

**Synthese, Charakterisierung und Degradation ionisch vernetzter  
Blendmembranen für den Brennstoffzellen-Einsatz**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
**Andreas Chromik**  
aus Cosel

**Hauptberichter: Prof. Dr. Emil Roduner**  
**Mitberichter: Prof. Dr. Andreas Friedrich**

Tag der mündlichen Prüfung: 17.01.2013

**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, Charakterisierung und Degradation ionisch vernetzter  
Blendmembranen für den Brennstoffzellen-Einsatz**  
selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt  
habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich  
gemacht.

## **Declaration of Authorship**

I hereby certify that the dissertation entitled  
**Synthesis, Characterization and Degradation of ionic-cross-linked Blend-  
Membranes for Fuel Cell Applications**  
is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other  
sources have been clearly indicated.

Name/Name:            Andreas Chromik

Unterschrift/Signed: \_\_\_\_\_

Datum/Date:            \_\_\_\_\_



## **Danksagung**

Hier will ich mich bei all den Menschen bedanken, die mir sowohl fachlich als auch freundschaftlich und persönlich geholfen haben die Zeit der Doktorarbeit und die Höhen und Tiefen, die mit dieser Arbeit verbunden waren mitgetragen haben.

Herrn Dr. Jochen Kerres danke ich von ganzem Herzen für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, die außergewöhnlich gute Betreuung während meiner Dissertation am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, das mir entgegengebrachte Vertrauen und der wissenschaftlichen Freiheit beim Forschen. Zudem möchte ich mich bei ihm dafür bedanken, dass er mir stets die Möglichkeit gegeben hat, die Ergebnisse früh auf internationalen Tagungen vorzustellen und zu publizieren. Zudem danke ich ihm dafür, dass ihm nicht nur das Fachliche, sondern auch das Persönliche am Herzen lag und er immer ein Auge darauf hatte, dass man sich nicht völlig verausgabt, auch in Zeiten, wo es gesundheitlich nicht so gut ging.

Herrn Prof. Dr. Emil Roduner, meinem Doktorvater will ich ebenfalls ganz herzlich für die Betreuung danken. Er hatte immer ein offenes Ohr und hat sich immer die Zeit genommen um sowohl fachliche als auch persönliche Herausforderungen zu besprechen und mit Rat zur Seite zu stehen. Als Doktorand kann man sich nur einen Doktorvater wie ihn wünschen, vielen Dank dafür.

Herrn Prof. Dr. Andreas Friedrich möchte ich besonders für die Übernahme des Koreferats danken, für seine Unterstützung und seinen Einsatz für die Erlaubnis zur Nutzung des AFM.

Frau Prof. Dr. Sabine Ludwigs möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitz danken.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Nieken möchte ich dafür danken, dass er mich an seinem Institut für Chemische Verfahrenstechnik aufgenommen hat und unterstützt hat.

Bei meinen Kollegen vom ICVT und IPC will ich mich ganz besonders bedanken, für die enge Zusammenarbeit und das sie meine launischen Phasen mitgetragen haben, wenn die Dinge mal nicht so liefen, wie man es sich erwartet hat. Dabei möchte ich meinem Bürokollegen Frank Schönberger besonders danken, der mir am Anfang alle notwendigen Kniffe der Polymersynthese beigebracht hat und stets ein kompetenter Ansprechpartner und Freund war. Vor allem, dass wir weiterhin Freunde sind und zusammenarbeiten dürfen, sehe ich als außergewöhnliches Privileg an. Weiter möchte ich Katica Krajinovic, meiner Doktorandenkollegin danken, mit der ich die schönen Jahre am ICVT mit allen Höhen und Tiefen gemeinsam erleben durfte, und mir geholfen hat einen Verdacht zu beweisen und somit zu einer Theorie weiter zu entwickeln, vielen Dank fürs Zuhören, Austauschen und die

gute Zeit! (Denke es hat uns beiden geholfen, dir für die Block-co-Polymere und mir bei den Statistischen)

Inna Kharitonova und Galina Schumski, unseren beiden CTAs, gilt ein besonderer Dank für ihre herzliche Art und die zuverlässige Charakterisierungsarbeit der Polymere und Membranen. Weiterhin will ich mich bei meinen Kolleginnen Anika Katzfuß, Karin Aniol und Corinna Seyb bedanken, die mit dem Beginn ihrer Doktorarbeiten für Entlastung meinerseits gesorgt haben und sich um die analytischen Geräte kümmern, so dass sich die Arbeit auf mehrere Schultern verteilt.

Meinen Freunden und Pfadfinderkollegen gilt ebenfalls mein herzlicher Dank, dass sie immer da waren und für Abwechslung gesorgt haben. Dabei möchte ich mich ganz besonders bei meinen Jungs bedanken, die wahrlich ein Gottes Geschenk sind und denen ich einfach Danke sagen will, dass sie da sind und mit mir diese Zeit durchlebt haben.

Den Leuten, denen ich zum Schluss und wahrscheinlich am meisten danken will, ist meine Familie, deren Liebe und Unterstützung mich getragen hat (ich war ein schlimmes Kind).

Zudem möchte ich mich bei allen bedanken die ich vielleicht vergessen habe, da es so viele Menschen sind, die dazu beitragen, dass alles funktioniert hat.

Dem Letzten, dem ich danken will ist Gott, ohne den ich wahrscheinlich schon nicht mehr wäre und das Vertrauen in ihn mich immer wieder ermutigt hat, dass die Dinge zum Erfolg kommen.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK.....</b>	<b>17</b>
2.1	Funktionsweise der Brennstoffzelle .....	17
2.2	Brennstoffzellentypen .....	18
2.3	Erforderliche Membraneigenschaften .....	19
2.4	Polymergruppen für Brennstoffzellenanwendungen .....	19
2.5	Theorie zu Polykondensationsreaktionen .....	21
2.6	In dieser Arbeit untersuchte Systeme.....	22
2.7	Ionisch vernetzte Blendmembranen .....	23
2.8	Wasser in der Brennstoffzelle .....	26
2.9	Degradation von Polymerelektrolytmembranen.....	27
2.9.1	Thermische Degradation.....	28
2.9.2	Mechanische Degradation .....	29
2.9.3	Chemische Degradation.....	29
2.9.4	Degradation von Arylpolymeren im speziellen SPSU und PBI.....	31
<b>2.10</b>	<b>Grundlagen der GPC.....</b>	<b>34</b>
2.10.1	Detektortypen .....	35
2.10.2	Viskositätsdetektor (universelle Kalibration).....	35
2.10.3	Lichtstreuer.....	36
2.10.4	Brechungsindexdetektor (RI) .....	37
2.10.5	Versatzbestimmung .....	38
2.10.6	Molekularmassenmittelwerte .....	38
2.10.7	Theoretische Auswirkung der Degradationsmechanismen auf die Molekularmassenverteilung .....	39

<b>2.11</b>	<b>AFM .....</b>	<b>40</b>
2.11.1	Tapping-Mode .....	42
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1</b>	<b>Messmethoden .....</b>	<b>44</b>
3.1.1	GPC .....	44
3.1.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	44
3.1.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	44
3.1.4	Fentons-Test (FT) .....	45
3.1.5	Ionenaustauscherkapazität (IEC) .....	45
3.1.6	Wasseraufnahme und Quellung.....	46
3.1.7	Thermische Stabilität.....	46
3.1.8	Elementaranalyse.....	46
3.1.9	Strom-Spannungskennlinie (UI-Kennlinie).....	47
3.1.9.1	Potentiostatischer Betrieb .....	49
3.1.9.2	Galvanostatischer Betrieb .....	49
<b>3.2</b>	<b>Synthesen und Charakterisierung .....</b>	<b>50</b>
3.2.1	Synthese des sulfonierten Monomer <i>di</i> -Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SDFDPS).....	50
3.2.2	Optimierung der Monomersynthese .....	51
3.2.2.1	Bestimmung des Verunreinigungsgrades .....	51
3.2.3	Optimierung und Erweiterung der Synthesevorschrift für SPSU-BP-50 .....	52
3.2.4	Synthese von SPSU-BP-50 (Standard-SPSU).....	54
3.2.5	Synthese des hochmolekularen SPSU-BP-50 (HM-SPSU).....	55
3.2.6	Synthese von SFS028 .....	58
3.2.7	Synthese von SFS001 .....	60
<b>3.3</b>	<b>PBI-Variationen, Charakterisierung und Bewertung als Blendkomponenten .....</b>	<b>63</b>
3.3.1	Celazole <sup>®</sup> -PBI.....	64
3.3.2	Fumion <sup>®</sup> PBI-OO .....	66
3.3.3	SO <sub>2</sub> -PBI (DTU) .....	67
3.3.4	F6-PBI (DTU).....	69



<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>71</b>
<b>4.1</b>	<b>Säureüberschussmembranen (SÜ-Membranen) .....</b>	<b>71</b>
4.1.1	GPC-Messungen .....	74
4.1.1.1	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI mit Standard-SPSU (SÜ1) und HM-SPSU (SÜ1-1)	74
4.1.1.2	Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (SÜ2) und HM-SPSU (SÜ2-1).....	76
4.1.1.3	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit Standard-SPSU (SÜ3) und HM-SPSU (SÜ3-1).....	79
4.1.1.4	Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (SÜ4) und HM-SPSU (SÜ4-1) .....	81
4.1.1.5	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI mit SFS001 (SÜ5) .....	84
4.1.1.6	Blend aus PBI-OO mit SFS001 (SÜ6).....	84
4.1.1.7	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit SFS001 (SÜ7).....	86
4.1.1.8	Blend aus F6-PBI mit SFS001 (SÜ8) .....	87
4.1.2	IEC-, Fenton, Elementaranalyse- (EA) und TGA-Daten .....	89
4.1.3	REM- und AFM-Messungen .....	98
4.1.3.1	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI mit Standard-SPSU (SÜ1) und HM-SPSU (SÜ1-1)	99
4.1.3.2	Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (SÜ2) und HM-SPSU (SÜ2-1).....	100
4.1.3.3	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit Standard-SPSU (SÜ3) und HM-SPSU (SÜ3-1).....	103
4.1.3.4	Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (SÜ4) und HM-SPSU (SÜ4-1) .....	105
4.1.3.5	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI mit SFS001 (SÜ5) .....	107
4.1.3.6	Blend aus PBI-OO mit SFS001 (SÜ6).....	108
4.1.3.7	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit SFS001 (SÜ7).....	109
4.1.3.8	Blend aus F6-PBI mit SFS001 (SÜ8) .....	110
4.1.4	Kennlinien der SPSU-Systeme .....	112
4.1.4.1	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI mit Standard-SPSU (SÜ1).....	113
4.1.4.2	Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (SÜ2) und HM-SPSU (SÜ2-1).....	115
4.1.4.3	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit Standard-SPSU (SÜ3) und HM-SPSU (SÜ3-1).....	117
4.1.4.4	Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (SÜ4) und HM-SPSU (SÜ4-1) .....	119
4.1.5	Kennlinien der SFS001 Systeme .....	122
4.1.5.1	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI mit SFS001 (SÜ5) .....	123
4.1.5.2	Blend aus PBI-OO mit SFS001 (SÜ6).....	124
4.1.5.3	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit SFS001 (SÜ7).....	125
4.1.5.4	Blend aus F6-PBI mit SFS001 (SÜ8) .....	127
4.1.6	Zusammenfassung .....	128

<b>4.2</b>	<b>Basenüberschussmembranen (BÜ-Membranen)</b> .....	<b>129</b>
4.2.1	Dotierungs-, Fentons- und EA-Daten .....	132
4.2.2	GPC Messungen .....	136
4.2.2.1	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI mit Standard-SPSU (BÜ1) und HM-SPSU (BÜ1-1) 136	
4.2.2.2	Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (BÜ2) und HM-SPSU (BÜ2-1).....	137
4.2.2.3	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit Standard-SPSU (BÜ3) und HM-SPSU (BÜ3-1) .....	139
4.2.2.4	Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (BÜ4) und HM-SPSU (BÜ4-1) .....	141
4.2.2.5	Blends aus SFS028 mit Celazole <sup>®</sup> -PBI (BÜ5), PBI-OO (BÜ6), SO <sub>2</sub> -PBI (BÜ7) und F6-PBI (BÜ8).....	144
4.2.2.6	Blends aus SFS001 mit Celazole <sup>®</sup> -PBI (BÜ9), PBI-OO (BÜ10), SO <sub>2</sub> -PBI (BÜ11) und F6-PBI (BÜ12).....	147
4.2.3	REM- und AFM-Messungen .....	151
4.2.3.1	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI und HM-SPSU (BÜ1-1) .....	151
4.2.3.2	Blend aus PBI-OO und Standard-SPSU (BÜ2) und HM-SPSU (BÜ2-1) .....	152
4.2.3.3	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit Standard-SPSU (BÜ3) und HM-SPSU (BÜ3-1) .....	154
4.2.3.4	Blend aus F6-PBI-OO, Standard-SPSU (BÜ4) und HM-SPSU (BÜ4-1).....	157
4.2.3.5	Blends aus SFS028 mit Celazole <sup>®</sup> -PBI (BÜ5), PBI-OO (BÜ6), SO <sub>2</sub> -PBI (BÜ7) und F6-PBI (BÜ8).....	159
4.2.3.6	Blends aus SFS001 mit Celazole <sup>®</sup> -PBI (BÜ9), PBI-OO (BÜ10), SO <sub>2</sub> -PBI (BÜ11) und F6-PBI (BÜ12).....	162
4.2.4	Kennlinien der Basenüberschussmembranen .....	167
4.2.4.1	Blend aus Celazole <sup>®</sup> -PBI und HM-SPSU (BÜ1-1) .....	167
4.2.4.2	Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (BÜ2) und HM-SPSU (BÜ2-1).....	168
4.2.4.3	Blend aus SO <sub>2</sub> -PBI mit Standard-SPSU (BÜ3) und HM-SPSU (BÜ3-1) .....	170
4.2.4.4	Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (BÜ4) und HM-SPSU (BÜ4-1) .....	172
4.2.4.5	Blends aus SFS028 mit Celazole <sup>®</sup> -PBI (BÜ5), PBI-OO (BÜ6), SO <sub>2</sub> -PBI (BÜ7) und F6-PBI (BÜ8).....	173
4.2.4.6	Blends aus SFS001 mit Celazole <sup>®</sup> -PBI (BÜ9), PBI-OO (BÜ10), SO <sub>2</sub> -PBI (BÜ11) und F6-PBI (BÜ12).....	175
<b>5</b>	<b>ERWEITERUNG DES KONZEPTS DER IONISCHEN VERNETZUNG</b> .....	<b>178</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>180</b>

<b>7</b>	<b>SUMMARY .....</b>	<b>185</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>189</b>
<b>9</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>197</b>



## 1 Einleitung und Zielsetzung dieser Arbeit

In den letzten Jahren ist die alternative Energienutzung zu einem zentralen Thema in Politik, Industrie und Gesellschaft geworden. Die überall auf der Welt zunehmende Nachfrage nach Energie stellt die gesellschaftliche Entwicklung und Stabilität überall auf der Welt vor enorme Herausforderungen. Wenn man sich die Probleme und Risiken der aktuellen Energienutzung und -speicherung im Kontext zur aktuellen Weltlage betrachtet, im Speziellen die katastrophalen Auswirkungen des Atomunglücks in Japan, ist es von überaus großem und überlebenswichtigen Interesse, möglichst effiziente, umweltschonende und verlässliche Energiesysteme zu entwickeln. Aufgrund immer knapper werdender konventioneller Energieressourcen und damit verbundenen höheren Kosten, ist es nötig geworden, sich alternative Energiespeicher und Konzepte zur Energienutzung zu erschließen. Dabei bietet die Brennstoffzellentechnologie ein großes Potenzial, sich in diesem Bereich als Energiespeicher und -lieferant zu etablieren. Die Brennstoffzelle (BZ) und ihre einzelnen Komponenten haben seit ihrer Entdeckung im Jahre 1838 durch Christian F. Schönbein eine enorme Entwicklung durchlaufen. Wenn man die Entwicklung im Automobilsektor betrachtet, in der z. B. der Automobilhersteller Daimler sämtliche Komponenten für die Energieerzeugung des Fahrzeugs im Zwischenboden der B-Klasse unterbringen konnte, dann erkennt man die enorme Entwicklungsleistung die seit dem stattgefunden hat. Im Jahr 1994 war dafür noch ein Kleintransporter nötig, in dem das gesamte Ladevolumen verbraucht wurde [126].

Bisher waren andere Energieträger wie Kohle, Gas und Öl die kostengünstigeren Methoden, um Energie zu gewinnen. Aufgrund der gestiegenen Nachfrage und der mit fossilen Energieträgern verbundenen Umweltprobleme ist die Brennstoffzelle in den letzten Jahren wieder verstärkt in den Fokus der Forschung, Öffentlichkeit und Industrie gerückt. Ein weiterer Punkt ist, dass die Brennstoffzelle einen hohen Wirkungsgrad besitzt, vor allem wenn man an Kraft-Wärme gekoppelte Systeme denkt. Heute kommerziell erhältliche Brennstoffzellenmembranen im Arbeitsbereich bis 80°C basieren zum größten Teil auf perfluorierten Ionomeren wie Nafion<sup>®</sup> und bei höheren Temperaturen auf Polybenzimidazol Basis (PBI) für Mitteltemperaturanwendungen bis 180°C. Die perfluorierten Membranen besitzen gute chemische, thermische und mechanische Eigenschaften sowie eine gute Protonenleitfähigkeit, wobei diese bei Temperaturen über 80°C aufgrund des verdampfenden Wassers stark reduziert ist. Zudem sind sie sehr teuer und aufgrund ihres hohen Methanoldurchtritt (Crossover genannt) für Direktmethanol-Brennstoffzellen-(DMFC)-Anwendungen nur bedingt geeignet [1]. Aufgrund dieser Tatsachen ist man in den letzten

Jahren dazu übergegangen, alternative Materialien zu entwickeln, die auf teilfluorierten [24] und nichtfluorierten Polymeren, wie Poly(ethersulfonen) [3, 4], Poly(etherketonen) [5, 6], Polyimiden [7] und Polyphosphazenen [8] basieren. Gerade die nichtfluorierten Systeme besitzen einen sehr geringen Methanolcrossover, was sie für die DMFC-Anwendung interessant macht [9-12].

Ein gravierender Nachteil der nichtfluorierten Systeme ist, dass sie eine höhere Ionenaustauscherkapazität (IEC) und eine stärkere Befeuchtung benötigen, um dieselben Leitfähigkeitswerte wie Nafion<sup>®</sup> zu erzielen. Damit geht einher, dass Arylpolymer-Membranen eine höhere Wasseraufnahme besitzen und dadurch stark quellen, was sich negativ auf ihre mechanische Stabilität auswirkt. In der Arbeitsgruppe von Dr. Kerres wurden verschiedene Methoden entwickelt, um die Wasseraufnahme und damit Quellung (Längenänderung in %) der Arylpolymeren zu minimieren. Dabei werden die Polymere entweder kovalent- oder ionisch vernetzt [13-16]. Die in dieser Arbeit untersuchten Membransysteme basieren alle auf dem Prinzip der ionischen Vernetzung, welche schematisch in Abbildung 1 zu sehen ist.

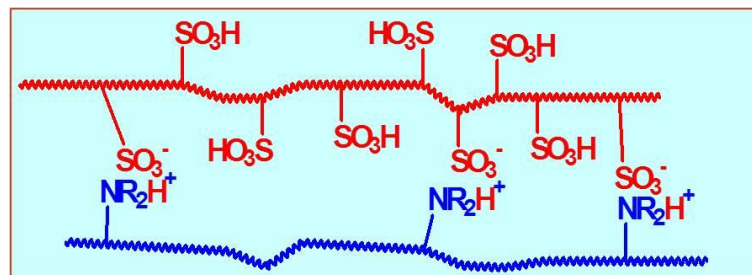


Abbildung: 1 Schematische Darstellung der ionischen Bindung zwischen einem sauren und basischen Polymer [119].

Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird durch das Blenden des sulfonierten Ionomers mit einem basischen Polymer, eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Sulfonatgruppe des sauren Polymers mit der protonierten, basischen Gruppe des basischen Polymers ausgebildet. Blenden bezeichnet hierbei das Mischen von miteinander mischbaren Polymeren.

Eine Klasse hochstabiler basischer Polymere, die zur Herstellung der Säure-Base-Blendmembranen verwendet werden kann, ist die Gruppe der Polybenzimidazole. Diese Polymerklasse findet seit Jahren Anwendung als Flammschutzfaser in Feuerwehranzügen oder Fahreroverallen und in der metallverarbeitenden Industrie als Kleber. Zu Beginn der Dissertation war es schwierig, an Polybenzimidazol-Varianten zu gelangen, da die Industrie Polybenzimidazole (PBI) nur unter ausdrücklichem Verbot, PBI für die

Brennstoffzellenforschung zu verwenden, ausgeliefert hat. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit, in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Qingfeng Li von der DTU in Dänemark, verschiedene PBI-Varianten synthetisiert, charakterisiert und als Blendkomponenten untersucht. Die verschiedenen PBI-Typen wurden somit auf ihre Eignung als Blendkomponenten in Säureüberschussmembranen (SÜ) für den Temperaturbereich bis 80°C und ebenfalls als Basenüberschussmembranen (BÜ), in denen das PBI der Hauptbestandteil ist, für Temperaturen über 100°C getestet und auf ihr Abbauverhalten mittels Gelpermationschromatographie (GPC) hin untersucht. Die SÜ-Membranen wurden auf ihre Leistungsfähigkeit und Stabilität mit Laufzeiten über 100 h in der Brennstoffzelle getestet. Die BÜ-Membranen konnten wegen begrenzter Teststandkapazitäten, nur auf ihr Leistungsvermögen und ihre Temperaturstabilität getestet werden, was Laufzeiten von ca. 6 h entspricht.

In dieser Arbeit werden einem synthesespezifisch optimierten Polyethersulfon zwei teilfluorierte Polymere [107] gegenüber gestellt und untereinander verglichen. Dabei handelt es sich um Polymere, die in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und weiterentwickelt wurden [22-26]. Als einer der aussichtsreichsten Polymerwerkstoffe für die Brennstoffzelle ist die Gruppe der Polyethersulfone zu sehen. Diese besitzen bei hohem Sulfonierungsgrad eine gute Leitfähigkeit, zudem sehr gute Filmbildungseigenschaften und ist verhältnismäßig günstig herzustellen, wenn man es mit den fluorierten Systemen vergleicht. Zwei der größten Probleme bei der Herstellung dieser Polymere, wie in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben [18-20], sind die aufwendige Herstellung des sulfonierten Monomers Di-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SDFDPS) und eine zu geringe Molekularmasse des Polymers.

In dieser Arbeit wird gezeigt, wie man diese Nachteile umgehen kann, indem die Molekularmasse des Polyethersulfons entscheidend erhöht werden konnte. Wie schon erwähnt, wurden insgesamt drei sulfonierte Polymere und vier basische Polymere als Blendpartner systematisch untersucht. Dabei unterscheiden sich die sauren Polymere in ihrem Fluorgehalt und ihrer chemischen Struktur, und bei den Polybenzimidazolen wurde das Brückenglied in der Wiederholungseinheit des Polymers variiert. Dabei wurde untersucht, wie sich die Variation der Blendpartner auf die Stabilität, Molekularmassenverteilung, Topografie, Morphologie, Radikalstabilität, Wasseraufnahme, Quellung und Leistung in der Brennstoffzelle auswirken. Des Weiteren konnte bereits in eigenen Veröffentlichungen gezeigt werden, dass durch Messen der Molekularmassenverteilung Aussagen über das Degradationsverhalten von Blendmembranen getroffen werden können [23-25, 40-42].

Diese Arbeit erschließt dabei die Zusammenhänge, inwieweit sich die chemische Struktur und die Molekularmassenverteilung (MWD) der untersuchten Polymere auf ihr Mischverhalten mit unterschiedlichen Blendpartnern, ihre Leistung, Stabilität, Morphologie und damit Eignung als Brennstoffzellenmembran auswirken. Es wird gezeigt, dass durch gezielte Messung der MWD Rückschlüsse auf Abbaumechanismen in der Membran sowohl ex-situ als auch in-situ in der BZ gemacht werden können. Ebenfalls kann durch Topografie- und Morphologiemessungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) dargestellt werden, dass die Brennstoffzellenleistung von der Molekularmasse, der Morphologie und dem Blendpartner abhängt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt dabei auf der Untersuchung von ionisch vernetzten Blendmembranen, sowohl für Niedertemperatur- ( $-20^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$ ) als auch Mitteltemperaturanwendungen ( $100^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$ ). Dabei wird das Abbauverhalten der Blendmembranen sowohl mittels ex-situ beschleunigtem Degradationstest wie dem Fentons-Test (FT), als auch das Abbauverhalten in-situ im Brennstoffzellenbetrieb untersucht.

Zu diesem Themenkomplex gibt es bisher nur wenige Veröffentlichungen. Zwar haben sich verschiedene Arbeitsgruppen mit der Degradation und Morphologie der reinen Arylpolymere beschäftigt, aber keine Korrelationen zwischen in-situ und ex-situ Test betrachtet.

Gerade die ionisch vernetzten Systeme besitzen ein erhebliches Potenzial, die negativen Eigenschaften der Arylpolymere zu kompensieren und als alternative Membransysteme Verwendung zu finden. Damit soll diese Dissertation einen wichtigen Beitrag leisten, um das Potenzial der ionisch vernetzten Blendmembranen systematisch zu untersuchen und Forschern belastbare Kriterien zu liefern, welche Parameter beachtet werden sollten, um für Brennstoffzellen verwendbare Membranen herzustellen.

Zudem will diese Arbeit dazu anregen, dass selbst Verfahren, die schon lange in der Literatur beschrieben sind und als Standard gelten, immer noch verbessert werden können. Es ist oft sinnvoll, selbst funktionierende Dinge zu hinterfragen und zu ergründen, wo die Grenzen dieser Methoden liegen, um neue Wege zu betreten.

Dabei gilt der Satz: Das Bessere ist der Feind des Guten!



## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Funktionsweise der Brennstoffzelle

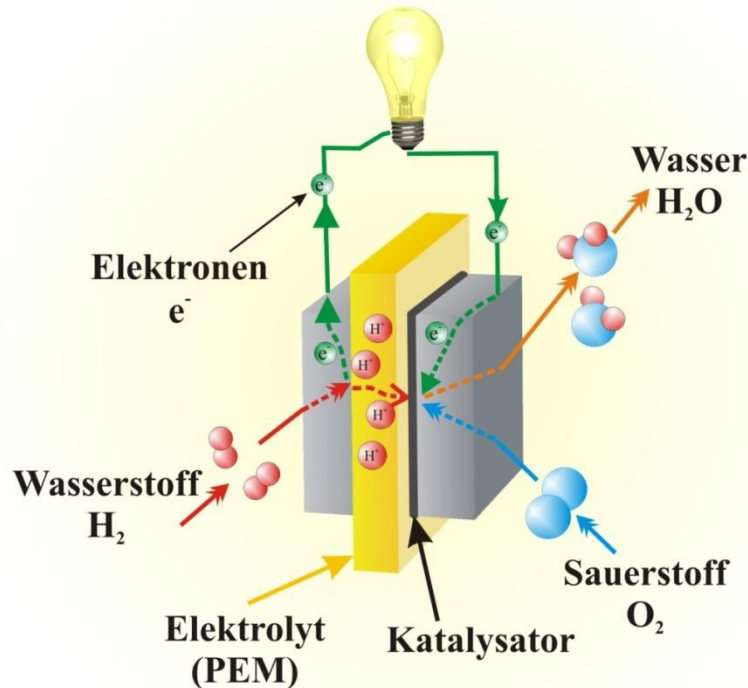
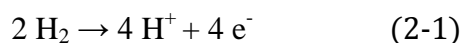


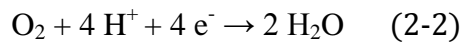
Abbildung 2: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer PEMFC [21].

Brennstoffzellen gehören zu den galvanischen Zellen, unterscheiden sich aber im Vergleich zu Batterien dadurch, dass der „Brennstoff“ kontinuierlich zugeführt wird. Durch die Zufuhr eines Brennstoffs, wie z. B. Wasserstoff, Methanol, Dimethylether etc., welcher an der Anode oxidiert wird und der Zufuhr des Oxidationsmittels Sauerstoff an der Kathode, wird in einem elektrochemischen Prozess Strom, Wärme und Wasser erzeugt. In Abbildung 2 wird z. B. zur Stromerzeugung eine protonenleitende Membran verwendet, die beidseitig mit einem geträgerten Katalysator, im Normalfall Platin auf Kohlenstoff, beschichtet ist. Auf den Katalysator wird noch eine Gasdiffusionsschicht (GDL) aufgebracht, die meistens aus Carbonfasern besteht. Diese GDL dient zum einen dazu, die Reaktionsgase gleichmäßig zu verteilen, und zum anderen, um die Elektronen abzuführen.

Die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Gasräume stellen sich folgendermaßen dar, für die Anode lautet die Reaktion der H<sub>2</sub>/Luft BZ:



und für die Kathode:



## 2.2 Brennstoffzellentypen

Im Laufe der Jahre wurden unterschiedliche Brennstoffzellensysteme entwickelt, welche zum einen die unterschiedlichen Temperaturbereiche abdecken und zum anderen verschiedene Elektrolyten verwenden. Die gängigsten Typen, nach aufsteigendem Temperaturbereich sind hier aufgeführt:

Niedertemperaturbrennstoffzellen:

PEMFC: Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle, Temperaturbereich  $-20^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ , der Elektrolyt ist ein festes organisches Polymer mit sauren Gruppen zum Protonentransport.

AFC: (Alkaline Fuel Cell) Alkalische Brennstoffzelle, Temperaturbereich  $60^\circ\text{C}$ - $120^\circ\text{C}$ , als Elektrolyt wird wässrige Kalilauge verwendet. Als Separator zwischen den Gasräumen dient entweder eine anorganische poröse Struktur oder eine poröse organische Polymermembran.

Mitteltemperaturbrennstoffzellen:

PEPAFC und PAFC: ((Polymer Electrolyt) Phosphoric Acid Fuel Cell): Polymer Elektrolyt Phosphorsäure Brennstoffzellen arbeiten im Temperaturbereich  $130^\circ\text{C}$ - $220^\circ\text{C}$ , der Elektrolyt ist Phosphorsäure, welche z. B. von einem festen basischen Polymer, wie Polybenzimidazol, durch die starke Wechselwirkung der Säure mit der Base gebunden wird. Bei diesem System muss darauf geachtet werden, dass kein flüssiges Wasser im Betrieb zugeleitet wird, oder bei der Oxidation des Wasserstoffs flüssiges Wasser auf der Kathodenseite entsteht und dadurch die Phosphorsäure ausgespült wird, was zu Leistungsverlusten führen würde. Bei der PAFC ist die Phosphorsäure in einer SiC-Matrix als Separator gebunden.

Hochtemperaturbrennstoffzellen

MCFC: (Molten Carbonate Fuel Cell) Schmelzkarbonat Brennstoffzelle, Temperaturbereich  $600^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ , der Elektrolyt ist eine Lösung aus Lithium-, Natrium- oder Kaliumkarbonaten in einer festen Matrix. Die Vorteile der hohen Temperaturen liegen in einer besseren Verträglichkeit der Katalysatoren gegenüber Brennstoffverunreinigungen, wie z. B. CO und einer erhöhten Kinetik der Reaktanden.

SOFC: (Solid Oxide Fuel Cell) Oxidkeramische Brennstoffzelle, Temperaturbereich  $600^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ , der Elektrolyt ist festes Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid mit  $\text{O}^-$ -Ionen als Leiter.

### 2.3 Erforderliche Membraneigenschaften

Brennstoffzellenmembranen müssen eine Vielzahl von Eigenschaften aufweisen, um in der Brennstoffzelle Verwendung zu finden. Diese sind wie folgt:

- Separation der Gasräume
- Keine Elektronenleitung
- Hohe Protonenleitung
- Gute mechanische Eigenschaften, wie geringe Quellung und hohe Dehnungsstabilität
- Exzellente chemische Stabilität
- Möglichst geringer Brennstoffdurchtritt (gas- bzw. flüssigkeitsdicht)
- Gute Filmbildungseigenschaften
- Kosteneffizient

In den letzten Jahren wurde von verschiedenen Forschungsgruppen eine Vielzahl von Polymeren synthetisiert auf die diese Eigenschaften zutreffen. Im nächsten Kapitel werden die einzelnen Polymertypen näher erläutert.

### 2.4 Polymergruppen für Brennstoffzellenanwendungen

Fluorierte Systeme

Das bisher wohl mit Abstand am besten und meisten erforschte System für Brennstoffzellenmembranen sind Poly(perfluorosulfonsäuren) wie Nafion<sup>®</sup>, dessen Struktur in Abbildung 3 zu sehen ist.

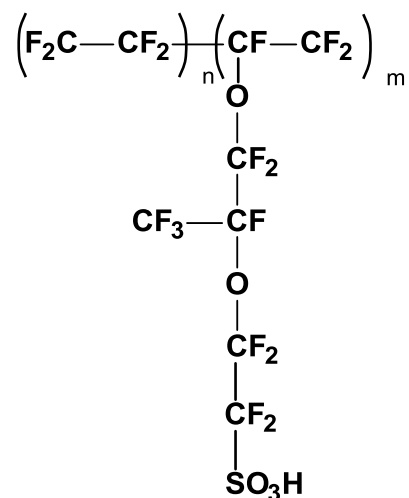


Abbildung 3: Nafion<sup>®</sup>-Grundstruktur, n und m können in ihrem Verhältnis zueinander variiert werden.

Dieses perfluorierte Polymer, mit der Sulfonsäuregruppe in der Seitenkette, wurde von der Firma DuPont entwickelt und gilt heute noch als Standard im Bereich bis 80°C in der H<sub>2</sub>/Luft-BZ und für DMFC Anwendungen.

Viele Firmen haben dieses Polymer weiterentwickelt, um zum einen seine Radikalstabilität zu erhöhen und zum anderen bessere Leistungen und eine erhöhte Lebensdauer zu erzielen. Dabei setzen Firmen wie 3M, Solvay-Solexis, FuMa-Tech auf verkürzte Seitenketten, an deren Ende die Sulfonsäuregruppe angebracht ist und um dadurch die Ionenaustauscherkapazität (IEC) und damit die H<sup>+</sup>-Leitfähigkeit zu erhöhen.

### Teilfluorierte Systeme

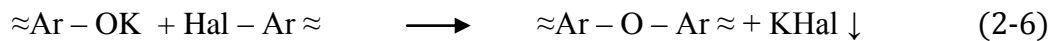
Teilfluorierte Polymere stellen eine interessante Alternative zu perfluorierten Polymeren dar, da sie zum einen günstiger in der Produktion sind und zudem die Vorteile der Arylpolymeren mit denen der perfluorierten vereinen [22]. Dazu zählen hohe mechanische und chemische Stabilität. Zudem zeigen sie bessere Leistungen in DMFC-Anwendungen [22]. Gerade in der DMFC weisen diese Membranen in Methanol eine geringere Neigung zum Quellen auf und vermindern den Methanoldurchtritt auf die Kathodenseite signifikant.

### Nichtfluorierte aromatische Systeme

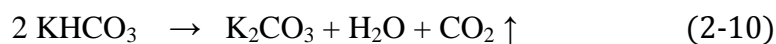
In den letzten Jahren wurden viele alternative Polymere als Ersatz für die perfluorierten Systeme entwickelt und getestet [26-33]. Dabei stellen nicht-fluorierte aromatische Systeme eine gute Alternative dar. Diese Polymere zeichnen sich dadurch aus, dass sie einen sehr viel höheren Erweichungspunkt als z. B. Nafion<sup>®</sup> besitzen, was höhere Betriebstemperaturen ermöglicht. Zudem zeigen sie in der DMFC einen viel geringeren Methanoldurchtritt. Dabei ist ebenfalls von Vorteil, dass die Betriebstemperatur erhöht werden kann, so dass eine verbesserte Kinetik erzielt wird und der Katalysator toleranter gegenüber Substanzen wird, wie z. B. dem Oxidations-Zwischenprodukt CO, die den Katalysator blockieren würden. Zu diesen alternativen Systemen zählen in ihrer sulfonierten Form auch die Polyethersulfone.

## 2.5 Theorie zu Polykondensationsreaktionen

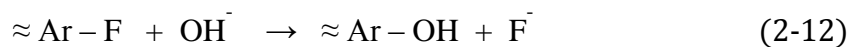
Bei allen hier aufgeführten Reaktionen handelt es sich um sogenannte aromatische nucleophile Substitutionsreaktionen. Dabei werden die Reaktionen in einem basischen Medium, z. B. mit Hilfe von Kaliumcarbonat ( $K_2CO_3$ ), in polaren, wasserfreien Lösungsmitteln wie z. B. N,N-Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) durchgeführt. In vielen Publikationen wird zudem noch Toluol oder Chlorbenzol zugegeben [127], um das entstehende Wasser bei der Polykondensationsreaktion zu entfernen. In den hier aufgeführten Reaktionen wurde auf die Zugabe dieser sogenannten „Wasserschlepper“ verzichtet und auf eine in der Gruppe Kerres weiterentwickelte Syntheseprozedur zurückgegriffen und diese weiter verbessert [128]. Der folgende Teil soll zur Veranschaulichung dienen, wie die Polykondensationsreaktion in ihren Teilreaktionen abläuft. Das bisher angenommene Reaktionsschema gestaltet sich folgendermaßen:



Dabei laufen folgende Nebenreaktionen ab, die dazu führen, dass das Kettenwachstum früher abbricht als angenommen:



Man sieht, dass bei der Reaktion KOH entsteht, die zu der Hypothese führte, dass das Halogen am Aromaten durch ein OH substituiert werden kann, wie in Gleichung 2-12 gezeigt ist.



Diese unerwünschte Nebenreaktion konnte in unserer Arbeitsgruppe zweifelsfrei nachgewiesen werden [44], so dass die aufgestellte Hypothese der Substitution am halogenierten Monomer richtig war. Inwieweit dieser Effekt zur Änderung und Optimierung der Synthesevorschrift geführt hat wird in Kapitel 3.2.3 erläutert.

## 2.6 In dieser Arbeit untersuchte Systeme

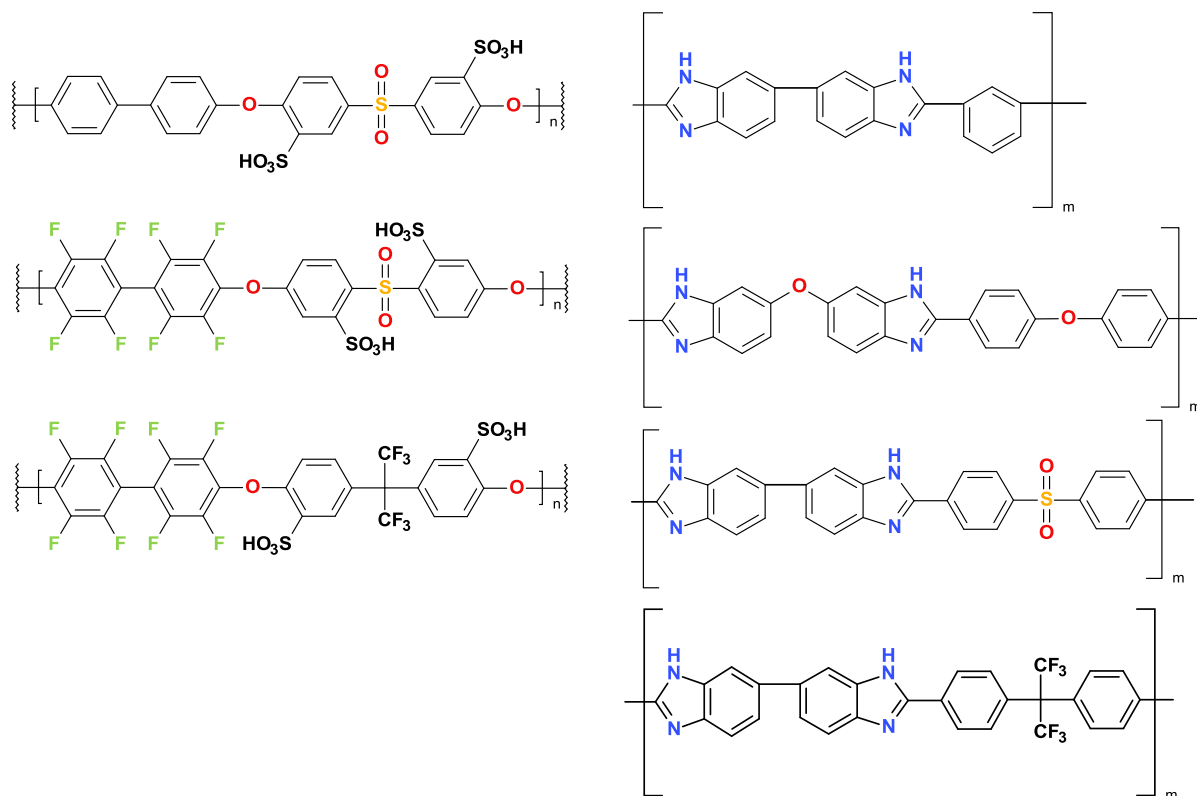


Abbildung 4: Strukturen der getesteten sauren (linke Spalte) und basischen (rechte Spalte) Polymere.

In Abbildung 4 sind in der linken Spalte die drei sauren und in der rechten Spalte die vier basischen Polymere, die getestet wurden, dargestellt. Um die Unterschiede untereinander besser deutlich zu machen, wurden die signifikanten Merkmale farblich hervorgehoben.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den PEMFCs, welche zur Zeit für den Alltagsgebrauch den größten Anwendungsbereich darstellen und ein großes Potenzial als Stromquelle für Anwendungen im mW- bis kW-Bereich besitzen. Der zweite Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung von PBI-basierten PEPAFC-Systemen, die für den stationären Betrieb, wie z. B. der Hausenergieversorgung, ein großes Anwendungspotenzial besitzen. Im Bereich der PEMFC sind immer noch die perfluorierten Systeme der beherrschende Membrantyp. Trotz ihrer höheren Kosten gegenüber den aromatischen Systemen werden sie aufgrund ihrer Langlebigkeit immer noch bevorzugt. Sie zeigen gerade bei Feuchtigkeitsänderungen eine langsamere Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften verglichen mit den hier untersuchten aromatischen Systemen. Reine aromatische Systeme erzielen durchaus vergleichbare Leistungen wie Nafion<sup>®</sup>-basierte Systeme, besitzen aber wegen ihrer hohen IEC eine viel höhere Quellung als Nafion<sup>®</sup>, was ihre Lebensdauer, aufgrund der stärkeren mechanischen Belastung, erheblich reduziert. Zudem zeigen Arylpolymere einen stärkeren Abbau durch Radikale als perfluorierte Systeme [33, 34].

All diese Nachteile führten dazu, dass sich die aromatischen Systeme bisher nicht durchsetzen konnten. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Methode der ionischen Vernetzung diese Nachteile reduziert oder ganz aufheben kann, was die ionisch vernetzten Systeme für die Forschung und die Industrie zu einer interessanten Membranklasse macht. Das Prinzip der ionischen Vernetzung und seine Vor- und Nachteile werden im nächsten Kapitel beschrieben.

## 2.7 Ionisch vernetzte Blendmembranen

Die Methode der ionischen Vernetzung wurde in der Gruppe von Dr. Jochen Kerres entwickelt und patentiert [13-17, 130]. Dabei wird für die PEMFC ein saures Polymer, welches für den Protonentransport verantwortlich ist, mit geringen Mengen eines basischen Polymers geblendet. Wie in Abbildung 5 dargestellt führt die ionische Vernetzung dazu, dass das Proton der Sulfonsäuregruppe auf das freie Elektronenpaar am Stickstoff der Imidazolgruppe übertragen wird und darüber eine ionische Bindung eingegangen wird, was die chemische und mechanische Stabilität der Membran merklich erhöht.

Diese ionische Bindung führt zudem dazu, dass das transferierte Proton nicht mehr an der Protonenleitung teilnimmt. Auf diese Weise wird die Wasseraufnahme und Quellung hochsulfonierter, aromatischer Polymere signifikant verringert und die Blendmembran behält trotzdem eine hohe Leitfähigkeit. Mit dieser Methode kann man auch wasserlösliche Polymere so mit basischen Polymeren blenden, dass diese nicht mehr wasserlöslich sind. Zudem sind viele basische Polymere, wie z. B. die Polybenzimidazole (PBI's) thermisch und

mechanisch sehr stabil, was wiederum positive Auswirkungen auf die Blendmembran hat, wie in einigen Publikationen des AK Kerres bereits gezeigt werden konnte [22-23]. Dabei muss man zwischen den PEMFC und PEP AFC unterscheiden.

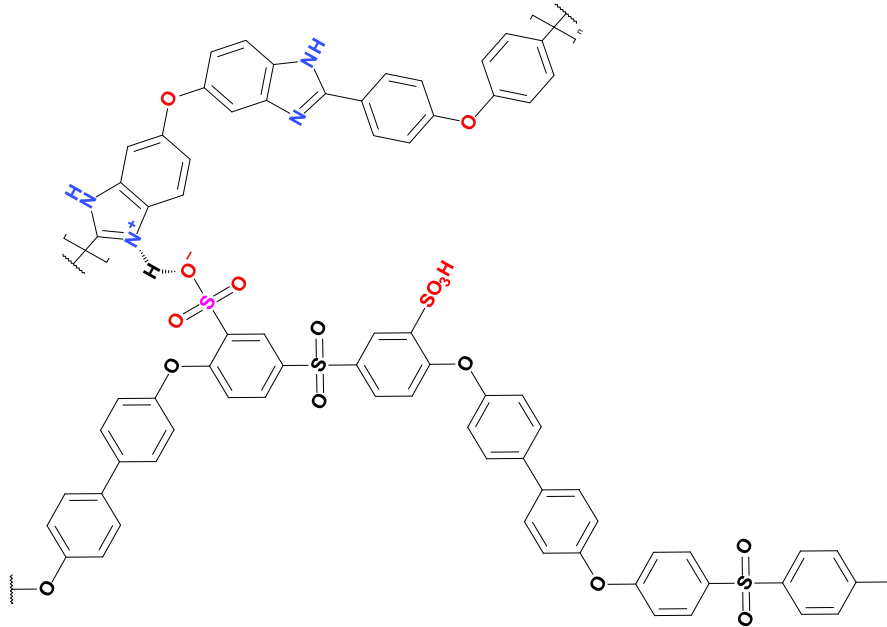


Abbildung 5: Darstellung der ionischen Vernetzung, mit Protonentransfer vom sauren zum basischen Polymer, am Beispiel des Polymer SPSU-BP-50 mit PBI-OO.

Bei den PEMFC, im Weiteren als Säureüberschussmembran (SÜ-Membran) bezeichnet, wird der sauren Polymerkomponente nur so viel eines basischen Polymers als Vernetzer beigemischt, dass die Blendmembran noch eine theoretische Ionenaustauscherkapazität (IEC), von etwa 1,35 mmol/g hat. Dieser Wert stellt einen Kompromiss zwischen Protonenleitung, Quellungseigenschaften und, damit verbunden, der mechanischen Stabilität der Blendmembran dar.

Die IEC zwischen zwei Blendpartnern kann nach Gleichung (2-13) berechnet werden:

$$IEC_{Blend} = \frac{(m_{Ionomer} \cdot IEC_{gesamt Ionomer}) - (m_{Base} \cdot IEC_{gesamt Base})}{m_{Ionomer} + m_{Base}} \quad \left[ \frac{mmol}{g} \right] \quad (2-13)$$

$IEC_{Blend}$  ist die IEC die man erhalten will,  $IEC_{gesamt Ionomer}$  die IEC des verwendeten sauren Polymer,  $IEC_{gesamt Base}$  die IEC des basischen Polymers und  $m_{Ionomer}$  die Masse des sauren und  $m_{Base}$  die Masse des basischen Polymers.



Bei den SÜ-Membranen ist die  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe für die Protonenleitung verantwortlich. In Abbildung 6 sieht man schematisch, durch die verschieden großen Kreise angedeutet, wie eine SÜ-Membran zusammengesetzt ist. Dabei übernimmt das zugegebene PBI die stabilisierende Funktion auf die Membran durch ionische Vernetzung und das saure Polymer die Protonenleitung.

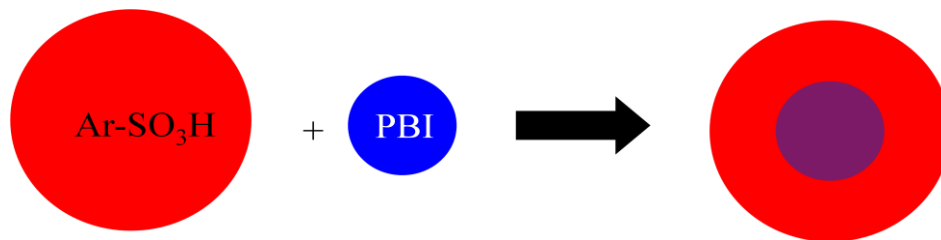


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Blendens einer Säureüberschussmembran mit  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen als Protonenleiter.

Bei PEPAFC Systemen, im weiteren Basenüberschussmembran (BÜ-Membran) genannt, wird, wie in Abbildung 7 schematisch dargestellt, den basischen Polymeren ein Unterschuss an saurem Polymer zugegeben. Dabei fungiert das saure Polymer als polymerer saurer Vernetzer des PBI. Es hat sich dabei ein Verhältnis von 70 Gew.% basischem Polymer und 30 Gew.% saurem Polymer als praktikables Mischungsverhältnis herausgestellt [22, 23].

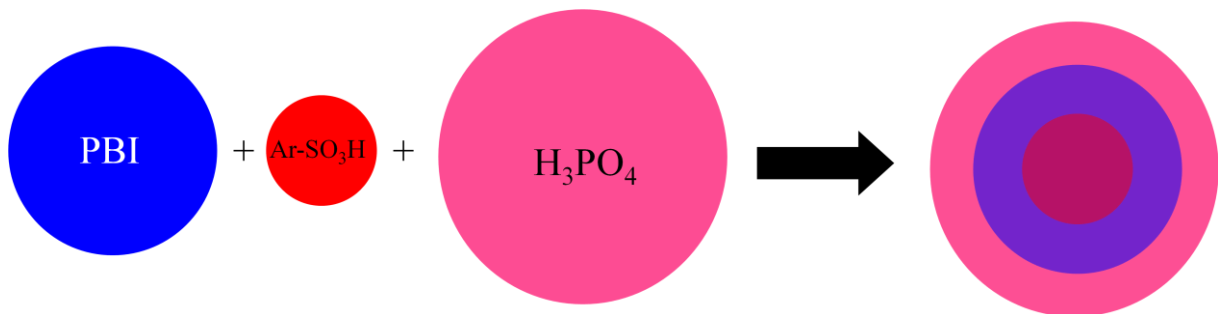


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Blendens einer Basenüberschussmembran mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Protonenleiter.

Die ionische Vernetzung führt bei diesen Membranen zu dem Effekt, dass diese eine erhöhte Phosphorsäureaufnahme zulassen, ohne dass sich die Membranen auflösen oder ihre guten mechanischen Eigenschaften verlieren. Bis auf das  $\text{SO}_2$ -PBI genannte Polymer lösen sich alle anderen PBI's beim Dotieren mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf.

Wie schon erwähnt existieren zu den ionisch vernetzten Systemen bisher wenig bis gar keine Daten über ihre Brennstoffzellenleistung, Langlebigkeit und den Abhängigkeiten durch

Variation der Blendkomponenten. Diesen Umstand soll diese Arbeit beheben und Forschern die Möglichkeit bieten, für ähnliche Membran-Systeme eine schlüssige Vorauswahl zu treffen und die sensiblen Parameter, die die Membraneigenschaften massiv beeinflussen, zu verstehen.

## 2.8 Wasser in der Brennstoffzelle

Ein wichtiger Aspekt der Protonenleitung, vor allem bei den PEMFC, ist der Zustand des Wassers in der Membran. Ohne ausreichende Hydratisierung der Membran kommt es nicht zur Dissoziation der Sulfonsäuregruppen und somit zu einer schlechten bzw. gar keiner Protonenleitung. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der relativen Feuchte ist vor allem für Nafion<sup>®</sup>-Systeme sehr ausführlich beschrieben worden [71-75], zum Teil auch für sulfonierte Arylpolymerer [72, 76-79], und Block-co-Polymerer [80-84].

Was bisher nicht detailliert beschrieben wurde ist, wie sich der Einsatz von Blendmembranen in der Brennstoffzelle in Abhängigkeit der Prozessparameter auf die Morphologie und die anderen Membraneigenschaften auswirkt. Zu Nafion<sup>®</sup>-Systemen gibt es eine aktuelle Veröffentlichung, bei der AFM-Messungen zum Einsatz kommen, welche von der Gruppe um Prof. Hiesgen und Prof. Friedrich veröffentlicht wurde [54]. Zu Arylpolymeren und im Speziellen zu Blendmembranen existieren keinerlei Veröffentlichungen über den Zusammenhang von Befeuchtung und Brennstoffzellenbetrieb auf die Membraneigenschaften.

Ein wichtiger Punkt, wie sich das Polymer in Abhängigkeit seiner äußeren Einflüsse verhält, scheint dabei der Zustand von Wasser in der Membran zu sein. Dabei gilt es, drei Arten von Wasser in der Membran zu unterscheiden:

1. Stark an die Polymerkette bzw. Sulfonsäure gebundenes Wasser, auch als nicht gefrierendes Wasser bezeichnet.
2. Schwach an die Polymerkette bzw. Sulfonsäure gebundenes Wasser, das ein anderes Schmelz- und Gefrierverhalten zeigt als das freie Wasser.
3. Das freie Wasser, das nicht durch ionische Wechselwirkungen an das Polymer gebunden ist und ein normales Schmelz- und Gefrierverhalten zeigt.

Diese wichtigen Aspekte wurden bisher bei Säure-Base-Blends noch nicht untersucht. Wie im Ergebnis und Diskussionsteil (Kap. 4) beschrieben wird, scheint gerade das stark und schwach gebundene Wasser, in Verbindung mit dem Brennstoffzellenbetrieb, auf die ionische

Vernetzung einen signifikanten Einfluss zu haben. Es ist davon auszugehen, dass die Hydrathülle um die Sulfonsäuregruppen Einfluss auf die Anzahl der ionischen Bindungen hat. Was ebenfalls zu beachten ist, da alle Membranen unter den selben Randbedingungen, wie Temperatur, Befeuchtung und Katalysator getestet wurden, sind ausschließlich die Eigenschaften der Polymerkombinationen dafür verantwortlich, wie sich der Wasserhaushalt der Membran verhält. Aus der Literatur ist bekannt, dass es signifikante Unterschiede zwischen den Polymerarten gibt [72].

Der Wassergehalt in der Membran ist auch dafür verantwortlich wie die Protonen durch die Membran transportiert werden. Dabei werden drei Arten des Protonentransports unterschieden, der Grotthuss-Mechanismus, welcher bei höherem Wassergehalt den Hauptmechanismus für den Protonentransport darstellt, dem Vehikel-Mechanismus und dem Oberflächen-Mechanismus [73, 74, 85]. In Abbildung 8 sind die verschiedenen Mechanismen schematisch dargestellt,

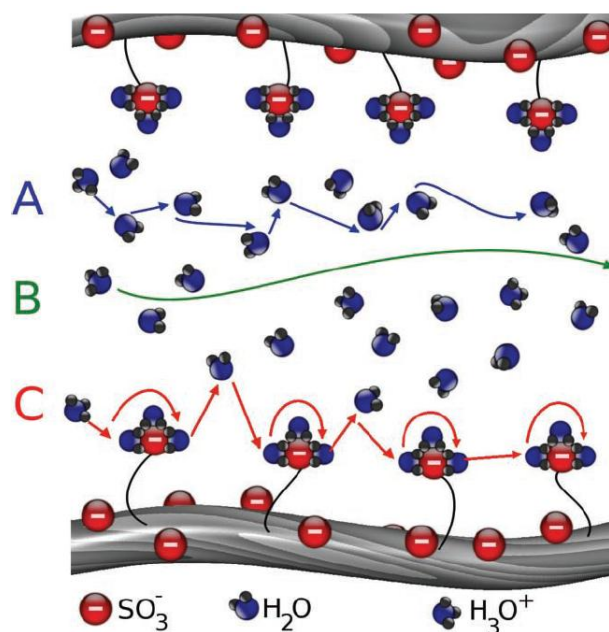


Abbildung 8: Schematische Darstellung des A) Grotthuss-, B) Vehikel- und C) Oberflächen-Mechanismus [75, 76].

## 2.9 Degradation von Polymerelektrolytmembranen

In Brennstoffzellen kommt es zu sehr unterschiedlichen Effekten, die zu einem Verlust an Leistung, Stabilität und Lebensdauer der Membran führen können. Dabei muss man beachten, dass die Polymermembran in einem ständigen Wechselspiel elektrochemischer Vorgänge, Temperaturschwankungen und Feuchtigkeitsänderung arbeitet, welche schlussendlich zum Ausfall des Systems führt.

Zu einer Degradation des Polymers kann es z. B. durch thermische, mechanische und chemische Belastungen kommen, wobei alle Degradationsarten miteinander wechselwirken und sich addieren, bis es zum Ausfall des Systems kommt. Diese werden meist durch Lastwechsel, Unregelmäßigkeiten der Katalysatorbeschichtung, Gasversorgung und damit verbunden der Befeuchtung verursacht.

Somit ist es das Ziel Polymere herzustellen, die diesen Belastungen möglichst lange standhalten können [1, 9, 13-17, 22-26, 31, 36, 40-42, 84].

Mit Hilfe von ESR-Untersuchungen ist mittlerweile auch nachgewiesen, dass HO $\cdot$ -Radikale einen entscheidenden Anteil am Abbau von Polymeren haben [27, 86, 100, 101]. Hier sollen nun im Einzelnen die gängigsten Degradationseffekte erläutert werden, die Polymere schädigen können.

### 2.9.1 Thermische Degradation

Bei den hier betrachteten Systemen ist davon auszugehen, dass es nicht zu einem rein thermischen Abbau der Membran kommen kann, sondern die Temperatur einen indirekten Einfluss hat. Die thermische Zersetzung der Polymere kann mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) gekoppelt mit einem FT-IR genau untersucht werden (Kapitel 3.1.6).

Die SÜ-Membranen werden in der BZ bei 72°C betrieben und arbeiten somit weit entfernt von den Temperaturen, bei denen eine thermische Zersetzung stattfindet. Sämtliche im Ergebnisteil besprochenen Polymerkombinationen beginnen erst bei Temperaturen über 200°C zu degradieren, was bereits in zahlreichen Veröffentlichungen gezeigt wurde [1, 13-17, 22-26, 31, 36, 84, 115, 116].

Trotzdem spielt die Temperatur gerade bei den SÜ-Membranen in der BZ eine entscheidende Rolle. Über die Temperatur wird ebenfalls die relative Feuchte, die für die Quellung der Membran verantwortlich ist, beeinflusst. Zu schnelle und große Temperaturschwankungen führen dazu, dass zu viel oder zu wenig Feuchtigkeit in der Zelle bzw. Membran entsteht und es so zu einer starken mechanischen Belastung der Membran kommt. Zudem kann die Radikalkonzentration bei niedrigeren relativen Feuchten ansteigen [33].

Die zu 70 Gew.% aus PBI bestehenden Basenüberschussmembranen (BÜ-Membranen), werden bei Temperaturen von 120°C-180°C betrieben. Dies ist noch weit unter den Temperaturen, die zu einer thermischen Zersetzung führen können [144].

Bei den BÜ-Membranen liegen die Abspaltungstemperaturen 50°C-100°C über denen der SÜ-Membranen, was ebenfalls in mehreren Publikationen gezeigt wurde [39-41].

Trotzdem ist davon auszugehen, dass sich auch die BÜ-Systeme beim Aufheizen der BZ geringfügig verändern. Da BÜ-Membranen mit Phosphorsäure dotiert sind, welche stark hygroskopisch ist, wird der Membran bei Temperaturen über 100°C das Wasser wieder entzogen und dies kann wiederum zu einer mechanischen Beanspruchung durch Zusammenziehen der Membran führen. Es bleibt hier festzuhalten, dass es sich dabei nur indirekt um eine thermisch induzierte Degradation handelt, welche wiederum andere Abbaumechanismen begünstigt.

### **2.9.2 Mechanische Degradation**

Membranen sind innerhalb der BZ erheblichen Spannungen ausgesetzt [63]. Die größte mechanische Belastung tritt dabei am Übergang zwischen der Membran und dem Rahmen der BZ auf. An diesem Punkt werden die mechanischen Belastungen auf die Dichtung und das Gehäuse der BZ übertragen. Dies bedeutet, dass umso öfter es zu Feuchtigkeitsänderungen innerhalb der Zelle kommt sich Spannungen aufbauen und es somit zu mechanischen Belastungen kommt was schlussendlich zu einem Bruch der Membran führen kann. Dieser Effekt wird vor allem bei der Niedertemperaturbrennstoffzelle beobachtet, bei denen es dann zu Rissen der PEM kommen kann [120-121]. Dabei ist anzumerken, dass höhere Molekularmassen zu besseren mechanischen Eigenschaften führen.

Die Stromstärke hat allgemein einen signifikanten Einfluss auf das Degradationsverhalten des Polymers. Die Stromstärke ist ein direktes Maß dafür, wie viel Wasser produziert wird und ob das System somit in der Lage ist, sich selber zu befeuchten [64, 65]. Durch die Selbstbefeuchtung kommt es zu unterschiedlichen Effekten in der Membran. Zum einen sind bei ausreichender Feuchtigkeit die Polymerketten flexibler, was einen Bruch der Ketten verhindert und zum anderen trägt die höhere Feuchte dazu bei, dass Radikale das Polymer nicht angreifen können, bzw. gar keine Radikale gebildet werden können [33]. Ein weiterer Punkt ist eine höhere Leitfähigkeit und dadurch bedingt höhere Ströme, die wiederum Einfluss auf den Wasserhaushalt haben. Dies verändert ebenfalls die Membraneigenschaften und kann wiederum zu mechanischen Spannungen führen. Gerade für Nafion<sup>®</sup>-basierte Systeme gibt es zahlreiche Studien zur mechanischen Stabilität [123-125].

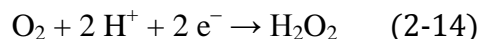
### **2.9.3 Chemische Degradation**

Der für den Molekularmassenabbau ausschlaggebende Abbaumechanismus bei Brennstoffzellenmembranen ist die chemische Degradation des verwendeten Polymers durch Bildung von Radikalen. Dabei haben die vorher erwähnten Degradationsprozesse ebenfalls

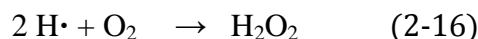
einen starken Einfluss auf die chemische Degradation. Wie schon erwähnt, kann die Radikalkonzentration stark von der relativen Feuchte abhängen [33]. Zudem kann es durch mechanische oder thermische Beanspruchung dazu kommen, dass sich Löcher oder Risse bilden. Diese führen dazu, dass eine Trennung der Gasräume nicht mehr gewährleistet ist, was wiederum dazu führt, dass lokale Knallgasreaktionen stattfinden können, welche zur weiteren Lochbildung beitragen können und somit die degradierenden Effekte noch verstärken und beschleunigen. Zudem kommt es schlussendlich zu einem Kurzschluss und damit zur Zerstörung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA).

Gerade die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Gasdurchtritt spielt dabei eine entscheidende Rolle und ist mittlerweile nachgewiesen [65, 66]. Die Bildung von Wasserstoffperoxid findet hauptsächlich an der Kathode der MEA statt, kann aber durch Permeation des Sauerstoffs auch an deren Anode erfolgen [99]. Idealerweise sollte eine MEA eine vollständige Gastrennung gewährleisten, an den Elektroden eine vollständige Umsetzung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  ablaufen und somit keine Nebenreaktionen zulassen. Da es keine idealen Membranen gibt, kommt es unweigerlich auch zu unerwünschten Nebenreaktionen, die zur Degradation führen können. Durch den Gasdurchtritt, dem sogenannten Crossover, kann es zur verstärkten Bildung von Wasserstoffperoxid kommen.

Eine Möglichkeit ist dabei die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Sauerstoffreduktion an der Kathode [68],

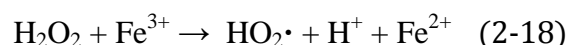
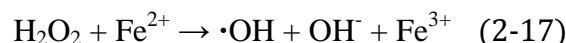


bzw. an der Anode durch Sauerstoffdurchtritt [69-70]



Ebenfalls zu beachten ist, dass beim Durchtritt der Gase durch die Membran auch in der Membran  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet werden kann, wenn Platin in die Membran diffundiert ist [71, 113, 114].

Mit Hilfe des schon erwähnten Fentons-Test (FT) soll die oxidative Umgebung, die in der Brennstoffzelle entstehen kann, simuliert werden, um Rückschlüsse bezüglich der Langzeitstabilität der BZ-Membranen ziehen zu können. Dabei werden Hydroxyl- und Hydroperoxyradikale gebildet. Wie diese gebildet werden ist in den Gleichungen (2-16, 2-17) zu sehen.



Diese Methode, die Polymere zu testen, ist natürlich sehr viel aggressiver als in der BZ, da man mit einer 3%igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung arbeitet, was sehr viel höhere Radikalkonzentrationen zur Folge hat.

#### 2.9.4 Degradation von Arylpolymeren im speziellen SPSU und PBI

Einer der Abbaumechanismen, der theoretisch [86] stattfinden kann und sowohl für Modellverbindungen [117] als auch experimentell [42, 87-88] für das Polymer SPSU-BP-50 nachgewiesen worden ist, ist in Abbildung 9, 10 und 11 illustriert. Dabei kann es durch Bruch der Etherbindung, zwischen zwei aromatischen Ringen, zu einer ipso-Attacke des Radikals an der Ether-Brücke kommen. Im nächsten Schritt kommt es dann zu einer Ringöffnung [89, 118], bei der das Molekül Hydroxybenzoesäure entsteht [42, 87-88].

Dabei sind zwei Reaktionswege bei der Degradation etherverbrückter Poly(aryl)-Ionomere bekannt, die dann zur Bildung der Hydroxybenzoesäure führen können [105]:

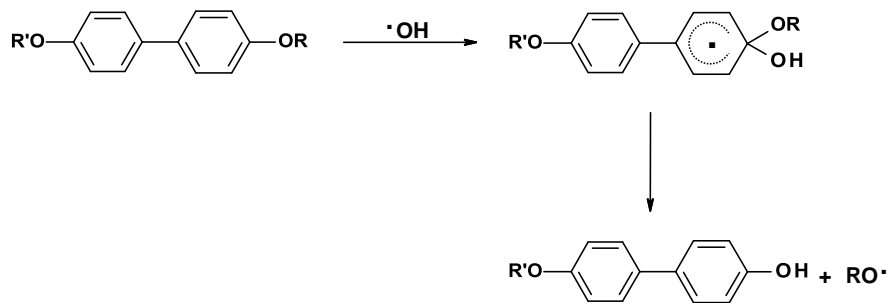


Abbildung 9: Vorgeschlagener Abbaumechanismus von Arylpolymeren nach [106, 107].

Ein weiterer möglicher Abbaumechanismus ist in Abbildung 10 zu sehen [106, 107]:

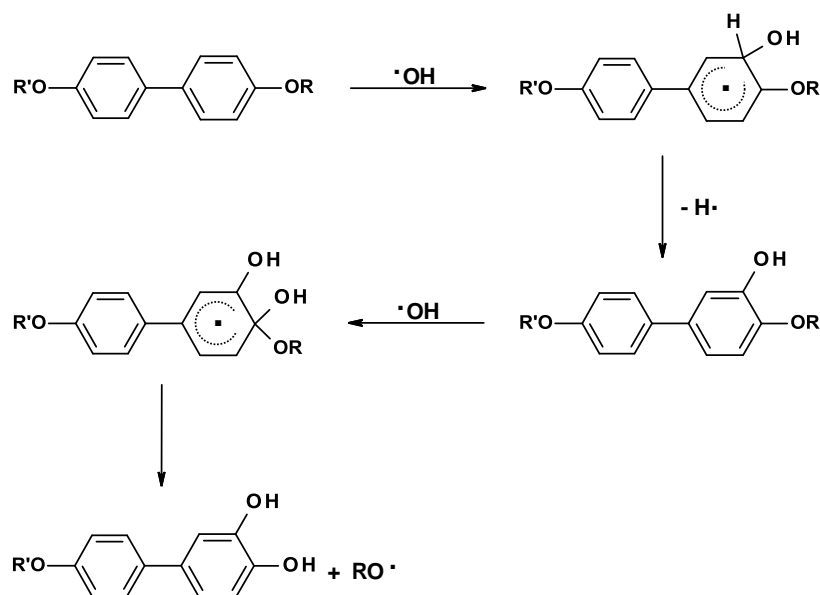


Abbildung 10: Vorgeschlagener Abbaumechanismus von Arylpolymeren nach [105, 107].

Die in den Abbildungen 9 und 10 gezeigten Reaktionen können so ablaufen, wobei aller Wahrscheinlichkeit nach noch bisher unbekannte Zwischenreaktionen stattfinden, die am Ende durch eine Ringöffnung zur Hydroxybenzoesäure führen. Beide Reaktionspfade sind in Abbildung 11 noch einmal parallel dargestellt.

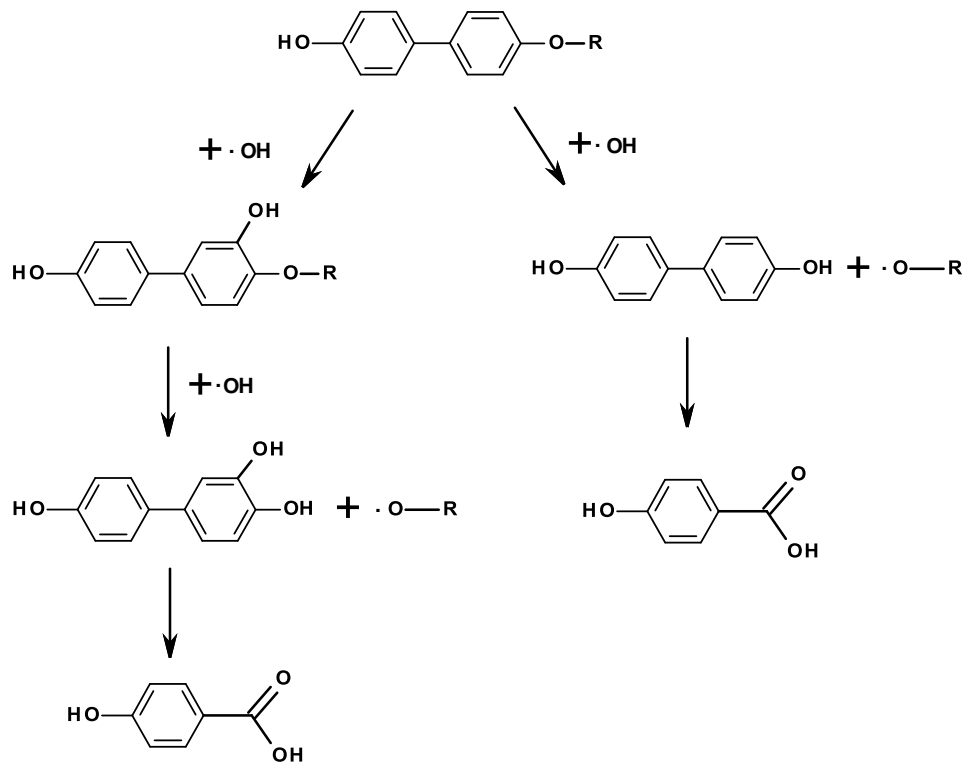


Abbildung 11: Beide Abbaupfade noch einmal in Kurzform dargestellt.

Wenn man diese Reaktionen betrachtet, sollte sich die Verwendung fluorierter (elektronenziehender) Substituenten, wie sie im SFS028 (Kap. 3.2.6) und SFS001 (Kap. 3.2.7) vorliegen, positiv auf die radikalische Stabilität der entsprechenden Polymere auswirken [145]. Die Abbaumechanismen für die fluorierten Membranen werden ähnlich sein wie für das SPSU, wobei gerade das SFS001 mit seinem vollständig fluorierten Gerüst stabiler sein sollte. Die genauen Abbaupfade und Abbauprodukte der hier verwendeten fluorierten Systeme sind noch nicht bekannt.

Im BZ-Betrieb konnte die höhere Stabilität nicht eindeutig nachgewiesen werden. In Abbildung 11 sind noch einmal die beiden Abbaupfade für das SPSU zusammenfassend dargestellt. Dabei ist festzuhalten, dass diese Abbauwege sehr wahrscheinlich sind, da als Abbauprodukt zweifelsfrei Hydroxybenzoesäure nachgewiesen werden konnte [42, 87, 89].

Einen guten Überblick über weitere Abbaupfade für die fluorierten Polymere kann man in der Dissertation von Frank Schönberger nachlesen [107]. Dort wurden mit Hilfe von ESR-



Untersuchungen Abbaumechanismus an Modellverbindungen untersucht, welche unter Umständen ebenfalls im Polymer stattfinden können.

Die Degradation von PBI's scheint hauptsächlich auf zwei Abbaupfaden zu beruhen, die in Abbildung 12 dargestellt sind. Der eine Abbaupfad läuft über den Unzip-Mechanismus über eine Oxidation an den Kettenenden ab und ist in Abbildung 12 ganz oben zu sehen. Dieser scheint aufgrund der dort gemessenen FT-IR- und GPC-Daten belegt [41].

Der zweite Abbaupfad geht von einem Angriff des Polymers am Kohlenstoffatom des Imidazolrings aus, der an einer beliebigen Stelle der Polymerkette angreifen kann, dies wird auch als „Midpoint-scission“ bezeichnet [41]. Dieser Abbau führt zu bimodalen oder multimodalen Verteilungskurven in der GPC. Der in Abbildung 12 gezeigte Abbaupfad ist eine mögliche Variante, wie der Abbau ablaufen könnte.

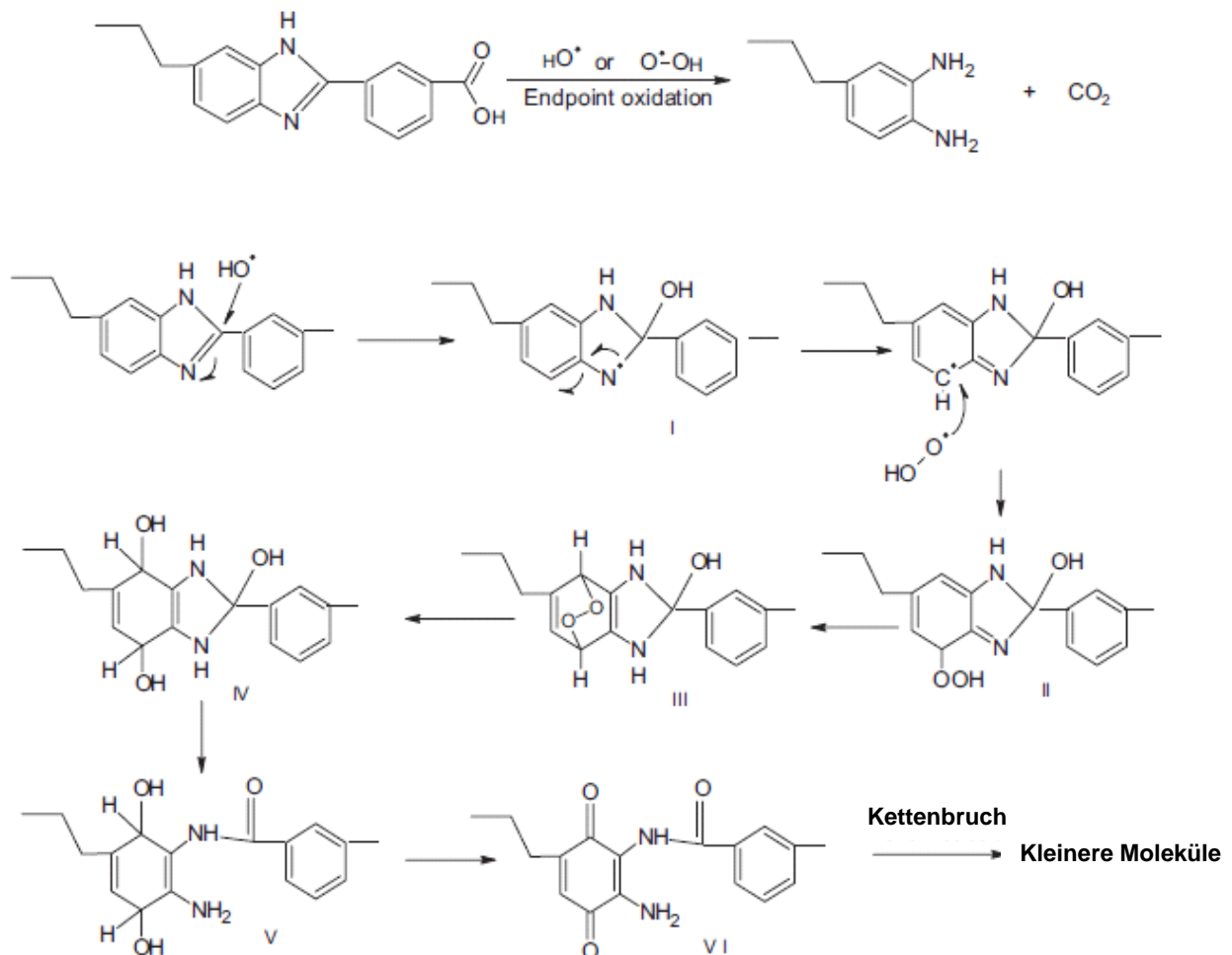


Abbildung 12: Degradationsszenarien für PBI, ganz oben der Angriff an den Kettenenden und darunter der Angriff an einer beliebigen Wiederholungseinheit [41].

## 2.10 Grundlagen der GPC

Die Gelpermationschromatographie (GPC) bzw. Size Exclusion Chromatography (SEC), im weiteren GPC genannt, ist eine Methode die je nachdem welche Detektoren (RI, UV-Vis, Lichtstreuere, Viskosimetrie) zum Einsatz kommen, als relative Methode (RI, UV-Vis) oder absolute Methode (Lichtstreuere, Viskosimetrie) zur Bestimmung von Molekularmassenverteilungen und Molekularmassenmittelwerten Verwendung findet.

In eigenen Arbeiten und Publikationen wurde gezeigt, dass diese Methode ein geeignetes Mittel zur Untersuchung von Degradationsprozessen in der Polymeranalytik darstellt und vor allem für die hier untersuchten Polymervarianten ausgezeichnete und bewertbare Ergebnisse liefert [23-25, 40-42]. Gerade zu diesem Bereich der Polymeranalytik sind in der Literatur nur unzureichend Daten zu finden. Dieser Umstand bezieht sich vor allem auf die Polybenzimidazole (PBI), zu denen es nur eine einzige Fremdpublikation mit GPC-Messungen gibt [48]. Sämtliche gefundenen Publikationen über PBI's, in denen Molekularmassen angegeben werden, beziehen sich auf Viskositätsmessungen, meistens in  $H_2SO_4$ , und geben nur Mittelwerte an. Diese Mittelwerte können zwar grobe Anhaltspunkte zur Molekularmasse der Polymere liefern, aber keinen Aufschluss darüber, ob sich unterschiedliche Molekularmassen überlagern oder ob es sich z. B. um bimodale Verteilungen handelt bzw. durch welche Mechanismen in welchem Bereich eine Degradation stattgefunden hat. Diese Informationen erhält man nur, wenn man die Verteilungskurven der Polymere messen kann, welche sehr viel mehr Aufschluss über die Veränderung der Polymere geben als die reinen Zahlenwerte.

Für die Gelpermeationschromatographie (GPC) müssen verschiedene Voraussetzungen gegeben sein, damit aussagekräftige Ergebnisse erhalten werden.

Zunächst müssen die Probenkonzentrationen so gewählt werden, dass die Polymerketten in der Lösung einzeln vorliegen und nicht mehr verknäuel sind. Dabei ist zu beachten, dass bei hohen Molekularmassen niedrigere Konzentrationen gewählt werden, da es sonst zu bimodalen Verteilungen kommen kann bzw. sehr viel kleinere Molekularmassen gemessen werden [49-51].

Des Weiteren beruht die GPC-Analyse auf dem Prinzip, dass das zu untersuchende Polymer keinerlei Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial eingeht. Die Messung der Molekularmassenverteilung ist somit nur von der Größe der Moleküle abhängig und erfolgt damit nur auf dem Trennprinzip der Größe der Polymerketten [43]. Das hat zur Folge, dass die Polymerketten unterschiedliche Verweilzeiten in den Chromatographiesäulen haben. Dabei eluieren große Polymerketten schneller als kurze Ketten.

Eine anschauliche Erklärung dafür ist, dass man sich vorstellt, dass die langen Polymerketten einem LKW entsprechen und die kurzen einem PKW, wobei diese wiederum unterschiedliche Größen besitzen. Die Poren in den Chromatographiesäulen entsprechen unterschiedlich großen Parkplätzen. Die Ausschlussregel lautet hierbei, dass jedes Molekül einen „Parkplatz“ ansteuern muss, in dem es Platz findet. Hierbei kann man sofort erkennen, dass für die großen Moleküle weniger „Parkräume“ zur Verfügung stehen als für die kleinen Moleküle. Dies führt schlussendlich dazu, dass die kleinen Moleküle langsamer eluieren als die Großen.

### 2.10.1 Detektortypen

#### 2.10.2 Viskositätsdetektor (universelle Kalibration)

Für die in dieser Dissertation synthetisierten Polymere existieren keine Polymerstandards, mit denen man eine Kalibrierung durchführen könnte, so dass man absolute Molekularmassen erhalten würde. Um absolute Molekularmassen zu messen, kann man auf die universelle Kalibration nach Benoit zurückgreifen, bei der man eine aufgenommene Kalibrierkurve, z. B. mit Polystyrol, auf andere Polymerarten umrechnen kann [52]. Die Annahme bei dieser Methode beruht darauf, dass der bestimmende Trennmechanismus bei der GPC-Messung das hydrodynamische Volumen,  $V_h$ , des Polymers ist.  $V_h$  muss dabei proportional zum Produkt aus intrinsischer Viskosität,  $[\eta]$ , und der Molekularmasse  $M$  sein; d. h. für zwei Polymere, die beim gleichen Elutionsvolumen eluieren, gilt:

$$[\eta]_1 \cdot M_1 = [\eta]_2 \cdot M_2 \quad (2-20)$$

und darüber lässt sich nun die Molekularmasse der unbekanntenen Probe bestimmen, in diesem Fall  $M_2$

$$M_2 = \frac{[\eta]_1 \cdot M_1}{[\eta]_2} \quad (2-21)$$

Die universelle Kalibrierung stellt eine sehr nützliche Methode dar, um Molekularmassen von unbekanntenen Polymeren zu bestimmen. Man muss bei den Viskositätsmessungen aber besondere Vorsicht walten lassen, da im Molekularmassenbereich unterhalb etwa 10 000-20 000 Da die Ungenauigkeit und Sensitivität des Detektors, je nach Polymer, keine verwertbaren Ergebnisse liefert. Dies ist auch der Grund, warum die Molekularmassenbestimmung mittels Viskositätsmessung hier nicht zum Einsatz kommt. Die Abbauprodukte der Brennstoffzellenmembran sind meistens sehr viel kleiner als 20 000 Da und somit nicht detektierbar.

### 2.10.3 Lichtstreuung

Die Lichtstreuungsdetektion geht in ihren Grundlagen auf die Prinzipien der Rayleigh-Streuung zurück. Die Intensität des gestreuten Lichts  $R_\theta$  ist dabei abhängig von der Molekularmasse, der Größe des Moleküls, der Anzahl von Molekülen, seiner Form im entsprechenden Medium und dem Streuwinkel.

$$R_\theta = \frac{I_\theta \cdot r^2}{I_0 \cdot V} \quad (2-22)$$

Dabei gibt die Formel (2-22) an, wie sich die gestreute Intensität  $I_\theta$  mit dem Abstand  $r$  vom Streuzentrum zur ungestreuten Intensität  $I_0$  und dem Volumen, in dem die Streuung stattgefunden hat, verhält.

Die endgültig gestreute Intensität  $R(\theta)$  ist über die Differenz von  $R_\theta$  und  $R_0$  definiert, wobei  $R_0$  der Streuintensität des reinen Lösungsmittels entspricht

$$R(\theta) = R_\theta - R_0 \quad (2-23)$$

Mit einigen Umformungen und Entwicklungen erhält man dann die sogenannte Fundamentalgleichung der Lichtstreuung, in die noch die Detektorkonstante  $K$ , die Probenkonzentration  $c$  und das Gewichtsmittel  $M_w$  einfließen:

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2-24)$$

mit der Detektorkonstanten  $K$

$$K = \frac{2\pi^2 n^2}{N_A \lambda_0^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2-25)$$

welche gerätespezifisch mit einem isotropen Streuer, z. B. Polystyrol mit bekannter Molekularmasse, Konzentration  $c$ , Brechungsindexinkrement  $dn/dc$ , Brechungsindex des Lösungsmittels  $n$  und der Avogadro-Zahl  $N_A$  bestimmt werden kann. Die beiden sogenannten Virialkoeffizienten  $A_2$  und  $A_3$  werden entweder an die Kurvenform gefittet oder verschwinden bei geeigneten Betriebsbedingungen ganz, so dass sich die Gleichung

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad (2-26)$$

ergibt, mit der das Gewichtsmittel  $M_w$  bestimmt werden kann.

Für eine ausführliche mathematische Betrachtung empfiehlt es sich folgende Publikationen bzw. Bücher heranzuziehen [102-104].

Was besonders wichtig ist, sieht man an Gleichung (2-25). Zum einen ist es wichtig, die Wellenlänge  $\lambda_0$  des Lasers zu kennen, da diese mit der vierten Potenz eingeht und zum anderen das  $dn/dc$ , da dieser Wert quadratisch gewichtet ist.

### 2.10.4 Brechungsindexdetektor (RI)

Zur Berechnung der Molekularmasse ist es nicht nur notwendig, dass dem Lichtstreuendetektor das  $dn/dc$  der Probe bekannt ist, sondern auch, dass die Konzentration der Probe am gemessenen Punkt bekannt bzw. messbar ist. Hierfür wird ein konzentrationsabhängiger Detektor benötigt, wie z. B. ein Brechungsindexdetektor.

Die Signalantwort des RI-Detektors ist durch Gleichung (2-27) gegeben:

$$U_{RI} = F \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right) \cdot c \quad (2-27)$$

Wenn man nun über den gesamten Volumenbereich integriert, erhält man den folgenden Ausdruck:

$$A_{RI} = F \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right) \cdot m_{inj} = F \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right) \cdot V_{inj} \cdot c_{inj} \quad (2-28)$$

$U_{RI}$  und  $A_{RI}$  ist die vom Detektor erzeugte Spannung bzw. die Fläche unter dem Detektorsignal,  $dn/dc$  das Brechungsincrement des Polymeren im jeweiligen Lösungsmittel,  $c$  und  $c_{inj}$  die Konzentration am Detektor bzw. die injizierte Probenkonzentration.  $m_{inj}$  und  $V_{inj}$  sind die injizierte Probenmasse und das injizierte Probenvolumen.  $F$  stellt dabei einen gerätespezifischen Faktor dar. Die Probenkonzentration und das Injektionsvolumen sind gut zu bestimmende Messgrößen, da sich die Probenkonzentration aus der Einwaage von Probe und Eluent exakt bestimmen lässt und das Probenvolumen durch die eingebaute Probenschleife immer konstant bleibt.

Es wird davon ausgegangen, dass die komplette Probenmasse, und nur diese, in dem durch die Basislinie definierten Volumenbereich eluiert. Die Probenkonzentration am Detektor berechnet sich dabei aus:

$$C = m_{inj} \frac{U_{RI}}{A_{RI}} = c_{inj} V_{inj} \frac{U_{RI}}{A_{RI}} \quad (2-29)$$

und die Konzentration  $c$  berechnet sich nach Gleichung (2-30):

$$c = c_{inj} x_F \quad (2-30)$$

wobei  $x_F$  der Bruchteil der Detektorfläche im Integrationsbereich ist und  $c_{inj}$  die Konzentration der Probe.

Aus diesen Daten lässt sich nun die Konzentration für die Molekularmassenbestimmung mittels Viskositätsmessungen bzw. Lichtstremessungen für jeden Streifen im Elutionsvolumen bestimmen und somit die Molekularmassenmittelwerte berechnen.

Im Gegensatz zur Bestimmung absoluter Molekularmassen der beiden ersten Methoden kann man die Auswertung auch mittels konventioneller Kalibration durchführen, welche aber nur

relative Werte liefert. Der Vorteil der konventionellen Kalibration, die nur den RI-Detektor verwendet, ist, dass diese auch die kleinen Molekularmassen unter 10 000 g/mol erfassen kann. Dabei wird das Signal der Probe am Elutionsvolumen  $x$  dem Signal der Kalibrationsmessung an der Stelle  $x$  zugeordnet und nur die Signalintensität an der Stelle  $x$  bei der Berechnung der Molekularmasse berücksichtigt. Man sieht, dass hier nur das Elutionsvolumen und die Signalstärke von Bedeutung ist und nur indirekt die Molekülgröße, die das Elutionsvolumen beeinflusst.

### 2.10.5 Versatzbestimmung

Die Versatzbestimmung ist eine sehr wichtige Größe, da es sonst zu hohen Abweichungen in der Berechnung der Molekularmassen kommt. Um reproduzierbare Ergebnisse für die Molekulargewichtsverteilungen (MWD) zu erhalten, ist es deshalb wichtig, Veränderungen, die durch die Messungen selbst verursacht werden, zu korrigieren. Dazu wird den zu messenden Proben ein sogenannter interner Standard zugegeben. Für alle Messungen wurde den Proben hierfür Toluol zugegeben, welches im niedermolekularen Bereich eluiert. Formal ergibt sich für das korrigierte Elutionsvolumen folgender Ausdruck:

$$V_e^{korr} = V_e^{gem} \cdot \frac{V_{ref}^{int.Stan.}}{V_{ref}^{gem}} \quad (2-30)$$

Dabei ist  $V_e^{korr}$  das korrigierte Elutionsvolumen,  $V_e^{gem}$  das von der aktuellen Probe gemessene Elutionsvolumen,  $\frac{V_{ref}^{int.Stan.}}{V_{ref}^{gem}}$  ist hierbei der Versatz und wird aus dem Quotienten des Elutionsvolumens von Toluol ohne Probe und dem gemessenen Elutionsvolumen des Toluols mit Probe bestimmt. Nun kann mit Hilfe des Versatzes, das korrigierte Elutionsvolumen  $V_e^{korr}$  berechnet werden.

### 2.10.6 Molekularmassenmittelwerte

Polymere weisen in der Regel keine exakte Molekularmasse auf, sondern eine Molekulargewichtsverteilung, zu deren Beschreibung verschiedene Mittelwertbildungen durch statistische Berechnungen verwendet werden. Am häufigsten werden dabei das Zahlenmittel  $M_n$  und das Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts genutzt, die wie folgt definiert sind:

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (2-31)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (2-32)$$

$n_i$  ist dabei die Anzahl von Polymerketten, die das Molekulargewicht  $M_i$  der Kalibration aufweisen. Die Breite der MWD wird häufig durch den sogenannten Polydispersitätsindex (PDI) beschrieben:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (2-33)$$

Es ist wichtig zu unterscheiden, dass die Mittelwerte nur die statistische Verteilung im Mittel wiedergeben, dass darüber aber nur schwer Aussagen über das Aussehen der Verteilung getroffen werden können. Um qualitative Aussagen treffen zu können ist es wichtig, die Verteilungskurve der Molekularmassen bestimmen zu können. Die Verteilungskurve kann Informationen über bimodale oder multimodale Verteilungen liefern und inwiefern sich durch Degradationseffekte die Verteilungskurven ändern. Die reinen Zahlenwerte liefern da nur bedingt Aufschluss über das Degradationsverhalten. Die Auswirkungen, die degradierende Effekte auf die Verteilungskurve haben, werden im nächsten Kapitel erläutert.

### **2.10.7 Theoretische Auswirkung der Degradationsmechanismen auf die Molekularmassenverteilung**

Die GPC als Messmethode bietet ein ausgezeichnetes Werkzeug zur Erfassung von Degradationsvorgängen in Polymeren. Dabei kann die GPC zwar nicht zwischen den einzelnen Degradationsmechanismen wie chemischer, thermischer oder mechanischer Degradation unterscheiden, aber ihre Auswirkung auf die Molekularmassenverteilung detektieren. Zur Interpretation der gemessenen Verteilungskurven [91-93] ist es wichtig zu verstehen, wie die Degradationsmechanismen sich auf die Verteilung des Polymers auswirken [94-98]. Hierzu werden verschiedenste mathematische Modelle zur Betrachtung verwendet. Allen Modellen ist gleich, dass sie statistische Methoden verwenden, um zu unterscheiden, welche Auswirkungen verschiedene Bruchscenarien an der Polymerkette auf die Molekularmassenverteilung haben. Dabei hat das Modell von S. Bose und Y. Git [94] gegenüber den anderen Modellen [95-98] den Vorteil, dass mit ihm der Einfluss auf die Molekularmassenverteilung durch unterschiedliche Bruchmechanismen simuliert werden kann. In diesem Modell wird mit Hilfe einer Monte-Carlo-Methode gearbeitet, welche verschiedene Bruchmöglichkeiten der Polymerketten bewertet. Dabei sind für diese Arbeit folgende Abbaumechanismen wichtig:

- Beim Zufallsbruch der Polymerketten wird bei Gleichbehandlung aller Bindungen die Verteilungsfunktion zum einen zu niedrigeren Molekularmassen verschoben und zum anderen entsteht ein Peak bei niedrigen Molekularmassen, der für nicht mehr teilbare Ketten steht. Wenn es einen höheren Anteil der großen Molekularmassen gibt, entsteht eine bimodale und zu kleineren Molekularmassen verschobene Verteilung, mit einem Peak für sehr kleine, nicht mehr teilbare Bruchstücke.
- Beim Midpoint-Bruch der Polymerkette wird das Polymer in der Mitte einer Wiederholungseinheit angegriffen und nicht wie der Name vermuten lässt genau in der Mitte der Polymerkette. Dabei kann der Abbau an jeder beliebigen Stelle der Polymerkette stattfinden. Wenn es zu einem Bruch in der Mitte der Kette kommt oder so das die Kettenlänge nahezu halbiert wird, erhält man bi- oder multimodale Verteilungen, theoretisch mit immer halbierten Molekularmassen im Peakmaximum.
- Die Unzip-Spaltung ist dem Zufallsbruch sehr ähnlich, führt aber dazu, dass die Polymerkette wie ein Reißverschluss aufgetrennt wird, also sehr kleine Bruchstücke entstehen, da das Polymer von den Kettenenden her abgebaut wird. Dies führt sowohl zu einer Verschiebung der Verteilungskurve zu kleineren Molekularmassen als auch zu einer Abnahme der Signalintensität bei den hohen Molekularmassen zugunsten kleinerer Molekularmassen.

Natürlich haben diese Modelle ihre Grenzen und können nur als Hilfsmittel betrachtet werden. Sie liefern aber gute Anhaltspunkte zur Interpretation der hier gemessenen Molekularmassenverteilungen. Ein wichtiger Punkt für die Grenzen des Modells ist die Tatsache, dass die Modellverteilungen immer nur einen charakteristischen Abbau der Polymerkette beschreiben und nicht sich überlagernde Mechanismen. Zur Verifizierung der Modelle gibt es in der Literatur nur die Veröffentlichung von Lawrence und Yamaguchi [89], die gezeigt haben, dass für das reine SPSU, welches auch in dieser Arbeit Verwendung findet, die Modellierung von Bose und Git herangezogen werden kann. Zudem ist unter realen Bedingungen nicht ausgeschlossen, dass es z. B. zu einer chemischen Veränderung oder einem Auswaschen des Polymers kommt, was hier vor allem für die FT-Untersuchungen gilt.

## 2.11 AFM

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope kurz AFM) wurde 1986 in der Arbeitsgruppe von H. Rohrer entwickelt [53]. Bis dahin war es nicht möglich, Topografieaufnahmen von nichtleitfähigen Substanzen im atomaren Bereich zu messen. Nur



von leitfähigen Materialien konnten mittels Rastertunnelmikroskopie Aufnahmen auf atomarer Skala gemessen werden. Die Technik der Rasterkraftmikroskopie hat sich seitdem enorm weiter entwickelt und ist vor allem in der Halbleiterindustrie und auch Biologie ein unverzichtbares Instrument geworden. Auch bei der Charakterisierung von Polymeren ist das AFM mit seinen vielfältigen Einsatzmethoden ein nützliches Instrument zum Verständnis verschiedener Materialeigenschaften geworden. Dabei können mit dem AFM nicht nur die Topografie, sondern auch Materialeigenschaften, wie z. B. Morphologie, Leitfähigkeit, Kapazität und Adhäsionskräfte gemessen werden, sofern das Gerät diese Funktionen unterstützt.

Zur Aufklärung der Membranstruktur und ihrer Veränderung wurden in dieser Arbeit die Topografie und das Phasenbild mithilfe des sogenannten Tapping-Mode aufgenommen. Das genaue Verfahren wird in Kapitel 2.11.2 erläutert. In den letzten Jahren wurden große Fortschritte beim Vermessen von Nafion<sup>®</sup>-Membranen mittels Conductive-Mode erzielt. Hier haben speziell die Arbeitskreise von Prof. R. Hiesgen, Prof. K. A. Friedrich und Prof. E. Roduner großen Anteil daran, dass das Verständnis des Nafion<sup>®</sup>-Systems enorme Fortschritte gemacht hat [54-62]. Zudem sind zwei sehr aktuelle Publikationen zum Thema Degradationsuntersuchungen von Nafion<sup>®</sup>-Systemen mittels AFM und anderer Methoden erschienen [54, 55]. Auch bei den Nafion<sup>®</sup>-Systemen ist erkennbar, dass es zu Veränderungen der Membran kommt.

Diese Arbeit zielt darauf, die Degradation und Morphologieänderung von nicht-Nafion<sup>®</sup>-Systemen zu untersuchen und zudem mit anderen Kenndaten wie Leistung, Molekularmasse, IEC, Wasseraufnahme und Quellung zu verknüpfen.

Dabei ist es jedoch schwierig, aufgrund der hier untersuchten, unterschiedlichen Materialkombinationen absolute quantitative Aussagen zu treffen und mit den Materialeigenschaften in Relation zu setzen (Kapitel 2.11.2).

Im Ergebnis- und Diskussionsteil (Kapitel 4.1.3 und 4.2.3) dieser Arbeit können über die Messung der Tapping-Mode-Signale und über die bekannten Mischungsverhältnisse der Blends Aussagen über die qualitative Änderung der Membranen getroffen werden. Es ist nicht immer eindeutig zuzuordnen, welche Phasenverschiebung zum sauren und welche zum basischen Polymer gehört, man kann aber zumindest sagen, ob sich eine Veränderung der Morphologie vollzogen hat. Gerade die Messung der AFM-Aufnahmen ermöglichten es, die im Ergebnis- und Diskussionsteil gemessenen Daten überhaupt erklären und in Korrelation zu bringen.

### 2.11.1 Tapping-Mode

Der Tapping-Mode ist eine Methode, bei der der AFM-Cantilever mithilfe eines keramischen Piezos in Schwingungen versetzt wird. Dabei hat jeder AFM-Cantilever seine ganz eigene Resonanzfrequenz. Der Tapping-Mode ist dem Non-Contact-Mode ähnlich und erlaubt es, über das Antwortsignal des Cantilevers die Materialeigenschaften einer Probe zu untersuchen. Dabei wird von der Regelungselektronik die angelegte Resonanzfrequenz im freien Raum als Nullpunkt verwendet. Wenn die AFM-Spitze sich nun der Probe nähert, verändert sich die Frequenz des Cantilevers und das System misst diesen Unterschied. Der Gangunterschied zwischen angelegter Frequenz und gemessener Frequenz wird als Phase bezeichnet und charakterisiert wie in der Elektronik die Phase eines periodischen Ausgangs- und Antwortsignals. Je nachdem ob es sich um ein weiches oder hartes Material, repulsive oder attraktive Kräfte handelt, kann man Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften ziehen.

In Näherung kann man formal annehmen, dass es sich bei der schwingenden Spitze des AFM um einen harmonischen Oszillator handelt [108-112], dessen Schwingung man durch folgende Näherung ausdrücken kann:

$$\frac{A_p}{A_f} = \frac{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\beta_c^2 \omega^2}}{\sqrt{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + 4\beta_p^2 \omega^2}} \rightarrow \frac{1}{Q_c} \frac{k_c}{k_p} \quad (2-34)$$

wobei  $A_p$  der Amplitude der durch die Probe gedämpften Schwingung entspricht und  $A_f$  der Amplitude der freien Spitze.  $\omega_0$  ist die freie Resonanzfrequenz des Cantilevers,  $\omega$  ist die angelegte Frequenz und  $\omega_p$  die gemessene verschobene Frequenz, welche durch die Probe verursacht wird.  $\beta_c$  und  $\beta_p$  sind die Dämpfungskoeffizienten des Cantilevers und der Probe. Abgekürzt lässt sich dies dann über die Federkonstanten des Cantilevers  $k_c$  und  $k_p$  der Probe ausdrücken,  $Q_c = \frac{\omega_0}{2\beta_c}$  stellt den Qualitätsfaktor des Cantilevers dar.

Näherungsweise ist dann:

$$\tan \varphi = \frac{2\beta_p \omega}{\omega_p^2 - \omega^2} \rightarrow \frac{2\beta_p m \omega}{k_p} \quad (2-35)$$

und die dazugehörige Phasenverschiebung:

$$\Delta\varphi = \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \frac{2\beta_p m \omega_0}{k_p} \approx \frac{k_p}{k_c} Q_p \quad (2-36)$$

wobei dies nur für schwache Berührungen des Cantilevers mit der Probe gilt, da dann  $Q_p \approx Q_c$  ist. Formel (2-36) enthält dabei wichtige Erkenntnisse:

- Der gemessene Phasenunterschied hängt linear von der Federkonstanten  $k_p$  ab.
- Bei attraktiven Kräften kommt es zu einer negativen Verschiebung der Phase.

- Bei repulsiven Kräften kommt es zu einer positiven Phasenverschiebung.

Prinzipiell ist es so also möglich, mithilfe der Phasenverschiebung Aussagen über die Materialeigenschaften zu treffen. Die Interpretation der gemachten Aufnahmen stellt jedoch einen sehr komplizierten Sachverhalt dar und erfordert ein genaueres Wissen über die Kontaktsteifigkeit, welche vom Elastizitätsmodul der Probe abhängt [108].

Wie sich die Polymere prinzipiell in einem Blend anordnen können und man diese im AFM nachweisen könnte, ist in Abbildung 13 zu sehen, wobei sich diese Darstellungen auf Block-co-Polymere beziehen und nur ein paar Möglichkeiten zeigt.

Dabei ist in Bild a) dargestellt, wie eines der Polymere vom anderen überdeckt wird. Diese Anordnung wäre nur schwer oder gar nicht detektierbar. Die Abbildungen b) und c), sollten bei genügend großen Materialunterschieden der Polymere detektierbar sein, wobei man mittels AFM nur unzureichend sagen kann, welcher der beiden Fälle vorliegen würde, da die Morphologie nur oberflächlich vermessen werden kann.

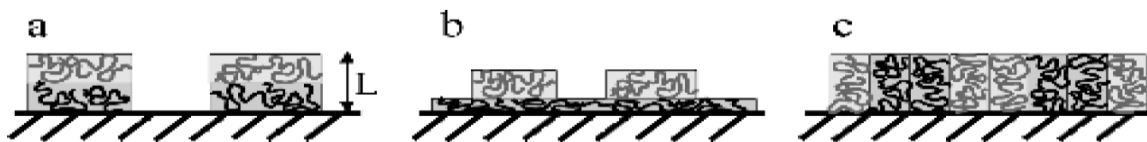


Abbildung 13: Schematische Darstellung, wie sich z. B. bei Block-co-Polymeren Strukturen ausbilden können. a) Parallele Lamellen, b) oberflächige Punkte c) senkrechte Lamellen [108].

Es ist prinzipiell auch bei Polymerblends möglich, dass es zur Ausbildung einer ausgeprägten Morphologie kommt. Dies liegt daran, dass sich die sauren bzw. basischen Polymere erheblich in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden und diese Unterschiede messbar sein sollten. Dies wird deutlich, wenn man sich die Veränderungen der Morphologie und Topografie, der getesteten Membranen in Kapitel 4.1.3 und 4.2.3 ansieht.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Messmethoden

##### 3.1.1 GPC

Bei den hier verwendeten Polymerisationsverfahren der Polykondensation wäre theoretisch ein PDI von 2 zu erwarten, was aber nur bei vollständigem Umsatz gegeben ist. Zudem wird bei der Dialyse bzw. dem Waschen der Polymere, je nachdem welche Dialyseschläuche verwendet werden, der niedermolekulare, wasserlösliche Anteil mit dem Dialysewasser verworfen. Dies führt dazu, dass man schmalere MWD erhält als man theoretisch erwartet.

Zur Bestimmung der mittleren Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  der synthetisierten Polymere wird die Auswertung der Proben auf Basis der Lichtstreuung bzw. RI-Messung mit einer Polystyrolkalibration verwendet. Zur Darstellung der Ergebnisse für die verbesserte Syntheseprozedur wurden sowohl die Lichtstreuungsergebnisse als auch die der konventionellen Kalibration angegeben, da in der Literatur nur Ergebnisse mit RI-Detektor zu finden sind. Die Messungen werden auf dem System Agilent Technologies 1200 Series in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) mit 5 g/l LiBr, einer Probenkonzentration von 2 g/l bei 50°C und einem Fluss von 1 ml/min durchgeführt. Als Detektoren dienen ein Differentialrefraktometer (Shodex RI 71), ein Viskosimeter (PSS ETA-2010) und ein Mehrwinkel-Lichtstreu-Photometer (PSS SLD 7000). Die verwendeten Säulen sind von der Firma Polymer Standards Service GmbH und bestehen aus einer Säulenkombination unterschiedlicher Porositäten, der PSS HighSpeed GRAM, 10  $\mu\text{m}$ , 30 Å und PSS HighSpeed GRAM, 10  $\mu\text{m}$ , 1000 Å.

##### 3.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Für die Messung der AFM-Aufnahmen wurde ein Dimension 3100 der Firma Veeco verwendet. Die Scangröße lag bei  $5 \times 5 \mu\text{m}$  mit  $512 \times 512$  Bildpunkten. Die verwendeten AFM-Cantilever mit der Typenbezeichnung PPP-NCSTPt-10 stammten von der Firma Nanosensors. Die Resonanzfrequenz der Spitzen lag im Bereich von 130-140 kHz.

##### 3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die REM-Aufnahmen wurden ca.  $3 \times 3 \text{ mm}$  große Membranstücke auf einen Probenhalter geklebt und für 14 h im Vakuumtrockenschrank bei 100°C getrocknet. Anschließend wurden die Proben für 3 min mit Gold bedampft. Im REM wurde die größtmögliche Vergrößerung eingestellt, so dass noch ein scharfes Bild zu sehen war. Die Messungen wurden am Institut für Planetologie der Universität Stuttgart an einem CamScan CS44 durchgeführt.

### 3.1.4 Fentons-Test (FT)

Die Fentons-Lösung besteht aus 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 4 mg/l Fe<sup>2+</sup>. Die Membranstücke werden bei 90°C über Nacht getrocknet und dann deren Masse m<sub>0</sub> bestimmt. Die getrockneten Proben werden mit 60 ml der Lösung versetzt und bei 68°C im Umlufttrockenschrank gelagert. Die SÜ-Membranen wurden nach 1, 2 und 6 h aus dem Ofen entnommen, die Lösung sofort abgegossen und mit demineralisiertem Wasser drei Mal gewaschen. Die Membranreste wurden wiederum über Nacht bei 90°C gelagert und anschließend das Restgewicht m<sub>i</sub>(h) der Membranen bestimmt.

Bei den BÜ-Membranen wurden die Proben nach 24, 48 und 120 h Expositionsdauer aus der Fentons-Lösung genommen und die Fentons-Lösung alle 24 h erneuert, da die Lösung nach 24 h keine Radikale mehr enthält [41, 90]. Der Massenverlust berechnet sich zu:

$$\text{Massenverlust} = \left( 100\% - \left( \frac{m_0 - m_i(h)}{m_0} \cdot 100\% \right) \right) \quad (3-1)$$

### 3.1.5 Ionenaustauscherkapazität (IEC)

Die Ionenaustauscherkapazitäten (IEC<sub>direkt</sub> und IEC<sub>total</sub>) der sulfonierten Polymere und Blendmembranen werden mittels Neutralisationstitrations bestimmt. Hierfür wird von den Polymeren bzw. den daraus hergestellten Blendmembranen eine genau abgewogene Menge in der H<sup>+</sup>-Form für 24 h in einer gesättigten Natriumchloridlösung eingelegt. Die freigesetzten Protonen werden mit 0,1 M NaOH titriert und damit die Stoffmenge an Sulfonatgruppen zur eingewogenen Masse der Membran in Relation gesetzt (IEC<sub>direkt</sub> in [mmol/g]). Danach wird ein definierter Überschuss an 0,1 M NaOH zugefügt und die entstandene Lösung mit 0,1 M HCl zurücktitriert (IEC<sub>total</sub> in [mmol/g]).

Die direkte Ionenaustauscherkapazität (IEC<sub>direkt</sub>) erfasst hierbei nur die Sulfonsäuregruppen des Ionomers oder der ionisch vernetzten Blendmembran, die zur Ausbildung der Ionenkanäle zur Verfügung stehen und somit einen Beitrag zur Protonenleitfähigkeit leisten können. Die gesamte Ionenaustauscherkapazität (IEC<sub>total</sub>) erfasst auch die Sulfonsäuregruppen, die durch Wechselwirkungen der ionischen Vernetzung in der Blendmembran (z. B. Säure-Base-Wechselwirkungen) bei pH ≤ 7 geblockt sind. Ebenfalls werden die Sulfonsäuregruppen erfasst, die in sogenannten „dead end“ Poren liegen und nicht für den Protonentransport in der Membran zur Verfügung stehen.

### 3.1.6 Wasseraufnahme und Quellung

Zunächst wird die Membran bei 90 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und deren Nullwert für Gewicht ( $m_0$ ) und Länge ( $l_0$ ) bestimmt. Die Wasseraufnahme (WU) der Membranen wird bestimmt, indem die Membran in Wasser bei definierten Temperaturen (25°C und 90°C) für 24 h equilibriert wird. Die Membran wird danach aus dem Wasser entnommen, oberflächlich anhaftendes Wasser abgewischt und sofort gewogen ( $m_i(T)$ ) bzw. ihre Länge ( $l_i(T)$ ) ermittelt. Die Wasseraufnahme ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$WU = \frac{m_i(T) - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (3-2)$$

Die Quellung entspricht der prozentualen Zunahme der Länge der Membran:

$$\text{Quellung} = \frac{l_i(T) - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad (3-3)$$

### 3.1.7 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Polymere und Blendmembranen wird mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bei einer Heizrate von 20°C/min in sauerstoffreicher Atmosphäre (65 -70% O<sub>2</sub>, 35-30% N<sub>2</sub>) bestimmt (Netzsch STA 449C Jupiter). Der Beginn der Zersetzung wird bei den sulfonierten Polymeren und deren Blends durch die Messung der Zersetzungsgase mit einem über eine beheizte Transferleitung gekoppelten FTIR-Spektrometer (Nicolet Nexus) untersucht. Hierbei wird die asymmetrische Streckschwingung der S=O-Bindung (1352-1342 cm<sup>-1</sup>) gemessen, die die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe ( $T_{\text{SO}_3\text{H}}$ ) kennzeichnet. Zudem kann man über den CO-Peak die Zersetzung des Polymerrückgrats bestimmen.

### 3.1.8 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Blendmembranen wird die Elementaranalyse (EA) verwendet. Sie kann Auskunft darüber geben, ob sich bei der Degradation der Membran die chemische Zusammensetzung der Membranen ändert. Über die Änderung der Zusammensetzung lassen sich Rückschlüsse ziehen, welches der Polymere degradiert hat. Die Membranen wurden auf ihren prozentualen Gehalt an C, H, N, S, F (nur für fluorierte Systeme) untersucht. Die EA-Messungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

### 3.1.9 Strom-Spannungskennlinie (UI-Kennlinie)

Die aussagekräftigste Methode zur Charakterisierung von Brennstoffzellenmembranen ist die Messung der UI-Kennlinie. Diese wird in einem Diagramm als Kurve der Zellspannung über Strom oder Stromdichte aufgetragen. Die UI-Kennlinie beschreibt dabei direkt das Leistungsverhalten der MEA in der Zelle. Um die Vergleichbarkeit der Kennlinien zu gewährleisten, ist es notwendig, möglichst gleichbleibende Betriebsbedingungen einzuhalten. Für den Temperaturbereich von  $-20^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$  werden hauptsächlich Brennstoffzellenmembranen mit Sulfonsäuregruppen als Protonenleiter verwendet. Diese zeigen in diesem Bereich die besten Resultate und können auch nicht „ausbluten“ wie MT-Membranen [139]. Im Gegensatz zu diesen Membranen ist bei MT-Membranen die Phosphorsäure der Protonenleiter und die Polymermembran dient dabei als Matrix.

Alle BÜ-Membranen für MT-Anwendungen wurden bei der Dotierung mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gleich behandelt. Zunächst wurden die  $7 \times 7$  cm großen Membranen für 1 h bei  $130^{\circ}\text{C}$  im Umluftofen getrocknet, dann gewogen, ihre Länge bestimmt und danach in einer Petrischale vollständig mit Phosphorsäure bedeckt. Die Schale wurde für 30 min in den bei  $130^{\circ}\text{C}$  vorgeheizten Ofen gestellt, dann wieder entnommen und für 30 min abgekühlt. Die nun dotierte Membran wurde durch Abwischen der Membranoberfläche von überschüssiger Phosphorsäure befreit, erneut gewogen und die Längenänderung bestimmt.

Die hier hergestellten Säureüberschussmembranen sollten alle für mindestens 96 h unter denselben Betriebsbedingungen auf ihr Degradationsverhalten in der BZ untersucht werden. Bei den BÜ-Blends lag der Schwerpunkt der Messungen auf der Temperaturabhängigkeit. Im Einzelnen wurden folgende Parameter gewählt:

- Alle Säureüberschussmembranen wurden auf einen theoretischen IEC von  $1,35$  mmol/g geblendet.
- Die Basenüberschussmembranen wurden im Gewichtsverhältnis 30% saures Polymer und 70% basisches Polymer angesetzt.
- Alle Membranen wurden aus 10 Gew.%igen Lösungen auf einer Glasplatte und mit einer Rakel mit einer Spaltbreite von  $0,7$  mm gerakelt und in einen bei  $100^{\circ}\text{C}$  vorgeheizten Umluftofen gelegt. In diesem wurde für eine Stunde bei  $100^{\circ}\text{C}$  das DMAc abgedampft, dann auf  $130^{\circ}\text{C}$  für 2 h erhöht, um alle Lösungsmittelreste zu entfernen. Die fertigen Membranen wurden auf Raumtemperatur abgekühlt und mit der Glasplatte in ein Wasserbad eingelegt, um die Membran abzulösen.

- Anschließend wurden alle Membranen für 48 h bei 90°C in 10 Gew.%ige HCl eingelegt um Kaliumionen gegen  $H^+$  auszutauschen, Lösungsmittelreste und restliche basische Hilfsreagenzen zu entfernen. Danach wurden die Membranen für 48 h bei 90°C in destilliertem Wasser gewaschen und das Wasser dreimal am Tag gewechselt.
- Aktive Membranoberfläche 25 cm<sup>2</sup>.
- Standard GDE's der Firma Johnson Matthey mit einer Katalysatorbeladung von 0,5 mg Pt/cm<sup>2</sup> für die SÜ-Systeme.
- Standard GDE's der Firma Johnson Matthey mit einer Katalysatorbeladung von 2,5 mg Pt-Rt/cm<sup>2</sup> an der Anode und 3,0 mg Pt/cm<sup>2</sup> an der Kathode für die BÜ-Systeme.

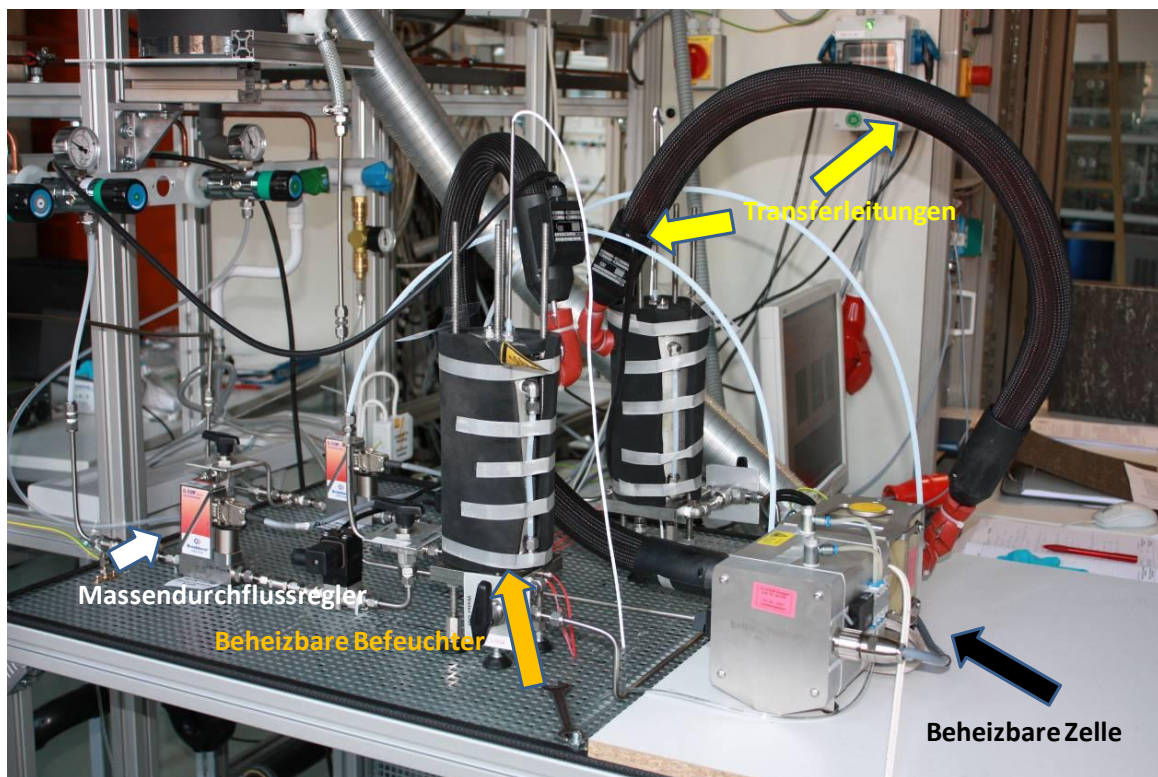


Abbildung 14: Brennstoffzellenteststand am ICVT.

Der Teststand in Abbildung 14 besteht aus einer kommerziellen Zelle der Firma Deditec, die theoretisch sowohl für  $H_2$ , DMFC, NT- und MT-Anwendungen geeignet ist, wobei für die Dissertation nur der  $H_2$  Betrieb anodenseitig und mit synthetischer Luft auf der Kathodenseite vermessen wurde. Der Anpressdruck der GDE auf die Membran in der Zelle kann über ein Ventil gesteuert werden, was gleichbleibende Versuchsbedingungen garantiert. Er wurde auf 1,5 bar festgelegt. Zudem ist die Zelle beheizbar und wurde bei einer Temperatur von 72°C betrieben. Die Gase wurden über ein Befeuchtersystem, welches beheizbar ist, befeuchtet und



über temperierbare Transferleitungen zur MEA geleitet. Dabei wurde der Fluss der Gase über Massendurchflussregler so eingestellt, dass mit einem Lambda von 1,5 (gibt das Verhältnis von Luft zu Brennstoff an) gefahren wurde.

Alle BZ-Tests wurden im potentiostatischen Betrieb vermessen.

### **3.1.9.1 Potentiostatischer Betrieb**

Beim potentiostatischen Betrieb wird das Potenzial der Zelle konstant gehalten. Sämtliche Membranen wurden bei 0,5 V betrieben und pro Tag eine UI-Kennlinie aufgenommen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass man an den sich ändernden Strömen einen veränderten Widerstand in der MEA beobachten kann. Ein weiterer Punkt sind sicherheitstechnische Überlegungen, die im nächsten Unterkapitel beleuchtet werden.

### **3.1.9.2 Galvanostatischer Betrieb**

Beim galvanostatischen Betrieb wird der Strom durch die elektrische Last konstant gehalten, indem die Spannung so eingestellt wird, dass der vorgegebene Strom erreicht wird. Wenn die Brennstoffzelle den an der Last eingestellten Strom nicht liefern kann, versucht diese den Strom anders zu erhalten. Dadurch kann es am Teststand dazu kommen, dass das ganze System umgepolt wird und die Zelle nicht länger als Brennstoffzelle betreiben wird, sondern im Elektrolysebetrieb arbeitet. Dies würde dazu führen, dass sich in der Zelle befindliches Wasser in  $H_2$  und  $O_2$  aufspalten würde und es unter Umständen zu einer Knallgasreaktion kommen kann.

## 3.2 Synthesen und Charakterisierung

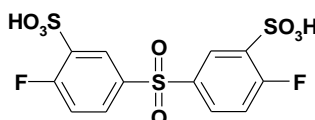
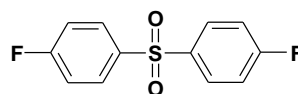
### 3.2.1 Synthese des sulfonierten Monomer *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SDFDPS)

#### 1. Sulfonierung des Monomers DFDPS

30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SO<sub>3</sub>)

110°C 4,5h

120°C 2,5h

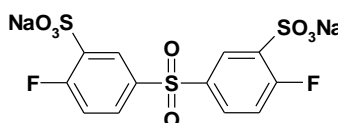


#### 2. Extraktion des sulfonierten Monomers

Eis, H<sub>2</sub>O, NaCl

Neutralisation auf pH 7

Filtration des Produkts SDFDPS



#### 3. Reinigungsschritte

- 1. Schritt Umkristallisation in Ethanol/H<sub>2</sub>O (8:1 Vol.), 100°C, heiß filtrieren, 2 h abkühlen, filtrieren, trocknen
- 2. Schritt Umkristallisation in Ethanol/H<sub>2</sub>O (8:2 Vol.), 100°C, heiß filtrieren, 2 h abkühlen, filtrieren, trocknen

Abbildung 15: Syntheseübersicht des sulfonierten Monomers SDFDPS.

Die Synthese von *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat zur anschließenden Verwendung in den Polykondensationsreaktionen, erfolgt nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren und ist in Abbildung 15 dargestellt [35, 36].

Das unsulfonierte Monomer Difluorodiphenylsulfon (DFDPS) wird bei 65°C im Vakuum für 12 h getrocknet. 25,00 g DFDPS werden mit 60 ml rauchender Schwefelsäure (30% SO<sub>3</sub>) bei 110°C für 4,5 h und dann bei 120°C für weitere 2 h gerührt. Diese Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und dann in 500 g Eis abgegossen.

Nach Zugabe von 150 g NaCl wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und in 500 ml Wasser gelöst. Die stark saure Lösung wird nun mit NaOH auf pH 7 neutralisiert. Danach werden weitere 150 g NaCl zugegeben, das ausgefallene Produkt abfiltriert und das pH-neutrale Produkt über Nacht im Umluftofen bei 130°C getrocknet.

Anschließend wird das Produkt/Salzgemisch in einem Dreihalskolben mit einer Ethanol/Wasser Mischung von 8/1, bei 100°C im Rückfluss für 2 h gekocht und heiß abfiltriert. Dabei löst sich nur ein Teil des überschüssigen NaCl im Wasseranteil, und überschüssiges NaCl bleibt im Filter zurück. Die abfiltrierte Lösung wird nun langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass das sulfonierte Monomer SDFDPS auskristallisieren kann

und noch verbliebenes NaCl in der Ethanol/Wasser Mischung zurückbleibt, welche abfiltriert wird. Der Umkristallisationsschritt muss noch ein zweites Mal mit einer Mischung 8/2 Ethanol/Wasser durchgeführt werden, um ein möglichst reines Produkt mit einem Rest-Chlorgehalt unter 0,5 Gew.% zu erhalten.

Da beim Umkristallisieren jedoch ein Teil des Produktes in der Lösung zurückbleibt und es dadurch zu erheblichen Verlusten des teuren Monomers kommt, wurde, wie im nächsten Kapitel beschrieben, auf die Umkristallisation verzichtet. Somit konnte das Verfahren zur Herstellung des sulfonierten Monomers stark vereinfacht werden und die Kosten und der Arbeitsaufwand im Hinblick auf eine mögliche Technisierung des Prozesses signifikant reduziert werden. Hierzu ist eine Veröffentlichung in Arbeit.

### **3.2.2 Optimierung der Monomersynthese**

Im Rahmen der Arbeit stellte sich die Frage, inwieweit die Nebenprodukte der Monomerherstellung einen Einfluss auf die Polykondensationsreaktion haben. Zudem ist es von Vorteil, eine mögliche Technisierung bei der Validierung geeigneter Methoden und Parameter zur Synthese von Polymeren im industriellen Maßstab im Auge zu behalten. Die Technisierung wird umso schwieriger und damit unrentabler, umso mehr Arbeitsschritte oder Materialverluste vorhanden sind.

In dieser Arbeit kann eindeutig gezeigt werden, dass die beiden Umkristallisationsschritte, welche in den Literaturangaben [35, 37] zur Monomersynthese und der Polymersynthese Verwendung finden, nicht zwingend erforderlich sind, da das gebildete NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der nachfolgenden Polykondensationsreaktion keinen Einfluss auf die Reaktion hat. Der einzig relevante Parameter hierbei ist die Kenntnis über den prozentualen Anteil der Verunreinigungen. In den Kapiteln 3.2.3 und 3.2.5 wird gezeigt, dass diese Hypothese richtig war und durch die weiter entwickelte Synthesevorschrift die Molekularmassen signifikant erhöht werden konnten.

#### **3.2.2.1 Bestimmung des Verunreinigungsgrades**

In Publikationen über alternative Membranmaterialien für Nafion<sup>®</sup>, in denen SDFDPS als protonenleitende Komponente verwendet wird, ist angegeben, dass die Umkristallisationsschritte zwingend durchgeführt werden müssen. Die Umkristallisation ist, wie schon erwähnt, nicht nötig, solange die Menge und Art der Verunreinigungen bekannt ist und diese keinen negativen Einfluss auf die weitere Reaktion haben. Die beiden Hauptverunreinigungen der

Monomersynthese sind NaCl, welches zum Ausfällen des SDFDPS benötigt wird, und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welches durch die Neutralisation der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaOH entsteht.

Zur Bestimmung des NaCl-Gehalts wurde der Chlorgehalt mittels Elementaranalyse bestimmt.

Für die Bestimmung des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Anteils wurde das wasserlösliche Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Hilfe von BaCl<sub>2</sub>, welches die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Ionen als BaSO<sub>4</sub> ausfällt, bestimmt. Dies ist möglich, da die SO<sub>3</sub>H-Gruppe des SDFDPS nur einfach geladen ist, so dass nur BaSO<sub>4</sub> ausfallen kann, aber kein schwer lösliches SDFDPS-Ba-Salz.

Zur Bestimmung der Verunreinigungen wurde 0,1448 g SDFDPS in 2,0990 g H<sub>2</sub>O gelöst und dieser Lösung 2,2506 g BaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mit 8 Gew% BaCl<sub>2</sub> zugegeben. Das ausgefällte BaSO<sub>4</sub> wurde über ein 595 Filterpapier abfiltriert und gewaschen. Anschließend wurde das BaSO<sub>4</sub> bei 130°C für 3 h im Umluftofen getrocknet und gewogen. Der Anteil an BaSO<sub>4</sub> ergab sich zu 0,0205 g, was einer Stoffmenge von  $n_{\text{BaSO}_4} = 0,0984$  mmol entspricht. Über die Stoffmengenbeziehung

$$n_{\text{BaSO}_4} = n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (3-4)$$

und der Molekularmasse von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man somit 0,0140 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Verunreinigung, was 9,7 Gew% entspricht.

Mittels Elementaranalyse wurde der Chlorgehalt zu 9,3 Gew.% bestimmt und darüber dann der NaCl Gehalt berechnet werden. Mit den 9,3 Gew.% Cl<sup>-</sup> ergibt sich eine Stoffmenge von  $n_{\text{Cl}^-} = 0,26$  mmol an Cl<sup>-</sup>. Wiederum über die Stoffmengenbeziehung

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Na}^+} \quad (3-5)$$

erhält man so einen Gehalt von 0,006 g Na<sup>+</sup>-Ionen auf 0,1000 g SDFDPS. Das entspricht einer Verunreinigung mit NaCl von 15,3 Gew.%. Damit ergibt sich eine Gesamtverunreinigung von 24,9 Gew.% durch NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Mit der Bestimmung der Gesamtverunreinigungen kann nun die Ausbeute der Sulfonierung von DFDPS zu SDFDPS bestimmt werden. Ohne Umkristallisation erhält man eine Ausbeute von 96% SDFDPS und mit Verwendung beider Umkristallisationsschritten lediglich eine Ausbeute von 65%.

### 3.2.3 Optimierung und Erweiterung der Synthesvorschrift für SPSU-BP-50

Wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, stellte sich bei näherer Betrachtung der Reaktion die Frage, was mit dem gebildeten H<sub>2</sub>O in der Reaktion passiert und wie sich dieses auf die Polykondensation auswirkt. Dabei wurde der Schluss gezogen, dass die beschriebene

Wasserbildung und die damit verbundene Bildung von KOH zu Problemen in der Polykondensationsreaktion führen können. Die Vermutung lag nahe, dass es durch Bildung von KOH zu einer Substitution des Halogens durch OH am Aromaten kommt und dies der limitierende Faktor ist, um höhere Molekularmassen zu erzielen:



Die Monomere für die Polykondensation des SPSU werden in einem definierten stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, welches 1:1 aus halogeniertem zu OH terminierten Monomer besteht. Dieses Monomerverhältnis wird durch die Bildung der KOH gestört, indem bei dem mit einem Halogen endständig besetzten Monomer das Halogen durch ein OH ersetzt werden kann. Dieser Monomerbaustein kann somit nicht mehr an der Reaktion teilnehmen. Durch die Substitution erhält man schlussendlich eine Erhöhung der Konzentration an OH terminierten Kettenenden und das experimentelle Monomerverhältnis stimmt nicht mehr mit dem theoretischen überein. Wenn alle halogenierten Monomere verbraucht wurden, ist ein weiteres Kettenwachstum nicht mehr möglich.

Die Theorie der OH-Substitution der halogenierten Monomere in alkalischer Umgebung wurde experimentell von Katica Krajinovic, mittels NMR-Untersuchung bestätigt [44]. Das Phänomen machte sich in ihrer Arbeit dadurch bemerkbar, dass es bei der Synthese von hydrophilen Block-Co-Polymeren zu kürzeren Kettenlängen führte, als theoretisch zu erwarten war. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die Substitution des Halogens am Aromaten, durch eine OH-Gruppe nur an der sulfonierten Form des Monomers stattfindet, was mit der aktivierenden Wirkung der SO<sub>3</sub>H-Gruppe auf das Fluor zusammenhängt.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde das stöchiometrische Verhältnis dahin gehend verändert, dass der Anteil am sulfonierten halogenierten Monomer erhöht wurde. Die veränderte Stöchiometrie hat den positiven Effekt, dass sich die Molekularmassen gegenüber den Literaturwerten um einen Faktor 6-12 erhöht haben, wenn die Auswertung mittels konventioneller Kalibration durchgeführt wird, bzw. einen Faktor 2, wenn man die Auswertung mittels Lichtstredetektion vornimmt. Im Bezug zur Literatur müssen die Werte der konventionellen Kalibration herangezogen werden, da es in der Literatur für Lichtstremessungen keine Vergleichswerte gibt. In Tabelle 1, in Kapitel 3.2.5 werden Literaturwerte mit eigenen Messungen verglichen.

Zu den einzelnen Auswertungsmethoden der GPC und welche Methode aus welchen Gründen verwendet wurde, kann in Kapitel 2.10 nachgelesen werden. Zudem muss man anmerken,

dass in der Literatur meist nur die Rede von hohen Molekularmassen ist, dass aber keine gemessenen Daten dazu angegeben werden [37].

Diese Publikationen stützen sich höchstwahrscheinlich auf die Tatsache, dass das Polymer filmbildend ist. Publikationen in denen Molekularmassen angegeben sind, beziehen sich wiederum auf Relativmessungen mit RI- oder UV-Detektoren, bei denen die Molekularmasse bestimmt wird, indem eine Kalibration mit Polystyrol verwendet wird (Kap.2.10).

### 3.2.4 Synthese von SPSU-BP-50 (Standard-SPSU)

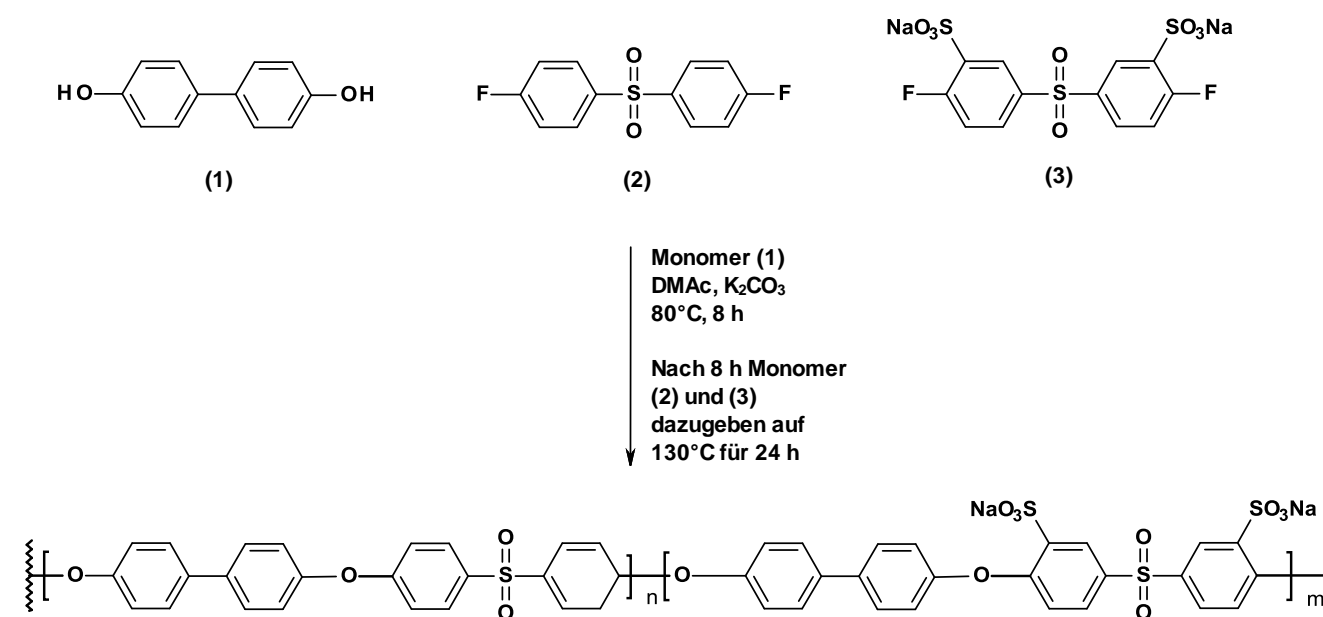


Abbildung 16: Syntheschema des Standard-SPSU's.

Berechnung der Einwaagen:

4,4'-Dihydroxybiphenyl	(DFDPS)	(SDFDPS)
M [g/mol]:	186,21	254,25
Reinheit [%]:	99	99
Mol. Verhält.:	0,08	0,04
Einwaage [g]:	14,8968	10,2728
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :	33,12 g (3eq.)	
DMAc:	400 ml (10 Gew.%)	

**Durchführung:**

Als Lösungsmittel wird wasserfreies DMAc, ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet.

4,4'-Dihydroxybiphenyl,  $K_2CO_3$ , Difluorodiphenylsulfon (DFDPS) und *di*-Natrium-4,4'-difluorodiphenylsulfon-3,3'-disulfonat (SDFDPS) werden bei 90°C im Vakuumofen über Nacht getrocknet.

Das 4,4'-Dihydroxybiphenyl wird auf 0,1 mg genau eingewogen und in einen Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Argon Schutzgas und einem Rückflusskühler überführt und in 200 ml DMAc gelöst. Nach dem Lösen wird das  $K_2CO_3$  zugegeben und für 6 h bei 100°C gerührt. Nach 6 h wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Komponenten DFDPS und SDFDPS, welche in 150 ml DMAc gelöst wurden, hinzugegeben. Um alles zu überführen, wird zwei Mal mit 25 ml DMAc nachgespült.

Anschließend wird die Temperatur auf 130°C erhöht und für 24 h unter Argon Atmosphäre gerührt. Dabei wechselt die Farbe von leicht gelb zu graubraun.

Nach 24 h wird das Polymer in Isopropanol ausgefällt und solange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis ein neutraler pH erreicht ist, um die nicht abreagierten Monomere, Oligomere und das überschüssige Kaliumkarbonat herauszuwaschen.

Abschließend wird das Polymer filtriert und bei 130°C im Umluftofen getrocknet. 100 mg des getrockneten Polymers wurden in DMAc gelöst und ein Film daraus gegossen. Der Film hatte eine Dicke von 20  $\mu\text{m}$ , wurde für 48 h bei 90°C in HCl eingelegt und anschließend bis pH 7 gewaschen, um die Werte für die IEC, Quellung, Wasseraufnahme und Molekularmassenverteilung zu bestimmen.

Die Menge an Polymer betrug 38 g, was einer Ausbeute von 87% entspricht.

**3.2.5 Synthese des hochmolekularen SPSU-BP-50 (HM-SPSU)**

Im Vergleich zur Standardsynthese des SPSU-BP-50, wurde der Reaktionslösung ein stöchiometrischer Überschuss von 37,5% an SDFDPS zugegeben. Da zum Zeitpunkt der Syntheseoptimierung nicht klar war, ob jedes Wassermolekül zu KOH und diese mit SDFDPS und DFDPS weiter reagiert, wurde ein Umsatz von 100% angenommen. Der molare Anteil des OH terminierten Monomers an der Reaktion beträgt 50%, wobei beide Seiten substituiert werden müssen, um ein  $H_2O$  zu bilden. Bei der Reaktion von  $K_2CO_3$  mit  $H_2O$  zu KOH wird wiederum ein  $KHCO_3$  gebildet, was wiederum nach zwei Mal stattfindender Reaktion zu 2  $KHCO_3$  führt und dieses ebenfalls ein  $H_2O$  Molekül bildet. Unter der Annahme, dass durch die Kettenwachstumsreaktion entstandene KOH vollständig weiter reagiert, kommt man so auf einen Überschuss von 37,5% an SDFDPS.

$$0,5 \text{ mol} \cdot 0,5 + 0,25 \text{ mol} \cdot 0,5 = 0,375 \text{ mol} \quad (3-7)$$

Durch die Ergebnisse aus der Arbeit von Frau Krajinovic [44], in der eindeutig gezeigt wurde, dass nur beim SDFDPS das Fluor ersetzt wird, konnte durch weitere Syntheseoptimierung der Überschuss auf 15% gesenkt werden. Zudem ist es möglich, anstatt des teuren SDFDPS das sehr viel günstigere DFDPS als Kettenverlängerer zu verwenden.

Alle im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Membranen mit dem hochmolekularen Polymer wurden aus der Charge mit dem 37,5%igen Überschuss hergestellt. Ansonsten wurden die Synthesebedingungen nicht verändert. Ein weiterer Vorteil, DFDPS oder SDFDPS als Kettenverlängerer zu verwenden ist, dass man monomodale Molekularmassendistributionen erhält. Es könnte theoretisch auch Decafluorobiphenyl verwendet werden. Dabei erhöht sich zwar ebenfalls die Molekularmasse, aber man erhält bimodale Verteilungskurven oder ein komplett vernetztes und damit unlösliches Polymer.

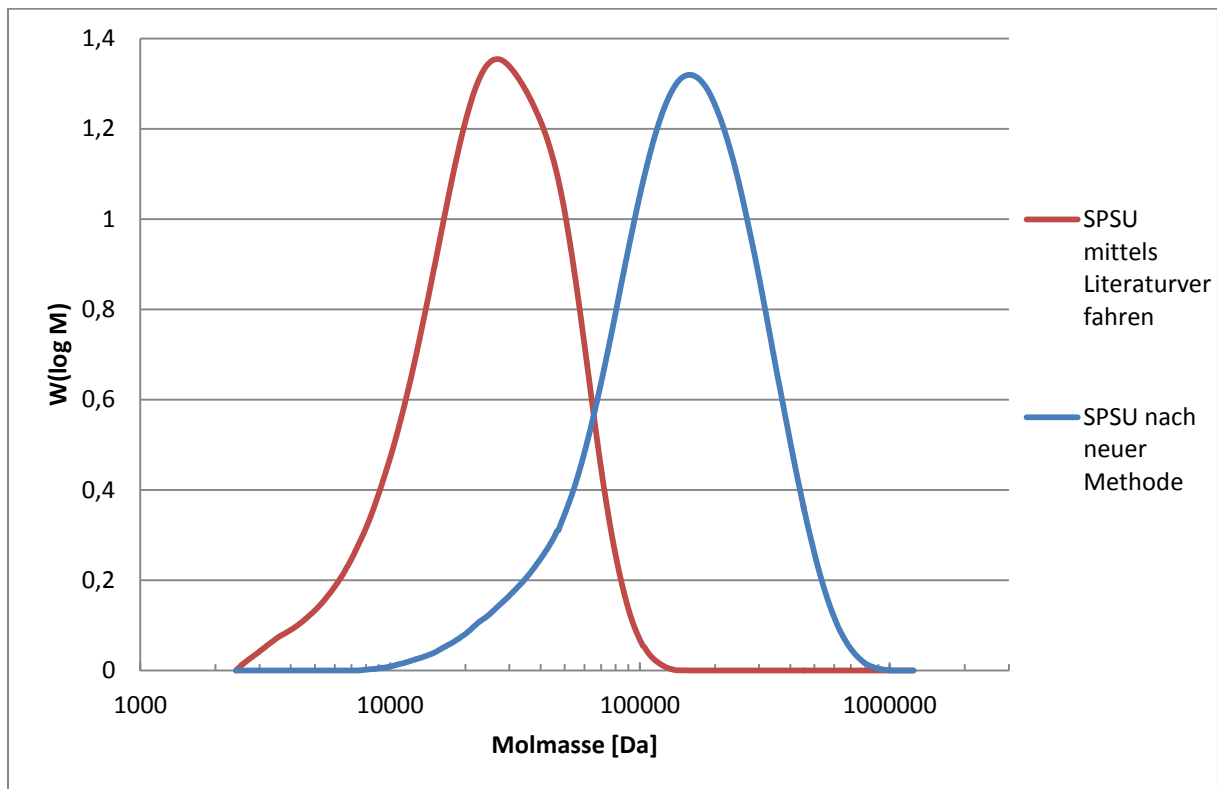


Abbildung 17: GPC-Molekularmassendistributionen des Standard-SPSU (rot) und HM-SPSU (blau).

In Abbildung 17 sind die Molekularmassendistributionen der beiden chemisch identischen SPSU's abgebildet. Man erkennt eine massive Verschiebung der Verteilungskurve zu höheren Molekularmassen für das nach der optimierten Synthese hergestellte SPSU.



Tabelle 1: Molekularmassenmittelwerte aus der Literatur und den eigenen Messungen, rot das Standard-SPSU (Kap. 3.2.5) und blau das HM-SPSU (Kap. 3.2.6) mittels RI (konventionelle Kalibration) und LS (Lichtstreuung).

	RI $M_w$ [Da]	RI $M_n$ [Da]	LS $M_w$ [Da]	LS $M_n$ [Da]
<b>Standard-SPSU</b>	<b>67 000</b>	<b>41 000</b>	<b>36 000</b>	<b>25 000</b>
<b>HM-SPSU</b>	<b>520 000</b>	<b>227 000</b>	<b>202 000</b>	<b>122 000</b>
Mc Grath [19, 35]	34 000 - 65 000	33 000	-	-

In Tabelle 1 ist in rot und blau ein Vergleich der Molekularmassenmittelwerte der eigenen Synthesen mit Literaturwerten aufgeführt. Es gibt zwar Arbeitsgruppen, die sich mit der Synthese dieses Polymers beschäftigen, aber eine fundierte Datenbasis, vor allem was Molekularmassenangaben betrifft, fehlt. Es werden zwar zum Teil über Viskositätsmessungen berechnete Molekularmassen angegeben, aber keine Verteilungskurven, über deren Form sich die Materialeigenschaften besser abschätzen lassen. An den Zahlenwerten in Tabelle 1 und der MWD in Abbildung 17 kann man deutlich die Erhöhung der Molekularmasse durch die optimierte Syntheseprozedur sehen. Der PDI für das Standard-SPSU mittels RI ist mit 1,63 besser als der des HM-SPSU, welcher 2,29 beträgt. Das liegt daran, dass beim Standard-SPSU die kleinen Moleküle beim Reinigen des Polymers ausgewaschen und mit der Waschlösung verworfen wurden. Bei der Auswertung mit dem LS liegen die PDI's bei 1,44 bzw. 1,63, woran man bereits sehen kann, dass der LS die kleinen Molekularmassen nicht erfasst und somit auch nicht in die Berechnung von  $M_w$  und  $M_n$  einfließen. Der engere PDI bedeutet, dass die Verteilung der Molekularmassen einheitlicher ist als beim HM-SPSU, also der Unterschied zwischen  $M_w$  und  $M_n$  nicht so groß ist.

Die mit Hilfe der ACD-Software berechnete Länge einer Wiederholungseinheit mit 50% unsulfoniertem Anteil ist 46,3 Å und 23,0 Å wenn man nur die mit m bezeichnete Wiederholungseinheit in Abbildung 16 betrachtet. Der Abstand zwischen den Sulfonsäuregruppen kann theoretisch je nach Stellung im Raum zwischen 10,8 und 13,5 Å variieren.

## 3.2.6 Synthese von SFS028

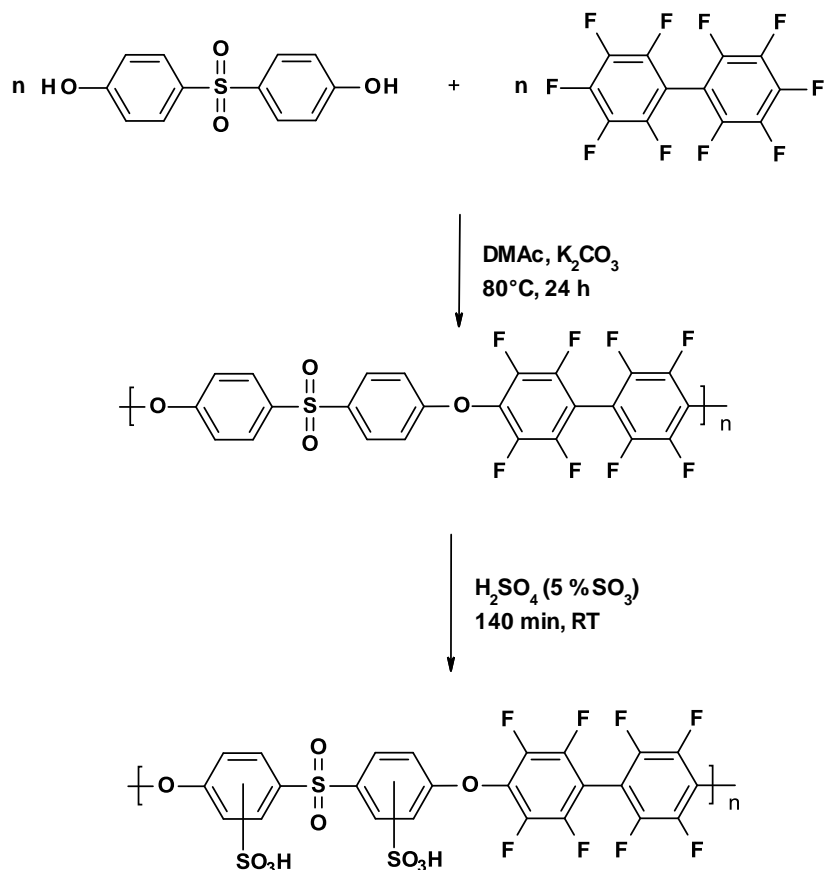
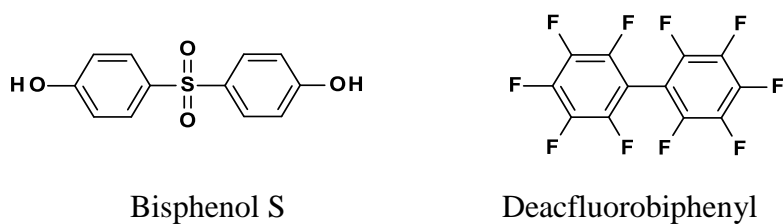


Abbildung 18: Syntheschema von SFS028.

Berechnung der Einwaagen:



M [g/mol]:	250,27	334,12
Reinheit [%]:	unbekannt	99
Mol. Verhältnis:	0,1102	0,1126
Einwaage [g]:	27,5798	37,6264

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 42,5067 g (2,8 eq.)

DMAc: 707 ml (9 Gew.%)

Durchführung nach [107]:

Decafluorobiphenyl, Bisphenol S und Kaliumcarbonat werden bei 90°C im Vakuumofen über Nacht getrocknet.

37,6264 g (0,1126 mol) Decafluorobiphenyl, 27,5798 g (0,1102 mol) Bisphenol S und 42,5067 g (308,28 mmol) Kaliumkarbonat werden in einen Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Argon, Schutzgas und einem Rückflusskühler überführt, in 707 ml DMAc gelöst und 24 h auf 80°C erwärmt. Man gibt die Reaktionslösung tropfenweise in eine Mischung aus Wasser und 10 Gew.% HCl. Schließlich filtrierte man den weißen Niederschlag ab, wäscht diesen solange mit Wasser, bis er pH-neutral ist, und trocknet das Polymer schließlich bei 130°C im Umluftofen. Das unsulfonierte Polymer wurde mit einer Ausbeute von 94% hergestellt.

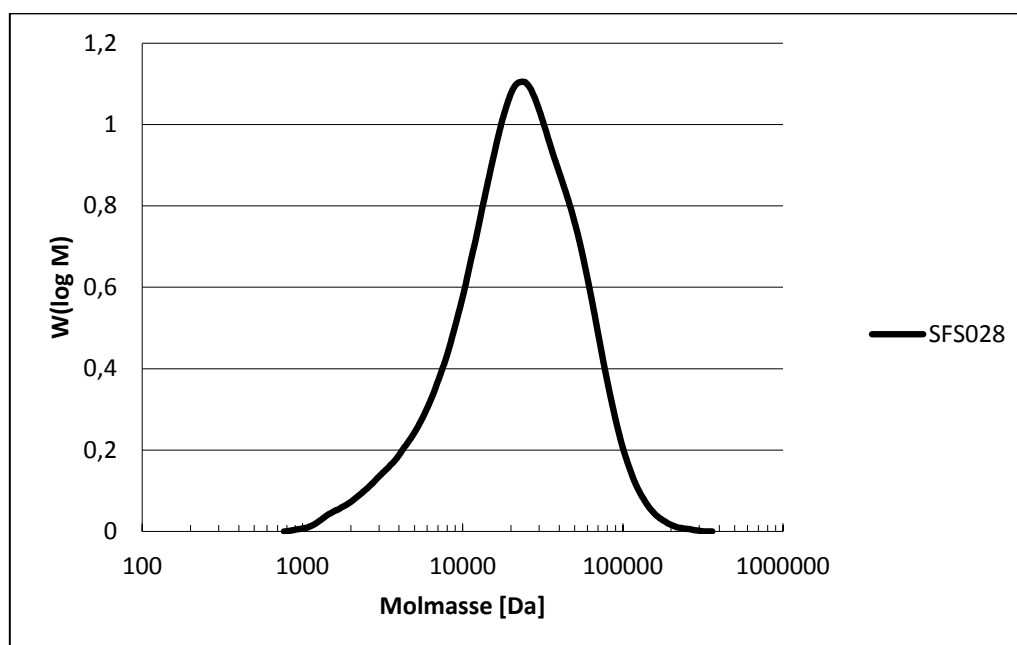


Abbildung 19: Molekularmassenverteilung des SFS028.

37,00 g des unsulfonierten Polymer werden in 820 ml rauchender Schwefelsäure (65%  $\text{SO}_3$ ) gelöst. Die Lösung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird dann vorsichtig auf 2000 g Eis gegossen und anschließend dialysiert. Nach der Dialyse auf pH-Neutralität wird das restliche Lösungsmittel und Wasser bei 130°C im Umluft-Trockenschrank abgedampft. Aus dem Ansatz erhielt man das sulfonierte Polymer mit einer Ausbeute von 78%.

Die MWD des Polymers in ist Abbildung 19 zu sehen. Das Polymer, zeigte aufgrund einer zu niedrigen Molekularmasse von  $M_w$  30 400 g/mol und  $M_n$  13 000 g/mol, keine guten Filmbildungseigenschaften und wurde aus diesem Grund nur für die Herstellung der

Mitteltemperaturbrennstoffzellenmembranen (BÜ) verwendet. Die BÜ-Membranen wurden trotz schlechter Filmbildungseigenschaften hergestellt. Dabei ist die Annahme, dass sich durch das Einbringen der Fluorgruppen die chemische Stabilität des sauren Polymers gegenüber den nicht fluorierten erhöht. Durch die ionische Vernetzung sollte das Polymer stabil in der PBI-Matrix, welche gute Filmbildungseigenschaft hat, eingebunden sein. Die SÜ-Membranen für die Niedertemperaturanwendungen waren, aufgrund der zu niedrigen Molekularmasse, nicht stabil und wurden nicht getestet. Die aus der ACD-Software berechnete Länge einer Wiederholungseinheit beträgt 21,6 Å und der Abstand zwischen den Sulfonsäuregruppen kann je nach Stellung im Raum zwischen 2,6 und 8,1 Å liegen.

### 3.2.7 Synthese von SFS001

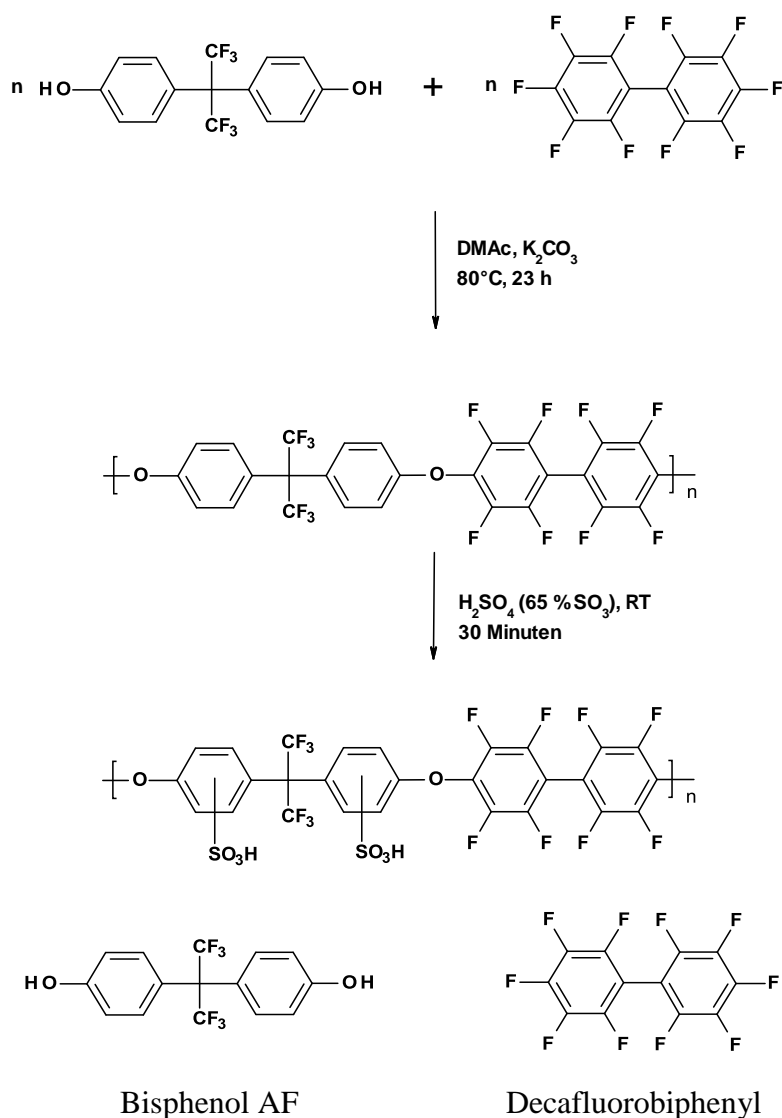


Abbildung 20: Syntheschema für SFS001.

Berechnung der Einwaagen:

M [g/mol]:	336,23	334,12
Reinheit [%]:	97	99
Mol. Verhältnis:	0.10062	0,10304
Einwaage [g]:	33,8315	34,4277

$K_2CO_3$ : 37,8785 g (2,8eq.)

DMAc: 570 ml (9 Gew.%)

Durchführung nach [107]:

33,8315 g (100,62 mmol) 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)-diphenol (Bisphenol AF), 34,4277 g (103,04 mmol) Decafluorobiphenyl, 570 ml DMAc und 38,8785 g (0,2813 mol) Kaliumcarbonat werden in einen 1000ml-Rundkolben gegeben und für 23 h unter Argon auf 80°C erwärmt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Rühren in 5000 ml Wasser gegossen, um das Polymer auszufällen. Das Polymer wird abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis es pH 7 erreicht hat und anschließend bei 130°C im Umluftofen getrocknet. Die Ausbeute betrug 71%.

Nach der Trocknung wird die Postsulfonierung mit 60% Oleum bei Raumtemperatur durchgeführt. 30 g des unsulfonierten Polymers PFS001 wird in 600 ml rauchender Schwefelsäure (60%  $SO_3$ ) gelöst. Die Lösung wird 6 h (zuerst grünliche Färbung, dann relativ schnelle Färbung nach Braun) bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird danach vorsichtig auf 5 kg Eis gegossen. Das ausgefallene Polymer wird filtriert, mehrmals gewaschen und dann mit ca. 1000 ml Wasser vermischt und dialysiert. Das dialysierte Polymer wird bei 130°C im Umluftofen getrocknet.

SFS001 ist ein hochsulfoniertes Polymer mit einem IEC von ca. 2,3-2,6 mmol/g. Es löst sich aufgrund seiner hohen Molekularmasse von  $M_w$  98 000 g/mol bzw.  $M_n$  63 000 g/mol und damit einem PDI von 1,56 trotz der hohen IEC in Wasser nicht auf, sondern quillt nur extrem stark. An der Molekularmassenverteilung in Abbildung 21 sieht man, dass es keine Molekularmassen unter 17 000 g/mol gibt. Alle Moleküle mit geringeren Molekularmassen lösen sich in Wasser aufgrund der hohen IEC auf und werden durch die Dialyse entfernt.

Die mit Hilfe der ACD-Software berechnete Länge einer Wiederholungseinheit ist 21,4 Å und der Abstand zwischen den Sulfonsäuregruppen kann theoretisch je nach Stellung im Raum zwischen 11,6 und 15,6 Å variieren.

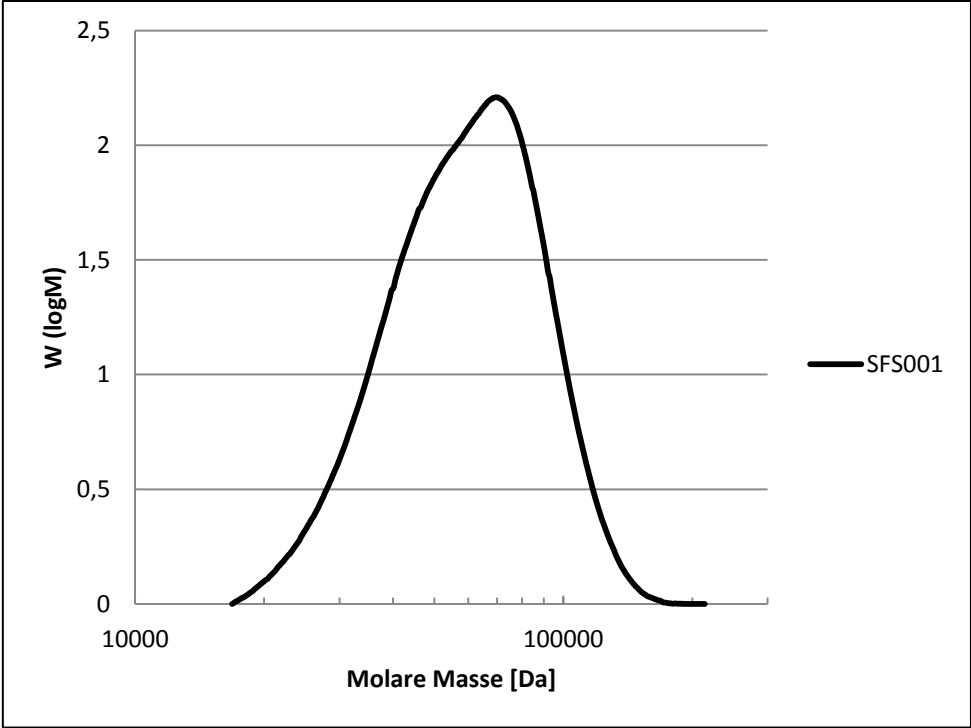


Abbildung 21: Molekularmassenverteilung des SFS001.

### 3.3 PBI-Variationen, Charakterisierung und Bewertung als Blendkomponenten

Die Gruppe der Polybenzimidazole (**PBI's**) ist ein schon lang bekannter Polymertyp, der bereits seit Jahren Verwendung in der Industrie findet. Als die chemische Industrie das Potenzial der PBI's als Brennstoffzellenmembran erkannte, wurde der Vertrieb nur noch an Personen gewährt, die ausdrücklich versicherten, PBI nicht in Brennstoffzellen zu verwenden oder daran zu forschen. Glücklicherweise hat sich dieser Umstand seit Mitte 2008 geändert, so dass es wieder möglich ist, PBI kommerziell zu erwerben. Eine Übersicht der hier getesteten PBI-Varianten sieht man in Abbildung 22.

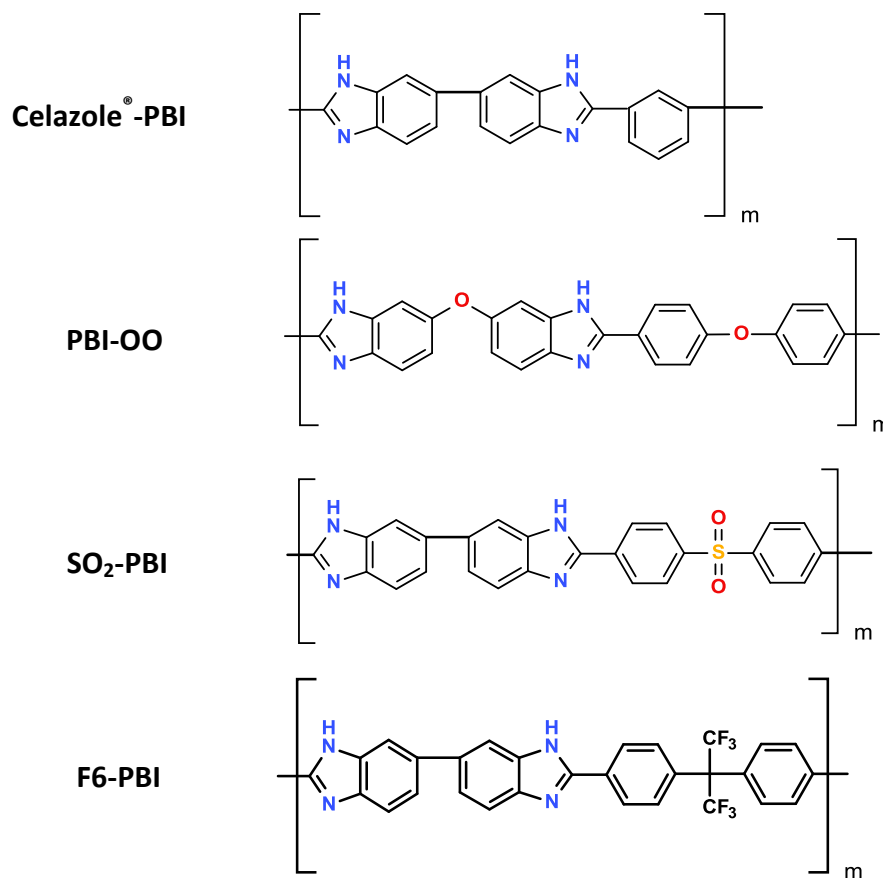


Abbildung 22: Strukturen der getesteten PBI-Varianten für Blendmembranen.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, selbst PBI herzustellen. Die Monomere, die zur Synthese der PBI's benötigt werden, sind zum Teil stark kanzerogen und müssen in sogenannten Glove-Boxen verarbeitet werden. Eine Glove-Box ist im Arbeitskreis Kerres nicht vorhanden.

Zu Beginn dieser Arbeit stand nur das kommerzielle Celazole®-PBI zur Verfügung, welches als Flammschutzfaser in der Textilverarbeitung verwendet wird. Aufgrund des hohen Potenzials, MT-Membranen aus PBI herzustellen, ist das Interesse der Industrie und der

Forschungsgruppen an neuen PBI Variationen enorm gestiegen. Die Firma FuMa-Tech brachte 2009 ein etherverbrücktes Polybenzimidazol (PBI-OO) auf den Markt, welches als Blendkomponente in dieser Arbeit untersucht wird.

Die in dieser Arbeit als F6-PBI und SO<sub>2</sub>-PBI bezeichneten Varianten wurden freundlicherweise von der Forschergruppe um Qinfeng Li von der DTU in Dänemark zur Verfügung gestellt, die über ein entsprechend ausgestattetes Labor verfügen und sich auf dem Gebiet der PBI-Synthese einen guten Ruf erworben haben [39]. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit entstand eine ganze Reihe von Veröffentlichungen über MT-Blendmembranen und deren Stabilität im FT [23, 39, 40].

Um verwendbare Blendmembranen aus sauren und basischen Polymeren herzustellen, ist es wichtig, dass die Polymere eine gute Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, wie DMAc, besitzen. Zudem müssen die Polymere gut miteinander mischbar sein und homogene Membranen bilden. Alle hier verwendeten PBI-Variationen ließen sich gut lösen und zeigten gute bis sehr gute Filmbildungseigenschaften. Sie sind zudem mit den untersuchten sauren Polymeren gut mischbar.

### 3.3.1 Celazole<sup>®</sup>-PBI

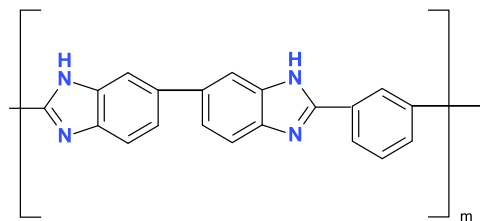


Abbildung 23: Struktur des Celazole<sup>®</sup>-PBI.

Das von der Firma Celanese produzierte Celazole<sup>®</sup>-PBI ist in Abbildung 23 zu sehen und stellt die älteste kommerzielle Variante der PBI-Familie dar. Es zeichnet sich wie alle PBI's durch einen hohen Schmelzpunkt aus und ist auch bei sehr hohen Temperaturen nicht brennbar. Zur Herstellung der PBI-Lösung wurden 25 g PBI und 225 g DMAc in einem Dreihalskolben eingewogen und für 96 h bei 180°C, unter Argon-Atmosphäre und Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde anschließend zentrifugiert, um Staubpartikel und ungelöste Feststoffbestandteile zu entfernen.

Zur Herstellung der Membranen wurden zwei Ansätze derselben PBI-Charge angesetzt. Aus dem ersten Ansatz ließen sich problemlos Blendmembranen herstellen. Beim zweiten Ansatz kam es zu einem bisher nicht beobachteten Effekt. Die Blendmembranen waren nach der



Nachbehandlung mit HCl spröde und sind zerfallen. Bisher konnte nur nachgewiesen werden, dass die Molekularmasse der zweiten Polymerlösung kleiner war als die der Ersten. Das Celazole<sup>®</sup>-PBI besitzt von allen verwendeten PBI's die höchste Basen-IEC von 6,49 mmol/g, da es eine sehr kurz und leichte Wiederholungseinheit von 308,34 g/mol hat.

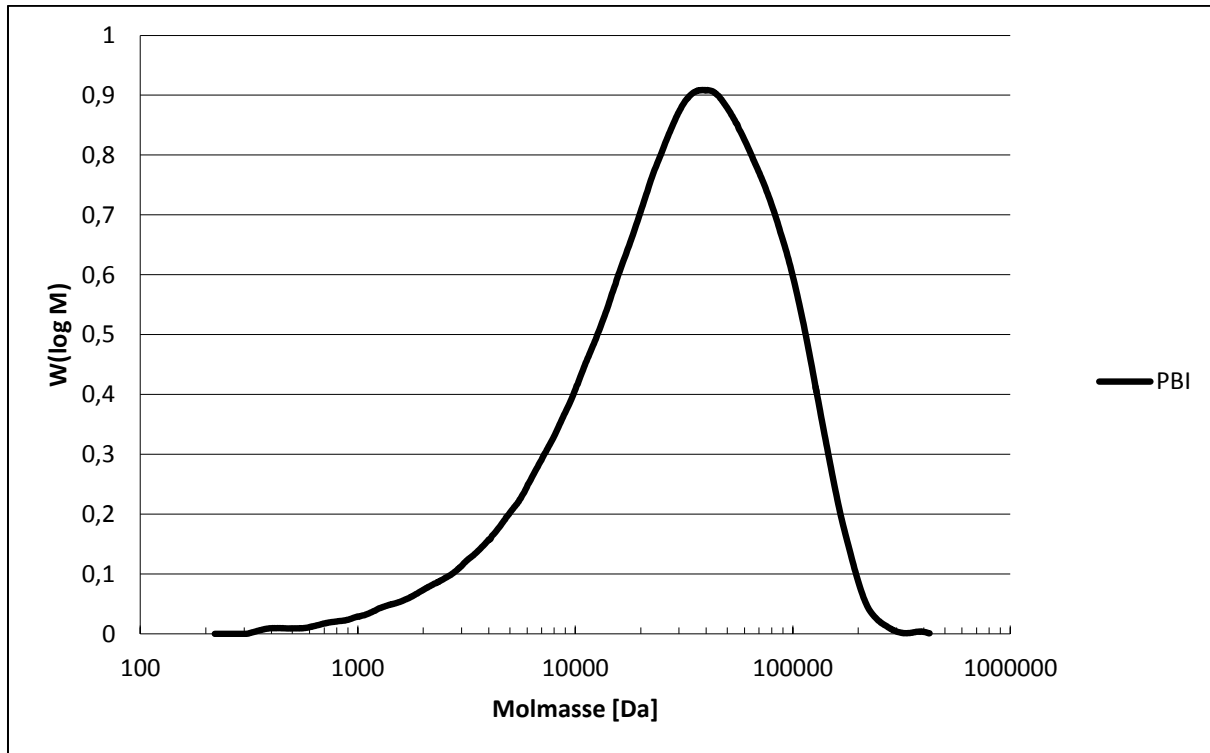


Abbildung 24: Molekularmassenverteilung des Celazole<sup>®</sup>-PBI.

Celazole<sup>®</sup>-PBI zeigt eine homogene MWD in Abbildung 24, was dem Polymer gute mechanische Eigenschaften verleihen sollte. Man kann aber erkennen, dass ein relativ hoher Anteil von Molekülen unter 10 000 g/mol vorhanden ist, was wiederum dazu führt, dass sich die mechanischen und filmbildenden Eigenschaften verschlechtern. Dies wird auch durch die Molekularmassenmittelwerte  $M_w$  42 000 g/mol und  $M_n$  18 000 g/mol und dem daraus vergleichsweise hohen PDI von 2,37 ersichtlich. Die Celazole<sup>®</sup>-Variante hat gegenüber dem F6-PBI und dem SO<sub>2</sub>-PBI mit einer Reißfestigkeit von 5-10 MPa im dotierten Zustand sehr viel schlechtere mechanische Eigenschaften [40], was an den kleineren Molekularmassen und der breiten Verteilung liegt. Die mit Hilfe der ACD-Software berechnete Länge einer Wiederholungseinheit ist 19,4 Å und der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen mit den freien Elektronenpaaren kann theoretisch zwischen 7,2 und 11,4 Å variieren. Die mögliche Lage der freien Elektronenpaare zeigt, dass das Celazole<sup>®</sup>-PBI theoretisch gut mit SPSU und SFS001 geblendet werden könnte, wobei die Wiederholungseinheit ca. 20-30% kleiner ausfällt als bei den sulfonierten Polymeren, was wiederum dafür spricht dass es beim

blenden zu keiner idealen ionischen Vernetzung kommen könnte. Die Abstände der Sulfonsäuregruppen des SFS028 zwischen 6,3 bis 8,1 Å lässt dieses Polymere als Blend nicht so geeignet erscheinen. Zudem könnten die geringen Molekularmassen ebenfalls zu Problemen führen, was die mechanischen Eigenschaften betrifft.

### 3.3.2 Fumion<sup>®</sup> PBI-OO

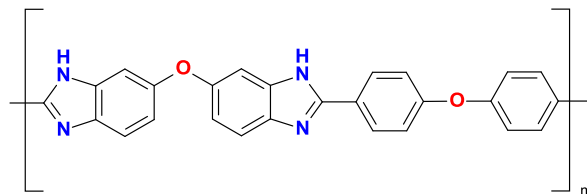


Abbildung 24: Struktur des PBI-OO.

Das PBI-OO der Firma FuMa-Tech, zeigt sehr gute Lösungseigenschaften, so dass kein längeres Kochen, wie beim Celazole<sup>®</sup>-PBI notwendig ist. Das PBI-OO ist immer auf eine 10 Gew%ige Lösung eingewogen worden und kann durch schwaches Erwärmen auf ca. 50°C ohne Rückstände in Lösung gebracht werden. Im Unterschied zum Celazole<sup>®</sup>-PBI ist die Wiederholungseinheit um zwei Etherbrücken zwischen den Phenylringen länger, wie in Abbildung 24 zu sehen ist.

Des Weiteren sind die beiden Imidazol-Gruppen über eine Etherbrücke verbunden. Diese führen dazu, dass das Polymer flexibler ist und erklären auch die bessere Löslichkeit. Zudem ist die basische IEC des PBI-OO mit 4,8 mmol/g sehr viel geringer, was dazu führt, dass den Blendmembranen ein höherer Gewichtsanteil an PBI-OO zugegeben werden kann. Das Molekulargewicht der Wiederholungseinheit ist 416,43 g/mol. Die MWD des PBI-OO in Abbildung 25 zeigt eine relativ homogene Molekularmassenverteilung mit einem  $M_w$  von 73 000 g/mol, einem  $M_n$  von 31 400 g/mol und einem PDI von 2,32, was dem Polymer gute mechanische Eigenschaften verleiht. Man erkennt, dass es einen kleinen Anteil an Molekularmassen unter 10 000 g/mol gibt. Gegenüber dem Celazole<sup>®</sup>-PBI ist der Anteil von Molekularmassen unter 3 000 g/mol geringer und von 3 000 g/mol hat man einen steilen Anstieg in der Verteilung zu Molekularmassen oberhalb von 10 000 g/mol. Im Gegensatz zu den anderen PBI-Varianten konnten keine Daten für die Zugfestigkeit des PBI-OO gemessen werden, da zu diesem Zeitpunkt keine Membranen vorhanden waren.

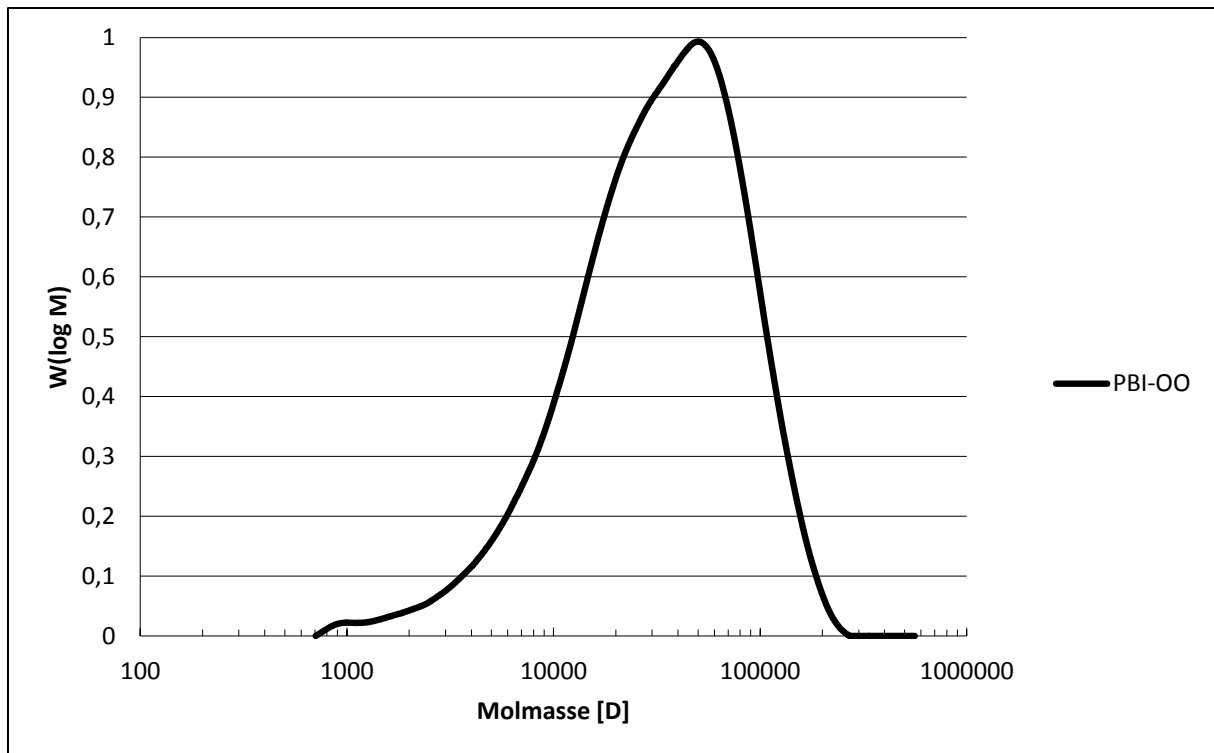


Abbildung 25: Molekularmassenverteilung des PBI-OO.

Die mit der ACD-Software berechnete Länge einer Wiederholungseinheit beträgt  $25,7 \text{ \AA}$  und der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen mit den freien Elektronenpaaren kann je nach Stellung zwischen  $10,6$  und  $13,3 \text{ \AA}$  variieren. Das PBI-OO sollte somit theoretisch gut mit SPSU und SFS001 geblendet werden können. Da die Sulfonsäuregruppen des SFS028 theoretisch Abstände zwischen  $6,3$  bis  $8,1 \text{ \AA}$  einnehmen können ist die Prognose für den Blend eher negativ.

Ein Vorteil des PBI-OO sind die beiden Etherbrücken pro Wiederholungseinheit. Diese verleihen dem Molekül ein sehr viel größere Flexibilität als den anderen PBI's, sodass dieses sich am ehesten den Wiederholungseinheiten der sulfonierten Polymere anpassen kann und gute Blends ergeben sollte.

### 3.3.3 SO<sub>2</sub>-PBI (DTU)

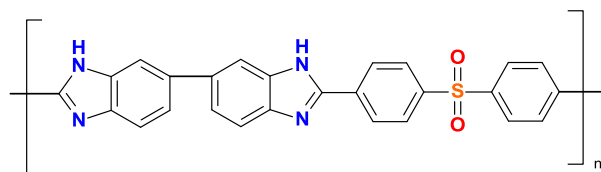


Abbildung 26: Struktur des SO<sub>2</sub>-PBI.

Das SO<sub>2</sub>-PBI aus Abbildung 26 wurde von der Gruppe von Qingfeng Li an der DTU in Dänemark synthetisiert und zur Verfügung gestellt, hierbei handelte es sich um Labormuster von 2-3g Feststoff. Das SO<sub>2</sub>-PBI wurde unter Erwärmen auf ca. 100°C in DMAc vollständig in Lösung gebracht und wurde als 10 Gew.% Lösung angesetzt. Mit einer IEC von 4,46 g/mol liegt es im selben Bereich wie das PBI-OO. Es hat pro Wiederholungseinheit ein Molekulargewicht von 464,5 g/mol. Seine Reißfestigkeit im dotierten Zustand liegt bei ca. 15 MPa und damit immer noch 50% über den Werten für PBI, welches ungefähr bei 10 MPa liegt [40].

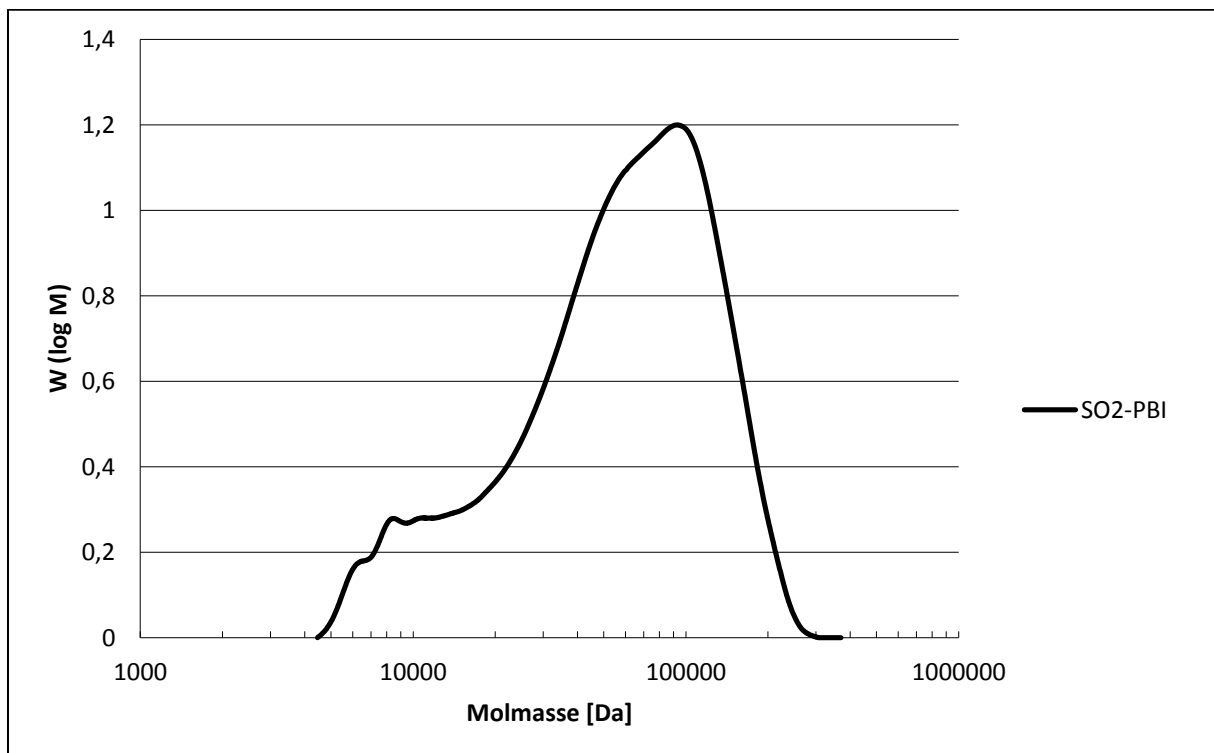


Abbildung 27: Molekularmassenverteilung des SO<sub>2</sub>-PBI.

An der MWD in Abbildung 27 erkennt man, dass noch kleine niedermolekulare Anteile im SO<sub>2</sub>-PBI vorhanden sind. Im Bereich der höheren Molekularmassen kann man um 100 000 g/mol eine kleine Schulter erkennen, die nicht ganz getrennt werden kann, was darauf hindeutet, dass es bei der Synthese zu einer inhomogenen Polykondensation gekommen ist, was zu zwei sich überlagernden Molekularmassenverteilungen führt. Der Anteil an niedermolekularen Oligomeren unter 10 000 g/mol trägt auch dazu bei, dass die Zugfestigkeit geringer ist als beim F6-PBI. Mit einem  $M_w$  von 69 200 g/mol, einem  $M_n$  von 24 100 g/mol und sich daraus ergebenden PDI von 2,87, stellt das SO<sub>2</sub>-PBI das Polymer mit der breitesten MWD dar. Dies wird durch den hohen Anteil an niedermolekularen Polymerketten verursacht, was die geringere Zugfestigkeit erklärt. Die berechnete Länge einer

Wiederholungseinheit beträgt 25,6 Å und der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen mit den freien Elektronenpaaren kann je nach Stellung zwischen 7,2 und 11,4 Å liegen. Die theoretisch möglichen Abstände der freien Elektronenpaare zeigen, dass sich dieses PBI gut mit SPSU oder SFS001 blenden lassen sollte. Die Sulfonsäuregruppen des SFS028 und deren berechneten Abstände liegen zwischen 6,3 und 8,1 Å. Damit erscheint das Polymer als nicht so günstig für einen Blend mit SO<sub>2</sub>-PBI.

### 3.3.4 F6-PBI (DTU)

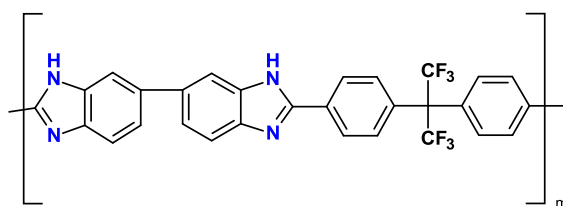


Abbildung 28: Struktur des F6-PBI.

Das F6-PBI aus Abbildung 28 wurde ebenfalls von Qingfeng Li von der DTU aus Dänemark zur Verfügung gestellt. Dabei handelte es sich wiederum um Labormuster von 2-3g Feststoff. Um das F6-PBI in Lösung zu bringen, musste der DMAc Lösung noch 10 Gew% LiBr, bezogen auf die PBI-Einwaage, zugegeben werden [140]. Durch die Zugabe von LiBr und Erhitzen der Lösung auf ca. 100°C konnte das F6-PBI vollständig gelöst werden. Mit einer IEC von 3,73 mmol/g hat das F6-PBI die geringste IEC der hier getesteten PBI-Varianten. Die Molekularmasse der Wiederholungseinheit ist 538,44 g/mol. Die Hexafluoroisopropylidengruppe hat eine starke elektronenziehende Wirkung auf das Molekül und verleiht der Polymerkette dadurch eine sehr hohe Reißfestigkeit von ca. 20 MPa [40].

An der Molekularmassenverteilung des F6-PBI in Abbildung 29 sieht man, dass noch ein geringer Anteil von niedermolekularen Komponenten vorhanden ist. Im Bereich der höheren Molekularmassen kann man um 80 000 g/mol eine kleine Schulter in der Verteilungskurve erkennen, die nicht ganz aufgelöst werden kann. Dies deutet darauf hin, dass es bei der Synthese zu einer inhomogenen Polykondensation gekommen ist, was wiederum zu zwei sich überlagernden Molekularmassenverteilungen führt.

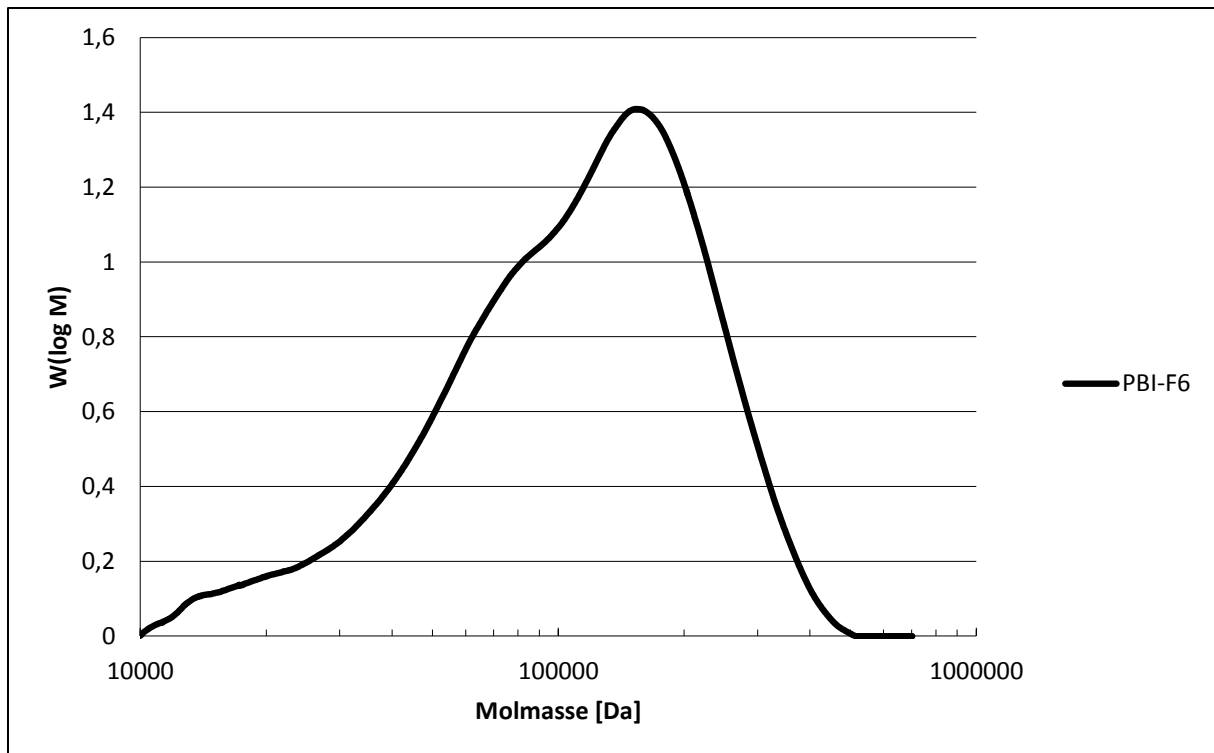


Abbildung 29: Molekularmassenverteilung des F6-PBI.

Ein weiterer Punkt, der dem Polymer sehr gute mechanische Eigenschaften verleiht, ist der Umstand, dass beim F6-PBI keine Molekularmassen unter 10 000 g/mol vorhanden sind und somit keine Oligomere, die in der Struktur einer Membran Schwachstellen verursachen könnten. Dafür spricht auch das hohe  $M_w$  von 102 000 g/mol und  $M_n$  von 40 100 g/mol, woraus sich ein PDI von 2,48 ergibt. Die berechnete Länge einer Wiederholungseinheit beträgt 24,6 Å und der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen mit den freien Elektronenpaaren kann je nach Stellung zwischen 7,2 und 11,4 Å liegen. Die mögliche Lage der freien Elektronenpaare zeigt, dass dieses PBI theoretisch gut mit SPSU und SFS001 geblendet werden könnte. Das SFS001 sollte prinzipiell am besten mit F6-PBI harmonieren und wird durch den Sachverhalt unterstützt, dass in der Literatur bei Betrachtung von reinem  $C_6H_6$  und  $C_6F_6$  eine gerichtete alternierende Struktur auftritt, welche durch entgegengesetzte Quadrupolmomente verursacht wird [152]. Diese Grundstruktur findet sich auch in der Wiederholungseinheit des SFS001 und F6-PBI. Da die Sulfonsäuregruppen des SFS028 theoretisch Abstände zwischen 6,3 bis 8,1 Å haben, sollte dieses nicht so geeignet sein, da die Übereinstimmung der Wiederholungseinheiten nicht so günstig erscheint.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Säureüberschussmembranen (SÜ-Membranen)

Der Test von BZ-Membranen und deren Stabilität stellt eine sehr langwierige Prozedur dar, die im Grunde nur über Langzeittests in der Brennstoffzelle bestimmt werden kann. Der FT kann hier bedingt Aufschluss geben, wie sich die Degradation von Polymermembranen im Zellbetrieb verhalten wird. In dieser Arbeit kann mittels der GPC-Messungen gezeigt werden, dass es sich sowohl in der Zelle als auch im FT um dieselben Abbaumechanismen handelt, diese aber in der BZ nicht zwingend stattfinden, sondern nur bei vereinzelt Membransystemen beobachtet werden können.

Alle hier beschriebenen Säureüberschusssysteme aus Abbildung 30 (SÜ) sind grundsätzlich für den Einsatz in der BZ geeignet. Sie zeigen bis auf die SÜ1-1-Membran gute mechanische Eigenschaften in der Form, dass man sie von Hand auf Zug nicht zerreißen kann. Die Dicke der Membranen liegt zwischen 30 und 35  $\mu\text{m}$ . Die größten Unterschiede der getesteten Systeme liegen in ihren unterschiedlichen Molekularmassenverteilungen, Stromdichten, Leistungsstabilitäten und ihrer Morphologie, welche anscheinend einen massiven Einfluss auf die Leistungsstabilität hat.

Es ist anzumerken, dass alle gemessenen Ergebnisse an die Bedingungen der BZ-Tests gekoppelt sind. Gerade die hier gewählten Betriebsbedingungen von 72°C Zelltemperatur und 100% Befeuchtung auf der Kathodenseite sollten eine degradierende Wirkung auf die Membranen ausüben und zeigen, welche Systeme unter diesen Bedingungen am stabilsten sind [42]. Jede Membran sollte mindestens 100 h in der BZ betrieben werden, sofern dies möglich war. Membranen mit gleichbleibender Leistung wurden solange in der BZ vermessen, bis sie einen Leistungsabfall zeigten oder die BZ-Messung aufgrund der begrenzten Testkapazitäten beendet werden musste.

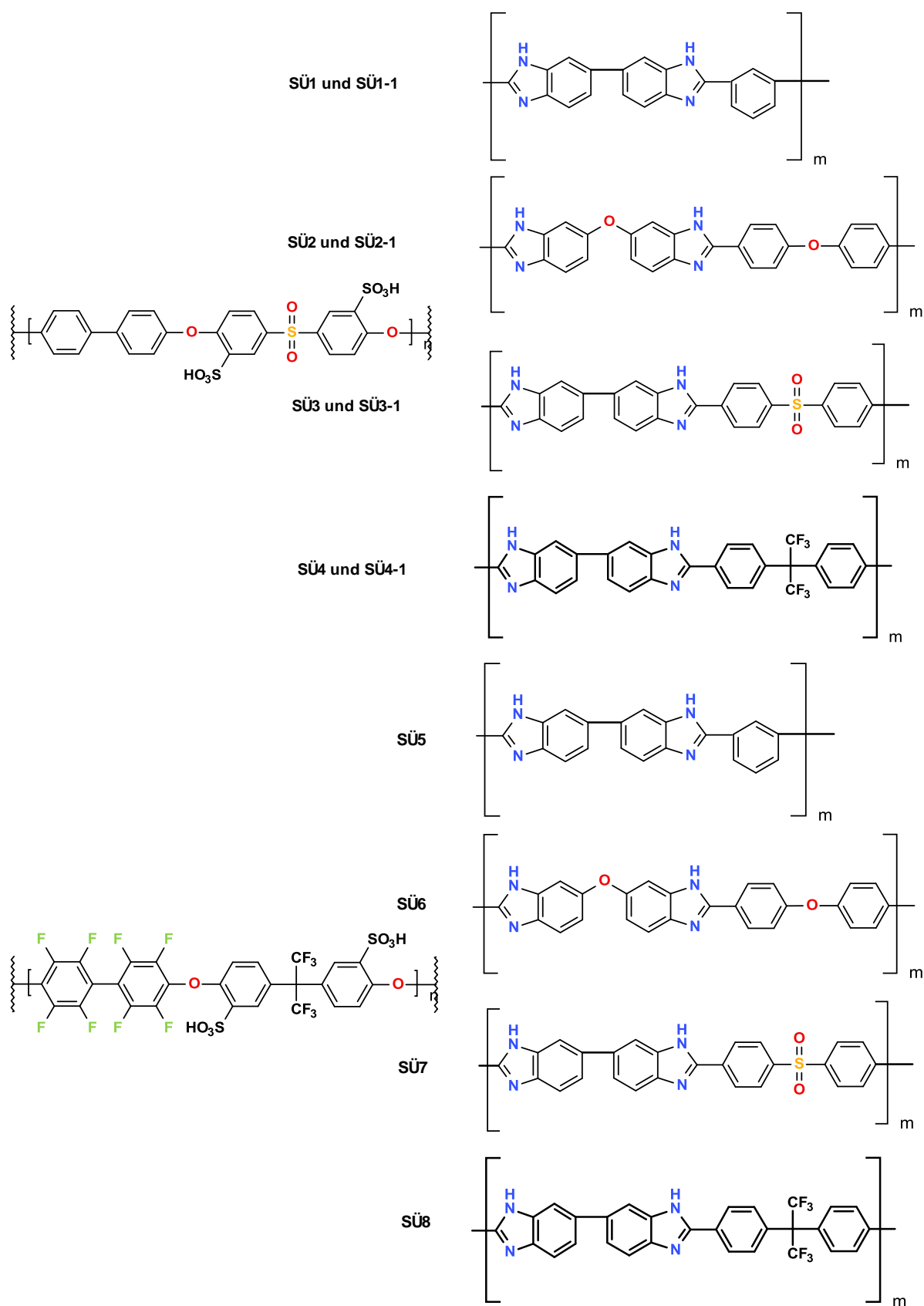


Abbildung 30: Strukturen der Polymer mit Kurzbezeichnung des Blends aus saurem und basischem Polymer.



Tabelle 2: Kurzübersicht der durchgeführten Messung.

Name	Quellung	IEC	IEC n. Z.	Fenton	GPC	GPC n. Z.	EA	TGA	TGA n. Z.	BZ	REM	REM n. Z.	AFM	AFM n. Z.
SÜ1														
SÜ1-1														
SÜ2														
SÜ2-1														
SÜ3														
SÜ3-1														
SÜ4														
SÜ4-1														
SÜ5														
SÜ6														
SÜ7														
SÜ8														

Welche Messungen an den SÜ-Membranen durchgeführt werden konnten, ist in Tabelle 2 zur besseren Übersicht noch einmal zusammengefasst. Die grünen Felder stehen dabei für durchgeführte und rote Felder für nicht durchführbare Messungen.

#### 4.1.1 GPC-Messungen

##### 4.1.1.1 Blend aus Celazole<sup>®</sup>-PBI mit Standard-SPSU (SÜ1) und HM-SPSU (SÜ1-1)

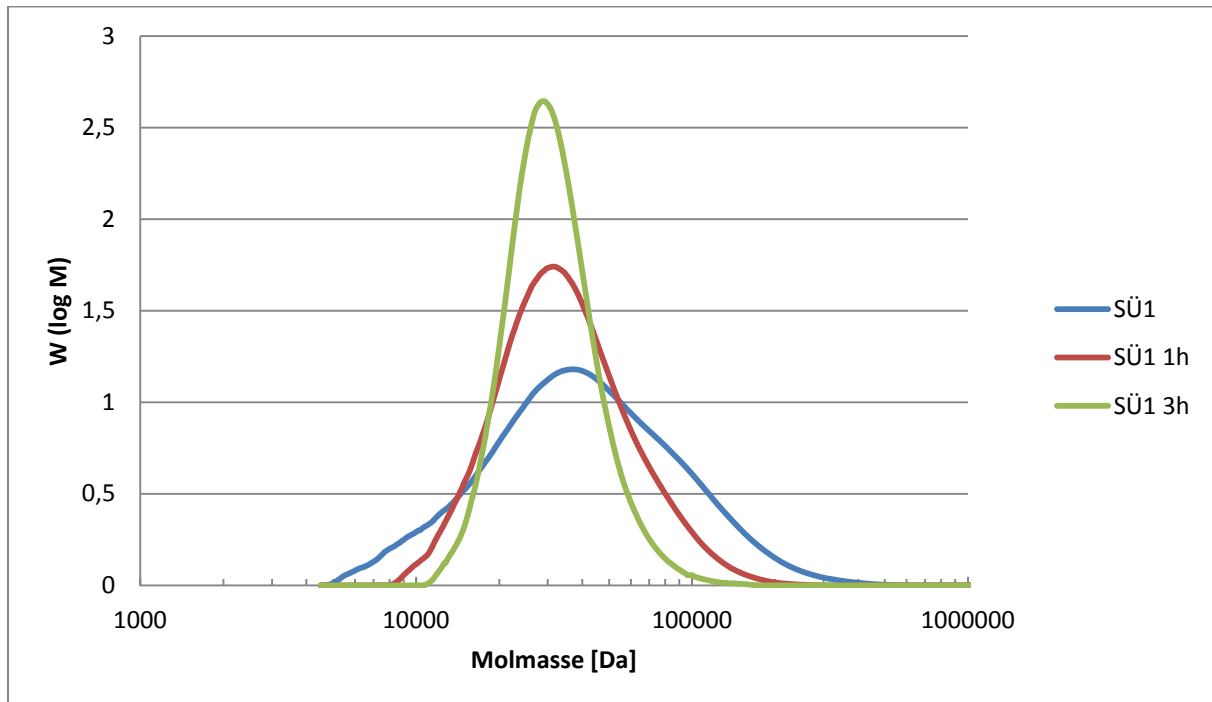


Abbildung 31: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ1-1).

Die Kurven in Abbildung 31 zeigen die Molekularmassenverteilung der SÜ1-Membran vor, nach einer und nach drei Stunden im FT. Die Probe hatte sich nach 6 h vollständig gelöst und konnte nicht mehr vermessen werden. Die Fentons-Lösung war, wie bei allen Proben stark ins Braune verfärbt, was zeigte, dass die Polymerketten soweit degradiert wurden, dass sie sich in der FT-Lösung aufgelöst haben. Bei den sulfonierten Polymeren liegt die Grenze, bei der sich das Polymer auflöst, bei ca. 10 000 g/mol, wie man auch in der Verteilungskurve deutlich sehen kann. Die verbliebenen Membranstücke zeigten einen starken Molekularmassenabbau, mit immer engeren Molekularmassenverteilung und einer Verschiebung des Peakmaximums zu kleineren Molekularmassen. Dabei kommt es zu einer Erhöhung der Intensität des Peakmaximums bis zu einem Faktor zwei nach 3 h im FT. Die Signalerhöhung liegt in diesem Fall daran, dass sämtliche Moleküle mit Molekularmassen kleiner 10 000 g/mol in der Fentons-Lösung gelöst wurden und somit die relative Konzentration der anderen Molekularmassen ansteigt, was zu höheren Signalintensitäten führt. Wie in Kapitel 2.10.7 über Simulationsexperimente zum Molekularmassenabbau dargelegt, baut die Membran im FT durch den Unzip-Mechanismus ab [89, 94].

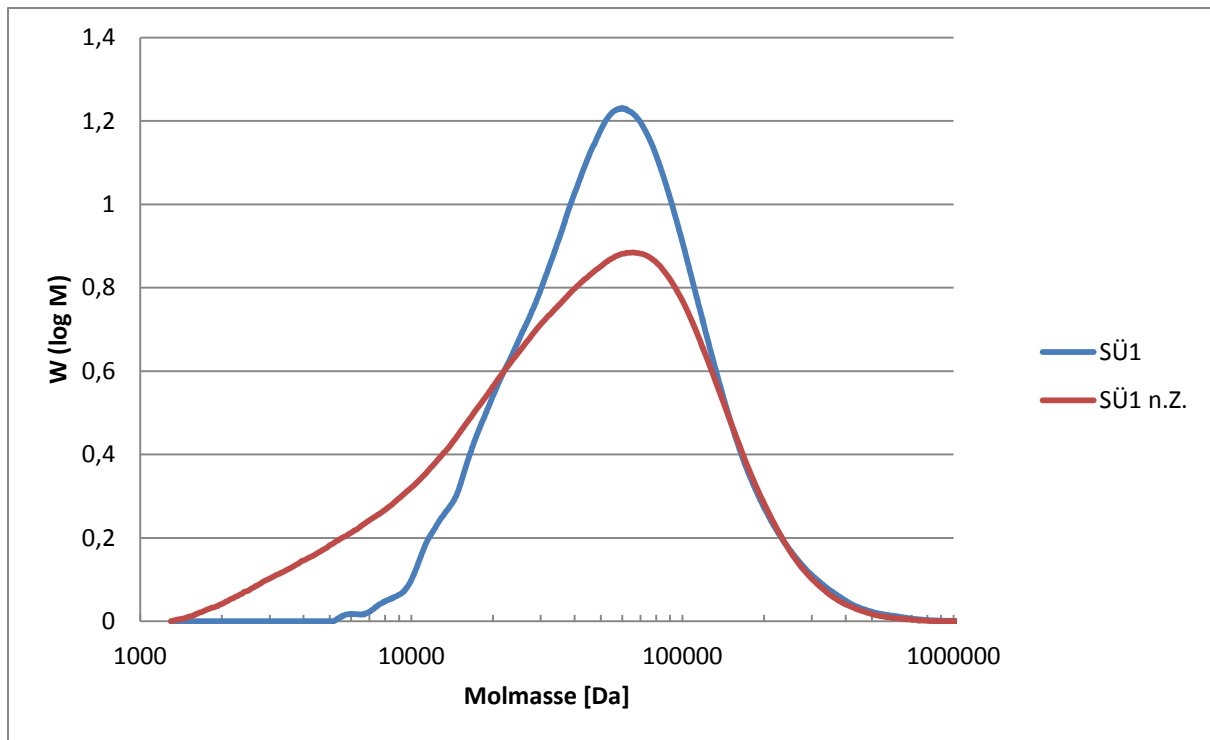


Abbildung 32: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran (SÜ1).

Im Vergleich zu den FT-Ergebnissen sieht man in Abbildung 32 in der Molekularmassenverteilung der in der BZ für 144 h getesteten Membran ebenfalls einen Abbau in der Molekularmasse. Durch den BZ-Betrieb ist es zu einem Molekularmassenabbau und zu einer starken Verbreiterung der Verteilungskurve gekommen. Dabei kommt es zu einer Anreicherung der Molekularmassen kleiner als 10 000 g/mol. Im Gegensatz zu den Proben im FT ist durch die Betriebsbedingungen in der BZ eigentlich ausgeschlossen, dass flüssiges Wasser vorhanden ist, welches Abbauprodukte aus der Membran herausschwemmen könnte. Die Degradationsprodukte sind in der Membran verblieben und konnten mittels GPC detektiert werden. Dieser Umstand führt wiederum dazu, dass sich die relativen Konzentrationen der Molekularmassen ändern und dadurch das Signal im Peakmaximum abgeschwächt wird. Auch diese Form der Verteilungskurve lässt den Schluss zu, dass es sich um den Unzip-Mechanismus handelt, mit dem Unterschied zum FT, dass die kleineren Polymerketten in der Membranmatrix verbleiben, da kein oder nur wenig flüssiges Wasser vorhanden ist, das die Degradationsprodukte aus der Membran wäscht.

#### 4.1.1.2 Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (SÜ2) und HM-SPSU (SÜ2-1)

In Abbildungen 33 sieht man die Molekularmassenverteilung der SÜ2-Membran bestehend aus dem Standard-SPSU geblendet mit PBI-OO und in Abbildung 34 die MWD des Blends aus HM-SPSU und PBI-OO. Die SÜ2-Membran hielt keiner längeren Exposition im FT stand. Die Proben nach 3 h und 6 h hatten sich vollständig in der FT-Lösung aufgelöst, was eine sehr schnelle Degradation zu kleinen Molekularmassen nahe legt. Die SÜ2-1 Membran, die das HM-SPSU enthält, zeigte mit bis zu 3 h eine drei Mal so hohe Stabilität im FT, was die Aussage stützt, dass höhere Molekularmassen zu einer verbesserten Stabilität führen.

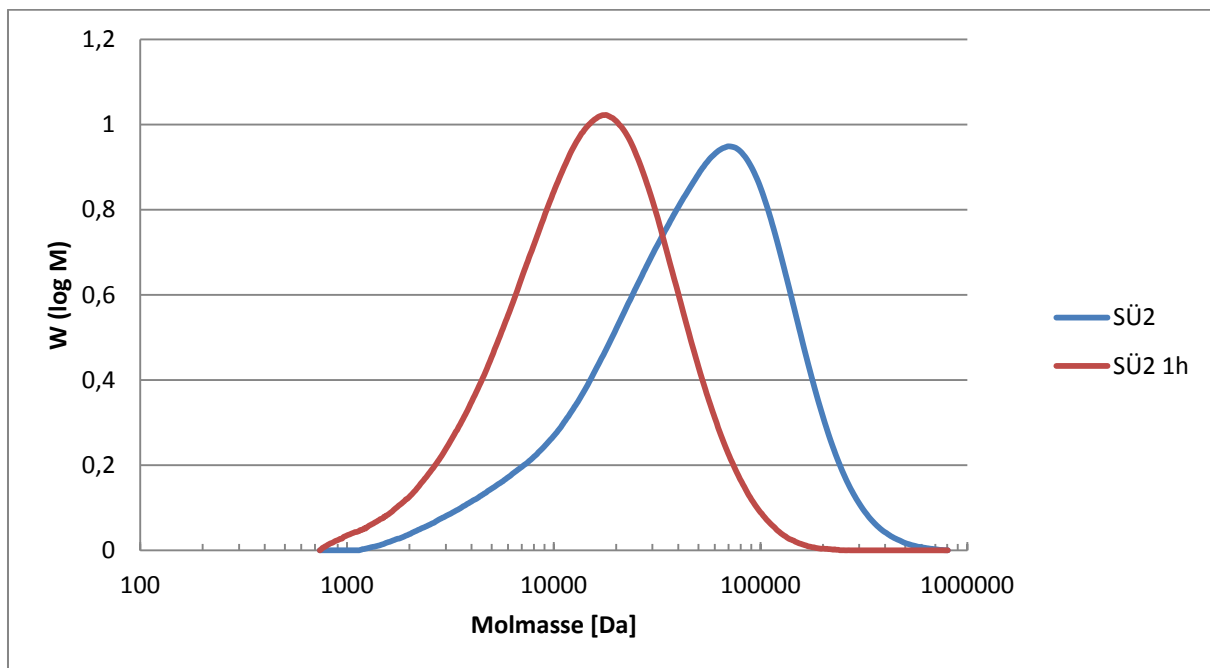


Abbildung 33: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ2).

In beiden Fällen scheint es sich vom Kurvenverlauf ebenfalls um den Unzip-Mechanismus zu handeln, wobei im Fall der SÜ2-1-Membran gerade im Anfangsstadium des ex-situ Degradationsprozesses ebenfalls eine Spaltung in der Mitte der Polymerkette aufzutreten scheint, was an der bimodalen, roten Kurve in Abbildung 34 zu sehen ist. Aus diesen Messungen kann man schließen, dass der Hauptabbaumechanismus für beide Systeme die Unzip-Spaltung ist, wobei dieser noch eine Spaltung in der Mitte der Kette überlagert zu sein scheint, welche anfänglich so schnell abläuft, dass man diesen Effekt nur nach kurzen Expositionszeiten und durch die sehr hohen Molekularmassen des HM-SPSU beobachten kann.

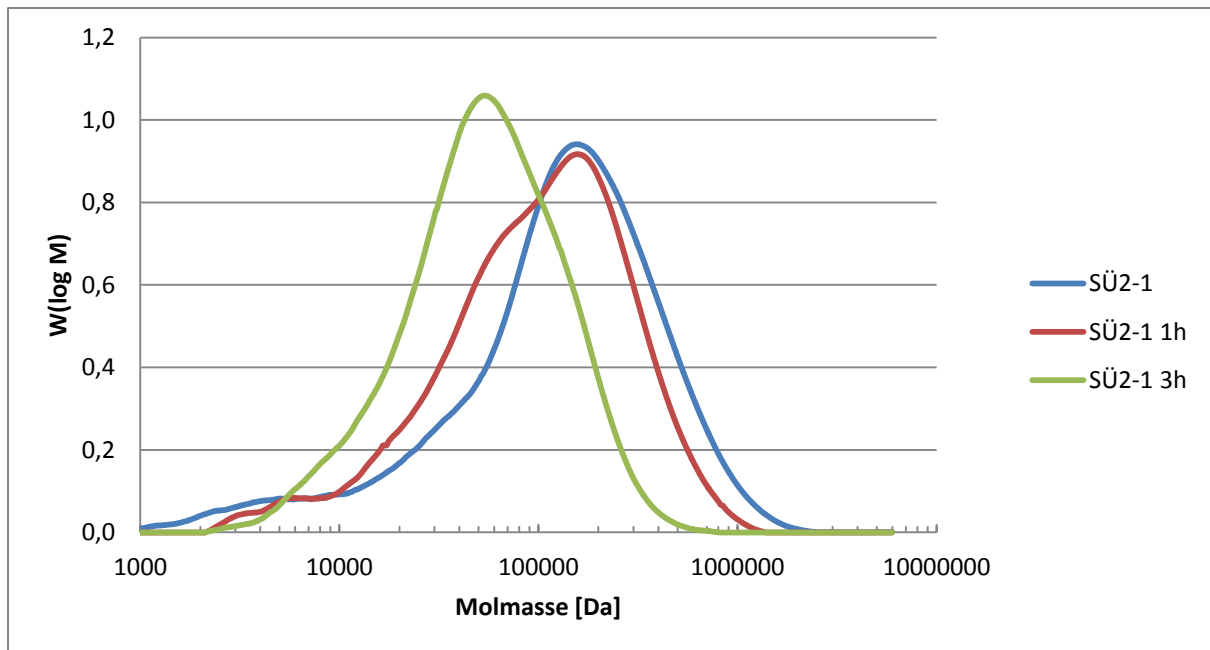


Abbildung 34: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ2-1).

Die Molekularmassenverteilungskurve der SÜ2-Membran, welche für 330 h in der BZ betrieben werden konnte, sieht man in Abbildung 35. Wie man erkennen kann, zeigt die Polymerkombination aus dem Standard-SPSU und PBI-OO keinerlei Degradation in der Molekularmasse.

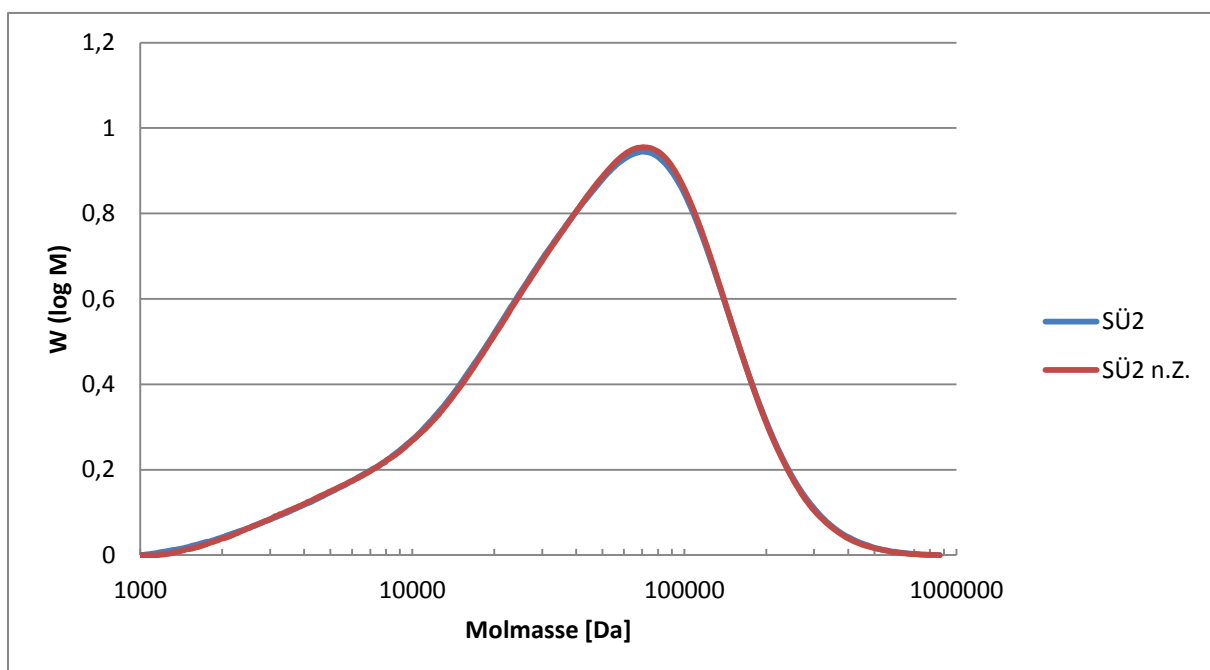


Abbildung 35: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran (SÜ2).

Dies führt zu der Annahme, dass das PBI-OO im Gegensatz zum Celazole<sup>®</sup>-PBI einen besseren Schutz gegenüber Radikalangriffen in der BZ entfaltet. Aus der Literatur ist bekannt, dass Verbindungen mit Imidazol-Gruppen als Radikalfänger fungieren können [129].

Die Etherbrücken im PBI-OO scheinen in Kombination mit dem SPSU zu einer verbesserten Morphologie zu führen und dadurch einen massiven Stabilitätsgewinn zu verursachen. Ein weiterer Grund kann darin liegen, dass durch die bessere BZ-Leistung des SPSU/PBI-OO Systems mehr Wasser gebildet wird als bei der SÜ1-Membran. Das Wasser führt dazu, dass eventuell gebildete Radikale schnell wieder deaktiviert werden [33]. Einen Vergleich mit den Fentons-Ergebnissen zu ziehen, ist nicht möglich, da die BZ-Membran keine Degradation zeigte.

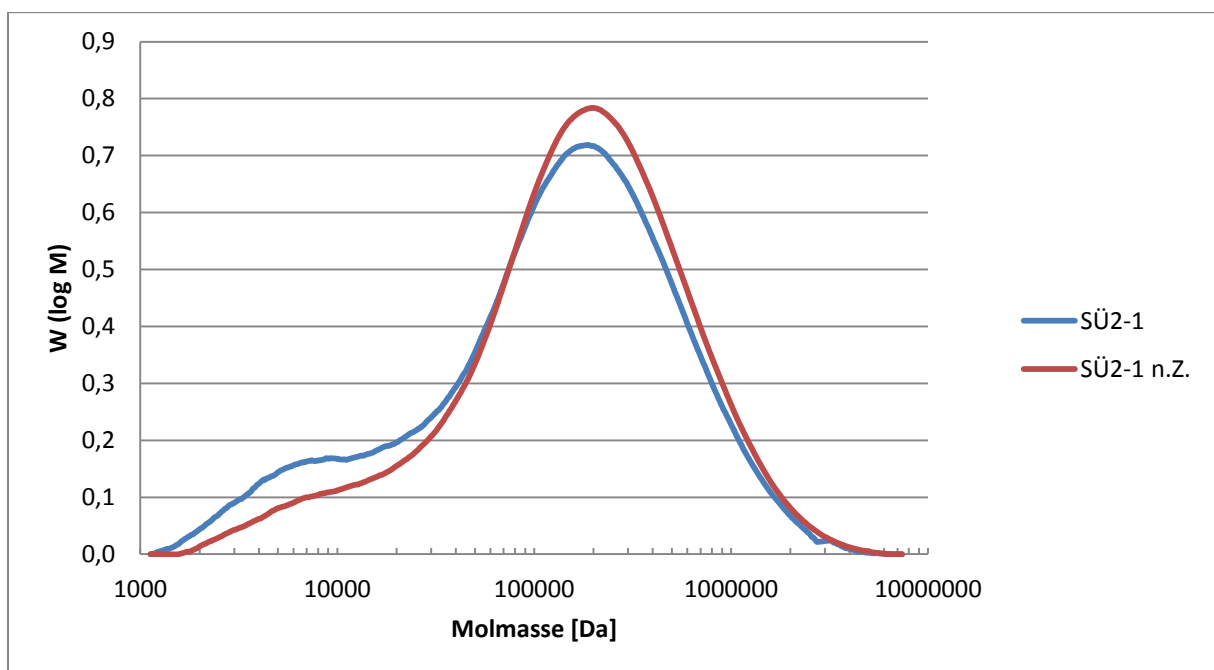


Abbildung 36: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran (SÜ2-1).

Die in Abbildung 36 gezeigte MWD der SÜ2-1-Membran zeigt eine geringfügige Abnahme der Molekularmasse im Bereich unter 13 000 g/mol. Die Kurvenform an sich zeigt keine Veränderung, es ist lediglich eine geringfügige Verschiebung der Intensität zu höheren Molekularmassen zu sehen. Dies stellt zunächst ein widersprüchliches Ergebnis dar, ist aber zu erklären. Durch die ionische Wechselwirkung des sauren und basischen Polymers kann die starke Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen, trotz der Zugabe des LiBr Salzes, nicht vollständig unterdrückt werden. Wenn es nicht zu einem signifikanten Abbau der Polymere kommt, kann auch eine Zunahme der Molekularmasse gemessen werden. Dieser Effekt tritt aber erst nach dem BZ-Betrieb auf und kann über die AFM- und IEC-Messungen

erklärt werden. Der genaue Mechanismus ist nicht geklärt, aber eine plausible Hypothese dafür wird im Kapitel 4.1.4 der UI-Kennlinien diskutiert. Wie stark die ionische Vernetzung dieses Blends ist, zeigt sich am besten an der BÜ-Membran der beiden Polymere. Diese konnte vor den BZ-Tests problemlos aufgelöst werden, danach aber nicht mehr.

#### 4.1.1.3 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit Standard-SPSU (SÜ3) und HM-SPSU (SÜ3-1)

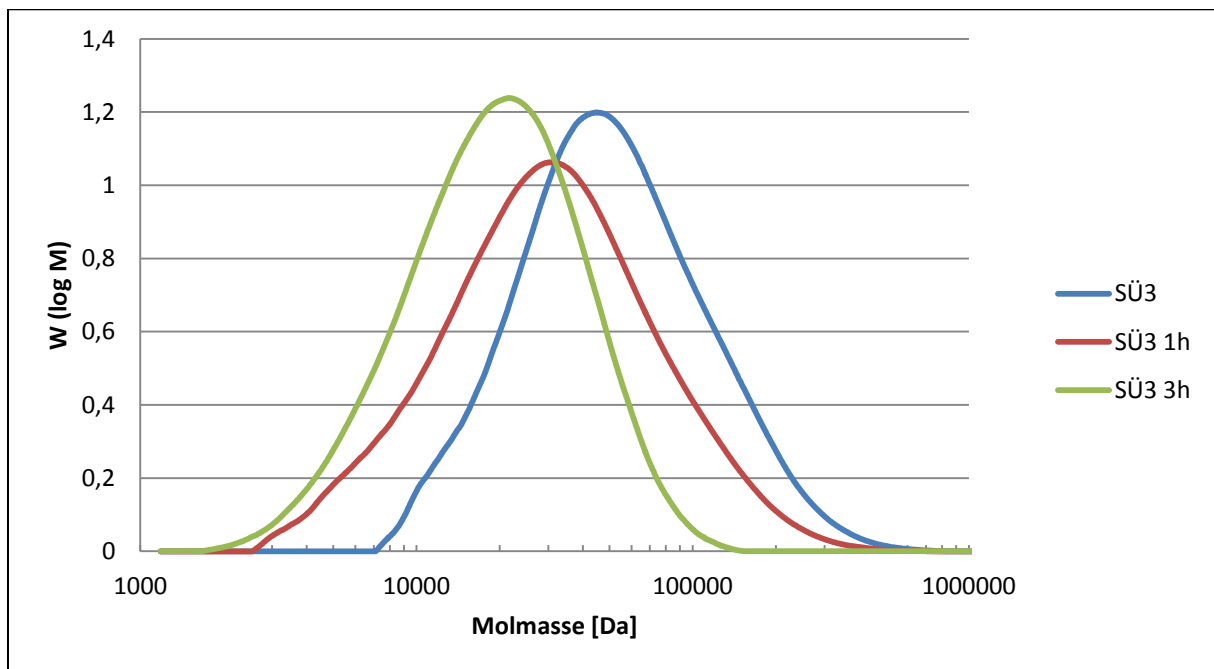


Abbildung 37: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ3).

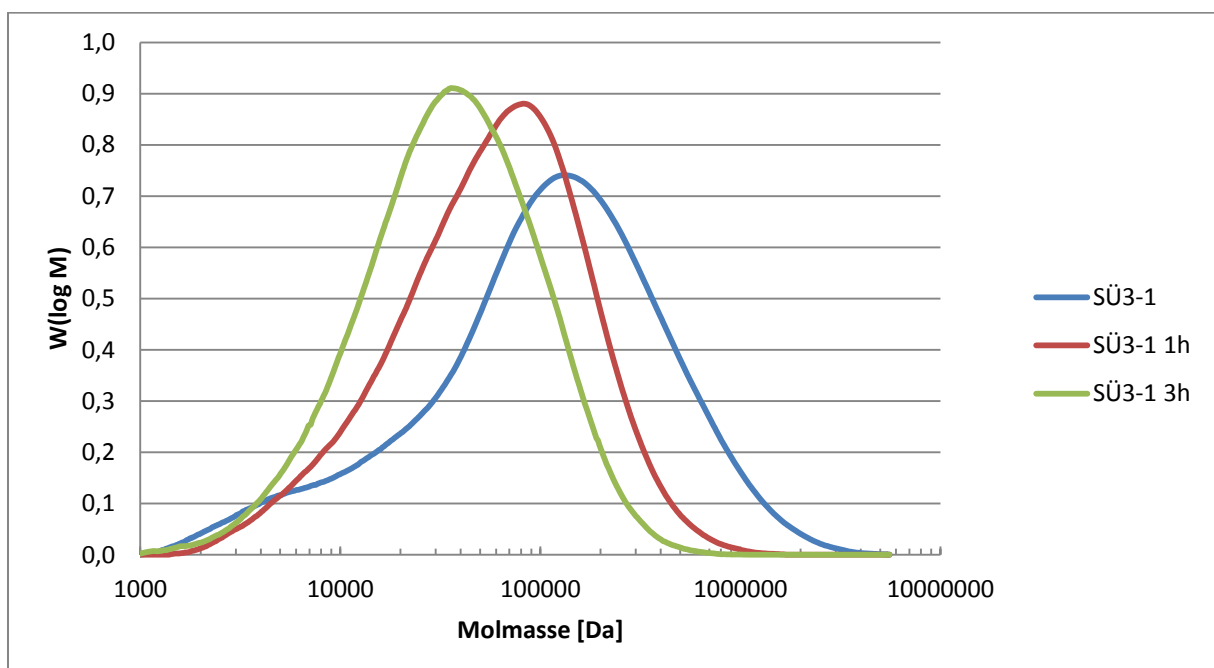


Abbildung 38: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ3-1).

Bei den Verteilungskurven in Abbildung 37 und 38 handelt es sich um die Blends aus SPSU und SO<sub>2</sub>-PBI. Beide SPSU-Varianten zeigen dabei für 3 h eine ausreichende Stabilität im FT. Aus den Kurvenform lässt sich ableiten, dass sie ebenfalls über die Unzip-Spaltung abbauen. Nach 6 h unter FT-Bedingungen haben sich die Membranen vollständig gelöst.

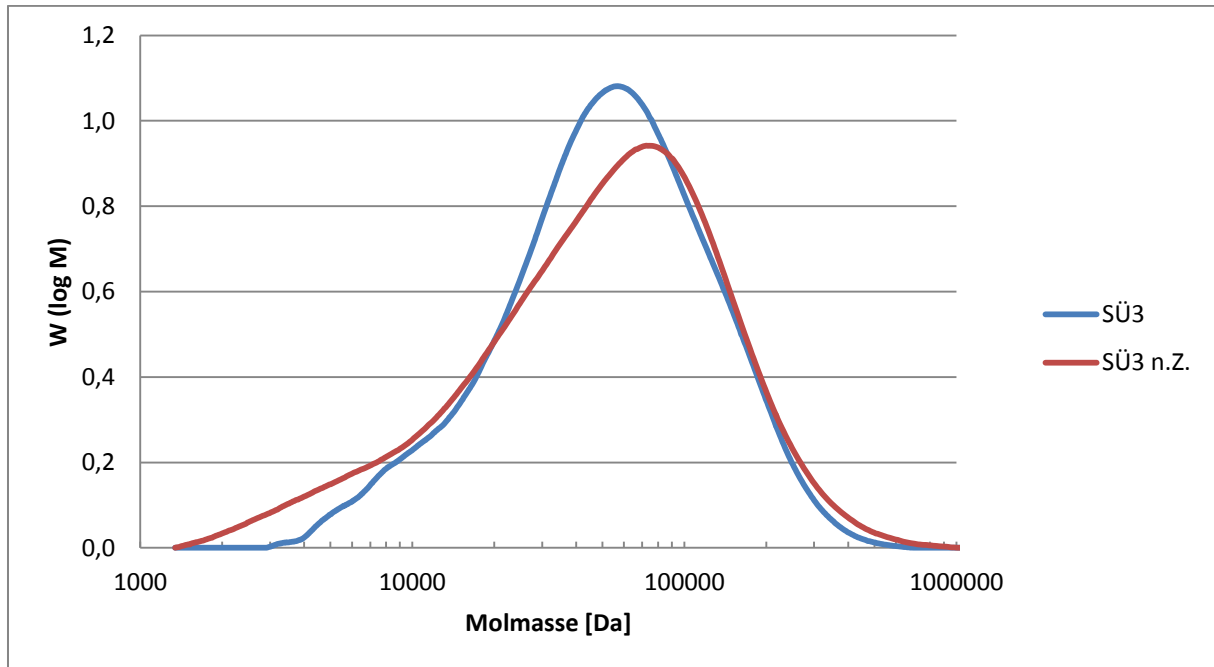


Abbildung 39: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran (SÜ3).

Die Molekularmassenverteilung der SÜ3-Membran in Abbildung 39 zeigt bereits nach 101 h Laufzeit in der BZ eine Degradation zu kleineren Molekularmassen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf den Umstand der geringen BZ-Leistung zurückzuführen, siehe Kapitel 4.1.4.3. Wie schon erwähnt, kann es bei unzureichender Befeuchtung der Membran zu einer stärkeren Bildung von Radikalen kommen, die nicht abgefangen werden, sondern bis zum Polymer vordringen können und es degradieren, was deutlich in den REM-Aufnahmen in Kapitel 4.1.3.3 zu sehen ist [33].

Die Vermutung, dass die Befeuchtung einen maßgeblichen Anteil hat, wird ebenfalls an der Molekularmassenverteilung der SÜ3-1-Membran in Abbildung 40 deutlich, welche das HM-SPSU mit SO<sub>2</sub>-PBI geblendet enthält. Diese Membran zeigt von Anfang an eine ca. 50% höhere maximale Stromdichte als die SÜ3-Membran, was zu einer vermehrten Wasserbildung und damit Rückbefeuchtung der Membran führt. Diese Selbstbefeuchtung führt offensichtlich dazu, dass die gebildeten Radikale nicht bis zum Polymer durchdringen können und es somit zu keiner signifikanten Degradation kommen kann. Trotzdem zeigt sich, dass es bei der SÜ3-1-Membran zu einem geringen Abbau im unteren niedermolekularen und im oberen



hochmolekularen Bereich kommt, welcher ebenfalls auf den Unzip-Mechanismus zurückzuführen ist, aber nicht so ausgeprägt zu sein scheint, wie bei den anderen SÜ-Membranen. Wenn man die UI-Kennlinien in Kapitel 4.1.4.3 betrachtet, dann scheint hier eine klare Tendenz abzulesen sein. Alle Membranen die von Anfang an ca.  $400 \text{ mA/cm}^2$  bei  $0,5 \text{ V}$  Betriebsspannung erreichen, scheinen stabile Molekularmassenverteilungen zu zeigen.

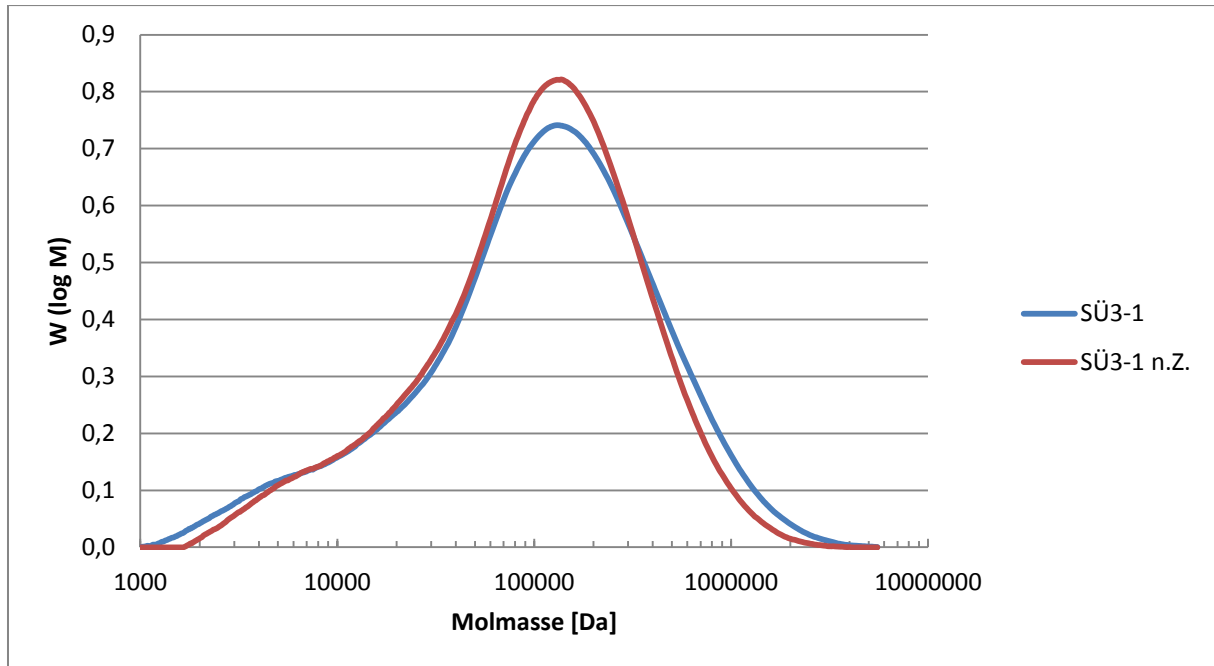


Abbildung 40: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran (SÜ3-1).

#### 4.1.1.4 Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (SÜ4) und HM-SPSU (SÜ4-1)

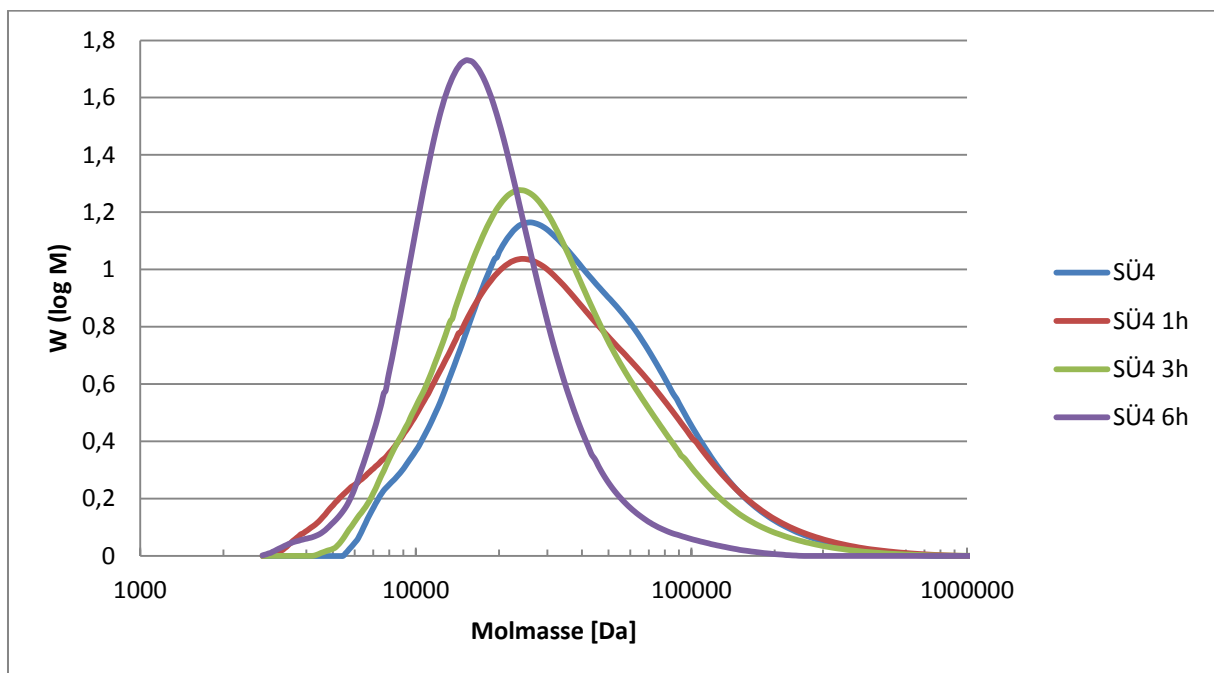


Abbildung 41: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ4).

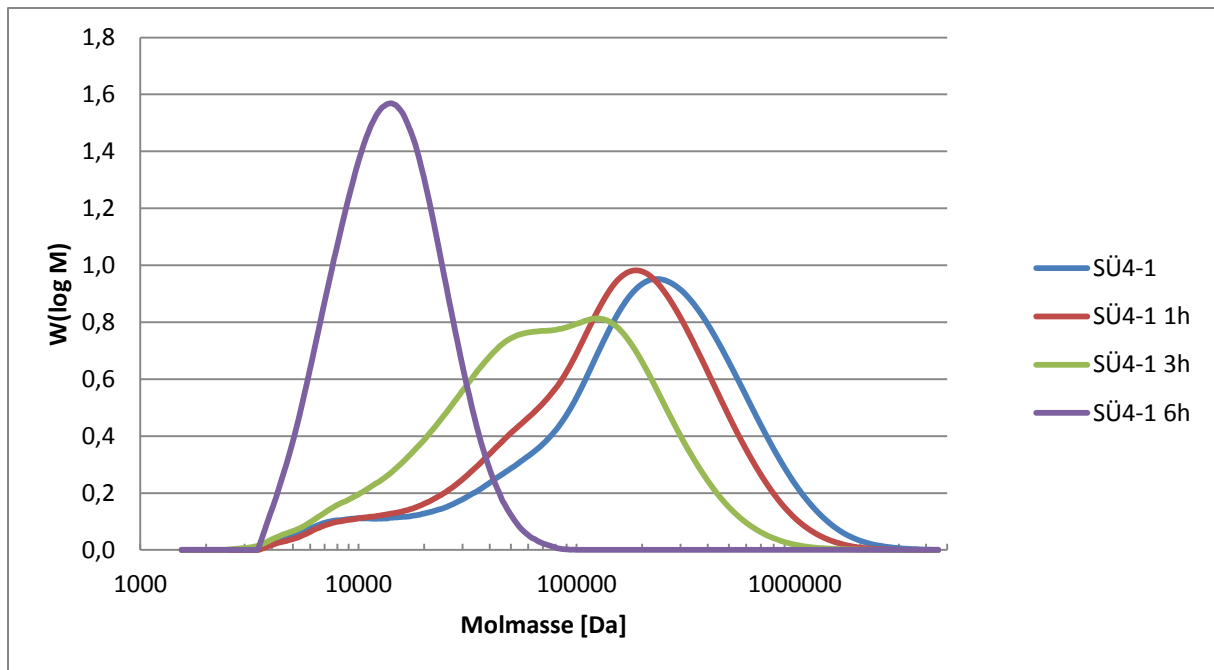


Abbildung 42: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ4-1).

Die in Abbildung 41 und 42 gezeigten Molekularmassenverteilungen bestehen aus Blends mit SPSU und F6-PBI. Beide SPSU-Varianten sind in diesen Blends über den maximalen Zeitraum von 6 h so stabil, dass ausreichend Material für GPC-Messungen vorhanden war. Anhand der Kurvenform zeigt sich, dass es bei dieser Polymerkombination im FT wiederum zu einem Abbau nach dem Unzip-Mechanismus kommt, der zudem von einem Bruch in der Mitte der Ketten überlagert wird, was man deutlich an der bimodalen Kurve der SÜ4-1-Membran nach 3 h im FT sehen kann.

Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass es unter den extremen Bedingungen des FT's, durch die hohen Radikalkonzentrationen zu einem so schnellen Abbau der Polymerketten kommt, dass sich verschiedene Degradationseffekte überlagern, die zu nicht eindeutigen Aussagen führen. Gerade bei der hochmolekularen Variante des SPSU sieht man, dass bei kurzen Verweildauern im FT eine bimodale Verteilungskurve entstehen kann, was eindeutig auf den Bruch der Ketten im mittleren Bereich der Polymerkette hinweist. Es wäre natürlich wünschenswert, diesen Sachverhalt näher zu betrachten. Eine Trennung der beiden Effekte mittels GPC wird zum einen durch das Trennvermögen der GPC-Säulen und zum anderen durch die Empfindlichkeit der Detektoren begrenzt. Durch Verwendung von weiteren Trennsäulen wäre eine Trennung prinzipiell möglich, was aus Kostengründen aber nicht realisiert werden konnte.

In Abbildung 43 und 44 sind die Molekularmassenverteilungskurven der SÜ4- und SÜ4-1-Membranen zu sehen, welche für 92 h bzw. 142 h in der BZ betrieben wurden. Wie man erkennen kann, zeigt die Polymerkombination aus dem Standard-SPSU und F6-PBI, keine Degradation in der Molekularmassenverteilung. Beide Kurven liegen deckungsgleich aufeinander. Dies führt zu der Annahme, dass F6-PBI genau wie PBI-OO eine schützende Wirkung gegenüber Radikalangriffen in der BZ hat. Ähnlich wie die Etherbrücken im PBI-OO, scheinen die beiden  $\text{CF}_3$ -Gruppen des F6-PBI durch ihre elektronenziehende Wirkung, in der Kombination mit SPSU, einen deutlichen Stabilitätsgewinn zu bringen und einen radikalischen Angriff der Membran im BZ-Betrieb zu unterdrücken oder zu reduzieren. Der Effekt sollte theoretisch größer sein als bei allen anderen PBI's [40, 41].

Ein Indiz für diese Vermutung stellen die FT-Ergebnisse dar, wenn man sich die Massenverluste der unterschiedlichen Systeme in Tabelle 3, in Kapitel 4.1.3 ansieht. Verglichen mit der SÜ2-Membran, die bereits nach 3 h vollständig aufgelöst war, sind bei der SÜ4- und SÜ4-1-Membran nach 6 h im FT noch Membranstücke zurückgeblieben und konnten vermessen werden.

Ein weiterer Grund für die bessere Stabilität der SÜ4- der gegenüber der SÜ4-1-Membran ist wiederum an der besseren BZ-Leistung fest zu machen, da durch die höheren Ströme mehr Wasser gebildet wird, welches die Radikale davon abhält, die Membran anzugreifen [33].

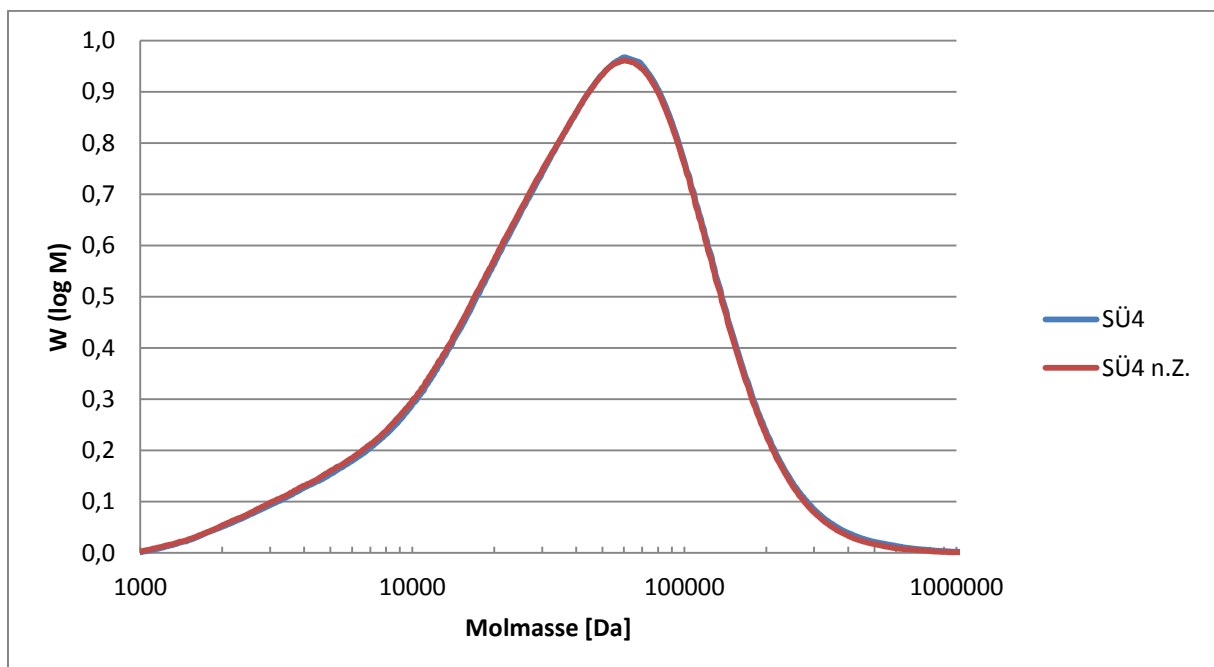


Abbildung 43: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran (SÜ4).

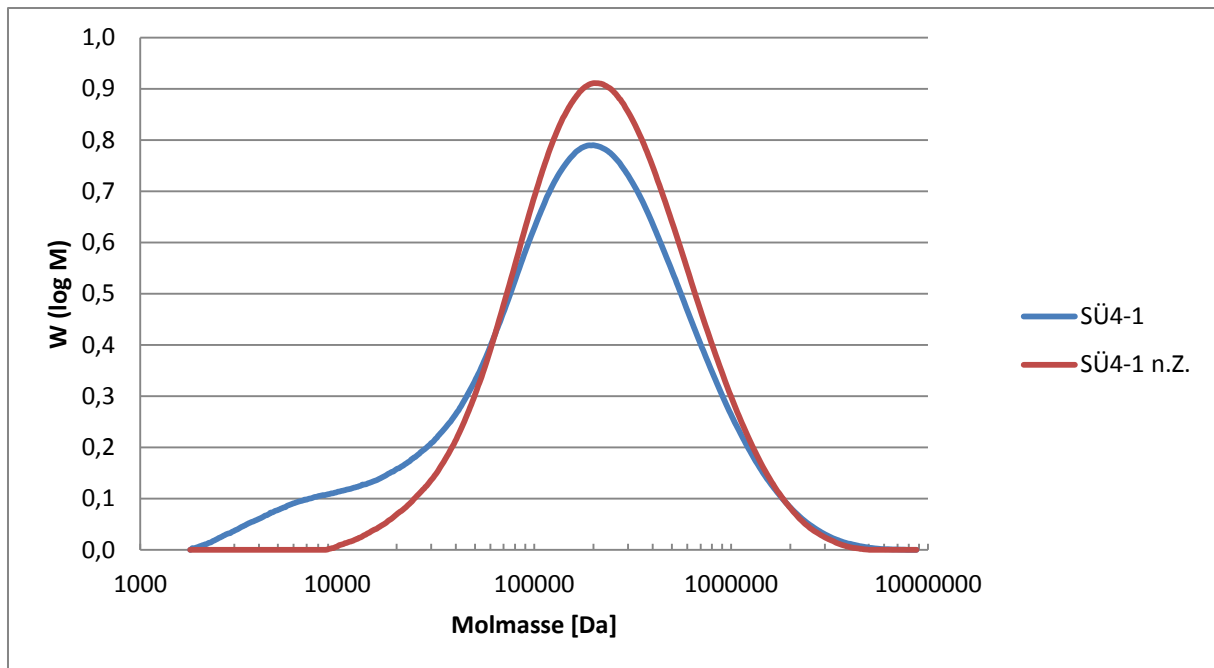


Abbildung 44: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran (SÜ4-1).

#### 4.1.1.5 Blend aus Celazole<sup>®</sup>-PBI mit SFS001 (SÜ5)

Die Blendmembran SÜ5 aus SFS001 und Celazole<sup>®</sup>-PBI konnte nicht mehr aufgelöst werden, so dass sowohl von den Fentons-Proben als auch von der in der Brennstoffzelle getesteten Membran keine GPC-Messungen durchgeführt werden konnten. Ein Grund dafür könnte an der hohen IEC der beiden Polymere liegen. SFS001 liegt bei Werten von 2,4 mmol/g saurer IEC und Celazole<sup>®</sup>-PBI bei 6,5 mmol/g basischer IEC. Zudem hat SFS001 durch den hohen Fluoranteil im Polymer eine viel höhere Säurestärke der SO<sub>3</sub>H-Gruppe als das SPSU, welches gar kein Fluor enthält. Dies wiederum führt dazu, dass die Bindung zwischen dem sauren und basischen Polymer noch verstärkt wird.

#### 4.1.1.6 Blend aus PBI-OO mit SFS001 (SÜ6)

Die SÜ6-Membran, bestehend aus SFS001 und PBI-OO, zeigte im FT eine sehr geringe Stabilität, so dass sich bereits nach 1 h Expositionsdauer die gesamte Membran aufgelöst hatte. Aus diesem Grund konnte keine GPC-Messung der ex-situ getesteten Membran durchgeführt werden.

Die Molekularmassenverteilung der im Teststand betriebenen Membran sieht man in Abbildung 45. Die Messung in der BZ musste bereits nach 66 h beendet werden, da es zu einer Lochbildung in der Membran kam. Einen Grund für die Bildung eines Lochs kann in der Abnahme der Molekularmasse liegen und ein weiterer Grund könnte sein, dass für diese

Polymerkombination die Befeuchtung nicht ausreichend war und es durch Austrocknen der Membran zur Loch- bzw. Rissbildung kam und erst dann die Degradation eingesetzt hat. Dies kann nicht eindeutig geklärt werden. Die gesamte Molekularmassenverteilungskurve ist gleichmäßig zu kleineren Molekularmassen verschoben. Dies deutet wiederum auf die bereits erwähnte Unzip-Spaltung, die eine zu kleineren Molekularmassen verschobene und verschmälerte Verteilungskurve verursacht, hin.

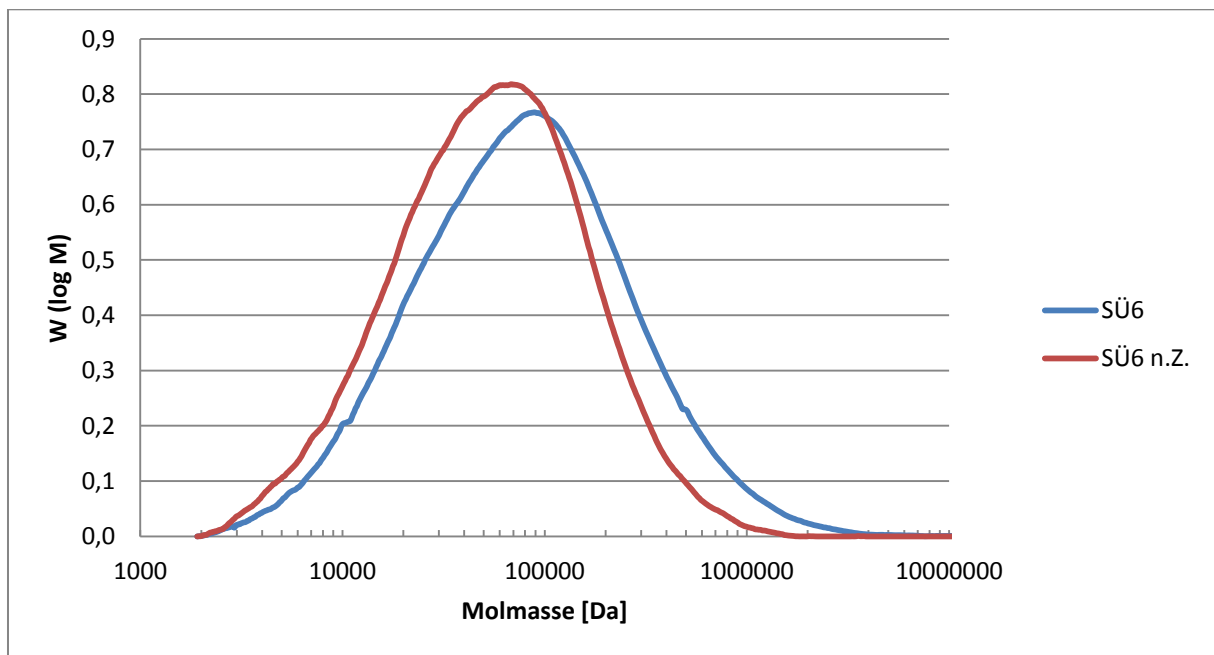


Abbildung 45: Molekularmassenverteilung vor und nach der BZ (SÜ6).

#### 4.1.1.7 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit SFS001 (SÜ7)

In Abbildung 46 sind die Molekularmassenverteilungen des Blends aus SFS001 und SO<sub>2</sub>-PBI vor und nach dem FT abgebildet. Im Gegensatz zum Blend mit PBI-OO zeigt diese Polymerkombination eine sehr viel bessere Stabilität. Wiederum handelt es sich beim beobachteten Abbau um den Unzip-Mechanismus, der besonders gut in Abbildung 16 zu beobachten ist. Man kann deutlich die zunehmende Verschiebung zu kleineren Molekularmassen und die immer schmäler werdende Verteilungskurve erkennen, was typisch für diesen Abbaumechanismus ist.

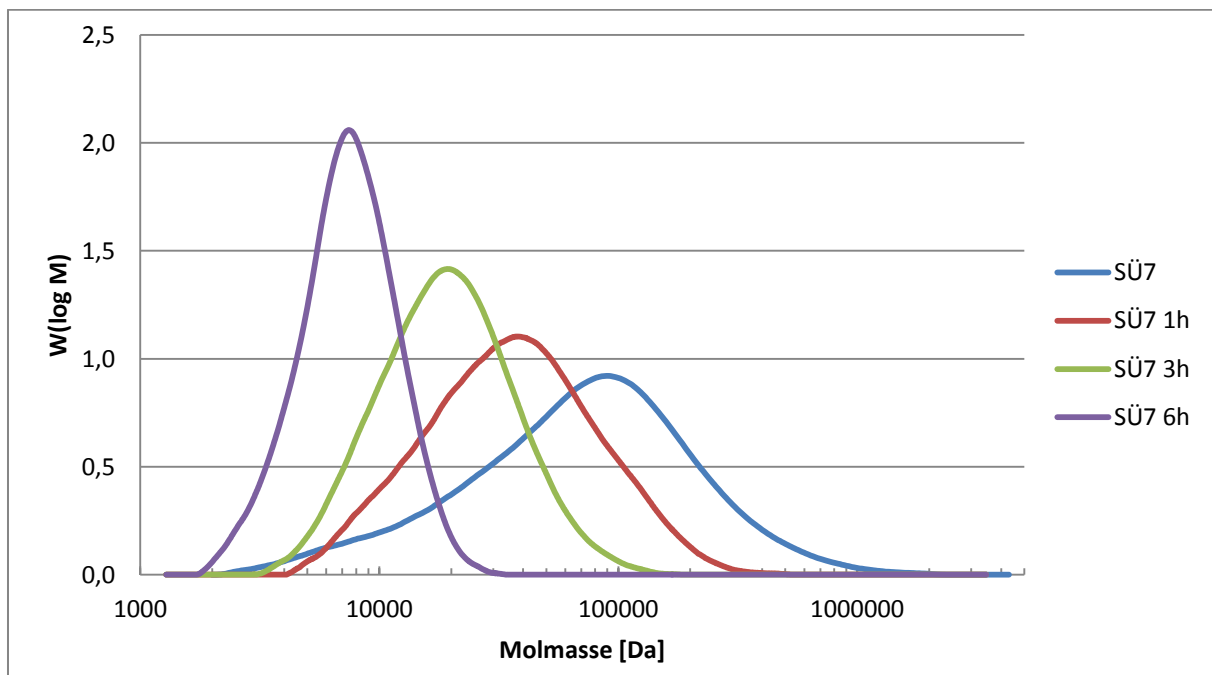


Abbildung 46: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ7).

Nach dem Ausbau aus der BZ war die Membran sehr spröde und zerbrach in ca. 5 × 5 mm große Stücke. Dies deutete zunächst auf einen signifikanten Molekularmassenabbau hin. Wenn man aber die Molekularmassenverteilung der in der BZ betriebenen Membran in Abbildung 47 betrachtet, kommt man zu dem Schluss, dass die Membran nach 152 h Betrieb stabil sein sollte, da man keine signifikante Verschiebung in der Molekularmassenverteilung beobachten kann. Beide Polymere besitzen separat betrachtet hervorragende Filmbildungseigenschaften. Es scheint, als ob beide Polymere zunächst gut mischbar sind, sich aber im BZ-Betrieb auf mikroskopischer Ebene zu separieren scheinen, so dass es zum Bruch der Membran kommt. Mit den AFM- und REM-Messungen in Kapitel 4.1.2.7 konnte diese Vermutung unterstützt, aber nicht bewiesen werden. Dort zeigt sich in der Morphologie wiederum eine deutliche Änderung mit punktuell, extremen Änderungen im Phasenbild.

Diese Punkte könnten vermutlich der Grund für das Zerschneiden der Membran sein. Eine weitere Möglichkeit könnte eine nachträgliche, lokale kovalente Vernetzung sein, die das Material an diesen Stellen spröde werden lässt. Der genaue Grund für den Zerfall der Membran, ist nicht zu erklären.

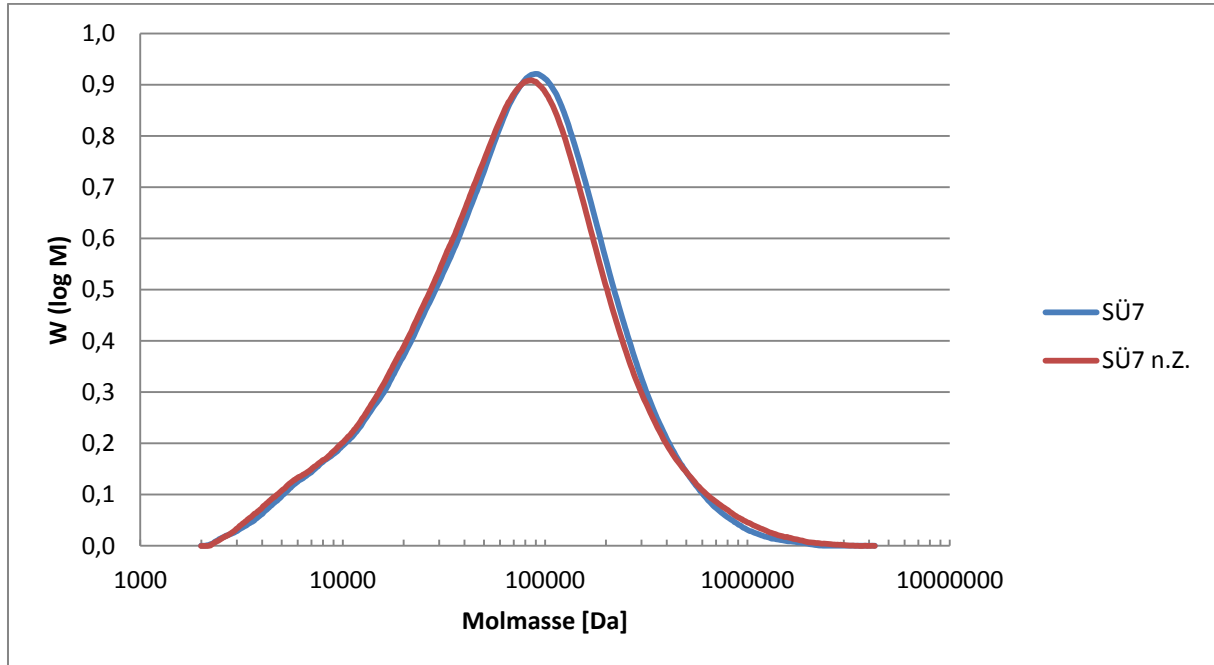


Abbildung 47: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran (SÜ7).

#### 4.1.1.8 Blend aus F6-PBI mit SFS001 (SÜ8)

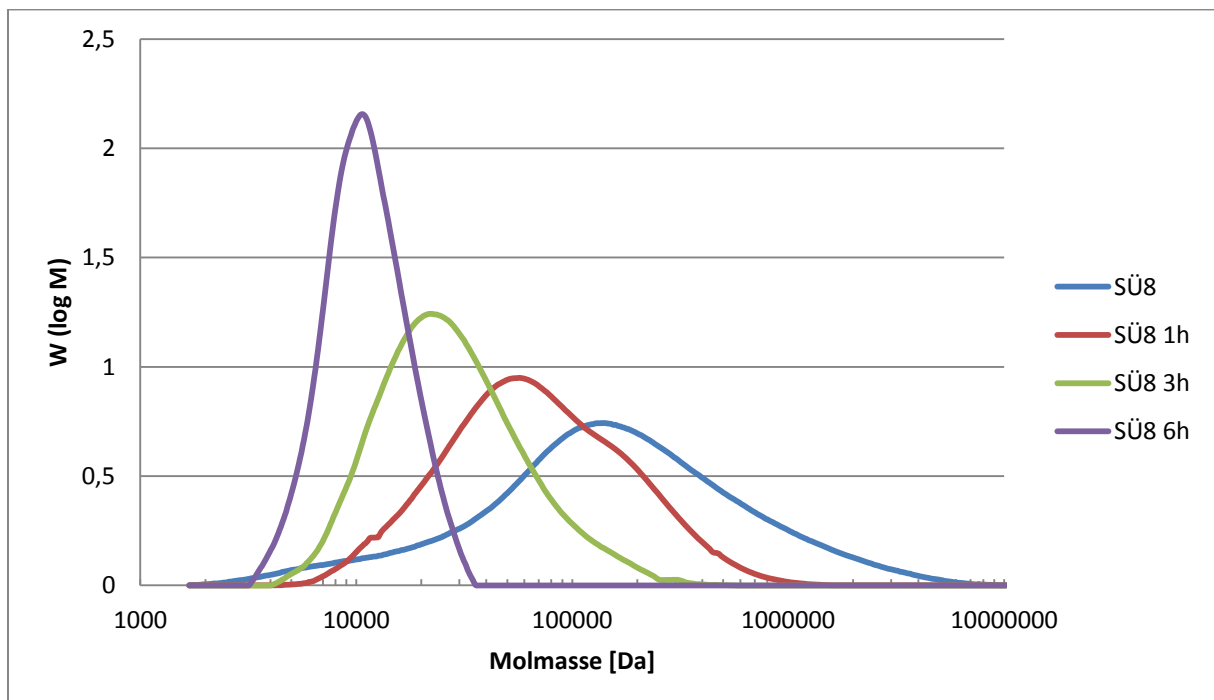


Abbildung 48: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (SÜ8).

Der Blend aus SFS001 und F6-PBI zeigt sich im FT ebenfalls stabil. Von allen Expositionsdauern blieb genügend Material übrig, um GPC-Messungen durchzuführen, wie man in Abbildung 48 sieht. An der Änderung der Verteilungskurve kann man ebenfalls gut erkennen, dass es sich wiederum um den Unzip-Mechanismus handelt.

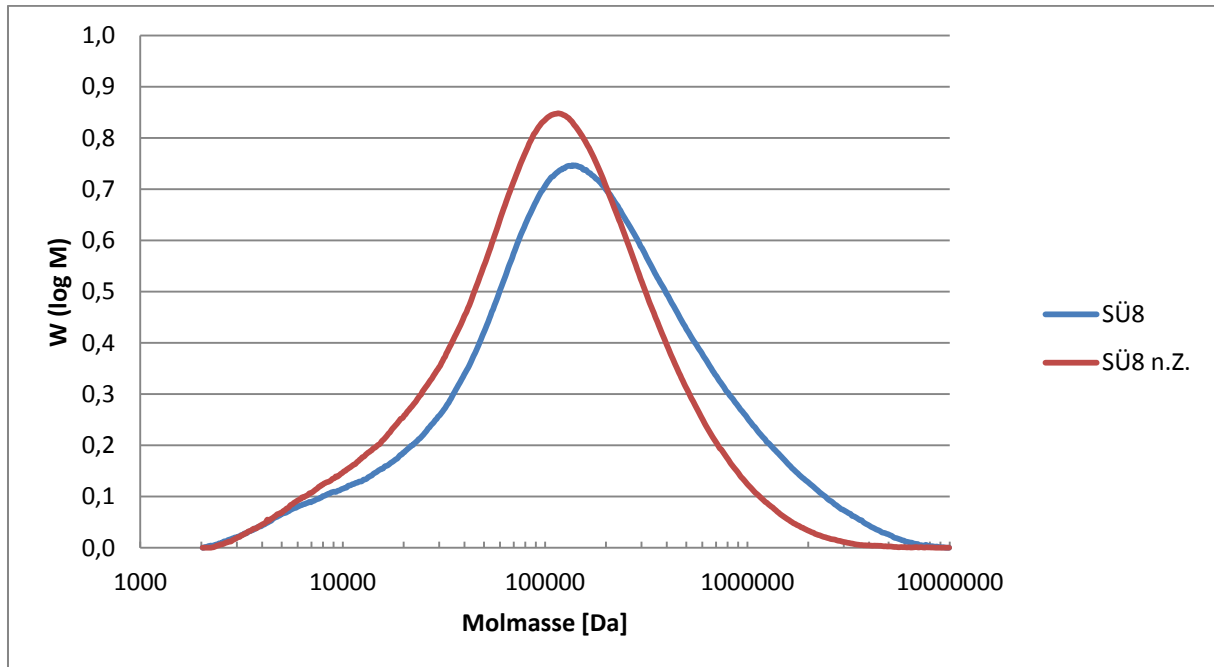


Abbildung 49: Molekularmassenverteilung der in der BZ getesteten Membran SÜ8.

Wichtiger sind in diesem Zusammenhang die Molekularmassenverteilungskurven der in der BZ getesteten Membran, in Abbildung 49. Diese Membran wurde 152 h betrieben und zeigt eine Verschiebung zu niedrigeren Molekularmassen und einen Anstieg im Peakmaximum mit der Tendenz zu etwas kleineren Molekularmassen. Dies deutet theoretisch auf den Unzip-Abbau als Degradationsmechanismus hin. Wie schon erwähnt scheinen die Membranen, die eine gewisse Stromdichte überschreiten, aufgrund der verstärkten Wasserbildung weniger oder gar nicht zu degradieren. Wenn man sich die Kennlinie der SÜ8 Membran ansieht, die zunächst die schlechteste Leistung aller Membranen zeigt und nach einer kurzen Anlaufphase zur Membran mit der besten Leistung wird, dann stellt sich die Frage, ob nicht die anfänglich geringe Stromdichte der Grund sein könnte, dass die Degradation der Membran nur im Anfangsstadium stattgefunden hat. Dies lässt sich aber ohne weitere Messungen nicht belegen.



#### 4.1.2 IEC-, Fenton, Elementaranalyse- (EA) und TGA-Daten

In diesem Kapitel werden die Daten aus IEC, EA und TGA Messungen betrachtet, die zu weiterführenden Fragen geführt haben, wie sich Säure-Base-Blends in der BZ verhalten. Dabei kam es zu ungewöhnlichen Ergebnissen, die zunächst zu völlig gegensätzlichen Aussagen führen und nur im Kontext aller Messungen ein schlüssiges Bild ergeben.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Mischungsverhältnisse, Wasseraufnahme und Quellung, den IEC's vor der BZ (v. Z.) und nach der BZ (n. Z.) und die Gewichtsabnahmen im FT.

Membran	Einwaage saures/ basisches Polymer [Gew.%]	Wasseraufnahme [Gew. %] Längenänderung [%]		IEC <sub>direkt</sub>	IEC <sub>total</sub>	IEC <sub>direkt</sub>	IEC <sub>total</sub>	Massen- verlust Fenton [Gew.%]		
		25°C	90°C	v. Z.	v. Z.	n. Z.	n. Z.	1h	3h	6h
				[meq·g <sup>-1</sup> ]	[meq·g <sup>-1</sup> ]	[meq·g <sup>-1</sup> ]	[meq·g <sup>-1</sup> ]			
SÜ 1	94,7/5,3	36 8	45 10	1,2	2,0	0,4	2,0	5	19	80
SÜ2	93,3/6,7	25 11	38 14	1,3	1,7	0,4	1,7	18	70	89
SÜ2-1	94,2/5,8	39 11	56 16	1,3	1,8	0,2	1,6	2	4	100
SÜ3	93,0/7,0	24 2	33 6	0,8	1,4	0,2	1,0	0	54	88
SÜ3-1	93,9/6,1	28 8	41 12	1,4	1,7	0,7	1,3	5	11	77
SÜ4	92,0/8,0	18 4	46 12	1,2	1,6	0,2	1,6	3	4	38
SÜ4-1	93,0/7,0	38 12	54 17	1,2	1,7	0,5	1,4	3	4	63
SÜ5	88,4/11,6	18 7	22 9	1,1	1,8	0,6	1,4	100	-	-
SÜ6	85,7/14,3	28 10	39 14	1,7	1,9	0,3	2,1	51	81	94
SÜ7	84,9/15,1	25 7	35 10	1,2	1,9	0,2	1,6	21	63	77
SÜ8	83,1/16,9	25 10	44 13	1,2	1,7	0,2	1,4	41	74	97

In Tabelle 3 sind die Daten für die Mischungsverhältnisse, Wasseraufnahme, Quellung den IEC's vor und nach dem Betrieb in der BZ und die Gewichtsabnahmen durch den FT aufgelistet. Es zeigt sich, dass bei allen Membranen durch Blenden der sauren mit den basischen Polymeren die Wasseraufnahme und Längenänderung drastisch reduziert werden konnte. Das reine SPSU hat eine Wasseraufnahme von 183 Gew.% bei 25°C und 200 Gew.% bei 90°C, verbunden mit einer Längenänderung der reinen Membran um 24% bei 25°C und 27% bei 90°C.

Die Massenaufnahme der Blendmembranen liegt dagegen bei 25°C zwischen 18 und 39 Gew.% und zwischen 22 und 56 Gew.% bei 90°C, was einer Verringerung der

Wasseraufnahme um einen Faktor 4 bis 5 gegenüber dem reinen Polymer entspricht. Die Längenänderung verringert sich ebenfalls um einen Faktor 2 bis 4 gegenüber den reinen Polymeren [128].

Die IEC-Daten vor dem Betrieb in der BZ liegen im theoretisch berechneten Bereich von 1,35 mmol/g für den direkten IEC, der ein Maß dafür ist, wie viele freie Sulfonsäuregruppen für den Protonentransport in der Membran zur Verfügung stehen. Nach den BZ-Versuchen wurde aus dem aktiven Bereich der MEA ein Stück herausgeschnitten und die IEC nochmals bestimmt. Dabei zeigen die Werte für die  $IEC_{\text{direkt}}$  nach der BZ eine sehr geringe Austauscherkapazität, was zunächst die Vermutung nahelegt, dass es zu einer Degradation der Sulfonsäuregruppen gekommen sein muss. Im Widerspruch dazu stehen aber die Werte der gesamten IEC, die sich im Vergleich zur  $IEC_{\text{direkt}}$  kaum verändert hat. Die Reduzierung der  $IEC_{\text{direkt}}$  ist mit ein Grund für die zeitliche Abnahme der Stromdichten beim Messen der Kennlinien, kann aber nicht den Umstand erklären, dass auch bei den Membranen, bei denen die  $IEC_{\text{direkt}}$  abnimmt, diese trotzdem stabile oder sich sogar verbessernde UI-Kennlinien zeigen.

Gerade diese Widersprüche führen zu der Annahme, dass es bei der ionischen Vernetzung zu bisher unbekanntem Effekten kommt, die zu einer Erweiterung des Konzepts über die ionische Vernetzung führen, bei der der Zustand des Wassers in der Membran einen entscheidenden Faktor darstellt [74, 131]. Zudem zeigt sich, dass die Molekularmassen der Polymere einen Einfluss auf die Morphologie der Membran und darüber einen erheblichen Effekt auf die BZ-Leistung haben. Die  $IEC_{\text{direkt}}$  hat in diesem Sinne eine weniger wichtige Auswirkung auf die BZ-Leistung als angenommen, gibt aber, in Verbindung mit den anderen Messmethoden, den entscheidenden Hinweis für die Mechanismen, die sich innerhalb der Blendmembranen in der BZ abspielen.

Die EA der Blendmembranen und deren Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Dabei steht SÜx für die Originalmembran, n. Z. für die Membran nach dem BZ-Betrieb und Fenton für die Membran nach dem FT. Die Abkürzung theo. steht für den theoretisch berechneten Wert des jeweiligen Elements und die Abkürzung gem. für den gemessenen Wert.

Tabelle 4: Elementaranalyse der Blendmembranen vor und nach der BZ und nach dem FT.

Mit \* gekennzeichnete Messung konnte wegen zu geringer Probenmengen nicht durchgeführt werden.

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
SÜ1	60,8	55,5	3,6	3,8	1,0	1,0	12,6	10,0
n. Z.		52,7		3,6		0,9		10,8
Fenton		53,6		3,6		0,9		10,6

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
SÜ2	60,5	53,6	3,6	4,1	1,1	0,9	12,4	9,8
n. Z.		53,6		3,8		0,8		11,3
Fenton		*		*		*		*

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
SÜ2 -1	60,4	*	3,6	*	0,9	*	12,5	*
n. Z.		52,3		3,6		0,8		11,1
Fenton		51,3		3,4		0,7		10,1

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
SÜ3	60,0	53,9	3,6	4,0	1,0	1,1	13,0	10,7
n. Z.		52,3		3,5		0,9		10,7
Fenton		54,3		4,0		1,1		11,2

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
SÜ3-1	59,9	53,3	3,6	4,4	0,9	1,0	13,0	10,8
n. Z.		52,4		3,5		0,8		11,0
Fenton		53,6		3,6		0,9		11,1

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
SÜ4	59,4	53,7	3,6	4,2	1,0	0,9	12,3	10,7	2,1	1,1
n. Z.		53,5		3,5		0,6		9,9		0,7
Fenton		53,6		3,8		0,9		10,3		1,5

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
SÜ4-1	59,5	52,1	3,6	4,0	0,9	0,6	12,4	10,8	1,8	0,8
n. Z.		52,0		3,7		0,6		10,7		0,9
Fenton		53,7		3,8		0,8		10,6		0,9

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
SÜ5	44,5	41,5	1,4	2,1	2,1	2,1	7,3	5,8	30,2	23,7
n. Z.		41,3		2,2		2,3		5,7		24,7
Fenton		42,1		2,8		2,2		5,8		24,5

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>SÜ6</b>	44,4	*	1,6	*	2,3	*	7,1	*	29,3	*
n. Z.		39,0		1,9		1,5		6,5		25,1
Fenton		*			*			*		*

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>SÜ7</b>	44,4	41,8	1,6	2,2	1,9	2,0	8,2	6,8	29,7	22,4
n. Z.		38,9		2,2		2,0		6,7		24,0
Fenton		41,3		2,2		2,1		7,1		20,6

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>SÜ8</b>	42,2	*	1,4	*	1,9	*	7,0	*	32,9	*
n. Z.		38,8		2,0		1,5		5,9		27,4
Fenton		41,2		2,2		2,2		5,9		26,6

Auffällig ist, dass bei allen Membranen der Kohlenstoffgehalt niedriger ist als theoretisch berechnet, was daran liegt, dass die Polymere, vor allem die PBI's, schwer verbrennbar sind und ein Rückstand zurück bleibt, der von seiner Zusammensetzung her nicht erfasst werden konnte. Zudem fällt auf, dass obwohl die Proben vorher getrocknet wurden, der Wasserstoffgehalt höher liegt als theoretisch zu erwarten ist. Dies liegt daran, dass es in den Membranen die schon erwähnten drei Arten von Wasser gibt, welches teilweise in der Membran verbleibt, in dem Fall dass gebundene Wasser, siehe Kapitel 2.8.

Mit dem Stickstoffwert erhält man einen guten Hinweis darauf, ob sich das PBI teilweise abgebaut hat und die Bruchstücke aus der Membran ausgeschwemmt wurden. Zu den Schwefelwerten ist zu sagen, dass diese nasschemisch ermittelt werden und aufgrund der geringen Substanzmengen die Bestimmung einen großen Fehler aufweist. Alle Werte liegen unter den theoretisch berechneten, trotzdem können die Messwerte vor den Tests und danach ermittelt und verglichen werden.

Beim Fluorgehalt ergeben sich ebenfalls zu niedrige Werte. Der Grund dafür liegt in den geringen Probenmengen, vor allem nach den FT und den BZ-Tests. Für eine höhere Genauigkeit wären Probenmassen von 100 mg nötig gewesen, was nicht möglich war. So können nur Vergleiche zwischen vorher und nachher gezogen werden, wobei diese ebenfalls mit Vorsicht betrachtet werden müssen.

Das wohl wichtigste Ergebnis der Elementaranalysen ist, dass es zu keinem signifikanten Abbau der Sulfonsäuregruppen gekommen sein kann. Wenn man sich im Vergleich zu den Schwefelwerten der EA ansieht, wie stark die  $IEC_{\text{direkt}}$  abnimmt, hätten theoretisch bis zu 80% aller freien Sulfonsäuregruppen abgebaut werden müssen. An den EA-Daten und an der

IEC<sub>gesamt</sub> kann man aber deutlich sehen, dass dies nicht der Fall sein kann, da der Schwefelgehalt in der EA sich nur unwesentlich ändert und somit die Sulfonsäuregruppen nicht abgebaut haben können. Der Grund für die Abnahme der IEC muss also eine andere Ursache haben, die mit Hilfe der AFM-Messungen geklärt werden kann und in Kapitel 5 erklärt wird.

Als nächstes werden die TGA-FT-IR-Kopplungsergebnisse betrachtet, aus denen man die thermische Stabilität der Membranen und einzelner Komponenten erhält. In Tabelle 5 sind die Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppen zusammengefasst. Auf die dazugehörigen TGA-Kurven wurde für die im FT behandelten Membranen verzichtet, da diese keinen Erkenntnisgewinn liefern. Bei diesen Proben war es wichtiger, GPC-Messungen durchzuführen zu können, da ja die Abbaumechanismen verglichen werden sollten. Bei allen Membranen liegt die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe über 200°C und somit weit über der Betriebstemperatur, sowohl für die SÜ- also auch die BÜ-Systeme.

Tabelle 5: Abspaltungstemperaturen [°C] der SÜ-Membranen vor und nach dem FT und vor und nach der BZ (n. Z.).

Membran	SO <sub>2</sub> Signal der Originalmembran	Fenton 1 h	Fenton 3 h	Fenton 6 h	n. Z.
SÜ1	280	266	257	-	-
SÜ1-1	-	-	-	-	-
SÜ2	238	239	-	-	245
SÜ2-1	211	231	231	-	278
SÜ3	223	218	-	-	274
SÜ3-1	202	-	-	-	302
SÜ4	250	244	230	-	287
SÜ4-1	225	-	-	-	257
SÜ5	243	242	228	-	243
SÜ6	231	246	246	-	234
SÜ7	200	190	-	-	225
SÜ8	231	215	219	-	360

Ein wichtiges Ergebnis der Messung der Abspaltungstemperaturen ist, dass bei allen Membranen nach dem BZ-Betrieb eine höhere Abspaltungstemperatur für die Sulfonsäuregruppe gemessen wird, als davor. Auch dieser Punkt gibt wieder einen wichtigen Hinweis darauf, dass im BZ-Betrieb der Blendmembranen bisher nicht bekannte Prozesse stattfinden. Die Daten zeigen, dass es zu einer verstärkten Bindung zwischen dem sauren und basischen Polymer gekommen sein muss, sonst würde es zu keinem Anstieg der

Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäure kommen. Wie dieser Effekt zu Stande kommt, kann nur über die Morphologie der Membranen erklärt werden und führte in Verbindung mit allen anderen Messwerten zur Erweiterung des Konzepts der ionischen Vernetzung in Kapitel 5.

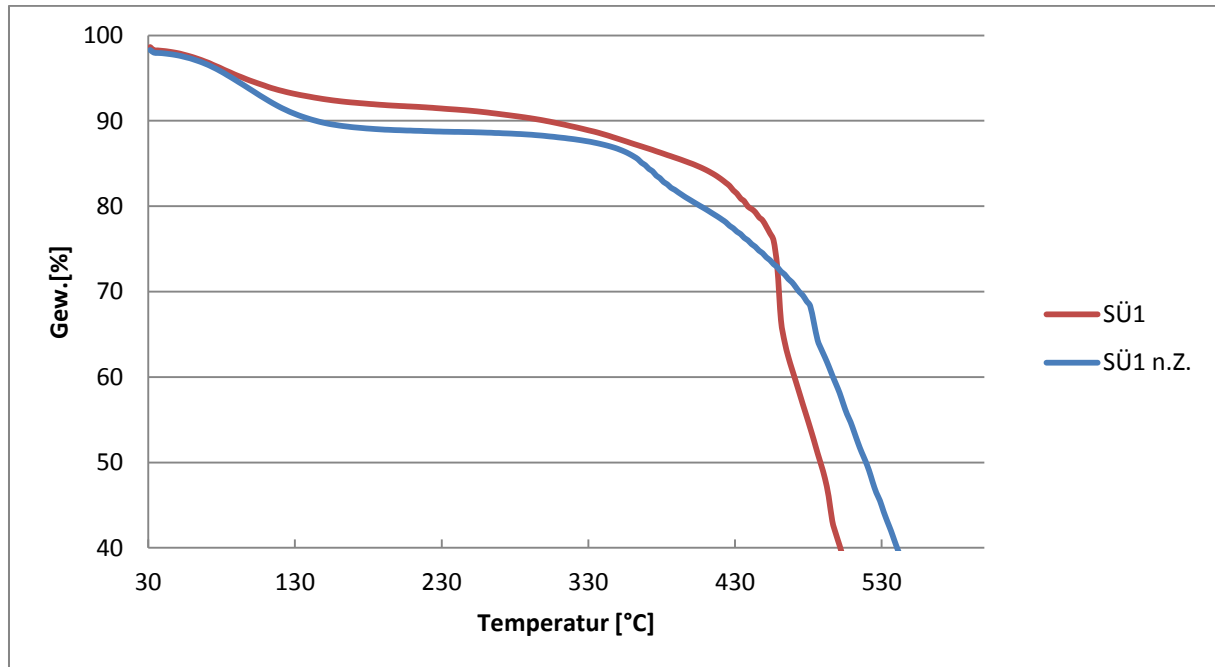


Abbildung 50: TGA-Kurven der SPSU/Celazole<sup>®</sup>-PBI-Blend.

Von der SÜ1-Membran konnte nur die TGA-Kurve in Abbildung 50 aufgenommen werden, da aufgrund eines technischen Defekts keine Abspaltungstemperatur mittels FT-IR-Kopplung nach der BZ ermittelt werden konnte. Alle TGA-Kurve zeigen bis ca. 150 °C einen ähnlichen Verlauf, zunächst wird das freie Wasser bis 100 °C und anschließend das gebundene Wasser bis ca. 150 °C verdampft. Bei Temperaturen über 300 °C beginnt bei allen Membranen die Zerstörung des Polymerrückgrats, was durch Auftreten von CO- und CO<sub>2</sub>-Banden im Abgasstrom mittels FT-IR nachgewiesen werden kann.

In Abbildung 51 sind links die TGA-Kurven des Standard-SPSU und rechts die des HM-SPSU welche beide mit PBI-OO geblendet wurden, vor und nach der Zelle zu sehen. Die beiden Kurven für die SÜ2-Membran liegen fast deckungsgleich aufeinander, was auch in Tabelle 5 an ähnlichen Abspaltungstemperaturen zu sehen ist. Dagegen zeigt die TGA-Kurve und Abspaltungstemperatur des Blends mit dem HM-SPSU SÜ2-1 einen völlig anderen Kurvenverlauf vor und nach der Zelle. Die Abspaltungstemperatur liegt nach der BZ um 65 °C höher als davor. Der Kurvenverlauf nach der Zelle zeigt einen sehr großen Bereich, in dem keinerlei Zersetzung stattzufinden scheint, und bricht dann abrupt nach unten ab. Dagegen

haben die TGA-Kurven der Originalmembranen SÜ2- und SÜ2-1 einen ähnlichen Verlauf. So ein auffälliger Unterschied ist nicht erwartet worden, da es sich chemisch gesehen um die gleichen Polymere handelt, nur mit unterschiedlicher MWD. Aus der Literatur ist aber bekannt, dass sich die Eigenschaften chemisch identischer Polymere mit deren Molekularmasse ändern können [45]. Das wichtigste Ergebnis dieser Messungen ist, dass die Abspaltungstemperaturen der Sulfonsäuregruppe nach dem BZ-Betrieb höher liegen als davor.

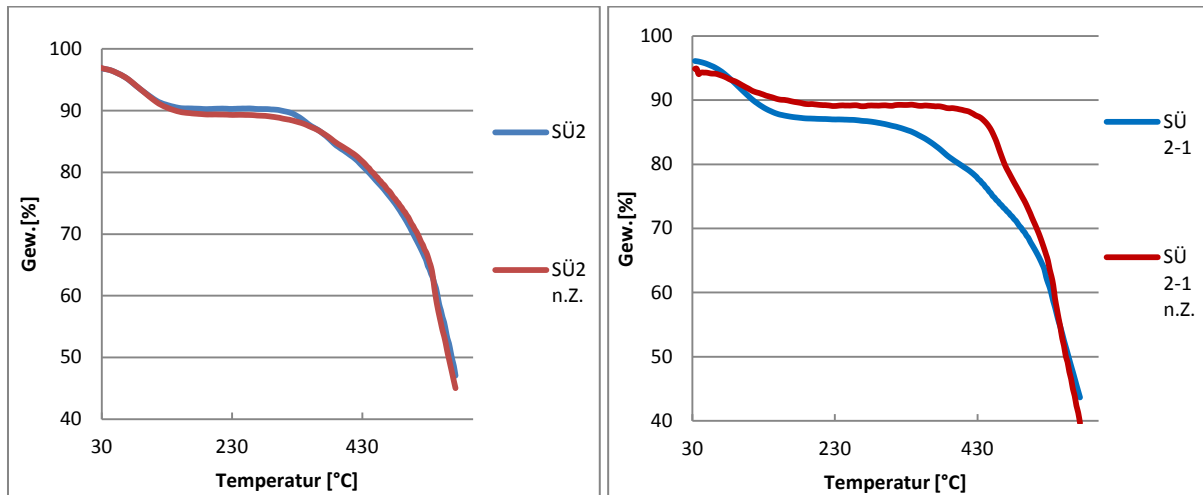


Abbildung 51: TGA-Kurven der SPSU/PBI-OO-Blends.

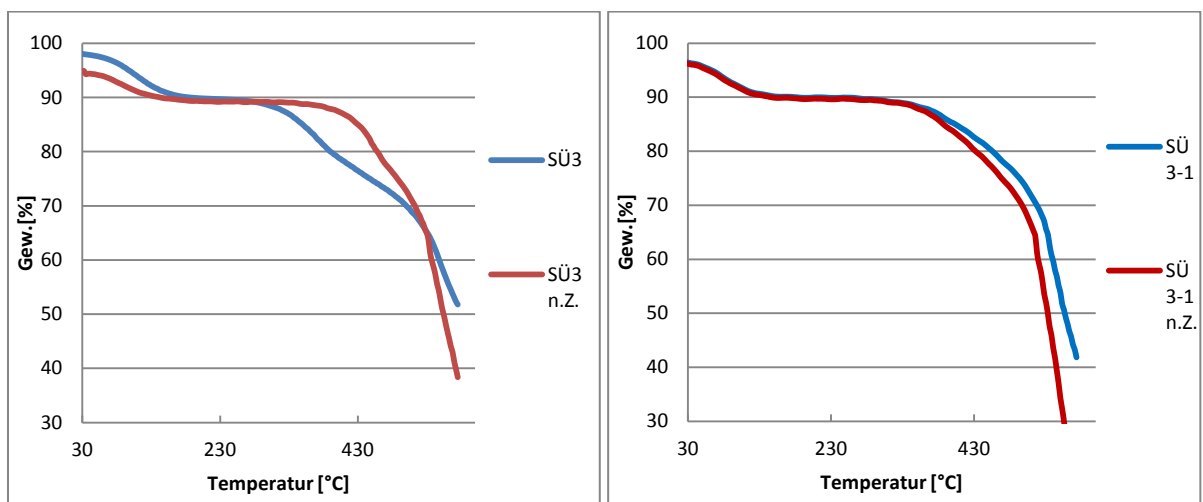


Abbildung 52: TGA-Kurven der SPSU/SO<sub>2</sub>-PBI-Blends.

Die TGA-Kurven des Blends aus SPSU und SO<sub>2</sub>-PBI sind in der Abbildung 52 zu sehen. Links ist der Blend mit dem Standard-SPSU und rechts der mit dem HM-SPSU abgebildet. Wie bei allen anderen Membranen ist auch bei diesem Blend der Effekt zu sehen, dass die

Abspaltungstemperaturen nach dem BZ-Betrieb weit über den Werten für die vor der Zelle gemessenen Membranen liegen.

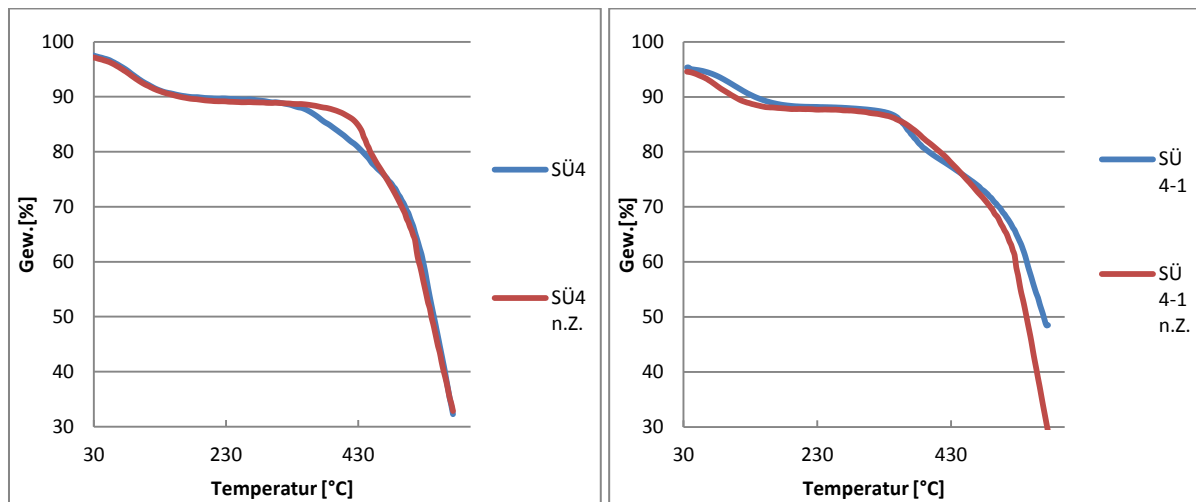


Abbildung 53: TGA-Kurve der SPSU/F6-PBI-Blends.

Die Blends aus SPSU und F6-PBI und die dazugehörigen TGA-Kurven sind in der Abbildung 53 zu sehen, links der Blend mit dem Standard-SPSU und rechts der HM-SPSU Blend. Wiederum ist der Effekt zu beobachten, dass die Abspaltungstemperaturen nach dem BZ-Betrieb über den Werten für die vor der Zelle gemessenen Membranen liegen. Im Gegensatz zu den vorherigen Membranen, bei denen das HM-SPSU Verwendung findet, hat der Blend aus dem Standard-SPSU und F6-PBI nach der Zelle eine höhere Abspaltungstemperatur als der mit dem HM-SPSU.

Als Nächstes werden die TGA-Kurven der Blends aus SFS001 und den unterschiedlichen PBI's miteinander verglichen.

In Abbildung 54 sind die vier SFS001 Blends zusammengefasst dargestellt, links oben der Blend aus SFS001 und Celazole<sup>®</sup>-PBI (SÜ5), rechts oben mit PBI-OO (SÜ6), links unten mit SO<sub>2</sub>-PBI (SÜ7) und rechts unten mit F6-PBI (SÜ8) geblendet. Die fluorierten Systeme zeigen dasselbe Verhalten wie die nicht fluorierten Systeme, nämlich dass die Abspaltungstemperatur nach dem Betrieb in der BZ zu höheren Werten verschoben ist. Speziell bei der SÜ8-Membran ist dieser Effekt extrem groß, hier steigt die Abspaltungstemperatur von 215°C auf 360°C (siehe Tabelle 5).

Man kann hier auch wieder eine Korrelation zu den Phasenbildern und Kennlinien ziehen, welche in Kapitel 4.1.3.8 bzw. 4.1.5.4 analysiert werden.

Bei der SÜ7-Membran fällt der Effekt der veränderten Abspaltungstemperatur am geringsten aus. Zudem hat diese Polymerkombination die niedrigste Abspaltungstemperatur aller Blends,



was wiederum die spröden Materialeigenschaften, welche schon im GPC-Kapitel 4.1.1.7 erwähnt wurden, erklären könnte. Auch die TGA-FT-IR-Daten belegen wieder, dass es zu einer veränderten und stärkeren Bindung der sauren und basischen Komponenten gekommen sein muss.

Natürlich stellt sich die Frage, wie es dazu kommt, dass alle Membranen nach dem BZ-Betrieb höhere Abspaltungstemperaturen aufweisen. Wie schon erwähnt, sind zur Klärung dieser Effekte die Betrachtung der Morphologie mittels AFM-Messung und der Zusammenhang zu allen anderen Messergebnissen von entscheidender Bedeutung. Für sich genommen liefern die einzelnen Messverfahren widersprüchliche Resultate, werden aber im weiteren Verlauf zu einem schlüssigen Bild zusammengesetzt.

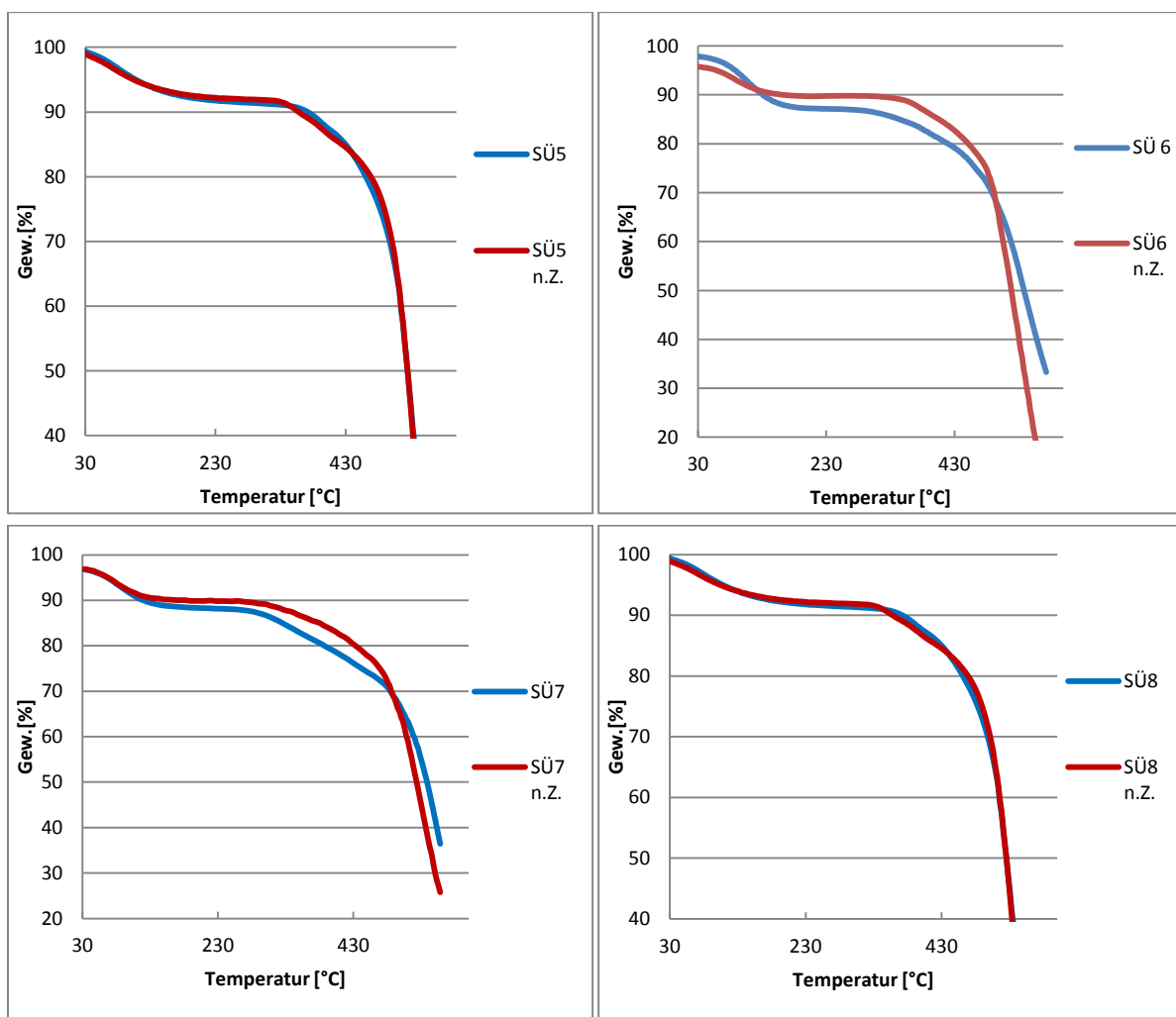


Abbildung 54: TGA-Kurve der SFS001/PBI-Blends.

### 4.1.3 REM- und AFM-Messungen

Eine der wichtigsten Methoden, neben der GPC, ist die Strukturaufklärung der Membran mittels REM und AFM. Dabei erhält man durch die REM-Aufnahmen einen Überblick über die Oberflächenbeschaffenheit und durch die AFM-Messungen noch detailliertere Informationen über die Topografie und Morphologie der Membranen.

Durch die AFM-Aufnahmen kann untersucht werden, inwieweit es zu Veränderungen sowohl der Topografie als auch der Morphologie der Membran kommt und dadurch weitere Hinweise erbracht werden, um zu einer schlüssigen Interpretation aller erhaltenen Daten und deren Verbindung untereinander zu kommen.

Die Aufnahmen sind so angeordnet, dass von links nach rechts die Membranen vor dem Fenton- bzw. BZ-Test zu sehen sind, in der Mitte nach dem FT und rechts nach der BZ. In der oberen Zeile sind die REM-Aufnahmen zu sehen darunter die Topografie der AFM-Messungen und ganz unten das dazugehörige Phasenbild. Die AFM-Messungen zeigen jeweils den selben Bildausschnitt, aber nicht den selben Bildausschnitt wie das REM. Man kann zudem sagen, dass die gezeigten Messungen repräsentativ für die jeweilige Membran sind. Bei den Aufnahmen mit nur zwei Spalten konnte von den Membranen nach dem FT keine Aufnahme angefertigt werden, da das Restmaterial zu klein war. Alle Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur und 23% rel. Feuchte angefertigt.

Es ist bekannt, dass es schwierig ist bei AFM-Messungen von unbekanntem Proben quantitative Aussagen zu treffen und die Phasenänderung zu positiven oder negativen Werten einem der beiden Polymere zuzuordnen [141]. Man kann nur bei wenigen Messungen anhand der Verteilung eindeutig zuordnen, zu welchem Polymer die jeweilige Phasenverschiebung gehört, wie z. B. bei der SÜ2-Membran. Es gibt zahlreiche Publikationen die sich nur mit der Interpretation von Phasenbildern und den dazugehörigen Materialeigenschaften eines einzigen Polymers in Abhängigkeit eines einzigen Parameters beschäftigen, was die Komplexität dieser Methode zeigt [142, 143].

#### 4.1.3.1 Blend aus Celazole<sup>®</sup>-PBI mit Standard-SPSU (SÜ1) und HM-SPSU (SÜ1-1)

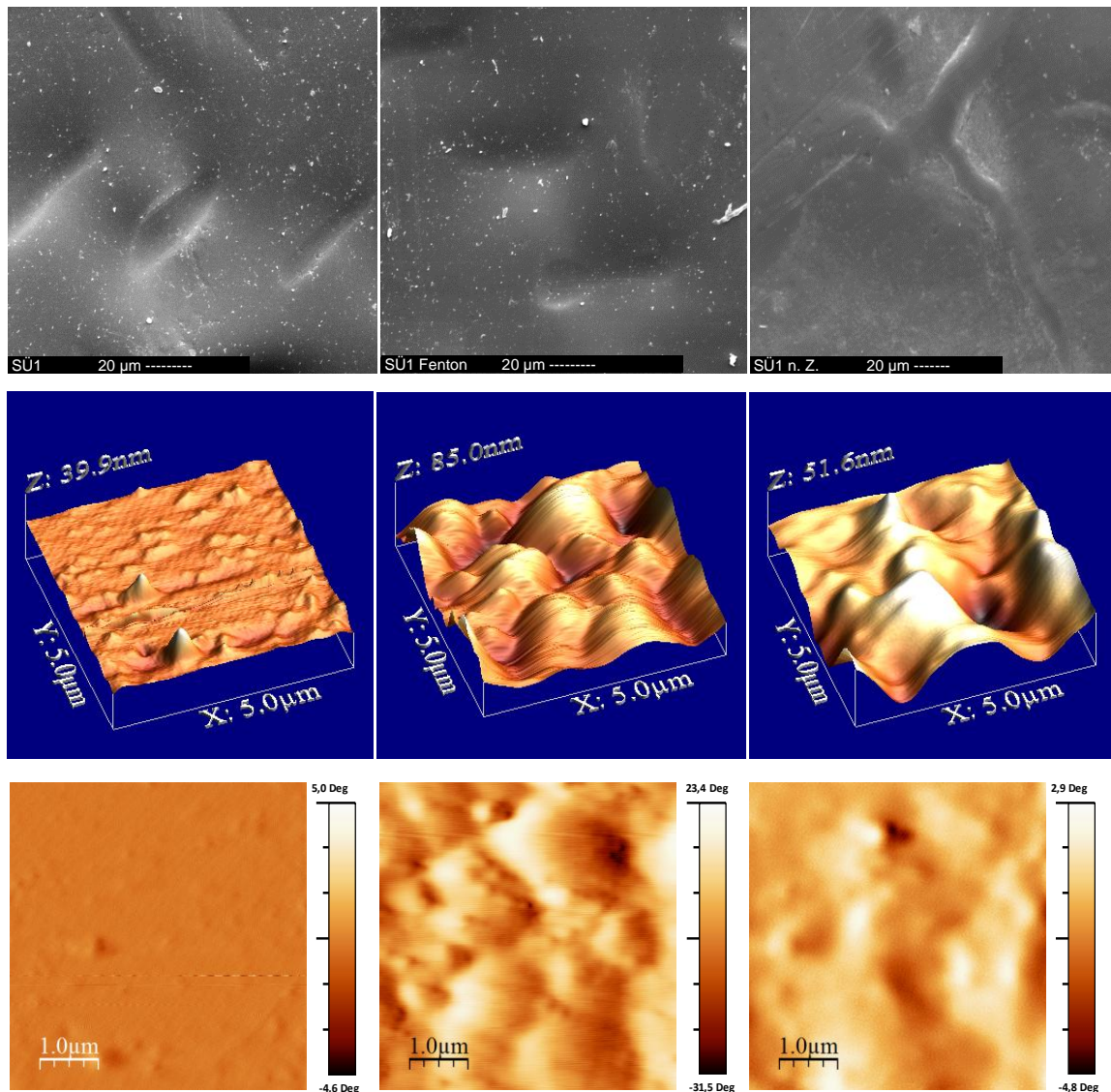


Abbildung 55: REM- und AFM-Messungen des SPSU/Celazole<sup>®</sup>-PBI-Blends (SÜ1).

In Abbildung 55 sind alle REM-Aufnahmen unauffällig und zeigen nur nach der BZ, dass es zu einer oberflächlichen Aderbildung, die wahrscheinlich auf die Quellung der Membran, durch Bildung von flüssigem Wasser an diesen Stellen, zurückzuführen ist. Die AFM-Aufnahme der Membran ist zunächst sehr gleichmäßig in ihrer Topografie mit wenigen aufragenden Erhebungen. Sie zeigt kaum Phasenunterschiede, was auf eine sehr homogene Verteilung und ähnliche Materialeigenschaften hinweist, was durch die schwach ausgeprägte Morphologie des Blends gezeigt wird. Dagegen zeigt die Membran nach dem Fentons- bzw. BZ-Test, bei beiden eine Topografie mit mehr Höhenunterschieden, die aber im Vergleich zu den anderen Systemen sehr großflächig ausfallen und eine etwas stärker ausgeprägte Morphologie. Dies zeigt, dass es bei dieser Membran sowohl durch den FT als auch dem BZ-

Test zu einer Umstrukturierung der Polymerketten im Blend kommt, diese aber nicht besonders ausgeprägt ist. Im Vergleich zu den Aufnahmen der SÜ2-Membran kann hieraus ein Teil des Leistungseinbruchs in den Kennlinien im nächsten Abschnitt erklärt werden. Von der SÜ1-1 konnte keine stabile Membran hergestellt werden, siehe Kapitel 4.1.4.1.

#### 4.1.3.2 Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (SÜ2) und HM-SPSU (SÜ2-1)

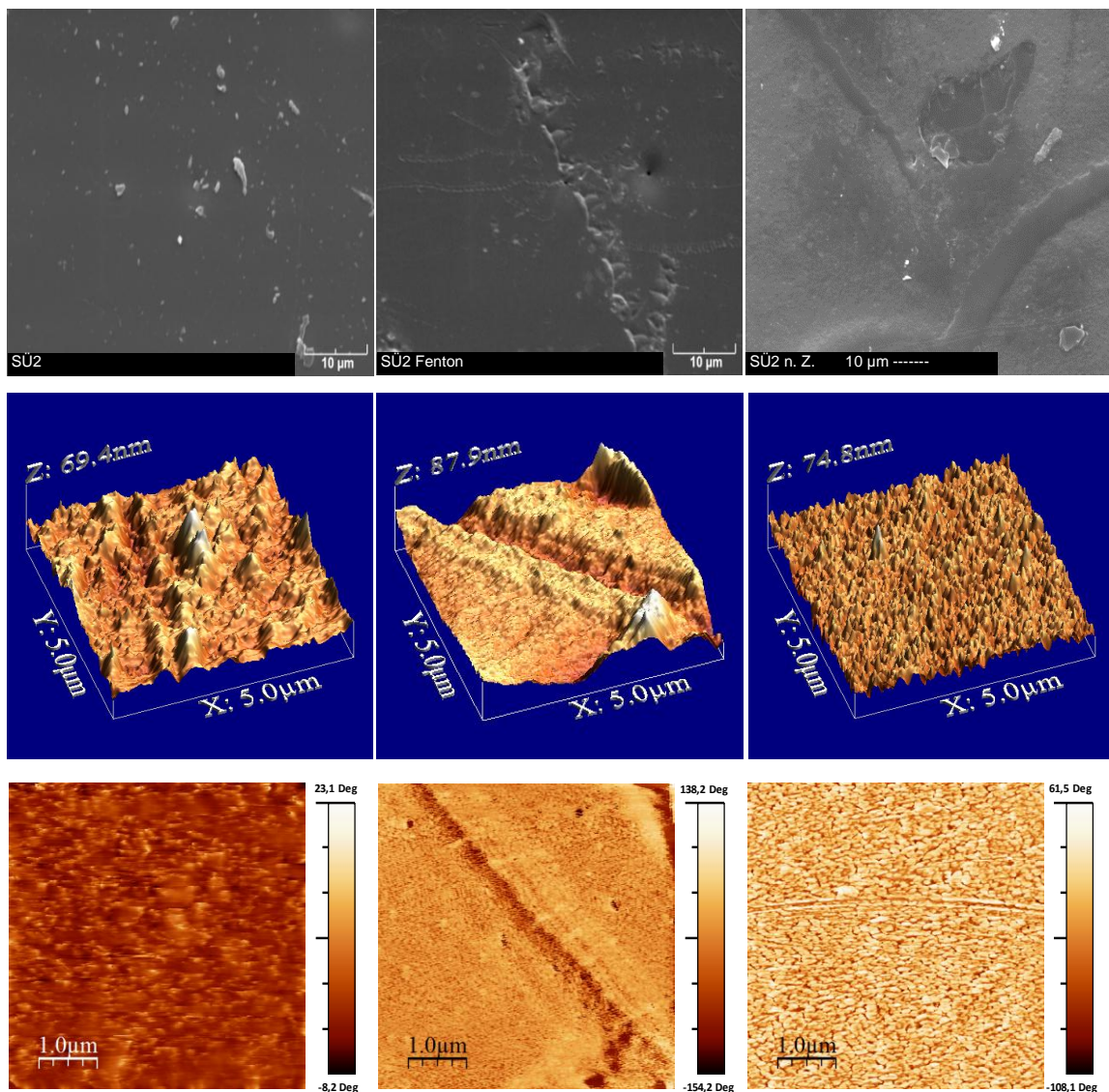


Abbildung 56: REM- und AFM-Messungen des SPSU/PBI-OO-Blends (SÜ2).

In den REM-Bildern in Abbildung 56 ist vor den Tests eine völlig glatte Membran zu sehen, die nach einer Stunde im FT bereits erste Löcher zeigt. Nach der BZ, sieht man in der REM-Aufnahme oberflächlich eine Strukturierung der Membran in größere helle und kleine dunkle Flächen, die die REM-Aufnahme heller erscheinen lassen. Diese Unterschiede werden in den AFM-Aufnahmen noch deutlicher sichtbar. Die Membran zeigt vor den Tests bereits eine

zerklüftete Topografie und eine ausgeprägte Morphologie, die bei den Aufnahmen nach dem FT verschwindet und in der Topografie zur Kraterbildung, aber ebenfalls einer Glättung der Oberfläche führt.

Die wichtigste Aufnahme ist diejenige nach dem BZ-Betrieb. In der Topografieaufnahme sieht man sehr viele kleine, gleichmäßig verteilte Erhebungen über die ganze Fläche. Der größte Unterschied wird an der Morphologie deutlich. An ihr erkennt man, dass es zu einer ausgeprägten Phasenseparation in der Membran gekommen ist, so dass sich granulatartige Strukturen, mit einer Größe von ca. 100-500 nm ausgebildet haben. Aus der Literatur weiß man [12], dass gerade die SPSU Polymere, als reine Polymere getestet, die beste Leistung bringen, wenn sie genau die oben gezeigte Morphologie aufweisen. Wie wichtig die Morphologie der Membranen ist, zeigt sich in der BZ-Leistung der Membranen in Kapitel 4.1.4.2. Sie erklärt, dass trotz stark fallender IEC ein Teil der getesteten Membranen gute BZ-Ergebnisse liefern und andere wiederum nicht. Nur Membranen, bei den sich eine ausgeprägte Morphologie ausbilden konnte, zeigen gute Leistungen im Teststand.

Die Aufnahmen in Abbildung 57 des HM-SPSU mit PBI-OO geblendet, zeigen vor den FT- und BZ-Messungen in den REM-Aufnahmen keine interessanten Details und die AFM-Aufnahmen keine ausgeprägte Phasenstruktur im Bild links unten. Nur an den durchgängigen, leicht angehäuften Wülsten ist eine geringe Phasenänderung zu sehen, die jedoch nur die höhere Steifigkeit an diesen Abbruchkanten widerspiegelt. Die Topografie nach der BZ ist dagegen sehr viel rauer und zeigt im Phasenbild, dass sich eine Struktur ausgebildet hat, die nicht mit der Topografie korreliert. Da die Membranen SÜ2 und SÜ2-1 chemisch gesehen identisch sind, stellt sich die Frage, warum diese nicht dieselbe Topografie und Morphologie besitzen. Der Unterschied zwischen den beiden Polymeren ist ihre Molekularmassenverteilung und damit ihre Kettenlängen. Die Vermutung liegt nahe, dass das HM-SPSU sich um die PBI-OO Ketten gelegt hat und dieses fast vollständig bedeckt, während das Standard-SPSU mit ähnlichen Kettenlängen wie das PBI-OO eine wabenförmige Anordnung annimmt, mit dem PBI-OO als Platzhalter zwischen den leitfähigen Kanälen.

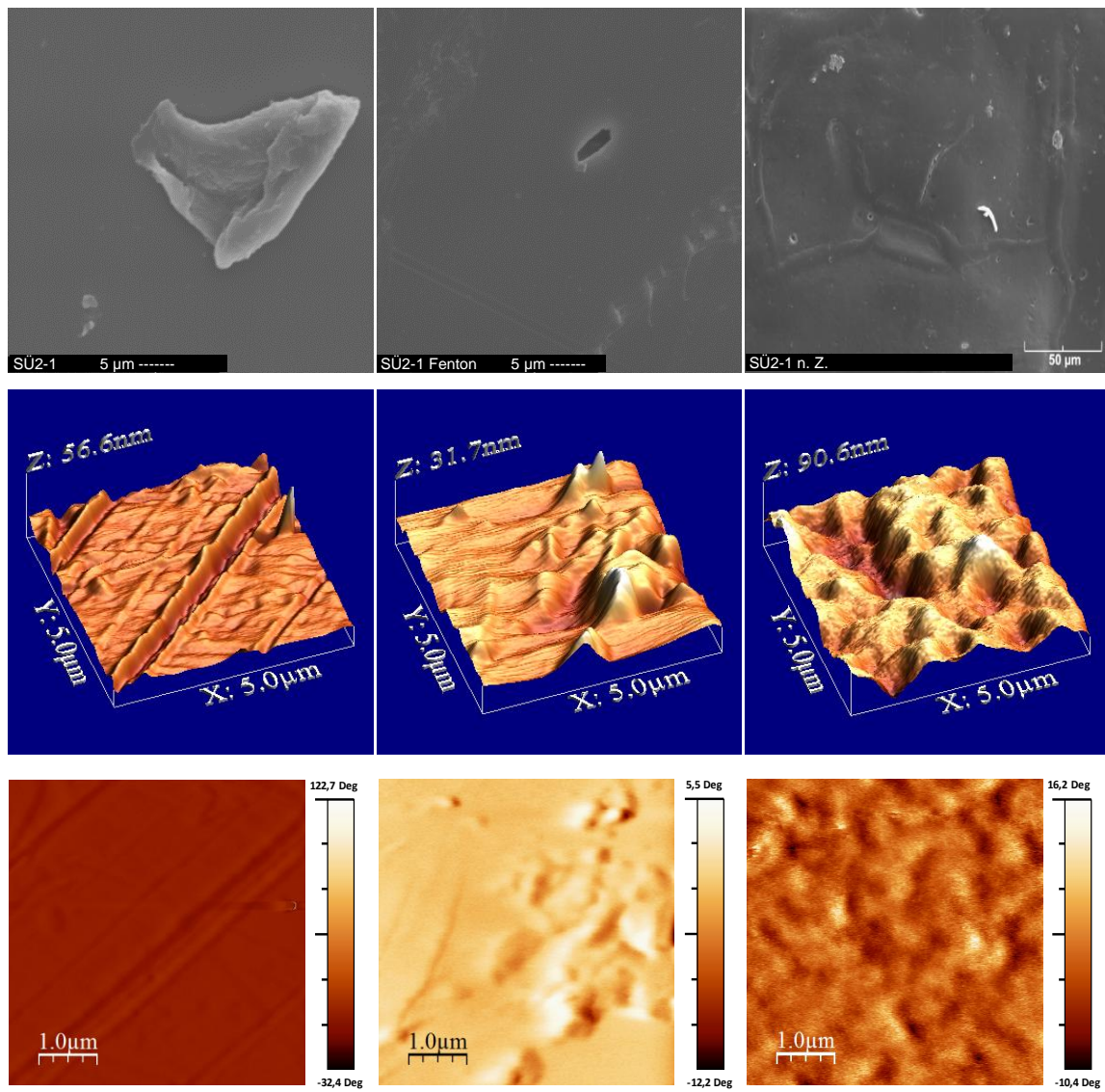


Abbildung 57: REM- und AFM-Messungen des HM-SPSU/PBI-OO-Blends (SÜ2-1).

#### 4.1.3.3 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit Standard-SPSU (SÜ3) und HM-SPSU (SÜ3-1)

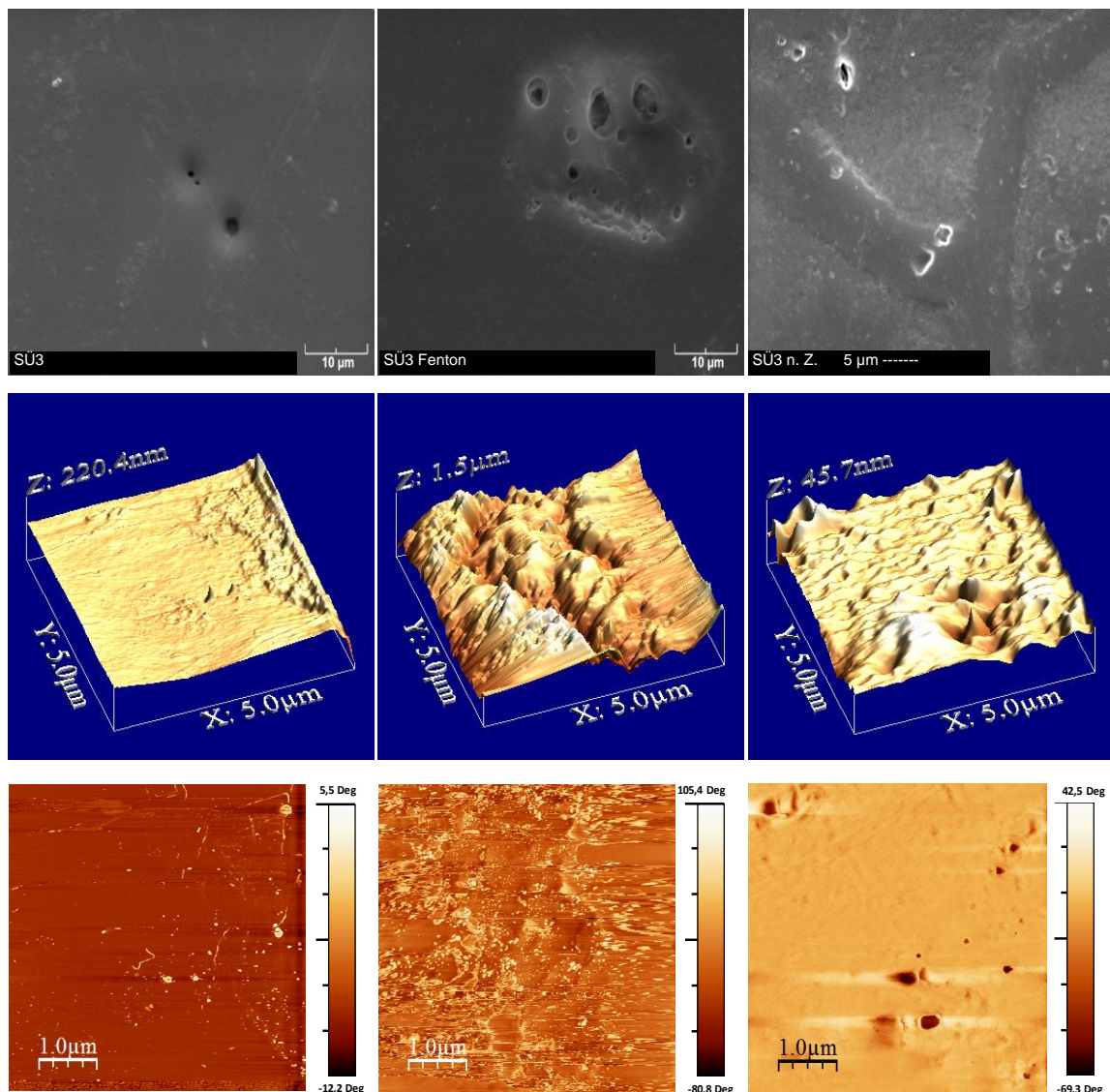


Abbildung 58: REM- und AFM-Messungen des SPSU/SO<sub>2</sub>-PBI-Blends (SÜ3).

Die AFM- und REM-Messungen der Membran aus Standard-SPSU und SO<sub>2</sub>-PBI in Abbildung 58 zeigen bereits vor dem BZ-Test, dass kleine Krater in der Membran vorhanden sind, die natürlich potenzielle Schwachstellen der Membran darstellen. Dies erkennt man ebenfalls in den REM-Aufnahmen nach dem FT und an der Lochbildung nach dem BZ-Test. In den AFM-Aufnahmen erkennt man die Löcher nicht, da diese zu groß sind, um eine Messung von ihnen durchzuführen. Es wurden Bereiche von intakten Stellen vermessen, da die AFM-Messungen zur Mikrostrukturaufklärung dienen sollen und durch die REM-Messungen die Lochbildung bereits nachgewiesen wurde. Man sieht, dass die Membran vor den Messungen eine schwach ausgeprägte Morphologie und Topografie besitzt, was sich nach dem Fentons- bzw. BZ-Test ändert. Gerade nach dem FT zeigt dieses Membransystem eine

ausgeprägte Morphologie. Dies wäre durchaus ein Ansatzpunkt für die weitere Entwicklung dieses Systems. Von Nafion<sup>®</sup> ist bekannt, dass dieses nach der Herstellung kurzzeitig durch ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bad gezogen wird, um die Oberfläche leicht anzurauen, zu aktivieren und zu reinigen [2]. Nach der BZ zeigt die Membran eine etwas ausgeprägtere Morphologie als vor der BZ-Messung, aber im Vergleich mit der SÜ3-1 Membran nur schwach ausgeprägte Strukturen. Dies könnte wiederum der Grund dafür sein, dass die BÜ3-1-Membran eine sehr viel bessere UI-Kennlinie als die SÜ3 zeigt. Dies wird in Kapitel 4.1.4.3 ausführlich besprochen.

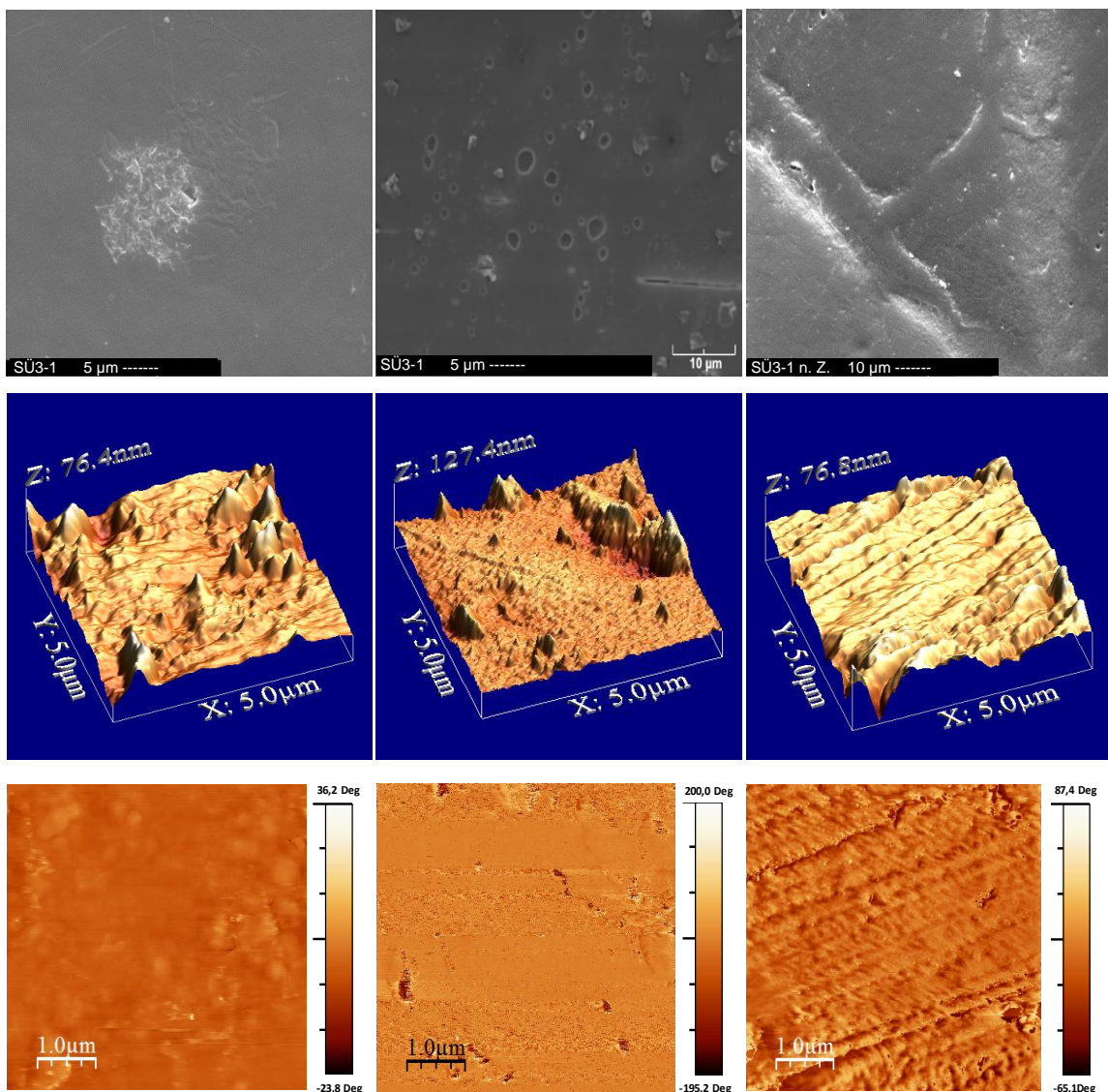


Abbildung 59: REM- und AFM-Messungen des HM-SPSU/SO<sub>2</sub>-PBI-Blends (SÜ3-1).

Die Messungen für die SÜ3-1-Membran aus HM-SPSU und SO<sub>2</sub>-PBI sind in Abbildung 59 zu sehen. Man erkennt, dass die Membran kleine Vertiefungen aufweist, die sich im FT zu größeren Löchern formen. Auch nach dem BZ-Test sind kleine Risse in der Größenordnung



von 2-3  $\mu\text{m}$  erkennbar. Vor den Tests zeigt die Membran im AFM bereits eine sich ausbildende Morphologie die nach dem FT eher abnimmt aber nach dem BZ-Test eine wiederum stark ausgeprägte Morphologie aufweist. Dabei ändert sich die Topografie, anders als bei der SÜ2-Membran, zu einer eher wellenförmigen Aufschichtung. Das Phasenbild erinnert, wenn man es stark vergrößert, an eine Aluminiumschweißnaht, wie z. B. an einem Aluminiumrahmen. Diese von links unten nach rechts oben verlaufenden, lamellenartigen Strukturen sind wiederum ein Hinweis darauf, dass dieses System eine bessere UI-Kennlinie zeigt, da sich wahrscheinlich eine gerichtete Struktur mit leitfähigen Kanälen ausgebildet hat.

#### 4.1.3.4 Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (SÜ4) und HM-SPSU (SÜ4-1)

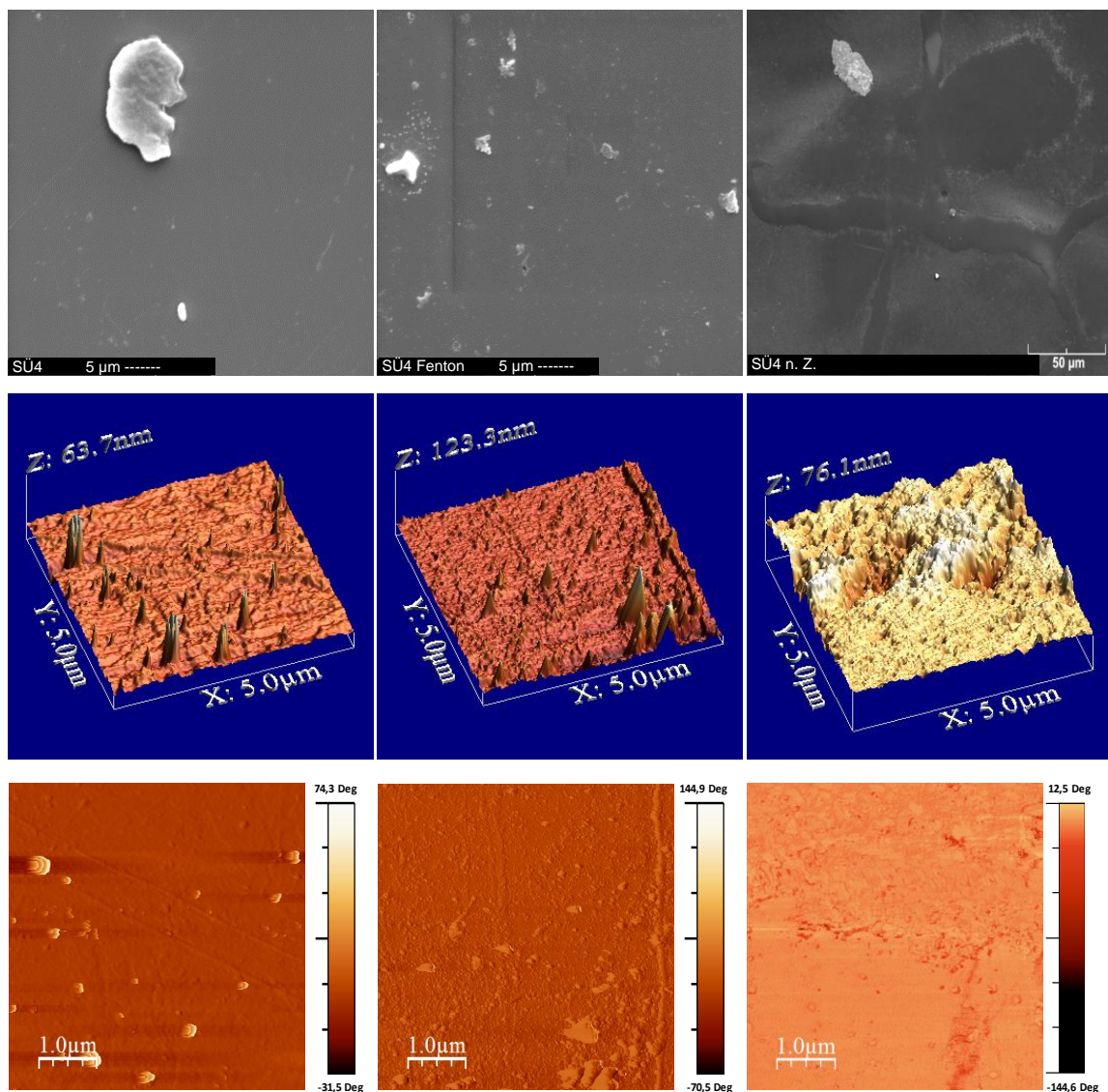


Abbildung 60: REM- und AFM-Messungen des SPSU/F6-PBI-Blends (SÜ4).

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 60 zeigen keine großen Unterschiede und die hellen Flecken sind Staubpartikel. Ansonsten sieht man nur die typischen aderartigen Strukturen, die wahrscheinlich durch flüssiges Wasser in der BZ entstanden sind. Die Topografie ändert sich nur nach dem BZ-Test signifikant und hinterlässt eine unregelmäßigere Struktur als vor der Messung, wo die Membran bis auf einzelne Punkte sehr glatt ist. Die Morphologie hingegen ändert sich bei dieser Membran deutlich nach dem BZ-Betrieb. Gerade in dem Bereich, der auch in der Topografie unregelmäßig ist, zeigt sich deutlich eine abwechselnde Struktur, die im Vergleich zur SÜ4-1-Membran sehr viel ausgeprägter ist.

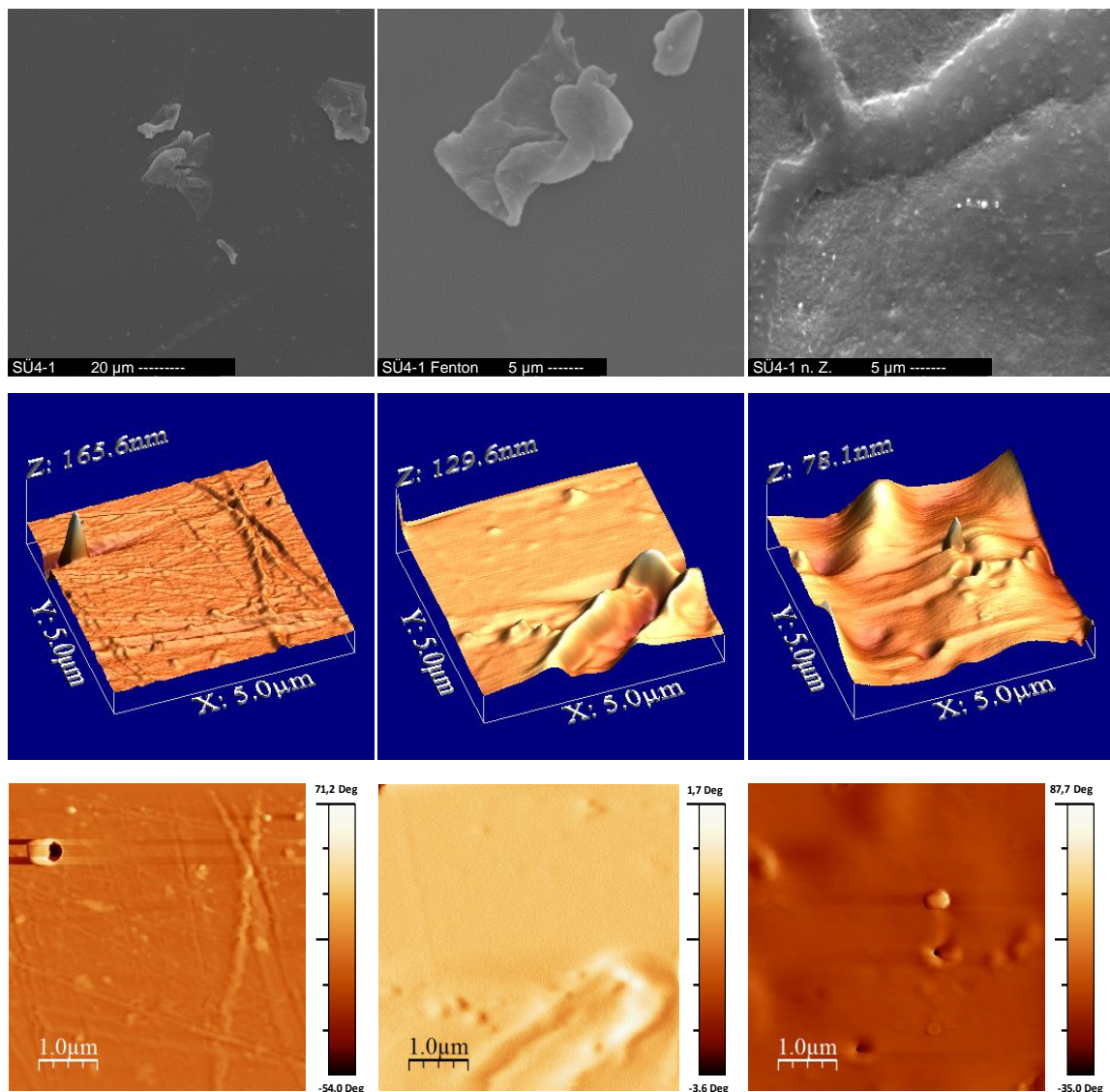


Abbildung 61: REM- und AFM-Messungen des HM-SPSU/F6-PBI-Blends (SÜ4-1).

Wie man in Abbildung 61 sieht, zeigt die Blendmembran aus HM-SPSU und F6-PBI in den REM-Aufnahmen eine sehr glatte Oberfläche, wobei einzelne Staubkörnchen auszumachen sind. Ebenfalls auffallend ist die Aderbildung nach der BZ. Sowohl vor als auch nach den

Tests mit der Membran ist die Topografie sehr eben und glatt. In den AFM-Aufnahmen zeigt die Membran vor Beginn der BZ-Messung eine ausgeprägtere Morphologie als danach, was wiederum die Kennlinien in Kapitel 4.1.4.4 erklärt. Es hat sich über alle AFM-Messungen gezeigt, dass Membranen mit einer ausgeprägten Morphologie die besseren UI-Kennlinien aufweisen.

#### 4.1.3.5 Blend aus Celazole<sup>®</sup>-PBI mit SFS001 (SÜ5)

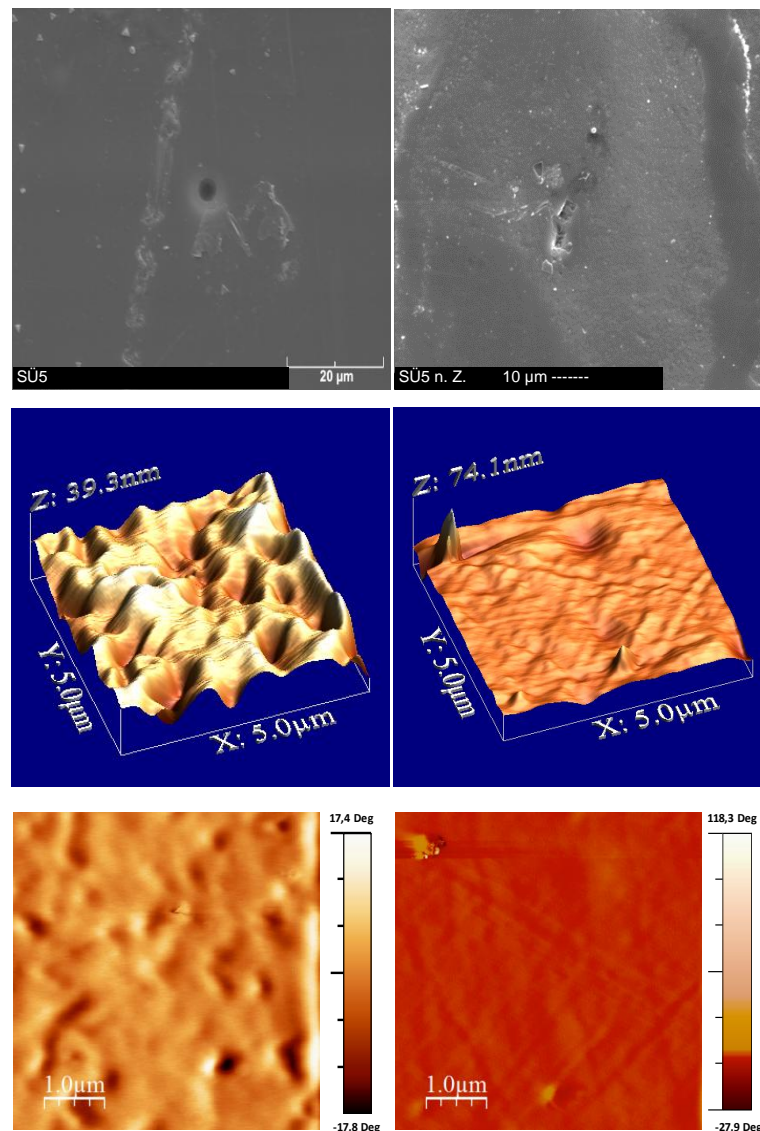


Abbildung 62: REM- und AFM-Messungen des SFS001/Celazole<sup>®</sup>-PBI-Blends (SÜ5).

Beim Blend aus SFS001 und Celazole<sup>®</sup>-PBI sind in Abbildung 62 nur die Messungen vor und nach der BZ zu sehen, da von den Fenton-Proben kein verwertbares Material übrig geblieben ist. In den REM-Aufnahmen sieht man ebenfalls die Aderbildung der Membran und Defekte an der Oberfläche. An den AFM-Messungen sieht man, dass die Membran nach der BZ, im

Gegensatz zu allen anderen Membranen, eine viel glattere Oberfläche zeigte, dass dabei aber auch die Morphologie nachhaltig zerstört wurde. Diese Daten stehen gut im Zusammenhang mit dem Molekularmassenabbau und der Kennlinie. Sowohl die Molekularmasse als die die BZ-Leistung nahm ab, was wiederum zeigte, dass die Membranen, die eine glatte und morphologisch schwach ausgeprägte Oberfläche aufwiesen, schlechtere Kennlinien ergaben und deren Molekularmasse sich verringerte. Der Molekularmassenabbau ist wahrscheinlich auf die verringerte Wasserbildung zurückzuführen, die zu einer Erhöhung der Radikalkonzentration führen kann [33].

#### 4.1.3.6 Blend aus PBI-OO mit SFS001 (SÜ6)

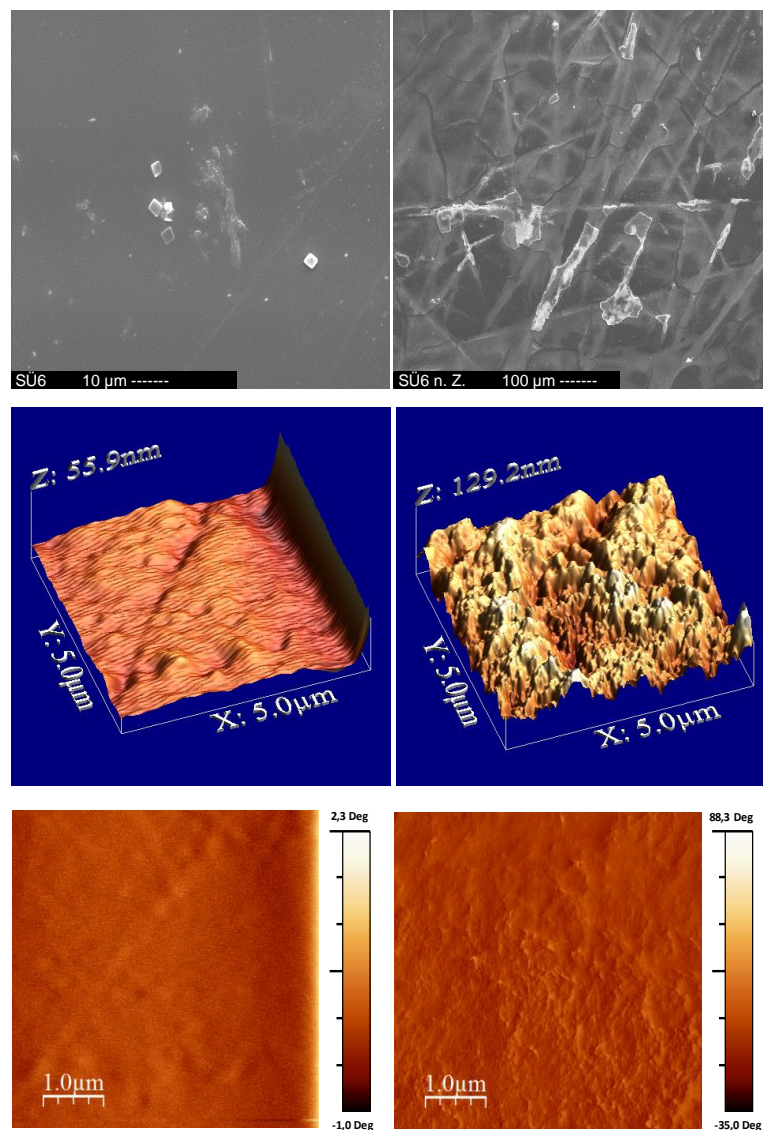


Abbildung 63: REM- und AFM-Messungen des SFS001/PBI-OO-Blends (SÜ6).

Vom Blend aus SFS001 und PBI-OO konnten ebenfalls nur Aufnahmen vor und nach der BZ gemacht werden. Interessant an den REM-Aufnahmen in Abbildung 63 ist das Aussehen nach der BZ, die eine sehr viel feinere Aderbildung zeigt, als bei allen anderen Membranen. Die Topografie und Morphologie vor der BZ zeigt ein sehr homogenes Bild der Membran. Nach der BZ sind dagegen starke Veränderungen an der Membran zu erkennen. Die Membran ist nach der BZ ebenfalls sehr viel rauer als vor der BZ und das Phasenbild zeigt clusterartige Strukturen, mit einer klaren Abgrenzung zueinander. Auch diese Membran gehört von ihren Kennlinien her zu den besseren Membranen, was wiederum die Hypothese der Korrelation von Leistung und Morphologie bekräftigt.

#### 4.1.3.7 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit SFS001 (SÜ7)

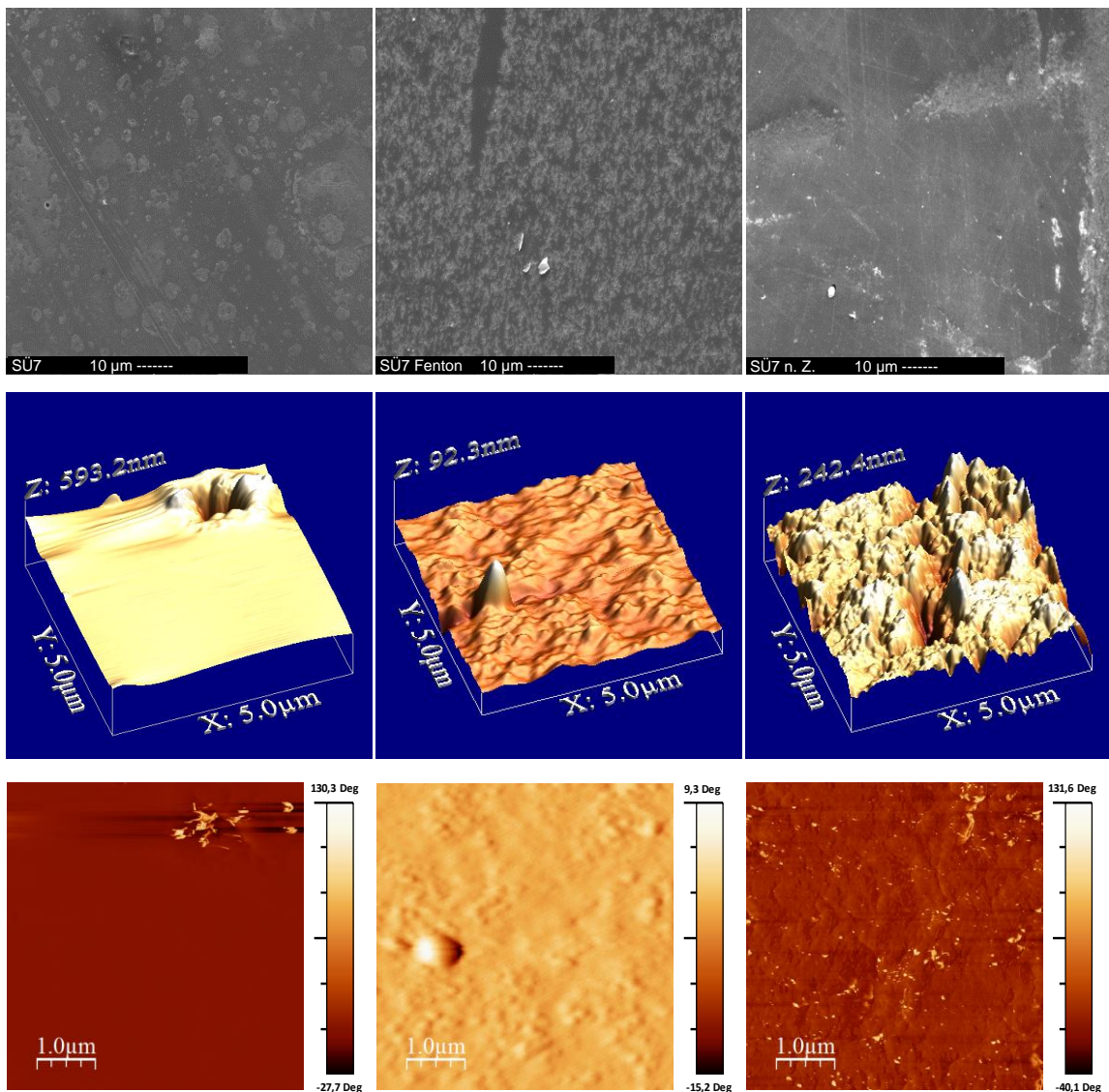


Abbildung 64: REM- und AFM-Messungen des SFS001/SO<sub>2</sub>-PBI-Blends (SÜ7).

In den REM-Bildern in Abbildung 64 des Blends aus SFS001 und SO<sub>2</sub>-PBI zeigten sich bereits vor der Zelle helle und dunkle Strukturen, bei denen es sich vermutlich um Inseln aus SFS001 bzw. SO<sub>2</sub>-PBI handelt, was aber nicht abschließend geklärt werden konnte. Das REM nach dem FT zeigt dagegen eine ausgeprägte Degradation der Oberfläche in Form von kleinen Riefen. Nach der BZ ist die Membran im REM dagegen wieder glatt und gleichmäßig. In den AFM-Aufnahmen dagegen ist vor der Zelle sowohl in der Topografie als auch der Morphologie keine Auffälligkeiten zu sehen, bis auf eine etwas tiefere Einbuchtung am oberen rechten Rand der Originalmembran. Die AFM-Aufnahme nach dem Fentons- bzw. BZ-Test zeigt dagegen sehr viel mehr Details an der Oberfläche und Struktur. Die Membran ist nach dem FT bzw. der BZ sehr viel rauer als davor, und im Phasenbild zeigen sich wiederum die clusterförmigen Strukturen mit klarer Abgrenzung zueinander, wobei sie nicht so ausgeprägt sind wie bei der SÜ2-Membran.

#### **4.1.3.8 Blend aus F6-PBI mit SFS001 (SÜ8)**

Die Aufnahmen in Abbildung 65 für den Blend aus SFS001 und F6-PBI zeigen im REM große Unterschiede der Oberfläche durch den FT und BZ-Betrieb. Die unbenutzte Membran hat eine glatte Oberfläche, die nach dem FT von kleinen nadelförmigen Löchern überzogen ist. Nach dem BZ-Test hat die Membran eine lederartige Struktur mit vielen feinen Adern. Die Erhebungen sind wahrscheinlich auf eine erhöhte Quellung der Membran, verursacht durch die hohen Ströme und damit verbunden einer erhöhten Wasserbildung, zurückzuführen. In den AFM-Aufnahmen dagegen sind die Messungen der Originalmembran und der FT Membran sehr ähnlich. Dies lässt vermuten, dass die Degradation im FT hauptsächlich an den Punkten wo Löcher entstanden sind ansetzt und sich dann nach innen ausbreitet, ohne den Rest der Oberfläche groß zu schädigen. In der AFM-Aufnahme nach dem BZ-Test zeigt sich eine sehr viel ausgeprägtere Dynamik der Oberfläche und Struktur. Die Membran ist nach der BZ sehr viel rauer als davor, und im Phasenbild zeigen sich lamellenartige Strukturen mit klarer Abgrenzung zueinander. Die UI-Kennlinie der SÜ8-Membran in Kapitel 4.1.5.4 zeigte nach anfänglichen Schwierigkeiten, die beste Kennlinie aller Membranen. Der Grund scheint auch hier die ausgeprägte Morphologie zu sein.

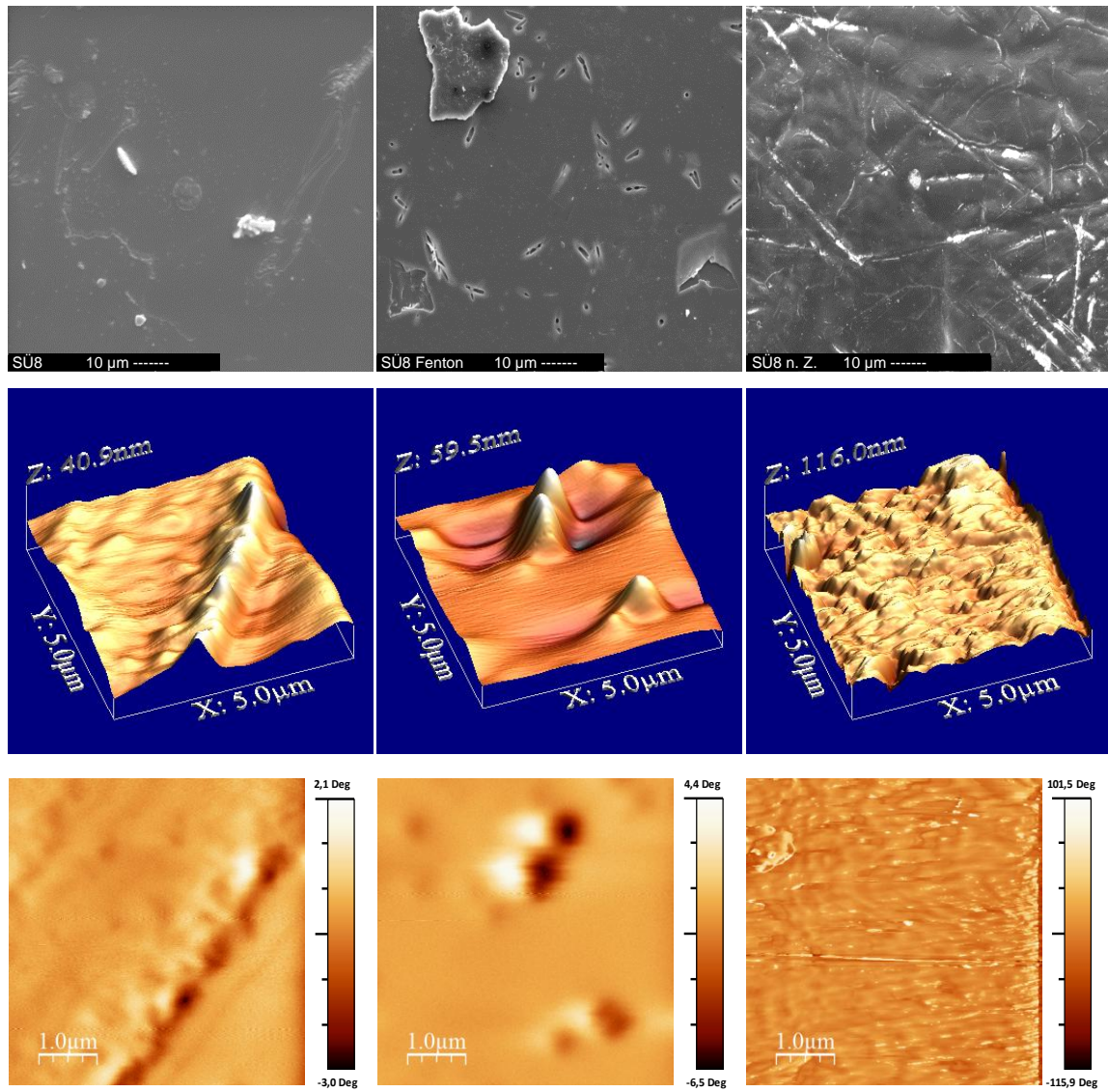


Abbildung 65: REM- und AFM-Messungen des SFS001/F6-PBI-Blends (SÜ8).

#### 4.1.4 Kennlinien der SPSU-Systeme

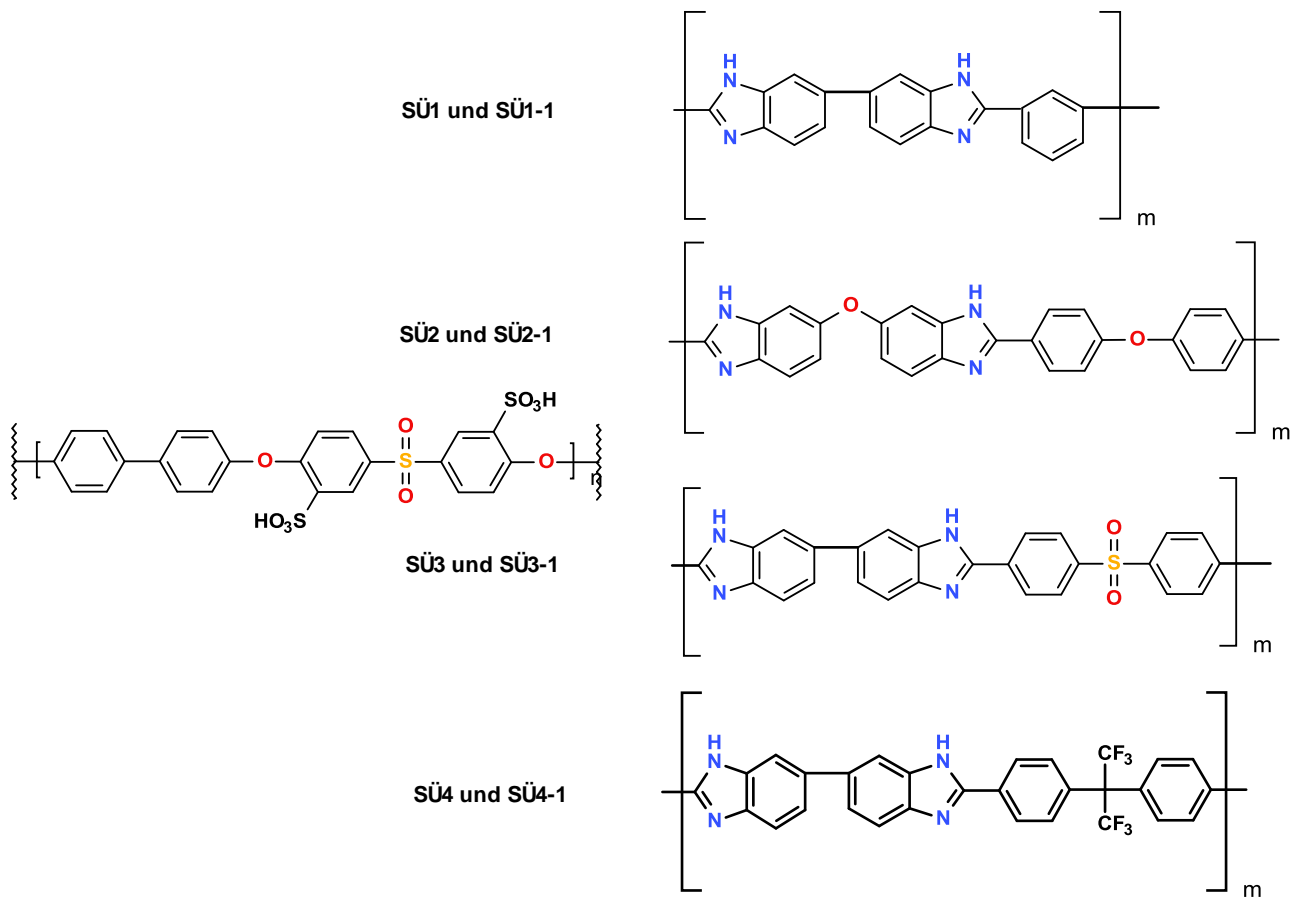


Abbildung 66: Strukturen der Polymerkombinationen aus SPSU und den PBI's.

In Abbildung 66 sind zur Erinnerung noch einmal die Strukturen abgebildet.

Um die SÜ-Membranen miteinander zu vergleichen, wurden soweit möglich, die Stromdichte-Spannungskennlinien aufgenommen. Diese geben direkten Aufschluss über die Leistungsfähigkeit einer Membran, und darüber, inwieweit sich gegebenenfalls weitere Forschung und Optimierungsarbeit lohnen. Dabei treten bei den unterschiedlichen Systemen sehr unterschiedliche Effekte zutage, die nur im Kontext mit den anderen Messergebnissen wie IEC, EA, REM und AFM interpretiert und verstanden werden können. Um die Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Systemen gewährleisten zu können, wurden die Testbedingungen gleich gehalten. Die Messzelle wurde bei 72°C und 100% rel. Befeuchtung auf der Kathodenseite betrieben, wobei der Lambda-Wert, der das Verhältnis von Sauerstoff zu Brennstoff wiedergibt, auf 1,5 eingestellt wurde. Dies entspricht für diesen Lambda-Wert einem Verhältnis der Volumenströme von 200 sccm Wasserstoff zu 1000 sccm synthetischer Luft. Für die BZ-Tests wurden Standard-Gasdiffusionselektroden der Firma Johnson Matthey mit einer Beladung von 0,4 mg Pt/cm<sup>2</sup> verwendet, die mit einem



Anpressdruck von 1,5 bar auf die Membran gepresst wurden. Nach Messung einer UI-Kennlinie wurden die Membranen potentiostatisch bei 500 mV betrieben. Dieser Wert stellt ungefähr den Bereich einer Membran am Leistungsmaximum dar. Das Messprotokoll ist für die getesteten SÜ-Membranen so gewählt worden, dass die Membranen einer möglichst hohen Belastung ausgesetzt sind, um nach dem BZ-Test eine mögliche Degradation der Molekularmassenverteilung zu messen. Im Einzelnen wurden vom nicht fluorierten SPSU die in Abbildung 66 abgebildeten Kombinationen der verschiedenen PBI's getestet. Zur Erinnerung: bei den Membranen SÜ1-SÜ4 handelt es sich um das Standard-SPSU, welches nach dem Literaturverfahren hergestellt wurde [31]. Bei den Bezeichnungen mit einer 1 hinter der Bezeichnung SÜx-1 handelt es sich um das syntheseoptimierte HM-SPSU. Mit Hilfe dieser Versuche soll der Einfluss der Molekularmasse auf die Langzeitstabilität und Leistung in der BZ untersucht werden. Es kann angenommen werden, dass ein höheres Molekulargewicht zu einer längeren Laufzeit der MEA's führt, da, selbst wenn die Polymere degradieren sollten, diese anfangs ein höheres Molekulargewicht aufweisen, womit längere Laufzeiten ermöglicht werden.

#### 4.1.4.1 Blend aus Celazole®-PBI mit Standard-SPSU (SÜ1)

Die aus Standard-SPSU und Celazole®-PBI bestehende SÜ1-Membran und deren Kennlinie in Abbildung 67 zeigt zunächst eine stabile UI-Kennlinie. Nach 21 h im konstanten Betrieb bei 500 mV verschiebt sich die Stromausbeute bereits zu niedrigeren Strömen, um sich dann zwischen Werten von 400-500 mA/cm<sup>2</sup> maximalem Strom einzupendeln. Die SÜ1-Membran zeigt von Anfang an starke Schwankungen der Stromdichte, die auf eine frühe Lochbildung schließen lassen. Nach 144 h kommt es zu einem starken Abfall der offenen Zellspannung (OCV) und einem steilen Abfall der Steigung, begleitet von extremen Stromschwankungen. Die Membran zeigte nach dem Ausbau einen Riss am Übergang zur Dichtung, der mit großer Wahrscheinlichkeit mit der Degradation der Molekularmasse zu tun hat, wenn man sich noch einmal die GPC-Messung in Kapitel 4.1.1.1 in Erinnerung ruft, wo man deutlich den Molekularmassenabbau beobachten kann. Die Lochbildung erklärt die schlechte OCV, den steilen Abfall der Kennlinie und die starken Schwankungen nach 144 h. Die nachlassende Leistung liegt zum einen am Riss der Membran, zum anderen sinkt die IEC<sub>direkt</sub> bei diesem Blend auf 1/3 des Ursprungswerts, was ebenfalls zu Leistungsverlusten führen kann.

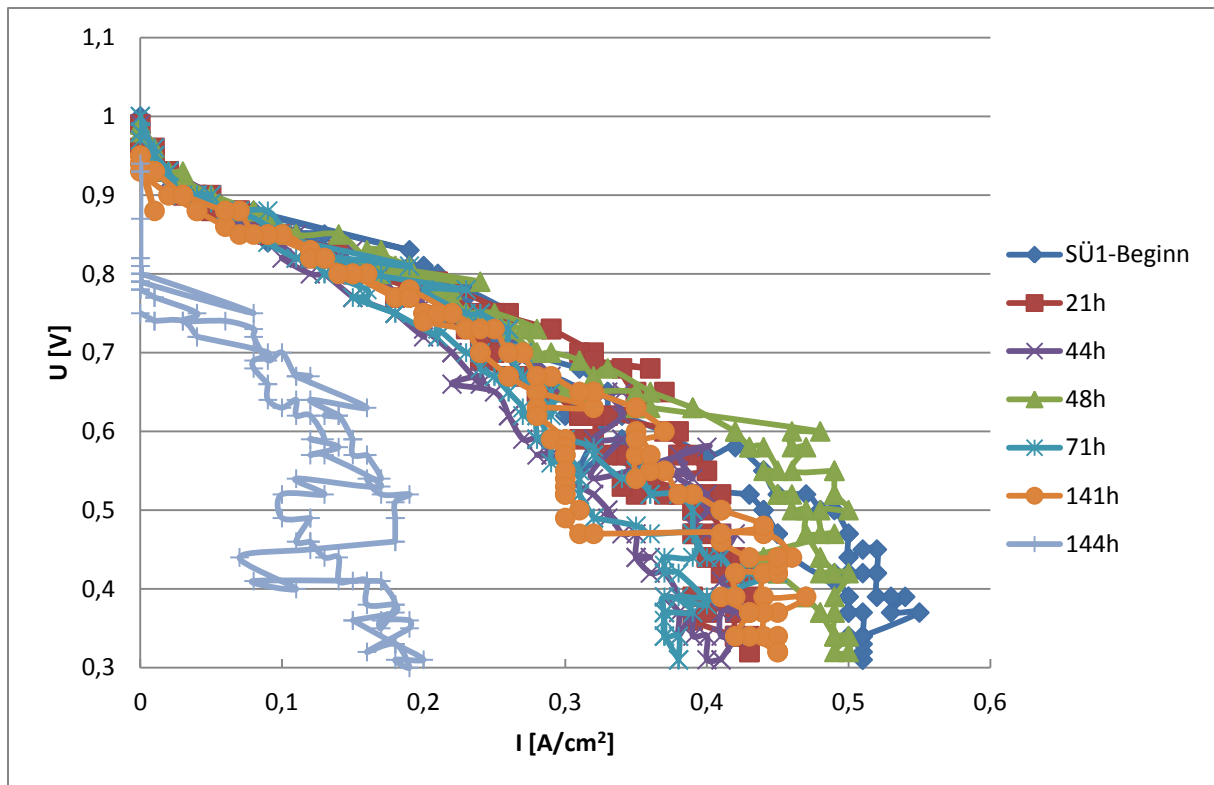


Abbildung 67: UI-Kennlinie des Standard-SPSU mit Celazole<sup>®</sup>-PBI (SÜ1).

Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass es zwar zu einer Änderung in der Morphologie der Membran kommt, diese aber nicht sonderlich ausgeprägt ist, wie z. B. der SÜ2-Membran.

Die SÜ1-1-Membran, bestehend aus dem HM-SPSU und Celazole<sup>®</sup>-PBI konnte nicht vermessen werden. Wie im Kapitel 3.3 über die PBI's erwähnt, wurden verschiedene Chargen des Celazole<sup>®</sup>-PBI angesetzt, wobei die Charge, welche zum Blenden mit dem HM-SPSU verwendet wurde, eine geringere Molekularmassen aufwies, als die bis dahin angesetzten Lösungen. Die Membran zeigte schlechte mechanische Eigenschaften und ist bereits beim Einbau in die Zelle gerissen.

Als Fazit ist für dieses System zu sagen, dass der Blend aus SPSU und Celazole<sup>®</sup>-PBI für die weiterführende Forschungen nicht geeignet erscheint, solange keine kommerziellen Celazole<sup>®</sup>-PBI's mit gleichbleibender MWD verfügbar sind.

#### 4.1.4.2 Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (SÜ2) und HM-SPSU (SÜ2-1)

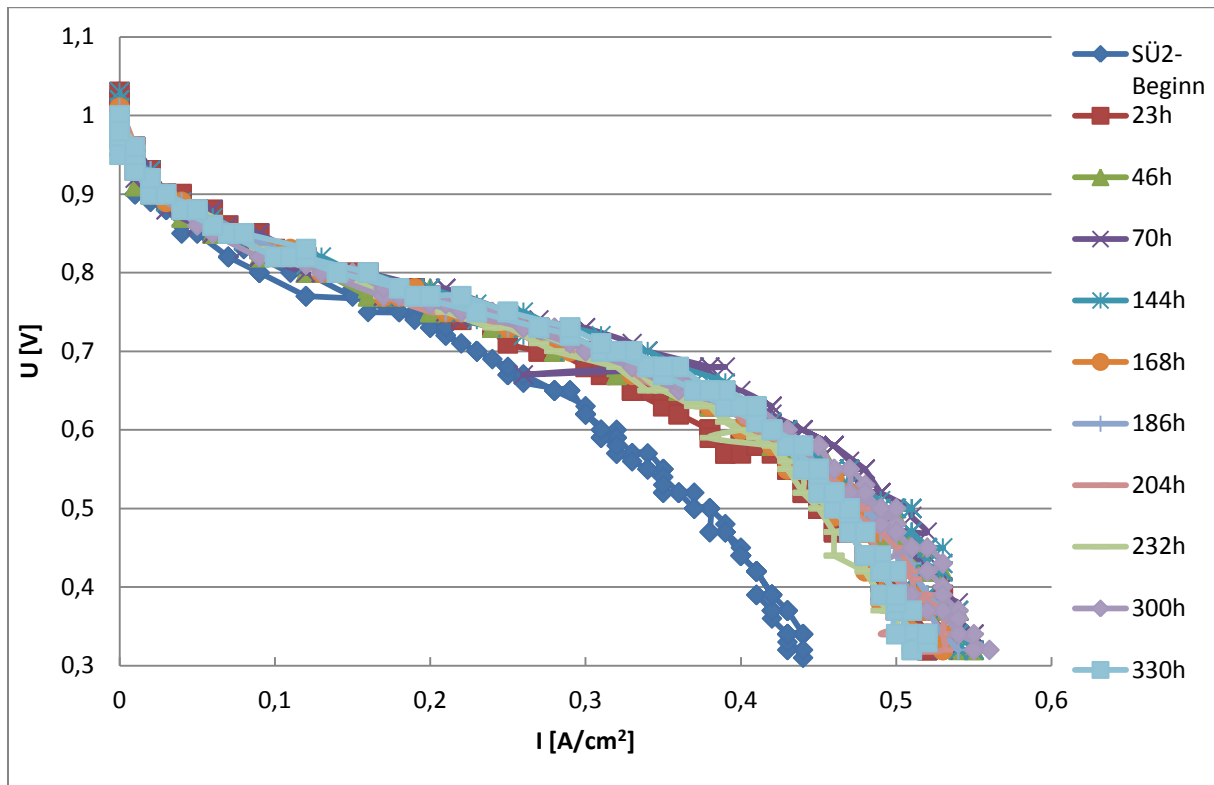


Abbildung 68: UI-Kennlinie des Standard-SPSU mit PBI-OO (SÜ2).

In den Abbildungen 68 und 69 sind die Kennlinien der chemisch identischen SPSU's dargestellt, welche beide als basischen Vernetzer PBI-OO enthalten. In Abbildung 68 wurde das Standard-SPSU verwendet und in Abbildung 69 das HM-SPSU. Zu Beginn der Messung mit der SÜ2-Membran zeigt diese eine mit den anderen Membranen vergleichbare Leistung. Mit länger andauerndem Betrieb erhöht sich die Stromausbeute, welche bis auf geringfügige Schwankungen über 330 h konstant bleibt. Nach 330 h ist der Versuch abgebrochen worden, da nur begrenzte Teststandkapazitäten vorhanden sind. Wenn man sich nun die  $IEC_{\text{direkt}}$  nach der BZ ansieht, welche von 1,3 mmol/g auf 0,2 mmol/g absinkt, erwartet man, dass die Kennlinie sehr viel schlechter ausfallen und nicht ansteigen oder auf konstant gutem Niveau verbleiben sollte. Die einzig plausible Erklärung für die gleichbleibend gute Leistung ist die Morphologie der Membran. Diese zeigt im Vergleich zu allen anderen Membranen die größte Separation und Strukturierung der Morphologie. Dies lässt den Schluss zu, dass sich in dieser geformten Struktur die leitfähigen Kanäle gut ausbilden konnten und stabil bleiben. Die chemische Stabilität der Membran ist unter den hier getesteten Bedingungen sehr gut. In den Molekularmassenverteilungskurven ist keinerlei Degradation der Membran zu erkennen, die Verteilungskurven liegen deckungsgleich übereinander.

Da mit der SÜ2- und SÜ2-1-Membran chemisch identische Membranen vermessen wurden, die zudem ähnliche IEC und Quellungsdaten zeigen, ist die Erwartung, dass diese auch ähnliche Leistungen zeigen, da sich nur ihr Molekulargewicht unterscheidet. Aufgrund der guten Langzeitstabilität der Kennlinien für die SÜ2-Membran, wurde dies auch für die SÜ2-1-Membran erwartet.

Wenn man die Kennlinien der SÜ2-1-Membran in Abbildung 69 betrachtet, ist aber genau der gegenteilige Effekt in den Kennlinien zu sehen. Die SÜ2-1-Membran startet, anders als die SÜ2-Membran bei Stromdichten, die bei der SÜ2 erst nach 23 h erreicht werden, um dann über einen Zeitraum von 144 h immer mehr an Leistung zu verlieren. Die Vermutung lag nahe, dass es zu einer starken Degradation des Polymers gekommen ist und zudem Sulfonsäuregruppen abgespalten worden sind, da die Messung der IEC nach dem BZ-Betrieb diese Vermutung nahe legte.

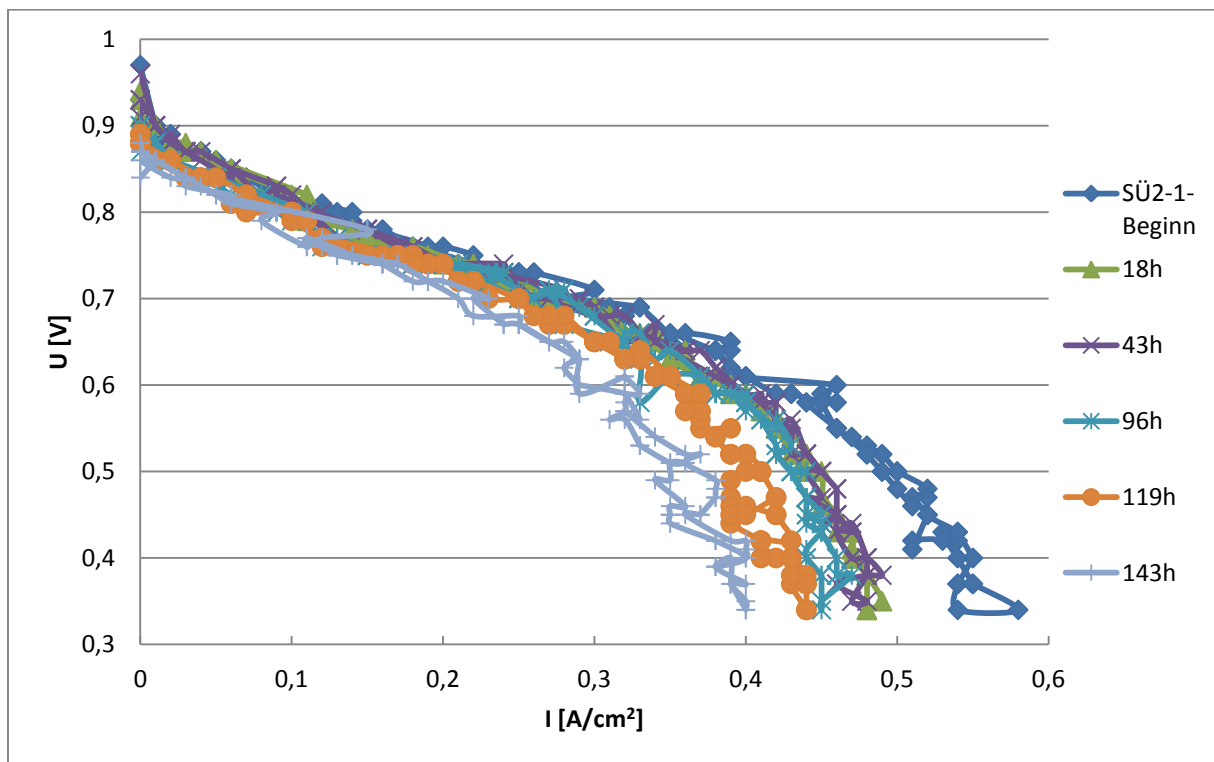


Abbildung 69: UI-Kennlinie des HM-SPSU mit PBI-OO (SÜ2-1).

Da eine reduzierte IEC nach dem BZ-Betrieb bei allen Membranen gemessen wurde, führte dies zu der Annahme, dass die Sulfonsäuregruppen bei allen Polymeren abgespalten wurden, und somit die zur Verfügung stehenden leitfähigen Gruppen degradiert sind. Aufgrund der EA kann aber ausgeschlossen werden, dass die Sulfonsäuregruppen abgespalten wurden. Zudem zeigt sich in den GPC-Messungen keine Degradation der Molekularmassenverteilung der SÜ-

2-1-Membran, sondern eine Zunahme. Dies stellt zunächst ein widersprüchliches Ergebnis dar, da die SÜ2-Membran trotz der reduzierten IEC, eine konstant gute Leistung zeigte. Wiederum ist gerade die Betrachtung der AFM-Messungen von entscheidender Bedeutung für eine plausible Erklärung dieses Sachverhalts. Im Gegensatz zur SÜ2-Membran zeigt die SÜ2-1 eine glatte Oberfläche und nicht so ausgeprägte Morphologie. Dies legt den Schluss nahe, dass sich das HM-SPSU aufgrund seiner sehr viel längeren Ketten um das PBI-OO legt und die leitfähigen Kanäle blockiert oder deren richtige Ausbildung verhindert.

#### 4.1.4.3 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit Standard-SPSU (SÜ3) und HM-SPSU (SÜ3-1)

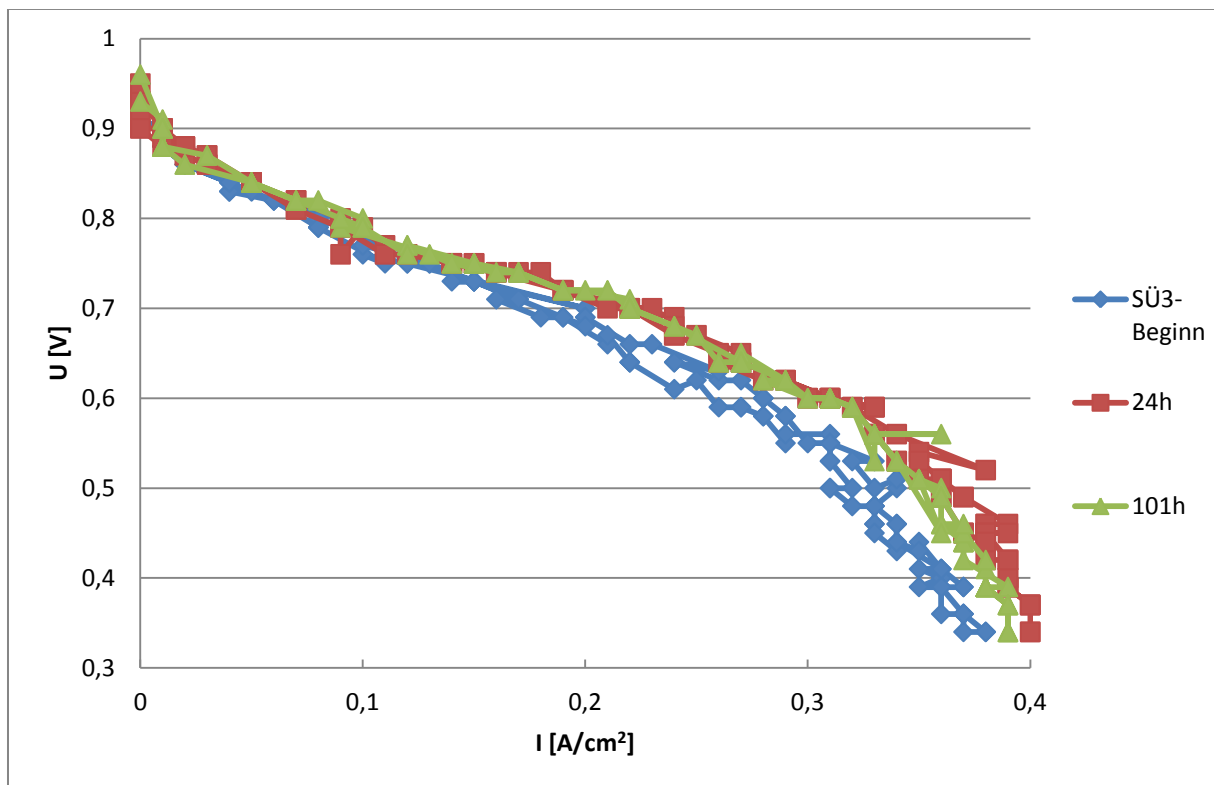


Abbildung 70: UI-Kennlinie des Standard-SPSU mit SO<sub>2</sub>-PBI (SÜ3).

In den Abbildungen 70 und 71 sind die Kennlinien der Blendmembranen aus SPSU mit der basischen Blendkomponente SO<sub>2</sub>-PBI dargestellt. In Abbildung 70 ist die Kennlinie mit dem Standard-SPSU und in Abbildung 71 die des Blends mit dem HM-SPSU zu sehen.

Zu Beginn der Messung der SÜ3-Membran zeigt diese eine relativ geringe Stromdichte, von maximal 380 mA/cm<sup>2</sup>. Mit länger andauerndem Betrieb kann eine leichte Verbesserung der Stromausbeute gemessen werden. Im Zeitraum zwischen 24 h und 101 h lässt die Leistung insgesamt ein wenig nach. In den REM-Aufnahmen sind kleine Risse zu erkennen, die dazu geführt haben können, dass die Leistung aufgrund eines geringen Brennstoffdurchtritts

vermindert wurde. Zudem hatte die Membran bereits vor dem BZ-Betrieb eine geringere  $IEC_{\text{direkt}}$  von 0,8 mmol/g und eine  $IEC_{\text{gesamt}}$  von 1,4 mmol/g. Nach der BZ war die  $IEC_{\text{direkt}}$  auf 0,2 mmol/g und die der  $IEC_{\text{gesamt}}$  auf 1,0 mmol/g abgefallen. Da hier die  $IEC_{\text{gesamt}}$  stark abgenommen hat, ist davon auszugehen, dass es zu einer Degradation der Sulfonsäuren des SPSU gekommen sein könnte, was aber mit Hilfe der EA-Daten nicht bestätigt werden konnte.

In der Molekularmassenverteilung aus Kapitel 4.1.1.3 kann ein signifikanter Abbau der Molekularmassen beobachtet werden. Bei den Morphologiemessungen ist keine signifikante Domänen- und Strukturausbildung zu sehen, nur dass die Membran nach der BZ eine ausgeprägtere Morphologie und rauere Topografie besitzt, als davor. Aufgrund der geringen Leistung des SÜ3-Blends wurde der Versuch nach 101 h beendet, da nur begrenzte Teststandkapazitäten vorhanden sind.

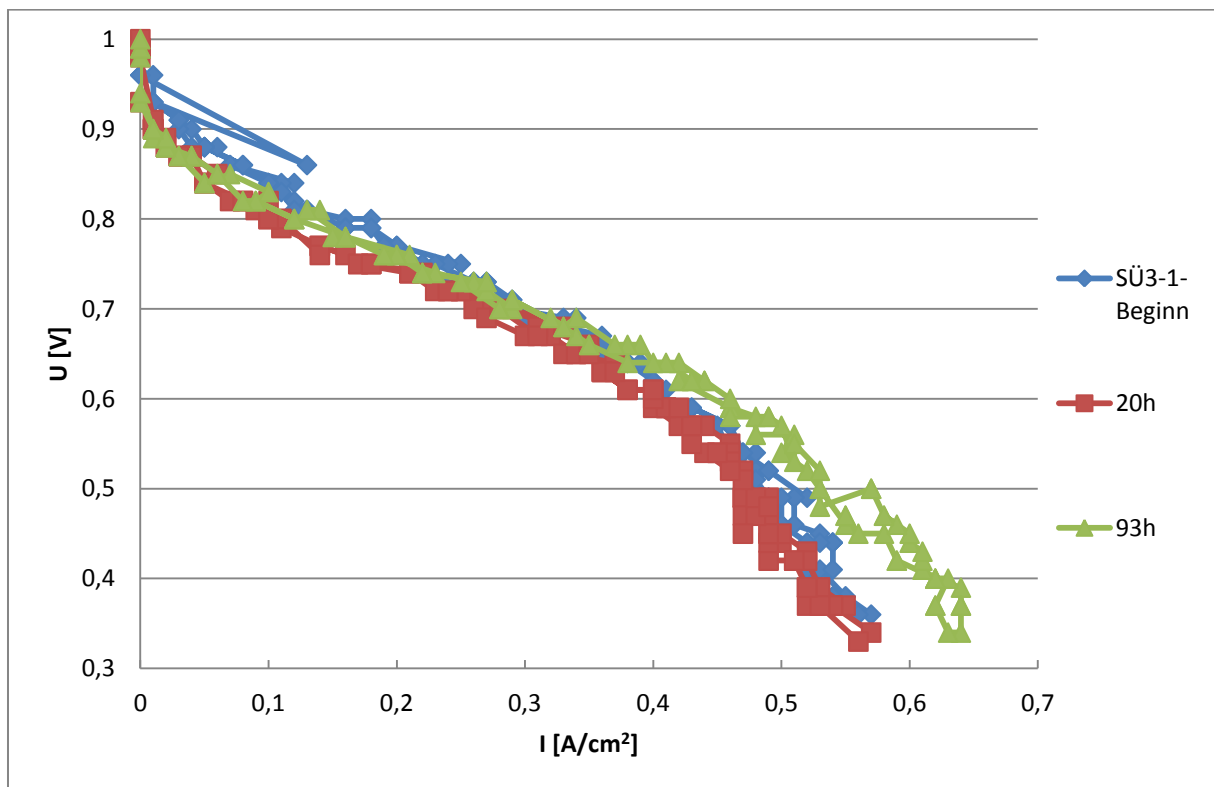


Abbildung 71: UI-Kennlinie des HM-SPSU mit  $SO_2$ -PBI (SÜ3-1).

Im Gegensatz zur SÜ3-Membran zeigte die SÜ3-1-Membran, verglichen mit allen anderen Systemen, von Beginn an gute Leistungsdaten. Mit einer Stromdichte von max.  $600 \text{ mA/cm}^2$  zu Beginn, stellt sie die beste Blendmembrankombination aus HM-SPSU mit einer basischen Blendkomponente dar. Die SÜ3-1-Membran verbesserte sich im Verlauf ihres Betriebes noch einmal auf ca.  $650 \text{ mA/cm}^2$ . Die bessere Leistung der SÜ3-1-Membran scheint wiederum auf

Morphologieeffekte zurückzuführen sein, wie im Kapitel 4.1.3.3 der AFM-Messungen zu sehen ist. Gerade im Vergleich zur SÜ3-Membran kann man bereits vor den BZ-Messungen Strukturen in Phasenbild erkennen, die sich während des BZ-Betriebs zu lamellenartigen Strukturen angeordnet haben. Deren Ausbildung ist nicht so signifikant wie z. B. bei der SÜ2-Membran, aber trotzdem deutlich zu erkennen. Die ausgeprägte Morphologie könnte der Grund für die bessere Kennlinie der SÜ3-1-Membran sein.

#### 4.1.4.4 Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (SÜ4) und HM-SPSU (SÜ4-1)

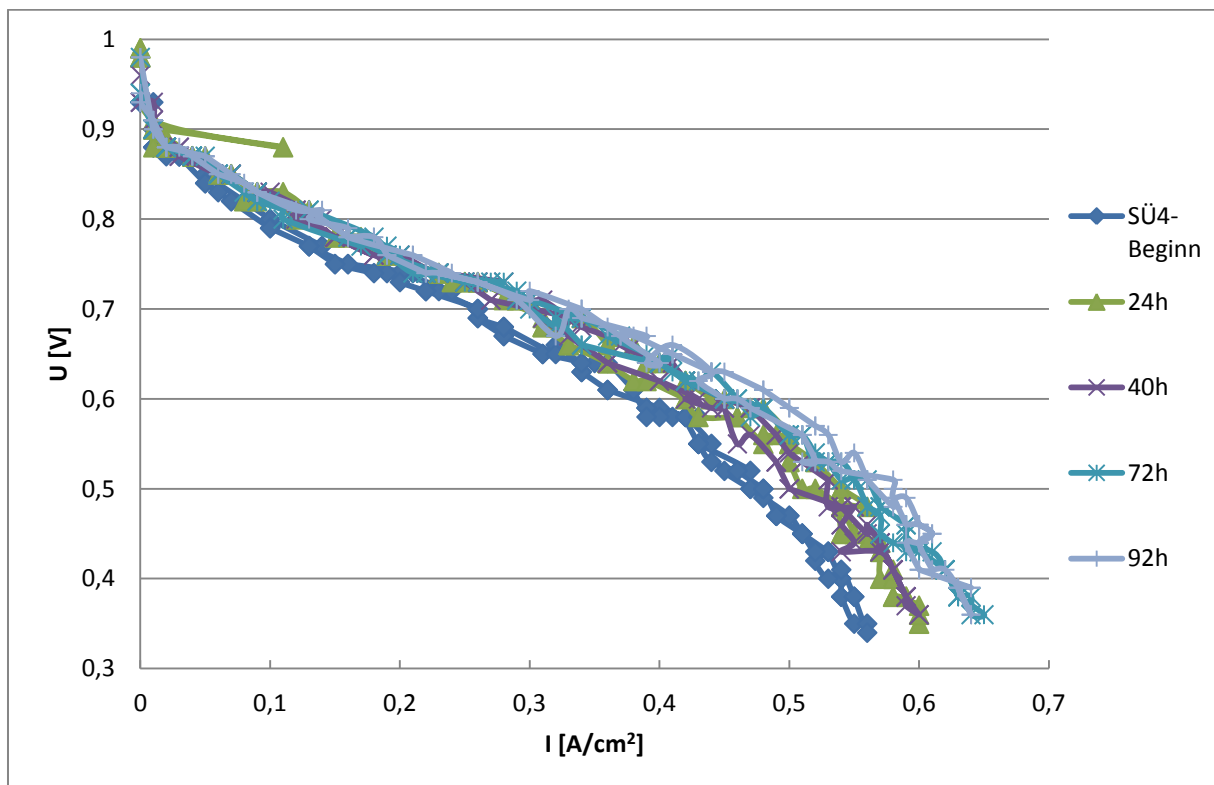


Abbildung 72: UI-Kennlinie des Standard-SPSU mit F6-PBI (SÜ4).

In Abbildung 72 ist die Kennlinie des Blends aus dem Standard-SPSU und F6-PBI zu sehen und in Abbildung 73 die des Blends aus HM-SPSU und F6-PBI.

Zu Beginn der Messung mit der Membran SÜ4 zeigte diese im Vergleich zu den anderen Systemen bereits eine relativ hohe Stromdichte von max.  $580 \text{ mA/cm}^2$ . Mit länger andauerndem Betrieb konnte die Stromausbeute noch verbessert werden und stieg bis zur Betriebsdauer von 40 h auf  $600 \text{ mA/cm}^2$ . Im Zeitraum zwischen 40 und 92 h steigerte sich die Stromausbeute ebenfalls und lag beim Abbruch der Messung bei einem Wert von  $670 \text{ mA/cm}^2$ . Der Versuch musste ebenfalls wegen begrenzter Teststandkapazitäten abgebrochen werden.

Die SÜ4-Membran zeigte die höchste Stromdichte aller Standard-SPSU-Blends. Im Phasenbild der AFM-Messung ist ebenfalls deutlich erkennen, dass es auch bei diesem System zu einer starken Morphologieänderung während des BZ-Betriebs gekommen ist.

Sowohl die SÜ4- als auch die SÜ4-1-Membran zeigten bereits vor den UI-Messungen eine sehr glatte Oberfläche und eine sehr homogene Morphologie. Zu Beginn der Messung der SÜ4-1-Membran zeigte diese im Vergleich zu den anderen Systemen eine mittelmäßige Stromdichte von max.  $480 \text{ mA/cm}^2$ . Mit länger andauerndem Betrieb konnte die Stromausbeute noch verbessert werden und stieg bis zur Betriebsdauer von 29 h auf  $520 \text{ mA/cm}^2$ , was vergleichbar mit den anderen Systemen ist. Nach 29 h nahm die Stromausbeute kontinuierlich ab und pendelte sich in einem Bereich zwischen  $480 \text{ mA/cm}^2$  und  $500 \text{ mA/cm}^2$  ein.

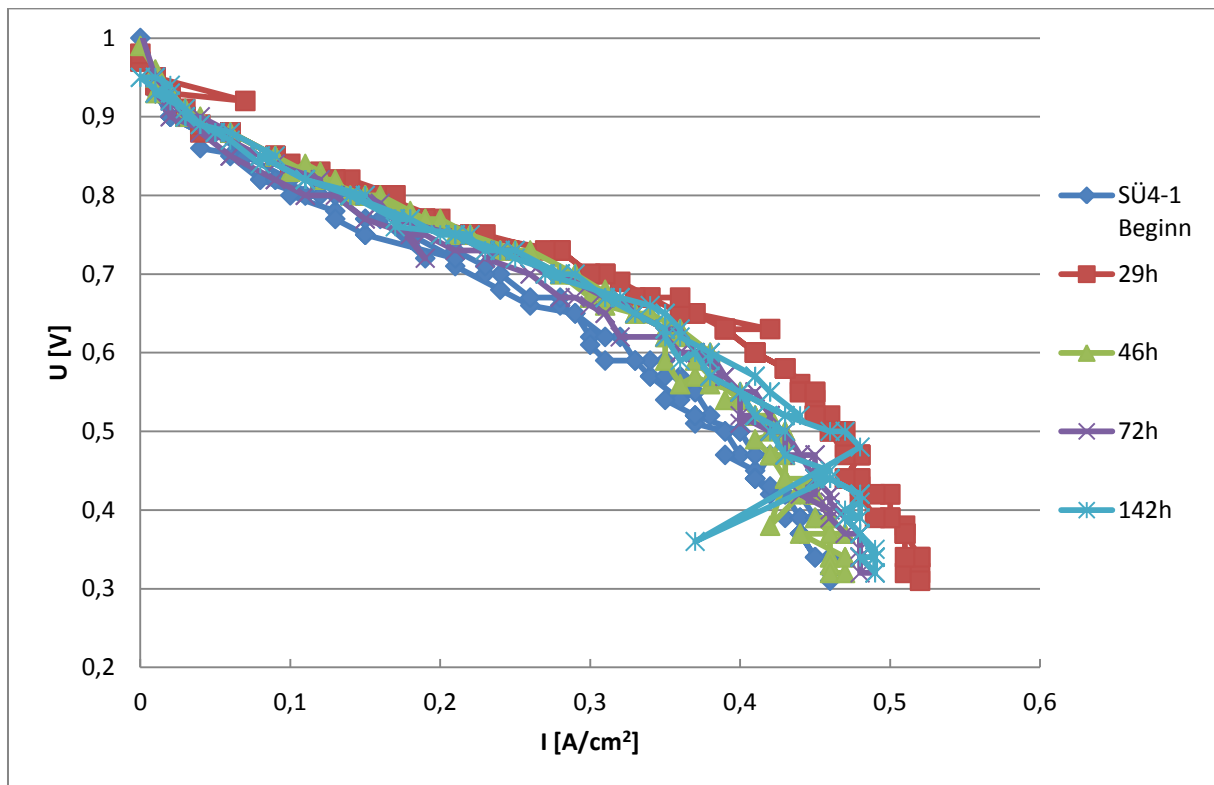


Abbildung 73: UI-Kennlinie des HM-SPSU mit F6-PBI (SÜ4-1).

Im Phasenbild der AFM-Messung ist ebenfalls deutlich erkennen, dass es wiederum zu einer starken Morphologieänderung während des BZ-Betriebs gekommen war. Die Morphologie der Membran wurde nach der BZ noch homogener, was bei allen Membranen zu beobachten war, die eine Leistungsreduktion zeigten. Dies wird zudem deutlich, wenn man die IEC-Daten nach der BZ betrachtet. Dabei sinkt die  $\text{IEC}_{\text{direkt}}$  bei beiden Membranen von  $1,2 \text{ mmol/g}$  auf  $0,2 \text{ mmol/g}$  bei der SÜ4-Membran und auf  $0,5 \text{ mmol/g}$  bei der SÜ4-1-Membran, siehe dazu



Tabelle 3 in Kapitel 4.1.2. Da die  $IEC_{\text{direkt}}$  ein direkter Wert für die zur Verfügung stehenden leitfähigen Gruppen darstellt, ist dies wiederum ein konträres Ergebnis zur guten Leistung der SÜ4-Membran. Die Daten sprechen wiederum dafür, dass die Morphologie einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und Stabilität hat.

Ein weiterer Punkt ist, dass alle hier getesteten SPSU-Blendmembranen, unabhängig von deren IEC eine gute Leistung zeigten, wenn sich die Topografie der Membran dahingehend verändert, dass eine fein verteilte, sehr raue Oberfläche entsteht, die an ein zerklüftetes Gebirge erinnert. Durch die raue Oberfläche kann eine Zunahme der aktiven Fläche angenommen werden, mit der trotz gesunkener IEC die Kennlinien konstant bleiben oder besser werden. Zudem ist anzumerken, dass es bei allen Membranen mit guten Leistungen zu einer signifikanten Änderung der Morphologie gekommen ist, wobei diese in Aussehen und Struktur sehr unterschiedlich ausfällt. Alle Membranen mit schlechten oder über die Betriebsdauer in der BZ schlechter werdenden Kennlinien, zeigen eine glatte Oberfläche mit einer schwach ausgeprägten Morphologie im Phasenbild.

Ein ebenfalls entscheidender Faktor für bessere Kennlinien scheint die Molekularmasse zu sein. Bis auf die SÜ3-1-Membran zeigten alle Blends mit dem nach Literatur hergestellten Standard-SPSU bessere Kennlinien. Dies ist, wenn man die Molekularmassen betrachtet, auch schlüssig, da sich das HM-SPSU allem Anschein nach um das PBI herum legen kann und einschließt, was zu den sehr homogenen Morphologien führt. Die Morphologie zeigt hier keine bis fast keine Separation in phasenseparierte Domänen. Der Umstand der homogenen Morphologie und der hohen Molekularmasse und damit sehr viel größeren Kettenlängen sind ein starkes Indiz für die Hypothese, dass das PBI komplett von den hochmolekularen SPSU-Ketten eingeschlossen wird.

Die geringeren IEC-Werte geben in Verbindung mit allen anderen Daten einen Hinweis darauf, dass noch andere Prozesse eine Rolle spielen und sich daraus eine Erweiterung des Konzepts der ionischen Vernetzung ableiten lässt, welche in Kapitel 5 erläutert wird.

#### 4.1.5 Kennlinien der SFS001 Systeme

Im folgenden Kapitel werden die 4 Membransysteme betrachtet, die aus Blends des fluorierten Polymers SFS001 und den vier unterschiedlichen PBI-Varianten (siehe Abbildung 74) bestehen.

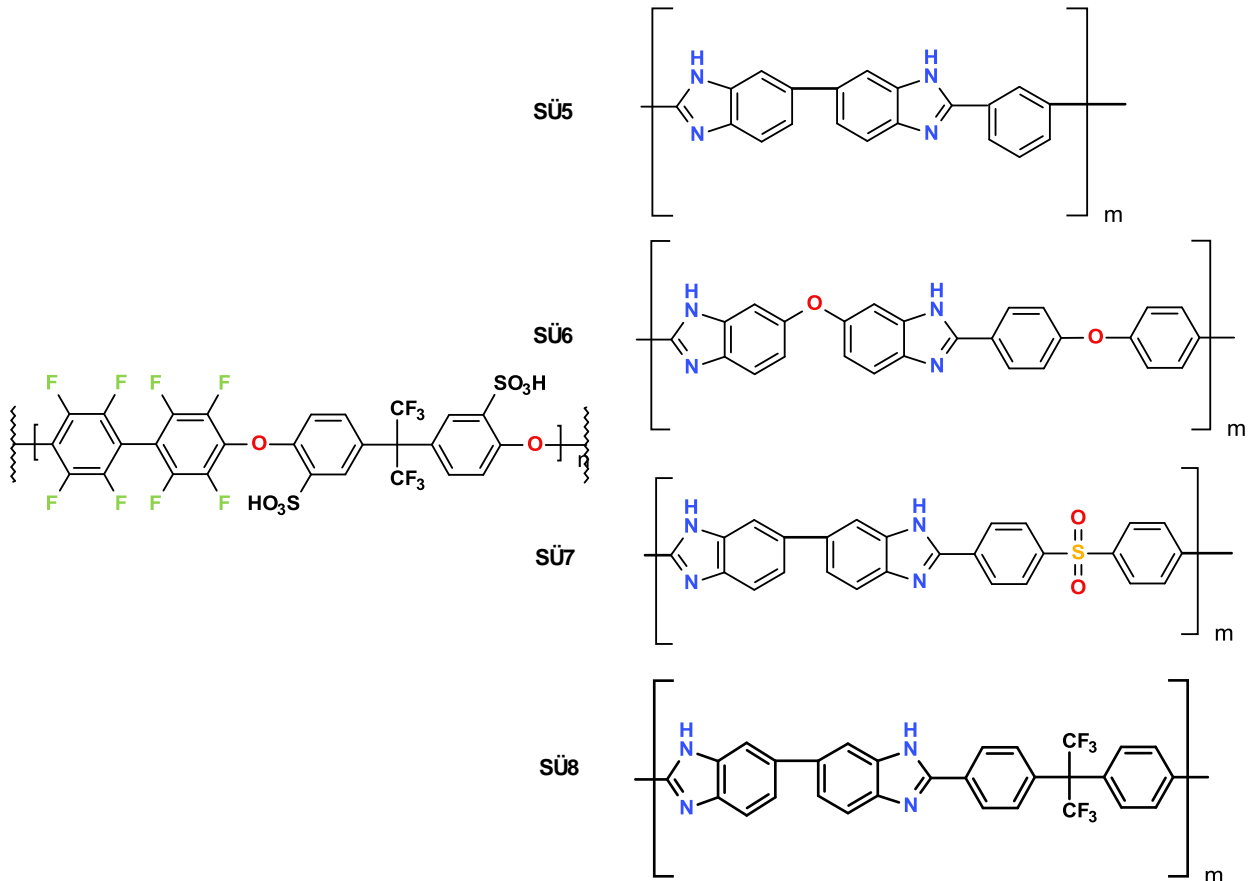


Abbildung 74: Strukturen der Polymerkombinationen aus SFS001 und den PBI's.

In Abbildung 74 kann man noch einmal die Strukturen der Polymerkombinationen, welche untersucht wurden, betrachten. Dabei ist die Nummerierung der Membranen in derselben Reihenfolge, wie die Strukturen von oben nach unten angeordnet sind. Die Nummerierung der fluorierten Blendmembran geht von SÜ5 bis SÜ8.

#### 4.1.5.1 Blend aus Celazole<sup>®</sup>-PBI mit SFS001 (SÜ5)

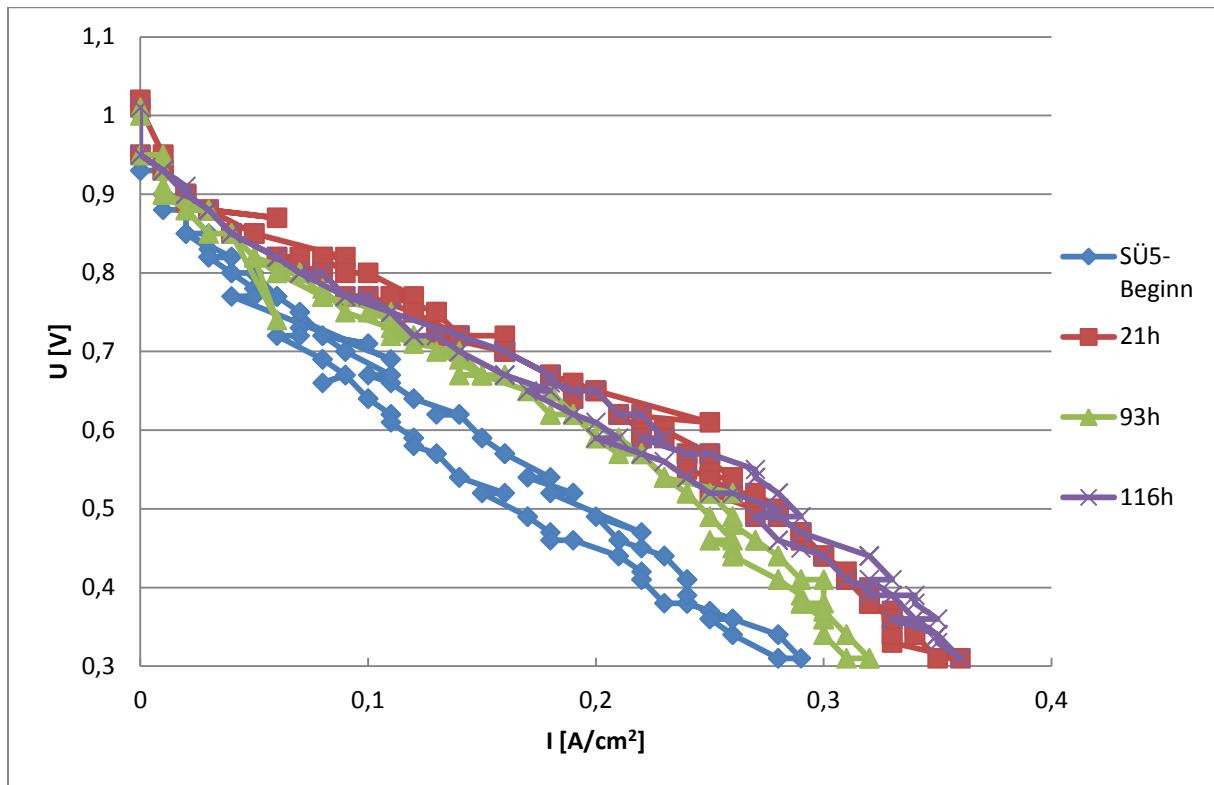


Abbildung 75: UI-Kennlinie des Polymers SFS001 mit Celazole<sup>®</sup>-PBI (SÜ5).

Die in Abbildung 75 gezeigten Kennlinien der SÜ5-Membran, bestehend aus SFS001 und Celazole<sup>®</sup>-PBI, war unter den getesteten Membranen diejenige mit der geringsten maximalen Stromausbeute. Zu Beginn der Messung zeigte sich ein starker Abfall der Kennlinie, was für einen sehr hohen Widerstand der Membran oder eine sehr schlechte Anbindung der GDE an die Membran spricht. Die Stromausbeute steigerte sich zwar noch auf Werte von 350 mA/cm<sup>2</sup> und stabilisierte sich bei diesem Wert, blieb aber weit unter den Werten der anderen Membransysteme. Gerade zu Beginn der BZ-Messung zeigt die Kennlinie einen Hystereseverlauf, welcher durch die Selbstbefeuchtung der Membran verursacht wird. Die dunkelblaue Kurve mit den geringeren Stromdichten geht dabei von der OCV bis auf 300 mV herunter, was dazu führt, dass beim Zurücklaufen von 300 mV zur OCV kurzzeitig der höchste Strom fließt, was wiederum die stärkste Wasserbildung zur Folge hat. Dadurch hat die Membran einen höheren Feuchtegehalt, der zu einer erhöhten Leitfähigkeit beiträgt, was bei dieser Membran offensichtlich einen signifikanten Unterschied macht. Dieser Effekt ist auch bei der SÜ7-Membran zu sehen, wobei es bei dieser Membran aufgrund eines technischen Defekts zu einem Abbruch der externen Befeuchtung kam, was die SÜ7-Membran austrocknen ließ.

Die SÜ5-Membran zeigte vor Beginn der Messungen, eine sich abzeichnende Domänenbildung bei der Morphologiemessung im AFM. Zudem ist die Topografie vor der BZ rauher als danach. Die Membran ist nach dem BZ-Betrieb bis auf wenige Ausnahmen völlig eben und im Phasenbild homogen. Aufgrund dieser Daten muss man sagen, dass diese Polymerkombination keine guten Ergebnisse zeigt.

Nach der BZ ließ sich die Membran nicht mehr so aufbereiten, dass GPC-Messungen hätten vorgenommen werden können, da sich der Katalysator nicht so entfernen ließ, um genügend Material für eine GPC-Messung zu erhalten. Aufgrund der sehr schlechten Leistung wurde die Messung nach 116 h beendet, da diese Polymerkombination keine vielversprechenden Resultate geliefert hat.

#### 4.1.5.2 Blend aus PBI-OO mit SFS001 (SÜ6)

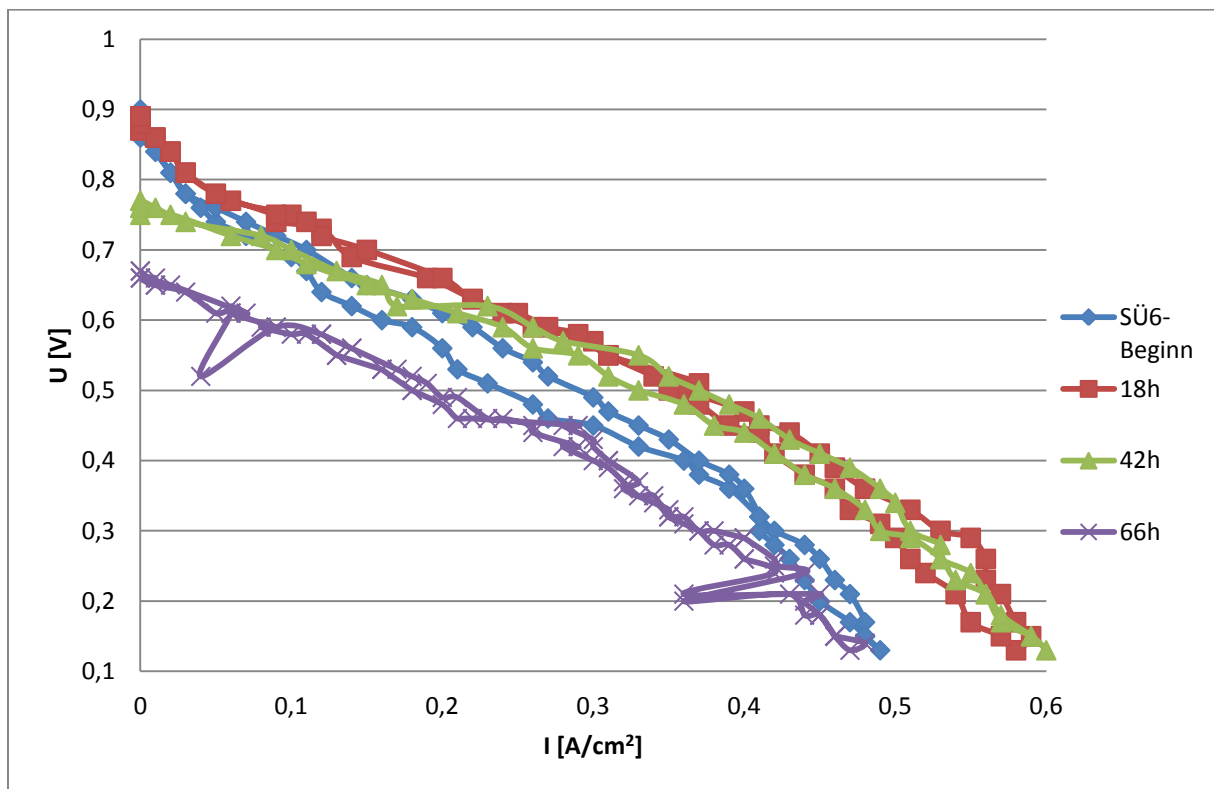


Abbildung 76: UI-Kennlinie des Polymers SFS001 mit PBI-OO (SÜ6).

Die in Abbildung 76 gezeigte UI-Kennlinie des Blends aus SFS001 mit PBI-OO hatte mit  $500 \text{ mA/cm}^2$  eine gute BZ-Startleistung, verglichen mit den nicht-fluorierten Systemen. Im Verlauf des BZ-Betriebs erhöhten sich die Werte noch auf  $600 \text{ mA/cm}^2$ . Nach 42 h war bei der Aufnahme der Kennlinie bereits sichtbar, dass es zu einer Rissbildung gekommen sein könnte, was man an der verringerten OCV der Kennlinie bei 42 h gut erkennen kann. Nach

66 h brach die Leistung der Membran völlig ein und zeigte starke Schwankungen. Nach dem Ausbau der MEA war ein deutlicher Riss der Membran im Dichtungsbereich zu erkennen. Der Rand der Membran, der gleichzeitig die Dichtung darstellt, ist der mechanisch am stärksten belastete Bereich, da dort die mechanischen Kräfte der Membran auf die Zelle übertragen werden. In diesem Randbereich kann sich die Membran zudem nicht selbst befeuchten, wie der aktive Bereich der Membran, da dort kein Katalysator vorhanden ist und somit auch kein Strom fließen kann, der zur Wasserbildung führen würde. Der Randbereich wird nur passiv über die externe Befeuchtung und Diffusion von der Membranmitte zum Rand hin befeuchtet. Es wäre durchaus interessant gewesen, diese Membran länger zu testen, da man in den AFM-Aufnahmen deutlich die Veränderung der Membran, vor und nach der BZ, beobachten kann. Zudem zeigte die Kennlinie bis zur Rissbildung eine gute Leistung.

In der Topografieaufnahme war wiederum die Bildung einer stark zerklüfteten Oberfläche zu sehen und im Phasenbild eine ausgeprägte Morphologie. Die Morphologie scheint auch bei dieser Polymerkombination der ausschlaggebende Faktor für die gute Leistung zu sein, da die  $IEC_{\text{direkt}}$  ebenfalls stark abgenommen hat, von 1,7 mmol/g auf 0,3 mmol/g. Theoretisch hätte der  $IEC_{\text{direkt}}$  zu Beginn 1,35 mmol/g betragen sollen, was dafür spricht, dass die ionische Vernetzung sich bei der Herstellung der Membran nur schwach ausgebildet hat.

In der Molekularmassenverteilung aus Kapitel 4.1.1.6 war ebenfalls ein eindeutiger Abbau zu sehen, der in Kombination mit den EA und der IEC darauf schließen lässt, dass das PBI-OO stärker abgebaut hat als das SFS001. Zum einen steigt der Schwefelgehalt in der EA und der Stickstoffgehalt sinkt, zum anderen ist der  $IEC_{\text{gesamt}}$  nach der BZ mit 2,1 mmol/g um 0,2 höher als vor dem BZ-Test. Natürlich handelt es sich hier nur um eine Vermutung, welches der beiden Polymer abgebaut hat. Eine eindeutige Aussage, darüber wäre mittels 2D-GPC möglich, bei der ein HPLC-Verfahren mit der GPC-Methode gekoppelt wird, um zum einen nach Affinität und zum anderen nach Größe zu trennen.

#### 4.1.5.3 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit SFS001 (SÜ7)

In Abbildung 77 ist die UI-Kennlinie des Blends aus SFS001 und SO<sub>2</sub>-PBI gezeigt. Mit 400 mA/cm<sup>2</sup> hatte die MEA eine Startleistung, die, verglichen mit den anderen Systemen, im Mittelfeld der Leistungsdaten liegt. Diese steigerte sich im Verlauf des Betriebs nicht mehr zu sehr viel höheren Werten als 440 mA/cm<sup>2</sup>. Diese Polymerkombination zeigte eine sehr starke Abhängigkeit von der Befeuchtung, wie man zwischen 66 h und 110 h sehen kann. In diesem Zeitraum gab es ein Problem mit den Befeuchtern, so dass eine 100%ige Befeuchtung der Kathodenseite nicht mehr gewährleistet war. Außerdem zeigte diese Membran bei 110 h einen

ausgeprägten Hystereseverlauf. Beim Durchfahren der UI-Kurve von 1 V auf 300 mV brach die Leistung der Membran extrem ein, wie man deutlich in der Kennlinie sehen kann.

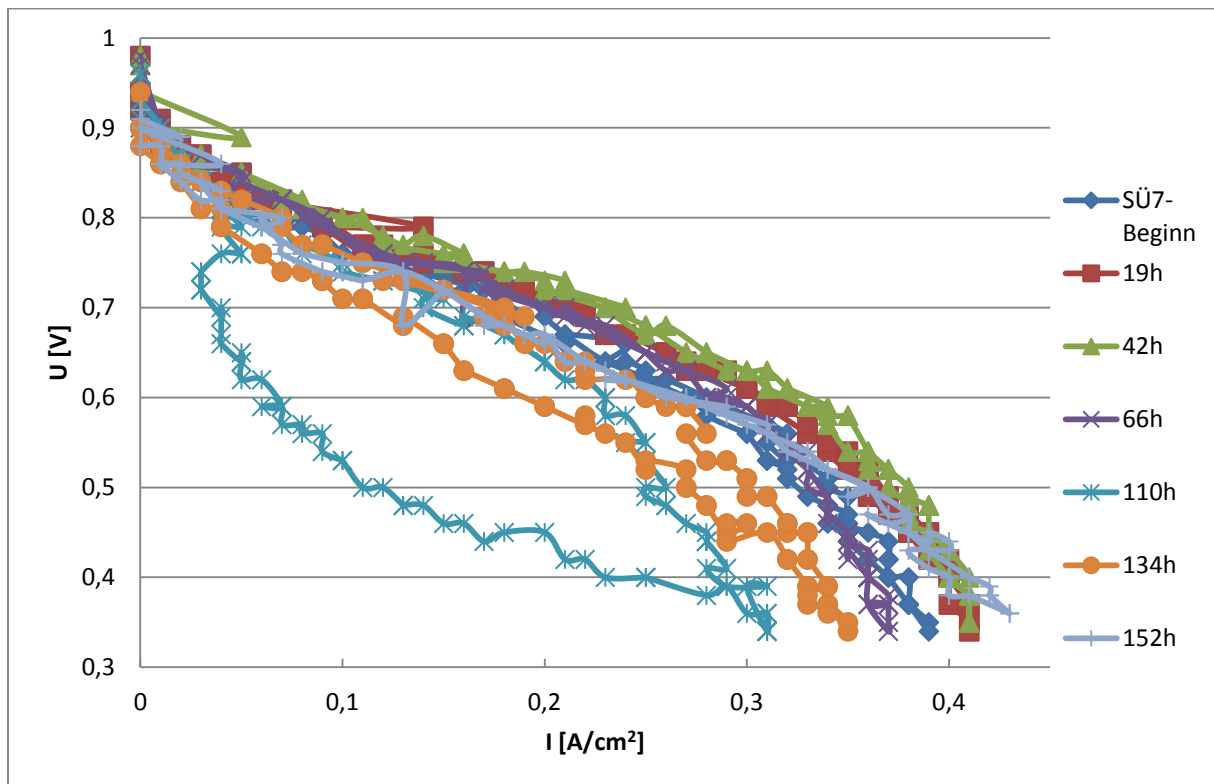


Abbildung 77: UI-Kennlinie des Polymers SFS001 mit SO<sub>2</sub>-PBI (SÜ7).

Nach Beheben des Befeuchterproblems „erholte“ sich die MEA wieder und kehrte zu höheren Stromstärken zurück. Die Kombination aus SFS001 und SO<sub>2</sub>-PBI stellte sich als sehr instabiler Blend heraus. Die Membran zerbrach nach dem Ausbau aus der Zelle in kleine Stücke, was aber nicht mit einer Abnahme in der Molekularmasse begründet werden konnte, da es hier keine nennenswerte Änderung gab. Es liegt eher der begründete Verdacht vor, dass diese Polymerkombination eine starke Abhängigkeit von der Befeuchtung besitzt und dass die beiden Polymere nicht gut miteinander kombinieren, zumindest im BZ-Betrieb, was zum Zerbrechen der Membran führte.

#### 4.1.5.4 Blend aus F6-PBI mit SFS001 (SÜ8)

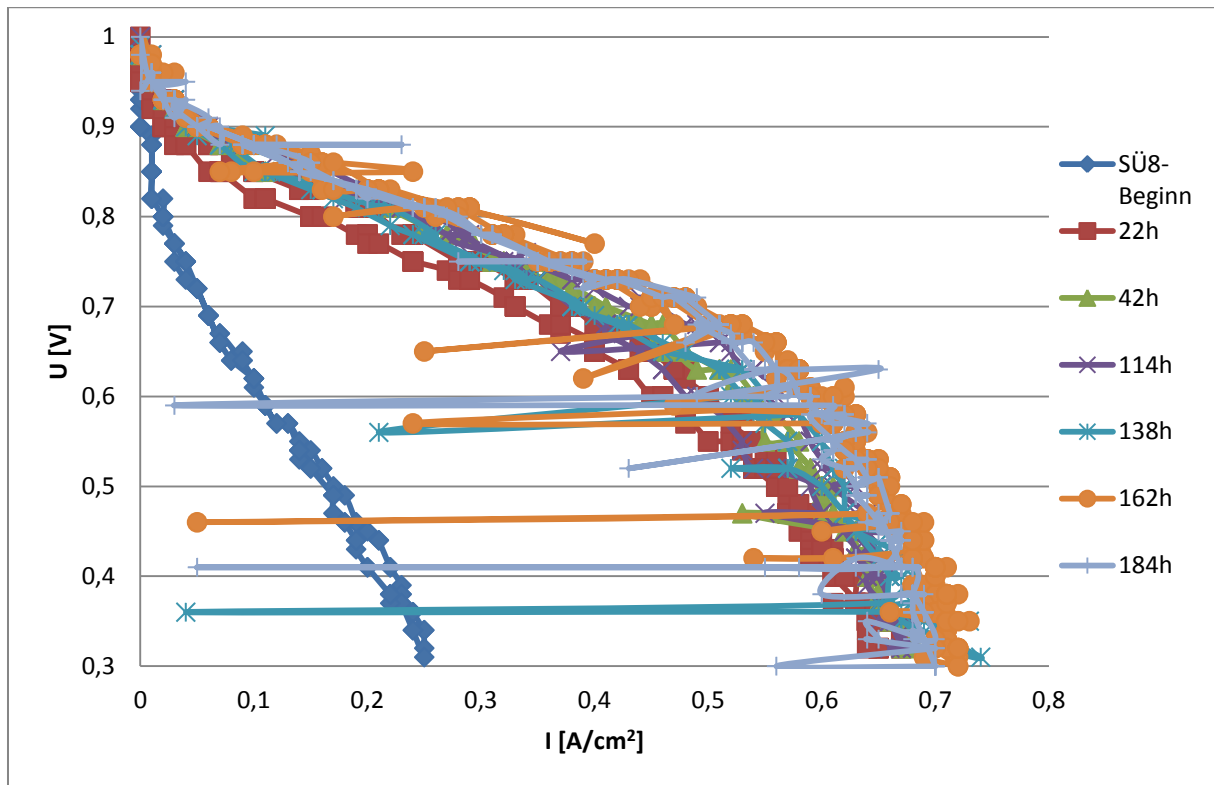


Abbildung 78: UI-Kennlinie des Polymers SFS001 mit F6-PBI (SÜ8).

Die in Abbildung 78 gezeigten Kennlinien des Blends aus SFS001 und F6-PBI zeigen zu Beginn eine sehr schlechte Kennlinie, was auf einen sehr hohen Widerstand schließen lässt. Von allen getesteten Säureüberschussmembranen hatte sie die geringste Stromdichte zu Beginn der BZ-Messung. Nach 22 h Betrieb steigerte sich die Leistung zu sehr viel höheren Werten um die  $650 \text{ mA/cm}^2$  und weiter bis auf  $740 \text{ mA/cm}^2$ . Damit zeigte die SÜ8-Membran die beste Kennlinie von allen Membranen, was theoretisch auch erwartet wurde. Bei beiden Polymeren, sowohl dem sauren als auch dem basischen, handelt es sich um elektronenarme Polymere [40]. Die basische Imidazol-Gruppe kann sich gut mit der sauren Gruppe verbinden und die beiden hydrophoben Anteile der Polymere sind ebenfalls gut miteinander mischbar. Die vielen Fluorgruppen am SFS001 führen zudem dazu, dass die Sulfonsäuregruppe eine höhere Säurestärke besitzt als das nicht fluorierte SPSU. Dies führt prinzipiell dazu, dass fluorierte Polymere eine höherer Säurestärke und damit bessere Leitfähigkeit besitzen, da die Protonen leichter dissoziieren und dadurch besser transportiert werden können [76, 40, 41, 131-136].

#### 4.1.6 Zusammenfassung

Hier sollen noch einmal in Kürze die Ergebnisse der SÜ-Membranen zusammengefasst werden. Was allen Systemen gemeinsam ist, dass ein Ansteigen der Abspaltungstemperatur nach dem BZ-Betrieb beobachtet werden kann, was hauptsächlich mit der Änderung der  $IEC_{\text{direkt}}$  und der Morphologie der Membran zu tun hat.

Die IEC-Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die freien Sulfonsäuregruppen, die für die Protonenleitung verantwortlich sind, vor der BZ nicht so stark gebunden sind wie danach. Das Absinken des  $IEC_{\text{direkt}}$  auf bis zu 15% des Ursprungswertes bei gleich bleibendem  $IEC_{\text{gesamt}}$  und stabilen Schwefelwerten in der Elementaranalyse, geben eindeutige Hinweise darauf, dass die Sulfonsäuregruppen stärker gebunden werden.

Des Weiteren sind signifikante Änderungen der Topografie und Morphologie in den REM- und AFM-Messungen zu beobachten. Dabei ist festzuhalten, dass sehr feine und raue Strukturen mit einer ausgeprägten Mikrophasenstruktur, welche in den Phasenbildern zu sehen ist, wie z. B. im System SÜ2, eine bessere Leistungs-, chemische und Langzeitstabilität besitzen, als Systeme, deren Topografie große, glatte Oberflächen aufweisen.

Es zeigt sich eindeutig, dass alle Systeme, die eine ausgeprägte Morphologie bereits vor den BZ-Tests hatten oder sich während dem BZ-Betrieb optimiert hat, die besten UI-Kennlinien zeigten, während Membranen mit schwach ausgeformter Morphologie und glatter Oberfläche schlechte oder schlechter werdende Stromdichten zeigten.

Zudem ist anzumerken, dass trotz gesunkenem  $IEC_{\text{direkt}}$  die Stromdichten der Blends mit ausgeprägter Mikrostruktur gleich geblieben ist oder besser wurden, was an sich ein Widerspruch ist, der aber plausibel über die Morphologieeffekte erklärt werden konnte. Ein weiterer wichtiger, allgemeiner Punkt für die Arylpolymere scheint die Abhängigkeit der Degradation von der Stromdichte zu sein. Bei allen Systemen, die zu Beginn der BZ-Messung bei 500 mV mindestens ca. 380-400 mA/cm<sup>2</sup> erbrachten, zeigte sich im GPC keinerlei oder nur ein sehr geringer Molekularmassenabbau. Bei diesen Werten scheint zusammen mit der externen Befeuchtung der Kathode genügend Wasser in der BZ vorhanden zu sein, um eine Radikalbildung und damit Degradation zu verhindern [33].

All diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die ionische Vernetzung erst während dem BZ-Betrieb vollständig ausgebildet wird und einen veränderlichen Zustand darstellt, der aus Bindungsneubildung zwischen dem basischen und dem sauren Polymer besteht und von einer Umlagerung der Polymerketten begleitet wird, was an den AFM-Messungen zu sehen ist. Eine genaue Betrachtung dieses Sachverhalts wird in Kapitel 5 erörtert.



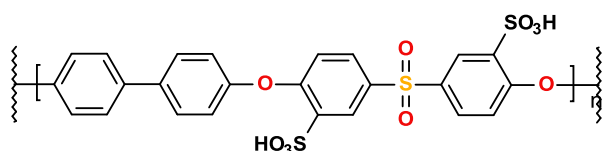
## 4.2 Basenüberschussmembranen (BÜ-Membranen)

In den nächsten Kapiteln werden die Systeme der Basenüberschussmembranen (BÜ) für Mitteltemperaturanwendungen aus Abbildung 79 diskutiert. Diese Blends hatten alle eine Zusammensetzung von 70 Gew.% eines basischen Polybenzimidazols und 30 Gew.% eines sauren Polymers und eignen sich ausschließlich für BZ-Anwendungen, die bei Temperaturen über 100°C betrieben werden. Zur Erinnerung soll nochmals erwähnt werden, dass die Protonenleitung in der Membran durch Dotieren mit Phosphorsäure erfolgt und nicht wie bei den Säureüberschussmembranen über die an das Polymergerüst gebundene Sulfonsäure, in Verbindung mit Wasser. Im Gegensatz zu den SÜ-Membranen konnten keine Langzeittests durchgeführt werden, sondern nur reine Leistungstests in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur.

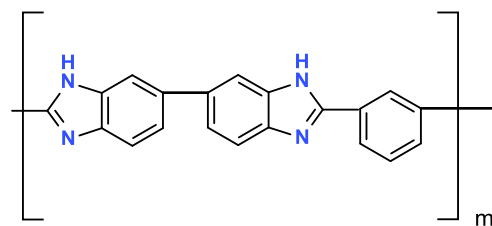
Die aktive Membranoberfläche betrug 25 cm<sup>2</sup>, mit Standard-GDE's von Johnson Matthey und einer Beladung von 3 mg/cm<sup>2</sup> Platin auf der Kathode und einer Beladung von 2,5 mg/cm<sup>2</sup> Platin/Ruthenium auf der Anodenseite. Die Membranen wurden nach den hier durchgeführten Messungen für eine weitere Arbeit zur Verfügung gestellt, die sich mit der Verwendung von Dimethylether als Brennstoff beschäftigt hat. Die Membranen wurden, sofern möglich, auf 120°C aufgeheizt und bei einer Spannung von 500 mV in Betrieb genommen. Nachdem sich eine stabile Stromdichte eingestellt hatte, wurde eine UI-Kennlinie aufgenommen und dann in 10°C Schritten, wenn möglich, bis 180°C aufgeheizt. Nach den Messungen bei 180°C wurden die Membranen ausgebaut und es wurde versucht, den Katalysator von der Membranoberfläche zu entfernen, was bei den wenigsten Membranen möglich war. Nur von den Systemen BÜ3-1, 4-1, 8 und 12 konnten alle Daten für REM, AFM und GPC nach dem BZ-Betrieb gemessen werden. Welche Daten erhoben werden konnten, ist in Tabelle 6 zusammengefasst. Auch bei Membranen, bei denen sich der Katalysator entfernen ließ, konnten zum Teil nicht alle Messungen vorgenommen werden, da sich z. B. die Membranen BÜ2-1 und 3 nach der BZ nicht mehr im DMAc/LiBr Gemisch auflösen, um GPC-Messungen durchzuführen.

Anders als bei den SÜ-Membranen sollen zunächst die Ergebnisse der Massenzunahme durch die Dotierung mit Phosphorsäure, die Massenabnahme der Proben im FT (siehe Tabelle 6) und der Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung mittels EA (Tabelle 7) besprochen werden. Im Anschluss werden die GPC-Ergebnisse, dann die REM- und AFM-Messungen und zum Schluss die Ergebnisse des Strom-Spannungs-Verhaltens erörtert.

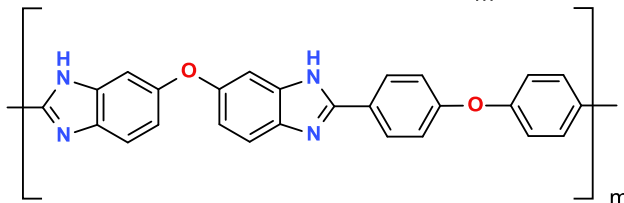
## SPSU/PBI-Systeme



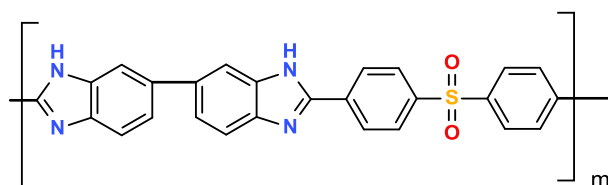
BÜ1 und BÜ1-1



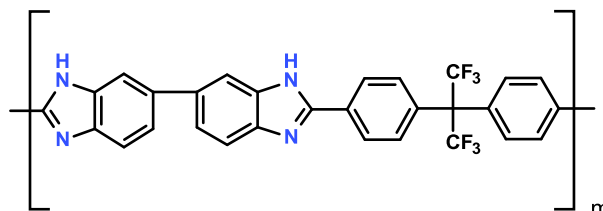
BÜ2 und BÜ2-1



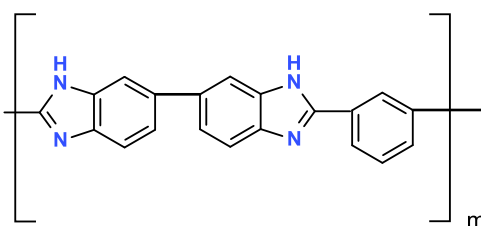
BÜ3 und BÜ3-1



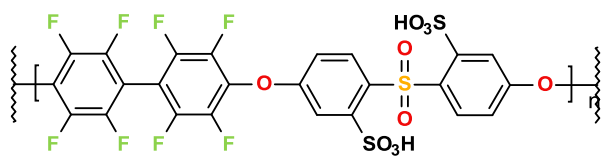
BÜ4 und BÜ4-1



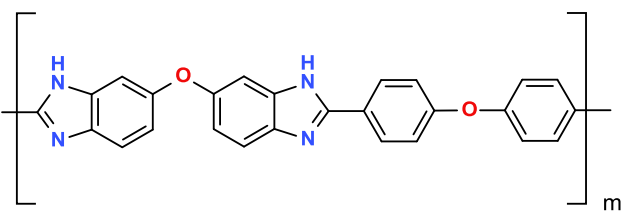
BÜ5



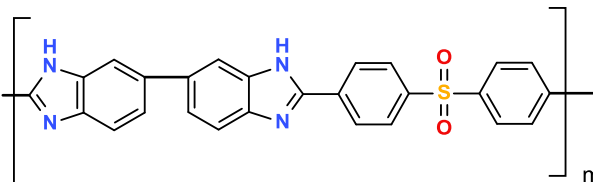
## SFS028/PBI-Systeme



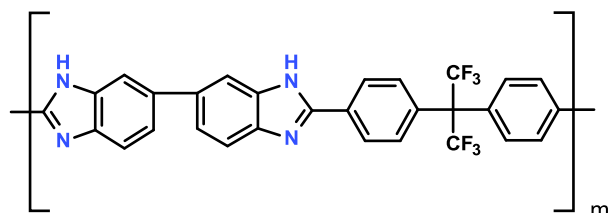
BÜ6



BÜ7



BÜ8





#### 4.2.1 Dotierungs-, Fentons- und EA-Daten

Tabelle 7: Zusammenfassung der Daten für die Phosphorsäureaufnahme, Quellung und der Gewichtsabnahme im Fentons-Test.

Membran	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Aufnahme/Quellung in H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  [Gew. %] / Längenänderung [%]		Massenverlust (undotiert) Fenton [Gew. %]		
			24 h	48 h	120 h
BÜ1	-	-	-	-	-
BÜ1-1	233	13	6,4	8,0	9,4
BÜ2	280	20	-	1,6	7,6
BÜ2-1	519	53	6,0	6,8	9,2
BÜ3	324	23	-	2,0	9,0
BÜ3-1	190	16	7,5	8,5	20,4
BÜ4	300	14	-	4,4	22,5
BÜ4-1	347	15	8,0	11,3	32,8
BÜ5	-	-	-	-	-
BÜ6	231	6	8,3	9,7	16,2
BÜ7	573	30	8,8	10,5	21,2
BÜ8	115	6	31,8	57,5	96,4
BÜ9	-	-	-	-	-
BÜ10	224	33	-	4,0	8,9
BÜ11	234	19	-	3,8	7,9
BÜ12	120	7	-	1,5	2,0

Die durchgeführten Dotierungsversuche, welche in Tabelle 7 zusammengefasst sind, zeigen zum Teil sehr unterschiedliche Ergebnisse in der Phosphorsäureaufnahme und damit verbunden ihrer Längenänderung. Die Dotierung bei 130°C wurde gewählt, um die einzelnen Systeme untereinander vergleichbar zu machen. Sie stellt nicht sicher, dass so die optimale Dotierung der individuellen Blends gewährleistet ist.

Da der Dotierungsgrad der Membranen darüber bestimmt, wie viele protonenleitende Gruppen theoretisch zur Verfügung stehen, sollten die Membranen mit einer höheren Phosphorsäureaufnahme auch bessere Leistungen zeigen. Dies konnte so nur zum Teil bestätigt werden, da es offensichtlich wie bei den SÜ-Membranen weitere Einflussfaktoren gibt, die darüber entscheiden, inwieweit eine gute Protonenleitung stattfinden kann. Dabei ist das Drei-Phasen-Gebiet, also die Anbindung der Elektrode, bestehend aus Platin, dem Kohlenstoffträger und deren Anbindung an die Protonen leitende Gruppe sehr wichtig. Eine Protonenleitung kann nur stattfinden, wenn alle drei Komponenten zusammenkommen. Wenn

z. B. zu viel Phosphorsäure aus der Membran in die Elektrode fließt, kann dies dazu führen, dass das Platin vollständig benetzt wird [146], so dass dieses nicht mehr an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen kann. Ebenfalls führt zu wenig Phosphorsäure dazu, dass die Protonen, die am Platin gebildet werden, nicht abgeführt werden können, da keine Anbindung zum Protonenleiter existiert. Dieser Punkt zeigt bereits, dass es nicht trivial ist, für ein System den optimalen Dotierungsgrad zu bestimmen, geschweige denn für die 16 hier untersuchten Systeme.

Die Degradationsversuche, mit Ermittlung der Gewichtsabnahme im Fentons-Reagenz, wurden bei Vorhandensein von genügend Material für 24 h, 48 h und 120 h durchgeführt, ansonsten nur für 48 h und 120 h [41]. Im Gegensatz zu den SÜ-Membranen sind BÜ-Membranen sehr viel stabiler, da Polybenzimidazole allgemein stabiler sind, wie im Kapitel 3.3 über PBI bereits erläutert wurde. Bis auf die BÜ8-Membran, bestehend aus SFS028 und F6-PBI, zeigten alle Membranen nur geringe Gewichtsabnahmen durch den FT. Nach 120 h waren die meisten Membranen in kleinere Teile zerbrochen.

Tabelle 8: EA der Basenüberschussblendmembranen vor und nach dem Fentons-Test, jeweils mit den theoretischen (theo.) und gemessenen (gem.) Elementzusammensetzungen. Mit \* gekennzeichnete Felder konnten nicht gemessen werden.

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
<b>BÜ1-1</b>	72,5	64,8	3,8	4,2	12,7	10,9	4,0	3,8
Fenton 120 h		64,8		4,2		10,9		3,8

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
<b>BÜ2</b>	70,5	64,0	3,8	4,2	9,4	9,0	4,1	3,5
Fenton		*		*		*		*

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
<b>BÜ2-1</b>	70,5	64,4	3,8	4,0	9,4	8,7	4,1	3,7
Fenton 120 h		64,4		4,0		8,3		4,2

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
<b>BÜ3</b>	65,0	60,1	3,5	3,7	8,4	7,9	8,8	7,6
Fenton 48 h		59,9		4,2		7,8		8,1

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.
<b>BÜ3-1</b>	65,0	60,3	3,5	3,7	8,4	8,1	8,8	7,8
Fenton 120 h		60,2		3,6		8,0		7,7

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>BÜ4</b>	61,7	56,9	3,2	3,4	7,3	6,1	4,0	4,5	14,8	11,7
Fenton 120 h		57,9		3,7		6,1		4,2		12,9

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>BÜ4-1</b>	61,7	58,4	3,2	3,4	7,3	6,1	4,0	4,4	14,8	11,8
Fenton 120 h		59,2		3,4		6,0		4,8		12,3

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>BÜ6</b>	64,8	55,8	3,1	3,2	9,4	7,5	4,1	5,0	6,5	6,8
Fenton 120 h		56,8		3,2		7,7		5,1		*

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>BÜ7</b>	59,3	55,7	2,8	3,4	8,4	8,3	8,9	7,0	6,5	4,8
Fenton 120 h		54,2		3,4		8,0		8,1		*

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>BÜ8</b>	56,0	*	2,4	*	7,3	*	4,1	8	21,3	8
Fenton 48 h		*		*		*		*		*

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>BÜ10</b>	64,5	57,1	3,0	3,2	9,4	7,8	2,5	3,0	10,3	11,5
Fenton 48 h		59,5		3,7		8,8		2,4		8,5

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>BÜ11</b>	59,1	56,5	2,7	3,5	8,4	8,4	7,3	5,6	10,3	7,9
Fenton 120 h		54,8		3,4		8,0		6,6		8,2

	C theo.	C gem.	H theo.	H gem.	N theo.	N gem.	S theo.	S gem.	F theo.	F gem.
<b>BÜ12</b>	55,8	53,3	2,4	2,8	7,3	6,3	2,5	3,2	25,1	21,6
Fenton 120h		52,7		2,8		6,5		4,2		18,4

Bei den Elementaranalysen konnten nur Messungen der Originalmembranen und von den Proben der FT bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zu sehen. Von den in der BZ getesteten Membranen war dies nicht möglich, da sich der Katalysator von keiner der Membranen so abtrennen ließ, dass Stücke mit ausreichender Masse für die EA zur Verfügung standen. Bei den meisten untersuchten Systemen konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, welches der beiden Polymere stärker abgebaut wurde. Es sind nur Tendenzen erkennbar. Man kann aufgrund der Fentons-Ergebnisse der Säureüberschussmembranen davon ausgehen, dass beide Polymere abbauen, was im nächsten Kapitel auch an den Intensitäten der Molekularmassenverteilungen zu sehen ist. Bei den

---

Proben, deren EA gleich geblieben sind, kann man davon ausgehen, dass beide Polymere ähnlich schnell abbauen, da sowohl ein Massenverlust als auch eine Molekularmassenabnahme gemessen werden kann, aber die Verhältnisse der EA gleich bleiben. Würde der saure Polymerteil sehr viel schneller abbauen als das Polybenzimidazol, dann würde der Stickstoffgehalt steigen und bei einem schnelleren Abbau des Polybenzimidazols der Schwefelgehalt.

## 4.2.2 GPC Messungen

### 4.2.2.1 Blend aus Celazole®-PBI mit Standard-SPSU (BÜ1) und HM-SPSU (BÜ1-1)

Es konnte keine stabile Membran der BÜ1 hergestellt werden, da diese nach der Nachbehandlung in HCl zu brüchig war, was an der zu geringen Molekularmasse der verwendeten PBI-Charge liegen könnte.

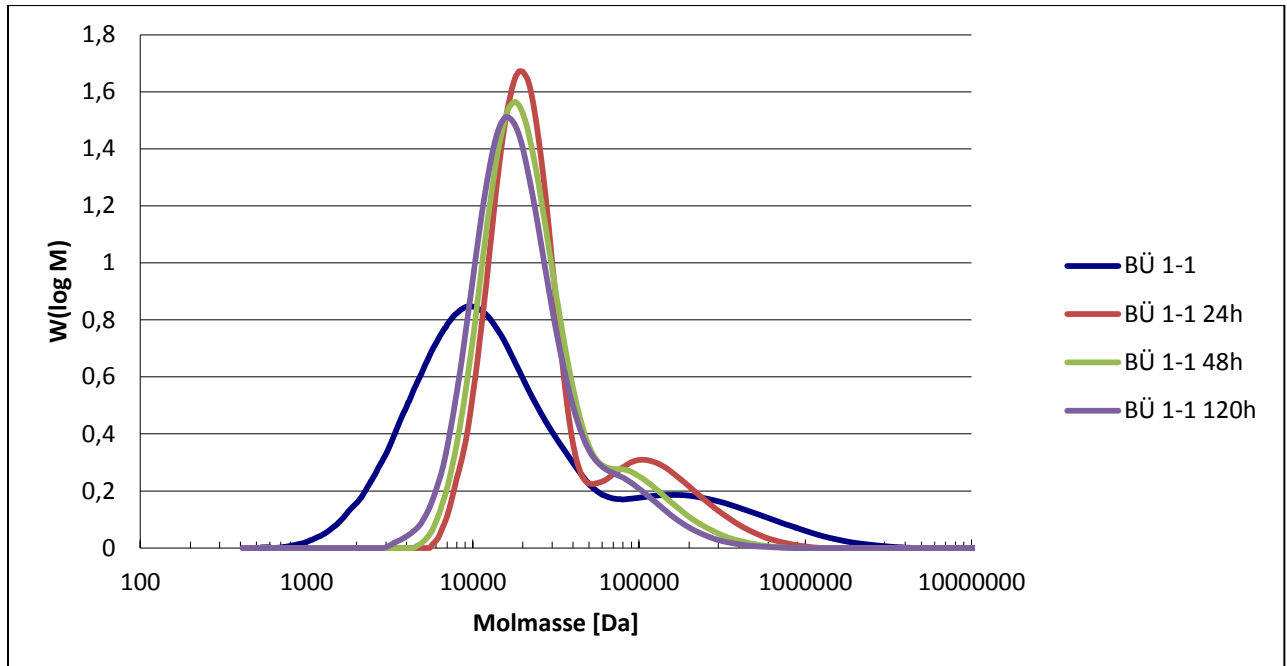


Abbildung 80: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ1-1).

An der Molekularmassenverteilung in Abbildung 80 des Blends aus Celazole®-PBI und dem HM-SPSU erkennt man deutlich, dass beide Polymere aufgrund ihres hohen Molekularmassenunterschieds durch die GPC getrennt werden können und man auch an den Intensitäten das Massenverhältnis von 70/30 sehen kann. Zudem sieht man, dass der Großteil des Massenverlustes durch den Abbau der Molekularmassen unter 5 000 g/mol vom PBI stammen muss, da aus der Molekularmassenverteilung des reinen HM-SPSU aus Kapitel 3.2.5 eindeutig hervorgeht, dass das HM-SPSU in diesem Molekularmassenbereich keine Polymerketten besitzt. Hier scheint von der theoretischen Betrachtung her der Unzip-Mechanismus als Degradationsmechanismus für das PBI dominierend zu sein [94]. Die stark ansteigende Intensitäten in den Molekularmassenverteilungen der FT-Proben beruhen zum einen auf dem kompletten Verschwinden der Molekularmassen unter 5 000 g/mol und zum anderen auf Brüchen in der Kettenmitte des SPSU, was die höhere Intensität des Signals im Bereich von 100 000 g/mol bei der 24 h Kurve erklärt. Die Kettenlängen des PBI über 5 000 g/mol scheinen resistenter gegen den Radikalabbau in der Fentons-Lösung zu sein, da nach



24 h FT die Kurve bei 5 000 g/mol steil ansteigt und die Intensität stark zunimmt, was für den ausschließlichen Verbleib der großen Moleküle in der Membran spricht. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Großteil des Degradationsprozesses für BÜ-Membranen und PBI in den ersten 24 h stattzufinden scheint [23]. Nach 24 h verschieben sich die Kurven dann nur zu niedrigeren Molekularmassen, was darauf schließen lässt, dass im Verlauf zwischen 24 h und 48h der Hauptabbaumechanismus wieder die Unzip-Spaltung ist [41, 89, 94]. Von der in der BZ getesteten Membran konnte kein GPC vermessen werden, da der Katalysator vollständig mit der Membran verschmolzen war und sich nicht mehr ablösen ließ.

#### 4.2.2.2 Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (BÜ2) und HM-SPSU (BÜ2-1)

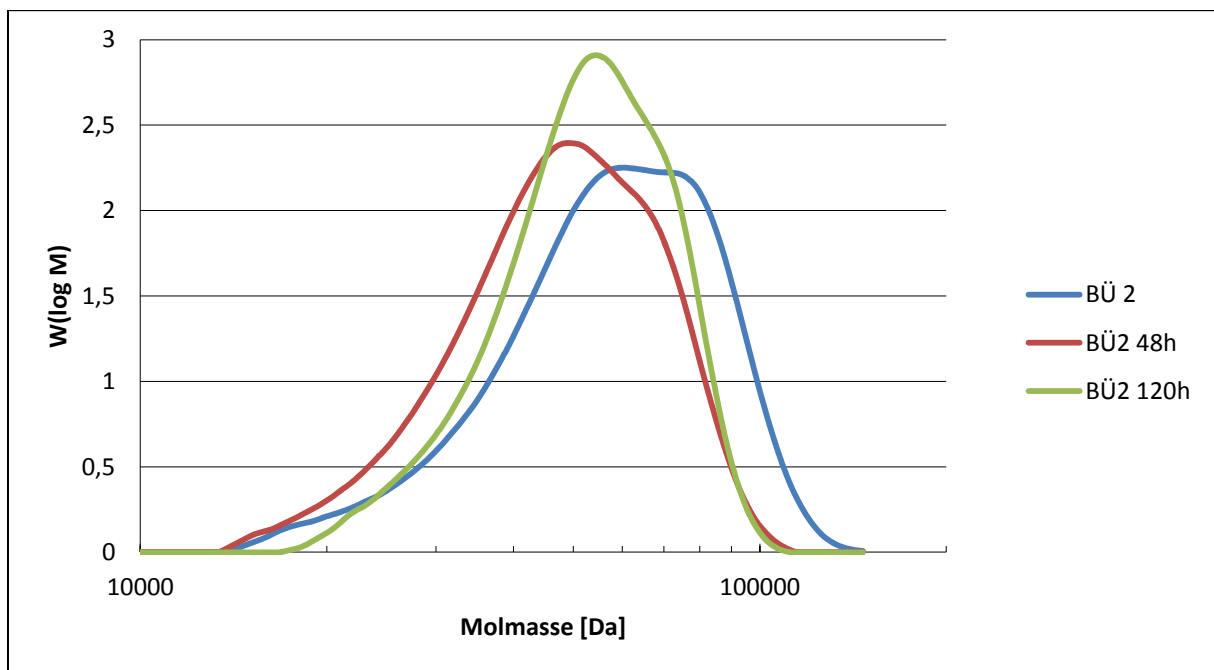


Abbildung 81: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ2).

Von der Membran aus PBI-OO und dem Standard-SPSU wurden aufgrund der unzureichenden Membranmenge nur FT's über 48 h und 120 h durchgeführt, die dazugehörigen Molekularmassenverteilungen sind in Abbildung 81 zu sehen. Beide Polymere scheinen ähnlich schnell zu degradieren, wobei man davon ausgehen kann, dass das PBI geringfügig schneller abgebaut hat. Dies ist aber nur eine Vermutung, die sich darauf stützt, dass bei der chemisch identischen Membran BÜ2-1, in der EA in Tabelle 8 der Stickstoffgehalt verringert und der Schwefelgehalt erhöht ist. Da von der BÜ2 wegen zu geringer Substanzmengen keine EA gemessen werden konnte, ist dies jedoch eine rein

spekulative Aussage. Bis auf die Erkenntnis, dass es sich hier von der Kurvenform wiederum um die Unzip-Spaltung handelt, lassen sich keine weiterführende Informationen ableiten.

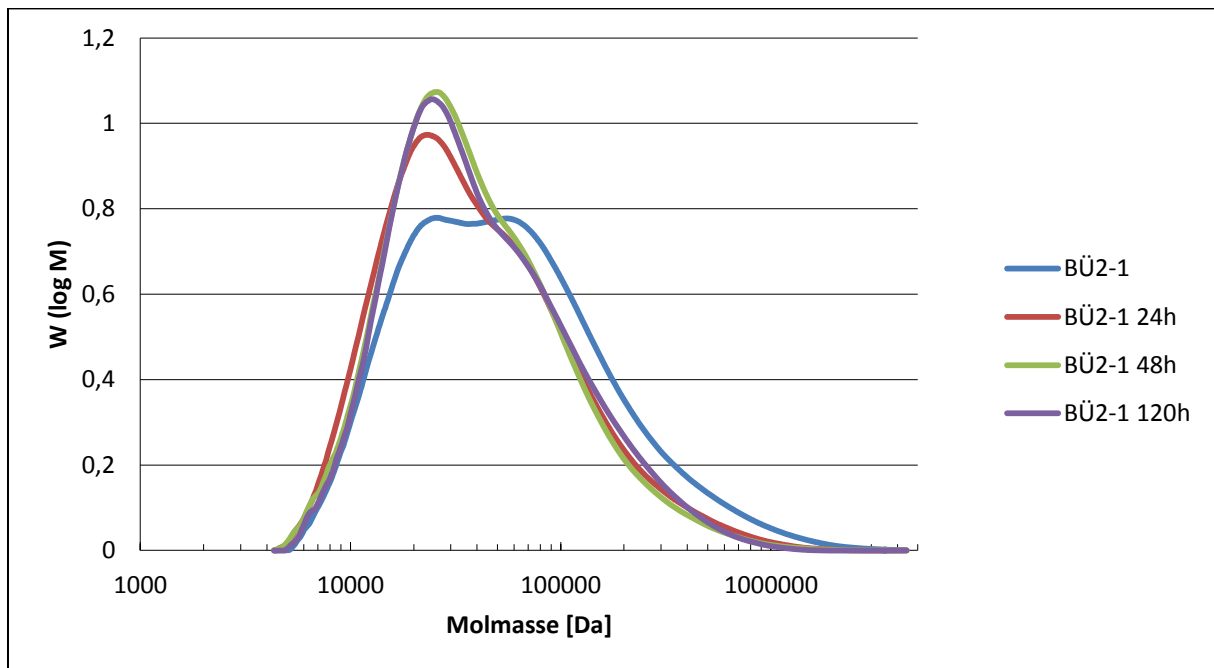


Abbildung 82: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ2-1).

Die ebenfalls PBI-OO enthaltende Membran BÜ2-1 enthielt als sauren Blendpartner das HM-SPSU. In diesem Fall ist die Zuordnung klar, die rechte Schulter gehört zum SPSU und die linke zum PBI-OO. Man sieht, dass der hochmolekulare Anteil innerhalb der ersten 24 h degradiert wird und dafür die Intensität im Bereich von 20 000 g/mol ansteigt. Dies belegen auch die Daten der Massenabnahme in Tabelle 7, in der die Membran nach 24 h 6% ihres Gewichts verloren hat und nach 120 h insgesamt 9,2%. Dies kann man auch deutlich in Abbildung 82 sehen. Bei fast allen Membranen, bis auf die BÜ8, scheint sich die Abbaugeschwindigkeit der Membranen zu verlangsamen. Ein Grund könnte sein, dass eine Oxidation der Polymerketten stattgefunden hat, die dazu führt, dass die Ketten zwar weiter abgebaut werden, dass aber dieser Abbau durch die Anlagerung von Sauerstoff den Gewichtsverlust der Polymerkette partiell kompensiert. Ein weiterer Grund hierfür könnte sein, dass zunächst die Membranbestandteile, die nicht ionisch vernetzt sind, zuerst zersetzt wurden und die ionisch vernetzten Teile, selbst bei einer weiteren Spaltung, zunächst in der Membran verbleiben. Dieser Umstand scheint wie bei den SÜ-Membranen darauf hinzudeuten, dass eine Sulfonsäuregruppe in der Lage ist, mehr als eine Imidazol-Gruppe zu binden.

#### 4.2.2.3 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit Standard-SPSU (BÜ3) und HM-SPSU (BÜ3-1)

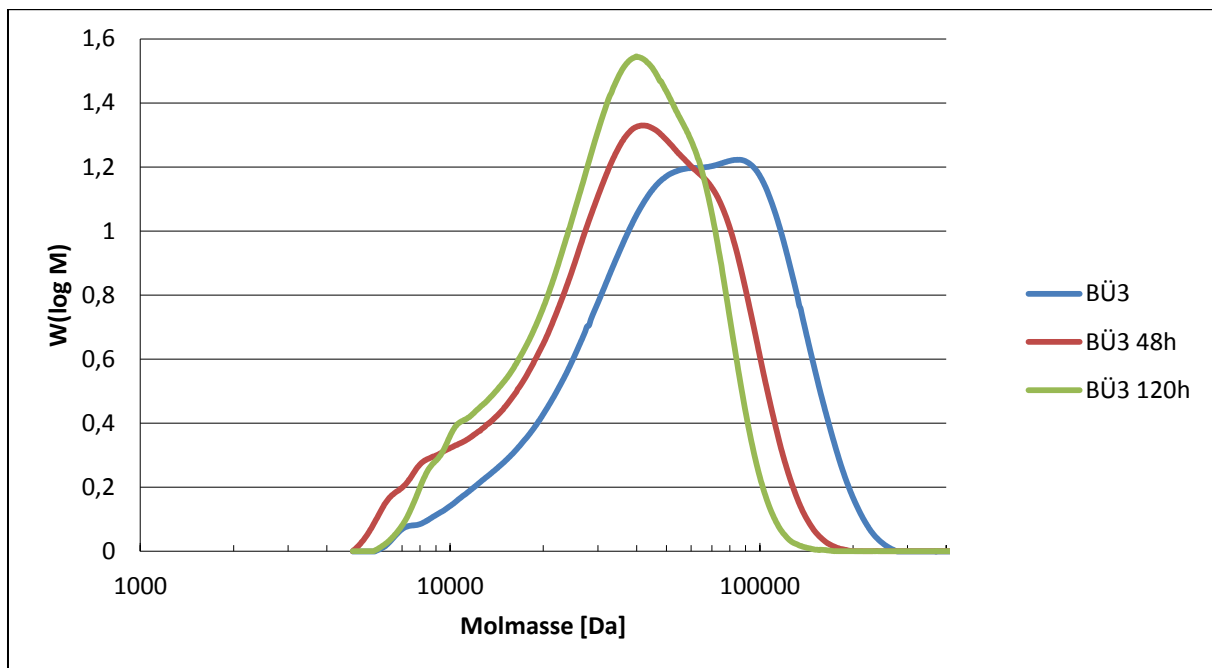


Abbildung 83: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ3).

Die aus SO<sub>2</sub>-PBI und Standard-SPSU zusammengesetzte Membran zeigt in der MWD in Abbildung 83 eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Molekularmassen und eine gleichzeitige Abnahme der rechten Schulter in der blauen Kurve. Wiederum ist es mittels GPC nicht eindeutig möglich zu sagen, welche der beiden Komponenten abgebaut hat. Auch die Elementaranalyse lässt keine eindeutige Aussage zu. Zumindest kann man anhand der Kurvenform abschätzen, dass sowohl die Unzip-Spaltung als auch Brüche in der Mitte der Kette stattfinden müssen. Zudem deutet die Zunahme der Intensität bei Molekularmassen um die 6 000 g/mol darauf hin, dass dies Abbauprodukte des PBI's sind und nicht des SPSU, da die PBI-Bruchstücke nur schlecht wasserlöslich sind. SPSU-Moleküle in dieser Größe würden sich in der Fentons-Lösung auflösen. Von dieser Membran war nicht genügend Material vorhanden, um den 24 h FT durchzuführen. Das Hauptziel war möglichst lange Expositionsdauern zu erzielen, und natürlich genügend Material, um die Brennstoffzellentests durchzuführen. Es bleibt bei dieser Polymerkombination festzuhalten, dass diese im FT sehr stabil zu sein scheint.

Die Molekularmassenverteilung des Blends aus SO<sub>2</sub>-PBI und dem HM-SPSU ist in Abbildung 84 zu sehen. Der Abbau im Fentons-Test wird hauptsächlich durch den Unzip-Mechanismus verursacht, der die Kurvenform verschmälert und zu kleineren Molekularmassen verschiebt. Der Gewichtsverlust von 20,4% nach 120 h und die EA deuten

darauf hin, dass beide Polymere mit annähernd gleicher Geschwindigkeit abbauen, da sich ihre Zusammensetzung so geringfügig ändert, dass die gleichmäßige Abnahme von 0,1% bei allen Elementen im Rahmen des Messfehlers liegt.

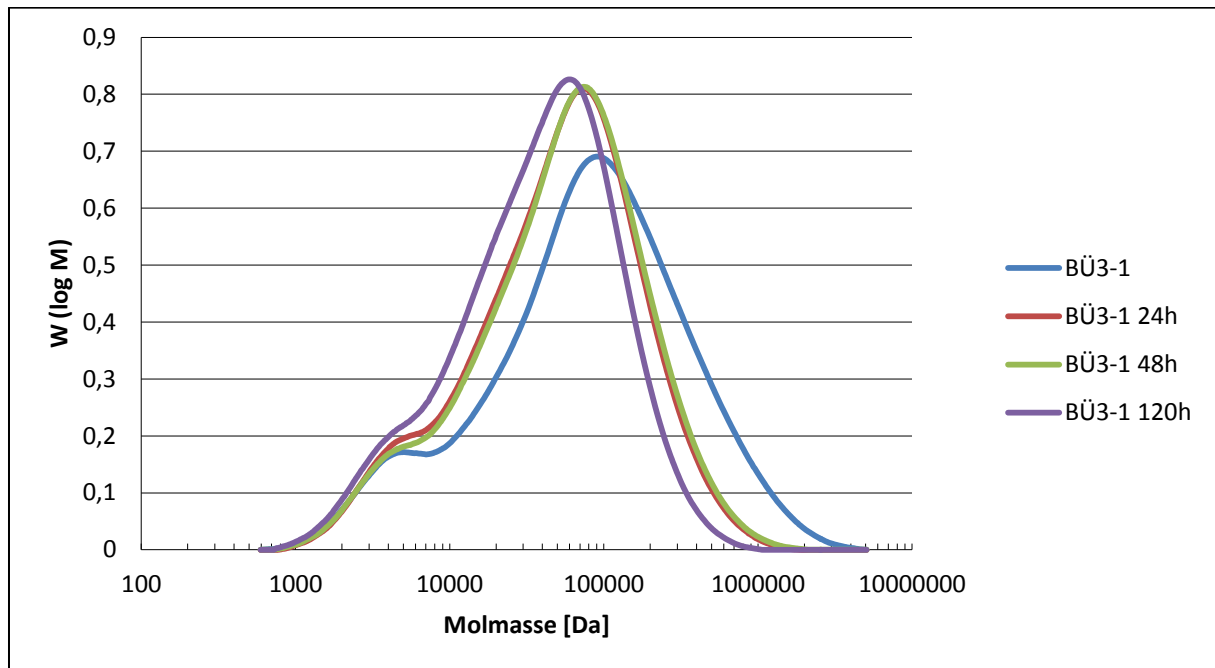


Abbildung 84: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ3-1).

Von der BÜ3-1 war es möglich, eine GPC-Messung nach dem BZ-Betrieb durchzuführen. Die MWD ist in Abbildung 85 zu sehen, wobei n. Z. hinter BÜ3-1 für die Messung nach der BZ steht. Dabei scheint es, dass sich zwei Effekte überlagern. Zum einen kommt es zu einer starken Verbreiterung der MWD, sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Molekularmassen und zum anderen zu einer Abnahme der Intensität. In der Membran muss es also zu Degradationsprozessen gekommen sein, die wahrscheinlich durch die hohen Temperaturen in Verbindung mit der Phosphorsäure verursacht wurden [39, 138], da die Verweilzeit der Membran in der BZ nicht ausreichend erscheint, um durch eine chemische Degradation solche Effekte zu verursachen. Die Verschiebung zu höheren Molekularmassen mutet zunächst unlogisch an, ist aber erklärbar. Die Membranen wurden mit Phosphorsäure dotiert und nach dem BZ-Betrieb in Wasser gewaschen, um die Phosphorsäure und den Katalysator zu entfernen. Dabei ist es bei den BÜ-Membranen nicht möglich die Phosphorsäure vollständig zu entfernen, da diese an die Imidazol-Gruppe über eine Säure-Base-Wechselwirkung gebunden ist. Zudem beginnt bei Temperaturen über 130°C noch vorhandenes Wasser aus der Phosphorsäure zu verdampfen und es kommt bei Temperaturen > 160°C zu einer Kondensation der Phosphorsäure zur Polyphosphorsäure, die sehr stabil ist

[137]. Diese an das Polymer gebundenen Säurereste und die ionisch vernetzten Polymerketten führen zu den mutmaßlich höheren Molekularmassen. Welcher Abbaumechanismus bei diesem System schlussendlich zum Tragen kommt, ist nicht ersichtlich, nur dass es mit aller Wahrscheinlichkeit ein thermisch induzierter Prozess ist.

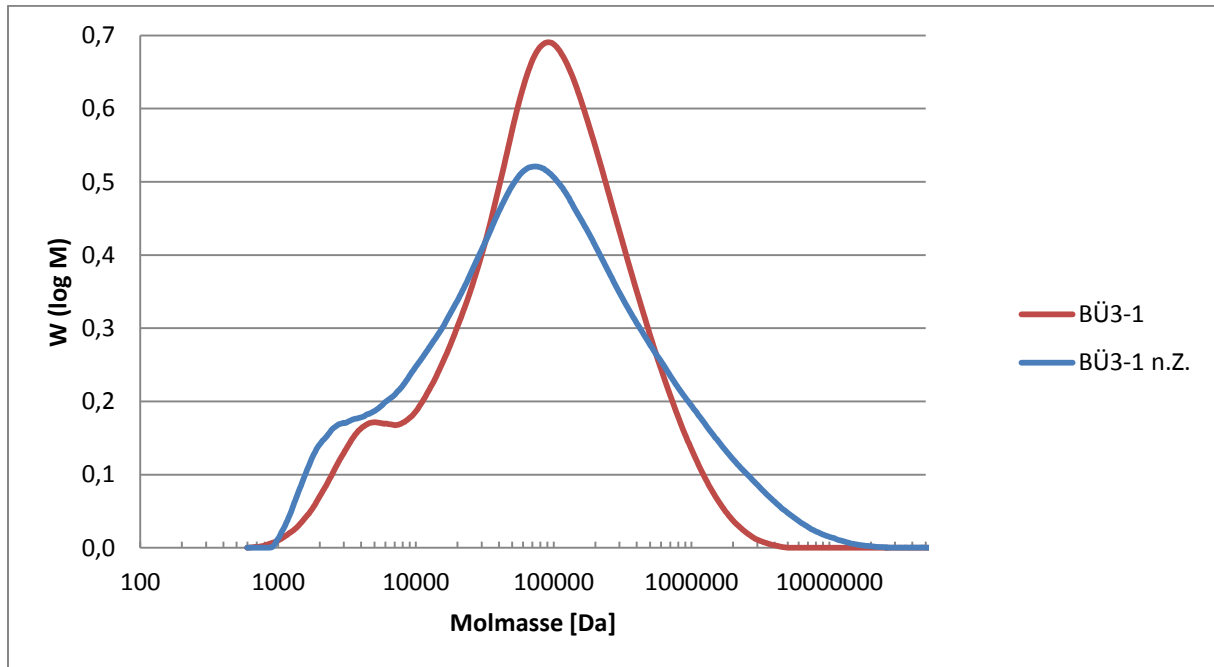


Abbildung 85: Molekularmassenverteilung der BZ-Test-Proben (BÜ3-1).

#### 4.2.2.4 Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (BÜ4) und HM-SPSU (BÜ4-1)

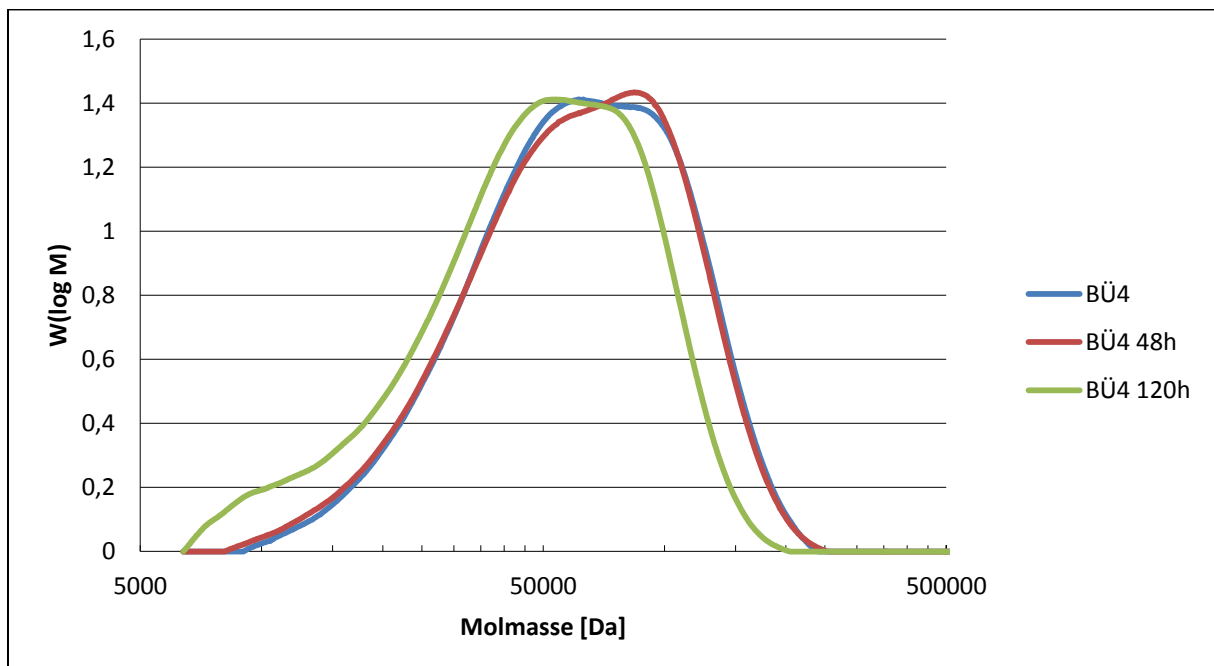


Abbildung 86: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ4).

Bei der BÜ4-Membran handelt es sich um den Blend aus F6-PBI und dem Standard-SPSU. An der Kurvenform der originalen Probe kann man in Abbildung 86 noch erkennen, dass es zwei Maxima gibt, einen für das F6-PBI und eines für das SPSU. In den ersten 48 h des FT nimmt nur die linke Schulter ab, während die rechte Schulter in ihrer Intensität zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass das SPSU stärker abgebaut wurde, da die Degradationsprodukte nicht im niedermolekularen Bereich auftauchen, sondern sich in der Fentons-Lösung aufgelöst haben. Aufgrund dessen kommt es dazu, dass sich die relativen Konzentrationen der einzelnen Kettenlängen verändern, was dazu führt, dass die verbliebenen Molekularmassen mit höheren Intensitäten dargestellt werden. Dies lässt sich ebenfalls mit den Daten der EA belegen, bei der der Schwefelgehalt gesunken ist und der Fluorgehalt angestiegen ist, was auf den Verbleib des F6-PBI schließen lässt. Bei der Probe nach 120 h ist dann auch das F6-PBI partiell abgebaut worden, was daran zu sehen ist, dass die ganze Verteilungskurve zu niedrigeren Molekularmassen verschoben ist und die niedermolekularen Anteile nicht ausgespült wurden, da diese im wässrigen Medium nicht löslich sind.

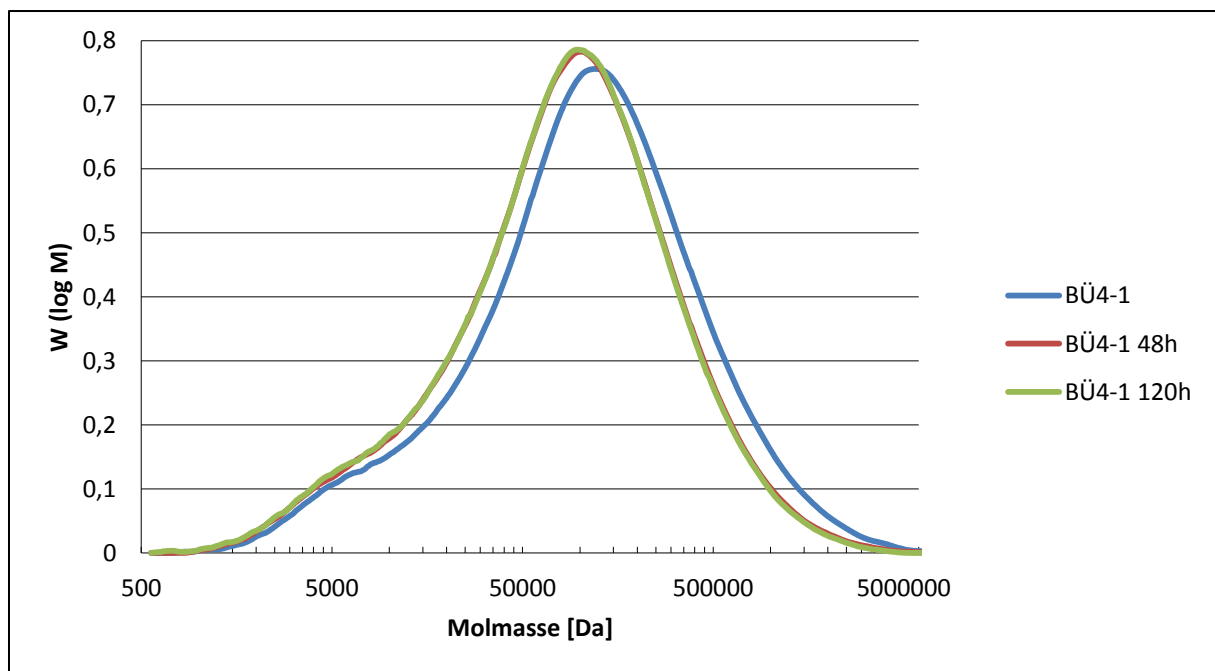


Abbildung 87: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ4-1).

Die ebenfalls aus F6-PBI bestehende Membran BÜ4-1 wurde mit dem HM-SPSU geblendet. Die Molekularmassenverteilung ist in Abbildung 87 zu sehen. Dabei ändert sich die Kurvenform fast überhaupt nicht, nur die Signalintensitäten im unteren Molekularmassenbereich zeigen ein geringfügig stärkeres Signal. Im Gegensatz zum Massenverlust, der zwischen 48 h und 120 h noch einmal ansteigt, kann man in der GPC

keinen Unterschied sehen. Ein aussagekräftiges Ergebnis wäre wahrscheinlich nur mit Hilfe der 2D-GPC möglich. Man kann nur vermuten, dass zum Großteil das SPSU abbaut und nicht das F6-PBI, da hauptsächlich die hochmolekularen Anteile verschwinden. Das in der Membran verbliebene SPSU wird vollständig von der Verteilungskurve des F6-PBI überlagert. Bis hierhin scheinen die Daten den Schluss zuzulassen, dass die ionische Vernetzung bei der hochmolekularen Variante des SPSU und den PBI's schwächer zu sein scheint als beim Standard-SPSU, da nur die Membranen bei denen das HM-SPSU verwendet wurde, nach dem BZ-Betrieb in DMAc aufgelöst werden konnten.

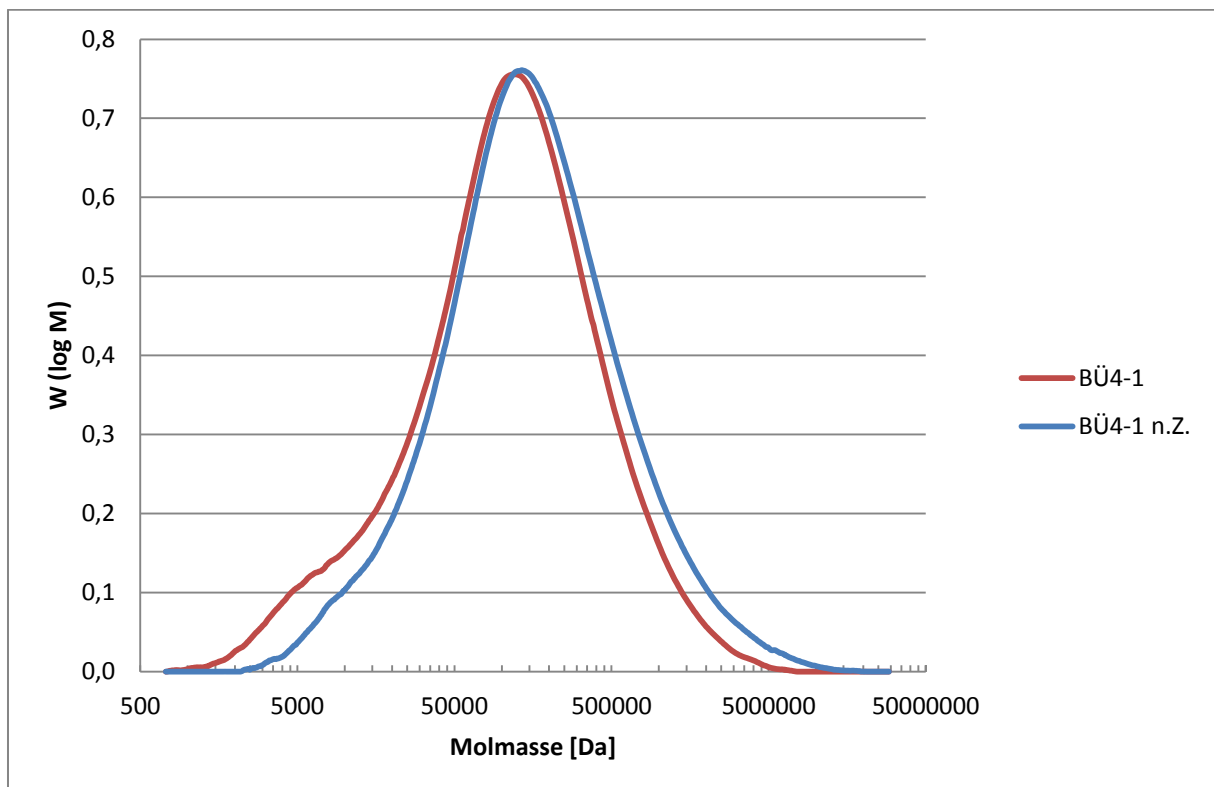


Abbildung 88: Molekularmassenverteilung der BZ-Test Proben (BÜ4-1).

Die MWD-Kurve der Membran BÜ4-1, nach dem BZ-Betrieb und der Originalmembran, ist in Abbildung 88 zu sehen. Aufgrund der nahezu gleichbleibenden Kurvenform, leicht verschoben zu höheren Molekularmassen, kann man davon ausgehen, dass es bei dieser Membran in der BZ zu keiner erkennbaren Degradation gekommen ist. Die Abnahme der Intensität im unteren Molekularmassenbereich ist darauf zurückzuführen, dass die niedermolekularen Anteile des PBI's beim Dotieren von der Phosphorsäure herausgewaschen wurden, was an der leichten Verfärbung der Phosphorsäure nach der Dotierung zu sehen war. Die Verschiebung zu höheren Molekularmassen kommt zum einen daher, dass sich die Phosphorsäure nicht mehr vollständig aus der Membran waschen lässt und zum anderen

wurden die niedermolekularen Anteile des PBI bei Dotieren ausgewaschen, was die Gewichtung der höheren Molekularmassen verstärkt.

#### 4.2.2.5 Blends aus SFS028 mit Celazole<sup>®</sup>-PBI (BÜ5), PBI-OO (BÜ6), SO<sub>2</sub>-PBI (BÜ7) und F6-PBI (BÜ8)

##### BÜ5

Es konnte keine stabile Membran hergestellt werden, da diese nach der Behandlung in HCl sehr spröde war und in mehrere Teile zerrissen ist. Dies lag aller Wahrscheinlichkeit an der zu geringen Molekularmasse des SFS028 und des Celazole<sup>®</sup>-PBI

##### BÜ6

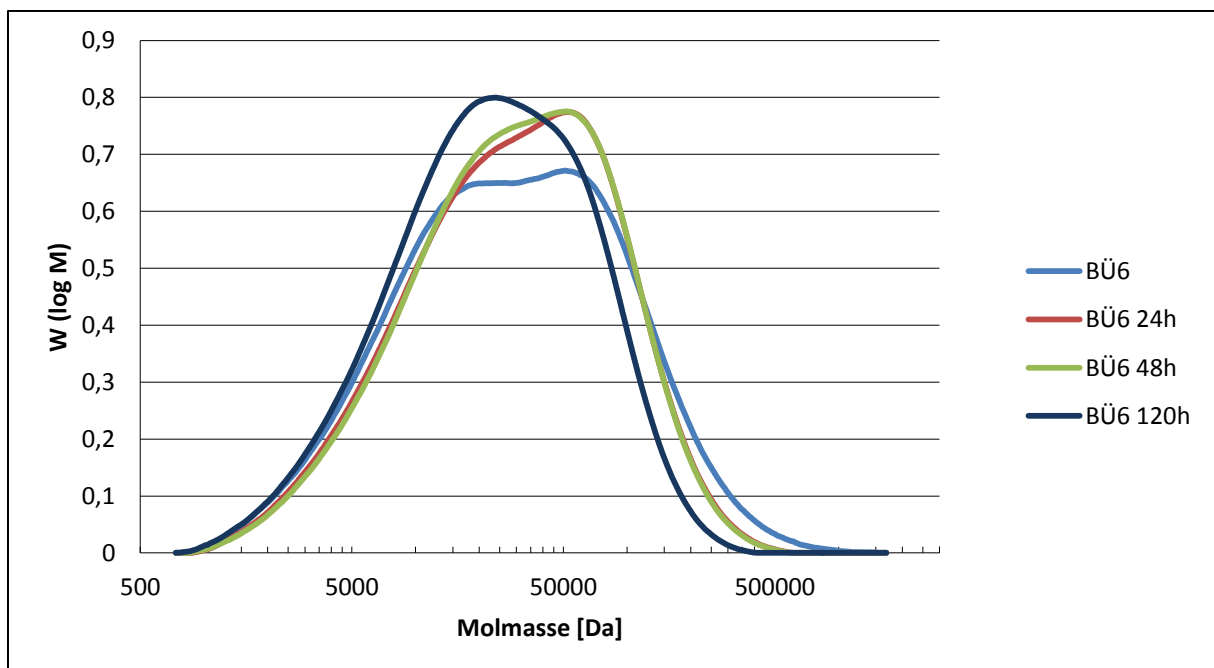


Abbildung 89: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ6).

Die GPC-Ergebnisse der Membran BÜ6, bestehend aus PBI-OO und dem teilfluorierten Polymer SFS028 sind in Abbildung 89 zu sehen. Man erkennt, dass die Verteilung nach 24 h und 48 h etwas schmaler als die Ursprungprobe ist. Sowohl bei den höheren als auch bei den niedrigen Molekularmassen scheint ein geringer Abbau stattgefunden zu haben, was zu einer schmaleren Verteilungskurve führt und auch die höheren Intensitäten der beiden Maxima erklärt, da deren relative Konzentration angestiegen ist. Die Verschmälerung der Kurve und das gleichzeitige Verschieben zu niedrigeren Molekularmassen deutet wiederum auf den Unzip-Mechanismus hin [94]. Von dieser Membran war es nicht möglich, ein GPC nach dem BZ-Betrieb aufzunehmen, da der Katalysator nicht abgetrennt werden konnte.



**BÜ7**

Es konnte keine stabile Membran hergestellt werden, da sich diese nach der Behandlung in HCl zersetzt hat und Löcher gebildet hat. Dies lag aller Wahrscheinlichkeit an der zu niedrigen Molekularmasse des SFS028.

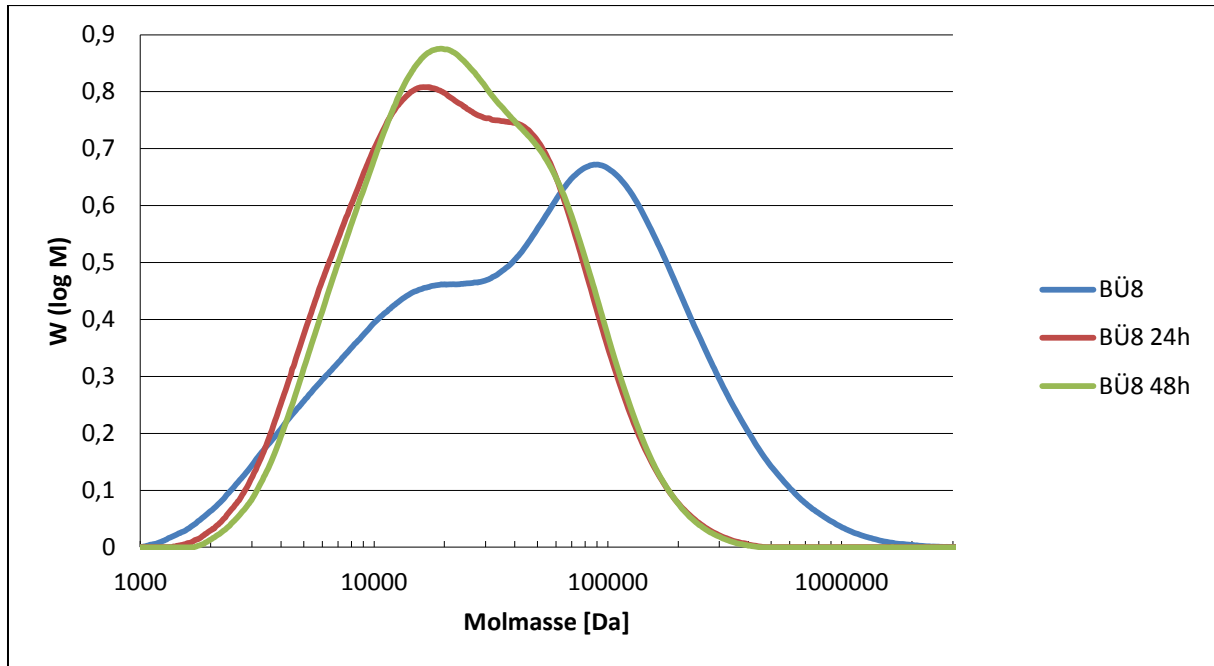
**BÜ8**

Abbildung 90: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ8).

Von der Membran BÜ8, bestehend aus F6-PBI und dem sauren Polymer SFS028 konnten sowohl GPC-Messungen von den Fentons-Proben als auch von der Membran nach der BZ vermessen werden. In Abbildung 90 sind die Verteilungskurven der Fentons-Messungen zu sehen. Man sieht, dass es zu einem sehr starken Abbau der Molekularmasse kommt. Von der Probe nach 120 h war zu wenig Substanz übrig geblieben, so dass kein GPC mehr gemessen werden konnte. In den ersten 24 h werden fast vollständig alle Molekularmassen über 200 000 g/mol abgebaut. Danach stabilisiert sich der Abbau zwar, was hauptsächlich daran liegt, dass die Abbauprodukte der Membran aufgelöst wurden und nur der Teil, der nicht so stark angegriffen wurde, für die GPC-Messung zur Verfügung stand. Der genaue Abbaumechanismus ist schwierig zu bestimmen, da ein Großteil der Probe in Lösung gegangen ist. Beim Rest der vermessenen Probe kann man davon ausgehen, dass es sich aufgrund der Verschiebung und schmalen Verteilung wiederum um den Unzip-Mechanismus handelt.

Die in der BZ getestete Membran konnte ebenfalls im GPC gemessen werden und ist in Abbildung 91 zu sehen. Sie zeigt ebenfalls den Effekt, dass es sowohl zu einer Molekularmassenzunahme kommt als auch zu einer Degradation der Membran, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine thermische Zersetzung zurückzuführen ist. Des Weiteren besteht die Annahme, dass das SFS028 die Degradation des F6-PBI begünstigt. Es kann natürlich sein, dass Bruchstücke des SFS028, die als Radikal vorliegen, das F6-PBI angreifen und damit dem Abbau Vorschub leisten.

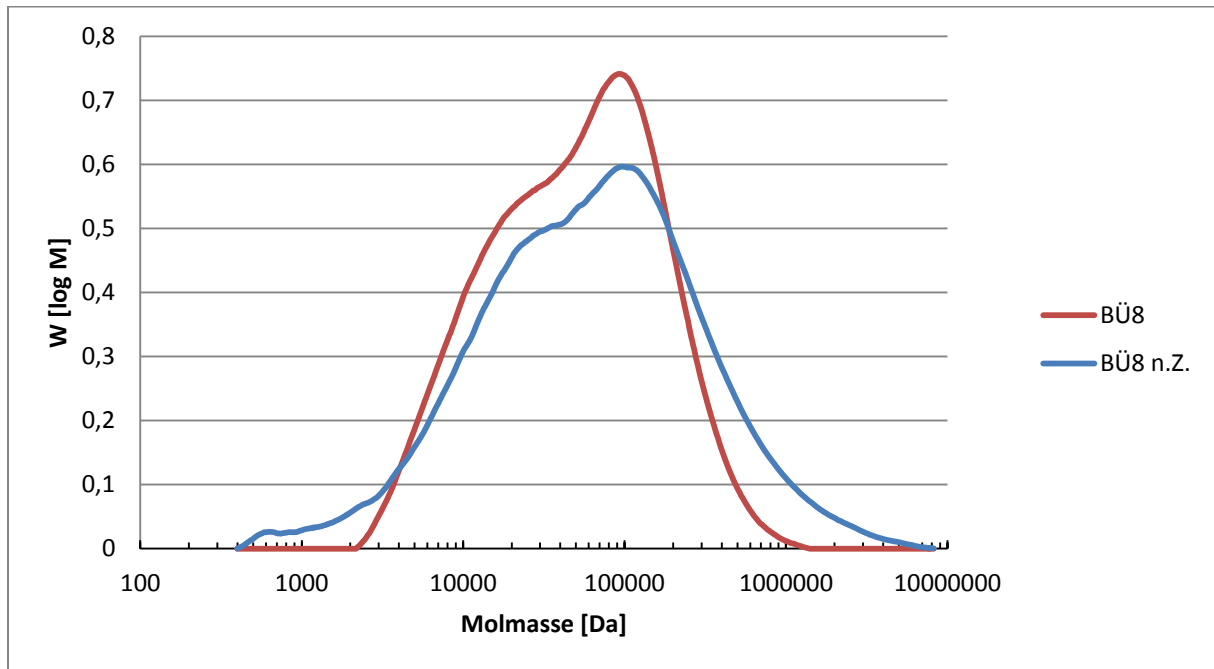


Abbildung 91: Molekularmassenverteilung BZ-Test Proben (BÜ8).

#### 4.2.2.6 Blends aus SFS001 mit Celazole<sup>®</sup>-PBI (BÜ9), PBI-OO (BÜ10), SO<sub>2</sub>-PBI (BÜ11) und F6-PBI (BÜ12)

##### BÜ9

Es konnte keine stabile Membran hergestellt werden, da diese nach der Behandlung in HCl in mehrere Teile zerbrochen ist. Dies lag aller Wahrscheinlichkeit an der zu niedrigen Molekularmasse des Celazole<sup>®</sup>-PBI

##### BÜ10

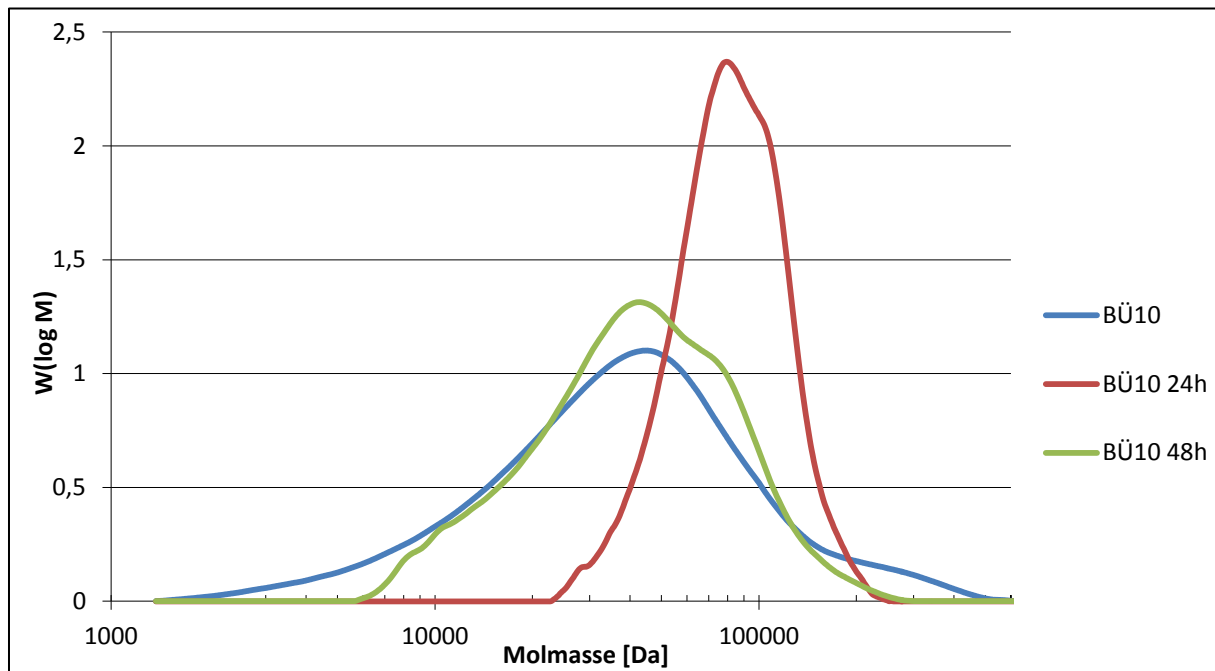


Abbildung 92: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ10).

In Abbildung 92 sind die MWD's der Fentons-Proben des Blends aus PBI-OO und SFS001 vor und nach 24 h bzw. 48 h dargestellt. Man erkennt, dass innerhalb der ersten 48 h ein vollständiger Abbau der Molekularmassen unter 12 000 g/mol stattfindet. Ab dieser Molekularmasse beginnt ungefähr der Bereich, innerhalb dessen sich das saure Polymer SFS001 in der wässrigen Fentons-Lösung auflöst. Dieser Komplettabbau hat zur Folge, dass die Signalintensität der höheren Molekularmassen ansteigt, was durch den ebenfalls stattfindenden Abbau der hohen Molekularmassen über 200 000 g/mol begünstigt wird, falls hier noch ein Bruch der Mitte der Polymerkette stattgefunden hat, was anhand dieser Daten nicht zweifelsfrei geklärt werden kann. An der Schulter in der roten Kurve sieht man, dass es sich noch um zwei unterschiedliche Molekularmassenverteilungen handelt, die einander überlagert sind und dann parallel abbauen. Beim ersten Abbauschritt könnte es sich hauptsächlich um das SFS001 gehandelt haben und zwischen 48 und 120 h um das PBI-OO,

da in der grünen Kurve Molekularmassen bis 6 000 g/mol zu sehen sind, die nur vom PBI stammen können, da sich dieses nicht in der Fentons-Lösung auflöst. Der genaue Abbaumechanismus ist so nicht zu identifizieren, da die Kurve für 24 h aufgrund zu geringer Materialmengen fehlt und die Abbauprodukte der 48 h Probe vollständig ausgewaschen wurden.

### BÜ11

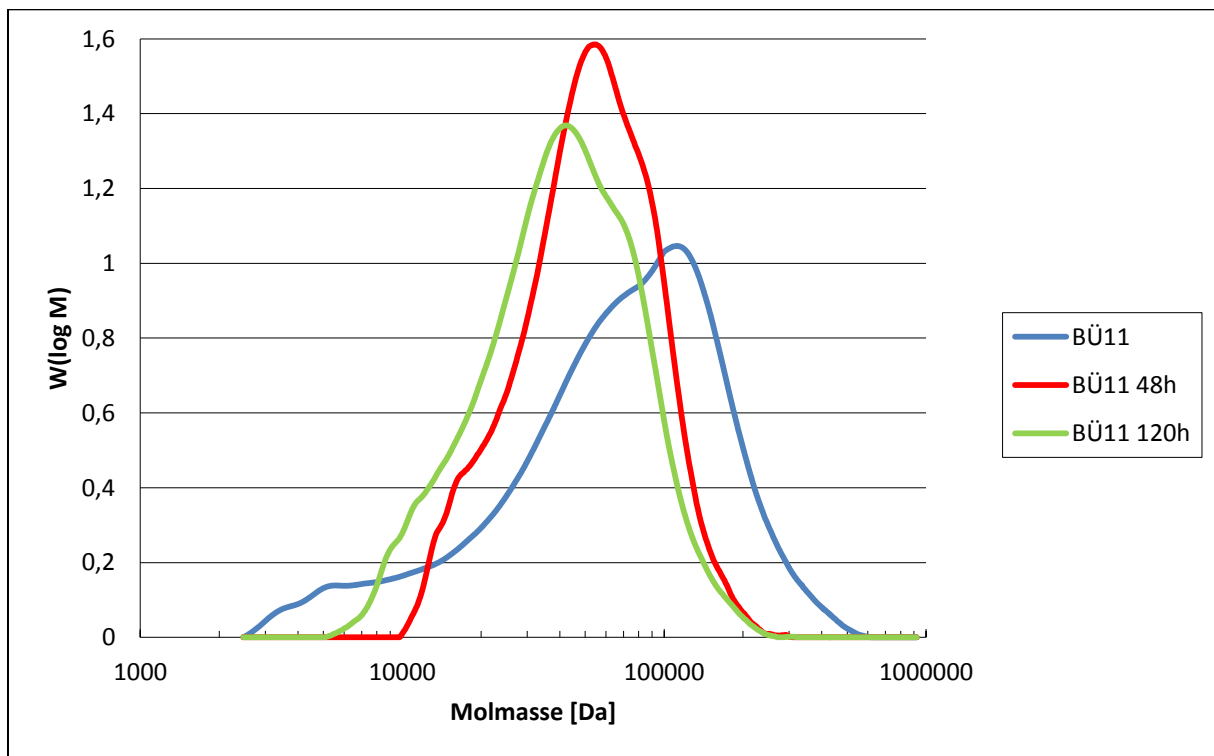


Abbildung 93: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ11).

Die aus SO<sub>2</sub>-PBI und SFS001 zusammengesetzte Membran und die Ergebnisse des Molekularmassenabbaus durch den FT sind in Abbildung 93 dargestellt. Nach 48 h sind sämtliche Molekularmassen unterhalb 10 000 g/mol abgebaut worden und aus der Membran herausgewaschen. Dies deutet darauf hin, dass bis zu diesem Zeitpunkt hauptsächlich SFS001 abgebaut wurde, da dieses aufgrund seines hohen IEC von 2,4 mmol/g gerade im Molekularmassenbereich unter 10 000 g/mol sehr gut wasserlöslich ist. Im Zeitraum zwischen 48 h und 120 h verlangsamt sich der Abbau, was aller Wahrscheinlichkeit daran liegt, dass das PBI stabiler ist als das SFS001 und zudem davon auszugehen ist, dass die nicht ionisch vernetzten Polymerketten des SFS001 bereits ausgewaschen wurden, und die verbliebenen Polymerketten zwar weiter abgebaut werden, aufgrund der ionischen Bindung aber nicht ausgewaschen wurden. Auch hier ist von der Kurvenform davon auszugehen, dass es sich beim Abbaumechanismus hauptsächlich um den Unzip-Mechanismus handelt.

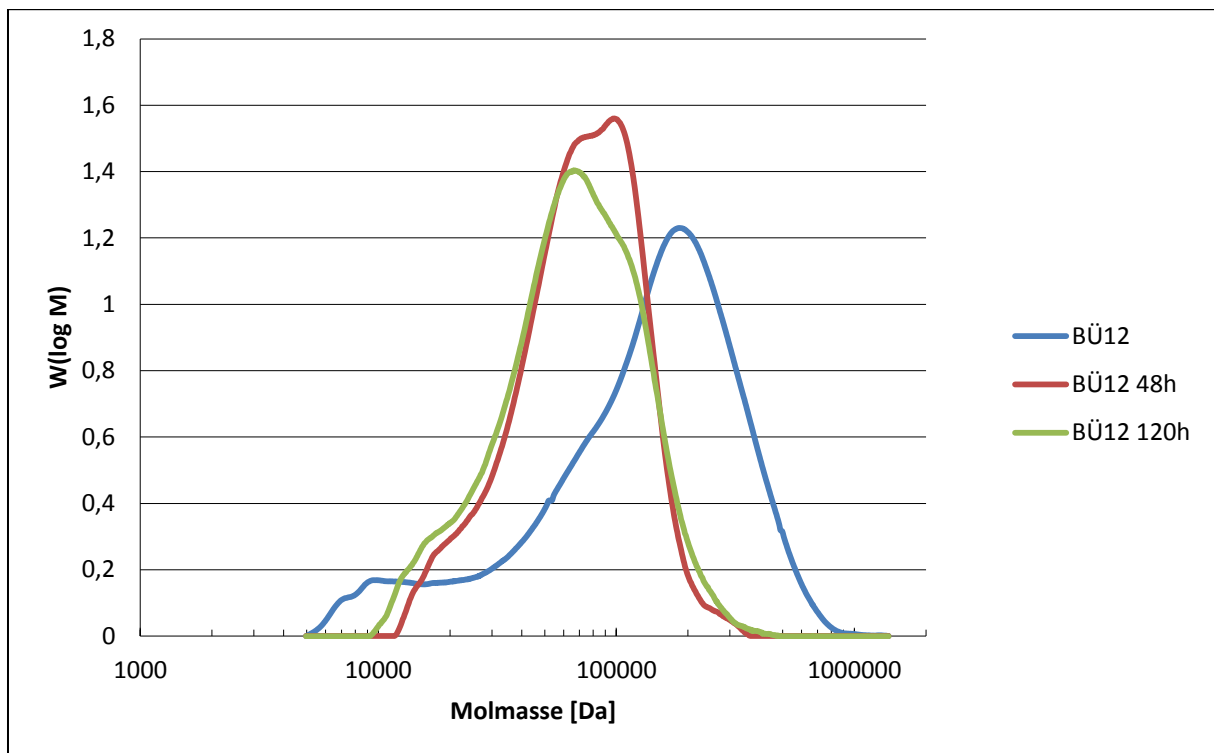
**BÜ12**

Abbildung 94: Molekularmassenverteilung der FT-Proben (BÜ12).

Die Membran BÜ12 wurde aus den beiden Polymeren F6-PBI und SFS001 hergestellt, wobei für den FT und den BZ-Test zwei verschiedene Chargen des sauren Polymers SFS001 verwendet wurden. Man erkennt, dass die Charge, die für die Fentons-Proben verwendet wurde, eine höhere Molekularmasse, als die der BZ-Membran hat. Zudem sieht man in Abbildung 94, dass unterhalb von 5 000 g/mol keine Polymerketten vorhanden sind, die Kurvenverteilung aber eine nicht ideale Molekularmassenverteilung zeigt, was man an der breiten Molekularmassenverteilung erkennt und die Verteilung nicht gleichmäßig abfällt, sondern bei 30 000 g/ml einen waagrechten Verlauf hat.

Auch hier ist wieder zu sehen, dass nach dem FT wiederum keine Molekularmassen unterhalb 10 000 g/mol zu finden sind. Diese haben sich in der Fentons-Lösung vollständig gelöst, was wiederum dazu führt, dass die Verteilungskurven schmaler werden. Was weiter auffällt, ist der starke Abbau der hohen Molekularmassen und die Verschiebung der Verteilungskurve zu niedrigeren Molekularmassen, wobei diese zwischen 48 h und 120 h fast vollständig zum Erliegen kommt, was auch mit den Ergebnissen des Massenverlustes in Tabelle 7 konform ist. Dort hat die Membran nach 48 h 1,5% ihres Ursprungsgewichts verloren und nach 120 h 2%. Dies ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass wiederum nur der Anteil, der nicht ionisch vernetzt war, abgebaut hat und herausgewaschen wurde. Beim weiteren Abbau der

Membran bis 120 h, wurden zwar die höheren Molekularmassen weiter abgebaut, was am Intensitätsverlust der rechten Schulter der grünen Kurve bei 120 h zu sehen ist, jedoch sind die Degradationsprodukte aufgrund der ionischen Wechselwirkung weiterhin in der Membran verblieben.

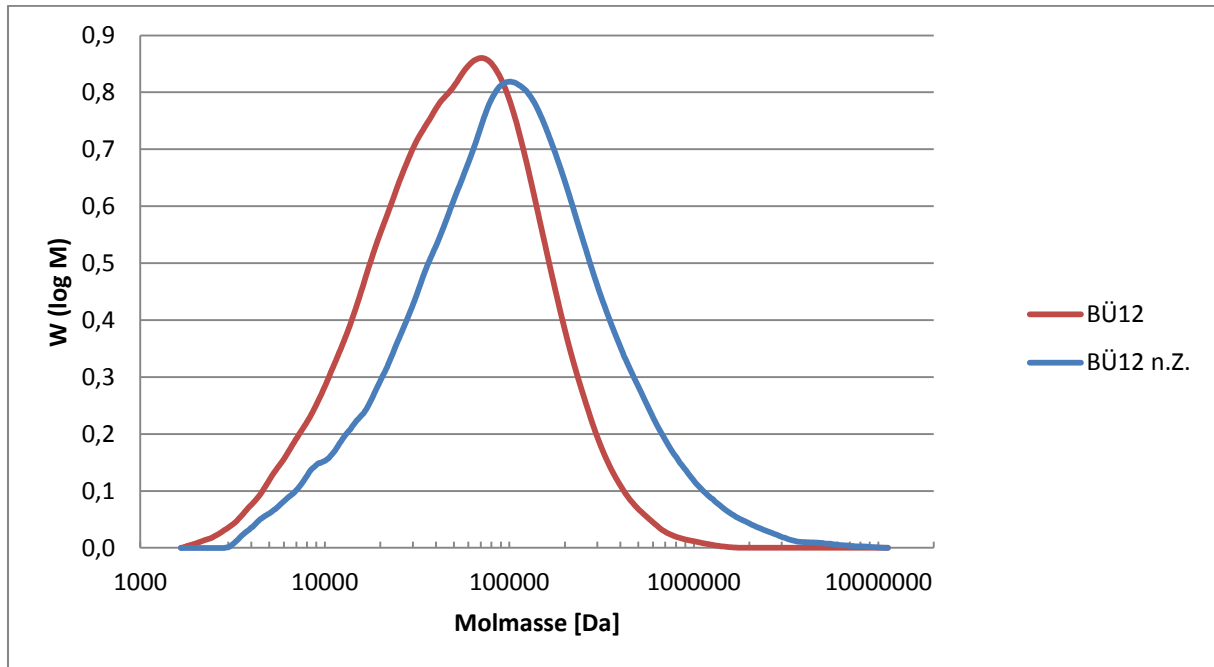


Abbildung 95: Molekularmassenverteilung der BZ-Test Proben (BÜ12).

Das GPC der Membran vor und nach der BZ ist in Abbildung 95 zu sehen. Dabei erkennt man wiederum den Effekt, dass die Verteilungskurve zu höheren Molekularmassen verschoben ist. Dies ist wiederum auf die Einlagerung der Phosphorsäure zurückzuführen. Während die rechte Flanke der blauen Verteilungskurve nahezu identisch mit der roten Verteilungskurve vor der Dotierung und nach dem BZ-Test ist, kann man davon ausgehen, dass in diesem Bereich keine nennenswerte Degradation der Membran stattgefunden hat. Dagegen zeigt die linke Flanke der BZ getesteten Membran ein Abflachen der Kurve, was aber hauptsächlich darauf zurückzuführen sein dürfte, dass sich kleinere PBI-Ketten bei der Dotierung in Phosphorsäure aufgelöst haben, was auch an der Einfärbung der Phosphorsäure nach dem Dotieren zu sehen war. Durch das Auswaschen der niedermolekularen PBI-Anteile ist die Verteilungskurve der BZ getesteten Membran insgesamt schmaler geworden.

### 4.2.3 REM- und AFM-Messungen

#### 4.2.3.1 Blend aus Celazole<sup>®</sup>-PBI und HM-SPSU (BÜ1-1)

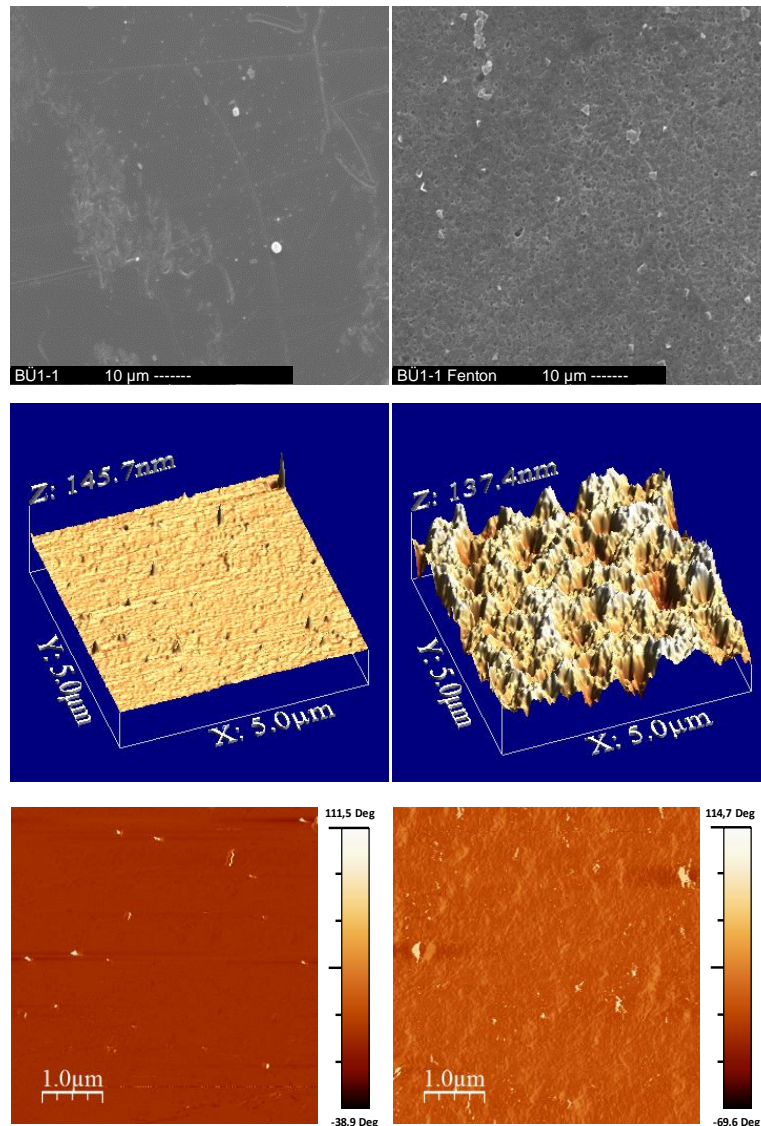


Abbildung 96: REM- und AFM-Messungen des Celazole<sup>®</sup>-PBI/SPSU-Blends (BÜ1-1).

In Abbildung 96 sind in der obersten Zeile die REM-Aufnahmen, in der Zeile darunter die Topografie und ganz unten das Phasenbild der AFM-Messung des Blends aus Celazole<sup>®</sup>-PBI und HM-SPSU zu sehen. In der linken Spalte sind die Proben der Originalmembran und in der rechten Spalte die der Proben nach 120 h im FT zu sehen. Von der in der BZ getesteten Membran konnten keine Aufnahmen gemacht werden, wie schon im GPC-Teil erwähnt wurde. Was man an den Aufnahmen sehen kann, ist, dass die unbehandelte Membran sowohl im REM als auch im AFM eine sehr glatte Oberfläche zeigt, die nach dem FT sehr viel rauer wird. Im REM ist zu erkennen, dass die Oberfläche von kleinen Kratern mit einer Größe von 0,5 bis 2,0 µm überzogen ist, was sich auch in der AFM-Aufnahme wiederfindet. Man

erkennt in den AFM-Bildern ebenfalls, dass es sich nicht nur um Krater handelt, sondern dass diese Krater ebenfalls noch oberflächliche Unregelmäßigkeiten aufweisen. Ebenfalls gut zu sehen ist die Veränderung der Morphologie vor und nach dem FT. Während die Originalmembran im Grunde gar keine Phasenseparation zeigt, ist in der rechten unteren Aufnahme deutlich zu sehen, dass sich nach dem FT Strukturen um die 200 nm und größer ausgebildet haben. Es wäre natürlich interessant gewesen, diese Aufnahmen mit der Membran nach dem BZ-Betrieb zu vergleichen, was aber nicht möglich war.

#### 4.2.3.2 Blend aus PBI-OO und Standard-SPSU (BÜ2) und HM-SPSU (BÜ2-1)

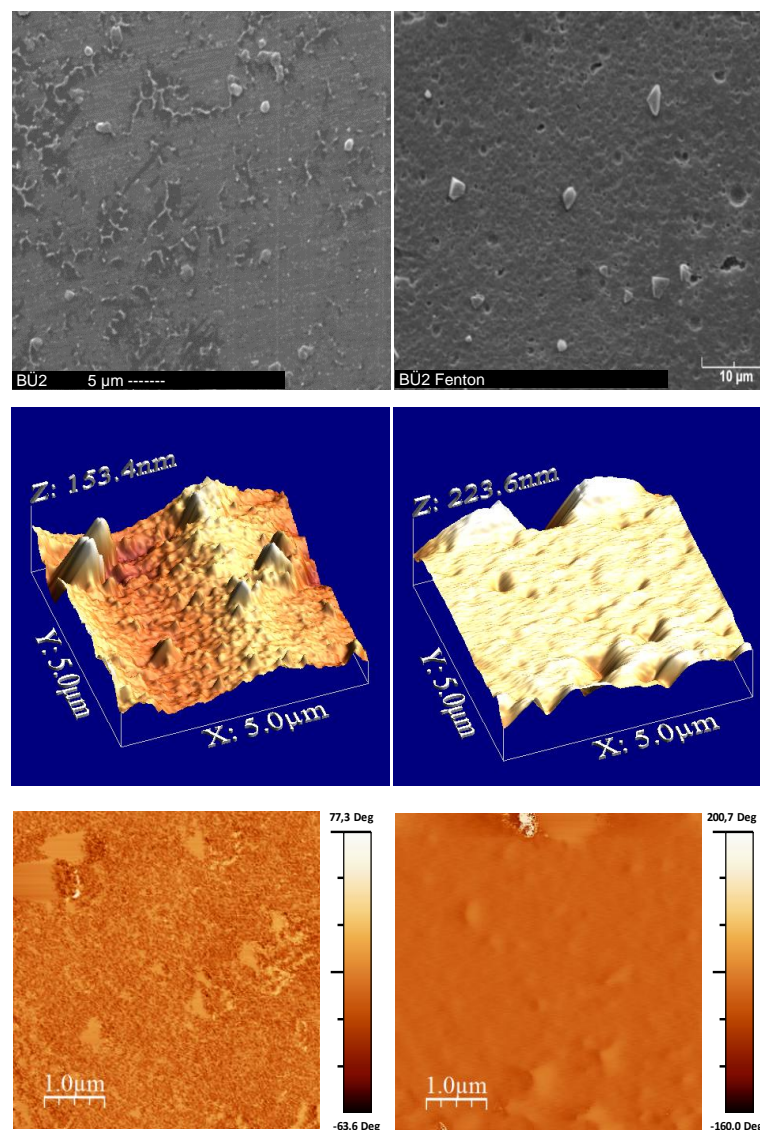


Abbildung 97: REM- und AFM-Messungen des PBI-OO/SPSU-Blend (BÜ2).

Die aus PBI-OO und Standard-SPSU zusammengesetzte Membran BÜ2 zeigt sich gerade in den AFM-Phasenbildern völlig konträr zu allen anderen Systemen. Die REM- und AFM-



Messungen sind in Abbildung 97 zu sehen, linke Spalte vor dem Test und in der rechten Spalte nach 48 h im FT. Die REM-Aufnahmen zeigten die für PBI-Membranen charakteristische glatte Oberfläche vor dem FT und eine raue Oberfläche nach dem FT. Dagegen wird aber in den Phasenbildern der AFM-Messung deutlich, dass die Membran vorher eine ausgeprägtere Morphologie besitzt als nach dem Test. Dies kann aber in diesem Fall auch an Skalierungseffekten durch den hellen Punkt in der Mitte des oberen Randes liegen. Hier ist davon auszugehen, dass sich aufgrund der ähnlichen Molekularmassen des PBI-OO und des SPSU bereits bei der Herstellung der Membran unterschiedliche Phasengebiete ausbilden konnten, ähnlich wie bei der SÜ2, die auch nach der Behandlung im FT weitestgehend stabil bleiben, aber nicht mehr so detailliert aufgelöst werden konnten. Der Katalysator konnte bei dieser Membran ebenfalls nicht entfernt werden. Die Membran BÜ2 zeigte eine sehr gute Brennstoffzellenleistung, wie im Kapitel 4.2.4.2 an den Kennlinien zu sehen ist.

### **BÜ2-1**

Die aus PBI-OO und dem HM-SPSU zusammengesetzte Membran BÜ2-1 und deren REM- und AFM-Messungen sind in Abbildung 98 zu sehen. Sowohl in den REM- als auch den AFM-Aufnahmen zeigt die Originalmembran eine glatte Oberfläche und im Grunde keinerlei Morphologieunterschiede. Nach 120 h im FT erkennt man dagegen in der mittleren Spalte von Abbildung 98 wiederum die oberflächliche Kraterbildung sowohl in den REM als auch den AFM-Aufnahmen und geringfügig separierte Phasengebiete. Von der Membran BÜ2-1 konnte der Katalysator soweit abgetrennt werden, dass es möglich war, REM- und AFM-Messungen durchzuführen. Warum dies bei dieser Membran funktionierte und bei ihrer im Grunde chemisch identischen Zwillingmembran BÜ2 nicht, ist nicht genau nachzuvollziehen. Ein Grund kann natürlich sein, dass die Membran BÜ2-1 im Gegensatz zur BÜ2 insgesamt 519 Gew.% Phosphorsäure aufgenommen hat, was dazu geführt haben kann, dass sich der Katalysator während dem BZ-Betrieb nicht tief in die Membran hinein brennen konnte, so dass die Phosphorsäure als Puffer zwischen der gelartigen Blendmembran und der GDE, die Nafion<sup>®</sup> enthält, dienen konnte. Dieser Umstand ermöglichte es, die Membrantopografie und Morphologie nach der BZ zu untersuchen. Man erkennt deutlich mehr Unebenheiten, bei der in der BZ betriebenen Membran, verglichen mit der Originalmembran. Ähnlich wie bei den Säureüberschussmembranen scheint die raue Oberfläche mit ein Grund für die guten Leistungsdaten dieser Membran zu sein. Zudem ist es auch hier zu einer stärkeren Ausbildung der Morphologie gekommen, was deutlich in der Aufnahme im Bild rechts unten zu sehen ist. Welche Regionen zum PBI-OO und welche zum

HM-SPSU gehören, kann mittels AFM nicht aufgeklärt werden. Aber man kann sagen, dass es bei den Mitteltemperaturmembranen ebenfalls zu einer Umstrukturierung der Membran kommt. In der Literatur sind zu diesen Sachverhalten keine Informationen zu finden.

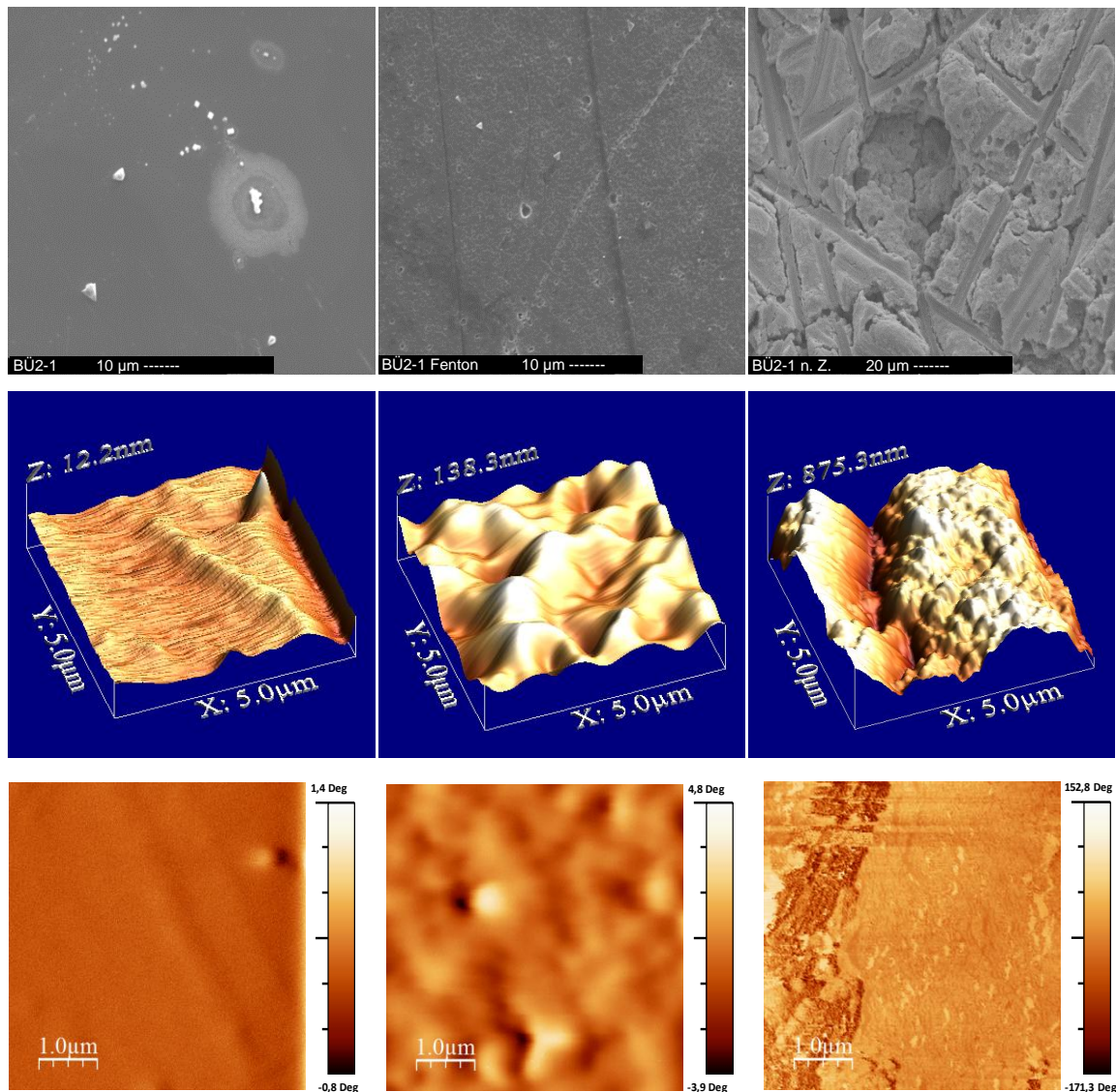


Abbildung 98: REM- und AFM-Messungen des PBI-OO/HM-SPSU-Blends (BÜ2-1).

#### 4.2.3.3 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit Standard-SPSU (BÜ3) und HM-SPSU (BÜ3-1)

In Abbildung 99 sind die Aufnahmen für den Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI und dem Standard-SPSU abgebildet. Hier war es möglich, sowohl von der Originalmembran als auch nach dem Fentons- und BZ-Test Messungen durchzuführen. Wiederum zeigt sich die Originalmembran mit einer glatten Oberfläche, sowohl im REM als auch im AFM und ohne größere morphologische Unterschiede im Phasenbild. Nach dem 120 h im FT zeigt die Membranoberfläche im REM größere Löcher und Krater, mit bis zu 4 µm breiten Vertiefungen. In der AFM-Aufnahme ist ebenfalls deutlich zu sehen, dass die Oberfläche sehr

viel mehr Unregelmäßigkeiten aufweist und das Phasenbild eine etwas stärker separierte Struktur zeigt. Auch die REM-Aufnahme nach der BZ zeigt eine eindeutige Änderung der Oberfläche, die sie rauer erscheinen lässt, was auch in der AFM-Aufnahme gut zu sehen ist. Zudem sieht man nach der BZ, dass sich die Morphologie stark verändert hat, mit Strukturen von ca. 100-300 nm Größe. Offensichtlich kam es auch bei dieser Membran zu einer Umlagerung der Polymerketten, die dazu geführt hat, dass sich die leitfähigen Bereiche besser ausbilden konnten, als bei der chemisch identischen BÜ3-1. Der Effekt der Morphologieveränderung auf die Kennlinien beider Systeme in Kapitel 4.2.4.3 war auch wieder deutlich zu erkennen. Die BÜ3 zeigte doppelt so gute UI-Kennlinien wie die BÜ3-1.

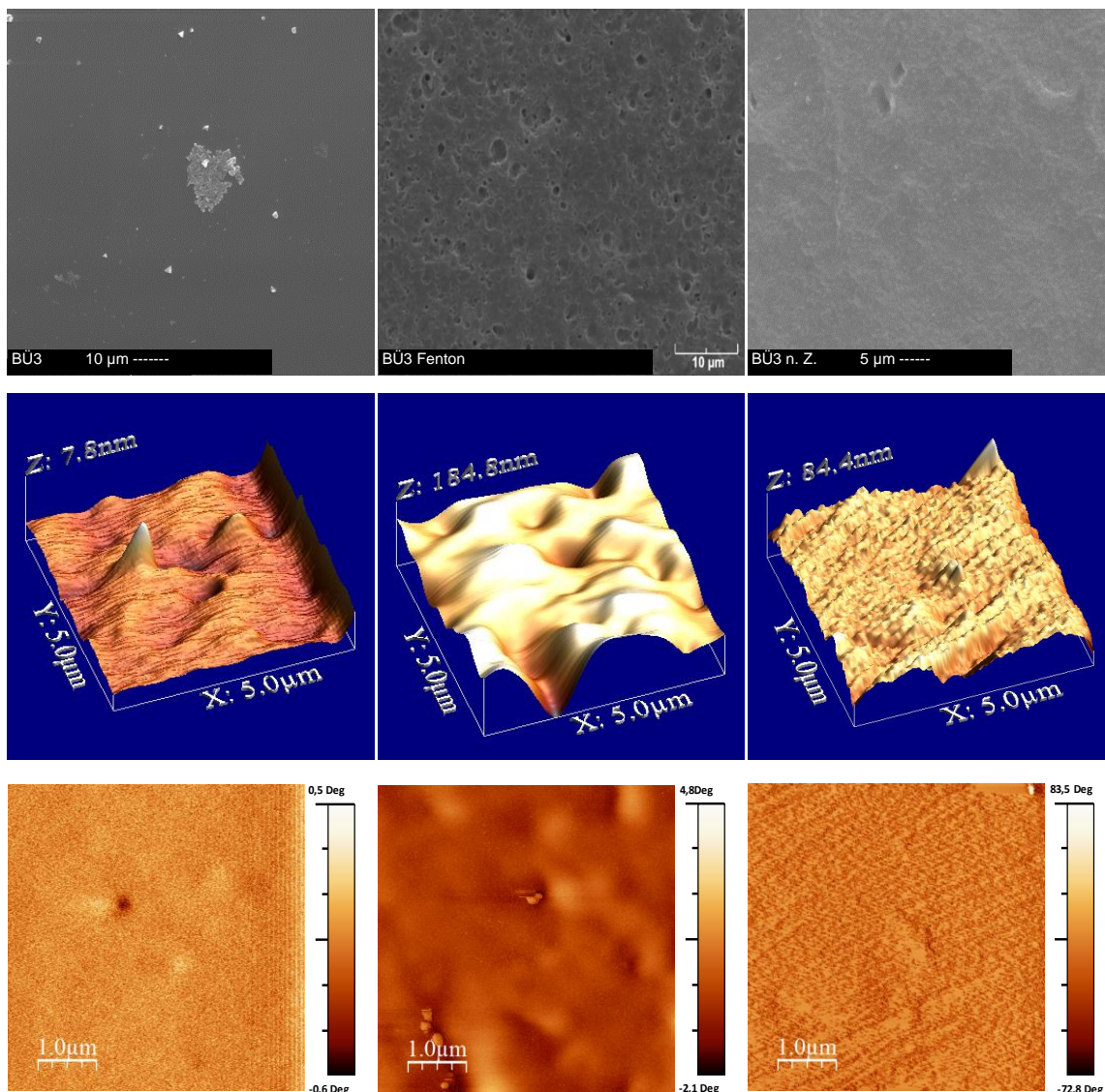


Abbildung 99: REM- und AFM-Messungen des SO<sub>2</sub>-PBI/SPSU-Blends (BÜ3).

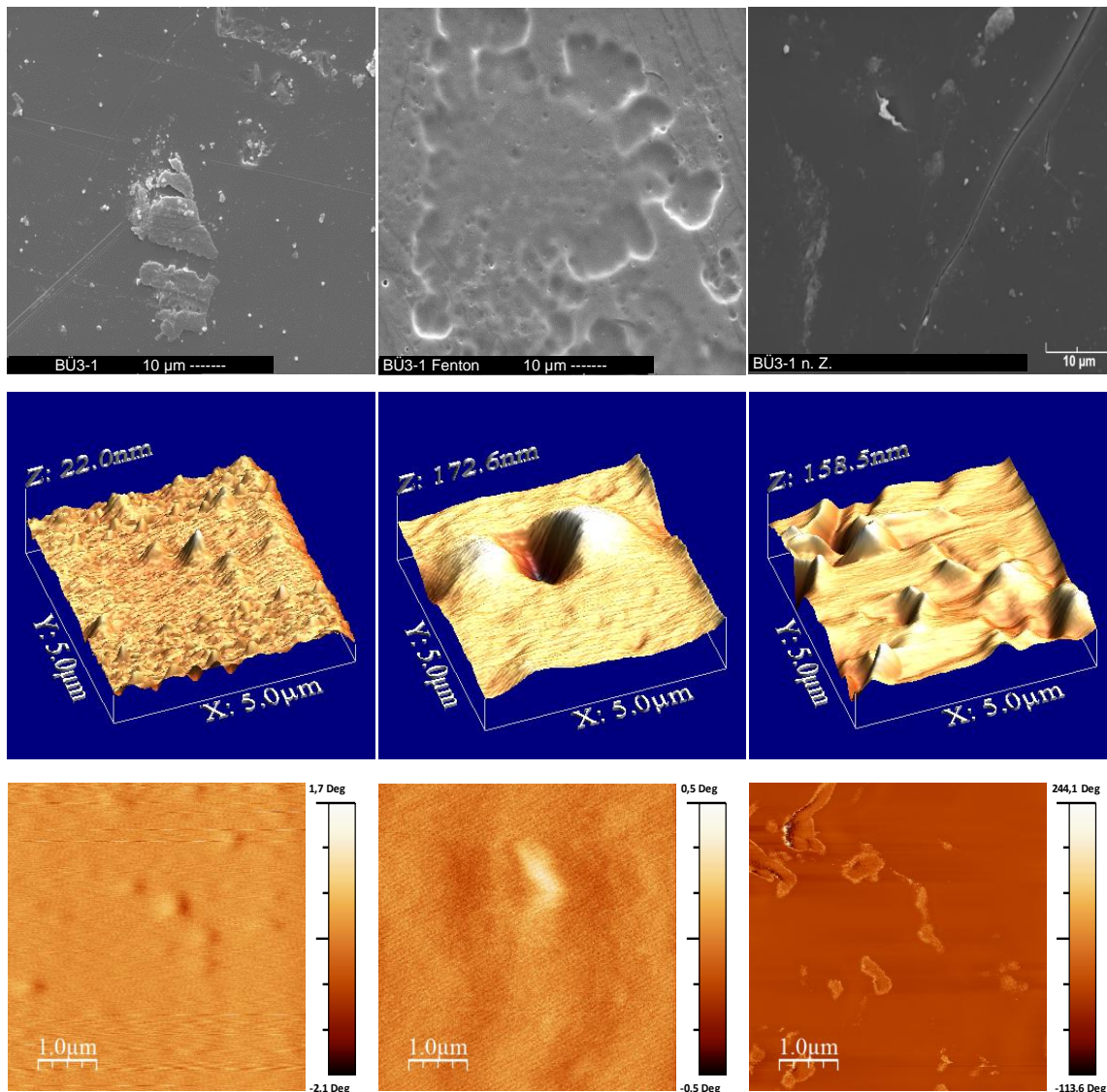
**BÜ3-1**

Abbildung 100: REM- und AFM-Messungen des SO<sub>2</sub>-PBI/HM-SPSU-Blends (BÜ3-1).

Die Messungen für die chemisch identische BÜ3-1, mit der hochmolekularen Variante des SPSU, sind in Abbildung 100 zu sehen. Die unbehandelte Originalmembran zeigt im REM ebenfalls eine glatte Oberfläche, wobei die hellen Strukturen durch abgeplatzte Goldschichten verursacht werden. Die AFM-Aufnahmen bestätigen die REM-Aufnahmen und zeigen wiederum, dass die Membran ebenfalls kaum Strukturunterschiede in der Morphologie besitzt. Nach 120 h im FT sieht man im REM, dass große Flächen aus der Oberfläche heraus gelöst wurden. Dabei wird es sich hauptsächlich um das SPSU gehandelt haben, da dieses instabiler gegenüber Radikalangriffen ist als das SO<sub>2</sub>-PBI, reines SPSU löst sich bereits nach 1 h vollständig in einer Fentons-Lösung auf [128]. An der Morphologie der Membran hat sich im FT nichts Merkliches geändert. Dagegen zeigen die Aufnahmen nach der BZ größere

Veränderungen. Gerade das Phasenbild lässt darauf schließen, dass es zu keiner guten Durchmischung und Vernetzung zwischen dem HM-SPSU und dem SO<sub>2</sub>-PBI gekommen ist. Man erkennt eine sehr klare Inselbildung mit helleren und dunkleren Bereichen auf der Membran, wobei die helleren Bereiche hauptsächlich aus SPSU bestehen dürften, was sich durch das Massenverhältnis von 70/30 Gew.% der beiden Polymere herleitet. Ein anderes Indiz, dass die Durchmischung und Vernetzung nicht optimal war, sind die Werte für die Massenabnahme, die hier bei 20,4% liegen und bei der BÜ3 nur bei 9,2%.

#### 4.2.3.4 Blend aus F6-PBI-OO, Standard-SPSU (BÜ4) und HM-SPSU (BÜ4-1)

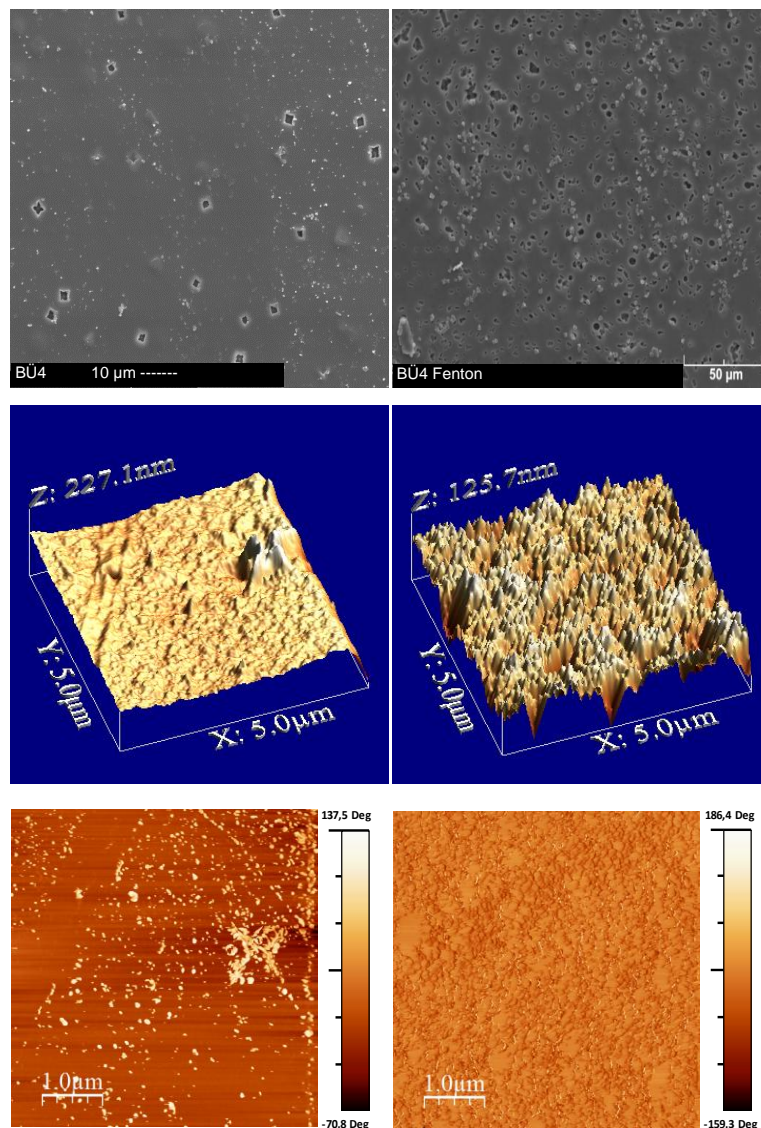


Abbildung 101: REM- und AFM-Messungen des F6-PBI/SPSU-Blends (BÜ4).

Bei dem Blend mit dem teilfluorierten F6-PBI und nichtfluoriertem Standard-SPSU konnten nur Aufnahmen der Originalmembran und nach 120 h im FT vermessen werden, welche in

Abbildung 101 zu sehen sind. Die oberflächlichen, rechteckigen Löcher, die schon zu Beginn vorhanden sind, werden durch LiBr-Salz verursacht, welches zum Auflösen des F6-PBI verwendet wurde und beim Abdampfen des Lösungsmittels auskristallisiert ist [140]. Während der Nachbehandlung der Membranen in HCl und anschließendem Waschen in Wasser wird das LiBr aus der Membran gelöst, was dann die Löcher verursacht. Nach 120 h im FT ist die Anzahl der Löcher noch größer. Interessanter sind in diesem Fall die AFM-Aufnahmen, die in den Topografieaufnahmen vor und nach dem FT eine raue Oberfläche zeigen, wobei diese nach dem FT noch ausgeprägter ist. Zudem kann man bereits an der Originalmembran eine Phasenseparation erkennen. Dies war auch so erwartet worden, da es sich um zwei sehr gegensätzliche Polymere handelt. Das SPSU ist ein eher elektronenreiches Polymer und das F6-PBI, aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen, elektronenärmer. Gerade das Phasenbild der Fentons-Probe zeigt hier eine sehr deutliche Strukturausformung im Phasenbild, die aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch sichtbar wird, dass die Teile des Blends, die nicht ionisch vernetzt sind, durch den FT entfernt wurden, und nur noch die vollständig vernetzten Gebiete übrig geblieben sind. Es ist hier nicht möglich, die Topografie mit der Morphologie zu korrelieren. Aufgrund des Mischungsverhältnisses von 70/30 (PBI/SPSU) kann man davon ausgehen, dass die hellorange dargestellten, großflächigen Bereiche dem PBI zuzuordnen sind und die dunkleren Bereiche, an den Korngrenzen, dem SPSU.

#### **BÜ4-1**

In Abbildung 102 des Blends aus F6-PBI und dem HM-SPSU zeigen die Messungen, im Gegensatz zur chemisch identischen BÜ4, bei der Originalmembran keinerlei Auffälligkeiten der Topografie. Die Löcher, die man in der BÜ4 sehen kann, wurden anscheinend bei der BÜ4-1 mit Gold abgedeckt, es sind nur vereinzelt Löcher zu sehen, die zu einem Großteil abgedeckt sind. Die AFM-Aufnahmen zeigen ebenfalls eine sehr glatte, nicht phasenseparierte Membranoberfläche. Die REM-Aufnahme nach 120 h im FT zeigt, dass sich große Bereiche, mit bis zu 20  $\mu\text{m}$  aus der Membran herausgelöst haben. Dies erschwerte es erheblich, eine brauchbare AFM-Messung durchzuführen, was auch in den AFM-Bildern, in der mittleren Spalte, deutlich an den verschmierten Topografieaufnahmen zu sehen ist, was dazu führt, dass aus dem Phasenbild keine weiteren Informationen herauszulesen sind. Die Aufnahmen der Membran nach der BZ zeigen im REM eine sehr glatte Membran mit oberflächlichen, großen, porösen Strukturen darauf. Diese Strukturen enthalten mit größter Wahrscheinlichkeit Reste von Nafion<sup>®</sup>, welches sich in der GDE befand und das mit der Membran verschmolzen ist. Die Stellen, die frei von Nafion<sup>®</sup>-Ablagerungen waren, sind groß

genug gewesen, um diese mittels AFM vermessen zu können. Bis auf ein paar Unebenheiten von max. 230 nm Höhe ist die Oberfläche nach der BZ im Vergleich zur Originalmembran allgemein etwas rauer. Das Phasenbild zeigt nur eine geringfügige Änderung der Morphologie, wobei gewisse Details wahrscheinlich nicht zu sehen sind, da der Phasensprung an den Flanken der Erhebungen sehr groß ist und dadurch schwächere Details durch Skalierungseffekte verdeckt werden.

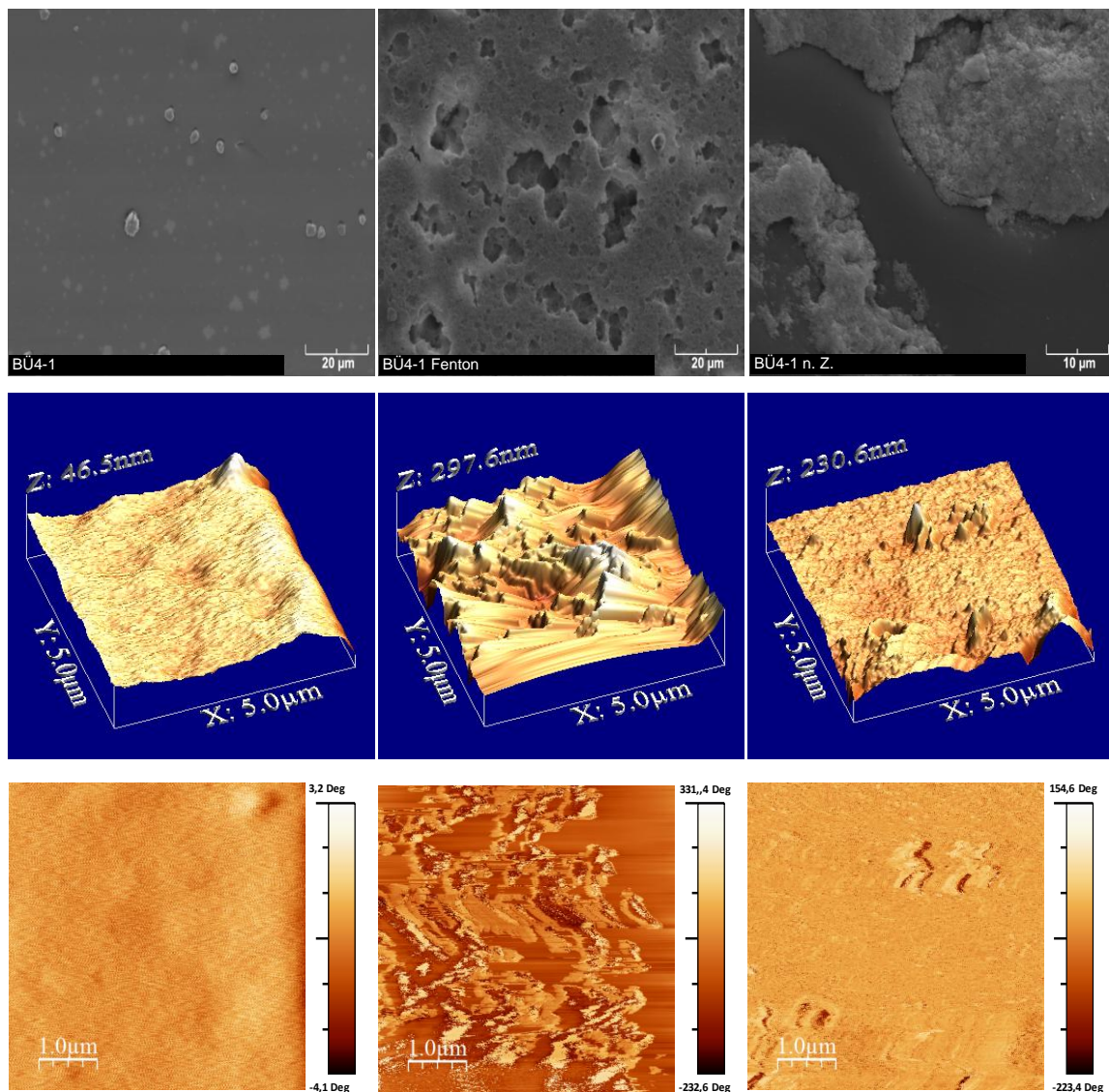


Abbildung 102: REM- und AFM-Messungen des F6-PBI/HM-SPSU-Blends (BÜ4-1).

#### 4.2.3.5 Blends aus SFS028 mit Celazole®-PBI (BÜ5), PBI-OO (BÜ6), SO<sub>2</sub>-PBI (BÜ7) und F6-PBI (BÜ8)

##### BÜ5

Es konnte keine stabile Membran hergestellt werden, siehe Kapitel 4.2.2.5.

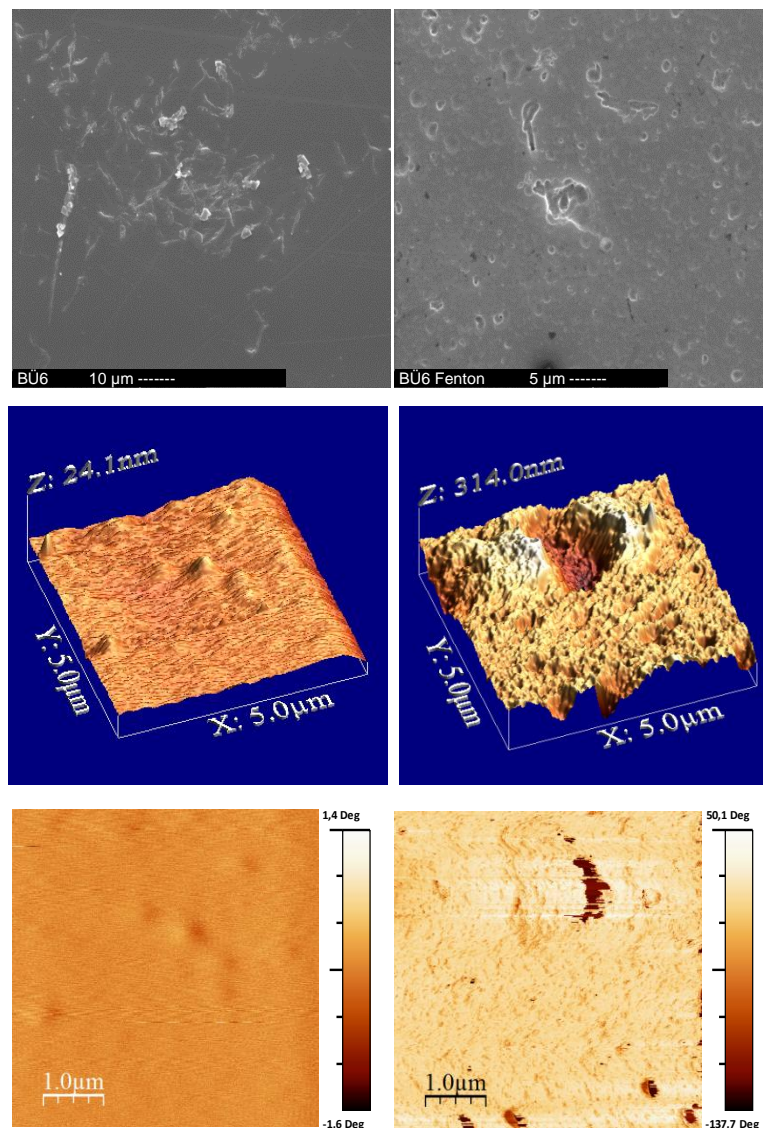
**BÜ6**

Abbildung 103: REM- und AFM-Messungen des PBI-OO/SFS028-Blend (BÜ6).

In Abbildung 103 des PBI-OO- und SFS028-Blends sieht man die Originalmembran und die 120 h FT-Probe. Von der BZ-Membran konnten keine Messungen gemacht werden. Im REM ist zu sehen, dass die Membran vorher glatt ist und eine geringe Phasenseparation zeigt, nach dem FT wiederum Krater aufweist und im AFM großflächig rauer geworden ist. Das Phasenbild zeigt zudem einen Anstieg der Phasenseparation, der aller Wahrscheinlichkeit dadurch verursacht wurde, dass die Polymerketten des sauren SFS028, die gar nicht oder nur schwach ionisch mit dem PBI-OO verbunden waren, herausgewaschen wurden und nur der Teil zu sehen ist, der ionisch vernetzt ist.

**BÜ7**

Es konnte keine stabile Membran hergestellt werden, siehe Kapitel 4.2.2.5.



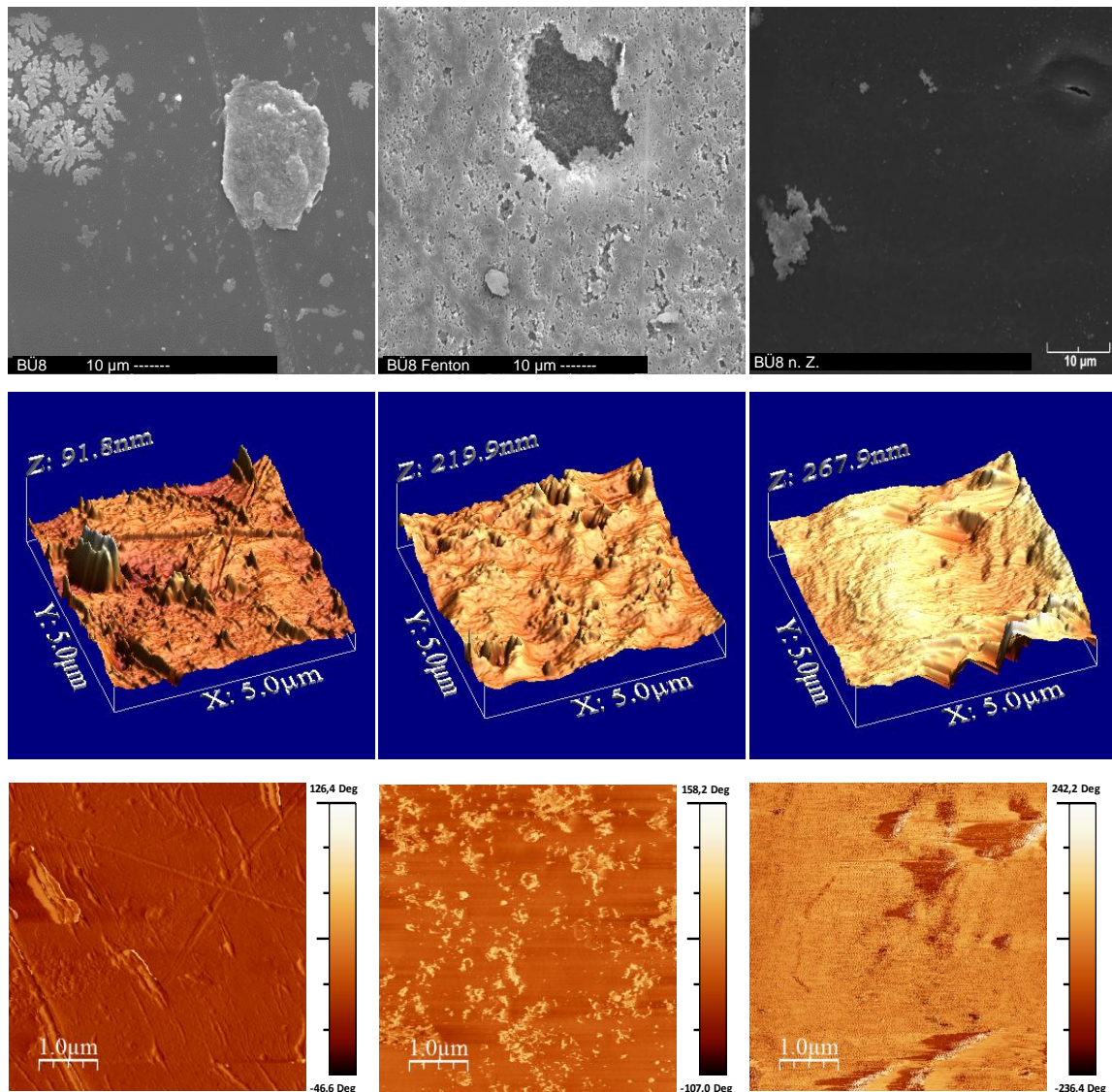
**BÜ8**

Abbildung 104: REM- und AFM-Messungen des F6-PBI/SFS028-Blend (BÜ8).

Die letzte Membran mit SFS028 als Blendpartner ist die BÜ8, die aus F6-PBI und SFS028 besteht. Bei dieser Membran konnten alle Messungen durchgeführt werden, wie in Abbildung 104 zu sehen ist. Im REM ist zu sehen, dass die Membran ebenfalls glatt ist, das große Korn rechts im Bild ist Staub und bei den eiskristallartigen Strukturen handelt es sich ziemlich sicher um Gold, welches sich beim Abscheiden auf der Membran in seiner gediegenen Form abgesetzt hat.

Sehr viel mehr Details kann man in den AFM-Aufnahmen sehen. An sich zeigt die Membran keine ausgeprägte Morphologie, nur an den Stellen mit steilen Flanken durch klippenartige Strukturen. Das REM-Bild nach 48 h im FT zeigt eine feine, poröse Oberfläche der Membran. Die Topografie vor und nach Fenton ändert sich bis auf Höhenunterschiede kaum. Dagegen

zeigt das Phasenbild wiederum mehr Details, die darauf schließen lassen, dass die hellen Bereiche dem SFS028 zuzuordnen sind und die dunklen Bereiche dem F6-PBI. Das REM-Bild nach der BZ zeigt überhaupt keine Details und in den AFM-Aufnahmen ist zu sehen, dass im Gegensatz zu den meisten anderen Membranen die Oberfläche glatter geworden ist und nicht rauer. Im Phasenbild sind nur sehr großflächige Strukturen zu sehen, die darauf schließen lassen, dass es zu keiner Mikrophasenseparation gekommen ist.

#### **4.2.3.6 Blends aus SFS001 mit Celazole<sup>®</sup>-PBI (BÜ9), PBI-OO (BÜ10), SO<sub>2</sub>-PBI (BÜ11) und F6-PBI (BÜ12)**

##### **BÜ9**

Es konnte keine stabile Membran hergestellt werden, siehe Kapitel 4.2.2.6.

##### **BÜ10**

In Abbildung 105 sind die REM- und AFM-Messungen des Blends aus PBI-OO und SFS001 vor und nach 120 h im FT zu sehen. Die REM-Bilder zeigen vorher eine glatte Oberfläche und nach Fenton kleine, mikrometergroße Löcher. Es war bei dieser Membran nicht möglich, höhere Vergrößerungen im REM zu erhalten, um mehr Details zu erfassen. In den AFM-Messungen kann man dagegen sehr viel mehr Details erkennen. Die Membran ist vorher sehr glatt und zeigt nur Phasenunterschiede an Stellen, bei denen die Membran größere Unebenheiten oder Kanten besitzt. Die Membran nach dem FT zeigte dagegen im AFM eine globale Zunahme der Unebenheiten. Am Phasenbild kann man deutlich erkennen, wie sich die Polymere PBI-OO und SFS001 durchmischt haben. Man erkennt, dass es zu einer starken Separation der sauren und basischen Polymerbestandteile gekommen ist.

Lamellenartige Strukturen, die auf eine vollständige Durchmischung und Mikrophasenseparation hindeuten, sind nicht zu sehen. Wenn man sich die Verteilung der hellen und dunklen Bereiche im Phasenbild nach dem BZ-Betrieb ansieht, kann man aufgrund des Phasenbilds davon ausgehen, dass die Polymere nicht homogen durchmischt sind, sondern sich zu Inseln agglomeriert haben, was sich vor allem auf das SFS001 bezieht.

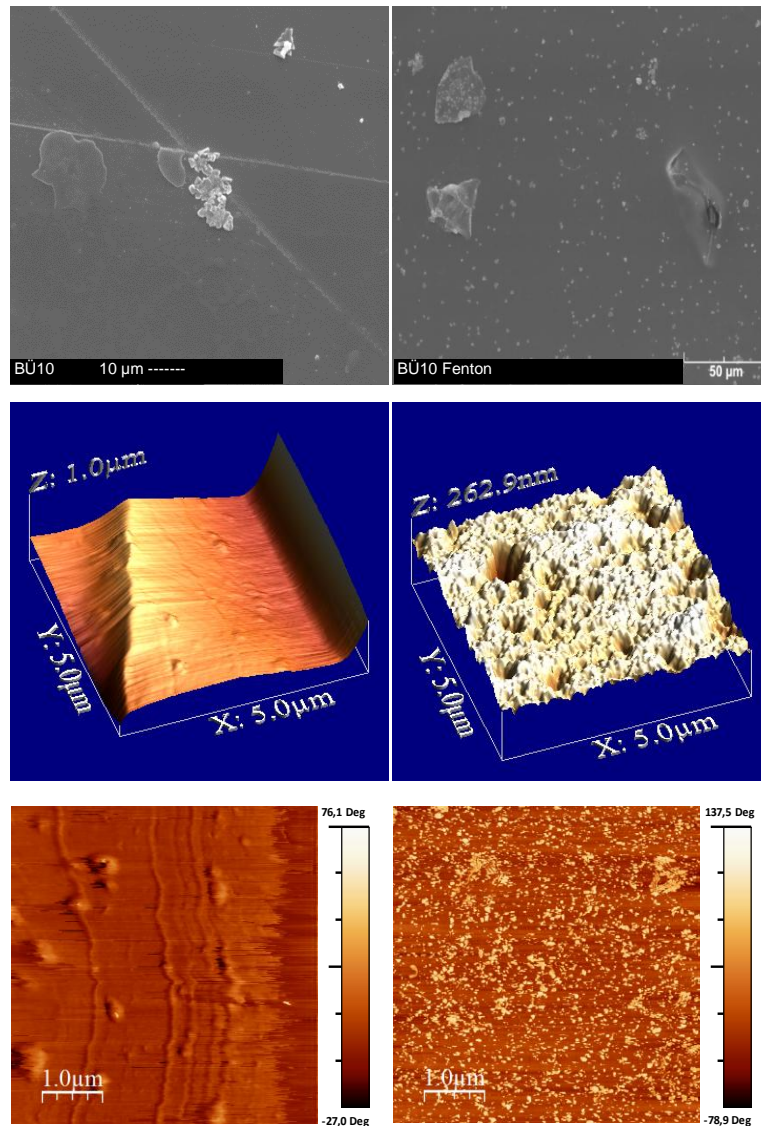


Abbildung 105: REM- und AFM-Messungen des PBI-OO/SFS001-Blend (BÜ10).

### BÜ11

In Abbildung 106 sind die REM- und AFM-Messungen des Blends aus SO<sub>2</sub>-PBI und SFS001 vor und nach 120 h im FT zu sehen. Die REM-Aufnahme der Originalmembran zeigt eine glatte Oberfläche ohne besondere Auffälligkeiten. Nach dem FT erkennt man wenige, oberflächliche Kraterstrukturen, wobei die Membran verglichen mit den anderen Membranen immer noch sehr glatt erscheint. Die Beobachtungen im REM spiegeln sich ebenfalls in den AFM-Messungen wieder. Die Topografie der Originalmembran ist bis auf einzelne Unebenheiten, mit Höhen von 80 nm, sehr glatt. Im Phasenbild zeigt sich die Membran sehr homogen bis auf einzelne phasenseparierte Bereiche.

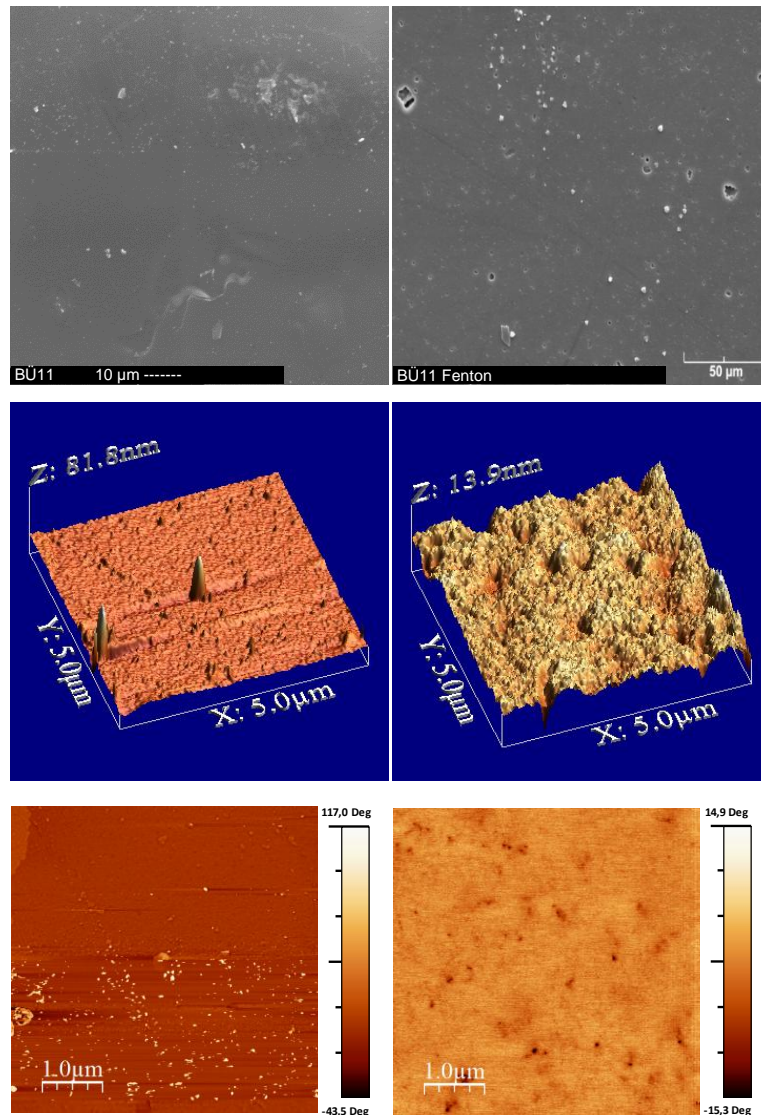


Abbildung 106: REM- und AFM-Messungen des  $\text{SO}_2$ -PBI/SFS001-Blend (BÜ11).

Nach dem FT sind die vorher noch vorhandenen Unebenheiten verschwunden, was darauf zurückzuführen ist, dass diese Punkte im Vergleich zur ebenen Oberfläche eine viel größere Angriffsfläche bieten, an denen die Radikale der Fentons-Lösung angreifen und diese abtragen können. Die Oberfläche zeigt sehr viele Unebenheiten, aber mit einer geringen Höhe von max. 13,9 nm. Aus dem Phasenbild können keine weiteren Informationen erhalten werden, da dieses kaum Details der Morphologie abbildet. Man erkennt zwar größere helle und dunkle Strukturen, die sich aber nicht eindeutig zuordnen lassen.

## BÜ12

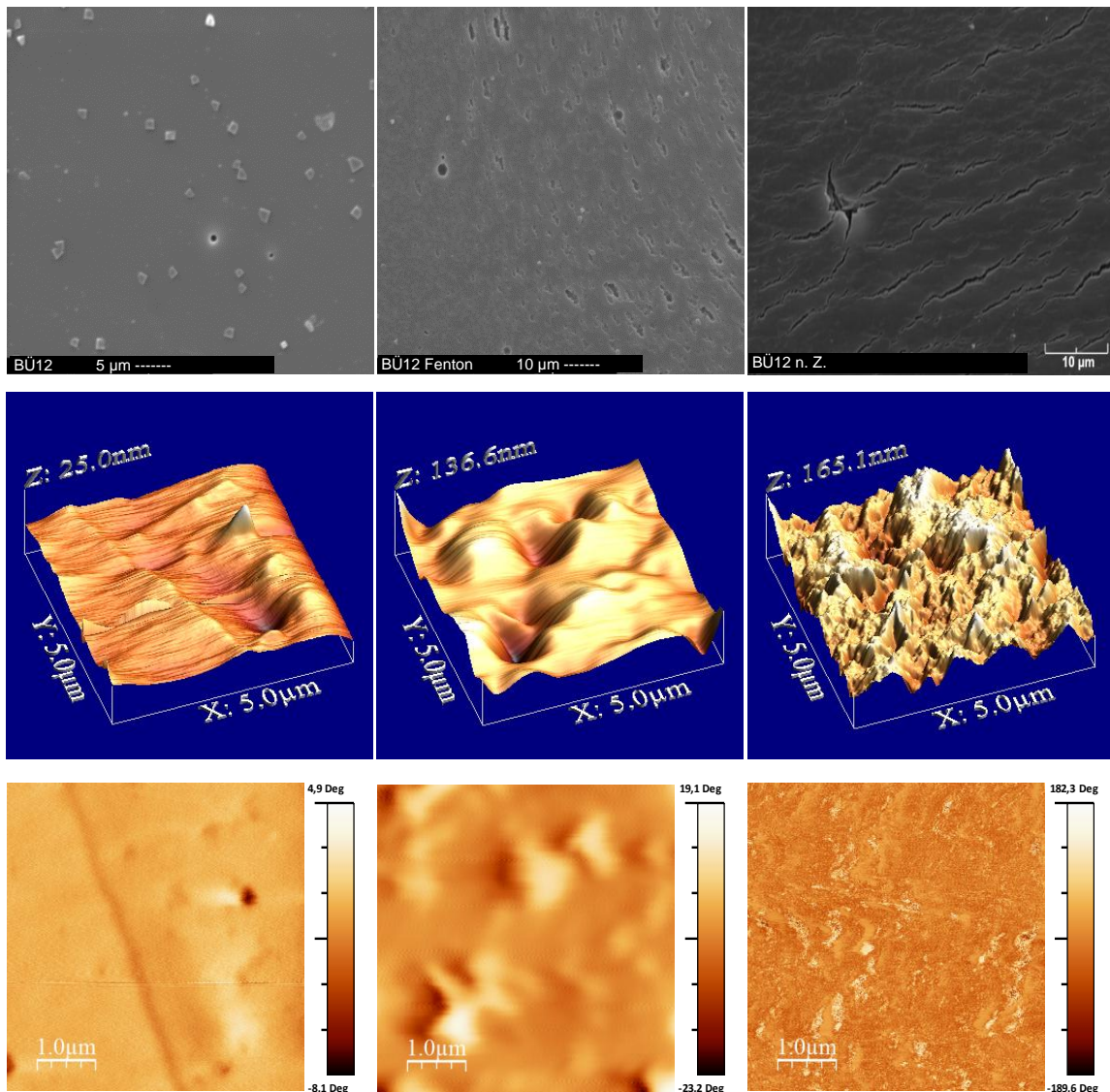


Abbildung 107: REM- und AFM-Messungen des F6-PBI/SFS001-Blend (BÜ12).

Die letzte Blendmembran in diesem Kapitel ist der Blend aus F6-PBI und SFS001, beides teilfluorierte Polymere. In den REM- und AFM-Messungen in Abbildung 107 ist im REM zu erkennen, dass die Membran zwar glatt ist, aber vereinzelt Löcher in der Oberfläche aufweist, die durch das LiBr-Salz, welches zum Lösen des F6-PBI benötigt wurde, verursacht worden sind. Man kann nicht zweifelsfrei sagen, ob das LiBr vollständig herausgewaschen wurde, zumindest lassen die eckigen Strukturen in der REM-Aufnahme diesen Schluss zu.

Nach 120 h im FT zeigt die Membran im REM großflächig Risse und Löcher in der Oberfläche von 1-5 µm Durchmesser. Die REM-Aufnahme der BZ-Membran zeigt ca. 10-15 µm lange und 1 µm breite Risse in der Membran. Ob diese Risse durch thermische Einflüsse oder durch das nachträgliche Waschen und Trocknen der Membran verursacht

---

wurden, ist so nicht zu klären. In den AFM-Aufnahmen zeigte sich die Originalmembran ebenfalls glatt und morphologisch unauffällig. Lediglich an den Kanten zeigen sich Phasenänderungen im Material, aber keine Unterscheidbarkeit der Polymere und deren Mikrophasenstruktur. Genau derselbe Sachverhalt ist in der AFM-Messung der Fentons-Probe zu sehen. Die AFM-Aufnahmen der BZ-Membran sind dagegen sehr viel interessanter. Auch hier kann man wieder erkennen, dass durch den BZ-Betrieb eine globale Topografie- und Morphologieänderung stattgefunden hat. Die Topografie der Membran ist sehr viel zerklüfteter als vor dem BZ-Betrieb und im Phasenbild ist eine deutliche Separation in hellere und dunklere Bereiche zu sehen. Was der Leser wiederum so nicht sieht, ist dass in den hellen und dunklen Bereichen noch eine Submikrostruktur untergeordnet ist, die in sich verzweigten Lamellen gleichen, deren Größe zwischen 50-100 nm liegt. Dies ist aber nur am PC sichtbar, wenn man das Bild noch mal um einen Faktor 5 vergrößert.

#### 4.2.4 Kennlinien der Basenüberschussmembranen

##### 4.2.4.1 Blend aus Celazole<sup>®</sup>-PBI und HM-SPSU (BÜ1-1)

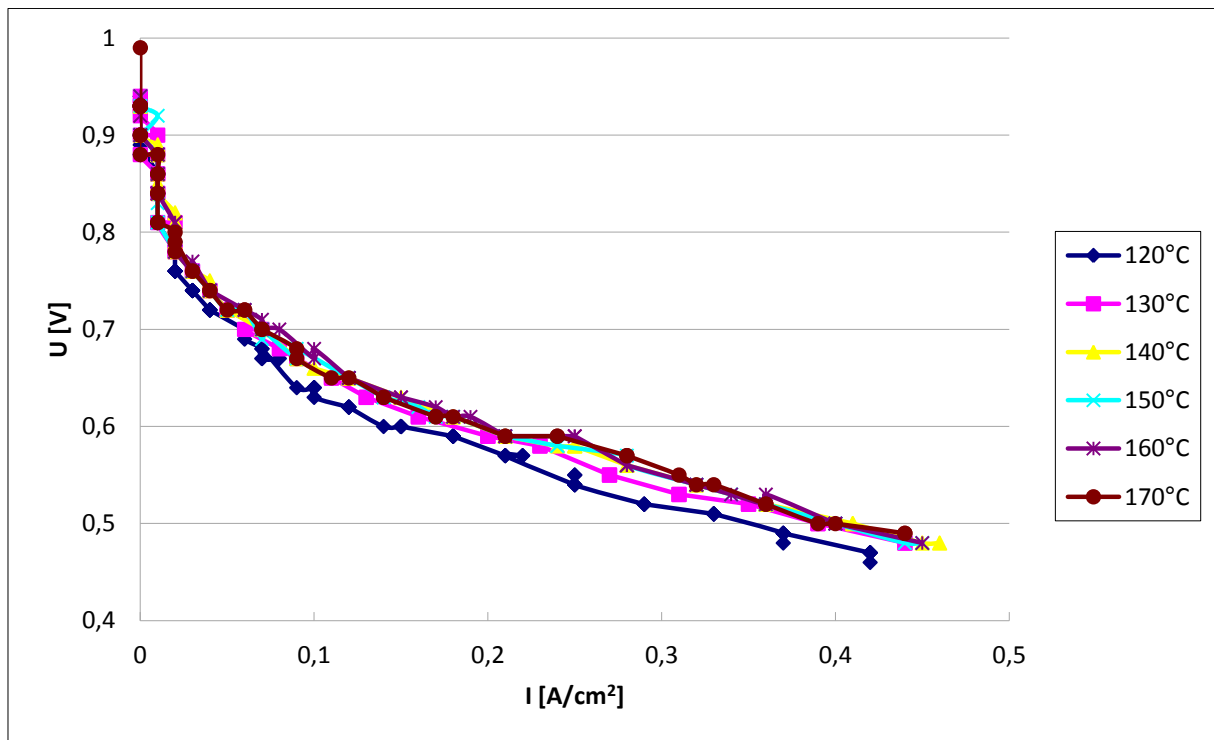


Abbildung 108: UI-Kennlinie des Blends aus Celazole<sup>®</sup>-PBI und HM-SPSU (BÜ1-1).

Abbildung 108 zeigt die Kennlinie des Blends aus Celazole<sup>®</sup>-PBI und dem HM-SPSU. Bei dieser Membran muss man davon ausgehen, dass diese nur durch das hohe Molekulargewicht des HM-SPSU zusammengehalten wird. Aus dem Standard-SPSU (BÜ1) konnte keine stabile Membran hergestellt werden. Die Kennlinie zeigt im Vergleich zu den anderen Membranen einen Anstieg der Leistung mit ansteigender Temperatur. Dieses Verhalten sieht man so nur noch bei der BÜ2-Membran, die im nächsten Kapitel analysiert wird. Bis auf die Membranen BÜ1-1 und BÜ2 zeigen alle anderen Membranen ein eher atypisches Verhalten, nämlich dass die Leistung mit höherer Temperatur nachlässt. Eine mögliche Erklärung folgt im nächsten Kapitel bei den Membranen BÜ2 und BÜ2-1.

#### 4.2.4.2 Blend aus PBI-OO mit Standard-SPSU (BÜ2) und HM-SPSU (BÜ2-1)

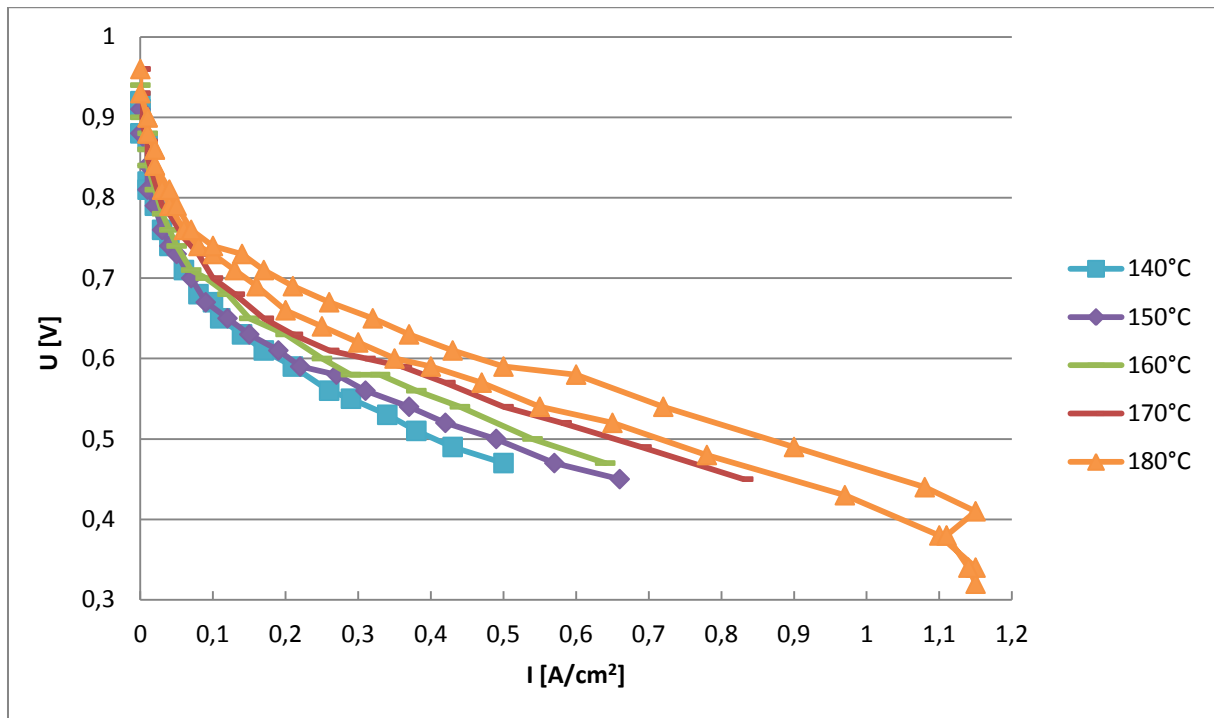


Abbildung 109: UI-Kennlinie des Blends aus PBI-OO und Standard-SPSU (BÜ2).

Die Kennlinien der beiden Blendmembranen aus PBI-OO mit dem Standard-SPSU in Abbildung 109 und in Abbildung 110 mit dem HM-SPSU zeigten von allen Membranen die mit Abstand besten Kennlinien. Aufgrund einer technischen Störung wurden bei diesen Membranen nur die Kurven von 1 V bis 300 mV vermessen, sofern dies möglich war. Sehr interessant ist, dass die BÜ2 in Abbildung 109 bei 180°C sowohl die beste aller Kennlinien aufweist als auch einen extremen Hystereseverlauf bei 180°C zeigt. Der untere Ast der roten Linie stellt die Messwerte von 1 V nach 300 mV dar und der obere Ast von 300 mV zurück auf 1 V. Der Strom bei 400 mV im oberen Ast entspricht einem Wert von fast 29 Ampere verteilt auf einer Membranfläche von 25 cm<sup>2</sup>. Dies führt dazu, dass sehr viel Wasser in der Membran gebildet wird, welches aber bei der hohen Temperatur von 180°C nicht flüssig ist. Dadurch dissoziieren mehr H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit dem gebildeten Wasser zu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, was zu mehr leitfähigen Gruppen führt, die an der Protonenleitung teilnehmen können, bzw. die gebildeten Protonen besser vom Katalysator ableiten können. Dies erklärt warum der obere Ast der 180°C Kurve höhere Stromdichten erzielt. Im Vergleich zur chemisch identischen BÜ2-1 in Abbildung 110 zeigt sie aber auch eine sehr viel stärkere Temperaturabhängigkeit, die in diesem Fall auf die Kinetik der Brennstoffe am Katalysator zurückzuführen ist.



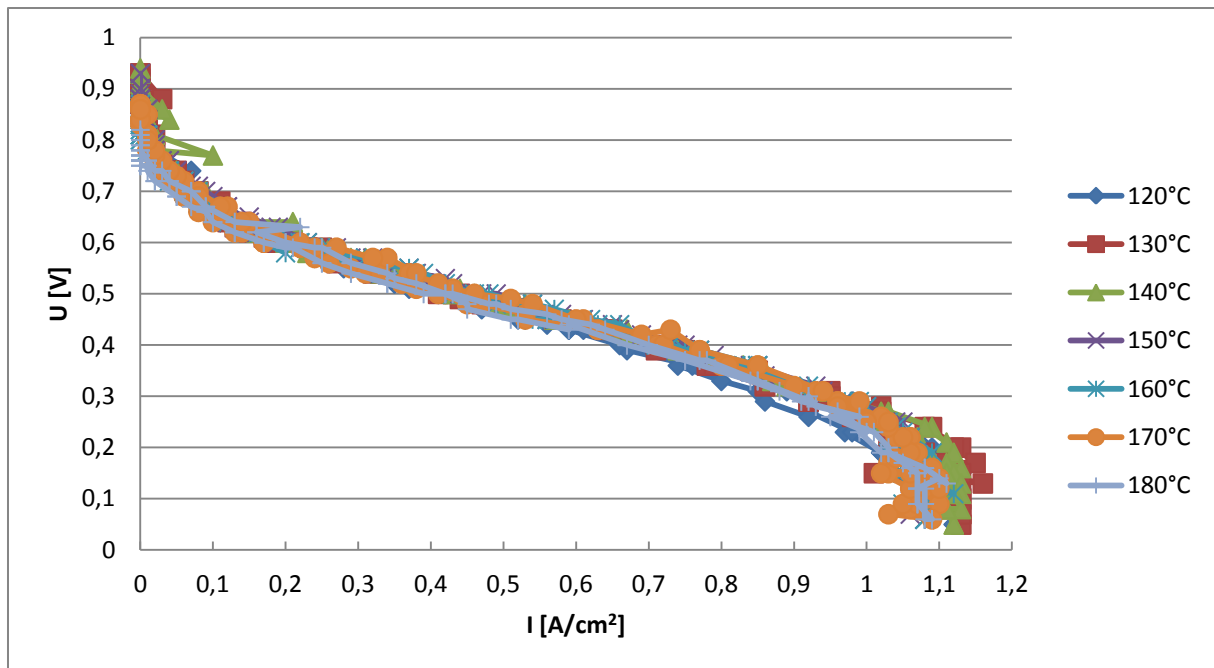


Abbildung 110: UI-Kennlinie des Blends aus PBI-OO und HM-SPSU (BÜ2-1).

Eine Erklärung, warum die Temperaturabhängigkeit bei der BÜ2-1 nicht so gravierend ausfällt wie bei der BÜ2, ist zunächst nicht ersichtlich. Ein Grund könnte in der Anbindung der Membran an die GDE liegen. Bei allen anderen getesteten Systemen tritt zwischen 140 und 180°C ein gegenteiliger Effekt auf, der die Leistung abnehmen lässt. Die erste Annahme war, dass es sich um eine Degradation des Polymers handelt, was aber bei den Membranen, die im GPC vermessen werden konnten, nicht eindeutig bestätigt wurde. Somit musste es eine andere Erklärung für dieses Verhalten geben. Die von Johnson Matthey gelieferten GDE's enthalten Nafion<sup>®</sup>, von dem man weiß, dass es einen Glasübergangspunkt zwischen 140°C und 150°C besitzt [46, 47]. Dies scheint der Grund zu sein, warum fast alle Membranen bei steigenden Temperaturen schlechter wurden anstatt besser. Das in der GDE enthaltene Nafion<sup>®</sup> fängt aller Wahrscheinlichkeit nach Erreichen der Glasübergangstemperatur an zu fließen. Dies wiederum führt mit dem Druck von 1,5 bar der auf die GDE ausgeübt wird, dazu, dass sich stellenweise eine dichte Nafion<sup>®</sup>-Schicht bilden kann und dadurch aktive Bereiche der MEA blockiert werden, so dass die Leitfähigkeit verloren geht, da Nafion<sup>®</sup> ohne flüssiges Wasser keine Protonen leiten kann.

Natürlich stellt sich damit die Frage, warum dies nicht bei den Membranen BÜ2 bzw. BÜ2-1 stattfindet. Wenn man sich die beiden Membranen aus PBI-OO und SPSU nach dem Dotieren mit Phosphorsäure ansieht, stellt man fest, dass diese im Gegensatz zu den anderen Membranen eher gelartig wirken und nicht so steif wie die meisten anderen Systeme. Die

Vermutung ist, dass aufgrund dieses Gelcharakters die dotierte Membran dazu in der Lage ist, besser in die GDE hineinzufließen, und das Nafion<sup>®</sup> durch die PBI-OO/SPSU/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Mischung überdeckt wird, so dass das Nafion<sup>®</sup> nur noch bedingt am Leitungsprozess teilnimmt. Dies scheint bei der gegebenen Datenlage die einzig plausible Erklärung.

#### 4.2.4.3 Blend aus SO<sub>2</sub>-PBI mit Standard-SPSU (BÜ3) und HM-SPSU (BÜ3-1)

Die beiden Systeme aus SO<sub>2</sub>-PBI, SPSU, HM-SPSU und deren Kennlinien sind in den Abbildungen 111 und 112 zu sehen. Die Kennlinie in Abbildung 111 gehört zum SO<sub>2</sub>-PBI, geblendet mit dem Standard-SPSU, und die Kennlinie in Abbildung 112 zum SO<sub>2</sub>-PBI/HM-SPSU-Blend.

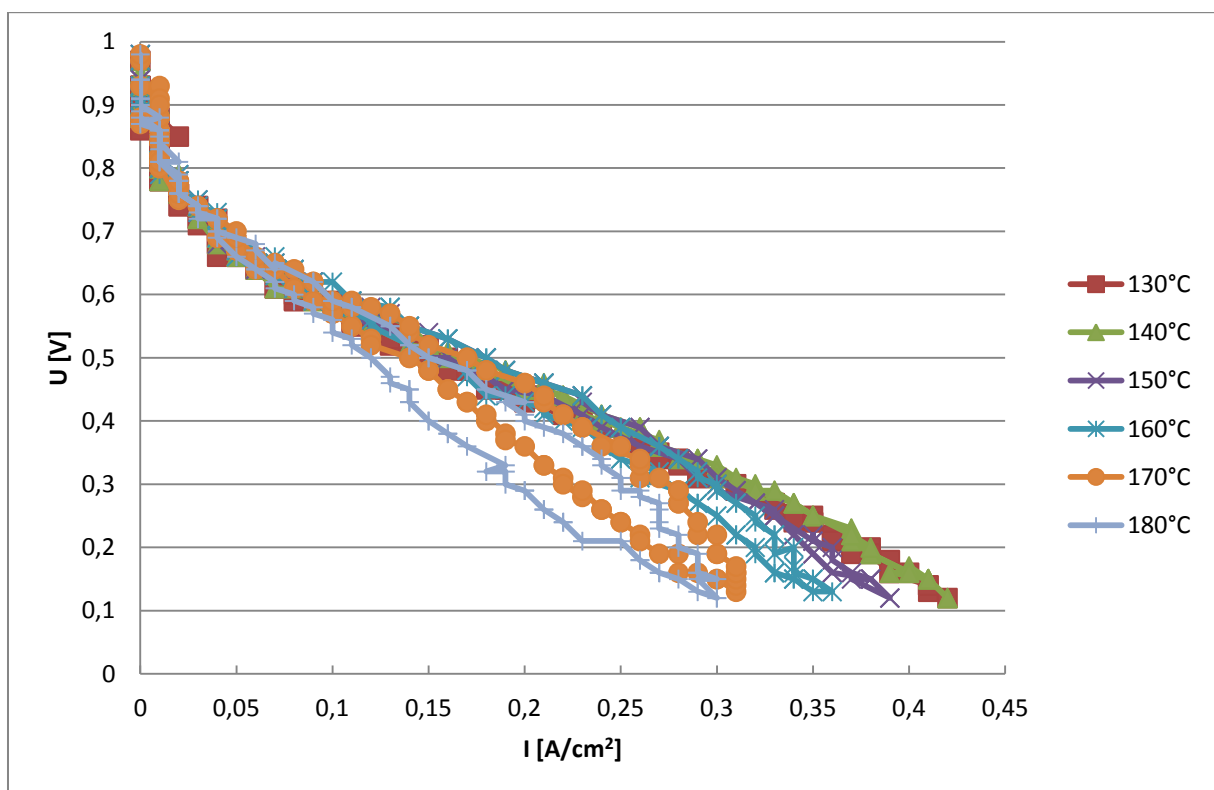


Abbildung 111: UI-Kennlinie des Blends aus SO<sub>2</sub>-PBI und Standard-SPSU (BÜ3).

Die Leistungsdaten beider Blends sind nicht besonders gut, sie liegen 60 bis 80% unter den Leistungswerten der BÜ2 und BÜ2-1. Mit einer Aufnahme von 324 Gew.% an Phosphorsäure bei der BÜ3 und nur 190 Gew.% bei der BÜ3-1 war erwartet worden, dass die BÜ3 eine bessere Kennlinie zeigen sollte, was auch der Fall war. Zudem konnte man in den AFM-Aufnahmen der beiden Systeme sehen, dass die BÜ3 eine Mikrophasenstruktur aufweist, die auf eine gute Durchmischung der Blendpartner schließen lässt, während die AFM-Aufnahme der BÜ3-1 auf eine mögliche Separation der beiden Blendpartner hindeutet, da im Phasenbild

ein Inselbildung zu erkennen war. Was ebenfalls für eine bessere Stabilität der BÜ3 spricht, ist die Beobachtung, dass sich die BÜ3 nicht mehr in DMAc + LiBr auflösen ließ, um eine GPC-Analyse nach der BZ durchzuführen. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass es durch die ausgeprägtere Mikrophasenstruktur zu einer verbesserten ionischen Vernetzung des BÜ3-Blends gekommen ist. Die BÜ3-1 wiederum ließ sich auflösen, und es konnte eine GPC-Messung durchgeführt werden, die zudem auf einen Abbau der Polymere schließen lässt.

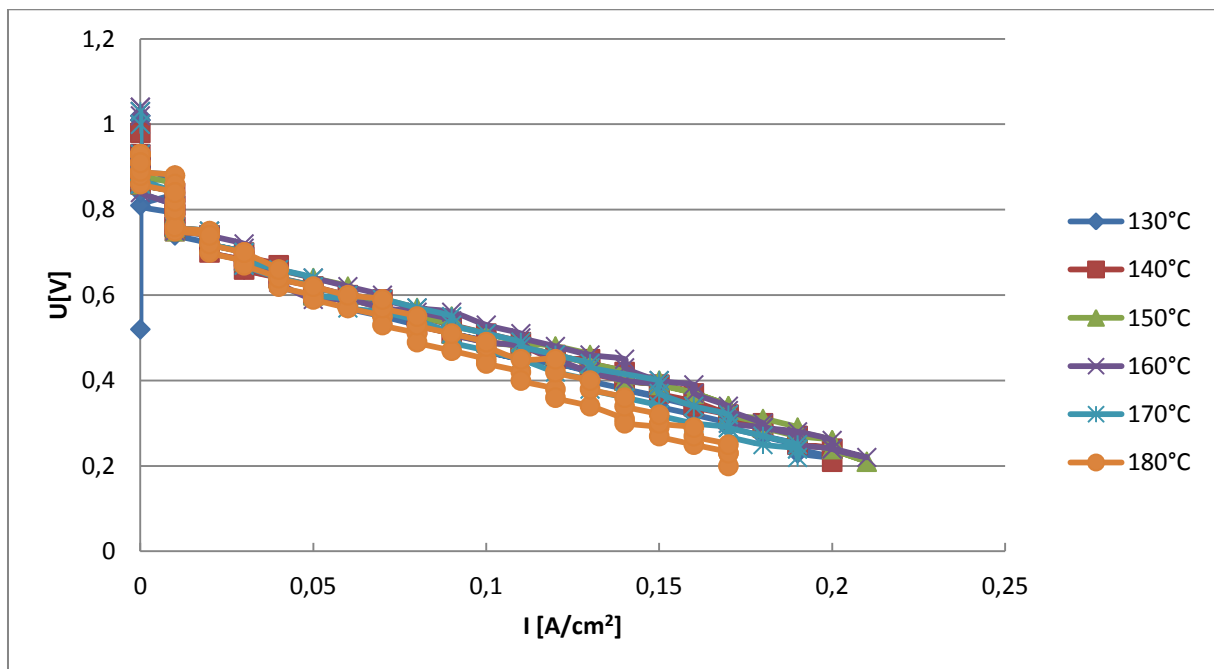


Abbildung 112: UI-Kennlinie des Blends aus SO<sub>2</sub>-PBI und HM-SPSU (BÜ3-1).

Man erkennt wieder den erwähnten Effekt, dass die Kennlinien mit zunehmender Temperatur zunächst besser werden, um dann ab 150°C wieder an Stromdichte zu verlieren. Dies könnte, wie schon vermutet wurde, am Nafion<sup>®</sup> in der GDE liegen. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch der Hystereseffekt zu. Der Verlauf von 1 V nach 200 mV, absteigend gemessen, zeigt bei allen Temperaturen über 150°C eine schlechtere Leistung als beim aufsteigenden Ast von 200 mV auf 1 V. Dies ist, wie schon erwähnt, dadurch zu erklären, dass das gebildete Wasser kurzzeitig zu einer Befeuchtung des Nafion<sup>®</sup> führt und durch die bessere Anbindung mehr Strom fließen kann, dieser Effekt aber bei höheren Spannungen wieder abklingt und verschwindet, da der Strom geringer wird und dass Wasser bei diesen Betriebstemperaturen wieder verdampft. Die Kennlinie der BÜ3-1 ist von allen Kennlinien die schlechteste, was zum einen an ihrer geringen Phosphorsäureaufnahme liegen kann und zum anderen an der schwach ausgebildeten Morphologie der Membran, was darauf schließen lässt, dass sich nur eine geringe Anzahl an leitfähigen Kanälen gebildet haben.

#### 4.2.4.4 Blend aus F6-PBI mit Standard-SPSU (BÜ4) und HM-SPSU (BÜ4-1)

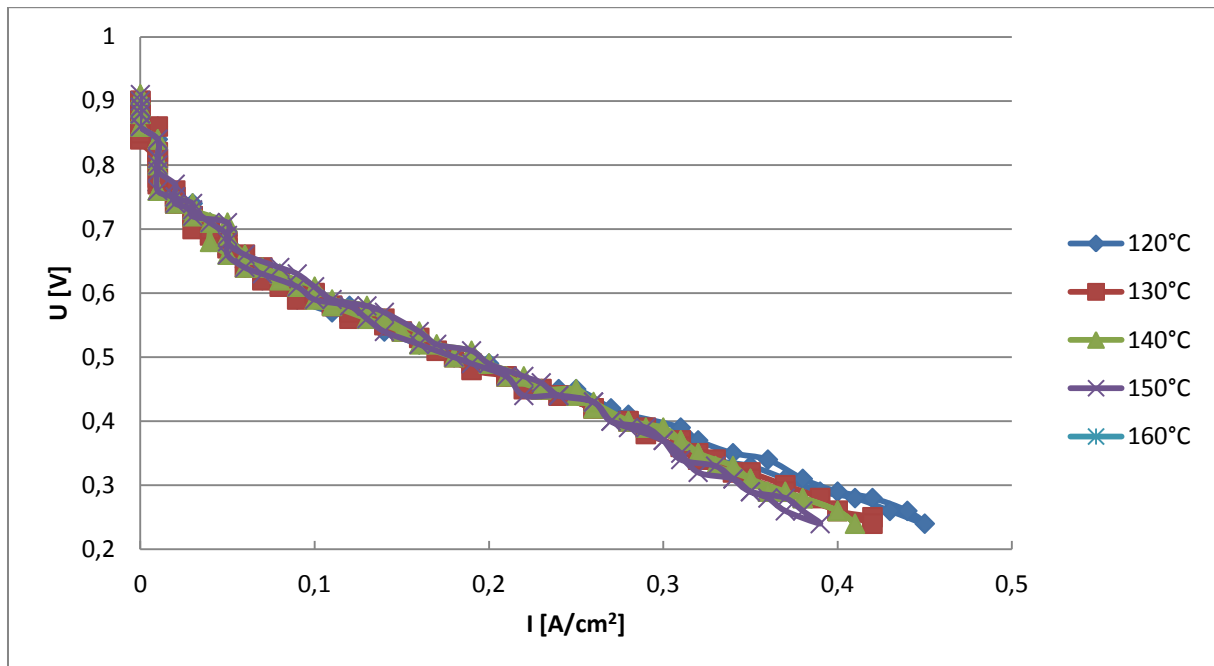


Abbildung 113: UI-Kennlinie des Blends aus F6-PBI und Standard-SPSU (BÜ4).

In Abbildung 113 ist die Kennlinie der Blends BÜ4 aus F6-PBI mit dem Standard-SPSU und in Abbildung 114 die der BÜ4-1 mit F6-PBI und dem HM-SPSU abgebildet. Die Membran hat eine Phosphorsäureaufnahme von 300 Gew.% für die BÜ4 und 347 Gew.% für die BÜ4-1. Die BÜ4 zeigt bei 500 mV mit ca. 0,2 A/cm<sup>2</sup> nur eine halb so große Stromdichte wie die BÜ4-1, welche 0,4 A/cm<sup>2</sup> liefert. Beide Kennlinien zeigen wiederum den Effekt, dass bei steigender Temperatur die Leistung abnimmt, wobei der Effekt bei der BÜ4 stärker ist als bei der BÜ4-1. Woran das liegen könnte, ist nicht ersichtlich. Zudem ist es nicht möglich, eine belastbare Aussage zu treffen, warum die BÜ4-1 besser ist als die BÜ4. Es war nur möglich, die BÜ4-1 vollständig zu charakterisieren und sowohl GPC- als auch AFM-Messungen nach der BZ durchzuführen. Das GPC der BÜ4-1 zeigt, dass es zu keiner messbaren Degradation der Membran gekommen ist. Die BÜ4 ließ sich nicht auflösen und der Katalysator nicht entfernen. Im AFM zeigt sich bei der BÜ4-1 ein deutlicher Unterschied der Morphologie vor und nach dem BZ-Betrieb. Nach dem BZ-Betrieb ist eine sehr viel stärker ausgeprägte Morphologie sichtbar, die ein Grund für die bessere Leistung der BÜ4-1 sein kann. Ein weiterer Grund für die bessere Leistung könnte sein, dass die Membranoberfläche viele Unebenheiten aufweist. Sowohl bei den Säureüberschuss- als auch bei den Basenüberschussmembranen ist dieser Effekt zu beobachten. Die Membranen mit glatten Oberflächen zeigen in der BZ schlechtere Leistungen, als die mit vielen Unebenheiten. Die

durch die Unebenheiten verursachte größere Oberfläche der Membran könnte ein Grund für die bessere Stromdichte sein.

Da bei allen Membranen der Serie BÜx und BÜx-1 nie der Katalysator von beiden chemisch identischen Membranen entfernt werden konnte, ist eine Gegenüberstellung nicht möglich.

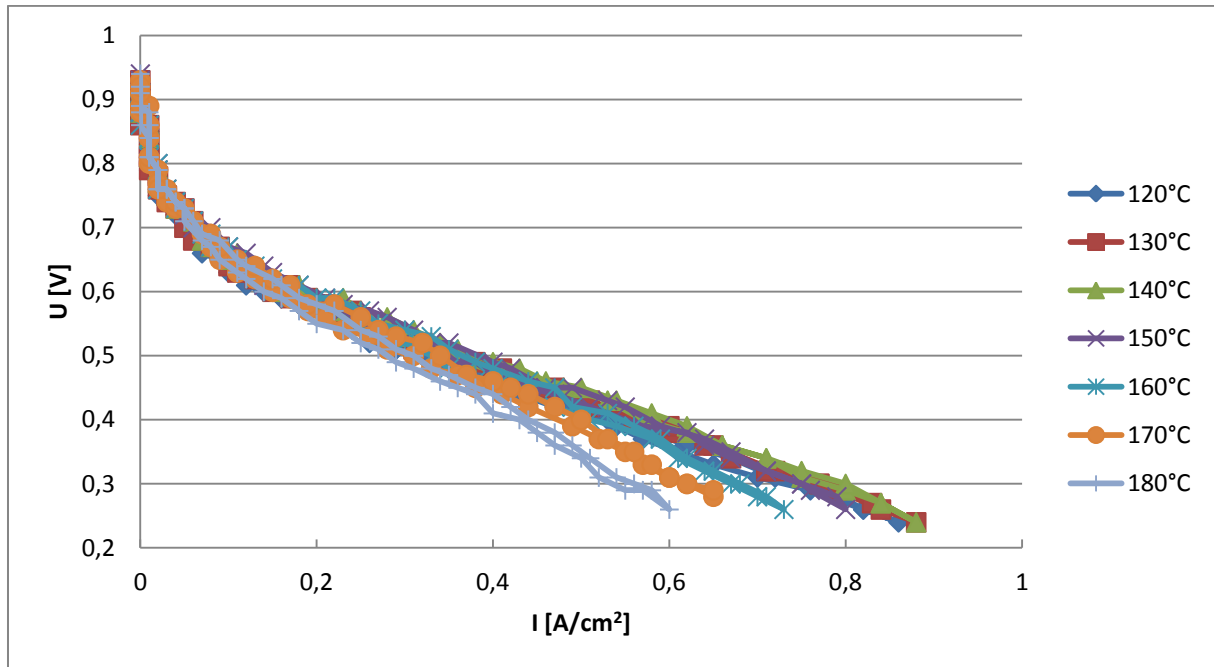


Abbildung 114: UI-Kennlinie des Blends aus F6-PBI und HM-SPSU (BÜ4-1).

#### 4.2.4.5 Blends aus SFS028 mit Celazole<sup>®</sup>-PBI (BÜ5), PBI-OO (BÜ6), SO<sub>2</sub>-PBI (BÜ7) und F6-PBI (BÜ8)

In diesem Abschnitt werden die Membranen zusammengefasst, die mit dem sauren Polymer SFS028 geblendet wurden. Es konnten nur stabile Blends aus PBI-OO und F6-PBI hergestellt werden. Die Bezeichnung des Blends mit PBI-OO und SFS028 ist BÜ6 und der mit F6-PBI und SFS028 BÜ8.

Die BÜ6-Membran zeigte eine mittelmäßige Leistung im Vergleich zu den besten Systemen, siehe Abbildung 115. Allerdings konnte hier bei beiden Membranen erst eine Kennlinie ab 140°C gemessen werden, darunter waren die Leistungen zu gering. Die BZ-Messung für die BÜ8 in Abbildung 116 wurde schon bei 160°C abgebrochen, da die maximale Stromdichte mit 0,11 A/cm<sup>2</sup> extrem niedrig war und nur die Kurven von 1 V abwärts gemessen werden konnten. Die Leistung beider Systeme sank rapide mit Erhöhung der Temperatur, was zum einen zu der Annahme führt, dass das Nafion<sup>®</sup> den schon erwähnten negativen Effekt ab 150°C verursacht und zum anderen, dass sich durch die niedrige Molekularmasse des SFS028 keine stabile Membranmatrix ausbilden kann, in der sich die Phosphorsäure einlagern kann.

Als Fazit bleibt anzumerken, dass die Verwendung des Polymers SFS028 verglichen mit den anderen Systemen, als völlig ungeeignet erscheint. Der Hauptgrund scheint die zu niedrige Molekularmasse des SFS028 sein.

### BÜ5 und BÜ7

Es konnten keine stabilen Membranen hergestellt werden, siehe Kapitel 4.2.2.5.

### BÜ6

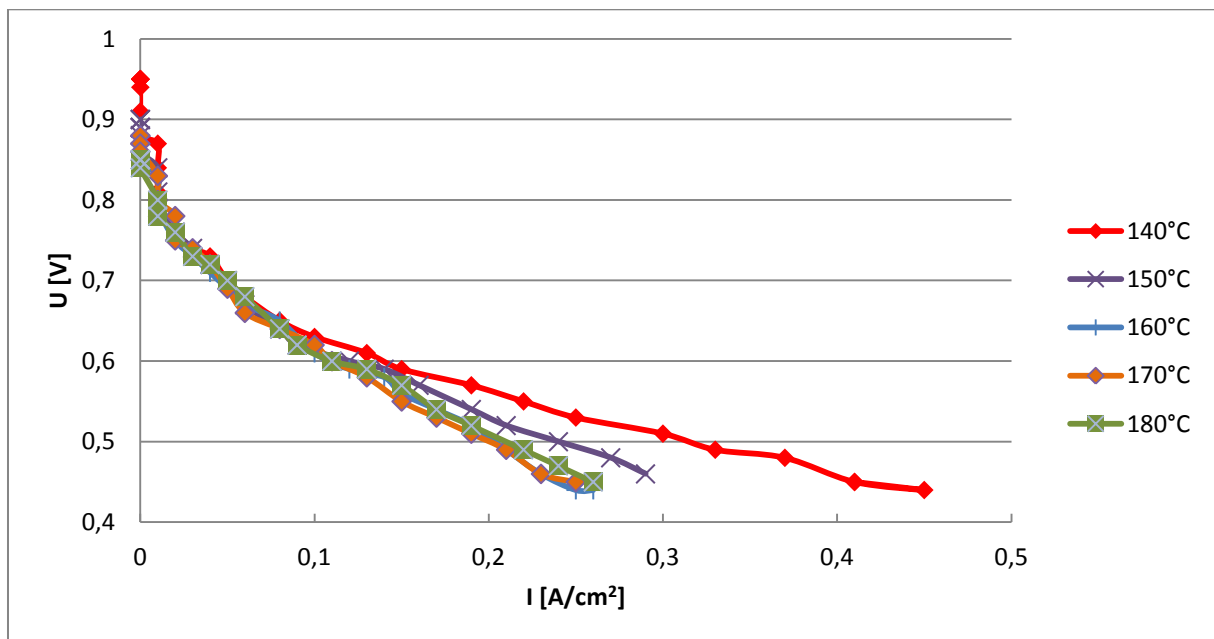


Abbildung 115: UI-Kennlinie des Blends aus PBI-OO und SFS028 (BÜ6).

### BÜ8

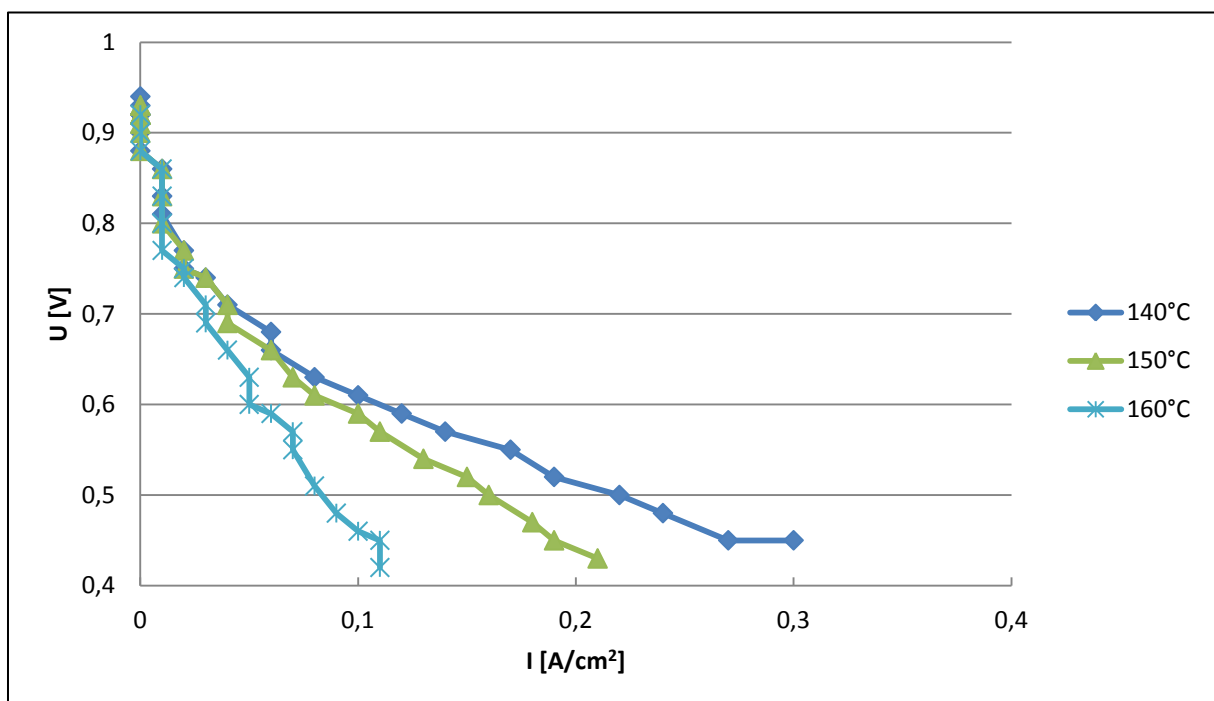


Abbildung 116: UI-Kennlinie des Blends aus F6-PBI und SFS028 (BÜ8).

#### 4.2.4.6 Blends aus SFS001 mit Celazole®-PBI (BÜ9), PBI-OO (BÜ10), SO<sub>2</sub>-PBI (BÜ11) und F6-PBI (BÜ12)

##### BÜ9

Es konnte keine stabile Membran hergestellt werden, siehe Kapitel 4.2.2.6.

##### BÜ10

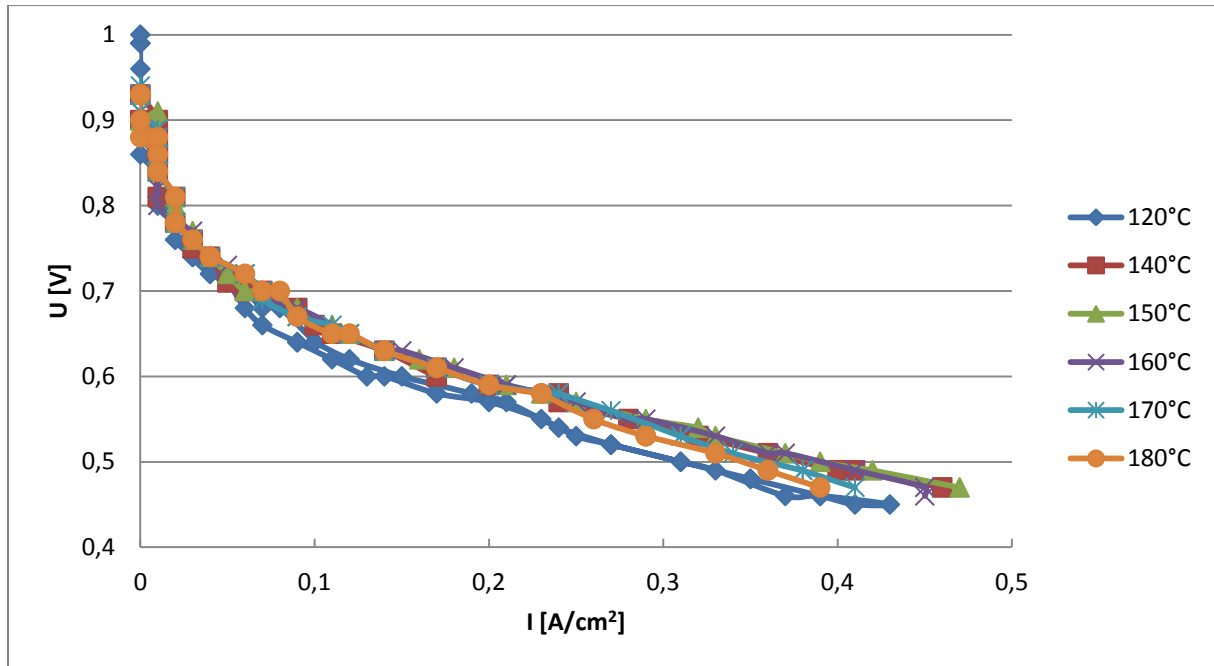


Abbildung 117: UI-Kennlinie des Blends aus PBI-OO und SFS001 (BÜ10).

Die Kennlinie in Abbildung 117 des Blends aus PBI-OO und SFS001 zeigt eine recht gute Leistung und bestätigt ebenfalls, dass allgemein die Blends mit PBI-OO recht stabile und gute Leistungswerte liefern. Man sieht, dass die Leistungswerte nicht so stark von der Temperatur abhängen wie z. B. bei der BÜ6-Membran, was wiederum dem Gelcharakter und damit verbunden der besseren Fließfähigkeit des PBI-OO zuzuschreiben sein könnte. Es war nicht möglich, weitere Daten nach der BZ für GPC-, REM- oder AFM-Messungen zu erhalten, da sich der Katalysator nicht entfernen ließ und die Membranen nicht mehr aufgelöst werden konnte, was wiederum auf eine stärkere ionische Vernetzung des Blends schließen lässt.

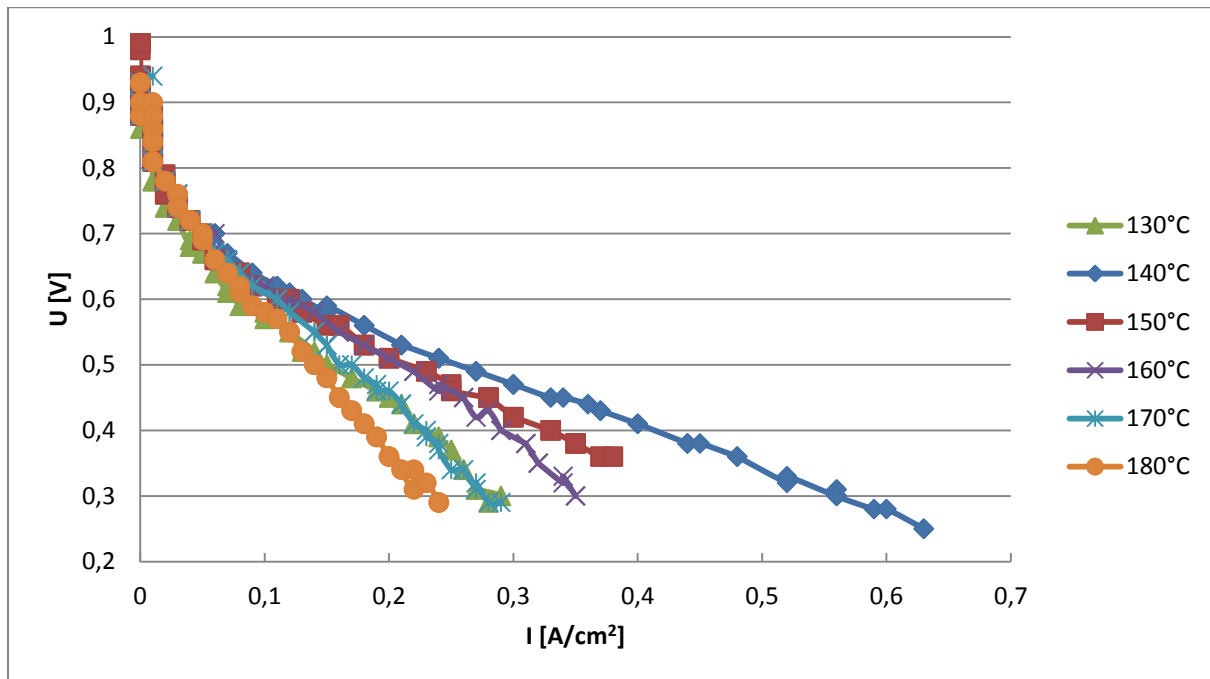
**BÜ11**

Abbildung 118: UI-Kennlinie des Blends aus SO<sub>2</sub>-PBI und SFS001 (BÜ11).

Die dargestellten Kennlinien in Abbildung 118 gehören zur Blendmembran aus SO<sub>2</sub>-PBI und SFS001. Die UI-Kurve zeigt zu Beginn bei 130°C keine gute Leistung, aber einen großen Leistungssprung von 130°C auf 140°C. Verglichen mit den Systemen BÜ2 und BÜ2-1 ist die Kennlinie nur bei 30-40% der Leistung. Auch diese Membran konnte nicht weitergehend untersucht werden, da sich der Katalysator nicht entfernen ließ. Es wäre von großem Interesse gewesen, auch hier die GPC-, Topographie- und Morphologiemessungen zu erhalten, was die Interpretation der Kennlinien und damit den wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn wesentlich erleichtert hätte. Von den reinen SO<sub>2</sub>-PBI Membranen, die in Kooperation mit der DTU vermessen wurden, weiß man jedoch, dass diese sehr viel bessere Leistungen zeigen können, diese BZ-Versuche aber mit einem höheren Dotierungsgrad und angepasstem Katalysator durchgeführt wurden [40].

**BÜ12**

Die BÜ12-Membran besteht aus dem Blend mit F6-PBI und SFS001 welcher von der Erwartung her der chemisch stabilste Blend sein sollte, da beide Polymere fluorierte Gruppen enthalten. Bei den Kennlinien, die in Abbildung 119 zu sehen sind, war zunächst keine gute Kennlinie erwartet worden, da die Membran nur 120 Gew.% Phosphorsäure aufgenommen hat, was den niedrigsten Wert aller Membranen darstellt. Trotz dieser recht niedrigen Menge an Phosphorsäure zeigte die Kennlinie vergleichbar gute Werte mit den anderen Systemen,



wobei auch bei diesem Blend wieder der Temperatureffekt über 140°C auftritt, der dazu führt, dass sich bis 180°C die Leistung fast halbiert. Die chemische Stabilität der Membran scheint zumindest bei den hier durchgeführten Tests sehr gut zu sein, was man an der GPC-Messung sehen kann. Ebenfalls interessant ist wiederum der Aspekt, dass die Membran nach dem BZ-Betrieb im AFM ebenfalls eine sehr unebene Oberfläche zeigt, und dass das Phasenbild ebenfalls signifikante Änderungen zeigt, die wiederum darauf schließen lassen, dass auch bei den BÜ-Membranen die Oberflächenmorphologie einen entscheidenden Faktor für die Stromdichte und Stabilität darstellt.

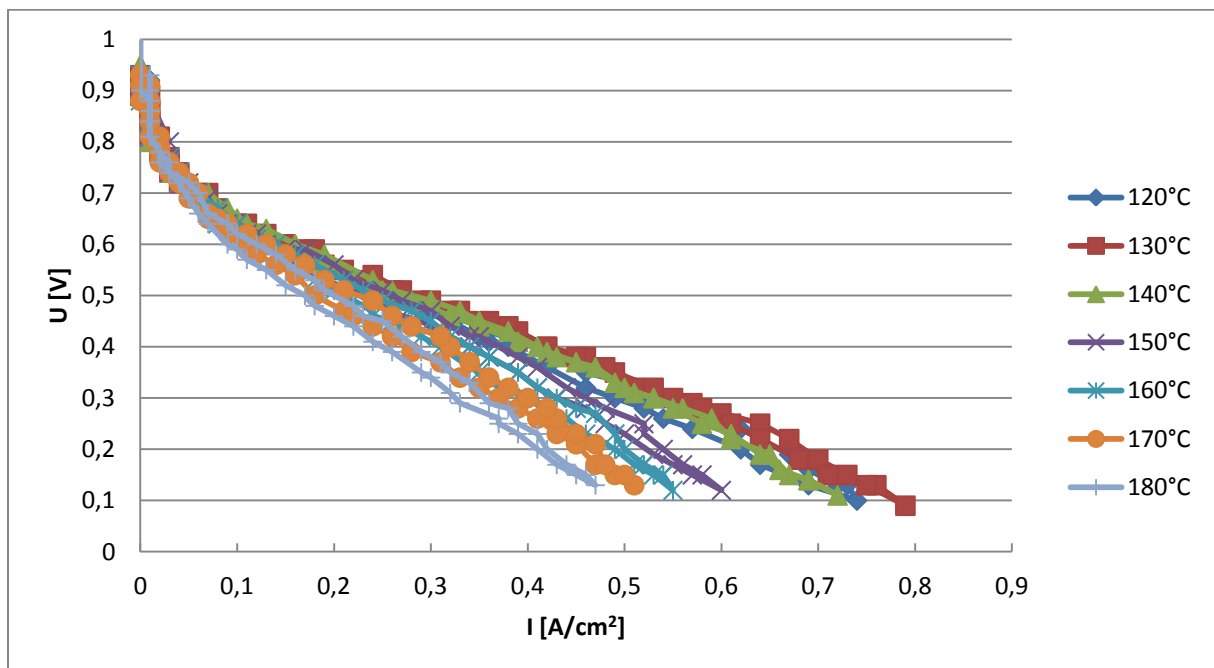


Abbildung 119: UI-Kennlinie des Blends aus F6-PBI und SFS001 (BÜ12).

Es ist dabei anzumerken, dass gerade bei der BÜ12, aber auch bei den anderen Membransystemen, durchaus noch signifikante Leistungssteigerungen erreicht werden könnten, wenn man die Dotierungsprozedur und die Katalysatorbeladung bzw. Zusammensetzung an das jeweilige System anpassen würde. Solche Optimierungsarbeiten waren nicht Gegenstand dieser Dissertation und konnten aus technischen Gründen am ICVT nicht durchgeführt werden.

## 5 Erweiterung des Konzepts der ionischen Vernetzung

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse der hier getesteten Säure-Base-Blends muss das Konzept der ionischen Vernetzung erweitert werden. Das bisherige Konzept geht davon aus, dass bei der ionischen Vernetzung genau eine saure Gruppe mit einer basischen Gruppe eine Bindung durch vollständigen Protonentransfer eingeht und über die elektrostatischen Wechselwirkungen zu einem Stabilitätsgewinn des Polymernetzwerks führt.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate widersprechen dem nicht, müssen aber erweitert werden. Wie in Kapitel 2.8 erläutert wurde, existieren in der Membran verschiedene Arten von Wasser. Vor allem das gebundene Wasser scheint eine größere Rolle zu spielen, als bisher angenommen wurde.

Es ist davon auszugehen, dass die Hydrathülle um die Sulfonsäuregruppe das Proton der Sulfonsäure aufnimmt und somit den Protonentransport ermöglicht. Wenn nun eine Imidazol-Gruppe und eine Sulfonsäuregruppe zusammenfinden, steht für die Übertragung des Protons ein vollständiges Elektronenpaar am Imidazol zur Verfügung. Die Annahme ist, dass sich das dissoziierte Proton der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe delokalisiert auf die gebundenen Wassermoleküle verteilen kann, sodass eine Imidazol-Gruppe aller Wahrscheinlichkeit nach mehr als eine Sulfonsäuregruppe daran hindern kann, am Protonentransport teilzunehmen oder ihn zumindest behindern kann, was den Widerstand der Membran erhöht.

Die hier aufgestellte Hypothese, dass mehr als eine Sulfonsäuregruppe von einem Imidazol blockiert werden kann basiert auf mehreren Messergebnissen:

- Die theoretischen Werte der IEC für die Blendmembranen wurden auf 1,35 mmol/g berechnet und wurden auch in diesem Bereich vor der Verwendung in der Brennstoffzelle gemessen, siehe Tabelle 3. Die IEC-Messung der Membran nach der Brennstoffzelle zeigte jedoch bei allen Systemen einen erheblichen Abfall, auf bis zu 15% des Ursprungswertes für den  $\text{IEC}_{\text{direkt}}$ , aber kaum eine Änderung des  $\text{IEC}_{\text{gesamt}}$ . Wie bekannt ist, gibt der  $\text{IEC}_{\text{direkt}}$  an, wie viele freie Sulfonsäuregruppen zum Protonentransport zur Verfügung stehen. Die  $\text{IEC}_{\text{direkt}}$  Ergebnisse zeigen eindeutig, dass mehr Sulfonsäuregruppen blockiert werden als theoretisch zu erwarten war. Da der  $\text{IEC}_{\text{gesamt}}$  nahezu gleich bleibt ist davon auszugehen, dass es zu keiner Abspaltung der Sulfonsäuregruppe gekommen ist.
- Mithilfe der Elementaranalyse konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass es zu keiner Abspaltung der Sulfonsäuregruppen gekommen ist, siehe Tabelle 4. Die

Schwefelwerte sind nahezu gleich geblieben, was wiederum mit dem Wert des  $IEC_{\text{gesamt}}$  korreliert, der ebenfalls stabil geblieben ist.

- Ein weiteres Indiz, dass mehr Sulfonsäuregruppen gebunden werden, sind die TGA-Daten der SÜ-Membranen. Diese zeigen, dass die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppe nach dem Brennstoffzellenbetrieb höher liegt als davor, siehe Tabelle 5. Dies wiederum spricht klar für eine verstärkte Bindung zwischen saurem und basischen Polymer
- Die UI-Kennlinien geben ebenfalls Aufschluss darüber, dass die Sulfonsäuregruppen nicht abgespalten und ausgewaschen wurden, da diese in der Leistung nicht so nachgegeben haben wie dies die IEC-Daten vermuten lassen würden.
- Die AFM-Messungen zeigen eindeutig, dass es zu signifikanten Umlagerungen in den Polymernetzwerken kommt. Das zeigt, dass der BZ-Betrieb das Polymernetzwerk verändert und allem Anschein nach dazu beiträgt, dass mehr Sulfonsäuregruppen mit den Imidazol-Gruppen wechsel wirken können.

Natürlich stellen die hier gemachten Aussagen nur eine Hypothese dar, die noch bewiesen werden muss. Die hier aufgeführten Phänomene lassen durchaus den Schluss zu, dass es während des BZ-Betriebs zu signifikanten Umlagerungen im Netzwerk der Membran kommt. Dabei zeigen die EA-, IEC- und TGA-Daten eindeutig, dass keine Sulfonsäuren abgebaut werden, aber zuvor freie Sulfonsäuregruppen blockiert werden und nicht mehr an der Protonenleitung teilnehmen. Alle hier gemessenen Daten weisen darauf hin, dass diese Hypothese richtig ist. In wie weit sich dieser Effekt quantifizieren und berechnen lässt, sollte Gegenstand weiterer Forschung sein.

## 6 Zusammenfassung

Hier sollen noch einmal die relevanten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst werden. Diese stellen wichtige Resultate für die Polymersynthese mittels Polykondensation, das Verhalten und die Kriterien für die Eignung von Polymeren für Blends, deren Degradationsverhalten, ihre BZ-Leistung und die Eignung von verschiedenen Analysetechniken zur Polymer- und Membrancharakterisierung bereit. Zudem führten die Ergebnisse zu einer Neubewertung und Erweiterung des Konzepts der ionischen Vernetzung. Eines der Ergebnisse dieser Arbeit ist, dass ganz speziell bei der Polykondensation von Arylpolymeren sehr viel höhere Molekularmassen erzielt werden können als bisher. Es wurde postuliert, dass der begrenzende Faktor, um höhere Molekularmassen bei Polykondensationsreaktionen zu erzielen, die Halogensubstitution der Monomere durch das sich bildende Wasser und die entstehende KOH ist. Die Substitutionsreaktion wurde in der Arbeit von K. Krajinovic für Block-co-Polymere experimentell nachgewiesen [44]. Mithilfe dieses Nachweises konnte die Synthesevorschrift für das Standard-SPSU so modifiziert werden, dass die Molekularmassen um bis zu zwölf Mal höher liegen als in der Literatur angegeben, wie in Abbildung 120 noch einmal zu sehen ist.

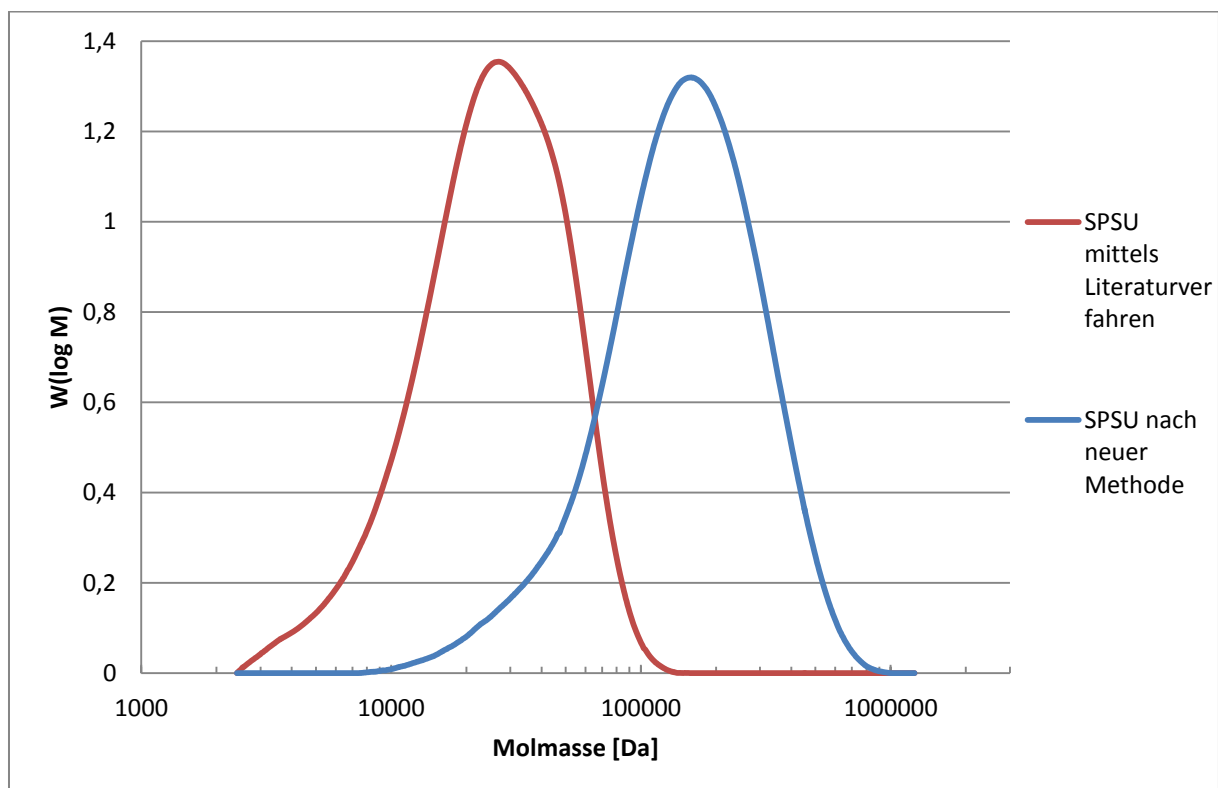


Abbildung 120: GPC-Molekularmassenverteilungskurve des Standard-SPSU (rot) und HM-SPSU (blau).

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Aufreinigung des sulfonierten Monomers SDFDPS für die Polykondensationsreaktion nicht zwingend notwendig ist, stattdessen muss der Gehalt an Verunreinigungen bestimmt werden, was die Verwendung des Monomers für eine kommerzielle Nutzung erheblich vergünstigen würde und die Arbeitsschritte vereinfacht.

Noch zu zeigen wäre, ob die Methode auch auf andere Polymere, die über eine Polykondensationsreaktion synthetisiert werden, angewendet werden kann. Dazu gehören Polymere wie SPEEK (sulfoniertes Polyetheretherketon), SPEKK (sulfoniertes Polyetherketonketon), SPTES (sulfoniertes Polythioethersulfon) und andere aromatische Kondensationspolymere. Ob sich das Verfahren auf fluorierte Systeme übertragen lässt, ist schwierig zu sagen. Sobald ein Monomerbaustein mehr als zwei Halogengruppen am Arylgrundgerüst besitzt und bei der Reaktion im Überschuss zugegeben wird, besteht die Gefahr, dass es zu einer Vernetzung kommt, was das Polymer unlöslich und damit für die BZ-Anwendung unbrauchbar machen würde.

Neben der erfolgreich weiterentwickelten Synthese des unfluorierten SPSU wurden zudem zwei teilfluorierte Polymere synthetisiert, die als Blends mit unterschiedlichen Polybenzimidazolen hinsichtlich ihrer Molekularmassenverteilung, chemischen Stabilität im Fentons-Test (FT) und der Brennstoffzelle (BZ), Brennstoffzellenleistung, Topografie und Morphologie untersucht werden konnten. Bei den SÜ-Systemen für Niedertemperaturanwendungen konnten nur aus den Polymeren SPSU und SFS001 stabile Blends mit den Polybenzimidazolen hergestellt, charakterisiert und untersucht werden. Das SFS028 hatte aufgrund einer zu geringen Molekularmasse keine guten Filmbildungseigenschaften.

Es zeigte sich, dass die unterschiedlichen Molekularmassen einen starken Einfluss auf die Topografie, Morphologie und darüber auf die BZ-Leistung der Blends ausüben. Durch die BZ-Messungen kam es zu ungewöhnlichen Effekten, wie z. B. die Abnahme des  $IEC_{\text{direkt}}$  um bis zu 85% bei gleichbleibender oder besserer werdender Stromausbeute. Der Grund dafür scheint eindeutig auf die Morphologie der Membranen zurückzuführen zu sein, bei denen es während des BZ-Betriebs zu massiven Umlagerungen im Polymernetzwerk gekommen sein muss. Aufgrund dieser zunächst widersprüchlichen Ergebnisse der IEC, EA und BZ-Leistung ist man bei den meisten Systemen von einer starken Degradation der Polymere bzw. Sulfonsäuregruppen ausgegangen, was sich aber als falsch herausgestellt hat.

Es ist vielmehr festzuhalten, dass Systeme, die eine raue Oberfläche und ausgeprägte Clusterung der Morphologie ausbilden konnten, eine gute BZ-Leistung und keinen oder nur einen geringen Molekularmassenabbau im GPC zeigten, obwohl ihre IEC stark gesunken war.

Die Systeme, die in den AFM-Aufnahmen eine glatte Oberfläche und keine ausgeprägte Morphologie zeigten, entwickelten keine gute Leistung in der BZ, hatten ebenfalls eine reduzierte IEC und bei diesen Membranen ist es zu einer Degradation der Molekularmasse gekommen. Ein weiterer Punkt ist, dass bei allen Blends die eine Anfangsleistung unter ca.  $350 \text{ mA/cm}^2$  bei einer Spannung von 500 mV erbrachten, eine Degradation der Molekularmasse beobachtet werden konnte. Es ist ganz klar eine Korrelation zwischen Topografie, Morphologie und BZ-Leistung zu erkennen.

Kurz gefasst kann man sagen, dass eine glatte Oberfläche und schwach ausgeprägte Morphologie zu schlechten BZ-Leistungen und damit zur Degradation der Membranen führten. Im Gegensatz dazu ist zu sagen, dass eine raue Oberfläche und ausgeprägte Morphologie zu guten BZ-Leistungen führt. Ein weiterer Effekt der höheren Stromdichten ist, dass genug Wasser gebildet wird, um die Membran so zu befeuchten, dass keine Radikale gebildet werden können [33] bzw. diese nicht bis zur Membranoberfläche vordringen können. Ein ebenfalls wichtiger Punkt, der sich aus den Messungen herauskristallisiert, ist die Abhängigkeit der Topografie und Morphologie von der Molekularmasse und darüber die BZ-Leistung. Es ist eindeutig zu sehen, dass das höhere Molekulargewicht des HM-SPSU Auswirkungen auf diese Faktoren hat. Das Standard-SPSU scheint mit PBI-OO verträglicher zu sein, wobei beide Polymere ein ähnliches Molekulargewicht besitzen. Das HM-SPSU scheint wiederum besser mit den etwas höheren Molekularmassen des SO<sub>2</sub>-PBI und F6-PBI zu harmonieren. Man sieht, dass die Blendpartner ähnliche Molekularmassen und damit ähnliche Kettenlängen besitzen sollten, um eine ausgeprägte Morphologie und darüber eine gute BZ-Leistung zu erzielen.

Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die GPC eine gute Methode darstellt, um Degradationsvorgänge in der Membran zu detektieren und zu charakterisieren. Zudem kann die GPC als ein wichtiges Instrument zur Qualitätssicherung betrachtet werden. Die hier gewonnenen Daten zeigen, dass man die theoretische Betrachtung von Degradationsmechanismen und deren Auswirkung auf die MWD auch in die Praxis übertragen kann. Eine weitere Verbesserung der GPC-Methode wäre ein Aufrüsten auf eine 2D-GPC, mit der man unterscheiden könnte, welches Polymer im Blend abbaut, da dies mit der normalen GPC nicht eindeutig zu klären ist.

Die Messung der Topografie und Morphologie mittels AFM stellte sich für diese Arbeit als die entscheidende Analysetechnik dar. Mit ihrer Hilfe gelang es, die widersprüchlichen Ergebnisse der IEC-Daten mit den BZ-Ergebnissen aufzuklären und die komplizierten Zusammenhänge und Unterschiede innerhalb der Blendmembranen zu erklären. Die AFM-

Technik stellt somit ein wichtiges Werkzeug dar, um Membranen zu charakterisieren um darüber hinaus Aussagen über ihr mögliches Verhalten in der BZ zu treffen bzw. zu verstehen, welche Einflüsse die Mikrostruktur auf das BZ-Verhalten hat.

Anders als bei den SÜ-Systemen können für die BÜ-Blends nicht so aussagekräftige Ergebnisse extrahiert werden. Viele Messungen konnten nach der BZ nicht durchgeführt werden, da sich der Katalysator nicht entfernen ließ oder der Blend nicht mehr aufgelöst werden konnte, was für eine verstärkte ionische Bindung spricht. Das wohl wichtigste Kriterium für eine BZ-Membran ist der Vergleich der Leistungen untereinander und mit Membransystemen anderer Hersteller. In [39] werden UI-Kennlinien von verschiedenen phosphorsäuredotierten PBI-Systemen gezeigt. Im Vergleich zu diesen Systemen zeigen die hier getesteten Blends zum Teil schlechtere, gleich gute oder bessere UI-Kennlinien. Die mit Abstand beste Membran in dieser Arbeit ist die BÜ2. Vergleicht man ihre Stromdichten mit den Systemen aus [39], dann sind die Stromdichten gleich gut. Im Vergleich zu Membranen der Firmen Sartorius [39, 148] und FuMa-Tech [39, 150] hat die BÜ2 ca. 50% mehr Leistung bei gleicher Spannung. Bei Membranen der Firmen Plug Power, Sartorius und VW [147, 148, 151] liegen die Kennlinien dieser Anbieter ca. 20-50% über den Stromdichten der BÜ2. Der Grund dafür liegt darin, dass die BZ-Tests mit 3 bar Gasdruck durchgeführt wurden, was die Kinetik an den Elektroden beschleunigt und somit zu höheren Leistungen führt. Solche Versuche konnten am BZ-Teststand des ICVT nicht durchgeführt werden. Verglichen mit den Industrieprodukten kann man sagen, dass der Blend aus Standard-SPSU und PBI-OO konkurrenzfähig erscheint, zumindest was die Anfangsleistung betrifft. Wenn man bedenkt, dass für die Messungen in dieser Arbeit keine optimierten Elektroden zum Einsatz gekommen sind, ist noch viel Potenzial vorhanden, ein leistungsfähigeres Produkt zu entwickeln. Dazu wären natürlich Langzeittest in mehrzelligen BZ-Stacks nötig, in denen mehrere Membranen gleichzeitig getestet werden können. Zudem sollten angepasste Elektroden ebenfalls einen erheblichen Leistungsgewinn bringen.

Was die Stabilität der Blendmembranen betrifft, muss man klar sagen, dass die SPSU- und SFS001-Systeme den Blends mit SFS028 vorzuziehen sind. Der Hauptgrund dürfte wiederum die niedrige Molekularmasse des SFS028 sein, die nur ein  $M_w$  von 30 400 g/mol und  $M_n$  von 13 400 g/mol erreicht. Die beiden anderen Polymere besitzen ein ca. doppelt so großes  $M_w$  und drei Mal größeres  $M_n$ . Das höhere Molekulargewicht führt zu einer verbesserten mechanischen und längeren chemischen Stabilität der Membranen. Der Grund dafür ist, dass bei einem Angriff längerer Polymerketten deren Bruchstücke, wenn sie groß genug sind, in der Membran verbleiben und nicht ausgewaschen werden.

---

Abschließend ist zu sagen, dass in dieser Arbeit drei unterschiedliche Polymere erfolgreich synthetisiert und weiterentwickelt werden konnten. Zudem wurde die Synthesemethode so modifiziert, dass nun sehr viel höhere Molekularmassen erzielt werden können und die Synthese des Monomers um einige Arbeitsschritte reduziert werden konnte. Die drei Polymere konnten zudem mit vier unterschiedlichen Polybenzimidazolen geblendet werden und deren Membranen sowohl für Niedertemperatur- und Mitteltemperaturanwendungen getestet werden.

Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, wie die Degradation der Membranen mit der Molekularmasse zusammenhängt und die Molekularmasse sich auf die Topographie, Morphologie und darüber auf die Brennstoffzellenleistung und Stabilität auswirkt. Zudem konnten als wichtige Analysemethoden die GPC- und AFM-Technik implementiert werden, um zum einen das Degradationsverhalten zu untersuchen und zum anderen ein tieferes Verständnis für die mikroskopischen Zusammenhänge von Morphologie und Brennstoffzellenleistung zu gewinnen, was so für Säure-Base-Blends noch nicht untersucht worden ist.



## 7 Summary

All relevant results of this work are summarized in this chapter. The results provide relevant aspects for polymer synthesis via polycondensation reactions, the behavior and suitability of polymers in blend membranes, their degradation behavior, fuel cell performance and the suitability of different analyzing techniques for characterization. Furthermore, the results lead to a reevaluation and enhancement for the concept of ionic-cross-linking.

One of the results of this work, especially for polycondensation reactions of arylpolymers, is that it is possible to obtain much higher molecular weights than reported in the state-of-the-art. It was postulated that the limiting factor to achieve higher molecular weights in polycondensation reaction is the substitution of the halogens in the monomers because of the formation of water during polycondensation and hence the formation of KOH. The substitution reaction was confirmed in the work of K. Krajinovic for block-co-polymers [44]. With the help of her results, the synthesis procedure for the standard SPSU could be modified in such a way that the molecular weight could be enhanced up to twelve times than the literature values as shown in figure 120.

In addition, it has been shown that the cleaning procedure of the sulfonated monomer SDFDPS is not stringently necessary. It is only necessary to know the content of the impurities. The reduction of reaction steps is also an important factor for commercialization. It is yet to be proven whether it is possible to apply the improved synthesis method to other polymers that are synthesized via polycondensation, including polymers such as SPEEK (sulfonated polyetheretherketon), SPEKK (sulfonated polyetherketonketon), and SPTES (sulfonated polyetherthiosulfone). It is difficult to say whether the procedure is applicable for fluorinated systems. If there are more than two halogen groups attached to the monomer and an excess of the monomer is present in the reaction solution, a cross-linking between the polymer chains is possible, leading to insolubility of the polymer.

In addition to the successful improvement of the non-fluorinated SPSU synthesis, two partially fluorinated polymers were synthesized. It was possible to prepare blend membranes with different polybenzimidazoles and to characterize them in terms of their molecular weight distribution, chemical stability in the Fenton's test and the fuel cell, their fuel cell performance, topography and morphology via AFM. For the acid excess membranes it was only possible to prepare stable blend membranes with the SPSU and one of the partially fluorinated ones, the SFS001. The molecular weight of the other fluorinated polymer, the SFS028 was too low to prepare stable acid excess membranes.

It has been found that the different molecular weights have a strong impact on the topography, morphology and therefore on the fuel cell performance of the blend membranes. Furthermore an unusual effect was observed: the ion exchange capacity (IEC) decreased by a factor of 85% compared with the starting value but with constant or increasing fuel cell performance. The reason for this effect can only be explained by the massive change of the morphology because of a shift in the ionic network that takes place during fuel cell operation. It was assumed that a massive degradation of the polymers took place because of the inconsistent results between the IEC-, elemental analysis data (EA), and fuel cell performance, but it was not so. It should be noted that the systems with a rough surface and distinct morphology showed good fuel cell performance and low or no degradation in their MWD, although there was a decrease of the IEC. A lower and decreasing fuel cell performance was observed for the systems that showed a smooth surface and weak signals in the morphology. They showed also a decreasing IEC, and degradation of the molecular mass was observed. A further point is that for all blend membranes that showed a starting current density below approx.  $350 \text{ mA/cm}^2$  at a voltage of 500 mV degradation in the molecular weight was observed. In all data, a clear correlation between topography, morphology and fuel cell performance was observed.

In short, a smooth surface with weak distinct morphology indicate bad fuel cell performance and therefore a degradation of the membrane. In contrast to this a rough surface and distinct morphology yielded good fuel cell data. A further effect of the higher current density is that enough water is formed to humidify the membrane. In this way no radicals can be formed or reach the membrane surface [33].

A further essential point derived from the measured data is the dependence of the topography and morphology on the molecular weight and therefore the fuel cell performance. It is clearly seen that the higher molecular weight of the HM-SPSU has a strong influence on the fuel cell data. The standard SPSU seems to be more compatible with PBI-OO, where both blend components have a similar molecular weight, and the HM-SPSU seems to have a better compatibility with SO<sub>2</sub>-PBI and F6-PBI, which have a higher molecular weight than PBI-OO. This leads us to the assumption that the blend partners should have similar molecular masses and therefore similar chain lengths to achieve good morphology and above all a good fuel cell performance.

This work shows that GPC is an appropriate method to characterize and investigate degradation processes in blend membranes. Additionally, the GPC method could be an important method for quality assurance. The results point out that the theoretical influence of degradation mechanisms on the MWD is also detectable in the experimental data of the GPC

measurements. A further improvement of the GPC method would be a 2D-GPC system which comprises the combination of size exclusion (1<sup>st</sup> dimension) with affinity (2<sup>nd</sup> dimension) to distinguish which polymer in the blend degraded, as it is not possible to determine this by normal GPC.

The detection of the topography and morphology by AFM was essential for the explanation and understanding of the complex correlation of the inconsistent results between the IEC and the fuel cell data of the blend membranes. The AFM technique is an essential tool which characterizes the surface of the membranes and allows assumptions to be made about their possible behavior in the fuel cell or to understand the effect of different influences on the microstructure and therefore on the fuel cell performance.

Unlike for the acid excess membranes it was not possible to get such significant results for the base excess membranes, because of the impossibility to perform all analysis methods after the fuel cell testing. It was not possible to remove the catalyst from most of the membranes to be able to apply AFM measurements or to dissolve the blend membranes after the fuel cell test to obtain GPC data, which assumes a stronger bond of the ionic-cross-linking.

The most important point for the base excess membranes is the comparison of the UI characteristics among the different blend membranes and the membrane systems of other manufacturers. The UI characteristics of different phosphoric acid doped PBI systems are shown in [39]. In comparison to the literature data, the membranes tested in this study showed better, similar or worse UI characteristics. The best system was the BÜ2 membrane that consists of standard SPSU and PBI-OO. Compared to the current densities in [39] the BÜ2 reaches at least similar values. Compared to the membranes from Sartorius [39, 148] and FuMa-Tech [39, 150] the current density of the BÜ2 is 50% higher at the same voltage. The membranes from Plug Power, Sartorius and VW [147, 148, 151] reach 20-50% higher current densities than the BÜ2. The higher values are due to the fact that the systems were pressurized by three bar, which leads to better kinetics of the gases at the electrodes in the 3-phase-interfacial layer. It was not possible to perform experiments with pressurized gas on the test facility at the ICVT. Compared to the industrial products, the blend from standard SPSU and PBI-OO seems to be competitive in terms of the starting values. If we consider that the measurements were made with non-optimized electrodes then there is still much potential for further improvement of this system. For an optimization, it would be necessary to run long-term durability tests in a fuel cell stack, where several membranes could be tested. Furthermore, special tailored electrodes should lead to a better efficiency.

In terms of stability, the blend membranes made from the non-fluorinated SPSU and the fluorinated SFS001 are preferred over the SFS028. The main reason for the bad results of the SFS028 blends is the low molecular weight with a  $M_w$  of 30,400 g/mol and a  $M_n$  of 13,400 g/mol. The  $M_w$  of standard SPSU, HM-SPSU and SFS011 is more than twice, the  $M_n$  more than three times higher than the values of the SFS028. The higher molecular weights lead to a better mechanical stability of the blend membranes and also to a longer chemical stability because if one polymer chain breaks it is still large enough to remain in the membrane and would not be washed out of the polymer matrix.

Finally it can be concluded that in this work three different polymers were synthesized. Furthermore, the molecular mass of the SPSU could be increased via the optimized synthesis method, and the number of steps for the monomer synthesis were also reduced. Stable blend membranes with four different polybenzimidazoles were prepared and tested for low-temperature and intermediate-temperature fuel cell applications.

In addition, it could be proven that the degradation of the membranes is dependent on the molecular mass, and that the molecular mass has a significant effect on the topography, morphology and therefore influences the fuel cell performance and stability.

The GPC and AFM techniques were implemented as an important analysis method to study the degradation properties of the polymers and to get a deeper understanding for the dependence between microscopic effects of morphology for fuel cell performance.

**8 Literaturverzeichnis**

- [1] J. Kerres, *J. Membr. Sci.*, 185, (2001), 3-27.
- [2] N.P. Berezina et al., *J. Membr. Sci.*, 209, (2002), 509-518.
- [3] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patt, E. Passalacqua, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, (2000), 1250-1256.
- [4] Y. S. Kim, L. Dong, M. A. Hickner, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, *Polymer*, 44, (2003), 5729-5736.
- [5] F. Trotta, E. Drioli, G. Moraglio, E. B. Poma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, (1998), 477-482.
- [6] B. Yang, A. Manthiram, *Solid State Lett.*, 6, (2003), A229-A231.
- [7] X. Guo, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *Macromolecules*, 35, (2002), 6707-6713.
- [8] R. Wycisk, J. K. Lee, P. N. Pintauro, *J. Electrochem. Soc.*, 152, 5, (2005), A892-A898.
- [9] E. Roduner, J. Kerres, *Chemie in Labor und Biotechnik*, 53, 7, (2002), 248-255.
- [10] Y. S. Kim, M. J. Sumner, W. L. Harrison, J. S. Riffle, J. E. McGrath, B. S. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 12, (2004), A2150-A2156.
- [11] B. Liu, G. P. Robertson, M. D. Guiver, Y. M. Sun, Y. L. Liu, J. Y. Lai, S. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, (2006), 2299-2310.
- [12] A. Roy, M. A. Hickner, Y. Li, T. E. Glass, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, (2006), 16, 2226-2239.
- [13] J. Kerres, W. Zhang, W. Cui, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 36, (1998), 1441-1448.
- [14] J. Kerres, W. Cui, M. Junginger, *J. Memb. Sci.*, 139, (1998), 227-24.
- [15] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, Th. Häring, *Solid State Ionics*, 125, (1999), 243-249.
- [16] J. Kerres, A. Ullrich, T. Häring, *D. Pat. Appl.*, 198 36 514.4 from 12.08.1998.
- [17] J. Kerres, A. Ullrich, Th. Häring, M. Baldauf, U. Gebhardt, W. Preidel, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 3, (2000), 129-239.
- [18] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, 197, (2002), 231-242.

- 
- [19] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, 294, (2007), 22-29.
- [20] S. J. Yoon, J. H. Choi, Y. T. Hong, *Macromolecular Research*, 18, 4, (2010), 352-357.
- [21] <http://www.helmholtz-berlin.de/>
- [22] V. Gogel, L. Jörissen, A. Chromik, F. Schönberger, J. Lee, M. Schäfer, K. Krajinovic, J. Kerres, *Separation Science and Technology*, 43, 16, (2008), 3955-3980.
- [23] J. Kerres, F. Schönberger, A. Chromik, T. Häring, Q. Li, J.O. Jensen, C. Pan, P. Noy, N. J. Bjerrum, *Fuel Cells* 08, (2008), 3-4, 175-187.
- [24] F. Schönberger, A. Chromik, J. Kerres, *Polymer*, 50, (2009), 2010-2024.
- [25] F. Schönberger, A. Chromik, J. Kerres, *Polymer*, 51, (2010), 4299-4313.
- [26] A. Katzfuß, K. Krajinovic, A. Chromik, J. Kerres, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 49, (2011), 1919-1927.
- [27] B. Vogel, E. Aleksandrova, S. Mitov, M. Krafft, A. Dreizler, J. Kerres, M. Hein, E. Roduner, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, (2008), B570-B574.
- [28] J. Roziere and D. J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, (2003), 33, 503-55.
- [29] M. Schuster, C. C. de Araujo, V. Atanasov, H. T. Andersen, K. D. Kreuer, J. Maier, *Macromolecules*, 42, (2009), 3129-3137.
- [30] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, 197, (2002), 231-242.
- [31] D. Xing, J. Kerres, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 9, (2006), 51-60.
- [32] H. R. Anderson, R. Kopitzke, G. Nelson, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, (1998), 525-529.
- [33] J. Peron, Z. Shi, S. Holdcroft, *Energy Environ. Sci.*, (2011), 4, 1575.
- [33] Zersetzungsmechanismen von Polymerelektrolytmembranen für Brennstoffzellenanwendungen, Dissertation Barbara Vogel, November 2010.
- [34] B. Vogel, H. Dilger, E. Roduner, *Macromolecules*, 43, (2010), 4688-4697.
- [35] W. L. Harrison, F. Wang, J. B. Mecham, V. A. Bhanu, M. Hill, Y. S. Kim, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, (2003), 2264-2276.
- [36] F. Schönberger, J. Kerres, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, 22, (2007), 5237-5255.
- [37] F. Wang et al., *J. Membr. Sci.*, 197, (2002), 231-242.
- [38] M. Andrew, T. Mukundan, J. E. McGrath, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 19, (2004), 315.

- 
- [39] Q. F. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, N. J. Bjerrum, *Progress in Polymer Science*, 34, (2009), 449-477.
- [40] Q. F. Li, H. C. Rudbeck, A. Chromik, J. O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calverley, N. J. Bjerrum, *J. Membr. Sci.*, 347, (2010), 260-270.
- [41] J. H. Liao, Q. F. Li, H. C. Rudbeck, J. O. Jensen, A. Chromik, N. J. Bjerrum, J. Kerres, and W. Xing, *Fuel Cells* 11, (2011), 6, 745-755.
- [42] Abschlussbericht AiF Projekt 14914N, A. Chromik, J. Kerres, S. Peil, M. Zedda, 2009.
- [43] P. Flodin, Dissertation, Uppsala 1962.
- [44] Synthese und Charakterisierung von Multiblock-*co*-Poly(aryl)-Ionomer(blend)-membranen für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen, Dissertation Katica Krajinovic, 2011, Stuttgart.
- [45] J. S. Kim, K. Yoshikawa, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 27, 22, (1994), 6347-6357.
- [46] H. R. Corti, F. Nores-Pondal, M. P. Buera, *Journal of Power Sources*, 161, (2006), 799-805.
- [47] S.C. Yeo, A.J. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, (1997), 875.
- [48] G. Qian, B. Benicewicz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 47, 16, (2009), 4064-4073.
- [49] A. J. Rudin, *Polym. Sci. A-1*, 9, (1971), 2587.
- [50] T. Bleha, D. Bakos, D. Berek, *Polymer*, 18, (1977), 897.
- [51] S. Mori, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, (1976), 2157.
- [52] H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilliox, *J. Chim. Phys.*, 63, (1966), 1507.
- [53] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Physical Review Letters*, 56, 9, (1986), 930-933.
- [54] S. Zhanga, X. Yuana, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, H. Wanga, M. Schulze, A. Haug, H. Li, *Journal of Power Sources*, 205, (2012), 290-300.
- [55] X. Yuan, S. Zhang, S. Ban, C. Huang, H. Wang, V. Singara, M. Fowler, M. Schulze, A. Haug, K. A. Friedrich, R. Hiesgen, *Journal of Power Sources*, 205, (2012), 324-334.
- [56] R. Hiesgen, I. Wehl, S. Helmly, A. Haug, M. Schulze, A. Bauder, H. Wang, X. Yuan, K. A. Friedrich, *Journal of Electro analytical Chemistry*, 662, (2011), 240-250.
- [57] E. Aleksandrova, S. Hink, R. Hiesgen, E. Roduner, *J. Phys. Cond. Matter*, 23, (2011).
- [58] X. Yuana, S. Zhanga, H. Wanga, J. Wua, J. C. Suna, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, M. Schulze, A. Haug, *Journal of Power Sources*, 195, (2010), 7594-7599.

- 
- [59] R. Hiesgen, I. Wehl, E. Aleksandrova, E. Roduner, A. Bauder, K. A. Friedrich, *Int. J. Energy Res.*, 34, (2010), 1223-1238.
- [60] R. Hiesgen, E. Aleksandrova, G. Meichsner, I. Wehl, E. Roduner, K. A. Friedrich, *Electrochimica Acta*, 55, (2009), 423-429.
- [61] E. Aleksandrova, R. Hiesgen, D. Eberhard, K. A. Friedrich, T. Kaz, E. Roduner, *Chem. Phys. Chem.*, 8, 4, (2007).
- [62] E. Aleksandrova, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, (2007), 2735-2743.
- [63] D. W. v. Krevelen, P. J. Hoftyzer, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1972.
- [64] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.*, 8, (2006), 1509-1513.
- [65] X.Y. Huang, et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, (2006), 2346-2357.
- [66] D. A. Schiraldi, *Polym. Rev.*, 46, (2006), 315-327.
- [67] J. M. Fenton. *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*, Pacific Grove, CA, USA, 2007.
- [68] J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, 153, 6, (2006), A967-A974.
- [69] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasks, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, 51, (2006), 5746-5753.
- [70] W. Liu, D. Zuckerbrod, *J. Electrochem. Soc.*, 152, 6, (2005), A1165-A1170.
- [71] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 136-137, (2000), 149-160.
- [72] K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.*, 185, (2001), 29.
- [73] K. D. Kreuer, M. Ise, A. Fuchs, J. Maier, *J. Physique IV*, 10, (2000), 279.
- [74] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.*, 104, (2004), 4637.
- [75] P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.*, 152, (2005), E123.
- [76] T. J. Peckham, Steven Holdcroft, *Adv. Mater.*, 22, (2010), 4667-4690.
- [77] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, 197, (2002), 231.
- [78] B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, 42, (2009), 1873.
- [79] K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, 42, (2009), 1161.
- [80] A. Roy, M. Hickner, X. Yu, Y. Li, T. Glass, J. McGrath, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44, (2006), 2226.
- [81] H. Ghassemi, J. E. McGrath, T. A. Zawodzinski, *Polymer*, 47, 2006, 4132.
- [82] Y. Li, A. Roy, A. S. Badami, M. Hill, J. Yang, S. Dunn, J. E. McGrath, *J. Power*



- Sources, (2007), 172.
- [83] A. Roy, X. Yu, S. Dunn, J. E. McGrat, *J. Membr. Sci.*, 327, (2009), 118.
- [84] F. Schönberger, J. Kerres, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, (2007), 5237.
- [85] K. D., Kreuer, P. Colomban, Cambridge University Press, Cambridge, (1992), 474.
- [86] G. Hübner, E. Roduner, *J. Mater. Chem.*, 9, (1999), 409-418.
- [87] M. Zedda, Determination of membrane degradation products in the product water of polymer electrolyte membrane fuel cells using liquid chromatography mass spectrometry, Dissertation 2011.
- [88] M. Zedda, J. Türk, S. Peil, T.C. Schmidt, *Rapid communication in mass spectrometry*, 24, (2010), 3531-3538.
- [89] J. Lawrence, T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.*, 325, (2008), 633-640.
- [90] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 154, (2007), B652-B656.
- [91] V. S. Nanda, *J. Macromol. Phys.*, B18, (1980), 685.
- [92] B. M. E. Van Der Hoff, C. E. Gall, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A11, (1977), 1739
- [93] D. Gawin, F. Pesavento, B. A. Schrefler, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 192, (2003), 1731.
- [94] S. M. Bose, Y. Git, *Macromol. Theory Simul.*, 13, (2004), 453-473.
- [95] M. Guaita, O. Chiantore, M. P. Luda, *Macromolecules*, 24, (1991), 2198.
- [96] M. H. Yang, *Polym. Degrad. Stab.*, 78, (2002), 237.
- [96] T. Radiotis, G. R. Brown, *Pure Appl. Chem.*, A34, (1997), 743.
- [98] T. Koshiduka, T. Ohkawa, K. Takeda, *Polym. Degrad. Stab.*, (2003), 79, 1.
- [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* 06, 6, (2006), 413-424.
- [100] A. Panchenko, H. Dilger, E. Möller, T. Sixt, E. Roduner, *J. Power Sources*, 127, (2004), 325-330.
- [101] S. Mitov, Dissertation, Stuttgart, 2007.
- [102] S. Mori, H. G. Barth, H. G., *Size Exclusion Chromatography*, Springer, 1999.
- [103] S. Poche et al., *J. Chem. Educ.*, 76, (1999), 1534.
- [104] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 3. Aufl., Birkhauser Verlag, 2003.
- [105] J. Kerres, E. Roduner, *Wechselwirkungen*, Universität Stuttgart, Jahrbuch 2001, 52-68.
- [106] L. Zhang, S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.*, 153, (2006), 6, A1062-A1072.
- [107] F. Schönberger, Dissertation, Stuttgart 2008.

- 
- [108] S. S. Sheiko, *Advances in Polymer Science*, 151, (2000).
- [109] R. G. Winkler, J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Moller, P. Reineker, O. Marti, *Phys. Rev.*, 54, (1996), 8908.
- [110] D. Sarid, T. G. Ruskell, R. K. Workman, D. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 14, (1996), 864.
- [111] J. Tamayo, R. Garcia, *Appl. Phys. Lett.*, 71, (1997), 2394.
- [112] N. A. Burnham, O. P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, P. J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, H. M. Pollock, G. A. Briggs, *Nanotechnology* 8, (1997), 67.
- [113] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Electr. Chem. and Solid State Letters*, 9, 6, (2006), A299-A302.
- [114] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 153, (2006), 9, A1755-A1759.
- [115] M. Schuster, K. D. Kreuer, H. T. Anderson, J. Maier, *Macromolecules*, 40, (2007), 598-607.
- [116] D. Xing, J. Kerres, *Polym. Adv. Technol.*, 17, (2006), 591-597.
- [117] S. Mitov, O. Delmer, J. Kerres, E. Roduner, *Helvetica Chimica Acta*, 89, (2006), 10, 2354-2370.
- [118] K. Ikehata, M.G. El-Din, *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, (2006), 81-135.
- [119] J. Kerres, *Fuel Cells* 05, 5, (2005), 2.
- [120] Y. P. Patil, W. L. Jarrett, K. A. Mauritz, *J. Membr. Sci.*, 356, (2010), 1-2, 7-13.
- [121] H. L. Tang, M. Pan, F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, (2008), 4, 2671-2678.
- [122] A. B. Laconti, M. Hamdan, R. C. McDonald, *Handbook of Fuel Cell* 03, (2003), 647
- [123] D. Liu, S. Case, *J. Power Sources*, 162, (2006), 521.
- [124] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, (2006), 2346.
- [125] M. B. Satterfield, P. W. Majsztrik, H. Ota, J. B. Benziger, A. Bocarsly, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44, (2006), 2327.
- [126] <http://www.daimler.com>
- [127] M. Andrew, T. Mukandan, J. E. McGrath, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 19, (2004), 315.
- [128] J. Kerres, D. Xing, F. Schönberger, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, (2006), 2311-2326.
- [129] A. Guiotto, A. Calderan, P. Ruzza et al., *Current Medicinal Chemistry*, 12, (2005), 20, 2293-2315.

- 
- [130] J. Kerres et al., *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 3, (2000), 229-239.
- [131] T. Peckham, J. Schmeisser, M. Rodger, S. Holdcroft, *J. Mater. Chem.*, 17, (2007), 3255.
- [132] T. Peckham, J. Schmeissert, S. Holdcroft, *J. Phys. Chem. B*, 112, (2008), 2848.
- [133] S. J. Paddison, *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 4, (2001), 197.
- [134] R. Stewart, In *The Proton: Applications to Organic Chemistry*, Academic Press, Orlando, Florida, (1985), 134.
- [135] J. Fimrite et al., *Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells*, Springer, (2009), 123-155.
- [136] Q. Li, J. O. Jensen, C. Pan, V. Bandur, M. S. Nilsson, F. Schönberger, A. Chromik, M. Hein, T. Häring, J. Kerres, N. J. Bjerrum, *Fuel Cells*, 08, (2008), 3-4, 175-187.
- [137] D. I. MacDonald, J. R. Boyack, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14, (1969), 3.
- [138] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 143, (1996), 1225-1232.
- [139] Y. Oono, A. Sounai, M. Hori, *J. Electrochem. Soc.*, 154, 1, (2007), B72-B76.
- [140] T. S. Chung, *Polymer Engineering and Science*, 34, 5, (1994), 428-433.
- [141] R. Garcia, R. Perez, *Surface Science Reports*, 47, (2002), 197-301.
- [142] G. Reiter, G. Castelein, P. Hörner, G. Riess, J. Sommer, G. Floudas, *Eur. Phys. J., E* 2, (2002), 319.
- [143] S. Magonov, D. Reneker, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27, (1997), 175.
- [144] D. A. Chatfield, *Journal of Polymer Science*, 19, (1981), 601-618.
- [145] A. Collier et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, (2006), 1838-1854.
- [146] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, 15, (2003), 4896-4915
- [147] Membranes and electrodes for fuel cells as PEMEAs merges with E-TEK. *Fuel cell bulletin*, (2006), 2, 12-15.
- [148] A. Reiche, Sartorius HT-PEMFC membrane electrode assembly (abstracts 502 and 507), *The 2006 fuel cell seminar*, (2006).
- [149] R. Staudt, Development of polybenzimidazole-based high temperature membrane and electrode assemblies for stationary applications. 2006 Annual progress report.
- [150] D. Stolten, C. Wannek, H. Dohle, L. Blum, J. Mergel J, R. Peters, Strategy, status and outlook for HTPEFC development for APU application (abstract 162), *Fuel cell seminar 2007*.

- 
- [151] G. Hübner, J. Huslage, F. Seyfried, Volkswagen contribution to PBI membranes and fuel cells. Results kindly provided by the Volkswagen fuel cell research group, (2008).
- [152] J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.*, 26, (1993), 11, 593-598.

**9 Abkürzungsverzeichnis**

AFC	(Alkaline Fuel Cell) Alkalische Brennstoffzelle
AFM	(Atomic Force Microscopy) / Rasterkraftmikroskopie
AK	Arbeitskreis
Ar	Arylrest
BÜ	Basenüberschuss
BZ	Brennstoffzelle
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
DTU	Technical University of Denmark
EA	Elementaranalyse
ESR	Elektronenspinresonanz
FT	Fentons-Test
FT-IR	Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionsschicht
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IEC	(Ion-Exchange-Capacity) Ionenaustauschkapazität
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumkarbonat
MCFC	(Molten Carbonate Fuel Cell) Schmelzkarbonat Brennstoffzelle
MEA	(Membrane Electrode Assembly) Membran Elektroden Einheit
MWD	(Molecular Weight Distribution) Molekulargewichtsverteilung
n. Z.	steht für nach der Brennstoffzelle
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OCV	(Open Circuit Voltage) offene Zellspannung
PBI	Polybenzimidazol
PDI	Polydispersitätsindex

---

PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
PEPAFC	(Polymer Electrolyte Phosphoric Acid Fuel Cell) Polymer Elektrolyt Phosphorsäure Brennstoffzellen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SOFC	(Solid Oxide Fuel Cell) Oxidkeramische Brennstoffzelle
SPEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
SPEKK	sulfoniertes Polyetherketonketon
SPSU	sulfoniertes Polyethersulfon
SPTES	sulfoniertes Polythioethersulfon
SPTES	sulfoniertes Polythioethersulfon
SÜ	Säureüberschuss
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T <sub>SO<sub>3</sub>H</sub>	Abspaltungstemperatur des Sulfonsäure
UI-Kennlinie	Spannungs-Strom-Kennlinie