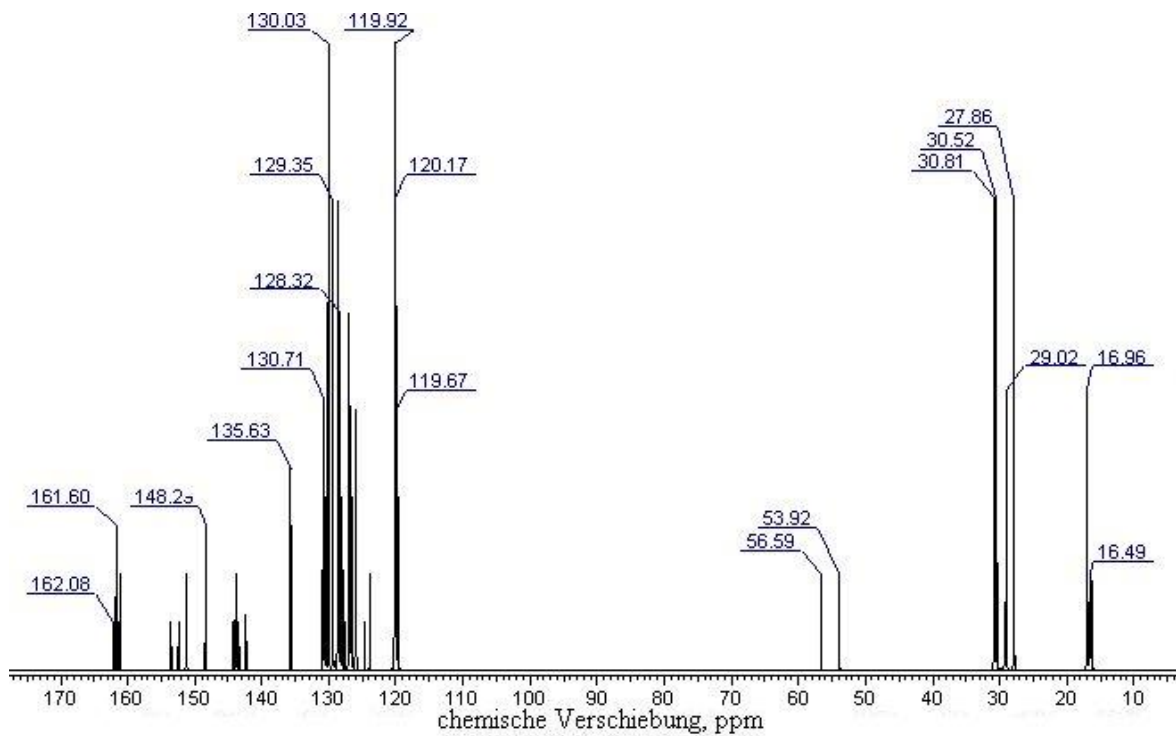


Abbildung A 90: Simulation des ^{13}C -Spektrums von 2-fach substituiertem Polymer 6 ($n=3$) mit ACDLabs

10.3.8 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 7

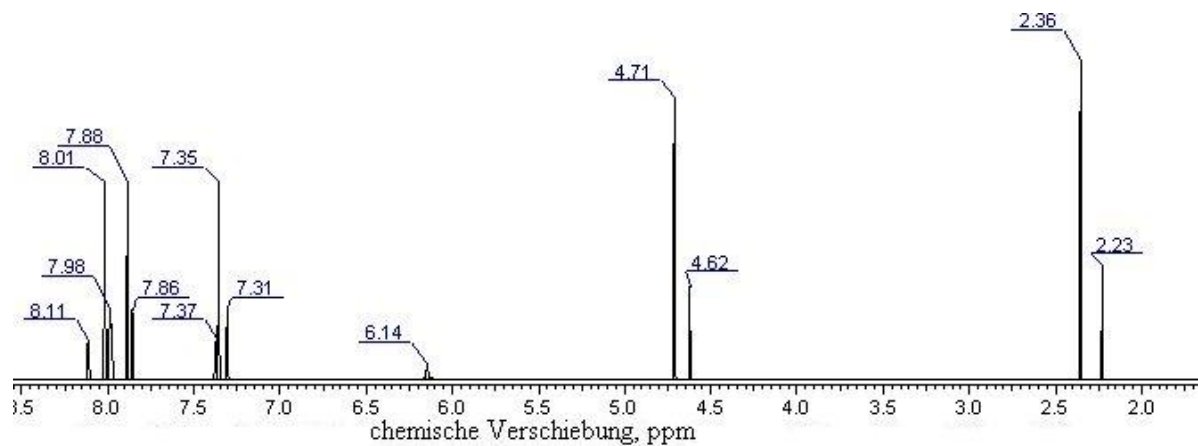


Abbildung A 91: Simulation des ^1H -Spektrums von 3-fach substituiertem Polymer 7 ($n=2$) mit ACDLabs

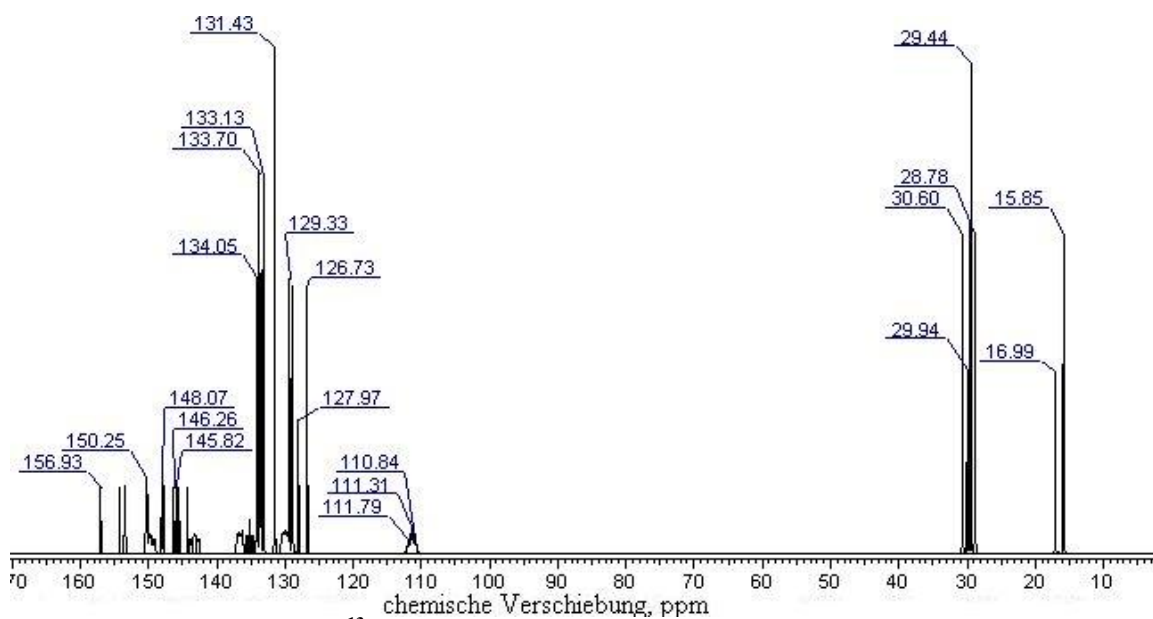


Abbildung A 92: Simulation des ^{13}C -Spektrums von 3-fach substituiertem Polymer 7 ($n=2$) mit ACDLabs

10.3.9 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 8

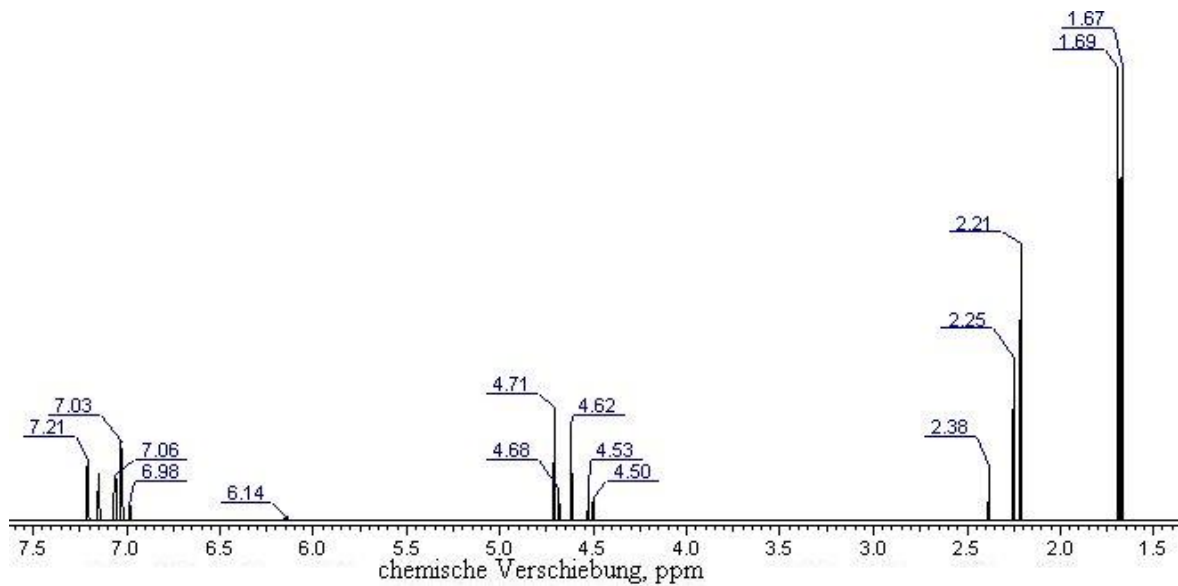


Abbildung A 93: Simulation des ^1H -Spektrums von 2-fach substituiertem Polymer 8 ($n=3$) mit ACDLabs

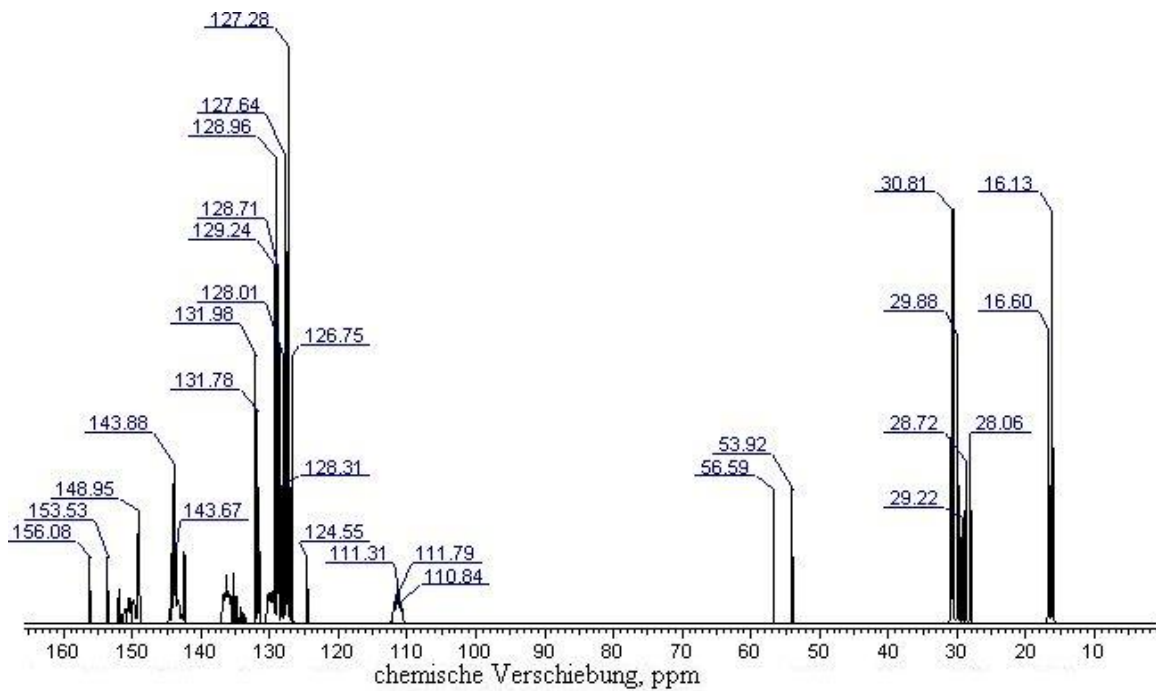


Abbildung A 94: Simulation des ^{13}C -Spektrums von 2-fach substituiertem Polymer 8 ($n=3$) mit ACDLabs

10.3.10 ^1H - und ^{13}C -NMR von Polymer 9

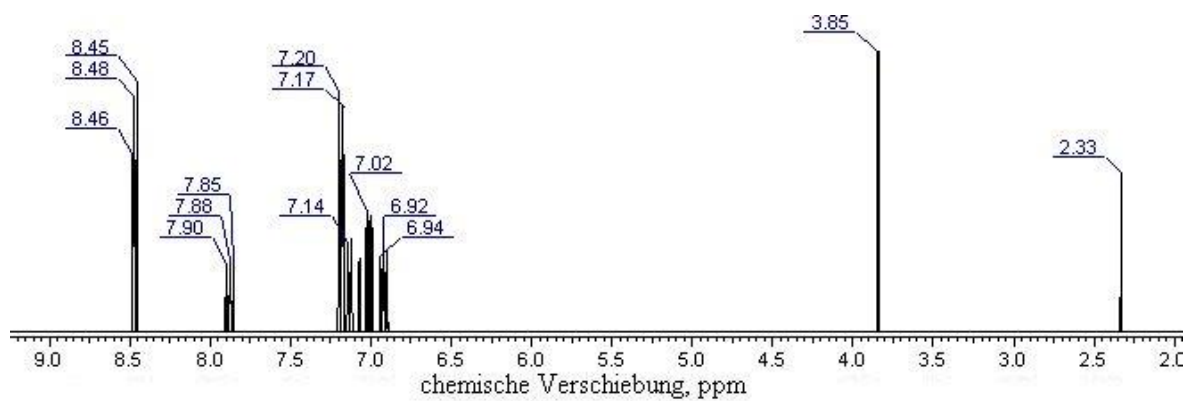


Abbildung A 95: Simulation des ^1H -Spektrums von Polymer 9 (n=2) mit ACDLabs

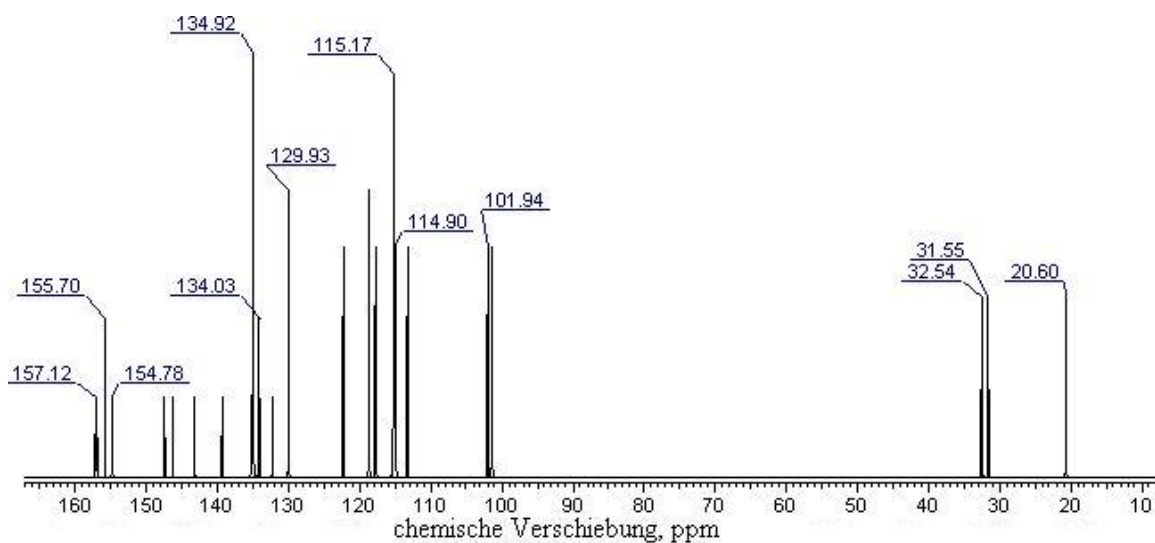


Abbildung A 96: Simulation des ^{13}C -Spektrums von Polymer 9 (n=2) mit ACDLabs

10.4 GPC-Spektren

10.4.1 PPO

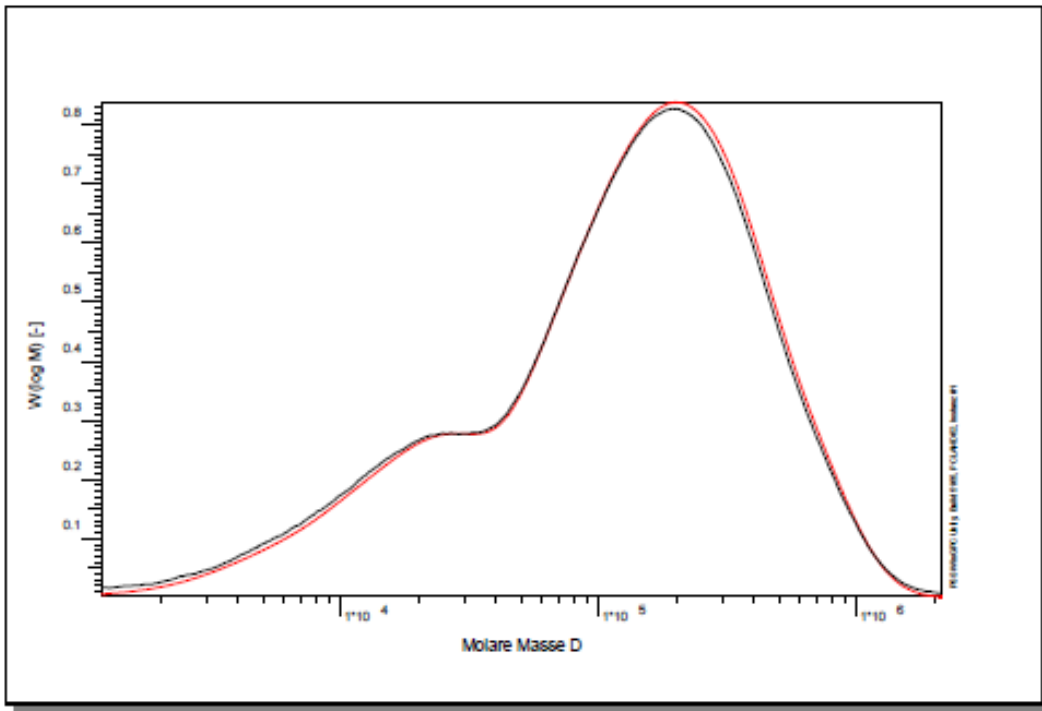


Abbildung A 97: GPC-Molmassenverteilung von PPO, gemessen in THF am MPI in Mainz

10.4.2 BrPPO

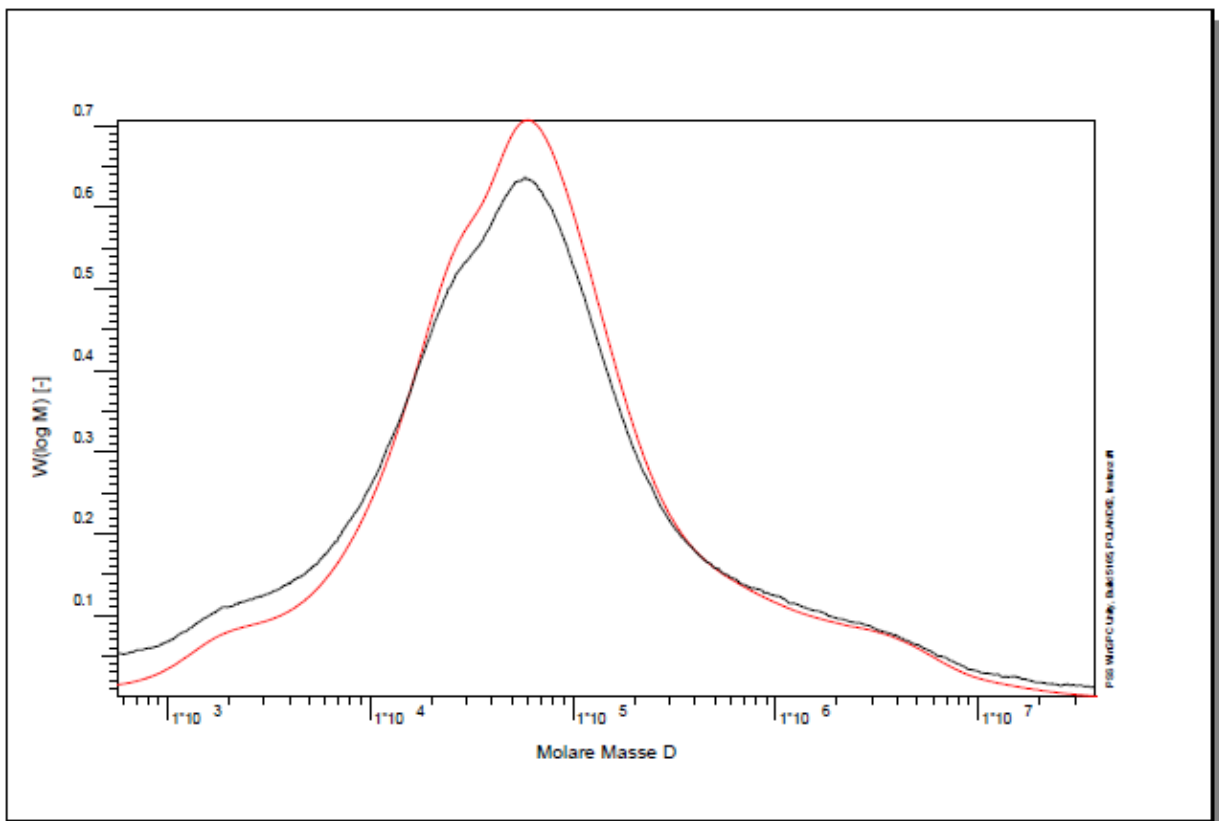


Abbildung A 98: GPC-Molmassenverteilung von BrPPO, gemessen in THF am MPI in Mainz

