

**Polymer-Elektrolyt-Membranen:  
Untersuchungen zur Mikrostruktur und zu den  
Transporteigenschaften für Protonen und Wasser**

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

Vorgelegt von Martin Ise aus Chillán (Chile)

Hauptberichter: Prof. Dr. J. Maier  
Mitberichter: Prof. Dr. M. Mehring  
Tag der mündlichen Prüfung: 28.2.2000

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>4</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>7</b>
<b>2 Allgemeine Grundlagen</b>	<b>17</b>
2.1 Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) . . . . .	17
2.2 PEM-Brennstoffzellen . . . . .	24
2.3 Transportgleichungen der irreversiblen Thermodynamik	27
<b>3 Experimentelle Untersuchungen des Wassertransports</b>	<b>29</b>
3.1 Messung von elektroosmotischen Mitführungskoeffizien- ten mit elektrophoretischer Kernspinresonanz (ENMR)	29
3.1.1 Grundlagen der Kernspinresonanz . . . . .	29
3.1.2 Prinzip der ENMR-Messung . . . . .	34
3.1.3 Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses .	37
3.1.4 Experimenteller Aufbau . . . . .	41
3.1.5 Probenpräparation und Durchführung der Mes- sungen . . . . .	43
3.1.6 Ergebnisse und Diskussion . . . . .	48
3.2 Messung von H <sub>2</sub> O-Permeabilitäten . . . . .	56
3.2.1 Prinzip der Messung . . . . .	56
3.2.2 Experimentelle Durchführung . . . . .	57
3.2.3 Ergebnisse und Diskussion . . . . .	60

3.3	Vergleichende Diskussion der makroskopischen Transportparameter . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Analyse der Mikrostruktur</b>	<b>69</b>
4.1	Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) . . .	69
4.1.1	Grundlagen der Röntgenkleinwinkelstreuung .	69
4.1.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	71
4.1.3	Probenpräparation und Durchführung der Messungen . . . . .	72
4.1.4	Ergebnisse der Porod-Analyse . . . . .	76
4.2	Kanalgittermodelle . . . . .	82
4.2.1	Gleichungen zur Beschreibung der geometrischen Eigenschaften . . . . .	83
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Mikroskopische Modellierung der Transporteigenschaften</b>	<b>93</b>
5.1	Finite-Elemente-Berechnungen von Raumladungsprofilen und Protonenströmen . . . . .	93
5.1.1	Definition des Modells . . . . .	94
5.1.2	Die Finite-Elemente-Methode . . . . .	99
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	100
5.2	Hydrodynamische Modellierung der elektroosmotischen Mitführung . . . . .	111
5.2.1	Definition des Modells . . . . .	112
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	114

5.3	Diskussion weiterer Modelle aus der Literatur und möglicher weiterführender Modellierungsansätze . . . .	118
<b>6</b>	<b>Makroskopische Modellierung der Transporteigenschaften von PEM unter Brennstoffzellenbedingungen</b>	<b>123</b>
6.1	Das Modell . . . . .	123
6.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	131
6.2.1	Vollständige Membranhydratisierung . . . . .	131
6.2.2	Unvollständige Membranhydratisierung . . . .	138
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>147</b>
<b>8</b>	<b>Mathematischer Anhang</b>	<b>154</b>
8.1	Geometrie des Zylinderkanalgitters . . . . .	154
8.2	Optimierte H <sub>2</sub> O-Mitführungskoeffizienten $K_{h/o}$ . . . .	156
	<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>157</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>164</b>

## Kurzfassung

Im Vordergrund dieser Arbeit stehen Untersuchungen zum Protonen- und Wassertransport in Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM). Die Mikrostruktur dieser Systeme, die einen wichtigen Einfluß auf die Transporteigenschaften hat, wurde ebenfalls analysiert. Die beiden untersuchten Prototypmaterialien sind Nafion 117, ein aliphatisches perfluoriertes Polymer mit an Seitenketten angebondenen Sulfonsäuregruppen, und zu 65 % sulfoniertes PEEKK, ein aromatisches Polymer, bei dem Sulfonsäuregruppen direkt an Phenylringe im Polymerrückgrat gebunden sind. Ersteres ist das zur Zeit fast ausschließlich verwendete Elektrolyt-Material für Niedertemperaturbrennstoffzellen, letzteres möglicherweise ein kostengünstiges zukünftiges Substitut.

Aufgrund der starken Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit dieser Materialien vom Wassergehalt ist bei deren Anwendung in PEM-Brennstoffzellen eine optimale Membranbefeuchtung notwendig. Es wurden deshalb die für den Wassertransport in Polymer-Elektrolyt-Membranen relevanten Transportparameter (elektroosmotische Mitführungskoeffizienten und  $\text{H}_2\text{O}$ -Permeabilitäten) experimentell bestimmt.

Die elektroosmotische Mitführung in Polymer-Elektrolyt-Membranen wurde in dieser Arbeit erstmalig mit einem elektrophoretischen NMR-Experiment gemessen. Bei diesem wird in Abhängigkeit eines Protonenstroms durch die NMR-Probe eine Phasenverschiebung des Spin-Echo-Signals detektiert, die durch das Driften der  $^1\text{H}$ -Spins in einem Magnetfeldgradienten verursacht ist. Aus der Phasenverschiebung kann bei Kenntnis des Wassergehalts direkt der elektroosmotische Mitführungskoeffizient  $K_{drag}$  berechnet werden, der angibt, wie viele Wassermoleküle pro Proton beim gerichteten Protonentransport durch die Membran mitgeführt werden. Für den Temperaturbereich 300 - 350 K ergaben die Messungen bei gleichem Wassergehalt  $n = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_3\text{H}]$  bzw. gleichem Wasservolumenanteil jeweils kleinere Werte für 65 % sulfoniertes PEEKK ( $K_{drag} = 0,6 - 4,2$  für  $n = 9 - 40$ ) als für Nafion 117 ( $K_{drag} = 1,7 - 3,3$  für  $n = 6 - 21$ ).

Die Messungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Permeabilitäten  $P_h$  mit einer Linde-Permeationszelle ergaben für beide Membranen um etwa ein Größenordnung höhere als die aus  $^1\text{H}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten erwarteten Werte, so daß auf eine bei hohen  $n$ -Werten hauptsächlich konvektive  $\text{H}_2\text{O}$ -Permeation geschlossen wurde.  $P_h$  ist bei gleichem Wassergehalt in 65 % sulfoniertem PEEKK etwa um einen Faktor drei kleiner als in Nafion 117.

Zur Analyse der Mikrostruktur der beiden untersuchten Materialien wurden SAXS-Messungen für Proben mit verschiedenen Wassergehalten durchgeführt. Die Porod-Analyse der Streuintensitäten ergab größere innere Grenzflächen pro Volumen  $S/V$  und größere Sulfonsäureabstände für 65 %

sulfoniertes PEEKK ( $d_{SO_3H} \approx 0,9$  nm) als für Nafion 117 ( $d_{SO_3H} \approx 0,8$  nm). Aus der Lage der Ionomermaxima wurde die typische Längenskala der hydrophil-hydrophoben Entmischung ( $d = 4 - 8$  nm für Wasservolumenanteile  $\phi_w = 0,2 - 0,6$ ) ermittelt.

Es wurden aus den experimentell erhaltenen Größen ( $\phi_w$ ,  $d$  und  $S/V$ ) Kanalgittermo-  
delles berechnet, die für 65 % sulfoniertes PEEKK kleinere Kanaldurchmesser und eine stärkere Verzweigung der Kanalstruktur liefern als für Nafion 117.

Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode wurde das aufgrund der Dissoziation der Sulfonsäuregruppen entstehende Raumladungsprofil für ein zweidimensionales Modell mit diskreten  $SO_3^-$ -Plätzen aus einer modifizierten Poisson-Boltzmann-Gleichung berechnet. In Abhängigkeit vom Sulfonsäureabstand und von der dielektrischen Konstanten des absorbierten Wassers wurde die Absenkung der Protonenleitfähigkeit durch die räumlich inhomogene Verteilung der Protonen untersucht, weiterhin wurde der Einfluß der Säurestärke der Sulfonsäuregruppen analysiert.

Zur Modellierung der elektroosmotischen Mitführung wurde angenommen, daß  $K_{drag}$  als Summe der Anzahl von in der Hydrathülle gebundenen und von zusätzlich hydrodynamisch mitgeführten Wassermolekülen angesehen werden kann, wobei berücksichtigt werden muß, daß aufgrund von Protonentransferprozessen der Mitführungseffekt reduziert wird. Mit der vereinfachenden Annahme, daß sich die protonischen Ladungsträger in der Mitte eines sehr engen Kanals befinden, dessen Durchmesser deren Abstand entspricht, konnten elektroosmotische Mitführungskoeffizienten berechnet werden, die näherungsweise den experimentell bestimmten Werten entsprechen, wobei als Parameter der Hydratationsradius und die Dicke einer unbeweglichen Wasserschicht am Kanalrand verwendet wurden.

Die experimentell erhaltenen Transportparameter wurden für die makroskopische Modellierung der hydratisierten Membranen unter Brennstoffzellenbedingungen verwendet. Dabei wurden als treibende Kräfte gemäß der irreversiblen Thermodynamik die Gradienten im (elektro-)chemischen Potential der beweglichen Spezies ( $H^+$  und  $H_2O$ ) angesetzt, wobei auch Gesamtdruckgradienten berücksichtigt wurden. Es wurde eine Gleichung hergeleitet, mit der bei gegebener  $H_2O$ -Permeabilität der Gasdiffusionselektroden berechnet werden kann, welche Wassermengen mit den Reaktionsgasen der Membran zugeführt werden müssen, um die vollständige Membranhydratisierung zu erreichen. Für den Fall der nicht vollständigen Membranhydratisierung wurden Finite-Differenzen-Simulationen für 65 % sulfoniertes PEEKK (bei  $T = 300$  K und in Abhängigkeit von der Stromdichte) durchgeführt, aus denen Wasserkonzentrationsprofile und eine experimentellen Daten ähnliche  $U-I$ -Kennlinie berechnet wurden.



# 1 Einleitung und Problemstellung

Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) sind aufgrund ihrer Anwendung in PEM-Brennstoffzellen ein aktuelles Forschungsgebiet. In einer PEM-Brennstoffzelle, in der die chemische Reaktionsenergie der Reaktion  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  mit hohem Wirkungsgrad in elektrische Energie verwandelt wird, dient die Membran zur Trennung der Reaktanden und gleichzeitig zur Überführung der vom Wasserstoff stammenden Protonen von der Anode zur Kathode. Um den Innenwiderstand der Zelle gering zu halten, muß eine PEM eine sehr gute Protonenleitfähigkeit besitzen. Diese wird dadurch erreicht, daß an das Polymerrückgrat Säuregruppen gebunden werden, die die Membran hydrophil machen und in das von der Membran absorbierte Wasser eine hohe Konzentration von Protonen abspalten. Die Beweglichkeit dieser Protonen - und damit die Protonenleitfähigkeit - sind stark abhängig vom Wassergehalt der Membran. Um die Bedingungen für hohe Protonenleitfähigkeit einer PEM zu verstehen, ist es daher notwendig, die Wassertransporteigenschaften dieser Materialien zu quantifizieren und den Einfluß der Mikrostruktur sowie der Wechselwirkungen der beteiligten Spezies auf die Transportkoeffizienten für Protonen und Wasser zu analysieren.

Das Prinzip der Brennstoffzelle, mit zwei nachführbaren Reaktanden chemische Energie in elektrische Energie zu verwandeln, indem die Reaktanden nicht direkt umgesetzt werden, sondern ionische und elektronische Ladungsträger eines Reaktanden separat - erstere über einen Elektrolyt und letztere über einen elektronischen Leiter - zum anderen Reaktanden wandern, ist schon 1839 von William Grove beschrieben worden. Theoretisch kann die gesamte freie Reaktionsenthalpie der Zellreaktion in elektrische Energie verwandelt werden (der Wirkungsgrad ist nicht wie bei Wärmekraftmaschinen durch den Carnot-Wirkungsgrad beschränkt), in der Praxis gibt es aber Verluste an den Elektroden, im Elektrolyt und bei begrenzter Zufuhr der Reaktanden. Eine hoher Wirkungsgrad bei gleichzeitig geringer Degradation stellt daher hohe Anforderungen an die in einer Brennstoffzelle verwendeten Materialien und an den Zellaufbau. Verschiedene Typen von Brennstoffzellen und deren technischer Entwicklungsstand werden in [1] dargestellt. Die ersten technischen Anwendungen von PEM-Brennstoffzellen gab es in den sechziger Jahren (des 20. Jahrhunderts) für Raumfahrtprogramme, wobei sulfoniertes Polystyrol und



nachfolgend Perfluorosulfonsäure-Polymere als Membranmaterialien eingesetzt wurden [2]. In den neunziger Jahren sind die Anstrengungen, Brennstoffzellen zur Massenanwendung zu bringen, immer weiter verstärkt worden [3], es wird daher erwartet, daß sie für unsere Energieversorgung im 21. Jahrhundert eine wichtige Rolle spielen werden. Dabei liegt der Einsatzbereich für PEM-Brennstoffzellen eher bei kleineren Systemen (bis einige hundert kW) für dezentrale und insbesondere für mobile Anwendungen.

Die zur Zeit am häufigsten in PEM-Brennstoffzellen verwendeten Membranmaterialien sind perfluorierte Polymere mit an Seitenketten gebundenen Sulfonsäuregruppen wie Nafion<sup>®</sup> (Firma DuPont de Nemours) [4]. Bei Versuchen, nicht fluorhaltige PEM mit vergleichbaren Eigenschaften herzustellen, mußte festgestellt werden, daß die aliphatischen Anteile solcher Polymere, insbesondere tertiäre Kohlenstoffatome, unter Brennstoffzellenbedingungen keine ausreichende Langzeitstabilität besitzen [5]. Erst vor kurzem wurde gezeigt, daß auch sulfonierte polyaromatische Membranen wie sulfonierte Polyetherketone (z. B. sulfoniertes PEEKK, Firma Aventis Research & Technologies) eine hohe Protonenleitfähigkeit und gleichzeitig eine gute elektrochemische Beständigkeit aufweisen [6, 7, 8]. Vor allem wegen der kostengünstigeren Herstellung, aber auch aufgrund der besseren Umweltverträglichkeit (Möglichkeit zum Recycling bzw. im Vergleich zu perfluorierten Polymeren weniger problematische Verbrennung) sind sulfonierte Polyetherketone daher eine interessante Alternative zu perfluorierten Materialien. Um beurteilen zu können, unter welchen Bedingungen Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen vergleichbare Leistungsdichten wie perfluorierte Membranen in PEM-Brennstoffzellen liefern, sind vergleichende Untersuchungen der Transporteigenschaften beider Materialien notwendig. Hierzu und zum mikroskopischen Verständnis der Transporteigenschaften soll diese Arbeit einen Beitrag leisten.

Für Nafion existiert bereits eine sehr große Anzahl von Untersuchungen in der Literatur (ca. 4000 Arbeiten mit "Nafion" als Stichwort in den Chemical Abstracts). Andererseits sind über sulfonierte PEEKK-Membranen bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht worden: In den Arbeiten von Kreuer, Dippel und Maier [6] sowie von Kreuer [7] wurden Absorptionsisothermen, Protonenleitfähigkeiten

und  $^1\text{H}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten von sulfoniertem PEEKK und Nafion bestimmt. In der Arbeit von Casagrande [9] wurde eine strukturelle Charakterisierung von sulfoniertem PEEKK durchgeführt. Die Membraneigenschaften von sulfoniertem PEEKK und Nafion unter Brennstoffzellenbedingungen wurden von Kreuer [10] mit Finite-Differenzen-Simulationen untersucht. Für sulfoniertes PEEKK wurden von Bender Untersuchungen des Verhaltens unter Brennstoffzellenbedingungen [11] und Messungen der dielektrischen Konstanten, der Wasserstoffpermeation und der Reaktionskinetik an der Kathode [12] durchgeführt.

Die Fragestellungen, die in dieser Arbeit vergleichend für Nafion und sulfoniertes PEEKK untersucht wurden mit dem Ziel, ein genaueres Verständnis der Struktur- und Transporteigenschaften beider Materialien zu erreichen, werden in den folgenden fünf Abschnitten beschrieben. Dabei werden jeweils die Problemstellung, bereits in der Literatur beschriebene Untersuchungen und der in dieser Arbeit behandelte Lösungsansatz vorgestellt:

#### 1.) Elektroosmotische Mitführung:

Ein Protonenstrom durch eine PEM führt aufgrund der Hydratation der Protonen zu einem Wasserfluß in die gleiche Richtung, dieser Effekt wird als elektroosmotische Mitführung bezeichnet. Unter Brennstoffzellenbedingungen führt dies zu einer Abnahme der Wasserkonzentration an der Anode, so daß der Widerstand der Membran ansteigt und damit der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle sinkt. Es ist daher wichtig, die Größe des elektroosmotischen Mitführungseffektes zu bestimmen, um die Wasserkonzentration in der Membran, die zusätzlich von der Wasseraktivität an den Elektroden und von der Diffusion bzw. Permeation von Wasser in der Membran abhängt, gezielt regulieren zu können.

Der elektroosmotische Mitführungskoeffizient  $K_{drag}$  (engl. electroosmotic drag coefficient) ist definiert als die Anzahl der Wassermoleküle, die pro Proton durch die Membran mitgeführt werden, falls der Gradient der Wasserkonzentration in der Membran verschwindet. Für Nafion-Membranen sind verschiedene Methoden zur Messung von  $K_{drag}$  angewendet worden, die Meßergebnisse zeigen allerdings eine große Streuung.

LaConti, Fragala und Boyack [13] legten einen konstanten Strom an die Zelle  $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid 0,1 \text{ m HCl} \mid \text{Nafion-Membran} \mid 0,1 \text{ m HCl} \mid \text{AgCl}$

| Ag an und maßen das durch Protonenstrom mitgeführte Volumen mit Kapillaren. Sie stellten einen linearen Anstieg von  $K_{drag}$  von 0 (im trockenen Zustand) bis 4 - 5 (im voll hydratisierten Zustand) für Nafion-Membranen mit Äquivalentgewichten von 1150 bis 1275 g/(mol -SO<sub>3</sub>H) fest und fanden keine Temperaturabhängigkeit. Verschiedene Wassergehalte erhielten sie durch Variation der Temperatur bei der Vorbehandlung der Membranen in flüssigem H<sub>2</sub>O. Zawodzinski, Derouin, Radzinski, Sherman, Smith, Spinger und Gottesfeld [14] verwendeten eine ähnliche Methode mit Pd/H-Elektroden und erhielten  $K_{drag} = 2,5$  für eine voll hydratisierte Nafion 117-Membran (Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe  $n = 22$ , Äquivalentgewicht 1100 g/(mol -SO<sub>3</sub>H)) bei 300 K. Für eine Membran, die nur 11 Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe enthielt, weil sie vor der Messung bei 105 °C getrocknet wurde, erhielten sie  $K_{drag} = 0,9$ . Fuller und Newman [15] bestimmten den elektroosmotischen Mitführungseffekt in Nafion 117 mit einer H<sub>2</sub>O-Konzentrationszelle. Sie erhielten  $K_{drag} \approx 1,4$  (für  $n = 5$  bis 14) und eine Abnahme auf  $K_{drag} = 0$  für eine trockene Membran aus ihrer Anpassung der bei 25 °C gemessenen Daten. Mit der gleichen Meßmethode erhielten Zawodzinski, Davey, Valerio und Gottesfeld  $K_{drag} = 1,0$  für  $n < 14$  [16]. Mit der Strömungspotential-Methode maßen Xie und Okada  $K_{drag} = 2,6$  für eine vollständig hydratisierte Nafion 117-Membran [17]. Ren, Henderson und Gottesfeld [18] stellten vor kurzem eine Methode zur Messung der elektroosmotischen Mitführung in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle vor, sie erhielten für eine vollständig hydratisierte Nafion 117-Membran einen Anstieg von  $K_{drag}$  als Funktion der Temperatur von 1,9 bei 15 °C auf 5,1 bei 130 °C. Diese Liste mit teilweise widersprüchlichen Resultaten könnte noch verlängert werden (s. Referenzen in [13] - [18]).

In dieser Arbeit wurde die Methode der elektrophoretischen Kernspinresonanz [19] erstmalig verwendet, um elektroosmotische Mitführungskoeffizienten in PEM zu bestimmen. Mit dieser Methode wurde  $K_{drag}$  für Nafion und sulfoniertes PEEKK als Funktion des Wassergehaltes und als Funktion der Temperatur gemessen.

In einer Arbeit von Breslau und Miller [20] wird versucht, elektroosmotische Mitführungskoeffizienten, die für verschiedene Ionen in PEM gemessen wurden, mit einem hydrodynamischen Modell zu interpretieren. Ein ähnlicher Ansatz, der zusätzlich Protonentransferprozesse berücksichtigt, wird in dieser Arbeit als Funktion vom

Wassergehalt und von der Temperatur ausgewertet und im Vergleich mit den experimentell für Nafion und sulfoniertes PEEKK bestimmten elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten diskutiert.

## 2.) H<sub>2</sub>O-Permeation:

Wenn in einer PEM-Brennstoffzelle durch den elektroosmotischen Mitführungseffekt und die Bildung von Reaktionswasser ein Gradient im chemischen Potential von Wasser entsteht, führt dieser zu einem Wasserrücktransport von der Kathode zur Anode, der als H<sub>2</sub>O-Permeation durch die PEM bezeichnet wird. Um das Hydratationsverhalten einer PEM quantitativ zu verstehen, muß deshalb auch die H<sub>2</sub>O-Permeabilität bestimmt werden.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, einen Gradient des chemischen Potentials von H<sub>2</sub>O in einer PEM einzustellen, z. B. durch unterschiedliche Gesamtdrücke oder durch verschiedene Wasserpartialdrücke auf beiden Seiten der Membran (vgl. Kap. 2). Für hohe Wassergehalte der Membran muß diese im Kontakt mit flüssigem H<sub>2</sub>O sein, so daß sich die Messung des Wasserflusses aufgrund einer Gesamtdruckdifferenz zwischen zwei durch die Membran getrennten, mit flüssigem Wasser gefüllten Kammern anbietet (Linde-Permeationszelle, s. Kap. 3.2), um die H<sub>2</sub>O-Permeabilität, die in diesem Fall auch als hydrodynamische Permeabilität bezeichnet wird, zu messen.

Für Nafion wurden H<sub>2</sub>O-Permeabilitäten mit einer Linde-Permeationszelle als Funktion des Wassergehaltes und der Temperatur von LaConti et al. [13] bestimmt. Sie geben eine lineare Zunahme der hydrodynamischen Permeabilität mit der absorbierten Wassermasse pro Masse der trockenen Membran an, aus den angegebenen Daten wurde eine Aktivierungsenthalpie von 160 meV berechnet.

In dieser Arbeit wurde eine Linde-Permeationszelle aufgebaut, mit der Permeationsmessungen für Nafion und sulfoniertes PEEKK bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Die Ergebnisse werden zusammen mit den elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten und mit Literaturdaten für die Protonenleitfähigkeit zur Berechnung der Onsager-Transportkoeffizienten (s. Kap. 2) verwendet, welche anschließend für die makroskopische Modellierung des Wassertransports in einer PEM-Brennstoffzelle eingesetzt werden. Weiterhin werden die Permeationsdaten mit H<sub>2</sub>O-Selbstdiffusionskoeffizienten und H<sup>+</sup>-Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten aus der Literatur verglichen.

### 3.) Mikrostruktur:

Um die Transporteigenschaften einer hydratisierten PEM zu verstehen, ist es notwendig, die Mikrostruktur des Materials zu kennen. Da die Ionomere sehr hydrophile Sulfonsäuregruppen und ein eher hydrophobes Polymerrückgrat besitzen, kommt es zu einer hydrophil-hydrophoben Entmischung auf der Nanometerskala. Die Größe und Vernetzung der in den Membranen gebildeten hydrophilen Bereiche bestimmt die Anzahl und die Eigenschaften von Transportwegen für Wassermoleküle und protonische Ladungsträger, wobei sowohl rein geometrische Einschränkungen (gegenüber dem Transport in flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$ ) als auch Effekte, die durch die chemische Wechselwirkung von Wassermolekülen mit den Sulfonsäuregruppen und dem Polymerrückgrat bedingt sind, berücksichtigt werden müssen.

In einer oft zitierten Arbeit von Gierke, Munn und Wilson [21] wurde aufgrund der Analyse von Kleinwinkelröntgenstreuendaten ein Strukturmodell für Nafion-Membranen vorgeschlagen, bei dem Wassercluster mit einem Durchmesser von ca. 2 - 4 nm auf einem kubischen Gitter sitzen und durch Kanäle von ca. 1 nm Durchmesser verbunden werden. Der Durchmesser der Verbindungskanäle, der für die Transporteigenschaften wesentlich ist, wird in diesem Modell nicht abgeleitet, sondern ad hoc angenommen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Gebel und Lambard [22] wurde gezeigt, daß für Nafion-Membranen eine zusätzliche Information aus der Streuintensität für relativ große Streuvektoren (bezogen auf den Ionomer-Peak) erhalten werden kann, nämlich das Verhältnis von innerer Grenzfläche und Volumen, das mit der Porod-Analyse [23] bestimmt wird.

Sulfoniertes PEEKK hat ein weniger hydrophobes Rückgrat als Nafion, und ein weiterer Unterschied der beiden Materialien darin, daß bei sulfoniertem PEEKK die Sulfonsäuregruppen nicht an Seitenketten, sondern an der linearen Polymerkette gebunden sind (vgl. Abb. 2.1, S. 17). In [9] wurde anhand von Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimenten gezeigt, daß trotz dieser Unterschiede auch in sulfoniertem PEEKK eine hydrophil-hydrophobe Entmischung vorliegt, es wurde jedoch keine Porod-Analyse durchgeführt, da die Daten mit einer Kratky-Kamera gemessen wurden und daher bei den größten Streuvektoren keine gute Statistik erzielt werden konnte.

In dieser Arbeit wurden deshalb Kleinwinkelröntgenstreuexperimenten-

te mit hohen Streuintensitäten am Hasylab (Hamburger Synchrotron Labor) durchgeführt, um für sulfonierte PEEKK- und für Nafion-Membranen die Kleinwinkelstreuung und v. a. die innere Grenzfläche pro Volumen als Funktion des Wassergehaltes zu bestimmen. Weiterhin wurde ein Strukturmodell entwickelt, daß von einem kubischen Kanalgitter als Grundstruktur ausgeht und das drei Parameter (Kanal Durchmesser, Gitterkonstante und die Anzahl von Kanälen pro Gitterpunkt) enthält, die aus drei experimentell zugänglichen Größen (Wasservolumenanteil, Lage der Ionomer-Peaks und innere Grenzfläche pro Volumen) ermittelt werden. Dieses Modell verwendet im Gegensatz zu den bisher in der Literatur verwendeten Modellen (s. [22] und darin zitierte Arbeiten) alle relevanten experimentellen Ergebnisse und definiert eindeutig die Vernetzung der hydrophilen Bereiche, die für den Transport von protonischen Ladungsträgern und Wassermolekülen wesentlich sind.

#### 4.) Raumladungseffekte:

Für die Protonenleitfähigkeit ist neben der Geometrie der Mikrostruktur einer hydratisierten PEM und der Konzentration sowie der Säurestärke der Sulfonsäuregruppen die Coulomb-Wechselwirkung der dissoziierten Protonen mit den räumlich fixierten  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen entscheidend. Da die Sulfonsäuregruppe sehr sauer ist (in Nafion sogar annähernd supersauer [24]), sind die meisten  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen dissoziiert, aber die freien protonischen Ladungsträger halten sich bevorzugt in der Nähe einer Gegenladung auf, weil die elektrostatische Anziehung durch die Hydrathüllen nur teilweise abgeschirmt wird. Die Beweglichkeit der protonischen Ladungsträger wird deshalb vom mittleren nächsten Nachbarabstand der Sulfonsäuregruppen, der sich aus der Anzahl von Sulfonsäuregruppen pro innerer Grenzfläche ergibt, beeinflusst.

Diese Situation, in der Raumladungen innerhalb der Membran entstehen, kann näherungsweise mit einem Poisson-Boltzmann-Ansatz [25] beschrieben werden. In der Literatur wurden bisher nur Modelle mit einer homogenen Flächenladungsdichte, die einer Anzahl von  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen pro Fläche entspricht, untersucht [26]. In diesem Fall wird aber nicht berücksichtigt, daß die protonischen Ladungsträger eine Energiebarriere überwinden müssen, um von einer  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe zur nächsten zu gelangen.

In dieser Arbeit wurde deshalb eine Variation der Flächenladungs-

dichte entlang eines Wasserkanals betrachtet und für diesen Fall eine modifizierte Poisson-Boltzmann-Gleichung mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode [27] gelöst, um die lokalen  $H^+$ -Konzentrationen zu bestimmen. Um den Rechenaufwand zu begrenzen, wurde ein formal zweidimensionales System untersucht. Mit der Annahme, daß die lokale Protonenleitfähigkeit proportional zur lokalen  $H^+$ -Konzentration ist, wurde dann die Protonenleitfähigkeit des gesamten Kanals durch Lösung der Kontinuitätsgleichung für den protonischen Ladungsfluß ebenfalls mit der Finite-Elemente-Methode bestimmt (vgl. [28]) und mit der Protonenleitfähigkeit, die sich für eine homogene Verteilung der Protonen ergeben würde, verglichen. Es wurde für dieses Modell der Einfluß des Sulfonsäureabstands und der dielektrischen Konstanten des absorbierten Wassers untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluß der Säurestärke der Sulfonsäuregruppen analysiert.

#### 5.) Eigenschaften von PEM unter Brennstoffzellenbedingungen:

Die experimentell bestimmten Transportparameter von PEM (Protonenleitfähigkeit,  $H_2O$ -Transportkoeffizient und elektroosmotischer Mitführungskoeffizient) können verwendet werden, um die Eigenschaften unter PEM-Brennstoffzellenbedingungen zu berechnen bzw. zu simulieren. In der Literatur existieren verschiedene Arbeiten über die Modellierung von Brennstoffzellen mit Nafion-Membranen, bei denen die Transporteigenschaften der Membran mit unterschiedlicher Genauigkeit beschrieben werden:

In einem eindimensionalen Modell von Springer, Zawodzinski und Gottesfeld [29] werden die Transportparameter als Funktion des Wassergehaltes verwendet. Allerdings wird der Wasserrücktransport von der Kathode zur Anode als reiner Diffusionsprozeß im Gradient der  $H_2O$ -Konzentration angenommen, ein konvektiver Wasserrücktransport und die Möglichkeit eines Gesamtdruckgradienten als treibende Kraft für den Wasserrücktransport werden nicht berücksichtigt. Die Verringerung des Wassergehalts an der Anode aufgrund der elektroosmotischen Mitführung wird mit diesem Modell deshalb überschätzt.

Ein ähnliches Modell ist das von Fuller und Newman [30], wobei dort die Transportgleichungen aus den Gleichungen der irreversiblen Thermodynamik abgeleitet werden und deshalb präziser sind als im Modell von Springer et al., aber ähnliche Resultate liefern. Das Modell von Fuller und Newman ist zweidimensional und erlaubt zusätzlich die Untersuchung des Wärmetransports. Der Ansatz dieses Modells

für die PEM wird auch in der Arbeit von Wöhr, Bolwin, Schnurnberger, Neubrandt, Fischer und Eigenberger [31] verwendet, in der auch eine Anordnung (“Stack”) von vier in Serie geschalteten PEM-Brennstoffzellen untersucht wird.

In dem eindimensionalen Modell von Bernardi und Verbrugge [32] wird dagegen ein konstanter Wassergehalt in der Membran angenommen, der Wassertransport durch die Membran wird als Funktion von  $K_{drag}$  und vom Gesamtdruckgradient berechnet. Mit diesem Modell können  $U$ - $I$ -Kennlinien von PEM-Brennstoffzellen mit hohen Leistungsdichten gut angepaßt werden, ein konstanter Wassergehalt ist aber nur bei einer optimierten Wasserzufuhr zur Membran realistisch. In der Arbeit von Mosig [33] wird ein vollständig dreidimensionales Modell für einen Brennstoffzellen-Stack untersucht, für die Membran wird darin das Modell von Bernardi und Verbrugge übernommen.

Simulationen des Verhaltens von sulfonierten PEEKK-Membranen unter Brennstoffzellenbedingungen wurden von Kreuer [10] mit einem ähnlichen Modell wie von Springer et al. durchgeführt. Da in diesem Modell ein Wasserrücktransport von der Kathode zur Anode, der den elektroosmotischen Mitführungskoeffizient ausgleicht, nur durch eine starke Abnahme des Wassergehaltes in Richtung der Anode entstehen kann, was (insbesondere für PEEKK-Membranen) zu einer deutlichen Verschlechterung der Leitfähigkeit führt, können die experimentell gemessenen Kennlinien mit diesem Modell nur unter sehr speziellen Randbedingungen, die einen genügend hohen Wassergehalt an der Anode gewährleisten, reproduziert werden.

In dieser Arbeit wird deshalb ein Modell vorgeschlagen, das aus Gleichungen der irreversiblen Thermodynamik abgeleitet wird und im Gegensatz zu anderen Arbeiten berücksichtigt, daß durch die Bildung des Reaktionswassers an der Kathode ein Gesamtdruckgradient in der Membran entsteht, der zu einem erhöhten Wasserrücktransport und damit zu einer deutlich besseren Protonenleitfähigkeit der Membran führen kann. Für dieses Modell werden die Randbedingungen ermittelt, die eine optimierte Befeuchtung der Membran ermöglichen, und es werden Finite-Differenzen-Simulationen für eine sulfonierete PEEKK-Membran beschrieben.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kap. 2 werden die für das Verständnis der weiteren Kapitel notwendigen allgemeinen Grundlagen der Untersuchung von Polymer-Elektrolyt-Membranen darge-



stellt. In Kap. 3 werden die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen des Wassertransports (Messungen zur Bestimmung der elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten mit elektrophoretischer Kernspinresonanz und Messungen der H<sub>2</sub>O-Permeabilität) beschrieben und im Vergleich mit weiteren Transportparametern diskutiert. Kap. 4 beschreibt Kleinwinkelröntgenstreuexperimente zur Analyse der Struktureigenschaften und deren Auswertung mit Kanalgittermodellen. In Kap. 5 werden die oben genannten Aspekte der mikroskopischen Modellierung der Transporteigenschaften untersucht und weitere unter Berücksichtigung von Modellansätzen aus der Literatur diskutiert. Die makroskopische Modellierung der Transporteigenschaften von PEM unter Brennstoffzellenbedingungen wird in Kap. 6 beschrieben. Schließlich werden in Kap. 7 die wichtigsten Aussagen dieser Arbeit zusammengefaßt und es wird ein Ausblick über mögliche weiterführende Untersuchungen gegeben.

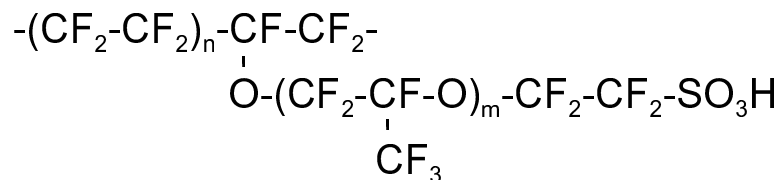
## 2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel notwendige Grundlagen dargestellt, wobei zunächst die bereits aus der Literatur bekannten Eigenschaften der untersuchten Materialien, danach deren Anwendung in Brennstoffzellen und schließlich die makroskopischen Transportgleichungen für die Beschreibung des gerichteten Protonen- bzw. Wasser-Transportes in diesen Systemen beschrieben werden. Die Darstellung der theoretischen und experimentellen Grundlagen für die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln.

### 2.1 Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM)

Organische Polymere mit Seitengruppen, die Ionen abspalten können, werden als Ionomere bezeichnet. (Bei einem sehr hohen Anteil von ionischen funktionellen Gruppen spricht man von Polyelektrolyten.) Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) sind Membranen, die aus Ionomeren bestehen. In dieser Arbeit wurden die in Abb. 2.1 dargestellten Ionomere untersucht.

a) Nafion:



b) sulfoniertes PEEKK:

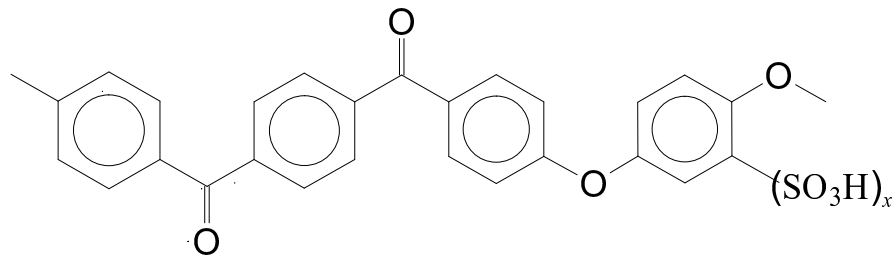


Abbildung 2.1: *Strukturformeln der untersuchten Ionomere. a) Nafion, b) sulfoniertes PEEKK, nur ein Bruchteil  $x$  der Monomere enthält eine Sulfonsäuregruppe.*

Nafion ist ein Perfluorosulfonsäure-Polymer, dessen Polymerrückgrat dem Polymer Polytetrafluorethylen (auch als PTFE oder Teflon bezeichnet) entspricht. Die Sulfonsäuregruppen hängen an flexiblen, ebenfalls fluorierten Seitenketten, wobei  $n = 5 - 11$  und  $m = 1$  ist [4] (s. Abb. 2.1). Nafion wurde in den sechziger Jahren von der Firma DuPont de Nemours (USA) entwickelt und vielfach für die Chlor-Alkali-Elektrolyse, aber auch in PEM-Brennstoffzellen und für die  $H_2O$ -Elektrolyse eingesetzt. Die Synthese von Nafion, für die eine relativ aufwendige Fluor-Chemie benötigt wird, ist in [4] skizziert. In dieser Arbeit wurden von DuPont de Nemours gelieferte Nafion-Membranen untersucht.

Sulfoniertes PEEKK hat im Gegensatz zu Nafion ein polyaromatisches Rückgrat, in dem pro Wiederholeinheit vier Phenyl-Ringe über jeweils zwei Ether- und zwei Keto-Bindungen verknüpft sind. Durch die elektronenschiebende Wirkung der Ether-Bindungen kann der dazwischen liegende Phenyl-Ring von PEEKK in Oleum (rauchender Schwefelsäure) direkt durch eine elektrophile Substitutionsreaktion mit  $SO_3$  sulfoniert werden [34], wobei der Sulfonierungsgrad von der Reaktionsdauer und -temperatur abhängt. Das gebildete Ionomer ist löslich in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), so daß durch Aufgießen der Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels Membranen hergestellt werden können, die wiederum in NMP auflösbar sind. Die Präparation von sulfonierten PEEKK-Membranen ist daher wesentlich weniger aufwendig und deshalb viel kostengünstiger als bei perfluorierten Membranen, und es besteht die Möglichkeit des Recyclings für das Ionomer. Die in dieser Arbeit untersuchten sulfonierten PEEKK-Membranen wurden von der Firma Aventis Research & Technologies (Frankfurt am Main) präpariert und zur Verfügung gestellt.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Ionomeren ist das Äquivalentgewicht  $M_{Ion}$ , definiert als die Molmasse pro ionische Gruppe des Polymers. Für Nafion entspricht das Äquivalentgewicht den ersten beiden Ziffern in der Membranbezeichnung multipliziert mit 100 g/mol, für die in dieser Arbeit untersuchten Membranen mit der Bezeichnung Nafion 117 ist also  $M_{Ion} = 1100$  g/mol. Die letzte Ziffer steht für die Dicke im trockenen Zustand geteilt durch  $25 \mu m$ , die für Nafion 117 somit  $175 \mu m$  für beträgt. Die Sulfonierung der untersuchten PEEKK-Membranen beträgt 65% ( $x = 0,65$  in Abb. 2.1), woraus sich  $M_{Ion} = 685$  g/mol ergibt, die Dicke ist im trockenen Zustand ca.  $35 \mu m$ . Die Dichte  $\rho_{Ion}$  der Ionomermembranen im trockenen Zu-

stand wurde für Membranstücke, die bei 150 °C im Vakuum sechs Stunden getrocknet wurden, mit einem AccuPyc 1330 Pyknometer der Firma micromeritics als  $\rho_{Ion} = 2,12 \text{ g/cm}^3$  für Nafion 117 und  $\rho_{Ion} = 1,36 \text{ g/cm}^3$  für 65 % sulfoniertes PEEKK bestimmt.<sup>1</sup>

Bei der Absorption von Wassermolekülen in PEM wird Hydratationsenergie gewonnen, deshalb quellen diese in Gegenwart von Wasser, bis das chemische Potential von H<sub>2</sub>O in der Membran und in der Umgebung gleich sind. Abb. 2.2 zeigt die Wasseraufnahme von Nafion 117 und von 62 % sulfoniertem PEEKK bei 300 K als Funktion der Wasseraktivität, die aus dem Quotient des Wasserpartial-

<sup>1</sup>In dieser Arbeit werden oft die Einheiten g, cm, l, bar und meV (= 96,4853 J/mol) verwendet, weil diese in der Literatur über Brennstoffzellenmaterialien wesentlich häufiger auftreten (z. B. Stromdichten in A/cm<sup>2</sup>) als die entsprechenden Einheiten des Système International d'Unités (SI). Dem Vorteil der besseren Anschaulichkeit und Vergleichbarkeit steht als Nachteil die schwierigere Berechnung der Einheiten von aus den angegebenen Größen kombinierten Ausdrücken gegenüber, die Umrechnung in SI-Einheiten kann aber fast immer (außer im Fall von meV) durch Multiplikation mit Potenzen von 10 erfolgen.

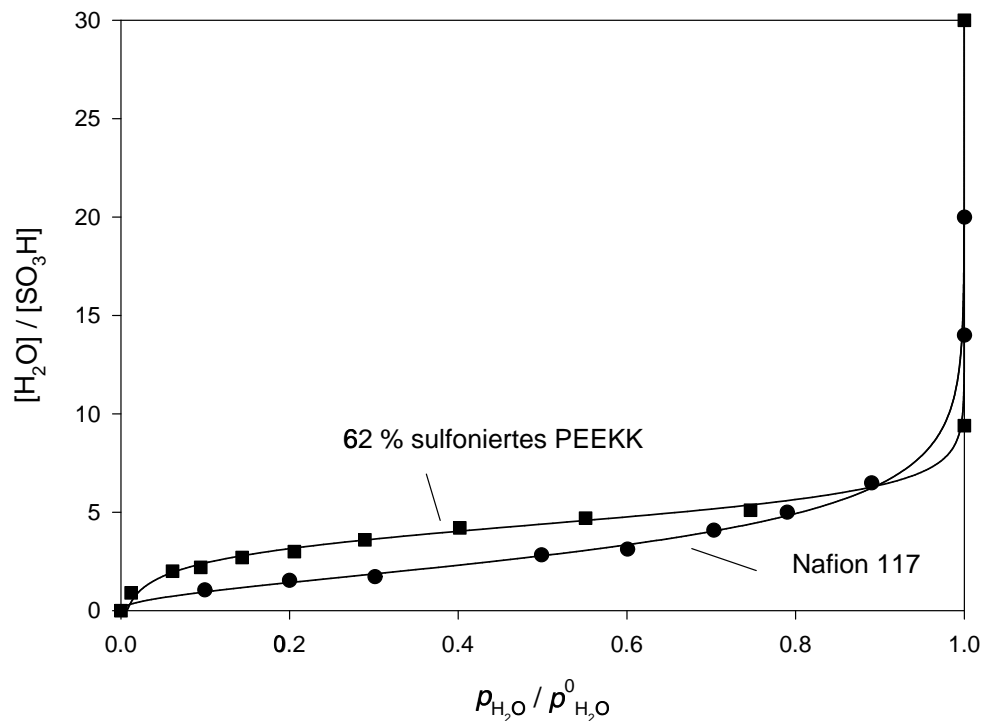


Abbildung 2.2: Absorptionsisothermen für Nafion 117 und für 62 % sulfoniertes PEEKK bei  $T = 300 \text{ K}$  [7].

drucks  $p_{H_2O}$  und des Sättigungswasserpartialdrucks  $p_{H_2O}^0$  berechnet wurde [7]. Man spricht von Absorptionsisothermen, da die Daten bei konstanter Temperatur aufgenommen wurden. Der Wassergehalt einer PEM wird in dieser Arbeit (wie in Abb. 2.2) häufig als  $n = [H_2O]/[SO_3H]$  angegeben, wobei  $[X]$  die molare Konzentration der Spezies X ist.  $[SO_3H]$  ist gewöhnlich auf alle Sulfonsäuregruppen der Probe bezogen, lediglich in Kap. 5.1 wird ausdrücklich zwischen dissoziierten und nicht dissoziierten Sulfonsäuregruppen unterschieden. Da das Volumen pro 1 Mol Sulfonsäuregruppen  $V_{Ion}^{mol} = M_{Ion}/\rho_{Ion}$  für Nafion 117 und von 65 % sulfoniertes PEEKK fast gleich ist, ergeben sich unter der Annahme, daß sich das Ionomer- und das Wasservolumen addieren, für gleiche  $n$ -Werte auch näherungsweise gleich Wasservolumenanteile.

Bei Wasseraktivitäten bis ca. 0,8 werden bis zu fünf Wassermoleküle pro Sulfonsäure absorbiert, die zunächst die Sulfonsäuregruppen bzw. im dissoziierten Zustand  $-SO_3^-$  und  $H^+$  hydratisieren. Das chemische Potential dieser Wassermoleküle ist gegenüber flüssigem  $H_2O$  abgesenkt, die Bindungsenergie kann aus  $|k_B T \ln(p_{H_2O}/p_{H_2O}^0)|$  mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und der absoluten Temperatur  $T$  abgeschätzt werden (ca. 60 meV bei  $(p_{H_2O}/p_{H_2O}^0) = 0,1$  und  $T = 300$  K). Nafion nimmt bei geringen Wasseraktivitäten ca. 1 - 2 Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe weniger auf als sulfoniertes PEEKK, was vermutlich durch teilweise hydrophile Anteile (v. a. Keto-Gruppen) im PEEKK-Rückgrat begründet ist. Es muß allerdings beachtet werden, daß auch die unterschiedliche Säurestärke der Sulfonsäuregruppen, die in Nafion saurer sind als in sulfoniertem PEEKK, sowie möglicherweise bei der Membrantrocknung unter  $H_2O$ -Abspaltung auftretende Prozesse (Kokondensation der Sulfonsäuregruppen und evtl. in sulfoniertem PEEKK eine teilweise Vernetzung der Phenyl-Ringe über  $SO_2$ -Gruppen) zu den beobachteten Unterschieden der primären Hydratation beitragen können. Für höhere Wasseraktivitäten als 0,8 erfolgt dann ein relativ steiler Anstieg des Wassergehalts auf  $n = 14$  für Nafion und  $n = 10$  für sulfoniertes PEEKK beim Sättigungswasserpartialdruck, in diesem Bereich ist die mittlere chemische Bindungsenergie der Wassermoleküle nur gering.

Die für  $p_{H_2O}/p_{H_2O}^0 = 1$  bzw. für die Wasseraktivität  $a_{H_2O} = 1$  in Abb. 2.2 dargestellten höheren  $n$ -Werte stellen sich ein, wenn die Membranen von flüssigem  $H_2O$  umgeben sind und zuvor wie in Tab. 2.1 angegeben standardisiert wurden. Die Quellung in flüssigem

Tabelle 2.1: *Standard-Vorbehandlung der PEM*

Material	Vorbehandlung der Membran	Wassergehalt der Membran
Nafion 117	1 Std. in 5 m HNO <sub>3</sub> kochen, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C waschen	$n = 20-21$
62 % bzw. 65 % sulf. PEEKK	1 Std. in dest. H <sub>2</sub> O bei 80 °C, 30 min in 1 m HNO <sub>3</sub> bei 60 °C, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C waschen	$n = 25-30$

H<sub>2</sub>O nimmt (bei gleicher Quelldauer) mit steigender Quelltemperatur zu [10], eine sehr starke Quellung beginnt bei der Glastemperatur, die für Nafion bei 140 °C, für 65 % sulfoniertes PEEKK dagegen schon bei ca. 80 °C liegt. Die Vorbehandlung in konzentrierter HNO<sub>3</sub> dient dazu, die Membranen (durch das Austauschen anderer Kationen gegen H<sup>+</sup>) in eine reine H<sup>+</sup>-Form zu überführen.

Für beide Materialien wurden Protonenleitfähigkeiten und <sup>1</sup>H-Selbstdiffusionskoeffizienten als Funktion des Wassergehalts und der Temperatur bestimmt [7].

Abb. 2.3 zeigt, daß die mit Impedanzspektrometrie gemessenen Protonenleitfähigkeiten mit dem Wassergehalt stark ansteigen. Ein wichtiger Unterschied zwischen Nafion und sulfoniertem PEEKK besteht darin, daß bei Nafion bereits bei Quellung im Sättigungswasserpartialdruck eine sehr hohe Protonenleitfähigkeit erreicht wird, während bei sulfoniertem PEEKK erst durch die Quellung in flüssigem H<sub>2</sub>O ebenso hohe Leitfähigkeitswerte möglich sind. Die maximale Leitfähigkeit von Nafion 117 wird in [14] als 0,1 S/cm bei  $n = 22$  und 30 °C angegeben.

Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Beziehung kann die Protonenleitfähigkeit in einen H<sup>+</sup>-Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient  $D_\sigma$  umgerechnet werden [35]:

$$D_\sigma = \sigma \frac{RT}{[\text{SO}_3\text{H}]F^2}, \quad (2.1)$$

wobei  $R$  die ideale Gaskonstante und  $F$  die Faraday-Konstante ist.

Dies erlaubt den Vergleich der Selbstdiffusion von protonischen Ladungsträgern mit den  $\text{H}_2\text{O}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten, die in guter Näherung den mit Feldgradienten-NMR bestimmten  $^1\text{H}$ -Diffusionskoeffizienten  $D_{1\text{H}}$  entsprechen. Abb. 2.4 zeigt, daß in beiden Materialien ähnliche Diffusivitäten für protonische Ladungsträger und Wassermoleküle vorliegen, wobei die Werte für sulfoniertes PEEKK bei gleichem Wassergehalt  $n$  jeweils niedriger sind als für Nafion. Qualitativ kann festgestellt werden, daß bei hohen Wassergehalten in beiden PEM  $D_\sigma$  größer ist als  $D_{1\text{H}}$ , was wie in flüssigen Säuren auf Protonentransferprozesse zurückgeführt wird, bei geringen Wassergehalten stellt sich jedoch wegen der Coulombwechselwirkung zwischen  $\text{H}^+$  und  $\text{SO}_3^-$  ein Verhältnis  $D_\sigma/D_{1\text{H}} < 1$  ein. Die Aktivierungsenthalpie der Diffusion steigt sowohl für protonische Ladungen als auch für Wassermoleküle aufgrund der Wechselwirkung mit den  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen bzw. dem Polymerrückgrat bei niedrigen Wassergehalten leicht an. Eine genauere Diskussion von  $D_{1\text{H}}$  und  $D_\sigma$  erfolgt in den Kapiteln 3.3 und 5.

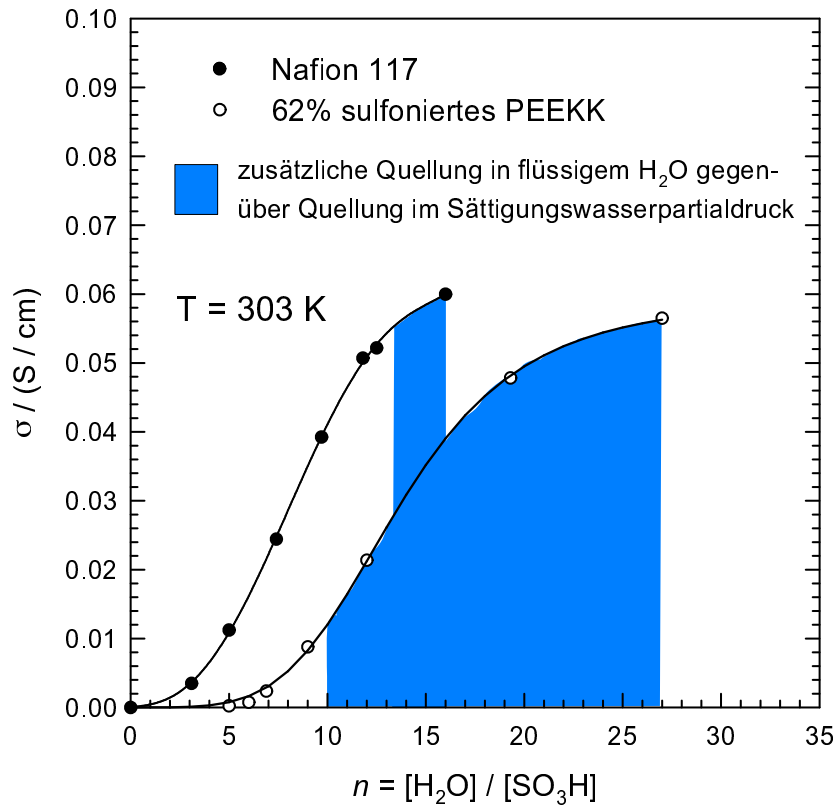


Abbildung 2.3: Protonenleitfähigkeit für Nafion 117 und 62 % sulfoniertes PEEKK bei  $T = 303 \text{ K}$  [7].

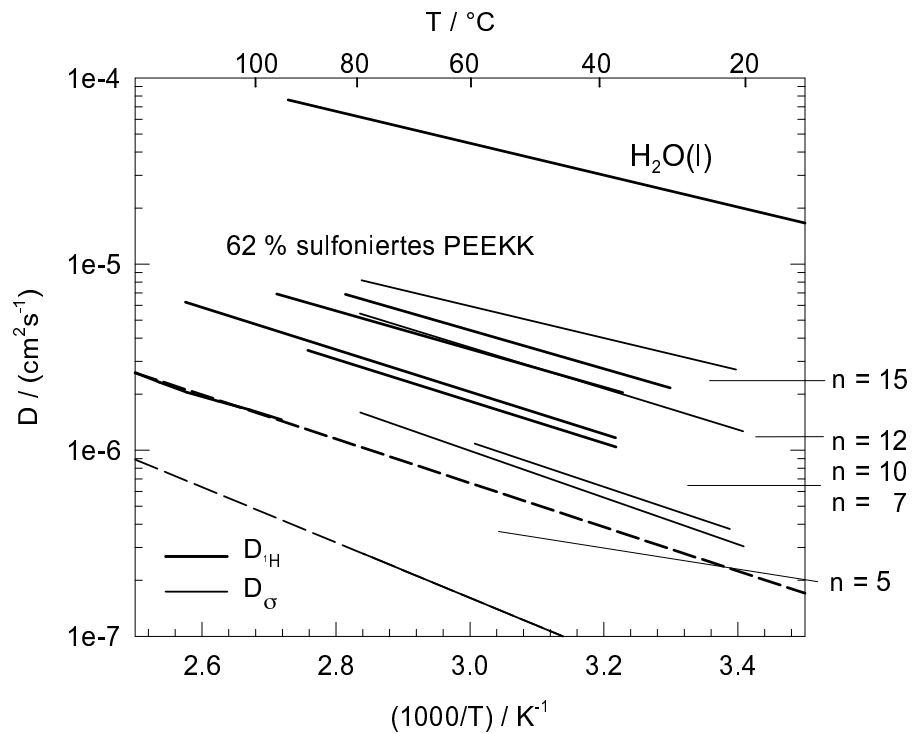
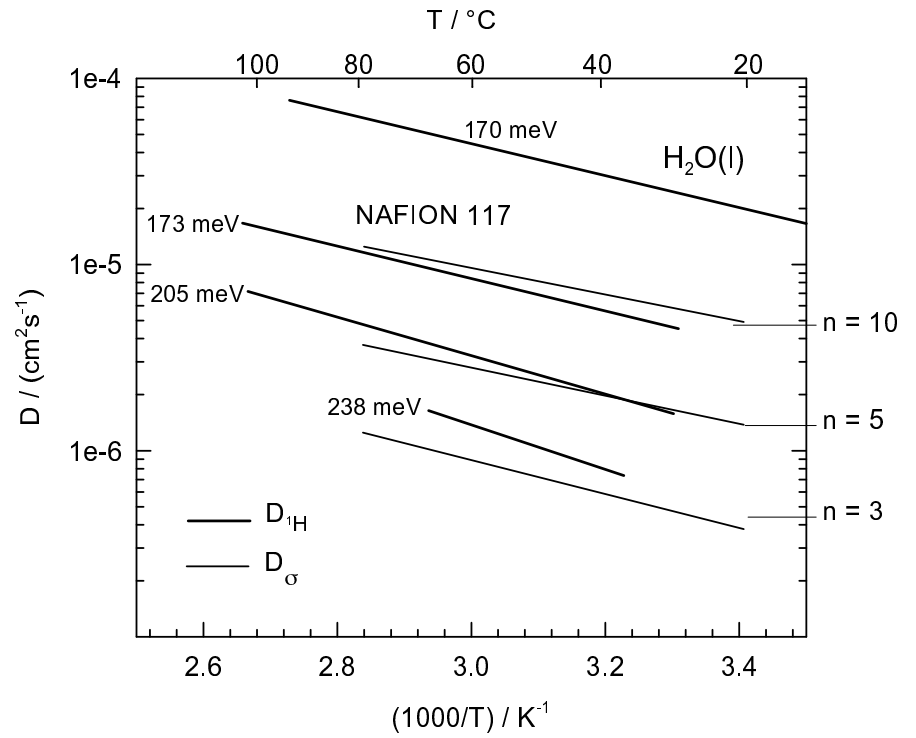


Abbildung 2.4: Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten und  $^1\text{H}$ -Diffusionskoeffizienten für a) Nafion 117, b) 62 % sulf. PEEKK [7].



Weitere Ergebnisse aus der Literatur für Eigenschaften der beiden untersuchten PEM, die teilweise bereits in Kap. 1 erwähnt wurden, werden in den Kapiteln 3 bis 6 im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen diskutiert.

## 2.2 PEM-Brennstoffzellen

In PEM-Brennstoffzellen wird die chemische Energie der Reaktion  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  zu einem großen Teil in elektrische Energie verwandelt. (Der übrige Anteil wird in Wärmeenergie umgesetzt.) Wie in Abb. 2.5 dargestellt, wird der an der Anode zugeführte Wasserstoff durch eine protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Membran von dem an der Kathode als Reingas oder als Bestandteil der Luft zugeführten Sauerstoff getrennt. Die  $\text{H}_2$ -Moleküle werden am Katalysator (fein dispergiertes Platin an den Grenzflächen zwischen den Gasdiffusionselektroden und der PEM) in Protonen und Elektronen dissoziiert. Während die Protonen durch die Membran zu den an der Kathode ebenfalls am Pt-Katalysator gebildeten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen wandern, gehen

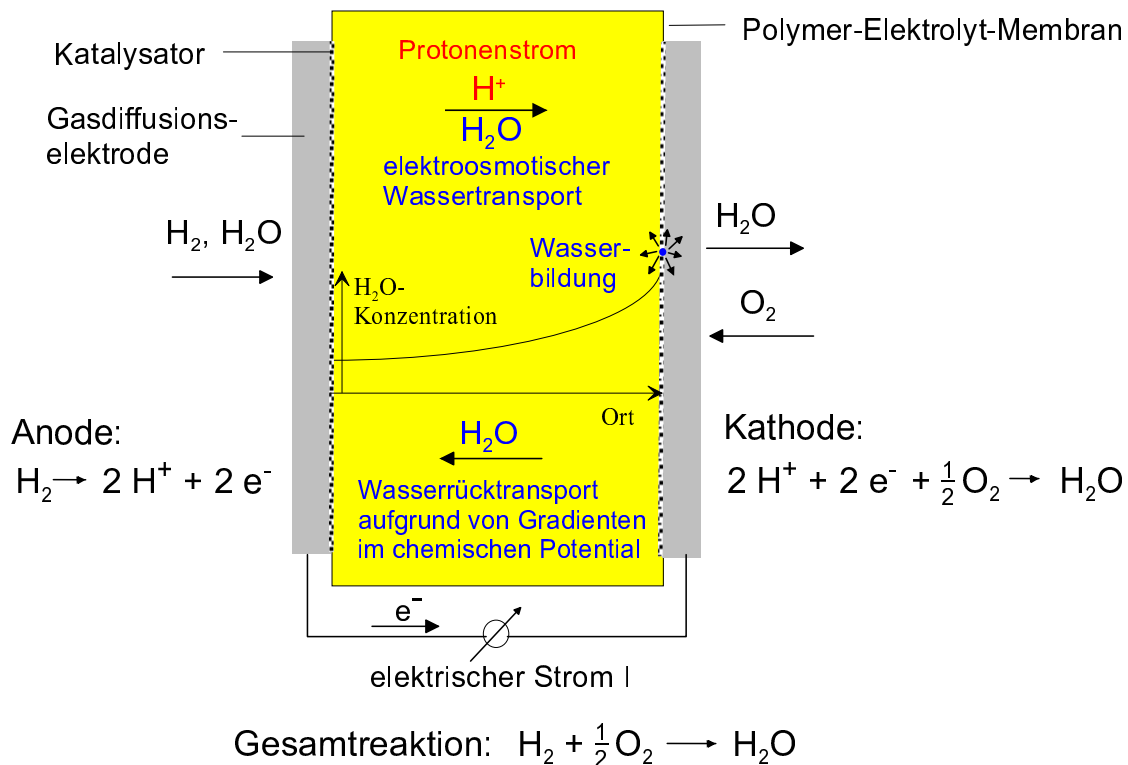


Abbildung 2.5: Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle

die Elektronen über einen elektrischen Leiter und einen elektrischen Verbraucher zur Kathode, wo dann als Produkt Wasser gebildet wird.

Die theoretisch erreichbare Zellspannung ergibt sich aus der molaren freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G$  der Zellreaktion  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$  als  $U_0 = \Delta_r G / 2F$ . Aus  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$  erhält man bei 60 °C und  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Drücken von jeweils 1 bar mit der molaren Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H = -285050$  J/mol und der molaren Reaktionsentropie  $\Delta_r S = -159$  J/(mol·K):  $\Delta_r G = -231830$  J/mol, damit ergibt sich  $U_0 = 1,20$  V [37]. Als theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad erhält man  $w = \Delta_r G / \Delta_r H = 1 - T \Delta_r S / \Delta_r H = 0,81$ , also einen deutlich höheren Wert als für Wärmekraftmaschinen (mit einem hohen Temperaturniveau  $T_h$  und einem niedrigen  $T_n$ ), für die theoretisch der Wirkungsgrad durch den Carnot-Wirkungsgrad  $w_C = 1 - T_n / T_h$  begrenzt ist [38]. (Normalerweise ist  $w_C \leq 0,5$ , für reale Wärmekraftmaschinen ist der Wirkungsgrad meistens deutlich geringer.) Bei Belastung von realen Brennstoffzellen treten jedoch Spannungsverluste beim Elektrodendurchtritt, durch den ohmschen Widerstand der Membran, der Elektroden und der Membran-Elektroden-Kontakte sowie durch Diffusionshemmung der zugeführten Gase auf [39, 12], die den Wirkungsgrad absenken und deshalb minimiert werden müssen.

Das Wasserkonzentrationsprofil in der PEM, aus dem sich die Gesamtleitfähigkeit der PEM ergibt, wird bei gegebenen Randbedingungen einerseits durch den elektroosmotischen Mitführungseffekt und andererseits durch den Wasserrücktransport aufgrund eines Gradienten des chemischen Potentials von  $\text{H}_2\text{O}$  beeinflusst. Wie stark die Transporteigenschaften der Membran für Wasser die Protonenleitfähigkeit beeinflussen können, hängt sehr von den Randbedingungen ab, insbesondere von den Wasseraktivitäten und Drücken der Reaktionsgase an den Elektroden, den Permeabilitäten der Elektroden für flüssiges und gasförmiges  $\text{H}_2\text{O}$  und den im Fluß der Reaktionsgase mitgeführten Wassermengen. Dies wird in Kapitel 6 im Detail diskutiert.

Unter geeigneten Randbedingungen können mit beiden untersuchten Materialien sehr hohe Leistungsdichten erreicht werden. Abb. 2.6 zeigt von der Firma Siemens gemessene  $U$ - $I$ -Kennlinien [40] für 65 % sulfoniertes PEEKK (40  $\mu\text{m}$  Dicke der trockenen Membran) im Vergleich mit Nafion 117 (175  $\mu\text{m}$ ) und der DOW-Membran (hergestellt von DOW-Chemical, 60  $\mu\text{m}$  Dicke), die wie die Nafion-Membran aus

einem Perfluorosulfonsäure-Polymer besteht, aber kürzere Seitenket-

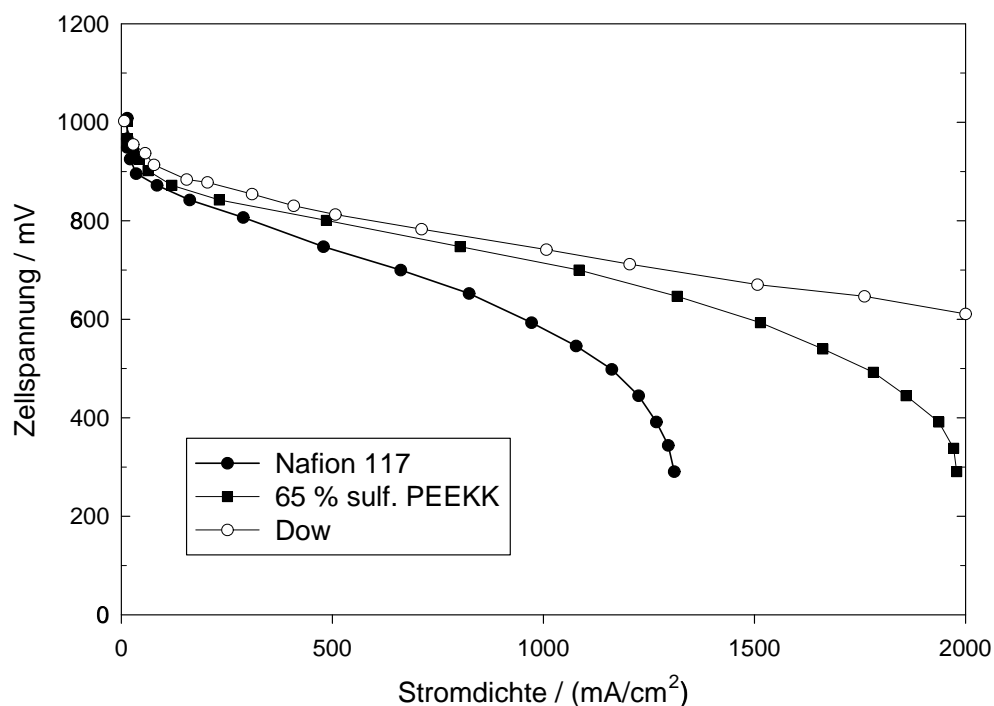


Abbildung 2.6:  $U$ - $I$ -Kennlinien für Nafion 117-, 65 % sulfonierte PEEKK- und DOW-Membranen [40].

ten hat [2].

Die Kennlinien wurden mit den Reaktionsgasen  $H_2$  und  $O_2$  unter jeweils 2 bar Druck bei  $80^\circ C$  aufgenommen, die Reaktionsgase wurden bei  $80^\circ C$  befeuchtet und mit einer Stöchiometrie (Verhältnis von insgesamt durch den Gasverteiler fließendem zu verbrauchtem Reaktionsgas) von maximal 1,1 verwendet. Es ist zu erkennen, daß mit sulfoniertem PEEKK sehr hohe Stromdichten von annähernd  $2 A/cm^2$  erreicht werden können, die erreichten Zellspannungen fallen zwar bei Stromdichten über  $1 A/cm^2$  deutlich gegenüber der DOW-Membran ab, sind aber andererseits deutlich höher als im Fall der (allerdings dickeren) Nafion 117-Membran. In einem Dauertest über 1000 Stunden bei einer Stromdichte von  $300 mA/cm^2$  und einer Zellspannung von ca.  $0,85 V$  (d. h.  $w \approx 0,57$ ) wurde für eine sulfonierte PEEKK-Membran (ebenso wie für die Perfluorosulfonsäure-Polymere) keine Abnahme der Zellspannung festgestellt.

Die maximalen Leistungsdichten betragen für die in Abb. 2.6 gezeig-

ten Kennlinien  $0,6 \text{ W/cm}^2$  bei  $1,1 \text{ A/cm}^2$  für Nafion 117,  $0,9 \text{ W/cm}^2$  bei  $1,6 \text{ A/cm}^2$  für 65 % sulfoniertes PEEKK und  $1,2 \text{ W/cm}^2$  bei  $2 \text{ A/cm}^2$  für die DOW-Membran. Die für optimale Kennlinien notwendigen Randbedingungen in PEM-Brennstoffzellen sowie die Unterschiede zwischen sulfonierten PEEKK- und Nafion-Membranen werden in Kap. 6 diskutiert.

Die Pt-Belegung der Gasdiffusionselektroden betrug bei den in Abb. 2.6 dargestellten Kennlinien  $4 \text{ mg/cm}^2$ , es wurde jedoch in anderen Untersuchungen gezeigt, daß auch mit Pt-Belegungen von nur  $0,1 - 0,6 \text{ mg/cm}^2$  ähnliche Leistungsdichten erreichbar sind (s. [41] und darin angegebene Zitate), so daß die Edelmetallkosten für mit  $\text{H}_2$  betriebene PEM-Brennstoffzellen erheblich gesenkt werden konnten.

### 2.3 Transportgleichungen der irreversiblen Thermodynamik

Der Transport von Wassermolekülen und von Protonen durch eine PEM kann makroskopisch durch die Onsager-Gleichungen der irreversiblen Thermodynamik (s. [42, 43, 44]) beschrieben werden. In diesen sind die Flüsse  $j_{\text{H}^+}$  und  $j_{\text{H}_2\text{O}}$  lineare Funktionen der Gradienten des elektrochemischen Potentials der Protonen  $\tilde{\mu}_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+} + F\Phi$ , wobei  $\mu_{\text{H}^+}$  das chemische Potential der Protonen und  $\Phi$  das elektrostatische Potential ist, und des chemischen Potentials der Wassermoleküle  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$j_{\text{H}^+} = -L_{11}\nabla\tilde{\mu}_{\text{H}^+} - L_{12}\nabla\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.2)$$

$$j_{\text{H}_2\text{O}} = -L_{21}\nabla\tilde{\mu}_{\text{H}^+} - L_{22}\nabla\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.3)$$

Während die Diagonalelemente der Onsager-Matrix ( $L_{ij}$ ) jeweils dem Produkt aus Beweglichkeit und Konzentration der Protonen bzw. der Wassermoleküle entsprechen, beschreiben die Kreuzkoeffizienten  $L_{12} = L_{21}$  die Kopplung der Protonen- und Wasserflüsse. Die Koeffizienten  $L_{ij}$  können durch drei meßbare Transportkoeffizienten - Protonenleitfähigkeit  $\sigma$ , Wassertransportkoeffizient  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  und elektroosmotischer Mitführungskoeffizient  $K_{drag}$  (engl.: electroosmotic drag

coefficient) - ausgedrückt werden<sup>2</sup> [15, 35]:

$$L_{11} = \frac{\sigma}{F^2}, \quad L_{22} = \frac{D_{H_2O}}{RT} [H_2O], \quad L_{12} = L_{21} = K_{drag} \frac{\sigma}{F^2}. \quad (2.4)$$

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen von  $K_{drag}$  und der hydrodynamischen Permeabilität  $P_h$ , aus der  $L_{22}$  bzw.  $D_{H_2O}$  berechnet werden kann, ermöglichen somit zusammen mit den bereits bekannten Protonenleitfähigkeiten die Bestimmung eines Satzes von Transportkoeffizienten für eine vollständige Beschreibung des makroskopischen Transportes in den untersuchten PEM (vgl. Kap. 3).

Durch Eliminieren von  $\nabla \tilde{\mu}_{H^+}$  aus den Gleichungen 2.2 und 2.3 erhält man den Wasserfluß  $j_{H_2O}$  als Funktion von  $j_{H^+}$  und  $\nabla \mu_{H_2O}$ :

$$j_{H_2O} = \frac{L_{12}}{L_{11}} j_{H^+} - \left( L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right) \nabla \mu_{H_2O}. \quad (2.5)$$

Einsetzen der Gleichungen 2.4 ergibt

$$j_{H_2O} = K_{drag} j_{H^+} - \left( \frac{D_{H_2O}}{RT} [H_2O] - \frac{K_{drag}^2 \sigma}{F^2} \right) \nabla \mu_{H_2O}. \quad (2.6)$$

Diese Gleichung kann in Finite-Differenzen-Simulationen ausgewertet werden, um transiente und stationäre Wasserkonzentrationsprofile sowie die daraus folgenden Eigenschaften (Quellung und Widerstand der Membran sowie der resultierende Spannungsabfall) unter Brennstoffzellenbedingungen zu berechnen (s. Kap. 6).

---

<sup>2</sup>Es muß beachtet werden, daß der Wassertransportkoeffizient  $D_{H_2O}$  i. allg. kein reiner Diffusionskoeffizient ist, da insbesondere bei hohen Wassergehalten der Wassertransport aufgrund eines Gradienten von  $\mu_{H_2O}$  zu einem großen Teil konvektiv ist. Es wird das Symbol  $D_{H_2O}$  verwendet, weil der Wassertransportkoeffizient gemäß Gl. 2.4 mit der Einheit eines Diffusionskoeffizienten definiert wird, um einen direkten Vergleich mit den Leitfähigkeits- und Selbstdiffusionskoeffizienten zu ermöglichen.

## 3 Experimentelle Untersuchungen des Wassertransports

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen des Wassertransports in Nafion und sulfoniertem PEEKK beschrieben und die makroskopischen Transportparameter vergleichend diskutiert.

### 3.1 Messung von elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten mit elektrophoretischer Kernspinresonanz (ENMR)

#### 3.1.1 Grundlagen der Kernspinresonanz

Die Kernspinresonanz (englisch: nuclear magnetic resonance (NMR)) hat sich in den letzten fünf Jahrzehnten zu einer vielfältig einsetzbaren Untersuchungsmethode entwickelt, die eine große Anzahl von strukturellen und dynamischen Informationen über synthetische und über biologische Systeme liefert. Die Theorie und Anwendungen der NMR werden z. B. in [45] beschrieben, für Untersuchungen von Polymeren relevante NMR-Experimente werden in [46] ausführlich diskutiert. In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen und die experimentelle Durchführung von NMR-Experimenten zur Messung von Relaxationszeiten und  $^1\text{H}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten beschrieben. Diese Experimente wurden zur Vorbereitung der Messung von elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten benötigt, um für diese ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis einstellen zu können.

#### a) Messung von Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeiten

Für ein System von Kernspins  $I \neq 0$  führt die Zeemanaufspaltung in einem konstanten Magnetfeld  $B_0$  zu einer Gleichgewichtsmagnetisierung in Richtung von  $B_0$ . Senkrecht zum Magnetfeld stehende Komponenten der Magnetisierung führen dagegen eine Präzession um die Magnetfeldrichtung mit der Larmorfrequenz  $\omega_L = \gamma B_0$  aus, wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis der Kernspins ist. Für Protonen ( $^1\text{H}$ ) ist  $I = 1/2$  und  $\gamma = 2,6751 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ . Durch ein mit einer Hochfrequenz(HF)-Spule erzeugtes, mit  $\omega_L$  oszillierendes Magnetfeld der Amplitude  $B_1$  kann die Gleichgewichtsmagnetisierung gezielt be-

einflußt werden: Im mit der Larmorfrequenz um die Richtung von  $B_0$  rotierenden Bezugssystem ist die Richtung von  $B_1$  konstant, die Magnetisierung zeigt daher eine Präzession um diese Richtung mit der Frequenz  $\omega_1 = \gamma B_1$ . Mit HF-Pulsen von einigen  $\mu\text{s}$  Dauer kann somit die Magnetisierung um beliebige Winkel gedreht werden. Das gleiche Ergebnis wie diese klassische Argumentation liefert eine genaue quantenmechanische Berechnung.

Wenn die Magnetisierung so in einen Nichtgleichgewichtszustand gebracht wird, erfolgt eine in den meisten Fällen exponentielle Relaxation zur Gleichgewichtsmagnetisierung. Dabei unterscheidet sich i. allg. die longitudinale (Spin-Gitter-)Relaxationszeit  $T_1$  für die Relaxation in Richtung von  $B_0$  von der transversalen (Spin-Spin-)Relaxationszeit  $T_2$  für die Relaxation senkrecht zur Richtung von  $B_0$ , wobei immer  $T_1 \geq T_2$  erfüllt ist.

Es gibt verschiedene mögliche additive Beiträge zu den Relaxationsraten (inverse Relaxationszeiten): homonukleare und heteronukleare dipolare Relaxation, quadrupolare Relaxation (Bedingung:  $I \geq 1$ ) sowie Relaxation durch den Einfluß von Leitungselektronen und von paramagnetischen Zentren. Bei der transversalen Relaxation gibt es auch einen Beitrag durch Magnetfeldinhomogenitäten, der aber durch Spin-Echo-Pulsfolgen (s. u.) eliminiert werden kann. Im freien Induktionszerfall (englisch: free induction decay (FID)), bei dem dieser Beitrag nicht wegfällt, wird daher die inhomogene transversale Relaxationszeit  $T_2^*$  beobachtet.

In den in dieser Arbeit untersuchten Proben wird die Relaxation v. a. durch dipolare Relaxationsprozesse verursacht. Die dipolare Relaxation kann näherungsweise durch das Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) [47] berechnet werden. In diesem Modell wird angenommen, daß die Wechselwirkung eines Spins mit magnetischen Dipolen in seiner Nachbarschaft zeitlich fluktuiert und durch eine Autokorrelationsfunktion  $K(t) \sim \exp(-t/\tau_c)$  mit der Korrelationszeit  $\tau_c$  beschrieben werden kann, es ergibt sich damit (s. [45], S. 212):

$$\Gamma_1 = \frac{1}{T_1} \sim \frac{2\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2}, \quad (3.1)$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{T_2} \sim \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} \quad \text{für } \tau_c < 1/\omega_L. \quad (3.2)$$

Gemäß Gl. 3.1 wird  $\Gamma_1(\tau_c)$  für  $\tau_c\omega_L = 1$  maximal. Wenn diese Bedingung (durch Variation der Temperatur) erfüllt wird, entspricht die Sprungrate der diffundierenden Teilchen näherungsweise der Larmorfrequenz. In hydratisierten PEM liegt das Relaxationsmaximum der H<sub>2</sub>O-Protonen (für typische Meßfrequenzen) bei Temperaturen deutlich unter 0 °C, da die Sprungraten der Wassermoleküle bei Raumtemperatur ähnlich wie in flüssigem H<sub>2</sub>O im THz-Bereich liegen. Für Nafion wurde dies in Relaxationszeitmessungen (bei  $\omega_L = 2\pi \cdot 20$  MHz) von Slade, Hardwick und Dickens [48] gezeigt. Auf der Hochtemperaturseite des Relaxationsmaximums ( $\tau_c\omega_L < 1$ ) gilt  $T_2/T_1 \rightarrow 1$ , so daß für die H<sub>2</sub>O-Protonen in hydratisierten PEM oberhalb von Raumtemperaturen ähnliche Werte für  $T_1$  und  $T_2$  erwartet werden.

Zur Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  wurde die Hahnsche Spin-Echo-Pulsfolge, bestehend aus einem 90°-HF-Puls mit  $B_1$  in  $x$ -Richtung (bezogen auf das rotierende Koordinatensystem) zur Zeit  $t = 0$  und einem 180°-Puls mit  $B_1$  in  $-x$ -Richtung zur Zeit  $t = \tau$ , verwendet. Da der Verlust an Phasenkohärenz der Spins durch statische Magnetfeldinhomogenitäten vor dem 180°-Puls bis zur Zeit  $t = 2\tau$  rückgängig gemacht wird, beobachtet man ein Spin-Echo, dessen Detektion mit einem Transientenrekorder bei der maximalen Amplitude zur Zeit  $t = 2\tau$  begonnen wird.  $T_2$  kann dann durch Anpassung einer Exponentialfunktion an die als Funktion von  $\tau$  erhaltenen Signalamplituden bestimmt werden.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  wurde mit der Inversions-Erhölungsmethode bestimmt. Dabei wird die Gleichgewichtsmagnetisierung zuerst durch einen 180°-Puls invertiert, während einer Wartezeit  $\tau$  erfolgt die longitudinale Relaxation zurück zum Gleichgewichtswert, bis durch einen 90°-Puls die Magnetisierung in die x-y-Ebene geklappt und die Signaldetektion begonnen wird. Die Anpassung der Funktion  $A(1 - 2\exp(-\tau/T_1))$  an die als Funktion von  $\tau$  gemessenen Signalamplituden liefert  $T_1$ .

Die Relaxationszeiten wurden mit einem Fouriertransformations-NMR-Spektrometer gemessen, das in Abschnitt c) und in Kap. 3.1.4 sowie in den dort angegebenen Literaturstellen näher beschrieben wird. In dieser Arbeit wurden Relaxationszeitmessungen zur Vorbereitung der ENMR-Messungen durchgeführt.



## b) Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten mit Feldgradienten-NMR

Mit Hilfe von gepulsten magnetischen Feldgradienten (englisch: pulsed field gradient (PFG)) ist eine modellunabhängige Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten möglich. Diese beruht darauf, daß durch die ungerichtete thermische Bewegung von Teilchen mit Kernspins in einem magnetischen Feldgradienten die Phasenkohärenz der Spins in einem Spin-Echo teilweise verloren geht. Für die in Abb. 3.1 dargestellte Pulsfolge (Hahnsches Echo) gilt für isotrope Proben nach [51]

$$M(G)/M(0) = \exp(-\gamma^2 D \cdot I(G)) \quad (3.3)$$

$$\text{mit } I(G) = \int_0^{2\tau} \left( \int_0^{t'} G(t) dt \right)^2 dt', \quad (3.4)$$

wobei  $M$  die Magnetisierung zur Zeit  $2\tau$ ,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis der untersuchten Spins,  $D$  der Selbstdiffusionskoeffizient der diese Spins tragenden Teilchen und  $G(t)$  der magnetische Feldgradient als Funktion der Zeit ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Probe auf der Längenskala der Diffusionswege innerhalb des PFG-NMR-Experimentes (Größenordnung  $1 \mu\text{m}$ ) homogen ist und eine unbeschränkte Diffusion der Teilchen zuläßt. Wird  $\tau$  festgehalten, so ergibt sich durch Variation von  $G$  eine exponentielle Abschwächung der Echo-Magnetisierung, aus der  $D$  bestimmt wird.

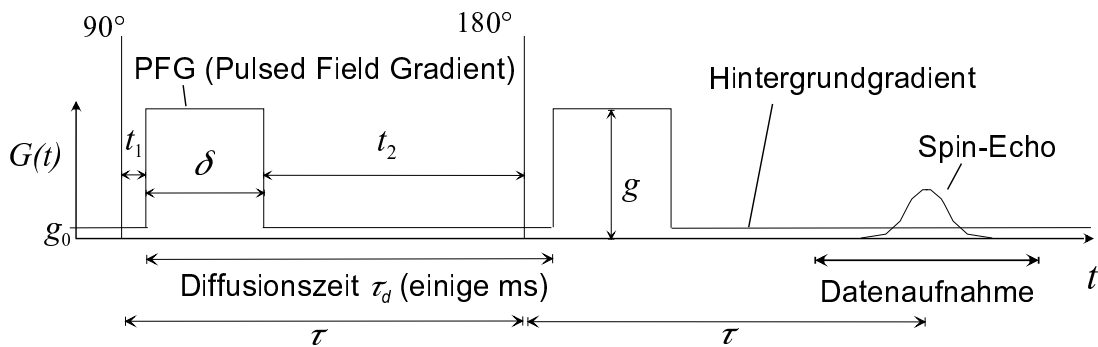


Abbildung 3.1: Pulsfolge für PFG-NMR mit Hahnschem Echo, die Magnetfeldgradienten mit dem Betrag  $G(t)$  werden wie das statische Magnetfeld  $B_0$  in  $z$ -Richtung angelegt.

Für eine genaue Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten ist eine hohe Präzision und Reproduzierbarkeit der Gradientenpulse (im ppm-Bereich) notwendig, denn durch Unterschiede der Gradientenpulse

wird das Spin-Echo, dessen Maximum erscheint, wenn das Zeitintegral über  $G(t)$  vor und nach dem  $180^\circ$ - Puls gleich groß ist, zeitlich verschoben. Der angelegte Hintergrundgradient dient dazu, diese zeitliche Verschiebung zu verringern und gleichzeitig das Spin-Echo zeitlich zu fokussieren, so daß das Spin-Echo vollständig (also auf jeden Fall einschließlich des Maximums) in einem im Vergleich mit  $T_2^*$  relativ kurzen Zeitfenster detektiert werden kann (s. auch [52]).

Mit der Annahme, daß die Gradientenpulse rechteckförmig sind, kann aus Gl. 3.3 die ursprünglich von Skejskal und Tanner [53] abgeleitete Form

$$\frac{M(G)}{M(0)} = \exp(-\gamma^2 \{ \frac{2}{3} \tau^3 g_0 + (g\delta)^2 (\tau_d - \frac{\delta}{3}) - W g g_0 \} D) \quad (3.5)$$

$$\text{mit } W = \delta(t_1^2 + t_2^2 + \delta(t_1 + t_2)) + \frac{2}{3} \delta^2 - 2\tau^2 \quad (3.6)$$

berechnet werden, wobei  $\delta$  die Länge,  $\tau_d$  der Abstand und  $g$  die Stärke der Gradientenpulse sind,  $t_1$  und  $t_2$  sind die Wartezeiten vor und nach einem Gradientenpuls und  $g_0$  ist der Hintergrundgradient (vgl. Abb. 3.1). Für den Fall  $g_0 = 0$  ergibt sich

$$M(G)/M(0) = \exp(-\gamma^2 (g\delta)^2 (\tau_d - \delta/3) D). \quad (3.7)$$

Zur Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten wurde die in Abb. 3.1 dargestellte Pulsfolge für verschiedene in der Stärke bzw. Länge variierte Gradientenpulse angewendet. Der Selbstdiffusionskoeffizient wurde jeweils aus einer Anpassung gemäß Gl. 3.3 ermittelt, wobei das Integral  $I(G)$  numerisch aus dem gemessenen Verlauf von  $G(t)$  bestimmt wurde.  $M(G)$  wurde aus dem Integral des Betrags der Fouriertransformierten des NMR-Signals über die Breite des (verrauschten) Signals  $M_R(G)$  und dem entsprechenden Integral über das Rauschen neben dem Signal (im Frequenzraum)  $R$  mit der Formel

$$M(G) = \sqrt{M_R^2(G) - R^2/2} \quad (3.8)$$

berechnet.

Die in dieser Arbeit durchgeführten PFG-NMR-Messungen dienen zur Vorbereitung der ENMR-Messungen.

### c) Experimenteller Aufbau des NMR-Spektrometers

Die NMR-Untersuchungen wurden mit einem PFG-NMR-Spektrometer durchgeführt, daß von T. Dippel aufgebaut wurde und in [54] beschrieben ist. Eine ausführliche Beschreibung eines weitgehend baugleichen Spektrometers findet sich in [55], [56] sowie [57]. Der Aufbau des Spektrometers wird deshalb nur sehr kurz in den folgenden Abschnitten dargestellt, die für die ENMR-Messung notwendigen Modifikationen werden in Kap. 3.1.4 im Detail beschrieben.

Der von Raumtemperatur bis ca. 1000 K heizbare Probenkopf mit einer HF-Sattelspule (s. S. 42) befindet sich in einem supraleitenden Magneten (max. 8 T). Die Erzeugung der HF-Pulse, die zur Beeinflussung der Magnetisierung verwendet werden, und die Detektion des NMR-Signals erfolgt mit der bei Fouriertransformations-NMR-Spektrometern üblichen HF-Technik [49]. Für die Aufnahme des NMR-Signals mit einem Transientenrekorder wird die Methode der Vierquadrantengleichrichtung [50] verwendet, bei der die NMR-Signale mit bei jeder Wiederholungsmessung um  $90^\circ$  geänderter Phasenlage addiert bzw. subtrahiert werden, um Störsignale herauszumitteln.

Für die PFG-NMR-Messungen ist im supraleitenden Magnet eine Anti-Helmholtz-Gradientenspule mit einer Gradientenkonstante von  $0,003984 \text{ T}/(\text{cm}\cdot\text{A})$  und einem Spulenwiderstand von  $2,2 \Omega$  fixiert, mit der die gepulsten magnetischen Feldgradienten erzeugt werden. Die dafür benötigten Strompulse aus einer speziell angefertigten Präzisionsstromquelle sind bis 126 A stark (bei Spannungen bis max. 380 V in Schritten von 2 A schaltbar) und maximal 2 ms lang, die maximal erreichbare Feldgradientenstärke beträgt somit ca.  $0,5 \text{ T/m}$ , so daß (bei Relaxationszeiten von größer als 1 ms) Diffusionskoeffizienten bis ca.  $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  gemessen werden können. Dies ermöglichte Untersuchungen der Diffusion von Protonen bzw. Solventmolekülen in verschiedenen protonenleitenden Festkörper-Systemen wie perowskitischen Oxiden [58, 59], Alkalimetallhydroxiden [54, 60] und PEM [61, 6, 62, 63, 64].

#### 3.1.2 Prinzip der ENMR-Messung

Unter Elektrophorese versteht man das Driften geladener (in der Regel makromolekularer) Teilchen in einem elektrischen Feld. Findet die Driftbewegung in Richtung eines magnetischen Feldgradienten

statt, so ändert sich dabei die Präzessionsfrequenz der driftenden Kernspins. Bei der elektrophoretischen NMR (ENMR) erzeugt diese Frequenzänderung in einem Spin-Echo-Experiment eine Phasenverschiebung des Spin-Echo-Signals. Diese Methode wurde erstmals 1981 von Holz und Radwan [65] zur Messung von Überföhrungszahlen für  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen verwendet. (Der Ausdruck ‘‘elektrophoretisch’’ bezieht sich hier auch auf das Driften von einatomigen Ionen.) Ein Überblick über die Entwicklung und die bisherigen Anwendungen der ENMR wird in [66] und [19] gegeben.

In dieser Arbeit wurde ENMR erstmals zur Messung von elektroosmotischen Mitföhrungskoeffizienten (vgl. Kap. 2.3) verwendet [67]. Das Prinzip der Messung ist in Abb. 3.2 dargestellt.

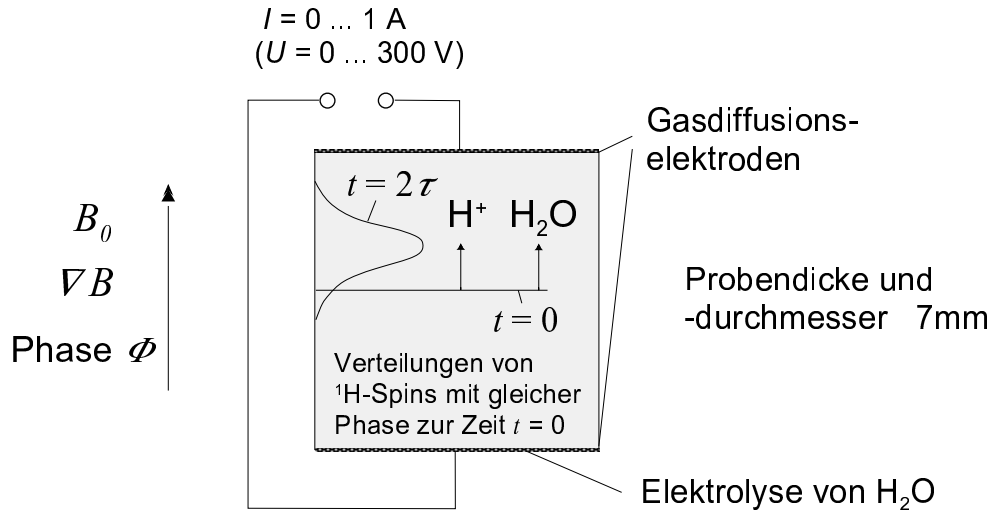


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des ENMR-Experimentes zur Messung von elektroosmotischen Mitföhrungskoeffizienten in Polymer-Elektrolyt-Membranen.

Während einer Spin-Echo-Pulsfolge wird durch die Probe, die sich in der HF-Spule des NMR-Probenkopfes befindet, ein Protonenstrom gezogen, der durch den Mitföhrungseffekt einen Fluß von Wassermolekülen in die gleiche Richtung erzeugt. Da die Defektprotonen auf der Pikosekundenskala zwischen Sauerstoffatomen verschiedener  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ausgetauscht werden, können auf der Zeitskala des ENMR-Experimentes (10 - 100 ms) alle  $^1\text{H}$ -Spins, die zu Protonen aus der wäßrigen Phase der Probe gehören, als gleichartig angesehen werden. Aufgrund der mit der mittleren Driftgeschwindigkeit entlang des magnetischen Feldgradienten verbundenen Änderung ihrer Präzes-

sionsfrequenz wird eine Phasenverschiebung des Spin-Echo-Signals beobachtet, die von der Größe des elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten  $K_{drag}$  abhängt. Die Diffusion der  $^1\text{H}$ -Spins führt zusätzlich zu einer Verbreiterung der Phasenverteilung zur Zeit  $2\tau$ , so daß das Echo wie beim PFG-NMR-Experiment abgeschwächt wird.

Die für die ENMR-Messungen verwendete Pulsfolge (Abb. 3.3) erzeugt ein Hahnsches Spin-Echo zur Zeit  $2\tau$ . Wie beim PFG-NMR-Experiment (vgl. Kap. 3.1.1) werden zwei Gradientenpulse gleicher Fläche vor und nach dem  $180^\circ$ -Puls geschaltet, wobei diese zeitlich so weit wie möglich auseinander liegen sollten, um die Phasenverschiebung des Spin-Echos zu maximieren.

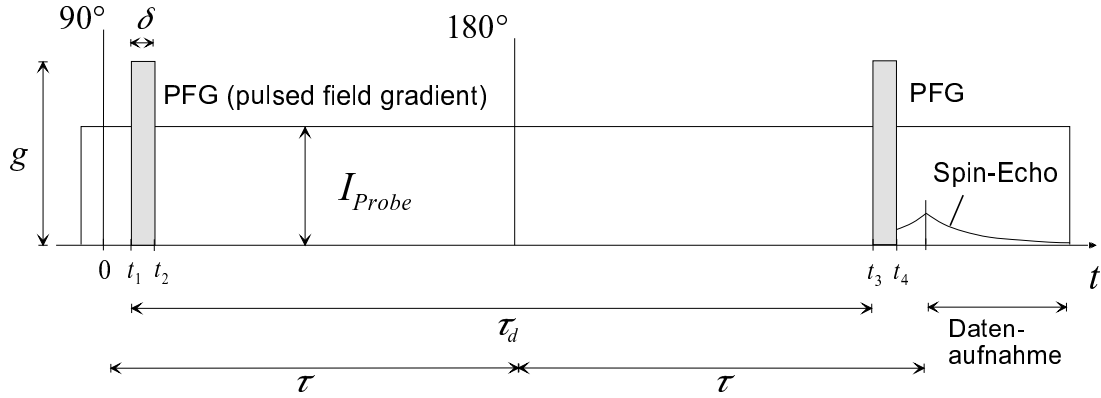


Abbildung 3.3: Die verwendete ENMR-Pulsfolge.  $g$  ist die Stärke der gepulsten magnetischen Feldgradienten (PFG) und  $I_{Probe}$  der durch die Probe fließende Protonenstrom.

Die Phasenverschiebung wird durch die zeitliche Integration der momentanen Präzessionsfrequenz, die für Spins mit der Driftgeschwindigkeit  $v$  als  $\omega(t) = \omega(t=0) + \gamma g(t)vt$  geschrieben werden kann, berechnet. Mit den in Abb. 3.3 angegebenen Parametern der Pulsfolge erhält man:

$$\begin{aligned}
 \Delta\Phi &= \gamma \int_0^\tau g(t) v t dt - \gamma \int_\tau^{2\tau} g(t) v t dt \\
 &= \gamma \int_{t_1}^{t_2} g v t dt - \gamma \int_{t_3}^{t_4} g v t dt \\
 &= \frac{1}{2} \gamma g v [t_2^2 - t_1^2 - (t_4^2 - t_3^2)] \\
 &= \frac{1}{2} \gamma g v [(t_2 + t_1)(t_2 - t_1) - (t_4 + t_3)(t_4 - t_3)]
 \end{aligned}$$

$$= -\gamma g v \tau_d \delta, \quad (3.9)$$

wobei  $g$  die Stärke,  $\tau_d$  der Abstand und  $\delta$  die Länge der Gradientenpulse ist.

Für die Berechnung der  $^1\text{H}$ -Driftgeschwindigkeit wird zunächst  $K_{drag} = 0$  angenommen. Dann ist  $v_0 = v(K_{drag} = 0) = I_{Probe} / (A [^1\text{H}] F)$ , wobei  $A$  die Querschnittsfläche der Probe ist. Bezeichnet  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  die Masse des in der Probe absorbierten Wassers,  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  die Molmasse von Wasser,  $m_{Ion}$  die Masse der Ionomerprobe im wasserfreien Zustand,  $M_{Ion}$  das Äquivalentgewicht des Ionomers (vgl. Kap. 2.1),  $n = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{SO}_3\text{H}] = m_{\text{H}_2\text{O}} M_{Ion} / (m_{Ion} M_{\text{H}_2\text{O}})$  die Anzahl von Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe und  $l$  die Länge der Probe, so ergibt sich durch Einsetzen von  $[^1\text{H}] = 2 [\text{H}_2\text{O}] + [\text{SO}_3\text{H}]$  und  $[\text{H}_2\text{O}] = m_{\text{H}_2\text{O}} / (M_{\text{H}_2\text{O}} A l)$ :

$$v_0 = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} I_{Probe} l}{m_{\text{H}_2\text{O}} (2 + 1/n) F}. \quad (3.10)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß sich die Position des Polymerrückgrats nicht ändert. Ist nun  $\Delta\Phi_0$  die durch Einsetzen von  $v_0$  in Gl. 3.9 erhaltene Phasenverschiebung, so gilt für die experimentell bestimmte Phasenverschiebung  $\Delta\Phi_{exp} = \Delta\Phi_0 (1 + 2 K_{drag})$ , weil pro mitgeführtes Wassermolekül zwei Protonen zur Phasenverschiebung beitragen. Der elektroosmotische Mitführungskoeffizient kann somit aus

$$K_{drag} = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta\Phi_{exp}}{\Delta\Phi_0} - 1 \right) \quad (3.11)$$

berechnet werden.

### 3.1.3 Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses

Die verwendete ENMR-Pulsfolge (s. Abb. 3.3) bewirkt zusätzlich zur Phasenverschiebung des Spin-Echos auch eine Echoabschwächung, die näherungsweise durch

$$M(2\tau)/M(0) = \exp\{-\gamma^2 (g\delta)^2 (\tau_d - \delta/3) D_{^1\text{H}} - 2\tau/T_2\} \quad (3.12)$$

gegeben ist (vgl. Gl. 3.7). In Gl. 3.12 ist  $M(2\tau)$  die Amplitude der Magnetisierung zur Zeit  $2\tau$  und  $M(0)$  die Amplitude der Magnetisierung beim freien Induktionszerfall. Um eine genügend große Phasenverschiebung  $\Delta\Phi$  zu erhalten, sollte das Produkt  $v\tau_d g\delta$  so groß wie

möglich werden (s. Gl. 3.9). Andererseits wird die Probe thermisch belastet, wenn  $v$  vergrößert wird, und die Echoamplitude wird kleiner, wenn einer der anderen Faktoren aus diesem Produkt vergrößert wird. Da die erreichbaren Phasenverschiebungen relativ klein sind (maximal ca.  $90^\circ$  bei Echoabschwächungen auf  $M(G)/M(0) \approx 0,01$ ), ist es notwendig, die Parameter der ENMR-Pulsfolge so zu optimieren, daß bei einer begrenzten thermischen Belastung das beste Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird.

Ist  $R$  die mittlere Rauschamplitude und  $M(2\tau) > R$ , so ist das Rauschen der Phase gegeben durch  $\Phi_R = \arctan\left(\frac{R}{C_R M(2\tau)}\right) \approx \frac{R}{C_R M(2\tau)}$ .  $C_R$  ist dabei ein numerischer Faktor, der davon abhängt, mit welchem Verfahren die Phase des Signals bestimmt wird. In dieser Arbeit wurde die Phase so bestimmt, daß das Integral des Imaginärteils der Fouriertransformierten des Signals verschwindet, es ergibt sich in diesem Fall  $C_R \approx 8$ . Zusätzlich zum statistischen Rauschen der Phase müssen mit  $\Phi_X$  bezeichnete experimentelle Phasenungenauigkeiten berücksichtigt werden, die ihre Ursache darin haben können, daß die Gradientenpulse nicht exakt reproduzierbar sind bzw. daß mechanische Schwingungen oder Verschiebungen im Probenkopf auftreten. Das Signal-Rausch-Verhältnis für die Phasenverschiebung bezogen auf  $v_0$  ist dann gegeben durch

$$(S/N)_{\Delta\Phi_0} = \frac{|\Delta\Phi_0|}{\Phi_R + \Phi_X} = \frac{M_{H_2O} I_{Probe} l}{m_{H_2O} (2 + 1/n) F} \frac{\gamma g \tau_d \delta}{\frac{R}{C_R M(2\tau)} + \Phi_X}, \quad (3.13)$$

wobei die Gleichungen 3.9 und 3.10 eingesetzt wurden.

Weiterhin muß beachtet werden, daß die Probe durch den Protonenstrom aufgeheizt wird. Wenn die maximale Temperaturerhöhung  $\Delta T_{max}$  betragen soll, ergibt sich mit der zugeführten ohmschen Wärme  $Q$ :

$$\Delta T_{max} = Q/C_{Probe} = I_{Probe}^2 R_{Probe} (2\tau + t_{vor} + t_{nach})/C_{Probe}, \quad (3.14)$$

wobei  $R_{Probe}$  der Widerstand und  $C_{Probe}$  die Wärmekapazität der Probe sind,  $t_{vor}$  und  $t_{nach}$  sind die Zeitintervalle vor dem  $90^\circ$ -Puls und nach der Zeit des Echomaximums, in denen ein Protonenstrom fließt (vgl. Abb. 3.3). Die Wärmekapazität der Probe wurde näherungsweise aus den Anteilen des Polymers ( $1,0 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$  für PTFE bzw.  $0,32 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$  für PEEK [68]) und des absorbierten Wassers

(4,185 J g<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [38]) berechnet. Für den maximalen Protonenstrom  $I_{max}$  ergibt sich somit die folgende  $\tau$ -Abhängigkeit:

$$I_{max} = \sqrt{\frac{\Delta T_{max} C_{Probe}}{R_{Probe}(2\tau + t_{vor} + t_{nach})}}. \quad (3.15)$$

Ist  $m_R$  die H<sub>2</sub>O-Masse, deren Magnetisierung der mittleren Rauschamplitude entspricht ( $m_R = m_{H_2O} R/M(0)$ ), so ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 3.12, Gl. 3.15 und  $m_R$  in Gl. 3.13:

$$(S/N)_{\Delta\Phi_0} = \frac{M_{H_2O} l \gamma \delta}{F(2 + 1/n)} \sqrt{\frac{\Delta T_{max} C_{Probe}}{R_{Probe}(2\tau + t_{vor} + t_{nach})}} \cdot \frac{g \tau_d}{\exp\{\gamma^2 (g\delta)^2 (\tau_d - \delta/3) D_{1H} + \frac{2\tau}{T_2}\} \frac{m_R}{C_R} + m_{H_2O} \Phi_X}. \quad (3.16)$$

Wird  $\tau_d$  durch  $2\tau - \tau_1$  mit einer Zeitkonstante  $\tau_1$  ersetzt, so kann Gl. 3.16 kann als Funktion von  $g$  und  $\tau$  betrachtet werden, da dann alle anderen Größen bestimmt bzw. vorgegeben werden können. Es wurde eine Zeitkonstante  $\tau_1 = 1,6$  ms verwendet, die sich aus 100  $\mu$ s vor dem ersten Gradientenpuls und 1,5 ms nach dem zweiten Gradientenpuls (für dessen vollständiges Abklingen vor der Datenaufnahme) zusammensetzt.

In Abb. 3.4 ist  $(S/N)_{\Delta\Phi_0}$  als Funktion von  $\tau$  und  $g\delta$  mit für das Experiment typischen Parametern dargestellt. Es ist zu erkennen, daß nur in einem kleinen Bereich um das Maximum ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden kann. Die angegebenen Parameter beziehen sich auf eine Nafion-Probe bei 300 K (vgl. Abbildungen 3.6 bzw. 3.7) und auf eine Mittelung über vier nacheinander aufgenommene NMR-Signale (wegen der Vierquadrantengleichrichtung, vgl. S. 34) bei dem maximalen Probenstrom. Die berechneten relativ kleinen Werte für das Signal-Rausch-Verhältnis können als realistisch angesehen werden, für die Bestimmung von  $K_{drag}$  verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor  $(1 + 2 K_{drag})$  und durch die mehrfache Wiederholung des Experimentes mit verschiedenen Probenströmen, so daß unter den gegebenen Bedingungen eine relative Genauigkeit von ca. 10 % für die Messung von  $K_{drag}$  erreicht werden kann.

Das Maximum von  $(S/N)_{\Delta\Phi_0}$  kann bei Kenntnis bzw. Vorgabe aller Parameter in Gl. 3.16 numerisch berechnet werden, um die optimalen



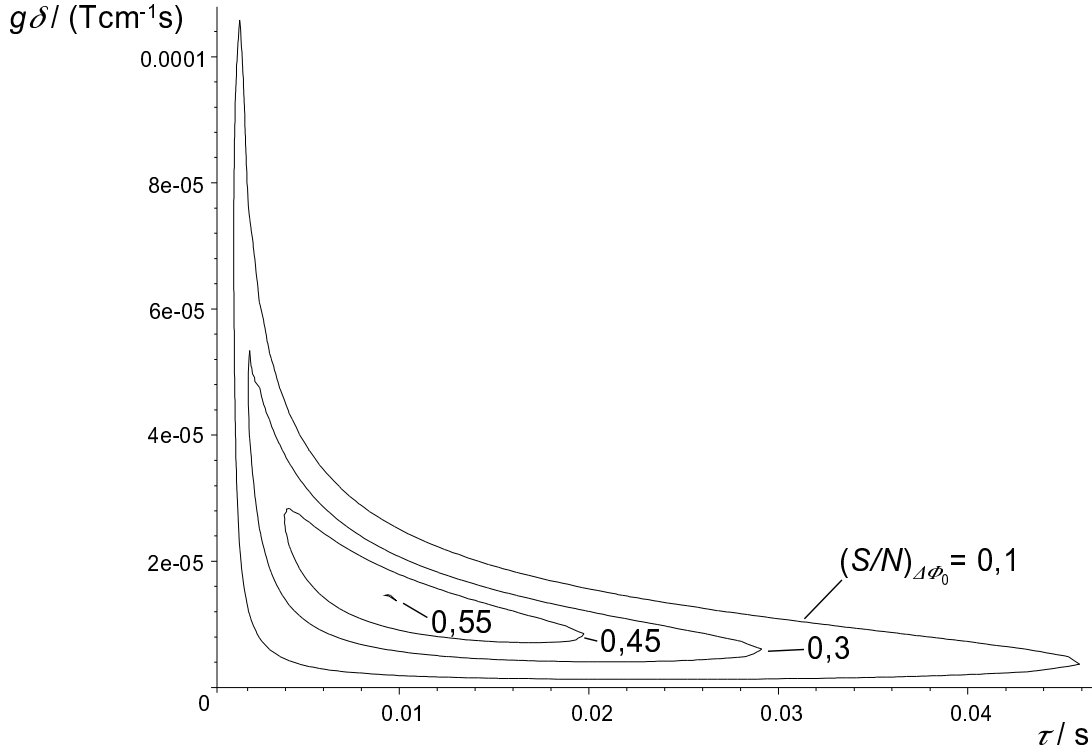


Abbildung 3.4:  $(S/N)_{\Delta\Phi_0}$  gemäß Gl. 3.16. Als Parameter wurden verwendet:  $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ ,  $\Delta T_{max} = 1 \text{ K}$ ,  $t_{vor} = 5 \text{ ms}$ ,  $\tau_1 = 1,6 \text{ ms}$ ,  $m_R = 0,24 \text{ mg}$ ,  $C_R = 8$ ,  $\Phi_X = 0,436 \hat{=} 2,5^\circ$  (feste Parameter),  $l = 7,3 \text{ mm}$ ,  $\delta = 0,5 \text{ ms}$ ,  $n = 15,5$ ,  $m_{H_2O} = 102 \text{ mg}$ ,  $C_{Probe} = 0,83 \text{ J}/(\text{mol K})$ ,  $R_{Probe} = 27 \text{ }\Omega$ ,  $t_{nach} = 15 \text{ ms}$ ,  $D_{1H} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $T_2 = 22 \text{ ms}$  (variable Parameter) und  $I_{max} = 0,83 \text{ A}$  (berechnet aus Gl. 3.15).

Werte für  $\tau$  und  $g\delta$  zu finden. In Abb. 3.4 ist auf der Ordinate das Produkt  $g\delta$  angegeben, weil die Gradientenstärke nur in Schritten von  $0,008 \text{ T/cm}$  eingestellt werden kann, so daß auch eine Variation von der Gradientenpulslänge  $\delta$  notwendig sein kann. In dem angegebenen Fall mit  $\delta = 0,5 \text{ ms}$  kann mit  $g = 0,032 \text{ T/cm}$  (entsprechend einem Strom von  $8 \text{ A}$  durch die Gradientenspule) und  $\tau = 10 \text{ ms}$  ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden. Zur Bestimmung des Maximums vor jeder ENMR-Messung wurde in dieser Arbeit ein einfaches Gradientenverfahren mit Armijo-Schrittweite [69] verwendet.

Für  $\Phi_X \rightarrow 0$  ergeben sich deutlich größere Werte für  $(S/N)_{\Delta\Phi_0}$ , wobei das Maximum zu kleineren Werten für das Produkt  $I_{Probe}g\delta\tau$ ,

also zu kleineren Phasenverschiebungen  $\Delta\Phi$ , verschoben ist. Es muß aber beachtet werden, daß nur für  $\Delta\Phi \gg \Phi_X$  präzise Meßergebnisse erwartet werden können, so daß nicht zu kleine Werte für  $g\delta\tau$  gewählt werden sollten.

Bei Vernachlässigung der (relativ schwachen)  $\tau$ -Abhängigkeit des maximalen Protonenstromes (vgl. Gl. 3.15) und mit den Näherungen  $\tau_d \approx 2\tau$ ,  $\tau_d - \delta/3 \approx 2\tau$  sowie  $\Phi_X \approx 0$  ergibt sich

$$(S/N)_{\Delta\Phi_0} \sim \tau \cdot \exp\{-2\tau(\gamma^2(g\delta)^2 D_{1H} + 1/T_2)\}. \quad (3.17)$$

Das Maximum kann in diesem Fall analytisch berechnet werden, man erhält als Abschätzung für die optimalen Parameter:

$$g_{opt} \approx (\gamma\delta\sqrt{D_{1H}T_2})^{-1}, \quad (3.18)$$

$$\tau_{opt} \approx \frac{T_2}{4}, \quad (3.19)$$

diese Gleichungen können für eine erste Abschätzung der erreichbaren Meßgenauigkeit verwendet werden. Die thermische Belastung der Probe und experimentell bedingte Phasenungenauigkeiten müssen hier jedoch zusätzlich betrachtet werden. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen von  $K_{drag}$  wurden die Parameter für die ENMR-Pulsfolge durch Bestimmung des Maximums von  $(S/N)_{\Delta\Phi_0}$  gemäß Gl. 3.16 festgelegt.

### 3.1.4 Experimenteller Aufbau

Den Aufbau des für die ENMR-Experimente verwendeten Probenkopfes zeigt Abb. 3.5. Der dargestellte Probenkopf ist ein Modifikation des zuvor für Diffusionsmessungen konstruierten Probenkopfes (s. [70] und Kap. 3.1.1). Um ein genügend großes ENMR-Signal zu erreichen, ist es notwendig, Proben von einigen mm Dicke aus Stapeln von Membranscheiben mit 7 mm Durchmesser zu verwenden. Diese werden zusammen mit zwei Gasdiffusionselektroden (Firma GDE, 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>) in dem Probengefäß aus der Glaskeramik Macor<sup>®</sup> so zusammengepreßt, daß ein guter Kontakt gewährleistet ist. Das Material Macor wurde verwendet, da es eine gute mechanische Stabilität besitzt, spanbar ist und im Gegensatz zu Metallen praktisch keine Störung der HF-Pulse verursacht. Das Probengefäß enthält 0,5 mm dicke Platin-Zuleitungen zu den Elektroden

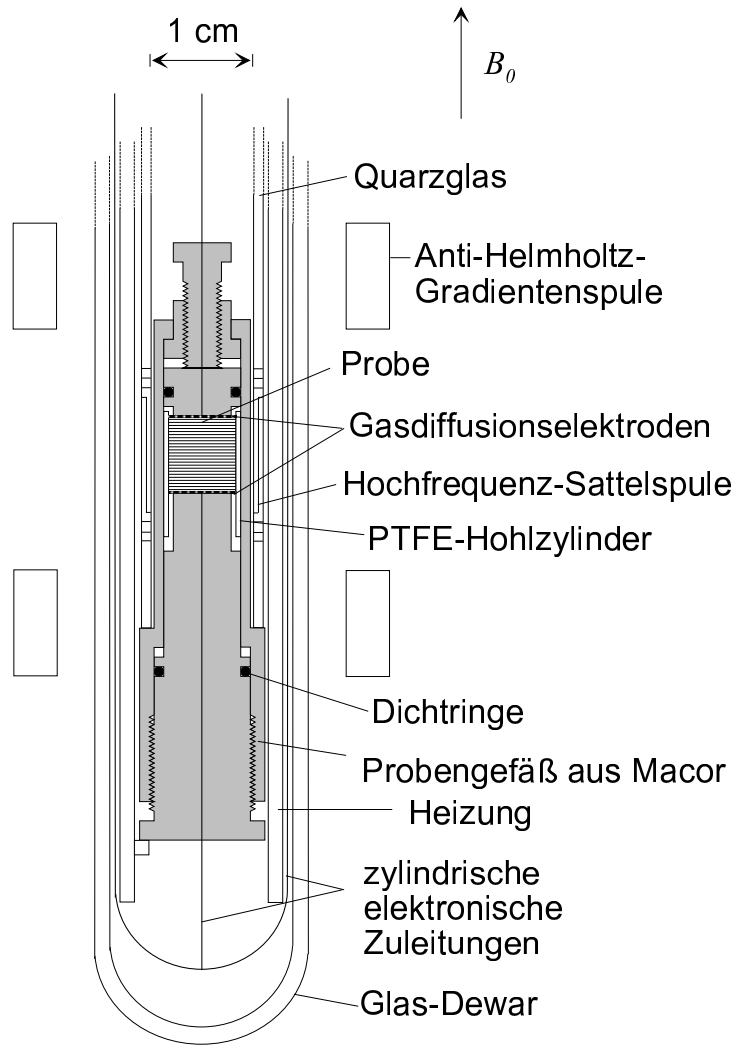


Abbildung 3.5: Aufbau des ENMR-Probenkopfes.

und Viton<sup>®</sup>-Dichtringe, um den Wassergehalt in der Probe konstant zu halten. Es wird in einen Quarzglas-Hohlzylinder eingesetzt, der die HF-Sattelspule trägt, diesem wird wiederum einem Macor-Hohlzylinder aufgesetzt, der einen bifilar gewickelten Heizdraht trägt und das Probengefäß räumlich fixiert. Um die durch den Probenstrom erzeugten Lorentz-Kräfte zu minimieren, sind die Zuleitungen zu den Elektroden so weit wie möglich in  $z$ -Richtung ausgerichtet. Die Zuleitung zur unteren Elektrode ist zylindrisch geformt (s. Abb. 3.5), jedoch in Richtung des von der HF-Spule erzeugten Magnetfeldes geschlitzt, um Wirbelströme zu verringern. Die Zuleitungen zu den Elektroden werden (wie alle anderen Zuleitungen zum Probenkopf

außer den HF-Zuleitungen) über einen Tiefpaßfilter an den Probenkopf angeschlossen, um das Eintragen von Störsignalen zu reduzieren. Ein die Heizung umgebender Glas-Dewar gewährleistet, das die unterhalb und oberhalb der Probe mit Thermoelementen gemessenen Temperaturen sich um weniger als 1 K unterscheiden (im Temperaturbereich 20 - 100 °C). Der Probenkopf wird in eine Anti-Helmholtz-Gradientenspule, die im supraleitenden Magnet fixiert ist, eingesetzt. Der gesamte Aufbau muß eine gute mechanische Stabilität aufweisen, weil bereits Verschiebungen oder Schwingungen mit 1  $\mu\text{m}$  Amplitude signifikante Fehler der gemessenen Phase verursachen können.

Zur Durchführung der ENMR-Experimente wurde in das bereits in Kap. 3.1.1 beschriebene PFG-NMR-Spektrometer in dieser Arbeit eine zusätzliche programmierbare Stromquelle (konstruiert von V. Mihele-Blömer) integriert, welche die Strompulse durch die Probe (max. 2 A, 400 V) erzeugt. Die angelegten Spannungen und die zur Kontrolle mit einer empfindlichen Stromzange (Chauvin Arnoux E 6) gemessenen Ströme werden von einem Speicheroszilloskop (Hewlett Packard 54510 B) aufgezeichnet, jeweils über die Pulsdauer gemittelt und zur Auswertung der Messungen verwendet.

### 3.1.5 Probenpräparation und Durchführung der Messungen

Es wurden Messungen von  $K_{drag}$  als Funktion des Wassergehaltes und als Funktion der Temperatur für Nafion 117 und 65% sulfoniertes PEEKK durchgeführt. Die Vorbehandlung der Membranen ist in Tab. 3.1 angegeben. Da für sulfoniertes PEEKK die optimale Protonenleitfähigkeit bei sehr hohen Wassergehalten ( $n \approx 30$ ) erreicht wird, wurde für die PEEKK-Proben eine starke Variation des Wassergehaltes v. a. durch unterschiedliche Quellung der Membranen eingestellt. Aus den immer im flüssigen Wasser gelagerten Membranen wurden Scheiben mit 7 mm Durchmesser gestanzt. Um ein genügend großes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurden Membranstapel von 4 - 8 mm Dicke als Proben verwendet. Die einzelnen Scheiben bzw. (bei den höheren Wassergehalten) die Membranstapel wurden mit Filterpapier abgetrocknet und der Wassergehalt wurde jeweils durch Abdampfen von Wasser bis zum gewünschten Gewichtsverlust der Probe eingestellt. Die Wassergehalte der Proben während der Messungen sind ebenfalls in Tab. 3.1 angegeben. Um den Einbau der

Tabelle 3.1: Proben für die ENMR-Messungen

Probe	Vorbehandlung der Membran	Wassergehalt der Membran	Wassergehalt der Probe
Nafion 1	1 Std. in 5 m HNO <sub>3</sub> gekocht, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C gewaschen	$n = 21$	$n = 6-7$
Nafion 2	wie Nafion 1	$n = 21$	$n = 9-11$
Nafion 3	wie Nafion 1	$n = 21$	$n = 11-16$
Nafion 4	wie Nafion 1	$n = 21$	$n = 17-21$
PEEKK 1	30 min in 1 m HNO <sub>3</sub> bei 60 °C, 2 Std. in dest. H <sub>2</sub> O bei 75 °C mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C gewaschen	$n = 13$	$n = 9-13$
PEEKK 2	1 Std. in dest. H <sub>2</sub> O bei 80 °C, 30 min in 1 m HNO <sub>3</sub> bei 60 °C, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C gewaschen	$n = 29$	$n = 17-21$
PEEKK 3	wie PEEKK 2	$n = 29$	$n = 22-29$
PEEKK 4	wie PEEKK 1, zusätzlich 1 Std. bei 80 °C und 40 min bei 85 °C in dest. H <sub>2</sub> O gequollen	$n = 40$	$n = 33-40$

Proben in das Probengefäß und den Ausbau nach der Messung zu vereinfachen, wurden die Proben mit den Gasdiffusionselektroden in Teflonhohlzylindern eingesetzt (vgl. Abb. 3.5).

Vor jeder ENMR-Messung wurde die Probe gewogen und die Länge der Probe bestimmt (durch Messung der Länge des Probengefäßes bei eingebauter Probe und Vergleich mit der mit einem eingebau-

ten Distanzstück gemessenen Länge). Die Resonanzfrequenz für die Messungen betrug 49,8 MHz. Nach der Einregelung der Meßtemperatur (im Bereich 300 bis 350 K) wurden zunächst die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ , der Diffusionskoeffizient  $D_{1H}$  und der Widerstand  $R_{Probe}$  bestimmt, um gemäß Abschnitt 3.1.3 die Parameter der ENMR-Pulsfolge so festzulegen, daß das optimale Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wurde. In einigen Fällen wurde auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  gemessen. In Tab. 3.2 sind die Wertebereiche der vor den ENMR-Messungen bestimmten Probeneigenschaften bzw. variablen Parameter und der daraus und aus den fest vorgegebenen Parametern (s. Abb. 3.4) berechneten Parameter für die ENMR-Pulsfolge (vgl. Gl. 3.16) angegeben.

Tabelle 3.2: *Parameter für die ENMR-Messungen*

Größe	Nafion 117	65 % sulf. PEEKK
$l/\text{mm}$	0,6 - 0,8	0,38 - 0,62
$n$	6 - 21	9 - 40
$m_{H_2O}/\text{mg}$	41 - 139	46 - 158
$C_{Probe}/(\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K}))$	0,58 - 0,99	0,25 - 0,59
$t_{nach}/\text{ms}$	15	10 - 15
$T_2/\text{ms}$	7,8 - 70	7,1 - 63
$D_{1H}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-7} - 2,1 \cdot 10^{-5}$
$R_{Probe}/\Omega$	17,4 - 346	17,4 - 333
$I_{max}/A$	0,26 - 0,87	0,19 - 0,83
$\delta/\text{ms}$	0,48 - 0,8	0,38 - 0,6
$g/(\text{T}/\text{cm})$	0,008 - 0,08	0,016 - 0,1275
$\tau_d/\text{ms}$	13,5 - 49,6	9,6 - 39

Die ENMR-Pulsfolge wurde für jeweils 9 Werte von  $I_{Probe}$  im Bereich  $-I_{max}$  bis  $I_{max}$  angewendet. Für jeden vorgegebenen Strom wurde die Pulsfolge viermal wiederholt, die Addition der Signale erfolgte mit der Methode der Vierquadrantengleichrichtung. Für die verwendeten Ströme durch die Proben mußten hohe Spannungen (im Be-

reich 10 - 100 V) angelegt werden, so daß bei einem 1 A Strompuls von 50 ms Länge ca. 5  $\mu\text{g}$  Wasser elektrolysiert wurde, der Wassergehalt der Proben (jeweils  $> 40$  mg) wurde dadurch nur geringfügig reduziert. Die entstehenden  $\text{H}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Moleküle können am Pt-Katalysator der Gasdiffusionselektrode rekombinieren. Da die Strompulse die Proben temperatur jeweils um 1 K erhöhten, mußte die Wartezeit zwischen zwei Strompulsen so gewählt werden, daß ein entsprechendes Abklingen der Temperatur gewährleistet war. Es wurden daher Wartezeiten von 180 s bei  $T = 300$  K und von 60 s bei höheren Temperaturen verwendet.

Um eine möglichst gute Statistik zu erhalten und Hysterese-Effekte auszuschließen, wurde  $I_{Probe}$  in zwei aufeinanderfolgenden Schleifen zwischen  $-I_{max}$  und  $I_{max}$  variiert. Die gesamte Meßzeit für Aufnahme der ENMR-Signale zur Bestimmung eines elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten betrug somit 4 bis 12 Stunden. Für positive und negative PFG-Pulse wurden entgegengesetzte Phasenverschiebungen erhalten und der gemittelte Betrag der angepaßten Steigungen  $d\Phi_{exp} / dI_{Probe}$  wurde zur Berechnung von  $K_{drag}$  gemäß Gl. 3.11 verwendet (s. Abb. 3.6). Nach der Messung der Phasenverschiebungen wurden nochmals  $T_2$  und  $D_{1H}$  (in einigen Fällen auch  $T_1$ ) gemessen, um Veränderungen der Probe zu untersuchen. Die Software des Spektrometers wurde so erweitert, daß das gesamte Experiment (einschließlich der Bestimmung der optimalen Parameter für die ENMR-Pulsfolge) automatisch abläuft.

Nach jeder Messung (bei einer festen Temperatur) wurde die Probe nochmals gewogen, da insbesondere bei den höheren Temperaturen ein "Ausschwitzten" von Wasser aus der Probe und ein geringer Verlust von Wasser aus dem (keramischen) Probengefäß nicht vollständig vermeidbar war. Nach Trocknung der Probe im Vakuum bei 150 °C für mindestens 6 Std. wurde das Trockengewicht gemessen und von dem gemittelten Gewicht der hydratisierten Probe vor und nach der Messung abgezogen, um den Wassergehalt (der in die Auswertung von  $K_{drag}$  eingeht) genau zu bestimmen. Für jede in Tab. 3.1 angegebene Probe wurden Messungen von  $K_{drag}$  bei den Temperaturen 300 K, 317 K, 333 K, 350 K und nochmals bei 300 K durchgeführt.

Um zu überprüfen, ob die gemessenen Phasenverschiebungen wirklich auf die Verschiebung der Säureprotonen und Wassermoleküle in der Probe gegenüber dem Laborkoordinatensystem verursacht sind, wurden auch Messungen ohne Gradientenpulse und Messungen mit

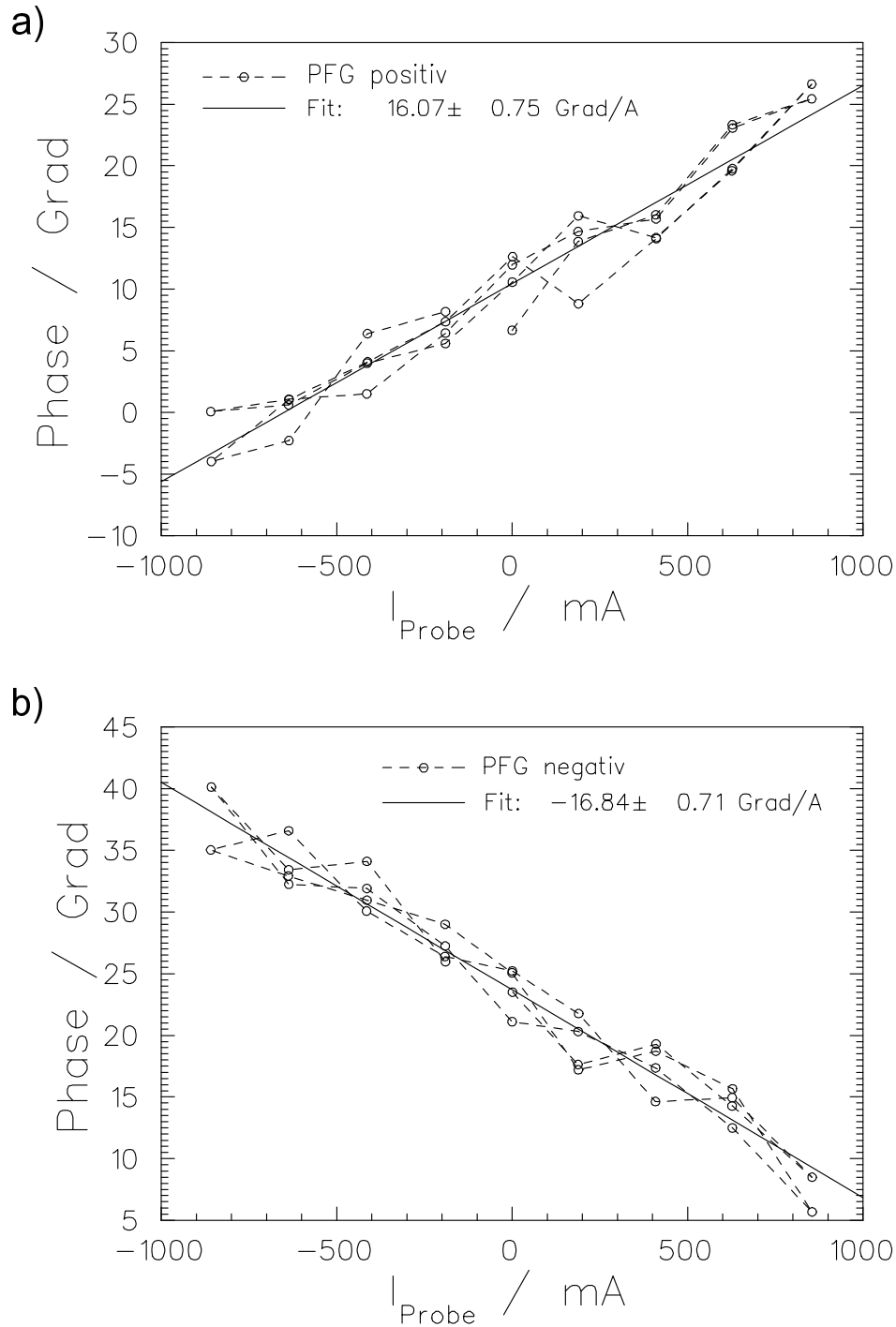


Abbildung 3.6: Beispiel für gemessene Phasenverschiebungen des Spin-Echos einer Nafion 117-Probe als Funktion von  $I_{\text{Probe}}$  mit a) positiven und b) negativen gepulsten Magnetfeldgradienten. Aus dem mittleren Steigungsbetrag ergibt sich für  $n = 15,5 \pm 0,2$  ein elektroosmotischer Mitführungskoeffizient  $K_{\text{drag}} = 1,90 \pm 0,14$  bei  $T = 300$  K.



einem Kurzschluss durch die Probe (mit einem dünnen elektronischen Leiter) durchgeführt, dabei konnten (bei mit den eigentlichen Messungen vergleichbaren Pulsfolgen) nur Phasenverschiebungen im Bereich der statistischen Schwankung der Phase festgestellt werden.

### 3.1.6 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse für  $K_{drag}$  aus den ENMR-Messungen für Nafion und 65 % sulfoniertes PEEKK als Funktion des Wassergehaltes zeigt Abb. 3.7.

Für Nafion zeigt der Vergleich mit den Literaturdaten (s. Abb. 3.8) eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen für voll hydratisierte Membranen von Zawodzinski et al. [14] ( $K_{drag} = 2,5$  für  $n = 22$ ) und von Xie und Okada [17] ( $K_{drag} = 2,6$ ). Auch der Anstieg von  $K_{drag}$  mit der Temperatur ist ähnlich zu dem von Ren et al. [18] gefundenen. Für niedrige Wassergehalte sind die aus den ENMR-Messungen erhaltenen Werte dagegen deutlich größer als die von Fuller und Newman [15] und Zawodzinski et al. [16] in  $H_2O$ -Konzentrationszellen gemessenen. In dieser Arbeit wurde gefunden, daß  $K_{drag}$  im Bereich  $n = 10$  bis  $20$  mit  $n$  ansteigt, für  $n \approx 6$  wurden jedoch etwas höhere Werte gefunden als für  $n \approx 10$ .

Für die PEEKK-Membranen sind die Werte von  $K_{drag}$  bei gleichem  $n$  jeweils kleiner als für Nafion, es ist jedoch ein starker Anstieg von  $K_{drag}$  als Funktion von  $n$  zu erkennen, für sehr hohe Wassergehalte ( $n \approx 40$ ) werden höhere Werte erreicht als für die voll hydratisierten Nafion-Membranen. Wie für Nafion ist auch für sulfoniertes PEEKK ein relativ schwacher Anstieg von  $K_{drag}$  als Funktion der Temperatur zu erkennen, die Werte bei 350 K sind ungefähr um einen Faktor 1,5 größer als bei 300 K.

Die nach dem Temperaturlauf nochmals bei 300 K gemessenen Werte sind im Mittel etwas größer als bei der ersten Messung, möglicherweise ist dies auf eine Veränderung der Membran-Mikrostruktur zurückzuführen, die Differenzen liegen allerdings im Bereich der Meßgenauigkeit. Die angegebenen Fehlerbalken wurden für  $n$  aus dem Wasserverlust der Probe während einer Einzelmessung und für  $K_{drag}$  gemäß der Fehlerfortpflanzung aus den statistischen Fehlern der Steigungen  $d\Phi/dI_{Probe}$ , der Differenz der Steigungsbeträge für positive und negative Gradientenpulse sowie dem Fehler von  $n$  berechnet.

Eine mögliche Ursache für einen systematischen Fehler der Messun-

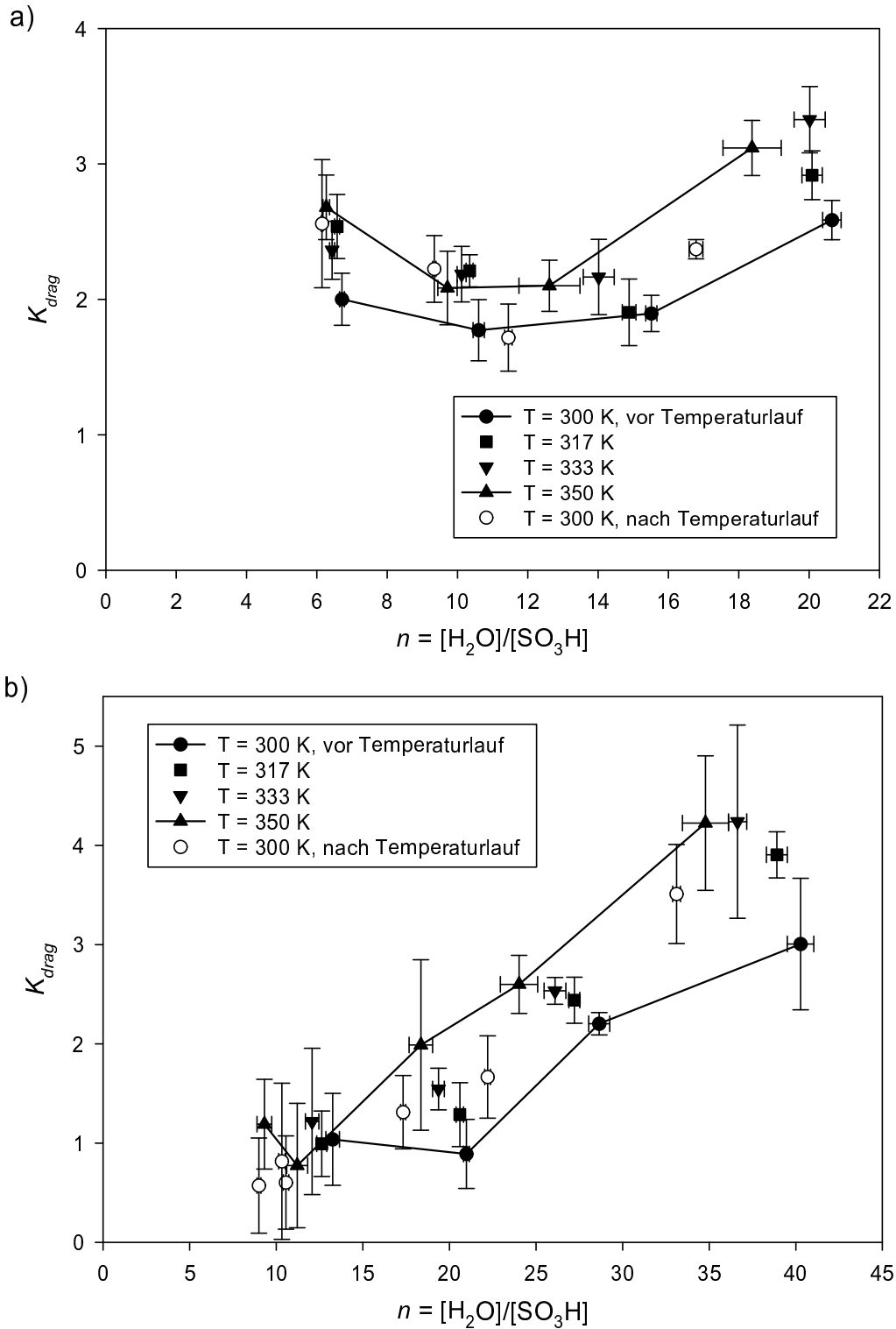


Abbildung 3.7:  $K_{drag}$  als Funktion von  $n$  für a) Nafion, b) 65 % sulfoniertes PEEKK.

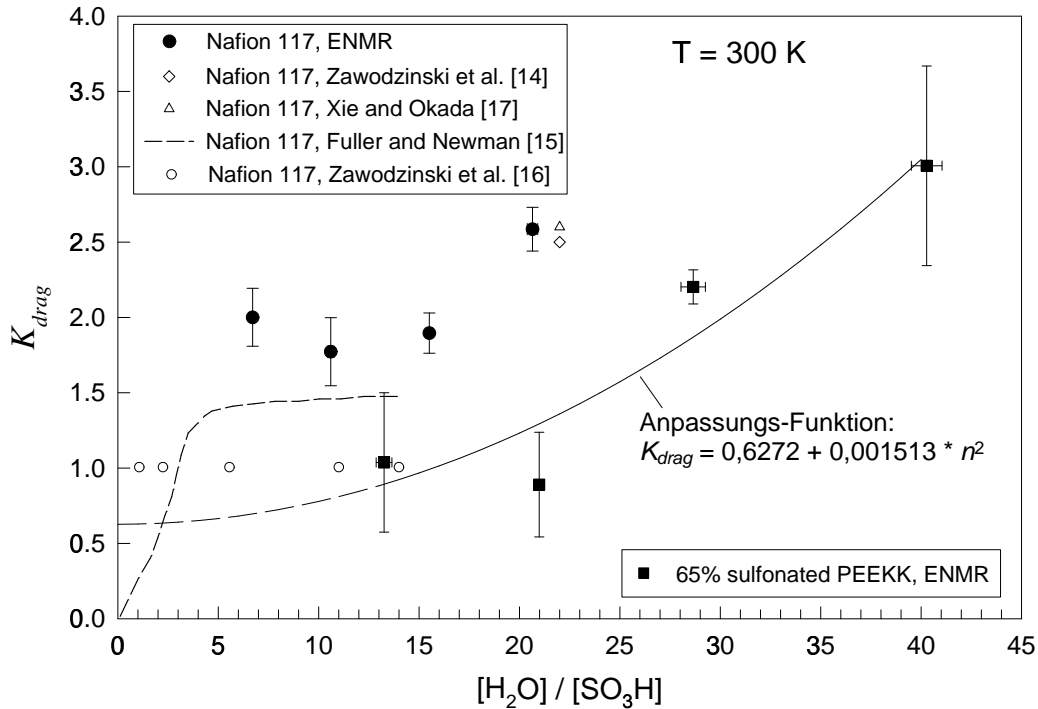


Abbildung 3.8: Elektroosmotische Mitführungskoeffizienten aus den ENMR-Messungen bei 300 K im Vergleich mit Literaturwerten. Die angepaßte Parabel für 65 % sulfoniertes PEEKK wird in Kap. 6 für Finite-Differenzen-Simulationen einer PEEKK-Membran unter Brennstoffzellenbedingungen verwendet.

gen ist die Quellung bzw. die Schrumpfung der Membranen bei einer Änderung des Wassergehaltes, die am Rand der Proben zumindest bei niedrigen Wassergehalten nicht zu vermeiden ist und zu einer Verschiebung der Polymermatrix, die für die Berechnung von  $K_{drag}$  als räumlich fixiert angenommen wird, führen könnte. Im ungünstigsten Fall würde das zur Kathode (Minus-Pol) mitgeführte Wasser die gesamte Probe zur Anode zurückschieben, der gemessene Wert für  $K_{drag}$  würde dadurch um einen Faktor  $(1 - \phi_w)$  kleiner als der wahre elektroosmotische Mitführungskoeffizient, wobei  $\phi_w$  der Wasservolumenanteil der Probe ist. Zusätzlich kann dieser Effekt noch dadurch verstärkt werden, daß an der Anode das Probenvolumen aufgrund der Bildung von  $O_2$  bei der  $H_2O$ -Elektrolyse verkleinert wird. Eine Überprüfung des Verhaltens der Probe ist schwierig, weil die pro ENMR-Pulsfolge elektrolysierte Wassermasse und entsprechend

die von der Anode zur Kathode transferierte Wassermasse von der Größenordnung  $10 \mu\text{g}$  sind, könnte aber evtl. durch Vergleich mit dem NMR-Signal einer in die eigentliche Probe eingebauten Referenzprobe, die nicht vom Protonenstrom verschoben wird, versucht werden<sup>3</sup>. Da jedoch die aus den ENMR-Messungen erhaltenen Ergebnisse für Nafion mit den Literaturwerten übereinstimmen (bei voller Hydratisierung) bzw. sogar größere Werte liefern, erscheint die Annahme der räumlichen Fixierung der Polymermatrix während der Ausführung der ENMR-Pulsfolge gerechtfertigt.

Die zur Bestimmung der Parameter der ENMR-Pulsfolge gemessenen  $^1\text{H}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten (s. Tab. 3.2) sind in guter Übereinstimmung mit den in [7] angegebenen Werten (s. Abb. 2.4), die jeweils vor und nach der ENMR-Messung gemessenen Werte unterscheiden sich um weniger als 10 % (v. a. aufgrund der leichten Abnahme des Wassergehaltes während der ENMR-Messung). Für die Relaxationszeiten wurden dagegen teilweise sehr deutliche Änderungen während der ENMR-Messungen festgestellt, insbesondere bei den höheren Temperaturen wurden im Vergleich zu den vor der jeweiligen ENMR-Messung bestimmten Werten (s. Tab. 3.2) nach der ENMR-Messung für Nafion um bis zu einem Faktor 5 und für sulfoniertes PEEKK um bis zu einem Faktor 2 größere  $T_2$ -Werte gemessen. Bei einigen Messungen an sulfoniertem PEEKK wurde ein ähnliches Verhalten auch für die  $T_1$ -Relaxation gemessen (17 - 159 ms vorher und 17 - 325 ms nachher). Diese Änderungen sind evtl. durch lokale Änderungen der Mikrostruktur verursacht, welche nur die lokale Dynamik der Wassermoleküle, aber nicht den langreichweitigen Transport beeinflussen. Diese Vermutung müßte allerdings durch eine systematische Untersuchung an Proben, die nicht im Kontakt mit möglicherweise paramagnetische Verunreinigungen tragenden Gasdiffusionselektroden sind, untermauert werden.

Die Protonenleitfähigkeiten der Proben, die aus den angelegten Spannungen als Funktion der Probenströme in einigen Fällen berechnet wurden, liegen typischerweise um einen Faktor 2 unter den aus den

---

<sup>3</sup>Die Durchführung einer solchen Testmessung wäre aufwendig, weil das Signal der Referenzprobe vom Signal der eigentlichen Probe (aufgrund einer unterschiedlichen chemischen Verschiebung) trennbar sein muß und deshalb nicht zu klein sein darf; andererseits müßte die Referenzprobe in der Polymermatrix fixiert werden, ohne den Probenstrom stark zu verändern, sie sollte deshalb möglichst klein sein. Daher wurde dieses Experiment bisher nicht durchgeführt.

Impedanzmessungen erwarteten Werten, weil bei der ENMR-Messung auch die Übergangswiderstände zwischen den Membranscheiben und die Zersetzungsspannung für  $\text{H}_2\text{O}$  zur gesamten Spannung beitragen.

Für die Abhängigkeit der elektroosmotischen Mitführung vom Wassergehalt der Membran und von der Temperatur wird im folgenden zunächst eine qualitative Erklärung versucht:

Um die experimentellen Ergebnisse für  $K_{drag}$  zu verstehen, müssen (zumindest) die Proton-Wasser- und die Polymer-Wasser-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Die Proton-Wasser-Wechselwirkung führt einerseits zu einer Hydratationshülle von Wassermolekülen um jedes Exzeß-Proton, andererseits erlaubt sie Protonentransferreaktionen, bei denen ein Proton von einem  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion auf ein benachbartes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül übertragen wird (Grotthuss-Mechanismus [71]). Die Polymer-Wasser-Wechselwirkung bindet die Wassermoleküle an das Polymer und behindert deshalb ihre Mitführung durch die Protonen.

Elektroosmotische Mitführungskoeffizienten für verschiedene Ionen in Ionomer-Membranen wurden von Breslau und Miller mit einem hydrodynamischen Modell beschrieben [20]. In diesem Modell werden zwei Beiträge zu  $K_{drag}$  angenommen: die Anzahl  $n_{hydrat}$  der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle innerhalb des Hydratationsradius des Ions und die Anzahl von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen, die von den hydratisierten Ionen hydrodynamisch durch die Membran gepumpt werden. Dieses Modell liefert eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen für viele Ionen, aber zu hohe Werte für  $K_{drag}$  bei Protonen, weil Protonentransferprozesse nicht berücksichtigt wurden. Es wird deshalb die folgende Gleichung, die einen Korrekturfaktor für Protonentransferprozesse enthält, zur Beschreibung von  $K_{drag}$  für Protonen betrachtet:

$$K_{drag} = \frac{\Gamma_{diff}}{\Gamma_{diff} + \Gamma_{trans}} (n_{hydrat} + (n - n_{hydrat}) \frac{\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}}{v_p}), \quad (3.20)$$

wobei  $\Gamma_{diff}$  die Rate für diffusive Sprungprozesse der hydratisierten Protonen,  $\Gamma_{trans}$  die Rate für Protonentransferprozesse,  $v_p$  die Driftgeschwindigkeit der hydratisierten Protonen,  $\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}$  die mittlere Geschwindigkeit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle außerhalb der Hydratationshüllen der Protonen und  $n$  die Anzahl der absorbierten Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe ist. Da  $\Gamma_{diff}$ ,  $\Gamma_{trans}$  und  $v_p$  innerhalb der wäßrigen Anteile der Membran variieren, müssen in Gl. 3.20 gemittelte Werte dieser Größen betrachtet werden.

Es ist schwierig, mit einem hydrodynamischen Modell ein System auf der Nanometerskala zu beschreiben, weil die Gesetze der Hydrodynamik ihre Gültigkeit verlieren, wenn das System nur aus wenigen Molekülen besteht. Daher liefert Gl. 3.20 für sehr niedrige Werte von  $n$  vermutlich keine realistischen Ergebnisse. Dennoch soll für höhere Wassergehalte ( $n > 10$ ) die Temperatur- und Wassergehaltsabhängigkeit von  $K_{drag}$  nach dieser Modellgleichung betrachtet werden. Eine quantitative Auswertung von Gl. 3.20 für den Spezialfall sehr enger Wasserkanäle erfolgt in Kap. 5.2, in den folgenden Abschnitten werden zunächst die Einflüsse der einzelnen Faktoren aus Gl. 3.20 diskutiert:

- Das Verhältnis  $h = \Gamma_{diff}/(\Gamma_{diff} + \Gamma_{trans})$  wurde bisher nicht direkt für Polymer-Elektrolyt-Membranen bestimmt, aber es kann angenommen werden, daß  $h$  sich ähnlich verhält wie z. B. in konzentrierten wäßrigen HCl-Lösungen. Für diese kann die Temperatur- und Wassergehaltsabhängigkeit von  $h$  näherungsweise durch die des Haven-Verhältnisses  $D_{1H}/D_{\sigma}$  beschrieben werden, wobei der  $H^+$ -Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient  $D_{\sigma}$  mit der Nernst-Einstein-Beziehung aus der Protonenleitfähigkeit berechnet wird. Für HCl-Lösungen mit  $n = [H_2O]/[Cl^-]$  steigt  $D_{1H}/D_{\sigma}$  von 0,4 bei 300 K auf 0,5 bei 350 K für  $n = 20$  und von 0,56 bei 300 K auf 0,67 bei 350 K für  $n = 10$  an [72].
- Es wird angenommen, daß die Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle  $n_{hydrat}$  klein ist im Vergleich mit  $n = 10$  und daß sie keinen wesentlichen Einfluß auf die Temperatur- und Wassergehaltsabhängigkeit von  $K_{drag}$  für  $n > 10$  hat.
- Das Verhältnis  $\bar{v}_{H_2O}/v_p$  hängt stark von der Mikrostruktur der Membran ab, weil die Wassermoleküle leichter in einem weiten Kanal mitgeführt werden können. Für geringere Wassergehalte werden die Kanäle enger (vgl. Kap. 4.1), so daß wegen der dann stärkeren Polymer-Wasser-Wechselwirkung ein geringerer Mitführungseffekt erwartet wird. Die Polymer-Wasser-Wechselwirkung ist stärker bei tiefen und schwächer bei hohen Temperaturen, so daß  $\bar{v}_{H_2O}/v_p$  bei tiefen Temperaturen weiter abgesenkt werden sollte.

In Abb. 3.9 werden die Effekte, die  $K_{drag}$  bei Variation des Wassergehaltes und der Temperatur beeinflussen, zusammengefaßt. Die

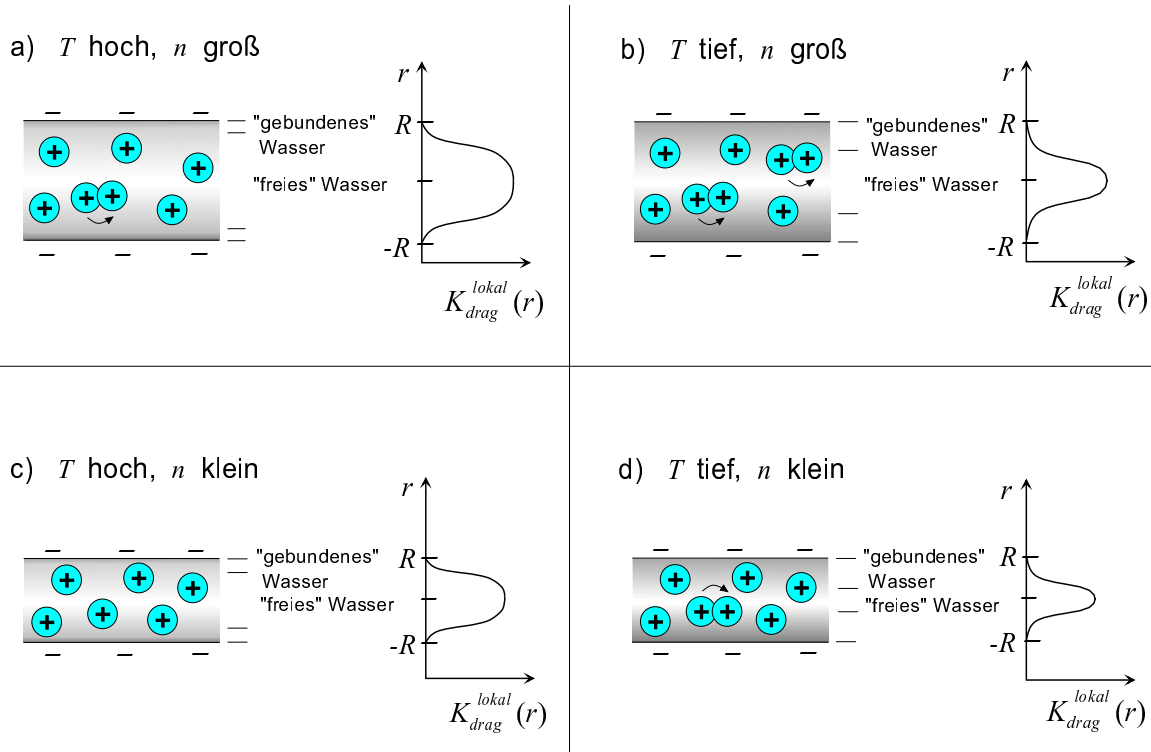


Abbildung 3.9: Qualitative Beschreibung des Einflusses von Temperatur und Wassergehalt auf  $K_{drag}$ .

Funktionen  $K_{drag}^{lokal}$  beschreiben den lokalen elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten, definiert als  $n$  mal die lokale Wassergeschwindigkeit geteilt durch die gemittelte Geschwindigkeit der protonischen Ladungen. Der Wert von  $K_{drag}^{lokal}$  ist null, wenn  $|r|$  gleich dem Kanalradius  $R$  ist, weil in dem hydrodynamischen Modell angenommen wird, daß die Wassermoleküle an der Kanalwand unbeweglich sind. Der totale (bzw. gemittelte) elektroosmotische Mitführungskoeffizient ergibt sich als  $K_{drag} = \frac{1}{R^2} \int_{-R}^R K_{drag}^{lokal}(r) \cdot r \, dr$ .

Es gibt zwei Beiträge für die Temperaturabhängigkeit von  $K_{drag}$  mit gleichem Vorzeichen: bei tieferen Temperaturen gibt es erstens mehr Protonentransferprozesse, die zum Protonenfluß, aber nicht zum Wasserfluß beitragen, und es wird zweitens die Polymer-Wasser-Wechselwirkung stärker, so daß sich geringe Werte von  $K_{drag}^{lokal}$  für  $|r| \approx R$  ergeben. Beide Effekte führen zu geringeren Werten von  $K_{drag}$  bei tieferen Temperaturen.

Die Abhängigkeit vom Wassergehalt ist komplizierter: Obwohl Protonentransferprozesse bei geringen Wassergehalten weniger wichtig

werden, ist  $K_{drag}$  kleiner als bei hohen Wassergehalten. Es wird daraus abgeleitet, daß der wichtigere Effekt die Verringerung des hydrodynamischen Pumpens ist, ausgedrückt durch  $(n - n_{hydrat}) \frac{\bar{v}_{H_2O}}{v_p}$  in Gl. 3.20 <sup>4</sup>.

In diesem qualitativen Bild gibt es zwei Beiträge für den Unterschied von  $K_{drag}$  in Nafion und in sulfoniertem PEEKK für einen gegebenen Wassergehalt  $n$ : Erstens eine stärkere Wasser-Polymer-Wechselwirkung in sulfoniertem PEEKK, die insbesondere aufgrund der Keto-Gruppen erwartet wird und auch in den Absorptionsisothermen (s. Kap. 2) zu erkennen ist, und zweitens die für sulfoniertes PEEKK bei gleichem Wassergehalt im Vergleich mit Nafion etwas kleineren Kanaldurchmesser (s. Kap. 4.1). Welcher von diesen Beiträgen wichtiger ist, kann bisher nicht entschieden werden.

Aus Abb. 3.8 und 2.3 ist zu erkennen, daß in 65 % sulfoniertem PEEKK (für  $n < 30$ ) bei gleicher Protonenleitfähigkeit wie in Nafion 117 jeweils kleinere Werte für  $K_{drag}$  als in Nafion 117 gegeben sind, was vorteilhaft für die Verwendung von sulfonierten PEEKK-Membranen in PEM-Brennstoffzellen ist. Eine sehr starke Quellung der sulfonierten PEEKK-Membran ( $n > 30$ ), die höhere Werte für  $K_{drag}$  als in Nafion, aber keine weitere Erhöhung der Protonenleitfähigkeit liefert [7], sollte unter Brennstoffzellenbedingungen vermieden werden.

---

<sup>4</sup>Dieser Term ist näherungsweise proportional zu  $n$ , falls  $n_{hydrat}$  wesentlich kleiner als  $n$  ist und  $\bar{v}_{H_2O}/v_p$  nur schwach von  $n$  abhängt, vgl. auch Kap. 5.2.



## 3.2 Messung von H<sub>2</sub>O-Permeabilitäten

Um den Onsager-Koeffizient  $L_{22}$  in Gl. 2.3 zu bestimmen, muß der gerichtete Transport von H<sub>2</sub>O durch die PEM untersucht werden. Es wurden deshalb für Nafion 117 und 65 % sulfoniertes PEEKK Messungen der hydrodynamischen Permeabilität  $P_h$  durchgeführt.  $L_{22}$  kann (zumindest für hohe Wassergehalte der PEM) aus  $P_h$  sowie den bereits bekannten Werten für  $L_{11}$  und  $L_{12}$  berechnet werden (s. Abschnitt 3.2.3).

### 3.2.1 Prinzip der Messung

Das in dieser Arbeit durchgeführte Experiment zur Messung der hydrodynamischen Permeabilität  $P_h$  ist in Abb. 3.10 schematisch dargestellt. Die PEM befindet sich zwischen zwei mit flüssigem H<sub>2</sub>O gefüll-

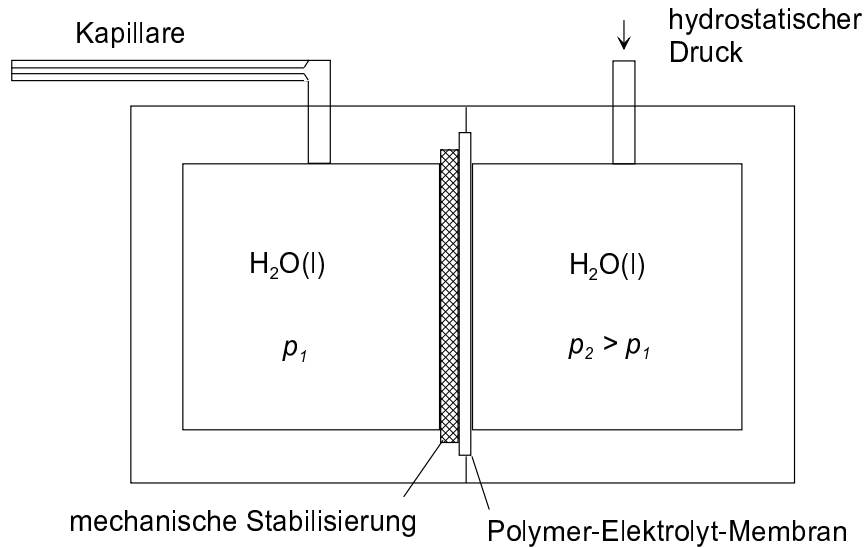


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Experimentes zur Bestimmung der hydrodynamischen Permeabilität  $P_h$ .

ten Kammern, von denen eine unter einen höheren hydrostatischen Druck gesetzt wird als die andere, in der die Zunahme des Wasservolumens mit einer Kapillare gemessen wird. Die hydrodynamische Permeabilität  $P_h$  ist definiert als

$$P_h = \frac{j_{H_2O} d_M^q}{-\Delta p} = \frac{j_{H_2O}}{-\partial p / \partial x}, \quad (3.21)$$

wobei  $j_{H_2O}$  der molare Wasserfluß (in  $x$ -Richtung) in der PEM,  $d_M^g$  die Dicke der gequollenen Membran und  $\Delta p = p_2 - p_1$  die Gesamtdruckdifferenz zwischen den beiden Kammern ist. Für die in Abb. 3.10 betrachtete Situation hat  $j_{H_2O}$  ein negatives Vorzeichen, so daß  $P_h$  positiv wird. Ist  $r_{Kapillare}$  der Radius der Kapillare und  $r_{Membran}$  der Durchmesser des durchflossenen Teils der PEM (in einer zylindrischen Zelle), so kann  $j_{H_2O}$  aus der Fließgeschwindigkeit  $v_{H_2O}$  des Wassers in der Kapillare bestimmt werden:

$$j_{H_2O} = \frac{d_{Kapillare}^2}{d_{Membran}^2} \cdot \frac{v_{H_2O}}{V_{H_2O}^{mol}}, \quad (3.22)$$

wobei  $V_{H_2O}^{mol}$  das Molvolumen von flüssigem  $H_2O$  ist.

### 3.2.2 Experimentelle Durchführung

Die Messungen wurden der in Abb. 3.11 dargestellten Apparatur durchgeführt.

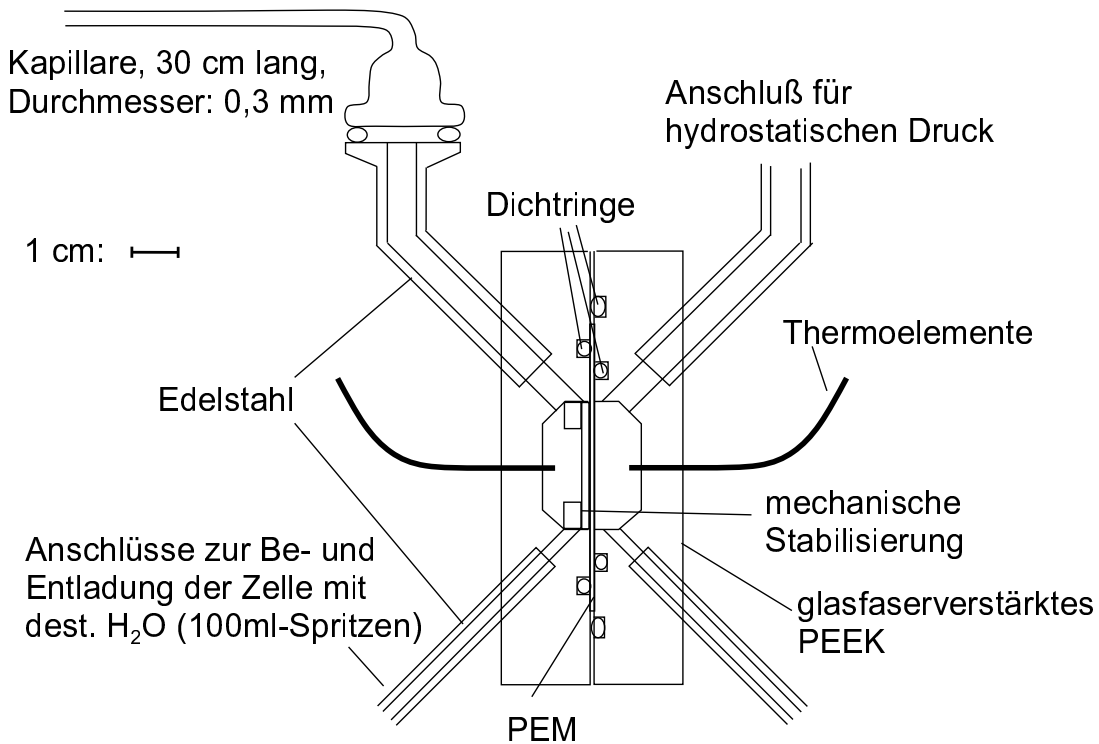


Abbildung 3.11: Meßzelle zur Bestimmung der hydrodynamischen Permeabilität  $P_h$ .

Die Meßzelle besteht aus zwei spiegelsymmetrischen Kammern, die aus glasfaserverstärktem PEEK angefertigt sind. Die Membran wird durch drei O-Ringe gegen die beiden Kammern und gegen den Außenraum abgedichtet. In jede Zelhälfte sind Zuführungen aus Edelstahl sowie ein Thermoelement mit einem Epoxydharz-Kleber (EPO-TEK 353ND, Firma epoxy technology inc. (USA) bzw. Polytec GmbH (Waldbronn), wasserfest und temperaturbeständig bis 200 °C) eingeklebt. Die unteren Zuleitungen der Zelle sind über Schläuche mit 100-ml-Spritzen für die Be- und Entladung der Zelle mit Wasser verbunden, über die oberen Anschlüsse wird der hydrostatische Druck eingestellt bzw. das durch die Probe geflossene Wasser zur Volumensmessung in der angeflanschten Glaskapillare abgeführt. Der Durchmesser der durchflossenen Membranfläche ist  $d_{Membran} = 30$  mm, der Durchmesser der Kapillare beträgt  $d_{Kapillare} = 0,3$  mm. Die Membran wird durch eine 1 mm dicke, mit quadratischen Rillen von 0,3 mm Breite und 0,6 mm Abstand versehene und zusätzlich mit einem feinen Glasfasergewebe bedeckte Metallplatte mechanisch stabilisiert. Der Druck wird über eine Wassersäule von maximal 2,5 m Höhe eingestellt.

Um  $P_h$  als Funktion des Wassergehaltes zu bestimmen, wurden Messungen an unterschiedlich vorbehandelten Proben (s. Tab. 3.3) durchgeführt, deren Wassergehalte durch Trocknung von Referenzmembranstücken im Exsikkator über  $P_2O_5$  (ca. 24 Std. bei 70 °C) ermittelt wurden.

Beim Einbau der Proben wurde darauf geachtet, daß diese immer im Kontakt mit flüssigem  $H_2O$  waren, und daß beim Auffüllen der Meßzelle mit destilliertem Wasser keine Luftblasen eingeschlossen wurden. Es wurde über die Wassersäule ein konstanter Druck von ca. 200 - 250 mbar vorgegeben und der Wasserstand in der Kapillare im zeitlichen Abstand von ca. 5 min abgelesen. Wegen der starken Temperaturempfindlichkeit des Kapillarenfüllstandes (ca. 5 cm Füllstandsänderung bei einer Temperaturänderung von 1 K) wurden die Messungen nur bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei die Temperatur für jeden Meßpunkt mit Hilfe der Thermoelemente bestimmt wurde und nur Temperaturschwankungen unter 1 K zugelassen wurden.

Abb. 3.12 zeigt die Auftragung des Kapillarenstandes als Funktion der Zeit für eine der durchgeführten Messungen. Die Fließgeschwindigkeiten  $v_{H_2O}$  wurden durch lineare Anpassungen der Meßdaten er-

Tabelle 3.3: Proben für Permeations-Messungen

Probe	Vorbehandlung der Membran	Wassergehalt der Membran
Nafion P1	1 Std. in 5 m HNO <sub>3</sub> bei 80 °C, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 50 °C gewaschen	$n = 16,6$
PEEKK P1	1 Std. in 5 m HNO <sub>3</sub> bei 60 °C, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 70 °C gewaschen	$n = 11,9$
PEEKK P2	1 Std. in dest. H <sub>2</sub> O bei 70 °C, 30 min in 1 m HNO <sub>3</sub> bei 60 °C, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C gewaschen	$n = 19,8$

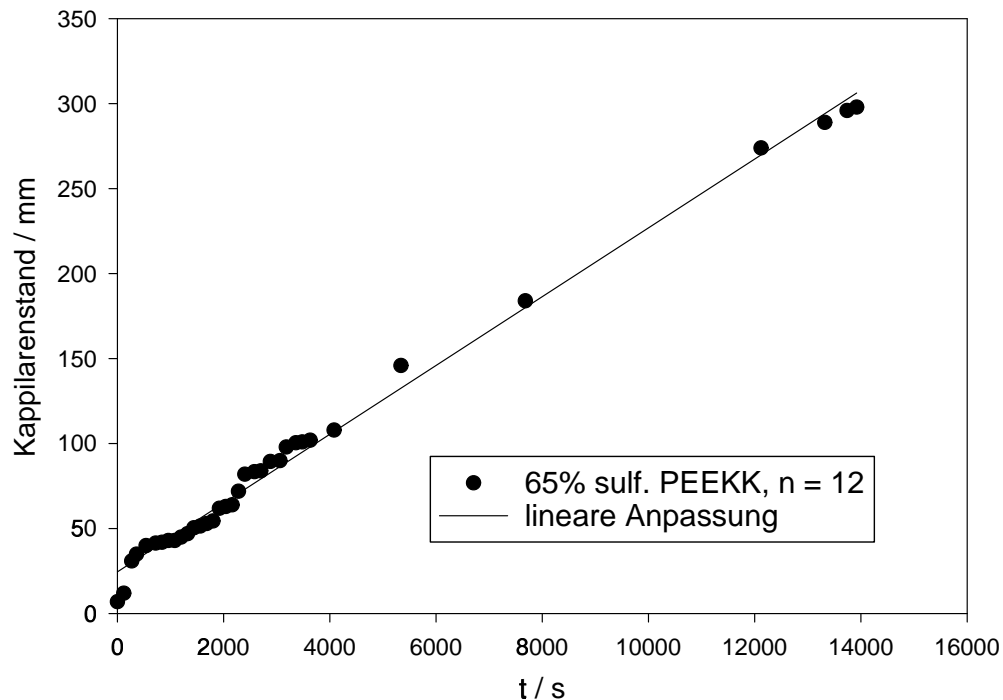


Abbildung 3.12: Meßdaten einer Permeationsmessung.

mittelt.

### 3.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Es konnten bisher nur wenige Meßpunkte bei 25 °C erhalten werden, die aber bereits wichtige Aussagen über den Wassertransport in den untersuchten PEM erlauben. In Abb. 3.13 sind die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Permeationsmessungen gemeinsam mit Literaturdaten dargestellt.

Der Meßpunkt für Nafion ( $P_h = 1,44 \cdot 10^{-9}$  mol/(cm s bar)) liegt um einen Faktor 1,4 über der von LaConti et al. [13] angegebenen Interpolationskurve, was evtl. durch verschiedene Vorbehandlungen

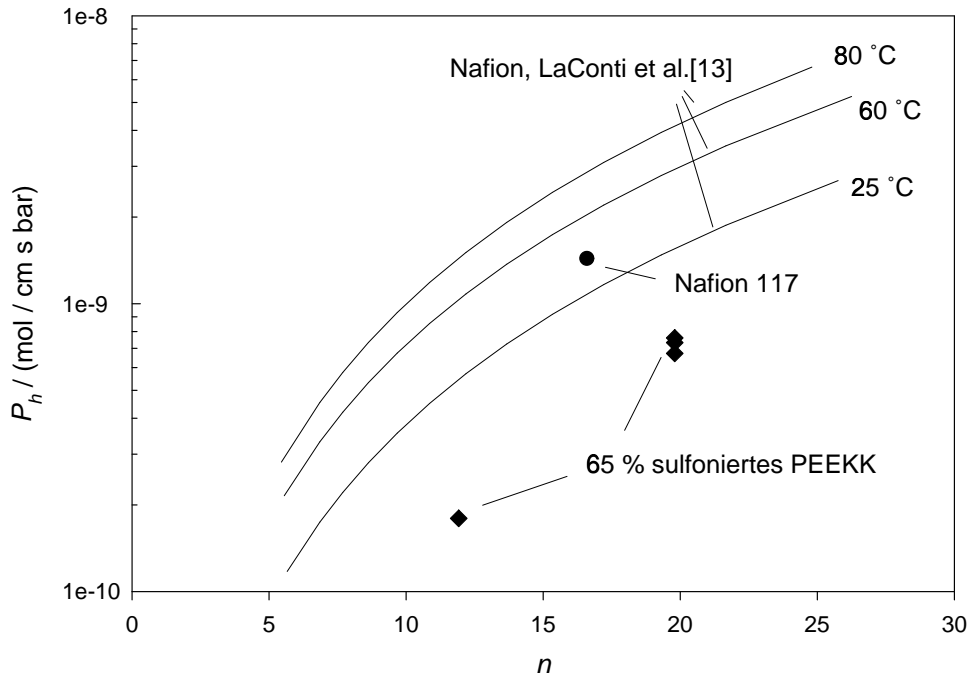


Abbildung 3.13: Ergebnisse der Permeationsmessungen im Vergleich mit Literaturdaten.

der Membranen (in [13] nicht genau angegeben) begründet sein kann. Demgegenüber liegen die Werte von  $P_h$  für von 65 % sulfoniertem PEEKK bei gleichem Wassergehalt  $n$  und somit auch näherungsweise gleichem Wasservolumenanteil deutlich (um einen Faktor 2 - 3) unter den Werten für Nafion. Dieser Unterschied wird auf engere Kanalstrukturen in sulfoniertem PEEKK zurückgeführt.

Unter der sehr vereinfachenden Annahme, daß ein hydrodynamischer Wasserfluß durch zylindrische Kanäle stattfindet, deren Länge der Dicke der gequollenen Membran entspricht, können die Kanaldurchmesser mit dem Hagen-Poiseuille-Gesetz [38]

$$\frac{V_{H_2O}(t)}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 d_q^M \eta} \quad (3.23)$$

abgeschätzt werden, wobei  $V_{H_2O}(t)$  das in der Zeit  $t$  bei der Druckdifferenz  $\Delta p$  durch einen Kanal der Länge  $d_q^M$  und dem Radius  $r$  geflossene Wasservolumen und  $\eta$  die Viskosität von  $H_2O$  ( $0,891 \cdot 10^{-3}$  Ns/m<sup>2</sup> bei 25 °C [35]) ist. Bezogen auf die Querschnittsfläche dieser Kanäle ergibt sich daraus der  $H_2O$ -Volumenfluß

$$j_{H_2O}^V = -\frac{r^2 \Delta p}{8 d_q^M \eta}. \quad (3.24)$$

Andererseits gilt in dem hier betrachteten Fall, daß die Kanäle alle parallel in der Flußrichtung verlaufen:

$$P_h \cdot V_{H_2O}^{mol} = -j_{H_2O}^V \frac{d_q^M \phi_w}{\Delta p} = \frac{r^2 \phi_w}{8 \eta}, \quad (3.25)$$

wobei im ersten Schritt  $V_{H_2O}^{mol} \cdot j_{H_2O}^V = j_{H_2O}^V \cdot \phi_w$  mit dem Wasservolumenanteil  $\phi_w$  und im zweiten Schritt Gl. 3.24 in Gl. 3.21 eingesetzt wurden. Durch Auflösen von Gl. 3.25 ergibt sich

$$r = \sqrt{8 P_h V_{H_2O}^{mol} \eta / \phi_w}. \quad (3.26)$$

Die gemäß Gl. 3.26 ausgewerteten Kanalradien sind in Tabelle 3.4 angegeben, es ergeben sich Kanalradien im Bereich  $r < 1$  nm. Der Wert für Nafion ist ungefähr doppelt so groß wie der interpolierte Wert für sulfoniertes PEEKK bei gleichem Wassergehalt.

Für eine genauere Berechnung der Kanaldurchmesser müßte berücksichtigt werden, daß die Wasserkanäle in verschiedene Richtungen verlaufen und sich schneiden. Wenn angenommen wird, daß effektiv nur ein Drittel des absorbierten Wassers zur Permeation beiträgt (nur Kanäle mit Orientierung in der Flußrichtung), so erhöhen sich die Kanalradien um den Faktor  $\sqrt{3}$ . In einer realen Membran ist die Situation jedoch komplizierter, weil sich das Wasser jeweils in

Tabelle 3.4: Ergebnisse der Permeations-Messungen

Probe	$P_h$ / (mol/(cm s bar))	$\phi_w$	$r$ / nm
Nafion P1	$1,44 \cdot 10^{-9}$	0,366	0,75
PEEKK P1	$1,80 \cdot 10^{-10}$	0,30	0,28
PEEKK P2	$7,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-10}$	0,416	$0,47 \pm 0,01$

verschiedene Richtungen den Weg des kleinsten Widerstandes (bzw. Druckabfalls) sucht, die effektive Weglänge wird dadurch größer als die Dicke der gequollenen Membran. Da es eine Variation der Kanal- bzw. Porendurchmesser gibt und beim hydrodynamischen Fluß v. a. an den Engstellen eines Kanals der Druck abfällt, sind die gemäß Gl. 3.26 berechneten Werte als gewichtete Mittelwerte mit einer stärkeren Gewichtung enger Kanäle anzusehen. Die Struktur der Wasserkanäle wird in Kap. 4 genauer analysiert.

Zur Berechnung von  $L_{22}$  muß Gl. 2.6 für das hier durchgeführte Experiment betrachtet werden, wegen  $j_{H^+} = 0$  ergibt sich daraus

$$j_{H_2O} = -\left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right) \nabla \mu_{H_2O}, \quad (3.27)$$

wobei angenommen wird, daß der Wassergehalt und alle Transportparameter in der PEM näherungsweise konstant sind. In der Membran gilt in diesem Fall  $\nabla \mu_{H_2O} = \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial p} \nabla p = V_{H_2O}^{mol} \nabla p$  (vgl. [42], S. 200), somit ergibt sich aus dem Vergleich mit Gl. 3.21:

$$P_h = \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right) V_{H_2O}^{mol}. \quad (3.28)$$

Auflösen nach  $L_{22}$  liefert

$$L_{22} = \frac{P_h}{V_{H_2O}^{mol}} + \frac{L_{12}^2}{L_{11}} = \frac{P_h}{V_{H_2O}^{mol}} + \frac{K_{drag}^2 \sigma}{F^2}, \quad (3.29)$$

wobei im zweiten Schritt Gl. 2.4 verwendet wurde. Der zweite Term in Gl. 3.29 ist für die in dieser Arbeit untersuchten Membranen relativ gering (ca. zwei Größenordnungen kleiner als  $L_{22}$  im Bereich der

Wassergehalte, für die experimentelle Daten vorliegen). Nach Gl. 2.4 kann  $L_{22}$  in den Wassertransportkoeffizienten  $D_{H_2O}$ , der die Dimension eines Diffusionskoeffizienten hat, umgerechnet werden:

$$D_{H_2O} = \frac{RT}{[H_2O]} L_{22}. \quad (3.30)$$

Die Ergebnisse für  $L_{22}$  und  $D_{H_2O}$  werden im folgenden Kapitel vergleichend mit den anderen experimentell bestimmten makroskopischen Transportparametern diskutiert.



### 3.3 Vergleichende Diskussion der makroskopischen Transportparameter

Im folgenden werden zunächst die verschiedenen Transportparameter in Form von Diffusionskoeffizienten und danach die verschiedenen Onsager-Koeffizienten  $L_{ij}$  für Nafion und sulfoniertes PEEKK miteinander verglichen. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich mit  $^1\text{H}$ -Selbstdiffusions- und  $\text{H}^+$ -Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten für konzentrierte HCl-Lösungen.

In Abb. 3.14 sind die gemäß Gl. 3.30 aus den hydrodynamischen Permeabilitäten berechneten Wassertransportkoeffizienten  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  zusammen mit den aus PFG-NMR-Messungen erhaltenen  $^1\text{H}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten und den aus der Nernst-Einstein-Gleichung berechneten  $\text{H}^+$ -Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten aufgetragen. Die Daten für HCl-Lösungen wurden aus den in [55] angegebenen Anpassungskurven für  $D_{1\text{H}}$  und  $D_\sigma$  berechnet.

Der Vergleich von  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  mit  $D_{1\text{H}}$  zeigt, daß  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  sowohl bei Nafion als auch bei sulfoniertem PEEKK deutlich (ca. eine Größenordnung) höhere Werte annimmt als der  $\text{H}_2\text{O}$ -Selbstdiffusionskoeffizient. Dies kann durch einen zumindest bei höheren  $n$ -Werten hauptsächlich konvektiven Wassertransport erklärt werden, also durch ein kollektives Fließen der Wassermoleküle. Im Gegensatz dazu würden bei einem rein diffusiven Wassertransport die Wassermoleküle durch einzelne Sprünge in einer festen Matrix (wie z. B. in einem Kristallgitter) das chemische Potential abtasten und nur durch die leicht unterschiedlichen Sprungwahrscheinlichkeiten aufgrund eines Gradienten im chemischen Potential einen gerichteten Fluß erzeugen. Dieser Fall ist für höhere Wassergehalte offensichtlich nicht gegeben, wird aber für den Fall  $n \rightarrow 0$  erwartet.

Um eine Parametrisierung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Transportkoeffizienten für die makroskopische Modellierung von Wasserkonzentrationsprofilen unter Brennstoffzellenbedingungen (s. Kap. 6) zu erhalten, wurden deshalb die bei niedrigeren Wassergehalten gemessenen Werte für  $D_{1\text{H}}$  auf  $n = 0$  extrapoliert, und anschließend wurde eine Anpassungskurve für die aus den Permeationsmessungen berechneten  $D_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte und den extrapolierten Wert  $D_{1\text{H}}(n=0)$  bestimmt. Die Anpassungen von  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $D_\sigma$  für sulfoniertes PEEKK, die für die in Kap. 6 beschriebenen Finite-Differenzen-Simulationen verwendet wurden, haben die

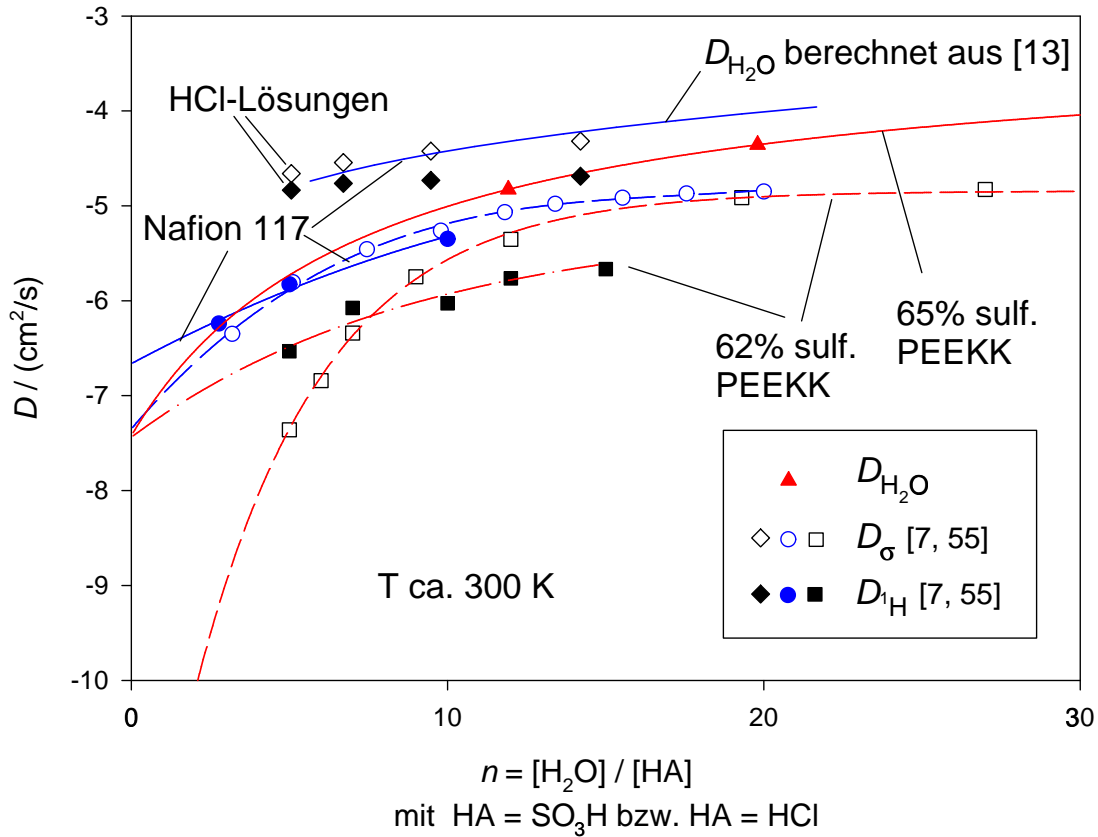


Abbildung 3.14: Vergleich der Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2O}$  aus Permeationsmessungen (gerichteter Wassertransport, 298 K) mit  $D_{1H}$  aus PFG-NMR-Messungen ( $H_2O$ -Selstdiffusion) und  $D_\sigma$  aus Impedanzmessungen für Nafion und sulfoniertes PEEKK (303 K) sowie HCl-Lösungen (300 K). Die Anpassung von  $D_{H_2O}$  in sulfoniertem PEEKK wurde für die aus den Permeationsmessungen erhaltenen  $D_{H_2O}$ -Werte und den (durch Extrapolation erhaltenen) Wert  $D_{1H}(n=0)$  bestimmt, vgl. S. 64.

Form

$$\log\left(\frac{D_{H_2O}}{\text{cm}^2/\text{s}}\right) = -7,42418 + (4,22278 n)/(7,46056 + n) \quad (3.31)$$

und

$$\log\left(\frac{D_\sigma}{\text{cm}^2/\text{s}}\right) = -13,5431 + 8,7001 \cdot (1 - \exp(-0,24862 n)). \quad (3.32)$$

Da diese Funktionen keine direkten physikalischen Parameter enthal-

ten, darf insbesondere die Extrapolation zu den niedrigsten Wassergehalten nicht als realistisch angesehen werden, in diesem Bereich sind weitere Messungen notwendig<sup>5</sup>.

Aus Abb. 3.14 ist zu erkennen, daß alle dargestellten Diffusionskoeffizienten beim gleichen  $n$ -Wert bzw. Wasservolumenanteil für sulfoniertes PEEKK kleiner sind als für Nafion. Der Vergleich von  $D_{1\text{H}}$  und  $D_\sigma$  zeigt, daß bei hohen Wassergehalten in beiden Membrantypen die Beweglichkeit der protonischen Ladungsträger anscheinend eng an die Beweglichkeit der Wassermoleküle gekoppelt ist, da das Verhältnis von  $D_\sigma$  und  $D_{1\text{H}}$  in diesem Fall kaum noch von  $n$  abhängt. Obwohl  $D_\sigma$  strenggenommen kein Selbstdiffusionskoeffizient ist, da bei der Impedanzmessung durch den elektroosmotischen Mitführungseffekt immer auch ein teilweise konvektiver  $\text{H}_2\text{O}$ -Fluß entsteht, wird angenommen, daß der protonische Ladungstransport im wesentlichen diffusiver Art ist, weil die mittlere Driftgeschwindigkeit der Wassermoleküle bei der Impedanzmessung deutlich kleiner ist als die der protonischen Ladungsträger. Ähnlich wie in  $\text{HCl}$ -Lösungen wird (bei Gültigkeit obiger Annahme) für hohe Wassergehalte in beiden PEM die  $\text{H}^+$ -Selbstdiffusion aufgrund von Protonentransferprozessen höher als die  $\text{H}_2\text{O}$ -Selbstdiffusion. Da außerdem die Aktivierungsenthalpien für  $D_{1\text{H}}$  und  $D_\sigma$  im Bereich bei hohen  $n$ -Werten fast unabhängig von  $n$  sind (s. Abb. 2.4), ist die Differenz der Diffusionskoeffizienten von Nafion und sulfoniertem PEEKK bei relativ hohen Wassergehalten vermutlich hauptsächlich auf Unterschiede in der Mikrostruktur der Membranen zurückzuführen (vgl. Kap. 4).

Bei niedrigeren Wassergehalten ( $n < 10$ ) sinken die Transportkoeffizienten in den PEM deutlich stärker ab als für  $\text{HCl}$ -Lösungen bei gleichen  $n$ -Werten. Die Werte der  $\text{H}^+$ -Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten fallen bei niedrigen Wassergehalten wegen der Coulombwechselwirkung zwischen  $\text{H}^+$  und  $\text{SO}_3^-$  unter die Werte der  $\text{H}_2\text{O}$ -

---

<sup>5</sup>Um experimentell zu verifizieren, ob die Parametrisierung von  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  gemäß Gl. 3.31 im Bereich niedriger Wassergehalte gültig ist, sollte die  $\text{H}_2\text{O}$ -Permeation sowohl mit Gesamtdruckunterschieden als auch mit Differenzen im  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck als treibende Kräfte für den  $\text{H}_2\text{O}$ -Fluß analysiert werden. In beiden Fällen wird ein Gradient von  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  erzeugt, der theoretisch zu einem von der Art der treibenden Kraft unabhängigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Fluß führen sollte, welcher proportional zu einem einheitlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Transportkoeffizient ist, im Grenzfall  $n \rightarrow 0$  sollte der  $\text{H}_2\text{O}$ -Transportkoeffizient dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten entsprechen. Bisher fehlt für diese Annahmen jedoch die experimentelle Bestätigung, für entsprechende Messungen müßten spezielle Meßzellen aufgebaut werden.

Selbstdiffusionskoeffizienten, wobei dieser Effekt für sulfoniertes PEEKK ausgeprägter ist als für Nafion. Für ein detailliertes Verständnis dieses Verhaltens müssen sowohl die Mikrostruktur, die den Abstand der Sulfonsäuregruppen in den Membranen bestimmt und bei niedrigen Wassergehalten die Perkolationsfähigkeit verringert, als auch Einflüsse des  $pK_S$ -Wertes der Sulfonsäuregruppe und der dielektrischen Konstanten des absorbierten Wassers berücksichtigt werden. Ansätze zu einer quantitativen Beschreibung dieser Situation werden in Kap. 5 dargestellt.

Bei höheren Temperaturen ergibt sich qualitativ das gleiche Verhalten mit leichten Verschiebungen aufgrund der von  $n$  und der Art des Transportkoeffizienten abhängigen Aktivierungsenthalpien (vgl. Kap. 5).

Die aus den Anpassungskurven für die Transportparameter von 65% (bzw. 62%) sulfoniertem PEEKK bei ca. 300 K berechneten Onsager-Koeffizienten sind in Abb. 3.15 zusammenfassend dargestellt. Die dia-

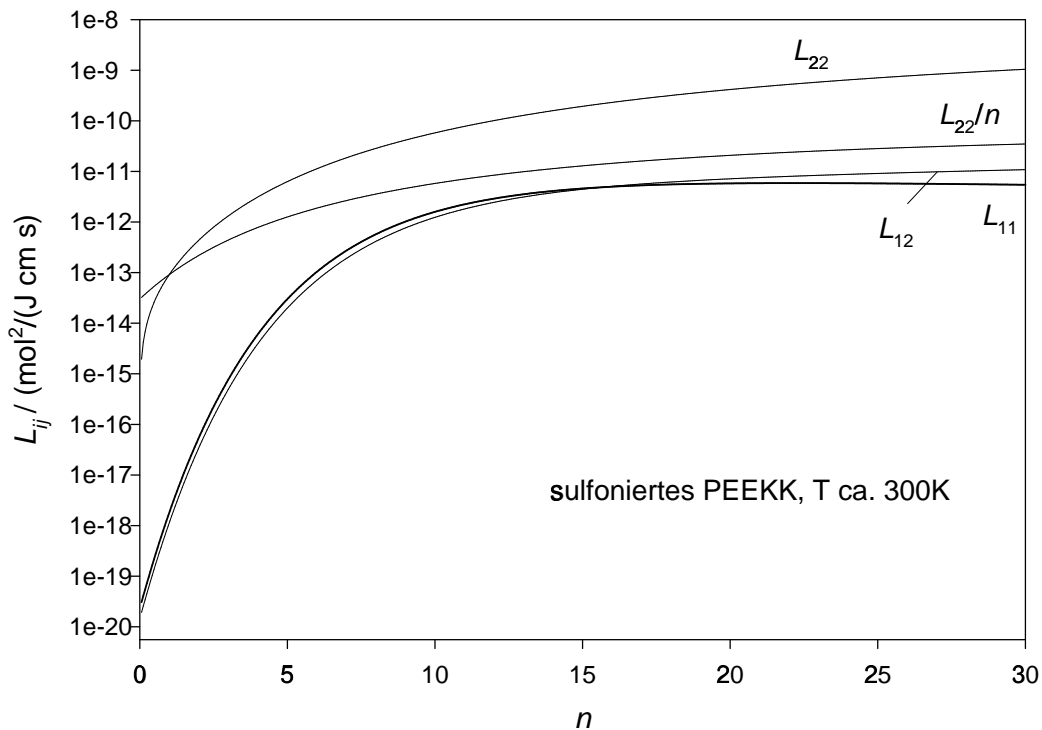


Abbildung 3.15: Vergleich der Onsager-Koeffizienten  $L_{11} = \frac{\sigma}{F^2}$ ,  $L_{12} = K_{drag} \cdot L_{11}$  und  $L_{22} = \frac{D_{H_2O}}{RT} [H_2O]$ .

gonalen Onsager-Koeffizienten  $L_{11}$  und  $L_{22}$  enthalten im Gegensatz zu den entsprechenden Diffusionskoeffizienten die Konzentration als Faktor, daher ist der Unterschied zwischen  $L_{22}$  und  $L_{11}$  um den Faktor  $n$  größer als zwischen  $D_{H_2O}$  und  $D_\sigma$ .

Auffällig ist, daß  $L_{12}$  und  $L_{22}/n$  eine sehr ähnliche Abhängigkeit vom Wassergehalt zeigen, die Größe  $nL_{12}/L_{22}$  ist für  $n > 10$  näherungsweise konstant (s. Abb. 3.15). Eine naheliegende Interpretation ist, daß bei der elektroosmotischen Mitführung und bei der  $H_2O$ -Permeation sehr ähnliche mikroskopische Transportprozesse vorliegen (in beiden Fällen gerichteter Transport durch enge Kanäle). Da in  $L_{12}$  die Konzentration der Sulfonsäuregruppen, in  $L_{22}$  jedoch die  $n$  mal so große Konzentration der Wassermoleküle eingeht, zeigt offenbar  $nL_{12}$  eine sehr ähnliche Abhängigkeit von  $n$  bzw. von den Eigenschaften der Mikrostruktur bei gegebenem  $n$  wie  $L_{22}$ . Die Werte  $nL_{12}/L_{22} \approx 0,3$  bzw.  $nL_{11}/L_{22} \approx 0,1$  bei den höheren Wassergehalten können dadurch erklärt werden, daß im Gegensatz zur Messung von  $P_h$ , bei der ein hydrodynamisches Fließen der Wassermoleküle stattfindet, bei der Messung von  $\sigma$  die Driftbewegung von  $H^+$  im wesentlichen diffusiver Art und deshalb um etwa eine Größenordnung langsamer ist als beim konvektiven Transport.

Für Nafion ergibt sich bei den höchsten Wassergehalten ein ähnliches Verhalten (vgl. Abb. 3.14). Um präzisere Aussagen über das Verhältnis von  $L_{22}$  und  $L_{11}$  bzw.  $L_{12}$  machen zu können, sind jedoch weitere Messungen von  $P_h$  für die beiden in dieser Arbeit untersuchten PEM als Funktion von Wassergehaltes und Temperatur notwendig.

## 4 Analyse der Mikrostruktur

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit durchgeführten SAXS-Experimente und deren Auswertung mit Hilfe von Kanalgittermodellen beschrieben.

### 4.1 Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. small angle X-ray scattering (SAXS)) ermöglicht es, die Mikrostruktur eines Systems auf der Nanometerskala zu untersuchen. Die Streuung beruht auf der räumlichen Variation der Elektronendichte in der Probe. Eine ausführliche Darstellung theoretischer und experimenteller Aspekte der Röntgenkleinwinkelstreuung wird in [73] gegeben.

#### 4.1.1 Grundlagen der Röntgenkleinwinkelstreuung

Da bei der Röntgenkleinwinkelstreuung an den untersuchten Ionermembranen (im Fall der überwiegend auftretenden elastischen Streuung) die Energie der gestreuten Photonen erhalten bleibt, haben die einfallenden und gestreuten Röntgenstrahlen die gleiche Wellenlänge  $\lambda$  und die zugehörigen Wellenvektoren den Betrag  $2\pi/\lambda$ . Ist  $2\theta$  der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Röntgenstrahl, so ist der Betrag des als Differenz der Wellenvektoren definierten Streuvektors

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (4.1)$$

Für kristalline Substanzen erhält man Streumaxima, wenn für einen Gitterebenenabstand  $d$  die Bragg-Bedingung  $n\lambda = 2d \sin \theta$  mit  $n$  aus den natürlichen Zahlen erfüllt ist. Durch Vergleich mit Gl. 4.1 ergibt sich für  $n = 1$

$$d = \frac{2\pi}{q(\text{Streumaximum})}. \quad (4.2)$$

In amorphen entmischten Systemen sind nur lokal ähnliche Verhältnisse, wie sie zur Herleitung der Bragg-Bedingung vorausgesetzt werden, gegeben. Es werden daher in diesen Systemen breite Streumaxima der Streuintensität als Funktion von  $q$  erwartet (in den hier un-

tersuchten Materialien sogenannte ‐Ionomermaxima‐), Gl. 4.2 kann hier verwendet werden, um die typische Längenskala der hydrophil-hydrophoben Entmischung zu berechnen.

Weiterhin kann aus der Röntgenkleinwinkelstreuung mit Hilfe der sogenannten Porod-Analyse die innere Grenzfläche eines zweiphasigen Systems bestimmt werden: Bei einem entmischten System, in dem zwei Phasen mit verschiedenen Elektronendichten und statistisch verteilten Grenzflächen vorliegen, wird für die Abhängigkeit der Streuintensität  $I$  vom Betrag des Streuvektors  $q$

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \cdot q^4 = \frac{Q}{\pi \phi_w (1 - \phi_w)} \frac{S}{V} \quad (4.3)$$

erwartet [23], wobei

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \quad (4.4)$$

die Streuinvariante,  $\phi_w$  der Volumenanteil des absorbierten Wassers und  $S$  die innere Grenzfläche im Volumen  $V$  ist. Nach der theoretischen Herleitung von Porod ist für endliche  $q$ -Werte die Abhängigkeit  $I(q) \sim q^{-4}$  nur näherungsweise gültig (mit  $q^{-6}$  oder mit noch höheren geraden negativen Potenzen abfallende Terme werden vernachlässigt), die  $q^{-4}$ -Abhängigkeit wird aber in vielen Systemen mit wohldefinierten Grenzflächen experimentell bestätigt (s. [73], S. 30).

Aufgrund der Abnahme der Intensität mit  $q^{-4}$  für große  $q$ -Werte ist es notwendig, hohe Streuintensitäten bei der Messung von  $I(q)$  zu erhalten, wenn eine Porod-Analyse durchgeführt werden soll. Eine zusätzliche Schwierigkeit insbesondere bei amorphen Systemen ergibt sich durch die diffuse Untergrundstreuung, die bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten vom in der Probe absorbierten bzw. die Probe umgebenden Wasser oder vom amorphen Polymer stammt. Da diese aber im Bereich von  $q = 1 - 10 \text{ nm}^{-1}$  in guter Näherung konstant ist (s. [74] für flüssiges  $\text{H}_2\text{O}$ ), kann für hydratisierte Ionomerproben das Porod-Gesetz (Gl. 4.3) ausgewertet werden, wenn eine entsprechende Konstante von der gemessenen Streuintensität abgezogen wird (vgl. [22]).

In dieser Arbeit wurde sowohl die Lage der Ionomermaxima als auch die Intensität bei großen  $q$ -Werten für Nafion 117 und 65 % sulfoniertes PEEKK als Funktion des Wassergehaltes analysiert.

### 4.1.2 Experimenteller Aufbau

Die SAXS-Messungen wurden an der Beamline A2 des HASYLAB (Hamburger Synchrotron Labor) durchgeführt, um hohe Streuintensitäten im Bereich großer  $q$ -Werte erreichen zu können. Die Erzeugung des Primärstrahls sowie den experimentellen Aufbau für die Streuexperimente zeigen die Abbildungen 4.1 [75] und 4.2.

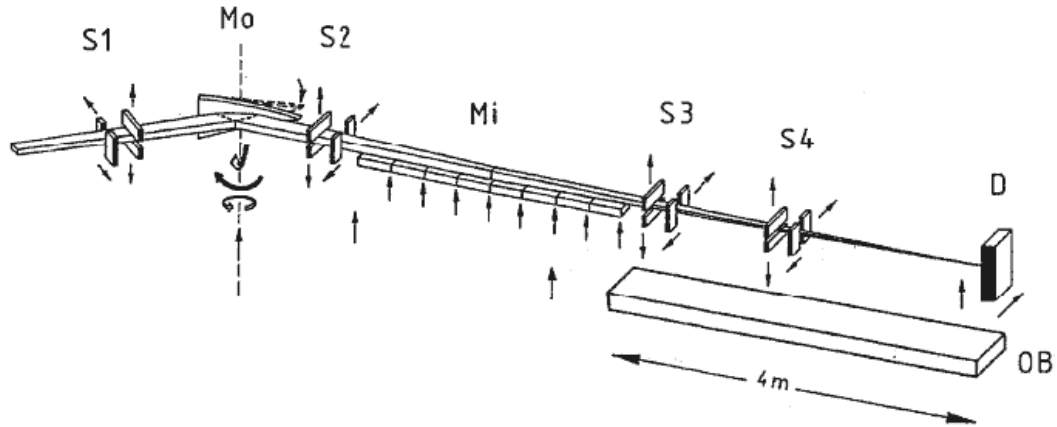


Abbildung 4.1: *Monochromatisierung und Fokussierung des Primärstrahls für die SAXS-Messungen [75].*

Das Synchrotron liefert weiße Röntgenstrahlung, die zunächst mit einem Germanium-Einkristall (Mo) monochromatisiert wird. Die Reflexion an der (111)-Gitterebene mit einem Streuwinkel  $2\theta = 26,5^\circ$  liefert die Wellenlänge 0,150 nm (Energie pro Photon ca. 8 keV). Durch eine leichte (rechnergesteuerte) Verbiegung des Kristalls erfolgt eine Fokussierung in horizontaler Richtung und die aufgrund der Aufheizung des Kristalls durch den Synchrotronstrahl notwendige Nachjustierung des Reflexionswinkels. Die vertikale Fokussierung erfolgt durch acht horizontal angeordnete Quarzspiegel (Mi), die durch Verkippen gegeneinander eine leicht gebogene Oberfläche ergeben. Die Quarzspiegel reduzieren gleichzeitig die vom Monochromator einfallende Strahlung höherer Harmonischer. Zusätzlich kann die Strahlbreite und -höhe mit den Schlitzblenden S1 - S4 reduziert werden. Der Detektor (D) wird auf einer optischen Bank (OB) in maximal 4 m Abstand von der Apertur-Blende S3 montiert.

Bis wenige Millimeter vor dem Detektor verläuft der Strahl in einer während der Messung evakuierten Metallröhre. Hinter der Abschwächblende S4 befindet sich der Probenhalter. Die Strahlinten-



sität an der Probe beträgt ca.  $10^8$  Photonen pro Sekunde, sie kann durch Einsetzen verschieden dicker Al-Scheiben vor der Probe reduziert werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Gasionisations-Detektor mit 512 Kanälen (Abstand zwischen zwei Kanälen ca. 0,2 mm) verwendet, die Entfernung vom Probenhalter betrug 49,5 cm (s. Abb. 4.2).

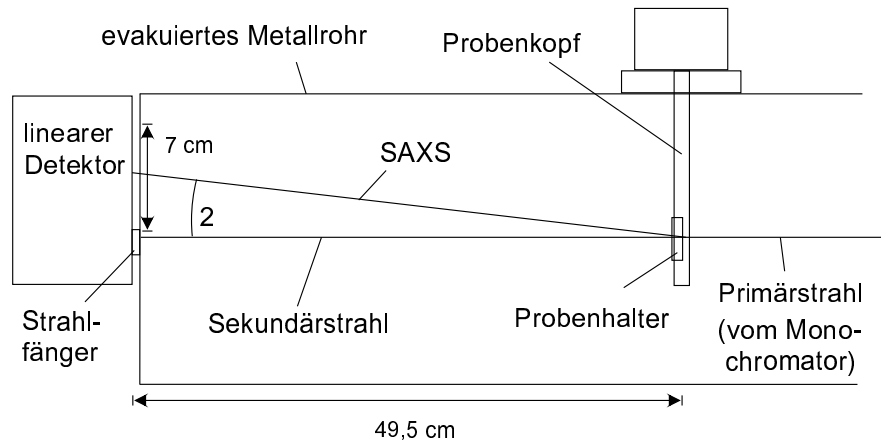


Abbildung 4.2: *Experimenteller Aufbau für die SAXS-Messungen.*

Die Probenhalter bestehen aus zwei Messing-Teilen, die jeweils eine Bohrung von 6 mm Durchmesser haben, in die eine Kapton<sup>®</sup>-Folie (30  $\mu\text{m}$  Dicke) als Fenster eingeklebt ist. Die beiden Teile des Probenhalters werden so aufeinandergeschraubt, daß die zwischen den beiden Fenstern (Abstand ca. 1,1 mm) liegende Probe durch einen O-Ring gegen das während der Messung anliegende Vakuum abgedichtet ist. Kapton wird als Fenstermaterial verwendet, weil es eine hohe mechanische Stabilität besitzt und bis auf ein Streumaximum bei  $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ , das zum Anpassen der vom Probenhalter stammenden Streuintensität verwendet werden kann, im Kleinwinkelbereich keine Streuung aufweist.

### 4.1.3 Probenpräparation und Durchführung der Messungen

Aus Nafion 117- und 65% sulfonierten PEEKK-Membranen wurden jeweils fünf Proben mit unterschiedlichen Wassergehalten präpariert. Für hohe Wassergehalte, die über dem im Sättigungswasserpartialdruck erreichbaren Wassergehalt liegen, wurden die Proben mit flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  (ohne sichtbare Luftblasen) in den Probenhalter eingebaut.

Der Wassergehalt dieser Proben wurde durch Wägung von Referenzstücken der entsprechenden Membranen im hydratisierten und getrockneten Zustand bestimmt (Trocknung bei 70 °C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mindestens 12 Stunden). Niedrigere Wassergehalte wurden durch Abdampfen des Wassers bis zur gewünschten Probenmasse eingestellt, das Trockengewicht der Proben wurde in diesem Fall nach den Messungen bestimmt (Trocknung bei 150 °C im Vakuum bzw. unter Schutzgas, mindestens 6 Stunden). Bei der Präparation dieser Proben wurde für die Einstellung des Wassergehalts das Trockengewicht gleichartiger Referenzproben verwendet. In Tabelle 4.1 sind die Vorbehandlungen und die Wassergehalte der einzelnen Proben angegeben. Die Dicke der aus mehreren Membranscheiben bestehenden Proben betrug jeweils ca. 1 mm.

Die Meßzeit betrug für alle Proben 30 - 60 min. Die in Luft präparierten Proben wurden vor und nach der Messung gewogen, um sicherzustellen, daß während der im Vakuum durchgeführten Messung kein wesentlicher Wasserverlust stattfand. Ein geringer Wasserverlust war mit den verwendeten Probenhaltern nicht zu vermeiden (max. 8 % der Masse des absorbierten Wassers), für die Auswertung wurden die Mittelwerte der aus der Wägung vor und nach der Messung bestimmten Wassergehalte verwendet. Es wurden zusätzlich die Streuintensitäten eines leeren und eines mit Wasser gefüllten Probenhalters (unter den gleichen Bedingungen wie bei den Messungen für die Proben) sowie einer Cholesterin-Probe gemessen. Letztere kann zur Eichung der  $q$ -Skala verwendet werden, da sie mehrere scharfe Streumaxima im verwendeten Streuwinkelbereich ( $q_{min} = 0,4 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_{max} = 6,4 \text{ nm}^{-1}$ ) zeigt. Zusätzlich wurde die Charakteristik des Detektors gemessen (durch gleiche Bestrahlung aller Kanäle mit einer radioaktiven Strahlungsquelle), um ortsabhängige Unterschiede in der Empfindlichkeit ausgleichen zu können.

Für die Auswertung der Daten wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

1.) Korrektur mit der Charakteristik des Detektors:

Die bei der Messung der Detektor-Charakteristik erhaltenen Intensitäten wurden durch eine Interpolationsfunktion geglättet, und alle anderen gemessenen Streuintensitäten wurden (für jede Kanalnummer) durch die entsprechende Intensität der geglätteten Detektor-Charakteristik geteilt. Die so korrigierten Intensitäten werden im folgenden als  $I_{Probe+Probenhalter}(q)$  bzw. als

Tabelle 4.1: Proben für die SAXS-Messungen

Probe	Vorbehandlung der Membran	Umgebung der Probe	Wassergehalt der Probe
Nafion S1	1 Std. in 5 m HNO <sub>3</sub> gekocht, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C gewaschen	Luft	$n = 7,0$
Nafion S2	wie Nafion S1	Luft	$n = 10,6$
Nafion S3	wie Nafion S1	Luft	$n = 14,2$
Nafion S4	wie Nafion S1	Luft	$n = 15,4$
Nafion S5	wie Nafion S1	Wasser	$n = 19,1$
PEEKK S1	1 Std. in dest. H <sub>2</sub> O bei 70 °C, 30 min in 1 m HNO <sub>3</sub> bei 60 °C, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C gewaschen	Luft	$n = 11,1$
PEEKK S2	wie PEEKK S1	Wasser	$n = 19,1$
PEEKK S3	1 Std. in dest. H <sub>2</sub> O bei 80 °C, 30 min in 1 m HNO <sub>3</sub> bei 60 °C, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C gewaschen	Wasser	$n = 24,8$
PEEKK S4	1 Std. in dest. H <sub>2</sub> O bei 78 °C, 30 min in 1 m HNO <sub>3</sub> bei 60 °C, mehrfach in dest. H <sub>2</sub> O bei 60 °C gewaschen, 1 Std. in dest. H <sub>2</sub> O bei 80 °C gequollen	Wasser	$n = 33,9$
PEEKK S5	wie PEEKK S4, aber Quellung bei 85 °C	Wasser	$n = 39,4$

$I_{Probenhalter}(q)$  bezeichnet.

2.) Bestimmung der  $q$ -Werte:

Da auf dem linearen Detektor  $\tan(2\theta)$  linear von der Kanalnummer abhängt, wurden die  $\tan(2\theta)$ -Werte der Cholesterin-Streumaxima gegen die zugehörige Kanalnummer aufgetragen und mit einer Gerade angepaßt. Aus den mit der Geradengleichung erhaltenen  $\tan(2\theta)$ -Werten wurde für jede Kanalnummer zunächst  $\theta$  und daraus gemäß Gl. 4.1  $q$  berechnet.

3.) Anpassung der Daten:

Im Porod-Bereich, dessen Beginn für alle Proben auf  $q_{min}^{Porod} = 2,5 \text{ nm}^{-1}$  festgelegt wurde, wurden die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  so angepaßt, daß

$$I_{Probe+Probenhalter}(q) = a \cdot q^{-4} + b \cdot I_{Probenhalter}(q) + c \quad (4.5)$$

die kleinste quadratische Abweichung ergibt. Dabei wurde für  $I_{Probenhalter}(q)$  je nach Umgebung der Probe während der Messung (Wasser oder Luft, s. Tab. 4.1) die Streuintensität eines nur mit Wasser bzw. nur mit Luft gefüllten Probenhalters eingesetzt. Die Konstante  $b$  konnte aufgrund des vom Probenhalterfenster aus Kapton stammenden Streumaximums mit angepaßt werden, damit wurde  $I_{Probe}(q) = I_{Probe+Probenhalter}(q) - b \cdot I_{Probenhalter}(q)$  berechnet.

4.) Bestimmung des Streumaximums:

Das Streumaximum wurde aus dem Maximum einer Interpolationsfunktion für  $I_{Probe}(q)$  bestimmt. Zusätzlich wurde das Maximum für die Funktion  $(I_{Probe} \cdot \tan(2\theta))(q)$  bestimmt, diese entspricht der über die zum Streuwinkel  $2\theta$  gehörige Kreisschale integrierten Streuintensität und wird im folgenden mit  $I(q)$ -Integral bezeichnet.

5.) Bestimmung der Streuinvvariante:

Die Streuinvvariante  $Q$  (vgl. Gl. 4.4) kann nicht exakt bestimmt werden, da der gemessene  $q$ -Bereich endlich ist.  $Q$  wurde daher näherungsweise durch

$$Q = (I_{Probe}(q_{min}) - c)q_{min} + \int_{q_{min}}^{q_{min}^{Porod}} (I_{Probe}(q) - c) \cdot q^2 dq + a \int_{q_{min}^{Porod}}^{\infty} q^{-2} dq \quad (4.6)$$

berechnet. Für große  $q$ -Werte wurde dabei das aus der obigen Anpassung erhaltene Porod-Verhalten extrapoliert, die für  $q < q_{min}$  angenommene  $q^{-2}$ -Abhängigkeit entspricht näherungsweise dem experimentell in diesem Bereich beobachteten Verhalten [76].

Abb. 4.3 zeigt Beispiele für die Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Nafion und 65 % sulfoniertem PEEKK bei gleichem Wassergehalt  $n$ . Es ist zu erkennen, daß das Ionomermaximum für sulfoniertes PEEKK wesentlich flacher ist als für Nafion, was damit erklärt werden kann, daß die typische Längenskala der hydrophil-hydrophoben Entmischung in sulfoniertem PEEKK eine größere Schwankung aufweist. Für die Funktion  $(I_{Probe} \cdot \tan(2\theta))(q)$  ergibt sich jedoch in allen Fällen ein deutliches Maximum.

Bei den größten  $q$ -Werten liegt eine relativ große Streuung der Meßdaten um die angepaßten Funktionen vor, die teilweise damit zusammenhängen kann, daß das Streusignal der Kapton-Fenster abgezogen werden mußte. Es wurde daher eine zweite Meßreihe durchgeführt, bei der Probenhalterfenster aus Polyethylenterephthalat (PET, Firma Kalle Nalo (Wiesbaden)) verwendet wurden, die im gesamten betrachteten  $q$ -Bereich nur eine sehr geringe und gleichmäßige Streuung aufweisen. (Alternativ könnte auch Mylar-Folie verwendet werden, die im Gegensatz zu PET auch im Weitwinkelbereich keine Streumaxima zeigt [77].) Bei dieser Meßreihe traten jedoch nicht erklärbare Störsignale bei hohen  $q$ -Werten im Detektor auf, so daß die Daten nur bis  $q \approx 3,5 \text{ nm}^{-1}$  ausgewertet werden konnten, somit konnte keine höhere Präzision als bei der ersten (hier im Detail beschriebenen) Meßreihe erreicht werden. Durch den Vergleich der im folgenden gezeigten Ergebnisse beider Meßreihen kann aber die (bisher noch nicht sehr gute) Meßgenauigkeit abgeschätzt werden.

#### 4.1.4 Ergebnisse der Porod-Analyse

Die Ergebnisse für die gemäß Gl. 4.3 ermittelten inneren Grenzflächen pro Volumen zeigt Abb. 4.4. Ist  $V_{Ion}$  das Volumen pro Sulfonsäuregruppe im trockenen Ionomer, so ist  $V_{Ion}/(1 - \phi_w)$  das Volumen pro Sulfonsäuregruppe im hydratisierten Ionomer. Die innere Grenzfläche pro Sulfonsäuregruppe ist somit

$$A_{SO_3H} = \frac{V_{Ion}}{1 - \phi_w} \cdot \frac{S}{V}. \quad (4.7)$$

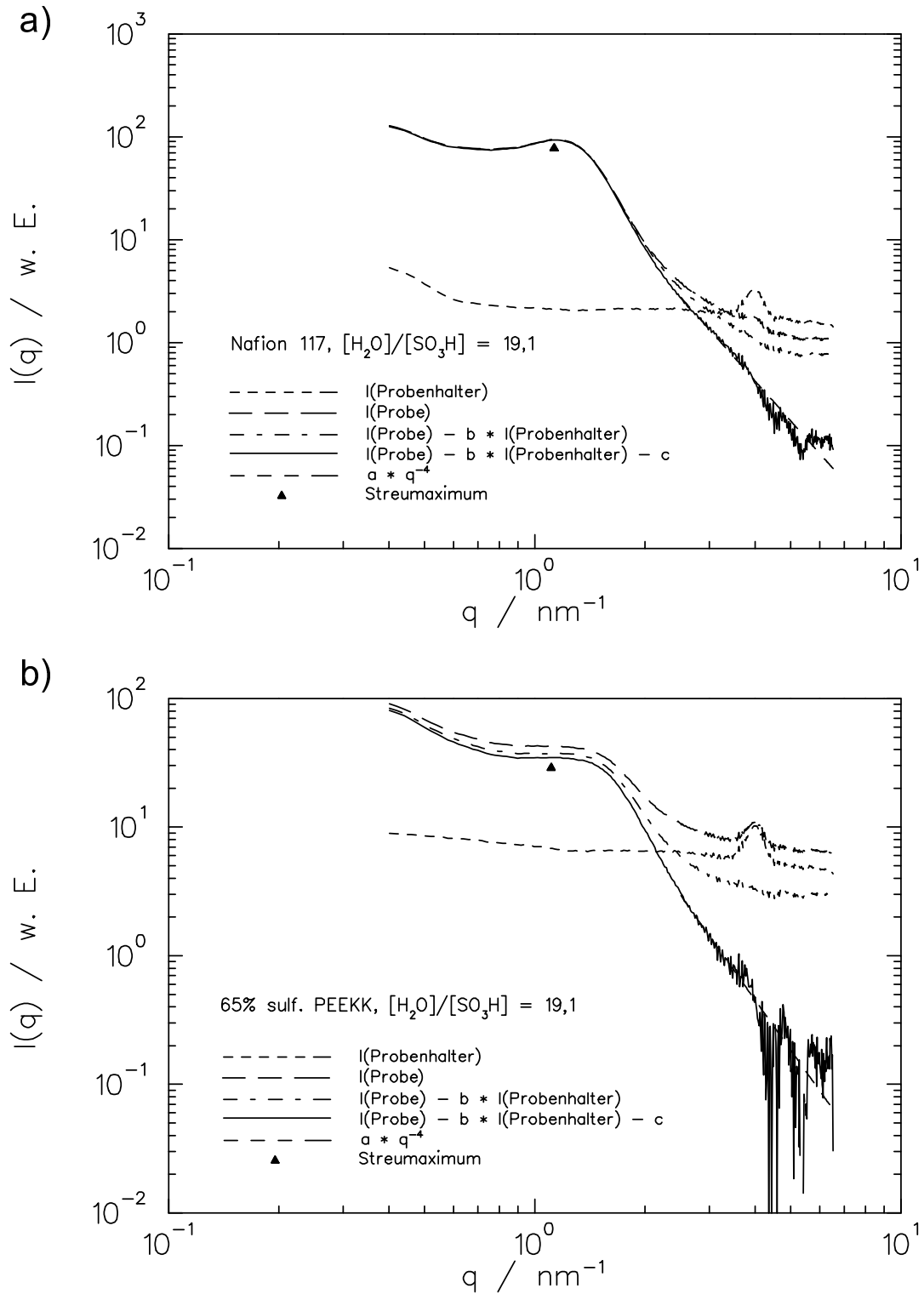


Abbildung 4.3: Röntgen-Kleinwinkelstreuung für a) Nafion, b) 65 % sulfoniertes PEEKK mit jeweils  $n = 19,1$ . Die verschiedenen aufgetragenen Daten werden im Text erklärt (s. S. 73).

Die Ergebnisse aus Gl. 4.7 sind in Abb. 4.5 dargestellt.

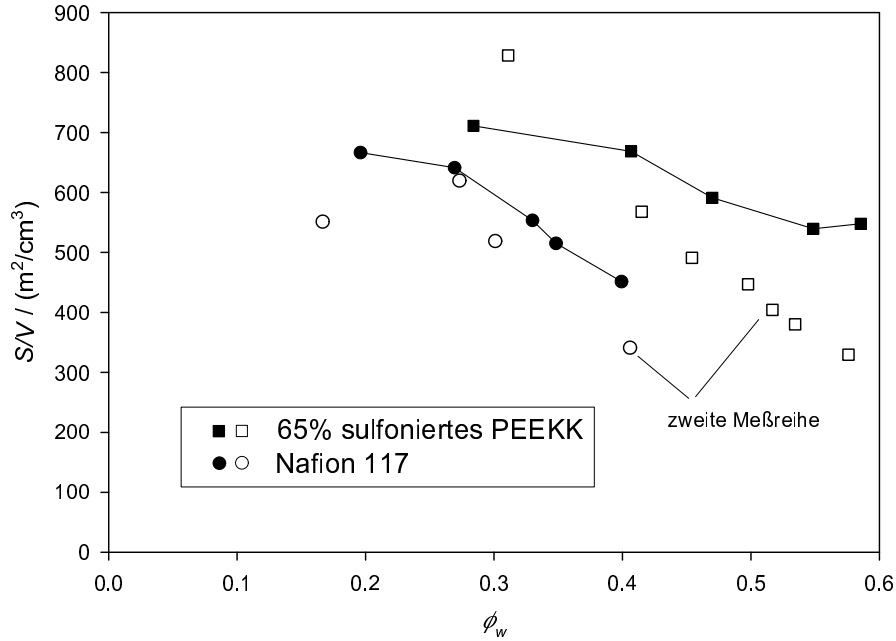


Abbildung 4.4: Innere Grenzfläche  $S/V$  als Funktion des Wasservolumenanteils für Nafion und 65 % sulfoniertes PEEKK.

Sowohl die spezifische innere Grenzfläche  $S/V$  als auch die innere Grenzfläche pro Sulfonsäuregruppe sind für Nafion bei gleichem Wassergehalt geringer als in 65 % sulfoniertem PEEKK, was durch eine stärkere Entmischung in Nafion erklärt werden kann. Die innere Grenzfläche pro Volumen nimmt bei beiden PEM mit steigendem Wassergehalt ab (stärkere Entmischung bei höheren Wassergehalten). Da bei höheren Wassergehalten das Volumen pro Sulfonsäuregruppe zunimmt, ist die innere Grenzfläche pro Sulfonsäuregruppe näherungsweise unabhängig vom Wassergehalt.

Mit der Annahme, daß die Positionen der Sulfonsäuregruppen ein quadratisches Gitter auf der inneren Grenzfläche bilden, ergibt sich für deren nächsten Nachbarabstand

$$d_{SO_3H} = \sqrt{A_{SO_3H}} \quad (4.8)$$

mit  $A_{SO_3H}$  aus Gl. 4.7. Dieser Abstand soll mit einer dreidimensional homogenen Verteilung der Sulfonsäuregruppen verglichen werden: Mit der Annahme, daß die Sulfonsäuregruppen äquidistant auf einem einfach kubischen Gitter sitzen, ergibt sich mit einem Volumen  $V_{Ion}$

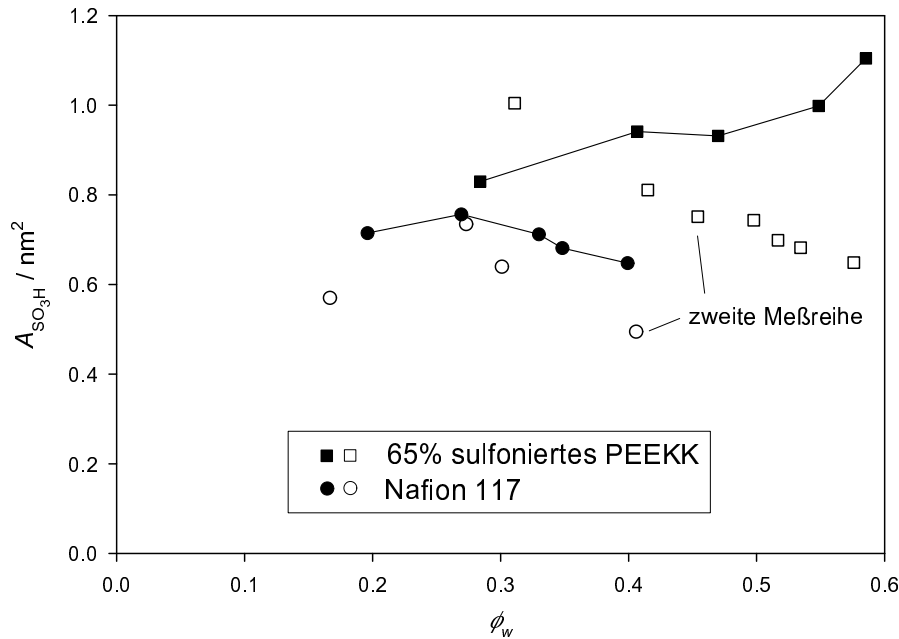


Abbildung 4.5: Innere Grenzfläche pro Sulfonsäuregruppe als Funktion des Wasservolumenanteils für Nafion und 65 % sulfoniertes PEEKK.

des trockenen Ionomers pro Sulfonsäuregruppe für den Abstand der nächsten Nachbarn:

$$d_{SO_3H}^{hom} = \left( \frac{V_{Ion}}{1 - \phi_w} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.9)$$

mit  $V_{Ion} = 0,862 \text{ nm}^3$  für Nafion 117 und  $V_{Ion} = 0,836 \text{ nm}^3$  in 65 % sulfoniertem PEEKK.

Die aus den Streuintensitäten ermittelten Werte für  $d_{SO_3H}$  und die berechneten Werte für  $d_{SO_3H}^{hom}$  zeigt Abb. 4.6 als Funktion des Wasservolumenanteils  $\phi_w$ . Es ergeben sich mittlere Werte für die Sulfonsäureabstände von ca. 0,8 nm in Nafion 117 und von ca. 0,9 nm in 65 % sulfoniertem PEEKK (wiederum näherungsweise unabhängig vom Wassergehalt), die 0,1 – 0,4 nm unter den für eine homogene Verteilung der Sulfonsäuregruppen erwarteten Werten liegen.

Insgesamt sind große Differenzen zwischen den Ergebnissen der beiden Meßreihen festzustellen, wobei die zweite Meßreihe vermutlich eine größere Ungenauigkeit aufweist, weil (aufgrund eines Problems mit dem Detektor) ein kleinerer  $q$ -Bereich ausgewertet werden mußte. Es muß auch beachtet werden, daß der Übergang vom Ionomer-



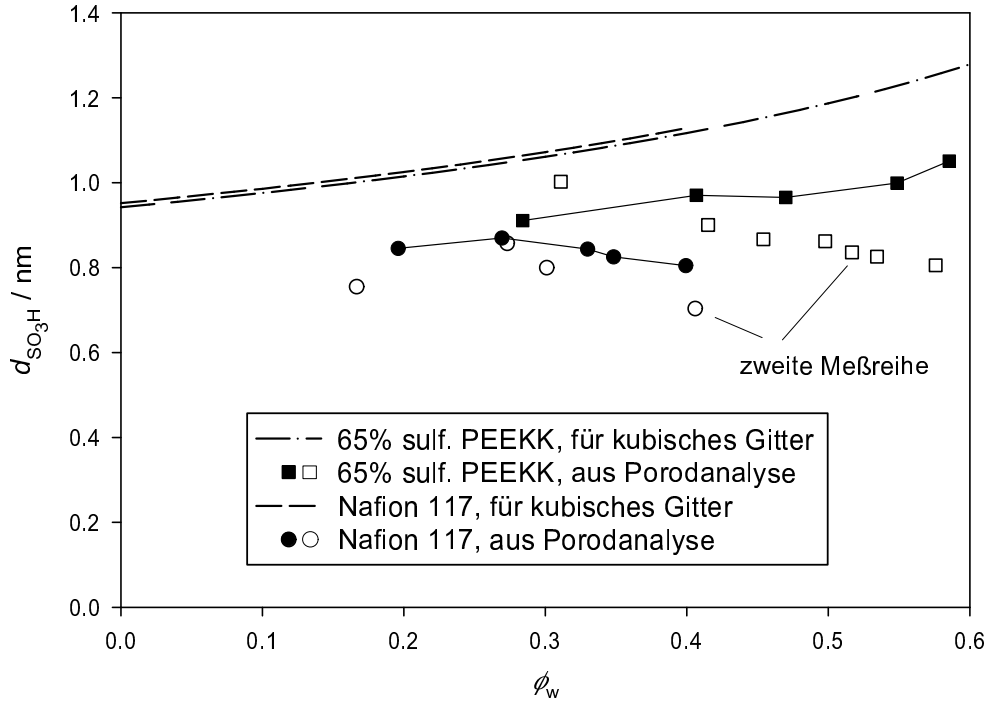


Abbildung 4.6: Abstände der Sulfonsäuregruppen als Funktion des Wasservolumenanteils für Nafion und 65 % sulfoniertes PEEKK.

ximum zum  $q^{-4}$ -Verhalten nicht eindeutig erkennbar ist, was evtl. zu einer Verfälschung der aus den Anpassungen bestimmten inneren Grenzflächen führt. Die erhaltenen Werte und die Abhängigkeit vom Wassergehalt liefern aber ein plausibles Bild von der Mikrostruktur.

Mit der Annahme, daß die innere Grenzfläche  $S/V$  auf gleich große, nicht miteinander verbundene Kugeln verteilt ist, kann für einen gegebenen Wasservolumenanteil  $\phi_w$  der Radius dieser Kugeln, die als Wasser-Cluster interpretiert werden, berechnet werden (vgl. [22]). Mit einem Radius  $r_{Kugel}$  ergibt sich die Beziehung

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r_{Kugel}^2}{\frac{4}{3}\pi r_{Kugel}^3 / \phi_w} = \frac{3\phi_w}{r_{Kugel}}, \quad (4.10)$$

für den Kugeldurchmesser gilt also

$$d_{Kugel} = \frac{6\phi_w}{S/V}. \quad (4.11)$$

Das Vorliegen nicht miteinander verbundener kugelförmiger Wasser-

Cluster ist jedoch nicht realistisch, da in diesem Fall die hohe Beweglichkeit von Protonen und Wassermolekülen nicht erklärt werden kann. Als einfache Alternative, die im Prinzip die langreichweitige Migration in der Membran gestattet, bietet es sich an, die innere Grenzfläche auf nicht miteinander verbundene zylindrische Kanäle mit gleichem Radius, die durch die gesamte Membran laufen, zu verteilen. Es ergibt sich dann mit einem Radius  $r_{Kanal}$

$$\frac{S}{V} = \frac{2\pi r_{Kanal}}{\pi r_{Kanal}^2 / \phi_w} = \frac{2\phi_w}{r_{Kanal}} \quad (4.12)$$

und somit für den Kanaldurchmesser

$$d_{Kanal} = \frac{4\phi_w}{S/V}. \quad (4.13)$$

Die aus den Gleichungen 4.11 und 4.13 für die Messungen erhaltenen Werte werden in Kap. 4.2 zusammen mit aus weiteren Modellgleichungen ermittelten geometrischen Parametern diskutiert.

## 4.2 Kanalgittermodelle

Eine vollständige Rekonstruktion der Mikrostruktur aus SAXS-Daten durch eine Fourier-Rücktransformation ist nicht möglich, weil keine Phaseninformation der gestreuten Photonen vorliegt. Um die SAXS-Daten mit einem Modell der Mikrostruktur vergleichen zu können, wäre es daher wünschenswert, mögliche Mikrostrukturen der untersuchten Systeme mit Modellen für die molekularen Wechselwirkungen vorhersagen zu können<sup>6</sup>. Eine solche Vorgehensweise, bei der aus der erhaltenen Mikrostruktur anschließend deren Kleinwinkelstreuung berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden könnte, wäre aber für die in dieser Arbeit untersuchten relativ komplexen Systeme extrem aufwendig.

Alternativ könnte ein “umgekehrter” Monte-Carlo-Ansatz (engl.: “Reverse Monte Carlo Approach” (RMCA)) versucht werden, der von McGreevy und Mitarbeitern für viele Systeme erfolgreich angewendet wurde [79]. Dabei wird eine Modellstruktur willkürlich vorgegeben und deren Streuintensität  $I(q)$  berechnet. Dann werden zufällige Variationen dieser Struktur durchgeführt, die nur beibehalten werden, wenn sie eine Annäherung der berechneten Streuintensität an die experimentellen Streudaten liefern, die Abweichung der theoretischen und experimentellen Werte wird auf diese Weise minimiert. Auch dieser Ansatz ist jedoch für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien sehr aufwendig, da eine große Vielfalt von Strukturelementen denkbar ist und daher eine sehr große Anzahl von Atomen betrachtet werden müßte.

Deshalb wurde in dieser Arbeit versucht, für die untersuchten PEM vereinfachte geometrische Modelle der Mikrostruktur, die eine gute Vernetzung der hydrophilen Bereiche in der Membran erlauben, aus den experimentell bestimmbar physikalischen Parametern zu berechnen. Das SAXS-Experiment liefert im wesentlichen zwei Parameter, aus denen Aussagen über die Geometrie der Mikrostruktur abgeleitet werden können: die typische Längenskala  $d$  der räumlichen Elektronendichtefluktuationen, die aus der Lage des Streumaximums abgeschätzt werden kann, und die innere Grenzfläche pro Volumen  $S/V$ . Zusammen mit dem ebenfalls experimentell bestimmbar Wasservolumenanteil  $\phi_w$  sind also für die Modellierung der Mikrostruktur

---

<sup>6</sup>Ein Ansatz dazu ist z. B. die kürzlich von Sibani, van der Pas und Schön [78] vorgestellte “Deckel-Methode” (engl.: lid method).

drei Parameter gegeben.

Im folgenden werden Kanalgittermodelle vorgestellt, die zur weiteren Auswertung der experimentellen Ergebnisse verwendet werden. Dabei wird von einem kubischen Gitter von Kanälen mit quadratischem Querschnitt als Grundstruktur ausgegangen (Teil (a) von Kap. 4.2.1). Da für ein periodisches Gitter mit einer festen Kanalbreite jedoch nur zwei Parameter benötigt werden, kann als weiterer Modellparameter die mittlere Anzahl von Verbindungskanälen zwischen zwei Gitterpunkten variiert werden. In Teil (b) und (c) von Kap. 4.2.1 werden auf diese Weise verallgemeinerte Kanalgitter für einen quadratischen bzw. zylindrischen Kanalquerschnitt diskutiert.

Bei diesen Modellen wird wie in [21] angenommen, daß die Gitterkonstante aus der Lage des Ionomermaximums gemäß Gl. 4.2 berechnet werden kann. Diese Gitterkonstante muß als ein Mittelwert angesehen werden, um den es eine sehr große Schwankung gibt, denn anderenfalls müßte das Ionomermaximum ähnlich wie bei kristallinen Substanzen viel schärfer sein, und es müßten Maxima höherer Ordnung auftreten. Alternativ könnten die Streumaxima auch als Oszillationen in der Streufunktion von Einzelobjekten (z. B. Kugeln) gedeutet werden, dieser Ansatz wurde z. B. von Fujimura, Hashimoto und Kawai für die Auswertung der Ionomermaxima von Nafion verwendet [80]. In diesem Fall wird das Streumaximum jedoch allein als eine Intra-Partikel-Interferenz interpretiert, Interferenzen zwischen den verschiedenen ionischen Partikeln werden vernachlässigt, daher erlaubt dieser Ansatz keine Aussage über deren Vernetzung. Da diese aber wesentlich für den Wasser- und Protonentransport ist, werden die im folgenden beschriebenen Kanalgittermodelle als möglicher Ausgangspunkt für eine realistischere Beschreibung für die Mikrostruktur angesehen.

#### 4.2.1 Gleichungen zur Beschreibung der geometrischen Eigenschaften

##### a) Kubisches Quadratkanalgitter-Modell

Es wird zunächst angenommen, daß sowohl das Polymerrückgrat als auch das adsorbierte Wasser zusammenhängende Strukturen bilden, die in erster Näherung durch kubische Gitter von sich durchdringenden quadratischen Stäben beschrieben werden können. Aus Abb. 4.7, die eine kubische Einheitszelle mit der Kantenlänge  $d$  zeigt, ist zu

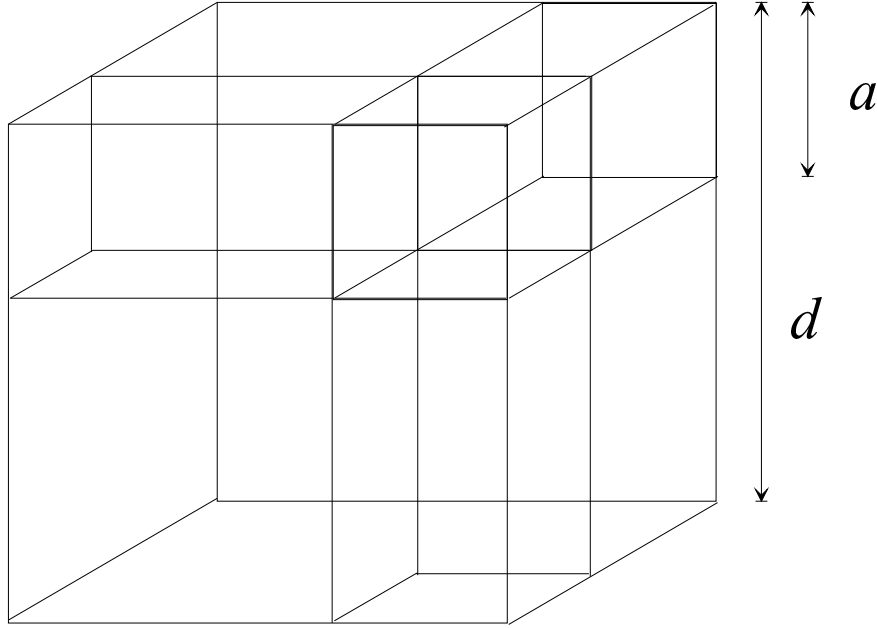


Abbildung 4.7: Einheitszelle des Quadratstabgitters mit Kantenlänge  $d$  und Breite der Wasserkanäle  $a$ .

erkennen, daß die beiden “Quadratkanalgitter” (QKG) das Volumen der PEM lückenlos ausfüllen. Ist  $a$  die Breite der Wasserkanäle, so ergibt sich für den Wasservolumenanteil  $\phi_w$  durch eine einfache geometrische Betrachtung das Resultat

$$\phi_w = \frac{(3d - 2a)a^2}{d^3}. \quad (4.14)$$

Die innere Grenzfläche  $S$  pro Volumen  $V$  ist durch

$$\frac{S}{V} = \frac{12a(d - a)}{d^3} \quad (4.15)$$

gegeben. Durch Auflösen einer dieser Gleichungen nach  $a$  (zur Auflösung von Gl. 4.14 kann das Verfahren von Cardano [81] verwendet werden) ergeben sich zwei Gleichungen für  $a$  als Funktion von jeweils zwei experimentellen Größen. Einsetzen der experimentell erhaltenen Werte für  $d$  und  $\phi_w$  bzw.  $S/V$  führt jedoch bei allen Proben zu zwei verschiedenen Werten von  $a$ , so daß dieses Modell nicht als konsistent mit den experimentellen Daten angesehen werden kann. Deshalb wird in Teil b) ein verallgemeinertes QKG-Modell (VQKG-Modell) vorgestellt.

### b) Verallgemeinertes Quadratkanalgitter-Modell

Dieses Modell soll bei Vorgabe des Wasservolumenanteils  $\phi_w$  und der Kantenlänge  $d$  einer Gitterzelle auch eine im Vergleich zum kubischen QKG größere oder kleinere innere Grenzfläche  $S$  zulassen. Um eine größere innere Grenzfläche zu realisieren, wird deshalb im VQKG-Modell die Gesamtlänge der Kanäle vergrößert und gleichzeitig die Kanalbreite  $a$  so verringert, daß  $\phi_w$  konstant bleibt. Dies kann entweder durch gebogene oder durch zusätzliche parallel oder diagonal verlaufende Kanäle erreicht werden. Im umgekehrten Fall einer kleineren inneren Grenzfläche soll die Gesamtlänge der Kanäle verkürzt und dafür die Kanalbreite vergrößert werden. Dies wird durch das Herausnehmen von Kanälen zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten erreicht. Beträgt die Gesamtlänge der Kanäle pro Gitterzelle  $x \cdot (d - a)$ , so gilt unter der Annahme, daß zusätzliche Kanäle parallel zu den Kanälen im kubischen QKG als Verbindungen zwischen diesen eingefügt werden, für den Wasservolumenanteil

$$\phi_w = \frac{a^3 + x(d - a)a^2}{d^3} \quad (4.16)$$

und für die spezifische innere Grenzfläche

$$\frac{S}{V} = \frac{6a^2 + 4x(d - a)a - 2xa^2}{d^3}. \quad (4.17)$$

Die Größe  $x$  kann als die mittlere Anzahl der Kanäle pro Gitterzelle angesehen werden. Durch Einsetzen von  $x = 3$  erhält man die Gleichungen 4.14 und 4.15, die das kubischen QKG beschreiben, wenn keine Schwankung der Anzahl der Kanäle pro Gitterzelle zugelassen wird. Da aber i. allg.  $x$  keine natürliche Zahl ist, muß eine Schwankung der Anzahl der Kanäle pro Gitterzelle erlaubt werden. Es wird daher im folgenden angenommen, daß die Mikrostruktur (ähnlich wie bei reinen Perkulationsmodellen [82]) durch zufälliges Einsetzen von Kanälen zwischen den Knotenpunkten (bzw. zwischen bereits vorhandenen Kanälen) bis zum Erreichen eines vorgegebenen Wertes von  $x$  konstruiert werden kann. Die Größe  $N_N = 2x$  gibt in diesem Bild die mittlere Anzahl direkter Nachbarn eines Gitterpunktes an, wobei ein direkter Nachbar erreichbar ist, ohne einen weiteren Punkt des kubischen Gitters zu passieren.

Durch Auflösen von Gl. 4.16 ergibt sich

$$x = \frac{\phi_w d^3 - a^3}{(d - a)a^2}, \quad (4.18)$$

und Einsetzen von  $x$  in Gl. 4.17 liefert eine kubische Gleichung für  $a$  mit Koeffizienten, die sich aus den experimentell erhaltenen Parametern ergeben:

$$a^3 + \frac{S}{V} \cdot \frac{d^2}{2} a^2 - (3\phi_w d^2 + \frac{S}{V} \cdot \frac{d^3}{2}) a + 2\phi_w d^3 = 0. \quad (4.19)$$

Diese Gleichung hat, abhängig von den Werten der Koeffizienten, entweder zwei positive Lösungen oder keine positive Lösung für  $a$ , wobei im Rahmen des betrachteten Modells nur Lösungen sinnvoll sind, die  $x > 0$  liefern. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse zeigt, daß sich im Fall von zwei positiven Lösungen für  $a$  häufig für die größere  $x < 0,74$  ergibt. Da die Perkolationsschwelle für Bindungs-Perkolation in einem einfach kubischen Gitter bei  $x = 0,7476$  liegt [82], werden diese größeren Lösungen, die keine Perkolation der Wasserkanäle zulassen, als unphysikalisch angesehen. Es tritt aber auch der Fall auf, daß beide Lösungen eine Perkolation erlauben (bei den höheren Wassergehalten, häufiger bei der zweiten als bei der ersten Meßreihe), die kleineren Lösungen für  $a$  liefern dann jeweils die größeren  $x$ -Werte und somit die bessere Vernetzung.

Für relativ geringe spezifische Oberflächen kann es vorkommen, daß keine positive Lösung von Gl. 4.19 existiert (bei den höchsten Wassergehalten, wiederum häufiger bei der zweiten als bei der ersten Meßreihe). Dies ist dadurch verständlich, daß in einem System, welches wegen einer großen Energie der inneren Oberfläche diese zu verringern versucht, eine Geometrie mit Ecken und Kanten unwahrscheinlich ist. Deshalb wird im Teil c) ein weiteres Modell mit der gleichen Struktur, aber mit abgerundeten Oberflächen, untersucht.

### c) Verallgemeinertes Zylinderkanalgitter-Modell

Als realistischere Alternative zum VQKG-Modell wird auch ein verallgemeinertes Zylinderkanalgitter-Modell (VZKG-Modell) betrachtet. Die Kanäle zwischen den Gitterpunkten werden dabei als Zylinder mit Radius  $r_{Kanal}$  angenommen (in diesem Abschnitt ist  $r = r_{Kanal}$ ). Auch für die Kreuzungspunkte muß das Volumen  $V_{KP}$  und

die Oberfläche  $S_{KP}$  als Funktion von  $r$  angegeben werden. Da die Berechnung von  $V_{KP}$  und  $S_{KP}$  für den Kreuzungspunkt von drei orthogonal zueinander stehenden Zylindern kompliziert ist und insbesondere beim Herausnehmen von Zylinderstücken (analog zum VQKG-Modell) durch die Abhängigkeit von der Anzahl und Position der verbleibenden Kanäle sehr aufwendig würde, wird die Geometrie der Kreuzungspunkte definiert durch die Schnittmenge eines Würfels mit Kantenlänge  $2r$  und einer Kugel (mit gleichem Schwerpunkt) mit Radius  $\sqrt{2}r$  (vgl. S. 154). Die so definierten Kreuzungspunkte haben sechs ebene, kreisförmige Schnittflächen mit Radius  $r$ , so daß sie in einem kubischen Gitter auf wohldefinierte Weise mit den Kanalstücken verbunden werden können. Durch elementare Rechnung (s. mathematischer Anhang, Kap. 8.1) erhält man

$$V_{KP} = f_{KP}^V r^3 = 2\pi(5 - 8\sqrt{2}/3)r^3 \quad (4.20)$$

sowie

$$S_{KP} = f_{KP}^S r^2 = 2\pi(6\sqrt{2} - 5)r^2. \quad (4.21)$$

Durch das analoge Vorgehen wie beim verallgemeinerten QKG-Modell erhält man für den Wasservolumenanteil

$$\phi_w = \frac{V_{KP} + x(d - 2r)\pi r^2}{d^3} \quad (4.22)$$

und für die spezifische innere Grenzfläche

$$\frac{S}{V} = \frac{S_{KP} + x(d - 2r)2\pi r - 2x\pi r^2}{d^3}. \quad (4.23)$$

Dabei muß bemerkt werden, daß für  $x > 3$  die Verbindungen der zusätzlich eingefügten Kanäle mit den bereits in kubischen ZKG vorhandenen nicht exakt definiert wurden, sondern der gleiche Einfluß auf  $\phi_w$  und  $\frac{S}{V}$  angesetzt wurde wie für  $x < 3$ . Auflösen von Gl. 4.22 liefert

$$x = \frac{\phi_w d^3 - V_{KP}}{(d - 2r)\pi r^2}, \quad (4.24)$$

und Einsetzen von  $x$  in Gl. 4.23 liefert in diesem Fall eine Gleichung vierten Grades in  $r$ :

$$r(d - 2r)(f_{KP}^S r^2 - \frac{S}{V} d^3) + 2(d - 3r)(\phi_w d^3 - f_{KP}^V r^3) = 0 \quad (4.25)$$



Diese Gleichung hat wie Gl. 4.19 zwei positive Lösungen oder keine positive Lösung für  $r$ , wobei der letztere Fall bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen seltener für Gl. 4.25 auftritt als bei Gl. 4.19.

### 4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4.8 sind die Ergebnisse, die aus den verschiedenen Modellen für die Abstände in der Mikrostruktur der Membranen erhalten wurden, zusammenfassend dargestellt. Dabei wurden der Übersichtlichkeit halber nur die wahrscheinlich präziseren Daten der ersten Meßreihe verwendet. Die aus den verallgemeinerten Kanalgittermo-  
dellen berechneten Parameter beziehen sich jeweils auf die kleinere Lösung für  $a$  bzw.  $r$ , da die größeren Lösungen für  $a$  bzw.  $r$  nur in einigen Fällen bei höheren Wassergehalten sinnvolle (Perkolation zulassende) Lösungen liefern, die jedoch das Verhalten der bei den geringeren Wassergehalten berechneten Parameter nicht stetig fortführen würden.

Alle berechneten Abstände nehmen in beiden untersuchten PEM mit steigendem Wassergehalt zu. Bei den  $d$ -Werten fällt auf, daß diese für sulfoniertes PEEKK relativ stark von der Berechnungsmethode abhängen, bei der Berechnung aus den Maxima von  $I(q)$ -Integral (vgl. S. 75) ergeben sich aufgrund der großen Breite der Streumaxima ca. 20 % kleinere Werte als bei der Berechnung aus dem direkt bestimmten Maximum von  $I(q)$ . Die verschiedenen aus den Kanalgittermo-  
dellen berechneten Kanaldurchmesser sind bei den einzelnen Proben nur geringfügig unterschiedlich, jedoch insgesamt deutlich geringer als die für durchgehende Kanäle berechneten Durchmesser. Der Grund dafür ist, daß bei den Kanalgittermo-  
dellen (und in den realen Membranen) an den Verbindungspunkten der Kanäle innere Oberfläche eingespart wird, die durch längere und dünnere Kanäle ausgeglichen werden muß, um den Wasservolumenanteil konstant zu halten. Bei gleichem Wasservolumenanteil sind in Nafion 117 alle Abstände außer  $d_{SO_3H}$  und  $d$  aus  $I(q)$  um ca. 10 - 30 % größer als in 65 % sulfoniertem PEEKK.

Die aus den verallgemeinerten Kanalgittermo-  
dellen erhaltenen Werte für die Anzahl der Nachbarn  $N_N$  zeigt Abb. 4.9. Die  $N_N$ -Werte hängen stark von dem für die Berechnung verwendeten Modell ab,

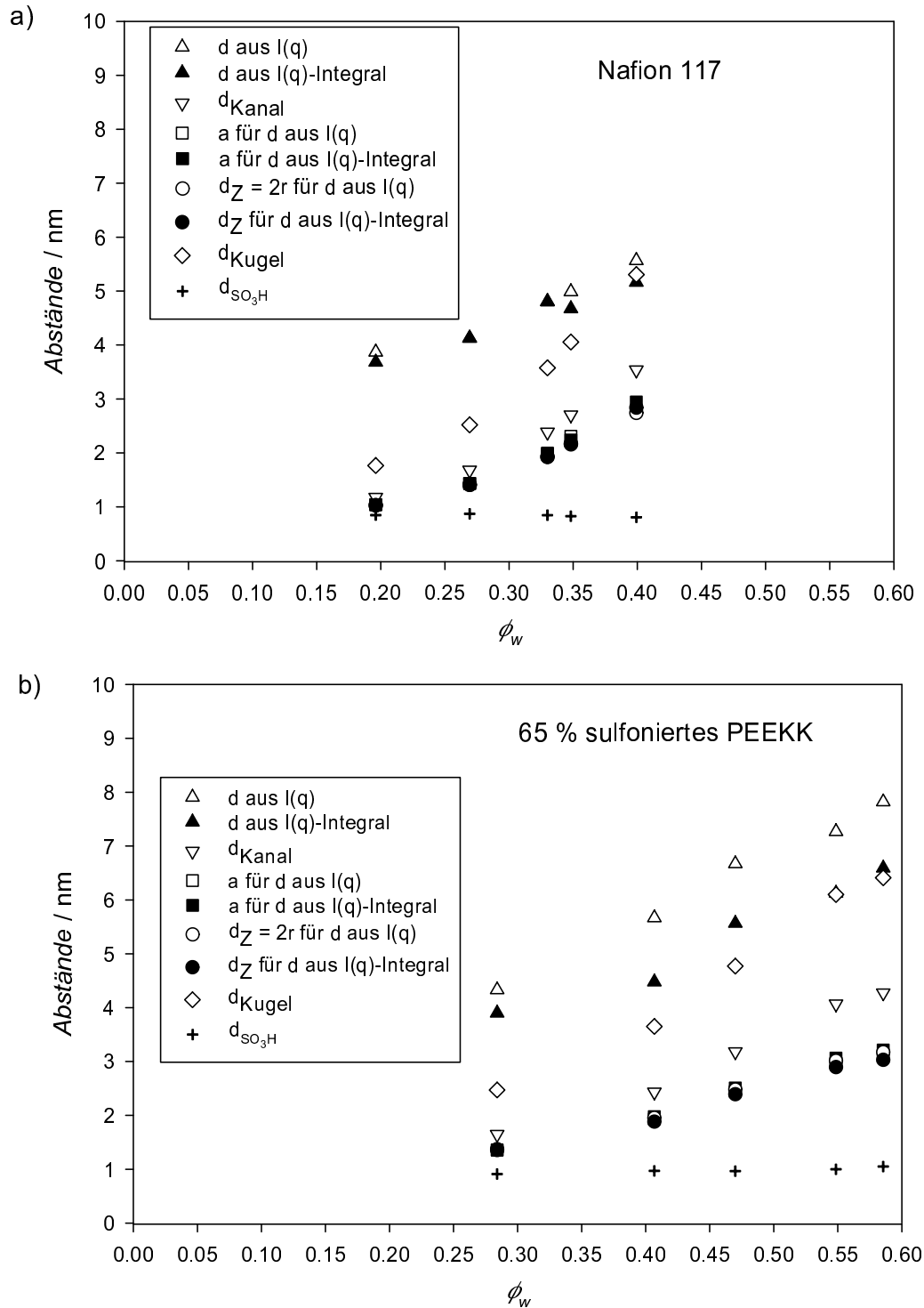


Abbildung 4.8: Ergebnisse für Abstände in der Mikrostruktur der Membranen als Funktion des Wasservolumenanteils für a) Nafion und b) 65 % sulfoniertes PEEKK.

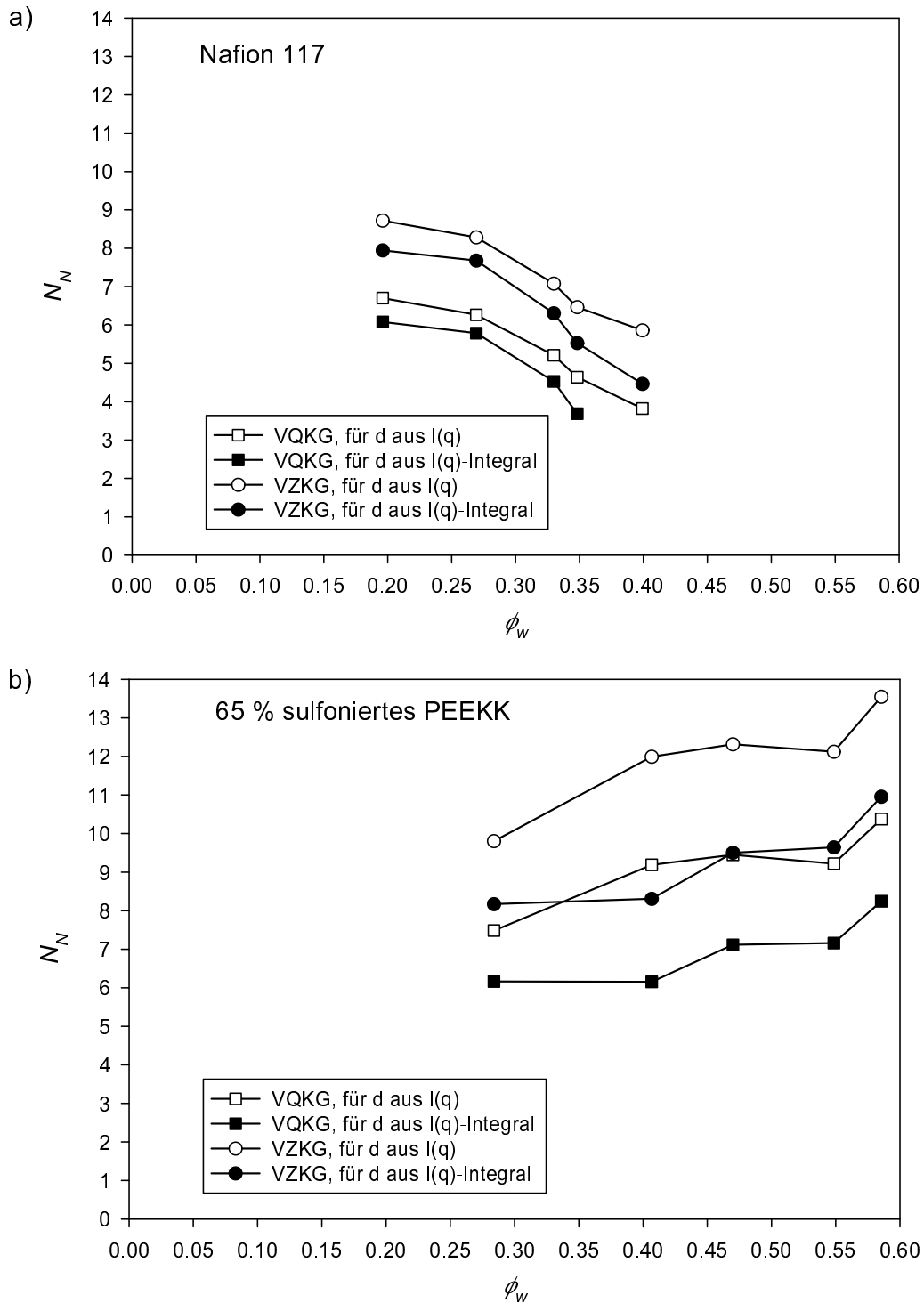


Abbildung 4.9: Ergebnisse für die Anzahl der Nachbarn  $N_N$  als Funktion des Wasservolumenanteils für a) Nafion und b) 65 % sulfoniertes PEEKK.

es ergeben sich jeweils deutlich kleinere Werte beim VQKG im Vergleich mit dem VZKG und bei Verwendung von  $d$  aus dem Maximum von  $I(q)$ -Integral im Vergleich zur Verwendung von  $d$  aus dem Maximum von  $I(q)$ . Die Werte für sulfoniertes PEEKK (ca. 6 - 14) sind bei Verwendung des gleichen Modells jeweils deutlich größer als für Nafion (ca. 4 - 9). Daraus kann (unabhängig von den speziellen geometrischen Eigenschaften der einzelnen untersuchten Modelle) eine stärkere Verzweigung der Kanalstruktur in sulfoniertem PEEKK abgeleitet werden.

Die aus der zweiten Meßreihe bestimmten (hier nicht dargestellten)  $N_N$ -Werte sind im Mittel um ca. 20 % kleiner als die aus der ersten Meßreihe erhaltenen, wobei wiederum die Werte für sulfoniertes PEEKK deutlich über denen für Nafion liegen. Es konnte in diesem Fall jedoch bei mehreren Proben mit den höchsten Wassergehalten keine Lösung der Gleichungen 4.19 bzw. 4.25 gefunden werden.

Für Nafion liegt die Anzahl  $N_N$  der direkten Nachbarn im Fall der Berechnung mit dem realistischeren VZKG und hoher Wassergehalte unter dem Wert in einem einfach kubischen Gitter ( $N_N = 6$ ). Dies ist in Übereinstimmung mit dem in [22] vorgeschlagenen "local order model", in dem eine lokale Koordination der Wassercluster in Nafion mit vier nächsten Nachbar-Clustern und eine zufällige Anordnung weiter entfernter Cluster vorgeschlagen wird.

Wie bereits auf S. 83 erwähnt wurde, muß in der realen Membran-Mikrostruktur eine Schwankung der "Gitterkonstanten"  $d$  um die hier angegebenen Mittelwerte vorliegen, um die breiten Ionomermaxima zu erzeugen. Es könnte versucht werden, mit Hilfe der RMCA-Methode realistischere Mikrostrukturmodelle zu erhalten, wobei die aus den Kanalgittermodellen erhaltenen Strukturen als Ausgangssituation für die Monte-Carlo-Simulationen verwendet werden können.

Weiterhin sollte überprüft werden, ob die Transportparameter für die untersuchten PEM, insbesondere die  $H_2O$ -Selbstdiffusionskoeffizienten, mit den hier vorgeschlagenen Strukturmodellen konsistent sind. Für den Fall, daß sich zu große  $H_2O$ -Selbstdiffusionskoeffizienten in den ermittelten Kanalgittermodellen ergeben würden, könnten zusätzliche Modifikationen durchgeführt werden, z. B. das Beimischen von weniger vernetzten Strukturen, die sich in einigen Fällen aus den größeren Lösungen für  $a$  bzw.  $r$  in den Gleichungen 4.19 bzw. 4.25 ergeben, oder das Durchschneiden von Kanälen, die dann als Sack-

gassen für die diffundierenden Teilchen angesehen werden könnten. Dieser Ansatz wird in Kap. 5.3 weiter präzisiert.

## 5 Mikroskopische Modellierung der Transporteigenschaften

Die makroskopischen Transporteigenschaften von PEM sind durch mikroskopische Eigenschaften der beteiligten Moleküle begründet. Diese sind zwar im Prinzip mit hoher Genauigkeit “ab initio” berechenbar (z. B. mit Carr-Parrinello-Simulationen [83]), für Systeme mit mehr als 100 (kleinen) Molekülen ist der Rechenaufwand aber beträchtlich, insbesondere wenn die zeitliche Entwicklung des Systems untersucht werden soll. Mit der heute verfügbaren Rechenleistung können die Trajektorien von Atomen in Simulationsboxen mit wenigen nm Kantenlänge mit “ab initio”-Methoden nur über einige Pikosekunden verfolgt werden, so daß Aussagen über langreichweitige Transportprozesse nicht zu erhalten sind, weil dafür auch die räumliche Variation der Mikrostruktur berücksichtigt werden muß und deshalb die Kantenlänge der Simulationsbox mindestens 10 nm und die Simulationszeit mindestens 1 ns betragen sollte. (Die mittlere Verweilzeit zwischen zwei Diffusionsprüngen eines Wassermoleküls in flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  ist bei Raumtemperatur ca. 4 ps, vgl. [55]) Es ist daher notwendig, Näherungsmethoden zu verwenden, um die für die Transportprozesse wesentlichen Eigenschaften zu berechnen, mit dem Ziel, ein quantitatives Verständnis der Transporteigenschaften von PEM zu erreichen.

In diesem Kapitel werden deshalb zwei Modelle auf Kontinuumsniveau untersucht: ein Raumladungs-Modell für die Berechnung der räumlichen Verteilung der protonischen Ladungsträger und der resultierenden Protonenströme sowie ein einfaches hydrodynamisches Modell zur Berechnung elektroosmotischer Mitführungskoeffizienten. Weitere Ansätze für die Modellierung von Transportprozessen in PEM werden diskutiert.

### 5.1 Finite-Elemente-Berechnungen von Raumladungsprofilen und Protonenströmen

In Kap. 4.1 wurde die Mikrostruktur der PEM und räumliche Anordnung der Sulfonsäuren analysiert. Aufbauend auf den dort erhaltenen Ergebnissen sollen nun folgende Fragestellungen untersucht werden:

- 1.) Wie ist die räumliche Verteilung der Säureprotonen (bzw. das Raumladungsprofil) in einer gegebenen Mikrostruktur?
- 2.) Wie wird die Protonenleitfähigkeit durch die räumlich fixierten Sulfonsäuregruppen beeinflusst?

Für beide Fragestellungen spielt einerseits die Geometrie der Mikrostruktur, insbesondere der Abstand der Sulfonsäuregruppen, eine wichtige Rolle. Andererseits können sie nur unter Berücksichtigung der dielektrischen Eigenschaften des absorbierten Wassers und des Polymerrückgrats sowie der chemischen Wechselwirkungen der beteiligten Spezies, welche vom Wassergehalt der Membran und von der Temperatur abhängen, beantwortet werden.

Um die Situation zumindest näherungsweise quantitativ zu beschreiben, wurde die Berechnung von Raumladungsprofilen mit einer modifizierten Poisson-Boltzmann-Gleichung durchgeführt. Aus den berechneten lokalen Protonenkonzentrationen wurden unter der vereinfachenden Annahme, daß die Beweglichkeit von protonischen Ladungsträgern (und damit auch der Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient) konzentrationsunabhängig ist, lokale Leitfähigkeiten berechnet, die dann verwendet wurden, um durch Lösung der Kontinuitätsgleichung für den protonischen Ladungsfluß die Gesamtleitfähigkeit des Modellsystems zu ermitteln und diese mit der Leitfähigkeit bei homogener (räumlich konstanter) Protonenkonzentration zu vergleichen. In den folgenden Abschnitten werden zunächst das verwendete Modell und die zur Lösung der Gleichungen verwendete Finite-Elemente-Methode beschrieben, anschließend werden die aus dem Modell erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

### 5.1.1 Definition des Modells

#### a) Geometrische Struktur des Modells

Um quantitative Berechnungen ohne einen sehr großen Rechenaufwand durchführen zu können, wurde ein zweidimensionales (bzw. quasi-dreidimensionales) Modell untersucht, dessen geometrische Struktur in Abb. 5.1 dargestellt ist. In diesem Modell ist die Ionermembran aus ebenen Schichten von Polymer und Wasser zusammengesetzt, die Sulfonsäuregruppen sitzen auf Streifen, die geradlinig und senkrecht zu den betrachteten Protonenströmen verlaufen.

Um die Ladungsdichte im absorbierten Wasser mit der Ladung der

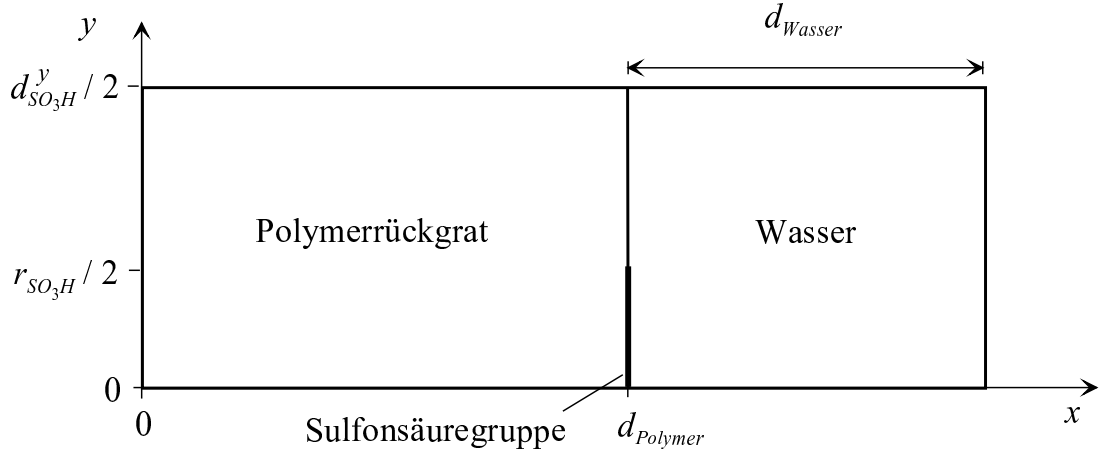


Abbildung 5.1: Zweidimensionales Modell für FEM-Rechnungen:  $d_{SO_3H}^y$  ist der Abstand der Sulfonsäuregruppen,  $r_{SO_3H}$  die räumliche Ausdehnung einer Sulfonsäuregruppe,  $d_{Wasser}$  die halbe Dicke einer Wasserschicht und  $d_{Polymer}$  die halbe Dicke der Polymerschicht. Die vollständige Struktur ergibt sich durch wiederholte Achsenspiegelung der dargestellten Zelle an ihren Kanten in  $x$  und  $y$ -Richtung. In  $z$ -Richtung wird die Struktur als konstant angenommen.

$SO_3^-$ -Gruppen vergleichen zu können, muß auch die Ladungsdichte auf den die Sulfonsäuregruppen repräsentierenden Streifen bzw. ein entsprechender Abstand der Sulfonsäuregruppen in  $z$ -Richtung  $d_{SO_3H}^z$  angegeben werden. Die Rechnungen wurden für den Fall  $n = [H_2O]/[SO_3H] = 20$  durchgeführt, der Wasservolumenanteil wurde dementsprechend auf  $\phi_w = 0,4$  festgelegt. Bei einem Volumen  $V_{H_2O} = 0,03 \text{ nm}^3$  pro Wassermolekül beträgt das Wasservolumen pro Sulfonsäuregruppe somit  $n \cdot V_{H_2O} = 0,6 \text{ nm}^3$ . Für einen vorgegebenen Abstand  $d_{SO_3H}^y$  wurden zwei Fälle betrachtet:

$$1.) \quad d_{SO_3H}^z = 1,2 \text{ nm}, \quad (5.1)$$

$$2.) \quad d_{SO_3H}^z = d_{SO_3H}^y. \quad (5.2)$$

Die Berechnung der Schichtdicken (s. Abb. 5.1) erfolgte jeweils aus

$$d_{Wasser} = \frac{nV_{H_2O}}{d_{SO_3H}^y d_{SO_3H}^z} \quad (5.3)$$

und

$$d_{Polymer} = \frac{1 - \phi_w}{\phi_w} \cdot d_{Wasser} = 1,5 \cdot d_{Wasser} \quad (5.4)$$



## b) Berechnung von Raumladungsprofilen

Die Ladungsdichte  $\rho$  ist mit dem elektrostatischen Potential  $\Phi$  über

$$\operatorname{div}(\varepsilon \operatorname{grad} \Phi) = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (5.5)$$

verknüpft [84], wobei  $\varepsilon$  die dielektrische Konstante (für die Frequenz  $\omega = 0$ ) und  $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$  F/m die elektrische Feldkonstante ist. (Für  $\varepsilon = \text{konst.}$  ergibt sich aus Gl. 5.5 die Poisson-Gleichung.) Andererseits ist  $\Phi$  im elektrochemischen Potential der zur Ladungsdichte beitragenden Ionen enthalten, innerhalb des absorbierten Wassers sind dies  $\text{H}_3\text{O}^+$  (in den Formeln durchgehend als  $\text{H}^+$  bezeichnet) und  $\text{OH}^-$ :

$$\tilde{\mu}_{\text{H}^+} = \mu_{0,\text{H}^+} + RT \ln\left(\frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{max}} - [\text{H}^+]}\right) + F\Phi, \quad (5.6)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{OH}^-} = \mu_{0,\text{OH}^-} + RT \ln\left(\frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{max}} - [\text{OH}^-]}\right) - F\Phi. \quad (5.7)$$

Diese Gleichungen erhält man aus der Näherung, daß die gebildeten Ionen nur über die mittlere Ladungsdichte miteinander wechselwirken, aber ihre Konzentrationen durch  $c_{\text{max}}$  beschränkt sind [37]. Es wird hier für  $c_{\text{max}}$  die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration in flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  angenommen, weil es nicht mehr  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen als ursprüngliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle geben kann. Die Größen  $\tilde{\mu}_{\text{H}^+}$  und  $\tilde{\mu}_{\text{OH}^-}$  sind (ortsunabhängige) Konstanten, im Gleichgewichtsfall gilt dies auch für  $\tilde{\mu}_{\text{H}^+}$  und  $\tilde{\mu}_{\text{OH}^-}$ .

Wird  $\Phi = 0$  und für diesen Fall  $c_0 = 10^{-7}$  mol/l (bei Raumtemperatur) als Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen (und der  $\text{OH}^-$ -Ionen) in Gl. 5.6 eingesetzt, so ergibt sich  $\tilde{\mu}_{\text{H}^+} = \mu_{0,\text{H}^+} + RT \ln\left(\frac{c_0}{c_{\text{max}} - c_0}\right)$  und durch Vergleich Gl. 5.6:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_0}{\left(1 - \frac{c_0}{c_{\text{max}}}\right) \exp(Z) + \frac{c_0}{c_{\text{max}}}}, \quad (5.8)$$

wobei  $Z = \frac{F\Phi}{RT}$  verwendet wurde. Ebenso ergibt sich für die  $\text{OH}^-$ -Ionen:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_0}{\left(1 - \frac{c_0}{c_{\text{max}}}\right) \exp(-Z) + \frac{c_0}{c_{\text{max}}}}. \quad (5.9)$$

Durch Einsetzen von  $\rho = F([H^+] - [OH^-])$  in Gl. 5.5 ergibt sich:

$$\operatorname{div} \left( \varepsilon_0 \varepsilon \frac{RT}{F} \operatorname{grad} Z \right) = \frac{Fc_0}{\left(1 - \frac{c_0}{c_{max}}\right) \exp(-Z) + \frac{c_0}{c_{max}}} - \frac{Fc_0}{\left(1 - \frac{c_0}{c_{max}}\right) \exp(Z) + \frac{c_0}{c_{max}}} \quad (5.10)$$

Die Näherung  $c_0/c_{max} \approx 0$  liefert die Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\operatorname{div} (\lambda_D^2 \operatorname{grad} Z) = \sinh(Z), \quad (5.11)$$

wobei die Debye-Länge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon RT}{2F^2 c_0}} \quad (5.12)$$

eingesetzt wurde.

Es wurde angenommen, daß im Polymerrückgrat  $\varepsilon = 2$  (vgl. [92, 12] und  $\rho = 0$  gilt. Für das absorbierte Wasser wurde eine statische Dielektrizitätskonstante von 60 - 80 verwendet (für flüssiges Wasser ist  $\varepsilon \approx 80$  bei Raumtemperatur, s. auch Diskussion auf S. 103ff), die Rechnungen wurden für  $T = 300$  K durchgeführt. Um Gl. 5.10 für das gesamte betrachtete Modell zu lösen, muß beachtet werden, daß an der Grenzfläche Polymer/Wasser die Stetigkeitsbedingungen für die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebungsstromdichte  $\mathbf{D} = -\varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{grad} \Phi$  und für die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes  $\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \Phi$  erfüllt werden.

Damit die Lösung von Gl. 5.10 selbstkonsistent wird, muß die gesamte Ladung in der Wasserschicht der Ladung der an der Grenzfläche Polymer/Wasser sitzenden  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen entsprechen, was durch eine geeignete Wahl der Randbedingungen für das elektrostatische Potential  $\Phi$  bzw. für  $Z$  erreicht wird. Für die in dieser Arbeit durchgeführten FEM-Rechnungen wurde eine vollständige Dissoziation der Sulfonsäuregruppen angenommen, und es wurden folgende Randbedingungen gewählt: Für die Sulfonsäuregruppe (auf der Grenzlinie zwischen Polymerrückgrat und Wasser mit der Länge  $r_{\text{SO}_3\text{H}}/2$ ) wurde ein konstanter negativer Wert  $Z_{\text{SO}_3^-}$  für  $Z$  vorgegeben. Auf allen Kanten der in Abb. 5.1 dargestellten Zelle wurden die Randbedingungen so gewählt, daß die Komponente der Ableitung von  $\Phi$  in der Richtung senkrecht zu der jeweiligen Richtung der Kante

der Zelle verschwindet. (Diese Bedingung liefert das gleiche Ergebnis wie die Rechnung für eine durch Achsenspiegelung verdoppelte Zelle.)

Für einen vorgegebenen Wert  $Z_{SO_3^-}$  wurde das Integral der Ladungsdichte  $\rho$  über den Wasser-Bereich der betrachteten Zelle mit dem Sollwert  $e/(2d_{SO_3H}^z)$  verglichen.  $Z_{SO_3^-}$  wurde so lange variiert, bis (durch iterative Annäherung des Integrals über  $\rho$  an den Sollwert) für die gesamte Zelle Ladungsneutralität erreicht wurde.

### c) Berechnung von Protonenströmen

Die inhomogene Verteilung der Protonen in dem betrachteten Modellsystem führt zu einer ortsabhängigen Protonenleitfähigkeit, so daß die Leitfähigkeit in  $y$ -Richtung im Vergleich zur Leitfähigkeit bei homogener Verteilung der Protonen abgesenkt wird. Um die Stärke dieses Effektes abzuschätzen, wird in erster Näherung angenommen, daß die Protonenleitfähigkeit  $\sigma$  proportional zur Protonenkonzentration gemäß Gl. 5.8 ist. (Für eine genauere Rechnung müßte  $\sigma([H^+])$  präziser bestimmt werden.)

Die Berechnung der Gesamtleitfähigkeit erfolgt wiederum mit Hilfe der Gl. 5.5, wobei der Spannungsabfall aufgrund einer von außen angelegten elektrostatischen Potentialdifferenz  $\Delta\Phi_a$  betrachtet wird. Da die Änderung des Störterms  $F\Phi_a/(RT)$  über die betrachtete Zelle für PEM unter Brennstoffzellenbedingungen sehr viel geringer ist als die Änderung von  $Z$ , wird angenommen, daß die zuvor berechnete Protonenkonzentration nicht von  $\Phi_a$  geändert wird, sondern die lokale Protonenleitfähigkeit  $\sigma$  bestimmt. Somit wird in Gl. 5.5  $\rho = 0$  und die dielektrische Funktion  $\varepsilon = \varepsilon_{pol} + i\sigma/\omega$  eingesetzt, wobei  $\varepsilon_{pol}$  den Anteil der molekularen Polarisation von  $\varepsilon$  beschreibt (vgl. [84]). Für  $\omega \rightarrow 0$  kann  $\varepsilon_{pol}$  vernachlässigt werden, und es ergibt sich

$$\text{div}(\sigma \text{grad } \Phi_a) = 0. \quad (5.13)$$

Die numerische Lösung von Gl. 5.13 liefert die lokale Änderung von  $\Phi_a$  und damit den protonischen Ladungsfluß  $\mathbf{i}_{H^+} = -\sigma \text{grad } \Phi_a$ . (Gl. 5.13 kann auch als Kontinuitätsgleichung für  $\mathbf{i}_{H^+}$  angesehen werden.)

Um die Leitfähigkeit in  $y$ -Richtung zu untersuchen, wurden als Randbedingungen ein konstanter Wert  $\Delta\Phi_a$  für  $y = d_{SO_3H}^y/2$  und  $\Phi_a = 0$  für  $y = 0$  sowie das Verschwinden von  $\partial\Phi_a/\partial x$  an den beiden übrigen Rändern des Wasser-Bereichs in Abb. 5.1 vorgegeben. Das Verhältnis des gesamten Protonenstroms  $I_{inhom}$  für die inhomogene

Verteilung der Protonen und des gesamten Protonenstrom  $I_{hom}$  für eine homogene Verteilung der Protonen ergibt sich dann als

$$\frac{I_{inhom}}{I_{hom}} = \frac{\int_{d_{Polymer}}^{d_{Polymer}+d_{Wasser}} |\mathbf{i}_{H^+}(x, y = \text{konst.}) \cdot (0, 1)| dx}{\sigma_{hom} \frac{|\Delta \Phi_a|}{d_{SO_3H}^y} d_{Wasser}}, \quad (5.14)$$

wobei  $(0, 1)$  der Einheitsvektor in  $y$ -Richtung und  $\sigma_{hom}$  die Protonenleitfähigkeit bei einer homogenen Verteilung der Protonen ist.

### 5.1.2 Die Finite-Elemente-Methode

Die Finite-Elemente-Methode (FEM) ermöglicht es, mehrdimensionale nichtlineare Differentialgleichungen für (nahezu) beliebige Geometrien und Randbedingungen numerisch zu lösen. Die Methode wird beispielsweise in [27] ausführlich beschrieben. In dieser Arbeit wurden FEM-Rechnungen zur Lösung von Gl. 5.10 mit dem Programm Fluxexpert (Firma Simulog) durchgeführt. Die mathematische und numerische Vorgehensweise wird im Handbuch zu diesem Programm [85] dargestellt, eine Übersicht über den Aufbau und die Benutzung des Programms findet sich außerdem in [28]. Hier soll deshalb die Methode nur kurz skizziert werden:

Ausgangspunkt ist eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung der (“starken”) Form

$$\mathcal{D}(Z) = 0, \quad (5.15)$$

wobei  $\mathcal{D}$  ein Funktionaloperator und  $Z$  die gesuchte Funktion ist. Die Lösung dieser Differentialgleichung kann aus der “Variationsformulierung” der Differentialgleichung gefunden werden. Diese erhält man aus der “schwachen” Form der Differentialgleichung

$$\int_{\Omega} \mathcal{D}(Z) f = 0 \quad \text{für alle Testfunktionen } f \quad (5.16)$$

durch partielle Integration der Terme mit Differentialoperatoren zweiter Ordnung.

Zur numerischen Bestimmung der Lösung  $Z$  wird ein Netz von Knotenpunkten  $\mathbf{r}_i$  definiert, so daß eine Näherungslösung für  $Z$  als Summe von Polynomen zweiter Ordnung  $\alpha_i$ , die nur in der Umgebung

jeweils eines Knotenpunktes definiert sind und an diesem den Wert 1 annehmen, dargestellt werden kann:

$$Z = \sum_i \alpha_i Z_i \quad \text{mit} \quad Z_i = Z(\mathbf{r}_i). \quad (5.17)$$

Auch die Testfunktionen werden als Summe der  $\alpha_i$  geschrieben. Wie in [85] gezeigt wird, läßt sich dann Gl. 5.16 bei vorgegebenen Rand- und Anfangsbedingungen in eine Matrixgleichung

$$M\mathbf{Z} = \mathbf{b} \quad (5.18)$$

überführen. Die Matrix  $M$  in Gl. 5.18 enthält Elemente der Form

$$M_{ij} = \int_{\Omega} \mathcal{D}_j(\alpha_j) \alpha_i, \quad (5.19)$$

wobei  $\mathcal{D}_j$  die am Knotenpunkt  $\mathbf{r}_i$  linearisierte Form des in der Variationsformulierung im Integral über  $\Omega$  auftretenden Funktionaloperators ist. Der Vektor  $\mathbf{b}$  und im Fall von festen Randwerten für  $Z$  auch ein Teil der Matrixelemente  $M_{ij}$  werden durch die Randbedingungen definiert.

Gl. 5.18 wird numerisch gelöst, und die erhaltene Näherungslösung für  $Z$  wird wiederum als Anfangsbedingung für den nächsten Iterationsschritt verwendet, bis  $Z$  mit der gewünschten Genauigkeit Gl. 5.15 erfüllt.

### 5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Ein aus Gl. 5.10 berechnetes Profil für das Verhältnis von elektrostatischer und thermischer Energie  $Z$  zeigt Abb. 5.2. Gegenüber dem als Randbedingung an den Sulfonsäuregruppen festgelegten Wert steigt das elektrostatische Potential bis zur Mitte der Wasserschicht um ca.  $4 \cdot RT \approx 10 \text{ kJ/mol} \approx 100 \text{ meV}$  an.

Die zugehörigen lokalen Protonenkonzentrationen gemäß Gl. 5.8 zeigt Abb. 5.3. Aufgrund des näherungsweise exponentiellen Anstiegs von  $[\text{H}^+]$  als Funktion von  $Z$  ist der Abfall von ca. 29 mol/l auf ca. 1,1 mol/l sehr steil.

In Abb. 5.4 ist der Verlauf des äußeren elektrostatischen Potentials  $\Phi_a$ , der aus Gl. 5.13 für das in Abb. 5.3 gezeigte Raumladungsprofil berechnet wurde, dargestellt. Aufgrund der hohen Protonenkonzentration an der Sulfonsäuregruppe ist (in dem hier betrachteten Modell

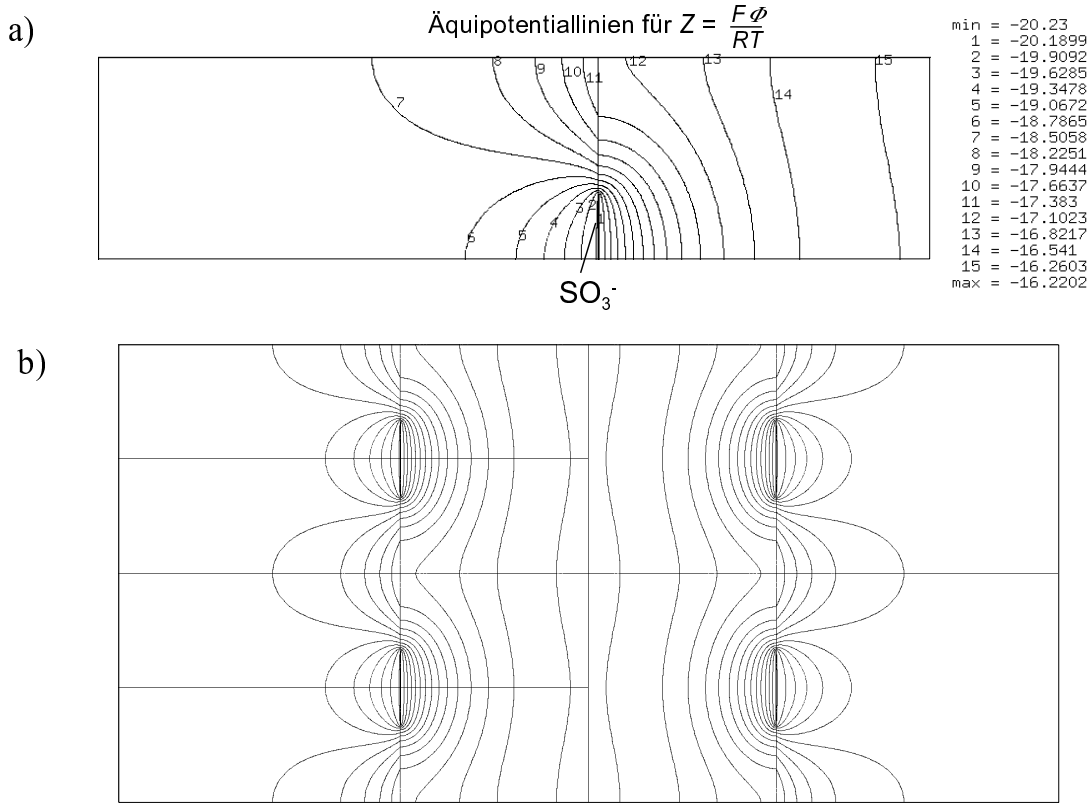


Abbildung 5.2: Verhältnis von elektrostatischer und thermischer Energie für das zweidimensionale Modell. a) Die Berechnung wurde für die in Abb. 5.1 dargestellte Zelle mit den folgenden Parametern durchgeführt:  $T = 300$  K,  $\varepsilon(\text{Wasser}) = 80$ ,  $\varepsilon(\text{Polymer}) = 2$ ,  $d_{SO_3H}^y = d_{SO_3H}^z = 0,9$  nm und  $d_{\text{Wasser}} = 0,74$  nm. b) Ein Ausschnitt aus der Gesamtstruktur, erhalten durch mehrfache Spiegelung an den Rändern der Zelle aus a).

mit  $\sigma \sim [H^+]$ ) der Potentialabfall an der Sulfonsäuregruppe geringer als zwischen den Sulfonsäuregruppen oder in der Schichtmitte. Die Unterschiede im lokalen protonischen Ladungsfluß, der sich als Produkt des lokalen äußeren elektrischen Feldes und der lokalen Protonenleitfähigkeit ergibt, sind daher etwas weniger stark als die von  $[H^+]$ .

Die Ergebnisse der Auswertung gemäß Gl. 5.14 in Abhängigkeit von der vorgegebenen Geometrie bei einer festgelegten dielektrischen Konstanten  $\varepsilon(\text{Wasser}) = 80$  zeigt Abb. 5.5. Es ist zu erkennen, daß nur bei festgehaltenem  $d_{SO_3H}^z$  (d. h. festgehaltener Ladungsdichte auf den Sulfonsäurestreifen)  $I_{inhom}/I_{hom}$  für größere  $d_{SO_3H}^y$ -Werte

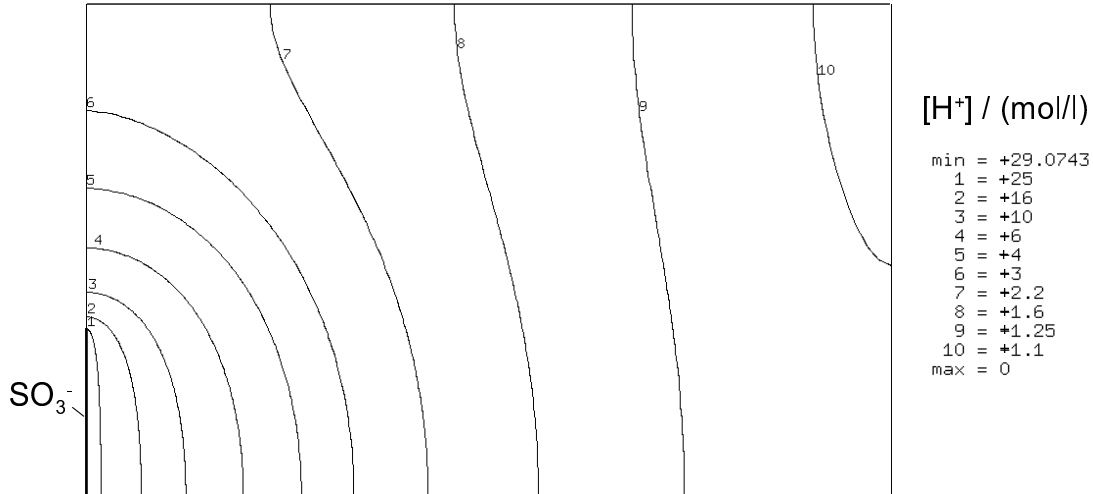


Abbildung 5.3: Lokale Protonenkonzentration für das zweidimensionale Modell mit den im Abb. 5.2 angegebenen Parametern.

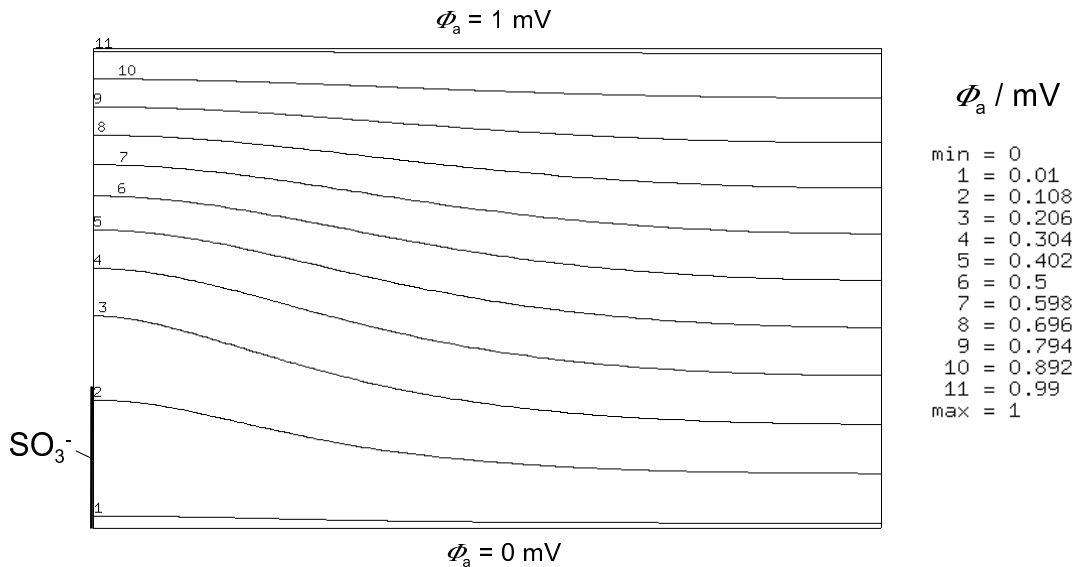


Abbildung 5.4: Verlauf des äußeren elektrostatischen Potentials  $\Phi_a$  für das zweidimensionale Modell mit den im Abb. 5.2 angegebenen Parametern. Für die Rechnung wurde  $\sigma \sim [H^+]$  angenommen.

deutlich absinkt. Im Fall  $d_{SO_3H}^z = d_{SO_3H}^y$  wird die Verringerung von  $I_{inhom}/I_{hom}$  für größere  $d_{SO_3H}^y$ -Werte durch die gleichzeitige Verringerung der Ladungsdichte auf den Sulfonsäurestreifen fast kompensiert. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei einer zweidimensionalen Rechnung auf, eine dreidimensionale Rechnung mit realistischeren (nicht streifenartigen, sondern isolierten) Sulfonsäuregruppe sollte

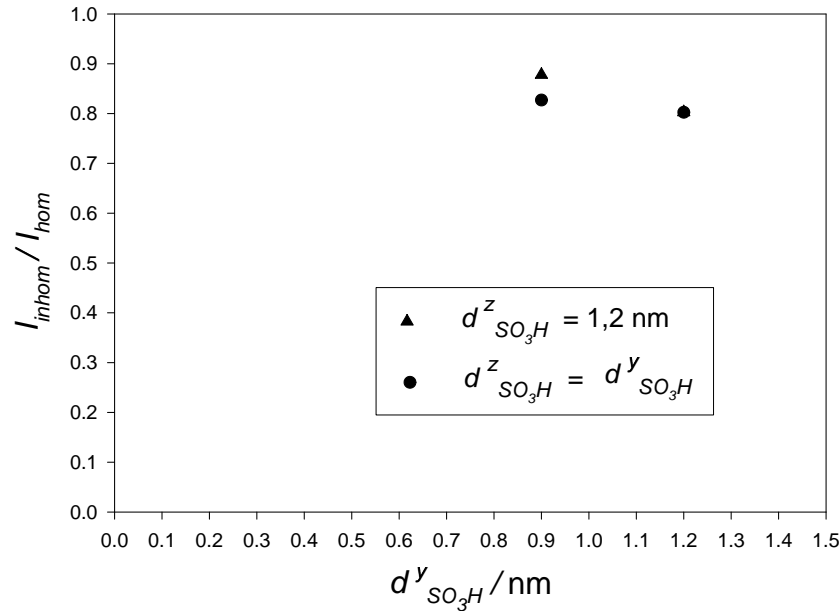


Abbildung 5.5:  $I_{hom}/I_{inhom}$  als Funktion von  $d^y_{SO_3H}$ . Die Geometrie der für die FEM-Rechnungen und deren Auswertung verwendeten Zellen wurde durch die Gleichungen 5.1 - 5.4 festgelegt, in allen Fällen wurde  $\varepsilon(\text{Wasser}) = 80$  und  $T = 300 \text{ K}$  verwendet.

wie im vorher diskutierten Fall eine deutliche Verringerung von  $I_{inhom}/I_{hom}$  für größere  $d^y_{SO_3H}$ -Werte liefern.

Abb. 5.6 zeigt, daß  $I_{inhom}/I_{hom}$  stark von  $\varepsilon(\text{Wasser})$  abhängt. Für eine genauere Untersuchung müßte beachtet werden, daß  $\varepsilon$  ortsabhängig ist, weil die lokalen elektrischen Felder einen starken Einfluß auf die dipolaren Wassermoleküle und insbesondere auf die stark polarisierbaren Wasserstoffbrücken haben. Die Berechnung der Feldabhängigkeit von  $\varepsilon(\text{Wasser})$  von Booth [86] ergibt bei einem elektrischen Feld von  $2,5 \cdot 10^9 \text{ V/m}$  (vgl. Abb. 5.2) den Wert  $\varepsilon(\text{Wasser}) \approx 60$ .

Experimentell wurden dielektrische Konstanten für PEM aus impedanzspektroskopischen Messungen im GHz-Bereich gewonnen [92, 12]. (In diesem Frequenzbereich kann die molekulare Polarisation getrennt von der durch die Wanderung der protonischen Ladungsträger an den Elektroden bzw. an den Wänden einzelner Wasserkanäle verursachten Polarisation analysiert werden, man erhält aber immer noch näherungsweise die statische Dielektrizitätskonstante, weil die molekularen Reorientierungsprozesse noch deutlich schneller



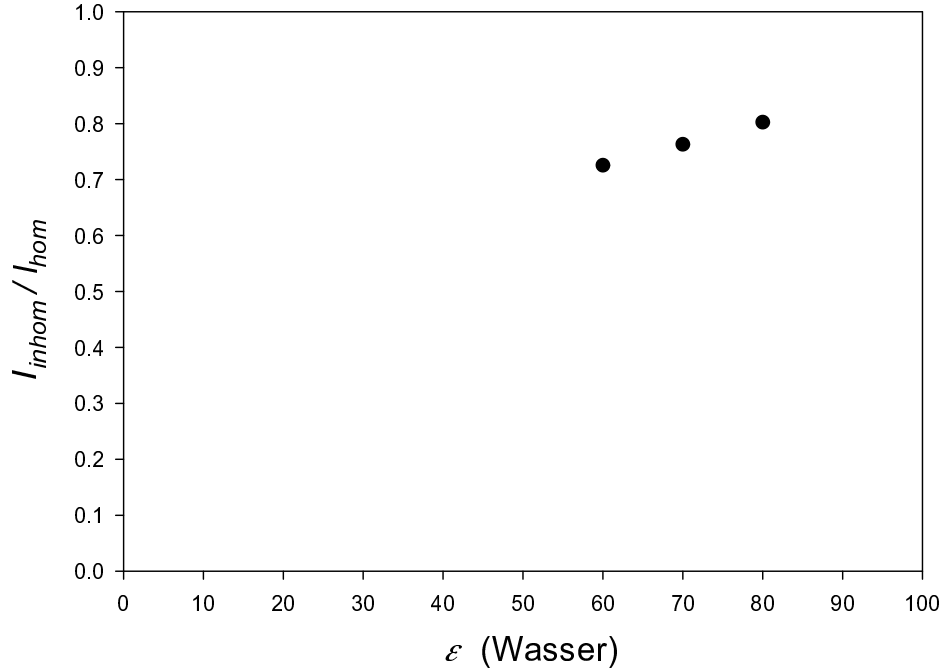


Abbildung 5.6:  $I_{hom}/I_{inhom}$  als Funktion von  $\epsilon$ (Wasser) für  $d_{SO_3H}^y = d_{SO_3H}^z = 1,2$  nm und  $T = 300$  K.

ablaufen.) Aus den bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen kann unter der Annahme, daß sich die dielektrische Konstante der gesamten Probe als Summe der Produkte von Volumenanteil und dielektrischer Konstante der Bestandteile berechnen läßt, abgeschätzt werden, daß das absorbierte Wasser in Nafion für den Wassergehalt  $n = 20$  eine dielektrische Konstante  $\epsilon \approx 65$  aufweist, während in sulfoniertem PEEK (mit  $M_{Ion} = 672$  g/mol)  $\epsilon \approx 50$  gegeben ist. Dieser Unterschied trägt somit dazu bei, daß die Protonenleitfähigkeiten in sulfoniertem PEEK(K) bei gleichem Wassergehalt etwas geringer sind als in Nafion. Bei niedrigeren Wassergehalten ergibt die Abschätzung der dielektrischen Konstanten des absorbierten Wassers aus den experimentellen Daten noch wesentlich größere Unterschiede für die beiden untersuchten PEM: in Nafion  $\epsilon \approx 60$  für  $n < 14$  und in sulfoniertem PEEK  $\epsilon \approx 20$  für  $n < 10$ . Dies führt gemäß einer Extrapolation der Daten in Abb. 5.6 zu einer deutlichen Absenkung der Protonenleitfähigkeiten bei niedrigen Wassergehalten in sulfoniertem PEEK(K) im Vergleich zu Nafion. Für solche niedrigen Wassergehalte ist es jedoch fragwürdig, ob mit dem hier untersuchten Kontinuumsmodell noch sinnvolle (quantitative) Aussagen gemacht werden

können, die Rechnungen wurden deshalb nur für  $n = 20$  durchgeführt.

Wegen des extrem starken Abfalls der Protonenkonzentrationen im Bereich der  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen sind bereits für relativ hohe  $\varepsilon$ -Werte (60 - 80) Rechenzeiten von ca. 15 min (auf einer DEC ALPHA 600 5/300 Workstation) notwendig, um die FEM-Rechnungen konvergieren zu lassen. Für niedrigere  $\varepsilon$ -Werte als 60, bei denen noch stärkere Gradienten in den Protonenkonzentrationen auftreten, konnten mit dem verwendeten FEM-Programm bisher keine zur Konvergenz führenden Rechnungen durchgeführt werden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten FEM-Rechnungen wurde immer eine vollständige Dissoziation der Sulfonsäuregruppen angenommen. Obwohl Sulfonsäuregruppen immer als starke Säuren angesehen werden können, die bei großer Verdünnung vollständig dissoziieren, ist es jedoch bei den in PEM vorliegenden sehr hohen  $\text{SO}_3\text{H}$ -Konzentrationen für den Dissoziationsgrad wichtig, an welches Polymerrückgrat die Sulfonsäuregruppen angebunden sind.

Aufgrund der elektronenziehenden (elektronegativen) Eigenschaft des perfluorierten Polymerrückgrats ist die Sulfonsäuregruppe in Nafion extrem sauer, die Säurestärke entspricht annähernd der von hundertprozentiger Schwefelsäure (s. [24], S. 58). Säuren, die stärker sind als hundertprozentige Schwefelsäure, werden auch als Supersäuren bezeichnet. Für Supersäuren kann der Dissoziationsgrad in Wasser nicht mehr in Form eines  $pK_S$ -Wertes ( $pK_S = -\log([\text{H}^+][\text{A}^-]/([\text{HA}] \cdot \text{mol/l}))$  für die verdünnte Säure HA) angegeben werden, es kann aber angenommen werden, daß der  $pK_S$ -Wert für Nafion kleiner ist als für Methansulfonsäure ( $pK_S = -6,0$  [89]). Für sulfoniertem PEEKK ist dagegen die Sulfonsäuregruppe deutlich weniger stark sauer. Mit dem Programm "pK<sub>a</sub> Database" der Firma ACD [90] wurde für sulfoniertes PEEKK  $pK_S = -1$  berechnet.

Der Dissoziationsgrad der Sulfonsäuregruppen kann leicht abgeschätzt werden, wenn angenommen wird, daß ein "ideales" Massenwirkungsgesetz gültig ist bzw. daß die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 sind. Für die Gleichgewichtskonstante  $K_S = 10^{-pK_S}$  gilt dann

$$K_S \cdot \text{mol/l} = K'_S = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^-]}{[\text{SO}_3\text{H}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_3] - [\text{H}^+]}, \quad (5.20)$$

wobei hier  $[\text{SO}_3\text{H}]$  nur auf die undissoziierten Sulfonsäuregruppen bezogen ist und  $[\text{SO}_3] = [\text{SO}_3^-] + [\text{SO}_3\text{H}]$  die molare Gesamtkonzentra-

tion der Sulfonsäuregruppen ist. Daraus läßt sich durch die Konzentration der dissoziierten Protonen als Funktion des Wassergehaltes  $n$  berechnen (vgl. [36], S. 278):

$$[\text{H}^+](n) = -\frac{K'_S}{2} + \sqrt{\frac{K'^2_S}{4} + K'_S[\text{SO}_3](n)}. \quad (5.21)$$

Für die molare Konzentration aller Sulfonsäuregruppen wurde  $[\text{SO}_3](n) = (V_{\text{SO}_3\text{H}} \cdot N_A + nV_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{mol}})^{-1}$  mit dem Volumen der Sulfonsäuregruppe  $V_{\text{SO}_3\text{H}} = 0,068 \text{ nm}$  (wie in [21]) angesetzt.

In Abb. 5.7 ist  $[\text{H}^+]/[\text{SO}_3]$  als Funktion von  $n$  gemäß Gl. 5.21 für  $pK_S$ -Werte von -3, -1 und 1 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich

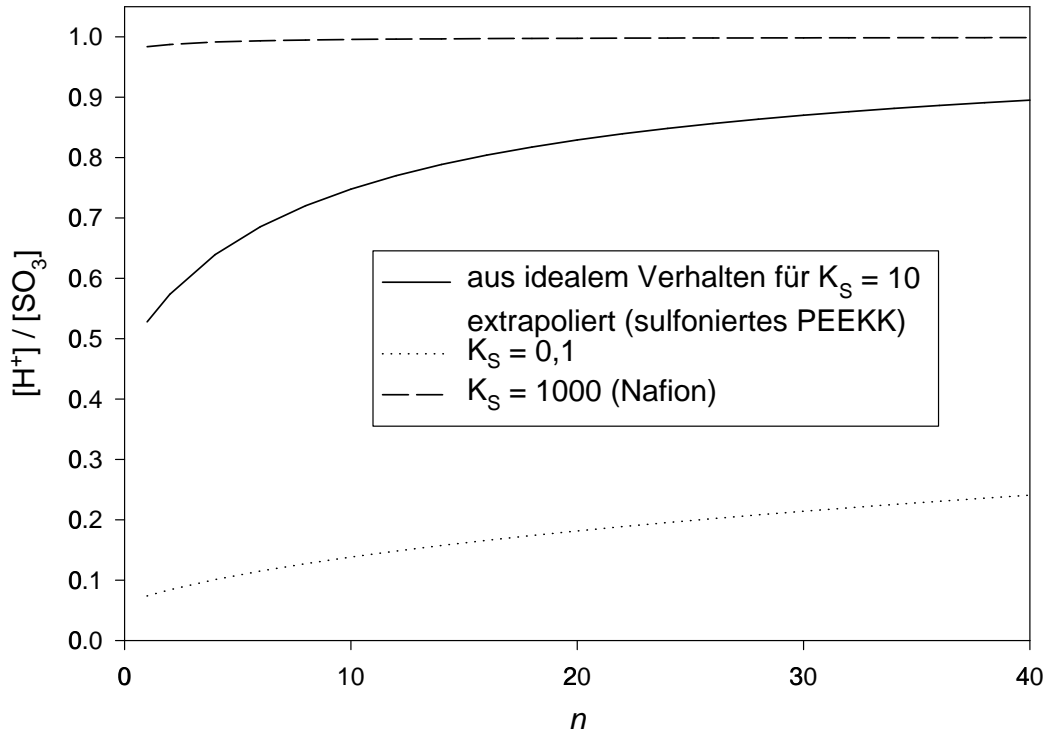


Abbildung 5.7: Abschätzung des Dissoziationsgrades der Sulfonsäuregruppen in sulfoniertem PEEKK aus dem “idealen” Massenwirkungsgesetz.

für  $pK_S = -1$  (entsprechend sulfoniertem PEEKK) ein deutliches Absinken des Dissoziationsgrades vom Maximalwert 0,9 bei  $n = 40$  auf ca. 0,5 bei  $n = 1$  ergibt. Diese  $n$ -Abhängigkeit überträgt sich direkt auf die Protonenleitfähigkeit, allerdings sollten für eine genauere

Analyse FEM-Rechnungen durchgeführt werden, bei der die Gesamtkonzentrationen von  $\text{H}^+$  den Konzentrationen nicht aller, sondern nur der dissoziierten Sulfonsäuregruppen entsprechen. Für  $pK_S = 1$  würden sich insgesamt deutlich niedrigere Dissoziationsgrade ergeben, für  $pK_S = -3$  jedoch fast unabhängig vom Wassergehalt der Dissoziationsgrad 1 (entsprechend der Situation in Nafion). Die Differenz von  $[\text{H}^+](n)$  gemäß Gl. 5.21 in sulfoniertem PEEKK und Nafion erklärt (zumindest teilweise) die für beide Materialien unterschiedliche  $n$ -Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit (vgl. Abb. 2.3).

Aufgrund der starken Coulombwechselwirkungen bei sehr hohen Ionenkonzentrationen ist das angenommene ideale Verhalten nur eine grobe Näherung, für die realen Dissoziationsgrade werden deutliche Abweichungen vom idealen Fall erwartet, weil die Aktivitätskoeffizienten für die gebildeten Ionen (hier  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{SO}_3^-$ ) bei endlichen Konzentrationen verschieden von 1 werden (vgl. [91]).

Trotz der Unsicherheit bei der quantitativen Berechnung der Dissoziationsgrade kann festgestellt werden, daß eine Absenkung des  $pK_S$ -Wertes, die durch Substituenten am PEEKK-Rückgrat erreicht werden könnte, zu einer deutlichen Verbesserung der Protonenleitfähigkeit von sulfonierten PEEKK-Membranen bei niedrigen Wassergehalten führen sollte.

Um  $I_{inhom}/I_{hom}$  als Funktion der Temperatur berechnen, muß auch die Temperaturabhängigkeit von  $\varepsilon(\text{Wasser})$  [87] und von  $c_0$  [88] in Gl. 5.10 beachtet werden. Entscheidend ist die Temperaturabhängigkeit der Debye-Länge  $\lambda_D$  (vgl. Gleichungen 5.10 - 5.12), die in Abb. 5.8 dargestellt ist. Da  $\varepsilon(\text{Wasser})$  relativ stark bei steigender Temperatur abnimmt (auf ca. 55 bei 100 °C) und  $c_0$  bei 100 °C sogar um eine Größenordnung größer ist als bei Raumtemperatur, wird der Faktor  $\sqrt{T}$  in  $\lambda_D$  überkompensiert und  $\lambda_D$  zeigt eine deutliche Abnahme bei steigender Temperatur. Da mit einem kleineren  $\lambda_D$  auch  $I_{inhom}/I_{hom}$  geringer wird (vgl. Abb. 5.6), ergibt sich für das betrachtete Modell, daß die Aktivierungsenthalpie der Protonenleitfähigkeit in der Membran gegenüber dem Fall einer homogenen Protonenverteilung verringert wird.

Die Temperaturabhängigkeit des  $pK_S$ -Wertes für sulfoniertes PEEKK wurde bisher noch nicht bestimmt, sie kann aber grob abgeschätzt werden. Aus  $K_S = \exp(-\Delta_r G^0/RT) = 10$  mit der molaren freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r G^0$  für die Reaktion

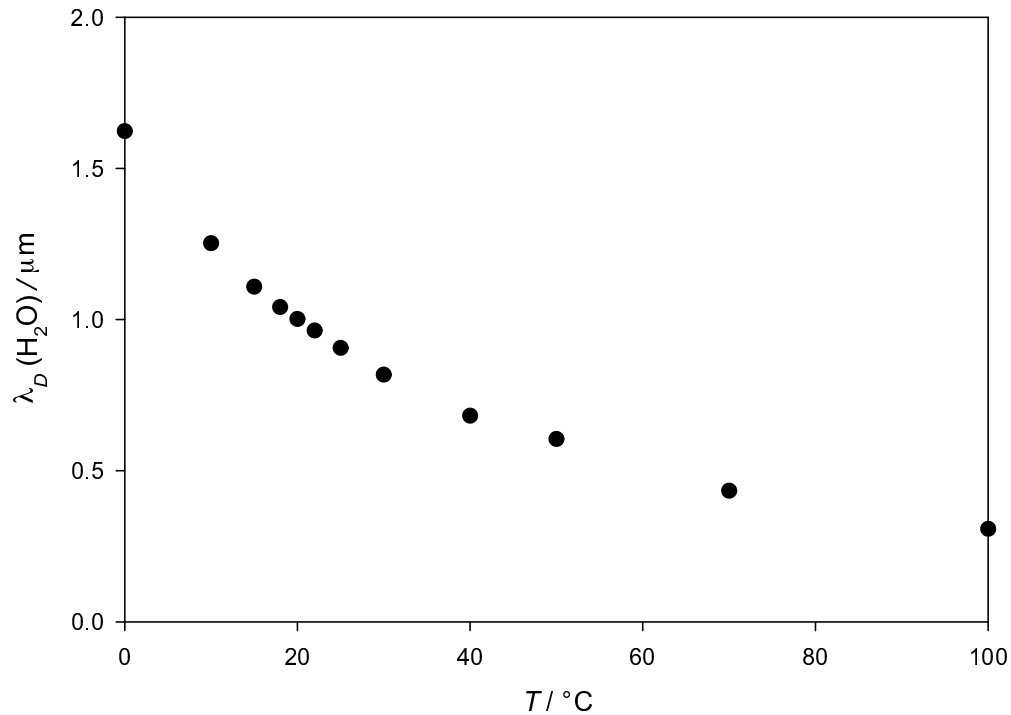


Abbildung 5.8: Die Temperaturabhängigkeit der Debye-Länge  $\lambda_D$  in flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$  (vgl. [35]) ergibt sich  $\Delta_r G^0(298 \text{ K}) \approx -6 \text{ kJ/mol}$  und mit der Annahme, daß  $\Delta_r G^0$  nicht temperaturabhängig ist,  $K_S(350 \text{ K}) \approx 7$ . Unter der Annahme, daß die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 sind, würde dieser  $K_S$ -Wert zu einer etwas geringeren Dissoziation der Sulfonsäuregruppen bei  $T = 350 \text{ K}$  und somit zu einer Verringerung der Aktivierungsenthalpie für die Protonenleitfähigkeit führen. Allerdings sollte für eine genauere Untersuchung die durch entropische Beiträge bedingte Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_r G^0$  ermittelt werden, wofür eine Bestimmung des  $pK_S$ -Wertes bei höheren Temperaturen notwendig ist.

Es muß beachtet werden, daß es weitere Einflüsse für die Änderung der Aktivierungsenthalpie der Protonenleitfähigkeit gibt, dazu gehören die Konzentrationsabhängigkeit der lokalen Protonenbeweglichkeit und die materialspezifische Ionomer-Wasser-Wechselwirkung.

Die experimentell für Nafion 117, 62 % sulfoniertes PEEKK und HCl-Lösungen erhaltenen Aktivierungsenthalpien für  $D_\sigma$  und  $D_{1\text{H}}$  [7, 55] zeigt Abb. 5.9, wobei beachtet werden muß, daß nur näherungsweise ein Arrheniusverhalten gegeben ist, die (scheinbare) Ak-

tivierungsenthalpie für kleine Temperaturbereiche steigt bei tieferen Temperaturen leicht an.

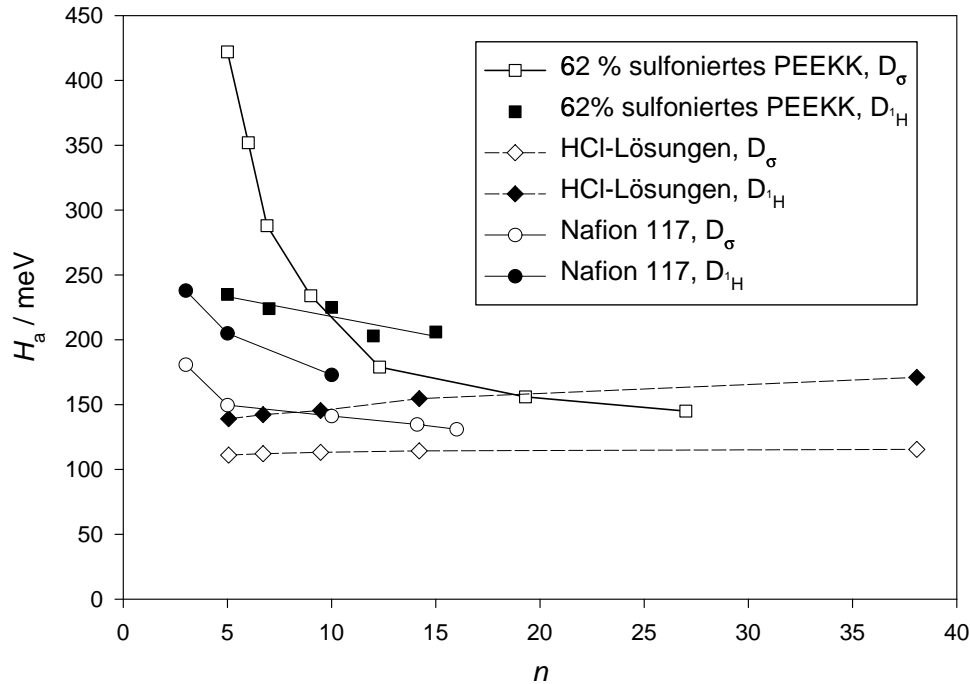


Abbildung 5.9: Experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpien von  $D_\sigma$  (bzw.  $\sigma T$ ) und  $D_{1H}$  für Nafion 117 und 62 % sulfoniertes PEEKK [7] sowie für HCl-Lösungen im Temperaturbereich 300 - 350 K [55].

Es ist zu erkennen, daß in Nafion die Aktivierungsenthalpien auch bei relativ niedrigen Wassergehalten nur wenig von den Werten für konzentrierte HCl-Lösungen abweichen. Da die Differenzen der Aktivierungsenthalpien von  $D_\sigma$  und  $D_{1H}$  für Nafion fast gleich groß sind wie in den HCl-Lösungen, scheint die Assoziation von  $H^+$  und  $SO_3^-$  in Nafion kaum eine Rolle zu spielen, die geringen Unterschiede der Aktivierungsenthalpien von  $D_\sigma$  bzw.  $D_{1H}$  für Nafion gegenüber den Werten für die HCl-Lösungen sind anscheinend hauptsächlich auf die Ionomer-Wasser-Wechselwirkung zurückzuführen.

Die Aktivierungsenthalpien von  $D_\sigma$  in sulfoniertem PEEKK steigen dagegen bei geringen  $n$ -Werten stark an und werden deutlich größer als die Aktivierungsenthalpien von  $D_{1H}$  in sulfoniertem PEEKK. Letztere sind etwas größer als in Nafion, was dadurch erklärt werden kann, daß die Wechselwirkung der Wassermoleküle mit PEEKK stärker attraktiv ist als mit dem perfluorierten Polymerrückgrat in

Nafion. Durch die deutlich eingeschränkte Beweglichkeit der Wassermoleküle, die sich auch in der stark verringerten dielektrischen Konstanten widerspiegelt, wird anscheinend die Aktivierungsenthalpie für Sprungprozesse von protonischen Ladungsträgern bzw. für Protonentransferprozesse so stark erhöht, daß die zuvor diskutierten Effekte, welche die Aktivierungsenthalpie für  $D_\sigma$  absenken, in sulfoniertem PEEKK eindeutig überkompensiert werden.

## 5.2 Hydrodynamische Modellierung der elektroosmotischen Mitführung

In Kap. 3.1.6 wurde ein qualitatives hydrodynamisches Modell für die elektroosmotische Mitführung beschrieben. Die dort zugrundeliegende Gl. 3.20 soll hier quantitativ ausgewertet werden. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, daß sowohl die Geometrie der Wasserkanäle in der Membran als auch die ortsabhängige Konzentration und Beweglichkeit der protonischen Ladungsträger für ein genaues Modell als Parameter verwendet werden müßten. Insbesondere über die ortsabhängige Beweglichkeit der Protonen kann bisher keine genaue Aussage gemacht werden.

Um die in Abb. 3.9 dargestellte Situation zu modellieren, könnte ein Hydrodynamik-Modell in Anlehnung an die Rechnungen von Nirschl [93] verwendet werden. Dies würde aber einen erheblichen Programmier- und Rechenaufwand bedeuten, der aufgrund der relativ unpräzisen Eingabeparameter und der begrenzten Genauigkeit der Hydrodynamik auf der nm-Skala nicht gerechtfertigt scheint.

Eine relativ einfache Analyse kann jedoch mit Hilfe der Ergebnisse von Wang und Skalak [94] für die Bewegung von äquidistant in der Mitte eines zylindrischen Kanals angeordneten Kugeln durchgeführt werden. Wird jede Kugel als ein hydratisiertes Proton angesehen, so entspricht diese Situation aufgrund der hohen Protonenkonzentration in einer PEM einem sehr engen Wasserkanal, dessen Dicke durch die Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe bestimmt wird. Dabei kann nicht berücksichtigt werden, daß die Protonenkonzentration am Kanalrand höher sein sollte als in der Mitte (vgl. Kap. 5.1), sondern es wird angenommen, daß im wesentlichen die Protonen und Wassermoleküle in der Kanalmitte, die die höchsten Beweglichkeiten besitzen, die Stärke des elektroosmotischen Mitführungseffekts bestimmen.

Trotz der starken Vereinfachungen, die für dieses Modell notwendig sind, haben die im folgenden betrachteten sehr engen Kanäle möglicherweise einen entscheidenden Einfluß auf den über die gesamte Membran gemittelten Wert von  $K_{drag}$ , weil die Mitführung in den weiteren Kanälen oder Poren an die Mitführung in den Engstellen angepaßt sein muß.



### 5.2.1 Definition des Modells

Abb. 5.10 ist die geometrische Struktur des betrachteten Modells dargestellt, wobei  $r_{Kanal}$  der Kanalradius,  $r_p$  der Radius eines hydratisierten Protons,  $d_p$  der Abstand der hydratisierten Protonen und  $\xi$  die Schichtdicke unbeweglicher Wassermoleküle an der Kanalwand ist.

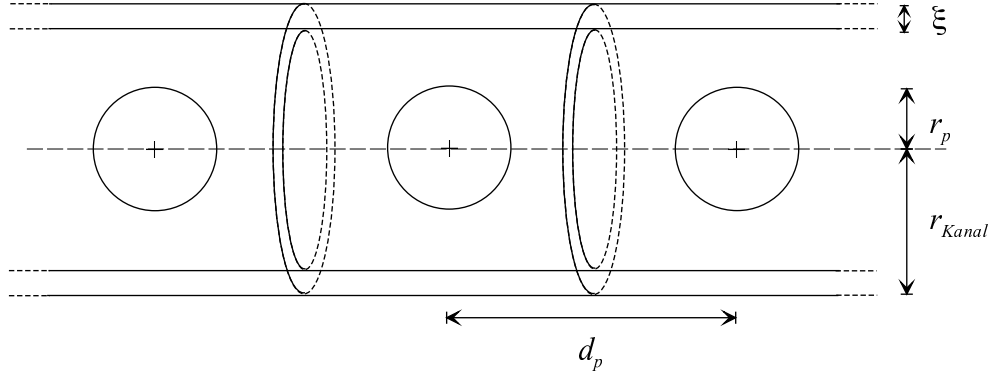


Abbildung 5.10: Geometrische Struktur für die hydrodynamische Modellierung der elektroosmotischen Mitführung.

Für ein äquivalentes zylindersymmetrisches Modell wurde in [94] eine hydrodynamische Rechnung durchgeführt, wobei als Parameter  $\lambda = r_p/(r_{Kanal} - \xi)$  und  $\beta = d_p/(r_{Kanal} - \xi)$  variiert wurden. Es wurden dort Koeffizienten  $P_V$  und  $P_U$  berechnet, mit deren Hilfe der über den Abstand  $d_p$  abfallende Druck  $\Delta p$  mit  $v_p$  und  $\bar{v}_{H_2O}$  in Beziehung gesetzt werden kann (vgl. Gl. 5.5 in [94]):

$$\Delta p (r_{Kanal} - \xi) = \eta (P_U v_p - 2 \bar{v}_{H_2O} (P_V + 4\beta)), \quad (5.22)$$

wobei  $\eta$  die Viskosität des Wassers ist. Da im hier betrachteten Fall der elektroosmotischen Mitführung  $\Delta p = 0$  gilt, kann daraus das Verhältnis  $\bar{v}_{H_2O}/v_p$  berechnet werden:

$$\frac{\bar{v}_{H_2O}}{v_p} = \frac{P_U(\beta, \lambda)}{2(P_V(\beta, \lambda) + 4\beta)}. \quad (5.23)$$

Für  $\beta = 2$  und  $\beta = 4$  wurde  $\bar{v}_{H_2O}/v_p$  aus den in [94] tabellierten Werten für  $P_V$  und  $P_U$  als Funktion von  $\lambda$  berechnet und durch Polynome dritter Ordnung (ohne Konstante) angepaßt. Wie in Abb. 5.11 zu erkennen ist, steigt  $\bar{v}_{H_2O}/v_p$  in beiden Fällen im wesentlichen linear mit  $\lambda$  an und unterscheidet sich nur für  $\lambda \rightarrow 1$  leicht, so daß für

den im folgenden verwendeten Bereich  $\beta \in [2; 4]$  eine lineare Interpolation zwischen den beiden dargestellten Kurven als gute Näherung angenommen werden konnte.

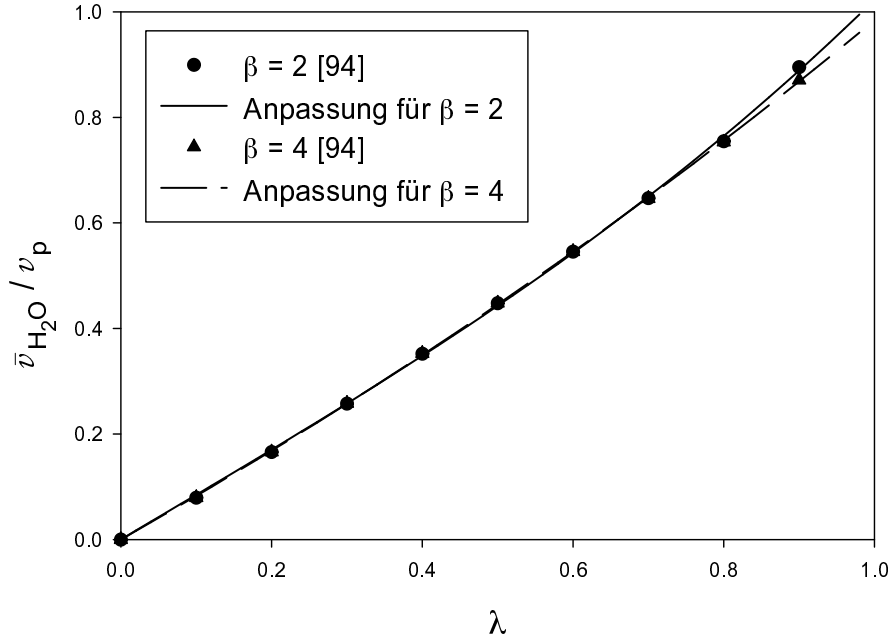


Abbildung 5.11:  $\bar{v}_{H_2O}/v_p$  als Funktion von  $\lambda = r_p/(r_{Kanal} - \xi)$ .

Um Gl. 3.20 auswerten zu können, muß das Verhältnis  $h = \Gamma_{diff}/(\Gamma_{diff} + \Gamma_{trans})$  angegeben werden. Wie bereits in Kap. 3.1.6 diskutiert, kann  $h$  näherungsweise durch das Verhältnis  $D_{1H}/D_\sigma$  in konzentrierten wäßrigen HCl-Lösungen [55, 72] ersetzt werden. Abb. 5.12 zeigt  $D_{1H}/D_\sigma$  als Funktion von der Anzahl der Wassermoleküle pro Säuremolekül (als  $n$  bezeichnet) für  $T = 300$  K und  $T = 350$  K. Aus Gl. 3.20 ergibt sich mit dieser Näherung

$$K_{drag} = \left. \frac{D_{1H}}{D_\sigma} \right|_{\text{HCl}} \cdot (n_{hydrat} + (n - n_{hydrat}) \frac{\bar{v}_{H_2O}}{v_p}), \quad (5.24)$$

so daß bei Angabe von den zuvor eingeführten Parametern und von  $n_{hydrat}$  die Berechnung von Absolutwerten von  $K_{drag}$  möglich ist.

Für die Auswertung wurde die Annahme gemacht, daß jedes Proton von  $n$  Wassermolekülen umgeben ist, die einen Zylinder bilden, dessen Durchmesser der Zylinderlänge (und damit dem Abstand der Protonen  $d_p$ ) entspricht:

$$d_p = 2r_{Kanal} = 2 \left( \frac{nV_{H_2O}}{2\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.25)$$

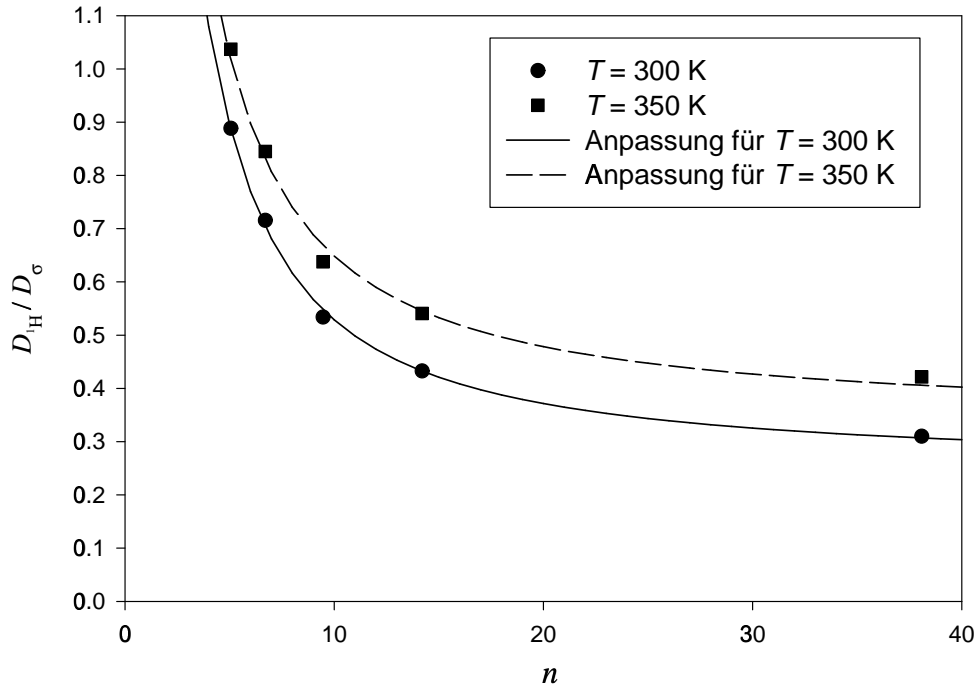


Abbildung 5.12: Anteil molekularer Diffusion am Protonentransport in HCl-Lösungen. Die dargestellten Punkte wurden aus den in [55] angegebenen Anpassungen für die Diffusionskoeffizienten in HCl-Lösungen verschiedener Molaritäten berechnet, wobei  $n = (55,5 \text{ mol/l} - [\text{HCl}])/[\text{HCl}]$  angesetzt wurde. Die dargestellten Anpassungskurven wurden aus Anpassungen von  $D_{\sigma}/D_{1\text{H}}$  als Funktion der Molarität mit Anpassungsfunktionen der Form  $a \exp(-b [\text{HCl}]) + c$  bestimmt.

Aus Gl. 5.25 ergeben sich für  $n$ -Werte im Bereich 5 - 40 Protonenabstände bzw. Kanaldurchmesser im Bereich 0,58 - 1,15 nm.

Es wurde weiterhin angenommen, daß ein Teil dieser Wassermoleküle eine unbewegliche Schicht der Dicke  $\xi$  bildet und das jedes Proton von  $n_{hydrat} = 4\pi r_p^3/(3V_{H_2O})$  Wassermolekülen kugelförmig umgeben (hydratisiert) wird,  $\bar{v}_{H_2O}/v_p$  wurde für die sich daraus ergebenden Parameter  $\beta$  und  $\lambda$  ausgewertet.

### 5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 5.13 zeigt aus Gl. 5.24 berechnete elektroosmotische Mitführungskoeffizienten für verschiedene Werte von  $n_{hydrat}$  und  $\xi$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Erwartungsgemäß wird  $K_{drag}$  größer bei größerem  $n_{hydrat}$

und kleiner bei größerem  $\xi$ . Für  $n > 10$  kann immer ein Ansteigen von  $K_{drag}$  mit  $n$  festgestellt werden, für kleinere Werte von  $n$  gibt es dagegen im Fall  $\xi = 0$  eine Abnahme von  $K_{drag}$  mit  $n$ . Diese ist durch die  $n$ -Abhängigkeit von  $D_{1H}/D_{\sigma}$  begründet, wobei nur der Bereich  $n > 5$  betrachtet wurde, weil das Ansteigen von  $D_{1H}/D_{\sigma}$  auf Werte größer als 1 im Bereich  $n < 5$  für das hier ausgewertete Modell nicht sinnvoll wäre. Die Abnahme von  $K_{drag}$  als Funktion von  $n$  im Bereich kleiner  $n$ -Werte kann jedoch nicht bei den anderen Kurven (für  $\xi = 0,1$  bzw.  $\xi = 0,2$ ) festgestellt werden, weil für kleine Werte von  $n$  das hier betrachtete Modell seine Gültigkeit verliert, wenn die Bedingung  $r_p + \xi < r_{Kanal}$  nicht mehr erfüllt wird. In diesem Fall konnte  $K_{drag}$  nicht berechnet werden, so daß die Kurven erst bei höheren  $n$  beginnen. Trotzdem können möglicherweise die bei niedrigen Wassergehalten in Nafion gemessenen relativ hohen Werte von  $K_{drag}$  durch die hohen Werte von  $D_{1H}/D_{\sigma}$  bzw. die entsprechende Unterdrückung von Protonentransferprozessen begründet werden. Die Steigung  $dK_{drag}/dn$  für  $n > 20$  steigt für größere Werte von

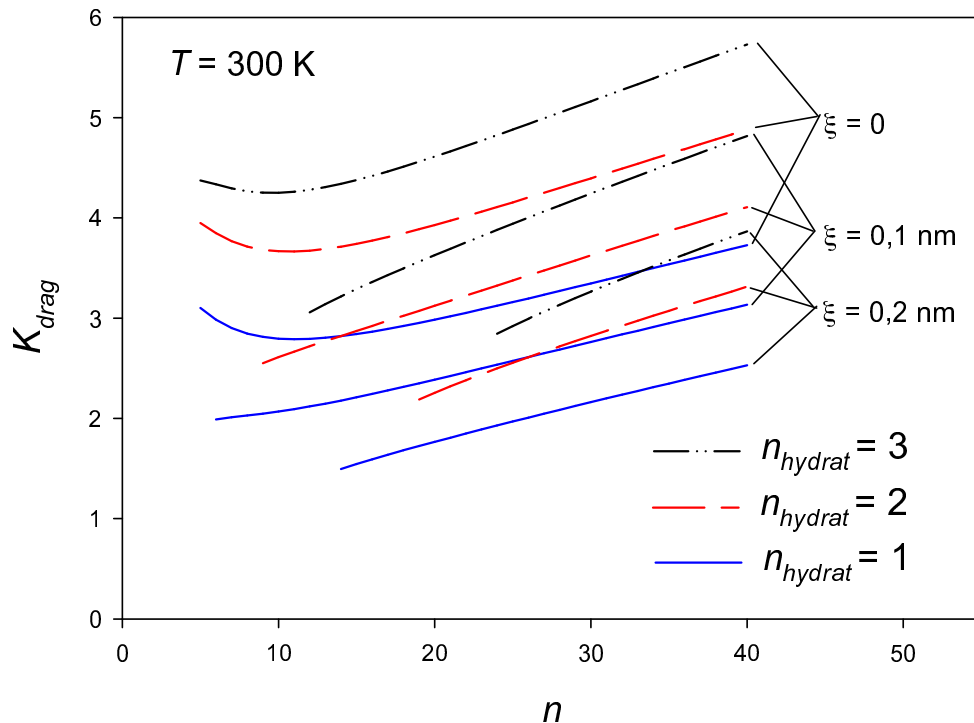


Abbildung 5.13: Aus dem hydrodynamischen Modell berechnete elektroosmotische Mitführungskoeffizienten.

$n_{hydrat}$  an und ist kaum abhängig von  $\xi$ .

In Abb. 5.14 werden berechnete und mit ENMR gemessene elektroosmotische Mitführungskoeffizienten für 300 K und 350 K verglichen. Es ist zu erkennen, daß für beide Ionomere Parameter für das hydrodynamische Modell gefunden werden können, die näherungsweise die experimentell gefundenen Abhängigkeiten vom Wassergehalt und von der Temperatur wiedergeben, wobei sowohl  $n_{hydrat}$  als auch  $\xi$  für 65 % sulfoniertes PEEKK größer gewählt werden müssen als für Nafion 117. Der größere Wert von  $\xi$  für sulfoniertes PEEKK kann als stärkere Wechselwirkung der Wassermoleküle mit dem Polymerrückgrat interpretiert werden. Eine alternative Deutung wäre eine größere Rauigkeit der Kanalwand, die auch die dort lokalisierten Wassermoleküle unbeweglicher machen würde. Der größere Wert von  $n_{hydrat}$  und der entsprechende größere Anteil der Hydrathülle

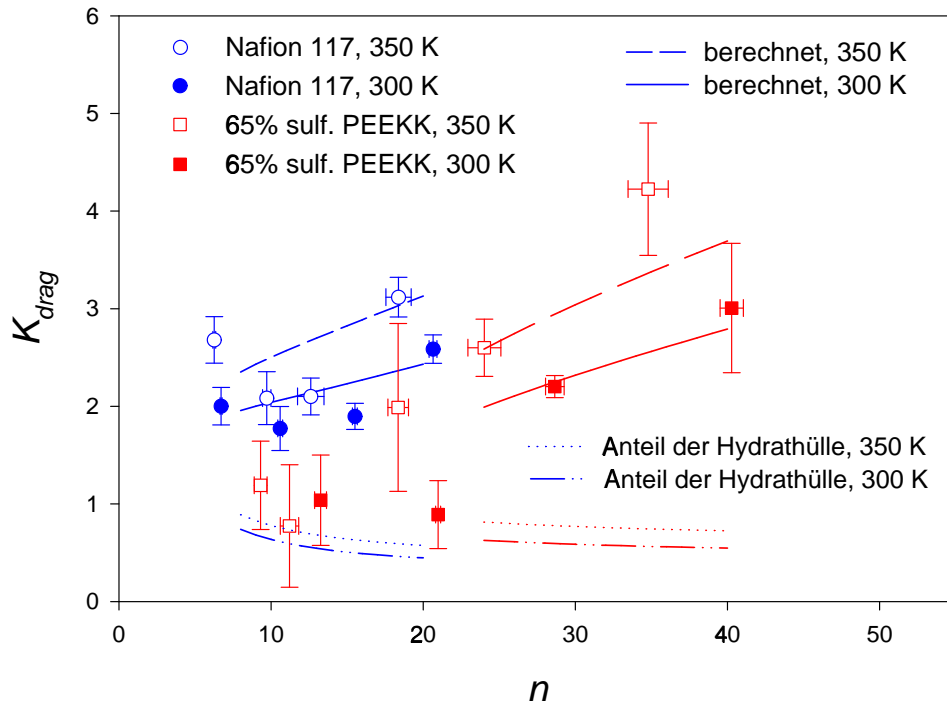


Abbildung 5.14: Berechnete elektroosmotische Mitführungskoeffizienten im Vergleich mit den Ergebnissen der ENMR-Messungen als Funktion des Wassergehalts. Für die Berechnungen wurden folgende als Parameter verwendet: a) Nafion 117:  $n_{hydrat} = 1,2$ ,  $\xi = 0,12$  nm, b) 65 % sulfoniertes PEEKK:  $n_{hydrat} = 1,8$ ,  $\xi = 0,25$  nm.

von  $K_{drag}$  für sulfoniertes PEEKK (vgl. Abb. 5.14) könnten evtl. durch das unterschiedliche Polymerrückgrat begründet sein, da ein eher polares Polymerrückgrat (wie bei PEEKK) einen strukturbildenden und ein unpolares Polymerrückgrat (wie bei Nafion) einen strukturbrechenden Einfluß auf die Wassermoleküle haben sollte. Für die Temperaturabhängigkeit kann festgestellt werden, daß diese allein durch die Temperaturabhängigkeit von  $D_{1H}/D_{\sigma}$ , die gemäß Abb. 5.12 in Gl. 5.24 eingesetzt wurde, vernünftig beschrieben wird, eine Temperaturabhängigkeit der anderen Parameter (insbesondere von  $\xi$ ) ist - bei der gegebenen großen Streuung der experimentellen Werte - nicht erkennbar.

Insgesamt muß die Aussagekraft des Modells kritisch betrachtet werden, da die Gesetze der Hydrodynamik auf der betrachteten Längenskala nicht streng gültig sind. Obwohl das Modell eine sinnvolle Interpretation der elektroosmotischen Mitführungseffektes erlaubt, kann dieser damit noch nicht umfassend erklärt werden, weil nur eine sehr spezielle geometrische Situation mit diesem Modell erfaßt wurde. Ein genaueres Modell sollte eine Mittelung über verschiedene Geometrien, die aus der Analyse der Mikrostruktur der Membranen abgeleitet werden, enthalten.

### 5.3 Diskussion weiterer Modelle aus der Literatur und möglicher weiterführender Modellierungsansätze

Die in den ersten beiden Teilen dieses Kapitels untersuchten Modelle waren auf einzelne Kanäle von PEM beschränkt. In diesen Modellen müssen deshalb für die geometrischen Eigenschaften (z. B. Kanaldurchmesser) der Mikrostruktur mittlere Werte eingesetzt werden. Aufgrund der vielen verschiedenen Möglichkeiten, Polymerketten in einem amorphen Zustand anzuordnen, existiert in realen Membranen eine Variation der Mikrostruktureigenschaften. Es muß auch diese Variation berücksichtigt werden, um die Transporteigenschaften vollständig verstehen zu können. Außerdem ist eine genauere Beschreibung der molekularen Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen, Protonen, Sulfonsäuregruppen und dem Polymerrückgrat notwendig für das Verständnis der lokalen Dynamik in den untersuchten Materialien. Im folgenden werden bereits in der Literatur verwendete und weitere hier vorgeschlagene Ansätze für eine realistischere und präzisere Modellierung der Transporteigenschaften von PEM diskutiert.

Die doppelt-logarithmische Auftragung von Solvent-Selbstdiffusionskoeffizienten gegen den Solvent-Volumenanteil in Abb. 5.15 zeigt, daß die experimentellen Daten näherungsweise durch Potenzgesetze beschrieben werden können. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die Leitfähigkeiten in porösen Sedimentgesteinen gefunden („Archie-Gesetz“) und von Sen, Scala und Cohen [96] durch ein „effective medium“-Modell beschrieben, das eine selbstähnliche Mikrostruktur annimmt. Allerdings wird in diesem Modell keine Aussage über geometrische Details der Mikrostruktur und über die Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen mit den inneren Oberflächen gemacht, so daß das Modell v. a. auf den Fall von niedrigen Wassergehalten in PEM nicht direkt übertragbar ist. Eine Präzisierung dieses Ansatzes, die eine Charakterisierung der Mikrostruktur-Geometrie und insbesondere der Vernetzung benachbarter Poren erlaubt, wurde von Hilfer [97] vorgeschlagen, wie das Modell von Sen et al. jedoch bisher nur für die Beschreibung poröser Gesteine verwendet und noch nicht für PEM ausgewertet.

Die in Abb. 5.15 angepaßten Exponenten sind mit der Stärke der

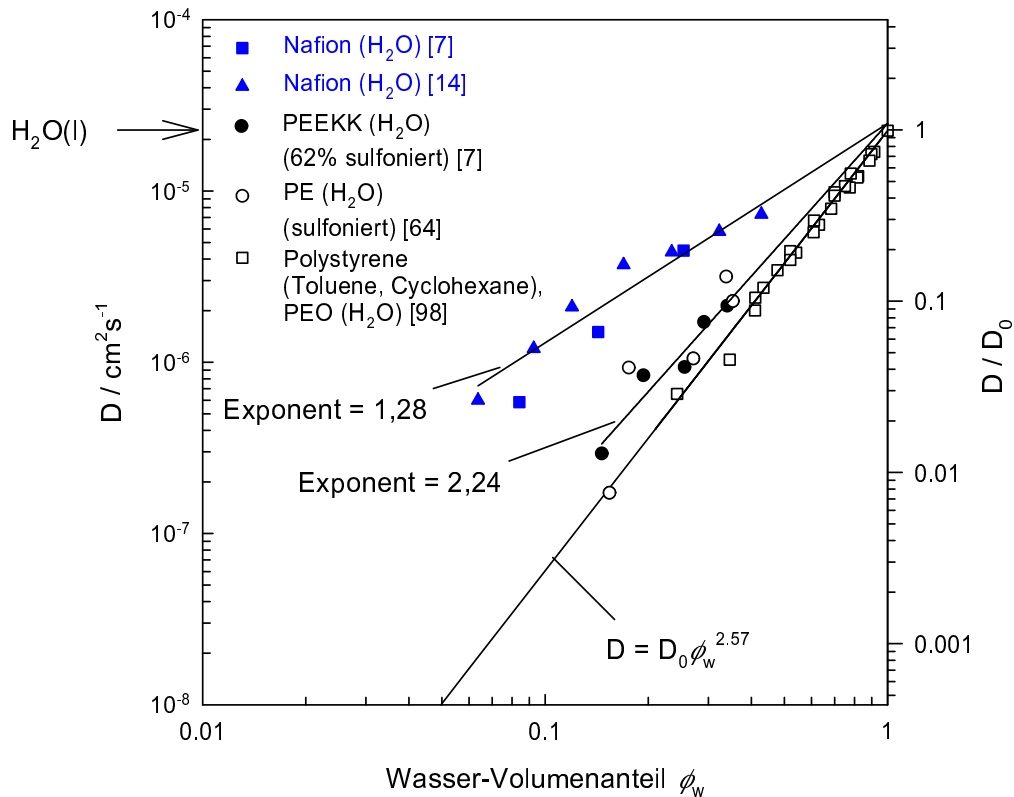


Abbildung 5.15: *Doppelt-logarithmische Auftragung von Solvent-Selbstdiffusionskoeffizienten gegen den Solventvolumenanteil  $\phi_w$  für Solventmoleküle in verschiedenen Polymeren bzw. Polymer-Solvent-Lösungen bei ca. 300 K.*

hydrophil-hydrophoben Entmischung in den untersuchten Polymer- bzw. Ionomermembranen korreliert: Es ergeben sich für die sulfonierten Materialien, für die eine hydrophil-hydrophobe Entmischung auf der Nanometerskala stattfindet, kleinere Exponenten als für nicht sulfonierte Polymere, wobei für Nafion im Vergleich zu sulfoniertem PEEKK ein deutlich geringerer Exponent gefunden wird. Hohe Selbstdiffusionskoeffizienten, die kleine Exponenten liefern, werden erwartet, wenn große vom Solvent ausgefüllte Bereiche, die gut miteinander vernetzt sind, vorliegen. Der deutliche Unterschied zwischen Nafion und sulfoniertem PEEKK kann somit (zumindest teilweise) dadurch erklärt werden, daß die Wasserkanäle in Nafion etwas größere mittlere Kanaldurchmesser als in sulfoniertem PEEKK aufweisen (vgl. Kap. 4) und besser vernetzt sind als in sulfoniertem PEEKK. Weiterhin spielt insbesondere bei niedrigen Wassergehalten auch die



die unterschiedliche Polymer-Wasser-Wechselwirkung eine Rolle: Wie bereits in Kap. 5.1 diskutiert wurde, sind die Aktivierungsenthalpien von  $D_{1\text{H}}$  in sulfoniertem PEEKK etwas höher als in Nafion, was zu etwas niedrigeren  $D_{1\text{H}}$ -Werten in sulfoniertem PEEKK führt. Möglicherweise wird durch das unpolare Polymerrückgrat in Nafion sogar bewirkt, daß die lokale Beweglichkeit der Wassermoleküle die in flüssigem Wasser übertrifft, derartige - allerdings nur im Bereich bis maximal 20 % liegende - Effekte wurden in Salzlösungen mit großen (wenig polarisierenden) Ionen mit Edelgaskonfiguration wie z. B.  $\text{Rb}^+$  oder  $\text{Cs}^+$  als Kationen und  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$  als Anionen beobachtet [99, 100].

Für Nafion können auch die  $D_\sigma$ -Werte näherungsweise mit einem Potenzgesetz beschrieben werden, aufgrund der Ionomer-Proton-Wechselwirkung und möglicherweise auch aufgrund der Proton-Wasser-Wechselwirkung ergibt sich jedoch ein im Vergleich mit  $D_{1\text{H}}$  größerer Exponent (ähnlich wie für  $D_{1\text{H}}$  in sulfoniertem PEEKK). In sulfoniertem PEEKK ist dagegen das Absinken von  $D_\sigma$  bei geringen Wassergehalten so stark, daß  $D_\sigma$  als Funktion von  $\phi_w$  nicht mehr mit einem Potenzgesetz beschrieben werden kann (vgl. Kap. 3.3).

Der starke Anstieg der Leitfähigkeit von Nafion-Membranen mit dem Wassergehalt wird von Eikerling, Kornyshev und Stimming durch ein "Zufalls-Netzwerk-Modell" beschrieben [101]. Der Ansatz in diesem Modell ist, daß die Membran bei niedrigen Wassergehalten nur wenig hydratisierte, schlecht protonenleitende Poren und Kanäle besitzt und daß mit steigendem Wassergehalt nach und nach Poren mit hohem Wassergehalten und zwischen diesen Pfade mit hoher Leitfähigkeit entstehen, so daß sich ein Quasi-Perkolationsverhalten für die Gesamtleitfähigkeit, die wiederum mit einem "effective medium"-Ansatz berechnet wird, ergibt. Dieses Modell gibt eine plausible qualitative Erklärung für das Ansteigen der Protonenleitfähigkeit mit dem Wassergehalt, die quantitative Auswertung ist jedoch relativ unsicher, weil verschiedene Annahmen über die Mikrostruktur und die nicht genau bekannten Leitfähigkeiten der einzelnen Poren bzw. Kanäle gemacht werden müssen.

Um den Einfluß der Mikrostruktur auf die Transportkoeffizienten zu bestimmen, können Monte-Carlo-Simulationen für die Selbstdiffusion durchgeführt werden, dieser Ansatz wurde für heterogene Metall-Wasserstoffsysteme in der Arbeit von Hermann [102] verfolgt. Während in diesem Fall die Wasserstoffatome in Kristallgittern diffundieren, müßten für die Diffusion von Wassermolekülen oder Protonen

in PEM beliebige Richtungen der Diffusionssprünge erlaubt werden, sofern diese wieder in die wäßrige Phase der PEM führen. Auf diese Weise könnte festgestellt werden, welche Diffusionskoeffizienten sich für die in Kap. 4 aus den SAXS-Daten berechneten Kanalgittermo-  
delle ergeben würden. Um diese Modelle weiter zu variieren und mit den Diffusionsdaten konsistent zu machen, könnte ein Teil der Verbindungskanäle in Sackgassen für die diffundierenden Teilchen verwandelt werden, wodurch sich (näherungsweise) die in das Modell eingehende innere Grenzfläche nicht ändern würde.

Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Sprungraten der Wassermoleküle bzw. Protonen aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Polymerrückgrat nicht notwendigerweise mit den Sprungraten in Wasser bzw. in konzentrierten Säuren übereinstimmen, was den Vergleich von Simulationsdaten und experimentell bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten erschwert. Für Wassermoleküle können die mittleren Sprungraten aber aus Messungen der quasielastischen Neutronenstreuung, welche die lokale Diffusivität (im Bereich von ca. 1 nm) liefern [103], bestimmt werden. Für Nafion wurden solche Messungen von Volino, Pineri, Dianoux und de Geyer durchgeführt [104], und es wurde für  $n \approx 12$  und  $T = 298$  K ein lokaler Diffusionskoeffizient von  $1,8 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s ermittelt, der dem makroskopischen, aus PFG-NMR-Messungen bestimmten Wert für  $D_{1H}$  in 5,3-molarer HCl-Lösung entspricht [72].

Eine Modellierung der elektroosmotischen Mitführung wurde bisher nur mit stark vereinfachenden Modellen durchgeführt. Ein realistischeres Modell müßte die Ansätze aus Kap. 5.1 und Kap. 5.2 kombinieren und über verschiedene Mikrostrukturgeometrien mitteln. Da für ein solches Modell jedoch immer Näherungen und Annahmen für verschiedene Parameter enthalten muß, wäre auch eine Molekular-Dynamik-Simulation wünschenswert. In einer Arbeit von Din und Mechaelides [105] wurde die elektroosmotische Mitführung in zylindrischen Kanälen mit einer klassischen (nicht quantenmechanischen) Molekular-Dynamik-Simulation untersucht, aus den Simulationsdaten wurden Werte für  $K_{drag}$  im Bereich von 7 - 20 berechnet (ohne Berücksichtigung von Protonentransferprozessen). Die Simulation mußte jedoch mit einer H<sup>+</sup>-Driftgeschwindigkeit von 50 m/s und elektrischen Feldern von 0,06 – 0,38 V/nm durchgeführt werden, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis für die Auswertung von

$K_{drag}$  zu erhalten, so daß die Differenz der elektrostatischen Energie eines Protons pro  $H_2O$ -Abstand bereits im Bereich oder sogar über der thermischen Energie liegt und daher stark verzerrte Wasserstoffbrückenbindungen erzeugt. Da die in Brennstoffzellen typischen  $H^+$ -Driftgeschwindigkeiten dagegen nur ca.  $100 \mu\text{m/s}$  betragen, kann eine solche Simulation nicht als realistisch angesehen werden.

Zur Modellierung der  $H_2O$ -Permeation könnte eine hydrodynamische Berechnung der Permeation durch die in Kap. 4.2 vorgeschlagenen Kanalgittermo-  
delles mit der Finite-Elemente-Methode durchgeführt werden, um die Konsistenz dieser Modelle mit den Permeationsdaten zu überprüfen bzw. um den sehr einfachen Ansatz in Kap. 3.2 zur Auswertung von Kanalradien zu präzisieren.

Ähnlich wie in Kap. 3.2 wird in einem Modell von Eikerling, Khar-kats, Kornyshev und Volkovich [106] wird die  $H_2O$ -Permeation mit dem Hagen-Poiseuille-Gesetz beschrieben, wobei die Kanalradien ortsabhängig als Funktion des Wassergehaltes variiert werden, so daß der resultierende ortsabhängige Kapillardruck als eine der treibenden Kräfte für den Wassertransport angesehen werden kann. Unter Berücksichtigung von experimentell bestimmten elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten und den Randbedingungen für PEM-Brennstoffzellen wurden mit diesem Modell  $H_2O$ -Konzentrationsprofile in Nafion-Membranen berechnet. Eine wesentliche Aussage dieses Modells ist es, daß aufgrund der im Vergleich zum diffusiven Transport schnellen konvektiven  $H_2O$ -Permeation höhere Wassergehalte in PEM unter Brennstoffzellenbedingungen erreicht werden können als in Modellen mit ausschließlich diffusivem  $H_2O$ -Transport berechnet wird. Im folgenden Kapitel wird dieser Aspekt im Detail (und insbesondere für sulfonierte PEEKK-Membranen) untersucht, wobei das dort verwendete makroskopische Transportmodell rein phänomenologisch ist und die experimentell bestimmten Transportkoeffizienten als Parameter sowie die Gradienten im (elektro-)chemischen Potential der beweglichen Spezies als treibende Kräfte verwendet werden.

## 6 Makroskopische Modellierung der Transporteigenschaften von PEM unter Brennstoffzellenbedingungen

In diesem Kapitel werden die Transporteigenschaften von Nafion- und sulfonierten PEEKK-Membranen unter Brennstoffzellenbedingungen mit einem eindimensionalen Modell untersucht. Grundlage für die zu diesem Zweck durchgeführten Berechnungen sind die Onsager-Gleichungen 2.2 und 2.3 für die Flüsse von Protonen und Wassermolekülen durch die Membran. Es werden für dieses Modell die Randbedingungen ermittelt, die eine optimale Hydratisierung der Membran und damit die maximale Protonenleitfähigkeit ermöglichen. Zur Untersuchung nicht optimaler Randbedingungen wird die Kontinuitätsgleichung für das absorbierte Wasser mit der Methode der finiten Differenzen, also durch Linearisierung der Differentialgleichung an diskreten Stützstellen, gelöst. Es kann so das stationäre oder auch das transiente Verhalten einer Brennstoffzellenmembran simuliert werden. Aus den experimentell ermittelten Transportkoeffizienten können somit für den Fall nicht vollständiger Membranbefeuchtung Aussagen über den Wassergehalt als Funktion des Ortes und über die resultierende Protonenleitfähigkeit der Membran, die für den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle wesentlich ist, gewonnen werden.

### 6.1 Das Modell

#### a) Modellgleichungen

Entscheidend für die Protonenleitfähigkeit einer PEM unter Brennstoffzellenbedingungen ist aufgrund der starken Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit vom Wassergehalt  $n = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_3\text{H}]$  das Wasserkonzentrationsprofil. Dieses wird mit Hilfe der eindimensionalen Kontinuitätsgleichung für das in der Membran absorbierte Wasser

$$\frac{\partial([\text{H}_2\text{O}])}{\partial t} = -\frac{\partial j_{\text{H}_2\text{O}}^M}{\partial x} \quad (6.1)$$

berechnet, wobei der Wasserfluß in der Membran  $j_{\text{H}_2\text{O}}^M$  aus Gl. 2.6, die aus den Onsager-Gleichungen erhalten wurde, als Funktion des Protonenstroms, des Gradienten im chemischen Potential von Wasser und der Transportparameter ermittelt wird. An den Elektroden

wird zusätzlich die Desorption oder Absorption sowie die Bildung von Wasser (an der Kathode) berücksichtigt.

Die Transportparameter in Gl. 2.6 wurden aus den in Kap. 3.1 und Kap. 3.3 dargestellten Anpassungskurven für die experimentellen Werte berechnet. Die Rechnungen wurden für  $T = 300$  K durchgeführt, weil für sulfoniertes PEEKK nur in diesem Fall ein vollständiger Datensatz vorliegt.

Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen Brennstoffzellensimulationen (vgl. Kap. 1) wird bei dem hier untersuchten Modell sowohl die Gesamtdruckabhängigkeit von  $\mu_{H_2O}$ , die bei hohen Wassergehalten eine wichtige Rolle spielt, als auch die Information aus den Absorptionsisothermen (s. Kap. 2), die für den Wasserfluß bei niedrigen Wassergehalten entscheidend ist, berücksichtigt. Das chemische Potential des absorbierten Wassers ist näherungsweise gegeben durch

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0|_{p^0} + RT \ln a(n) + (p - p^0)V_{H_2O}^{mol}, \quad (6.2)$$

wobei  $\mu_{H_2O}^0|_{p^0}$  das chemische Potential von Wasser bei 300 K für  $p^0 = 1$  bar und  $V_{H_2O}^{mol}$  das Molvolumen von flüssigem  $H_2O$  ist, es wird dabei angenommen, daß  $a(n)$  aus den Absorptionsisothermen (vgl. Kap. 2) berechnet werden kann und nur schwach vom Gesamtdruck  $p$  abhängt. Innerhalb der Membran gibt es verschiedene Beiträge zu  $p$ :

- Durch den äußeren mechanischen Anpreßdruck wird ein minimaler Druck  $p_{min}$  für die trockene Membran vorgegeben.
- Bei einer lokalen Wasserkonzentrationserhöhung kommt es aufgrund der elastischen Verformung der Membran an dieser Stelle zu einer Druckerhöhung, die als proportional zur Anzahl von Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe angenommen wird.
- Da jede lokale Quellung der Membran einen Druck auf alle anderen Teile der Membran ausübt, der von den elastischen Konstanten der Elektroden abhängt, gibt es auch einen Beitrag, der als proportional zur Quellung  $q_M = d_q^M - d_0^M$  angenommen wird, wobei  $d_q^M$  und  $d_0^M$  die Dicken der Membran im gequollenen bzw. trockenen Zustand sind.
- Der maximale Wassergehalt  $n_q$  wird in den meisten Fällen durch die Behandlung der Membran bei höheren Temperaturen ein-

gestellt. Es wird deshalb angenommen, daß für höhere Wassergehalte als  $n_q$  keine weitere Quellung möglich ist und daß das absorbierte Wasser dann die Kompressibilität von flüssigem Wasser hat.

- Zusätzlich können unterschiedliche Drücke der Reaktionsgase eingestellt werden. In diesem Fall wird angenommen, daß der dadurch erzeugte Gesamtdruck linear vom Ort  $x$  abhängt<sup>7</sup>.

Somit ist der Gesamtdruck in der Membran näherungsweise gegeben durch

$$p(x) = \begin{cases} p_{min} + \kappa_n n(x) + \kappa_{qM} q_M + x(p_o - p_h)/d_q^M & \text{für } n(x) < n_q, \\ p_{min} + \kappa_n n_q + \kappa_{qM} q_M + x(p_o - p_h)/d_q^M \\ \quad + \kappa_{H_2O}(n(x) - n_q) & \text{für } n(x) > n_q, \end{cases} \quad (6.3)$$

wobei  $\kappa_n$ ,  $\kappa_{qM}$  und  $\kappa_{H_2O}$  Proportionalitätskonstanten sind ( $\kappa_{H_2O} = (2 \cdot 10^4 \text{ bar})/n_q$  [38]),  $p_o$  und  $p_h$  sind die Drücke auf der Sauerstoff- (bzw. Luft-) und der Wasserstoff-Seite.

Da die Zellfläche in den meisten PEM-Brennstoffzellen durch die Geometrie der zur Zuführung der Reaktanden verwendeten Metall- oder Graphitplatten festgelegt ist, wird angenommen, daß die Membran eindimensional quillt gemäß

$$d_q = \begin{cases} d_0(1 + nV_{H_2O}^{mol}/V_{Ion}^{mol}) & \text{für } n < n_q, \\ d_0(1 + n_qV_{H_2O}^{mol}/V_{Ion}^{mol}) & \text{für } n \geq n_q, \end{cases} \quad (6.4)$$

wobei  $d_0$  und  $d_q$  die Dicken eines Schichtelementes im trockenen bzw. gequollenen Zustand sind,  $V_{Ion}^{mol} = M_{Ion}/\rho_{Ion}$  ist das Volumen des Ionomers pro 1 mol Sulfonsäuregruppen. Die Dicke der gesamten Membran  $d_q^M$  ergibt sich daraus als Summe der Dicken aller Schichtelemente. Entsprechend gilt für die Konzentrationen

$$[H_2O] = n[SO_3H] = \begin{cases} n/(nV_{H_2O}^{mol} + V_{Ion}^{mol}) & \text{für } n < n_q, \\ n/(n_qV_{H_2O}^{mol} + V_{Ion}^{mol}) & \text{für } n \geq n_q. \end{cases} \quad (6.5)$$

---

<sup>7</sup>Unterschiedliche Drücke der Reaktionsgase wurden in dieser Arbeit nur für den Fall der vollständigen Membranbefeuchtung betrachtet. In diesem Fall (bei ortsunabhängiger H<sub>2</sub>O-Permeabilität) ist die obige Annahme streng gültig. Im Fall nichtverschwindender Gradienten der H<sub>2</sub>O-Konzentration sollte der lokale Druckabfall als umgekehrt proportional zur H<sub>2</sub>O-Permeabilität angesetzt werden.

Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß (zumindest teilweise) eine dreidimensionale Quellung der Membran stattfindet, diese Möglichkeit wird in Kap. 6.2 näher diskutiert.

Die an der Membran auftretende Überspannung  $\eta = U - U_0$  ergibt sich mit der Zellspannung  $U = -\Delta\tilde{\mu}_{e^-}/F$  und der Annahme, daß unabhängig von der Zellstromdichte die theoretisch erreichbare Zellspannung durch  $U_0 = -\frac{1}{2F}\Delta\mu_{H_2}$  gegeben ist, als

$$\begin{aligned}\eta &= -\frac{\Delta\tilde{\mu}_{e^-}}{F} + \frac{\Delta\mu_{H_2}}{2F} = \frac{\Delta\tilde{\mu}_{H^+}}{F} = \int_0^{d_q^M} \frac{\nabla\tilde{\mu}_{H^+}}{F} dx \\ &= -Fj_{H^+} \int_0^{d_q^M} \frac{1}{\sigma} dx - \frac{1}{F} \int_0^{d_q^M} K_{drag} \nabla\mu_{H_2O} dx, \quad (6.6)\end{aligned}$$

wobei die Gleichgewichtsbedingung an den Elektroden  $\frac{1}{2}\Delta\mu_{H_2} = \Delta\tilde{\mu}_{H^+} + \Delta\tilde{\mu}_{e^-}$  und im letzten Schritt die Gleichungen 2.2 und 2.4 verwendet wurden. Die Überspannung ist somit nicht nur ohmscher Art (erster Term), sondern zu einem (in der Regel deutlich geringeren) Teil auch durch einen zum Produkt  $K_{drag} \cdot \nabla\mu_{H_2O}$  proportionalen Term verursacht. Dieser zweite Term ist durch die Mitführung von protonischen Ladungsträgern in einem durch den Gradient von  $\mu_{H_2O}$  getriebenen  $H_2O$ -Fluß begründet, sein Betrag ist bei  $\Delta\mu_{H_2O}$ -Werten, die um weniger als eine Größenordnung verschiedenen  $H_2O$ -Aktivitäten auf beiden Seiten der Membran entsprechen, kleiner als 60 mV (vgl. [15, 16]).

### b) Berechnung von Wasserkonzentrationsprofilen

Zur Bestimmung des Wasserkonzentrationsprofils wird die Membran in  $N$  Schichtelemente unterteilt und Gl. 6.1 (nach Einsetzen von  $[H_2O] = n[SO_3H]$ ) diskretisiert, so daß die lokale Änderung von  $n$  für kleine Zeitschritte direkt berechnet werden kann:

$$\Delta n_i = -\frac{1}{[SO_3H]_i} \frac{j_{H_2O,i+1} - j_{H_2O,i}}{\Delta x_i} \Delta t, \quad i = 1, \dots, N, \quad (6.7)$$

wobei  $\Delta n_i = n_i(t + \Delta t) - n_i(t)$  die Änderung von  $n$  im  $i$ -ten Schichtelement mit der Dicke  $\Delta x_i$  und mit der Konzentration von Sulfonsäuregruppen  $[SO_3H]_i$  (zur Zeit  $t$ ) ist. Dabei wurde die Änderung von  $[SO_3H]_i$  während der Zeit  $\Delta t$  vernachlässigt,  $[SO_3H]_i$  wird mit Gl. 6.5 nach jedem Zeitschritt neu berechnet<sup>8</sup>. Die Flüsse  $j_{H_2O,i}$  an den

<sup>8</sup>Eine genauere Betrachtung zeigt, daß bei Berücksichtigung der zeitlichen

$(N + 1)$  Grenzflächen werden durch die ebenfalls diskretisierte Gl. 2.6 näherungsweise bestimmt.

Der Rechenaufwand für die Simulationen ist stark von der Größe der finiten Differenzen  $\Delta x_i$  und  $\Delta t$  abhängig. Für vorgegebene  $\Delta x_i$  muß  $\Delta t$  so klein gewählt werden, daß keine Instabilitäten im Wasserkonzentrationsprofil auftreten, was bei zu großen Schrittweiten insbesondere im Fall von hohen Gesamtdrücken und maximaler Quellung ( $n \geq n_q$ ) vorkommen kann. Die Vermeidung von zu großen Zeitschritten wird dadurch erreicht, daß der Zeitschritt  $\Delta t$  jeweils durch den Faktor 1,2 dividiert wird, wenn in einem Schichtelement die relativen Änderungen  $\Delta n_i/n_i$  oder  $\Delta p_i/p_i = (p_i(t + \Delta t) - p_i(t))/p_i$  größer als 1% sind. Um immer den größtmöglichen Zeitschritt zu verwenden, wird  $\Delta t$  mit dem Faktor 1,2 multipliziert, wenn die Änderungen  $\Delta p_i/p_i$  oder  $\Delta [\text{H}_2\text{O}]_i/[\text{H}_2\text{O}]_i$  (zeitliche Änderung der molaren  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im  $i$ -ten Schichtelement,  $i = 1, \dots, N$ ) über 100 Zeitschritte weniger als 1% betragen.

Um den Rechenaufwand weiter zu reduzieren, wird die Simulation zunächst für wenige (z. B. 5) relativ dicke Schichtelemente durchgeführt, bis sich konstante Konzentrationen darin eingestellt haben. Dann werden Schichtelemente, für die  $(n_i - n_{i-1})/n_i > 1\%$  ist, halbiert, und andere, für die  $(n_i - n_{i-1})/n_i < 0,5\%$  ist, mit dem benachbarten Schichtelement ( $i - 1$ ) zusammengefaßt. Die Rechnung wird dann wiederum bis zum Erreichen des stationären Zustandes durchgeführt, und weitere Änderungen der Schichtelementdicken werden vorgenommen, bis die gewünschte Genauigkeit des Wasserkonzentrationsprofils erreicht ist.

Der Simulations-Algorithmus wurde mit dem Programm PV-Wave [95] geschrieben, das eine hohe Rechengeschwindigkeit mit gleichzeitig guten graphischen Darstellungsmöglichkeiten verküpft. Das in dieser Arbeit verwendete Simulationsprogramm wurde durch Modifizierung des in [10] beschriebenen Programms erstellt.

### c) Randbedingungen

Einen sehr wichtigen Einfluß auf das Wasserkonzentrationsprofil ha-

---

Änderung von  $[\text{SO}_3\text{H}]_i$  auf der rechten Seite von Gl. 6.7 ein Faktor  $1/(1 - \phi_{w,i})$  eingefügt werden muß, wobei  $\phi_{w,i}$  der Wasservolumenanteil im  $i$ -ten Schichtelement ist. Dieser Korrekturfaktor ist jedoch nur im transienten Fall, der hier nicht betrachtet wird, von Bedeutung, für den stationären Fall (mit  $j_{\text{H}_2\text{O},i+1} = j_{\text{H}_2\text{O},i}$ ) liefert auch Gl. 6.7 das korrekte Wasserkonzentrationsprofil.



ben naturgemäß die Randbedingungen an den Elektroden. Diese ergeben sich aus den Drücken, Temperaturen und Befeuchtungen der Reaktionsgase sowie aus den Transporteigenschaften der Elektrodenmaterialien. Ein detailliertes Transportmodell für die Elektroden soll nicht Bestandteil dieser Arbeit sein. Es müßte den Transport sowohl von gasförmigem als auch von flüssigem Wasser sowie von den beteiligten Gasen ( $H_2$  an der Anode,  $O_2$  und evtl.  $N_2$  an der Kathode) beschreiben, wofür wiederum ein System von Onsager-Gleichungen verwendet werden könnte.

In dem hier untersuchten Modell werden die Flüsse der Reaktionsgase durch eine vorgegebene Zellstromdichte definiert. (Eine Diffusionshemmung der Reaktionsgase in den Gasdiffusionselektroden wird nicht analysiert.) Weiterhin wird angenommen, daß der Wasserfluß durch die Elektroden als Summe eines Terms, der proportional zu den Differenzen in  $\mu_{H_2O}$  ist, und eines weiteren Terms, der die Mitführung von  $H_2O$  durch die Reaktionsgase angibt, geschrieben werden kann. Dabei werden die Terme, bei denen die Onsagerschen Kreuzkoeffizienten quadratisch eingehen (vgl. Gl. 2.6), vernachlässigt.

Im allgemeinen sind die Wasserflüsse an den Elektroden aus den Flüssen von gasförmigem und von flüssigem Wasser zusammengesetzt. Im folgenden ist der Index  $a$  auf die Anode,  $k$  auf die Kathode und  $a/k$  auf beide Elektroden bezogen. Die Flüsse von gasförmigem Wasser können dann (mit der obigen Annahme) als

$$j_{H_2O,g}^{a/k} = -k_g^{a/k} \Delta\mu_{H_2O}^{a/k} + K_g^{h/o} j_{h/o} \quad (6.8)$$

geschrieben werden, wobei  $k_g^{a/k}$  die Permeabilitäten der Elektroden für gasförmiges  $H_2O$ ,  $j_{h/o}$  die molaren Flüsse von Sauerstoff bzw. Wasserstoff und  $K_g^{h/o}$  die Mitführungskoeffizienten für gasförmiges  $H_2O$  sind. Flüssiges  $H_2O$  kann durch die Elektroden transportiert werden, wenn entweder durch die Gasverteiler flüssiges  $H_2O$  (in Form von Tröpfchen) zugeführt wird, oder wenn der Wassergehalt  $n$  in der Membran über den Wert am Taupunkt ansteigt. In diesen Fällen kann für die Flüsse von flüssigem  $H_2O$

$$j_{H_2O,l}^{a/k} = -k_l^{a/k} \Delta\mu_{H_2O}^{a/k} + K_l^{h/o} j_{h/o} \quad (6.9)$$

angenommen werden, wobei  $k_l^{a/k}$  die Permeabilitäten der Elektroden für flüssiges  $H_2O$  und  $K_l^{h/o}$  die Mitführungskoeffizienten für flüssiges

$\text{H}_2\text{O}$  sind. Für die Gesamtwasserflüsse  $j_{\text{H}_2\text{O}}^{a/k} = j_{\text{H}_2\text{O},g}^{a/k} + j_{\text{H}_2\text{O},l}^{a/k}$  ist dabei zu beachten, daß diese in Richtung zur Membran nicht größer als die durch die Gasverteiler zugeführten Wasserflüsse sein können. Für die Gesamtwasserflüsse ergibt sich mit  $k^{a/k} := k_g^{a/k} + k_l^{a/k}$  und  $K_{h/o} := K_g^{h/o} + K_l^{h/o}$ :

$$j_{\text{H}_2\text{O}}^{a/k} = -k^{a/k} \Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{a/k} + K_{h/o} j_{h/o}. \quad (6.10)$$

#### d) Übersichtsbild

In Abb. 6.1 sind die wichtigsten Gleichungen und Parameter für die in dieser Arbeit durchgeführte Modellierung von PEM unter Brennstoffbedingungen zusammenfassend dargestellt.

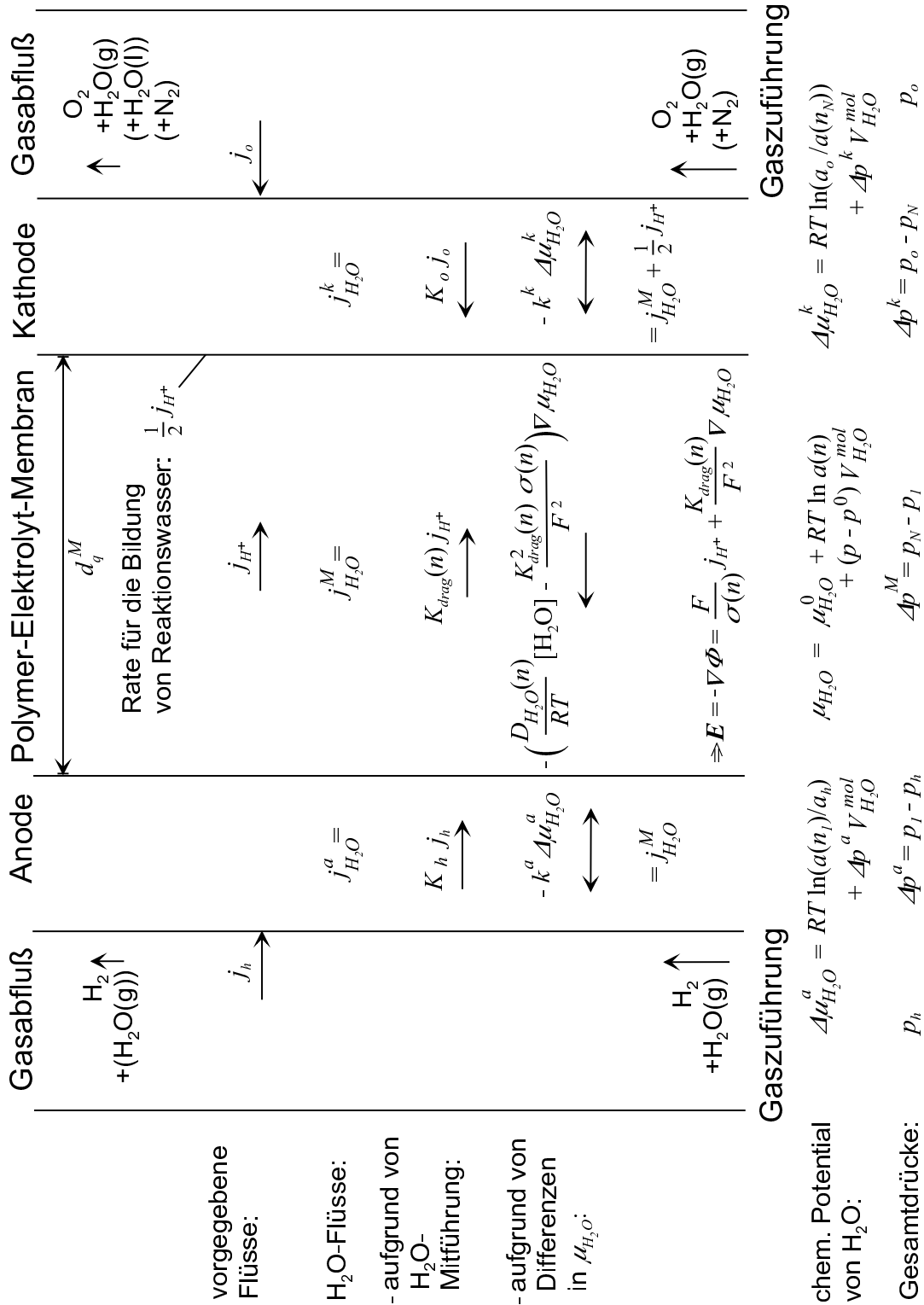


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der PEM-Brennstoffzelle mit den zur Modellierung verwendeten Gleichungen und Parametern.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion

Für das in Kap. 6.1 vorgestellte Modell wurden mehrere Parameter eingeführt, die die Randbedingungen in der PEM-Brennstoffzelle sowie mechanische Eigenschaften der Membran und der Elektroden charakterisieren und für eine realistische Simulation notwendig sind. Da für diese Parameter teilweise keine experimentellen Daten vorliegen, müssen Annahmen über ihre Werte gemacht werden. Es soll hier gezeigt werden, daß mit den experimentell ermittelten Transportparametern, den in realen PEM-Brennstoffzellen verwendeten Randbedingungen und sinnvollen Annahmen für noch unbekannte Parameter die für PEM-Brennstoffzellen experimentell ermittelten Eigenschaften simuliert werden können. Eine Analyse der Membraneigenschaften bei Variation aller eingeführten Parameter kann an dieser Stelle nicht durchgeführt werden, sie ist aber mit dem verwendeten Simulationsprogramm möglich.

### 6.2.1 Vollständige Membranhydratisierung

Bevor die Ergebnisse der Finite-Differenzen-Rechnungen dargestellt werden, wird im folgenden zunächst untersucht, bei welchen Randbedingungen die maximale Hydratisierung der Membran erreicht werden kann. Eine wichtige Rolle spielen dabei die  $\text{H}_2\text{O}$ -Permeabilitäten der Gasdiffusionselektroden, die typischerweise aus einem hydrophobierten Kohlenstoff-Faser-Gewebe und einem darauf aufgebrachteten Gemisch von PTFE- und den Pt-Katalysator tragenden Ruß-Partikeln bestehen [107]. (Im folgenden wird die gesamte Gasdiffusionselektrode auf der Kathoden- bzw. Anodenseite als Kathode bzw. Anode bezeichnet.) Insbesondere die  $\text{H}_2\text{O}$ -Permeabilität der Kathode  $k^k$  kann das Wasserkonzentrationsprofil in der PEM entscheidend beeinflussen, weil bei einem geringen Wert von  $k^k$  durch die Bildung von Reaktionswasser und durch den elektroosmotischen Wassertransport zur Kathode am Kontakt Membran/Kathode ein erhöhter Gesamtdruck aufgebaut wird, der einen Wasserrücktransport zur Anode bewirkt. Um die maximale Hydratisierung der Membran zu erreichen, kann daher versucht werden, durch einen genügend kleinen  $k^k$ -Wert den Gesamtdruck am Kontakt Membran/Kathode so groß zu machen, daß der resultierende Wasserrücktransport den elektroosmotischen Mitführungseffekt kompensiert.

Zur Untersuchung dieses Ansatzes soll zunächst angenommen werden, daß im O<sub>2</sub>-Fluß zur Grenzfläche Membran/Kathode kein H<sub>2</sub>O mitgeführt wird ( $K_o = 0$ ) und daß im O<sub>2</sub>-Gasverteiler sowie in der PEM an der Kathode die Wasseraktivität  $a_{H_2O} = 1$  ist, so daß  $\Delta\mu_{H_2O}^k = \Delta p^k V_{H_2O}^{mol}$  in Gl. 6.9 eingesetzt werden kann, wobei  $\Delta p^k$  der Gesamtdruckunterschied zwischen der Membran und dem Gasraum an der Kathode ist. In diesem Fall gilt

$$\Delta p^k = -\frac{j_{H_2O}^k}{k^k V_{H_2O}^{mol}}. \quad (6.11)$$

(Ein Druckabfall entlang der Gasdiffusionselektroden bzw. entlang der Gaszuführungskanäle wird hier nicht berücksichtigt, es müßte dafür ein mehrdimensionales Modell betrachtet werden.) Aus Gl. 6.11 kann u. a. berechnet werden, welche Gesamtdruckdifferenz sich zwischen dem Kontakt Membran/Kathode und dem O<sub>2</sub>-Gasverteiler ergibt, falls der Wasserfluß durch die Kathode gerade der Bildungsrate des Reaktionswassers entspricht ( $j_{H_2O}^k = j_{H^+}/2$ ).

Es soll nun untersucht werden, bei welchem Gesamtdruckunterschied zwischen Kathode und der Anode der Wasserfluß in einer vollständig hydratisierten PEM aufgrund der Kompensation des elektroosmotischen Mitführungseffekts durch den Wasserrücktransport verschwindet, so daß der Fall  $j_{H_2O}^M = 0$  bzw.  $j_{H_2O}^k = j_{H^+}/2$  gegeben ist. Bei vollständiger Hydratisierung der Membran können die Transportparameter für den maximalen Wassergehalt  $n_q$  eingesetzt werden, die treibende Kraft für den Wasserrücktransport ist in diesem Fall allein der Gesamtdruckgradient. Aus Gl. 2.6 mit  $\Delta\mu_{H_2O}^M = \Delta p^M V_{H_2O}^{mol}$ , wobei sich der Index  $M$  auf die Differenz zwischen Kathode und Anode bezieht, ergibt sich dann

$$\Delta p^M = \frac{d_q^M K_{drag}(n_q) j_{H^+}}{V_{H_2O}^{mol} \left( \frac{D_{H_2O}(n_q)}{RT} [H_2O](n_q) - \frac{K_{drag}^2(n_q) \sigma(n_q)}{F^2} \right)}, \quad (6.12)$$

wobei der Term  $\frac{K_{drag}^2(n_q) \sigma(n_q)}{F^2}$  als kleiner Korrekturterm angesehen werden kann (vgl. Kap. 3.2).

Aus Gl. 6.12 kann berechnet werden, welche Gesamtdruckdifferenz zwischen Kathode und Anode bei einer gegebenen Zellstromdichte  $I = F j_{H^+}$  den elektroosmotischen Mitführungseffekt ausgleichen würde. Mit  $D_{H_2O} = 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s,  $K_{drag} = 2,5$ ,  $\sigma = 0,067$  S/cm,

$T = 300$  K,  $d_q^M = 60$   $\mu\text{m}$  und  $I = 1$  A ergibt sich  $\Delta p^M \approx 78$  bar. Für eine optimale Membranbefeuchtung sollte deshalb die Gasdiffusionselektrode auf der Kathodenseite bei Drücken im Bereich von ca. 100 bar (entsprechend den in realen Brennstoffzellen erreichbaren Stromdichten von 1 - 2 A/cm<sup>2</sup>) nur eine geringe H<sub>2</sub>O-Permeation ( $j_{\text{H}_2\text{O}}^k \leq j_{\text{H}^+}/2$ ) aufweisen. Gemäß Gl. 6.11 wird für  $\Delta p^M = 78$  bar und  $j_{\text{H}_2\text{O}}^k = j_{\text{H}^+}/2 = (1 \text{ A/cm}^2)/2F$  bei der H<sub>2</sub>O-Permeabilität der Kathode  $k^k = 3,7 \cdot 10^{-8}$  mol<sup>2</sup>/(Jcm<sup>2</sup>s) die PEM vollständig befeuchtet.

Um einzuschätzen, wie solche niedrigen H<sub>2</sub>O-Permeabilitäten erreicht werden könnten, sind die folgende Abschätzungen nützlich: Bei Verwendung von hydrophoben Bestandteilen der Gasdiffusionselektroden kann angenommen werden, das flüssiges H<sub>2</sub>O die hydrophoben Poren nicht durchdringen kann, wenn diese genügend klein sind. Der dafür notwendige Porenradius  $r$  kann mit der Formel  $r = 2 \sigma_A / \Delta p^M$  abgeschätzt werden, wobei  $\sigma_A = 0,0729$  N/m die Oberflächenspannung von H<sub>2</sub>O (bei 18 °C) ist [38], für  $\Delta p^M = 100$  bar ergibt sich  $r \approx 15$  nm. Wird dagegen eine vollständige Benetzung der Poren und ein Druckabfall gemäß dem Hagen-Poiseuille-Gesetz angenommen (vgl. Kap. 3.2), so ergeben sich bei bei ähnlicher Dicke der Gasdiffusionselektroden und der Membran deutlich kleinere Porenradien (ca. 1 nm), wenn die Gasdiffusionselektrode im Vergleich zur PEM eine ähnliche oder geringere Permeation haben soll. In diesem Fall würde die Gasdiffusion durch die geringen Porenradien erheblich eingeschränkt.

Die Gleichungen 6.11 mit  $j_{\text{H}_2\text{O}}^k = j_{\text{H}^+}/2$  und 6.12 können nun kombiniert werden, um eine Aussage über eine günstige Wahl von  $k^k$  zu erhalten: Für die Differenz der Gasdrücke muß  $p_o - p_h = \Delta p^a + \Delta p^M + \Delta p^k$  gelten. Mit der Annahme, daß an der Anode keine Gesamtdruckdifferenz vorliegt ( $\Delta p^a = 0$ ), ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 6.11, Gl. 6.12 sowie  $j_{\text{H}_2\text{O}}^k = j_{\text{H}^+}/2$  und Auflösen nach  $k^k$ :

$$k^k = \frac{1}{2} \left( \frac{d_q^M K_{drag}(n_q)}{\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}(n_q)}{RT} [\text{H}_2\text{O}](n_q) - \frac{K_{drag}^2(n_q)\sigma(n_q)}{F^2}} - \frac{(p_o - p_h)V_{\text{H}_2\text{O}}^{mol}}{j_{\text{H}^+}} \right)^{-1} \quad (6.13)$$

Abb. 6.2 zeigt aus Gl. 6.13 berechnete Werte von  $k^k$  als Funktion der Zellstromdichte  $I$  für jeweils zwei unterschiedliche Werte von  $K_{drag}$  und  $(p_o - p_h)$ .

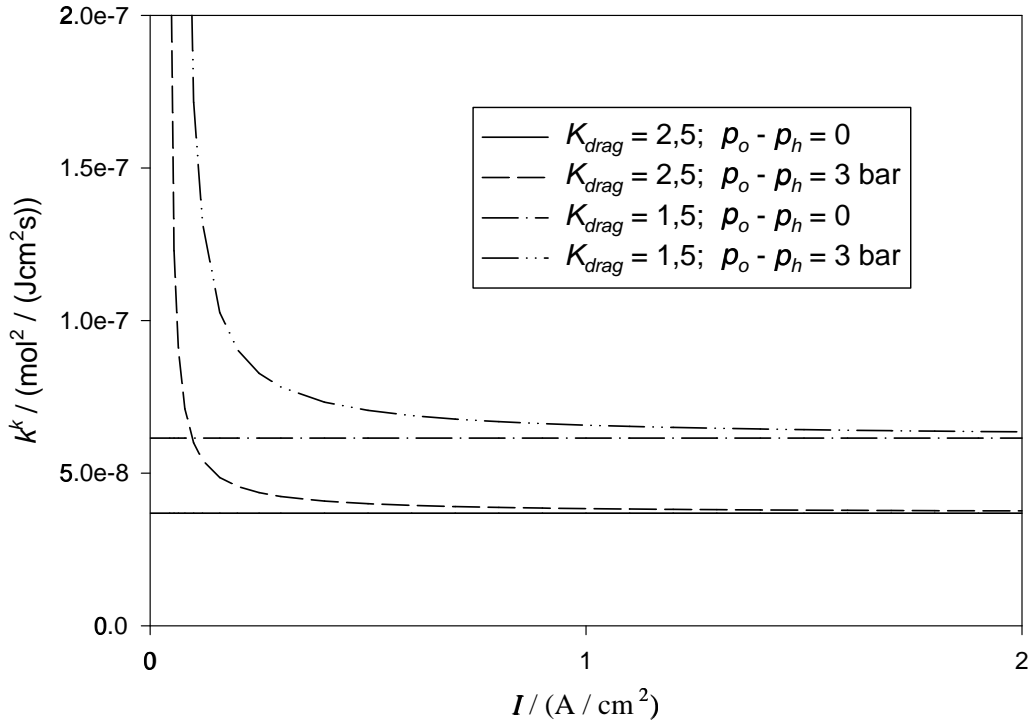


Abbildung 6.2: Permeabilität der Kathode, die den elektroosmotischen Mitführungseffekt ausgleichen würde, als Funktion der Zellstromdichte. Die nicht in der Abbildung angegebenen Parameter wurden wie auf S. 133 gewählt.

Bei einem geringeren Wert von  $k^k$  als dem aus Gl. 6.13 berechneten würde weniger Wasser durch die Kathode abgeführt als in der Zellreaktion gebildet wird, es müßte also zusätzlich Reaktionswasser durch die Anode abgeführt werden. Sehr geringe Werte für  $k^k$  sind allerdings problematisch, weil die Gasdiffusionselektrode an der Kathode eine gute Sauerstoffzufuhr an die Membran gewährleisten und deshalb eine genügend große Porosität haben muß.

Bei höheren Werten von  $k^k$  ist die Wasserabführung durch die Kathode schneller als die Bildung von Reaktionswasser, daher muß der Membran an der Anode die entsprechende Wassermenge zugeführt werden, um den maximalen Wassergehalt aufrechtzuerhalten. Ist dies nicht möglich, so sinkt der Wassergehalt in der Membran, bis der Gesamtdruck an der Kathode - und damit der durch die Kathode abgeführte Wasserfluß - soweit abgenommen haben, daß die der Membran zugeführte und die abgeführte Wassermenge gleich groß sind.

Aus Abb. 6.2 ist weiterhin zu erkennen, daß bei einem geringeren Wert für  $K_{drag}$  ein größerer Wert von  $k^k$  verwendet werden kann. Eine Gasdruckdifferenz zwischen Kathode und Anode erlaubt ebenfalls höhere Werte für  $k^k$ , allerdings ist der Effekt bei Gasdruckdifferenzen bis 3 bar für Zellstromdichten größer als 0,5 A/cm<sup>2</sup> relativ gering. Er kann aber genutzt werden, um bei geringeren Zellströmen, die wenig Reaktionswasser produzieren, die Membranbefeuchtung zu verbessern. Allerdings ergeben sich für  $(p_o - p_h) > 0$  und sehr kleine Zellströme negative Werte für  $k^k$  gemäß Gl. 6.13, so daß diese dann keine sinnvolle Aussage erlaubt. Der Grund ist, daß dann  $(p_o - p_h) > \Delta p^M$  und somit  $\Delta p^k$  positiv wird, so daß der Wasserfluß an der Kathode in die Richtung zur Membran fließt. Wenn aus dem Gasverteiler an der Kathode nicht genügend Wasser nachgeliefert wird, wird dies zu einem Absinken der Wassergehalts in der Membran führen.

Aufgrund der Schwierigkeit, die Elektroden so zu optimieren, daß sie eine sehr geringe Permeabilität für Wasser und gleichzeitig eine sehr gute Permeabilität für die Reaktionsgase haben, werden in realen Brennstoffzellen die Reaktionsgase normalerweise befeuchtet. Um für eine gegebene H<sub>2</sub>O-Permeabilität der Elektroden die zur Erhaltung der vollständigen Hydratisierung notwendige Wasserzufuhr zu berechnen, kann ein ähnlicher Ansatz wie für Gl. 6.13 mit allgemeineren Bedingungen gemacht werden. Mit der Annahme, daß für die H<sub>2</sub>O-Mitführungskoeffizienten  $K_o = K_h$  gilt, ergibt sich (s. mathematischer Anhang)

$$K_{h/o} = \frac{\frac{d_q^M K_{drag}(n_q)}{L'_{22}} - \frac{1}{2k^k} - \frac{V_{H_2O}^{mol}}{j_{H+}}((p_o - p_h) - \Delta p^a(1 + \frac{d_q^M k^a}{L'_{22}} + \frac{k^a}{k^k}))}{\frac{d_q^M}{2L'_{22}} + \frac{3}{4k^k}} \quad (6.14)$$

mit  $L'_{22} = \frac{D_{H_2O}(n_q)}{RT} [H_2O](n_q) - \frac{K_{drag}^2(n_q)\sigma(n_q)}{F^2}$ . In Abb. 6.3 ist  $K_{h/o}$  gemäß Gl. 6.14 mit den dort angegebenen Parametern und den Transportkoeffizienten für 65 % bzw. 62 % sulfoniertes PEEKK bei 300 K (s. Abbildungen 3.8 und 3.14) und als Funktion von  $k^k$  dargestellt, wobei  $k^a = k^k$  angenommen wurde.

Für den Fall  $\Delta p^a = 0$  und  $p_o - p_h = 0$  nähert sich  $K^h$  bei sehr großen H<sub>2</sub>O-Permeabilitäten der Elektroden erwartungsgemäß an  $2 \cdot K_{drag}(n_q) \approx 4$  an. Der  $k^k$ -Wert, für den  $K_{h/o} = 0$  wird, kann in diesem Fall aus Gl. 6.12 berechnet werden, für kleinere  $k^k$ -Werte



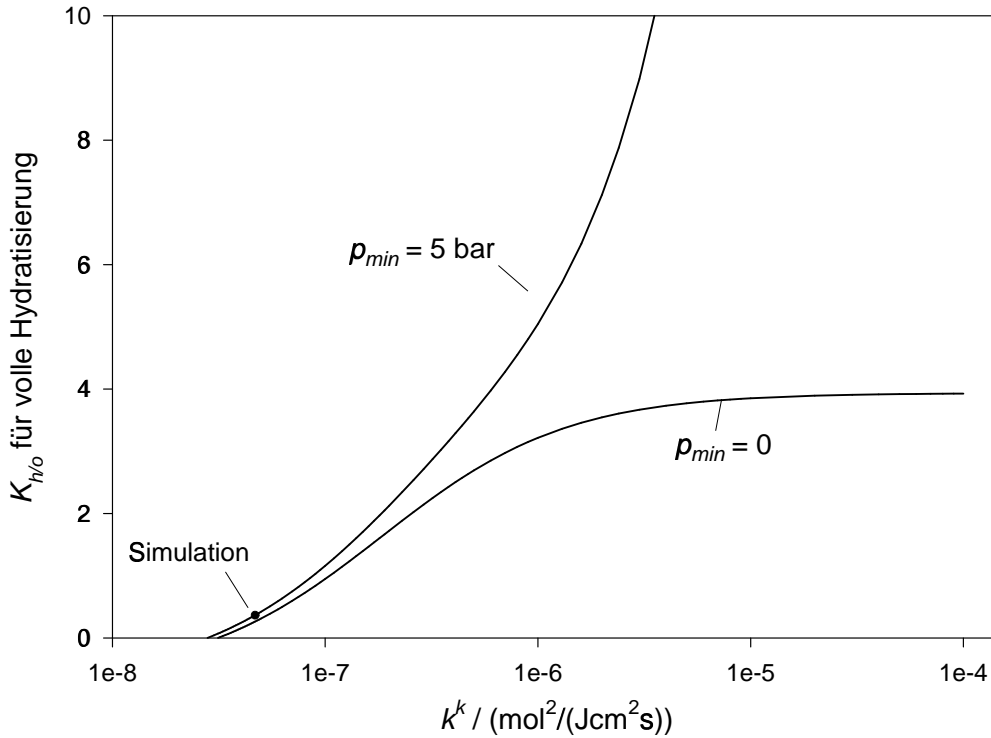


Abbildung 6.3:  $\text{H}_2\text{O}$ -Mitführungskoeffizient  $K_{h/o}$ , der zur Erhaltung der vollständigen Hydratisierung notwendig ist, als Funktion von  $k^k (= k^a)$ . Für die Berechnung gemäß Gl. 6.14 wurden folgende Parameter verwendet:  $d_q^M = 83 \mu\text{m}$ ,  $p_o - p_h = 0$  und  $\Delta p^a = 5 \text{ bar}$  bzw.  $\Delta p^a = 0$ . Der mit “Simulation” bezeichnete Punkt bezieht sich auf die Finite-Differenzen-Simulationen (s. Abb. 6.4).

liefert Gl. 6.14 kein sinnvolles Ergebnis, weil dann keine Wasserzufuhr mehr notwendig ist, um die volle Hydratisierung der Membran zu erhalten.

Realistischer ist aber aufgrund des Anpreßdruckes und des zusätzlich durch die Quellung der Membran entstehenden Druckes die Annahme, daß  $\Delta p^a$  einen endlichen Wert annimmt. Für  $\Delta p^a = 5 \text{ bar}$  sind bei  $k^k$ -Werten, die mehr als doppelt so groß sind wie der optimale  $k^k$ -Wert, deutliche höhere Werte für  $K_{h/o}$  notwendig.

In der bisherigen Betrachtung wurde von einer sehr guten Befeuchtung der Membran ausgegangen. In diesem Fall kann die Gesamtleitfähigkeit der Membran aus der maximalen Leitfähigkeit und den Membranabmessungen leicht berechnet werden. Tabelle 6.1 zeigt die

sich so in einer Brennstoffzelle ergebenden differentiellen Widerstände im Vergleich mit Daten aus experimentell bestimmten Brennstoffzellenkennlinien [40] (s. Abb. 2.6). Die angegebenen spezifischen

Tabelle 6.1: *Materialeigenschaften und daraus berechnete differentielle Widerstände für voll hydratisierte PEM*

Eigenschaft	Nafion	65 % sulf. PEEKK
$M_{Ion} / (\text{g/mol})$	1100	685
$\rho_{Ion} / (\text{g/cm}^3)$	2,12	1,36
$n = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_3\text{H}]$	20	30
$\sigma(303 \text{ K}) / (\text{S/cm})$	0,062	0,052
$H_a$ für $\sigma \cdot T / \text{meV}$ [7]	131	145
$\sigma(353 \text{ K}) / (\text{S/cm})$	0,108	0,095
$d_0^M / \mu\text{m}$	175	40
$d_q^M / \mu\text{m}$	297	83
$ dU/dI (303 \text{ K}) / \text{m}\Omega$	477	164
$ dU/dI (353 \text{ K}) / \text{m}\Omega$	276	88
$ dU/dI _{exp}(353 \text{ K}) / \text{m}\Omega$ [40]	260	170

Leitfähigkeiten bei 303 K wurden aus den in Abb. 3.14 dargestellten Anpassungsfunktionen bestimmt, die Werte bei 353 K wurden aus den Werten bei 303 K mit den in der Tabelle angegebenen Aktivierungsenthalpien für  $\sigma T$  [7] berechnet. (Für die Aktivierungsenthalpien wurden die Werte der jeweils höchsten gemessenen Wassergehalte verwendet, vgl. Abb. 5.9.) Die Quellung der Membran wurde als hier als eindimensional angenommen und gemäß Gl. 6.4 bestimmt.

Der Vergleich der berechneten und experimentell erhaltenen Werte zeigt, daß die optimalen Leitfähigkeiten für Nafion annähernd erreicht wurden. Für sulfoniertes PEEKK wurde dagegen im Brennstoffzellenexperiment ein im Vergleich mit dem für die maximale Leitfähigkeit berechneten Wert etwa doppelt so hoher differentieller Widerstand gemessen, was jedoch auch nur bei sehr guter Befeuchtung der PEM möglich ist, weil bei den experimentell erhaltenen Kennlinien zusätzlich die Beiträge der Zuleitungen zum differentiellen Wi-

derstand berücksichtigt werden müssen. Für die berechneten Werte besteht allerdings eine erhebliche Unsicherheit bezüglich der Membrandicke im gequollenen Zustand: Bei einer isotropen Quellung der Membran würde  $d_q^M = d_0^M (1 + nV_{mol}^{H_2O}/V_{mol}^{Ion})^{1/3}$  wesentlich geringer sein als bei der eindimensionalen Quellung, die gleiche Quellung in die beiden anderen Raumrichtungen würde die Membranfläche proportional zu  $(1 + nV_{mol}^{H_2O}/V_{mol}^{Ion})^{2/3}$  zunehmen lassen (was zu einer Wellung der Membran führen müßte). In diesem Fall würden die theoretischen Werte für  $|dU/dI|$  um mehr als einen Faktor 2 gegenüber dem Fall der eindimensionalen Quellung reduziert, so daß sie deutlich unter den experimentell erhaltenen Werten liegen würden.

### 6.2.2 Unvollständige Membranhydratisierung

Die Abweichung der experimentell beobachteten differentiellen Widerstände von den für die maximale Protonenleitfähigkeit erwarteten Werten ist (neben ohmschen Widerständen der Elektroden und Zuleitungen sowie Überspannungsbeiträgen durch die Aktivierungsbarrieren der Reaktionen an den Elektroden bei geringen Stromdichten und durch Diffusionshemmung der Reaktionsgase bei sehr hohen Stromdichten) auf nicht vollständig hydratisierte Teile der PEM zurückzuführen. Im folgenden sollen nun mit Finite-Differenzen-Simulationen für eine sulfonierte PEEKK-Membran berechnete Wasserkonzentrationsprofile diskutiert werden, aus denen differentielle Widerstände einer PEM-Brennstoffzelle berechnet werden können, die den experimentell beobachteten Werten entsprechen. Es werden hier nur Simulationen bei  $T = 300$  K betrachtet, weil für die sulfonierten PEEKK-Membranen bei höheren Temperaturen bisher keine vollständigen Datensätze der Transportparameter vorliegen.

Abb. 6.4 a) zeigt Wassergehaltsprofile einer 65% sulfonierten PEEKK-Membran, die mit dem im Kap. 6.1 beschriebenen Algorithmus und den in Kap. 3 parametrisierten Transportkoeffizienten für verschiedene Stromstärken berechnet wurden, Abb. 6.4 b) zeigt die zugehörigen Gesamtdrucke.

Für alle von null verschiedenen Stromstärken bestehen die Profile aus zwei Teilen: In dem näher an der Kathode gelegenen Bereich wird näherungsweise der maximale Wassergehalt erreicht, in diesem Bereich ist die rücktreibende Kraft für das in der Membran absorbier-

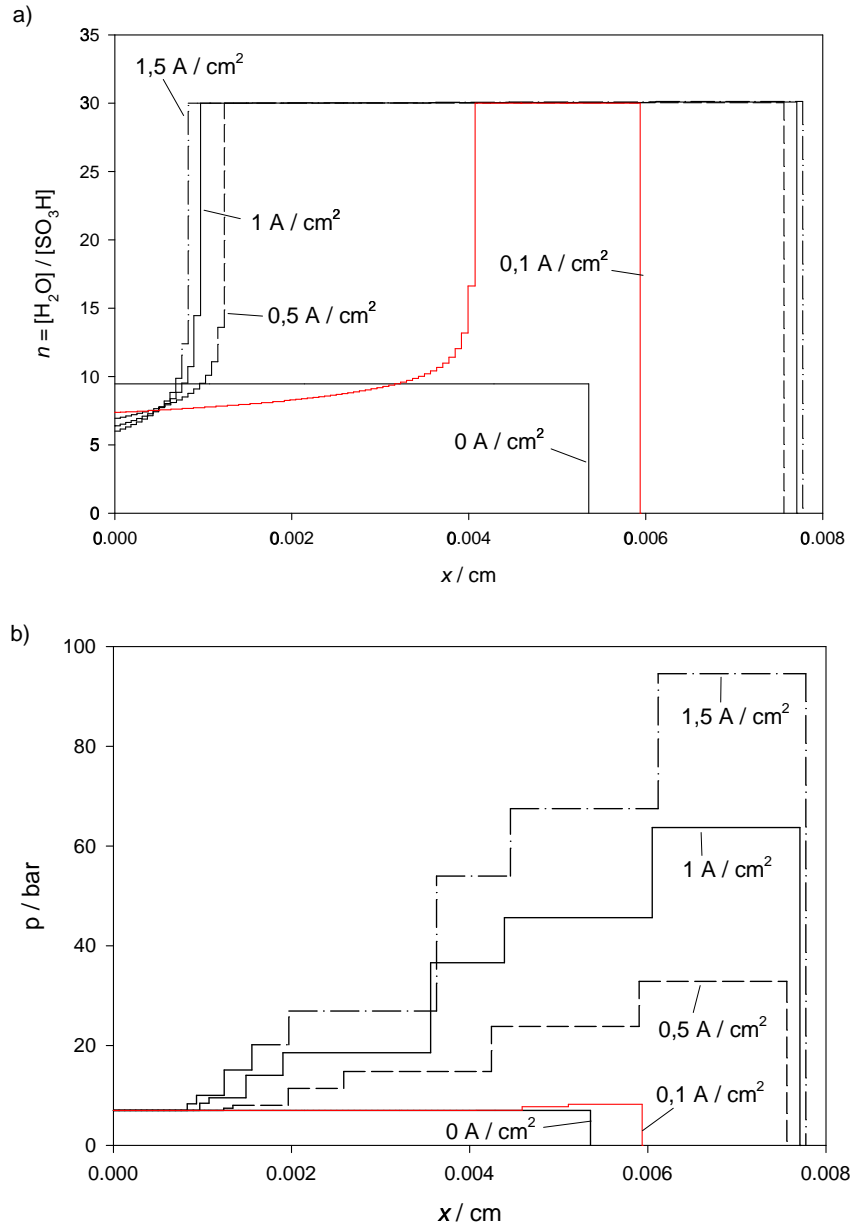


Abbildung 6.4: a) Wassergehaltsprofile und b) Gesamtdruckprofile für eine 65% sulfonierte PEEKK-Membran unter Brennstoffzellenbedingungen bei  $T = 300 \text{ K}$ . Die Darstellung der Profile wurde so gewählt, daß  $n$  bzw.  $p$  jeweils für  $x \in [0, d_q^M]$  angegeben werden. Für die Finite-Differenzen-Simulationen wurden folgende Parameter verwendet:  $d_0^M = 40 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $p_{\min} = 5 \text{ bar}$ ,  $p_h = p_o = 2 \text{ bar}$ ,  $\kappa_n = \kappa_{qM} = 0$ ,  $k_l^{a/k} = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/(\text{Jcm}^2\text{s})$ ,  $k_g^{a/k} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/(\text{Jcm}^2\text{s})$  und  $K_{h/o} = 0$ .

te Wasser der durch das Reaktionswasser aufgebaute Gesamtdruckgradient. In dem näher an der Anode liegendem Bereich erfolgt eine starke Änderung des Wassergehaltes, hier ist der Gesamtdruck, der an der Anode maximal ist, weitgehend abgefallen, die rücktreibende Kraft für das absorbierte Wasser ist hier die vom Wassergehalt abhängige Ionomer-Wasser-Wechselwirkung.

Die resultierende  $U$ - $I$ -Kennlinie ist in Abb. 6.5 dargestellt, wobei  $\eta$  nach Gl. 6.6 berechnet wurde. Der stark nichtlineare Verlauf bei re-

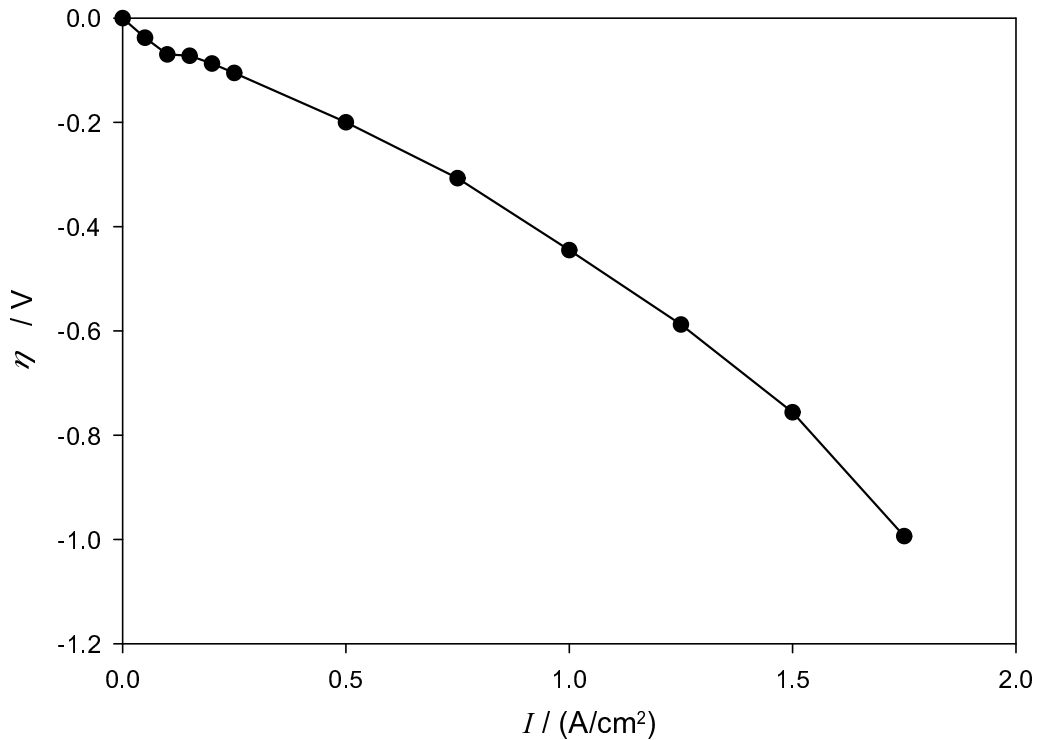


Abbildung 6.5: Berechnete Kennlinie einer 65% sulfonierten PEEKK-Membran bei  $T = 300$  K für die in Abb. 6.4 angegebenen Parameter.

lativ geringen Stromdichten hängt mit der in diesem Bereich sehr starken Änderung des Wasserkonzentrationsprofils zusammen. Die stufenartige Form der Kennlinie bei  $I \approx 0,1 \text{ A/cm}^2$  wird in experimentellen Kennlinien normalerweise nicht beobachtet, wohl aber ein steilerer Abfall der Kennlinie bei geringen Stromdichten, der in vielen Brennstoffzellen-Modellen auf die Butler-Volmer-Kinetik der Elektrodenreaktionen [25] zurückgeführt wird (s. [33] und dort zitierte Arbeiten), aber unter bestimmten Bedingungen (z. B. in dem hier untersuchten Fall) teilweise auch durch die Änderung des Membranwiderstandes verursacht sein kann.

Der Vergleich der mittleren Steigung  $|dU/dI| \approx 0,5 \Omega$  mit den Werten in Tabelle 6.2.1 zeigt, daß unter den verwendeten Bedingungen die Protonenleitfähigkeit der Membran um etwa einen Faktor 3 kleiner ist als der Maximalwert bei ca. 300 K. Bei der im Experiment verwendeten Temperatur von 353 K ist der Membranwiderstand etwa um einen Faktor 2 geringer, und durch die Verringerung des Quotienten  $d_q^M / \text{Membranfläche}$  um einen weiteren Faktor 1,5 bei (teilweise) dreidimensionaler statt eindimensionaler Quellung würde sich eine gute Übereinstimmung des Membranwiderstandes mit dem experimentell beobachteten Wert ergeben. Es wird aus dieser Abschätzung aber auch deutlich, daß aufgrund der Unsicherheit z. B. über die Dimensionalität der Quellung eine eindeutige Aussage über die Wasserkonzentrationsprofile nicht alleine aus der Kennlinie gewonnen werden kann.

Da i. allg. verschiedene Wasserkonzentrationsprofile zu ähnlichen Membranwiderständen führen können, werden in den folgenden Abschnitten die Wahl der hier verwendeten Simulationsparameter und die Auswirkungen der Variation bestimmter Parameter erläutert:

1.) Gesamtdruckabhängigkeit von  $\mu_{H_2O}$ :

Die Werte für den mechanischen Anpreßdruck  $p_{min} = 5$  bar und für die Gasdrücke  $p_h = p_o = 2$  bar entsprechen typischen experimentellen Bedingungen [11, 40]. Sie sind bei der gegebenen Wahl der Permeabilitäten der Elektroden und im Fall  $p_h = p_o$  nicht wesentlich für den Verlauf des Wasserkonzentrationsprofils, da sie  $\mu_{H_2O}$  überall in der Membran um den gleichen (im Vergleich mit anderen Beiträgen geringfügigen) Betrag erhöhen. Der Fall  $p_h \neq p_o$  wurde schon im Zusammenhang mit Abb. 6.2 diskutiert.

Einen größeren Effekt können  $\kappa_n$  und  $\kappa_{qM}$  haben, die in der Simulation gleich null gesetzt wurden, weil keine experimentellen Werte bekannt sind. Endliche Werte beider Parameter erhöhen ebenfalls  $\mu_{H_2O}$  überall in der Membran, so daß bei Festhalten aller anderen Parameter der Wassergehalt abgesenkt wird. Aber nur  $\kappa_n$  erzeugt direkt eine Änderung von  $\nabla\mu_{H_2O}$ , die den Wasserrücktransport von der Kathode zur Anode erleichtert, insbesondere weil in Membranbereichen mit  $n$  zwischen dem maximalen Wassergehalt im Gleichgewicht mit gasförmigem Wasser,  $n_{Tau}$ , und mit flüssigem Wasser,  $n_q$ , sonst (näherungsweise) keine treibende Kraft existiert, die den Wasserkonzentrationsunterschied ausgleicht. Mit  $\kappa_n > 0$  würde daher

die unphysikalisch wirkende Ecke in den Wasserkonzentrationsprofilen (beim Anstieg des Wassergehalts auf  $n_q$ ) abgerundet (vgl. Abb. 6.4).

Es ist auch eine extreme Änderung des Wasserkonzentrationsprofils denkbar, wenn  $\kappa_n$  so groß ist, daß dieser Parameter den Wassertransport dominiert, das Profil könnte dann fast linear z. B. zwischen  $n = 19$  und  $n = 20$  verlaufen. Dafür wäre allerdings ein Wert von  $\kappa_n$  in der Größenordnung 100 bar notwendig (vgl. S. 133), der als unrealistisch angesehen werden muß.

## 2.) Permeabilitäten der Elektroden für H<sub>2</sub>O:

Die H<sub>2</sub>O-Permeabilitäten der Elektroden wurden in der Simulation so gewählt (s. Abb. 6.4), daß  $k^k$  den aus Gl. 6.13 berechneten Wert ( $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/(\text{Jcm}^2\text{s})$ , vgl. Abb. 6.3) um den Faktor 1,7 überschreitet, um eine teilweise unvollständige Membranhydratisierung zu erreichen. Hierbei ist festzustellen, daß die Wasserkonzentrationsprofile in dem betrachteten Modell sehr empfindlich insbesondere vom Wert von  $k^k$  abhängen, was sich insbesondere bei der PEEKK-Membran wegen des starken Unterschiedes der Protonenleitfähigkeit für  $n_{T_{au}} \approx 10$  und  $n_q \approx 30$  deutlich auf den Membranwiderstand auswirkt. Ob das so berechnete Hydratisierungsverhalten realistisch ist, kann nur ein genauere Vergleich mit experimentellen Daten zeigen, die auch empfindlich von der optimierten Einstellung der Betriebsbedingungen abhängen.

Um die H<sub>2</sub>O-Permeabilitäten der Elektroden mit den Transporteigenschaften der PEM vergleichen zu können, ist eine Umrechnung von  $k^{a/k}$  in Transportkoeffizienten  $D^{a/k}$  mit den Einheiten von Diffusionskoeffizienten nützlich. Dafür wird  $j_{H_2O} = -\frac{D^{a/k}}{RT} [H_2O] \frac{\Delta\mu_{H_2O}}{d^e} = -k^{a/k} \Delta\mu_{H_2O}$  angesetzt, wobei  $d^e$  die Dicke der Elektroden ist. Daraus ergibt sich:

$$D^{a/k} = \frac{RT}{[H_2O]} d^e k^{a/k}. \quad (6.15)$$

Für flüssiges H<sub>2</sub>O muß die Annahme gemacht werden, daß es nicht überall in den Poren der Elektroden vorhanden sein kann, sondern nur in hydrophilen Bereichen, weil sonst die Elektroden gasundurchlässig würden. Mit  $[H_2O] = 0,1 \cdot V_{H_2O}^{mol}$ ,  $d^e = 300 \mu\text{m}$  als ein typischer Wert für die Dicke der Elektroden und  $k_l^{a/k} = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/(\text{Jcm}^2\text{s})$  ergibt sich dann als Transportkoeffizient von flüssigem Wasser in den

Elektroden  $D_l^{a/k} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , also ein um den Faktor 7 größerer Wert als  $D_{H_2O}$  für den höchsten Wassergehalt in 65% sulfoniertem PEEKK bei Raumtemperatur.

Für gasförmiges  $H_2O$  wird wegen der wesentlich geringeren  $H_2O$ -Konzentration  $k_g^{a/k} < k_l^{a/k}$  erwartet. In der Simulation wurde der Transportkoeffizient von gasförmigem  $H_2O$  in den Elektroden als  $D_g^{a/k} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  angenommen, das entspricht  $k_g^{a/k} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/(\text{Jcm}^2\text{s})$ , wenn in Gl. 6.15 für die molare  $H_2O$ -Konzentration  $[H_2O] = 0,4 \cdot p_{H_2O}^0/(RT)$  eingesetzt wird, wobei  $p_{H_2O}^0$  der Sättigungspartialdruck von Wasser ist (0,036 bar bei 300 K).

### 3.) Wasserzufuhr an der Anode:

Die Simulation wurde im "dead end"-Betrieb auf der Wasserstoff-Seite (kein Durchfluß von überschüssigem  $H_2$ ) durchgeführt, und es wurde angenommen, daß auch die Gasbefeuchtung bei 300 K stattfindet, so daß an der Anode nur gasförmiges  $H_2O$  vorliegt. Aufgrund des bei 300 K sehr geringen Sättigungswasserpartialdrucks von 0,036 bar wurde  $K_{h/o} = 0$  gesetzt und somit die Wassermitführung durch die Reaktionsgase vernachlässigt. Der Wasserfluß durch die Anode beträgt in der Simulation unter diesen Bedingungen nur ca. 1% des Reaktionswassers bzw. des Wasserflusses durch die Kathode. Ein höherer Wasserfluß durch die Anode zur Membran kann einerseits durch eine höhere Befeuchtungstemperatur der Reaktionsgase und andererseits durch einen Durchfluß von überschüssigem  $H_2$  durch den Gasverteiler (als Trägergas für  $H_2O$ ) erreicht werden. Die für eine vollständige Membranhydratisierung notwendigen  $H_2O$ -Mitführungskoeffizienten  $K_{h/o}$  wurden für die in der Simulation verwendeten Parameter mit Gl. 6.14 berechnet, es ergibt sich  $K_{h/o} = 0,37$  (s. auch Abb. 6.3). Ist somit der  $H_2O$ -Fluß durch die Anode geringer als  $0,185 \cdot j_{H^+}$ , so werden bei sonst gleichen Randbedingungen berechnete Wasserkonzentrationsprofile qualitativ immer einen ähnlichen Verlauf zeigen wie in Abb. 6.4, wobei der Wassergehalt an der Anode und damit die Gesamtleitfähigkeit bei einem größeren  $H_2O$ -Fluß durch die Anode erhöht wird. Bei einer  $H_2$ -Befeuchtungstemperatur von 80 °C, für die  $K_h \approx 0,5$  erwartet werden kann [38], würde dagegen mit den in der Simulation für die  $H_2O$ -Permeabilitäten der Elektroden verwendeten Werten bereits eine vollständige Hydratisierung der sulfonierten PEEKK-Membran erreicht.



Es sollte in weiteren Simulationsrechnungen überprüft werden, mit welchen anderen als den hier verwendeten Randbedingungen bzw. Parametern die experimentell bestimmten Kennlinien ebenfalls reproduziert werden können. Dafür wäre es sinnvoll, den Integrationsalgorithmus für die Finite-Differenzen-Simulationen zu verbessern, weil mit dem bisherigen Algorithmus die Einstellung des Gleichgewichtsprofils (insbesondere die Bestimmung der Position des steilen Anstiegs des Wassergehalts auf  $n = n_q$ ) jeweils mehrere Stunden Rechenzeit auf einer DEC ALPHA 600 5/300 Workstation erfordert.

Ob die in dieser Arbeit berechneten Wasserkonzentrationsprofile realistisch sind, kann hier nicht endgültig entschieden werden, da bisher keine experimentellen Untersuchungen von Wasserkonzentrationsprofilen in sulfonierten PEEKK-Membranen durchgeführt wurden. Für Nafion-Membranen gibt jedoch es einige Arbeiten, in denen Wasserkonzentrationsprofile unter Brennstoffzellenbedingungen experimentell bestimmt wurden, diese werden folgenden diskutiert:

In einer Arbeit von Mosdale, Gebel und Pineri [108] wurde die Neutronenkleinwinkelstreuung einer Nafion-Membran in einer Brennstoffzelle mit  $I = 28 \text{ mA/cm}^2$  gemessen und als Linearkombination der Kleinwinkelstreuung von Schichten mit unterschiedlichem Wassergehalt interpretiert. Es wurde als maximaler Wassergehalt  $n \approx 16$  und im Gleichgewichtszustand ein ähnlicher Verlauf des Wassergehaltes wie in der Finite-Differenzen-Simulation gefunden, allerdings mit einem deutlich sanfteren Abfall zu kleineren Wassergehalten als in Abb. 6.4.

Büchi, Huslage und Scherer [109] bestimmten Wasserkonzentrationsprofile durch die Messung der Leitfähigkeiten einzelner Schichten in einer aus vier dünnen Membranen bestehenden Brennstoffzellenmembran. Sie erhielten den Wassergehalt  $n = 13 - 14$  für die drei näher an der Kathode gelegenen Schichten nahezu unabhängig von der Stromdichte ( $0 - 0,65 \text{ A/cm}^2$ ) und mit steigender Stromdichte bis auf  $n \approx 5$  absinkende Wassergehalte in der Schicht an der Anode. Dieses Ergebnis ist ebenfalls qualitativ mit dem hier vorgestellten Modell in Übereinstimmung, wobei der relativ niedrige maximale Wassergehalt, der  $n_{T_{au}}$  entspricht, überrascht. Mit Nafion kann aufgrund der relativ geringen Differenz der Leitfähigkeiten für  $n_{T_{au}} \approx 14$  und  $n_q \approx 20$  auch ein so geringer Maximalwert, der mit der nicht angegebenen Vorbehandlung der Membranen zusammenhängen könnte, eine gute Brennstoffzellenkennlinie liefern. Mit

einer PEEKK-Membran würde dagegen die Gesamtleitfähigkeit stark absinken, wenn der Wassergehalt überall in der Membran unter  $n_{T_{au}}$  läge ( $\sigma(n=10) < 0,5 \cdot \sigma(n=30)$ ).

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Bellows, Lin, Arif, Thompson und Jacobson [110] wird die starke Absorption von Neutronen durch Wassermoleküle ausgenutzt, um ein Wasserkonzentrationsprofil in einer Nafion-Membran unter Brennstoffzellenbedingungen zu bestimmen. Bei einer Stromdichte von  $0,2 \text{ A/cm}^2$  und einer guten Befeuchtung der Reaktionsgase (Befeuchtertemperatur  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , Zelltemperatur  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , Gasfluß  $0,08 \text{ l/min}$  an der Anode und  $0,085 \text{ l/min}$  an der Kathode, jeweils  $1 \text{ bar}$  Gasdruck) ergibt sich ein sehr flaches Profil mit einem Anstieg des Wassergehalts von  $n = 13$  an der Anode auf  $n = 14$  an der Kathode. Dies wird von den Autoren so gedeutet, daß die  $\text{H}_2\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten größer sein müssen als in dem zur Vorhersage des Profils verwendeten Modell von Springer et al. [29], in das  $\text{H}_2\text{O}$ -Diffusionskoeffizienten aus Selbstdiffusionsmessungen eingehen. Mit den größeren aus Permeationsdaten gewonnenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Transportkoeffizienten könnte also eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden, allerdings sind diese aufgrund von Unsicherheiten bei der Wassergehaltsbestimmung und durch eine Wellung des gemessenen Profils, die vermutlich auf Übergangsbereiche in der im Experiment verwendeten mehrschichtigen Membran zurückzuführen ist, bisher nicht sehr präzise.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das hier vorgestellte Modell die Berechnung von Wasserkonzentrationsprofilen und der resultierenden Membraneigenschaften unter sehr allgemeinen Bedingungen erlaubt. Der Vergleich von sulfoniertem PEEKK und Nafion zeigt, daß mit sulfonierten PEEKK-Membranen unter optimierten Bedingungen, die im ersten Teil dieses Kapitels diskutiert wurden, fast ebenso gute Ergebnisse erzielt werden können wie mit Nafion-Membranen (oder anderen perfluorierten Membranen) gleicher Dicke (s. Abb. 2.6). Unter nicht idealen Bedingungen, die zu einer Reduzierung der Hydratisierung führen, verhält sich die Nafion-Membran allerdings günstiger, weil die Protonenleitfähigkeit bei niedrigen Wassergehalten deutlich höher ist als in sulfoniertem PEEKK. Im Brennstoffzellenbetrieb mit sulfonierten PEEKK-Membranen ist es daher wichtig, eine möglichst gute Membranbefeuchtung zu erreichen. Das hier diskutierte Modell (insbesondere Gl. 6.14) ermöglicht es, die

dafür notwendigen Randbedingungen zu ermitteln, wenn die  $\text{H}_2\text{O}$ -Permeabilitäten der in der Brennstoffzelle verwendeten Gasdiffusionselektroden bekannt sind.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Transport- und Struktureigenschaften von Nafion 117- und 65 % sulfonierten PEEKK-Membranen vergleichend untersucht mit dem Ziel, einen vollständigen Satz von Transportparametern zu erhalten, das mikroskopische Verständnis der Transporteigenschaften zu verbessern und eine makroskopische Modellierung der Membraneigenschaften unter Brennstoffzellenbedingungen durchführen zu können. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt, und es wird ein Ausblick über mögliche weiterführende Untersuchungen gegeben.

In PEM-Brennstoffzellen spielt die elektroosmotische Mitführung von Wassermolekülen durch die protonischen Ladungsträger eine wichtige Rolle für das Wasserkonzentrationsprofil und die daraus resultierende Gesamtleitfähigkeit der PEM. Um elektroosmotische Mitführungskoeffizienten zu messen, wurde durch die Modifizierung eines bestehenden PFG-NMR-Spektrometers ein ENMR-Experiment aufgebaut, bei dem die Verschiebung von Wassermolekülen aufgrund eines Protonenstroms durch die NMR-Probe bestimmt werden kann, da diese in einem magnetischen Feldgradienten eine Phasenverschiebung des Spin-Echos bewirkt. Es wurden damit elektroosmotische Mitführungskoeffizienten in Nafion und sulfoniertem PEEKK als Funktion des Wassergehaltes und der Temperatur gemessen. Die Werte für  $K_{drag}$  steigen fast immer mit dem Wassergehalt und der Temperatur an, für Nafion wurden allerdings bei  $n = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_3\text{H}] \approx 6$  etwas größere Werte von  $K_{drag}$  gefunden als bei  $n \approx 10$ . Für gleiche  $n$ -Werte bzw. gleiche Wasservolumenanteile und gleiche Temperatur sind die Werte von  $K_{drag}$  in sulfoniertem PEEKK (0,6 - 4,2 für  $n = 9 - 40$  und  $T = 300 - 350$  K) kleiner als in Nafion (1,7 - 3,3 für  $n = 6 - 21$  und  $T = 300 - 350$  K), bei den Wassergehalten mit der höchsten Protonenleitfähigkeit ( $n \approx 20$  für Nafion und  $n \approx 30$  für sulfoniertes PEEKK) ergeben sich jedoch ähnliche Werte ( $K_{drag} = 2,0 - 2,5$  bei  $T = 300$  K und  $K_{drag} = 3,0 - 3,5$  bei  $T = 350$  K).

Das Wasserkonzentrationsprofil in einer Brennstoffzellenmembran wird andererseits durch den Wasserrücktransport aufgrund eines Gradienten im chemischen Potential von  $\text{H}_2\text{O}$  beeinflusst. Daher wurde in dieser Arbeit auch eine Meßzelle für die Bestimmung von hy-

drodynamischen Permeabilitäten  $P_h$  aufgebaut. Es wurden Messungen von  $P_h$  für Nafion und sulfoniertes PEEKK bei Raumtemperatur durchgeführt, die für sulfoniertes PEEKK etwa um einen Faktor 3 kleinere Werte liefern als für Nafion. Aus  $P_h$  (sowie einem kleinen Korrekturterm, in den die Protonenleitfähigkeit und der elektroosmotische Mitführungskoeffizient eingehen) wurden entsprechende  $H_2O$ -Transportkoeffizienten  $D_{H_2O}$  berechnet, die für beide Materialien ca. eine Größenordnung über den Werten der  $H_2O$ -Selbstdiffusionskoeffizienten liegen. Es wurde somit festgestellt, daß der Wassertransport aufgrund eines Gradienten im chemischen Potential von  $H_2O$  (außer im Fall sehr geringer Wassergehalte) hauptsächlich konvektiver Art ist.

Um Aussagen über die Mikrostruktur der hydratisierten PEM machen zu können, wurden SAXS-Messungen für Nafion und sulfoniertes PEEKK als Funktion des Wassergehaltes durchgeführt. Außer der Bestimmung der Lage des Ionomermaximums wurde die Intensität bei relativ großen Streuvektoren  $q$ , die nach Subtraktion einer Konstanten proportional zu  $q^{-4}$  und zur inneren Grenzfläche zwischen Polymerrückgrat und Wasser ist, ausgewertet (Porod-Analyse). Für sulfoniertes PEEKK ergeben sich bei gleichem Wassergehalt größere innere Grenzflächen (ca.  $0,8 \text{ nm}^2$  pro Sulfonsäuregruppe) und damit auch größere Sulfonsäureabstände ( $d_{SO_3H} \approx 0,9 \text{ nm}$ ) als in Nafion ( $d_{SO_3H} \approx 0,8 \text{ nm}$ ).

Zur weiteren Analyse der SAXS-Daten wurden Kanalgittermodelle mit quadratischem und zylindrischem Kanalquerschnitt untersucht, für die drei Parameter (Gitterkonstante, Kanaldurchmesser und Anzahl von Kanälen pro Gitterpunkt) aus drei experimentellen Größen (Wasservolumenanteil, Lage des Ionomermaximums und innere Grenzfläche) bestimmt wurden. Bei gleichem Wassergehalt liefern die Modelle für sulfoniertes PEEKK kleinere Kanaldurchmesser und mehr Kanäle pro Gitterpunkt als in Nafion.

Durch eine Monte-Carlo-Simulation für die Diffusion von Protonen oder Wassermolekülen und den Vergleich mit den Selbstdiffusionskoeffizienten dieser Teilchen könnte in den Modellen zusätzlich festgelegt werden, daß nur ein Teil der Kanäle Verbindungen zum nächsten Gitterpunkt herstellt und die übrigen Kanäle als Sackgassen enden.

Für das mikroskopische Verständnis der Protonenleitung ist es wichtig, die räumliche Verteilung der protonischen Ladungsträger in der gegebenen Mikrostruktur zu kennen. Es wurde deshalb ein Raumladungmodell, das auf einer modifizierten Poisson-Boltzmann-Gleichung beruht, mit der Finite-Elemente-Methode analysiert. Um den Rechenaufwand zu begrenzen, wurde eine zweidimensionale Geometrie mit periodisch abwechselnden Schichten von Polymerrückgrat und Wasser vorgegeben, wobei die Sulfonsäuregruppen als Streifen auf den Grenzflächen behandelt wurden. Unter der Annahme, daß die Sulfonsäuregruppen vollständig dissoziieren und daß das absorbierte Wasser die dielektrischen Eigenschaften von flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  hat, ergibt sich bei einer Dicke der Wasserschicht von 1,48 nm und einem Sulfonsäureabstand von 0,9 nm (entsprechend einem Wassergehalt  $n = 20$ ) in der Mitte der Wasserschicht eine  $\text{H}^+$ -Konzentration von ca. 1,1 mol/l, die um einen Faktor 2,5 kleiner ist als die für bei einer homogenen Verteilung der Protonen erwartete Konzentration. Ein relativ großer Anteil der Protonen befindet sich somit in unmittelbarer Nähe der Sulfonsäuregruppen, wobei die Inhomogenität der Verteilung von protonischen Ladungsträgern bei niedrigeren dielektrischen Konstanten und bei höheren Sulfonsäureabständen zunimmt.

Mit der Annahme, daß die lokale Protonenbeweglichkeit konstant ist, wurden für verschiedene Konfigurationen die Stromdichteverteilungen berechnet und die daraus erhaltenen Gesamtströme  $I_{inhom}$  mit den für eine homogene Verteilung der Protonen erwarteten Strömen  $I_{hom}$  verglichen. Bei Variation des Sulfonsäureabstands  $d_{SO_3H}$  von 0,9 nm auf 1,2 nm bzw. der dielektrischen Konstanten  $\epsilon$  von 80 auf 60 ergeben sich (jeweils für  $n = 20$ ) relativ geringe Absenkungen von  $I_{inhom}/I_{hom}$  um ca. 10 %. Daraus kann abgeschätzt werden, daß bei relativ hohen Wassergehalten Unterschiede in der inhomogenen Verteilung der protonischen Ladungsträger für Nafion (mit  $d_{SO_3H} \approx 0,8$  nm und  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) \approx 65$  bei 300 K und  $n = 20$ ) und sulfoniertes PEEKK (mit  $d_{SO_3H} \approx 0,9$  nm und  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) \approx 50$  bei 300 K und  $n = 20$ ) einen relativ geringen Einfluß auf die Protonenleitfähigkeit haben. Ein genaueres Modell müßte eine dreidimensionale Geometrie verwenden und zusätzlich die Einflüsse des  $pK_S$ -Wertes der Sulfonsäuregruppe, der Konzentrationsabhängigkeit des lokalen  $\text{H}^+$ -Diffusionskoeffizienten und der Perkolation gut hydratisierter Kanäle berücksichtigen.

Für die mikroskopische Modellierung der elektroosmotischen Mitführung müßten die im vorigen Abschnitt diskutierten Aspekte mit einem hydrodynamischen Modell zusammengeführt werden. Aufgrund der hohen Komplexität eines solchen Ansatzes, für den viele Annahmen über bisher nicht genau bekannte Parameter gemacht werden müßten, wurde in dieser Arbeit ein vereinfachtes hydrodynamisches Modell für die elektroosmotische Mitführung untersucht. In diesem Modell führen hydratisierte Protonen, die sich in der Mitte eines sehr engen zylindrischen Kanals befinden, dessen Durchmesser durch die Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe gegeben ist, gemäß den Gesetzen der Hydrodynamik Wassermoleküle mit, wobei Protonentransferprozesse und deren Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden und als Parameter der Hydratationsradius und die Dicke einer unbeweglichen Schicht von Wassermolekülen am Kanalrand eingehen.

Es können mit diesem Modell Werte für elektroosmotische Mitführungskoeffizienten berechnet werden, die gut mit den aus den ENMR-Messungen erhaltenen Werten übereinstimmen, wenn für Nafion  $n_{hydrat} = 1,2$  als mittlere Anzahl von  $H_2O$ -Molekülen in der Hydratationshülle eines  $H^+$  sowie  $\xi = 0,12$  nm als Schichtdicke unbeweglicher  $H_2O$ -Moleküle am Kanalrand und für sulfoniertes PEEKK  $n_{hydrat} = 1,8$  sowie  $\xi = 0,25$  nm verwendet werden. Der größere Wert für  $\xi$  in PEEKK kann durch die im Vergleich mit Nafion stärkere Polymer-Wasser-Wechselwirkung oder auch durch die stärkere Verzweigung der Kanalstruktur (bzw. rauhere Kanalbegrenzung) begründet werden. Die Ursache für den kleineren Wert für  $n_{hydrat}$  in Nafion ist möglicherweise der strukturbrechende Einfluß des unpolaren perfluorierten Polymerrückgrats auf das Wasserstoffbrückennetzwerk. Mit der Annahme, daß das temperatur- und konzentrationsabhängige Verhältnis von  $H_2O$ -Selbstdiffusionskoeffizient und  $H^+$ -Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient in HCl-Lösungen auf die lokale Dynamik in den PEM-Kanälen übertragbar ist, kann die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit von  $K_{drag}$  mit diesem Modell näherungsweise reproduziert werden.

Makroskopisch kann der Transport von Protonen und Wassermolekülen durch die Transportgleichungen der irreversiblen Thermodynamik (Onsager-Gleichungen) in PEM beschrieben werden. Durch die Messung von elektroosmotischen Mitführungskoeffizienten und hy-

drodynamischen Permeabilitäten sowie die Verwendung zusätzlicher Transportparameter aus der Literatur konnten für die beiden untersuchten PEM vollständige Sätze der in den Onsager-Gleichungen auftretenden Transportkoeffizienten bestimmt werden. Diese wurden für die Berechnung der Membraneigenschaften unter Brennstoffzellenbedingungen verwendet.

Die höchste Protonenleitfähigkeit und somit der geringste differentielle Widerstand in der Brennstoffzellenkennlinie wird bei vollständiger Hydratisierung der Membran erreicht, durch den elektroosmotischen Mitführungseffekt wird jedoch ständig Wasser von Anode zur Kathode transportiert. Die vollständige Hydratisierung kann u. a. durch eine sehr geringe Permeabilität  $k^k$  der Gasdiffusionselektrode auf der Kathodenseite für  $\text{H}_2\text{O}$  eingestellt werden, wenn sich an der Kathode (durch das aufgrund des elektroosmotischen Effektes zugeführte und das in der Zellreaktion gebildete Wasser) ein so hoher hydrostatischer Druck aufbaut, daß der dadurch getriebene Wasserrücktransport zur Anode den elektroosmotischen Effekt kompensiert. Bei höheren  $k_k$ -Werten kann mit Hilfe einer in dieser Arbeit abgeleiteten Formel (Gl. 6.14) berechnet werden, mit welchen durch die Reaktionsgase zugeführten  $\text{H}_2\text{O}$ -Mengen die vollständige Hydratisierung aufrechterhalten werden kann. Im Fall der vollständigen Hydratisierung können mit 65 % sulfonierten PEEKK-Membranen fast ebenso gute Leitfähigkeiten und Brennstoffzellenkennlinien wie mit perfluorierten Membranen erreicht werden.

Unter nicht optimierten Bedingungen kann insbesondere an der Anode, wo wegen des elektroosmotischen Effektes Wasser entzogen wird, nicht die maximale Hydratisierung erreicht werden. Die in diesem Fall in Abhängigkeit von der Zellstromdichte gebildeten Wasserkonzentrationsprofile in einer sulfonierten PEEKK-Membran wurden in dieser Arbeit mit Finite-Differenzen-Simulationen (für  $T = 300$  K und typische experimentelle Parameter) berechnet. Es ergibt sich qualitativ bei einem  $k^k$ -Wert, der um einen Faktor 1,7 größer als der Idealwert gemäß Gl. 6.14 ist, ein zweiteiliges Wasserkonzentrationsprofil: In der Nähe der Kathode ist in einem Bereich mit hoher  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration der Gesamtdruckgradient die treibende Kraft für den Wasserrücktransport zur Anode, in der Nähe der Anode ist dagegen ein deutlicher  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationsgradient gegeben, der in diesem Bereich die wesentliche treibende Kraft für den Wasserrücktransport ist. Da in sulfoniertem PEEKK die Protonenleitfähigkeit bei kleinen Was-



sergehalten stärker absinkt als in Nafion, kann eine nicht optimierte Membranbefeuchtung bei einer sulfonierten PEEKK-Membran leichter zu einem erhöhten Membranwiderstand führen.

Um die relativ geringe Protonenleitfähigkeit von sulfonierten PEEKK-Membranen bei niedrigen Wassergehalten ( $n < 10$ ) zu verbessern, könnte versucht werden, den  $pK_S$ -Wert der Sulfonsäuregruppe durch zusätzliche (elektronenziehende) Substituenten am PEEKK-Rückgrat zu verringern, damit (wie bei der Supersäure Nafion) ein hoher Dissoziationsgrad der Sulfonsäuregruppen auch noch für kleine  $n$ -Werte erreicht wird.

Für die weitere Material-Optimierung polyaromatischer PEM wäre eine stabile Vernetzung des Polymerrückgrats wünschenswert, um die Glastemperatur, ab der eine sehr starke Quellung der PEM in flüssigem  $H_2O$  auftritt (für 65 % sulfoniertes PEEKK ca. 80 °C), deutlich zu erhöhen. Eine ionische Vernetzung erhält man in Säure-Base-Blends, die z. B. durch Mischung eines hochsulfonierten Polyetherketons mit einem Anteil Polybenzimidazol (PBI), der zu einer teilweisen Neutralisierung der Sulfonsäuregruppen führt, hergestellt werden können. Es wird so bei ähnlichen Protonenleitfähigkeiten wie in homogenen sulfonierten PEEKK-Membranen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ermöglicht [111].

Für derartige Säure-Base-Blends wird eine im Vergleich zu Nafion deutlich verringerte Methanol-Permeation gefunden [112], was sehr positiv für den Einsatz dieser Membranen in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (engl. direct methanol fuel cell (DMFC)) ist, weil in dieser Anwendung der Methanol-Durchtritt zu einer deutlichen Reduzierung des Zellwirkungsgrades führen kann.

Allerdings wären für DMFC Temperaturen deutlich über 100 °C sinnvoll, um die Vergiftung des üblicherweise verwendeten Pt/Ru-Katalysators für mit dem in geringer Konzentration entstehenden Kohlenmonoxid zu vermeiden. Da in diesem Temperaturbereich Wasser nur in sehr geringen Mengen in den hier untersuchten PEM gehalten werden kann, wird nach alternativen Substanzen mit hohen Protonenleitfähigkeiten gesucht. Für in sulfonierte PEEKK-Membranen eingelagertes Imidazol konnte gezeigt werden, daß in diesem System ein sehr ähnliches Transportverhalten mit einem deutlichen Beitrag von Protonentransferprozessen vorliegt wie bei hydratisierten Membranen [62] (s. Abb. 7.1), wobei die Transportdaten gegenüber dem

Fall der hydratisierten PEM um ca. 70 K zu höheren Temperaturen verschoben sind (vgl. Abb. 2.4). Für die Anwendbarkeit in einer

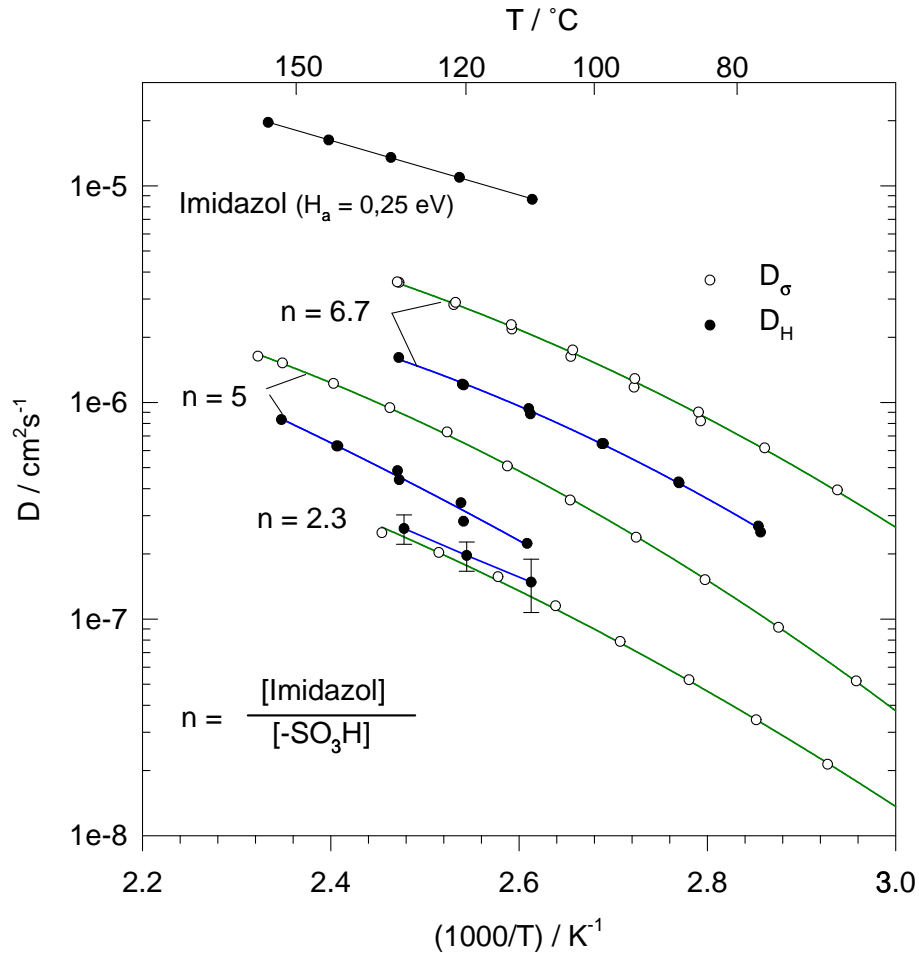


Abbildung 7.1: Leitfähigkeits- und gemittelte  $^1\text{H}$ -Diffusionskoeffizienten für sulfonierte PEEKK-Membranen mit absorbiertem Imidazol [62].

Brennstoffzelle müßte allerdings das Imidazol immobilisiert werden, ohne dabei jedoch die lokale Beweglichkeit und damit die Möglichkeit zum langreichweitigen Protonentransfer zu verlieren.

Die in dieser Arbeit verwendeten Techniken zur Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten und NMR-Relaxationszeiten sowie zur Strukturanalyse und zur Berechnung von Raumladungseffekten sind auch für die Charakterisierung und gezielte Entwicklung von solchen neuartigen protonenleitenden Materialien wichtige Hilfsmittel.

## 8 Mathematischer Anhang

### 8.1 Geometrie des Zylinderkanalgitters

Es wird hier das Volumen und die Oberfläche der Knotenpunkte für das verallgemeinerte Zylinderkanalgitter berechnet. Die verwendeten Knotenpunkte wurden in Kap. 4 als Schnittmenge eines Würfels mit der Kantenlänge  $2r$  und einer Kugel mit dem gleichen Schwerpunkt und dem Radius  $R = \sqrt{2}r$  definiert (s. Abb. 8.1).

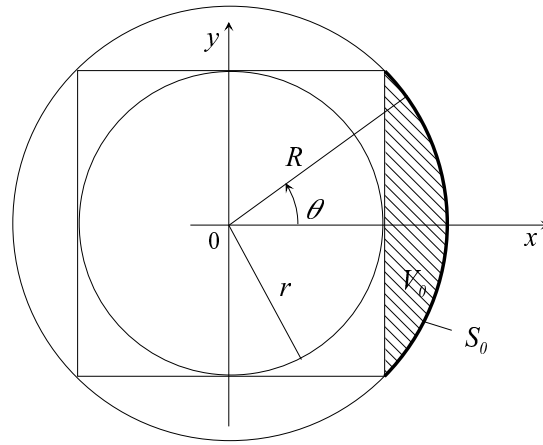


Abbildung 8.1: Skizze zur Berechnung der geometrischen Eigenschaften eines Knotenpunktes für das verallgemeinerte Zylinderkanalgitter.

Zur Bestimmung des Volumens  $V_{KP}$  des Knotenpunktes wird zunächst das Volumen  $V_0$ , das durch die auf der Ebene  $x = r$  liegende Schnittfläche von Würfel und Kugel und die Kugeloberfläche umschlossen ist (s. schraffierte Fläche in Abb. 8.1), berechnet:

$$\begin{aligned} V_0 &= \pi \int_{R/\sqrt{2}}^R dx (R^2 - x^2) = \pi R^2 \left( R - \frac{R}{\sqrt{2}} \right) - \pi \frac{1}{3} \left( R^3 - \frac{R^3}{2\sqrt{2}} \right) \\ &= \pi R^3 \left( \frac{2}{3} - \frac{5}{6\sqrt{2}} \right). \end{aligned} \quad (8.1)$$

Daraus ergibt sich das Volumen des Knotenpunktes als

$$\begin{aligned} V_{KP} &= \frac{4}{3} \pi R^3 - 6\pi R^3 \left( \frac{2}{3} - \frac{5}{6\sqrt{2}} \right) = \pi R^3 \left( \frac{5}{2} \sqrt{2} - \frac{8}{3} \right) \\ &= 2\pi \left( 5 - \frac{8}{3} \sqrt{2} \right) r^3. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Zur Bestimmung der Oberfläche  $S_{KP}$  des Knotenpunktes wird zunächst (unter Verwendung von Kugelkoordinaten) die Fläche  $S_0$ , die als der Teil der Kugeloberfläche im Halbraum  $x > r$  definiert ist (s. dicke Linie in Abb. 8.1), berechnet:

$$S_0 = 2\pi R^2 \int_0^{\pi/4} d\theta \sin \theta = -2\pi R^2 \int_1^{\sqrt{2}/2} d(\cos \theta) = \pi R^2 (2 - \sqrt{2}). \quad (8.3)$$

Daraus ergibt sich die Oberfläche des Knotenpunktes als

$$\begin{aligned} S_{KP} &= 4\pi R^2 - 6\pi R^2 (2 - \sqrt{2}) + 6\pi (R/\sqrt{2})^2 = \pi R^2 (6\sqrt{2} - 5) \\ &= 2\pi (6\sqrt{2} - 5)r^2. \end{aligned} \quad (8.4)$$

## 8.2 Optimierte H<sub>2</sub>O-Mitführungskoeffizienten $K_{h/o}$

Die Herleitung von Gl. 6.14 zur Berechnung von optimierten H<sub>2</sub>O-Mitführungskoeffizienten  $K_{h/o}$  wird an dieser Stelle im Detail beschrieben.

Ausgangspunkt ist die bereits in Kap. 6 im Fall der vollständigen Membranhydratisierung verwendete Gleichung für die verschiedenen Druckdifferenzen (vgl. Abb. 6.1):

$$p_o - p_h = \Delta p^a + \Delta p^M + \Delta p^k \quad (8.5)$$

Durch Einsetzen von den Gleichungen 2.6 und 6.10 sowie  $\Delta\mu_{H_2O} = \Delta p V_{H_2O}^{mol}$  erhält man daraus:

$$p_o - p_h = \Delta p^a + \frac{d_q^M (-j_{H_2O}^M + K_{drag}(n_q)j_{H+})}{L'_{22} V_{H_2O}^{mol}} - \frac{j_{H_2O}^k - K_o j_o}{k^k V_{H_2O}^{mol}}, \quad (8.6)$$

wobei  $L'_{22} = \frac{D_{H_2O}(n_q)}{RT} [H_2O](n_q) - \frac{K_{drag}^2(n_q)\sigma(n_q)}{F^2}$  verwendet wurde. Unter Verwendung von  $j_{H_2O}^M = j_{H_2O}^a$ ,  $j_{H_2O}^k = j_{H_2O}^a + j_{H+}/2$  und Gl. 6.10 sowie  $j_h = j_{H+}/2$  und  $j_o = -j_{H+}/4$  folgt

$$\begin{aligned} p_o - p_h &= \Delta p^a + \frac{d_q^M (k^a \Delta p^a V_{H_2O}^{mol} - K_h j_h + K_{drag}(n_q)j_{H+})}{L'_{22} V_{H_2O}^{mol}} \\ &\quad - \frac{-k^a \Delta p^a V_{H_2O}^{mol} + K_h j_h + \frac{1}{2}j_{H+} - K_o j_o}{k^k V_{H_2O}^{mol}} \\ &= \Delta p^a \left( 1 + \frac{d_q^M k^a}{L'_{22}} + \frac{k^a}{k^k} \right) + \left\{ \frac{d_q^M K_{drag}(n_q)}{L'_{22}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2k^k} - \left( \frac{d_q^M}{2L'_{22}} + \frac{1}{2k^k} + \frac{K_o}{4K_h k^k} \right) K_h \right\} \frac{j_{H+}}{V_{H_2O}^{mol}}. \quad (8.7) \end{aligned}$$

Für ein festes Verhältnis  $Q_K = K_o/K_h$  liefert Auflösen nach  $K_h$ :

$$K_h = \frac{\frac{d_q^M K_{drag}(n_q)}{L'_{22}} - \frac{1}{2k^k} - \frac{V_{H_2O}^{mol}}{j_{H+}} ((p_o - p_h) - \Delta p^a (1 + \frac{d_q^M k^a}{L'_{22}} + \frac{k^a}{k^k}))}{\frac{d_q^M}{2L'_{22}} + \frac{Q_K + 2}{4k^k}} \quad (8.8)$$

und  $K_o = Q_K \cdot K_h$ . Mit  $Q_K = 1$  ergibt sich Gl. 6.14.

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzungen:

BPP	Bloembergen, Purcell und Pound
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. direct methanol fuel cell)
ENMR	elektrophoretische Kernspinresonanz (engl. electrophoretic NMR)
FEM	Finite-Elemente-Methode
FID	freier Induktionszerfall (engl.: free induction decay)
HF	Hochfrequenz
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz (engl.: nuclear magnetic resonance)
PEEKK	Poly(Ether-Ether-Keto-Keto)
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran(en)
PFG	gepulster Magnetfeldgradient (engl.: pulsed field Gradient)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RMCA	umgekehrter Monte-Carlo-Ansatz (engl.: reverse Monte Carlo approach)
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (engl.: small angle X-ray scattering)
sulf.	sulfoniert
QKG	Quadratkanalgitter
VQKG	verallgemeinertes Quadratkanalgitter
VZKG	verallgemeinertes Zylinderkanalgitter
w. E.	willkürliche Einheiten

## Symbole:

$[X]$	molare Konzentration der Spezies X
$[X]_i$	molare Konzentration der Spezies X im $i$ -ten Schichtelement
$\nabla$	Gradient
$a, b, c$	Anpassungsparameter für die SAXS-Intensitäten
$a$	Kanalbreite quadratischer Kanäle
$A$	Anpassungsparameter für die $T_1$ -Messung
$A$	Querschnittsfläche der Probe

$A_{SO_3H}$	innere Grenzfläche pro Sulfonsäuregruppe
$\mathbf{b}$	Vektor mit Randbedingungen für FEM-Rechnungen
$B_0$	statisches Magnetfeld
$B_1$	Amplitude des magnetischen Hochfrequenzfelds
$c_0$	molare Konzentration von $H_3O^+$ bzw. $OH^-$ in Wasser
$c_{max}$	molare $H_2O$ -Konzentration in flüssigem $H_2O$
$C_{Probe}$	Wärmekapazität der Probe
$C_R$	numerischer Faktor zur Berechnung von $\Phi_R$
$d$	Gitterebenenabstand
$d_q$	Dicke eines Schichtelements im gequollenen Zustand
$d_q^M$	Dicke der Membran im gequollenen Zustand
$d_0$	Dicke eines Schichtelements im trockenen Zustand
$d_0^M$	Dicke der Membran im trockenen Zustand
$d_p$	Abstand der hydratisierten Protonen
$d_{SO_3H}$	nächster Nachbarabstand von zwei Sulfonsäuregruppen
$d_{SO_3H}^y$	nächster Nachbarabstand von zwei Sulfonsäuregruppen in $y$ -Richtung
$d_{SO_3H}^z$	nächster Nachbarabstand von zwei Sulfonsäuregruppen in $z$ -Richtung
$d_{Kanal}$	Kanaldurchmesser
$d_{Kugel}$	Kugeldurchmesser
$d_{Polymer}$	halbe Schichtdicke des Polymer-Schicht
$d_{Wasser}$	halbe Schichtdicke des Wasser-Schicht
$\mathcal{D}$	Funktionaloperator in der FEM-Differentialgleichung
$\mathcal{D}_i$	linearisierter Funktionaloperator am $i$ -ten Knotenpunkt
$\mathbf{D}$	dielektrische Verschiebungsstromdichte
$D$	Selbstdiffusionskoeffizient
$D_{^1H}$	$^1H$ -Selbstdiffusionskoeffizient
$D_{H_2O}$	Wassertransportkoeffizient
$D_\sigma$	$H^+$ -Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient
$e$	Elementarladung
$\mathbf{E}$	elektrisches Feld
$f$	Testfunktion
$f_{KP}^S$	konstanter Faktor in $S_{KP}$
$f_{KP}^V$	konstanter Faktor in $V_{KP}$
$F$	Faraday-Konstante
$g$	gepulster Magnetfeldgradient
$g_{opt}$	optimaler gepulster Magnetfeldgradient für ENMR
$g_0$	Hintergrundgradient

$G(t)$	Magnetfeldgradient als Funktion der Zeit $t$
$\Delta_r G$	molare freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_r G^0$	molare freie Standardreaktionsenthalpie
$h$	Anteil molekularer Sprungprozesse an der Protonenbeweglichkeit
$\Delta_r H$	molare Reaktionsenthalpie
$i_{H^+}$	protonischer Ladungsfluß
$I$	Kernspin
$I$	Zellstromdichte
$I(G)$	Doppelintegral für die PFG-NMR-Auswertung
$I_{hom}$	Protonenstrom bei homogener Verteilung der Protonen
$I_{inhom}$	Protonenstrom bei inhomogener Verteilung der Protonen
$I_{Probe}$	Protonenstrom durch die Probe
$I_{max}$	max. Protonenstrom durch die Probe
$I(q)$	Streuintensität
$j_X$	molarer Fluß der Spezies X
$j_{H_2O,i}$	molarer Wasserfluß an der $i$ -ten Grenzfläche
$j_{H_2O}^{a/k}$	molarer Wasserfluß an der Anode bzw. Kathode
$j_{H_2O}^M$	molarer Wasserfluß in der Membran
$j_{H_2O}^V$	H <sub>2</sub> O-Volumenfluß
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$k_g^{a/k}$	Permeabilität der Anode bzw. Kathode für gasförmiges H <sub>2</sub> O
$k_l^{a/k}$	Permeabilität der Anode bzw. Kathode für flüssiges H <sub>2</sub> O
$k^{a/k}$	Permeabilität der Anode bzw. Kathode für gasförmiges und flüssiges H <sub>2</sub> O
$K(t)$	Autokorrelationsfunktion
$K_{drag}$	elektroosmotischer Mitführungskoeffizient (engl.: electro-osmotic drag coefficient)
$K_{drag}^{lokal}$	lokaler elektroosmotischer Mitführungskoeffizient
$K_g^{h/o}$	Mitführungskoeffizient für gasförmiges H <sub>2</sub> O im H <sub>2</sub> - bzw. O <sub>2</sub> -Fluß durch die Gasdiffusionselektrode
$K_g^{h/o}$	Mitführungskoeffizient für flüssiges H <sub>2</sub> O im H <sub>2</sub> - bzw. O <sub>2</sub> -Fluß durch die Gasdiffusionselektrode
$K_{h/o}$	Mitführungskoeffizient für flüssiges und gasförmiges H <sub>2</sub> O im H <sub>2</sub> - bzw. O <sub>2</sub> -Fluß durch die Gasdiffusionselektrode
$l$	Probenlänge
$L_{ij}$	Elemente der Onsager-Matrix



$m_{Ion}$	Masse der Ionermembran
$M_{ij}$	Elemente der Matrix $M$ für die FEM-Rechnungen
$M_{Ion}$	Äquivalentgewicht: Molmasse des Ionomers pro Sulfonsäuregruppe
$m_{H_2O}$	Masse des in der Ionermembran absorbierten Wassers
$m_R$	Wassermasse, deren Magnetisierung der mittleren Rauschamplitude entspricht
$M_{H_2O}$	Molmasse von Wasser
$M$	Magnetisierung
$M_R$	Betrag von Magnetisierung + Rauschen
$n$	Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe
$n_{hydrat}$	Anzahl der Wassermoleküle in der Hydratationshülle dissozierter Ionen
$n_i$	$n$ -Wert im $i$ -ten Schichtelement
$n_q$	bei der Vorbehandlung der Membran eingestellter $n$ -Wert
$n_{Tau}$	maximaler $n$ -Wert im Gleichgewicht mit gasförmigem Wasser
$p$	Gesamtdruck
$p^0$	Standardgesamtdruck = 1 bar
$p_i$	Gesamtdruck im $i$ -ten Schichtelement
$p_{h/o}$	Gasdruck an der Anode (Wasserstoff) bzw. Kathode (Sauerstoff oder Luft)
$p_{min}$	minimaler Gesamtdruck in der PEM
$p_{H_2O}$	Wasserpartialdruck
$p_{H_2O}^0$	Sättigungswasserpartialdruck
$\Delta p^{a/k}$	Gesamtdruckdifferenz zwischen Gasraum und Membran an der Anode bzw. Kathode
$\Delta p^M$	Gesamtdruckdifferenz in der Membran zwischen Kathode und Anode
$P_h$	hydrodynamische Permeabilität
$q$	Betrag des Streuvektors
$q_M$	Quellung der Membran
$Q$	Streuinvariante
$Q$	ohmsche Wärme pro ENMR-Strompuls
$\mathbf{r}_i$	Knotenpunkte für FEM-Rechnungen
$r$	Radius
$r_{Bjerrum}$	Bjerrum-Abstand
$r_p$	Radius eines hydratisierten Protons
$r_{Kanal}, R$	Kanalradius
$r_{Kugel}$	Kugelradius

$R$	ideale Gaskonstante
$R$	Rauschen bei NMR-Experimenten
$S$	innere Grenzfläche zwischen Wasser und Polymer
$S_{KP}$	Oberfläche der Kreuzungspunkte im VZKG-Modell
$(S/N)_{\Delta\phi_0}$	Signal-Rausch-Verhältnis der Phasenverschiebung für $K_{drag}=0$
$\Delta_r S$	molare Reaktionsentropie
$t$	Zeit
$t_1, t_2, t_3, t_4$	Zeitkonstanten
$t_{vor}$	zeitliche Länge des ENMR-Strompulses vor dem $90^\circ$ -Puls
$t_{nach}$	zeitliche Länge des ENMR-Strompulses nach dem Spin-Echo
$T$	Temperatur
$\Delta T_{max}$	maximale Temperaturerhöhung pro ENMR-Strompuls
$T_1$	longitudinale (Spin-Gitter-)Relaxationszeit
$T_2$	homogene transversale (Spin-Spin-)Relaxationszeit
$T_2^*$	inhomogene transversale (Spin-Spin-)Relaxationszeit
$T_h$	hohes Temperaturniveau
$T_n$	niedriges Temperaturniveau
$U$	Zellspannung
$U_0$	theoretisch erreichbare Zellspannung
$v$	Driftgeschwindigkeit der Protonen
$v_0$	theoretische Driftgeschwindigkeit der Protonen für $K_{drag}=0$
$v_p$	Driftgeschwindigkeit der hydratisierten Protonen
$\bar{v}_{H_2O}$	mittlere Geschwindigkeit der Wassermoleküle außerhalb der Hydratationshüllen der Protonen
$V$	Volumen
$V_{H_2O}$	Wasservolumen pro Sulfonsäuregruppe
$V_{H_2O}(t)$	pro Zeit $t$ fließendes Wasservolumen
$V_{H_2O}^{mol}$	Molvolumen von $H_2O$
$V_{Ion}$	Volumen pro Sulfonsäuregruppe im trockenen Ionomer
$V_{Ion}^{mol}$	Volumen des trockenen Ionomers pro 1 mol Sulfonsäuregruppen
$V_{KP}$	Volumen der Kreuzungspunkte im VZKG-Modell
$w$	Wirkungsgrad
$w_C$	Carnot-Wirkungsgrad
$W$	Faktor für die Auswertung der PFG-NMR-Messung
$x, y, z$	kartesische Koordinaten
$x$	Anzahl der Kanäle pro Einheitszelle im Kanalgitter
$\Delta x_i$	Dicke des $i$ -ten Schichtelements

$z$	Richtung des $B_0$ -Feldes
$Z$	Verhältnis von elektrostatischer und thermischer Energie
$Z_i$	Wert für $Z$ am $i$ -ten Knotenpunkt
$Z_{SO_3^-}$	Wert für $Z$ an der $SO_3^-$ -Gruppe
$\alpha_i$	Polynome 2. Ordnung für FEM-Rechnungen
$\beta$	Parameter für hydrodynamische Rechnung
$\gamma$	gyromagnetisches Verhältnis
$\Gamma_1$	longitudinale Relaxationsrate
$\Gamma_2$	transversale Relaxationsrate
$\Gamma_{diff}$	Rate für diffusive Sprungprozesse der hydratisierten Protonen
$\Gamma_{trans}$	Rate für Protonentransferprozesse
$\delta$	Länge der Magnetfeldgradientenpulse
$\Delta$	Abstand der Magnetfeldgradientenpulse
$\eta$	Viskosität
$\eta$	Überspannung
$\varepsilon$	dielektrische Konstante bzw. dielektrische Funktion
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\varepsilon_{pol}$	Anteil molekularer Polarisation von $\varepsilon$
$\kappa_n$	Proportionalitätskonstante für lokalen Gesamtdruck ( $n < n_q$ )
$\kappa_{qM}$	Proportionalitätskonstante für $q_M$ -abhängigen Gesamtdruck
$\kappa_{H_2O}$	Proportionalitätskonstante für lokalen Gesamtdruck ( $n > n_q$ )
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda$	Parameter für hydrodynamische Rechnung
$\lambda_D$	Debye-Länge
$\mu_X$	chemisches Potential der Spezies X
$\mu_{H_2O}^0 _{p^0}$	chemisches Potential von Wasser bei $T=300$ K und $p=1$ bar
$\mu_{H_2O}^{h/o}$	chemisches Potential von Wasser im Gasverteiler auf der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffseite
$\Delta\mu_{H_2O}^{a/k}$	Differenz des chemischen Potential von Wasser an der Anode bzw. Kathode
$\tilde{\mu}_X$	elektrochemisches Potential der Spezies X
$\xi$	Schichtdicke unbeweglicher Wassermoleküle
$\Phi$	elektrostatisches Potential
$\Phi_a$	äußeres elektrostatisches Potential
$\Phi_R$	Rauschen der Phase
$\Phi_X$	experimentelle Ungenauigkeit der Phase

$\Delta\Phi$	Phasenverschiebung des Spin-Echos
$\Delta\Phi_{exp}$	experimentell bestimmte Phasenverschiebung des Spin-Echos
$\Delta\Phi_0$	theoretische Phasenverschiebung des Spin-Echos für $K_{drag}=0$
$\phi_w$	Wasservolumenanteil
$\phi_{w,i}$	Wasservolumenanteil im $i$ -ten Schichtelement
$\rho$	Ladungsdichte
$\sigma$	Protonenleitfähigkeit
$\sigma_{hom}$	Protonenleitfähigkeit bei homogener Verteilung der Protonen
$2\theta$	Streuwinkel
$\tau$	Zeit zwischen $90^\circ$ - und $180^\circ$ -Puls
$\tau_{opt}$	optimale Zeit $\tau$ für ENMR
$\tau_1$	Zeitkonstante
$\tau_c$	Korrelationszeit
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega_L$	Larmorfrequenz
$\Omega$	Integrationsgebiet

## Literatur

- [1] K. Ledjeff, Brennstoffzellen - Ein Überblick, in *Brennstoffzellen*, Hrsg. K. Ledjeff, C. F. Müller Verlag, Heidelberg (1995)
- [2] W. Tillmetz, G. Hornburg, G. Dietrich, Polymermembran-Brennstoffzellen-Systeme, in *Brennstoffzellen*, Hrsg. K. Ledjeff, C. F. Müller Verlag, Heidelberg (1995)
- [3] M. S. Vreeke, D. T. Mah und C. M. Doyle, Report of the Electrolytic Industries for the Year 1997, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3668 (1998)
- [4] C. Gavach und G. Pourcelly, a) Perfluorinated membranes, S. 294, b) Applications of perfluorinated proton conductors (Nafions), S. 487, in *Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices*, Hrsg. Ph. Colomban, Cambridge University Press, Cambridge (1992)
- [5] F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas und G. G. Scherer, Study of Radiation-Grafted FEP-g-Polystyrene Membranes as Polymer Electrolytes in Fuel Cells, *Electrochimica Acta* **40**, 345 (1995)
- [6] K. D. Kreuer, T. Dippel und J. Maier, Membrane Materials for PEM-fuel-cells: A Microstructural Approach, *Proc. Electrochem. Soc.* **95-23** (*Proton Conducting Fuel Cells*), 241 (1995)
- [7] K. D. Kreuer, On the development of proton conducting materials for technological applications, *Solid State Ionics* **97**, 1 (1997). Die in dieser Arbeit verwendeten Leitfähigkeitsdaten für 62 % sulfoniertes PEEKK sowie die Aktivierungsenthalpien für  $D_\sigma$  in Nafion 117 bei den beiden höchsten Wassergehalten ( $n = 14$  und  $n = 16$ ) wurden aus neueren Meßreihen entnommen, unveröffentlichte Mitteilungen von K. D. Kreuer und A. Fuchs (1999).
- [8] C. A. Linkous, Development of Solid Polymer Electrolytes for Water Electrolysis at Intermediate Temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* **18**, 641 (1993)
- [9] M. Casagrande, Strukturelle Charakterisierung von Modellmembranen für die Anwendung als Ionenleiter, Diplomarbeit, Universität Darmstadt (1995)

- [10] K. D. Kreuer, Protonenleiter: Von Modellsystemen zu neuen Materialien für technologische Anwendungen, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart (1998)
- [11] G. Bender, Transportmechanismen und Wasserhaushalt einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle, 2. Semesterarbeit, Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart (1998)
- [12] G. Bender, Fuel Cell Application of Poly Ether Ether Ketone: Electrochemical Reaction Kinetics and Dielectric Constant, Diplomarbeit, Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart (1999)
- [13] A. B. LaConti, A. R. Fragala und J. R. Boyack, Solid Polymer Electrolyte Electrochemical Cells: Electrode and other Materials Considerations, in *Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, Hrsg. J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan and F. G. Will, PV 77-6, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Princeton, NJ, S. 354 (1977)
- [14] T. A. Zawodzinski, Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Spinger und S. Gottesfeld, Water Uptake by and Transport through Nafion 117 Membranes, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1041 (1993)
- [15] T. F. Fuller und J. Newman, Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 1332 (1992)
- [16] T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio und S. Gottesfeld, The Water Content Dependence of Electro-osmotic Drag in Proton-conducting Polymer Electrolytes, *Electrochimica Acta* **40**, 297 (1995)
- [17] G. Xie und T. Okada, Water Transport Behavior in Nafion 117 Membranes, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3057 (1997)
- [18] X. Ren, W. Henderson und S. Gottesfeld, Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L267 (1997)

- [19] M. Holz, Electrophoretic NMR, Chem. Soc. Rev. **23**, 165 (1994)
- [20] B. R. Breslau, I. F. Miller, A Hydrodynamic Model for Electroosmosis, Ind. Eng. Chem. Fundam. **10**, 554 (1971)
- [21] T. D. Gierke, G. E. Munn und F. C. Wilson, The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle-X-Ray Studies, J. Phys. France **19**, 1687 (1981)
- [22] G. Gebel und J. Lambard, Small-Angle Scattering Study of Water Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes, Macromolecules **30**, 7914, 1997
- [23] G. Porod, Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen, 1. Teil, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951)
- [24] G. A. Olah, G. K. S. Prakash und J. Sommer, *Superacids*, John Wiley & Sons, USA (1985)
- [25] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg Verlag, Braunschweig (1996)
- [26] A. G. Guzman-Garcia, P. N. Pintauro, M. W. Verbrugge, R. F. Hill, Development of a Space-Charge Transport Model for Ion-Exchange Membranes, AIChE J. **36**, 1061 (1990)
- [27] H. Goering, H.-G. Roos und L. Tobiska, *Finite-Element-Methode*, 3. Auflage, Akademie Verlag, Berlin (1993)
- [28] J. Fleig, Mikrokontakte an Ionenleitern: Lokale Leitfähigkeiten und Potentialverteilungen, Dissertation, Universität Tübingen (1995)
- [29] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski und S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, J. Electrochem. Soc. **138**, 2334 (1991)
- [30] T. F. Fuller und J. Newman, Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. **140**, 1218 (1993)

- [31] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrandt und G. Eigenberger, Dynamic Modelling and Simulation of a Polymer Membrane Fuel Cell Including Mass Transport Limitation, *Int. J. Hydrogen Energy* **23**, 213 (1998)
- [32] D. M. Bernardi und M. W. Verbrugge, A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2477 (1992)
- [33] J. Mosig, Dreidimensionale mathematische Modellierung einer Brennstoffzelle mit Protonen-Austausch-Membranen (PEMFC), Dissertation, RWTH Aachen (1998)
- [34] Hoechst AG / Aventis Research & Technologies GmbH, unveröffentlichte Mitteilung
- [35] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, deutsche Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987)
- [36] C. E. Mortimer, *Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987)
- [37] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion: Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*, in Vorbereitung
- [38] C. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*, 17. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [39] K. D. Kreuer und J. Maier, Physikalisch-chemische Aspekte von Festelektrolyt-Brennstoffzellen, *Spektrum der Wissenschaft* Juli 1995, S. 92
- [40] M. Waidhas, unveröffentlichte Mitteilung
- [41] T. R. Ralph, G. A. Hards, J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre und M. C. Johnson, Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3845 (1997)
- [42] P. Haase, *Fortschritte der physikalischen Chemie 8: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Steinkopf Verlag, Darmstadt (1963)



- [43] S. R. de Groot, *Thermodynamik irreversibler Prozesse*, Hochschultaschenbücherverlag, Mannheim (1960)
- [44] E. Riande, Transport Phenomena in Ion-Exchange Membranes, in *Physics of Electrolytes*, Hrsg. J. Hladik, Academic Press, London, S. 401 (1972)
- [45] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Series in Solid-State Sciences **1**, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1996)
- [46] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, San Diego (1994)
- [47] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948)
- [48] R. C. T. Slade, A. Hardwick und P. G. Dickens, Investigation of H<sup>+</sup> motion in Nafion film by pulsed <sup>1</sup>H NMR and A. C. conductivity measurements, *Solid State Ionics* **9-10**, 1093 (1983)
- [49] E. Fukushima und S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1981)
- [50] G. Majer, Untersuchung der Wasserstoffdiffusion von in Tantal mit Hilfe der Kernspinresonanz, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1985)
- [51] R. F. Karlicek und I. J. Lowe, A modified pulsed gradient technique for measuring diffusion in the presence of large background gradients, *J. Magn. Reson.* **37**, 75 (1980)
- [52] M. I. Hrovat und C. G. Wade, NMR Pulsed-Gradient Diffusion Measurements. I. Spin-Echo Stability and Gradient Calibration, *J. Magn. Res* **44**, 62 (1981)
- [53] E. O. Stejskal und J. E. Tanner, Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient, *J. Chem. Phys.* **42**, 288 (1965)
- [54] M. H. Spaeth, Untersuchungen zur Protonenleitfähigkeit und -diffusion in den Alkalimetallhydroxiden NaOH, KOH, RbOH und CsOH, Dissertation, Universität Stuttgart (1997)

- [55] T. Dippel, Zur Kenntnis der Protonenleitfähigkeit in wasserhaltigen Systemen, Dissertation, Universität Stuttgart (1991)
- [56] T. Dippel, K. D. Kreuer, M. Hampele und A. Rabenau, Recent developments on the pulsed field gradient NMR technique for self diffusion coefficient measurements on various nuclei, in *25th Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena*, Hrsg. M. Mehring, J. U. von Schütz und H. C. Wolf, Springer-Verlag, Berlin, S. 424 (1990)
- [57] U. Kaess, Kernspinresonanzuntersuchungen der Wasserstoffdiffusion in Metall-Wasserstoff-Systemen mit der Methode der gepulsten Feldgradienten, Dissertation, Universität Stuttgart (1998)
- [58] K. D. Kreuer, T. Dippel, Y. M. Baikov und J. Maier, Water Solubility, Proton and Oxygen Diffusion in Acceptor Doped BaCeO<sub>3</sub>: A Single Crystal Analysis, *Solid State Ionics* **86-88**, 613 (1996)
- [59] K. D. Kreuer, W. Münch, M. Ise, T. He, A. Fuchs, U. Traub und J. Maier, Defect Interactions in Proton Conducting Perovskite-type Oxides, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1344 (1997)
- [60] M. Spaeth, K. D. Kreuer, T. Dippel und J. Maier, Proton Transport Phenomena in Pure Alkaline Metal Hydroxides, *Solid State Ionics* **97**, 291 (1997)
- [61] K. D. Kreuer, T. Dippel, W. Meyer und J. Maier, NAFION<sup>®</sup> Membranes: Molecular Diffusion, Proton Conductivity and Proton Conduction Mechanism, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **293**, 273 (1993)
- [62] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth und J. Maier, Imidazole and Pyrazole-based Proton Conducting Polymers and Liquids, *Electrochim. Acta* **43**, 1281 (1998)
- [63] A. Bozkurt, W. H. Meyer, G. Wegner, M. Ise und K. D. Kreuer, Proton conducting polymer electrolyte based on H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Solid State Ionics* **125** (Proc. SSPC-9), 225 (1999)

- [64] V. Freger, E. Korin, J. Wisniak, E. Korngold, M. Ise und K. D. Kreuer, Diffusion of Water and Ethanol in Ion-Exchange Membranes: Limits of the Geometric Approach, *J. Membrane Science* **160**, 213 (1999)
- [65] M. Holz und J. Radwan, Nuclear Magnetic Resonance as a New Method for the Detection of Moving Boundaries in Transference Number Measurements, *Z. Phys. Chem. N. F.* **125**, 49 (1981)
- [66] C. S. Johnson, Jr. und Q. He, Electrophoretic Nuclear Magnetic Resonance, *Adv. Magn. Reson.* **13**, 131 (1989)
- [67] M. Ise, K. D. Kreuer und J. Maier, Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study, *Solid State Ionics* **125** (Proc. SSPC-9), 113 (1999)
- [68] Katalog *Technische Kunststoffe*, Ensinger GmbH & Co, Nufringen
- [69] J. Werner, *Numerische Mathematik 2*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1992)
- [70] A. Feinauer, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1990)
- [71] C. J. T. de Grotthuss, Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Ann. Chim.* **LVIII**, 54 (1806)
- [72] T. Dippel, K. D. Kreuer, Proton transport mechanism in concentrated aqueous solutions and solid hydrates of acids, *Solid State Ionics* **46**, 3 (1991)
- [73] O. Glatter und O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London (1982)
- [74] F. Franks, *Water: a comprehensive treatise*, Vol. 1, Plenum Press, New York (1972), S. 314
- [75] s. <http://www-hasyllab.desy.de/index.htm> und <http://www.desy.de/~meyeran/start.htm>
- [76] G. Gebel, unveröffentlichte Mitteilung
- [77] A. Meyer, unveröffentlichte Mitteilung

- [78] P. Sibani, R. van der Pas und J. C. Schön, The lid method for exhaustive exploration of metastable states complex systems, *Comput. Phys. Commun.* **116**, 17 (1999)
- [79] R. L. McGreevy und L. Pusztai, RMC modelling methods for polymers and polymer electrolytes: progress, problems and prospects, *Electrochimica Acta* **43**, 1349 (1998)
- [80] M. Fujimura, T. Hashimoto und H. Kawai, Small-Angle X-ray Scattering Study of Perfluorinated Ionomer Membranes. 2. Models for Ionic Scattering Maximum, *Macromolecules* **15**, 136 (1982)
- [81] F. Reinhardt und H. Soeder, *dtv-Atlas zur Mathematik*, Band 1, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 8. Auflage, (1990) S. 110
- [82] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London (1985)
- [83] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik und M. Parrinello, Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions in water, *J. Phys. Chem.* **99**, 5749 (1995)
- [84] T. Fließbach, *Elektrodynamik*, Spektrum Akademischer Verlag, 2. Auflage (1996), S. 333
- [85] Handbuch zum Programm Fluxexpert der Firma DT2i, Grenoble (1992)
- [86] F. Booth, The Dielectric Constant of Water and the Saturation Effect, *J. Chem. Phys.* **19**, 391 (1951)
- [87] C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill, New York (1955), S. 86
- [88] K. Rauscher, J. Voigt, I. Wilke und K.-T. Wilke, *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*, 8. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1961)
- [89] D. D. Perrin, B. D. Dempsey und E. P. Serjeant, *pK<sub>a</sub> Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman and Hall, London (1981), S. 4

- [90] *pK<sub>a</sub>* Database 4.0, Software der Firma Advanced Chemistry Development Inc. (Toronto), s. auch [http://www.acdlabs.com/products/phys\\_chem\\_lab/pka](http://www.acdlabs.com/products/phys_chem_lab/pka)
- [91] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 5. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- [92] S. J. Paddison, D. W. Reagor T. A. Zawodzinski, High Frequency Dielectric Studies of Hydrated Nafion<sup>®</sup>, *J. Electroanal. Chem.* **459**, 91 (1998)
- [93] H. Nirschl, *Mikrofluidmechanik - Numerische und experimentelle Untersuchungen zur Umströmung kleiner Körper*, Fortschrittsberichte VDI, Reihe 7, Nr. 248, VDI-Verlag, Düsseldorf (1994)
- [94] H. Wang und R. Skalak, Viscous flow in a cylindrical tube containing a line of spherical particles, *J. Fluid Mech.* **38**, 75 (1969)
- [95] PV-Wave, Version 6.21, Visual Numerics, Inc. (1998)
- [96] P. N. Sen, C. Scala and M. H. Cohen, A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads, *Geophysics* **46**, 781 (1980)
- [97] R. Hilfer, Transport and Relaxation Phenomena in Porous Media, *Adv. Chem. Phys.* **XCII**, 299 (1996)
- [98] F. D. Blum, S. Pickup und K. R. Foster, Solvent self-diffusion in polymer solutions, *J. Colloid Interface Sci.* **113**, 336 (1985)
- [99] V. P. Arkhipov, M. I. Emel'yanov, F. M. Samigullin und N. K. Gaisin, Study of the self-diffusion of water molecules in electrolyte solutions at pressures up to 2500 kg/cm<sup>2</sup>, *Zh. Strukt. Khim.* **19**, 824 (1978)
- [100] M. I. Emel'yanov und V. P. Yagodarov, Self-diffusion of water molecules in aqueous solutions of electrolytes. Hydration of Rb<sup>+</sup> ion, *Zh. Strukt. Khim.* **14**, 919 (1973)
- [101] M. Eikerling, A. A. Kornyshev und U. Stimming, Electrophysical Properties of Polymer Electrolyte Membranes: A Random Network Model, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10807 (1997)

- [102] A. Hermann, Wasserstoff in Lavesphasen / Wasserstoff in heterogenen Systemen, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
- [103] G. Eckold, Diffusion und quasielastische Neutronenstreuung, in *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, 27. IFF-Ferienkurs, KFA Jülich (1996)
- [104] F. Volino, M. Pineri, A. J. Dianoux und A. de Geyer, Water Mobility in a Water-Soaked Nafion<sup>®</sup> Membrane: A High-Resolution Neutron Quasielastic Study, *J. Polymer Science* **20**, 481 (1982)
- [105] X.-D. Din und E. E. Michaelides, Transport Processes of Water and Protons through Micropores, *AIChE Journal* **44**, 35 (1998)
- [106] M. Eikerling, Y. I. Kharkats, A. A. Kornyshev und Y. M. Volkovich, Phenomenological Theory of Electroosmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton Conducting Membranes, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2677 (1998)
- [107] D. Bevers, N. Wagner und M. von Bradke, Innovative production procedure for low cost PEFC electrodes and electrode/membrane structures, *Int. J. Hydrogen Energy* **23**, 57 (1998)
- [108] R. Mosdale, G. Gebel und M. Pineri, Water Profile Determination in a Running Fuel Cell using Small Angle Neutron Scattering, *J. Membrane Sci.* **118**, 269 (1996)
- [109] F. N. Büchi, J. Huslage und G. G. Scherer, Determination of In-Situ Water Profiles in Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes, *PSI Annual Report 1997, Annex V*, 48 (1997)
- [110] R. J. Bellows, M. Y. Lin, M. Arif, A. K Thompson und D. Jacobson, Neutron Imaging Technique for In Situ Measurement of Water Transport Gradients within Nafion in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1099 (1999)
- [111] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier und T. Häring, Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells, *Solid State Ionics* **125** (Proc. SSPC-9), 243 (1999)

- [112] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich und E. Röchle, Proton Conducting Polymers with Reduced Methanol Permeation, *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 67 (1999)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben:

Zuerst danke ich Herrn Prof. Dr. J. Maier für die freundliche Aufnahme in seiner Abteilung am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, für die sehr guten Arbeitsmöglichkeiten und für sein stets motivierendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. M. Mehring danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Für die interessante Aufgabenstellung und für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. habil. Klaus-Dieter Kreuer bedanken.

Herrn Dr. habil. Günter Maier danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit bei den NMR-Experimenten im Max-Planck-Institut für Metallforschung. Ihm und allen weiteren Mitgliedern der NMR-Gruppe, insbesondere Frau Dr. Martina Spaeth, Herrn Dr. Adolf Feinauer, Herrn Dr. Markus Stoll, Herrn Dr. Udo Kaess, Herrn Dr. Frank von Bergen, Herrn Dr. Sivi Mihele-Blömer, Herrn Reinhard Vatter, Herrn Frank Kimmerle, Herrn Jürgen Gottwald und Herrn Ulrich Eberle danke ich für die vielen Hilfestellungen und die immer freundliche Arbeitsatmosphäre. Herrn Dr. Thomas Dippel danke ich für die ständige Bereitschaft zur telefonischen Seelsorge bei Fragen zum NMR-Spektrometer.

Herrn Plenert, dem Leiter Metallphysik-Werkstatt, und seinen Mitarbeiterinnen Frau Cornelia Seidl und Frau Sonja Mejedri danke sehr ich für die schwierige Herstellung des Probengefäßes für die ENMR-Messungen und weiterer NMR-Bauteile.

Bei Frau Annette Fuchs, Herrn Wilhelm Kussmaul, Herrn Uwe Traub, Herrn Udo Klock, Herrn Peter Senk und Frau Sofia Weiglein möchte ich mich für die sehr gute technische Unterstützung bedanken.

Weiterhin danke ich den Herren Sprater und Kammerlander sowie



ihren Mitarbeitern für die immer sehr schnelle und gute Herstellung von Glasteilen. Den Mitarbeitern der zentralen Werkstatt unter Leitung von Herrn Frey danke ich für die präzise Herstellung der SAXS-Probenhalter und der Bauteile für die Permeationszelle.

Meinem Arbeitszimmer-Mitbewohner Herrn Dr. habil. Norbert Nicoloso und allen weiteren Mitarbeitern der Abteilung Maier danke ich für zahlreiche hilfreiche Diskussionen und die angenehme Zusammenarbeit. Herrn Dr. Jürgen Fleig danke ich insbesondere für die Einführung in das Arbeiten mit der Finite-Elemente-Programm.

Auch vielen Mitarbeitern der Servicegruppen der Stuttgarter Max-Planck-Institute (Tieftemperaturservice, EDV, Bibliothek, Forscherbedarfslager, ...) danke ich - ohne hier alle einzeln nennen zu können - für ihre zuverlässige Hilfe.

Herrn Dr. Andreas Meyer, Herrn Ralf Döhrmann und Frau Inga Gurke sowie Herrn Dr. Gérard Gebel und Herrn Dr. Olivier Diat danke ich für die Unterstützung bei den SAXS-Experimenten am HASYLAB.

Für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit danke ich Herrn Ulrich Eberle, Herrn Frank Allmendinger, Herrn Dr. Herwig Requardt und Herrn Dr. Jürgen Fleig.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie der Firma Aventis Research & Technologies danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des BMBF-Projektes Nr. 0329567. Herrn Dr. Soczka-Guth von der Firma Aventis Research & Technologies und seinen Mitarbeitern danke ich insbesondere für die Bereitstellung der sulfonierten PEEKK-Membranen.

Schließlich möchte ich meinen Eltern für Ihre Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit herzlich danken.

## Lebenslauf

Name: Martin Ise  
 Geburtsdatum: 15. Juni 1970  
 Geburtsort: Chillán (Chile)  
 Eltern: Dr. Harald Ise und Gudrun Ise, geb. Pernice  
 Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schulausbildung:

1976 - 1980 Grundschule Bad Arolsen  
 1980 - 1989 Christian-Rauch-Gymnasium, Bad Arolsen

### Zivildienst:

Sept. 1989 - Okt. 1990 im Berufsbildungswerk Nordhessen,  
 Bad Arolsen

### Studium:

Okt. 1990 - Febr. 1996 Physik (Diplom) an der Universität Göttingen,  
 Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Teichler über  
 das Thema "Molekulardynamiksimulationen  
 für Wasserstoff in Niob mit klassischer und  
 quantenmechanischer Behandlung des Wasser-  
 stoffs"  
 April 1996 - Jan. 2000 Dissertation am Max-Planck-Institut für  
 Festkörperforschung, Stuttgart

### Berufstätigkeit:

ab Febr. 2000 Mitarbeiter der Firma Siemens AG, Erlangen