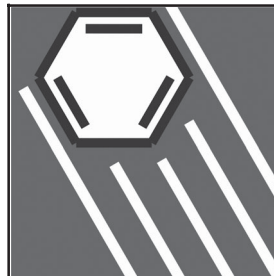


TC-Schriftenreihe Bd. 14

Membranentwicklung für Brennstoffzellen

Alexander Dyck



**TC-Schriftenreihe Band 14**

Schriftenreihe der Technischen Chemie  
und Chemischen Verfahrenstechnik  
der Universität Paderborn

Herausgegeben von Hans-Joachim Warnecke,  
Jan Prüß und Dieter Bothe

**Alexander Dyck**

**Entwicklung von Membranmaterialien  
auf Basis aromatischer sulfonierter  
Polymere und deren Charakterisierung  
für die Anwendung in Direkt-Methanol-  
Brennstoffzellen**

ISBN 3-8322-1150-0

Shaker Verlag

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Dyck, Alexander:*

Entwicklung von Membranmaterialien auf Basis aromatischer sulfonierter Polymere und deren Charakterisierung für die Anwendung in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen / Alexander Dyck.

Aachen : Shaker, 2003

(TC-Schriftenreihe ; Bd. 14)

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-8322-1150-0

Copyright Shaker Verlag 2003

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-1150-0

ISSN 1433-6499

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

TC-Schriftenreihe

Band 14

**Alexander Dyck**

**Entwicklung von Membranmaterialien auf Basis  
aromatischer sulfonierter Polymere und deren  
Charakterisierung für die Anwendung in  
Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag  
Aachen 2003

# **Entwicklung von Membranmaterialien auf Basis aromatischer sulfonierter Polymere und deren Charakterisierung für die Anwendung in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften – Faculty of Science  
Department Chemie der Universität Paderborn genehmigte

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

**Dr. rer. nat.**

vom Diplom-Chemiker

Alexander Dyck

Ostbevern 2002

Der praktische Teil der Dissertation wurde im Projekt Brennstoffzelle des Instituts für Chemie im GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH von Januar 1999 bis November 2001 durchgeführt.

GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH

Institut für Chemie, Geb. 46

Max-Planck Straße

D-21502 Geesthacht

Internet: <http://www.gkss.de>

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke

2. Referent: Prof. Dr. D. Paul

Datum der Abgabe: 20.10.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2002

für Sabine

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Warnecke von der Universität Paderborn für die Übernahme des Erstgutachtens, der externen Betreuung dieser Dissertation und Aufnahme in seinem Arbeitskreis, sowie die vielen hilfreichen Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. D. Paul danke ich für die Übernahme des Korreferates und zusammen mit Herrn Dr. K.-V. Peinemann für die interessante Aufgabenstellung und die freundliche Integration in das Projekt Brennstoffzelle. Viele Anregungen und Diskussionen sind als wichtige Unterstützung in diese Arbeit eingeflossen. Bedanken möchte ich mich bei dem gesamten Projektteam unter Leitung von Frau Dr. Suzana P. Nunes und Herrn Dr. Detlev Fritsch, das mir zu jeder Zeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Ebenso gilt meine Anerkennung allen die mich messtechnisch bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Für die Unterstützung bei den externen Messungen der Impedanz bei Celanese Ventures GmbH danke ich Herrn Dr. Baurmeister und Herrn Kilian Brehl. Bei den Messungen in der Brennstoffzelle bei der DLR war Frau Birgit Staben, geb. Schulte meine allumfassende Unterstützung. Im weiteren bin ich allen sehr verbunden, die mich bei dieser Arbeit tatkräftig unterstützend begleitet haben, insbesondere Hugo, Sabine, Bastian, Maren, Thorsten, Simone, Hendrik und Michael.



---

# Inhalts- und Abkürzungsverzeichnis

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	3
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Brennstoffzellen</b>	<b>5</b>
2.1.1 Historisches	5
2.1.2 Beschreibung der Brennstoffzelle	7
2.1.3 Wirkungsgrad	8
2.1.4 Brennstoffzellentypen	10
2.1.5 Polymerelektrolytbrennstoffzelle	12
2.1.6 Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	15
<b>2.2 Energieträger im Vergleich</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Membranen</b>	<b>24</b>
2.3.1 Polymermembranen	24
2.3.2 Hochtemperaturbeständige Kunststoffe	25
2.3.3 Sulfonierung von Polymeren	28
2.3.4 Protonenleitung	30
2.3.5 Entwicklungsstand verschiedener Membranen für Brennstoffzellen	31
<b>3 Materialien und Methoden</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Ausgangsverbindungen und Chemikalien</b>	<b>33</b>
<b>3.2 Instrumentelle Analytik</b>	<b>34</b>
3.2.1 Thermogravimetrische Analyse	34
3.2.2 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie	34
3.2.3 Infrarotspektroskopie	34
3.2.4 Kernresonanzspektroskopie	35
3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie	36



3.2.6	Gelpermeationschromatographie	37
3.2.7	Elementaranalysen	38
3.2.8	Quellung	38
3.2.9	Druckanstiegsanlage	39
3.2.10	Pervaporation zur Messung transmembraner Flüsse	42
3.2.11	Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit	44
3.2.12	Versuche in der Brennstoffzelle	48
<b>4</b>	<b>Entwicklung der Polymerelektrolyten und Membranen</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Herstellung von Polymeren für Protonenaustauschermembranen</b>	<b>53</b>
4.1.1	Anforderungen an die Protonenaustauschermembranen	53
4.1.2	Schwefeltrioxid als Sulfonierungsreagenz	53
4.1.3	Sulfonierung von PPS	54
4.1.4	Sulfonierung von PPSU mit Schwefeltrioxid	56
4.1.5	Sulfonierung von PPSU mit Trimethylsilylchlorsulfonsäure	66
<b>4.2</b>	<b>Vergleichende Charakterisierung der Polymere</b>	<b>71</b>
4.2.1	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie	71
4.2.2	Kernresonanzspektroskopie	71
4.2.3	Bestimmung des Sulfonierungsgrads durch Titration der freien Säure	73
4.2.4	Elementaranalyse	73
4.2.5	Infrarotspektroskopie	74
4.2.6	Vergleich der Messungen zur Bestimmung des Sulfonierungsgrads	77
4.2.7	Quellung	77
<b>4.3</b>	<b>Mikrostrukturierte Membranen</b>	<b>78</b>
4.3.1	Membranherstellung aus einer Lösung von Polymer mit Schwefelsäure	78
4.3.2	Herstellung von Polymerblends mit hoch sulfoniertem PPSU	80
4.3.3	Sulfonierung von PPS-Vlies mit Schwefeltrioxid über die Gasphase	81
4.3.4	Membranherstellung mit sulfoniertem PPSU durch Vlies stabilisiert	81
<b>4.4</b>	<b>Charakterisierung von Membranen</b>	<b>82</b>
4.4.1	Messung transmembraner Flüsse mit Pervaporation	82
4.4.2	Messungen transmembraner Flüsse in der Druckanstiegsanlage	83
4.4.3	Stabilitätstests der Polymere gegenüber freien Radikalen	84
4.4.4	Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit mit Impedanzspektroskopie	85

<b>4.5 Nachsulfonierung</b>	<b>87</b>
4.5.1 Nachsulfonierung von sulfoniertem PPSU	88
4.5.2 Nachsulfonierung von sulfoniertem PEK	90
<b>4.6 Elektrodenbeschichtung</b>	<b>94</b>
<b>4.7 Versuche in der Brennstoffzelle</b>	<b>99</b>
4.7.1 Bedeutung der Messergebnisse aus der DMFC	99
4.7.2 Ergebnisse aus dem DMFC-Teststand	101
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
<b>5.1 Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>5.2 Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>6 Experimenteller Teil</b>	<b>110</b>
<b>6.1 Versuchsbeschreibungen</b>	<b>110</b>
6.1.1 Sulfonierung von PPS mit Chlorsulfonsäure	110
6.1.2 Sulfonierung von PPS mit Oleum	111
6.1.3 Sulfonierung von PPS mit Trimethylsilyl-Chlorsulfonsäure	111
6.1.4 Sulfonierung von PPS mit geschmolzenem Schwefeltrioxid	112
6.1.5 Herstellung von Lösungen aus Schwefeltrioxid und Dichlormethan	112
6.1.6 Sulfonierung von PPS mit gelöstem Schwefeltrioxid	112
6.1.7 Sulfonierung von PPSU mit gelöstem Schwefeltrioxid	113
6.1.8 Sulfonierung von Vlies aus PPS	114
6.1.9 Sulfonierung von PPSU mit geschmolzenem Schwefeltrioxid	115
6.1.10 Sulfonierung von PPSU mit Trimethylsilylchlorsulfonsäure	117
<b>6.2 Nachbehandlung</b>	<b>119</b>
6.2.1 Dialyse von hoch sulfoniertem PPSU	119
6.2.2 Herstellung freitragender Polymermembranen	119
6.2.3 Vernetzende Nachsulfonierung mit gelöstem Schwefeltrioxid	120
<b>7 Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>

## **Abkürzungsverzeichnis**

### Erläuterung häufig verwendeter Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell)
asym.	asymmetrisch
BSE	Rückstreuungselektronen (eng. Back Scattering Electrons)
BZ	Brennstoffzelle
CNLS-Fit	Complex-Nonlinear-Least-Square-Fit
DIN	Deutsche Norm vom Deutschen Institut für Normung e.V.
DMAC	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (Direct Methanol Fuel Cell)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (differential scanning Calorimetry)
EA	Elementaranalyse
Gl.	Gleichung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
H-PEK	sulfoniertes Polyetherketon
H-PPS	sulfoniertes Polyphenylsulfid
H-PPSU	sulfoniertes Polyphenylsulfon
IEC	Ionenaustausch-Kapazität (Ion-Exchange-Capacity)
Inc.	eingetragene Kapitalgesellschaft der USA (Incorporated Company)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly)
MeOH	Methanol
N117	NAFION <sup>®</sup> Membran vom Typ 117 von DUPONT
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell)
PEK	Polyetherketon
PES	Polyethersulfon
PEMFC	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
PLC	Public Limited Company (entspricht einer AG in Deutschland)

PPS	Polyphenylensulfid
PPSU	Polyphenylsulfon
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RI	Brechungsindex (refraction index)
RT	Raumtemperatur
SOFC	Festelektrolyt-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
SE	Sekundärelektronen
SG	Sulfonierungsgrad
sym.	symmetrisch
Tab.	Tabelle
TGA	thermogravimetrische Analyse
VE-Wasser	voll entsalztes Wasser
Vol.-%	Volumenprozent
w/w	Massenanteil

### Griechische Symbole

Symbole	Einheit	Bedeutung
$\alpha$	[-]	Selektivität
$\delta$	[ppm]	parts per million
$\Delta$	[-]	Differenz
$\varepsilon$	[%]	Porosität
$\lambda$	[nm]	Wellenlänge
$\pi$	[-]	Pi (mathematische Konstante) 3,145
$\eta$	[Pa s]	Dynamische Viskosität
$\eta_{red}$	[mL/g]	Viskositätserhöhung bezogen auf die Konzentration
$\rho$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte
$\sigma$	[S/cm]	Spezifischer Widerstand

Symbole

Symbole	Einheit	Bedeutung
$A$	$[m^2]$	Fläche
$c$	$[mol/m^3]$	molare Konzentration
$D$	$[m]$	Poren- oder Kapillardurchmesser
$D$	$[\mu m, \text{mil}]$	Dicke von Membranen
$D$	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient
$\Delta E_A$	$[J/mol]$	molare Aktivierungsenergie
$G$	$[m/s^2]$	Erdbeschleunigung = $9,81 \text{ m/s}^2$
$G$	$[J/mol]$	freie Energie
$\Delta G^*$	$[J/mol]$	freie Energiedifferenz
$J$	$[m_n^3/(m^2 \text{ h})]$	Gasfluss
$J$	$[m^3 m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}]$	Permeabilität
$k$	$[-]$	Gerätekonstante des Viskosimeters
$m$	$[g]$	Masse
$M$	$[-]$	Vergrößerungsfaktor des REM-Bildes
$M$	$[g/mol]$	Molmasse
$M_w$	$[g/mol]$	Molmasse im Massenmittel
$M_n$	$[g/mol]$	Molmasse im Zahlenmittel
$N$	$[mol]$	Stoffmenge
$P$	$[Pa]$ oder $[bar]$	Druck
$P$	$[m^2 s^{-1} Pa^{-1}]$	Permeabilitätskoeffizient
$R$	$[J \text{ mol}^{-1} K^{-1}]$	allgemeine Gaskonstante = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$t$	$[s, \text{h}, \text{d}, \text{a}]$	Zeit in Sekunden, Stunden, Tagen oder Jahren
$T$	$[K]$ oder $[^\circ C]$	Temperatur absolut in Kelvin oder in Grad Celsius
$V$	$[m^3, \text{cm}^3, \text{NmL}]$	Volumen bzw. Normvolumen
$\dot{V}$	$[m^3/s]$	Volumenstrom
$w$	$[-]$	Massenbruch
$x_i$	$[-]$	Molenbruch der Komponente $i$

---

# 1 Einführung

## 1.1 Einleitung

Den Grundstein für die Brennstoffzelle legte der Rechtsanwalt Sir William Grove, als er 1839 die Beschreibung zur Umkehr der Elektrolyse veröffentlichte, zu welcher der Universitätsprofessor und Freund Christian Friedrich Schönbein Experimente und Grundlagen beisteuerte [1]. Die erste funktionsfähige Gasbatterie stellte Grove 1842 im „Philosophical Magazine“ vor [2]. Der Begriff „Brennstoffzelle“ (BZ) wurde erst im späteren Verlauf des 19. Jahrhunderts geprägt [3].

Charakteristisch für die sogenannte Brennstoffzelle ist der hohe Wirkungsgrad für die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Jahrelang führten Brennstoffzellen ein Nischendasein. Gegen ihren Einsatz sprachen technische Probleme, ein kompliziertes Herstellungsverfahren und hohe Kosten. Die verschiedenen Typen der Brennstoffzellen unterscheiden sich erheblich in ihrer Anwendungsreife und Aufgabe. Zurzeit befinden sich zahlreiche Brennstoffzellen für verschiedene Anwendungen im Feldtest. Während für stationäre Anwendungen erste Anlagen in Feldversuchen getestet werden, müssen für mobile Systeme mit Brennstoffzellen auch heute noch wichtige Hürden genommen werden.

Im Bereich der mobilen Anwendung kam es nach dem „Clean Air Act“ von 1990, in den umfassenden kalifornischen Ausführungsbestimmungen von 1994, zu einer Forderung nach emissionsarmen Fahrzeugen. Diese Bestimmung legte einen Anteil von „Zero Emission Vehicle“ bei neu zugelassenen Fahrzeugen fest [4]. In diesem Rahmen kam es zu Diskussionen über Elektrofahrzeuge, deren Stromversorgung über Batterien erfolgen sollte. Trotz großer Fortschritte bei der Stromspeicherung in Akkumulatoren sind einige große Probleme mit dieser Technologie grundsätzlich nicht lösbar. Batteriesysteme sind im Vergleich zu heutigen Reichweiten konventioneller Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor zu schwer. Die Ladezeiten sind zu lang und die Preise, bei kurzer Lebensdauer, zu hoch [5].

Bei der Brennstoffzelle wird die Energie chemisch aus externen Speichern zugeführt, die schnell wieder zu befüllen sind. Dadurch ist die Reichweite nur durch den Brennstoff begrenzt, wobei die Zelle mit Umgebungsluft als Oxidant betrieben werden kann, so dass höhere Speicherkapazitäten für den Energieträger zur Verfügung stehen. Bei dieser Technik gibt es keine Selbstentladung wie bei Batterien. Die bisherigen Entwicklungen gehen dahin, dass von den unterschiedlichen Brennstoffzellentypen nur zwei für eine Anwendung im mobilen und portablen Bereich im großen Umfang untersucht werden. Beide Brennstoffzellentypen nutzen eine Polymerelektrolytmembran zur Trennung der galvanischen Halbzellen. Sie unterscheiden sich primär in der Art der Brennstoffe. In der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) werden Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt, die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) wird mit Methanol und Luft betrieben. Diese Brennstoffzellen vereinen eine hohe Leistungsdichte mit einem hohen Systemwirkungsgrad und guter Dynamik im Lastgangverhalten. Die Polymermembranen und andere Komponenten müssen jedoch den Zellentypen angepasst werden.

Ein entscheidender Vorteil gegenüber Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren liegt darin, dass sich der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle im häufigen Teillastbetrieb gegenüber Volllast sogar verbessert. Zusätzlich erzeugen Elektromotoren das zum Anfahren notwendige hohe Drehmoment auch bei niedrigen Drehzahlen. Im Stillstand verbraucht der Elektromotor keinen Strom und wandelt während des Betriebs elektrische Energie effizient in mechanische Arbeit um. Brennstoffzellensysteme haben im Stadtverkehr ein erhebliches Sparpotential [6, 7].

Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten von Brennstoffzellen zur Stromversorgung in Blockheizkraftwerken und in mobilen und portablen Anwendungen befruchten sich gegenseitig. Deshalb ist eine bereichsübergreifende Zusammenarbeit verschiedener Firmen und Organisationen wie, z. B. im „California Fuel Cell Partnership“ wichtig, um eine gemeinsame Infrastruktur für die Versorgung und den sicheren Betrieb zu entwickeln. [8]

Näher eingegangen wird in dieser Arbeit auf die Funktion der PEMFC für Wasserstoff- und Methanolbetrieb. Wegen der unzureichenden Eigenschaften und

hohen Kosten der kommerziellen Membranen für die Anwendung in PEMFC und DMFC werden unbedingt neuartige Polymermembranen benötigt. Die Kosten zur Herstellung von Brennstoffzellen werden heute noch zu je 30 % durch die Membran, die Elektroden mit Katalysator und die Bipolarplatten verursacht. Bei der Membran sind noch hohe Einsparpotentiale vorhanden. Zudem lassen sich Materialeigenschaften wie der Methanolfloss und die Leistung noch verbessern.

Für eine erfolgreiche Massenanwendung der Brennstoffzelle als Fahrzeugantrieb werden noch deutliche Verbesserungen in Leistung und Preis benötigt, da diese Technik sonst den Nischenanwendungen vorbehalten bleibt. [9]

## 1.2 Zielsetzung

Die in Brennstoffzellen mobiler Systeme verwendete Ionenaustauschmembran besteht aus festem Polymerelektrolyt mit hoher Protonenleitfähigkeit. Für Vergleichsmessungen wird häufig NAFION<sup>®</sup> von DUPONT Inc. als Standardpolymer verwendet, das für die Chloralkalielektrolyse entwickelt wurde. Bei diesem relativ teuren Hochleistungskunststoff handelt es sich um ein sulfoniertes, perfluoriertes Polymer mit hoher Protonenleitfähigkeit, wenn die Matrix genügend Wasser enthält. Um ein Austrocknen des festen Elektrolyten zu verhindern, müssen deshalb die Reaktanten befeuchtet werden. Eine dementsprechende Vorbehandlung der Membran spielt eine entscheidende Rolle für die Leitfähigkeit, welche im engen Zusammenhang mit dem Wasserhaushalt der Membran steht und stark von der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle abhängig ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Membran für die DMFC mit verbesserter Rückhaltung von Methanol und Wasser zu entwickeln. Die Materialien sollten im technischen Maßstab zu marktfähigen Preisen produzierbar sein. Damit wird der DMFC der Einstieg als zukünftige Technik zur Energiebereitstellung ermöglicht.

Die Temperatur in der DMFC soll von heute maximal 90 °C auf bis zu 130 °C gesteigert werden. Dies erfordert den Einsatz hochtemperaturbeständiger Kunststoffe. Verschiedene Polymerklassen sollen auf ihre Anwendbarkeit in der



Brennstoffzelle untersucht werden. Von den hochtemperaturbeständigen Kunststoffen [10] wurden die chemisch stabilen und günstigen Grundgerüste des Polyphenylsulfids und Polyphenylsulfons ausgewählt, um auf Basis dieser Strukturen Polymere mit den gewünschten Eigenschaftsprofilen herzustellen. Durch Sulfonierung der Polymere in unterschiedlichem Grad sollen protonenleitfähige Materialien erzeugt werden. Die Korrelation der Herstellungsparameter soll die geeignetsten Methoden zur Herstellung der Materialien herausstellen. Die erhaltenen Materialien sind mit den üblichen polymeranalytischen und spektroskopischen Verfahren zu untersuchen. Auch kommerziell sulfonierte Polyetherketone werden in die Untersuchungen der Membranbildungsprozesse und Nachbehandlungen aufgenommen, um die Eigenschaften der Membran für die Anwendung zu verbessern. Dafür soll auch das Verhalten neuartiger mikroporöse Membranen untersucht werden.

Die aus den modifizierten Materialien hergestellten Membranen werden mit mehreren Methoden wie Messung der Methanolselektivität in der Druckanstiegsanlage und Widerstandsmessungen mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert, sowie im Brennstoffzellenprüfstand auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Brennstoffzellen

#### 2.1.1 Historisches

Die elektrophysikalischen Versuche des Arztes Luigi Galvani (1737-1798) inspirierten unter anderem Alessandro Volta (1745-1827) an der Universität von Pavia in Italien zur Erzeugung von elektrischen Spannungen durch Batterien. Mit der Definition der Begriffe wie Oxidation und Reduktion kam auch der Wunsch auf, die gerade entdeckten Gase in solche Batteriesysteme einzubinden. Mit der Entdeckung des Wasserstoffs 1766 durch den Privatgelehrten Henry Cavendish begann eine Zeit des großen Experimentierens, in der die Eigenschaften des Wasserstoffs, seine Reaktionsfähigkeit aber auch technische Nutzbarkeit erforscht wurden. [11]

Sowohl der Baseler Chemiker Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) als auch sein Freund, der Rechtsanwalt Sir William Grove (1811-1896), beschrieben 1839 in der Zeitschrift „Philosophical Magazine“ die Grundlagen eines Gasbatteriesystems mit Wasserstoff und Luft [3, 12, 1]. Die praktische Umsetzung zu einer funktionsfähigen Brennstoffzelle gelang Grove 1840 als Erster. Diese stellte er 1842 der Öffentlichkeit vor [2, 13]. Er beheizte Wasserdampf mit einem Platindraht und erzielte dadurch die thermische Dissoziation von Wassermolekülen zu Sauerstoff und Wasserstoff [14]. Danach gelang es ihm, die Elektrolyse umzukehren und aus Wasserstoff und Sauerstoff Elektrizität zu erzeugen. [15, 16]

Die Entdeckung des elektrodynamischen Prinzips durch Werner von Siemens im Jahre 1866 und der damit begonnenen Entwicklung von Generatoren drängte die vom Wirkungsgrad theoretisch überlegene Brennstoffzellentechnologie auf Grund der bestehenden Materialprobleme in die energiewirtschaftliche Bedeutungslosigkeit [17, 18]. Die damals wichtige mechanische Leistung wurde von Wärmekraftmaschinen besser bereitgestellt.

Die Herstellung von Membranen aus protonenleitenden Kunststoffen als Elektrolyt ermöglichte die Wiederbelebung dieser Technologie. Die Energiewandlung unter Umgehung des Carnot'schen Kreisprozesses bekam nach über 100 Jahren durch die Anwendung in der bemannten Weltraumfahrt eine Möglichkeit, sich zu etablieren. Für alle sieben Raumflüge des Gemini-Projekts (1962-1966) wurden ab 1963 Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen von GENERAL-ELECTRIC verwendet [19]. Sie werden genutzt, um Energie zu speichern und Trinkwasser für die Astronauten bereitzustellen [20]. Allerdings waren die Standzeiten und Leistungen der Systeme aus sulfoniertem Polystyrol gering. Durch die Innovationen in der Materialforschung wurde durch die Entwicklung von NAFION<sup>®</sup> ein stabiles Polymer gefunden. Auf dieser Basis wird seither an der Brennstoffzellentechnologie auch für terrestrische Anwendung gearbeitet. Die Preise der Polymermembranen und Edelmetallkatalysatoren der Elektroden verhindern heute noch den breiten Einsatz. Der Vorteil dieser Technik ist vor allem auf das gute Umweltverhalten und den hohen Wirkungsgrad der sogenannten „kalten Verbrennung“ zurückzuführen. Elektrische Energie wird in Brennstoffzellen ohne die heiße, chemisch unkontrollierte und unsaubere Verbrennung erzeugt. Die Umwandlung ist dabei nicht durch den Carnot'schen Wirkungsgrad für die periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschinen begrenzt.

Trotz der Wiederentdeckung nach gut 100 Jahren führte die Brennstoffzelle lange ein Nischendasein in der Raumfahrt. Die Materialforschung initiierte ab 1969 mit einer neuen Membran aus NAFION<sup>®</sup> von DUPONT Inc. neue Forschungen. Die Firma BALLARD Power Systems trieb dabei in den folgenden Jahren die PEMFC voran. In letzter Zeit kam es zum Durchbruch der Technik in neuen Hightech-Anwendungen, wie z. B. U-Booten. Zu Beginn des 21. Jahrhunderts wird nun durch verbesserte Materialien und neue Anforderungen der Energiewirtschaft an Emissionen und Brennstoffausbeute eine zweite Renaissance der Brennstoffzelle erwartet [21].

### 2.1.2 Beschreibung der Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist eine Sonderform des galvanischen Elements, bei dem die Reaktanten nicht zur Zelle gehören und kontinuierlich sowie endlos von außen zugeführt werden können. In der Brennstoffzelle wird die Energie der chemischen Reaktion eines Energiespeichers wie Wasserstoff oder Methanol mit dem Sauerstoff der Luft direkt in elektrischen Strom umgesetzt. Im Gegensatz zur unkontrollierten Verbrennung sind die einzigen Abfallprodukte Wasser und bei fossilen Brennstoffen zusätzlich Kohlendioxid. [22]

Das Prinzip der Brennstoffzelle wird hier exemplarisch am Beispiel einer einfachen, mit Wasserstoff betriebenen Zelle erläutert. Das Herz der Brennstoffzelle besteht im Wesentlichen aus drei Bauteilen: Brennstoffelektrode (Anode), Elektrolyt und Luft- bzw. Sauerstoffelektrode (Kathode), die in **Abb. 2.3** dargestellt ist. Im Betrieb wird der Wasserstoff an der Anode oxidiert. Die Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis in die Kathode, die Protonen werden durch den Elektrolyten zur Kathode transportiert. Dort findet die Reaktion der Protonen mit dem Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen statt, wobei Wasser gebildet wird. Die frei werdende chemische Energie wird in hohem Anteil in elektrische Energie umgewandelt. Dieser prinzipielle Vorteil des hohen Wirkungsgrads besteht über weite Teile des Leistungsbereiches [23]. Daraus resultieren die entscheidenden Vorteile der Brennstoffzellen:

- Die Ausbeute an elektrischem Strom ist hoch
- Die Zelle selbst arbeitet geräuschlos und ohne mechanischen Verschleiß
- Der modulare Aufbau der Brennstoffzellen zu Stapeln (engl.: Stack) ermöglicht eine optimale Leistungsanpassung
- Emissionen entstehen nur bei der Wasserstofferzeugung durch das Reforming von Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und geringen Mengen Schwefeldioxid, Stickoxiden und Kohlenmonoxid

Anders als bei galvanischen Zellen oder Batterien entlädt sich eine Brennstoffzelle nicht über die Umgebung. Brennstoffzellen können die chemische Energie verschiedener Brennstoffe wie Wasserstoff, Erdgas oder Methanol in elektrische

Energie umwandeln. Dabei sind sie bezüglich Effizienz, Schall- und Schadstoffemission jeder heutigen Umwandlungstechnologie überlegen [24].

### 2.1.3 Wirkungsgrad

#### 2.1.3.1 Der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen

Der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen beschreibt das Verhältnis von Energieausbeute zu Energieinhalt des eingesetzten chemischen Brennstoffes. Die freie Enthalpie (Gibbs-Energie) einer chemischen Reaktion errechnet sich aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und dem temperaturabhängigen, irreversiblen Entropieanteil nach Gl. 2.1 für konstante Druckverhältnisse. Durch Einsetzen der thermodynamischen Daten der Brenngassysteme errechnet sich der thermodynamische Wirkungsgrad  $\eta_{td}$  nach Gl. 2.2.

$$\text{Gibbs Energie} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.1)$$

$$\text{Thermodynamischer Wirkungsgrad} \quad \eta_{td} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H} \quad (2.2)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad kann für die verschiedenen Brennstoffe berechnet werden, für das System Wasserstoff/Sauerstoff in der PEMFC ist dieser 83 % bei 25 °C [25]. Dies entspricht einer elektrischen Potentialdifferenz von  $E = -1,229 \text{ V}$  nach Gl. 2.3. Auf dieses reversible elektrochemische Potential  $U_{th}$ , bezieht sich der elektrochemische Wirkungsgrad  $\eta_{el}$ , der durch Gl. 2.4 beschrieben wird. Hier wird ersichtlich, wie stark dieser von der realen Zellspannung  $U_a$  abhängt.

$$\text{Elektrochemisches Potential} \quad U_{th} = \frac{-\Delta G}{n F} = E \quad (2.3)$$

$$\text{Elektrochemischer Wirkungsgrad} \quad \eta_{el} = \frac{U_a}{U_{th}} = \frac{-n F U_a}{\Delta G} \quad (2.4)$$

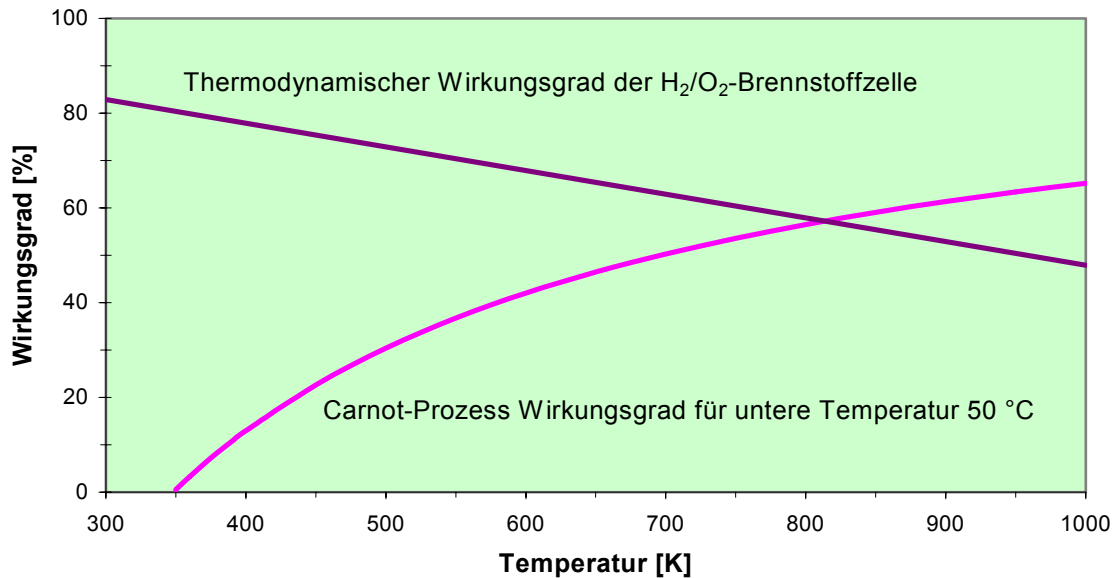
Bei vollständiger, chemischer Energiewandlung in elektrischen Strom errechnet sich ein theoretisches Potential von 1,5 V bei einem thermodynamischen Wirkungsgrad von 100 %. Aus den Gl. 2.2 und 2.4 ergibt sich, dass für eine hohe Effizienz die Temperatur niedrig und die Zellspannung unter elektrischer Last möglichst hoch sein sollte. Dem Stromfluss steht auch noch der elektrische Widerstand der Komponenten der Brennstoffzelle entgegen. Die durch den Stromfluss entstehende Wärme wird mit Gl. 2.5 formal beschrieben. Demnach sollte der innere Widerstand im Brennstoffzellensystem gering und die Ströme niedrig sein, um möglichst wenig Wärmeleistung zu erzeugen.

$$\text{Wärmeentwicklung} \qquad \Delta Q = I^2 R \qquad (2.5)$$

Weitere Verluste beim Wirkungsgrad entstehen durch Druckverluste, die durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben werden. Die Oxidant-Seite wird aus Kostengründen in den meisten Fällen mit Luft anstatt reinem Sauerstoff betrieben. Der Betrieb mit Luft verringert die Energieeffizienz durch geringere Zellspannungen und vergrößerte Volumenströme. Überspannungen und Gegenpolarisation führen zu weiteren Verlusten in der Energiewandlungskette. Die aus dem Brennstoffzellensystem ausgekoppelte Nutzenergie im Verhältnis zur eingesetzten Energie bezeichnet man als Systemwirkungsgrad.

### 2.1.3.2 Vergleich von Wirkungsgraden

Vergleicht man den Wirkungsgrad von Brennstoffzellen mit dem Carnot Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen, so zeigt sich die Überlegenheit der Brennstoffzellen deutlich. In **Abb. 2.1** ist der Wirkungsgrad  $\eta$  der Knallgasreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt [78]. Erst über 1000 °C ist der theoretische, elektrochemische Wirkungsgrad soweit abgesunken, dass der Carnot Prozess überlegen ist. Für die elektrochemische Wandlung von Methan ist die Temperatur fast unerheblich. Deshalb wird eine Verwendung von Kohlenwasserstoffen für den Einsatz in Brennstoffzellen bei hohen Temperaturen bevorzugt.

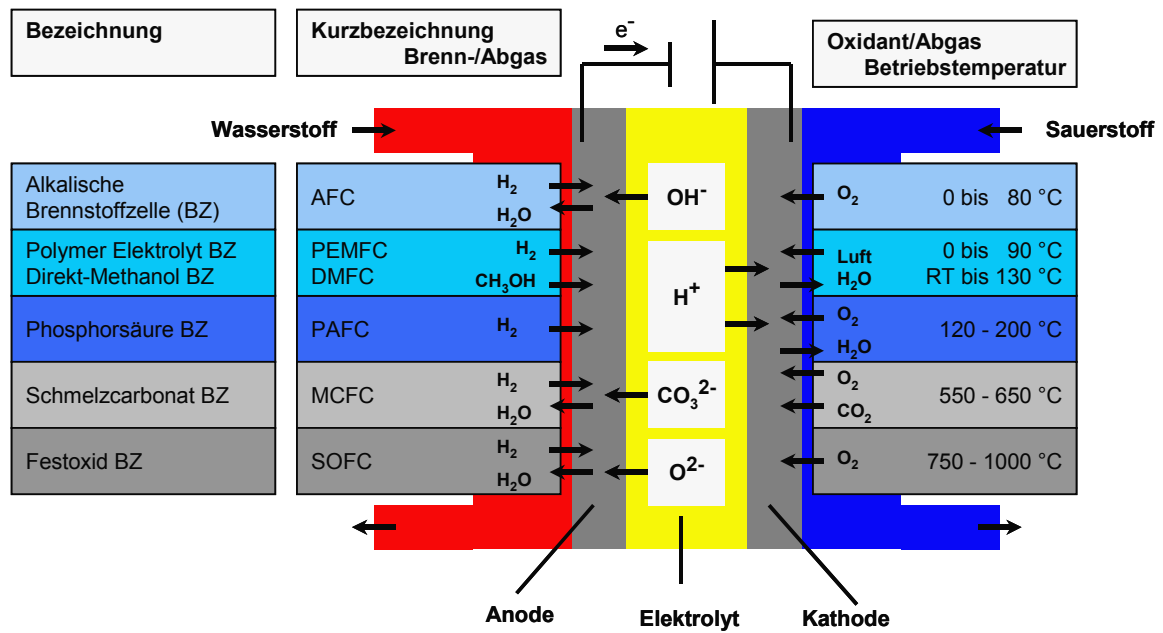


**Abb. 2.1:** Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur

### 2.1.4 Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellen werden in verschiedene Typen eingeteilt, die sich primär in der Bezeichnung des Elektrolyten unterscheiden. Es wird auch in Bereiche der Betriebstemperatur unterschieden. Die Einteilung umfasst meistens die Niedertemperatur (< 200 °C), Mitteltemperatur (200-600 °C) und die Hochtemperatur Brennstoffzellen (> 600 °C) [26].

Die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen sind in **Abb. 2.2** analog [27] gegenübergestellt. Die gebräuchlichen Abkürzungen enden mit dem Kurzzeichen FC für den englischen Begriff „fuel cell“.



**Abb. 2.2:** Darstellung der verschiedenen Brennstoffzellentypen

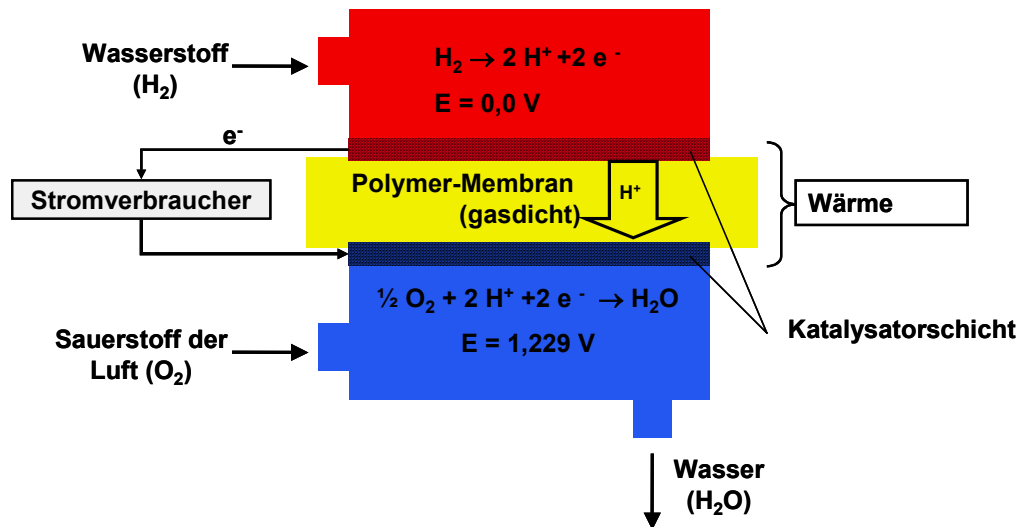
Die AFC ist auf Grund ihrer Anforderung an den Betrieb mit Luft ohne Kohlendioxid oder reinem Sauerstoff nur für ausgewählte Anwendungen praktikabel, und das Produktwasser muss aus dem Elektrolytkreislauf aufwendig ausgeschleust werden. Die PEMFC, DMFC und PAFC basieren auf dem Transport von Protonen durch einen sauren Elektrolyten in Form eines Polymeren oder, wie bei der PAFC, durch Phosphorsäure. Die PAFC ist als Anwendung in Blockheizkraftwerken ein kommerzielles Produkt. Die nicht konkurrenzfähigen Preise gegenüber konventionell betriebenen Blockheizkraftwerken sowie technische Restriktionen und die dauerhafte Temperaturerhaltung stehen einer Weiterentwicklung entgegen [28]. Die verschiedenen Elektrolyte haben, bedingt durch ihre unterschiedlichen Transportmechanismen, unterschiedliche Eigenschaften. Die Flüssigelektrolyten bei der AFC und PAFC müssen durch ein Vlies gestützt werden, um sie in Position zu halten. SOFC und MCFC benötigen hohe Temperaturen, um ausreichende Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten zu erreichen. [29]



### 2.1.5 Polymerelektrolytbrennstoffzelle

Das mit am erfolgversprechenste Brennstoffzellensystem für eine mobile und portable Anwendung scheint zur Zeit die PEMFC zu sein, weil für sie bei einem hohen Systemwirkungsgrad von etwa 50 % und ausreichender Langzeitbeständigkeit mit zu Hochleistungsbatterien konkurrenzfähigen Preisen in der Herstellung erwartet wird. Die PEMFC weist eine hohe Dynamik über den gesamten Leistungsbereich auf.

Das PEMFC-System wird mit Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Luft gespeist. Die Gase gelangen durch Zuleitungen unter leichtem Druck zur Brennstoffzelle oder zu dem aus mehreren Zellen aufgebauten Zellenstapel. Die unkontrollierte Knallgasreaktion wird durch die räumliche Trennung der Gase durch den Polymer-Elektrolyten verhindert. In der Zelle folgt eine Verteilung der Gase über geometrische Strukturen auf die Gasdiffusionselektroden. Diese einseitig mit Katalysator beschichteten Elektroden aus Kohlenstoffvlies unterstützen den Wasserhaushalt der Membran. An der Grenzfläche von Elektrode und Membran findet die eigentliche Drei-Phasen-Reaktion statt. Der Wasserstoff wird an der Feststoffelektrode adsorbiert, atomisiert, oxidiert und an das Wasser/Membran-System übergeben. Die Membran ist undurchlässig für Gase und ca. 0,1 mm dick. Die Protonen werden auf Grund des Potentialgefälles durch die Membran transportiert und an der Kathode mit Sauerstoff und Aufnahme von Elektronen über Wasserstoffperoxid zu Wasser umgesetzt. Die Reaktionen an den Phasengrenzschichten, mit dem Katalysator in der Zelle, werden schematisch in **Abb. 2.3** dargestellt. Die Membran-Elektroden-Einheit (engl.: membrane electrode assembly - MEA), das eigentliche Herz der Brennstoffzelle, ist hier in der Zelle abgebildet. Im „Stack“ sind die einzelnen Zellen voneinander durch Bipolarplatten getrennt. Diese übernehmen die Wärmeabfuhr und Versorgungsanbindungen der Zellen.



**Abb. 2.3:** Skizze einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle

Die PEMFC wird häufig im Bereich von Temperaturen von 50-80 °C betrieben, um die Leitfähigkeit der Membran zu erhöhen und die katalytische Umsetzung an den Elektroden zu beschleunigen. Sie kann von Raumtemperatur (RT) beginnend bis zu 120 °C betrieben werden [21]. Um starke Materialbeanspruchung zu vermeiden, wird das System meistens unter 90 °C betrieben. Die Leistungsdichte liegt mit 0,5-1,0 W/cm<sup>2</sup> um den Faktor 3-5 höher als bei anderen Brennstoffzellentypen [19]. Weitere Vorteile sind die kompakte Bauweise und ein geringes Einbauvolumen. Es gibt keinen Verlust des Elektrolyten und keine Korrosionsprobleme durch aggressive Medien. Ziel der Entwicklung für portable Systeme ist es, in Zukunft auf die Gasbefeuchtung und Luftkompression verzichten zu können.

### *Wasserstoffversorgung*

Der am besten zu verstromende Energieträger für jede Brennstoffzelle ist Wasserstoff, der mit Sauerstoff, z. B. aus der Luft, umgesetzt wird. Die Wasserstoffversorgung ist eines der Kernprobleme, das der Etablierung der PEMFC im Wege steht. Der Wasserstoff muss in Speichern bevorratet oder direkt vor dem Einsatz erzeugt werden. Wie alle Gase benötigt Wasserstoff ein großes Volumen. Um äquivalente Energiemengen im Verhältnis zu anderen Energielieferanten bereitzustellen, werden sehr hohe Drücke von weit über den heute üblichen 300 bar benötigt. Die Wasserstoffspeicherung als Flüssigkeit ist wegen der notwendigen tiefen Temperaturen von -253 °C aufwendig. Zur

Herstellung von flüssigem Wasserstoff wird ein hoher Energieaufwand (1/3 der Eigenenergie) benötigt. In Metall-Hydrid-Speichern wird Wasserstoff von einigen Metallen und deren Legierungen adsorbiert. Diese geben den Wasserstoff unter Abkühlung und geringem Druck wieder reversibel ab. Die Beladung der Speicher dauert wegen der abzuführenden Wärmemengen länger als ein heute üblicher Tankvorgang eines PKW, und die gravimetrische Energiedichte der Speicher ist relativ gering. Die Ergebnisse für Speicher auf Basis von Kohlenstoff, die als „single walled carbon nano tubes“ 1998 mit reversibler Aufnahme von 10 bis 15 Gewichtsprozent Wasserstoff für Euphorie gesorgt haben, konnten nicht bestätigt werden. [30, 31]

Mit den Energiedichten der fossilen Energieträger können Wasserstoffspeicher nicht konkurrieren. Deshalb bietet sich als Alternative zur Speicherung von Wasserstoff die Reformierung wasserstoffreicher Kohlenwasserstoffe wie z. B. Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) an, um die Brennstoffzelle mit wasserstoffreichem Gas zu versorgen. Die katalytischen Verfahren arbeiten bei Temperaturen von 250 - 450 °C, um aus Methanol ein wasserstoffreiches Gas zu erzeugen. Die Nebenbestandteile Kohlendioxid und Kohlenmonoxid des Reformatgases bereiten hier technische Probleme. Kohlenmonoxid besetzt als Katalysatorgift die aktiven Stellen des Platinkatalysators der Wasserstoffanode. Aus diesem Grund muss das Rohgas nach der Reformierung nachbehandelt werden [32]. Vor allem die DAIMLER BENZ AG versucht das Reformerkonzept zu miniaturisieren und die Wasserstoffversorgung für Fahrzeuge im Individualverkehr einzusetzen [33].

Es empfiehlt sich, heute auf die Wasserstoffverstromung ganz zu verzichten, da Wasserstoff noch zu 90 % aus fossilen Energieträgern erzeugt wird [34]. Vor diesem Hintergrund ist eine direkte Umwandlung eines chemischen Energieträgers zu bevorzugen. Darin ist die Zielsetzung einer PEMFC mit direkter Methanoxidation in Form der DMFC zu sehen. Die Verfahrenstechnik könnte bei der direkten Methanolverstromung wesentlich vereinfacht werden, da Methanol mit Wasser zur Oxidation direkt, ohne vorherige chemische Umsetzung, der Brennstoffzelle zugeführt wird. Das System ist effizient und wesentlich einfacher als die PEMFC mit Reformier zu steuern.

### 2.1.6 Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Die DMFC ist ähnlich wie die PEMFC aufgebaut. Der Brennstoff ist Methanol (MeOH), welches auf der Anodenseite gasförmig oder in verdünnter wässriger Lösung angeboten wird. Die reversible Zellspannung  $U_{rev}^0$  der Methanolreaktion ist mit 1,215 V der Oxidation von Wasserstoff ähnlich [27]. Die katalytisch aktivierten Teilreaktionen und die resultierende Gesamtreaktion der DMFC durch einen sauren Elektrolyten sind in **Abb. 2.4** aufgeführt.

Anode:	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$U_{0,298} = 0,043 \text{ V}$
Kathode:	$1,5 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$\longrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$	$U_{0,298} = 1,229 \text{ V}$
Zelle:	$\text{CH}_3\text{OH} + 1,5 \text{O}_2$	$\longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	$U_{0,298} = 1,186 \text{ V}$

**Abb. 2.4:** Teil- und Gesamtreaktion in der DMFC aus [35]

Am Katalysator der Anodenseite wird Methanol mit Wasser oxidiert und das entstehende Kohlendioxid anschließend mit dem Wasserkreislauf aus der elektrochemischen Zelle entfernt. Die Protonen gelangen durch die Membran und die Elektronen über den äußeren Nutzstromkreis zur Kathode. Auf der Kathodenseite wird aus den Protonen und Elektronen mit dem Sauerstoff der Luft Wasser gebildet. Dies kann als Dampf ohne Abgasaufbereitung in die Umwelt abgeleitet werden, weil die Umsetzung ohne Entstehung von Schadstoffen abläuft. Das dabei entstehende elektrochemische Potential ist durch Überspannungen niedriger als bei der PEMFC. Der Verzicht auf ein Reforming zu Wasserstoff wäre beim Betrieb von Brennstoffzellen eine große Erleichterung in der Verfahrenstechnik. Methanol ist anwendungstechnisch leichter zu handhaben als Wasserstoff und ist fast verlustfrei zu speichern. Außerdem könnte die heutige Infrastruktur der Tanklager weiter genutzt werden. Trotz der Fortschritte bei der DMFC sind noch erhebliche Teilprobleme zu lösen:

- Die Ausschleusung des Kohlendioxids aus dem Anodenkreislauf
- Die Permeabilität der Membran für Methanol
- Die Inhibierung der Kathode durch permeiertes Methanol

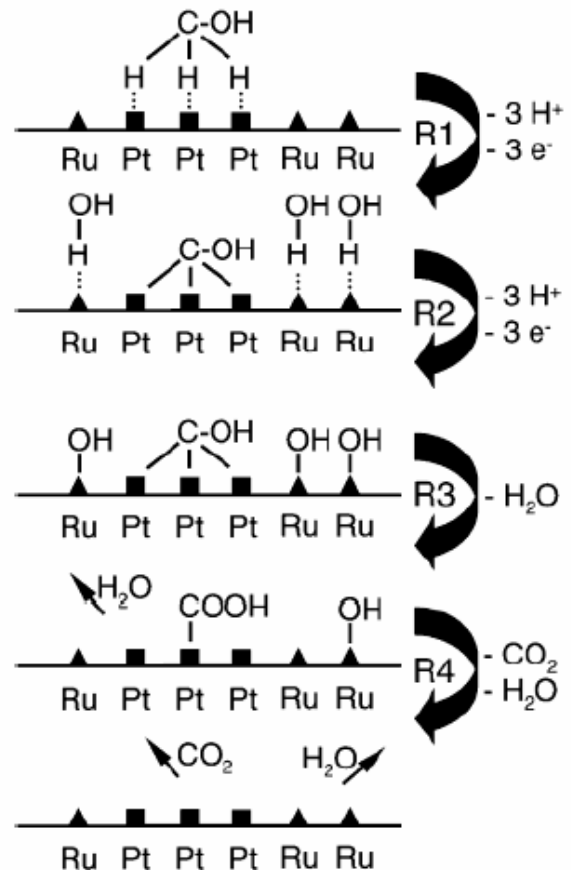
Sowohl die Katalysatoren als auch die Membran müssen den Anforderungen in der DMFC angepasst werden.

### 2.1.6.1 Katalysatoren in der DMFC

Die Oxidation von Methanol am Katalysatorkontakt ist wesentlich langsamer als bei Systemen mit Wasserstoff. Für geringe Leistungsanforderungen ist die Limitierung allerdings von geringer Bedeutung. Methanol wird unter den organischen Wasserstoffspeichern bevorzugt, da die bekannten Katalysatoren zur Oxidation verwendet werden können. Die schon bestehenden Systeme erlauben eine elektrochemische Oxidation unter 50 °C. Diese Voraussetzung ist für die höheren Alkohole wie Ethanol und die einfachen Aliphaten wie Propan nicht gegeben. Die geringe Aktivität des Anodenkatalysators und das schlechte Kaltstartverhalten der DMFC bieten große Entwicklungspotentiale, wie die gezielte Weiterentwicklung der Katalysatoren und Optimierung der Elektrodenstruktur. Verfahrenstechnische Analysen zeigen auf, unter welchen Betriebsbedingungen sich ein Optimum von Leistungsdichte und Wirkungsgrad einstellt.

Die tatsächlichen Reaktionen am Katalysator setzen sich aus mehreren Schritten möglicher Parallel- und Folgereaktionen zusammen [36]. Die bei diesen Reaktionen entstehenden Zwischenprodukte führen zu einer deutlichen Herabsetzung der Katalysatoraktivität [37]. Die Elektrodenkinetik der DMFC ist gegenüber der PEMFC deutlich schlechter. Deshalb wird bei der DMFC zurzeit ein Vielfaches der Katalysatorbelegungen verwendet. Bei der PEMFC wird auf Anode und Kathode jeweils 0,1-0,4 mg/cm<sup>2</sup>, bei der DMFC 1-4 mg/cm<sup>2</sup> Katalysator pro Seite aufgebracht. Als Anodenkatalysator bei der DMFC wird heute in der Regel eine Mischung aus Platin und Ruthenium verwendet, teilweise als ternäres Gemisch mit einem weiteren Metall zur besseren Desorption von Kohlenmonoxid.

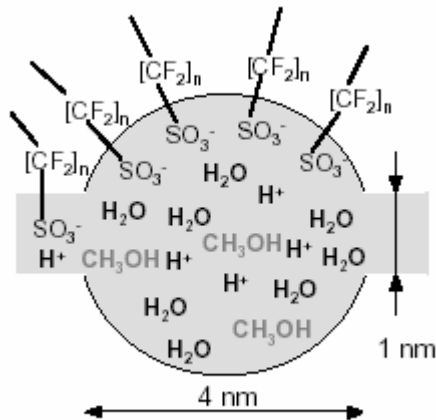
In der DMFC wird Methanol am Katalysator schrittweise durch Hydrolyse unter Elektronenabgabe zu Protonen und Kohlendioxid oxidiert. Der Reaktionsverlauf in der DMFC wird in **Abb. 2.5** schematisch dargestellt [38]. Eine Anhebung der Systemtemperatur gegenüber der PEMFC von ca. 80 °C auf 130 bis 160 °C soll die Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatorausnutzung verbessern. Bei Temperaturen oberhalb 100 °C verlieren die meisten Membranen ihre Leistungsfähigkeit, weil der Mechanismus der Protonenleitung an das Wasser gebunden ist.



**Abb. 2.5:** Vorgeschlagener Reaktions-Mechanismus [38]

#### 2.1.6.2 Membran in der DMFC

Da Methanol in Wasser löslich ist, diffundiert es im Konzentrationsgradienten durch Membranen zur Kathode [39]. Der gesamte Methanolfuss durch die Membran („cross over“) setzt sich aus Diffusion und Elektroosmose von Methanol in der Hydrathülle der Protonen („electroosmotic drag“) zusammen. In **Abb. 2.6** ist die Größe eines hydratisierten Protons veranschaulicht. Zusätzlich zum Brennstoffverlust erfolgt durch das transportierte Methanol noch eine Belegung des Kathodenkatalysators. Die Mischpotentialbildung bei der Oxidation an der Kathode führt durch Spannungsabfall zu einer Herabsetzung des Wirkungsgrades. Besonders die Entwicklung einer geeigneten Membran, welche die Problematik der Methanolpermeation beseitigt, würde eine beträchtliche Leistungssteigerung der DMFC bewirken und gleichzeitig die Anforderungen an die Kathode vermindern. [40]



Transportmechanismen von Methanol:

- Diffusion in Wasserkanälen
- Aktiver Methanoltransport in der Hydrathülle durch den sogenannten „electroosmotic drag“
- Diffusion in Polymeren wie NAFION<sup>®</sup>

**Abb. 2.6:** Transport von Methanol in der Hydrathülle [41]

Lösungsvorschläge sind z. B. das Aufbringen einer einseitigen für Methanol undurchlässigen Barriere eines Protonenleiters oder einer anderen selektiven Sperrschicht auf der Anodenseite. Hierdurch kann die Mischpotentialbildung auf der Kathodenseite deutlich reduziert werden [85]. Andere Composite und Beschichtungen sowie Plasmamodifikation beeinflussen ebenfalls stark die Trenneigenschaften [42]. Die unterschiedlichen Quellungen führen beim Betrieb in der DMFC zu Brüchen im Material [43].

Die Leitfähigkeit der heutigen Membran ist stark an den Wassergehalt geknüpft. Die Membranentwicklung ist aufgefördert, andere Wege des Protonentransports zu finden. Ein Protonentransport ohne Wasser wurde von Kreuzer über Imidazol vorgestellt [44, 45]. Mit dem nichtwässrigen Protonenleiter von Narayanan [46] wurde noch keine Langzeitstabilität erreicht. Für Cäsiumhydrogensulfat (CsHSO<sub>4</sub>) in Polyvinylidenfluorid und andere Polymerblends von Kerres [47] wird ebenfalls eine hohe Methanolselektivität bei äquivalenten Leitfähigkeiten zu NAFION<sup>®</sup> berichtet. Anorganische Materialien wurden auch allein zu protonenleitenden Membranen verarbeitet [48, 49]. Anionen-Austauscher-Membranen, z. B. aus Polypyrrol, könnten das Problem des Methanoltransports und des Wasserhaushalts als Ganzes lösen, weil das Wasser auf der benötigten Seite entsteht [50].

### 2.1.6.3 Betriebseinflussgrößen in der DMFC

Folgende Betriebseinflussgrößen sind für das Erreichen des bestmöglichen Wirkungsgrades und der höchstmöglichen Stromdichte in experimenteller Abstimmung der Konzentration der Reaktanten, Temperatur, Druck und der Feuchtigkeit des Elektrolyten zu ermitteln [39, 51]:

- Methanolkonzentration

Für einen niedrigen Methanolübergang zur Kathode sollte die Methanolkonzentration so gering wie möglich sein. Für eine hohe Leistungsfähigkeit der DMFC sollte das ideale Mischungsverhältnis für die Reaktion vorliegen. Diese ideale 16 molare Methanollösung hat durch Vergiftung der Kathode kaum Leistung. Deshalb muss eine zweckmäßige Konzentration für den Betrieb ermittelt werden. Zurzeit liegt ein Optimum bei 2-3 molaren Lösungen. Eine von Sundmacher [41] vorgeschlagene Möglichkeit zur Verringerung des Methanoldrags ist die verbrauchsoptimierte, dynamische Methanol-Zuführung, wodurch das Mischpotential an der Kathode abgesenkt wird.

- Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die DMFC ist wesentlich ausgeprägter als bei einer mit Wasserstoff betriebenen Zelle. Dies ist vor allem auf den Umstand der Inhibierung der Anode in der DMFC zurückzuführen, die bei höheren Temperaturen deutlich abnimmt.

- Oxidantenart

Die Kathodenseite kann mit Luft oder Sauerstoff betrieben werden. Reiner Sauerstoff kann aus Kostengründen nur in Sonderfällen genutzt werden. Die Leistungsfähigkeit der Zelle im Luftbetrieb hängt entscheidend vom Überströmungsverhältnis ( $\lambda$ ) ab, welches auch den Wasserhaushalt regelt.

- Elektrodenstruktur

Wegen der Unterstützung der Zelle beim Umsatz von Methanol im flüssigen Aggregatzustand zu gelöstem Gas, sind bei der DMFC Anodenstrukturen mit



weiteren Kanälen und einer schwächerer Hydrophobierung als bei der PEMFC erforderlich.

- Brennstoffversorgung

Die Vorteile von direkt mit flüssigem Methanol betriebenen Zellen gegenüber gasversorgten Zellen sind unter anderem folgende:

- Einsparung des Brennstoffverdampfers und damit auch der Wärmequelle und den damit verbundenen Kontrollsystemen
- Einsparung des komplexen Befeuchtungssystems
- kleinere und leichtere Systeme gegenüber der PEMFC

Die DMFC ist eine für die mobile Anwendung sehr interessante Alternative zur PEMFC, weil man auf eine Speicherung von Wasserstoff verzichten kann. Für den erfolgreichen Einsatz der DMFC sind entscheidende Fortschritte im Bezug auf die Lebensdauer, Energiedichte und geringere Kosten der Membran und der Elektroden durch niedrigere Katalysatorbelegung notwendig. Ziel ist es, preiswerte Membranen zu entwickeln, welche große Stabilität und hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen und eine verbesserte Rückhaltung von Methanol und Wasser bieten. Vor- und Nachteile der PEMFC und DMFC sind in **Abb. 2.7** gegenübergestellt.

	Stack		Speicher			Zellen-
	Masse	Kosten	Masse	Kosten	Befüllung	Leistung
PEMFC	++	o	--	o	-	++
DMFC	-	--	++	+	++	o

**Abb. 2.7:** PEMFC und DMFC im Vergleich

(++) sehr gut; (+) gut; (o) befriedigend; (-) unzureichend (- -) ungenügend

## 2.2 Energieträger im Vergleich

Warum Methanol als eine interessante Alternative als Energieträger in der Brennstoffzelle gesehen wird, ergibt sich aus der folgenden **Tab. 2.1**, in der die Energiedichten verschiedener Brennstoffe gegenübergestellt sind. Zu beachten ist bei den gespeicherten Gasen, dass der Druckbehälter nicht in die Berechnungen der Energiedichte mit einbezogen wurde. Es wird ein Vorteil in der Energiedichte von Methanol gegenüber der direkten Verwendung von Wasserstoff in der Brennstoffzelle deutlich. Von Kordesch [52] wurden Ammoniak und Hydrazin als Treibstoffe vorgeschlagen und demonstriert. Einer Anwendung steht aber die energetisch aufwendige Herstellung der Substanzen entgegen.

**Tab. 2.1:** Energiedichten verschiedener Energieträger [53]

<b>Brennstoff</b>	<b>Energiedichte</b>	
	volumenbezogen kWh/L	gewichtsbezogen kWh/kg
Benzin (fl.)	9,43	13,33
Methan (g, 250 bar )	11,06	15,42
Methanol (fl.)	5,05	6,37
Wasserstoff (MgH <sub>2</sub> )	4,42	3,06
Wasserstoff (Metallhydrid) [54]	0,60	0,20
Wasserstoff (fl. bei -273 °C)	2,78	40,00
Wasserstoff (g, 300 bar ) [55]	0,88	0,66
Blei-Batterie	0,06	0,03

### Methanol als Brennstoff

Methanol hat als Brennstoff einen Heizwert von 19 MJ/kg, was 45 % des Heizwertes herkömmlicher Treibstoffe entspricht. Er wird auch als Methylalkohol bezeichnet und ist ein hervorragender chemischer Wasserstoffspeicher (9,3 % (w/w)). Es ist eine farblose, niedrigviskose, brennbare Flüssigkeit (Flammpunkt bei 10 °C) mit einem Siedepunkt von 64,5 °C und einer Dichte von 0,787 g/cm<sup>3</sup> bei

25 °C, sehr ähnlich wie Benzin. Als großer Unterschied zu herkömmlichen Treibstoffen, ist Methanol bei 20 °C mit Wasser beliebig mischbar und hat hervorragende Lösungsmittleigenschaften. Methanol ist der einzige Kohlenwasserstoff, der sich auch bei tieferen Temperaturen katalytisch bis zum Kohlendioxid oxidieren lässt [56]. Für den Umgang mit Methanol eignen sich fast alle metallischen Werkstoffe, obwohl es als korrosiv beschrieben wird. Nur Blei und Magnesium werden angegriffen [57]. Heute wird Methanol als Lösungsmittel, Wertstoff in Kläranlagen, Treibstoffadditiv zur Klopfestigkeit oder zur Herstellung von Methyl-*tertiär*-Butyl-Ether (MTBE) und in den USA als Waschflüssigkeit für Windschutzscheiben breitflächig eingesetzt.

Methanol, das auch als Holzgeist bezeichnet wird, ist ein Gefahrstoff und muss als giftig und brennbar deklariert werden. Es brennt mit einer hellen bei Tageslicht nahezu unsichtbaren Flamme. Dies ist eine der Gefahren, die von ausgelaufenem Methanol ausgeht, vor allem weil es leichter ist als Wasser (Dichte: 0,792 g/mL) und selbst noch als 25 % (w/w) wässrige Lösung entzündlich ist. Durch den niedrigen Siedepunkt von 64,5 °C wird die untere Explosionsgrenze von 6 Vol.-% schnell erreicht (obere Explosionsgrenze bei 36 %).

Bedenken gegen den Brennstoff Methanol bestehen wegen seiner Giftigkeit (T) und gleichzeitig guten Resorption über die Haut. Die hohe akute Toxizität (LD<sub>50</sub> oral Ratte 5628 mg/kg; LC<sub>50</sub> Inhalation Ratte: 85 mg/1/4 h) ist durch Oxidation von Methanol zu Formaldehyd und Ameisensäure im Organismus bedingt. Seine Wirkung betrifft vor allem das Zentrale Nervensystem und kann schon in kleinen Mengen Blindheit und Tod verursachen. Um vor der Inkorporation zu schützen, wird es evtl. notwendig sein, ein Additiv als Sicherheitsmaßnahme zuzugeben [57]. Die menschliche Geruchsschwelle wird zu spät erreicht, und Menschen haben kein Geschmackempfinden für Methanol. Methanol ist vollständig mit Wasser mischbar und könnte somit ungehindert ins Grundwasser gelangen (WGK1). Allerdings ist Methanol biologisch leicht abbaubar (99 % OECD 301D) [58]. Es wird im Gegensatz zu heutigen Treibstoffen in der Umwelt mit einer Halbwertszeit von bis zu 7 Tagen schnell abgebaut [59].

Ein weiterer Kritikpunkt ist die Gesamtenergiebilanz von Methanol als Treibstoff. Der Umwandlungsverlust zu chemischer Energie ist bei der Erzeugung von Methanol aus Methan des Erdgases als Rohstoff mit 25-35 % erheblich. Heute wird Methanol großtechnisch zu über 70 % aus Synthesegas hergestellt. Somit ist, bezogen auf die gesamte Energiewandlungskette, eine Steigerung der Effizienz nur mit einer fast vollständigen Energiewandlung zu Strom in der Brennstoffzelle zu erreichen, da sonst der ökologische Vorteil verloren geht [9]. Diese Bilanz ändert sich wenn Methanol über Kohlevergasung oder partielle Oxidation von Erdgas hergestellt wird. Das letztgenannte Verfahren könnte große Mengen Erdgas aus der Offshore-Produktion von Erdöl als Energieträger verfügbar machen. Bis heute werden die Erdölbegleitgase auf Grund von Problemen beim Transport von Gasen abgefackelt. Methanol ist weiterhin auch aus regenerativen Quellen wie der trockenen Destillation von Holz zugänglich. In laufenden Großversuche wird daran gearbeitet, auch andere Biomassen, z. B. Tiermehl, in Methanol zu konvertieren [60, 61]. Man rechnet in den USA damit, dass 85 % der kommunalen Abfälle zur Methanolerzeugung genutzt werden könnten. [62]

Methanol bietet Vorteile hinsichtlich der Infrastruktur, weil es wie Benzin bei Raumtemperatur flüssig ist und Tankstellen mit akzeptablem Aufwand umgerüstet werden könnten. Durch seinen geringen Energieinhalt ist es aus Sicht der Mineralölwirtschaft keine Alternative zu Benzin, das ebenfalls nach Reformierung in der Brennstoffzelle verstromt werden kann. Es würden größere Lager benötigt und höhere Transportvolumina für Methanol benötigt werden [63].

Ein wesentlicher Vorteil sind die extrem geringen Emissionen der Brennstoffzellen-Fahrzeuge, welche den SULEV Standard (Super Ultra Low Emission Vehicle) in Kalifornien unterschreiten, selbst über den Weg der Reformation von Methanol um zwei Zehnerpotenzen. Deshalb wird Methanol von vielen Firmen und Institutionen als hoffnungsvollster Energieträger angesehen. Es weist die beste Kombination von hohem Energieinhalt und einfacher Verstromung auf, um eine emissionsarme Mobilität zu gewährleisten.

### 2.3 Membranen

Eine Membran kann als diskontinuierliche Phase zwischen zwei fluiden Phasen aufgefasst werden, die dem Transport verschiedener chemischer Komponenten von der einen in die andere Außenphase unterschiedliche Transportwiderstände entgegensetzt. Diese Definition trifft sowohl auf biologische als auch synthetische Membranen zu, wobei in der Trenntechnik ausschließlich synthetische Strukturen zur Stofftrennung eingesetzt werden. Die prinzipielle Aufgabe einer Membran ist folglich, bei einem Trennprozess als selektive Barriere zu wirken. [64]

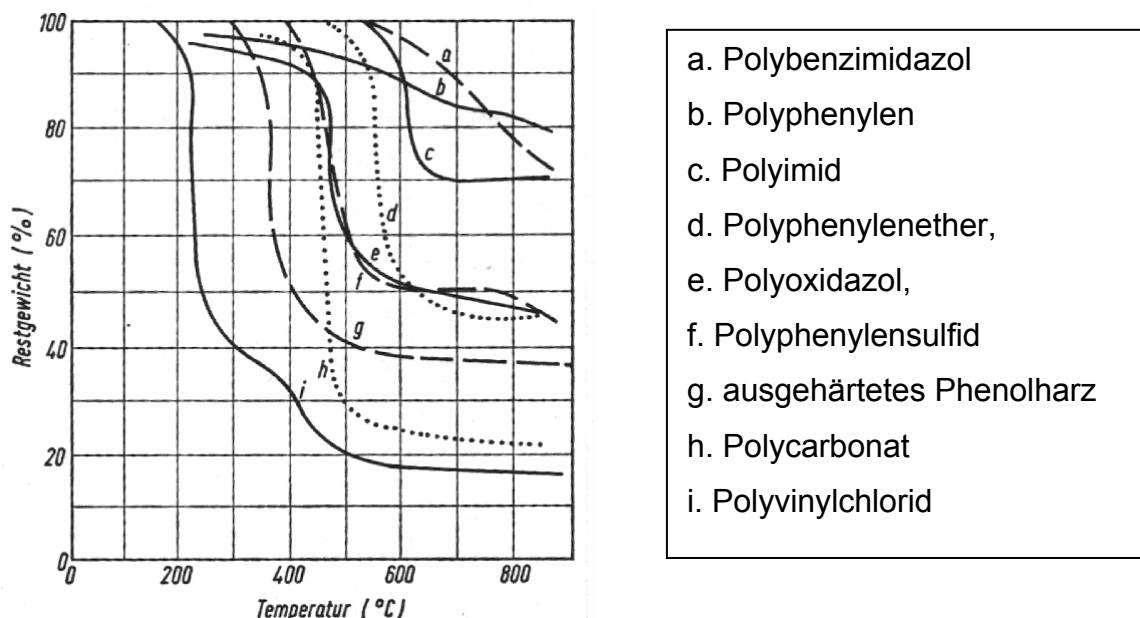
Liegt eine treibende Kraft vor, so passieren die verschiedenen Komponenten eines Gemisches die Membran längs dieser Kraft mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Dieser Prozess wird als Permeation bezeichnet. Als treibende Kraft kann ein Druck-, Konzentrations- oder Temperaturgradient sowie eine elektrische Potentialdifferenz wirken. In der Gaspermeation spielt der Druckgradient eine wesentliche Rolle.

#### 2.3.1 Polymermembranen

In neuerer Zeit werden Polymermembranen für die Stofftrennung oder bei der Durchführung chemischer Reaktionen eingesetzt. Wichtigste Anwendung ist heute die Trennung von Gasen oder Flüssigkeiten. Neben organischen Membranmaterialien, wie z. B. Celluloseacetat, Polyimid, Polyacrylnitril, Polyamid, Polysulfon oder per- und teilfluorierte Polymere, gibt es auch anorganische Membranen [65]. Technisch relevante Membranprozesse sind z. B. Umkehrosmose, Mikrofiltrationen und die Elektrodialyse. Bei technischen Verfahren mit Membrantechnologie, wie in der Chloralkali-Elektrolyse, werden vielfach Ionenaustauschermembranen eingesetzt. Die Membran dient als medien- und temperaturstabile Trennwand zwischen Kathoden- und Anodenraum, die für Kationen und Wasser durchlässig ist, aber nur geringe Mengen Chlorid-Anionen passieren lässt.

### 2.3.2 Hochtemperaturbeständige Kunststoffe

Die absolute Wärmebeständigkeit eines Kunststoffes wird mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) gemessen. Bei der TGA wird der Gewichtsverlust mit steigender Temperatur im definierten Gasstrom aufgezeichnet. In **Abb. 2.8** sind thermogravimetrische Analysen verschiedener Polymere gegenübergestellt [66]. Die Anfangstemperatur der Zersetzung hängt oft mit dem Anteil des chemisch gebundenen Wasserstoffs im Makromolekül zusammen. Aliphatische Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen stellen meistens die schwächste Bindung im System dar. Aromatische und heterocyclische Systeme sind im Vergleich zu aliphatischen Polymeren sehr temperaturstabil und werden daher als schwer entflammbar eingestuft. Die Dauergebrauchstemperatur eines Kunststoffes liegt je nach Beanspruchung weit unter der absoluten Wärmebeständigkeit. Mineralische Zuschläge oder Heteroatome im Polymer können das Temperaturverhalten positiv beeinflussen. Sie erhöhen die Dauergebrauchstemperatur und verzögern den thermischen Abbau. Aliphatische Kohlenwasserstoff-Bindungen sind leicht oxidierbar und begrenzen die Stabilität der Materialien. Hochtemperaturbeständige Kunststoffe sind aus diesem Grund häufig aus arylischen Systemen aufgebaut.



**Abb. 2.8:** Thermogramme verschiedener Kunststoff aus [66]

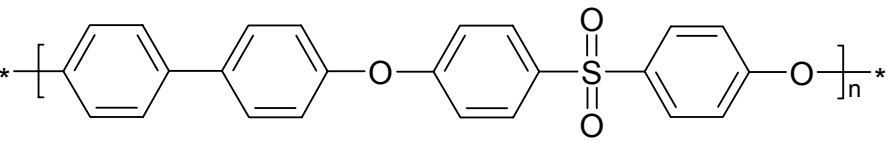
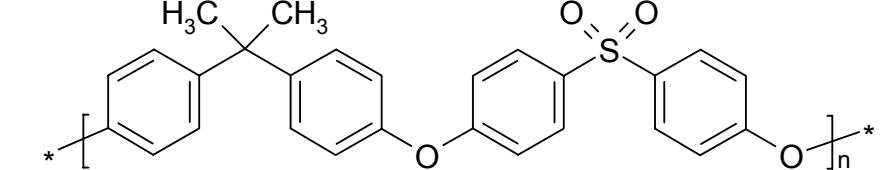
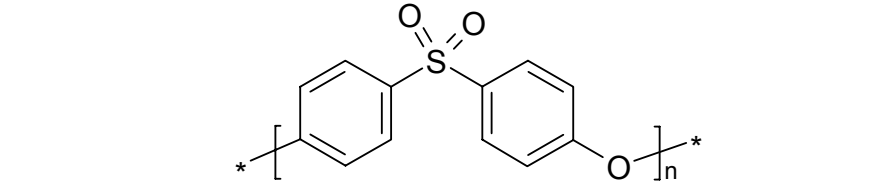
Die unvernetzten hochtemperaturbeständigen Kunststoffe bilden mit ihren Eigenschaftsprofilen eine Grundlage für die in dieser Arbeit hergestellten Polymere. Auf Grund ihrer Strukturen erhofft man sich die gewünschte Kombination von thermischer und chemischer Stabilität. Diese beiden Eigenschaften sind stark miteinander verknüpft.

### 2.3.2.1 Polyphenylensulfid

Polyphenylensulfid (PPS), wie das Polyarylensulfid mit dem Handelsnamen FORTRON<sup>®</sup> von TICONA, werden zur Herstellung von hochbeanspruchbaren Formteilen eingesetzt. Das Polymer wird technisch durch Polykondensation von 1,4-Dichlorbenzol mit Natriumsulfid hergestellt. Die Gebrauchstemperatur des Thermoplasts ist durch ihren Schmelzpunkt von ca. 285 °C begrenzt. Das Polymer wird von konz. Schwefelsäure oxidiert.

### 2.3.2.2 Polysulfon

Es gibt verschiedene Polysulfontypen, bei denen die Polymerkette durch eine Sulfongruppe verbunden ist. Als hochtemperaturstabile Gerüste kommen nur die aromatischen Polysulfone in Frage, von denen eine Auswahl in den folgenden Abbildungen gezeigt wird.

<p><b>Polyphenylsulfon</b> RADEL<sup>®</sup> R 5000 von AMOCO PPSU</p>	
<p><b>Polysulfon</b> UDEL<sup>®</sup> PSU</p>	
<p><b>Polyethersulfon</b> ULTRASON<sup>®</sup> PES</p>	

**Abb. 2.9:** Strukturen von Polysulfontypen

Die Beständigkeit und chemischen Eigenschaften von PSU sind hervorragend. Die Polymere lösen sich nur in konzentrierter und vergilben in heißer halbkonzentrierter Schwefelsäure. Gegenüber kalten anorganischen Säuren sind PSU beständig [67].

Für die Modifikation wurde das sehr gut lösungsmittelstabile Polyphenylsulfon RADEL<sup>®</sup> R-5000 (PPSU) verwendet. Dieses Polymer ist chemisch stabil, relativ günstig und kommerziell erhältlich. Das von BP AMOCO PERFORMANCE PRODUCTS Inc. hergestellte Polymer hat in Membranen zur Gastrennung eine besonders gute Lösungsmittelbeständigkeit, auch gegenüber Methanol. Das Polymer ist nach Herstellerangaben dampfsterilisierbar, und die erhöhten Betriebstemperaturen in der DMFC stellen für das Grundpolymer kein Problem dar. Die physikalischen Eigenschaften des Polymeren sind die Dichte von 1,29 g/cm<sup>3</sup> und eine Glasstemperatur von  $T_g = 216,9-221,0$  °C. Dieses Polymer wird hauptsächlich für Bauteile in Flugzeugkabinen, in der Medizintechnik und in der chemischen Industrie verwendet [68].

### 2.3.2.3 Polyetherketone

Die Polyetherketone (PEK) sind über Keto- und Etherbrücken verknüpfte Phenylreste. Die Polyaryletherketone gehören zur Gruppe der Halb-Leiter-Polymere. Das technisch bedeutende Polyetheretherketon (PEEK) wird durch nucleophile Substitution in Diphenylsulfon hergestellt. [69, 70]

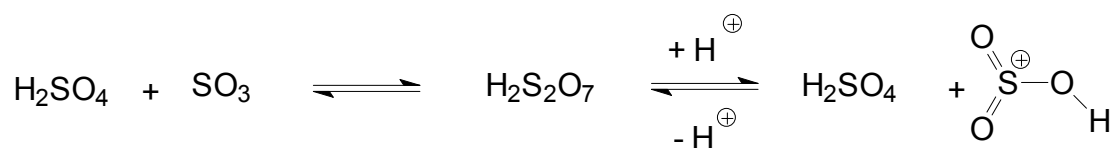
Die PEK sind im Endzustand schmelzbare, hoch wärmebeständige Kunststoffe. Als teilkristalline, hochschmelzende Thermoplaste verfügen sie über hohe Zug- und Biegefestigkeit. Sie haben sowohl eine hohe Hydrolyse- und Chemikalienbeständigkeit als auch gute elektrische Eigenschaften. Die Polymere sind schwer entflammbar und leicht zu verarbeiten. PEK-Typen werden unter anderem in der Automobil-, Luftfahrt- und Elektroindustrie in Form von Spritzgussteilen und Folien eingesetzt. Das Material wird auch für Draht- und Kabelummantelungen verwendet [70].



### 2.3.3 Sulfonierung von Polymeren

Die Sulfonierung von Polymeren ist eine Standardherstellungsmethode für stark saure Ionenaustauscher [130]. Für diese Reaktion verwendet man als Ausgangsprodukte vorwiegend makroporöse Styrol-Divinylbenzol-Copolymere. Die Polymere auf Styrolbasis wurden in den ersten Brennstoffzellen eingesetzt, haben sich aber in der Anwendung als nicht langzeitstabil erwiesen und erreichten nur geringe Leistungsdichten [19]. Die auf der Kathodenseite entstehenden Peroxide und deren Spaltung führen zu radikalischen Reaktionen am Polymer [71].

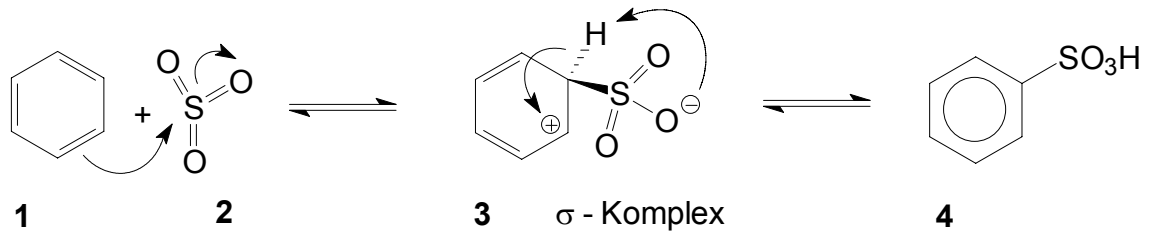
Allgemein erfolgt die Sulfonierung mittels Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, wobei eine Sulfongruppe pro aromatischen Ring angestrebt wird. Es handelt sich dabei um eine elektrophile Substitutionsreaktion an einem aromatischen System [72]. Die gebräuchlichsten Sulfonierungsmittel sind 70 bis 100 %-ige (w/w) Schwefelsäure und Oleum mit verschiedenen Schwefeltrioxid-Gehalten. Dabei wird sowohl das freie Schwefeltrioxid als auch das in Oleum gebildete Sulfonium-Kation als sulfonierendes Reagenz angenommen. Die reversible Bildung des Sulfonium-Kations ist in **Abb. 2.10** dargestellt. Schwefelsäure und Schwefeltrioxid verbinden sich zu Dischwefelsäure, die unter Protonierung in Schwefelsäure und das Sulfonium-Kation zerfällt.



**Abb. 2.10:** Bildung des Sulfonium-Kations aus Schwefelsäure

Die Sulfonierungsreaktion mit Schwefeltrioxid **2** in **Abb. 2.11** beschreibt den elektrophilen Angriff am Benzol **1**. Über den  $\sigma$ -Komplex **3** und der Übertragung eines Protons auf die Sulfonsäuregruppe entsteht die Benzolsulfonsäure **4** [73]. Die Reaktion verläuft bei elektronenreichen Systemen bevorzugt und schneller. Die weiteren Substituenten am aromatischen System beeinflussen die Reaktion erheblich. Sowohl die mesomeren und induktiven Effekte des Polymergerüsts als

auch die sterischen Gesichtspunkte im Polymerknäuel und Abschirmung aktiver Stellen für die Substitution müssen berücksichtigt werden. [74]



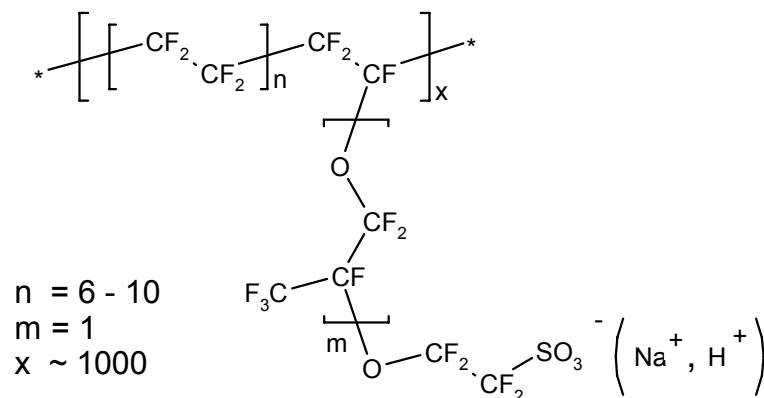
**Abb. 2.11:** Sulfonierungsreaktion mit Schwefeltrioxid

Die Sulfonierung ist mit vielen Aromaten reversibel und führt in der TGA zu einer thermischen Abspaltung der Sulfonsäuregruppe. Die Reversibilität wird zur Blockierung reaktionsfähiger Stellen in der Synthesechemie ausgenutzt. Eine Nebenreaktion der Sulfonierung ist die Sulfonylbildung, bei der die gebildete Sulfonsäure als sulfonierendes Reagenz wirkt. Diese wird von einem Überschuss Schwefelsäure zurückgedrängt und durch höhere Temperaturen begünstigt. Als weitere Nebenreaktion bei höheren Temperaturen kann eine Vernetzung in ortho-Position zur Sulfonsäuregruppe stattfinden [75].

Die Sulfonierung bewirkt neben der Protonenleitfähigkeit auch die Aufnahme von Wasser ins Polymer. Durch eine große Anzahl von Sulfonsäuregruppen in der Polymerkette wird das Polymer in Wasser löslich. Man kann davon ausgehen, dass die unvernetzten Polymere wasserlöslich werden, wenn mehr als eine Sulfonsäuregruppen pro zwei Arylgruppen enthalten sind [76]. Die Anzahl der Säurefunktionen pro Wiederholungseinheit des Polymeren wird in Prozent als Sulfonierungsgrad angegeben. Eine andere Beschreibung für den Anteil an ionogenen, austauschbaren Protonen im Polymer wird durch die Ionenaustauschkapazität (IEC) angegeben. Dieser häufig verwendete Wert in [mmol/g] gibt an, wie viel millimol Sulfonsäuregruppen pro Gramm Polymer theoretisch zur Verfügung stehen [77].

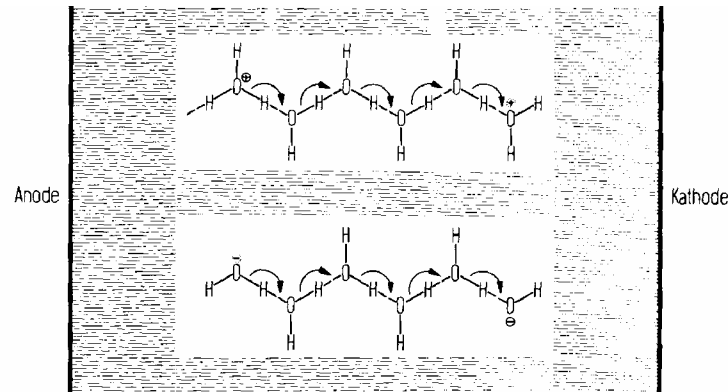
2.3.4 Protonenleitung

Die Protonenleitung wurde ursprünglich für den Einsatz in der Chloralkalielektrolyse untersucht, diese funktioniert analog dem Transport in der Brennstoffzelle. Die NAFION<sup>®</sup> Membran ist aus einer perfluorierten Struktur aufgebaut, die in **Abb. 2.12** dargestellt ist. Sie wurde speziell für die Chloralkalielektrolyse entwickelt und ist seit 1966 auf dem Markt. Die Ionomermembran ist nicht vernetzt, bildet aber dennoch einen relativ festen und mechanisch widerstandsfähigen Film [78].



**Abb. 2.12:** Beschreibung der NAFION<sup>®</sup> Struktureinheit

Zur Protonenleitung durch die Membran tragen mehrere Effekte bei. In der Membran bildet sich durch Wasseraufnahme eine Kanalstruktur aus. Durch die Wasserkanäle trägt der Ficksche Diffusionsstrom als Transportmechanismus zur Protonenleitung bei. Die vielfach höhere Leitfähigkeit von Protonen gegenüber anderen Ionen benötigt eine zusätzliche Erklärung. Ein Vorschlag zur Deutung des experimentellen Befundes stammt von dem Privatgelehrten Grotthus (1785-1822). Grotthus erklärte die höhere Beweglichkeit der Protonen (H<sup>+</sup>) und Hydroxid-Ionen (OH<sup>-</sup>) in wässriger Lösung damit, dass die Wasserstoff-Brückenstruktur des Wassers für den Transportprozess genutzt wird [79]. Es handelt sich um eine Strukturdiffusion, bei der hydratisierte Protonen wandern und nicht der Komplex von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oder H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>. Über bis zu 5 Moleküle kann dabei ein Proton tunneln, bevor eine Reorganisation der Wassermoleküle erfolgen muss, wie in **Abb. 2.13** dargestellt ist. [80, 81, 82, 83]



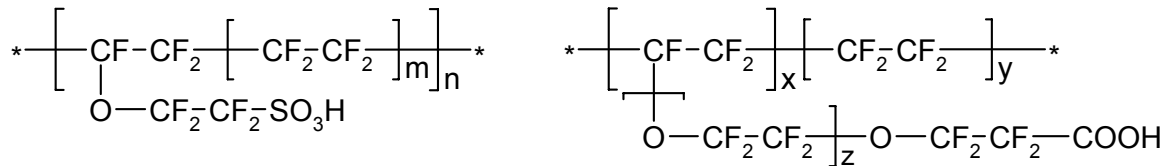
**Abb. 2.13:** Erklärung der Strukturdiffusion aus [80]

Dabei reicht eine kleine tatsächliche Bewegung des Protons aus, um eine große Entfernung über die geordnete Struktur von Wassermolekülen zurückzulegen und den damit verbundenen Ladungstransport zu erreichen. Die Wassermoleküle müssen sich durch den Transport der Protonen in neuen Hydrathüllen reorganisieren. Der Orientierungsgrad der Wassermoleküle ist von der Temperatur abhängig und wird durch die Brown'sche Molekularbewegung gestört. Die Anordnung im Eis wäre für den Protonentransport optimal [80]. Bei diesem Transportprozess, dem sogenannten „Hopping“, ist der Transportwiderstand bei tiefen Temperaturen deshalb wesentlich geringer als bei der Diffusion. Die für die Diffusion verantwortliche Größe der ausgebildeten Wasserkanäle wird durch die Anzahl an Sulfonsäuregruppen und der Temperatur wesentlich beeinflusst. Die Leitfähigkeit wurde in [84] auch in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Temperatur für unterschiedlich sulfonierte Polymere untersucht. Die Erhöhung der genannten Faktoren trägt zu einer Erhöhung der Protonenleitfähigkeit bei.

### 2.3.5 Entwicklungsstand verschiedener Membranen für Brennstoffzellen

Der Entwicklungsstand verschiedener Membranen für Brennstoffzellen wird in [85, 86] beschrieben. Mit NAFION<sup>®</sup> existiert ein Standard für die Brennstoffzellen, der als Referenz verwendet wird. Eine 1988 vorgestellte Membran der Dow CHEMICAL basierte auf der Struktur von NAFION<sup>®</sup> mit einem Teflongerüst, hatte aber eine verkürzte Seitenkette zur Sulfonsäure [1, 87]. Die Struktur ist in **Abb. 2.14a** dargestellt. Obwohl die Leistungen besser als bei NAFION<sup>®</sup> waren, wurde das Produkt auf Grund deutlich höherer Kosten wieder eingestellt. Der

Artikel von Yoshida beschreibt, dass BALLARD die DOW CHEMICAL Membran noch einsetzt [88]. Diese Aussage wird durch Kordes in [20] gestützt, der andeutet, dass BALLARD die DOW CHEMICAL Membran MK IV einsetzt.



a.  $m = 5-13,5$ ;  $n = 1000$

b.  $x = 6-8$ ;  $y = 0-1$ ;  $z = 1$

**Abb. 2.14:** a. Chemische Struktur des DOW CHEMICAL Polymer b. FLEMION<sup>®</sup>

Die FLEMION<sup>®</sup> Membran von ASHAI GLASS COMPANY Ltd. (Tokyo, Japan) ist in **Abb. 2.14b** dargestellt. Mit ACIPLEX existiert ein analoger perfluorierter Membrantyp von ASAHI CHEMICAL. Beide Materialien werden auch als Carbonsäureester oder mit Sulfonsäuren als ionogene Gruppe in der Chloralkalielektrolyse eingesetzt. Vom Paul Scherrer Institut werden gefropfte Polymere auf perfluorierter Basis untersucht, um im Betrieb von Brennstoffzellen mit unbefeuchteten Gasen zu arbeiten. [89]

Aromatische Polymere sind wesentlich günstiger herzustellen als perfluorierte Typen und haben durch ihr Materialverhalten bedingt eine höhere Selektivität gegenüber Methanol. Von CELANESE werden mit Phosphorsäure gedopte Polybenzimidazole (PBI) zusammen mit PLUG POWER und HONDA für den Einsatz in der PEMFC untersucht. Die patentrechtliche geschützten Polymere aus sulfoniertem PEK und PPS werden zurzeit nicht weiter verfolgt [90, 91, 92]. Die Firma FuMA-TECH vertreibt sulfoniertes PEK für die Anwendungen in der Brennstoffzelle [93]. Von DAIS ANALYTIC Inc. wird ein sulfoniertes Polystyrol als stabiler Polymerelektrolyt angeboten, wobei der Wasserstoff am tertiären Kohlenstoff der Kette ersetzt wurde [94]. Von BALLARD wurden ebenfalls aromatische sulfonierte Polymere in der PEMFC getestet und patentiert [86]. Die als BALLARD Advanced Materials bezeichneten Polymere haben die Chance, durch die Partner DAIMLERCHRYSLER, FORD und MAZDA in die Anwendung überführt zu werden.

---

## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Ausgangsverbindungen und Chemikalien

**Lösungsmittel:** Die verwendeten Lösungsmittel wurden, falls nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung (p. a. Qualität) benutzt. Andernfalls wurden sie nach gängigen Vorschriften [72] absolutiert und über Molekularsieb und unter Argon aufbewahrt.

**Schutzgas:** Bei Arbeiten unter Inertbedingungen wurde getrocknetes Argon aus der technischen Hausversorgung verwendet.

**Edukte:** Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel wurden aus dem Chemikalienhandel von den Firmen ALDRICH, MERCK und FLUKA in p.a. Qualität bezogen. Falls nicht anders beschrieben, wurden diese Chemikalien ohne Vorbehandlung in den Experimenten eingesetzt.

Polysulfon RADEL<sup>®</sup> R 5000 von Fa. AMOCO

FORTRON<sup>®</sup> von Fa. TICONA

Polymervlies aus Polyphenylensulfid der Fa. FREUDENBERG

### Besondere Chemikalien und Ihre Eigenschaften

#### Chlorsulfonsäure-(trimethylsilylester)

(Trimethylsilyl)-chlorsulfonat, Trimethylsilylchlorsulfonsäure,  $\text{ClSO}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Molekulargewicht: 188,71 g/mol, Dichte: 1,225 g/mL, Schmelzpunkt: -26 °C; Siedepunkt: 169 °C, 42 °C, feuchtigkeitsempfindlich, R: 10-34, S: 16-26-27-36/37/39

#### 1,2-Dichlorethan

[Ethylen(di)chlorid],  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , Molekulargewicht 98,97 g/mol

Ölige, farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, Dichte: 1,26 g/mL, Schmelzpunkt: -36 °C, Siedepunkt: 83 °C, Flammpunkt: 13 °C, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Ether leicht löslich. 1,2-Dichlorethan wirkt hautreizend, narkotisch, leber- und nierenschädigend, als krebserzeugend ausgewiesener Arbeitsstoff (Gruppe IIIA2 MAK-Liste), WGK3. [95]

### **3.2 Instrumentelle Analytik**

Es wurden folgende Messgeräte und Methoden in dieser Arbeit zur Charakterisierung genutzt.

#### 3.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Unter Verwendung einer Thermowaage vom Typ TG 209 der Fa. NETZSCH wurden die thermogravimetrischen Analysen (TGA) durchgeführt. Dabei wurden ca. 10 mg der zu messenden Probe in einen Tiegel aus Aluminium exakt eingewogen und unter Argonatmosphäre erhitzt. Die Massenveränderungen wurden bei einer Aufheizrate von 10 °C/Min. in einem Bereich von 20-800 °C beobachtet und aufgezeichnet. Die Auswertung der Gravimetriedaten erfolgte mit der systemeigenen Messsoftware.

#### 3.2.2 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie

Die DSC wurde zur Bestimmung von Schmelzeffekten und Glasstufen bei Polymeren verwendet. Die Wärmemengen gaben Aufschlüsse über das Probenmaterial. Die DSC-Messungen wurden mit einer DSC 204 der Fa. NETZSCH durchgeführt. Die Temperaturkalibrierung des Gerätes erfolgte mit Indium, Blei und Zink. In einem verschlossenen Standard-Aluminiumtiegel (40 µl) wurden 6 bis 8 mg Substanz eingewogen und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre vermessen. Als Referenz wurde ein leerer Standardtiegel verwendet. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen 10 °C/Min. Aufnahme und Auswertung der Messungen erfolgten mit der zugehörigen Messsoftware der Fa. NETZSCH.

#### 3.2.3 Infrarotspektroskopie

Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein NICOLET Magma 750 Spektrometer benutzt. Für die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) wurde ein EQUINOX 55 Spektrometer der Fa. BRUKER (Karlsruhe) mit der Messsoftware Opus zu FTIR-Spektren-Auswertung benutzt. Die Proben wurden, wenn nicht anders erwähnt, als freitragender dünner Film vermessen. Andernfalls wurde ein Kaliumbromid (KBr)-Preßling untersucht, wobei der erste breite Peak bei

3500 cm<sup>-1</sup> auf Wasser im Kaliumbromid-Pressling zurückgeführt wurde. Das schwingende System wird über Elementsymbole bezeichnet. Die Lage der Absorptionsbanden wird in cm<sup>-1</sup> angegeben. Die verwendeten Abkürzungen für die Schwingungsarten und Intensitäten sind hier erläutert:

#### Schwingungsart

v - Valenzschwingung

δ - Deformationsschwingung

Index (asym. – asymmetrisch / sym. - symmetrisch)

#### Intensität

ss - Bande sehr starker Intensität

st - Bande starker Intensität

m - Bande mittlerer Intensität

w - Bande geringer Intensität

### 3.2.4 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanz-Spektren (NMR) wurden mit einem 300 MHz NMR-Spektrometer AMX 300 oder ab 08/2001 mit einem DCX 300 der Fa. BRUKER aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden standardmäßig DMSO-d<sub>6</sub> oder in ausgewiesenen Fällen DMF-d<sub>7</sub> verwendet. Die Messung wurde in verschlossenen 5 mm Probenröhrchen durchgeführt. Die Messfrequenzen betragen 300,13 MHz für die <sup>1</sup>H-Messungen und 75,47 MHz für die <sup>13</sup>C-Messungen. Der Standard-Pulswinkel für die <sup>13</sup>C-Messungen betrug 45° bei 2 s Relaxationsdelay.

Die chemischen Verschiebungen bei den <sup>1</sup>H-Spektren werden in „parts per million“ (ppm) im Bezug auf die Frequenz von Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard angegeben. Die Konzentration der Polymerlösung waren 2-5 % (w/w). Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s-Singulett, d-Dublett, t-Triplett, q-Quartett, dd-Doppeldublett, m-Multipllett und br-breit. In den <sup>13</sup>C-Spektren erfolgt die Angabe der chemischen Verschiebung δ bezogen auf das Locksignal des Lösungsmittel DMSO bei 39 ppm.



### 3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen (REM) wurden an einem Mikroskop der Fa. JEOL vom Typ 6400 F mit Feldemissionskathode bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV durchgeführt. Die Proben wurden einem Kryobrush unterzogen oder geschnitten, auf dem Probenträger befestigt und vor der Messung mit einer dünnen Au/Pd (80/20)-Schicht (nominal 2 nm) am Magnetron Sputter Coater der Fa. EMITECH beschichtet. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops ließen sich Membranoberflächen und –querschnitte in 10 bis 30.000-facher Vergrößerung darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden primär Membranquerschnitte untersucht, die jeweils durch eine Kryopräparation erhalten wurden.

Durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Materie entstehen Sekundär- und Rückstreuielektronen, die zur Bilderzeugung genutzt werden. Sekundärelektronen (SE) erhält man, wenn Primärelektronen unelastisch durch Materie gestreut werden. Da sie nur eine geringe Energie aufweisen, werden nur die von der unmittelbaren Substratoberfläche emittierten Sekundärelektronen detektiert. Dadurch entsteht ein Abbild der Probenoberfläche.

Rückstreuielektronen (BSE) hingegen entstehen durch elastische Streuung von Primärelektronen und haben eine sehr viel höhere Energie als Sekundärelektronen. Daher werden hier Elektronen detektiert, die tief in die Materie eindringen und von dort als Rückstreuielektronen nach einer Wechselwirkung emittiert werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass Rückstreuielektronen entstehen, nimmt mit steigender Ordnungszahl des Substrats zu. Dadurch entsteht ein Bildkontrast, bei dem Elemente mit hohen Ordnungszahlen heller erscheinen als Elemente mit kleinen Ordnungszahlen. Die Volumenauflösung ist geringer im SE-Modus, die Tiefenschärfe jedoch höher. [96, 97]

Mit dem verwendeten Gerät ist auch eine Elementaranalyse der Probe durch eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX: Energy Dispersive X-Ray Analysis) möglich. Durch den Elektronenstrahl werden die Elemente zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Die dadurch erhaltenen, für das

jeweilige Element charakteristischen Impulse werden von einem Einkanal-detektor gezählt. Durch Abtasten der gesamten Probenoberfläche kann ein sogenanntes „Mapping“ erhalten werden, das die räumliche Verteilung und Konzentration des betrachteten Elementes wiedergibt. Da diese Messmethode sehr zeitaufwändig ist und manche Proben empfindlich auf den starken Elektronenstrahl reagieren, wird häufig nicht die gesamte Probe, sondern nur eine Querschnittslinie abgetastet (Line scan). Mit Hilfe der REM können somit wichtige Informationen über die Verteilung von bis zu vier Elementen in einer Dimension gewonnen werden.

### 3.2.6 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde bei 35 °C in einem GPC/HPLC-Chromatographen der Fa. JASCO mit der Pumpe PU 981 in Verbindung mit einem Differential-Refraktometer Modell RI-930 und dem Laserlichtstreu-photometer MiniDawn der Fa. WYATT als Detektor durchgeführt. Die Trennung erfolgte über SDV-Gelsäulen der Fa. POLYMER STANDARDS-SERVICE GmbH aus Mainz mit folgender Säulenkombination: SK6: Vorsäule-SDV-lin, SDV-lin und SDV-10<sup>5</sup> Å mit Ausmaßen von d = 4,6 mm und l = 53 cm. Einwaagen von 50 mg wurden mit 0,5 %-iger Lösung mit Zusatz von 5-10 mg BHT = 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol als internem Standard versehen. Als Eluent wurde eine Lösung von 50 mmol Ammoniumacetat in *N,N*-Dimethylformamid verwendet. Die Flussgeschwindigkeit betrug 0,25 mL/Min. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards der Fa. POLYMER STANDARDS-SERVICE GmbH. Als Messaufnahme- und Auswertesoftware wurden Borwin-PDA 1.5 (JASCO), WINGPC 6.2 (POLYMER STANDARDS-SERVICE) und Astra 4.70 (WYATT) benutzt.

Die Angaben erfolgen als:

$M_n$	-	Zahlenmittel	[g/mol]
$M_w$	-	Gewichtsmittel	[g/mol]
U	-	Uneinheitlichkeit	[-]

#### 3.2.7 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen (EA) wurden am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) in Teltow, später in Golm bei Potsdam, durchgeführt. Die Analysen wurden mit folgenden Messmethoden durchgeführt. Die CHN- und S-Analyse erfolgte mit einem Eager 200 mit 2 mg bei 1600 °C und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Zuschlag. Die erhaltenen Ergebnisse werden in **Tab. 3.1** zusammenfassend angegeben.

**Tab. 3.1:** Messverfahren der Elementaranalyse

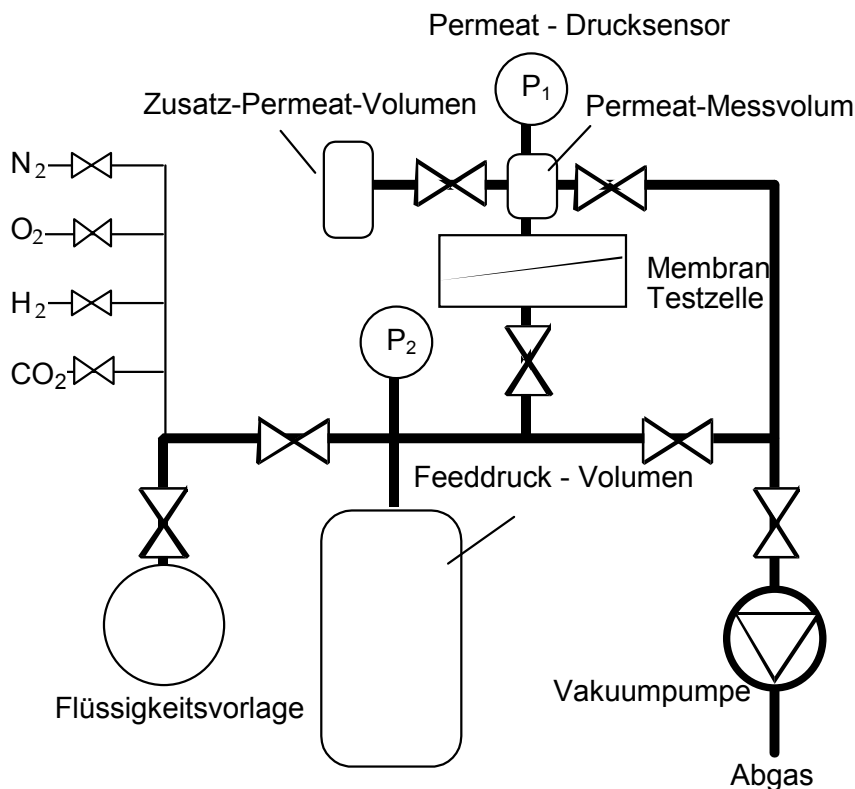
<b>Messwertangabe</b>	<b>Prüfmethode</b>
Kohlenstoff (C) [%]	Verbrennung / IR-Detektion
Wasserstoff (H) [%]	Verbrennung / IR-Detektion
Stickstoff (N) [%]	Verbrennung / IR-Detektion
Sauerstoff (O) [%]	Pyrolyse / CO-Detektion
Schwefel (S) [%]	Verbrennung / IR-Detektion
Wassergehalt (H <sub>2</sub> O) [%]	Karl Fischer

#### 3.2.8 Quellung

Die Quellung wurde analog zu anderen Veröffentlichungen [43] durch Gewichtszunahme der bei definierter Temperatur in Wasser eingelegten Membran nach Abtupfen im Bezug zu ihrer Trockenmasse angegeben. Die aus Sicht der Anwendung sehr interessante Längen- und Dickenänderungen wurden ebenfalls in den Versuchen erfasst.

### 3.2.9 Druckanstiegsanlage

Messungen in der Druckanstiegsanlage [98, 99] ermitteln die Durchlässigkeit des Membranmaterials für Einzelgase unter der Triebkraft der Partialdruckdifferenz. Für die Messung wurde eine Membran in die Testzelle eingelegt und die Anlage auf die gewünschte Temperatur beheizt. Bei Druckanstiegsmethoden werden beide Seiten der Membran definiert evakuiert und anschließend der Permeatraum mit einem definierten Druck eines Einzelgases oder eines Dampfs aus einer Vorlage aufgebaut. Der Volumenfluss durch die Membran wird nicht direkt gemessen, sondern über den Druckanstieg in einem permeatseitig angeschlossenen, definierten Volumen ermittelt. Der Aufbau der bei GKSS konstruierten Anlage wird in **Abb. 3.1** dargestellt.

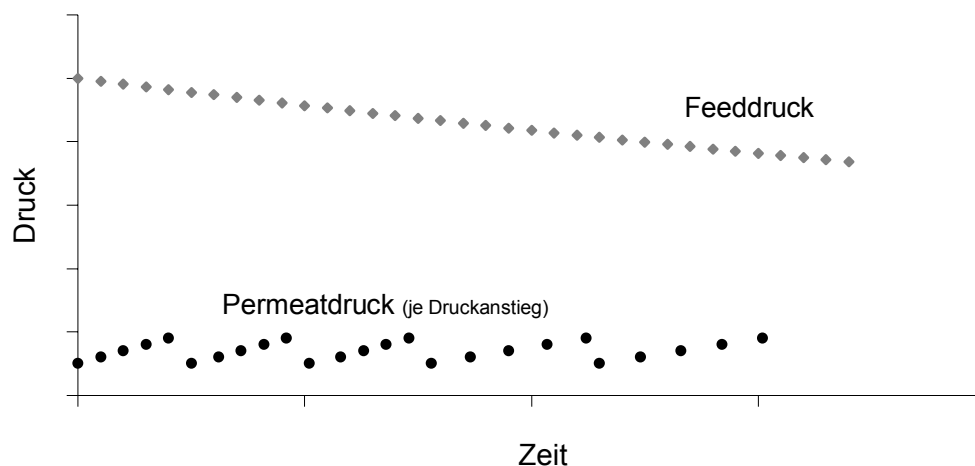


**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau der Druckanstiegsanlage zur Permeabilitätsmessung von reinen Gasen und Dämpfen

Das Kernstück der Anlage ist die Membrantestzelle. Die dort eingelegte Membran trennt ein großes Feedvolumen von einem kleinen Permeatvolumen. Der Feedraum ist an die Gasversorgung angeschlossen. Vor Beginn der Messung wird zunächst die gesamte Apparatur beheizt und evakuiert. Anschließend wird der

Feedbehälter mit dem zu messenden Gas oder Dampf und vorgegebenem Druck befüllt. Nach Befüllen der Feedkammer wird zum Start der Messung das Ventil zwischen Feedraum und Membranzelle geöffnet. Die Druckdifferenz zwischen der Feedseite und der evakuierten Permeatseite bewirkt einen Stoffstrom durch die Membran, der zu einem Druckanstieg im Permeatraum führt. Der Druck  $p^p$  in dem definierten Permeatvolumen  $V^p$  steigt mit der Zeit  $t$  an. Durch das große Permeatvolumen gegenüber dem kleinen Volumen der Permeatseite bleibt der Druckabfall im geschlossenen Feedbehälter  $p^f$  während eines Druckanstiegs gering, und ein konstanter Druck- bzw. Konzentrationsgradient steht als treibende Kraft zur Verfügung.

Die durch die Membran permeierende Gasmenge kann aus dem zeitlichen Verlauf des Druckanstiegs berechnet werden. Die Druckverläufe des Feed- und Permeatdruckverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit sind in **Abb. 3.2** dargestellt. Es ist ein kontinuierlicher Druckabfall im Feedbehälter zu beobachten, der für die jeweilige Messung als konstant angenommen wird. Die Druckanstiege im Permeatvolumen werden zwischen 1-20 mbar untersucht. Es ist zu erkennen, dass auf Grund der Verkleinerung der Triebkraft bei geringer werdendem Feeddruck die Zeit für einen Druckanstieg länger wird.



**Abb. 3.2:** Allgemeiner Druckverlauf von Feeddruck und Permeatdruck nach der Druckanstiegsmethode [100]

Aus der Druckanstiegskurve wird ein Zeitintervall von  $t_0$  bis  $t_1$  ausgewählt, in dem der Druck von  $p^P(t_0)$  bis  $p^P(t_1)$  ansteigt. Der Startpunkt wird bei  $t_0 = 0$  gesetzt. Aus der Definitionsgleichung für den Gasfluss Gl. 3.1 und dem idealen Gasgesetz lässt sich mit Gl. 3.2 aus den Messwerten der Gasfluss berechnen.

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta p \cdot t} \quad (3.1)$$

$$J = - \frac{V^P \cdot V_{mol}}{A \cdot R \cdot T \cdot t_1} \cdot \ln \left( \frac{p^F - p^P(t_0)}{p^F - p^P(t_1)} \right) \quad (3.2)$$

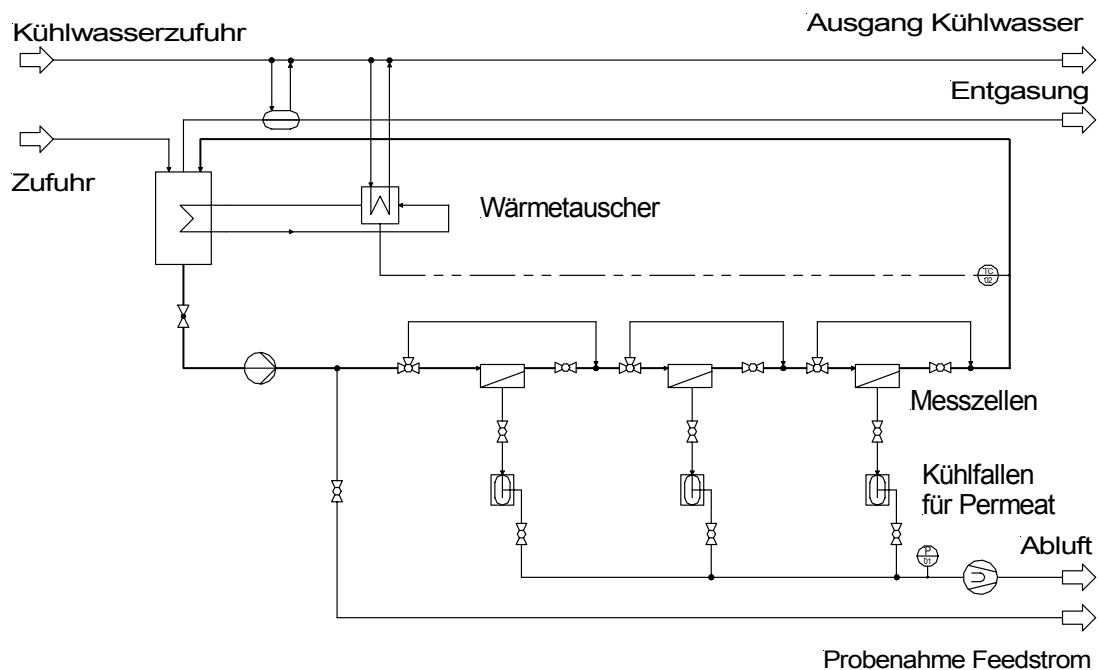
Dabei sind:	$J$	[m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h bar]	Gasfluss
	$R$	[m <sup>3</sup> bar/kmol K]	Gaskonstante
	$T$	[K]	Temperatur
	$A$	[m <sup>2</sup> ]	Membranfläche
	$p^F$	[bar]	Feeddruck
	$p^P$	[bar]	Permeatdruck
	$V^P$	[m <sup>3</sup> ]	Permeatvolumen
	$V_{mol}$	[m <sup>3</sup> /kmol]	Molvolumen
	$t_0$	[h]	Zeit zu Beginn der Messung
	$t_1$	[h]	Zeit am Ende der Messung

Ein kreisförmiges Stück von 74 mm wurde aus dem Polymerfilm mit einer Kniehebelpresse ausgestanzt und dessen mittlere Dicke mit einer Mikrometerschraube bestimmt (10 Messungen) und anschließend eingebaut. Die Proben wurden dann bei den angegebenen Temperaturen mit den Einzelgasen und Dämpfen von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Wasser und Methanol beaufschlagt. Nach Vorquellung mit der Messsubstanz wurde nach Erreichen von 10 Werten innerhalb eines Schwankungsbereichs automatisch zum nächsten Messgas gewechselt.

#### 3.2.10 Pervaporation zur Messung transmembraner Flüsse

Die Charakterisierung der Membran für die Anwendung in der DMFC wurde durch Messung der transmembranen Flüsse durch Pervaporation ermittelt. Mit einer bei der GKSS entwickelten Methode wird aus der Rückhaltung für ein Methanol-Wasser-Gemisch die Selektivität der Membran ermittelt.

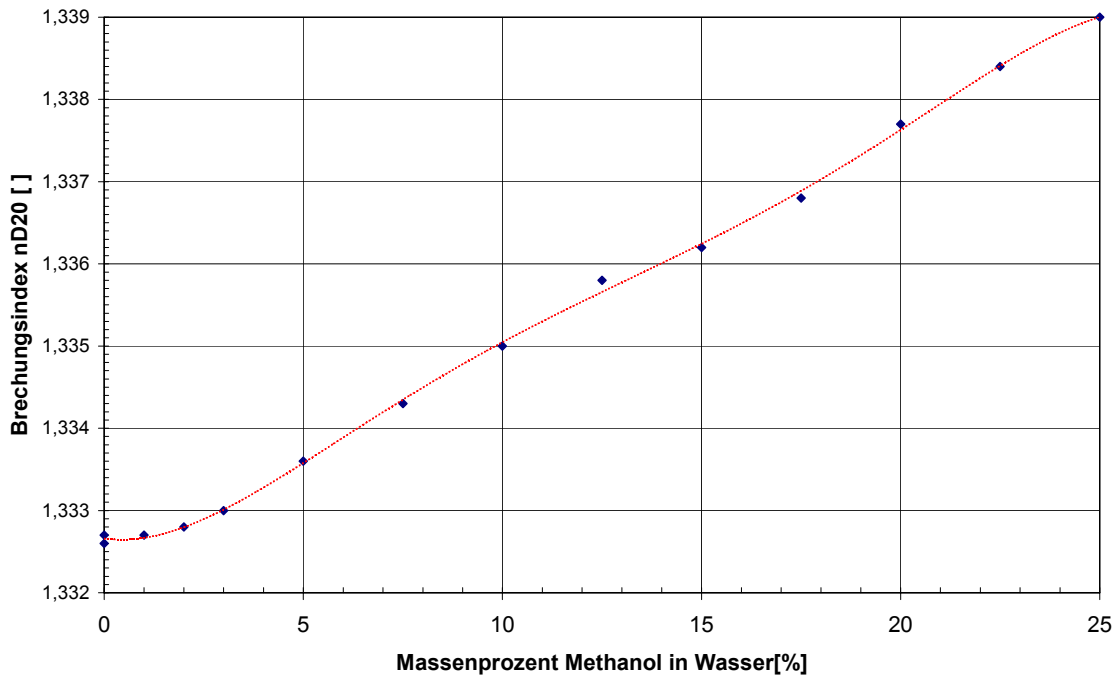
Ein Fließbild der Pervaporationsanlage mit drei hintereinander geschalteten Messzellen ist in **Abb. 3.3** dargestellt. Bei dieser Methode wird ein Feedstrom einer 20 %-igen (w/w) Methanol/Wasser-Lösung bei 55 °C und Normaldruck über die Membran geleitet. Durch den auf der Permeatseite anliegenden Unterdruck mit einem Absolutdruck von unter 10 mbar wird ein durch die Druckdifferenz getriebener Stofftransport durch die Membran erzeugt. Dieser wurde in nachgeschalteten Kühlfallen in definierten Zeitabschnitten als kondensierender Massenstrom erfasst.



**Abb. 3.3:** Fließbildschema der Pervaporationsanlage

Nach sorgsamem und zügigem Einbau der im Messmedium vorgequollenen Membranen wird eine Dichtigkeitsprobe durchgeführt. Nach Inbetriebnahme der Überströmung wird der Feedstrom auf die Temperatur von 55 °C nach der letzten überströmten Messzelle beheizt. Nach 30 Minuten Probenvorlauf beginnt die

Messung mit einem Kühlfallenwechsel. Nach dem Betrieb von mindestens 1 h, um auswertbare Mengen zu haben, erfolgt die Bestimmung der Masse und des Brechungsindex des Permeats. Der Gehalt an Methanol wurde graphisch aus der Justierkurve in **Abb. 3.4** ermittelt, welche die Abhängigkeit des Refraktionsindex vom Massenanteil einer Methanol/Wasser-Lösung darstellt.



**Abb. 3.4:** Kalibrierfunktion des Brechungsindex in Abhängigkeit vom Methanol-Massenanteil in einer Methanol/Wasser-Lösung



### 3.2.11 Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit

#### 3.2.11.1 Impedanzspektroskopie zur Leitfähigkeitsbestimmung

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit fester Elektrolyte gibt es eine Vielzahl von Messmethoden. Grundsätzlich werden diese in stationäre, quasistationäre und instationäre Messmethoden unterschieden. Zur Gruppe der stationären Methoden gehört die Messung der Strom-Spannungs-Kurve im eingeschwungenen Zustand. Zu den quasistationären Methoden gehören die Dreieckspannungsmethode, die Polarographie sowie verschiedene Wechselspannungsmethoden, z. B. die Impedanzspektroskopie. Zu den instationären Methoden gehören die Verfahren, die mit potentiostatischen und galvanostatischen Impulsen arbeiten. Es wurde vorausgesetzt, dass sich das Messsystem zeitlich invariant verhält und keine Veränderungen durch Diffusions- oder Polarisationsprozesse auftreten. Für die hergestellten Membranen wurde die Impedanzspektroskopie ausgewählt. [101]

Die Messungen der Leitfähigkeit mit Impedanzspektroskopie zur Abschätzung der Protonenleitfähigkeit wurden im FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH, bei der CELANESE VENTURES GmbH in Frankfurt, im GKSS FORSCHUNGSZENTRUM im Institut Teltow und Geesthacht durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich auf Grund der unterschiedlichen Verfahren und Messzellen mit unterschiedlichen Anordnungen von Elektroden, Membran und Messmedien nicht direkt vergleichen.

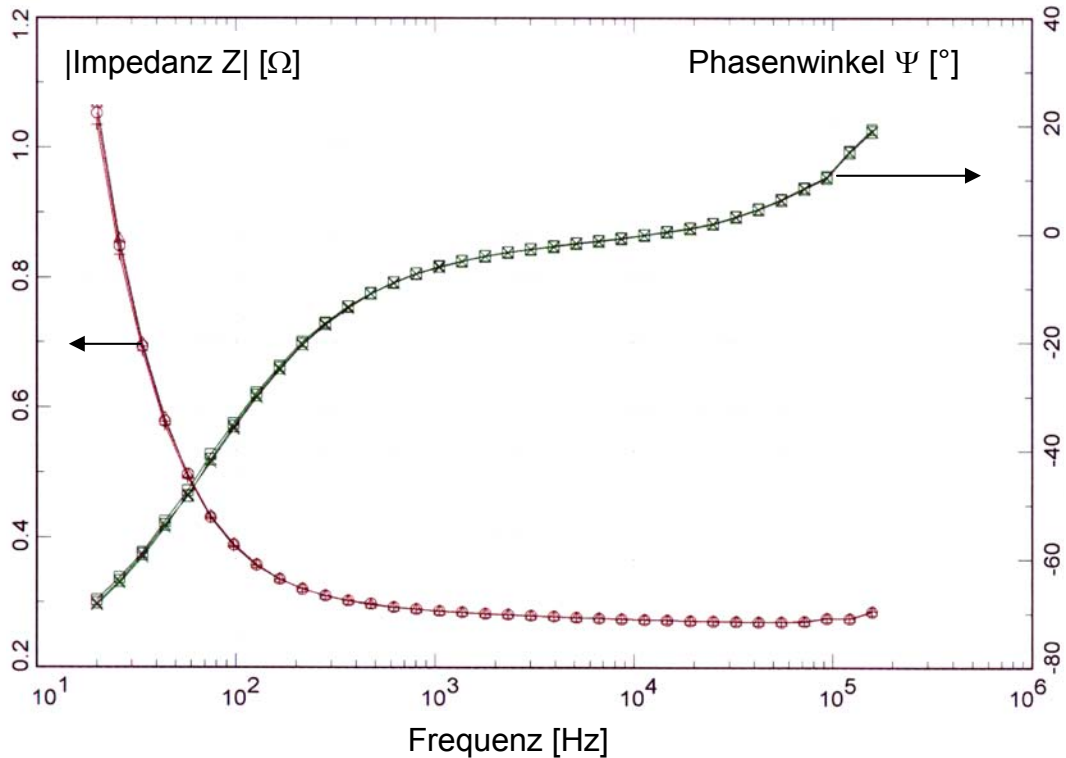
#### 3.2.11.2 Das Verfahren der Impedanzspektroskopie

Mit der Messung der Impedanz wird der ohmsche Widerstand einer protonenleitenden Polymermembran bestimmt. Durch Kenntnis der Geometrie des Messobjektes wird die Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Die Impedanz  $Z$  wird über Gl. 3.3 als Widerstand in einem Wechselstromkreis beschrieben. Durch Grenzflächeneffekte zwischen Elektroden und Elektrolyt, sowie Eigenschaften des untersuchten Materials kann der Strom  $I$  gegenüber der Spannung  $U$  phasenverschoben sein. Die Impedanz ist eine komplexe Größe, die das Verhältnis der Amplituden sowie deren Phasen-

verschiebung erfasst [102]. Ein gemessener Verlauf der Impedanz und des Phasenwinkels ist in **Abb. 3.5** dargestellt.

$$\underline{Z} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{j(\varphi_U - \varphi_i)} = |Z| \cdot e^{j\varphi_Z} \quad (3.3)$$

$\varphi_i$  - Phasenlage von Strom und Spannung



**Abb. 3.5:** Impedanzspektrum einer homogenen PPSU Membran

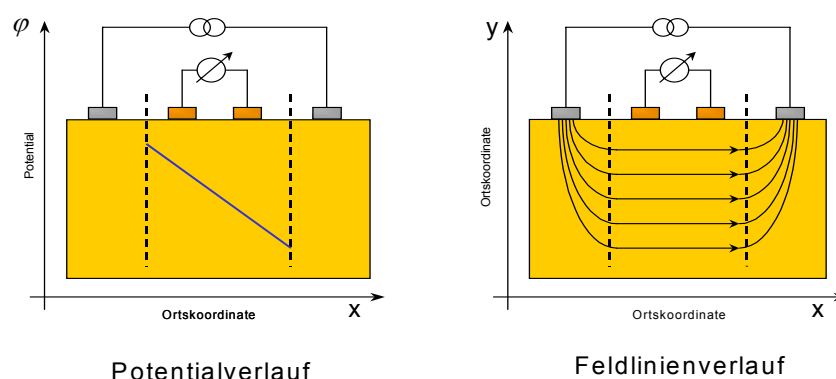
Zur Messung eines Impedanzwertes wird an das zu messende System bei vorgegebener Frequenz eine Wechselspannung angelegt und der resultierende Strom gemessen. Eine andere Möglichkeit ist, einen Wechselstrom kleiner Amplitude einzuspeisen und die resultierende Spannung zu messen. Durch die Messung über einen begrenzten Frequenzbereich erhält man ein charakteristisches Impedanzspektrum. Dabei ist die Frequenz logarithmisch als Abszisse gegen die Impedanz und Phasenlage aufgetragen. Für die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit wird das Spektrum eines Ersatzschaltbildes nach der Methode des Complex-Nonlinear-Least-Square-Fit-Verfahrens (CNLS-Fit) [102] an das Frequenzspektrum des gemessenen Systems angepasst. Dieses Ersatz-

schaltbild besteht aus klassischen Impedanzelementen, wie z. B. Widerständen und Kondensatoren. Den Elementen des Ersatzschaltbildes und deren ermittelten Werten werden physikalische und chemische Eigenschaften zugeordnet.

#### 3.2.11.3 Messaufbau der Impedanzspektroskopie

Das Messgerät zur Impedanzmessung besteht aus einem Frequenzganganalysator, Frequenzgenerator, Potentiostaten, der Messzelle mit Kryostat oder Heizschrank und einem PC. Der PC steuert die Messung und übernimmt die Aufzeichnung und Auswertung der Messergebnisse.

Für die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur wurde eine 4-Pol-Nasszelle verwendet. Die Messzelle besteht aus zwei Plexiglas-scheiben, welche im definierten Abstand die Elektroden aufnehmen. Die zu untersuchenden Membranen werden in der Messform permanent von temperiertem VE-Wasser umspült. Bei der 4-Pol-Kontaktierung liegen Stromeinspeisung und Spannungsmessung auf getrennten Elektroden. Dadurch werden bei hochohmiger Spannungsmessung Grenzflächeneffekte eliminiert, weil über die Spannungselektroden kein Strom fließt. Die Platinkontakte stehen nach dem Einbau geringfügig aus der Messform hervor und sorgen damit für den Kontakt zur Membran.



**Abb. 3.6:** Potential- und Feldlinienverlauf einer 4-Pol-Anordnung ( $x \gg y$ )

Es ist zu bemerken, dass der Verlauf der Feldlinien und des Potentials bei der Impedanzmessung, wie in **Abb. 3.6**, nicht denen im Betrieb der Brennstoffzelle entsprechen. Beim Betrieb der Brennstoffzelle liegt keine vollständige Sättigung

der Membran mit Wasser wie bei der Impedanzmessung vor. Die Sättigung der Membran mit Wasser wird als Parameter zur Verfahrensnormierung und zum Vergleich der Messwerte bevorzugt.

#### 3.2.11.4 Messdurchführung

Die zu untersuchende Membran wurde nach der Konditionierung mittels einer Schablone auf das Maß der Zelle zugeschnitten. Die Dicke wurde durch eine Mikrometerschraube an mehreren Stellen der Probe gemessen und gemittelt. Nach Einbau in die Messform erfolgt die Impedanzmessung in einem Temperaturbereich von 20 bis 80 °C und 80 bis 20 °C in Schritten von 10 °C, mit einer Haltezeit von jeweils 10 Minuten nach Erreichen der Solltemperatur.

#### 3.2.11.5 Messauswertung

Die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist in Gl. 3.4 als Kehrwert des spezifischen Widerstandes definiert. Als spezifischen Widerstand  $\rho$  bezeichnet man den Widerstand des Leitermaterials von 1 cm<sup>2</sup> Querschnitt und 1 cm Länge. Dieser wurde aus dem ermittelten Widerstand  $R$ , dem Abstand  $l$  der Spannungselektroden und der Geometrie des Messobjektes dem Querschnitt  $A$  als Produkt von Breite  $B$  und Dicke  $D$  der Membran errechnet.

$$\text{Spezifische Leitfähigkeit} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot A} \quad \left[ \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}} \right] = \left[ \frac{\text{S}}{\text{cm}} \right] \quad (3.4)$$

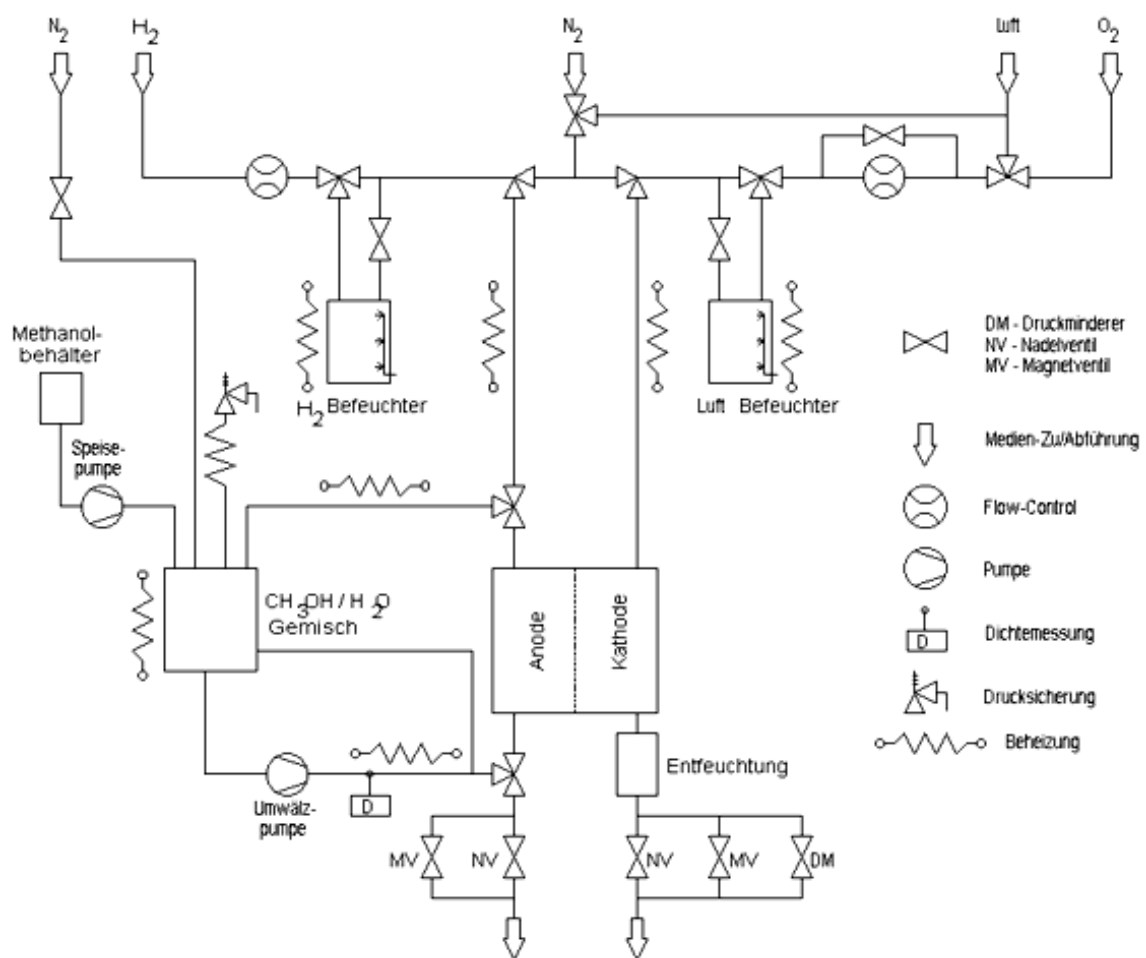
Man spricht in diesem Zusammenhang von der Protonenleitfähigkeit, weil es sich bei den transportierten Ladungsträgern um Protonen handelt. Die Protonenleitfähigkeit wurde nach Gl. 3.4 berechnet. Folgende geometrische Daten finden dabei Verwendung:  $l = 2$  cm und die Breite des Membranstreifens  $B = 3,5$  cm zur Ermittlung der Fläche  $A$ , der Mittelwert der gemessenen Membrandicken  $D$  in [cm] und der Membranwiderstand  $R$  in [ $\Omega$ ].

3.2.12 Versuche in der Brennstoffzelle

3.2.12.1 Aufbau des DMFC Teststands

Für eine Beurteilung des Verhaltens neuer Membranen wurden diese in einer DMFC-Einzelzelle beim DLR geprüft. Im DMFC-Betrieb wurden die Membranen auf ihre Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht [103].

**Abb. 3.7** zeigt den schematischen Aufbau des Brennstoffzellenmesstands des DLR in Stuttgart.



**Abb. 3.7:** Aufbau und Flussschema des Teststandes "Progress" des DLR [104]

### 3.2.12.2 Beschreibung des Anodenkreislaufs

Auf der Anodenseite wird ein Methanol-Wasser-Gemisch in den Kreislauf gepumpt. Ein 3,5 Liter fassender Tank dient dabei als Speicher für das Gemisch. Eine drehzahlgeregelte Zahnradpumpe saugt das Gemisch aus dem Tank an und pumpt es in den Kreislauf. Mit Hilfe eines Coriolismeters werden die Temperatur und die Dichte des Gemisches bestimmt. Geht man von einem inkompressiblen Gemisch aus, so lässt sich aus der Dichte und der Temperatur die Konzentration ( $c = f(\rho, T)$ ) bestimmen. Mit Hilfe verschiedener Gemische bekannter Konzentration wurde eine Wertetabelle erstellt und zur Erstellung einer Fitkurve genutzt. Die Konzentration ist durch das verwendete Coriolismeter mit einer Genauigkeit von  $< 0,1$  mol/L bestimmbar.

Die Zelle wird mit Volumenströmen von  $V = 0-500$  mL/Min. versorgt. Bei zu niedrigen Volumenströmen können durch eine zu geringe Strömungsgeschwindigkeit „stehende“ Blasen in der Leitung auftreten. Diese können Messfehler beim Coriolismeter verursachen. Um diesen Effekt zu vermeiden, leitet man einen großen Teil des Gemisches über einen Bypass direkt in den Tank zurück. Ein kleiner Anteil wird der Anode zugeführt. Die dabei abgezweigte Menge wird mit einem Schwebekörperdurchflussmesser bestimmt und durch ein Nadelventil eingestellt.

Da die Leistung der Zelle auch von der Temperatur abhängt, wurden die Zelle und der Anodenkreislauf beheizt. Beheizt werden zusätzlich die Rohrleitung und der Methanoltank. Da Methanol bei Umgebungsdruck einen Siedepunkt von  $64,7$  °C hat, ist es im Betrieb nötig, den Anodenkreislauf unter Druck zu setzen. Der Druck auf der Anodenseite wird im Tank aufgebaut. Dafür wird von unten Stickstoff in den Tank eingeblasen, der durch Übersichtung die Bildung eines brennbaren Gemisches verhindert.

Durch eine weitere Leitung ist der Tank über einen Druckregler kontrolliert und ein parallel geschaltetes Sicherheitsventil sorgt dafür, dass die im Betrieb entstehenden Druckschwankungen, zum Beispiel durch entstehendes Kohlenstoffdioxid, ausgeglichen werden. In der Zuleitung zum Druckregler befindet sich eine

Kühlschlange, welche die Methanoldämpfe kondensieren lässt und in den Tank zurückführt.

Während des Betriebs reichert sich das im Methanol-Wasser-Gemisch gelöste Kohlendioxid an. Um dieses Kohlendioxid aus dem Gemisch auszutreiben, ist es möglich, den Tank während des Betriebes mit Stickstoff zu spülen. Der von unten eingeblasene und von einer Metallgaze fein verteilte Stickstoff treibt dabei das im Gemisch gelöste Abgas aus.

#### 3.2.12.3 Beschreibung des Kathodenstrangs

Die Kathode kann wahlweise mit Sauerstoff oder Luft versorgt werden. Ein Massen-Durchfluss-Regler stellt einen vorgegebenen Massenstrom ein. Auf diesen folgt ein Druckausgleichsbehälter, um auftretende Druckschwankungen während des Betriebes zu kompensieren. Es ist möglich, das Kathodengas zu befeuchten.

Hinter der Zelle befindet sich eine luftumspülte Kühlschlange, um den Abgasstrom auf Umgebungstemperatur abzukühlen. Der dabei kondensierende Wasserdampf wird mittels eines Filterabscheiders aus dem Abgasstrom entfernt. Damit ergibt sich die Möglichkeit, auch flüssige, aus der Zelle austretende Phasen (z. B. Reaktionswasser eventuell mit kleinen Mengen Methanol) nachträglich zu untersuchen. Der Druck auf der Kathodenseite wird durch einen Druckminderer am Kathodenausgang konstant gehalten und der Gehalt an Kohlendioxid gemessen.

#### 3.2.12.4 Messungsvorgang im Brennstoffzellenmessstand bei DLR

Für die Versuche in der Brennstoffzelle wurden die Membranen zu einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) weiterverarbeitet. Dafür wurden die Membranen auf eine Größe von etwa 65 mm x 65 mm zurechtgeschnitten und mit den Gasdiffusionselektroden in der Größe 52 mm x 52 mm für Anode und Kathode ausgerüstet.

Als Anode wurde eine Elektrode mit einseitiger Hydrophobierung und einer Reaktionsschicht aus 30 % (w/w) PtRu auf Kohle Vulcan XC72 (Beladung: 1 mg PtRu/cm<sup>2</sup>) gemischt mit 0,7 mg/cm<sup>2</sup> NAFION<sup>®</sup> und Polytetrafluorethylen (PTFE)-Beimengungen verwendet. Als Kathode wird eine Elektrode mit einseitiger Hydrophobierung und einer Reaktionsschicht aus 20 % (w/w) Pt/Kohle Vulcan XC72 (Beladung: 0,4 mg Pt/cm<sup>2</sup>) gemischt mit 0,7 mg/cm<sup>2</sup> NAFION<sup>®</sup> und einer unbekannt Menge PTFE eingesetzt. Die Elektroden werden im Betrieb in der Zelle mit den Membranen verpresst oder, es findet eine vorherige Heißverpressung statt. Dafür werden die trockenen oder feuchten Membranen mit den Elektroden in einer Alutasche eingelegt und in einer planparallelen Druckpresse bei einer Temperatur von 100 oder 160 °C bei einem Druck von 75 bar für 2 Min. verpresst.

In eine Zelle mit mäanderförmigen Gaskanälen wird diese Membran zusammen mit ELAT<sup>®</sup>-Elektroden der Firma E-TEK oder als gepresste MEA eingelegt. Die Anodenseite der Brennstoffzelle wird mit einem Methanol-Wasser-Gemisch betrieben. Die Kathodenseite wird mit Luft versorgt. Nach außen abgedichtet, wird die Membran-Elektroden-Einheit durch den auf einer Seite auf den überstehenden Membranrand. Auf diesen Rand wird zusätzlich eine elastische Flachdichtung aus VITON<sup>®</sup> aufgelegt um die Dichtigkeit sicherzustellen.

Nach einem Dichtheitstest wird die Trockenimpedanz der Zelle bei einer Frequenz von 10 kHz gemessen. Diese Impedanz ist kein absolutes Maß für den ohmschen Widerstand des Verbunds aus Elektroden und Membran. Zunächst wurden die MEA zwei Stunden bei RT mit 0,25 mol/L MeOH (5-10 mL/Min.) und 600 NmL Luft (befeuchtet, Luftbefeuchtertemperatur: RT) eingefahren. Anschließend wurde die MeOH-Konzentration auf 1,5 mol/L erhöht, und die Kathode wurde mit befeuchteter Luft überströmt.

Bei verschiedenen Temperaturen wurden die offene Zellspannung (Leerlaufspannung) und der maximale Zellstrom bei 35 mV Zellspannung aufgenommen. Dazu wird jeweils die Impedanz bei 10 kHz und die am Kathodenausgang gemessene CO<sub>2</sub>-Konzentration protokolliert. Die Leerlaufspannung wird bei gegebener Temperatur bei ausreichender Protonenleitfähigkeit der Membran überwiegend durch die an die Kathode gelangende Methanolmenge bestimmt.



Das durch die Membran per Diffusion an die Kathode gelangte Methanol führt dort zur Bildung eines Mischpotentials. Die Leerlaufspannung ist umso größer, je weniger Methanol an die Kathode gelangt. Bei unzureichender Protonenleitfähigkeit der Membran verringert sich die Leerlaufspannung ebenfalls.

Betriebsbedingungen der Zelle mit mäanderförmigen Gaskanälen:

Zelltemperatur: RT bis 120 °C (Befeuchter bis 130 °C)

Kathode: Luftfluss: 600 NmL; unbefeuchtet/befeuchtet, 3 bar

Anode: MeOH-Konzentration 1,5 mol/L; 20 mL/min, 2,5 bar

Die Kohlendioxid-Konzentration am Kathodenausgang ist im Leerlauf ein Maß für die Menge Methanol, die durch die Membran gelangt ist, da dieses an der Kathode mit Luft zu Kohlendioxid reagiert (Reaktion ist bei niedrigen Temperaturen unvollständig, bei höheren Temperaturen vollständig). Die maximale Stromdichte, die eine Zelle liefern kann, ist bei gleichen Elektroden und variiert durch die Protonenleitfähigkeit der Membran weitestgehend durch die Protonenleitfähigkeit der Membran bestimmt. Ebenfalls ein Maß für die Protonenleitfähigkeit ist die 10 kHz-Impedanz, die umso geringer ist, je leitfähiger die Membran ist. Die Impedanz ist allerdings kein absoluter Wert, weil sie durch den Kontaktwiderstand zwischen Elektroden und Membran beeinflusst wird. Der hängt davon ab, wie gut sich die Membran mit dem NAFION<sup>®</sup> in der Elektrode verbindet. In der Regel quellen die Membranen im Methanol-Wasser-Gemisch, unterstützt durch das Wasser aus der befeuchteten Luft. Mit diesem Quellen nimmt die Protonenleitfähigkeit der Membran zu, allerdings auch die Menge Methanol, die an die Kathode gelangt.

MEA's, die einen Zellstrom von mindestens 1 A aufweisen, werden durch Untersuchung des Lastgangverhaltens mit verschiedenen Lastströmen und der dabei anliegenden Spannung als Kennlinien aufgenommen. Bei höheren Temperaturen können Lecks in den Membranen auftreten. Diese zeigen sich durch eine stark abnehmende Zellspannung im Leerlauf und eine sinkende Impedanz. Im Extremfall werden außerdem wegen des größeren Drucks an der Kathode im Methanol-Wasser-Gemisch des Anodenausgangs Luft-Gasblasen beobachtet.

---

## 4 Entwicklung der Polymerelektrolyten und Membranen

### - Ergebnisse und Diskussion

#### 4.1 Herstellung von Polymeren für Protonenaustauschermembranen

##### 4.1.1 Anforderungen an die Protonenaustauschermembranen

Die Auswahl der zu modifizierenden Polymere erfolgte über die vorhandenen und erwarteten Eigenschaftsprofile. Gesucht wurde nach aromatischen, hochtemperaturstabilen und chemisch inerten Polymeren. Diese sollten hochmolekular, gut filmbildend und kostengünstig sein. Die Dauerfestigkeit unter Temperaturbelastung wurde für verschiedene Polymere aus der Literatur verglichen. PEEK, PPS (verstärkt), PES und PSU sind über 150 °C als Stromisolator langzeitstabil [105]. Auf die zu modifizierenden aromatischen Polymere wurden verschiedene Methoden zur Einführung ionischer Gruppen angewandt. Für die Anwendungen der PEMFC im Niedertemperaturbereich bis 100 °C werden dafür hauptsächlich Sulfonsäuregruppen verwendet. Auch bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle können sulfonierte Membranen verwendet werden, die den gleichen auf Wasser basierenden Mechanismus für die Protonenleitung haben.

##### 4.1.2 Schwefeltrioxid als Sulfonierungsreagenz

Das Schwefeltrioxid (Schwefelsäureanhydrid;  $\text{SO}_3$ ) wurde in polymerer fester Form von der Firma ALDRICH® bezogen. Schwefeltrioxid existiert in drei Modifikationen, die alle bei 44,8 °C sieden. Die  $\gamma$ -Form (trimer) bildet eine farblose, durchscheinende, an der Luft stark rauchende, eisartige Masse mit einer Dichte von 1,995 g/cm<sup>3</sup> bei 15 °C und hat einen Schmelzpunkt von 16,8 °C. Das  $\gamma$ - $\text{SO}_3$  ist metastabil und wandelt sich beim Lagern unterhalb 25 °C in polymeres  $\beta$ - $\text{SO}_3$  in Form von farblosen, seidenglänzend verfilzten Nadeln um, die bei 32,5 °C schmelzen. Als dritte Modifikation existiert das polymere  $\alpha$ - $\text{SO}_3$  in Form farbloser Nadeln mit einer Dichte von 1,970 g/cm<sup>3</sup> und einem Siedepunkt von 62 °C. Damit ist der Siedepunkt 17 °C höher als der Schmelzpunkt. Das im Handel erhältliche Schwefeltrioxid ist ein Gemisch dieser Modifikationen. Es besteht vorwiegend aus

$\beta$ -SO<sub>3</sub>,  $\gamma$ -SO<sub>3</sub> und geringen Anteilen an  $\alpha$ -SO<sub>3</sub> [106]. Sogenanntes stabiles SO<sub>3</sub> enthält geringe Mengen an organischen oder anorganischen Substanzen, z. B. Thionylchlorid, welche die Umwandlung in die polymeren SO<sub>3</sub>-Modifikationen hemmen. [107, 108]

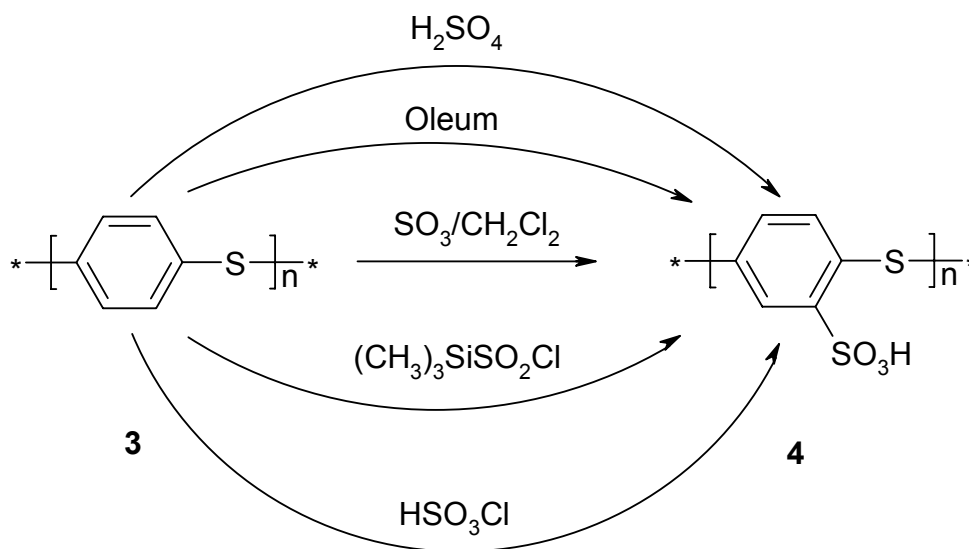
Schwefeltrioxid wurde in den hier vorgestellten Versuchen aus einer Lösung mit Dichlormethan verwendet. Die Lösungen des Schwefeltrioxid wurden in zwei verschiedenen Formen verarbeitet. Zum einen wurde Schwefeltrioxid bei RT in Dichlormethan gelöst. Zum anderen wurde das Schwefeltrioxid aufgeschmolzen und dann in Dichlormethan verdünnt. Zum Aufschmelzen wurde das bei konstant 40 °C unter Argon als Schutzgas im Exikator aufbewahrt und innerhalb einiger Tage (> 2 d) verflüssigt. Teilmengen wurden als flüssiges depolymerisiertes Schwefeltrioxid entnommen und in Dichlormethan eingegeben, vermischt und sofort zur Reaktion mit dem Polymer verwendet. [109]

Das Ziel war die Vereinfachung des Reaktionsablaufes, so dass das polymere Schwefeltrioxid nicht mehr aufwendig aufgeschmolzen und verflüssigt gehalten werden musste. Dafür wurde das polymere Schwefeltrioxid in der 10-fachen Menge Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Argon gelöst.

### 4.1.3 Sulfonierung von PPS

Folgende in **Abb. 4.1** dargestellten Modifikationen wurden mit dem PPS **3** FORTRON<sup>®</sup> in Pulverform von der Firma TICONA durchgeführt. Die Sulfonierungen fanden mit verschiedenen Reagenzien in Suspension statt, da PPS nur bei hohen Temperaturen, in bei Raumtemperatur festen Substanzen, löslich ist [110]. Diese „Lösungsmittel“ sind aromatische Verbindungen, die ebenfalls substituiert werden können und somit nicht zur Sulfonierung geeignet sind. Das Material FORTRON<sup>®</sup> ließ sich nur in Suspension zur Reaktion bringen. Die erzeugten Materialien blieben nach erfolgreicher Sulfonierungsreaktion unlöslich. Durch den direkten Einsatz von Schwefeltrioxid konnte die Sulfonierung mit geringem Aufwand und schnell durchgeführt werden. Der Nachweis der Sulfonierung wurde durch Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie und Titration mit Base erbracht. Als Reagenzien zur Sulfonierung wurden Chlorsulfonsäure, Oleum und gelöstes

Schwefeltrioxid verwendet. Es wurden Sulfonierungsgrade von 6 bis 32 % erreicht, was einem IEC von 0,54 bis 2,38 mmol/g entspricht. Die Polymere mit dem hohen Anteil an Sulfonsäuregruppen waren unlöslich in heißem Wasser und Dimethylformamid (DMF), weshalb sich aus den Materialien keine Membranen formen ließen. Die Schmelzextrusion des Materials ist nicht möglich, da nur die Salzform bei Temperaturen  $> 200\text{ °C}$  stabil ist, diese sich aber nicht aufschmelzen lässt.



**Abb. 4.1:** Untersuchte Wege zur Sulfonierung von Polyphenylensulfid **3** zum sulfonierten PPS **4**

Eine Ausnahme war die Sulfonierung in konzentrierter Schwefelsäure, es entstand eine dunkle viskose Lösung, die anschließend durch Vernetzungen zu einem unlöslichen Gel erstarrte. Dieses Gel ließ sich nicht wieder in Lösung bringen. Dieses Verhalten mit Schwefelsäure ist auch in der Literatur [91] beschrieben und wurde nicht weiter verfolgt, vor allem weil zu diesem Polymer umfangreiche Schutzrechte [111] zur Sulfonierung mit Schwefelsäure vorhanden sind. Nachdem die sulfonierten PPS sich nicht zu Membranen verarbeiten ließen, wurde die Möglichkeit der direkten Herstellung des sulfonierten Polymeren aus Edukten mit Sulfonsäuregruppen geprüft [112]. Die Ausgangsstoffe für eine Polymerisation nach Ostlininger und Idel [113] waren verfügbar. Doch die zur Herstellung ebenfalls patentierten cyclischen phosphororganischen Lösungsmittel zur Polymerisation waren nicht verfügbar und ohne Autoklaven [114] nicht zugänglich. Eine weitere Nachbearbeitung zur Kettenverlängerung wäre zusätzlich notwendig gewesen. Für das sulfonierte PPS **4** ist ein Abbau oder Oxidation der Sulfidbrücke

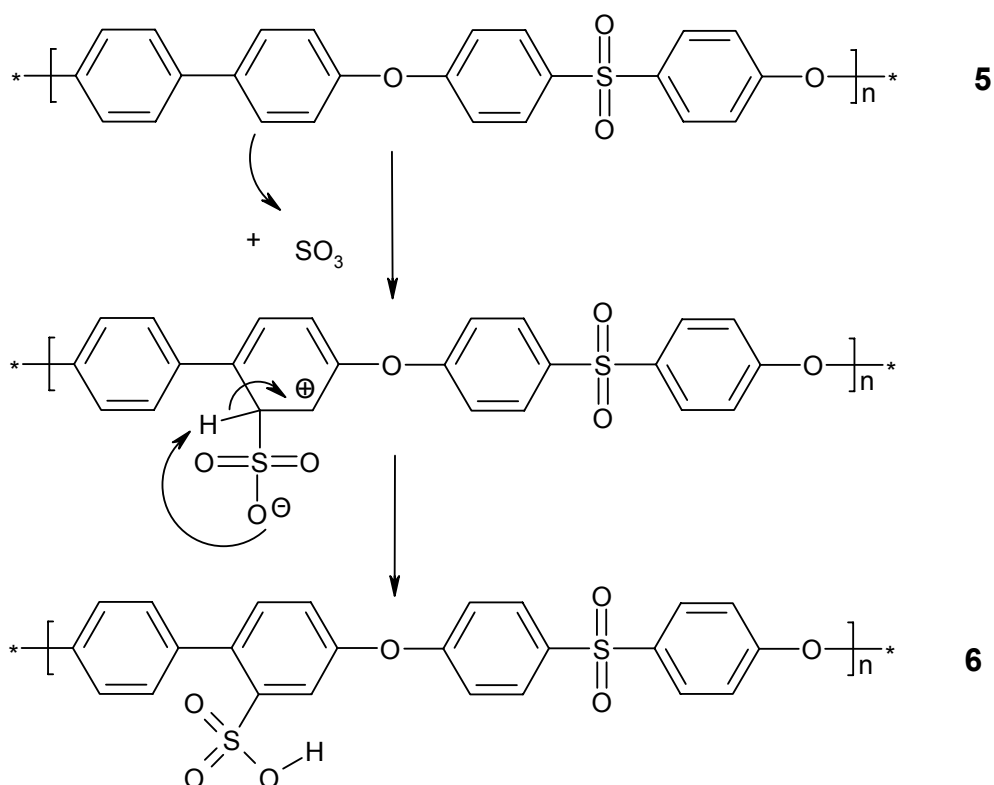
zu erwarten, deshalb wurde im weiteren Verlauf ein Polysulfon als Ausgangsmaterial für weitere Modifikation verwendet.

### 4.1.4 Sulfonierung von PPSU mit Schwefeltrioxid

Bei der Sulfonierung mit Chlorschwefelsäure wird häufig ein Abbau des Polymeren Polyarylethersulfon beobachtet. Deshalb werden zur Sulfonierungen in manchen Fällen Schwefeltrioxid-Lösungsmittel-Komplexe verwendet. Schwefeltrioxid wird als Addukt mit DMF oder Pyridin im 2-5-fachen Überschuss zugesetzt [115]. Die gebildeten Komplexe von Schwefeltrioxid mit den stark polaren Lösungsmitteln sind so stabil, dass auch bei höheren Temperaturen keine Sulfonierung der Polymere erfolgte, weil die Reaktivität des Komplexes nicht mehr für eine Reaktion genügte. Nur ein extremer Überschuss an Schwefeltrioxid würde zur gewünschten Reaktion mit dem PPSU führen. Das Basispolymer ist nur in wenigen Lösungsmitteln (z. B. *N*-Methylpyrrolidon, DMF, Dimethylacetamid (DMAc), Dichlormethan) löslich, dadurch wird ein Überschuss an Schwefeltrioxid unmöglich. Aus diesem Grund wurde die Sulfonierung auf direktem Weg mit Schwefeltrioxid unter Phaseninversion untersucht [116]. Bei GKSS wurden von Albrecht [117] erfolgreiche Sulfonierungen mit dem Polysulfon RADEL<sup>®</sup> R-5000 von AMOCO [118] durchgeführt. Die Synthese sollte zu definierten Materialien mit verbesserten Eigenschaften ausgearbeitet werden. Als Methode wird die Sulfonierung mit geschmolzenem Schwefeltrioxid auf Basis von [119] vereinfacht und dahingehend modifiziert werden, dass eine Sulfonierung in homogener Phase erreicht wird.

Das Reaktionsschema der Sulfonierung von PPSU **5** zum sulfonierten PPSU **6** ist in **Abb. 4.2** gezeigt. Die elektrophile Substitution findet bevorzugt an den Phenylringen zwischen den Ethergruppen statt, weil die Phenylringe durch den Phenyl- und Ether-Substituent aktiviert sind. Die Etherbrücke wirkt mesomeriestabilisierend und dirigiert in die ortho-Position. Die Sulfonylbrücke deaktiviert die Phenylringe, die dadurch für diese Reaktion thermodynamisch ungünstiger sind als die Substitution der sulfonyl- und etherverbrückten Benzolringe [120]. Das elektrophile Schwefeltrioxid addiert zum  $\sigma$ -Komplex und reagiert

über Protonenaustausch zum sulfonierten Polyphenylsulfon. Die Abstraktion des Protons durch die Base ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [121].



**Abb. 4.2:** Sulfonierungsreaktion vom Polyphenylsulfon **5** zu **6**

#### 4.1.4.1 Kristallisationsverhalten

PPSU wurde innerhalb von 1-3 h in Dichlormethan gelöst [122]. Die Lösung muss innerhalb von drei Stunden weiterverarbeitet werden, weil sonst das Polymer kristallisierte und aus der Lösung ausfiel. Die Kristallisation des PPSU hängt vom Lösungsmittel, Konzentration des Polymeren, Temperatur, Wassergehalt und Rührgeschwindigkeit ab. Innerhalb von 3-10 h fällt das gelöste Polymer in Dichlormethan vollständig als feine weiße Suspension an. In der kristallisierten Form ist das PPSU in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Das feinkristalline oder gelöste PPSU wurde anschließend mit dem in Dichlormethan gelösten oder aufgeschmolzenen Schwefeltrioxid zur Reaktion gebracht. Auch nach erfolgreicher Sulfonierung des kristallisierten PPSU in verschiedenen Stufen bis zu 70 % konnte die Löslichkeit nicht wieder erreicht werden. Die Sulfonierung von Polyarylether-

sulfon in Suspension nach einer Kristallisation wurde im Patent [123] als heterogene Sulfonierung mit Schwefeltrioxid beschrieben, wobei lösliche Produkte entstanden.

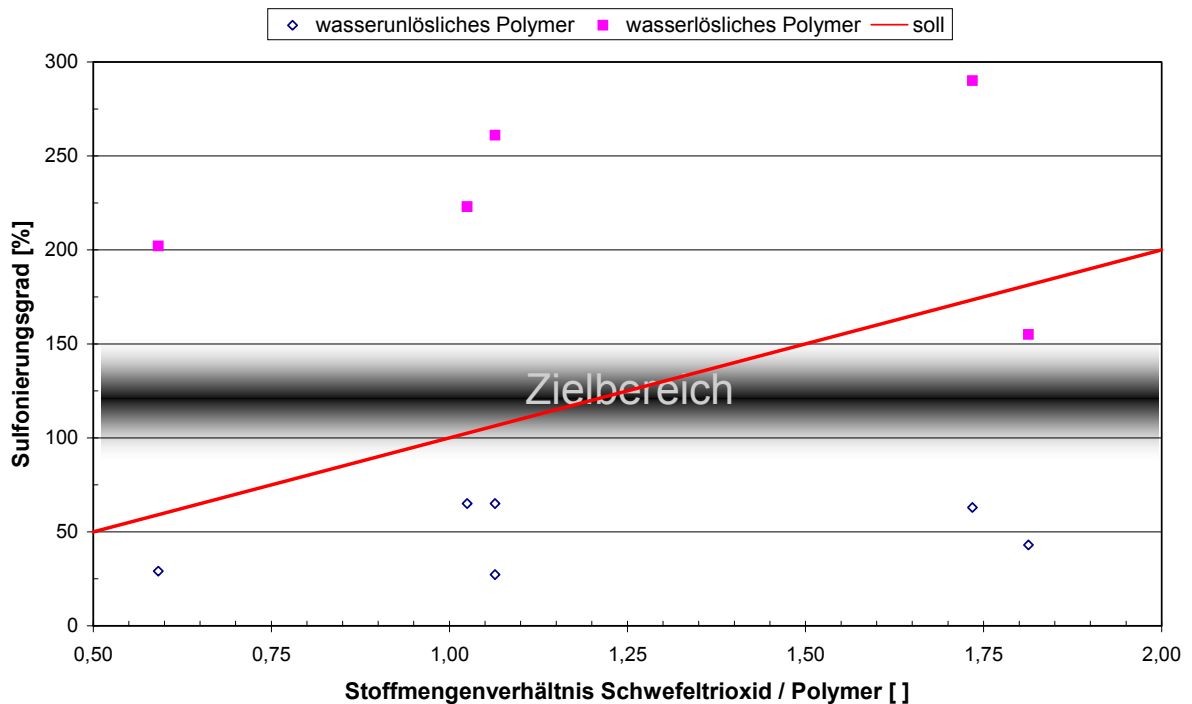
### 4.1.4.2 Vorgehensweise zur Sulfonierung von PPSU

Das PPSU wurde zur Sulfonierung in verschiedenen Konzentrationen in Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde die Lösung oder Suspension mit unterschiedlichen Mengen an Schwefeltrioxid umgesetzt. Durch die Zutropfgeschwindigkeit, Reihenfolge der Zugabe sowie verschiedene Reaktions Temperaturen zwischen 0-40 °C wurde eine Optimierung des Reaktionsablaufs untersucht, um hoch sulfonierte, einheitliche Polymere zu erhalten. Das erhaltene sulfonierte PPSU war in Dichlormethan unlöslich. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen fiel das Polymer nach Zugabe geringer Mengen von Schwefeltrioxidlösung in weichen, klebrigen Flocken aus. Diese verklebten im Reaktionsgefäß zu einem Ballen, der für weiteres Reagenz unzugänglich wurde. Dies geschah unabhängig von der Geschwindigkeit der Zugabe des Reagenzes zur Sulfonierung. Das Homogenisieren der Reaktionslösung erschwerte sich dadurch erheblich. Bei einigen Reaktionen wurde die Durchmischung durch die Verklebung unmöglich.

Zur vollständigen Reaktion des zugesetzten Schwefeltrioxids wurde 2-24 h nachgerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde der Reaktionsansatz auf Eis gegossen und das Polymer abgetrennt. Beim Ausfällen des Polymeren fand eine Zerkleinerung mit einem ULTRA-TURRAX<sup>®</sup> statt, wodurch das Polymer in weißen Fäden anfiel. Das abfiltrierte Polymer wurde mit kaltem VE-Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 200 mbar und 70 °C getrocknet.

Zur Abtrennung der für die Anwendung unerwünschten heißwasserlöslichen Bestandteile wurde das Polymer durch Soxhlet-Extraktion von hoch sulfonierten Bestandteilen und Reagenzienresten gereinigt. Auf diesem Wege entstanden zwei Fraktionen, die als unlösliche (sulfonierte) und lösliche (hoch sulfonierte) Materialien weiter charakterisiert wurden.

Mit der Stöchiometrie des Sulfonierungsreagenzes zur Anzahl der Repetitionseinheiten des Polymeren ließ sich der Sulfonierungsgrad nicht steuern. Es entstand grundsätzlich eine hoch und eine niedrig sulfonierte Fraktion. **Abb. 4.3** stellt diesen Zusammenhang dar. Das Ziel waren Polymere mit einem Sulfonierungsgrad zwischen 110-130 %. Als Produkte konnten aber nur sulfonierte PPSU mit einem Sulfonierungsgrad deutlich unter oder über diesem Wert erzielt werden.



**Abb. 4.3:** Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit vom Verhältnis Sulfonierungsmittel zu Repetitionseinheiten des Polymeren

#### 4.1.4.3 Sulfonierung mit kalt gelöstem Schwefeltrioxid

Die zur Vereinfachung hergestellten Lösungen des kalt gelösten Schwefeltrioxids in Dichlormethan ließen sich gut handhaben. Die Reaktionen konnten erfolgreich durchgeführt werden. Es entstanden nur geringe Menge (< 0,5 g) an heißwasserlöslicher Phase, die nach dem Einengen als ölige Flüssigkeit anfiel und mit Wasser stark sauer war, wurde als Schwefelsäure identifiziert.

Die heißwasserunlöslichen Reaktionsprodukte führten, wie auch schon bei der Sulfonierung von PPS, nicht zu den erwarteten in organisch polaren Lösungsmitteln löslichen Polymeren. Das aufgelöste Schwefeltrioxid lag unter den



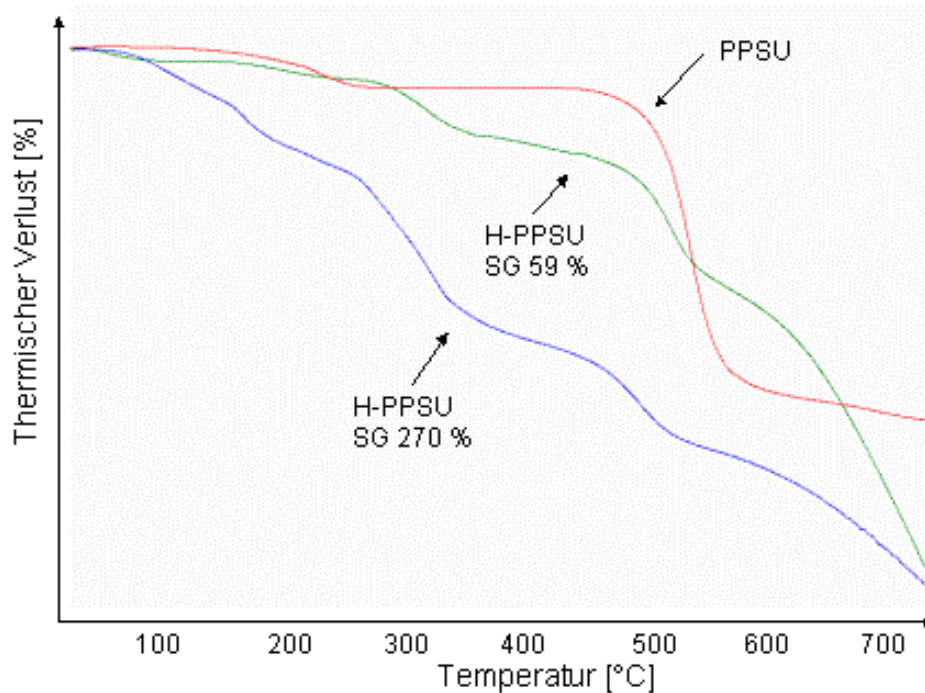
verwendeten Bedingungen wie Konzentrationen und Lösungsmittel in polymerer bzw. trimerer Form vor [124]. Die Sulfonierung führte zur Vernetzung des Polysulfons, diese Erkenntnisse konnten bei einer Nachbehandlung von Polymeren in Kapitel 4.5 genutzt werden. Die nach Gilbert [125] angenommene Reaktion führt über ein Disulfonat zu Sulfonbrücken.

### 4.1.4.4 Sulfonierung mit Schwefeltrioxid durch Verdünnung der Schmelze

Durch das Aufschmelzen des polymeren Schwefeltrioxids entstand eine Mischung aus monomeren und trimeren Schwefeltrioxideinheiten. Die Reaktionen wurden analog zu den Versuchen mit dem kalt gelösten Schwefeltrioxid durchgeführt. Mit den so hergestellten Reaktionslösungen ließen sich im Unterschied dazu lösliche sulfonierte Polysulfone aus dem Grundpolymer erzeugen [126]. Die Materialien waren filmbildend und ließen sich zu Membranen weiterverarbeiten. Die so hergestellten Polymere und Filme wurden durch unterschiedliche polymeranalytische und spektroskopische Methoden untersucht.

### 4.1.4.5 Thermogravimetrische Analyse

Durch den ermittelten thermischen Abbau, wie in **Abb. 4.4** gezeigt, konnte zum einen die Temperaturstabilität des Polymeren für den Anwendungsbereich belegt werden. Zum anderen ermöglichte die TGA die Bestimmung des Sulfonierungsgrads. Dieser kann aus dem Gewichtsverlust an Schwefeltrioxid im Bereich zwischen 180 °C und 450 °C, bezogen auf die lösungsmittelfreie Einwaage nach Abzug des Lösungsmittels zwischen Raumtemperatur und 180 °C, errechnet werden. Der Sulfonierungsgrad von 100 % entspricht einer Sulfonsäuregruppe pro Wiederholungssegment des Polymeren. Dieses Verfahren hat sich in dieser Arbeit als schnelles und im Rahmen der Genauigkeit sicheres Verfahren zur Bestimmung des Sulfonierungsgrads entwickelt, wobei eine vorherige Trocknung auch in der TGA durch ein geändertes Temperaturprogramm erfolgen kann und bei der Berechnung eine Lösungsmittelkorrektur angewendet wurde. Die geringen Kosten und mit weniger als 10 mg kleiner Materialaufwand sprechen ebenfalls für diese analytische Methode. Andere Methoden wie die Elementaranalyse sind zeitaufwendiger und können den Gehalt an Restlösungsmittel nicht korrigieren.



**Abb. 4.4:** Ergebnisse der TGA von sulfonierten Polymeren unter Phaseninversion

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) verliert das unter Phaseninversion sulfonierte Produkt bis 180 °C 5-10 % (w/w) Lösungsmittelreste (Wasser, DMF). Ab 180 °C beginnt die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe mit 0-25 % Massenverlust bis 340 °C und bis zu weiteren 20 % bis 500 °C, bevor die thermische Spaltung in der Hauptkette zu weiterem Gewichtsverlust führt.

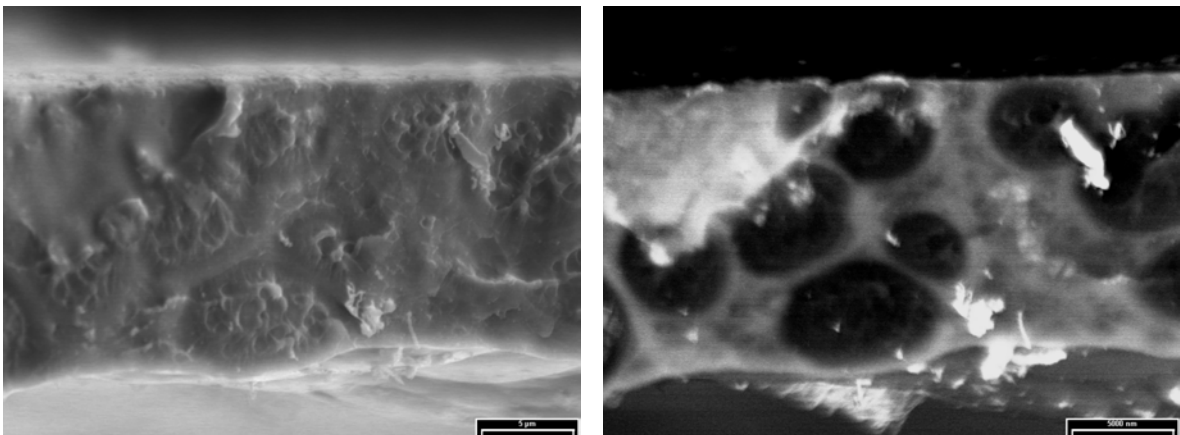
#### 4.1.4.6 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie

Aus der „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC) konnten keine Erkenntnisse zur Beschreibung des Glasübergangspunktes der modifizierten Polymere gewonnen werden. Vor der Abspaltung der Sulfonsäuregruppen waren keine Übergänge zu erkennen. Danach sind die Signale der Abspaltung durch die irreversible Veränderung zu stark und zur Charakterisierung des Polymeren nicht geeignet. Ein Rückschluss auf das Hydratwasser an den Sulfonsäuregruppen war nicht möglich, da keine signifikanten Stufen in der Hydratwasser- und Sulfonsäureabspaltung erkennbar waren. Der Verlust der Lösungsmittelreste erfolgte über einen weiten Temperaturbereich. Die sonst über die Einwaagen und Wärmemengen erstellte Berechnung der angelagerten Wassermoleküle an die Sulfonsäuregruppe konnte

auf Grund fließender Übergänge zwischen den Bereichen nicht durchgeführt werden.

### 4.1.4.7 Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen die Inhomogenität des über Sulfonierung mit Schwefeltrioxid unter Phaseninversion hergestellten H-PPSU als Film aus DMSO. Im normalen REM-Bild der Sekundärelektronen (SE) in **Abb. 4.5a** ist noch keine signifikante Unterscheidung von Clustern im Querschnitt des Kryobruchs festzustellen. Nach dem Ionenaustausch der Protonen mit einer 2 %-igen Silbernitratlösung ließen sich im Rückstreubild **Abb. 4.5b** des REM (BSE) Domänen von niedrig und hoch sulfoniertem Material unterscheiden.



**Abb. 4.5:** a) SE - Abbildung

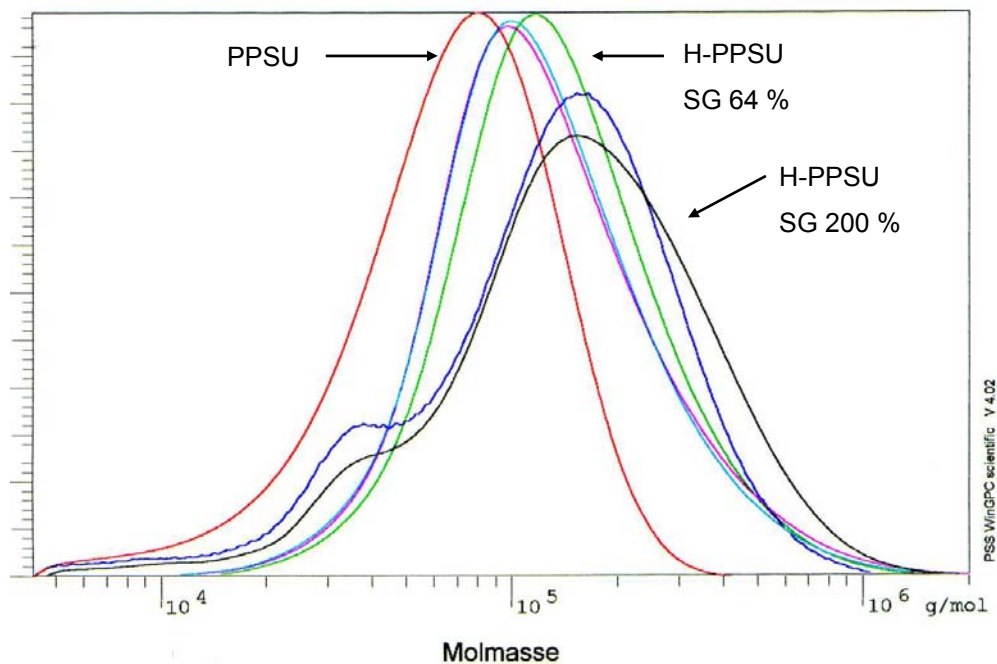
b) BSE Abbildung

Beschreibung der Inhomogenität der aus DMSO gegossenen Polymermembran aus H-PPSU in REM-Bildern des Gesamt-Membran-Querschnitts. Das über Sulfonierung mit Schwefeltrioxid unter Phaseninversion hergestellte Polymer hat einem SG von 59 %.

## 4.1.4.8 Gel-Permeations-Chromatographie

Mit der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) konnte der Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung durch die Sulfonierung gezeigt werden. Durch die Sulfonierung nimmt das hydrodynamische Volumen des Materials zu, wodurch ein scheinbarer Anstieg des Molekulargewichtes verursacht wird [127, 128]. Die **Abb. 4.6** gibt die Molekulargewichtsverteilung des Ausgangspolymeren und der niedrig und hoch sulfonierten Proben wieder.

Durch Dialyse der heißwasserlöslichen Fraktion der Sulfonierung wurde eine Separation in eine in kaltem Wasser lösliche und unlösliche Fraktion durchgeführt. Dadurch sollten die in der Molekulargewichtsverteilung sichtbaren niedermolekularen Bestandteile, evtl. vorhandene Nebenprodukte und hoch sulfonierten Polymerketten abgetrennt werden. Da beide Chargen im Diagramm des sehr hoch sulfonierten PPSU, SG 200 % Bestandteile von niedrigem Molekulargewicht aufweisen und keine deutliche Unterscheidung der Polymere in der GPC festzustellen ist, kann eine Verknäulung der Polymerketten angenommen werden. Die Zusammenlagerung der ionogenen Gruppen führt dann zu einer Abnahme des hydrodynamischen Volumens und täuscht Oligomere vor.



**Abb. 4.6:** Molekulargewichtsverteilung nach Gel-Permeations-Chromatographie der unter Phaseninversion sulfonierten Polymere

Es ist aus den GPC-Ergebnissen zu erkennen, dass die eingesetzten PPSU die Sulfonierung nicht zu einem Abbau der Hauptkette führt, da es nicht zu einer wesentlichen Verbreiterung der Glockenkurve im Chromatogramm kommt und die Uneinheitlichkeit der Polymere damit nur geringfügig ansteigt.

Die beschriebene Zunahme des Molekulargewichtes wird auch in **Tab. 4.1** deutlich. Die Angabe eines exakten Molekulargewichtes ist nicht sinnvoll. Stattdessen werden Kunststoffe über verschiedene Molekulargewichtsverteilungen beschrieben. Die zwei am häufigsten genutzten Beschreibungen der Molmasse von Makromolekülen sind das Zahlenmittel und das Gewichtsmittel [129]. Die Uneinheitlichkeit  $U$  ist in Gl. 4.1 definiert. Sie gibt die Breite der Molekulargewichtsverteilung als Standardabweichung wieder [130].

$$\text{Uneinheitlichkeit} \quad U \equiv \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (4.1)$$

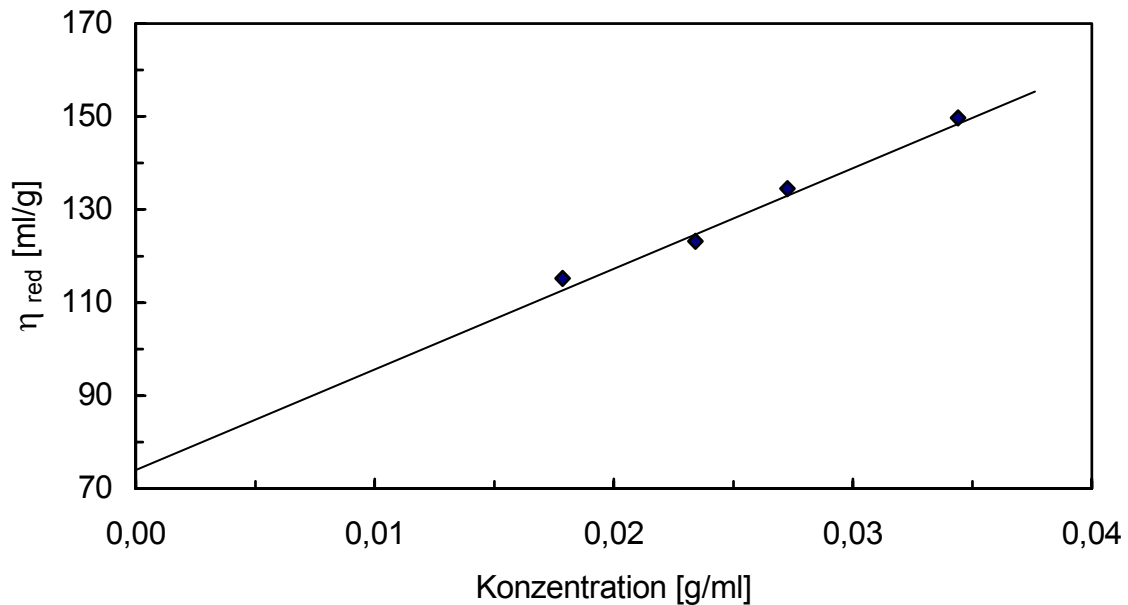
**Tab. 4.1:** Messwerte aus der Gel-Permeations-Chromatographie

	<b>PPSU SG 0 %</b>	<b>H-PPSU SG 64 %</b>	<b>H-PPSU SG 200 %</b>	<b>H-PPSU SG 350 %</b>	
<b>M<sub>w</sub></b>	47.780	143.100	158.000	164.700	[g/mol]
<b>M<sub>n</sub></b>	79.090	263.700	285.600	323.300	[g/mol]
<b>U</b>	0,65	0,84	0,81	0,96	[-]

#### 4.1.4.9

#### Gegenstromextraktion der unter Phaseninversion sulfonierten Polymere

Die Membran aus den unter Phaseninversion sulfonierten Polymeren SG 40 % war in den REM-Untersuchung (vergl. Kapitel 4.1.4.7) in Domänen separiert. Zur Auftrennung des Polymeren durch Gegenstromextraktion wurden 30 g der Polymere nach Mainz an das Institut für Polymerchemie gesandt. In Vorversuchen wurden rheologische Untersuchungen des Ausgangspolymeren mittels Ublehode Viskosimeter durchgeführt. Die Extrapolation auf die Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  nach Huggins ist in **Abb. 4.7** dargestellt [131].



**Abb. 4.7:** Rheologische Untersuchungen des unter Phaseninversion hergestellten sulfonierten PPSU

Durch eine Gegenstromextraktion wurde das Ausgangspolymer in mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Lösungsmittelverhältnissen in jeweils zwei Phasen getrennt. Dafür wurde eine Lösung des Polymers in DMF in Gegenstrom mit Dichlormethan gebracht. Dabei konnte das Polymer wiederholbar in zwei verschiedene Fraktionen getrennt werden. Die erhaltenen Phasen wurden bei GKSS in Geesthacht auf ihren Sulfonierungsgrad untersucht. Die Bestimmung des Sulfonierungsgrads mittels TGA zeigte eine gleichmäßige reproduzierbare Auftrennung der Polymerproben. Der Sulfonierungsgrad war unabhängig vom Fällungspunkt für beide Fraktionen konstant. Das Polymer konnte immer in einen Hauptbestandteil von hoch sulfoniertem Polymer und in einen Anteil von 26-12 % niedrig sulfoniertem Polymer getrennt werden. Die 3 Probereihen sind in **Tab. 4.2** mit den erhaltenen Massen und dem über TGA bestimmten Sulfonierungsgrad gegenübergestellt.

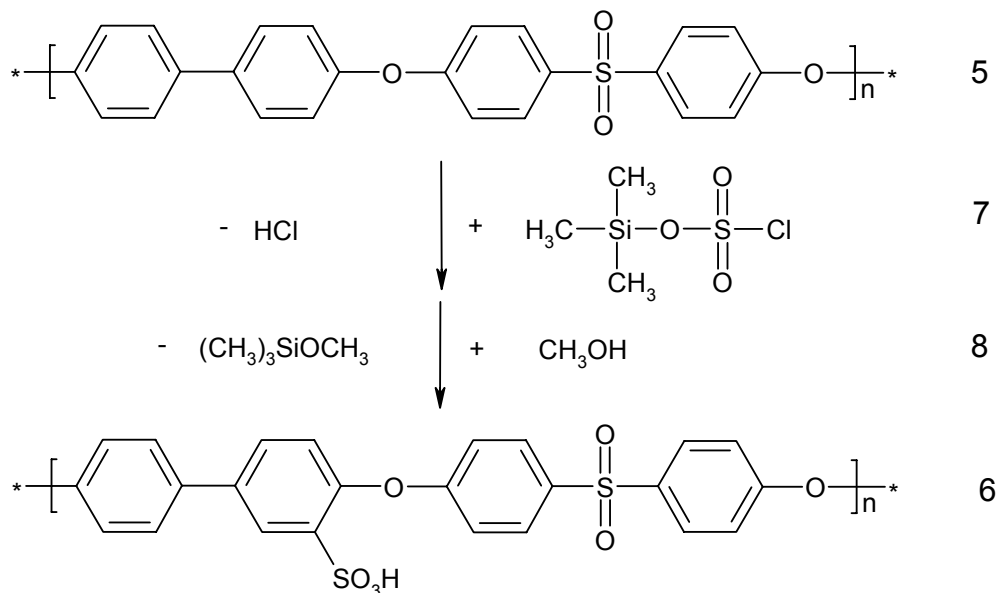
**Tab. 4.2:** Sulfonierungsgrade nach Fällungsextraktion mit Dichlormethan

Bezeichnung	DMF-Phasen			Dichlormethanphasen		
	a	b	c	A	B	C
Phase	Sol	Sol	Sol	Gel	Gel	Gel
Masse [g]	0,29	0,27	0,23	0,05	0,04	0,08
SG [%]	122	131	129	15	12	13

## 4.1.5 Sulfonierung von PPSU mit Trimethylsilylchlorsulfonsäure

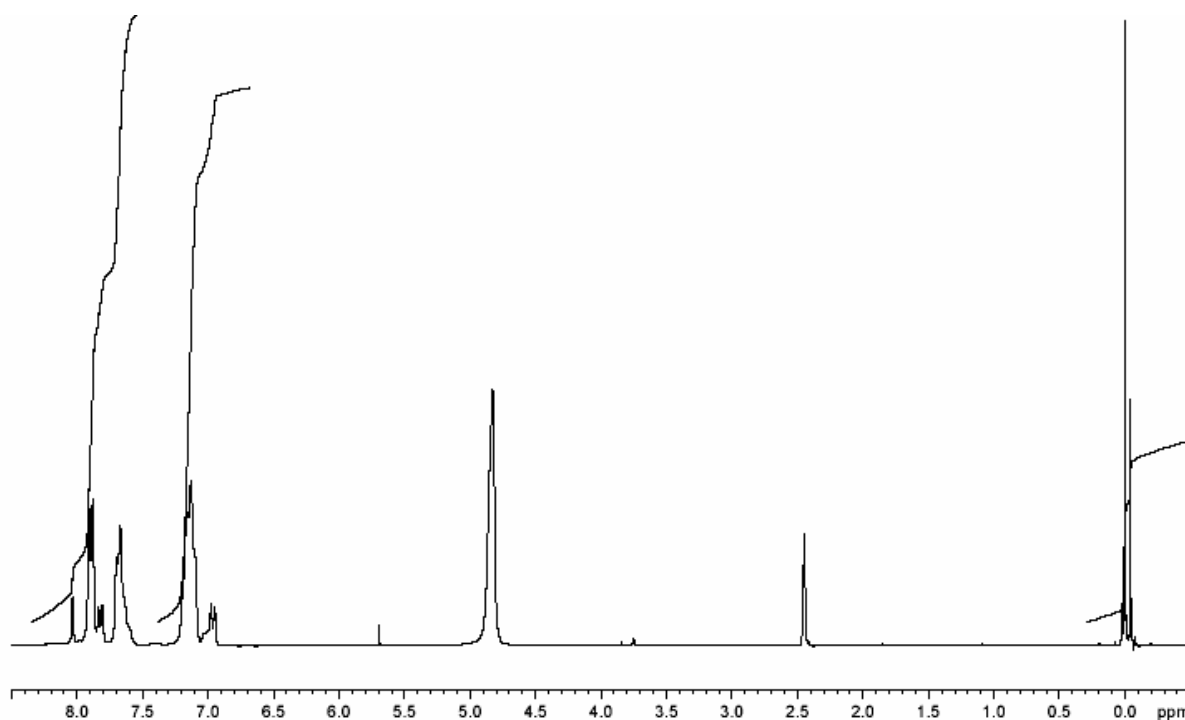
Für die Reaktion in homogener Phase wurde die Sulfonierung des Polyphenylsulfon **5** RADEL<sup>®</sup> R 5000 von AMOCO mit Trimethylsilylchlorsulfonsäure **7** über die Zwischenstufe vom Sulfonylsilylester untersucht. Die Zwischenstufe des Sulfonsäureesters soll dabei das sulfonierte Polymer in Lösung halten, um gleichmäßigere Produkte zu erhalten. [132]

Dies kann zum einen durch zusätzliche Zugabe von Chlortrimethylsilan zum Sulfonierungsmittel geschehen, oder es wird Trimethylsilylchlorsulfonsäure **7** als Sulfonierungsreagenz verwendet. Als dritte Möglichkeit kann es durch eine exotherme vorgelagerte Reaktion von Schwefeltrioxid mit Trimethylchlorsilan hergestellt werden. Das Silan reagiert mit dem Schwefeltrioxid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Chloroschwefelsäure-Trimethylsilylester in hoher Ausbeute und ohne Nebenprodukte [133]. In der Folgereaktion mit dem Polymer reagiert daraus langsam der Polymer-Schwefelsäuretrimethylsilylester. Dieser wird mit Methanol **8** oder Isopropanol hydrolysiert.



**Abb. 4.8:** Sulfonierung von PPSU **5** über den Sulfonylsilylester **7** und dessen Umesterung mit Methanol **8** zur Poly-4'-[4-(benzonsulfonyl)-phenoxy]-4-biphenyl-3-sulfonsäure **6**

Das Reaktionsschema wird in **Abb. 4.8** wiedergegeben. Die elektrophile Substitution ist, wie bei der Sulfonierung mit Schwefeltrioxid, für die vier aktivierten Wasserstoffatome in den ortho-Stellungen zum Sauerstoff der Ether des aromatischen Phenylensystems thermodynamisch begünstigt. Die Spaltung des gebildeten Silylesters geschieht spontan mit der Feuchtigkeit der Luft. Der Silylester konnte im NMR in einer unter Argon getrockneten Probe des Reaktionsansatzes als Trimethylsilyl-Signal mit 77 % des nachher gefundenen Sulfonierungsgrads nachgewiesen werden. Im Spektrum des in DMSO gelösten Polymeren ist in **Abb. 4.9** im Peak bei 0 ppm zu erkennen, obwohl kein TMS zugesetzt wurde. [134]



**Abb. 4.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des homogen sulfonierten Polymers als Silylester

Um Wasser während der Reaktion zu vermeiden, wurde das PPSU zur Synthese getrocknet eingesetzt und mit Argon als Schutzgas ausgeführt. Wegen Ausfällungen an der Stelle der Überleitung wurde das Inertgas in weiteren Versuchen beim Durchströmen einer mit Schwefelsäure gefüllten Gaswaschflasche vorher getrocknet. Im weiteren Schritt wurde dazu übergegangen, mit dem Argon die Reaktionslösung nicht nur zu über-, sondern zu durchströmen. Durch diese Maßnahme wurden die Ausfällungen an der Einblasstelle verhindert, die Durchmischung erhöht und der Austrag der Salzsäure beschleunigt. Nach



Durchführung dieser Maßnahmen konnten erst beim Einleiten über Tage am Einblasrohr anhaftende Polymere beobachtet werden.

Eine Kontrolle der Reaktion erfolgte durch feuchtes pH-Papier zur Detektion der sauren HCl-Gase im Spülgasstrom. Eine direkte Kontrolle der Reaktion durch Auffangen der Reaktionsgase erwies sich als schwierig, da nur ein Umsatzpunkt durch Zugabe von Indikator detektiert wurde. Es wurde ein Umsatz von 50 % nach 2-3 Tagen beobachtet.

Die Reaktion wurde frühestens nach 24 h und spätestens nach 98 h durch Ausfällung der abgekühlten Lösung in Methanol oder bei höherer Sulfonierung von Isopropanol abgebrochen. Das anfallende weiße Polymer wurde abgetrennt und mit Methanol bzw. Isopropanol gewaschen. Anschließend erfolgte eine Reinigung des isolierten Polymers durch Soxhletextraktion mit VE-Wasser, um Nebenprodukte und die wasserlöslichen Bestandteile des Polymeren abzutrennen.

**Tab. 4.3:** Übersicht der über homogene Sulfonierung von PPSU hergestellten Produkte und Reaktionsparameter

<b>Temperatur T [°C]</b>	<b>Reaktionszeit t [h]</b>	<b>Verhältnis n [ ] (Polymer/SO<sub>3</sub>)</b>	<b>Sulfonierungsgrad SG [%]</b>
20	2	0,8	25
20	72	1,0	34
20	96	1,5	76
40	24	1,7	63
40	96	0,7	54
40	96	1,0	70
40	48	2,5	100
40	72	1,7	100
80	72	1,5	120
80	98	3,0	176

Mit der höheren Dosierung des Sulfonierungsmittels pro Repetitionseinheit sollte ein höherer Sulfonierungsgrad erreicht werden. Über die homogene Reaktions-

variante mit Dichlormethan als Lösungsmittel wurden nicht mehr als eine Sulfonsäuregruppe pro Repetitionseinheit erzielt. Die Versuche mit den veränderten Reaktionsparametern sind in der **Tab. 4.3** gegenübergestellt. Ein Grenzwert für eine bei 80 °C lösliche Fraktion ist durch den niedrigsten Wert eines Trocknungsrückstands aus der Extraktion mit einem Sulfonierungsgrad von 115 % zu erwarten.

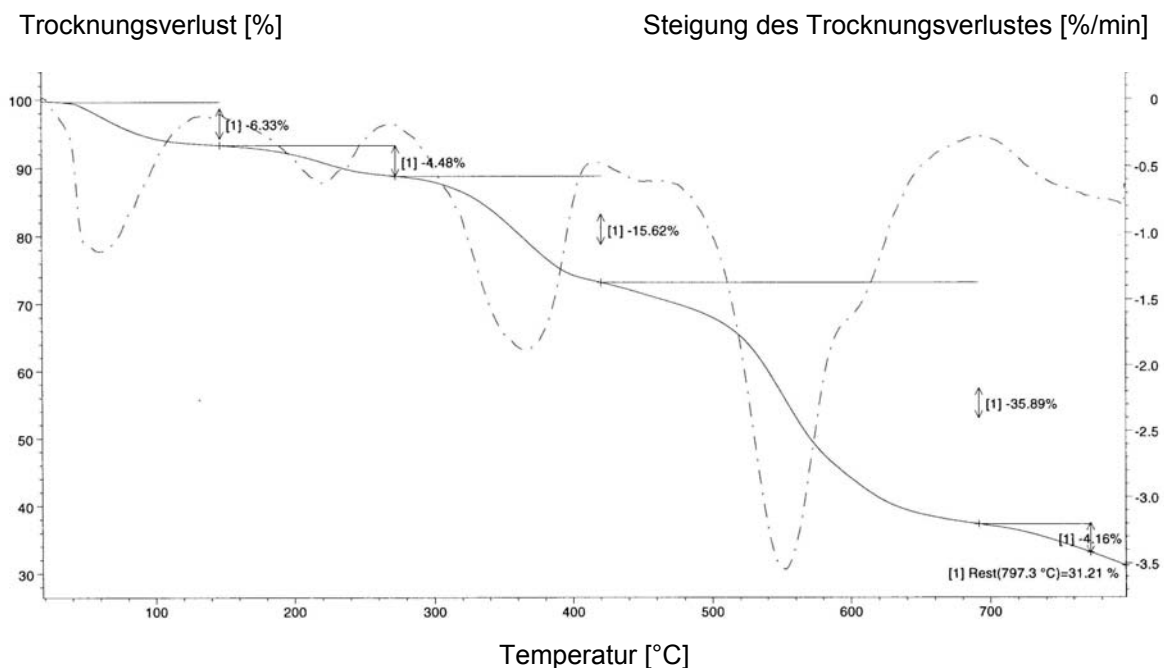
Es kann gezeigt werden, dass es sich um eine langsame aber kontinuierlich verlaufende Reaktion handelt. Dafür wurde durch die stetige Zunahme des Sulfonierungsgrads von Proben aus dem Reaktionsansatz über drei Tage mittels TGA gemessen und in **Tab. 4.4** aufgeführt.

**Tab. 4.4:** Verlauf des Sulfonierungsgrads mit der Reaktionszeit

<b>T</b> [h]	0	24	48	72
<b>SG</b> [%]	0	35	64	84

Diese Werte decken sich mit den Werten, die aus dem Verlauf der Reaktion durch Neutralisation der sauren Abluft bestimmt wurden. Es wurde zwischen 30 und 84 % des Sulfonierungsreagenzes umgesetzt, was von höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit positiv beeinflusst wurde. Ein Sulfonierungsgrad von mehr als 100 % wurde ohne eine Temperaturerhöhung über 40 °C mit diesem Reagenz trotz 2,5-fachen Überschusses nicht erreicht. Eine weitere Temperatursteigerung geht auf die Verwendung von Dichlorethan als Reaktionsmedium zurück, wodurch die Reaktionstemperaturen auf bis maximal 80 °C gesteigert wurden. Dieses bedeutete ein Rückschritt zu heterogenen Reaktionen, weil das PPSU in Dichlorethan nicht löslich ist. Das sulfonierte PPSU wurde löslich, und es wurden homogene, in polaren organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere mit gesteigertem Sulfonierungsgrad zugänglich. Dabei wurde aus der NMR-Spektroskopie ersichtlich, dass die Sulfonsäuregruppe selektiv am zweiten Ring der Biphenyleneinheit waren, die durch höhere Temperatur zugänglich wurde. Die sulfonverbrückten Phenylringe blieben unsubstituiert.

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) der homogen sulfonierten Produkte verdampfen zuerst 5 bis 10 % (w/w) des gebundenen Restlösungsmittels. Das enthaltene Wasser wurde bis 110 °C freigesetzt, DMF folgte im Bereich bis 175 °C. Ab 180 °C begann die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe mit 0-25 % Massenverlust bis 340 °C und in einer weiteren Stufe bis zu weiteren 20 % bis 450 °C, bevor die Zerstörung der Hauptkette zu weiterem starkem Gewichtsverlust führt. Der Gewichtsverlust mit der Temperatur ist in **Abb. 4.10** wiedergegeben.



**Abb. 4.10:** Thermogravimetrische Ergebnisse von homogen sulfoniertem PPSU

Das PPSU wurde mit unterschiedlichen Substitutionsgraden über das homogene Sulfonierungsverfahren hergestellt und isoliert. Die Sulfonierung der Polymere ließ sich bis zu einem Sulfonierungsgrad von 175 % durchführen, die gewünschten Sulfonierungsgrade konnten nicht exakt vorhergesagt werden. In dieser Arbeit wurde die Voraussetzung für die gezielte Erzeugung von Sulfonierungsgraden geschaffen, indem die Reaktion gezielt gesteuert werden kann. Aus dem PPSU **6** konnten stabile Membranen aus Polymeren mit verschiedenen Sulfonierungsgraden hergestellt werden. Die aus den modifizierten Materialien hergestellten Membranen wurden mit verschiedenen Methoden wie Messung der Methanolselektivität in der Druckanstiegsanlage sowie Widerstandsmessungen mit der Impedanzspektroskopie charakterisiert.

### 4.2 Vergleichende Charakterisierung der Polymere

#### 4.2.1 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie

In den Untersuchungen mittels DSC sind zwei Bereiche der Wärmeaufnahme abzugrenzen. Der leichtflüchtige Stoff, der unter 100 °C entweicht, wurde als Wasser angenommen. Die stark ausgeprägten Wärmeaufnahmen von 100 °C bis 280 °C sind auf das Lösungsmittel und die Abspaltungen der Sulfonsäuregruppen zurückzuführen. Die Glasübergangstemperatur konnte nur für das unmodifizierte PPSU mittels DSC ermittelt werden. Die Steifigkeit der Kettensegmente wird durch die Biphenyleneinheit erhöht und durch Ether- und Carboxylgruppen gesenkt. Die Einführung der sterisch anspruchsvollen (voluminös, ionische Wechselwirkung) Sulfonsäuregruppe sollte zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur führen [131]. Für die modifizierten Polymere wurde keine Glasübergangstemperatur festgestellt, weil diese im Bereich der Abspaltung der Sulfonsäuregruppen lag. Die Schmelztemperatur konnte in der DSC nur für die unbehandelten Ausgangspolymere gemessen werden.

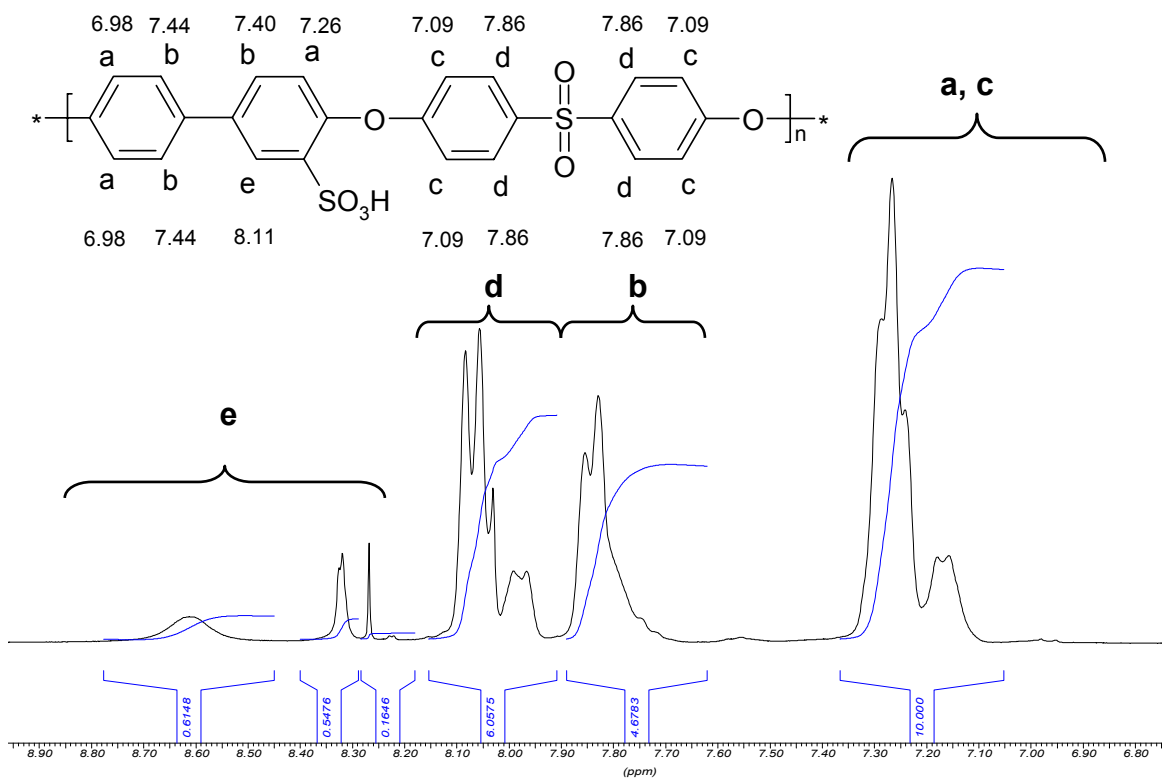
#### 4.2.2 Kernresonanzspektroskopie

Bei der Kernresonanzspektroskopie (NMR) zur Strukturaufklärung und Bestimmung des Sulfonierungsgrads wurde die Probe in deuteriertem DMF oder DMSO gelöst. Aus dem  $^1\text{H}$ -Spektrum wurde der Sulfonierungsgrad zugänglich, wobei die Werte von der scharfen Trennung der Integration der einzelnen Signale abhängig sind. In den beschriebenen Auswertungsverfahren wurde das Integral des aktivierten aromatischen Systems ins Verhältnis zum nicht aktivierten gesetzt [135, 136]. In Gl. 4.2 ist die Berechnung des Sulfonierungsgrads angegeben. Die Zuordnung und Verschiebungen der Wasserstoffatome sind in **Abb. 4.11** dargestellt. Die Werte der rechnerischen, chemischen Verschiebung wurden über ein Inkrementensystem aus CHEMDRAW ULTRA<sup>®</sup> berechnet (ChemNMR H-1 Estimation) und entsprechen den gemessenen Verschiebungen. Auch war aus dem Spektrum die Substitution am sulfonylverbrückten Aromaten zu erkennen,

wodurch das benachbarte Proton zur Sulfonsäuregruppe mit rechnerisch 8,53 ppm stärker entschirmt wurde.

$$SG = \frac{(12 - 4 A_{abc} / A_{de})}{2 + A_{abc} / A_{de}} \quad (4.2)$$

Wenn die scharfe Trennung der Signale für die Integration nicht möglich ist, erlaubt ein eigenes Rechenverfahren die Angabe einer Näherung für den Sulfonierungsgrad. Diesen errechnet man aus dem Integral des einzelnen, stark tieffeldverschobenen Wasserstoffatoms im Verhältnis zum Restintegral für die hier untersuchten Polymere. Diese Möglichkeit einer linearen Methode zur Berechnung ist nur für niedrige Sulfonierungsgrade (bis 100 %) im Rahmen der Messgenauigkeit exakt und bietet Hinweise auf Integrationsfehler.



**Abb. 4.11:**  $^1\text{H}$ -NMR eines unter Phaseninversion sulfonierten PPSU (SG 58 %)

Ein Vorteil der Bestimmung des Sulfonierungsgrads mit Hilfe der NMR-Spektroskopie liegt in der Unabhängigkeit von einer Einwaage, da die enthaltenen Restlösungsmittel keinen Einfluss auf das erzielte Ergebnis haben.

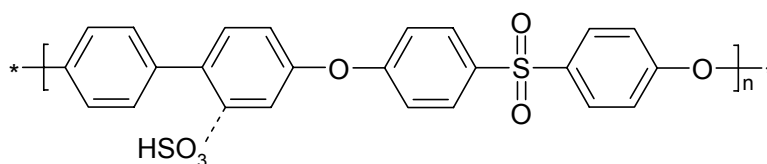
Das hergestellte PPSU **6** wurde auch mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) untersucht. Beim unter Phaseninversion sulfonierten Polymer ist kein eindeutiges Sulfonierungsmuster zu erkennen. Die Sulfonierung unter Phaseninversion findet bevorzugt am elektronenreichen Biphenylen-System statt, wobei zum Teil beide Phenylringe sulfoniert wurden. Als Nebenreaktion wurden aber auch die über Sulfonbrücken verbundenen Benzenringe substituiert.

#### 4.2.3 Bestimmung des Sulfonierungsgrads durch Titration der freien Säure

Die Bestimmung des Sulfonierungsgrads erfolgte durch die Titration der freien Säure. Dafür wurden ca. 1 g Polymer eingewogen und in 9 mL DMAc gelöst, nach anschließender Zugabe von 50 mL Wasser suspendiert. Nach Zugabe von Phenolphthalein als Indikator erfolgte die Titration mit 0,1 molarer Kalilauge. Der Umschlagspunkt wurde vorher potentiometrisch ermittelt [137, 138]. Die Titration lieferte immer etwas geringere Sulfonierungsgrade, da nicht alle Sulfonsäuregruppen während der Titration zugänglich sind und damit nicht erfasst werden. Die Ergebnisse sind vergleichend in **Tab. 4.6** gegenübergestellt.

#### 4.2.4 Elementaranalyse

Aus den Ergebnissen der Elementaranalysen (EA) konnte analog zu anderen Veröffentlichungen ein Sulfonierungsgrad berechnet werden. Dafür wurde die Zusammensetzung des unsulfonierten und des zu 100 % sulfonierten Polymers aus **Abb. 4.12** in **Tab. 4.5** in Zusammenhang gebracht. Aus dem Verhältnis der Anteile von Schwefel (S) zu Kohlenstoff (C) wurden ein Ausgangswert und eine Steigung für eine lineare Funktion berechnet. Mit diesen Werten und den Ergebnissen der EA wurde für die sulfonierten Polymere über das S/C-Verhältnis der Sulfonierungsgrad bestimmt.



**Abb. 4.12:** Struktur und Zusammensetzung der hergestellten Polymere

**Tab. 4.5:** Elementarzusammensetzung in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad

Element	RADEL <sup>®</sup> R 5000 SG 0	H-PPSU SG 100	Messtoleranz
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	--
M [g/mol]	400,46	480,52	--
C	71,98	59,99	± 0,1
H	4,03	3,36	± 0,1
S	8,01	13,35	± 0,1
O	15,98	23,31	± 0,2
SG [%]	0	100	± 5
n (S/C)	0,11128	0,22254	
	Ausgangswert 0,11128	Steigung 0,00111256	

Das C/H-Verhältnis kann zur Kontrolle der Analyse herangezogen werden. Das O/C-Verhältnis lieferte keine repräsentativen Ergebnisse. Die höhere Mess-toleranz bei der Bestimmung des Sauerstoffs ist dafür aber nicht allein entscheidend. Für die starken Schwankungen sind wahrscheinlich die Lösungsmittelreste verantwortlich. Der Sulfonierungsgrad, der mit dieser Methode erhalten wurde, erlangt seine Qualität aus der höheren eingesetzten Probemenge und aus der Übereinstimmung durch Doppelbestimmungen und ergänzt dadurch die anderen Methoden zur Bestimmung des Sulfonierungsgrads. Diese Methode wurde deshalb zur Absicherung der Ergebnisse durchgeführt.

#### 4.2.5 Infrarotspektroskopie

Die Banden der Infrarotspektren (IR) der hergestellten Polymere wurden mit Literaturdaten und Spektren analoger Polymere aus der Literatur verglichen [139]. Außerdem erfolgte ein Vergleich mit den Spektren von Edukten und deren Stoffklassen [140]. Spektren der Polymere aus der Literatur [141] stützen die Aussage, dass die Sulfonierung am Polymer erfolgte. Gegenüber dem Ausgangspolymer sind die Banden durch Konjugation zu niedrigeren Wellenzahlen leicht verschoben.

Die Absorptionsbande durch Schwingungen des aromatischen Ringes ist nach Literaturangaben charakteristisch [142]. Die Substitutionsbanden im Bereich von

910 bis  $660\text{ cm}^{-1}$  sind in den vorliegenden Spektren nicht eindeutig erkennbar. Auf Grund der Tatsache, dass in einzelnen Spektren deutliche bis starke Absorptionsbanden im Bereich  $800\text{ bis }870\text{ cm}^{-1}$  auftreten, lässt dies auf ein para-substituiertes Muster schließen.

Für aromatische C=C–Streckschwingungen wurden Banden bei 1600, 1515 und  $1450\text{ cm}^{-1}$  erwartet. Die Absorptionsbanden des aromatischen Ringes im Ausgangspolymeren treten zwischen  $1590\text{ und }1460\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Valenzschwingungen für arylische C-H Bindungen treten im Bereich zwischen  $3100\text{ und }3000\text{ cm}^{-1}$  auf [2]. Beide Banden sind auch in den Spektren der unsulfonierten und sulfonierten Polymere in **Abb. 4.13** zu sehen.

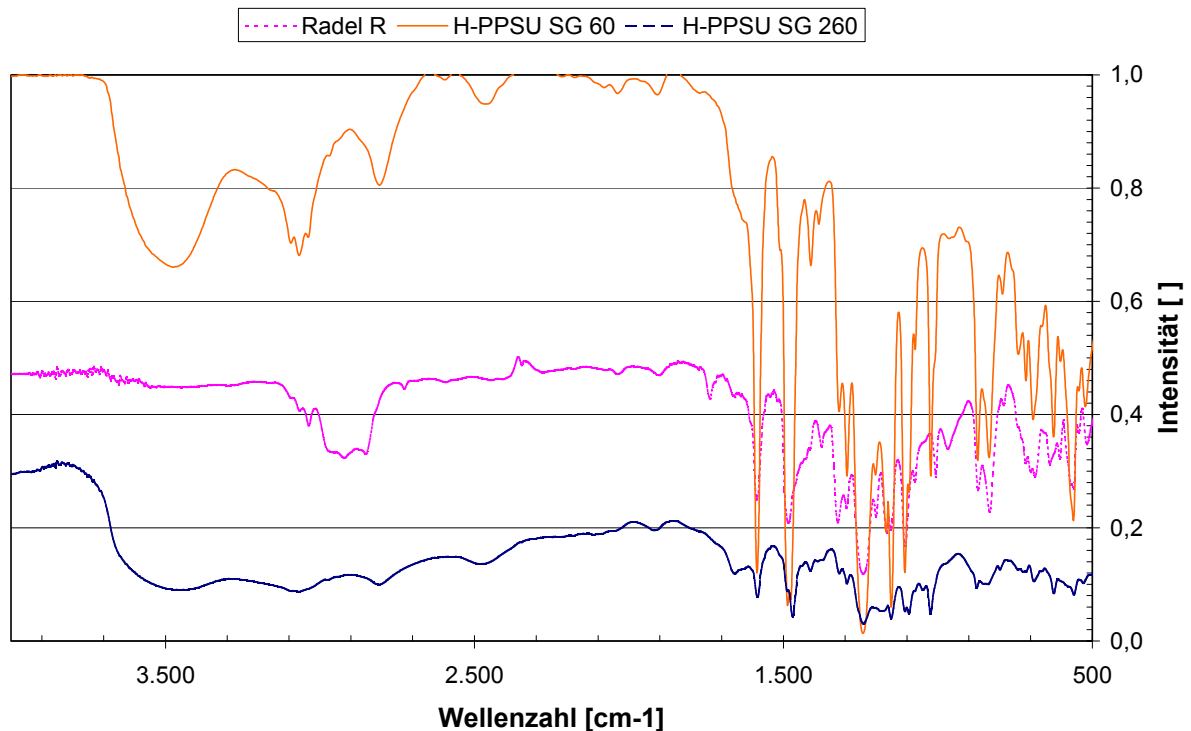
Die typische Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen sulfonierter Polyethersulfone sind nach Literaturangaben [143] in folgenden Wellenzahlenbereichen zu finden. Die Banden für Diarylsulfone liegen im Bereich von  $1360\text{ bis }1335\text{ cm}^{-1}$  als intensitätsstarke Bande vor. Die aromatischen Ether ergeben bei  $1310\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$  eine deutliche Bande. Sulfonsäuren ionisieren in Gegenwart von Wasser in die hydratisierte Form  $[(\text{SO}_3)^- (\text{H}_3\text{O})^+]$ . Die  $\text{SO}_3$ -Streckschwingungen treten in zwei starken und meistens breiten Banden auf. Diese weisen bei arylischen Systemen 2 Maxima auf, für die asym. bei  $1160\text{ cm}^{-1}$  und für die sym. Valenzschwingung bei  $1120\text{ bis }1025\text{ cm}^{-1}$ . Die Hydroxidgruppe der arylischen Sulfonsäure liegt hydratisiert bei  $2600, 2250\text{ und }1680\text{ cm}^{-1}$  als breite Banden vor. In fester Phase und ohne Wasser werden diese nach  $2760, 2350, 1345\text{ und }1160\text{ cm}^{-1}$  hin verschoben.

Die  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen liegen im erwarteten Wellenzahlenbereich. Bei  $1295\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R}_2\text{SO}_2$ ) und bei ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{RSO}_2\text{OR}$ ) lassen sich die dazugehörigen Banden erkennen. Ebenso lassen sich die Absorptionsbanden von  $\text{SO}_3$ -Valenzschwingungen im typischen Wellenzahlenbereich von  $1250\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$  wiederfinden. Die Absorptionsbanden von aromatischen Ethern sind bei ca.  $1250\text{ cm}^{-1}$  als sehr starke Banden zu erkennen.

Nach der Sulfonierung des Polymeren sollten die Banden der Sulfonsäuregruppen im IR-Spektrum auftreten [143]. Diese sind nach [144] im Wellenzahlbereich von



1180 bis 1220  $\text{cm}^{-1}$  für die asymmetrische und zwischen 1030 und 1040  $\text{cm}^{-1}$  für die symmetrische Valenzschwingung zu suchen. Für die Sulfonsäuren lassen sich die Absorptionsbanden von  $\text{SO}_3$ -Valenzschwingungen im typischen Wellenzahlenbereich wiederfinden. Ihre Banden sind in den vorliegenden Spektren bei 1230  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{R-SO}_3^- \text{M}^+$ ) sowie bei 1168 - 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{R-SO}_2\text{OH}$ ) zu sehen. Die Bande bei 1028  $\text{cm}^{-1}$  der Sulfonsäure wurde vom PPSU-Peak an der Wellenzahl 1009  $\text{cm}^{-1}$  zur Integration überlagert.



**Abb. 4.13:** Spektrenvergleich verschiedener unter Phaseninversion sulfonierter Polymere

Aus den Infrarotspektren ist erkennbar, dass die bei 70 °C getrockneten sulfonierten Polymere Wasser enthielten (< 10%). Dies ist an den breiten Absorptionsbanden im Bereich um 3500 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar und auf Hydratwasser an der Sulfonsäuregruppe zurückzuführen.

In einzelnen Spektren wurden im Bereich um 1660  $\text{cm}^{-1}$  für Carbonylgruppen typische Banden gefunden. Berücksichtigt man, dass das sulfonierte Polysulfon zuvor in DMF gelöst wurde, erklären sich die Carbonylbanden durch einen Lösungsmittelrückstand.

#### 4.2.6 Vergleich der Messungen zur Bestimmung des Sulfonierungsgrads

Die Verfahren TGA, NMR, Elementaranalyse und Titration der freien Säure liefern im Rahmen der Genauigkeit der einzelnen Methoden übereinstimmende und schlüssige Ergebnisse. Die aus **Tab. 4.6** ersichtliche Streuung bei den über Schwefeltrioxid (SO<sub>3</sub>) hergestellten Polymeren liegt an der Inhomogenität des Probematerials. Für die hoch sulfonierten Polymere war die vollständige Abtrennung des Nebenprodukts Schwefelsäure teilweise unvollständig und führte zu erhöhten Werten in der Elementaranalyse (EA). Die vergleichenden Analysen für die über den Silylester sulfonierten PPSU hatten nur geringe Abweichungen die sich gut reproduzieren ließen.

**Tab. 4.6:** Übersicht über die mit verschiedenen Methoden gewonnenen Sulfonierungsgrade in Prozent [%]

Versuch \ Methode	TGA	EA (S/C)	<sup>1</sup> H-NMR	Titration
PPSU Ausgangsmaterial	0	2,5	0	0
H-PPSU über SO <sub>3</sub> niedrig sulfoniert	59	65	59	48
H-PPSU über SO <sub>3</sub> hoch sulfoniert	223	263	210	147
H-PPSU über Silylester	64	70	54	65

Die häufig beschriebene Nutzung der Infrarotspektroskopie zur Bestimmung des Sulfonierungsgrads war mit dem in dieser Arbeit eingesetzten Polymer nicht möglich, weil eine Bande des Ausgangspolymers die Integration stört. Hierauf wurde in der Beschreibung der Infrarotspektroskopie des Polymeren in Abschnitt 4.2.5 näher eingegangen. [145]

#### 4.2.7 Quellung

Die Quellung der homogen und unter Phaseninversion sulfonierten Polymere mit einem Sulfonierungsgrad bis 100 % war mit unter 10 % nur sehr gering. Die hoch sulfonierten Polysulfone mit einem SG von 175 % waren in Wasser von 80 °C löslich.

### 4.3 Mikrostrukturierte Membranen

Polymer-Elektrolyte als Separatoren in Brennstoffzellen wurden als eine Membran mit Unterstruktur hergestellt, wodurch mechanische Eigenschaften und Trenneigenschaften getrennt modifiziert werden konnten. In [146] wurden strukturierte Oberflächen für einen verringerten Übergangswiderstand zur Elektrode patentiert. Hier werden Verwerfungen der Oberfläche von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$  beschrieben. Die DAIMLERCHRYSLER AG hat sich eine asymmetrische Membran mit Kavernenstützstruktur aus unsulfoniertem Polysulfon oder anderen aromatischen Polymeren für die Anwendung in Brennstoffzellen schützen lassen. Eine Deckschicht eines Polymerblends aus sulfoniertem oder phosphoniertem Polysulfon dient als trennaktive, gasdichte Membran [147]. Nanoporöse, protonenleitende Membranen wurden für eine Direkt-Ethylen-Glykol Brennstoffzelle bis 130 °C in [148] untersucht. Die hier untersuchten mikroporösen Membranen wurden bisher nicht beschrieben.

#### 4.3.1 Membranherstellung aus einer Lösung von Polymer mit Schwefelsäure

Die Ausbildung einer Porenstruktur der Membran führte zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit. Durch Zugabe eines nicht flüchtigen Lösungsmittels mit Mischungslücke konnte eine fast homogene Verteilung von Poren über die Membran während der Herstellung erreicht werden. Ein ähnliches Verhalten wurde in der Eigenkonfiguration von sulfoniertem Poly(para-phenylen) in [149] beschrieben.

In der Dissertation von Ballhorn [150] wurden poröse Schichtstrukturen entwickelt, um bei vorgegebenen Schichtdicken eine reduzierte Diffusionsstrecke für das Gas zu erreichen. Eine Verringerung der effektiven Schichtdicke kann erreicht werden, wenn die selektive Schicht eine Art Schwammstruktur ausbildet. Der Widerstand, der einem permeierenden Gasmolekül in einer Schicht entgegengesetzt wird, die makroskopische Freiräume enthält, sollte kleiner sein als der Widerstand, den eine dichte, massive Schicht gleicher Dicke aufweist. Dieser Effekt wurde in dieser Arbeit auf den Ionentransport übertragen.



Rückstreuelektronen in **Abb. 4.15** deuten die weißen Rändern auf einen erhöhten Anteil an Silberionen am Porenrand nach einem Austausch an der Protonenaustauschermembran hin. Bei gleicher Masse an Polymer für die Membran wurde eine 5-fach höhere Leitfähigkeit erreicht, obwohl die Membran an Dicke zunahm. Die verbesserte Leitfähigkeit wird durch die unter Betriebsbedingungen mit Wasser gefüllten Poren begründet.

### 4.3.2 Herstellung von Polymerblends mit hoch sulfoniertem PPSU

Die Herstellung von Blends aus hoch sulfoniertem Polymer und einem basischen Polymer, wie z. B. Polybenzimidazol (PBI), wurde von Kerres [151] beschrieben. In diesem Polymerblend findet nicht nur eine Eigenschaftsvermischung und Ergänzung der Polymere statt, sondern es bilden sich feste Säure-Basen-Paare zwischen den Polymerketten, die zur Versteifung des Materials führen. Durch die Blendbildung kann die Leitfähigkeit positiv beeinflusst werden [152].

In den hier beschriebenen Versuchen ging es um die Herstellung einer heißwasserstabilen Membran aus höher sulfoniertem PPSU, das unter den Bedingungen in der DMFC unlöslich ist. Durch die Blendbildung wurden freie Sulfonsäuregruppen gebunden, so dass diese für die Quellung und den Transport von Protonen nicht zur Verfügung stehen. Auf Grund dieser Annahme konnte das sulfonierte PPSU einen sehr hohen Sulfonierungsgrad von 175 % aufweisen, um es als Membran für die DMFC verwendbar zu machen. Dafür wurden Lösungen von hoch sulfonierten PPSU in DMF mit Lösungen von PBI gemischt. Die daraus gegossenen Membranen hatten PBI-Konzentrationen von 5, 10, 15 und 20 % (w/w) als homogene Filme. Dabei wurde ein minimaler IEC von 2,5 mmol/g eingestellt. Die von Kreuer [153, 44] vorgeschlagenen Verhältnisse von Imidazol- zu Sulfonsäuregruppen von optimal 6,7:1 wurden als Ausgangspunkt für die Untersuchungen des eigenen hoch sulfonierten PPSU mit PBI zur Herstellung von Polymerblends verwendet. Die Membranen waren mechanisch stabil und wiesen mit steigendem PBI-Anteil eine deutlich geringere Quellung auf, wobei ab einem PBI-Gehalt von 10 % keine messbare Quellung auftrat. Bei den Quellungsversuchen wurde ein Ausbluten der Membran mit weniger als 10 % PBI beobachtet. Alle Membranen wurden im Brennstoffzellenteststand untersucht.

### 4.3.3 Sulfonierung von PPS-Vlies mit Schwefeltrioxid über die Gasphase

In den Versuchen in Abschnitt 4.1.2 wurde gezeigt, wie PPS erfolgreich sulfoniert werden konnte. Um dünne (50-200  $\mu\text{m}$ ) PPS Vliesstoffe zu sulfonieren, konnte grundsätzlich ähnlich vorgegangen werden. Bei der Nachbehandlung des Vlieses wurde bei der direkten Aufgabe des Sulfonierungsreagenzes ungleichmäßig sulfoniert, weil die Lösung einseitig oder zu stark an einer Stelle aufgegeben wurde, an der das Reagenz bevorzugt reagierte. Um eine gleichmäßige Reaktion zu erhalten, wurde die Sulfonierung über die Gasphase untersucht. Dazu wurde PPS-Vlies in einer Gaswaschflasche gerollt eingebracht und in Dichlormethan gelöstes Schwefeltrioxid im Sumpf zugegeben. Durch langsames Erwärmen unter Inertgas wurde eine Sulfonierung des Vlieses über das gasförmige Schwefeltrioxid erreicht. Auf diese Weise wurden einheitlich sulfonierte Vliesstoffe mit Sulfonierungsgraden zwischen 5 und 20 % hergestellt.

### 4.3.4 Membranherstellung mit sulfoniertem PPSU durch Vlies stabilisiert

Membranen mit verringerter Quellfähigkeit wurden durch Einbettung von Vliesstoffen in das ionogene Polymer vorgeschlagen [154]. Häufig verwendet werden Polymere oder Mineralfasern, welche die Leitfähigkeit mindern. Die Membranherstellung bereitet auf Grund der verschiedenen Materialien häufig Probleme. Zur Verbesserung der Materialverträglichkeit wurde hier die Einbringung von unlöslichem sulfoniertem Polymervlies vorgenommen. Die Verwendung eines sulfonierten PPS-Vliesstoffes wurde für die Elektrolyse beschrieben [155, 156]. Gute Verträglichkeit zwischen den sulfonierten Polymeren aus PPSU und PPS in Kombination mit einem aktiven Beitrag zur Protonenleitung durch das sulfonierte Vlies sollten bei geminderter Quellung die Membraneigenschaften in der Brennstoffzellenanwendung verbessern.

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob der Materialverbund durch ein Netzwerk aus oberflächlich hydrophobisiertem Polymervlies mit dem Ionomer verbessert wird. Dafür wurden die in Kapitel 4.3.3 hergestellten polymeren Vliesstoffe aus H-PPS in sulfoniertes PPSU eingebettet. Die Membrandicken von 100  $\mu\text{m}$  entsprechen noch nicht den Anforderungen der Membranen für Brennstoffzellen, jedoch konnte die Quellung in der Fläche minimiert werden.

#### 4.4 Charakterisierung von Membranen

##### 4.4.1 Messung transmembraner Flüsse mit Pervaporation

Die für verschiedene Membranmaterialien mittels Pervaporation ermittelten Werte von Gesamtfluss und Methanolfluss sind in **Tab. 4.7** dargestellt. Ein Vorteil in der höheren Selektivität für Methanol der aromatischen Polymere gegenüber NAFION® konnte ebenfalls belegt werden. Außerdem wurde eine deutliche Reduzierung des Gesamtflusses bezogen auf die Membrandicke erreicht. Der Gesamtfluss ist bei der DMFC klein zu halten, da das für die Oxidation benötigte Wasser als Vorrat sonst ebenfalls nachgefüllt und kontrolliert werden müsste. Ein von der Industrie gesetztes Ziel ist es, ein Zehntel des Massenstromes von NAFION® zu erreichen, bei wesentlich gesteigerter Selektivität gegenüber Methanol. Für die zu erwartende Flusszunahme mit abnehmender Membrandicke wurde eine direkte Proportionalität mit Membranen aus H-PEK nachgewiesen.

**Tab. 4.7:** Durch Pervaporation erhaltene Werte für transmembrane Flüsse

<b>Material</b>	<b>SG</b>	<b>Membran- dicke</b> [µm]	<b>Summe Fluss</b> feed 20 % Methanol [g/h m <sup>2</sup> ]	<b>Permeatkonz.</b> von Methanol [%]
PPSU	0	40	25,1	6,0
H-PPSU über Phaseninversion	45	30	3146	18,0
H-PPSU homogen	54	50	829	9,5
H-PPSU homogen	70	41	917	9,0
H-PPSU homogen	100	38	1369	8,8
H-PPSU homogen NS	140	45	1929	8,4
H-PPSU Porenfilm	100	61	2396	8,0
NAFION® 117		175	3520	18,7
H-PEK	54	26	12552	13,9
H-PEK	54	45	5937	10,0
H-PEK	54	54	7041	11,6
H-PEK	54	70	4114	10,0
H-PEK	54	132	2636	8,7

#### 4.4.2 Messungen transmembraner Flüsse in der Druckanstiegsanlage

Aus den Messungen der Druckanstiegsanlage ergaben sich Werte für die Membranen, die in Größenordnung und Wert den Pervaporationsversuchen entsprechen. In **Tab. 4.8** wurden Werte für verschiedene Materialien aufgeführt.

Es wurde der erwartete Anstieg der Permeabilität mit der Temperatur beobachtet. Für die Gase war eine geringe Permeabilität Voraussetzung, bei den hier gemessenen Werten kann von dichten Membranen gesprochen werden. Der Druckanstieg für die Sensoren war klein, und Leckströme durch die Dichtungen erlauben keine detaillierte Interpretation durch Fehler bei den Einzelergebnissen. Es konnte gezeigt werden, dass Wasserstoff wesentlich schneller permeiert als Kohlendioxid, gefolgt von Stickstoff und Sauerstoff mit ähnlichen Werten. Durch die niedrigen Dampfdrücke von Wasser und Methanol bei 30 °C konnten die Werte nur bei sehr geringer Triebkraft gemessen werden. Dadurch wurde die Messzeit lang und der Fehler durch Leckströme groß. Mit dem Grad der Sulfonierung stieg der Transport für Wasser und Methanol auch im Verhältnis zum Gastransport deutlich an.

**Tab. 4.8:** Messwerte für die Permeabilität aus der Druckanstiegsanlage

Temperatur [°C]		Permeabilität [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h bar]		
		30	45	60
<b>PPSU</b>	Wasser	0,0163	0,1083	0,1440
	RADEL R 5000 Methanol	0,0225	0,0166	0,0150
<b>H-PPSU SG 100</b>	Wasser	0,1658	-	0,0517
	Methanol	0,0729	-	0,0133
<b>H-PPSU SG 100</b>	Wasser	0,0104	0,0432	0,0553
	Porenfilm Methanol	0,0038	0,0035	0,0037
<b>NAFION<sup>®</sup> 117</b>	Wasser	0,8469	0,1792	0,1406
	Methanol	0,2259	0,3022	0,2032
<b>H-PEK SG 65</b>	Wasser	0,4880	0,3740	0,2180
	Methanol	0,0492	0,1200	0,0140

Die Flüsse durch die Membran entsprachen in der Tendenz und Dimension bei Selektivität und Fluss den bei der Pervaporation gemessenen Werten. Besonders wird hier der hohe Fluss von Methanol bei der NAFION<sup>®</sup> 117 Membran deutlich.



### 4.4.3 Stabilitätstests der Polymere gegenüber freien Radikalen

Zur Überprüfung der Stabilität der sulfonierten aromatischen Polymere wurden sowohl die hergestellten Polyphenylsulfone und H-PEK von CELANESE VENTURES als auch NAFION® als Referenz nach der Methode von Guo [157] untersucht. Bei der Untersuchung soll das Verhalten der Polymere nachgestellt werden, wie die auf der Kathodenseite entstehenden über die Thermolyse von Wasserstoffperoxid erzeugten freien Radikale das Material verändern [158]. Radikale können zum Abbau der Polymere führen.

Dafür wurden die Membranen bei 68 °C als 1 % (w/w) in eine Lösung aus 3 %-igem (w/w) Wasserstoffperoxid in Wasser mit 4 ppm (mg/kg) gelöstem Eisen-(II)-Sulfat für 24 h eingelegt. Die Untersuchung wurde in der Literatur alle 2 h durch Entnahme mit anschließender Trocknung und Wägung der Membranprobe durchgeführt.

Dabei wurde für NAFION® ein Abbau unter 1 % angegeben. Für aromatische Polymere und für mit Divinylbenzen vernetzte sulfonierte Polystyrene wurde ein Abbau von mehr als 95 % beobachtet. [157]

Weder bei der eigenen Membran aus H-PPSU SG 100 % noch bei der Membran aus H-PEK SG 65 % war nach zwei Stunden Behandlung ein wiegbares Membranstück vorhanden. Die NAFION®-Membran überstand im gleichen Membranstück diesen Test mehrfach ohne Gewichtsverlust und Verfärbung, im Gegensatz zur Konkurrenz der aromatischen Polymere. Das nicht sulfonierte PPSU ist im gleichen Test über 24 h stabil.

Im Hinblick auf die Untersuchungen in Brennstoffzellen war nun wichtig, welches Zeitfenster die Membranen im realen Betrieb überstehen und welche Aussagekraft der Stabilitätstest hat. Die Testbedingungen einer DMFC sind dabei aggressiver zu beurteilen als die Laufzeit in einer wasserstoffbetriebenen PEMFC.

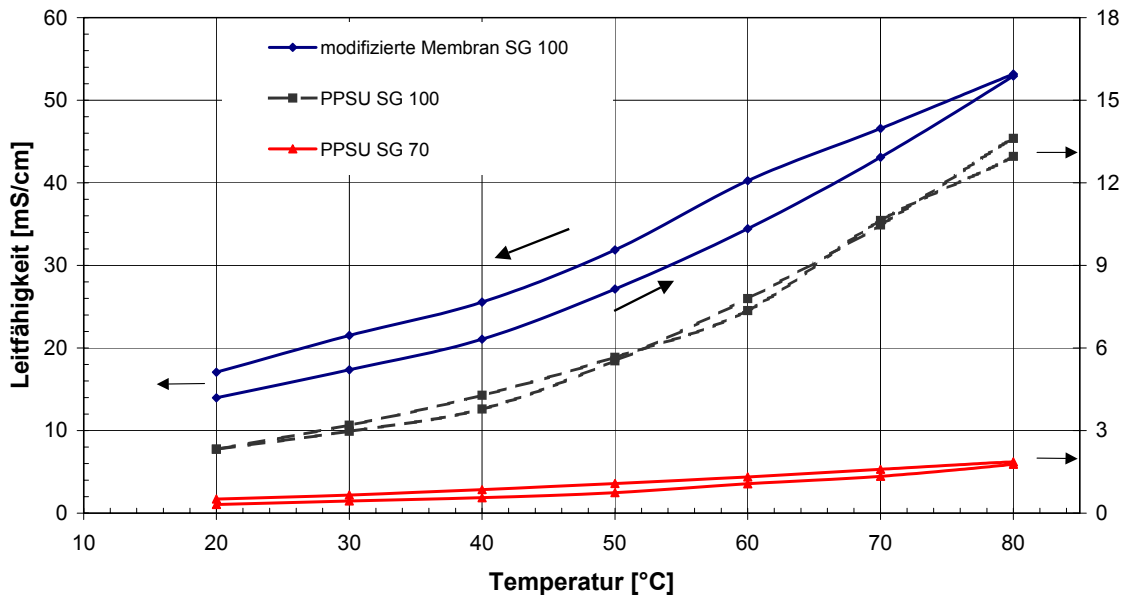
### 4.4.4 Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit mit Impedanzspektroskopie

Die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Messungen geben Aufschluss über die zu erwartenden Eigenschaften der Membran in der Brennstoffzelle. Damit ist eine Messung der Membranen mit geringerem Aufwand als bei der DMFC möglich. Die erhaltenen Werte aus der Impedanzmessung können nicht mit den Werten anderer Leitfähigkeitsmessmethoden gleichgesetzt werden. Es wurden deshalb im folgenden Vergleich nur die Ergebnisse von CELANESE herangezogen.

Bei sulfonierten Polymeren findet man eine Art offene Hysterese für die Protonenleitfähigkeit. Dabei geht man davon aus, dass die Leitfähigkeit mit der Wasseraufnahme ansteigt, bis alle Kanäle vollständig mit Wasser gefüllt sind. Diese Gleichgewichtseinstellung der Membran zu einer konstanten Leitfähigkeit nimmt bei konstanter Temperatur einige Zeit in Anspruch. Bei höheren Temperaturen wird das Gleichgewicht auf Grund beschleunigter Diffusion schneller erreicht. Beim Abkühlen liegt die Leitfähigkeit bei stabilen Membranen über den Werten des Aufheizvorgangs. Die Hysterese wird durch Speicherung des Wassers in der Membranstruktur begründet.

Die Leitfähigkeit der homogen sulfonierten Polymere steigt mit der Temperatur durch Quellung der Membran und schnellerer Diffusionsvorgänge an. Beim ersten Aufheizen in Wasser ermöglicht die Quellung eine Änderung der Konformation der Polymerketten. Deshalb ist erst beim Abkühlen die eigentliche Leistungscharakteristik der Membran zu erkennen. Diese gibt das reversible Niveau der ideal befeuchteten Membran wieder. Die Vorbehandlung ist hierbei ein weiteres wichtiges Kriterium.

In der **Abb. 4.16** sind die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die Membran aus sulfoniertem PPSU dargestellt. Die errechneten Messwerte der Leitfähigkeit werden im Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen. Die Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur an und geht auf dem Abkühlungszweig auf etwas höherem Niveau zurück. Wenn Aufheiz- und Abkühlungszweig nah beieinander liegen, deutet das auf eine gute Konditionierung der Membran hin. Eine Auflösungstendenz der Membran wurde nicht beobachtet.



**Abb. 4.16:** Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur der homogen sulfonierten Polymere im Vergleich

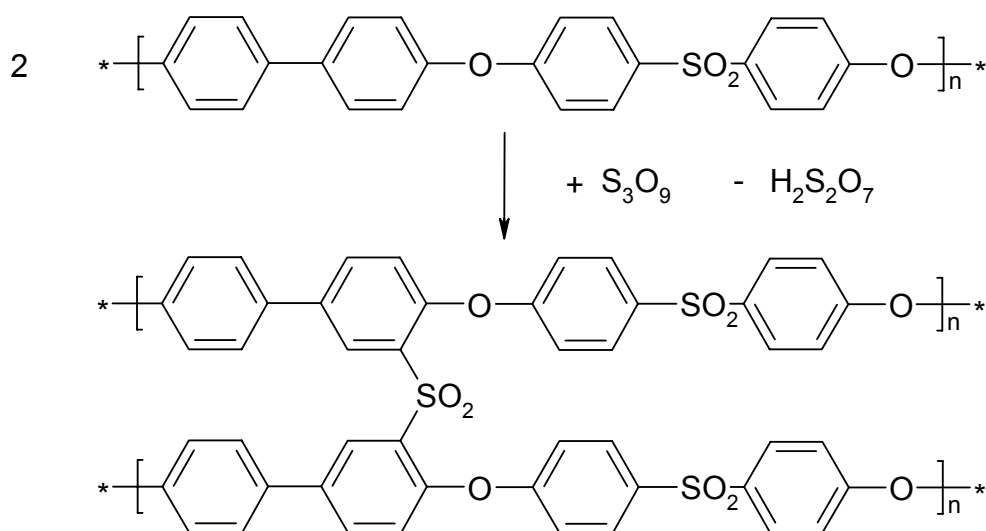
Die Protonenleitfähigkeit beträgt bei den sulfonierten Membranen mit einem Sulfonierungsgrad von 100 % von 8 mS/cm bei 23 °C. Für das zu 70 % sulfonierte PPSU beträgt die Protonenleitfähigkeit 1 mS/cm bei 23 °C. Die Leitfähigkeit steigt beim höher sulfonierten Produkt stark an und erreicht als Spitzenwert 13,5 mS/cm bei 80 °C. Im Vergleich dazu erreicht die Membran aus PPSU SG 70 % 4 mS/cm bei 80 °C. Die höhere Protonenleitfähigkeit bei 80 °C ist ein Indiz dafür, dass der Sulfonierungsgrad noch weiter gesteigert werden sollte, um eine bessere Leitfähigkeit zu erreichen. Auf Grund des hohen Sulfonierungsgrads lösen sich beide Membranen mit SG 100 % in 75 °C heißem VE-Wasser langsam auf. Die im warmen Wasser gequollenen Membranen haben nur geringe mechanische Stabilität. Für die Anwendung in der Brennstoffzelle müsste ein Kompromiss mit niedrigerem Sulfonierungsgrad und geringerer Protonenleitfähigkeit gefunden werden, um die mechanische Belastbarkeit zu gewährleisten.

Die erhaltenen Messwerte der hergestellten Membranen liegen mit bis zu 55 mS/cm bei 80 °C, auf mittlerem Niveau. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse sind für die Messungen in der Brennstoffzelle keine Werte auf dem Niveau von NAFION® zu erwarten. Allerdings sind die Methanolflüsse so gering, dass diesbezüglich ein verbessertes Verhalten anzunehmen war.

#### 4.5 Nachsulfonierung

Die hergestellten Membranen wurden durch vernetzende Nachsulfonierung modifiziert. Dies bietet die Möglichkeit, die Quellung bzw. die Löslichkeit in heißem Wasser zu vermindern. Zusätzlich kann die Protonenleitfähigkeit gesteigert werden. Anders als im US-Patent [159] kann die Sulfonierung zwischen 0 °C und RT durchgeführt werden, wobei die Anzahl der freien Sulfonsäuregruppen nicht verringert wurde. Im Gegensatz zu den von Kerres [43] beschriebenen kovalent mit Aliphaten durchgeführten Vernetzungen befinden sich die hier beschriebenen Sulfonsäurebrücken im hydrophoben Teil des Grundpolymers und verringern nicht die Anzahl der freien Sulfonsäuregruppen.

Filme aus verschiedenen Polymermaterialien wurden mit in Dichlormethan kalt gelöstem Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) zur Reaktion gebracht. Es war notwendig, dass der Film gleichmäßig und vollständig mit der Lösung benetzt wurde. Der Nachweis des polymeren  $\gamma\text{-SO}_3$  ist nicht erfolgt, da er in der Literatur hinreichend beschrieben ist. Das polymere Schwefeltrioxid reagiert unter Substitution mit den aromatischen Wasserstoffen zu Schwefelsäurederivaten und verbrückt in mehreren Schritten zu Sulfonylgruppen zwischen zwei Polymerketten, wie in **Abb. 4.17** dargestellt. [106, 108, 109]



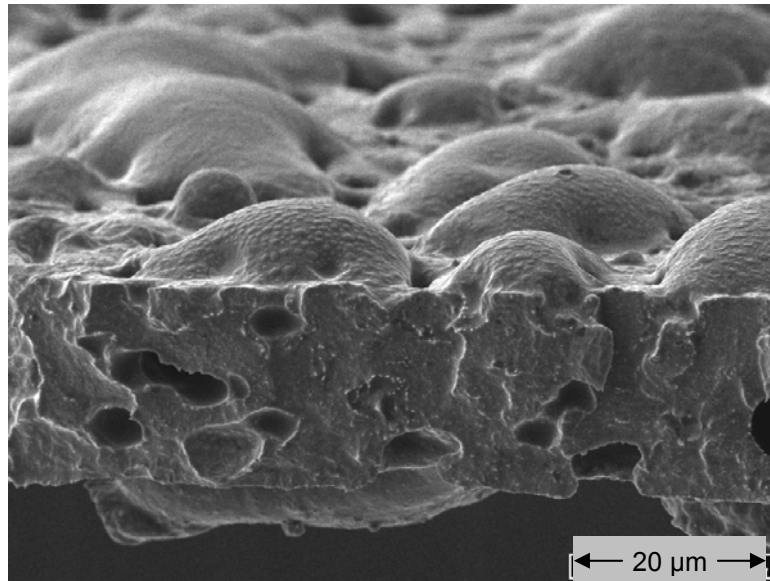
**Abb. 4.17:** Reaktionsschema der Nachsulfonierung von PPSU

### 4.5.1 Nachsulfonierung von sulfoniertem PPSU

Durch eine Nachsulfonierung von sulfoniertem PPSU wurden Verbesserungen der Membraneigenschaften angestrebt. Die vernetzende Nachsulfonierung von aromatischen Polymeren erhöhte durch Einbringen von Vernetzungsstellen das Molekulargewicht, wodurch die Löslichkeit in Wasser, Methanol und Mischungen daraus herabgesetzt wurde. Die Membran war idealerweise in organischen aprotischen Lösungsmitteln noch löslich, um eine weitere Verarbeitung des Polymeren zu ermöglichen. Dadurch können oberflächliche Modifikationen durch Recasting homogen in der Membran verteilt werden.

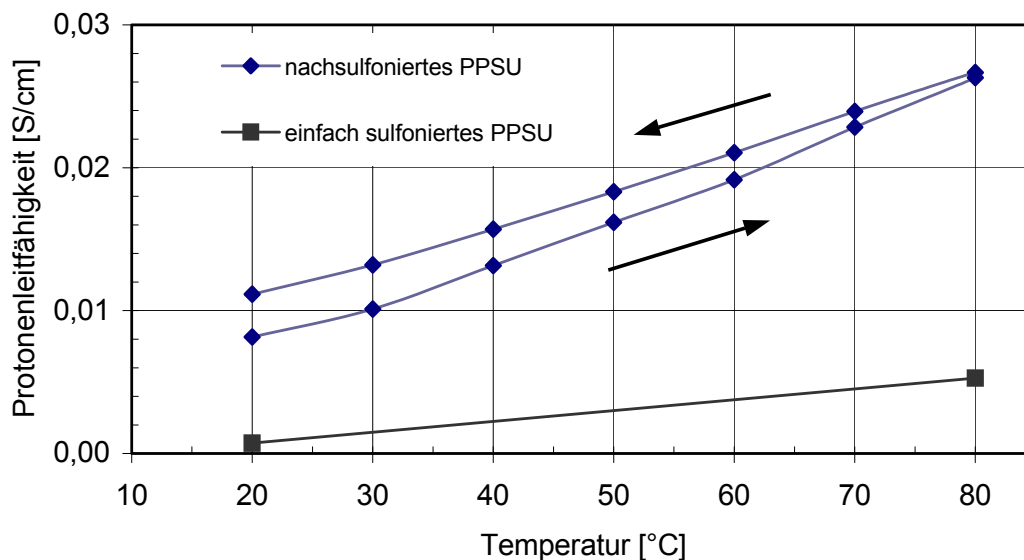
Bei den ersten Versuchen zur Nachsulfonierung von Membranen wurde das Sulfonierungsreagenz als Lösung in Dichlormethan direkt aufgegeben. Die Behandlung mit Schwefeltrioxid führte zur Versprödung und einseitiger Wölbung der Membranen. Die Filme rollten sich innerhalb von Sekunden zusammen, und es kam zur spontanen lokalen Dunkelfärbung des Materials. Niedrigere Konzentrationen des Sulfonierungsreagenzes brachten keine deutlichen Verringerungen der beobachteten Effekte. Daraufhin wurde das Material im Lösungsmittel Dichlormethan eingelegt, um zu quellen. Im gequollenen Zustand kam es durch das tiefere Eindringen des Sulfonierungsmittels in das Polymermaterial zu einer homogenen Verteilung der Reaktion. Zusätzlich erfolgte eine langsamere Zugabe der Schwefeltrioxidlösung neben die Membran. Durch Rühren des Bades und Wenden der Membran wurde ein gleichmäßigerer Kontakt erzeugt. Durch die bessere Reaktionsverteilung und Vernetzung der gequollenen Polymere wurde eine geringere Versprödung erreicht.

Das Vorquellen hatte einen weiteren Effekt. Bei der vernetzenden Sulfonierung kam es zu Strukturveränderungen, die zu Poren in der Membran führten, wie man in **Abb. 4.18** erkennen kann. Dies kann durch Lösungseffekte und Schrumpfung des Materials durch die Vernetzung erklärt werden. Intensiv nachbehandelte Filme wurden so hoch vernetzt, dass diese nach Aufreinigung unlöslich in DMF waren. Eine Quellung in kochendem Wasser war nicht mehr zu beobachten.



**Abb. 4.18:** REM der Membran aus nachsulfontem H-PPSU SG 175 %

Die aus diesen Versuchen erzeugten Membranen wurden mittels Impedanzspektroskopie auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Trotz der zu erwartenden Kontaktierungsprobleme mit der rauen Membranoberfläche konnte eine höhere Leitfähigkeit als beim Ausgangsmaterial gemessen werden.



**Abb. 4.19:** Leitfähigkeiten von nachsulfontem H-PPSU SG 175 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial des sulfonten PPSU SG 63 %

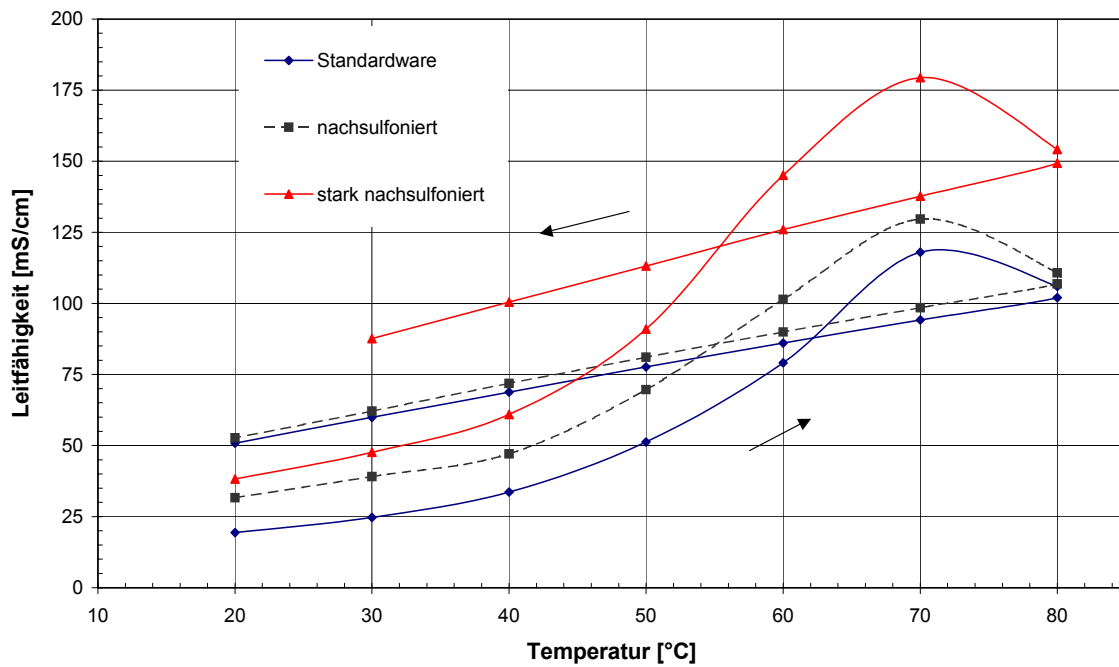
Bei den in **Abb. 4.19** dargestellten Messungen stieg die Leitfähigkeit durch die Nachsulfonierung von 5 auf 26 mS/cm bei 80 °C an. Dies kann zum einen durch das bessere Materialverhalten des sulfonierten Polyphenylsulfons erklärt werden. Zum anderen trägt die poröse Struktur zu diesem Effekt bei. Die Poren sind während der Messung mit dem Messmedium Wasser gefüllt, in denen Protonen schnell diffundieren und nur einen geringen Transportwiderstand haben.

Die vernetzende Nachsulfonierung konnte soweit optimiert werden, dass keine zusätzlichen Sulfonsäuregruppen im Polymer entstanden. Die Vernetzung konnte durch eine Verschiebung zu höheren Molekulargewichten durch GPC-Untersuchungen belegt werden. Die Membranen konnten nach der Vernetzung zum Teil nicht mehr in DMF gelöst werden. Die Quellung für das in der DMFC verwendete Lösungsmittelgemisch Methanol/Wasser konnte erfolgreich vermindert werden. Dies wurde durch Pervaporationsversuche in Kapitel 4.4.1 gezeigt.

Die aus nachsulfoniertem PPSU hergestellten Membranen brachten Leistungs- und Stabilitätsvorteile im Bezug auf die Anwendung in der DMFC. Diese Ergebnisse sind im Kapitel 4.7.2.4 aufgeführt.

### 4.5.2 Nachsulfonierung von sulfoniertem PEK

Auch Nachsulfonierungen (NS) von sulfoniertem Polyetherketon (H-PEK) der Firma CELANESE VENTURES GmbH konnten erfolgreich durchgeführt werden. In **Abb. 4.20** ist die Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials und zweier modifizierter Membranen dargestellt. Es ist dabei die normale Hysterese der Wasseraufnahme zu beobachten, die bei hohen Temperaturen trotz der Abtrennung der heißwasserlöslichen Anteile das unerwünschte Lösen von Polymer aus der Membran zeigt. Die Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur stark an und bricht oberhalb 70 °C ein, stabilisiert sich auf hohem Niveau und läuft auf einer Geraden in eine erhöhte Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Dabei lässt sich zeigen, dass bei beiden Nachbehandlungen die Leitfähigkeit verbessert werden konnten. Die Auflösungstendenz und die geringe mechanische Stabilität im gequollenen Zustand lassen allerdings den Grenzbereich zur Löslichkeit erkennen, in dem sich die Membran befindet.

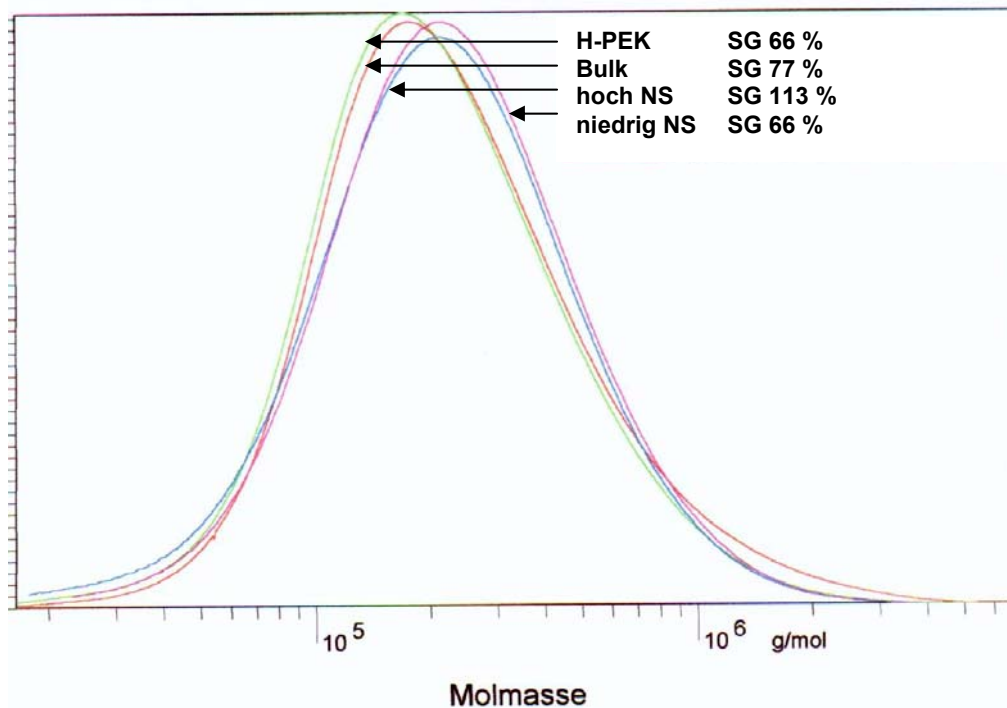


**Abb. 4.20:** Leitfähigkeiten homogen sulfonierter Polymere mit und ohne Nachbehandlung

Die erfolgreiche Vernetzung sollte die Quellung bei gleichem Sulfonierungsgrad verringern. Dadurch sollten die Membranen stabiler werden und ihre Selektivität gegenüber Methanol beibehalten, die durch starke Quellung abnehmen kann.

Die nachbehandelten Filme wurden mittels GPC charakterisiert um die Zunahme des Molekulargewichts als Beleg für die Vernetzung zu beobachten. Die Zunahme des Molekulargewichtes konnte bei den H-PEK Membranen im Zahlenmittel um 14 % und im Gewichtsmittel von bis zu 28 % durch die Nachsulfonierung gesteigert werden. Im Gegensatz zu der als Film durchgeführten Nachsulfonierung hatte eine Nachbehandlung des Produktes in Pulverform kaum Auswirkung auf das Molekulargewicht, wie aus **Abb. 4.21** deutlich wird. Dies wird auf die benötigte räumliche Nähe der Polymerketten für die Reaktion der Vernetzung zurückgeführt.





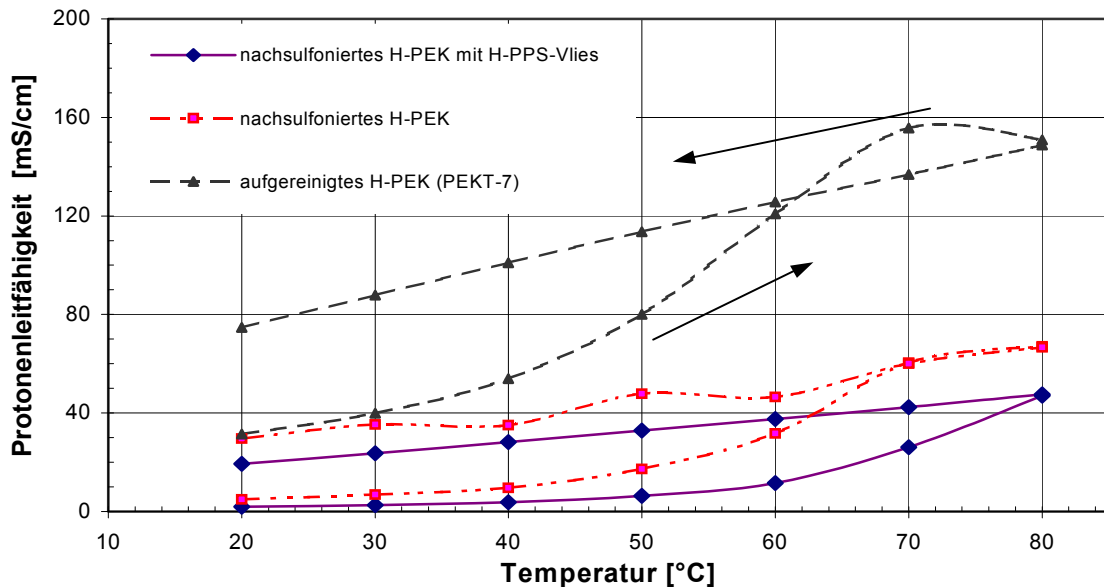
**Abb. 4.21:** Molekulargewichtsverteilung nach Gel-Permeations-Chromatographie von nachsulfoniertem und unbehandeltem PEK

**Tab. 4.9:** Molekulargewichte von nachsulfonierten Polyetherketonen

RI 930 Kurve	1-H-PEK	2-bulk	3-hoch NS	4-niedrig NS	Einheit
SG	66	77	113	85	%
$M_n$	156690	157540	170090	172530	g/mol
$M_w$	283580	292980	324590	303340	g/mol
D	1,810	1,908	1,856	1,758	-

Es erfolgte eine Optimierung der Nachsulfonierung durch Änderung der Reaktionsbedingungen. Durch Absenken der Temperatur wurde die Reaktion verlangsamt, und die Reaktionszeiten wurden variiert. Mit dem H-PEK konnten bei einer Absenkung der Permeabilitäten für Methanol und Wasser sowie die Leitfähigkeiten des Ausgangspolymeren nicht erreicht werden. Die gleichmäßige Nachsulfonierung mit geringerem Zusatz des Reagenz führte zu einer deutlichen Absenkung der Leitfähigkeit von 167 auf 67 mS/cm bei 80 °C. Eine Aufreinigung durch Abtrennung der heißwasserlöslichen Bestandteile mittels Soxhlet Extraktion konnte das Ausbluten ab 70 °C nicht deutlich reduzieren. Zur weiteren

Optimierung wurde das gering nachsulfonierte Material wieder gelöst und in teilsulfoniertes PPS-Vlies eingebettet, um die Quellungseigenschaften zu reduzieren. Die Quellung ging von 44 % auf unter 7 % zurück. Die Leitfähigkeit verringerte sich dadurch von 67 auf 47 mS/cm bei 80 °C. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen werden in **Abb. 4.22** gegenübergestellt.

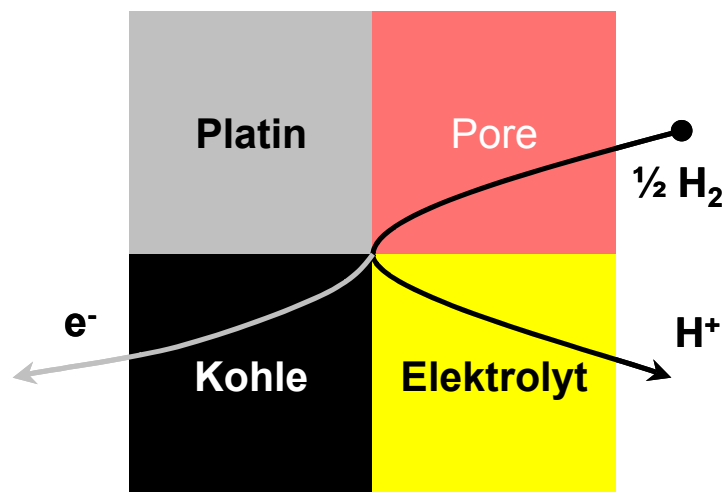


**Abb. 4.22:** Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur von nachsulfoniertem H-PEK im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Die vernetzende Nachsulfonierung konnte soweit optimiert werden, dass kaum zusätzlichen Sulfonsäuregruppen im Polymer entstanden. Durch die Vernetzung erfolgte eine Verschiebung zu höheren Molekulargewichten. Die Löslichkeit und Quellung in dem in der DMFC verwendeten Lösungsmittelgemisch Methanol/Wasser wurde dadurch vermindert. Bei der Nachsulfonierung musste ein Kompromiss zwischen Versprödung und Quellung des Materials gefunden werden. Die verminderte Aufnahme von Wasser wirkte sich negativ auf die Leitfähigkeit aus, die nicht von der höheren Anzahl an Sulfonsäuregruppen kompensiert wurde.

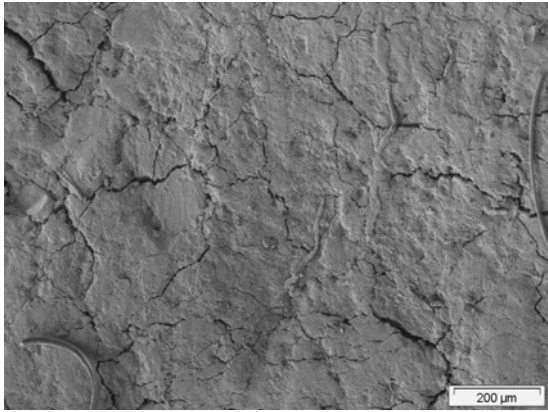
### 4.6 Elektrodenbeschichtung

Durch die Elektrodenbeschichtung mit Polymeren soll ein inniger Verbund zwischen der Membran und den beiden Elektroden der MEA hergestellt werden. Der einzubringende Polymerfilm soll homogen und ohne Fehlstellen sein. Die Probleme der Leckbildung im Randbereich werden zurzeit mit aufwendigen Randabdichtungen vermindert und könnten durch eine geänderte Herstellung umgangen werden. Die herzustellende Phasengrenzfläche für die Drei-Phasen-Reaktion soll durch eine poröse Grenzschicht zum Katalysator erweitert werden und den Protonenübergang zum Elektrolyten erleichtern. Wie in **Abb. 4.23** veranschaulicht, müssen die Transportwiderstände dabei möglichst gering gehalten werden.

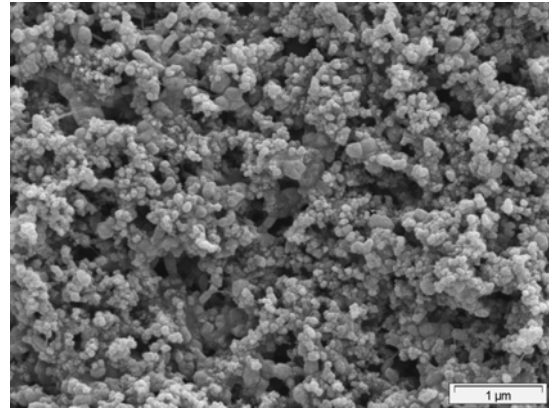


**Abb. 4.23:** Beschreibung des Mehr-Phasen-Kontakts in der Membran-Elektroden-Einheit [160]

Die Elektroden sind folgendermaßen aufgebaut: Das Gerüst besteht aus einem mit Graphit gefüllten Kohlefaservlies. Einseitig werden auf die evtl. sogar asymmetrisch aufgebaute Gasdiffusionsschicht eine oder mehrere Schichten geträgerter Katalysatoren mit Anteilen von TEFLON<sup>®</sup> zur Hydrophobisierung und NAFION<sup>®</sup> als Polymerelektrolyt aufgebracht. Die Grob- und Feinstruktur dieser Oberfläche sind in **Abb. 4.24** und **Abb. 4.25** zu sehen.



**Abb. 4.24:** REM-Bild der Elektrodengrobstruktur



**Abb. 4.25:** REM-Bild der Elektrodenfeinstruktur

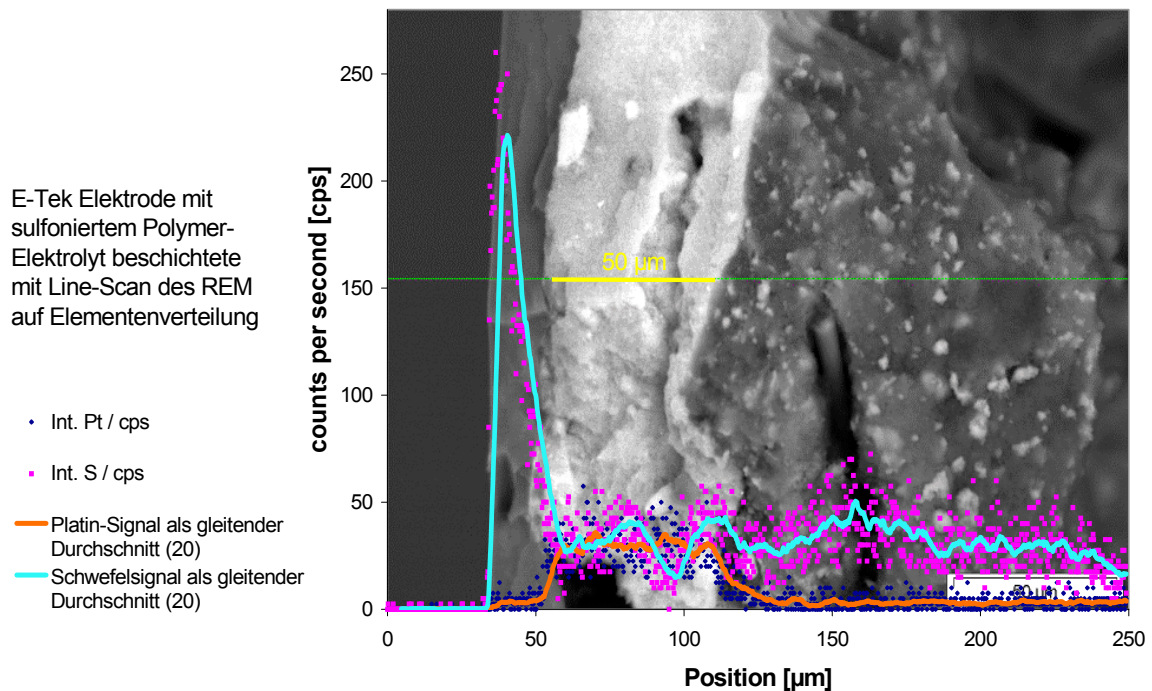
In Vorversuchen wurde Polyestervlies in den Abmessungen der DMFC-Testzellen mit Polymerlösung beschichtet, um teure Elektroden einzusparen. In den Untersuchungen konnten mit einer geringen Vorbefeuchtung des Vlieses von 3 % (w/w) die besten Beschichtungen erreicht werden, ohne dass eine Durchdringung des Vlieses auftrat.

Weitere Beschichtungen wurden mit ELAT Elektroden für die PEMFC von E-TEK (Pt, Belegung  $0,35 \text{ mg/cm}^2$  [161]) mit sulfoniertem PEK durchgeführt. Später wurde auch homogen sulfoniertes PPSU zur Beschichtung verwendet. Analog der Vorversuche sollte, durch Unterfütterung mit Wasser bei den Elektrodenbeschichtungen, die Elektrode auf der Glasplatte fixiert und zu tiefes Eindringen der 6 %-igen (w/w) Polymerlösung in DMAc verhindert werden. Es zeigte sich, dass sich die in den Vorversuchen benutzen Vliesstoffe auf Grund deutlich hydrophoberen Eigenschaften in keiner Weise auf das Elektrodenmaterial übertragen ließen. Beim einseitigen Beschichten der Elektroden wurde eine Polymerlösung aufgetragen, um einen Film auf den Elektroden abzuscheiden. Dabei entstanden große Fehlstellen auf den Elektroden und im Randbereich.

Bei den Folgeversuchen ohne Befeuchtung der Elektroden kam es durch schlechte Benetzung der Elektroden mit ungefüllter Porenstruktur zum Aufschwimmen der Elektroden. In weiteren Schritten wurde die Elektrode mit einer  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  Metallschablone mit einer  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  Aussparung am Rand fixiert und die Einfassung der Elektrode erreicht. Das Aufschwimmen und Unterlaufen wurde

für konzentrierte und damit viskosere Polymerlösungen  $> 7\%$  (w/w) verhindert. Das Problem der mangelnden Benetzung blieb aber bestehen. Die Benetzung der Elektrode mit der Polymerlösung war so schlecht, dass nur geringe Anteile der Lösung auf der Elektrode verblieben und keinen geschlossenen Film ausbildeten. Dies konnte auch nicht vermieden werden, wenn der umgebende Film über  $200\ \mu\text{m}$  dick aufgetragen wurde.

Daraufhin wurde das Konzept in weiteren Versuchen grundlegend verändert. Die Polymerlösung zur Filmbildung wurde auf eine silanisierte Glasplatte gegossen und die Elektrode nach einigen Minuten auf der noch flüssigen Lösung platziert. Die Beschichtung wurde so möglich, und es entstand ein inniger Verbund aus Elektrode und Polymerfilm. Wie tief das Polymer in die Gasdiffusionselektrode eindrang, lässt sich aus **Abb. 4.26** erkennen. Die sulfonierte Membran ist links zu sehen. Daran schließt sich der durch starke Rückstreuung hell sichtbare Platinanteil der Katalysatorschicht an, der sauber gegenüber der Graphit-Unterstruktur abgegrenzt ist. Zwischen dem Polymer und dem Katalysator ist der gewünschte fließende Übergang im EDX Line scan zu sehen. Auch die Dimensionen der Membran mit  $25\ \mu\text{m}$  und der Katalysatorschicht mit  $50\ \mu\text{m}$  lassen sich in der gebrochenen Probe gut erkennen.



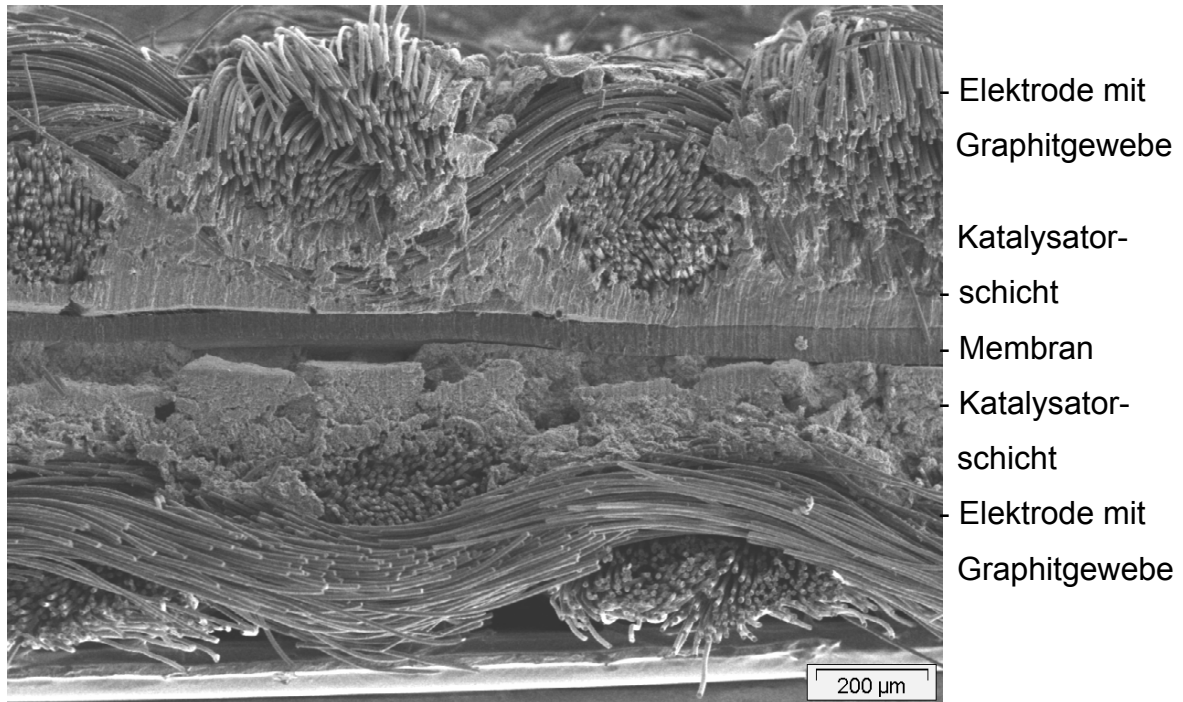
**Abb. 4.26:** Elektrode mit Polymerbeschichtung im Rasterelektronenmikroskop

Die Problemzonen am Rand der Elektroden ließen sich nur unvollständig in Polymer einfassen, weil Gasblasen, die unter der Elektrode aufstiegen, im festwerdenden Polymer verblieben und dort Schwachstellen bildeten. Durch Absenken der Plattentemperatur von 60 auf 40 °C wurde versucht, die Blasenstrukturen durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels zu verringern. Der Effekt im Randbereich konnte dadurch nicht verhindert werden.

Die Schrumpfung der Polymerlösung bei der Filmbildung war ein weiteres Problem. Dadurch wurden die Randbereiche der Elektroden zusätzlich durch mechanische Spannung belastet und die Weiterverarbeitung zu einer MEA durch Verwerfungen erschwert. Es wurde daraufhin mit höher konzentrierten Polymerlösungen von 10 % (w/w) gearbeitet. Die daraus entstehenden Elektroden-Membran-Verbunde zeigten die gleichen Mängel und waren sehr dick. Die 150-240 µm dicken Membranen wurden anschließend wie herkömmliche MEA's verpresst und vermessen. Die Leistungen im Brennstoffzellenprüfstand der 400 µm dicken Membran waren jedoch nicht ausreichend, um eine Kennlinie aufzunehmen. Die Referenz des Ausgangsmaterials mit normaler Verpressung wurde im Vergleich dazu wesentlich besser bewertet. Es wurde nach Herstellung gasdichter Elektroden-Membran-Verbunde begonnen, die Beschichtungen mit Elektroden auch für die Anode der DMFC (Pt/Pu 1/1; 4 mg/cm<sup>2</sup>) anzufertigen.

Wegen der zu dicken Membranen wurde wieder mit dünneren Lösungen gearbeitet (6 % w/w), um als Ziel für die verpresste MEA eine Dicke von 100 bis 150 µm zu erzielen. Es wurde aber nach Gießen des Films bis zum Aufbringen der Elektrode abgewartet. Nach dieser Zeit war die Lösung so viskos, dass noch eine innige Verbindung möglich war. Hierbei entstanden gut verwertbare Membranen-Elektroden-Verbunde, die bei der DLR in Stuttgart verpresst wurden, um in der Brennstoffzelle charakterisiert zu werden. Einige der MEA's lösten sich beim Befeuchten für den Einbau in der DMFC wieder und waren bei RT nicht dicht.

Für die Elektrodenbeschichtungen muss ein Kompromiss zwischen Fließfähigkeit und Verarbeitbarkeit gefunden werden. Die Konzentration der Polymerlösungen war zwischen 6-9 % erforderlich, um verwendbare Elektroden-Membran-Verbunden herzustellen.



**Abb. 4.27:** MEA-Querschnitt nach DMFC Anwendung im REM einer H-PPSU Membran mit einem SG von 100 % und Verpressung

Die Charakterisierung der so hergestellten MEA's erfolgte mit dem REM und im Brennstoffzellenprüfstand. Es konnte keine Verbesserung der Leistungsfähigkeit im Vergleich zur Heißverpressung der Elektroden erreicht werden. Die Lösungen dringen bei den Beschichtungen ähnlich tief in die Elektrode ein wie bei einer Heißverpressung. Wie die REM-Untersuchungen in **Abb. 4.27** zeigten, ist davon auszugehen, dass der Katalysator zu tief benetzt wurde. Die Reaktionsfläche an der Drei-Phasen-Grenzfläche (vergl. **Abb. 4.23**) wurde damit verkleinert und die Reaktion verlangsamt. Damit diese Modifikation gegenüber der bisherigen Praxis der Heißverpressung einen Erfolg erzielt, ist es notwendig, auf NAFION<sup>®</sup> bei der Herstellung der Elektroden zu verzichten oder durch einen eigenen Polymerelektrolyt zu ersetzen. Die Herstellung eigener Elektroden bedeutet aber einen Verzicht auf reproduzierbare Referenzen.

### 4.7 Versuche in der Brennstoffzelle

#### 4.7.1 Bedeutung der Messergebnisse aus der DMFC

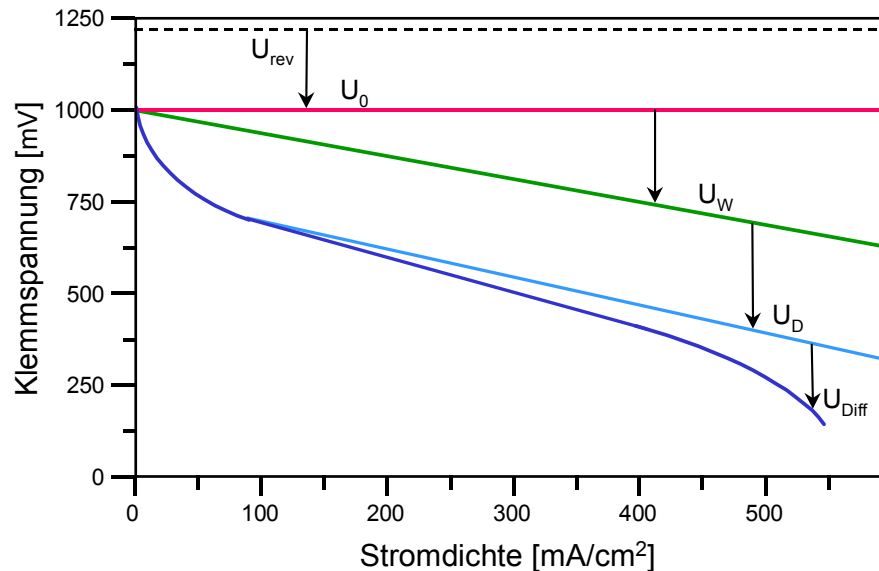
Als Messergebnisse resultieren die Strom-Spannungs-Kurven aus dem Betrieb der Brennstoffzelle mit den hergestellten Membranen. Die Kurven haben einen charakteristischen Verlauf, der durch die Eigenschaften des Systems und der Membran bestimmt wird. Die Klemmspannung der Brennstoffzelle wird kurz nach dem Einbau ohne elektrischen Stromfluss gemessen und liegt mit dem Wert von  $U_0 = 0,6-0,7$  V unter dem theoretischen Wert der elektromotorischen Kraft, der für eine Methanol/Luft-Brennstoffzelle mit  $U_{0,rev,298} = 1,186$  Volt (vergl. Kapitel 2.1.6) beträgt. Die Klemmspannung liegt wegen des Innenwiderstands der Zellkomponenten unter der theoretischen Leerlaufspannung. Durch Polarisation fällt bei Stromfluss die Klemmspannung durch transportbedingte, irreversible Verluste ab. Dabei unterscheidet man zwei Formen der Polarisation, die entweder durch chemische Veränderungen an den Elektroden bei Stromfluss und die dadurch bedingten Überspannungen oder durch die erzwungenen Konzentrationsänderungen im Elektrolyten verursacht werden. Die elektrochemische Polarisation ist von der Stromdichte und der Temperatur abhängig. Die einzelnen Einflüsse in einer Stromdichte-Spannungs-Kennlinie sind in **Abb. 4.28** veranschaulicht [162, 163].

Die Überspannungen gehen auf verschiedene Ursachen zurück: Konzentrations-Überspannungen (Diffusions-Überspannungen  $U_{Diff}$ ) auf den bei Stromfluss eintretenden Konzentrationsunterschieden zwischen der Elektrodenoberfläche und der nächstgelegenen Elektrolytschicht, die Widerstands-Überspannungen  $U_w$  auf den ohmschen Widerstand der Zu- und Ableitungen und des Elektrolyten und die Durchtritts-Überspannungen  $U_D$  auf Hemmungen der Elektrodenreaktion und Mischpotentialbildung an der Kathode.

Die Durchtritts-Überspannung an den Elektroden nimmt hauptsächlich im Bereich kleiner Stromdichten einen großen Einfluss auf die gemessene Zellspannung. Die Diffusions-Überspannung kommt erst bei hohen Stromdichten zum Tragen. Die Diffusionshemmung an den Elektroden durch Transportprozesse führt zu einem



weiteren Spannungsabfall. Die Widerstands-Überspannung ist auf Grund ihres ohmschen Verhaltens proportional zur Stromdichte. Sie lässt sich dadurch verringern, dass der Widerstand der Elektroden und der Membran, z. B. durch Änderung der Geometrie oder durch Erhöhung der Leitfähigkeit, so klein wie möglich ist. Dieser Einfluss wirkt dann über den gesamten Leistungsbereich.



**Abb. 4.28:** Stromdichte-Spannungs-Kennlinie zur Erklärung der Einflussfaktoren

$U_{rev}$	-	reversible elektro-motorische Kraft
$U_0$	-	Klemmspannung
$U_W$	-	Widerstands-Überspannung
$U_D$	-	Durchtritts-Überspannung
$U_{Diff}$	-	Diffusions-Überspannung

Bei der Durchführung der Messung wurde die Membran in der Brennstoffzelle temperaturabhängig und bei verschiedenen Stromlastzuständen auf ihr Leistungsvermögen geprüft. Dazu wurden Strom-Spannungs-Kurven bei konstanten Temperaturen aufgenommen.

Die entsprechenden Messungen wurden zunächst zum Vergleich mit der NAFION<sup>®</sup>-Membran vom Typ 117 (N117) durchgeführt. Das gleiche Vorgehen erfolgte dann bei den zu testenden Membranen. Die Wahl der Kathodenbefeuchtung hängt vom beobachteten Verhalten der MEA ab. [164]

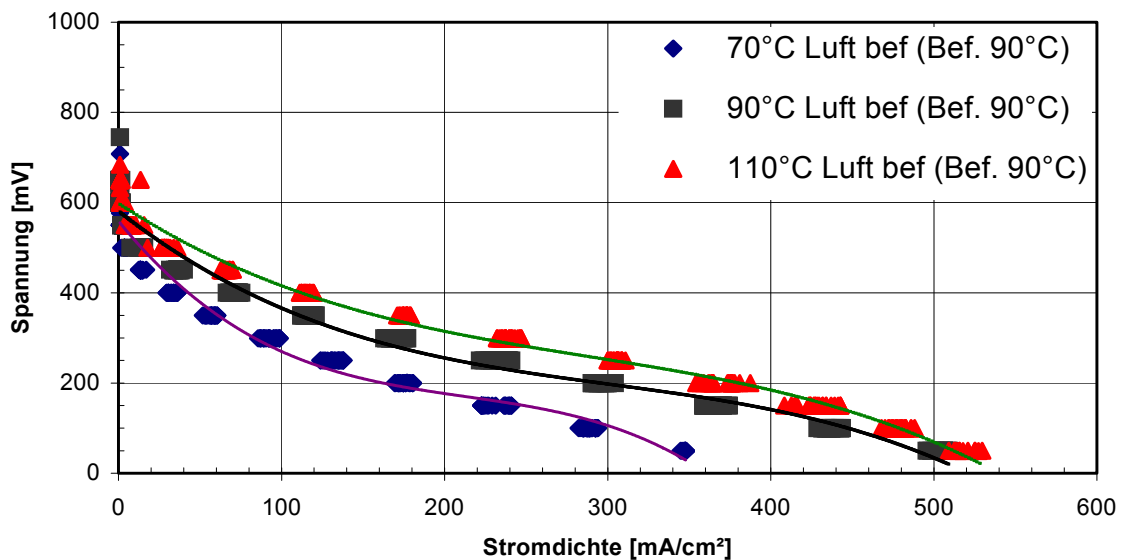
Messwerte:

- Offene Zellspannung (Leerlaufspannung)  $U_0$
- Zellstrom bei 35 mV
- Impedanz bei 10 kHz (Membran- und Kontaktwiderstände)
- CO<sub>2</sub>-Konzentration am Kathodenausgang
- ggf. Kennlinien

NAFION<sup>®</sup> 117:

In **Abb. 4.29** ist der Verlauf der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie für die Temperaturen 70, 90 und 110 °C zu erkennen. Die N117 hat eine Leerlaufspannung von maximal 643 mV. Die Spannung sinkt mit steigender Last ab und erreicht bei 508 mA/cm<sup>2</sup> ihren minimalen Wert bei 35 mV Zellspannung.

$U_0(\text{max.}):$	643 mV	$I_{35}(\text{max.}):$	12,7 A = 508 mA/cm <sup>2</sup>
Impedanz:	5,7 mΩ minimal für	$T_{\text{Zelle}}:$	110 °C
CO <sub>2</sub> -Werte:	3,9 Vol.-% (Leerlauf)	$T_{\text{Befeuchter}}:$	90 °C
		Kennlinien:	70, 90, 110 °C



**Abb. 4.29:** Stromdichte-Spannungskurven für N117 bei Temperaturen von 70, 90 und 110 °C

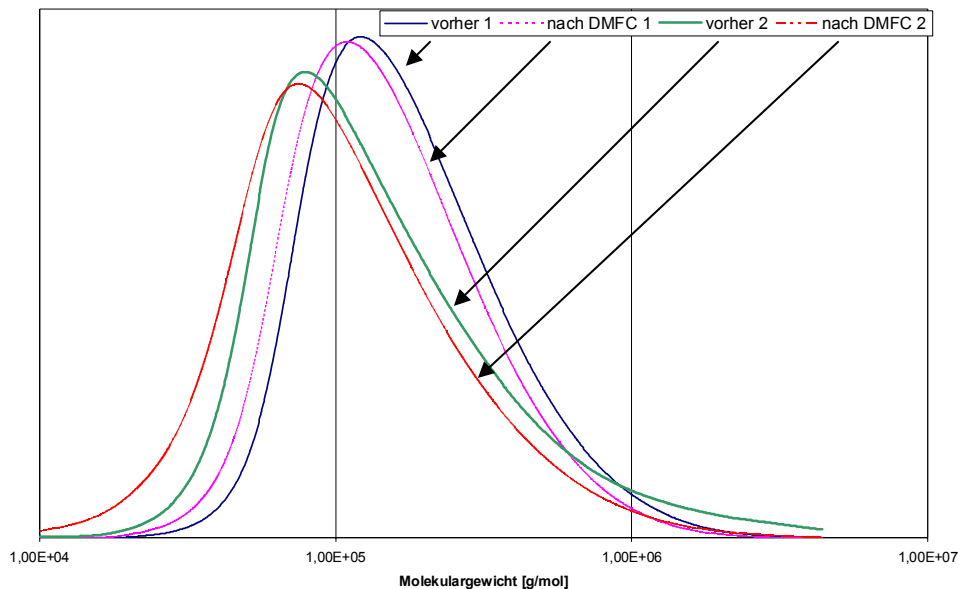
4.7.2 Ergebnisse aus dem DMFC-Teststand

Die mechanischen Eigenschaften der Membranen wurden immer als gut beurteilt. Sie ließen sich ohne Probleme einbauen. Die Membranen liefen jeweils 1 bis 3 Tage im Methanol-Brennstoffzellenbetrieb bei Zelltemperaturen bis zu 130 °C und Temperaturen des Luftbefeuchters von 50 °C bis 110 °C.

### 4.7.2.1 Sulfoniertes PPSU mit SG 100 %

Die Protonenleitfähigkeit der Membran ist in trockenem Zustand bei RT schlechter als die von N117. Die offene Zellspannung ist bei RT im Vergleich zu N117 etwas geringer, steigt aber durch Befeuchtung und bei höheren Temperaturen. Die Leerlaufspannung beträgt bei 90 °C Zelltemperatur 609 mV im Vergleich zu 627 mV bei N117. Ab 70 °C Zell- und Luftbefeuchtertemperatur ist eine geringe Belastung der Zelle möglich. Bei 90 °C Zell- und 110 °C Luftbefeuchtertemperatur wurde bei 35 mV ein Zellstrom von 1,2 A bzw. 48 mA/cm<sup>2</sup> erreicht, was 10 % der Stromdichte von N117 entspricht. Bei Temperaturen unter 100 °C scheint kaum Methanol an die Kathode zu gelangen. Allerdings ist auch die Leitfähigkeit der Membran, wie durch Impedanzmessung erwartet, geringer. Auch bei Befeuchtung und Temperaturen bis zu 90 °C sind die Widerstandswerte aus der Impedanzmessung der MEA in der DMFC noch um den Faktor 5 bis 10 höher als die Widerstandswerte, die bei Verwendung von N117 gemessen wurden. Nach einstündigem Betrieb bei 100 °C war ein Leck in der Membran.

Während des DMFC Betriebs über drei Tage bis zum Defekt an der Membran erfolgte ein signifikanter Abbau der Polymere um ca. 10 % des Molekulargewichts, wie aus den GPC-Diagrammen in **Abb. 4.30** ersichtlich ist.



**Abb. 4.30:** Molekulargewichtsverteilung aus GPC-Bestimmung vor und nach dem DMFC-Betrieb zwei verschiedener H-PPSU mit SG 100 %

### 4.7.2.2 Sulfoniertes PPSU mit SG 100 % als poröse Membran

Die poröse Membran aus sulfoniertem PPSU mit SG 100 % hat gute mechanische Eigenschaften beim Einbau und Betrieb. Die Protonenleitfähigkeit der Membran ist in trockenem Zustand bei RT schlechter als die von N117. Die offene Zellspannung ist bei RT im Vergleich zu N117 etwas geringer, wurde aber durch Befeuchtung und bei höheren Temperaturen besser. Die Leerlaufspannung beträgt bei 90 °C Zelltemperatur und Befeuchtertemperatur 641 mV gegenüber 627 mV bei N117. Von Raumtemperatur bis 70 °C gelangt deutlich weniger Methanol an die Kathode, bei Temperaturen über 70 °C gelangt ähnlich viel oder mehr Methanol als bei N117 an die Kathode. Ab 70°C ist eine minimale Belastung der Zelle möglich. Bei 70 °C und 90 °C wurden Kennlinien aufgezeichnet. Die erzielten Stromdichten sind im Vergleich zu N117 sehr gering.

Die Werte der Impedanz der Membran-Elektroden-Einheit sind im trockenen Zustand hoch, nehmen aber mit zunehmender Zell- und Luftbefeuchtertemperatur ab. Sie sind auch bei einer Temperatur von 70 °C noch um den Faktor 10 größer als die Impedanzwerte einer vergleichbaren Membran-Elektroden-Einheit mit N117. Bei 100 °C Zelltemperatur sind sie nur noch doppelt so hoch. Nach 1 h bei 100 °C entstand in der Membran ein Leck.

$U_0(\text{max.}): 641 \text{ mV}$  ( $T_{\text{Zelle}}: 90 \text{ °C}, T_{\text{Bef.}}: 90 \text{ °C}$ )

$I_{35}(\text{max.}): 1,66 \text{ A} = 66 \text{ mA/cm}^2$  ( $T_{\text{Zelle}}: 100 \text{ °C}, T_{\text{Bef.}}: 110 \text{ °C}$ )

$P_{\text{max.}}: 16,6 \text{ mW}$  ( $T_{\text{Zelle}}: 100 \text{ °C}, T_{\text{bef.}}: 110 \text{ °C}$ )

### 4.7.2.3 Sulfoniertes PPSU mit SG 100 % in PPS Vlies

Die Membran aus sulfoniertem PPSU mit SG 100 in H-PPS Vlies wurde bei 100 °C nass zu einer MEA verpresst. Diese lief 3 Tage im Brennstoffzellenbetrieb bei Zelltemperaturen bis 120 °C bzw. 130 °C des Luftbefeuchters. Im Vergleich zur Membran aus dem gleichen Material ohne Vliesfüllung zeigte diese Membran eine deutlich bessere Temperaturstabilität. Auch die Leistung der MEA mit dieser Membran ist besser als die Leistung einer MEA ohne Vlies. Bei 90°C Zelltemperatur und 130 °C Luftbefeuchtertemperatur wurde eine Stromdichte-

Spannungs-Kennlinie aufgenommen. Wie schon bei der Untersuchung einer MEA mit der Membran ohne Vlies beobachtet, gelangte durch diese Membran selbst bei hohen Temperaturen wesentlich weniger Methanol als durch eine N117-Membran.

Die offene Zellspannung beträgt bei RT (Zellen- und Luftbefeuchtertemperatur) 509 mV, was etwas niedriger ist als die vergleichbaren 550 mV mit N117. Die Zellspannung stieg auf einen Maximalwert von 738 mV bei 110 °C an und fiel mit weiter steigender Temperatur. Die Impedanzwerte der MEA waren zunächst höher als die Impedanzwerte der MEA der vergleichbaren Membran ohne Vlies. Mit steigender Temperatur fielen die Widerstandswerte unter die Werte von NAFION<sup>®</sup>, was nicht im Einklang mit der Zelleistung von 3,19 A (128 mA/cm<sup>2</sup>) bei 100 °C steht. Dabei wurden nur 0,1 % Kohlendioxid an der Kathode gemessen.

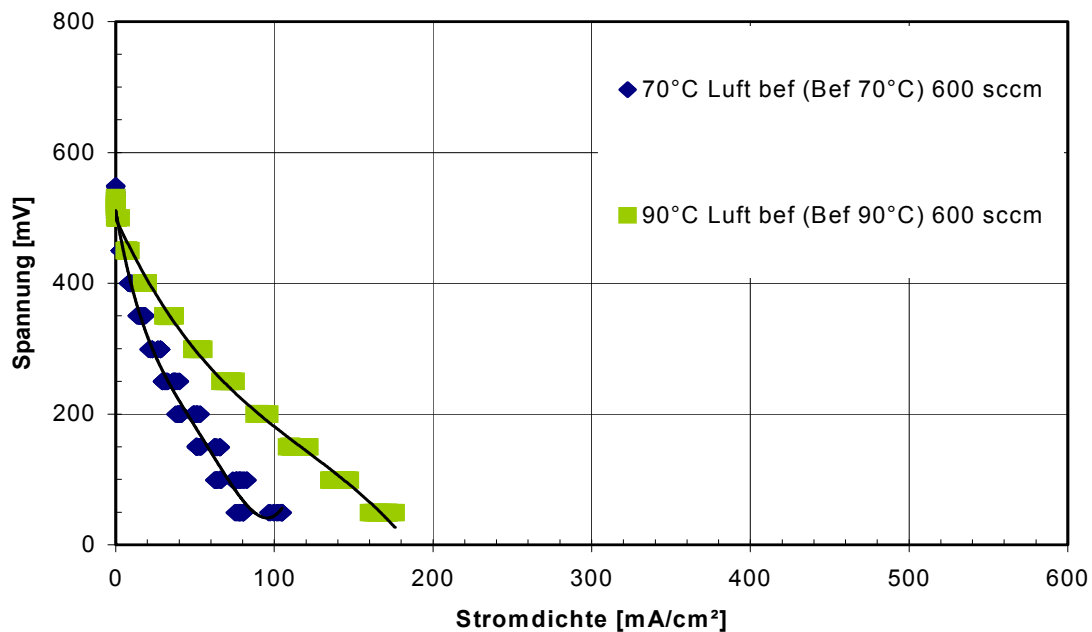
### 4.7.2.4 Sulfoniertes PPSU mit SG 100 %, vernetzend nachsulfoniert

Die Membran aus vernetztem H-PPSU SG 100 % konnte als MEA im Brennstoffzellenteststand bis zu Temperaturen bis 90 °C charakterisiert werden. Bei RT weist die MEA mit 95 mΩ eine deutlich geringere Impedanz auf als die unvernetzte Membran mit 2900 mΩ. Die Impedanzwerte der MEA nahmen bei längerer Betriebsdauer und höheren Temperaturen ab und erreichten bei einer Temperatur von 90 °C mit 10,6 mΩ ihr Minimum. Dies liegt unter den Impedanzwerten des unvernetzten Materials mit 16 mΩ und nähert sich dem Wert von N117 mit 5,7 mΩ. Die offene Zellspannung war bei RT mit 101 mV deutlich geringer als beim unvernetzten Material mit 460 mV oder N117 mit 550 mV. Die Zellspannung stieg mit der Temperatur und lag bei 70 °C mit 514 mV noch immer unter der unvernetzten Membran mit 632 mV. Die Zellspannung erreichte bei 90 °C ihr Maximum von 536 mV, bei der Membran entstand nach Aufnahme der Kennlinie allerdings ein Leck.

Bis 50 °C Zell- und Luftbefeuchtertemperatur gelangte nur wenig Methanol durch die Membran zur Kathode, und die Konzentration blieb mit weniger als 0,2 Vol.-% CO<sub>2</sub> deutlich unter den unvernetzten Membranen. Bei höheren Temperaturen stieg die CO<sub>2</sub>-Konzentration leicht an und erreichte bei 80 °C einen Wert von

0,5 Vol.-%. Die Werte lagen deutlich unter den vergleichbaren Konzentrationen für N117 mit 2,6 Vol.-% bei 90 °C.

Ab 40 °C war eine geringe Belastung der Zelle mit 530 mA bei 35 mV möglich, was bei der unvernetzten Membran erst bei einer Temperatur von 90 °C erreicht wurde. Bei 70 °C und bei 90 °C wurde eine Kennlinie aufgenommen. Die erhaltenen Messwerte von Strom und Spannung wurden im Diagramm **Abb. 4.31** für 70 °C und 90 °C für Zell- und Befeuchtertemperatur aufgetragen. Die Spannung fiel schnell mit zunehmender Stromstärke ab. Die Stromdichte erreichte mehr als 160 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Spannung von 35 mV. Bei 70 °C betrug der Zellstrom am ersten Tag 1,2 A und am zweiten Tag 1,75 A. Bei 90 °C wurde am zweiten Tag bei 35 mV ein Zellstrom von 3,1 A gemessen. Die MEA mit der nachvernetzten Membran auf Basis von H-PPSU zeigte deutlich höhere Leistungen als das unvernetzte Material, die Temperaturstabilität der Membran war dafür etwas geringer.



**Abb. 4.31:** Stromdichte-Spannungs-Kurven aus Messungen in der DMFC mit nachsulfoniertem H-PPSU SG 100

4.7.2.5 Polymerblends aus H-PPSU mit SG 175 % und PBI

Durch Blenden mit PBI konnten Membranen aus hoch sulfoniertem PPSU für die Verwendung in heißen, wässrigen Lösungen unlöslich gemachten werden, wie in Abschnitt 4.3.4 beschrieben wurde. Die Membranen waren im Brennstoffzellenprüfstand gut handhabbar. Die Reihe der Konzentration an PBI ist in **Tab. 4.10** gegenübergestellt und zeigt den Vorteil des Blends mit einem Anteil von 10 % PBI. Mit dieser Membran konnte die höchste Stromdichte bei niedriger Impedanz und hoher Leerlaufspannung erzielt werden. Im Vergleich zu den Leistungen einer N117 sind die Werte gering. Die niedrige Konzentration an Methanol an der Kathode war eine positive Entwicklung.

**Tab. 4.10:** Spannungen  $U$ , Impedanzen  $Im$ , maximaler Strom  $I$  und  $CO_2$ -Konzentration in Abhängigkeit der Temperatur für Membranen aus H-PPSU/PBI-Blends

% PBI (w/w)	RT U / Im	70 °C U / Im / I	90 °C U / Im / I	T max. Zelle (Bef.) U / Im / I	max. CO <sub>2</sub>
5	190/403	533/35/650	550/22/1560	100 (100) 560/23/1360	4,2 (110)
10	55/120	543/26/700	536/16/2170	110 (120) 548/17/1730	2,6 (110)
15	155/1527	497/2290/0	543/1500/40	110 (110) 588/1180/40	2,1 (110)
20	81/340	480/250/3	545/207/4	130 (130) 668/240/25	0,4 (130)
N117	550/12	590/6,5/5500	627/5,7/11800	110 (90) 631/7,6/13150	3,9 (110)
[%]	[mV, mΩ]	[mV, mΩ, mA]	[mV, mΩ, mA]	[mV, mΩ, mA]	[%]

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Materialien zur Verwendung als Polymerelektrolytmembran in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen. Es sollten preisgünstige Membranen mit hohen Leistungen und geringer Permeabilität für Methanol entwickelt werden. Das Standardpolymer NAFION<sup>®</sup> von DuPont Inc. ist für eine breite Anwendung zu teuer. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Hochleistungspolymere hergestellt und auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Es wurden Modifikationen an Polyphenylensulfid und Polyphenylsulfon im Labormaßstab durchgeführt und die Materialien und Membranen charakterisiert.

Die Sulfonierung von Polyphenylensulfid wurde auf verschiedenen Wegen erfolgreich durchgeführt. Die sulfonierten Materialien waren nicht löslich und konnten deshalb als aktives, matrixbildendes Material eingebracht werden. Die Einbringung eines stabilisierenden Netzwerkes erhöhte die mechanische Festigkeit der Membran, die bis 120 °C in der Zelle stabil betrieben werden konnte. Dabei wurde nur 1/10 der für NAFION<sup>®</sup> typischen Konzentration an Kohlendioxid durch Methanolpermeation an der Kathode gemessen.

Die Herstellung sulfonierter Polyphenylsulfone konnte mit einem homogenen Verfahren über einen Silylester verbessert und weiterentwickelt werden. Es wurden gleichmäßig sulfonierte Polymere mit einem Sulfonierungsgrad von bis zu 175 % hergestellt. Durch gezielte Membranbildungsprozesse wurden aus den sulfonierten Polyphenylsulfonen mikroporöse Membranen erzeugt, die im Vergleich zur porenfreien Membran eine um das Fünffache höhere Leitfähigkeit aufwiesen.

Durch vernetzende Nachsulfonierung wurde die Quellung reduziert und die Löslichkeit höher sulfonierter Polymere erfolgreich verringert. Diese Methode wurde vom Polyphenylensulfid auf verschiedene sulfonierte aromatische Polymere wie Polyphenylsulfon und Polyetherketon übertragen. Die gezielte Nachbehand-



lung führte zu einer Steigerung der Leitfähigkeit. Es wurde eine Verringerung der Methanolpermeabilität um Faktor 4 im Vergleich zu NAFION® auf  $140 \text{ g/h m}^2$  in der Pervaporation erreicht. Die Stromdichten konnten durch die Nachbehandlung in der Brennstoffzelle von  $48$  auf  $160 \text{ mA/cm}^2$  bei einer Zelltemperatur von  $90 \text{ °C}$  gesteigert werden.

Die Herstellung von Polymerblends aus sehr hoch sulfonierten Polyphenylsulfonen mit Polybenzimidazolen zeigte Potential, um höher sulfonierte Materialien für die Membran in der Brennstoffzelle anzuwenden. Die mechanischen Eigenschaften der sonst heißwasserlöslichen Polymere wurden durch Blendbildung auf eine Quellung unter  $10 \%$  reduziert, im Vergleich zu  $25 \%$  für NAFION® bei  $80 \text{ °C}$ . Die Permeation von Methanol im Verhältnis zur Stromdichte konnte in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle nicht reduziert werden.

Die Beschichtung von Elektroden mit protonenleitenden Polymeren konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten hatten keine erhöhte Leistung in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, und es konnte keine Verbesserung für die Problemstellung der Randabdichtung erzielt werden. Das Verfahren bietet aber weiterhin die Chance, den Materialverbund durch kontrollierte Auftragung von Polymer zu verbessern und die Katalysatorverfügbarkeit zu steigern, um höhere Leistungen der Membran-Elektroden-Einheiten zu erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterhin die Thermogravimetrische Analyse als schnelle und einfache Methode zur Bestimmung des Sulfonierungsgrads entwickelt die eine Korrektur des Lösungsmittels ermöglicht. Des Weiteren konnte eine Korrelation der Permeabilitätswerte aus der Druckanstiegsanlage und der Pervaporation gezeigt werden.

## 5.2 Ausblick

Für die Verwendung von Polymerelektrolytmembranen in Brennstoffzellen sollten die Eigenschaften der Membran weiter optimiert werden. Die untersuchten Polymere haben im Bezug auf die Leistungsfähigkeit in der Brennstoffzelle nur Teilerfolge gebracht. Die Methanolselektivität der Membranen war sehr gut, bei den Stromdichten konnten die Erwartungen nicht erfüllt werden.

Weitere Vorteile könnten durch die nachträgliche Vernetzung der protonenleitenden Polymere erreicht werden. Die Vernetzungen könnten mit stabilen Polymeren für die Brennstoffzellenmembranen zur Verminderung der Methanolpermeation durch Begrenzung der temperaturabhängigen Quellung führen. Von den sogenannten anorganischen Hybridmembranen erwartet man sich zusätzlich einen positiven Einfluss auf das Temperaturverhalten.

Für die Entwicklung der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle bleibt eine der wichtigsten Forderungen, die Permeabilität von Methanol bei gleicher Leitfähigkeit der Membran deutlich zu reduzieren. Als weiterer Aspekt sind die verfahrenstechnischen Verbesserungsmöglichkeiten in der Steuerung zu berücksichtigen.

Die Brennstoffzelle als Energiewandler wird eine herausragende Stellung bei der zukünftigen Energieversorgung einnehmen. Gegen eine breite Verwendung der DMFC-Systeme stehen im Moment noch der hohe Preis und die wenigen Langzeituntersuchungen. Die Entwicklung kostengünstiger Hochleistungspolymer-elektrolytmembranen würden dabei wichtige Impulse zum Erreichen der Einsatzreife dieser Technologie geben.

---

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Versuchsbeschreibungen

#### 6.1.1 Sulfonierung von PPS mit Chlorsulfonsäure

1.) Die Sulfonierung wurde wie im Patent DE 195 27 435 A1 durchgeführt. In 220 mL Chlorsulfonsäure ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) wurden bei  $5\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren 12,00 g PPS gelöst. Nach 30 Min. wurde die Lösung auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und für 60 Min. gehalten. Die Lösung wurde weiter auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und die Temperatur 60 Min. bei dieser Temperatur gehalten.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Eintrag der Lösung in ein Gemisch aus 2 kg Eis und 600 mL 30 %-iger Schwefelsäure. Der Niederschlag wurde anschließend über eine Zeit von 15 h in Wasser gekocht, dann abfiltriert und getrocknet. Es wurden 13,6 g H-PPS mit einem SG (TGA) = 28 % erhalten. Dieses Material war bei RT im warmen DMF, DMSO, Wasser und Isopropanol unlöslich. Daher konnte das Material nicht weiter charakterisiert werden.

2.) 25,03 g PPS wurden in 440 mL Chlorsulfonsäure ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  eingetragen und 1 h bei dieser Temperatur angeschlämmt. Anschließend wurde 2 h bei RT gelöst, um den Reaktionsansatz danach für 1 h auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  zu erwärmen. Die Reaktionslösung wurde anschließend sehr langsam in 1,2 kg Eiswasser eingetragen. Das Pulver wurde abgetrennt und mit viel Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen wurde eine Ausbeute von 34,76 g als gelbes sulfoniertes Polyphenylensulfid erzielt. Der Sulfonierungsgrad wurde auf Grund der Unlöslichkeit bei RT und in warmem DMF, DMSO, Wasser und Isopropanol nicht bestimmt.

### 6.1.2 Sulfonierung von PPS mit Oleum

25,30 g Polyphenylensulfid (FORTRON<sup>®</sup>) wurden in 223 g konz. Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei RT eingetragen und 1 h bei dieser Temperatur gelöst. Anschließend wurden innerhalb von 2 h 100 mL Oleum 30 bei RT zugetropft, danach wurde der Reaktionsansatz für 2 h auf 100 °C erwärmt. Der zum Gel erstarrte Reaktionsansatz wurde in kleinen Portionen langsam in 1,2 kg Eiswasser eingetragen. Das entstandene braune Pulver wurde abgetrennt und mit viel Wasser neutral gewaschen.

Dieses Material war unlöslich bei RT und im warmen DMF, DMSO, Wasser und Isopropanol, daher konnte das Material auch nicht weiter charakterisiert werden. Der SG wurde über TGA auf 60 % bestimmt.

### 6.1.3 Sulfonierung von PPS mit Trimethylsilyl-Chlorsulfonsäure

5,00 g (46,3 mmol) PPS wurden in 180 mL 1,2-Dichlorethan (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) suspendiert. Der Suspension wurde eine Lösung aus 5,0 g (26,5 mmol) Trimethylsilyl-Chlorsulfonsäure (ClSO<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) in 60 mL Dichlormethan innerhalb 1 h bei 0 °C zugetropft. Die Suspension wurde bei + 25 °C kräftig gerührt. Der Reaktionsansatz wurde noch 48 h gerührt, dann wurde durch Zugabe von Wasser die nicht abreagierte Trimethylsilylchlorsulfonsäure zersetzt. Das Produkt wurde abfiltriert und untersucht. Das getrocknete Polymer wurde pulverisiert.

Es wurden zwei Proben während der Reaktion entnommen und mit dem Sulfonierungsgrad nach Ende der Reaktion verglichen:

- |    |                   |                 |
|----|-------------------|-----------------|
| 1: | 5 mL nach 4 h RT  | SG (TGA) = 10 % |
| 2: | 5 mL nach 24 h RT | SG (TGA) = 21 % |
| 3: | Rest nach 48 h RT | SG (TGA) = 28 % |

Es wurden 4,39 g Polymer erhalten. Der SG wurde mittels TGA auf 28 % bestimmt. Die Elementaranalyse ergab ein SG von 33 %. Dieses Material war unlöslich bei RT und im warmen DMF, DMSO, Wasser und Isopropanol. Daher konnte das Material auch nicht weiter charakterisiert werden.

### 6.1.4 Sulfonierung von PPS mit geschmolzenem Schwefeltrioxid

Das Polyphenylensulfid FORTRON<sup>®</sup> der Charge 205 B 4/20 der Firma TICONA wurde mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan sulfoniert. Dafür wurden 50,12 g PPS in 1173,80 g Dichlormethan angeschlämmt und bei 0 °C 7,5 mL geschmolzenes Schwefeltrioxid in 100 mL Dichlormethan innerhalb 1 h zugetropft. Die Reaktionssuspension verfärbte sich innerhalb kurzer Zeit zu einem blassen Grün. Nach 2 h wurde der Reaktionsansatz abgetrennt und mit 200 mL Dichlormethan gewaschen. Das isolierte Polymer wurde in 8 h mit Wasser von seinen wasserlöslichen Bestandteilen (0,01 g öliges Rückstand von Schwefelsäure nach Einengung) getrennt. Das grüne Pulver hatte 51,21 g Auswage nach Trocknung bei 70 °C in Umluft. Der SG nach TGA von 10 % entspricht einem IEC von 0,86 mmol/g. Das sulfonierte H-PPS war auch in der Wärme in DMF oder Wasser unlöslich.

### 6.1.5 Herstellung von Lösungen aus Schwefeltrioxid und Dichlormethan

Die von ALDRICH bezogene Schwefeltrioxid-Flasche wurde in 527,7 g Dichlormethan bei RT in einem Exikator unter Rühren eingelegt. Das Schwefeltrioxid wurde innerhalb von 3 Tagen aufgelöst und die Lösung mit kleinen, schwarzen, nicht gelösten Resten in einen Dreihalskolben dekantiert und abgedunkelt, unter Argon als Schutzgas aufbewahrt. Die Lösung enthielt 40,06 g Schwefeltrioxid. Die benötigten Mengen wurden unter Schutzgas entnommen und für die Reaktionen verwendet.

### 6.1.6 Sulfonierung von PPS mit gelöstem Schwefeltrioxid

25,03 g PPS wurden in 250 mL Dichlormethan bei RT eingetragen und 1 h bei RT angeschlämmt. Dem Reaktionsansatz wurde unter Kühlen im Eisbad 100 mL einer Lösung aus ca. 10 %-igem (w/w) Schwefeltrioxid  $n(\text{SO}_3) = 0,107 \text{ mol}$  in Dichlormethan innerhalb von 1 h zugetropft. Die Reaktionssuspension wurde langsam auf RT gebracht und 2 mL VE-Wasser zur Umsetzung von überschüssigem Schwefeltrioxids zugesetzt.

Das Polymer wurde abgetrennt und mit viel Wasser neutral gewaschen. Es wurden nach dem Trocknen bei 60 °C 26,2 g schwach gelbes, sulfoniertes Polyphenylensulfid als Ausbeute erzielt. Der SG wurde über TGA auf 6 % bestimmt. Dieses Material war unlöslich bei RT und im warmen DMF, DMSO, Wasser und Isopropanol. Daher konnte vom Material keine Membran hergestellt werden und keine Untersuchung mittels GPC oder NMR erfolgen.

#### 6.1.7 Sulfonierung von PPSU mit gelöstem Schwefeltrioxid

50,00 g PPSU wurden in 1,10 L Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bei RT eingetragen und gelöst. Es fiel nach einiger Zeit wieder Polymer aus, und es blieb auch nach dem Erwärmen eine Suspension. Dem Reaktionsansatz wurde unter Kühlung im Eisbad 100 mL einer Lösung aus ca. 10 %-igem (w/w) Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) = 0,107 mol in Dichlormethan innerhalb von 1 h zugetropft.

Die Reaktionssuspension wurde langsam auf RT gebracht und 24 h nachgerührt. Das feine Polymer wurde abgetrennt und dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Das isolierte Polymer wurde in einer Soxhletapparatur 16 h mit Wasser von seinen wasserlöslichen Bestandteilen getrennt und nach der Vortrocknung bei RT durch Gefriertrocknung vom Restwasser befreit. Es wurden nach dem Trocknen 53,90 g H-PPSU ausgewogen. Der SG wurde über TGA auf 60 % bestimmt. Dieses Material war unlöslich bei RT und im warmen DMF, DMSO, Wasser und Isopropanol.

Zur Rücktitration von 1,02 g Polymer mit Zusatz von 50 mL 0,1 M Natronlauge wurden 37,72 mL 0,1 M Salzsäure benötigt. Das entspricht einem IEC von 1,2 mmol  $\text{H}^+$ /g Polymer oder einem Sulfonierungsgrad von 53 %. Von der Natrium-Form des sulfonierten RADEL<sup>®</sup> R wurden TGA und DSC aufgenommen, um das Temperaturverhalten zu beobachten. Dieses war nach einem zur Säureform gleich hohen Wasserverlust von 6,5 % bis 400 °C stabil und hatte dann ebenfalls zwei Stufen bis zum Abbau der Hauptkette bei 500 °C.

### 6.1.8 Sulfonierung von Vlies aus PPS

1.) Das Polymervlies aus dem Polyphenylensulfid FORTRON<sup>®</sup> der Firma Freudenberg wurde durch Behandlung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan sulfoniert. Dafür wurde ein Streifen des Vlieses von 15 cm x 7 cm und dem Gewicht von 0,38194 g in 10 mL Dichlormethan eingelegt. Nach 5 Min. wurden 4,0 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan ( $w = 0,067$ ) über eine Fortunapipette aufgegeben und die Glasschale abgedeckt. Das Vlies verfärbte sich an der Eintropfstelle braun. Nach 2 h wurde das Vlies entnommen und mit 200 mL Dichlormethan sowie 200 mL VE-Wasser gespült. Das Vliesstück wog nach Trocknung bei 70 °C in Umluft 0,40062 g, was einer Gewichtszunahme von 4,9 % entspricht. Der SG war nach TGA 19 %, das entspricht einem IEC von 1,5 mmol/g. Das Vlies war nicht in DMF oder Wasser löslich und hatte keine löslichen Bestandteile.

2.) Das Polymervlies wurde durch Behandlung mit Schwefeltrioxid als Dampf aus der Lösung in Dichlormethan sulfoniert. Dafür wurde ein Streifen des Vlieses von 15 cm x 7 cm mit dem Gewicht von 0,38350 g in eine Gaswaschflasche eingestellt. Nach Spülen mit Argon wurden 2 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan ( $w = 0,067$ ) mit einer Fortunapipette am Boden vorgelegt. Nach 4 h Erwärmen des Gefäßes wurde das Vlies entnommen und mit 200 mL Dichlormethan sowie 200 mL VE-Wasser gespült. Das Vliesstück wog nachher 0,40060 g, was einer Zunahme von 4,5 % entspricht. Der SG war nach TGA 5 %, was einem IEC von 0,5 mmol/g entspricht. Das Vlies war nicht in DMF oder Wasser löslich oder hatte lösliche Bestandteile.

### 6.1.9 Sulfonierung von PPSU mit geschmolzenem Schwefeltrioxid

Allgemeine Vorschrift zur Sulfonierung, wofür die verschiedenen Ansätze in **Tab. 6.11** beschrieben sind: Ca. 50 g Polyphenylsulfon RADEL<sup>®</sup> R 5000 wurden exakt abgewogen in ca. 1100 g Dichlormethan über Rückwägung ermittelt, bei RT unter Argon eingetragen und innerhalb von 1-3 h gelöst und danach im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus z. B. 5,2 mL flüssigem Schwefeltrioxid bei 40 °C (36-41 °C) in 100 mL Dichlormethan innerhalb von 1 h zugetropft. Das sulfonierte Polymer fiel in Flocken an der Eintropfstelle aus. Der Reaktionsansatz wurde nach einer Dauer von 2-48 h zur Abreaktion des Sulfonierungsmittels bei 40 °C nachgerührt.

Die Reaktionssuspension wurde anschließend aufgearbeitet. Dafür wurde die Heizung entfernt, der Reaktionsansatz langsam auf RT gebracht und 2 h nachgerührt. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert. Dieser Vorgang wurde zweimal mit 200 mL frischem Dichlormethan wiederholt. Die Polymerflocken wurden über einen Filter abgetrennt und über Nacht an der Raumluft in einer großen Kristallisierschale getrocknet. Bei Bedarf wurde das Polymer im ULTRA-TURRAX<sup>®</sup> zerkleinert.

Das isolierte Polymer wurde in einer Soxhletapparatur 16 h mit Wasser von seinen wasserlöslichen Bestandteilen getrennt. Die wasserunlösliche Fraktion wurde im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Das wässrige Extrakt wurde bei 60 °C einrotiert.

Molekulargewicht :  $[480,52]_n$  g/mol

Summenformel :  $[C_{24}H_{16}O_7S_2]_n$

Zusammensetzung : **C** 59,99 %; **H** 3,36 %; **O** 23,31 %; **S** 13,35 %

Berechneter IEC : 2,08 mmol/g für SG 100 %



**Tab. 6.11:** Tabellarische Übersicht der Sulfonierungen unter Phaseninversion mit Einsatzmengen, Ausbeuten und Sulfonierungsgraden

	Polymer [g]	Molarität [-]	w Poly. [%]	Ausbeute [g]		SG [%]		SO <sub>3</sub> [mL]
				unlös.	lös.	unlös.	lös.	
1	50,00	1,02	4,01	39,84	56,74	59	230	5,2
2	50,01	1,06	3,90	24,13	26,46	63	277	5,4
3	49,98	0,49	3,98	58,13	2,47	50	357	2,5
4	25,01	2,13	2,08	10,73	15,61	46	230	5,4
5	50,02	1,81	4,06	21,13	47,65	43	178	9,2
6	50,00	0,59	3,76	46,88	9,74	40	240	3,0
7	50,01	1,73	3,97	31,58	38,25	63	290	8,8

**TGA:** Die erste Stufe bis  $T = 160\text{ °C}$  hatte einen Massenverlust von 10-15 %. Danach folgte der Abbau des Schwefeltrioxids in zwei Stufen von 180-320 und 350-450 °C. Das Polymergerüst war bis 500 °C stabil.

**DSC:** Zwei endotherme Peaks mit Maxima bei 60 °C und 160 °C wurden beobachtet. Es wurde keine thermische Umwandlung bis 500 °C erkannt. Im Temperaturbereich von 10-200 °C war keine Glasübergangstemperatur festzustellen. Die thermische Zersetzung folgte ab Temperaturen oberhalb von  $\geq 180\text{ °C}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** Signale (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, in ppm):

$\delta = 8,09$  (s, 1H),  $\delta = 7,94$  (d, 2H),  $\delta = 7,87$  (d, 2H),  $\delta = 7,71$  (q, 4H),  
 $\delta = 7,20$  (m, 5H),  $\delta = 7,05$  (d, 1H)

**<sup>13</sup>C-NMR** Signale (100 MHz, DMSO, in ppm):

$\delta = 161, 154, 136, 135, 130, 129, 128, 121, 118$

<b>GPC Molekulargewichte:</b>	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]
PPSU	$4,95 \times 10^4$	$8,13 \times 10^4$
H-PPSU	$1,01 \times 10^5$	$1,66 \times 10^5$
lös. H-PPSU	$7,65 \times 10^4$	$1,67 \times 10^5$

#### 6.1.10 Sulfonierung von PPSU mit Trimethylsilylchlorsulfonsäure

Allgemeine Vorschrift zur Sulfonierung, die in **Tab. 6.12** detailliert beschrieben sind: 10,09 g (25 mmol) PPSU RADEL<sup>®</sup> R 5000 (getrocknet) wurden in 206,94 g Dichlormethan bei RT in einer Dreihalskolbenrührapparatur mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler mit Trockenrohr eingetragen. Das Polymer wurde innerhalb von 2 ½ h gelöst. Dem Reaktionsansatz wurden 7,9 mL (25 mmol) Trimethylsilylchlorsulfonsäure in 62,56 g Dichlormethan innerhalb von 30 Min. bei 44 °C mittels Tropftrichter zugetropft. Die Reaktionslösung wurde mit Argon durchströmt und mit dem Magnetrührer durchmischt.

Eine Kontrolle der Reaktion erfolgte durch feuchtes pH-Papier zur Detektion der sauren Salzsäuregase im Spülgasstrom. Nach 24 h waren keine sauren Gase mehr zu beobachten, deshalb wurde sie nach Abkühlung der Reaktionslösung durch Ausfällung beim Eingießen in 900 mL Methanol oder Isopropanol unter Verwendung eines ULTRA-TURRAX<sup>®</sup> beendet. Die Suspension wurde 4 h nachgerührt. Das in feiner Form angefallene weiße Polymer wurde abgetrennt und dreimal mit 30 mL Methanol oder Isopropanol gewaschen. Das isolierte Polymer wurde in einer Soxhletapparatur 16 h mit Wasser von seinen wasserlöslichen Bestandteilen getrennt. Nach der Trocknung bei 60 °C im Trockenschrank wurde wasserunlösliches, sulfoniertes Polyphenylsulfon mit einem SG (TGA) = 84 % erzielt. Durch Einrotieren der wässrigen Phase konnten 0,09 g wasserlösliche Fraktion des sulfonierten Polyphenylsulfon mit einem SG (TGA) = 120 % isoliert werden.

In der TGA verlor das Produkt bis 150 °C 7,8 % Reste vom Lösungsmittel. Ab 180 °C begann die Abspaltung der Sulfonsäuregruppen mit 6 % Massenverlust bis 340 °C und weitere 20 % bis 500 °C, bevor die Zerstörung der Hauptkette zu weiterem Gewichtsverlust führte.

Die DSC konnte keine Glastemperatur bis 300 °C festgestellt werden. Die Schwefeltrioxidabspaltung machte eine differenzierte Auswertung der DSC Diagramme unmöglich.

**Tab. 6.12:** Auflistung der Ergebnisse der hergestellten Polymere mit Sulfonierungsdauer, Temperatur, Molarität, Sulfonierungsgrad und Umsatz

Nr.	t [h]	T [°C]	n [ ]	SG [%]	$\eta$ [%]
1	72	20	1,00	34	0,34
2	24	40	1,70	63	0,37
3	48	40	3,00	100	0,33
4	60	40	1,42	100	0,70
5	72	40	1,65	100	0,61
6	96	40	1,00	70	0,70
7	98	40	0,73	54	0,74
8	72	80	1,50	126	0,84
9	98	80	2,50	176	0,70

**IR** ( $\bar{\nu}$  = [cm<sup>-1</sup>]): 3100 (v,C-H, w), 3000 (v,C-H, m), 1661 (v, C=O, m)

1590 (v, C=C, m), 1490 (v, C=C, m), 1330 (v, S-O, ss),

1290 (v, R-SO<sub>2</sub>-R, s), 1250 (v, Ph-O-Ph, ss; Ph-SO<sub>2</sub>-Ph, ss),

1140 (v<sub>assym</sub>, -SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, s), 1100 (v<sub>sym</sub>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, w), 1028 (v<sub>sym</sub>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, w)

**<sup>1</sup>H-NMR** Signale (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, in ppm):

$\delta$  = 8,07 (s, 1H),  $\delta$  = 7,94 (d, 2H),  $\delta$  = 7,88 (d, 2H),  $\delta$  = 7,73 (t, 4H),

$\delta$  = 7,20 (q, 5H),  $\delta$  = 7,05 (q, 1H)

**<sup>13</sup>C-NMR** Signale (100 MHz, DMSO, in ppm):

$\delta$  = 170, 163, 162, 154, 151, 141, 136, 135, 130, 129, 127, 123, 121, 118

**EA:** SG 88 %

**C** 52,49 %; **H** 3,66 %; **N** 0,22 %; **O** 21,74 %; **S** 11,01 %, **H<sub>2</sub>O** 12,45 %

<b>GPC Molekulargewichte:</b>	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	U [ ]
H-PPSU SG 54 %	7,95 10 <sup>4</sup>	1,88 10 <sup>5</sup>	2,37
H-PPSU SG 100 %	1,29 10 <sup>5</sup>	2,16 10 <sup>5</sup>	1,66
H-PPSU SG 175 %	1,74 10 <sup>5</sup>	4,44 10 <sup>5</sup>	2,54

## 6.2 Nachbehandlung

### 6.2.1 Dialyse von hoch sulfoniertem PPSU

Für die Auftrennung in hoch- und niedermolekulare Bestandteile der durch Sulfonierung mit Schwefeltrioxid hergestellten Polymere in Kapitel 6.1.9 in **Tab. 6.11** Versuch 5 wurde ein Dialyseschlauch der Fa. THOMAPOR<sup>®</sup> vom Typ RCT<sup>®</sup> 88-09 aus Cellulosehydrat mit einer mittleren Porenweite von 25 Å verwendet. Die Polymere wurden in den Schlauch und dieser mit ca. 150 mL VE-Wasser gefüllt. Außen wurde der Dialyseschlauch von 1,6 L VE Wasser in einem Becherglas durch Röhren überströmt. Das Wasser wurde alle 24 h gewechselt. Die Extraktion wurde über 5 Tage durchgeführt und die Rückstände aufkonzentriert und untersucht.

### 6.2.2 Herstellung freitragender Polymermembranen

Zur Herstellung freitragender Polymerfilme wurden die Polymerlösungen auf einer Glasplatte abgedampft. Die Beschaffenheit der Glasplatte ist aus zwei Gründen von großer Bedeutung: Die Polymerlösung muss sich gleichmäßig ohne Inselbildung auf dem Untergrund verteilen, und der fertige Polymerfilm muss sich von der Glasplatte ablösen lassen, ohne dass es zu Defekten kommt. Deshalb wurde in den meisten Fällen eine hydrophobe silanisierte Glasplatte für die Filmherstellung verwendet.

Die verwendeten Glasplatten wurden vor der Benutzung wie im Folgenden beschrieben hydrophobiert: Eine Glasplatte wurde 2 d in 1-2 %-iger Natronlauge gestellt. Anschließend wurde die Glasplatte mit Reinstwasser abgespült und 12 h in Reinstwasser gelagert. Auf die trockene Glasplatte wurde dann mit einer Pipette die Lösung zum Silanisieren aufgebracht und 30 Min. stehen gelassen. Die Lösung bestand aus 30 mL Octadecyl-triethoxysilan und 1 mL Triethylamin in 1000 mL Chloroform. Nach 30 Min. wurde die Platte mit VE-Wasser abgespült, getrocknet und 2 h bei 70°C im Trockenschrank aufbewahrt. Vor der Anwendung wurde die Glasplatte mit einem fusselfreien Tuch abgerieben.

Freitragende Filme wurden hergestellt, indem eine 5-10 %-ige (w/w) Polymerlösung in DMF, DMAc oder DMSO angesetzt wurde. Die filtrierte Gießlösung wurde langsam auf eine 40-80 °C temperierte und hydrophobierte Glasplatte gegossen. Für die meisten Membranen wurde eine Abdampftemperatur von 60 °C verwendet. Zur gleichmäßigen Verteilung wurde die gegossene Lösung mit einer Rakel ausgestrichen. Das Lösungsmittel wurde im Abzug unter Vermeidung starker Zugluft unter Wärmezufuhr mit einer Heizplatte abgedampft. Der Film wurde direkt oder durch Eintauchen der abgekühlten, beschichteten Glasplatte in einem VE-Wasserbad abgelöst. Meistens löste sich der Polymerfilm dann nach wenigen Sekunden von der Glasplatte. Der Polymerfilm wurde dann anschließend unter Spannung im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet.

### 6.2.3 Vernetzende Nachsulfonierung mit gelöstem Schwefeltrioxid

#### 6.2.3.1 Nachsulfonierung von sulfoniertem Polyphenylsulfon

1.) Ein Film aus 0,39 g sulfoniertem Polyphenylsulfon mit SG 59 % wurde in 5 mL Dichlormethan getränkt. Anschließend wurden 9,0 mL einer Lösung von kalt gelöstem Schwefeltrioxid in Dichlormethan ( $w = 0,045$ ) zugegeben. Dies führte zu einer spontanen bräunlichen Färbung der Membran, das Polymer wurde trübe und rollte sich zur Aufgabeseite hin ein. Nach der  $\text{SO}_3$ -Behandlung wog der getrocknete Film nur noch 0,27 g. Das Material versprödete nach dem Trocknen bei 60 °C. Der nachsulfonierte Film quoll in Wasser stark und brach, war aber in heißem Wasser (70 °C) nicht löslich.

2.) Ein Film aus 0,18 g sulfoniertem Polyphenylsulfon SG 59 % wurde mit 5 mL Dichlormethan in einer Petrischale getränkt. Anschließend wurden 5,0 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan ( $w = 0,045$ ) zugegeben. Es wurde eine Färbung des Films beobachtet, das Polymer wurde trübe und weiß und fing an, sich einzurollen. Nach Rühren von 1 h bei RT wurde der Deckel entfernt, und das Lösungsmittel verdampfte innerhalb von 2 h. Nach der  $\text{SO}_3$ -Behandlung wog der Film 0,42 g. Der mit Dichlormethan beim Quellen und Nachsulfonieren herausgelöste Polymeranteil war sehr gering. Der nachsulfonierte Film war sehr spröde und zerfiel bei Zugabe von Wasser durch starke Quellung. Die Fragmente

waren in heißem Wasser (70 °C) nicht löslich. Auch in DMF war das Material nach der Behandlung nicht mehr aufzulösen.

3.) Ein Film aus 0,38 g hoch sulfoniertem Polyphenylsulfon SG 277 % wurde mit 5,0 mL Dichlormethan in einer Petrischale getränkt. Anschließend wurden 2,0 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan ( $w = 0,045$ ) zugegeben. Das Polymer wurde trübe und weiß. Der Film rollte sich vom Rand her ein. Durch Wenden des Films in der Lösung wurde dem Einrollen entgegengewirkt. Nach 1 h bei RT wurde der Deckel entfernt, und das Lösungsmittel verdampfte innerhalb von 2 h. Nach der  $\text{SO}_3$ -Behandlung wog der Film 0,41 g. Der mit Dichlormethan beim Quellen und Nachsulfonieren herausgelöste Polymeranteil war sehr gering. Der nachsulfonierte Film war sehr fest mit dem Glas verbunden, beim Ablösen mit Wasser zerfiel er durch starkes Quellen. Die Fragmente waren in heißem Wasser (70 °C) nicht löslich.

4.) Ein Film aus 0,07 g niedrig sulfoniertem Polyphenylsulfon SG 49 % wurde mit 10 mL Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in einer Petrischale 1 h getränkt. Anschließend wurden 0,2 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan ( $w = 0,045$ ) zugegeben. Der Film war so stark gequollen, dass er bei der Zugabe des Sulfonierungsreagenzes zerfiel. Das Material war für eine Nachsulfonierung in Dichlormethan zu stark quellfähig.

5.) Ein Film mit den Abmessungen 9 x 9 cm aus sulfoniertem Polyphenylsulfon SG 59 % wurde mit 44,5 mL Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in einer Petrischale 1 h getränkt. Anschließend wurden 0,95 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan ( $w = 0,045$ ) zugegeben. Der nachsulfonierte Film war nicht homogen und wies Löcher auf. Der SG stieg durch die Nachbehandlung auf 89 %.

**TGA:** Es gingen 5,67 % Wasser bis 140 °C verloren, nach einem Plateau begann die Abspaltung der Sulfonsäuregruppen im Bereich von 300 bis 400 °C, der mit 13,09 % registriert wurde. Ab 500 °C begann der Abbau des Polymergerüsts.

**DSC:** Bis 140 °C verdampfte das Lösungsmittel Wasser aus dem Material. Es ließ sich bis 300 °C keine Glasstufe des Polymeren erkennen.

**IR** ( $\bar{\nu}$  = [cm<sup>-1</sup>]): 1580, 1494, 1486 (v, C=C, st), 1259 (v, C-O-C, ss),  
1108 (v<sub>asym</sub>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, w), 1021 (v<sub>sym</sub>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, w)

6.) Ein Film mit einem Gewicht von 0,31234 g aus sulfoniertem Polyphenylsulfon SG 59 % (Dicke: 21 µm (19-23 µm)) wurde in 147,51 g Dichlormethan 10 Min. vorgequollen und dann in einem Becherglas mit 3,8 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (w = 0,045) versetzt. Es wurde eine sofortige Trübung des Films bei Zugabe des Sulfonierungsreagenzes ins Reaktionsgefäß festgestellt. Nach 1 h Nachrühren bei RT wurde der Deckel entfernt, der Film entnommen und mit Dichlormethan gewaschen. Der Film wurde ausgebreitet und das Lösungsmittel über Nacht bei RT verdampft. Nach der SO<sub>3</sub>-Behandlung wog der Film 0,4260 g. Der nachsulfonierte Film war elastisch (Dicke: 24 µm (20-28 µm)), in heißem Wasser (70 °C) nicht löslich und quoll nur wenig (5,2 % bei 70 °C). Er ist zum Teil in warmem DMF löslich, es verblieb eine astartig, verzweigte Struktur. Das Material hatte laut TGA einem Sulfonierungsgrad von 169 % gegenüber dem Ausgangswert von 59 %.

In der DSC hatte das Material keinen Glasübergangspunkt bis 300 °C.

**EA:** C 40,54 %; H 3,79 %; S 12,57 %, H<sub>2</sub>O 18,48 %

**Druckanstiegsanlage:** In der Druckanstiegsanlage wurde die Dichtigkeit der Membran an einem kleinen Stamp bei 56 °C mit Stickstoff überprüft. Es ergab sich dabei ein Permeabilitätswert von  $9,4 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h bar}$ . Dies ist als gasdicht zu bezeichnen.

**Impedanzmessung:** Von dem Film wurde bei der Fa. AVENTIS GmbH eine Impedanzmessung durchgeführt, die eine Protonenleitfähigkeit von 25 mS/cm ergab, was dem 5-fachen des Ausgangsmaterials entsprach.

7.) Ein Film mit dem Gewicht von 0,72795 g aus sulfoniertem Polyphenylsulfon (NMR) 93 % (Dicke: 59 µm (55-65 µm)) wurde in 200 mL Dichlormethan 120 Min. vorgequollen und dann mit 10,0 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan (w = 0,067) DSC-Laufkammer versetzt. Es wurde eine sofortige Trübung des Films bei Zugabe des Sulfonierungsreagenzes unter Rühren festgestellt. Nach 12 h bei RT wurde der Film entnommen und mit Dichlormethan

gewaschen. Der Film wurde ausgebreitet und über Nacht bei 70 °C getrocknet. Nach der SO<sub>3</sub>-Behandlung wog der Film 0,7824 g. Dieser war in heißem Wasser (70 °C) nicht löslich und quoll nur wenig (5,4 % bei 70 °C). Er war zum Teil in warmem DMF löslich. Der SG (NMR) vom 89 % stieg durch die Nachbehandlung nicht weiter an.

**<sup>1</sup>H-NMR** Signale (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, in ppm):

$\delta = 8,10$  (s, 1H),  $\delta = 7,94$  (m, 2H),  $\delta = 7,88$  (d, 2H),  $\delta = 7,73$  (q, 3H),  
 $\delta = 7,20$  (t, 5H),  $\delta = 7,05$  (d, 2H)

8.) Ein Film mit dem Gewicht von 0,97440 g aus sulfoniertem Polyphenylsulfon SG (NMR) 93 % wurde in 200 mL Dichlormethan 50 Min. vorgequollen und dann mit 10,0 mL einer Lösung von Schwefeltrioxid in Dichlormethan (w = 0,067) in einer DSC-Laufkammer versetzt. Es wurde eine sofortige Trübung des Films bei Zugabe des Sulfonierungsreagenzes unter Rühren beobachtet. Nach 1 h bei RT wurde der Film entnommen und mit Dichlormethan gewaschen. Der Film wurde ausgebreitet, über Nacht bei 70 °C getrocknet und dann im Soxhlet 16 h mit Wasser extrahiert. Nach der SO<sub>3</sub>-Behandlung wog der Film 1,0246 g. Dieser war in heißem Wasser (70 °C) nicht löslich. Der SG (NMR) vom 89 % stieg durch die Nachbehandlung nicht weiter an. Der Film zeigte in der Brennstoffzelle bessere Ergebnisse (vergl. Kapitel 4.7.2.4) als der unbehandelte Film (vergl. Kapitel 4.7.2.1).

**<sup>1</sup>H-NMR** Signale (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, in ppm):

$\delta = 8,19$  (s),  $\delta = 8,08$  (s, 1H),  $\delta = 7,94$  (d, 2H),  $\delta = 7,88$  (d, 2H),  
 $\delta = 7,73$  (q, 3H),  $\delta = 7,20$  (t, 5H),  $\delta = 7,05$  (d, 1H)



### 6.2.3.2 Nachsulfonierung von sulfoniertem Polyetherketon

Die Filme zur Nachbehandlung wurden aus Material von der Fa. AVENTIS R&T, heute Fa. CELANESE VENTURES GmbH, mit der Bezeichnung PEKT7 mit der Chargenbezeichnung M 510 hergestellt.

1.) Ein Film aus H-PEK SG 66 %, der Dicke von 20  $\mu\text{m}$  (14-26  $\mu\text{m}$ ) und einer Masse von 0,12733 g wurde in einem hohen 250 mL Becherglas mit 77,24 g Dichlormethan für 10 Min. eingeweicht. Dann wurden 5 mL Schwefeltrioxidlösung mit einer Massenkonzentration an Schwefeltrioxid von 6,77 % in Dichlormethan zugegeben. Dabei erfolgte eine Gelbfärbung des Polymeren. Nach 40 Min. wurde der Film, der zu einer zähen Masse verklebte, der Reaktionslösung entnommen. Dabei war noch freiwerdendes Schwefeltrioxid durch rauchende Dämpfe zu beobachten. Der SG wurde auf 285 % erhöht.

2.) Ein Film aus H-PEK SG 66 % der Dicke von 18  $\mu\text{m}$  (16-26  $\mu\text{m}$ ) und einer Masse von 0,23078 g wurde direkt und ohne Vorquellung mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan nachsulfoniert. Dafür wurde der Film für 10 Min. in eine flache Glasschale mit einer Lösung aus 50 mL Dichlormethan mit 3,5 mL Schwefeltrioxidlösung mit einer Massenkonzentration an Schwefeltrioxid von 6,77 % der Lösung eingelegt. Der SG blieb mit 64 % im Rahmen der Messgenauigkeit der TGA-Methode konstant.

3.) Ein Film aus H-PEK SG 66 % der Dicke von 18  $\mu\text{m}$  (15-30  $\mu\text{m}$ ) und einer Masse von 0,4213 g wurde mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan mit Vorquellung von 7 Min. in 20 mL Dichlormethan nachsulfoniert. Dann wurden 4,5 mL Schwefeltrioxidlösung mit einer Massenkonzentration an Schwefeltrioxid von 6,77 % in Dichlormethan zugegeben. Dabei erfolgte eine Gelbfärbung und Einrollen des Films. Nach 1 Min. wurde der Film der Reaktionslösung entnommen, um ein weiteres Verkleben des Films zu verhindern. Der SG (TGA) wurde auf 113 % erhöht. Der Film wurde unlöslich in Wasser von 80 °C und löste sich langsamer als das Ausgangsmaterial, aber vollständig in DMF.

4.) Ein Film aus H-PEK SG 66 % mit der Dicke von 18  $\mu\text{m}$  (15-30  $\mu\text{m}$ ) und einer Masse von 0,40500 g wurde mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan ohne Vorquellung in 20 mL Dichlormethan mit 4,5 mL Schwefeltrioxidlösung mit einer Massenkonzentration an Schwefeltrioxid von 6,77 % in Dichlormethan zugegeben. Dabei erfolgte eine Behandlung von 10 Min. unter mehrfachem Wenden in der Lösung. Ein Einrollen des Films konnte so vermieden werden. Der SG (TGA) wurde auf 85 % erhöht. Der Film wurde unlöslich in Wasser von 80 °C und löste sich langsamer als das Ausgangsmaterial, aber vollständig in DMF.

5.) 5,81 g H-PEK SG 66 % des getrockneten Ausgangspolymers wurden als Pulver mit 176,01 g Dichlormethan 60 Min. zur Vorquellung angeschlämmt. Danach wurden 3,478 g Schwefeltrioxidlösung mit einer Massenkonzentration an Schwefeltrioxid von 6,77 % in Dichlormethan zugegeben. Diese Suspension rührte zur vollständigen Reaktion 20 h unter Rühren nach. Das Produkt wurde abfiltriert und mit 100 mL Dichlormethan gewaschen. Da eine Extraktion im Soxhlet auf Grund der Quellung nicht möglich war, wurde das Material in 200 mL VE-Wasser erhitzt und heiß abgetrennt. Der SG (TGA) wurde auf 77 % erhöht. Das Pulver war weiterhin unlöslich in Wasser von 80 °C und löste sich langsamer als das Ausgangsmaterial, aber vollständig in DMF.

6.) Ein Film aus der mit heißem VE-Wasser gereinigten H-PEK SG 66 % der Dicke von 90  $\mu\text{m}$  (70-110  $\mu\text{m}$ ) und einer Masse von 1,45 g wurde mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan nach Vorquellung für 1 h in 300 mL Dichlormethan mit 10,0 mL Schwefeltrioxidlösung mit einer Massenkonzentration an Schwefeltrioxid von 6,77 % in Dichlormethan nachsulfoniert. Unter mehrfachem Wenden in der Lösung wurde ein Einrollen des Films vermieden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wog der Film 1,70 g. Der SG (TGA) blieb mit 67 % konstant. Der Film wurde schwer löslich in Wasser von 80 °C und löste sich langsamer als das Ausgangsmaterial vollständig in DMF. Die Nachvernetzung wurde im IR durch die Sulfonylbande bei 1250  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar. In der Impedanzmessung bei 80 °C war das Material als „recasted“ Film auf dem Vlies aus H-PPS mit 47 mS/cm deutlich schlechter als das Ausgangspolymer mit 151 mS/cm. Es waren aber durch die Nachbehandlung kaum noch Ausblutungen zu beobachten.

7.) Ein Film aus der mit heißem VE-Wasser gereinigten H-PEK SG 66 % der Dicke von 90  $\mu\text{m}$  (70-110  $\mu\text{m}$ ) und einer Masse von 1,44 g wurde mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan nach Vorquellung für 1 h in 330 g Dichlormethan mit 5,0 mL Schwefeltrioxidlösung mit einer Massenkonzentration an Schwefeltrioxid von 6,77 % in Dichlormethan nachsulfoniert. Unter mehrfachem Wenden in der Lösung wurde ein Einrollen des Films vermieden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wog der Film 1,37 g. Der SG (TGA) blieb mit 65 % konstant. Der Film wurde schwer löslich in Wasser von 80 °C und löste sich langsamer als das Ausgangsmaterial, aber vollständig in DMF. In der Impedanzmessung bei 80 °C war das Material mit 67 mS/cm deutlich schlechter als das Ausgangspolymer mit 151 mS/cm.

<sup>1</sup>H-NMR Signale (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, in ppm):

$\delta = 8,27$  (s, 2H),  $\delta = 7,87$  (t, 7H),  $\delta = 7,30$  (t, 4H),  $\delta = 7,16$  (d, 3H)

<sup>13</sup>C-NMR Signale (100 MHz, DMSO, in ppm):

$\delta = 193, 161, 159, 156, 139, 133, 132, 121, 119, 118$

<b>GPC Molekulargewichte:</b>	<b>M<sub>n</sub> [g/mol]</b>	<b>M<sub>w</sub> [g/mol]</b>	<b>U [-]</b>
0.) H-PEK SG 66 %	1,57 x 10 <sup>5</sup>	2,84 x 10 <sup>5</sup>	1,81
3.) H-PEK SG 113 %	1,58 x 10 <sup>5</sup>	2,93 x 10 <sup>5</sup>	1,86
4.) H-PEK SG 85 %	1,73 x 10 <sup>5</sup>	3,03 x 10 <sup>5</sup>	1,76
5.) H-PEK SG 77 %	1,70 x 10 <sup>5</sup>	3,25 x 10 <sup>5</sup>	1,91
<b>GPC Molekulargewichte:</b>	<b>M<sub>n</sub> [g/mol]</b>	<b>M<sub>w</sub> [g/mol]</b>	<b>U [-]</b>
0.) H-PEK SG 66 %	0,93 x 10 <sup>5</sup>	1,75 x 10 <sup>5</sup>	1,89
6.) H-PEK SG 67 %	1,06 x 10 <sup>5</sup>	2,26 x 10 <sup>5</sup>	2,14
7.) H-PEK SG 65 %	1,06 x 10 <sup>5</sup>	2,04 x 10 <sup>5</sup>	1,92

---

## 7 Literaturverzeichnis

Aufführung der verwendeten Literatur in der Reihenfolge ihrer Anwendung. Die Verweise auf Adressen im Internet können in Zukunft ungültig werden und liegen dem Autor in Kopie vor.

- 
- [1] Grove, W. R.: Phil. Mag., XIV, Feb. (1839) 127-130  
On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum
  - [2] Grove, W. R.: Phil. Mag., XXI, Dec. (1842) 417-420  
On a Gaseous Voltaic Battery;
  - [3] Bossel, U.: Kinzel, Göttingen (2000) 2-4 – ISBN 3-905592-06-1  
The birth of the Fuel Cell 1835 – 1845
  - [4] Storck, J.M.:  
California's Zero Emission Vehicle (ZEV) Legislation  
in: Kukuck, H.-A. (Hrsg.): StromDISKUSSION - Die Zukunft des  
Elektroautos; IZE Frankfurt (1996) 7-10
  - [5] Stimming U., Schmidt V. M., Biedermann P.:  
Polymermembran-Brennstoffzellen für Elektroantriebe in Fahrzeugen  
in: Kukuck, H.-A. (Hrsg.): StromDISKUSSION - Die Zukunft des  
Elektroautos; IZE Frankfurt (1996) 138-145
  - [6] Drescher I.: IAA 97, Deutsches Brennstoffzellen Forum  
[http://www.kfa-juelich.de/DBF/bz\\_2\\_97.htm#IAA](http://www.kfa-juelich.de/DBF/bz_2_97.htm#IAA) (1997)
  - [7] Flotow P. von, Steger U. (Hrsg.):  
Die Brennstoffzelle – Ende des Verbrennungsmotors?  
Haupt, Bern (2000) 27ff – ISBN 3-258-06138-6
  - [8] Zukunftstechnologie Brennstoffzelle  
Drucksache 14/1686 des Niedersächsischen Landtages –  
14. Wahlperiode (2000) 15f

- [9] Kloke, R.: Umweltbundesamt, Berlin Texte 33 (1999) 77ff – ISSN 0722-186X, Technische Optionen zur Verminderung der Verkehrsbelastung
- [10] Chedron, H., Herold F., Schneller A.:  
Technisch wichtige temperaturbeständige Polymere  
Chem. unserer Zeit 23, 6 (1989) 181-192
- [11] Berndt, D., Hrsg.: Varta AG, Spezial Report, Varta AG, Hannover; Juli (1998) 2; Nachdruck 11/2000, Die Entwicklung der Batterie
- [12] Schönbein, C.F.: Phil. Mag., (III) 14 (1839) 43ff  
On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances
- [13] Pötsch, W. R.: Lexikon berühmter Chemiker, VEB, Leipzig (1988) 180
- [14] Gajewski, W.: Spektrum der Wissenschaft, 07 (1995) 88-92  
Die Brennstoffzelle – ein wiederentdecktes Prinzip der Stromerzeugung
- [15] Ostwald, W.: von Veit & Comp., Leipzig, 39 (1896) 610-612, 685-695  
Elektrochemie - Ihre Geschichte und Lehre
- [16] Ostwald, W.: von Johann Ambrosius Barth (1910) 131-134  
Die Entwicklung der Elektrochemie
- [17] Der Brockhaus, F. A. Brockhaus, 8 Aufl., Wiesbaden (1998) 836  
Stichwort: „Siemens, Werner von“
- [18] Baier, W.: Standpunkte, Siemens AG, 6 (1993) 4-7  
Die Brennstoffzelle läuft sich warm
- [19] Tilmetz, W., Homburg G., Dietrich G.:  
Polymermembran-Brennstoffzellen-Systeme,  
Ledjeff, K. (Hrsg.): Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung,  
C.F. Müller Verlag, Heidelberg (1995) 121-136

- [20] Kordesch, K. V., De Oliveira J. C. T. in:  
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,  
Wiley-VCH, Weinheim; Sixth Ed. On CD (1998), Fuel Cells
- [21] Drenckhahn, W., Hassmann K.:  
Energiewirtschaftliche Tagesfragen 43, 6 (1993) 382-389  
Brennstoffzellen als Energiewandler
- [22] Microsoft® Encarta® 97 Enzyklopädie. © (1993-1996) Microsoft Corporation  
Stichwort: „Brennstoffzelle“
- [23] Atkins, P. W.: Physikalische Chemie,  
VCH, Weinheim, 2. Aufl. (1990) 824 – ISBN 3-527-25913-9
- [24] Löhberg, R.: Standpunkte, Siemens AG, 6 (1993) 8f  
Hohe Erwartungen an die elektrochemischen Energiewandler
- [25] Kordesch, K., Simader, G.: Fuel cells and their applications,  
VCH, Weinheim (1996) 45ff – ISBN 3527285792  
Thermodynamic Efficiency
- [26] Bettmann, D., Drenckhahn W., Reiter K.:  
Power Journal, 2 (1993) 47-51  
Blockheizkraftwerke – vom Gasmotor bis zur Brennstoffzelle
- [27] Ledjeff, K.: Brennstoffzellen – Ein Überblick, in:  
Ledjeff, K. (Hrsg.): Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung,  
C.F. Müller Verlag, Heidelberg (1995) 25-44
- [28] Fachreport Brennstoffzelle; Bewag AG; Stand: März 2001
- [29] Friedrich, K.; Nachr. Chem. Tech. Lab., 48 (2000) 1211-1217
- [30] Jacobi, M.: Chemical & Engineering News,  
<http://acsinfo.acs.org/cen/052598notw.html> (1998)

- [31] Information beim Deutschen Brennstoffzellen Forum von Garche, J. (ml),  
[http://www.kfa-juelich.de/DBF/bz\\_2\\_97.htm#inhalt](http://www.kfa-juelich.de/DBF/bz_2_97.htm#inhalt) (1997)
- [32] Vesper, A.: Forschen in Jülich (1998) 22-25  
Kraftpaket mit feinem Geschmack
- [33] Wilhelm, A.: Daimler Benz Umweltbericht (1997) 43-45  
Wir können vom Erdöl wegkommen
- [34] Presseinformation 19970707 der Daimler Benz AG (1997)  
Vom Dieselantrieb zur Brennstoffzelle, 4
- [35] Jörissen, L., et al.; in Zukunftstechnologie Brennstoffzelle.  
Forschungsverbund Sonnenenergie (2000) 32-9
- [36] Schauermann, S., et al. ;  
Angew. Chem., Vol. 114, 14 (2002) 2532-35
- [37] Friedrich, K., Wallner, W. , Chemelli, R. ; Brennstoffzellen-  
Informationssystem BIS von der Projektgruppe e2i ist eine Einrichtung der  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik an der Technischen  
Universität Graz.; <http://an.e2i.at/bis/typen/dmfc/dmfc.html> (1999)
- [38] Zhou, S., Schultz, T., Peglow, M., Sundmacher, K.:  
Phys. Chem. Phys., No. 3 (2001) 347-355
- [39] Waidhas, M.: Methanol-Brennstoffzellen, 137-156 in:  
Ledjeff, K. (Hrsg.): Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung,  
C.F. Müller Verlag, Heidelberg (1995)
- [40] Ledjeff-Hey, K., Mahlendorf, F., Roes, J. (Hrsg.): Brennstoffzellen  
C.F. Müller, 2. Aufl. (2000) 21f – ISBN 3-7880-7629-1
- [41] Schultz, T., Zhou, S., Sundmacher, K.:  
Chem. Eng. Technol. 24, 12 (2001) 1223-1233  
Current Status of and Recent Development in the Direct Methanol Fuel Cell

- [42] Scherer, G. G., et al.: Patent US 5,656,386 (12.08.1997)
- [43] Walker, M., et al.: J. Appl. Polym. Sci., Vol. 74. (1999) 67-73
- [44] Kreuer, K.D., et al.: Electrochim. Acta, Vol. 43, 10-11 (1998) 1281-1288  
Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids
- [45] Kreuer, K. D.: Solid State Ionics, 97 (1997) 1-15
- [46] Narayanan, S.R.: Hrsg. von Courtesy Associates,  
Fuel Cell Seminar, Washington D.C (1996)  
Recent advances in high performance Direct Methanol Fuel Cells
- [47] Kerres, J., Ullrich, A., Meier, F., Häring, T.:  
Solid State Ionics 125 (1999) 243-249.
- [48] Haile, S.M., et al.: Nature, Vol. 140 (2001) 910-2
- [49] Norby, T.: Nature, Vol. 140 (2001) 877f
- [50] Versuchsbeschreibung, Fakultät für Chemie überarbeitet am 19.06.1998:  
<http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/fc/v02.htm>
- [51] Simpson, S.F., et al.: The effect of operation and design parameters on the  
performance of the Direct Methanol Fuel Cell, in 1996 Fuel Cell Seminar,  
Hrsg. von Courtesy Associates, Washington D.C. (1996)
- [52] Kordesch, K., Simader G.: Fuel cells and their applications,  
VCH, Weinheim (1996) 266-269
- [53] Ivers-Tiffée, E.: Vorlesung Brennstoffzellen;  
IWE Karlsruhe, Folie 12, 07/98 (1998) 67
- [54] Büchi, F.: Wasserstoff, Spektrum der Wissenschaft; Juli (2001) 48-51
- [55] Koschany, A.: NovArs GmbH Ges. zur Entwicklung neuer Technologien  
Produktbeschreibung im Internet; <http://www.novars.de/wasserst.html>



- [56] Falbe J., Regitz M. (Hrsg.): Stichwort: „Methanol“  
Römpf Chemie Lexikon Georg Thieme Verlag, 9. Aufl., Stuttgart (1995)
- [57] Bradley, M.J. (Hrsg.): Northeast Advanced Vehicle Consortium; November  
(2000) 55f; Future Wheels
- [58] Sicherheitsdatenblatt für Methanol  
von METHANEX Europe s.a.; Belgien 04/2001
- [59] Handbook of Environmental Degradation (1992) 238
- [60] Firmeninformation von METHANEX vom 27.06.2000 auf:  
[www.methanex.com/fuelcells](http://www.methanex.com/fuelcells)
- [61] Schmitchen, U. (Hrsg.): Wasserstoff-Spiegel, 6 (2000) 4
- [62] California fuel cell partnership; <http://fuelcellpartnership.org/methanol.html>
- [63] Aus der Reihe Mineralölforum zum Thema  
Kraftstoffe der Zukunft des Mineralölwirtschaftsverbandes,  
Hamburg, Januar (2000) 24
- [64] Paul, D.: Chem. unserer Zeit, 32, 4 (1998) 1  
Polymermembranen für die Stofftrennung
- [65] Falbe, J., Regitz M. (Hrsg.):  
Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, 9. Aufl., Stuttgart (1995)  
Stichwort: Membranen
- [66] Saechtling, H.: Kunststoff Taschenbuch,  
Carl Hanser Verlag, München 24. Aufl. (1989) 478 – ISBN 3446-15385-3  
Thermogravimetrie
- [67] Internetportal vom GEHR Kunststoffwerk, Mannheim:  
<http://www.gehr.de/chpsud.htm>
- [68] Rauschert GmbH & Co KG in Steinbach <http://www.rauschert.de/gtk22.htm>

- [69] Parker, D.:  
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,  
Polymers, High Temperature, PEK/PEEK, Vol. A 21 (1992) 449-472
- [70] Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.):  
Römpf Chemie Lexikon, – Version 1.3,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1997) Stichwort: „Polyetherketon“
- [71] Vollhardt, K. P. C.: Organische Chemie, VCH, Weinheim (1990) 1136ff
- [72] Autorenkollektiv: Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin,  
18 Aufl. (1990) 323-329, Sulfonierung
- [73] Vollhardt, K. P. C.: Organische Chemie, VCH, Weinheim (1990) 899f, 955
- [74] Beyer, H., Walter, W.:  
S. Hirzel; Stuttgart, 21. Aufl. (1988) 493 – ISBN 3-7776-0438-0
- [75] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,  
Preparation of Ion Exchange Membranes, Vol. A 16 (1992) 226-228, 260
- [76] Kerres, J., Zhang, W., Cui, W.:  
J. Appl. Polym. Sci., Vol. 36 (1998) 1441-1448
- [77] Kerres, J., Cui, W., Junginger, M.:  
J. Membr. Sci., 139 (1998) 227-241
- [78] Wendt, H., Götz, M.: Chem. unserer Zeit, 31, 6 (1997) 301-309  
Brennstoffzellentechnik
- [79] Barrow, G. M.: Physikalische Chemie,  
Bohmann Verlag, 6. Aufl., Wien, (1984) 286f
- [80] Wedler, G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie  
VCH Weinheim 3. Aufl. (1987) 194ff – ISBN 3-527-26702-6
- [81] Kreuer, K.D.: Chem. Mater., 8 (1996) 610-641

- [82] Freger, V., et al.: J. Membr. Sci. 160 (1999) 213-224, Diffusion of Water and Ethanol in Ion-Exchange Membranes: Limits of the Geometric Approach
- [83] Tuckerman, M. E., Marx, D., Parinello, M.: Nature, London, 417 (2002) 925-929; The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solutions
- [84] Clauß, J.: internes Papier der Hoechst AG, Frankfurt (1995)  
Characterisation of Sulfonated PEEKK
- [85] Carretta, N., Tricoli, V.; Picchioni, F.: J. Membr. Sci. 166 (2000) 189-197
- [86] Savadogo, O.: J. New Mater. Electrochem. Syst., 1 (1998) 47-66  
Emerging membranes for electrochemical systems
- [87] Eismann, G.A.: J. Power Sources, 29 (1990) 389-398  
The Application of Dow Chemical's perfluorinated membranes in proton exchange membrane fuel cells
- [88] Yoshida, N., et al.: Electrochim. Acta, Vol. 43, 24 (1998) 3749-3754
- [89] Brack, H.P., et al.: J. Mat. Chem., 10 (2000) 1795ff
- [90] Dyck, A., Guth, T.: Patent DE 199 09 028 A1 (07.09.2000)
- [91] Hodgdon, R. B., Mass, S.: Patent US 4,110,265 (29.08.1978)
- [92] Helmer-Metzmann, F., et al.: Patent DE 195 27 435 (30.01.1997)
- [93] Hrsg.: Wirtschaftsförderung Region Stuttgart GmbH, Stuttgart  
Beschreibung der Firma FuMA-Tech; Juli (2001) 78-79
- [94] Internetseiten der Firma DAIS ANALYTIC Inc.: <http://dais.net>
- [95] Synowietz, C., Schäfer K.: Chemiker Kalender, 3. Aufl., Berlin (1984)
- [96] Kim, K.-J., Fane, A.: J. Membr. Sci., 88 (1994) 103-114

- [97] Schossig-Tiedemann, M.:  
Präparationsverfahren und Untersuchungen von synthetischen Membranen  
mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop,  
Beitr. Elektronenmikroskop. Direkttabb. Oberfl. 27 (1994) 209-219
- [98] Scholles, C.; Betriebsanleitung einer automatisierten Druckanstiegsanlage  
bei der GKSS Geesthacht für die Messungen von Membranen mit  
einzelnen Gasen und Dämpfen (1998) 1-8
- [99] Schonert, M.: Diplomarbeit GKSS, GKSS 99/E/31 (1999)
- [100] Ballhorn, M.: Dissertation, Aachen (2000) 31
- [101] Mijovic, J., Bellucci, F.: TRIP; Vol.4, No. 3 March (1996) 74-81
- [102] Padberg, C.: Diplomarbeit, FH Rüsselsheim (1998) 12-38  
Aufbau und Inbetriebnahme eines Impedanzmessplatzes für  
protonenleitende Membranen
- [103] Holze, R.: Teubner, Stuttgart, ISBN 3-519-003614-2 (2001) 265f  
Elektrochemisches Praktikum
- [104] Schulte, B., Gülzow E.: Zeichnung und Bild des DMFC Teststand „Process“;  
DLR Stuttgart; Institut für Technische Thermodynamik (2001)
- [105] Saechtling, H: Kunststoff Taschenbuch, 24 (1989) 335f
- [106] Gmelin, Syst.-Nr. 9, S, Tl. A (1942–1953) 320-484  
Gmelin Handbuch der Anorg. Chem., 8.Aufl.; Ergänzungsband 3; Syst.-  
Nr. 9, Springer Berlin (1980) 266-279
- [107] CD Römpp Chemie Lexikon V. 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme  
Verlag (1995), Stichwort: Schwefeltrioxid
- [108] Nickless G.: Inorg. Sulphur Chemistry, Elsevier Amsterdam (1968) 388-404
- [109] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,  
Vol. A 25; VCH, Weinheim, Aufl. 5 (1994) 697-700

- [110] Beck, H. N.: J. Appl. Polym. Sci., Vol. 45 (1992) 1361-1366
- [111] Helmer-Metzmann, F., et al.: EP 0574791 A2 (1993)
- [112] James, T., et al.: Patent US 3,354,129 (27.11.1963)  
Production of Polymers from aromatic compounds; Example XII
- [113] Ostlinninger, E., Idel, K.: Patent DE 32 15 259 A1 (23.04.1982)
- [114] Ostlinninger, E., et al.: Patent DE 32 05 995 A1 (19.02.1982)
- [115] Futaki, S., et al.: J. Chem. Soc. Perkin Trans (1990) 1739-1744
- [116] Kucera, F., Jancar, J.:  
Polymer Engineering and Science, Vol. 38, No. 5 (1998) 783-791
- [117] Albrecht, W.: GKSS *Hausinterne Studie* (1992), 1-14  
Polysulfon- bzw. funktionalisierte Polysulfonmembran
- [118] RADEL<sup>®</sup> Resins Engineering Data; Amoco Firmenschrift; 2-Structure, 45-  
phy. Data
- [119] Lufrano, F., Squadrito, G., Passalacqua, E.:  
J. Appl. Polym. Sci., 77 (2000) 1250-1257
- [120] Vollhart, K. P. C.: Organische Chemie, VCH, Weinheim (1990) 928-937
- [121] Autorenkollektiv: Organikum, VEB, 13. Aufl., Berlin (1974) 328ff
- [122] Brandrup, I. (Hrsg.):  
Polymer Handbook 2. Aufl. (1963) IV-253– ISBN 0471098043
- [123] US Patent 4,413,100 (1983), Albany International Corp. N.Y.
- [124] Gillespie, R. J., Robinson, E. A.: Can. J. Chem., Vol. 39 (1961) 2189-2199
- [125] Gilbert, E. E.: Sulfonation and Related Reactions; Interscience Publishers,  
New York (1965), 62f

- 
- [126] Gmelin, Syst.-Nr. 9, S, Tl. A (1953) 413-16; Erg.-Bd. 3 (1980) 268-325
- [127] Elgert, K.-F.: Ullmann's Enzyklopädie der chemischen Industrie, Bestimmung der Molmasse, 4. Aufl., Band 15 (1978) 382-396
- [128] Vollmert, B.: Ullmann, Enzyklopädie der chemischen Industrie, Kunststoffe, Einführung, 4 Aufl., Band 15 (1978) 208-212
- [129] Broecker, H.C.: Script der Vorlesung Makromolekulare Chemie 1 Universität-GH Paderborn (1988) 18-22
- [130] Lechner, M. D., Gehrke, K.: Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [131] Tieke, B.: VCH Weinheim (1997) 222, 261f – ISBN 3-527-29364
- [132] Barbie, B., et al.: J. Power Sources 74 (1998) 8-16
- [133] Schmidt, M., Schmidtbauer, H.: Chem. Ber., 95, (1962) 47f
- [134] Carey F., Sundberg R. J.: Organische Chemie, VCH, Weinheim (1995), 535, 1430ff
- [135] Noshay, A., Robeson, L. M.: J. Appl. Polym. Sci., 20 (1976) 1885-1903
- [136] Benavente, J., et al.: Sulfonated poly(ether ether sulfones) Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy J. Membr. Sci., 175 (2000) 43-52
- [137] Schulze, G., Simon J.: Jander - Jahr - Maßanalyse Walter de Gruyter, Berlin (1986) 4, 278 – ISBN 3-11-0088705-0;
- [138] Jander, G., Blasius, E.: S. Hirzel Verlag, 12 Aufl. (1987) 292 – ISBN 3-7776-0433-X Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum
- [139] Stadler Research Lab. Inc., The Stadler Handbook of infrared spectra (1978)

- [140] Hesse, M., Meier, H., Zeeh B.: Spektroskopische Methoden der organischen Chemie, Thieme, 5. Aufl., Stuttgart (1995) 29-64
- [141] Pouchert, C. J.: The Aldrich library of infrared spectra, Aldrich -XXIII (1975)
- [142] Günzler, H., Heise, H.M.: IR – Spektroskopie – eine Einführung, VCH - Verlagsgesellschaft, Weinheim 3. Auflage (1996) 80
- [143] Sokrates, G.: Infrared Characteristic Group Frequencies, Wiley & Sons, Chichester, 2. Auflage (1994) 124ff, 208ff
- [144] Lindberg, B. J.: Acta Chem. Scand., Vol. 21, 3 (1967) 841, 842
- [145] Cui, W., Kerres, J., Eigenberger, G.:  
Sep. Purif. Technol., Vol. 14, Issue 1-3 (1998) 145-154
- [146] Nisshinbo Industries, Inc.: Patent US 6,348,279 (12.08.2001)  
Polymeric Electrolyte Fuel Cell Having A Roughened Surface
- [147] Biegert, H., et al.: Patent DE 199 26 353 A1 (10.06.1999)  
PCT-Patent WO 00/77873 A1 (21.12.2000)
- [148] Peled, E., Livshits, V., Duvdevani, T.: Poster on El. chem. Soc. 52<sup>nd</sup> Annual meeting from 02-07.09. (2001) at the 04.09.2001 Abs. 332  
High power Direct Ethylene Glycol Fuel Cell based on nanoporous proton-conducting membrane
- [149] Ulbrich, D. et al.; Polymeric Materials '98; Processing - Application – Recycling; Merseburg, September 23 – 25, Germany (1998) P 48  
Self-assembly of Sulfonated Poly(para-phenylene)s
- [150] Ballhorn, M.: Dissertation Aachen (2000) 26f
- [151] Kerres, J., Zhang, W., Tang C.-M.: Patent DE 100 24 576 A1 (19.05.2000)
- [152] Kreuer, K.D.: J. Membr. Sci., 185 (2001) 29-39

- [153] Kreuer, K.D., et al.: Patent Einreichung DE 196 32 285 A1 (09.08.1996) für Magnet Motors GmbH; zurückgezogen
- [154] Haufe, S., Stimming, U.: J. Membr. Sci., 185 (2001) 95-103  
Proton Conducting Membranes based on Electrolyte filled microporous matrices.
- [155] Montoneri, E., Modica, G., Giuffré, L.:  
Intern. J. Polymeric Mater., Vol. 11 (1987) 263-279
- [156] Montoneri, E.: J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 280-287
- [157] Guo, Q., Pintauro, P., Tang, H., Connor, S.:  
J. Membr. Sci., 154 (1999) 175-181; Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes
- [158] Hollemann, A. F., Wiberg, E.: Walter de Gruyter, Berlin 33 Ed., 100 Aufl. (1985) 467 – ISBN 3-11-007511-3; Wasserstoffperoxid Thermolyse
- [159] Yen, et al.: Patent US 5,795,496 (18.08.1998)
- [160] Bauer, F., Schubert, T., Willert-Porada, M.: Poster Universität Bayreuth  
Projektposter zum DFG-SPP 1060 (2001)
- [161] E-TEK, Inc. Catalogue; Ma (1999) 8  
Gas Diffusion Electrodes and Catalyst Materials
- [162] Kordesch, K., Simader, G.: Fuel cells and their applications,  
VCH, Weinheim (1996) 27ff – ISBN 3-527-28579-2;  
Some electrode kinetic aspects
- [163] Larminie, J., Dicks, A.: in Fuel Cell Systems Explained  
Wiley & Sons (2001) 25 – ISBN: 0-471-49026-1
- [164] Schulte B.: DLR-Versuchsprotokoll - Membrantesten in der DMFC (2001)