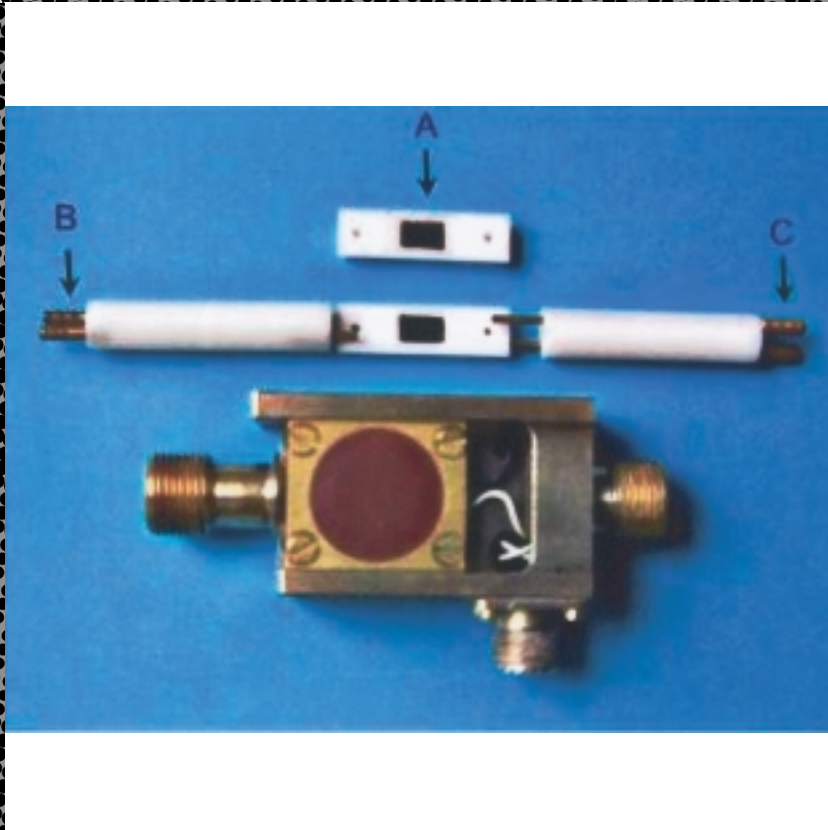


# Die protonenleitende Membran – Schlüsselkomponente einer Brennstoffzelle





Die Brennstoffzellentechnologie wird wohl eine der Schlüsseltechnologien dieses Jahrhunderts werden, da die Energieausnutzung von Brennstoffzellenaggregaten deutlich höher ist als der Wirkungsgrad von Verbrennungsmotoren. Mögliche Anwendungsfelder von Brennstoffzellen sind sowohl stationäre Einsätze in Blockkraftwerken als auch mobile Anwendungen als Energiequelle in Fahrzeugen wie Personen- und Lastkraftwagen, Bussen oder Schienenfahrzeugen und nicht zuletzt in mobilen Elektronikgeräten wie Funktelefonen oder Laptops.

Das Thema dieses Artikels ist die protonenleitende Membran, die die Schlüsselkomponente der Brennstoffzelle darstellt. Zunächst wird eine Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen gegeben, danach wird der derzeitige Stand der Forschung bei der Entwicklung von protonenleitenden Membranen für Membranbrennstoffzellen beschrieben.

### Übersicht der Brennstoffzellentypen

In der Brennstoffzelle (BZ) wird die chemische Energie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umgewandelt. Die Gleichung hierfür lautet [1]:

$$\Delta G^0 = v_e F U_0^0$$

Dabei ist  $\Delta G^0$  die freie Enthalpie der Brennstoffzellenreaktion,  $v_e$  die stöchiometrische Zahl der pro Formelumsatz umgesetzten Elektronen,  $F = 96500 \text{ As mol}^{-1}$  die Faradaykonstante und  $U_0^0$  die Gleichgewichtszellenspannung. Unter realen Betriebsbedingungen (Stromfluß!) wird jedoch die Zellspannung signifikant reduziert (Gleichung (2)):

$$U_{\text{Zelle}}(I) = U_0^0 - \eta_{\text{Anode}} - \eta_{\text{Kathode}} - IR$$

( $\eta_{\text{Anode}}$ ,  $\eta_{\text{Kathode}}$ : anodische und kathodische Überspannung,  $R$ : innerer elektrischer Widerstand der Zelle,  $IR$ : Ohm'scher Spannungsverlust bei Stromstärke  $I$ ).

### Charakteristika von Brennstoffzellen

- Hocheffiziente Umwandlung von chemischer in elektrische Energie („kalte Verbrennung“), wobei die Effizienz im Prinzip unabhängig von der Größe der BZ-Anlage ist.
- BZ arbeiten leise und sauber (werden  $H_2$  als Brennstoff und  $O_2$  als Oxidationsmittel verwendet, entsteht als Oxidationsprodukt nur Wasser!)
- BZ sind flexibel:
  - Verwendung verschiedenster Brennstoffe möglich
  - Unterschiedliche Baugrößen möglich (modulare Bauweise)
  - sowohl stationärer Betrieb (auf der Erde, auf (Schiffe) oder im (U-Boote) Meer, in Raumschiffen) als auch mobiler Betrieb möglich (Elektrotraktion, Stromversorgung von Laptops, Handys).

Bei der Brennstoffzelle fungiert die Kathode als Elektronensenke und die Anode als Elektronenquelle. Die Elektronen aus der Anodenreaktion fließen über den äußeren Stromkreis zur Kathode, wo sie an die Kathoden-Reaktanden abgegeben werden.

Emil Roduner / Jochen Kerres ■  
Die protonenleitende Membran – Schlüsselkomponente ■  
einer Brennstoffzelle ■

Die BZ-Reaktionsgleichungen bei der Verwendung von H<sub>2</sub> als Brennstoff und von O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel lauten bei saurem beziehungsweise alkalischem Elektrolyten:

	Saurer Elektrolyt	Alkalischer Elektrolyt
Anode	H <sub>2</sub> -> 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup> -> 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>
Kathode	½O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> -> H <sub>2</sub> O	½O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O -> 2OH <sup>-</sup>
Gesamt	H <sub>2</sub> + ½O <sub>2</sub> -> H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + ½O <sub>2</sub> -> H <sub>2</sub> O

Im folgenden sollen die wichtigsten Charakteristika der gebräuchlichsten BZ-Typen stichwortartig referiert werden (s. a. Übersicht in [2]).

### Stand der Forschung bei protonenleitenden Membranen für Brennstoffzellen

Die chemische und thermische Stabilität der protonenleitenden Membran als dem Kernstück von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen muß hohen Anforderungen genügen, da in der Membranbrennstoffzelle chemisch sehr aggressive Bedingungen herrschen: das Oxidationsmittel Sauerstoff, chemisch aktive Edelmetall-Katalysatoren, Bildung reaktiver Radikale

### Polymerelektrolytmembran (PEM)-BZ (PEFC)

<i>Temperatur-Arbeitsbereich:</i>	RT < T < 120°C
<i>Elektrolyt:</i>	Festpolymerelektrolyt (Ionenaustauscherpolymer, meist mit SO <sub>3</sub> H-Gruppen)
<i>Elektrodenreaktionen (für Direktmethanol-BZ):</i>	Anode: CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O -> 6H <sup>+</sup> + CO <sub>2</sub> + 6e <sup>-</sup> Kathode: ½O <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> -> 3H <sub>2</sub> O Gesamt: CH <sub>3</sub> OH + ½O <sub>2</sub> -> CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
<i>Ionenleitung:</i>	H <sup>+</sup>
<i>Trennung Elektrodenräume:</i>	Festpolymerelektrolyt-Membran
<i>Elektrokatalysatoren:</i>	Pt, Pt-Legierungen (in sehr kleinen Mengen)
<i>Brennstoffe:</i>	H <sub>2</sub> (direkt oder Reformat) Methanol (Direktmethanol-BZ (DMFC))
<i>Konstruktionswerkstoffe:</i>	Graphit, Edelstahl
<i>Vorteile:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polymerelektrolyt kann nicht aus System entweichen</li> <li>- Minimierung Korrosion</li> <li>- kann sehr kompakt gebaut werden</li> <li>- preiswerte Konstruktionswerkstoffe möglich</li> </ul>
<i>Nachteile:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bisher einziger kommerziell verfügbarer Polymerelektrolyt Nafion® sehr teuer</li> <li>- Pt-Katalysator sehr teuer</li> <li>- Gefahr der Membranaustrocknung (Versprödung, Absenkung Leitfähigkeit -&gt; ausgeklügeltes Wassermanagement erforderlich)</li> <li>- DMFC: zu hohe MeOH-Permeabilität der Membran führt zu deutlichen Spannungsverlusten</li> </ul>
<i>Anwendungen:</i>	Transport, Raumfahrt, Militär, Speichersysteme
<i>Realisierte Leistung:</i>	Kleinanlagen 10 W - 250 kW (modular)

### Alkalische BZ (AFC)

<i>Temperatur-Arbeitsbereich:</i>	T < 120°C
<i>Elektrolyt:</i>	35-50 Gew% KOH
<i>Ionenleitung:</i>	OH <sup>-</sup>
<i>Trennung Elektrodenräume:</i>	Diaphragma/poröse Membran
<i>Elektrokatalysatoren:</i>	Ni, Ag, Metalloide, Spinelle, Edelmetalle
<i>Brennstoffe:</i>	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<i>Konstruktionswerkstoffe:</i>	Graphit, Ni, rostfreier Stahl
<i>Vorteile:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kathodenleistung viel besser als bei sauren BZ</li> <li>- preiswerte Konstruktionsmaterialien und Katalysatoren</li> </ul>
<i>Nachteile:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elektrolyt reagiert mit CO<sub>2</sub> unter K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Bildung</li> <li>- Begrenzung der Zellenleistung</li> <li>- nur limitierte Anwendbarkeit bei Verwendung CO<sub>2</sub>-haltiger Brennstoffe</li> </ul>
<i>Anwendungen:</i>	Weltraum/Unterwasser/Militär/Speichersysteme
<i>Realisierte Leistung:</i>	Kleinanlagen 5-150 kW (modular)

### Phosphorsaure BZ (AFC)

<i>Temperatur-Arbeitsbereich:</i>	150°C < T < 220°C
<i>Elektrolyt:</i>	≈ 100%ige H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<i>Ionenleitung:</i>	H <sup>+</sup>
<i>Trennung Elektrodenräume:</i>	Diaphragma/poröse Membran (z.B. poröse SiC-PTFE Matrix)
<i>Elektrokatalysatoren:</i>	Pt, Pt-Legierungen (in sehr kleinen Mengen)
<i>Brennstoffe:</i>	Erdgas (reformiert), Kohlegas (reformiert)
<i>Konstruktionswerkstoffe:</i>	Graphit
<i>Vorteile:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elektrolyt chemisch sehr stabil</li> <li>- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kann sehr hochkonzentriert sein (nahe 100%), dann Partialdruck von H<sub>2</sub>O sehr klein -&gt; ausgeglichener H<sub>2</sub>O-Haushalt</li> <li>- Anodenleistung sehr hoch, auch bei 5% CO im Brenngas</li> </ul>
<i>Nachteile:</i>	Kathodenleistung sehr schlecht
<i>Anwendungen:</i>	Kraft-Wärme-Kopplung, dezentrale Stromversorgung
<i>Realisierte Leistung:</i>	Kleinanlagen/mittlere Anlagen 50 kW-11 MW

an den Elektroden, optional chemisch reaktive Brennstoffe wie Methanol und seine partiellen Oxidationsprodukte und Prozeßtemperaturen, die 100°C überschreiten können. In Abbildung 1 ist der prinzipielle Aufbau einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle gezeigt. Als polymere Elektrolyte kommen hauptsächlich Kationenaustauscher-Polymere mit protonenleitenden Sulfonsäuregruppen zur Anwendung. Es wäre zwar auch denkbar, OH<sup>-</sup>-leitende Polymere (wie zum Beispiel Anionenaustauscherpolymere mit quarternären Ammoniumgruppen) einzusetzen, jedoch gibt es bislang keine Anionenaustauscherpolymere, die unter Brennstoffzellenbedingungen ausreichend stabil sind.

Es wurden weltweit seit Jahrzehnten große Anstrengungen unternommen, chemisch stabile Polymerelektrolyte für Membranbrennstoffzellen zu entwickeln. Die wichtigsten dieser Entwicklungsarbeiten sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

### Perfluorierte Ionomere und ihre Composites

#### Homogene perfluorierte Ionomermembranen

Perfluorierte Ionomere bestehen aus einer Perfluoralkyl-Hauptkette und einer Perfluoralkylether-Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe an ihrem Ende. Die wichtigsten Membranen dieses Typs sind das DuPont-Produkt Nafion® [3] und die Dow®Membran von der Dow Chemical Corp.[4]. Diese perfluorierten Membranen weisen eine außerordentlich hohe chemische Stabilität auf: sie zeigten in H<sub>2</sub>-Brennstoffzellen Lebensdauern von bis zu 60.000 Stunden bei einer Betriebstemperatur von 80°C. Die hauptsächlichsten Nachteile dieser Membranen sind ihr hoher Preis (800 US\$ pro Quadratmeter - m<sup>2</sup> -) und der komplizierte Produktionsprozeß, welcher äußerst toxische Zwischenstufen beinhaltet.

#### Mikroverstärkte Compositemembranen

Die Firma Gore hat mikroverstärkte Membranen entwickelt, die aus einer mikroporösen, gereckten Teflon-Folie bestehen (Gore-Tex®), deren Poren mit einem perfluorierten, Nafionartigen Polymer gefüllt sind [6]. Durch die Gore-Tex-Stützstruktur wird die Membran gegenüber einer reinen Nafion-Membran me-

Molten Carbonate BZ (MCFC)	
Temperatur-Arbeitsbereich:	600<T<700°C
Elektrolyt:	Carbonat-Salzschnmelze (Mischung aus Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - und K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Schmelze in LiAlO <sub>2</sub> -Matrix)
Elektrodenreaktionen:	Kathode: ½O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> -> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Anode: CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> -> CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> Gesamt: ½O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> -> H <sub>2</sub> O
Ionenleitung:	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -Ionen
Trennung Elektrodenräume:	LiAlO <sub>2</sub> -Matrix
Elektrokatalysatoren:	Nickel, Nickel-Legierungen
Brennstoffe:	Brenngase mit integrierter CO <sub>2</sub> -Quelle (Reformate, Kohlegase, Biogas, Erdgas)
Konstruktionswerkstoffe:	Nickel, Keramik
Vorteile:	- gute Zellenleistung (elektrischer Wirkungsgrad 60%) - im Brennstoff ggf. vorhandenes CO setzt sich mit H <sub>2</sub> O zu CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> um (Wassergas-Reaktion) - Abfallwärme BZ (>500°C) kann verwertet werden
Nachteile:	- Materialprobleme durch hohe Betriebstemperatur - CO <sub>2</sub> -Quelle notwendig
Anwendungen:	Kraft-Wärme-Kopplung, dezentrale Stromversorgung, Transport (Schiffe, Schienenfahrzeuge), Sonderanwendungen
Realisierte Leistung:	Kleinanlagen 100 kW

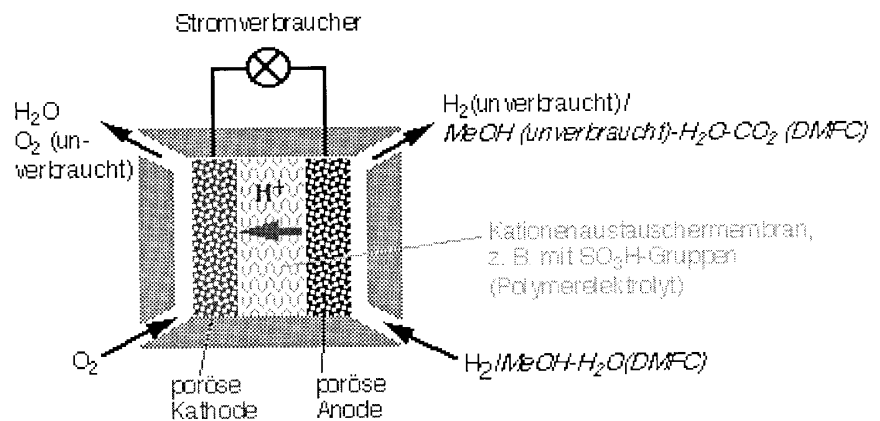


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle.

chanisch stabilisiert, so daß die Membrandicken bis auf fünf Mikrometer (µm) reduziert werden konnten (Nafionmembranen können in Dicken zwischen 60 und 200 µm bezogen werden), was zu einer starken Senkung des Membranwiderstands führt.



erst 1935 sulfonierte Phenol-Formaldehyd Harze [12], danach sulfoniertes, Divinylbenzol-vernetztes Polystyrol [16]. Es wurde jedoch bald entdeckt, daß diese Polymere eine für Brennstoffzellen nicht ausreichende chemische Stabilität zeigten. Schwachstellen waren hauptsächlich die tertiären C-H Bindungen und die benzyli-schen Bindungen, die leicht von Sauerstoff unter Hydroperoxid-Bildung angegriffen werden.

(Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether) [13], Poly(ethersulfone) [15], Poly(etherketone) [16], Poly(phenylsulfide) [17], Poly(benzimidazol) [18] und verschiedene Poly(imide) und Poly(etherimide) [19]. Einige dieser Membranen wiesen in Membranbrennstoffzellen lange Lebensdauern auf, so erreichte ein sulfoniertes Naphthalin-Typ Polyimid eine Betriebsdauer von 3000 Stunden bei 60 °C [19]. Ein allgemeines Problem bei sulfonierten Arylhauptkettenpolymeren mit guter Protonenleitfähigkeit ist ihre zu hohe Quellung aufgrund der Hydrophilie der Sulfonsäuregruppen, was ihre mechanische Stabilität schwächt. Es ist somit erforderlich, die Quellung der Membranen unter Erhalt ihrer guten Protonenleitfähigkeit zu reduzieren. Dies kann erreicht werden durch Vernetzung, das heißt durch Ausbildung zusätzlicher Bindungen zwischen den Makromolekülen der Polymermembran, wie im nächsten Punkt gezeigt wird.

### Teilfluorierte Ionomermembranen

#### Gepfropfte Ionomermembranen

Dieser Membrantyp, der in der Gruppe von G. G. Scherer am Paul-Scherrer Institut in Villigen/Schweiz entwickelt und umfassend charakterisiert wurde [7] [8], wird hergestellt in folgenden Arbeitsschritten:

- Bestrahlung von teilfluorierten Polymerfolien (zum Beispiel Poly(ethylen-altetrafluoroethylen) mit  $\gamma$ -Strahlung, wodurch sich Radikalstellen in der Folie bilden
- Pfropfung mit Styrol/Divinylbenzol
- Sulfonierung der aufgepfropften Seitenketten.

Dieser Membrantyp wird in dieser Arbeit ausführlicher behandelt. Die Anwendung in  $H_2$ -Brennstoffzellen zeigte eine gute Performance. Die Schwachstelle ist die limitierte Oxidationsstabilität der Styrol-Seitenkette, insbesondere der tertiären C-H-Bindung.

#### Auf Poly( $\alpha, \beta, \beta$ -trifluorostyrol) und Copolymeren basierende Ionomermembranen

Der kanadische Brennstoffzellenentwickler und -hersteller Ballard hat eine Anzahl von teilfluorierten protonenleitenden Membranen entwickelt, die aus sulfonierten [9] beziehungsweise phosphonierten [10] Polymerisaten von teilweise modifiziertem  $\alpha, \beta, \beta$ -Trifluorostyrol bestehen. Die sulfonierten Membranen zeigten eine exzellente Stabilität in Luft/ $H_2$ - und in  $O_2/H_2$ -Brennstoffzellen [11]. Nachteil dieser Membranen ist der komplizierte Produktionsprozeß für das Monomer  $\alpha, \beta, \beta$ -Trifluorostyrol und die schwierige Sulfonierbarkeit der Poly( $\alpha, \beta, \beta$ -trifluorostyrol)-Homo- and -Copolymere [9], was diese Ionomere bisher sehr teuer macht.

### Nichtfluorierte Ionomermembranen

#### Sulfonierte Phenol-Formaldehyd Harze und sulfonierte Vinylpolymere

Die ersten Ionomermembranen auf Basis von Kohlenwasserstoff-Polymeren wurden von General Electric entwickelt, zu-

#### Homogene teilsulfonierte (Het)Aryl-Hauptkettenpolymere

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Typen von Aryl-Hauptkettenpolymeren entwickelt. Motivation für diese Entwicklungen war, daß diese Polymerfamilie nach den fluorierten Polymeren die höchste chemische und mechanische Stabilität zeigt. Eine große Anzahl dieser Polymere wurde sulfoniert, um sie protonenleitfähig zu machen. Beispiele hierfür sind:

#### Festoxid-BZ (SOFC)

<i>Temperatur-Arbeitsbereich:</i>	900<T<1000°C
<i>Elektrolyt:</i>	Festoxid-Elektrolyt, z.B. ZrO <sub>2</sub> oder Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>Elektrodenreaktionen:</i>	Kathode: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Anode: $O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$ Gesamt: $\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$
<i>Ionenleitung:</i>	O <sup>2-</sup> -Ionen
<i>Trennung Elektrodenräume:</i>	Festoxid-Elektrolyt
<i>Elektrokatalysatoren:</i>	Praseodymoxid, Indiumoxid (Kathode), Nickel, Ni-Cermet (Mischoxid von Ni-Oxid und einem Mischoxid von Metallen der 2. und 4. Nebengruppe)
<i>Brennstoffe:</i>	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /CO-Brennstoffe (Erdgas, Kohlegas, Biogas)
<i>Konstruktionswerkstoffe:</i>	Nickel, Keramik
<i>Vorteile:</i>	- gute Zellenleistung mit H <sub>2</sub> oder H <sub>2</sub> /CO-Brennstoffen - keine Edelmetall-Katalysatoren notwendig - Verfügbarkeit von energiereicher Abwärme - keine CO <sub>2</sub> -Quelle notwendig
<i>Nachteile:</i>	- Materialprobleme durch hohe Betriebstemperatur
<i>Anwendungen:</i>	Kraft-Wärme-Kopplung, dezentrale Stromversorgung, Transport (Schiffe, Schienenfahrzeuge), Sonderanwendungen
<i>Realisierte Leistung:</i>	Kleinanlagen 100 kW

*Kovalent vernetzte Arylhauptketten-Ionomermembranen*

In Abbildung 2a ist die Vernetzungsreaktion einer protonenleitfähigen Polymermembran schematisch dargestellt. Die Vernetzung erfolgt durch eine difunktionelle organische Verbindung X-R-X, die mit geeigneten funktionellen Gruppen Y der Polymermembran reagiert. In Abbildung 2b ist die Vernetzung einer Polymermischung aus dem Polymer A (rot) mit protonenleitfähigen Gruppen und dem Polymer B (grün) mit vernetzungsfähigen Gruppen schematisch dargestellt, bei der nur das Polymer B durch Reaktion der vernetzungsfähigen Gruppen mit der difunktionellen organischen Verbindung X—X unter Vernetzung (Vernetzungsbrücken hellblau) reagiert, wobei jedoch die Polymermischungs-komponente (Polymerblendkomponente) A so gut im Netzwerk der Komponente B verknäuel ist, daß sie nicht mehr herausgelöst werden kann. Durch die Vernetzungsreaktion wird somit die Quellung der protonenleitfähigen Membranen reduziert und ihre mechanische Stabilität erhöht.

In der einschlägigen Literatur finden sich nur wenige Beispiele für kovalent vernetzte Arylhauptketten-Ionomermembranen. Eines der Beispiele ist die Herstellung kovalent vernetzter Membranen aus sulfoniertem Poly(ethersulfon) mittels Sulfonamid-Vernetzungsbrücken [14]. Es ist jedoch fraglich, ob die Vernetzungsbrücken dieser Membranen unter den stark sauren BZ-Betriebsbedingungen eine ausreichende Hydrolysestabilität aufweisen; es ist bekannt, daß Sulfonamid-Bindungen in starker Säure aufbrechen.

In der Polymer- und Membranentwicklungs-Arbeitsgruppe des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) wurde ein neuer kovalenter Vernetzungsprozeß für protonenleitfähige Arylhauptketten-(Blend)membranen entwickelt [20] [21] [22]. Dieser wird im nächsten Kapitel vorgestellt. Es konnten Membranen mit deutlich verringerter Quellung, verglichen mit den unvernetzten Membranen, hergestellt werden. Sie wiesen jedoch den Nachteil auf, daß sie bei Austrocknung sehr spröde (das heißt brüchig) wurden, was auf die zusätzlichen kovalenten Bindungen zwischen den Makromolekülen, also auf die Unflexibilität der gebildeten kovalenten Netzwerke zurückzuführen war. Aus diesem Grunde begannen wir mit der Entwicklung protonenleitfähiger,

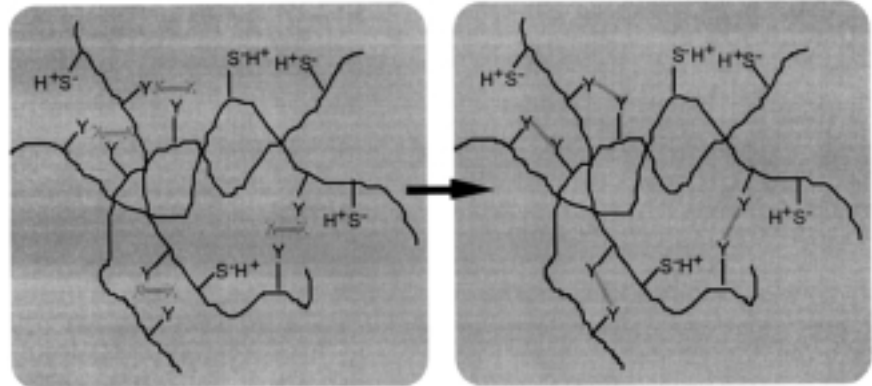


Abb. 2a: Schematische Darstellung der Vernetzung eines protonenleitfähigen Polymers mit protonenleitfähigen Gruppen S-H<sup>+</sup> und vernetzbaren Gruppen Y mit einem difunktionellen Vernetzer X—X.

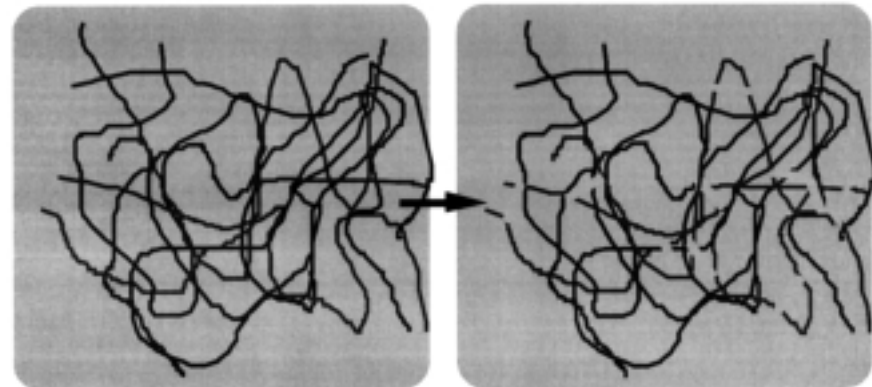


Abb. 2b: Schematische Darstellung der Vernetzung einer Polymermischung aus dem protonenleitfähigen Polymer A (rot) und dem vernetzbaren Polymer B (grün); Vernetzungsbrücken sind hellblau.

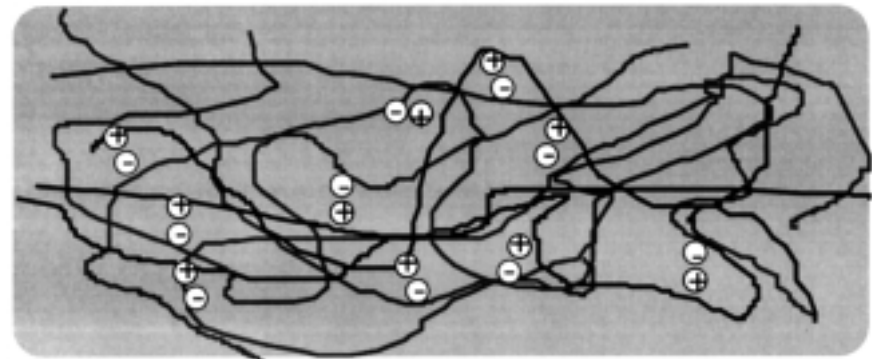


Abb. 3: Säure-Base-Blendmembran mit ionischen Vernetzungsstellen, bestehend aus Polymer mit sauren Gruppen (rot) und aus Polymer mit basischen Gruppen (blau) und ionischen Vernetzungsstellen - (Festion Säure) + (Festion Base).

ionisch vernetzter und damit flexiblerer polymerer Netzwerke aus sauren und basischen Polymeren.

*Ionisch vernetzte protonenleitfähige Polymer-Netzwerke*

Flexible Ionomer-Netzwerke können aufgebaut werden durch Mischung polymerer Säuren Polymer-S-H<sup>+</sup> und polymerer Basen Polymer'-B, wobei durch Protonenübertragung von den sauren Gruppen auf die basischen Gruppen ionische Vernetzungsstellen Polymer-S<sup>-</sup> +HB-Polymer' entstehen (Abb. 3).

#### *Compositemembranen aus saurem Polymer und niedermolekularem Amphoter*

Ein interessanter neuer Ansatz sind Compositemembranen aus sauren (hauptsächlich sulfonierten) Polymeren mit organischen Amphoteren wie beispielsweise Imidazol oder Pyrazol [37], bei dem das organische Amphoter den Protonentransport übernimmt – bei konventionellen protonenleitenden Membranen wird der Protonentransport vom Amphoter Wasser übernommen. Vorteil der Verwendung der genannten Amphotere ist, daß diese einen wesentlich höheren Siedepunkt als Wasser aufweisen und aus diesem Grunde die Brennstoffzelle bei höheren Temperaturen betrieben werden kann als bei Verwendung konventioneller polymerer Protonenleiter. Nachteil der organischen Amphotere ist, daß sie mit dem Reaktionswasser der Brennstoffzellenkathodenreaktion aus der Membran ausgetragen werden können, da sie in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sind. Abhilfe könnte hier eine Polymerisation der organischen Ampholyte schaffen, an der bereits gearbeitet wird.

Im ICVT wurde eine große Anzahl neuer verschiedener ionisch vernetzter Säure-Base-Blendmembranen entwickelt [23] [24] [25] [26] [27] [28]. Dabei zeigte sich, daß diese Membranen verringerte Sprödigkeit bei Austrocknung aufweisen, verglichen mit kovalent vernetzten protonenleitfähigen Membranen. Sie zeigten darüber hinaus hervorragende thermische Stabilitäten von etwa 270 bis 350°C und hohe Protonenleitfähigkeiten sowie sehr gute Performance in H<sub>2</sub>- und Direktmethanol-Brennstoffzellen [26] [27] [28].

#### **Hochmolekular/Niedermolekular-Compositemembranen**

##### *Polymer/Mineralsäure-Compositemembranen*

Ein bekanntes Beispiel hierfür sind Compositemembranen aus dem basischen Polymer Polybenzimidazol (PBI) und aus Phosphorsäure, bei dem die Phosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Protonenleiter fungiert [32] [33]. Vorteil ist ihre hohe Protonenleitfähigkeit auch im Temperaturbereich von 130 bis 150 °C [33], in dem die Protonenleitfähigkeit von Nafion® aufgrund von Austrocknung gegen null geht [34] [35]. Temperaturen über 100 °C sind vor allem in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) erstrebenswert, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der Brennstoff-Oxidation an der katalytischen Anode mit der Temperatur steigt. Eine erhöhte Oxidationsgeschwindigkeit führt zu einem höheren Wirkungsgrad der Brennstoffzelle. Nachteil der PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Brennstoffzelle ist, daß die Phosphorsäure während des Betriebs aus der Brennstoffzelle austreten und/oder mit dem Brennstoff Methanol zu flüchtigem Phosphorsäure-Trimethylester reagieren kann, was zu einer graduellen Erniedrigung der Protonenleitfähigkeit und somit zu einer Erhöhung des inneren Membranwider-

##### **Organisch/anorganische Compositemembranen**

##### *Protonenleitende Polymermembranen mit anorganischen Oxidpartikeln*

In [38] wurden die Charakterisierungsdaten von Nafion®-Membranen mit hochporösen SiO<sub>2</sub> „Aerosil“-Partikeln bis zu Konzentrationen von 3 Prozent veröffentlicht. Das SiO<sub>2</sub> fungierte dabei als Wasserspeichermedium, was zu guten Protonenleitfähigkeiten bei einer Temperatur von 145°C führte, einer Temperatur, bei der Nafion ohne SiO<sub>2</sub> aufgrund von Austrocknung nur noch eine sehr geringe Protonenleitfähigkeit aufwies. Nachteil der Einbringung von Pulvern in Polymermembranen ist, daß das Pulver während der Membranbildung durch Abdampfung des Lösungsmittels teilweise zu Boden sinkt und damit über die Membrandicke keine einheitliche Konzentration an Partikeln erhalten werden kann. Diesem Mangel kann abgeholfen werden:

##### *Protonenleitende Polymermembranen mit anorganischen Oxidpartikeln, hergestellt via Sol-Gel-Prozeß*

Ein Nachteil der in e1 vorgestellten Mem-

bransysteme ist, wie beschrieben, eine ungleichmäßige Verteilung der anorganischen Partikel über die Membrandicke. Ein anderer Nachteil ist, daß die Korngröße der Oxidpartikel nicht beliebig verkleinert werden kann. Es wäre jedoch sinnvoll, die anorganischen Partikel in den Nanometerbereich zu verkleinern, um deren Oberfläche zu vergrößern, da die Wasser-Speicherefähigkeit der Oxidpartikel mit ihrer Oberfläche steigt. In den USA hat Prof. Mauritz ein Verfahren entwickelt, um in protonenleitenden Membranen vom Nafion®-Typ winzige anorganische Oxidpartikel im unteren Nanometer-Bereich zu erzeugen. Er legte Nafion®-Membranen in Wasser-Alkohol-Lösungen ein, die eine organische Vorstufe von SiO<sub>2</sub> enthielt, beispielsweise Tetraethoxysilan (TEOS) [39]. Nachdem das TEOS in die Membran eingedrungen war, hydrolysierte es unter Katalyse der sauren SO<sub>3</sub>H-Gruppen der Nafion-Membran zu im unteren Nanometerbereich feinverteiltem wasserhaltigem polymerem Siliciumoxid, das eine gute Wasseraufnahmefähigkeit zeigt. Diese Membranen wurden noch nicht in Brennstoffzellen untersucht, sind aber vielversprechende Kandidaten für den Temperaturbereich über 100 °C.

#### **Polymer- und Membranentwicklung für Membranbrennstoffzellen**

##### **Neue Modifizierungsreaktionen an Arylhauptketten-Polymeren**

##### *Synthese von sulfoniertem PSU über die Metallierungsroute*

Polysulfone PSU Udel® ist ein kommerziell erhältliches Arylhauptketten-Polymer (Hersteller: BP Amoco) mit sehr guter chemischer Stabilität und mechanischer Beständigkeit und ist somit interessant für den Einsatz in Membranbrennstoffzellen. Am ICVT wurde ein Verfahren entwickelt, wie PSU mittels Reaktion mit n-Butyllithium zu PSU-Li und nachfolgender Umsetzung mit Schwefel-Elektrophilen zu protonenleitfähigem sulfoniertem PSU (PSU-SO<sub>3</sub>H) umgesetzt werden kann (Abb. 4). Das Zwischenprodukt der Umsetzung von PSU-Li mit SO<sub>2</sub>, PSU-SO<sub>2</sub>Li [40] kann, wie das Zwischenprodukt der Umsetzung von PSU-Li mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PSU-SO<sub>2</sub>Cl [41], für weitere chemische Reaktionen, zum Beispiel Vernetzungsreaktionen, genutzt werden (siehe später).

### Herstellung von basisch modifiziertem PSU

Wie eingangs erwähnt, werden in unserer Arbeitsgruppe Blendmembranen aus protonenleitenden und aus basischen Polymeren entwickelt, bei denen zwischen dem sauren und dem basischen Polymer ionische Vernetzungsstellen generiert werden. Wir haben einige Typen von mit basischen Gruppen modifiziertem PSU entwickelt, bei denen reaktives PSU-Li mit basische Gruppen enthaltenden aromatischen Ketonen oder Aldehyden oder mit basische Gruppen enthaltenden aromatischen Carbonsäureestern umgesetzt wird [30] [42] (Abb. 5). Im Falle der Reaktion mit Aldehyden oder Ketonen entstehen polymere basische sekundäre oder tertiäre Alkohole, im Falle der Reaktion mit Carbonsäureestern sind die basischen Gruppen mit der Polymerhauptkette über eine Carbonylgruppe verbunden. Die basischen organischen Verbindungen, die mit PSU-Li zur Reaktion gebracht wurden, sind in Abbildung 6 aufgeführt.

### Entwicklung und Charakterisierung verschiedener Typen kovalent vernetzter protonenleitender Membranen

#### Kovalent vernetzte protonenleitende Membranen

Wie bereits erwähnt, wurde mittels Reaktion von PSU-Li mit SO<sub>2</sub> sulfiniertes PSU-SO<sub>2</sub>Li hergestellt. Dieser Polymer kann durch Reaktion mit α,ω-Dihalogenoalkanen kovalent vernetzt werden [20] [21] [22] (Abb. 7).

Mittels dieses Verfahrens wurden zwei Typen kovalent vernetzter protonenleitender Membranen entwickelt (Typ I und Typ II Membranen). Die Typ I Membranen wurden hergestellt durch kovalente Vernetzung von PSU, das sowohl SO<sub>2</sub>Li- als auch SO<sub>3</sub>Na-Gruppen auf der gleichen Polymerhauptkette aufwies (Herstellung durch teilweise Oxidation von PSU-SO<sub>2</sub>Li, siehe Abb. 4) mit α,ω-Dihalogenoalkanen, während die Typ II Membranen präpariert wurden durch Vernetzung einer Mischung aus sulfiniertem PSU (PSU-SO<sub>2</sub>Li) und aus sulfoniertem PSU (PSU-SO<sub>3</sub>Na) mit α,ω-Dihalogenoalkanen. Bei den Typ I Membranen sind alle Makromoleküle in das Netzwerk integriert ([21] s. a. Abb. 2a), während bei den Typ II Membranen nur der PSU-SO<sub>2</sub>Li-Anteil der Polymermischung kovalent vernetzt und die PSU-SO<sub>3</sub>Na-Komponente in diesem Netz-

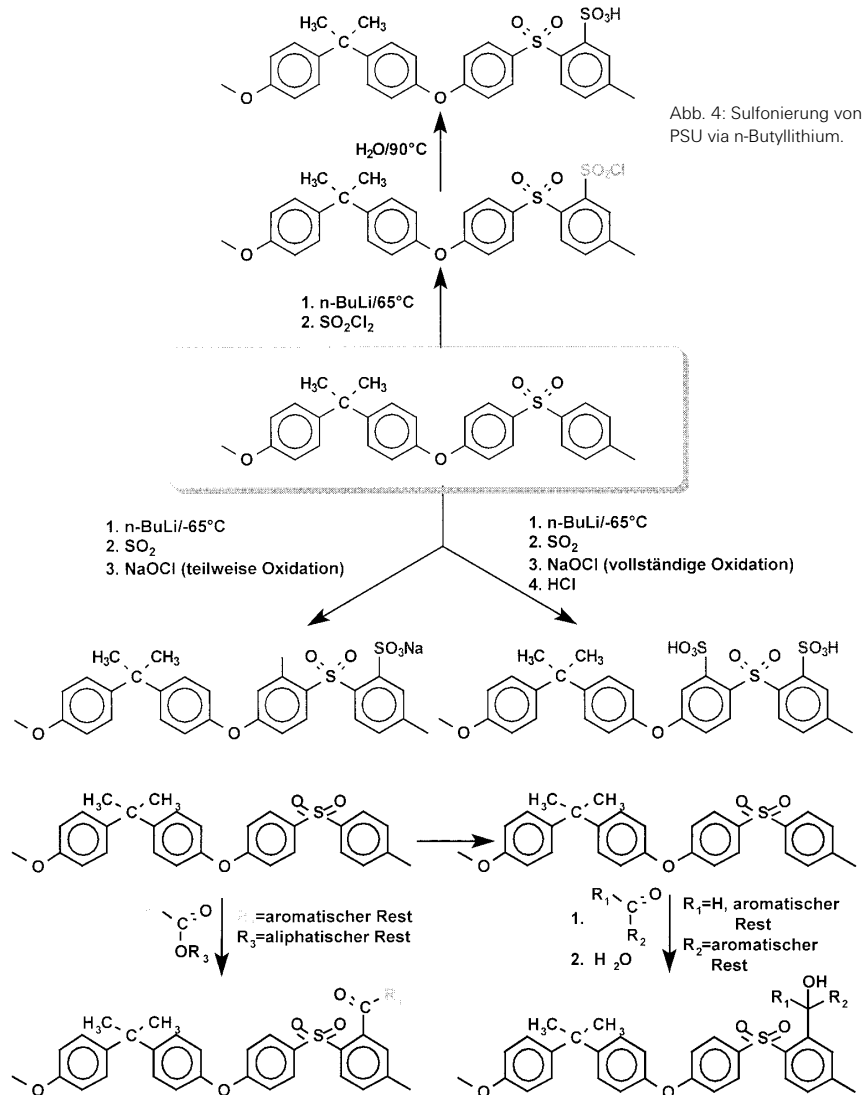


Abb. 4: Sulfonierung von PSU via n-Butyllithium.

Abb. 5: Herstellung von mit basischen Gruppen modifiziertem PSU.

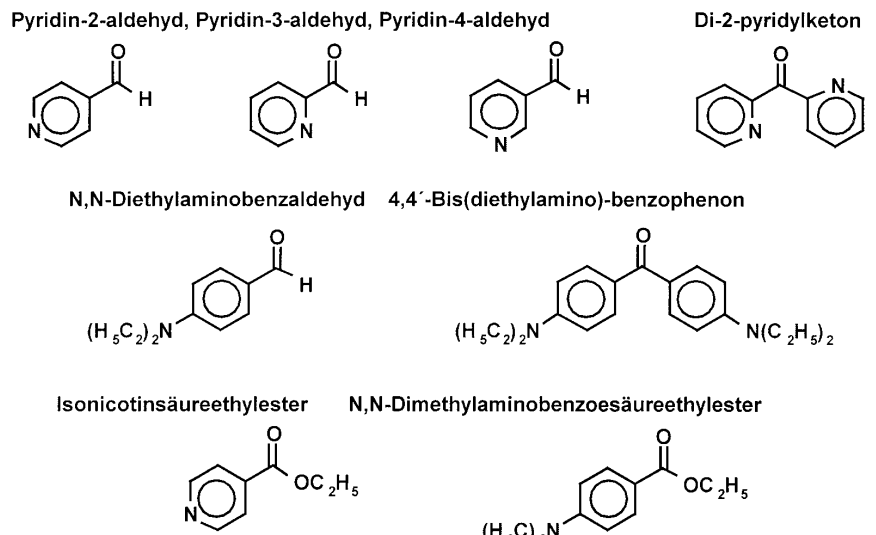


Abb. 6: Basische Gruppen enthaltende aromatische Verbindungen, die mit PSU-Li umgesetzt wurden (basische Gruppen sind blau gefärbt).



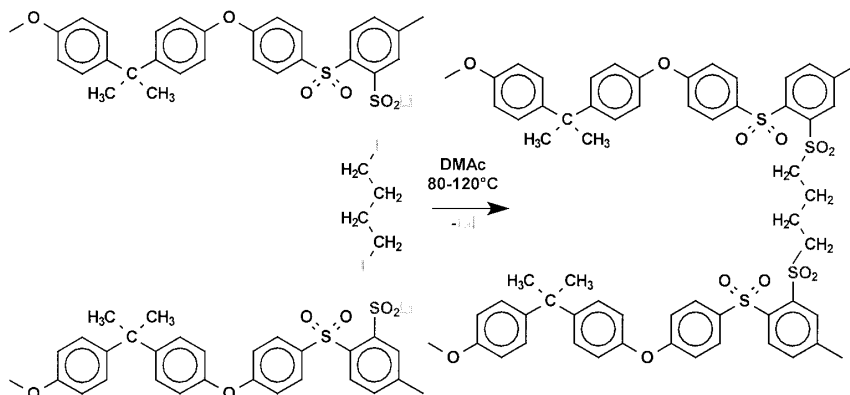


Abb. 7: Kovalente Vernetzung von PSU-SO<sub>2</sub>Li mit  $\alpha,\omega$ -Diiodalkanen.

werk physikalisch verknäuelst ist ([22], s. a. Abb. 2b).

Der Vernetzungsgrad der Membranen wurde mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) überprüft. Sulfonatgruppen -SO<sub>2</sub>Li weisen im IR eine charakteristische Schwingungsbande zwischen 960 und 980 cm<sup>-1</sup> auf. Diese Schwingungsbande war bei den kovalent vernetzten Typ I und Typ II Membranen nicht mehr zu sehen, mithin hatten alle SO<sub>2</sub>Li-Gruppen mit dem  $\alpha,\omega$ -Dihalogenoalkanen abreagiert (IR-Spektren von reinem PSU, sulfiniertem PSU, zu 50 Prozent oxidiertem sulfiniertem PSU, und von einer mit 1,6-Diodhexan kovalent vernetzten Membran (Abb. 8).

Es konnte gezeigt werden, daß die Wasseraufnahme (Quellung) der Typ I Membranen nicht stark mit der Temperatur zunimmt (Abb. 9), was auf die Stabilität der Vernetzungsbrücken hinweist [21]. Die Untersuchung des thermischen Abbaus der Membranen zeigte, daß die Zersetzung bei 250°C begann [21].

Typ II kovalent vernetzte protonenleitende Membranen wurden hergestellt durch Mischung von sulfiniertem und sulfoniertem PSU mit jeweils einer Sulfonatbeziehungsweise Sulfinatgruppe pro PSU-Wiederholungseinheit in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Je höher der Anteil der PSU-Sulfonat-Komponente war, desto höher war die Ionenleitfähigkeit der Membran. Ein Vergleich der Abhängigkeit des Na<sup>+</sup>-ionischen Widerstands ( $R_{\infty,Na^+}$ ) vom Gehalt der Membranen an Sulfonatgruppen (ausgedrückt als Ionenaustauscherkapazität IEC=Milliäquivalent SO<sub>3</sub>Na pro Gramm Membran (IEC)) ergab, daß Typ I und Typ II Membranen die gleiche Abhängigkeit des Na<sup>+</sup>-ionischen Widerstands von der IEC der Membran aufwiesen (Abb. 10), was darauf hindeutet, daß der mikroskopische Aufbau (Mikromorphologie) beider Membrantypen gleichartig ist.

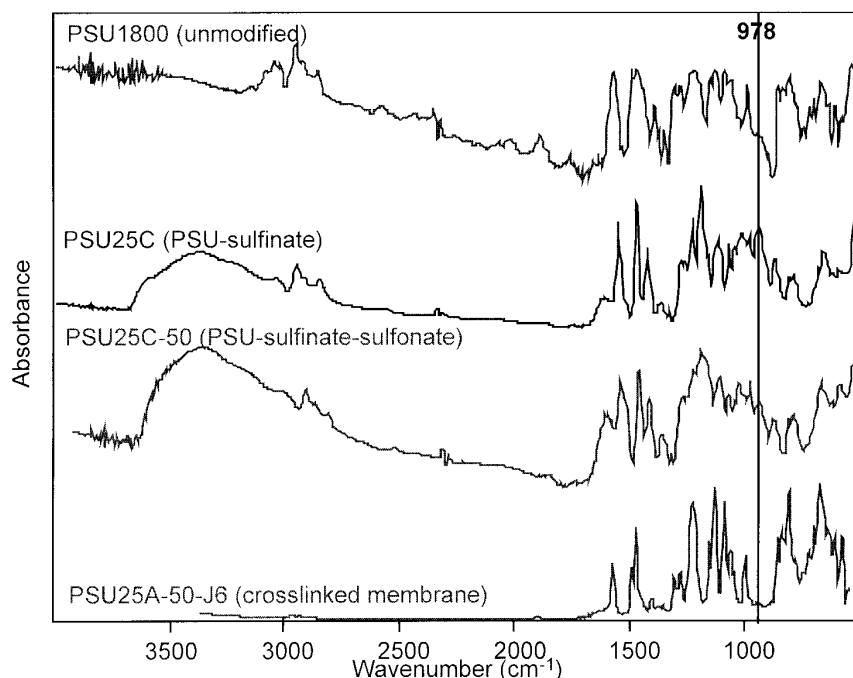


Abb. 8: IR-Spektren von unmodifiziertem PSU (PSU P 1800), 2-fach sulfiniertem PSU (PSU25C, PSU(SO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub>), 2-fach sulfiniertem und zu 50 Prozent oxidiertem PSU (PSU25C-50, PSU(SO<sub>2</sub>Li)(SO<sub>2</sub>Li)) und von einer mit 1,6-Diodhexan kovalent vernetzten Membran (PSU25A-50-J6).

#### *Ionisch vernetzte Säure-Base-Blendmembranen*

Einige der sauren und basischen Polymere, die zu Säure-Base-Blendmembranen gemischt wurden, sind in Abbildung 11 und Abbildung 12 aufgeführt [23] [30] [42].

Die ionische Wechselwirkung zwischen saurem und basischem Polymer kann man mittels Infrarotspektroskopie beobachten, wie für Säure-Base-Blendmembranen aus sulfoniertem PSU (sPSU) und Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) (ionische Wechselwirkung Abb. 13) gezeigt werden konnte [23].

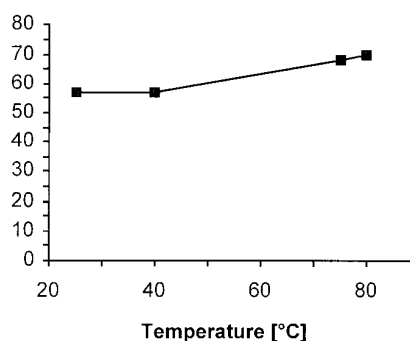


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der Quellung der Membran PSU28Na50J4 (PSU-Sulfinat-Sulfonat, 2 Sulfinatgruppen pro Wiederholungseinheit, Oxidationsgrad 50 Prozent, Vernetzer 1,4-Diiodbutan).

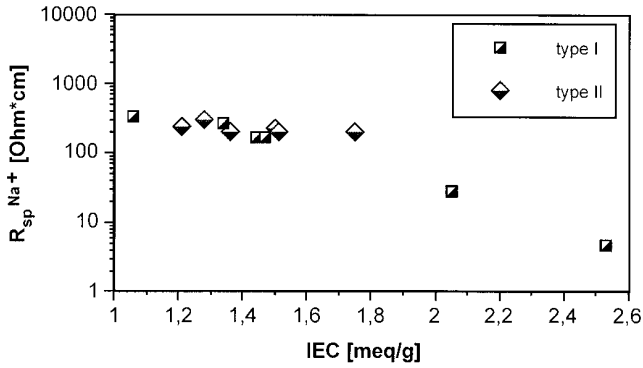


Abb. 10:  $R_{sp} Na^+$  in Abhängigkeit von der IEC bei Typ I und Typ II kovalent vernetzten Membranen, gemessen mit der Gleichstrommethode in 0.5 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

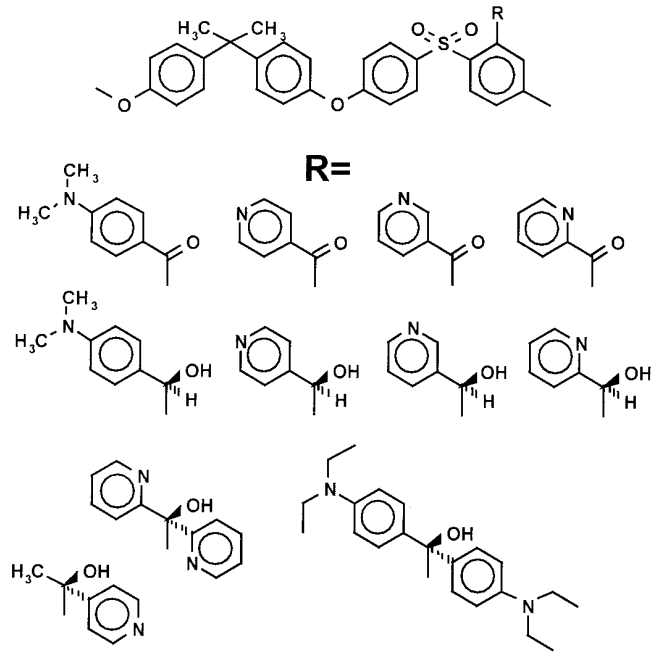


Abb. 12: Selbst entwickelte basische Polymere, auf PSU basierend.

### Sulfonierete (protonenleitende) Polymere

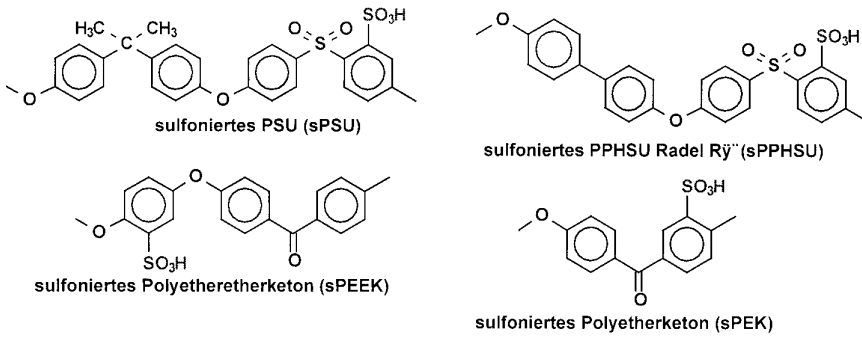


Abb. 11: Für die Herstellung von Säure-Base-Blendmembranen verwendete saure und basische Polymere (\*kommerziell erhältliche Polymere).

### Aminierete (basische) Polymere

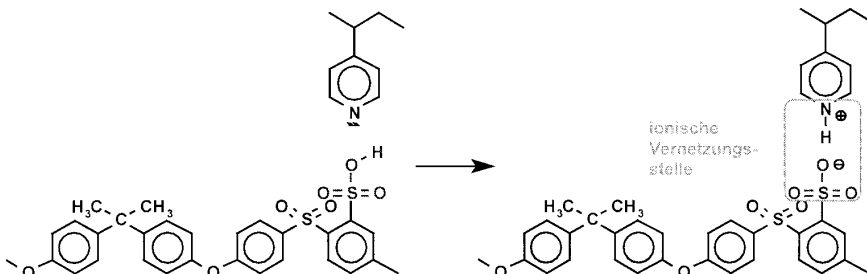
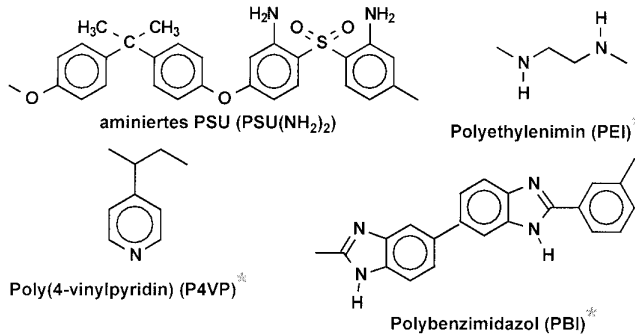


Abb. 13: Ionische Wechselwirkung bei einer Blendmembran zwischen sPSU und P4VP.

Die von der Säuregruppe des sauren Polymers protonierte Base (Pyridiniumkation  $PyH^+$ ) weist eine spezifische Schwingungsbande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  auf, während die spezifische Schwingungsbande von unprotoniertem Pyridin bei etwa  $1588\text{ cm}^{-1}$  liegt. Die Bande von  $PyH^+$  tritt beim sPSU-P4VP in der Säureform auf, in der neutralisierten Form (mit NaOH behandelt) ist nur die Bande der unprotonierten Pyridin-Gruppe vorhanden (Abb. 14).

Die mikroskopische Struktur der Säure-Base-Blendmembranen wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt [26] [28] [29] [41] [42]. Vor der Untersuchung wurden die Membranen durch Ionenaustausch mit Silbernitrat in die  $SO_3Ag$ -Form gebracht, weil Silber einen guten Kontrast in der Elektronenmikroskopie aufweist. In Abbildung 15a ist die TEM-Aufnahme einer Säure-Base-Blendmembran (S-2) aus 95 Gew-Prozent wasserunlöslichem sulfoniertem PSU (IEC=1,6 meq  $SO_3H/g$  Polymer) und 5 Gew-Prozent PBI (S-2), in Abbildung 15b die TEM-Aufnahme einer Säure-Base-Blendmembran aus 79 Gew-Prozent wasserlöslichem sulfoniertem PEEK (IEC=2,9 meq  $SO_3H/g$  Polymer) und PBI (M-170). In Abbildung 15a ist eine heterogene Struktur im Größenbereich  $1-2\text{ }\mu\text{m}$  ( $1\text{ }\mu\text{m}=10^{-6}\text{ m}$ ) zu erkennen, während in Abbildung 15b nur sehr feine Strukturen im  $10-20\text{ Nanometer}$  (nm)-Bereich ( $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$ ) auftreten.

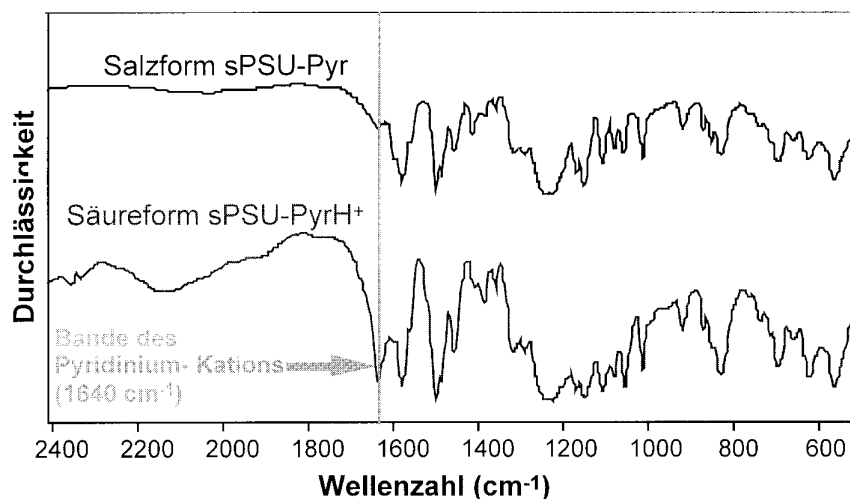


Abb. 14: IR-Spektrum einer Säure-Base-Blendmembran aus sPSU und P4VP; oben: IR-Spektrum der Salzform der Membran; unten: IR-Spektrum der Säureform der Membran.

Die Bilder können folgendermaßen interpretiert werden: die Membran S-2 weist aufgrund ihres niedrigeren Gehalts an SO<sub>3</sub>H-Gruppen eine wesentlich geringere Konzentration an ionischen Vernetzungsstellen auf als die Membran M-170; da somit die Wechselwirkungen zwischen den beiden Blendpolymeren bei S-2 wesentlich geringer sind als bei M-170, kommt es bei S-2 zu einer teilweisen Separation zwischen den beiden Polymerphasen, erkennbar an den dunklen „Tropfen“ in einer helleren Matrix. Da S-2 nur fünf Prozent basisches Polymer PBI enthält, dürfte in den „Tropfen“ das PBI angereichert vorliegen. Dagegen sind bei M-170 keine heterogenen Strukturen im µm-Bereich zu erkennen, was auf eine vollständige Mischbarkeit des sauren mit dem basischen Polymer aufgrund der hohen ionischen Vernetzungsstellen-Dichte bei M-170 hindeutet. Die feinen Strukturen in M-170 können als assoziierte SO<sub>3</sub>Ag-Gruppen interpretiert werden, da bei Ionenaustauscherpolymeren die ionischen Gruppen immer aggregieren, wobei die Größe der Assoziate im Nanometerbereich liegt.

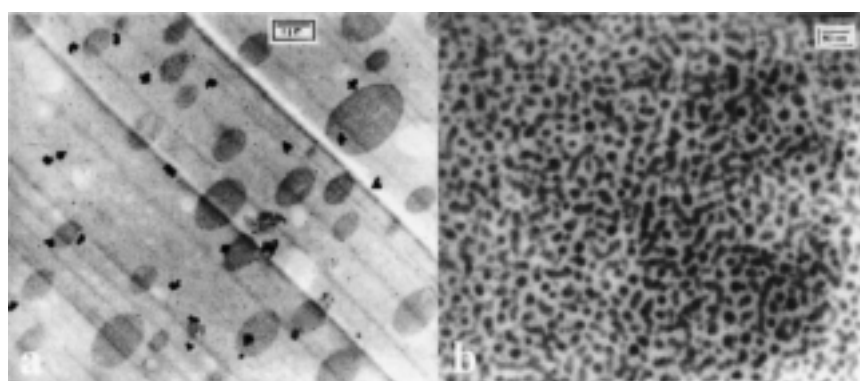


Abb. 15: TEM-Aufnahme der Blendmembran S-2 (a) und der Blendmembran M-170 (b); Membranen durch Ionenaustausch mit AgNO<sub>3</sub> kontrastiert.

Die thermische Beständigkeit der Säure-Base-Blendmembranen wurde mittels Thermogravimetrie (TGA) bestimmt. Bei der TGA wird eine Probe mit einer konstanten Geschwindigkeit aufgeheizt, während dessen die Massenabnahme der Probe mit einer Mikrowaage ermittelt wird. In Abbildung 16 sind die TGA-Kurven einiger ionisch vernetzter Säure-Base-Blendmembranen und, zum Vergleich, einer kovalent vernetzten PSU-Membran (Typ II Membran) gezeigt. Man sieht, daß die thermische Beständigkeit der ionisch vernetzten Membranen besser ist als die thermische Beständigkeit der kovalent vernetzten Membran.

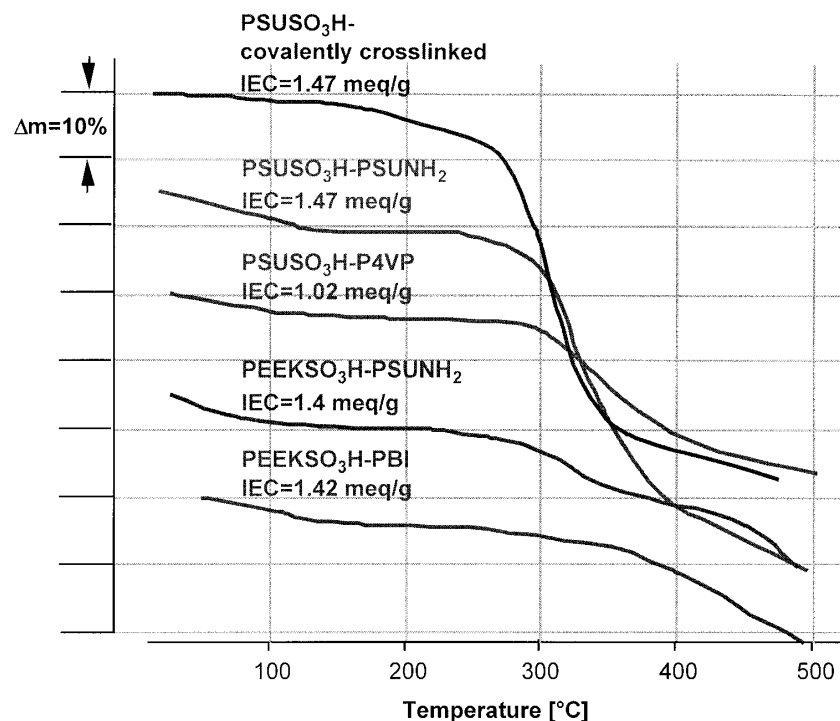


Abb. 16: TGA-Kurven einiger ionisch vernetzter Säure-Base-Blendmembranen und, zum Vergleich, einer kovalent vernetzten PSU-Membran (Typ II Membran).

In Abbildung 17 sind die spezifischen  $H^+$ -Widerstände von folgenden Typen von Säure-Base-Blendmembranen in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an  $SO_3H$ -Gruppen (IEC) aufgeführt [23] [26] [43] [44] (Erklärung der Polymer-Kurzbezeichnungen siehe Abb. 11):

- sPEEK-PSU( $NH_2$ )<sub>2</sub> (Typ 1.1),
- sPSU-PSU( $NH_2$ )<sub>2</sub> (Typ 1.2),
- sPSU-P4VP (Typ 1.3)
- sPEEK-PBI (Typ 1.4),
- sPSU-PBI (Typ 1.5).

Man sieht in Abbildung 17, daß die Protonenleitfähigkeiten der Membrantypen 1.1 und 1.2 geringer sind als die Protonenleitfähigkeiten der anderen Säure-Base-Blendmembrantypen bei dem gleichen Gehalt an  $SO_3H$ -Gruppen. Dies kann damit erklärt werden, daß die IEC's

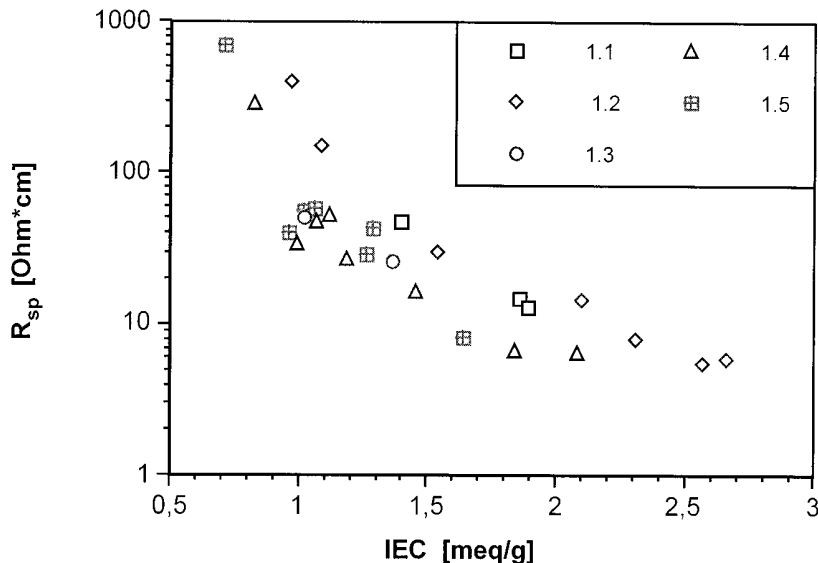


Abb. 17: Spezifische  $H^+$ -Widerstände verschiedener Typen von Säure-Base-Blendmembranen in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an  $SO_3H$ -Gruppen (IEC).

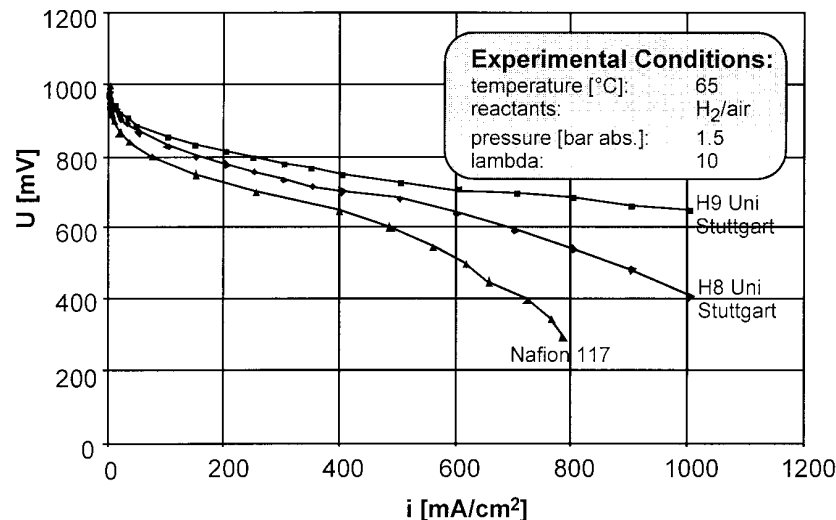


Abb. 18: Strom-Spannungs-Kennlinien der Membranen 8H und 9H in einer  $H_2$ -PEFC, Luftbetrieb; Vergleich: Nafion 117 [27] [28].

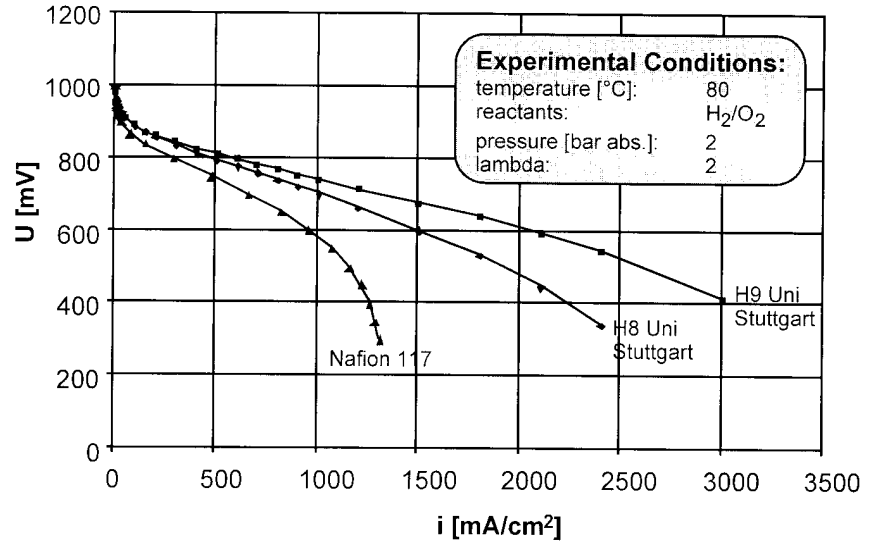
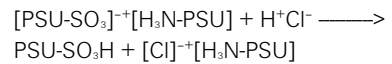


Abb. 19: Strom-Spannungs-Kennlinien der Membranen 8H und 9H in einer  $H_2$ -PEFC, Sauerstoffbetrieb; Vergleich: Nafion 117 [27] [28].

der Membranen, die aminiertes PSU ( $PSU(NH_2)_2$ ) enthalten, auch die Protonen erfassen, die Ergebnis einer teilweisen Spaltung der ionischen Vernetzungsstellen durch die Säure-Nachbehandlung der Membranen sind:



Die Protonen der entstehenden Ammoniumgruppe  $[H_3N-PSU]$  tragen nicht zur Protonenleitfähigkeit bei, werden aber erfaßt bei der IEC-Bestimmung mittels Säure-Base-Titration.

### Brennstoffzellen-Anwendung der am ICVT entwickelten Membranen

#### Anwendung in $H_2$ -Membranbrennstoffzellen ( $H_2$ -PEFC)

Zwei ionisch vernetzte Säure-Base-Blendmembranen des Typs 1.2 (sPEEK- $PSU(NH_2)_2$ ), bezeichnet als 8H und 9H, wurden in  $H_2$ -PEFC untersucht. Die Kennlinien der Membranen bei der Verwendung von Luft als Kathoden-Reaktant [27] [28] und die genauen Testbedingungen sind in Abbildung 18 aufgeführt. Man erkennt eine sehr gute Performance. In Abbildung 19 sind die Polarisationkurven bei der Verwendung von reinem Sauerstoff als Kathoden-Reaktant aufgezeichnet. Aufgrund der Verwendung von reinem Sauerstoff sind die Kennlinien der Membranen in Abbildung 19 deutlich besser als in Abbildung 18.

lich geringere Methanol-Durchlässigkeit aufweist als Nafion 105. In Abbildung 21 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der ionisch vernetzten Membran E-504 bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Es ist sehr schön zu erkennen, daß mit zunehmender Brennstoffzellentemperatur der Wirkungsgrad der DMFC wegen zunehmender Aktivierung des Anoden-Katalysators stark ansteigt.

Die Performance der kovalent vernetzten Membranen in der DMFC ist vergleichbar mit der Performance der ionisch vernetzten Membranen [48].

Aus Abbildung 21 ist zu ersehen, daß die Kennlinie der Membran 504 bei 110°C nicht besser ist als die Kennlinie von Nafion bei derselben Temperatur, obwohl aufgrund der geringeren Methanol-

### Anwendung in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC)

In DMFC wurden bislang nur eine beschränkte Anzahl von Membrantypen eingesetzt. Eine davon ist das eingangs erwähnte perfluorierte Ionomer Nafion. Nafion hat jedoch einen gravierenden Nachteil beim Einsatz in DMFC, eine sehr hohe Methanol-Durchlässigkeit. Der von der Anode zur Kathode diffundierende Methanol deaktiviert teilweise den Kathoden-Katalysator und zersetzt sich am Kathodenkatalysator teils direkt zu CO<sub>2</sub> und Wasser, was zu einer merklichen Reduktion des Kathodenpotentials führt [5] [36]. Auch das ebenfalls in der Einleitung erwähnte Membransystem PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wurde bereits in DMFC im Temperaturbereich 130-150°C eingesetzt [31] [32] [33] [34]. Einer der Nachteile dieses Membransystems ist es, daß die Phosphorsäure nicht kovalent an das Polymer angebunden ist und somit partiell aus der Membran ausdiffundieren kann, insbesondere wenn die Temperatur der Brennstoffzelle unter 100°C fällt und das bei der Brennstoffzellenreaktion gebildete Wasser sich verflüssigt (Phosphorsäure ist sehr hygroskopisch). Nichtfluorierte, unvernetzte sulfonierte protonenleitende Polymermembran wie beispielsweise sPSU oder sPEEK zerfallen in Methanol durch extreme Quellung [45]. Es hat sich im Verlauf unserer Arbeiten gezeigt, daß die am ICVT entwickelten ionisch und kovalent vernetzten Membransysteme in Methanol und Methanol-Wasser-Mischungen stabil sind und eine deutliche verringerte Methanol-Durchlässigkeit, verglichen mit Nafion, aufweisen [45] [46]. Die Anwendung einiger unserer kovalent und von ionisch vernetzten Membranen in DMFC ergab eine gute Performance [27] [28] [47] [48]. In Abbildung 20 wird durch Vergleich der Methanol-Durchlässigkeiten (definiert als Stromdichte-Verlust durch Methanol-Permeation) einer unserer Säure-Base-Blendmembranen, als T17 bezeichnet, mit einer Nafion 105-Membran exemplarisch gezeigt, daß die Membran T-17 sogar bei einer Temperatur von 110°C eine deut-

Abb. 20: Methanol-Verlust, definiert als Stromdichteverlust durch Methanol-Permeation, in Abhängigkeit von der Methanol-Konzentration bei der ionisch vernetzten Membran T-17 und bei einer Nafion 105 Membran bei 110°C.

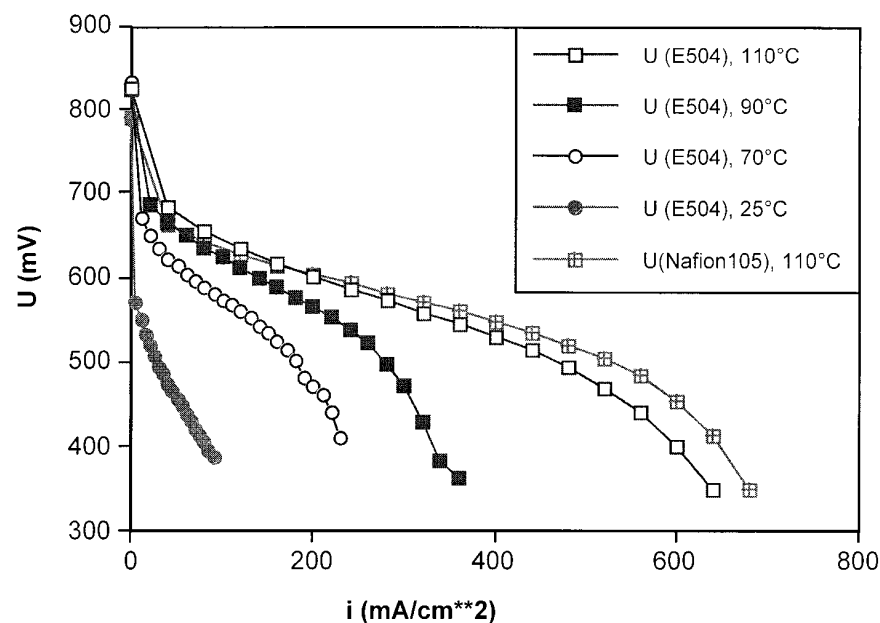
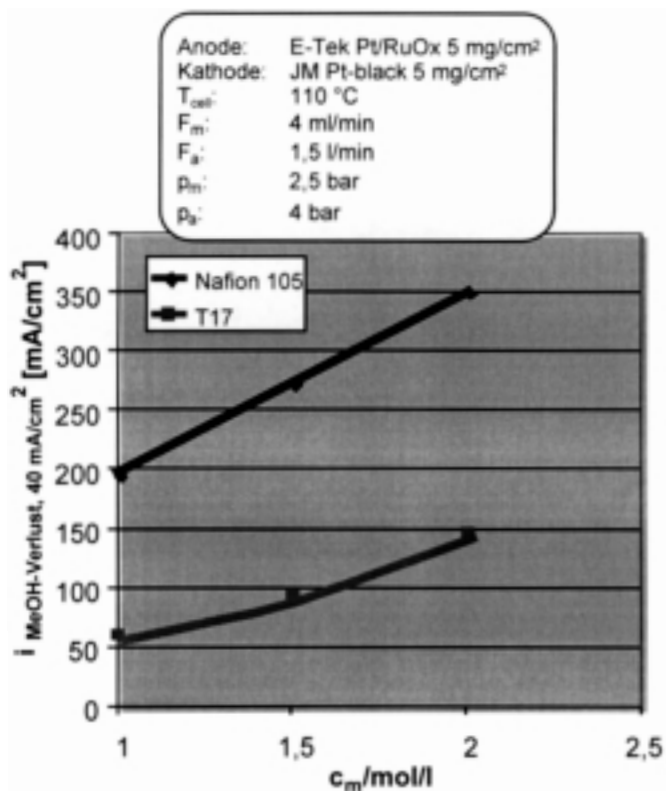
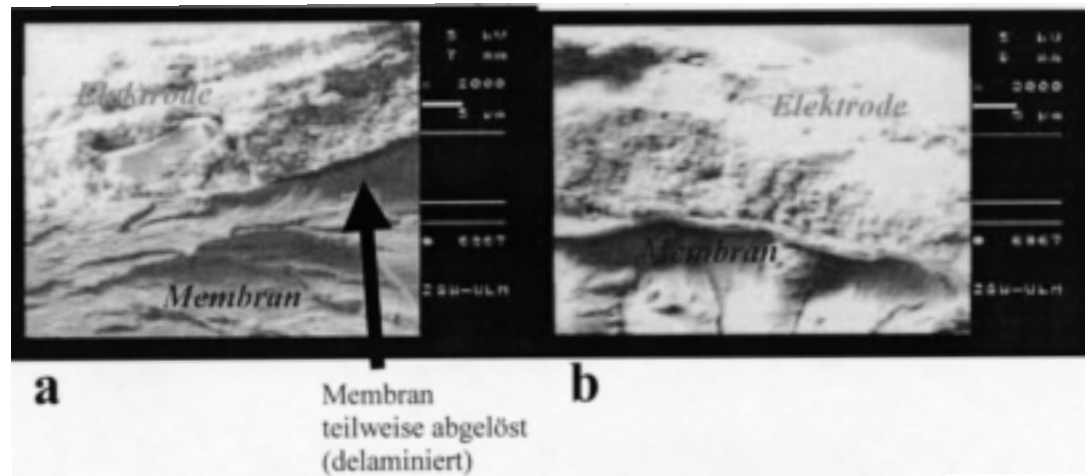


Abb. 21: Strom-Spannungs-Kennlinien der ionisch vernetzten Membran E-504 bei verschiedenen Temperaturen, Vergleich mit Nafion 105-Kennlinie bei 110°C.



Abb. 22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer EME-Einheit mit einer 504 Membran (a) und einer EME-Einheit mit einer Nafion-Membran (b) nach dem Betrieb in der Brennstoffzelle.



Durchlässigkeit der ionisch vernetzten Membranen die Kennlinie der Membran 504 eigentlich deutlich besser sein müßte als die von Nafion. Dieses Ergebnis ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß in den Elektroden Nafion als Binder-Polymer und Protonenleiter verwendet wurde [49] – die Anbindung zwischen der ionisch vernetzten Membran und der Nafionhaltigen Elektrode ist nicht optimal, weil Nafion aufgrund seines Aufbaus aus perfluorierten Alkylketten mit der Polymermischung, aus der die Membran 504 besteht, nicht verträglich ist. Die schlechte Anbindung der Membran 504 an die Elektrode wird ersichtlich aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme einer Elektrode-Membran-Elektroden-(EME)-Einheit der 504-Membran: nach dem Betrieb in der DMFC hatten sich Elektroden und Membran größtenteils voneinander abgelöst (Abb. 22 a). Eine EME, die unter Verwendung von Nafion als Membran und in den Elektroden hergestellt worden war, war auch nach der Anwendung in einer DMFC unbeschädigt (Abb. 22 b).

Abhilfe bei den geschilderten Anbindungsproblemen der nichtfluorierten Membranen an die Elektroden kann voraussichtlich geschaffen werden durch die Verwendung der in den ionisch oder kovalent vernetzten Arylhauptketten-Polymermembranen enthaltenen protonenleitenden Polymere in den Elektroden. Die Substitution von Nafion in der Elektrode durch andere protonenleitende Polymere ist derzeit Gegenstand intensiver Forschungsanstrengungen.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, daß die protonenleitenden kovalent oder ionisch vernetzten Membranen gute Perspektiven in der Brennstoffzellenanwendung haben. Zwei der wichtigsten

Aufgaben der fortschreitenden Forschung in diesem Arbeitsgebiet ist die Durchführung von Langzeit-Stabilitätstests der Membranen, wofür auch langzeitstabile Katalysatoren erforderlich sind, und die Verbesserung der Anbindung der Elektroden an die Membran zur Steigerung der DMFC-Leistung.

### Elektronenspinresonanz-Untersuchungen zu Membransynthese und Membranabbau

#### Die Rolle freier Radikale

Die Elektronenspinresonanz (ESR) ist eine spektroskopische Methode vom Typ der magnetischen Resonanz. Sie detektiert ungepaarte Elektronen der nicht abgesättigten chemischen Bindungen freier Radikale anhand ihrer Resonanzen in einem angelegten Magnetfeld. Die Radikale, deren Zentren in chemischen Formeln durch einen Punkt dargestellt werden, sind naturgemäß sehr kurzlebig und reaktiv auf Grund ihres ständigen Bestrebens, die offene Bindung abzusättigen.

Radikale treten im täglichen Leben zum Beispiel in Verbrennungsreaktionen, in lichtinduzierten Prozessen in der Atmosphäre, als Folge ionisierender Strahlung in Materie sowie in Elektronenübertragungsreaktionen des Stoffwechsels im lebenden Körper auf. Sie werden in gewissen Prozessen der chemischen Synthese genutzt, vor allem bei der Herstellung von Polymeren, sie spielen aber auch eine entscheidende Rolle bei Alterungsprozessen von lebenden Zellen, von Farben und Lacken und allgemein beim oxidativen Abbau von Polymeren. Es besteht Grund zur Annahme, daß freie Radikale auch entscheidend verantwortlich sind für die in vielen Fällen noch ungenü-

gende Lebensdauer der protonenleitenden Membran von PEM-Brennstoffzellen. Es soll hier gezeigt werden, wie die ESR zur Untersuchung sowohl der Synthese als auch des Abbaus der Brennstoffzellmembran eingesetzt werden kann [50].

#### Strahlenpfropfen von Membranen

Ein am Paul-Scherrer Institut in der Schweiz verfolgter Ansatz hat die Synthese voll- oder teilfluorierter Membranen ausgehend von kommerziell erhältlichen Polymerfolien zum Ziel (Abb. 23). Dazu werden in einem ersten Schritt durch Elektronenbestrahlung der Folien auf dem Polymer Radikalzentren erzeugt. Bei der Zugabe von Styrol wächst an jedem dieser Zentren eine Polystyrol-Seitenkette; sie ist am Grundgerüst des vorgelegten Polymers „aufgepfropft“. Diese Seitenketten erreichen eine durchschnittliche Länge von etwa 1000 Einheiten, wobei sich die Masse des eingesetzten Polymers etwa verdoppelt. Im letzten Schritt werden die aromatischen Kerne des Polystyrols sulfoniert. Dabei entstehen die Sulfonsäuregruppen, welche die Membran protonenleitend machen.

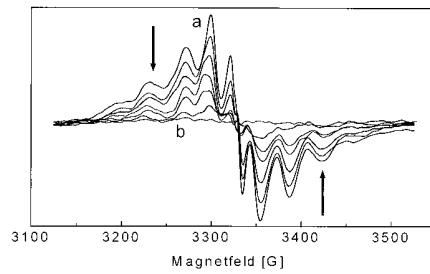


Abb. 26: ESR-Spektren der Radikale auf einem elektronenbestrahltem Teflon-Film während der Pfropfreaktion. Die Pfeile zeigen, in welcher Richtung die Signale abnehmen [50].

ESR-Spektren einer unter Schutzgas elektronenbestrahlten Folie sind in Abbildung 24 beispielhaft für Teflon gezeigt. Die unterschiedliche Struktur der Spektren ist darauf zurückzuführen, daß die Polymerketten bei tiefer Temperatur in der steif und spröde erscheinenden Folie vollständig starr vorliegen, während sie bei höherer Temperatur zunehmend beweglich werden. Aus der Feinstruktur der Spektren wird auf die Nahstruktur des Radikalzentrums geschlossen, aus der Intensität auf die Zahl der erzeugten Zentren. Letztere steigt natürlich mit der Bestrahlungsdosis an, sie erreicht allerdings bei hohen Dosen einen Sättigungswert. Die Empfindlichkeit auf die Radikalstruktur geht aus Abbildung 25 hervor, wo das Signal einer in Luft bestrahlten Folie gezeigt ist. Dabei addiert unter Bildung eines Peroxyradikals Sauerstoff an des Radikalzentrum, was sich in einer offensichtlich anderen Linienform im Spektrum niederschlägt. Bei höheren Temperaturen bildet sich das ursprüngliche Radikal wieder zurück, entweder durch Freisetzung des Sauerstoffs oder durch Kettentransfer.

Auch die Pfropfreaktion kann mittels ESR direkt zeitlich verfolgt werden. Dies ist in Abbildung 26 gezeigt, wo in der periodischen Aufzeichnung die Abnahme des Signals sofort ersichtlich ist. Bemerkenswerterweise ist kein Signal der wachsenden Polystyrolkette zu erkennen. Dies ist nur so zu erklären, daß die Ketten sehr schnell bis zum Abbruch wachsen, sobald die in die Folie eindringende Front von Styrol ein Radikalzentrum erreicht hat.

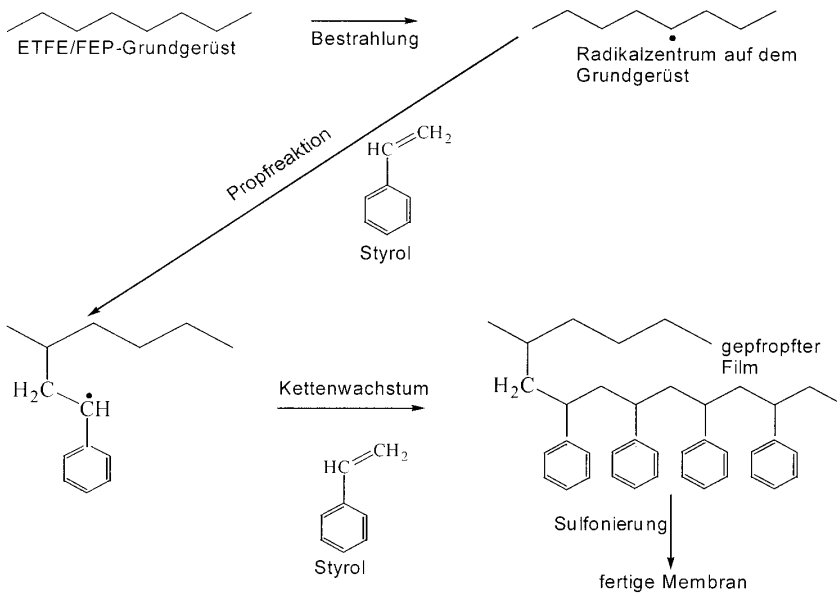


Abb. 23: Schematische Darstellung der Synthese einer strahlengepflanzten Polymermembran für die Brennstoffzelle.

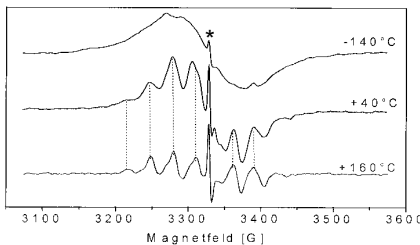


Abb. 24: ESR-Spektren einer elektronenbestrahlten Teflonfolie (die mit einem Stern markierte scharfe Linie ist ein Untergrundsignal des bestrahlten Quarzglas) [50].

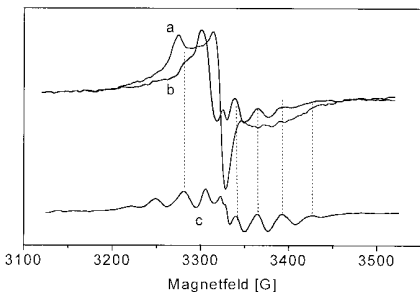


Abb. 25: ESR-Spektren von unter Sauerstoff bestrahltem Teflon bei -110 °C (a) und bei +60 °C (b) im Vergleich mit unter Schutzgas bestrahltem Teflon bei +60 °C (c) [50].

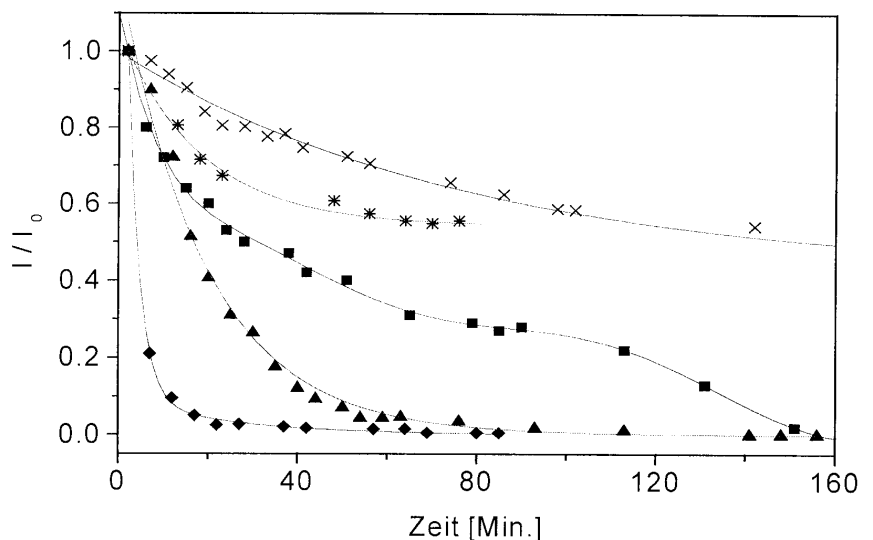


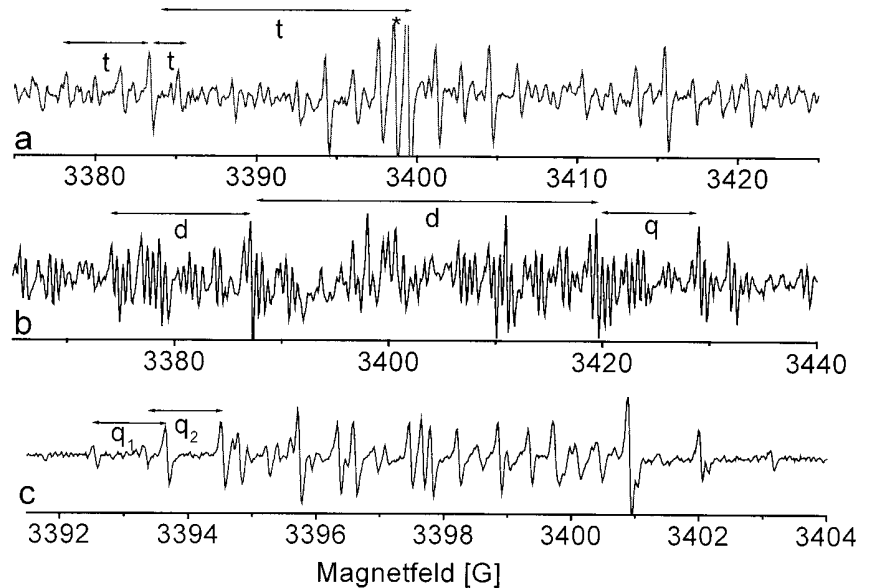
Abb. 27: Auf den Anfangswert normierte Intensitäten der ESR-Spektren von elektronenbestrahltem Teflon während des Pfropfprozesses. Alkyradikal (blau) in Gegenwart von Styrol bei +60°C (■) und bei +80°C (◆) sowie in Abwesenheit von Styrol (x); Peroxyradikal (rot) bei +80°C mit (▲) und ohne Styrol (\*) [50].

In Abbildung 27 ist für verschiedene Reaktionsbedingungen die Abnahme der Gesamtintensität aufgetragen. Es ist offensichtlich, daß die Pfropfreaktion sowohl mit dem Alkyl- als auch mit dem Peroxyradikal abläuft und daß die Reaktion bei höherer Temperatur schneller verläuft. Bei 60° ist die Reaktion nach zwei Stunden weitgehend abgeschlossen. Auch in Abwesenheit von Styrol verschwinden die Radikale mit der Zeit, da die Ketten bei erhöhter Temperatur beweglich sind, was zur Termination der Radikale führt.

### Membranabbau

Wie einleitend berichtet, wurden schon die verschiedensten organischen und auch anorganischen Materialien auf ihre Eignung als protonenleitende Membranen in PEM-Brennstoffzellen untersucht. Dabei erreichen oder übertreffen alternative Membranmaterialien teils die Protonenleitfähigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften des konventionellen Nafion®, sie sind jedoch in bezug auf die Lebensdauer meist deutlich unterlegen. Die Ursachen für die beschränkte Lebensdauer sind weitgehend unerforscht. Es besteht die Vermutung, daß in erster Linie HO•- und HOO•-Radikale dafür verantwortlich sind, es herrscht jedoch völlige Unklarheit darüber, in welchem Ausmaß gewisse Betriebsbedingungen, wie extreme Last, zyklischer Lastwechsel und der mit Unterlast verbundene Durchtritt der Brenngase auf die Gegenseite, Verunreinigungen, Inhomogenitäten in der Gasversorgung, der Katalyse und der Protonenleitung, eine Rolle spielen.

Ziel unserer Untersuchungen ist es, die Vorgänge des Membranabbaus zu verstehen. Zur Untersuchung der chemischen Stabilität wurden deshalb Modellkomponenten der verschiedenen alternativen Membranen HO•-Radikalen ausgesetzt, welche direkt im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers durch UV-Photolyse von Wasserstoffperoxid erzeugt wurden [50]. Dabei zeigte sich wie erwartet eine reichhaltige Chemie: HO•-Radikale abstrahieren leicht tertiäre H-Atome, und sie addieren recht unselektiv an Aromaten. Eher überraschend ist jedoch die ausgesprochene pH-Abhängigkeit dieser Chemie. So reagiert beispielsweise die Toluolsulfonsäure sowohl bei tiefem wie auch bei hohem pH zu Benzylradikalen, allerdings auf unterschiedli-



### Benzylradikal Cyclohexadienyl- Phenoxyradikal radikal

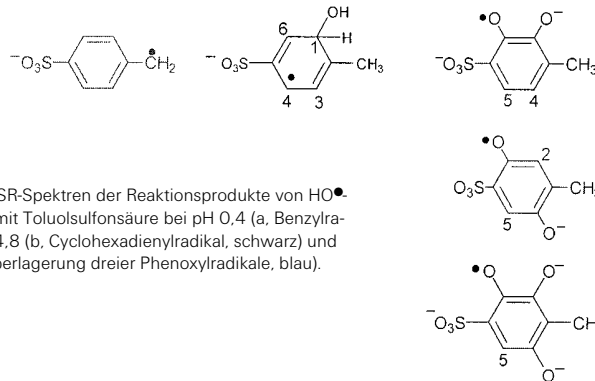


Abb. 28: ESR-Spektren der Reaktionsprodukte von HO•-Radikalen mit Toluolsulfonsäure bei pH 0,4 (a, Benzylradikal, rot), 4,8 (b, Cyclohexadienylradikal, schwarz) und 11,5 (c, Überlagerung dreier Phenoxyradikale, blau).

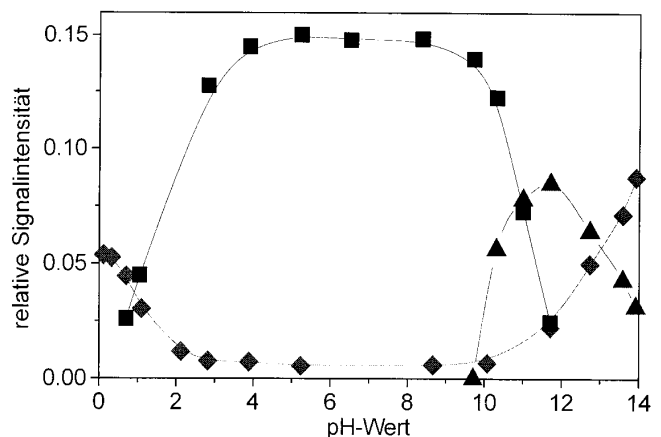


Abb. 29: pH-Verlauf der zu Abb. 28 gehörigen integrierten Signalintensitäten (gleicher Farbcode wie in Abb. 28) [51].

chen Wegen. In einem weiten Bereich wird als HO•-Addukt das Cyclohexadienylradikal gefunden. In einem Fenster um pH 11,9, den pK<sub>s</sub>-Wert des HO•-Radikals, entstehen dagegen die sauerstoffzentrierten Phenoxyradikale. Auch für Nichtspe-

zialisten ist die unterschiedliche Struktur der ESR-Spektren sofort zu erkennen (Abb. 28, 29).

sche Beständigkeit des perfluorierten Nafions, das keine ungesättigten Bindungen aufweist, verständlich. Die hauptsächlichen Angriffspunkte sind in Abbildung 30 durch Pfeile markiert [51].

### ESR an einer laufenden Brennstoffzelle

Bisher werden elektrochemische Methoden angewandt, um Erkenntnisse über die laufende Brennstoffzelle zu gewinnen. Sie liefern integrale aber dennoch außerordentlich wichtige Informationen über den Strom-Spannungszustand und über das dynamische Verhalten. Dagegen existieren kaum Methoden, die spezifische Information über gewisse Teilprozesse der Brennstoffzellen-Reaktion zugänglich machen. Erstmals wurde deshalb in Stuttgart eine Miniatur-Brennstoffzelle gebaut, die im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers betrieben werden kann. Ziel ist es, abhängig vom elektrochemischen Betriebszustand der Zelle radikalische Zwischenstufen der regulären Reaktion sowie auf der Membran gebildete Produkte der Abbaureaktion zeitaufgelöst nachzuweisen. Bisher wurde demonstriert, daß die beobachteten Signale sich beim Betrieb durchaus ändern, die Effekte sind jedoch noch nicht im Detail verstanden. Zudem gibt es noch gewisse Kinderkrankheiten der Zelle zu beheben. Resonator und Zelle sind in Abbildung 31 gezeigt.

Nun dominieren in der Brennstoffzelle die sauren Bedingungen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß an ungünstig platzierten Katalysatorkörnern der Kathode durch effizienten Umsatz von Sauerstoff wesentlich mehr Protonen verbraucht als lokal nachgeliefert werden können. Dies kann bei Überlast zu ausgeprägten pH-Inhomogenitäten führen, die einschneidende Konsequenzen für die Chemie haben können.

Aus diesen Untersuchungen ist folgende Lehre zu ziehen: Treten in einer Membran HO•-Radikale in kleinsten Mengen auf, so führt dies in Materialien, die ungesättigte Bindungen oder leicht zu abstrahierende H-Atome enthalten, zu irreparablen Schäden. Damit ist auch die chemi-

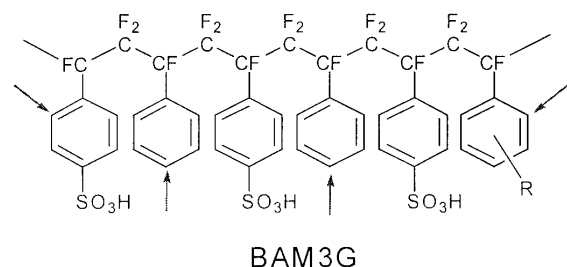
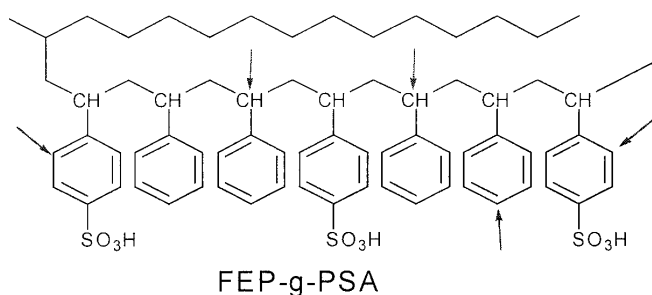
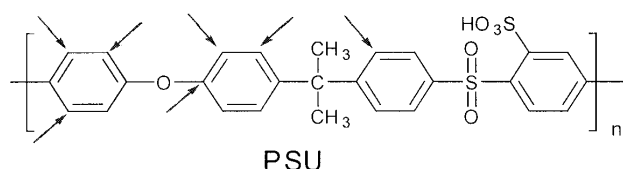
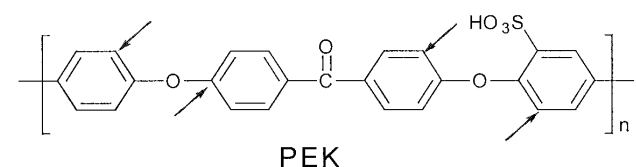
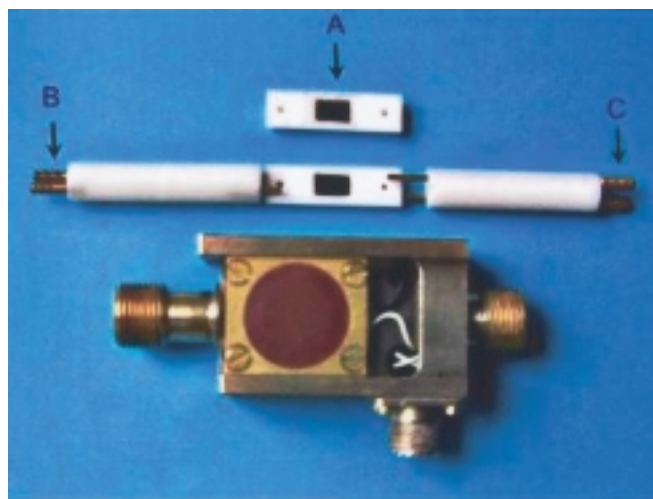


Abb. 30: Hauptsächliche Angriffspunkte des OH•-Radikals an einigen gängigen protonenleitenden Membranen [51].

Abb. 31: Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers (gelb) und darüber die geöffnete Miniatur-Brennstoffzelle zum Betrieb im Resonator. A: Membran und Elektrode, B: Gaszufuhr, C: Abfuhr Gasüberschuß und Produktwasser. ▼



sche Zwischenstufen der regulären Reaktion sowie auf der Membran gebildete Produkte der Abbaureaktion zeitaufgelöst nachzuweisen. Bisher wurde demonstriert, daß die beobachteten Signale sich beim Betrieb durchaus ändern, die Effekte sind jedoch noch nicht im Detail verstanden. Zudem gibt es noch gewisse Kinderkrankheiten der Zelle zu beheben. Resonator und Zelle sind in Abbildung 31 gezeigt.

### Literatur

- [1] W. Peschka, H. Wendt, in: „Wasserstoff als Energieträger“, Springer Berlin Heidelberg New York, 1989, Hrsg.: C.-J. Winter, J. Nitsch, 2. Aufl., Kap. 2, S. 31-64
- [2] K. A. Friedrich, Nachrichten aus der Chemie 48(10), 1210-1217 (2000)
- [3] W. G. Grot, Macromolecular Symposia 82, 161-172 (1994)
- [4] A. Steck, in: „Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems“, Eds. O. Savadogo, P. R. Roberge and T. N. Veziroglu, Montreal, Canada, July 9-13, 1995, 74-94
- [5] Surampudi, S., Narayanan, S. R.; Vamos, E.; Frank, H.; Halpert, G.; LaConti, A.; Kosek, J.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A., J. Power Sources 47 (1994) 377-385
- [6] J. A. Kolde, B. Bahar, M. S. Wilson, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, in: „Proceedings of the first International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells“, The Electrochemical Society Proceedings, Eds. S. Gottesfeld, G. Halpert, A. Landgrebe, 95-23, 1995, 193-201
- [7] G. G. Scherer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94 (1990) 1008-1014
- [9] J. Wei, C. Stone, A. E. Steck, WO 95/08581, Ballard Power Systems, Int. Publ. Date: 30 March 1995
- [10] C. Stone, L.-Q. Hu, T. Daynard, C. Mah, A. E. Steck, lecture (speaker C. Stone), in: „Extended Abstracts of the Third International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems“, 4th to 8th July 1999, Montreal, Canada, pp. 238-239
- [11] A. Steck, C. Stone, in: „Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for

Fuel Cell and Modern Battery Systems", Eds. O. Savadogo, P. R. Roberge, Montreal, Canada, July 6-10, 1997, p. 792

[12] B. A. Adams, E. L. Holmes, Fr. Pat. 796,796 (1936)

[13] R. B. Hogdon, A. S. Hay, U. S. Pat. 3,528,858 (1970)

[14] R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mülhaupt, J. Memb. Sci. 83 (1993) 211-220

[15] A. Noshay, L. M. Robeson, J. Appl. Polym. Sci. 20 (1976) 1885-1903

[16] F. Helmer-Metzmann, K. Ledjeff, R. Nolte, et al., EP 0 574 791 A2 Offen, Hoechst AG (1993)

[17] K. Miyatake, H. Iyotani, K. Yamamoto, E. Tsuchida, Macromol. 1996, 29 (1996) 6969

[18] M. B. Gieselmann, J. R. Reynolds, Macromol. 1992, 25 (1992) 4832-4834

[19] S. Faure, M. Pineri, P. Aldebert, R. Mercier, B. Sillion, EP 897407 A1 (1999)

[21] J. Kerres, W. Zhang, W. Cui, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 36 (1998) 1441-1448

[22] J. Kerres, W. Cui, M. Junginger, J. Memb. Sci. 139 (1998) 227-241

[23] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, Th. Häring, Solid State Ionics 125 (1999) 243-249

[28] J. Kerres, A. Ullrich, Th. Häring, W. Preidel, M. Baldauf, U. Gebhardt, J. New Mat. Electrochem. Systems 3, 229-239 (2000)

[29] W. Zhang, C-M. Tang, J. Kerres, Poster paper, in: „Book of Abstracts, Vol. 2, of the Euromembrane '99 Conference", 26.-29.9.1999, Leuven, Belgium, pp. 43-44

[30] J. Kerres, A. Ullrich, T. Häring, D. Pat. Appl. 198 36 514.4 from 12.08.1998

[31] J. S. Wainright, J.-T. Wang, R. F. Savinell, M. Litt, H. Moaddel, C. Rogers, Proceedings, Electrochem. Soc., Spring Meeting, San Francisco, May 22-27 (1994), Extended Abstracts, Vol. 94-1, 982-983 (1994)

[33] J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. H. Litt, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) L121-L123

[34] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1225

[36] A. Kuver, I. Vogel, W. Vielstich, J. Power Sources 52 (1994) 77

[37] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, Electrochimica Acta Proceedings ISPE-5, Uppsala 1996

[38] A. S. Aricò, P. Creti, P. L. Antonucci, V. Antonucci, Electrochem. Solid-State Lett. 1(2) (1998) 66-68

[39] K. A. Mauritz, Mat. Sci. Eng. C 6 (1998) 121-133

[40] J. Kerres, W. Cui, S. Reichle, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 34 (1996) 2421-2438

[41] J. A. Kerres, A. J. van Zyl, J. Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 428-438

[43] W. Cui, J. Kerres, G. Eigenberger, Sep. Purif. Techn. 14 (1998) 145-154

[46] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, E. Rächle, J. Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 67-73

[48] J. Kerres, Eingeladener Vortrag, Jahrestagung 2000 der Fachgruppe „Angewandte Elektrochemie" der Gesellschaft Deutscher Chemiker „Elektrochemische Verfahren für neue Technologien", 27. - 29. 9. 2000, Ulm

[49] M.S. Wilson, US Patent 5211984 (1993)

[50] Gerold Hübner, ESR-Untersuchungen von Radikalreaktionen von Bedeutung für PEM-Brennstoffzellen (Dissertation, Universität Stuttgart, 1999)

[51] G. Hübner and E. Roduner, J. Mater. Chem. 1999, 9, 409



### **Prof. Dr. phil. Emil Roduner**

studierte Chemie an der Universität Zürich und schloß ein Austauschjahr am Rensselaer Polytechnic Institute mit einem Master of Science ab. Sowohl die Doktorarbeit als auch die Habilitation in Physikalischer Chemie erfolgten an der Universität Zürich. 1995 wurde Emil Roduner auf den Lehrstuhl I für Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart berufen. Hauptarbeitsgebiet ist die Chemie freier Radikale in gasförmiger, flüssiger und fester Umgebung. In der fluiden Phase stehen Reaktionsmechanismen, kinetische Isotopeneffekte sowie der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Vordergrund des Interesses, in Zeolithen und in Molekulkristallen sind es die Reorientierungsdynamik und die Wechselwirkung des Radikals mit der Umgebung. Die experimentellen Arbeiten beruhen in erster Linie auf Techniken der magnetischen Resonanz, mit der Myonen-Spin-Resonanz als Spezialität. Sie werden ergänzt durch theoretische Untersuchungen.



### **Dr. Jochen Kerres**

Studium der Chemie an der Universität Stuttgart. Die Diplomarbeit erfolgte an der Universität Stuttgart am Institut für Textil- und Faserchemie, die Dissertation wurde am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik durchgeführt. Seit 1. November 1991 ist Jochen Kerres Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik. Hauptarbeitsgebiet ist die Herstellung und Charakterisierung von Polymeren, die Modifizierung von Polymeren mit funktionellen Gruppen, schwerpunktmäßig mit hydrophilen Gruppen und mit Ionenaustauscherguppen, und die Entwicklung und (elektro)chemische Charakterisierung von ionenleitenden Membranen aus diesen Polymeren für Elektromembranprozesse und für Membranbrennstoffzellen.