

Herstellung und Modifizierung von Polymerelektrolyt-Membranen für die HT-PEM-Brennstoffzelle

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Rouven Scheffler

geboren am 04.05.1979 in Hannover

2009

Referent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Korreferent: Prof. Dr. Michael Wark

Tag der Promotion: 06.07.2009

Veröffentlichungen über den Inhalt der Arbeit sind nur mit schriftlicher Genehmigung der Volkswagen AG zugelassen.

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Zusammenfassung

Das System Polybenzimidazol/Phosphorsäure ist ein hoffnungsvoller Kandidat für den Einsatz als Membran in Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen (HT-PEMFC). Die HT-PEMFC führt im Vergleich zur Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (NT-PEMFC) mit perfluorierten Ionomeren wie Nafion[®] zu einem vereinfachten Brennstoffzellensystem. Herkömmliche Polybenzimidazol-Membranen haben jedoch einige Nachteile. Einerseits ist die Herstellung der so genannten „post-doped“-Membranen aufwändig. Sie umfasst das Lösen des Polymers Polybenzimidazol (PBI) in einem organischen Lösungsmittel, Ausziehen der Lösung, Verdampfen des Lösungsmittels und anschließendes Beladen der Membran mit dem Elektrolyten Phosphorsäure. Hohe Leistungsdichten werden nur durch sehr hohe Phosphorsäurebeladungen erzielt, was zu mechanisch labilen Membranen führt. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Ansätze zur Verbesserung der Eigenschaften von Polybenzimidazol-Membranen verfolgt. Zunächst wurden auf den Oberflächen von „post-doped“-Membranen durch plasmachemische Behandlungen funktionelle Gruppen erzeugt, die eine verbesserte Anbindung an die Elektrode gewährleisten. Der Einfluss der Oberflächenmodifizierungen wurde bei verschiedenen Säurebeladungen untersucht. Bei niedriger Säurebeladung (72 %) ist durch einige Oberflächenmodifikationen eine deutliche Verbesserung der Leistungsdichte von bis zu 164 % gegenüber unmodifizierten PBI-Membranen festzustellen. In diesem Fall wurde eine hohe Anzahl an Säuregruppen aufgebracht. Bei mittlerer Säurebeladung (78 %) beträgt der maximale Zuwachs der Leistungsdichte nur noch 38 %. Insgesamt wird durch eine zunehmende Säurebeladung der Einfluss der Oberflächenmodifikationen geringer.

Im zweiten Teil wird eine neuartige Herstellung für HT-PEMs vorgestellt. Dabei wird das Polybenzimidazolderivat ABPBI in einer Mischung aus Polyphosphorsäure und Phosphorsäure gelöst und anschließend mit einem Filmziehrakel auf eine Glasplatte aufgetragen. Durch kurzes Eintauchen in ein Fällungsbad mit Wasser entsteht schlagartig eine selbsttragende Membran. Die so hergestellten ABPBI-Membranen wurden mit den o. g. PBI-Membranen verglichen. Sie zeigen bei Temperaturen zwischen 40 °C bis 160 °C durchweg bessere Protonenleitfähigkeiten, wobei gerade bei Temperaturen unterhalb von 100 °C deutliche Zuwächse auftreten. Die Leistungsdichten im potentiostatischen Betrieb bei einer Spannung von 0,6 V und einem Druck von 2,5 bar liegen bei 160 °C auf einem Niveau von ungefähr 0,47 W/cm². Bei 40 °C liegt die Leistungsdichte bei Brennstoffzellen mit ABPBI bei 0,05 W/cm² gegenüber 0,015 W/cm² bei Einsatz von PBI-Membranen. Nachteil der ABPBI-Membranen ist die Degradation im Prüfstandsbetrieb. Durch Modifikationen der ABPBI-Membranen konnte die Stabilität jedoch erhöht werden, so dass im Temperaturzyklusbetrieb (abwechselnder Betrieb bei 40 °C und 160 °C) eine Betriebsdauer von über 1000 Stunden dargestellt werden konnte.

Schlagwörter: PEM, Brennstoffzelle, Polybenzimidazol, Plasma, Membran

Abstract

The system polybenzimidazole/phosphoric acid is a hopeful candidate for application in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC). In comparison to low temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (NT-PEMFC) with perfluorinated ionomers like Nafion[®], the HT-PEMFC lead to an overall simplified fuel cell system. However, conventional polybenzimidazole membranes have some disadvantages. At first the fabrication of these membranes is quite complex containing solving the polymer polybenzimidazole (PBI) in an organic solvent, casting the solution with a doctor blade, evaporating the solvent and finally doping the membrane with the electrolyte phosphoric acid. In order to obtain high power densities a high doping level with the electrolyte phosphoric acid is required, which causes weak mechanical properties. In this work two approaches has been made to improve the properties of the polybenzimidazole membranes. First, functional groups were applied on the surface of the post-doped polybenzimidazole membranes by plasma treatments in order to achieve an improved electrolytic connection between the membrane and the electrode. The effects of surface modifications are analyzed at different doping levels. At the lowest doping level (72 %) a large enhancement in power density up to 164 % is achieved compared to an unmodified membrane. This result was obtained with a modified membrane with a high number of acidic groups applied on the surface. At medium doping level (78 %) the improvement in power densities is much less but up to 38 % enhancement can be achieved. In summary the influence of surface treatment loses importance with increasing doping level.

In the second part of this work a completely new fabrication method for high temperature polymer electrolyte membranes (HT-PEMs) is presented. Thereby the polybenzimidazole derivate ABPBI is solved in a blend of polyphosphoric acid and phosphoric acid following by casting the polymer solution on a glass plate. Finally the film is immersed in a water bath whereas a prompt drop out happens resulting in a self-supporting membrane. These fabricated membranes were compared with the post doped PBI membranes mentioned above. Improved proton conductivities of the ABPBI membranes are measured at temperatures from 40 °C to 160 °C whereas especially below 100 °C a huge increase is attained. In fuel cell tests at a temperature of 160 °C the different membranes obtain comparable power densities of about 0.47 W/cm² at a potentiostatic mode at 0.6 V and a pressure of 2.5 bar. At a temperature of 40 °C the ABPBI membrane shows an improved power density of 0.05 W/cm² compared to PBI membrane with 0.015 W/cm². At first a disadvantage of the ABPBI membranes was the degradation in fuel cell tests. However, modifying ABPBI membranes lead to an operating time of more than 1000 hours in temperature cycling test mode (alternate operation at 40 °C and 160 °C).

Keywords: PEM, fuel cell, polybenzimidazole, plasma, membrane

Danksagung

Diese Dissertation entstand in der Abteilung Brennstoffzellenforschung (K-EFAB/B) der Volkswagen AG am Standort Isenbüttel.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Jürgen Caro und Herrn Professor Dr. Michael Wark für das außerordentliche Engagement und die unkomplizierten Problemlösungen bei der universitären Betreuung seitens der Leibniz Universität Hannover. Auch Herrn Professor Dr. Hitzmann danke ich für das Interesse an dieser Arbeit.

Meinen Vorgesetzten Herrn Dr. Huslage und Herrn Dr. Seyfried möchte ich für die Möglichkeit danken, meine Dissertation bei der Volkswagen AG anfertigen zu können. Meinem Betreuer bei der Volkswagen AG Dr. Gerold Hübner möchte ich für den fachkundigen Beistand und die stets konstruktiven Gespräche danken. Für die gute Zusammenarbeit im Bereich der Membranentwicklung gilt mein besonderer Dank Dr. Ulrich Mähr. Für die Hilfestellung bei impedanzspektroskopischen Fragen bedanke ich mich ferner bei Dr. Andreas Huth. Für die stets gute Arbeitsatmosphäre und die vielen fachlichen Diskussionen möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Mirko Herrmann und Oliver Gröger bedanken und natürlich auch bei allen anderen Kollegen in der Abteilung K-EFAB, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Frank Steinbach möchte ich mich für die Hilfe bei Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop bedanken. Auch allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Caro am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie möchte ich für ihre Hilfe danken.

Ferner bedanke ich mich bei meiner Freundin Stefanie für die Rücksichtnahme und die Unterstützung in dieser arbeitsintensiven Zeit.

Meinen Studienkollegen Arne Bluma, Alain Graf und Florian Taft danke ich dafür, dass die Studienzeit nicht nur aus Lernen und Prüfungen bestand sondern auch aus vielen spaßigen Aktivitäten.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie für ihre finanzielle und moralische Unterstützung während meines gesamten Studiums und der Promotionszeit bedanken.

Rouven Scheffler

"Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert [...], dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muss. Denken wir nur, wie [...] sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! Kein Rauch, kein Ruß, keine Dampfmaschine, ja kein Feuer mehr..."

Wilhelm Ostwald, Direktor des ersten Lehrstuhls für physikalische Chemie in Leipzig im Jahre 1894

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	5
2.1 Die Brennstoffzelle.....	5
2.1.1 Historische Entwicklung	5
2.1.2 Allgemeine Funktionsweise.....	6
2.1.3 PEM-Brennstoffzellen	8
2.2 Thermodynamische und kinetische Grundlagen.....	11
2.2.1 Mechanismus der Anodenreaktion.....	12
2.2.2 Mechanismus der Kathodenreaktion.....	12
2.2.3 Reversible Zellspannung.....	13
2.2.4 Thermodynamischer Wirkungsgrad.....	14
2.2.5 Strom-Spannungs-Kennlinie	16
2.3 Polymerelektrolyt-Membranen	17
2.3.1 Sulfonierte Polymerelektrolyt-Membranen.....	18
2.3.2 Membranen aus Polybenzimidazolen.....	20
2.4 Oberflächenveränderung durch Plasmaprozesse	26
2.4.1 Grundlagen der Plasmaphysik	26
2.4.2 Niederdruckplasma	27
2.4.3 Oberflächenfunktionalisierung von PBI-Membranen	28
3 Experimentelles	30
3.1 Analytische Methoden.....	30
3.1.1 Prüfstandsbetrieb.....	30
3.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	34
3.1.3 Kontaktwinkelmessungen	39
3.1.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	41
3.1.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	43
3.1.6 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	44
3.1.7 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	45
3.1.8 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	47
3.2 Funktionalisierung von PBI-Membranen mittels Plasma.....	48
3.2.1 Sauerstoffplasma.....	50

3.2.2 Schwefeldioxidplasma.....	50
3.2.3 Aufbringung von phosphorsauren Gruppen.....	51
3.2.4 Plasmapolymerisation von Allylamin	51
3.3 Säurebeladung der PBI-Membranen.....	52
3.4 Herstellung von Polymerlösungen.....	53
3.5 Auftragen der Polymerlösungen	54
4 Ergebnisse und Diskussion.....	55
4.1 Oberflächenfunktionalisierung von PBI-Membranen	55
4.1.1 Unbehandelte Folien.....	55
4.1.2 Sauerstoffplasma	57
4.1.3 Schwefeldioxidplasma.....	61
4.1.4 Aufbringung von Phosphonsäuregruppen	65
4.1.5 Plasmapolymerisation von Allylamin	71
4.2 Modifizierte PBI-Membranen im Brennstoffzellenbetrieb.....	72
4.3 Herstellungsprozesse von Polybenzimidazol-Membranen.....	80
4.3.1 ABPBI-Polymerlösungen.....	81
4.3.2 Herstellung von ABPBI-Membranen.....	84
4.3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA) von PBI- und ABPBI-Membranen.....	89
4.4 ABPBI-Membranen im Brennstoffzellenbetrieb	92
4.4.1 Parametereinstellung für ABPBI-Membranen.....	92
4.4.2 Einfluss der Verweilzeit im Wasserbad.....	94
4.4.3 Membranwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur	100
4.4.4 Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien von Brennstoffzellen mit PBI- und ABPBI-Membranen	103
4.4.5 Polybenzimidazol-Membranen im Temperaturzyklusbetrieb.....	104
4.4.6 Membranherstellung auf einer Beschichtungsanlage	110
4.5 Erhöhung der Stabilität von ABPBI-Membranen	113
4.5.1 Vernetzung mit Butandiol-1,4-diglycidylether (BDDGE).....	113
4.5.2 ABPBI-Membranen mit Vinylphosphonsäure (VPA)	119
5 Zusammenfassung und Ausblick	127
Anhang	132
A Literaturverzeichnis.....	132
B Abkürzungen und Formelzeichen	137
C Abbildungsverzeichnis	142

D Tabellenverzeichnis	148
E Publikationen.....	149
F Lebenslauf	150
G Eidesstattliche Erklärung.....	151

1 Einleitung

Die Weltbevölkerung wächst mit zunehmender Geschwindigkeit. In der neuen Hochrechnung der Vereinten Nationen (mittlere Variante, es wird von 2,1 Kindern pro Frau ausgegangen) steigt die Weltbevölkerung bis zum Jahre 2050 auf 9,2 Milliarden Menschen an.^[1] Zusätzlich wird der Wunsch nach Mobilität und Komfort immer größer. Der Energiebedarf der Menschheit wächst somit zunehmend. Infolge ihres fortgesetzt starken Wirtschaftswachstums sind insbesondere die Schwellenländer China und Indien zu nennen. Diese beiden Länder werden über die Hälfte des Anstiegs des weltweiten Primärenergieverbrauchs zwischen 2006 und 2030 auf sich vereinen.^[2] Der ansteigende Energiebedarf steht im Widerspruch zu dem abnehmenden Vorrat an leicht zu fördernden fossilen Brennstoffen, aus denen aktuell etwa 90 % des Energiebedarfs gedeckt werden.^[3] Ein weiteres Problem der fossilen Brennstoffe ist die durch ihre Verbrennung resultierende CO₂-Emission, die zum Treibhauseffekt beiträgt und so zu einer globalen Erderwärmung führt. Um der Umweltbelastung entgegenzuwirken, ist ein Umdenken im Umgang mit Energie und deren Gewinnung dringend erforderlich.

Zur Reduzierung der Umweltbelastung im Bereich Mobilität arbeitet die Automobilbranche seit Jahren an sparsameren Motoren, die durch einen effizienteren Verbrennungsvorgang einen verminderten Benzinverbrauch erzielen. Dieser Weg allein wird die Mobilität in den nächsten Jahrzehnten aber nicht sicherstellen. Um die Abhängigkeit vom Rohölmarkt zu reduzieren, wird an der Herstellung alternativer Kohlenwasserstoffe wie z. B. Bioethanol und deren Einsatz im Automobil gearbeitet. Die CO₂-Bilanz dieser Kraftstoffe ist gegenüber fossilen Brennstoffen im Vorteil. Aufgrund des begrenzten biologischen Potentials können diese Kraftstoffe aber eine großflächige Versorgung nicht gewährleisten. Der erfolgversprechendste Weg zur Lösung der Umweltproblematik im Bereich der Automobilindustrie ist die Elektrifizierung des Antriebstrangs. Hybridfahrzeuge bieten schon heute als Übergangslösung eine partielle Elektrifizierung, wodurch speziell im Stadtverkehr die Vorteile des elektrischen Antriebs zur Einsparung von Benzin führen.

Ein noch viel versprechender Schritt ist es, den Antrieb vollständig durch einen Elektromotor darzustellen. Als Energieträger kommt sowohl die Batterie als auch die Brennstoffzelle in Frage. Der Nachteil der Batterie ist die geringe gravimetrische Leitungsdichte, die zu kleinen Reichweiten führt. Brennstoffzellen haben eine höhere Leistungsdichte und bieten so in Kombination mit einem Elektromotor die Möglichkeit, den Verbrennungsmotor abzulösen. Das System hat Vorteile im Hinblick auf den Wirkungsgrad und die anfallenden Schadstoffemissionen. Beim Einsatz von regenerativ erzeugtem Wasserstoff als Brennstoff fällt innerhalb der gesamten Energiekette kein Kohlenstoffdioxid an. Zusätzlich fallen bei der Verbren-

nung von fossilen Energieträgern die Nebenprodukte Feinstaub, schwefelhaltige Verbindungen, kurzkettige Kohlenwasserstoffe und Stickoxide an, die bei einer Brennstoffzelle nicht entstehen. Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe und die Stickoxide tragen im Sommer zur Entstehung von Ozon in Bodennähe bei, was gerade in Großstädten mit hohem Verkehrsaufkommen zu einem wachsenden Problem wird.

In Brennstoffzellen wird die chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt, ohne den Umweg über die Wärmeerzeugung durch Verbrennung einzuschlagen. Daher ist die Energiegewinnung einer Brennstoffzelle nicht dem Carnot-Wirkungsgrad unterworfen und der maximale theoretische Wirkungsgrad liegt bei 95 %. Die vielen Vorteile von Brennstoffzellen haben dazu geführt, dass weltweit an der Weiterentwicklung dieser interessanten Technologie gearbeitet wird. Dabei gibt es verschiedene Typen, die unterschiedlich aufgebaut sind und bei verschiedenen Betriebstemperaturen arbeiten. Daraus resultierten auch die Anwendungsbereiche, die von der mobilen Anwendung z. B. in Mobiltelefonen und Laptops über den Antrieb von Fahrzeugen, Schiffen und U-Booten bis zum Einsatz als Blockheizkraftwerk mit Kraft-Wärme-Kopplung zur Stromversorgung von Wohnhäusern oder industriellen Anlagen reicht.

Für den Einsatz im Fahrzeug hat sich die Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC, engl. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) als hoffnungsvoller Kandidat erwiesen, da sie eine hohe Leistungsdichte aufweist und durch ihren modularen Aufbau eine individuelle Anpassung an Leistungsanforderung und Aggregatgröße ermöglicht. Die PEMFC lässt sich in zwei Gruppen einteilen, die sich aus den verschiedenen Materialien der Polymerelektrolyt-Membran ergibt. Die Niedertemperatur-PEMFC (NT-PEMFC) ist auf die Anwesenheit von Wasser angewiesen, das über die Reaktionsgase stetig nachgeführt werden muss. Die Betriebstemperatur ist aufgrund der zunehmenden Verdampfung von Wasser bei steigender Temperatur auf ungefähr 80 °C begrenzt. Da bei einem Brennstoffzellensystem im Vergleich zum Verbrennungsmotor keine Wärme über die Abgase abgeführt werden kann, wird die Kühlung des Systems aufwändig und erfordert große aktive Flächen sowie ein intelligentes Kühlmanagement. Trotzdem haben alle großen Fahrzeughersteller die generelle technische Machbarkeit eines Brennstoffzellensystems auf Basis der NT-PEMFC mit Prototypen-Fahrzeugen demonstriert. Honda startete 2008 sogar mit einer Kleinserie des Brennstoffzellenfahrzeugs FCX Clarity, Daimler will 2009 ebenfalls mit einer Kleinserie eines brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugs starten.^{[4],[5]} Allerdings konnte eine Kombination aus ausreichender Lebensdauer und geringen Kosten des Gesamtsystems, wie sie z. B. vom U. S. Department of Energy festgelegt wurde^[6], noch nicht dargestellt werden, so dass eine kostendeckende Produktion in Großserie bisher nicht möglich ist.

Die Vereinfachung des Systems und damit eine Kostenreduzierung kann durch eine höhere Betriebstemperatur realisiert werden. Betriebstemperaturen von bis zu 180 °C werden durch den Einsatz der Hochtemperatur-PEMFC (HT-PEMFC) möglich, bei der als Polymerelektrolyt ein Säure-Base-Komplex aus Polyazolen und Phosphorsäure verwendet wird. Durch den größeren Temperaturgradienten zur Umgebung ist eine vereinfachte Kühlung mit kleineren aktiven Flächen möglich. Hinzu kommt, dass die Reaktionsgase nicht zusätzlich befeuchtet werden müssen und weitere Vorteile, die in Kapitel 2.3.2 vorgestellt werden. Die HT-PEMFC hat somit das Potential, eine kostengünstige Alternative zur NT-PEMFC darzustellen. Grundsätzlich ist die Entwicklung der HT-PEMFC noch in einem früheren Forschungsstadium als das Niedertemperatur-Pendant. Die technische Realisierung eines Brennstoffzellensystems auf Basis der HT-Technologie zum Antrieb eines Fahrzeugs steht noch aus. Bei den Polymermembranen nach aktuellem Stand der Technik muss zur Erzielung hoher Leistungsdichten ein sehr hoher Beladungsgrad des Polymergrundgerüsts mit dem Elektrolyten Phosphorsäure eingestellt werden, um eine ausreichende elektrolytische Anbindung an die Elektrode und eine ausreichende Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten. Da die mechanische Stabilität der Polymermembranen mit zunehmender Säurebeladung fällt^[7], führt das gerade im Bereich großer aktiver Flächen zu Problemen. Ziel dieser Arbeit ist es, Polymermembranen für die HT-PEMFC zu entwickeln, die verbesserte Materialeigenschaften zeigen und kostengünstig herzustellen sind.

Hierzu werden im ersten Teil der Arbeit die Oberflächen der Polymermembranen vor der Beladung mit dem Elektrolyten Phosphorsäure plasmachemisch modifiziert. Es werden einerseits Säuregruppen, die Protonen leiten können, auf die Membran aufgetragen. Des Weiteren wird durch Plasmapolymerisierung eine basische Schicht aus Polyallylamin (PAAm) an die Polymermembran angebunden. Mittels Kontaktwinkelmessungen und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wird die Veränderung der Oberfläche dokumentiert. Der Einfluss der Oberflächenveränderung auf die elektrolytische Anbindung an die Elektrode und die daraus resultierende Leistung der Brennstoffzelle wird bei verschiedenen Säurebeladungen im Brennstoffzellenbetrieb überprüft.

Ein weiteres Problem der HT-PEMFC und auch der NT-PEMFC ist der aufwändige Herstellungsprozess der Polymermembranen nach dem aktuellen Stand der Technik. Daher wird im zweiten Teil dieser Arbeit ein neuer Herstellungsweg für Polymermembranen vorgestellt, der gegenüber bekannten Verfahren deutlich vereinfacht und daher kostengünstiger ist. Kurz gefasst werden die Membranen aus einer Polymerlösung hergestellt, die durch Kontakt mit Wasser zur selbsttragenden Membran ausfällt. Die auf diese Weise hergestellten Polymermembranen werden systematisch auf ihre Eigenschaften untersucht, wobei sowohl die ther-

mische und mechanische Stabilität als auch die brennstoffzellenrelevanten Größen ermittelt werden. Hierzu gehört die Bestimmung des Säuregehalts in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Fällungsbad und die daraus resultierenden Protonenleitfähigkeiten sowie die Stabilitäten der Membranen im Prüfstandsbetrieb als Brennstoffzelle. Dabei wird neben dem Verhalten bei der eigentlichen Betriebstemperatur von 160 °C auch ein Einsatz in dem für Fahrzeuge relevanten Temperaturzyklusbetrieb durchgeführt. Zusätzlich werden Modifikationen der Membranen vorgenommen, die eine Erhöhung der Stabilität nach sich ziehen. Die Eigenschaften der durch den neuen Herstellungsweg produzierten Membranen werden mit den HT-Polymermembranen nach dem aktuellen Stand der Technik verglichen. Zusätzlich werden die im Labormaßstab durchgeführten Versuche auf die Umsetzbarkeit auf einer kontinuierlichen Beschichtungsanlage überprüft.

2 Grundlagen

2.1 Die Brennstoffzelle

Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über die Funktionsweise einer Brennstoffzelle gegeben. Nach einem kurzen Einblick in die Entstehungsgeschichte werden verschiedene Brennstoffzellentypen mit ihren Vor- und Nachteilen vorgestellt. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC), dessen Elemente und ihre Aufgaben genau beleuchtet werden. In PEMFCs laufen eine Vielzahl von Prozessen ab, z. B. der Oxidationsprozess an der Anode und der Reduktionsschritt an der Kathode sowie die Leitung von Protonen zwischen beiden Elektroden, die durch den Polymerelektrolyten gewährleistet werden muss.

2.1.1 Historische Entwicklung

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde im Jahr 1839 vom englischen Juristen und Physiker Sir William Grove entdeckt, der zunächst die thermische Dissoziation von Wassermolekülen im Wasserdampf über einem erhitzten Platindraht nachwies. Anschließend gelang auch die Umkehrung der Reaktion, wobei chemische Energie über eine kalte Verbrennung direkt in elektrische Energie umgewandelt wurde.^[8] Eine technische Weiterentwicklung wurde zur damaligen Zeit nicht verfolgt, da auftretende Werkstoffprobleme die Umsetzung unmöglich machten und zudem die Wissenschaft noch nicht in der Lage war, die komplexen chemischen Vorgänge der Brennstoffzelle vollständig zu klären. Die Konkurrenz durch den von Werner von Siemens erfundenen Generator, der mechanische Energie technisch unkompliziert in elektrische Energie umwandeln konnte, ist ebenfalls ein Grund, dass die Brennstoffzelle zunächst nicht weiterentwickelt wurde. Erst im 20. Jahrhundert wurde die Forschung an der Brennstoffzellentechnik wieder aufgenommen. In Deutschland wurde in den fünfziger Jahren die Entwicklung der alkalischen Brennstoffzelle (AFC, engl. Alkaline Fuel Cell) durch die Firmen Varta und Siemens begonnen.^[8] Ende der sechziger Jahre bauten beide Firmen auf Basis alkalischer Brennstoffzellen Umsetzer-Stationen für Fernsehsender im Leistungsbereich von 25 bis 100 Watt. Erhebliche Einschränkungen für die Anwendbarkeit dieser Brennstoffzellen ergaben sich jedoch daraus, dass nur reiner Wasserstoff als Brennstoff und reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet werden konnten. Hinzu kamen die hohen Kosten der eingesetzten Materialien und besonders der Fertigungsverfahren.^[9] In der Folgezeit hat sich die Brennstoffzellentechnik Nischenplätze in Hochpreisanwendungen erobern können. So wurde die Bordenergieversorgung in Raumfähren bereits in den sechziger Jah-

ren durch Brennstoffzellensysteme bereitgestellt, was die Zuverlässigkeit dieser Systeme unterstreicht. Alkalische Brennstoffzellen haben heute in über 87 Flügen im bemannten Space Shuttle über 65.000 Betriebsstunden absolviert.^[10]

2.1.2 Allgemeine Funktionsweise

Jede Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, der Anode und der Kathode. Der Anode wird der zu oxidierende Brennstoff (z. B. Wasserstoff) zugeführt. Der Kathode wird Luft oder reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel zugeführt. Die Trennung der beiden Reaktionsräume wird durch einen Elektrolyten gewährleistet, der die elektrische Isolierung der Elektroden voneinander gewährleistet. Der Elektrolyt kann ein Polymer sein (PEMFC) oder auch eine Flüssigkeit wie z. B. Phosphorsäure in der Phosphorsauren Brennstoffzelle (PAFC, engl. Phosphoric Acid Fuel Cell). Nach der Oxidation des Brennstoffes an der Anode können die dabei frei gewordenen Elektronen über einen äußeren Stromkreis zur Kathode wandern, wobei elektrische Arbeit verrichtet werden kann. Der Ladungsausgleich findet durch Ionenleitung durch den Elektrolyten statt. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Brennstoffzellentypen mit dem jeweiligen Elektrolyten, Brennstoff, Oxidationsmittel sowie der Betriebstemperatur und dem elektrischen Wirkungsgrad dargestellt.

Tabelle 1: Überblick über die wichtigsten Brennstoffzellentypen mit den verwendeten Elektrolyten, Brennstoff, Oxidationsmittel sowie Betriebstemperaturen und elektrischem Wirkungsgrad^{[11],[12]}

Typ	Elektrolyt	Brennstoff	Oxidationsmittel	Betriebstemperatur	Elektrischer Wirkungsgrad
AFC (Alkaline Fuel Cell)	KOH	H ₂	O ₂	Unter 80 °C	Zelle: 70 % System: 60 %
PEMFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell)	Polymermembran (Nafion® oder PBI)	H ₂	Luft	Nafion®: 70-120 °C PBI: 125-200 °C	Zelle: 50-70 % System: 30-50 %
DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)	Polymermembran	Methanol	Luft	90-120 °C	Zelle: 20-30 % System: 10-20 %

PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	Phosphorsäure	H ₂	Luft	150-200 °C	Zelle: 55 % System: 40 %
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Alkali-Carbonat-Schmelzen	H ₂ , Methan, Kohlegas	Luft	600-650 °C	Zelle: 55 % System: 47 %
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	Yttrium-stabilisiertes ZrO ₂	H ₂ , Methan, Kohlegas	Luft	800-1000 °C	Zelle: 60-65 % System: 55-60 %

Die AFC arbeitet mit einer 30 %igen Kaliumhydroxid-Lösung als Elektrolyt bei einer Temperatur von maximal 80 °C. Die eingesetzten Gase Wasserstoff und Sauerstoff müssen sehr rein sein, da Kohlenstoffdioxidverunreinigungen in den Reaktionsgasen zur Bildung von Kaliumcarbonat führen, das eine Verstopfung der Gasdiffusionselektroden verursacht. Wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt wird die AFC in der Raumfahrt eingesetzt. Aktuell wird der Einsatz auch in vielen anderen Bereichen vorangetrieben. So arbeitet z. B. die Firma Siemens an U-Boot-Antrieben und die Firma Gaskatel GmbH an einem autarken System („EloFlux-Zellen“) aus Elektrolyseur und Brennstoffzelle, das zur dezentralen Energieversorgung eingesetzt werden soll.^{[13],[14]} Die PAFC benutzt als Elektrolyten konzentrierte Phosphorsäure. Die Betriebstemperatur liegt bei 200 °C. Als Brennstoff kann sowohl reiner Wasserstoff als auch reformierter Wasserstoff aus Erdgas verwendet werden, als Oxidationsmittel kommen Sauerstoff und auch Luft zum Einsatz. Nachteilig ist die erforderliche große Menge an Platin als Katalysatormaterial, die hohe Kosten nach sich zieht. Der Vorteil der PAFC ist die Toleranz gegenüber Gasverunreinigungen, da der Platinkatalysator durch hohe Desorptionsgeschwindigkeiten der Verunreinigungen bei Betriebstemperaturen von 200 °C nicht vergiftet wird. Die PAFC wird z. B. in Brennstoffzellenkraftwerken eingesetzt, wobei in Kombination mit der Kraft-Wärme-Kopplung hohe Gesamtwirkungsgrade von bis zu 85 % realisiert werden können.^[15] Die Schmelzelektrolyt-Brennstoffzelle (MCFC, engl. Molten Carbonate Fuel Cell) nutzt bei einer Betriebstemperatur von ca. 650 °C schmelzflüssige Alkalicarbonat als Elektrolyt und erreicht bei interner Reformierung Wirkungsgrade zwischen 60 und 65 %.^[13] Haupteinsatzgebiet ist die Stromerzeugung als Blockheizkraftwerk. Bisher wurden experimentelle Prototypen im Bereich bis 2 Megawatt hergestellt.^[13] Die Vorteile der MCFC sind die Verwendung von edelmetallfreien Katalysatoren und die Kohlenstoffmonoxidtoleranz, als Nachteile sind Korrosionsprobleme, die Kurzschlussgefahr durch die Auflösung der Nickeloxid-Kathode sowie die Schwefelempfindlichkeit zu nennen. Die höchste Betriebstemperatur

unter den Brennstoffzellen hat die Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC, engl. Solid Oxid Fuel Cell), die in einem Temperaturbereich von 800 °C bis 1000 °C arbeitet. Als Festelektrolyt kommt yttriumdotiertes Zirkondioxid zum Einsatz. Durch die Dotierung entstehen Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter, die die Leitung von Sauerstoffanionen ermöglichen. Analog zur MCFC sind die Vorteile die edelmetallfreien Katalysatoren und die Kohlenstoffmonoxid-Toleranz, nachteilig ist die hohe Betriebstemperatur, die große Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe wie z. B. Dichtungen stellt. Die SOFC wird zur Stromerzeugung in Generatoren und Blockheizkraftwerken verwendet. Auf die PEMFC und die DMFC wird in Kapitel 2.1.3 detailliert eingegangen. In den verschiedenen Brennstoffzellentypen finden unterschiedliche chemische Reaktionen an Anode und Kathode statt, die in Tabelle 2 als Überblick gezeigt werden.

Tabelle 2: Anoden- und Kathodenreaktion der verschiedenen Brennstoffzellentypen

	Anodenreaktion	Kathodenreaktion
PEMFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
DMFC	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$
PAFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
AFC	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

2.1.3 PEM-Brennstoffzellen

Für den Anwendungsbereich Fahrzeugtraktion wird gegenwärtig hauptsächlich die PEMFC verwendet. In Kapitel 1 und in der Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen in Tabelle 1 wurden schon zwei verschiedene Polymerelektrolyt-Membranen, die in PEM-Brennstoffzellen zum Einsatz kommen, vorgestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften dieser Membranen werden die PEM-Brennstoffzellen bei verschiedenen Temperaturen betrieben, so dass sich diese in zwei Gruppen einteilen lassen. Zum einen gibt es die sogenannten Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen (NT-PEMFC), die als Elektrolyten sulfonierte Polymere wie Nafion[®] einsetzen. Zum anderen gibt es die Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle (HT-PEMFC), die als Membran ein Polymer verwendet, das aufgrund seiner

Basizität mit Säuren wechselwirkt und diese daher als Elektrolyten aufnehmen kann. Auf Unterschiede dieser Systeme wird in Kapitel 2.3.1 und Kapitel 2.3.2 genauer eingegangen. Die gemeinsamen Vorteile sind die gemäßigten Betriebstemperaturen, die hohe Leistungsdichte und die schnelle Leistungsbereitschaft. Der modulare Aufbau gewährleistet eine individuelle Anpassung von Leistung und Aggregatgröße. Der Grundbaustein einer PEMFC ist die MEA (Membran-Elektroden-Einheit, engl. Membrane Electrode Assembly). Sie besteht aus der protonenleitenden Polymerelektrolyt-Membran, die beidseitig mit einer Gasdiffusionselektrode kontaktiert ist. Die Gasdiffusionselektrode besteht aus einer porösen Kohlenstoffmatrix, die als Gasdiffusionsschicht (GDL, engl. Gas Diffusion Layer) bezeichnet wird. Ihre Poren gewährleisten einen homogenen Gastransport an die Membran und einen gleichmäßigen Anpressdruck über die gesamte Membranfläche. Darüber hinaus ist die GDL ein guter elektrischer Leiter, wodurch der Innenwiderstand des Systems gering gehalten wird. Auf die GDL ist eine Kohlenstoffschicht aufgetragen, auf dessen Kohlenstoffpartikeln hochdisperse Platinpartikel im Nanometermaßstab aufgebracht sind. Diese katalytische Schicht senkt die Aktivierungsenergien der Dissoziationsreaktionen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs herab. In Abbildung 1 ist der Aufbau einer MEA mit den o. g. Elementen schematisch dargestellt.

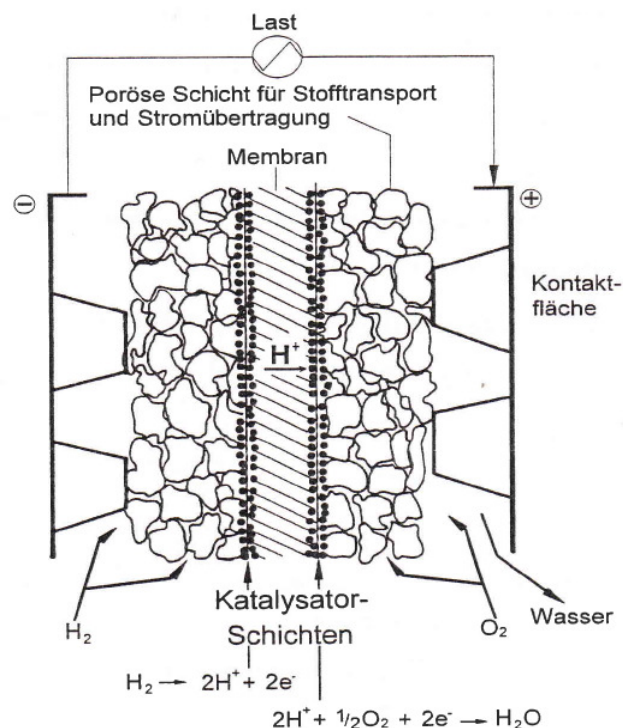


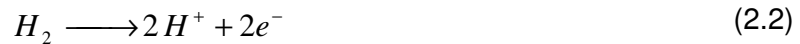
Abbildung 1: Schematische Darstellung einer MEA^[16]

In der Regel ist die GDL hydrophobiert (z. B. durch Polytetrafluorethen, PTFE), wodurch ein besserer Abtransport des Wassers auf der Kathodenseite gewährleistet ist und damit eine

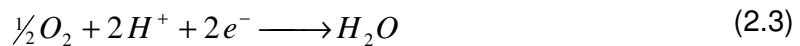
„Überflutung“ der Gaskanäle in der Kathode vermieden wird. Wie bereits erwähnt dient der Platinkatalysator zur Herabsetzung der Aktivierungsenergie der Sauerstoff- und Wasserstoffdissoziation. In einer PEMFC findet folgende Gesamtreaktion statt:



Diese teilt sich in die Anodenreaktion



und die Kathodenreaktion auf:



Eine einzelne PEM-Brennstoffzelle hat eine zu geringe Spannung (max. 1,23 V bei 1 bar und 25 °C), um ausreichend elektrische Energie für reale Anwendungen wie z. B. Antriebssysteme bereit zu stellen. Daher werden einzelne MEAs zu mehrzelligen Brennstoffzellensystemen, den sogenannten Brennstoffzellenstapeln, zusammengeschlossen. Dazu werden Bipolarplatten, die die Gaszufuhr der Eduktgase sowie den Abtransport des Produktwassers gewährleisten, benötigt. Sie weisen kanalartige Verteilerstrukturen (Flussfeld) auf, um die Gase möglichst gleichmäßig und in ausreichender Menge an die MEA heranzuführen. Gleichzeitig übernimmt die Bipolarplatte die elektrische Kontaktierung, zusätzlich wird über Temperiermedien die anfallende Reaktionswärme aufgenommen und einem Kühlkreislauf zugeführt. Ein Brennstoffzellenstapel mit drei MEAs ist in Abbildung 2 gezeigt.

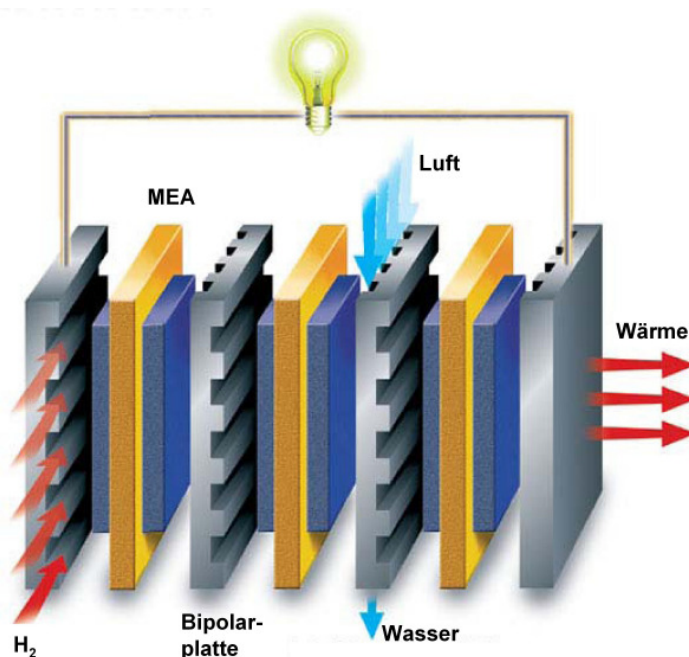
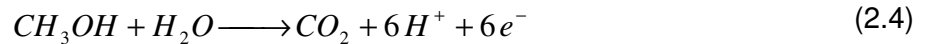


Abbildung 2: Aufbau eines Brennstoffzellenstapels mit drei MEAs^[17]

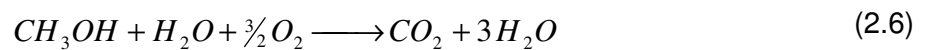
Analog zur PEMFC ist auch die DMFC aufgebaut. Als Brennstoff wird allerdings Methanol eingesetzt und als Katalysator werden Ruthenium-Platin-Legierungen statt reinem Platin verwendet. Die Anoden- und Kathodenreaktion unterscheiden sich von denen in der PEMFC, die Anodenreaktion lautet:



Auf der Kathodenseite findet folgende Reaktion statt:



Zusammengefasst ergibt sich für die DMFC:



Während der Methanoloxidation kann eine Vielzahl von Zwischenprodukten entstehen.^[18] Besonders negativ macht sich die Bildung von Kohlenstoffmonoxid bemerkbar, da es die aktiven Zentren der verwendeten Ruthenium-Platin-Katalysatoren belegt und diese somit nicht für die eigentlichen katalytischen Reaktionen in der DMFC zur Verfügung stehen. Dieses Problem kann durch höhere Betriebstemperaturen von 120 °C zwar eingedämmt werden, aber die verwendeten Polymermembranen haben materialspezifisch in diesem Temperaturbereich Stabilitätsprobleme. Insgesamt haben DMFCs gegenüber PEMFCs geringere Leistungsdichten, da die Oxidation des Brennstoffs Methanol an den Ruthenium-Platin-Katalysatoren aufgrund der Reaktionskinetik dreimal so langsam abläuft wie die Oxidation von Wasserstoff an den Platin-Katalysatoren in PEMFCs.^[19] Hinzu kommt die nicht zu vernachlässigende Methanolpermeation durch die Polymerelektrolyt-Membran, die die Effizienz der Direktmethanol-Brennstoffzellen durch Brennstoffverlust mindert.^[20] Aktuell wird daher für den Einsatz als Antriebsaggregat im PKW-Bereich hauptsächlich an PEM-Brennstoffzellen gearbeitet.

2.2 Thermodynamische und kinetische Grundlagen

Im Folgenden werden die Anoden- und Kathodenreaktion in der PEMFC genauer beleuchtet. Die thermodynamischen Grundlagen der PEMFC werden erläutert, wobei vor allem ein Vergleich der idealen Wirkungsgrade einer mit Wasserstoff und Sauerstoff betriebenen Brennstoffzelle mit einer konventionellen Carnot-Wärmemaschine vorgenommen wird. Anschließend wird der typische Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie und die darin erkennbaren Hemmungen einer PEMFC gezeigt.

2.2.1 Mechanismus der Anodenreaktion

Der Ablauf der in Gleichung (2.2) gezeigten Reaktion lässt sich in mehrere Schritte gliedern. Zunächst muss durch Diffusion und Konvektion molekularer Wasserstoff zum Katalysator transportiert werden. Anschließend findet die Adsorption des Wasserstoffs auf der Katalysatoroberfläche statt.



Vom adsorbierten Wasserstoff ($H_{2,ad}$) ausgehend sind zwei Reaktionswege denkbar. Erstens kann es zum Aufbrechen der Bindung des Wasserstoffmoleküls kommen (Tafel-Reaktion).

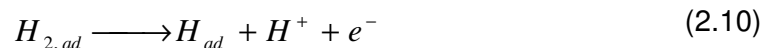


Anschließend werden die adsorbierten Wasserstoffatome (H_{ad}) durch parallel ablaufende Reaktionen in Proton und Elektron gespalten (Volmer-Reaktion).



Der Ablauf dieser Reaktion wird als Volmer-Tafel-Mechanismus bezeichnet.^[16]

Der zweite mögliche Reaktionsweg geht von einer Oxidation am adsorbierten Wasserstoffmolekül aus und wird als Heyrowsky-Reaktion bezeichnet:



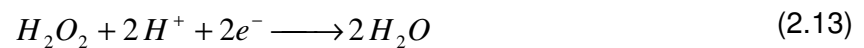
Das nach dieser Reaktion verbliebene adsorbierte Wasserstoffatom reagiert gemäß der Volmer-Reaktion (Gleichung (2.9)). Dieser Mechanismus wird daher als Volmer-Heyrowsky-Mechanismus bezeichnet.^[16] Giorgi et al. haben den ablaufenden Mechanismus an PEM-Brennstoffzellen ausführlich untersucht.^[21] Die Untersuchungen ergaben, dass bei Einsatz von auf Kohlenstoff geträgerten Platinkatalysatoren (Pt/C) vorrangig der Volmer-Tafel-Mechanismus stattfindet. Da in dieser Arbeit nur diese Pt/C-Katalysatoren eingesetzt werden, dominiert dieser Mechanismus bei der Anodenreaktion.

2.2.2 Mechanismus der Kathodenreaktion

Auch bei der in Gleichung (2.3) gezeigten Kathodenreaktion sind verschiedene Reaktionswege möglich. Neben der direkten Reduktion des Sauerstoffmoleküls nach dem 4-Elektronenmechanismus.



ist auch ein Mechanismus über das Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid möglich, bei dem in zwei Schritten je zwei Elektronen übertragen werden.^[16]



Die Gleichungen (2.11), (2.12) und (2.13) stellen hierbei jeweils nur Bruttogleichungen dar, die wiederum eine Reihe von Zwischenschritten enthalten. Die komplexen Reaktionswege sind in Abbildung 3 gezeigt.

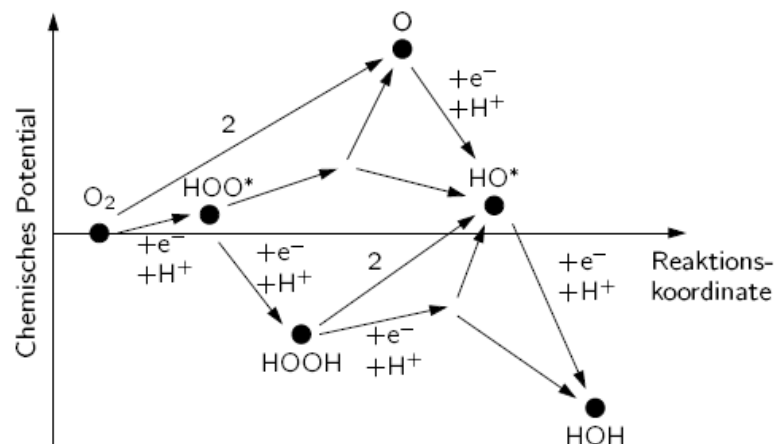


Abbildung 3: Mögliche Reaktionswege der Kathodenreaktion^[22]

Bei der Kathodenreaktion handelt es sich wie in Abbildung 3 ersichtlich um einen komplexen Vorgang. Der tatsächliche Ablauf der Reaktion hängt hier von den Randbedingungen wie dem eingesetzten Katalysator und der Betriebstemperatur ab. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Pt/C-Katalysatoren und einer Betriebstemperatur von 160 °C ist nach Gattrell et al. davon auszugehen, dass die direkte Reaktion gemäß Gleichung (2.11) dominiert^[22], die in Abbildung 3 durch den Reaktionspfad $O_2 \xrightarrow{2} O \rightarrow HO^* \rightarrow HOH$ dargestellt ist.

2.2.3 Reversible Zellspannung

Die reversible Zellspannung U_{rev}^0 ist die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, die im stromlosen Fall auftritt. Sie lässt sich nach thermodynamischer Betrachtung nach folgender Formel berechnen^[13]:

$$U_{rev}^0 = \frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{z \cdot F} = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad (2.14)$$

ΔH^0 ist die Standardbildungsenthalpie, T ist die Temperatur, ΔS^0 ist die Standardreaktionsentropie, z ist die Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen, ΔG^0 ist die freie Reaktionsenthalpie und F die Faraday-Konstante.

In Tabelle 3 sind die resultierenden reversible Zellspannungen U_{rev}^0 für die NT-PEMFC und HT-PEMFC dargestellt.

Tabelle 3: Reversible Zellspannung U_{rev}^0 für die NT-PEMFC und die HT-PEMFC

Formelzeichen	NT-PEMFC	HT-PEMFC
Faraday-Konstante F	96487 As/mol	
Umgesetzte Elektronen z	2	
$\Delta G^0(H_2O)$	-237,13 kJ/mol	-228,57 kJ/mol
U_{rev}^0	1,23 V	1,18 V

Die reversible Zellspannung liegt aufgrund des gasförmig anfallenden Produktwassers bei der HT-PEMFC mit 1,18 V niedriger als bei der NT-PEMFC.

2.2.4 Thermodynamischer Wirkungsgrad

Konventionelle Wärmekraftmaschinen (z. B. Dampfturbine, Verbrennungsmotoren) stellen Energie auf indirektem Wege bereit. Zunächst muss Wärme möglichst hoher Temperaturen produziert werden, die dann in mechanische und schließlich elektrische Energie umgesetzt wird. Diese Energieumwandlung unterliegt dem Carnot-Kreisprozess. Der Carnot-Wirkungsgrad η_c berechnet sich aus dem Verhältnis von maximal gewinnbarer technischer Arbeit W_t und den ausgetauschten Wärmemengen Q_{zu} und Q_{ab} zwischen einer Wärmequelle der Temperatur T_1 und einer Wärmesenke der Temperatur T_2 eines Prozesses.

$$\eta_c = \frac{W_t}{Q_{\text{zu}}} = \frac{Q_{\text{zu}} - Q_{\text{ab}}}{Q_{\text{zu}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.15)$$

Ein höherer theoretischer Wirkungsgrad ist bei der indirekten Energieerzeugung durch wärmetechnische Prozesse nicht möglich. Der große Vorteil von Brennstoffzellen ist, dass sie auf direktem Weg die chemische Energie des Brennstoffs in nutzbare elektrische Energie umwandeln. Der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} ist der Quotient aus Freier Reaktionsenthalpie ΔG und Standardbildungsenthalpie ΔH .

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.16)$$

Setzt man die Freie Reaktionsenthalpie ΔG und die Standardbildungsenthalpie ΔH der Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff in Gleichung (2.16) ein, so erhält man den thermodynamischen Wirkungsgrad η_{th} . Dieser ist wie in Tabelle 4 ersichtlich, abhängig davon, ob das Wasser flüssig (NT-PEMFC) oder gasförmig (HT-PEMFC) anfällt. Für die HT-PEMFC ergibt sich aufgrund des gasförmig anfallenden Produktwassers der höhere Wert von 94,5 %.

Tabelle 4: Freie Reaktionsenthalpie ΔG , Standardbildungsenthalpie ΔH und thermodynamischer Wirkungsgrad η_{th} von NT-PEMFC und HT-PEMFC^[13]

Formelzeichen	NT-PEMFC	HT-PEMFC
$\Delta H^0(H_2O)$	-285,83 kJ/mol	-241,82 kJ/mol
$\Delta G^0(H_2O)$	-237,13 kJ/mol	-228,57 kJ/mol
η_{th}	83 %	94,5 %

Abbildung 4 vergleicht den idealen Wirkungsgrad einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit dem Wirkungsgrad einer Carnot-Wärmemaschine.

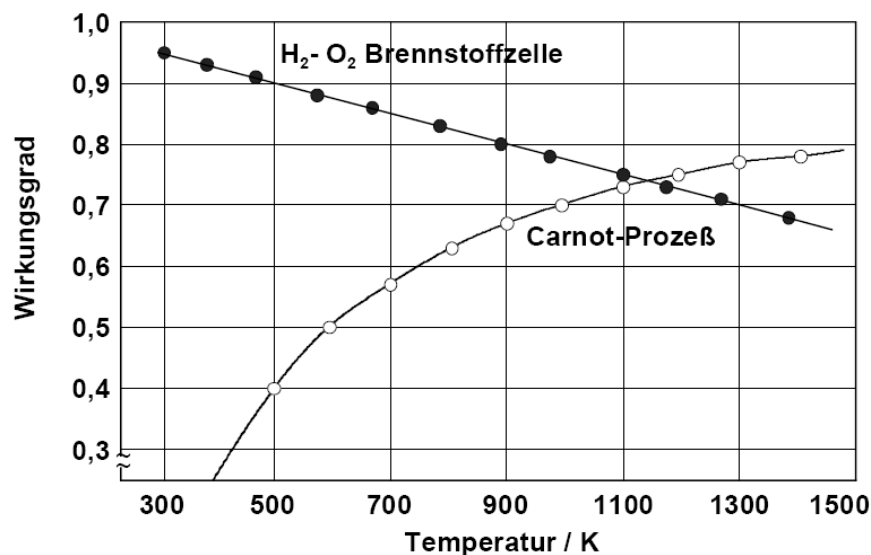


Abbildung 4: Idealer Wirkungsgrad einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle und einer Carnot-Wärmemaschine in Abhängigkeit von der Temperatur^[23]

Als niedrigste Prozesstemperatur des Carnot-Prozesses ist T_2 auf 300 K festgelegt, während

T_1 entlang der x-Achse wächst. Für den Wirkungsgrad der H_2/O_2 -Brennstoffzelle ist die angegebene Temperatur auf der x-Achse die Betriebstemperatur der Zelle. Mit steigender Temperatur steigt der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses, während der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle fällt. Bei ungefähr 1150 K schneiden sich die beiden Graphen. Bis zu dieser Temperatur ist die Brennstoffzelle aufgrund der Thermodynamik das effizientere Energieumwandlungssystem.

Der ideale thermodynamische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle wird real durch kinetische Hemmung an den Elektroden, ohmsche Widerstände und Diffusionshemmungen nicht erreicht. Die resultierenden Spannungsverluste werden im nächsten Abschnitt anhand der Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) einer PEM-Brennstoffzelle diskutiert.

2.2.5 Strom-Spannungs-Kennlinie

Eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle ist in Abbildung 5 dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass die gemessene Ruhespannung U_0 unter der in Kapitel 2.2.3 eingeführten reversiblen Zellspannung U_{rev}^0 liegt. Somit liegt über den gesamten Betriebsbereich der Zelle ein Ruhespannungsverlust vor, der die Strom-Spannungs-Kennlinie überlagert.

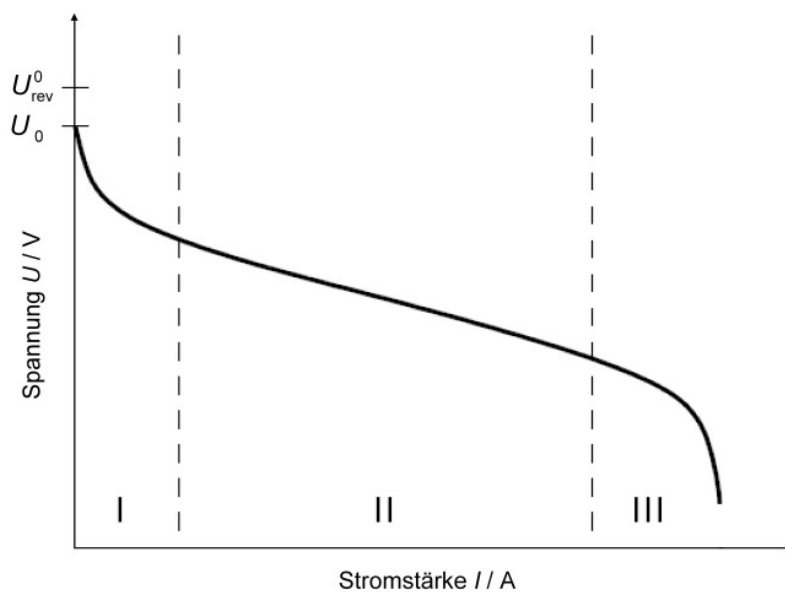


Abbildung 5: Strom-Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle

Die Ruhespannungsverluste sind auf die Bildung von Mischpotentialen an den Elektroden zurückzuführen, die verschiedene Ursachen haben. Erstens kann eine geringe Permeation

des Wasserstoffs von der Anode durch die Polymerelektrolyt-Membran auf die Kathodenseite ursächlich sein. Der übergetretene Wasserstoff wird an der Kathode oxidiert, wodurch sich ein Mischpotential bildet, das zur Herabsetzung der gemessenen Ruhespannung führt.^[24] Hinzu kommen Verunreinigungen in den Betriebsgasen und Nebenreaktionen wie z. B. die Wasserstoffperoxidbildung an den Elektroden (vgl. Kapitel 2.2.2), die ebenfalls eine Absenkung der Ruhespannung U_0 zur Folge haben.^[25] Im weiteren Verlauf lässt sich die Kennlinie in die drei markierten Bereiche einteilen. Das Verhalten der Brennstoffzelle in Bereich I wird durch die Elektrodenkinetik limitiert. Schon sehr kleine Ströme erzeugen aufgrund der notwendigen Ladungsdurchtritte vergleichsweise große Verluste, so dass die Spannung U schnell fällt. Im Bereich II verläuft die Kennlinie annähernd linear. Die Steigung wird von den Verlusten an den ohmschen Widerständen der Zelle bestimmt. Ein großer Teil fällt hier auf den Widerstand der Polymerelektrolyt-Membran gegenüber den zu transportierenden Protonen. Im dritten Bereich (III) kommt es zur Verarmung der Reaktionszone an Edukten (Reaktionsgase), da der Stofftransport an die aktiven Zentren nicht mehr in ausreichender Geschwindigkeit stattfindet.

2.3 Polymerelektrolyt-Membranen

Das „Herzstück“ einer PEMFC bildet die Polymerelektrolyt-Membran, an die hohe Ansprüche gestellt werden. Diese sind:

- hohe Protonenleitfähigkeit
- geringe Gaspermeabilität
- elektrische Isolierung der Elektroden
- mechanische und thermische Stabilität
- chemische und elektrochemische Stabilität unter Betriebsbedingungen

Wie in den vorherigen Abschnitten erwähnt, kommen zwei unterschiedliche Arten von Polymerelektrolyt-Membranen in den PEMFCs zum Einsatz. In der NT-PEMFC werden sulfonierete Polymere verwendet, während in der HT-PEMFC in der Regel basische Polymere eingesetzt werden, die durch Beladen mit einem Überschuss an Säure in der Lage sind, Protonen zu leiten. Aktuell werden aufgrund des fortgeschrittenen Forschungsstands Brennstoffzellensysteme mit NT-PEMFCs in Fahrzeuge integriert, die als Membran sulfonierete Polymere verwenden. Daher wird zunächst auf den Aufbau und die Funktionsweise dieser Membranen eingegangen.

2.3.1 Sulfonierte Polymerelektrolyt-Membranen

Das bekannteste Polymersystem unter der NT-PEMs ist das der perfluorierten sulfonierten Ionomere (PFSA, engl. perfluorinated sulfonated acid) wie z. B. Nafion[®] von DuPont und Aciplex[®] von Asahi Chemicals. Kommerziell erhältlich ist Nafion[®] schon seit 1962 und wurde zunächst in der Chloralkali-Elektrolyse als Kationenaustauscher eingesetzt, bevor der Einsatz in Brennstoffzellen erprobt wurde. Die Basis bildet ein perfluoriertes Grundgerüst, das mit Teflon vergleichbar ist und das für die thermische und mechanische Stabilität verantwortlich ist. Sulfonierte Seitenketten sind über Etherbrücken angebunden und bilden als „Festionen“ die Basis für die Protonenleitfähigkeit. Dabei variieren bei verschiedenen Herstellern sowohl die Kettenlängen des Grundgerüsts als auch die der Seitenkette. Durch Wasseraufnahme werden die Sulfonsäuregruppen hydratisiert und es findet eine Phasenseperierung im Nanometermaßstab zwischen hydrophoben Bereichen (Grundgerüst) und hydrophilen Ionomerphasen statt.^[26] Es bildet sich eine Struktur von „Ionenclustern“ aus, die über Kanäle miteinander verbunden sind. Das sogenannte „Cluster-Netzwerk-Modell“ wurde von Hsu und Gierke in frühen 80er Jahren vorgestellt.^{[27],[28]} In Abbildung 6 ist die Phasenseperierung nach diesem Modell dargestellt.

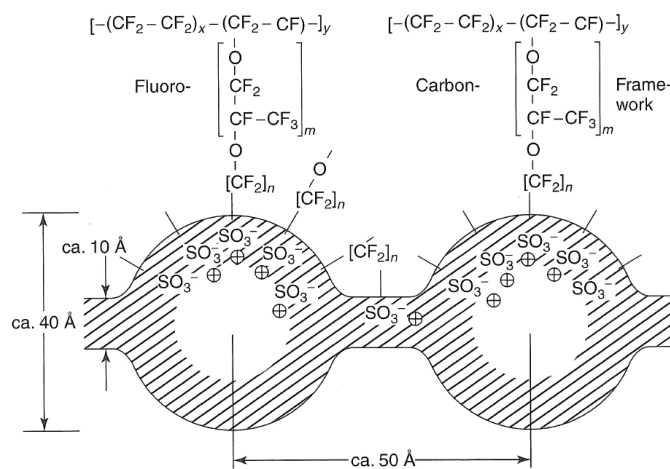


Abbildung 6: Darstellung der Phasenseperierung nach dem Cluster-Netzwerk-Modell in Nafion[®], $x = 5-13$, $y \approx 1000$, $m = 0-3$, $n = 2-6$ ^[29]

Die Struktur kann als inverse Micellenstruktur angesehen werden. Der Protonentransport findet in den Clustern und Kanälen über die Oberflächendiffusion entlang der Sulfonsäuregruppen, den Vehikelmehanismus und den Grotthuss-Mechanismus statt.^{[30],[31]} PFSA-Membranen haben den Nachteil, dass die Herstellung der Polymere recht aufwändig und somit teuer ist. Daher wird weltweit an alternativen Polymeren geforscht, die kostengünstiger herzustellen sind. Hierbei haben sich sulfonierte aromatische Polymere wie Polyetherketone

und Polyethersulfone als vielversprechend erwiesen.^{[32],[33],[34]} Auch bei diesen Membrantypen findet eine Phasenseperierung statt. Allerdings wird aufgrund der weniger ausgeprägten Hydrophobizität des Grundgerüsts kein vergleichbarer Ordnungsgrad wie bei PFSA-Membranen erreicht. Kreuzer et al. gehen z. B. bei sulfonierten Polyetherketonen von einem stärker verzweigtem Cluster-Netzwerk aus, dass auch viele „Sackgassen“ enthält.^[35]

Insgesamt haben alle sulfonierten Polymere das Problem, dass sie auf die Anwesenheit von Wasser als Ladungsträger angewiesen sind. Ohne ausreichende Befeuchtung sinkt die Protonenleitfähigkeit dramatisch.^[36] Daher ist die Betriebstemperatur auf ungefähr 80 °C begrenzt, da bei höheren Temperaturen ein enormer Wasserbedarf der Zellen resultiert, der über die Befeuchtung der Reaktionsgase gedeckt werden muss. Zusätzlich verliert das Material bei höheren Temperaturen die mechanische Stabilität aufgrund des instabiler werdenden Grundgerüsts.^[32]

Höhere Betriebstemperaturen von 130 °C bis 160 °C sind allerdings in vielfacher Hinsicht wünschenswert, da hiermit einige Vorteile einhergehen^[37]:

- Die Kühlung des Brennstoffzellensystems wird durch die höhere Temperaturdifferenz zur Umgebung vereinfacht. Dadurch werden kleinere aktive Kühlflächen benötigt.
- Mit zunehmender Temperatur nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit von Verunreinigungen wie z. B. Kohlenstoffmonoxid (Katalysatorgifte) von der Katalysatoroberfläche zu. Dadurch hat die Brennstoffzelle eine höhere Toleranz gegenüber Verunreinigungen in den Eduktgasen. So darf bei einer Betriebstemperatur von 80 °C maximal eine Kohlenstoffmonoxidkonzentration von 20 ppm (Teilchen pro eine Million Teilchen, engl. parts per million) in den Eduktgasen vorliegen, während bei 130 °C 1000 ppm toleriert werden.^[38]
- Die katalytische Aktivität der Anode und Kathode steigt mit zunehmender Temperatur
- Kathodenseitig entstehendes Produktwasser fällt gasförmig an, so dass ein vereinfachter Abtransport des Produktwassers resultiert. Es findet keine Überflutung der GDL und der Elektrodenschicht durch flüssiges Wasser statt.
- Eine Kopplung von endothermer Methanolreformierung und exothermer Brennstoffzellenreaktion ermöglicht einen internen Reformierungsprozess.

Ein System, das höhere Betriebstemperaturen von 100 °C bis 200 °C ermöglicht, sind Polybenzimidazole, die mit Phosphorsäure als Elektrolyten beladen werden und somit einen „Säure-Base-Polymer-Komplex“ bilden. Im nächsten Abschnitt wird auf dieses System detailliert eingegangen.

2.3.2 Membranen aus Polybenzimidazolen

Zusätzlich zu den Vorteilen, die aus der höheren Betriebstemperatur resultieren, kommt bei diesem System noch ein weiterer positiver Aspekt zum Tragen. Der verwendete Elektrolyt Phosphorsäure verdampft bei höheren Temperaturen nicht aus der Membran, so dass kein Elektrolytverlust bei Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C festzustellen ist. Lediglich eine Kondensation der Phosphorsäure zu Di- oder Oligomeren ist bei Temperaturen ab 160 °C möglich. Diese sind jedoch ebenfalls protonenleitend. Zusätzlich wirkt das im Brennstoffzellenbetrieb anfallende Produktwasser der Kondensationsreaktion entgegen, so dass diese nicht in größerem Ausmaß stattfindet. Es muss somit kein Elektrolyt oder Wasser nachgeliefert werden, weshalb auf eine externe Zufuhr über die Betriebsgase verzichtet werden kann. Gerade für den dynamischen Betrieb eines Brennstoffzellensystems, wie er in einem Fahrzeug gefordert ist, stellt sich das als großer Vorteil dar. Neben der Bauteilersparnis des Befeuchters entfällt auch das komplexe Wassermanagement des dynamisch betriebenen Brennstoffzellensystems. Die vielen Vorteile des Systems Polybenzimidazol/Phosphorsäure haben die Volkswagen AG dazu bewogen, die Brennstoffzellenforschung auf diesem HT-PEMFC-System voranzutreiben.

Polybenzimidazole sind Hochleistungspolymere, z. B. findet das Poly[2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] (nachfolgend PBI genannt, siehe Abbildung 7) als temperaturfestes Polymer in Feuerschutzbekleidung, speziellen Anzügen für Astronauten und Spezialhandschuhen in der metallverarbeitenden Industrie Anwendung.^{[39],[40]} Aufgrund seiner aromatischen Struktur hat es einen hohen Glaspunkt von ungefähr 450 °C.^[37] Neben dem o. g. PBI wird in dieser Arbeit mit Poly(2,5-benzimidazole) (nachfolgend ABPBI genannt, siehe Abbildung 7) als Membranmaterial gearbeitet.

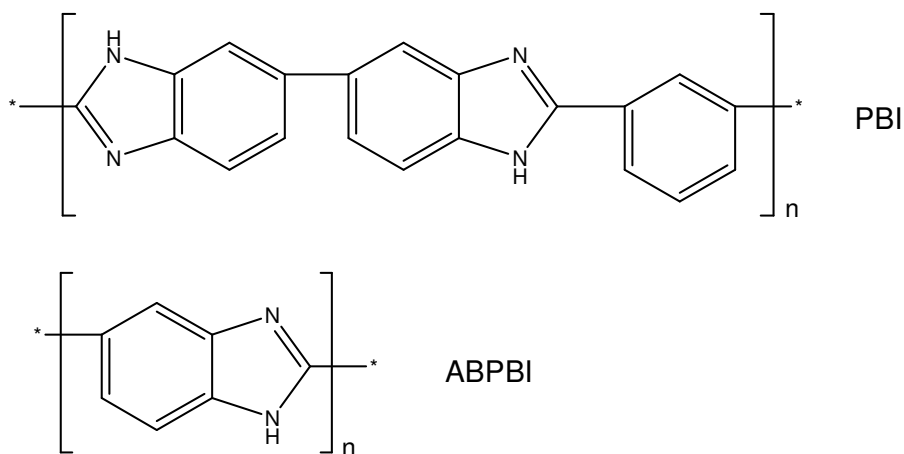


Abbildung 7: Strukturformeln von PBI und ABPBI

Aufgrund der strukturellen „Verwandtschaft“ zeigen die Polymere ähnliche Eigenschaften, so weist auch ABPBI eine hohe Temperaturfestigkeit auf. Die Polymere sind ohne zusätzlichen Elektrolyten nicht protonenleitend. Aufgrund der Basizität nehmen sie jedoch Säuren, wie z. B. Phosphorsäure unter Volumenzunahme auf. Dabei werden nach Bjerrum et al. zunächst die basischen Stickstoffatome durch die Phosphorsäure protoniert, anschließend werden weitere Phosphorsäuremoleküle in die Polymermatrix aufgenommen, die über Wasserstoffbindungen nur schwach koordiniert werden.^[41] Die resultierenden „Säure-Base-Komplexe“ sind protonenleitend und können daher als Polymerelektrolyt in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Die Protonenleitung in diesem System findet über eine Kombination aus Grotthuss-Mechanismus (Protonen-Hopping) und Vehikelmechanismus (Diffusion) statt, wobei der Grotthuss-Mechanismus dominiert.^{[42],[43]} Ma beschäftigte sich in seiner Dissertation ausgiebig mit dem Protonenleitfähigkeitsmechanismus des Systems PBI/H₃PO₄. Anhand von Protonenleitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Säurebeladungsgraden und verschiedenen relativen Feuchten sowie Wasserabsorptionsuntersuchungen kommt er zu dem Schluss, dass die Weitergabe der Protonen (Hopping) zwischen protonierten Stickstoffatomen des Imidazolrings und den Phosphatanionen, zwischen den Phosphatanionen und Phosphorsäuremolekülen und zwischen Wassermolekülen und Phosphatanionen/Phosphorsäuremolekülen stattfindet.^[44] Die zusätzliche Komponente Wasser kommt hinzu, da es durch den hydrophilen Charakter der Polybenzimidazole beim Beladungsprozess neben der Säure in die Membran aufgenommen wird und zusätzlich im Brennstoffzellenbetrieb als Produktwasser nachgeführt wird. In Abbildung 8 ist die Protonenleitung per Hopping über die beteiligten Spezies dargestellt.

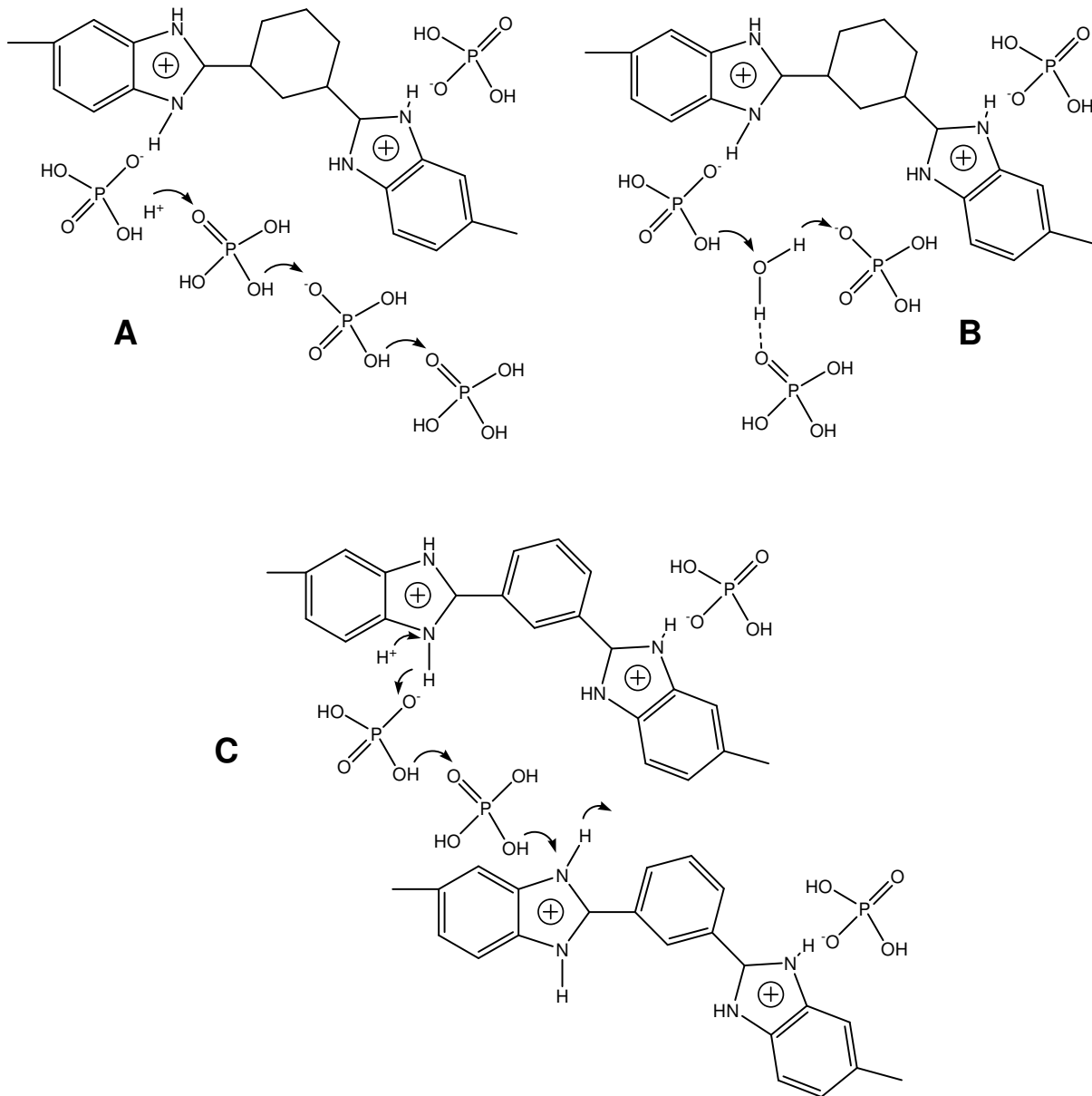


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Hopping-Pfade für die Protonenleitung im System PBI/H₃PO₄, A: Protonentransport entlang der Phosphorsäuremoleküle/Phosphatanionen, B: Protonentransport entlang der Wasser- und Phosphorsäuremoleküle, C: Protonenleitung entlang der Phosphorsäuremoleküle und der Benzimidazolringe^[44]

Das Proton wird durch die Brechung einer O-H-Bindung (N-H-Bindung im Falle des Stickstoffatoms) des Protonendonators und die gleichzeitige Ausbildung der O-H-Bindung (N-H-Bindung im Falle des Stickstoffatoms) an dem benachbarten Protonenakzeptor „übergeben“. Die Aktivierungsenergie für diesen Vorgang ist abhängig von der relativen Feuchte und dem Säurebeladungsgrad der PBI-Membran und liegt zwischen 20,6 und 70,2 kJ/mol.^[44] In Abbildung 8 ist der Protonentransport entlang der Phosphorsäure mit A gekennzeichnet, mit B der Transport zwischen Wasser- und Phosphorsäuremolekülen und mit C der Transport

entlang der Phosphorsäuremoleküle und Benzimidazolringe. Neben den dargestellten Hopping-Prozessen tragen die Hydroxoniumionen und Phosphatreste als Vehikel zum Protonentransport per Diffusion bei.^[42]

Polybenzimidazole werden konventionell über Schmelzkondensationsprozesse hergestellt.^{[45],[46]} Der Einsatz als Polymermembran für Brennstoffzellen mit Phosphorsäure als Elektrolyt wurde erstmals von Savinell et al. im Jahre 1995 veröffentlicht.^[47] Die Herstellung dieser PBI-Membranen beinhaltet mehrere Schritte. Zunächst wird das PBI-Polymer in Dimethylacetamid (DMAc)/Lithiumchlorid (LiCl) gelöst. Anschließend wird eine Nassschicht der Polymerlösung mit einem Filmziehrakel auf eine Unterlage aufgetragen. Das Lösungsmittel DMAc wird verdampft und die resultierende Membran wird mehrere Stunden in Wasser bei 100 °C gewaschen, um Restlösungsmittel, stabilisierende Salze aus der Polymerlösung und Verunreinigungen zu entfernen. Im letzten Schritt werden die Membranen für 16 h in 11 M Phosphorsäure eingelegt. Die resultierenden Membranen konnten in einer mit H₂/O₂ betriebenen Brennstoffzelle eingesetzt werden und erreichten bei 150 °C Leistungsdichten von 0,25 W/cm².^[47] ABPBI-Membranen können nicht auf die exakt gleiche Weise hergestellt werden, da sich das Polymer nicht in DMAc löst. Allerdings löst es sich in Mischungen aus Ethanol und Natriumhydroxid (NaOH). Aus dieser Polymerlösung können analog zu den o. g. Schritten säurebeladene Membranen erzeugt werden. Zusammenfassend nennt man Membranen, die aus einem Polymerlösungsprozess, Entfernen des Lösungsmittels durch Erwärmen, Entfernen von Verunreinigungen (Salzen etc.) und anschließenden Beladen mit Säure hergestellt werden „post-doped“-Membranen (nachträglich beladen). Neben PBI und ABPBI wurden auch andere Derivate eingesetzt, die über einen analogen Herstellungsprozess zu Membranen verarbeitet werden können. Eine Übersicht hierzu ist in [40] gegeben. Nachteilig ist, dass die „post-doped“-Membranen mit großen Phosphorsäuremengen beladen werden müssen, damit eine ausreichende Protonenleitfähigkeit und elektrolytische Anbindung an die Elektrode gewährleistet sind und somit hohe Leistungsdichten erzielt werden können. Mit zunehmender Säurebeladung verliert die Membran jedoch an mechanischer Stabilität. Mit steigendem Beladungsgrad nimmt der Widerstand gegen die Zugspannung ab.^[7] Bei Brennstoffzellen, die im Labormaßstab betrieben werden und aktive Zellgrößen bis zu 50 cm² haben, sind die Membranen stabil genug, um eingesetzt zu werden. Bei größeren aktiven Flächen, z. B. bei einem Brennstoffzellenstapel für den Antrieb eines Fahrzeugs (aktive Fläche bis zu 400 cm²), ist die Handhabung allerdings schwierig. Ein weiterer Nachteil der „post-doped“-Membranen ist der o. g. sehr aufwändige Herstellungsprozess.

Ein verändertes Verfahren stellte die Arbeitsgruppe um Savinell im Jahre 1998 vor. Hierbei wird PBI in einer Mischung aus Trifluoethansulfonsäure (TFA, engl. TriFluoroacetic Acid)

und Phosphorsäure gelöst. Die resultierende Polymer-Säure-Lösung wird direkt auf eine Unterlage aufgetragen und TFA wird bei 140 °C für 15 Minuten und anschließend über Nacht bei 90 °C entfernt.^[48] Über die Menge an zugebender Phosphorsäure kann der Säuregehalt in der resultierenden Membran eingestellt werden. Die Membranherstellung ist über diesen Weg etwas vereinfacht und wird als „TFA-cast“-Prozess bezeichnet. Als Polymer kann bei diesem Prozess statt PBI auch ABPBI verwendet werden. Nachteilig ist die aufwändige Entfernung der Trifluoethansulfonsäure aufgrund des niedrigen Dampfdrucks. Zudem sind Membranen, die aus Polymer identischen Molekulargewichts hergestellt werden, mechanisch instabiler als die „post-doped“-Membranen.^[37] Asensio et al. stellen ABPBI-Membranen auf ähnlichem Wege her. Statt TFA wird allerdings Methansulfonsäure (MSA, engl. Methane Sulfonic Acid) eingesetzt.^[49]

Eine deutliche Vereinfachung des Herstellungsprozesses für ein „Säure-Base-Polymer-Komplex“ stellten Benicewicz et al. 2005 vor.^{[50],[51]} Der vorgestellte Prozess startet mit der Polymerisation der Monomere 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl und Isophtalsäure zu PBI im Lösungsmittel Polyphosphorsäure. Nach der Polymerisation wird die Reaktionslösung direkt bei Temperaturen von 200-220 °C auf eine Glasunterlage aufgetragen. Nach Abkühlen auf 25 °C wird unter kontrollierten Bedingungen (25 °C und 25 % relative Feuchte) eine Hydrolyse von Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure über einen Sol-Gel-Prozess durchgeführt, wodurch eine säurebeladene Polymerelektrolyt-Membran entsteht. Der vollständige Hydrolyseprozess von Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure dauert bei den genannten Bedingungen wie in Abbildung 9 durch Phosphor-Kernresonanzspektroskopie (P-NMR) gezeigt ungefähr 1900 Minuten (~32 Stunden).^[51] Dieser Herstellungsprozess wird „PPA-Prozess“ (PPA, engl. Poly Phosphoric Acid) genannt. Die Herstellung dieser Membranen ist im Vergleich zu den „post-doped“-Membranen und „TFA/MSA-cast“ Membranen deutlich vereinfacht. Allerdings ist die lange Hydrolysezeit ein Nachteil dieser Methode, da so ein kontinuierlicher Herstellungsprozess aufgrund der schlechten Raum-Zeit-Ausbeute kaum möglich ist.

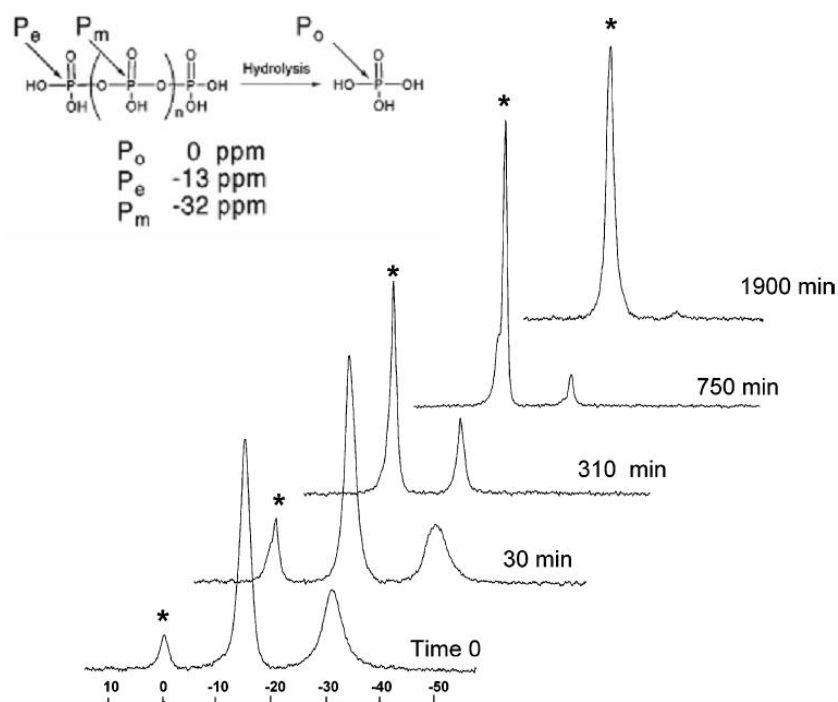


Abbildung 9: ^{31}P -NMR Spektrum von Membranen aus dem „PPA-Prozess“ während der Hydrolyse von Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure, der 0 ppm Peak ist jeweils mit einem Stern gekennzeichnet.^[51]

Für den Einsatz im Automobil müssen die Eigenschaften der Polybenzimidazol-Membranen verbessert werden. Einerseits ist dazu eine größere mechanische Stabilität erforderlich, so dass auch große aktive Flächen von bis zu 400 cm² pro Zelle realisiert werden können. Der einfachste Weg zu stabileren Membranen ist eine niedrige Säurebeladung, was jedoch zu geringen Leistungsdichten führt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Oberflächenmodifizierungen an PBI-Membranen aus dem „post-doped“-Herstellungsprozess durchgeführt. Durch plasmachemische Behandlungen werden chemische und physikalische Eigenschaften der Membranoberfläche verändert und der Einfluss im Brennstoffzellenbetrieb untersucht. Ziel ist es, durch die veränderten Oberflächen bei gleicher Säurebeladung eine verbesserte Leistungsdichte gegenüber unbehandelten Membranen zu erzielen. Im folgenden Kapitel 2.4 und in Kapitel 3.2 wird detailliert auf die Membranmodifikationen mittels Plasmabehandlung eingegangen. In Kapitel 4.2 wird der Einfluss der Modifizierungen auf den Betrieb in Brennstoffzellen präsentiert.

Ein weiterer Faktor, der den Einsatz von PBI-Membranen im Automobil erschwert, ist der technisch aufwändige Herstellungsprozess („post-doped“-Membranen) bzw. zeitlich aufwändige Herstellungsprozess (Membranen aus dem „PPA-Prozess“), der zu hohen Kosten der Membran führt. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein vereinfachter Herstellungsprozess für

Polybenzimidazol-Membranen vorgestellt, der ausgehend von dem Polymer als Feststoff eine kontinuierliche Herstellung ermöglicht. Die Herstellung verläuft kurzgefasst über eine Lösungsherstellung des Polymers ABPBI (vgl. Abbildung 7) in einem Gemisch aus Polyphosphorsäure und Phosphorsäure, einer Auftragung der Polymerlösung mit einem Filmziehrakel und einem anschließenden Ausfällen im Wasserbad zu einer selbsttragenden Membran. Die dazu verwendeten Materialien werden in Kapitel 3.4 und 3.5 vorgestellt. Die hergestellten Membranen werden auf ihre thermischen, mechanischen und brennstoffzellenspezifischen Eigenschaften eingehend untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3 und 4.4 diskutiert.

2.4 Oberflächenveränderung durch Plasmaprozesse

Der Plasmazustand wird als „vierter Aggregatzustand“ bezeichnet.^[52] Ein Plasma entsteht, wenn ein Gas soweit „erhitzt“ wird, dass eine partielle Ionisierung der Atome bzw. Moleküle stattfindet. Ein Plasma kann somit als teilweise ionisiertes Gas bezeichnet werden, das neutrale Atome (Moleküle), Ionen und Elektronen enthält. Hinzu kommt eine große Anzahl angeregter Molekülzustände, die unter Abgabe von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand zurückkehren. Zumeist handelt es sich bei der Strahlung um UV-Strahlung, was die Erklärung für das charakteristische Leuchten eines Plasmas ist. Rund 99 % der Materie im Weltall liegt in Form eines Plasmas vor.^[39] In dieser Arbeit werden Plasmen benutzt, um die Oberflächen von Polymeren chemisch zu verändern. Die Plasmaphysik steht nicht im Vordergrund, daher wird nur kurz auf die physikalischen Grundlagen eingegangen.

2.4.1 Grundlagen der Plasmaphysik

Zur Erzeugung eines Plasmas aus einem neutralen Gas muss dem System Energie zugeführt werden, was durch thermische Anregung, Strahlungsanregung oder elektromagnetische Felder realisiert werden kann. Grundsätzlich werden Plasmen in zwei Kategorien eingeteilt. Heiße Plasmen (isotherme Plasmen) entstehen bei relativ hohen Drücken. Als Folge des hohen Drucks gibt es eine große Anzahl an Stößen zwischen den „schweren“ Teilchen (Atome (Moleküle), Ionen und Radikale), wodurch eine Übertragung der Energie zwischen diesen möglich ist. Es entsteht ein Plasma, das sich annähernd im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Sowohl Elektronen als auch „schwere“ Teilchen weisen hohe Temperaturen auf. Der Ionisierungsgrad in isothermen Plasmen ist hoch. Kalte Plasmen (nicht isotherme Plasmen) entstehen bei verminderten Drücken. Aufgrund der hohen mittleren

freien Weglänge der Teilchen finden wenige Stöße und damit keine gravierenden Energieübertragungen statt, so dass sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Daher bestehen nicht isotherme Plasmen aus geladenen und ungeladenen Teilchen („schwere Teilchen“) mit niedriger Temperatur und Elektronen mit relativ hoher Temperatur. Der Ionisierungsgrad ist deutlich geringer als bei Gleichgewichtsplasmen. In Abbildung 10 ist der Zusammenhang grafisch dargestellt. T_E ist die Temperatur der Elektronen, T_I ist die Temperatur der Ionen und T_G ist die einheitliche Gastemperatur. Eine Erhöhung des Druckes führt zu kleineren freien Weglängen, so dass die Stossfrequenz der Teilchen zunimmt und es annähernd zu einer Gleichgewichtseinstellung kommt. Für den Fall $T_E \approx T_I \approx T_G$ handelt es sich um ein isothermes Plasma. Bei nicht isothermen Plasmen liegen die Temperaturen der Ionen und der Neutralgases auf einem Niveau, während die Temperatur der Elektronen deutlich darüber liegt.

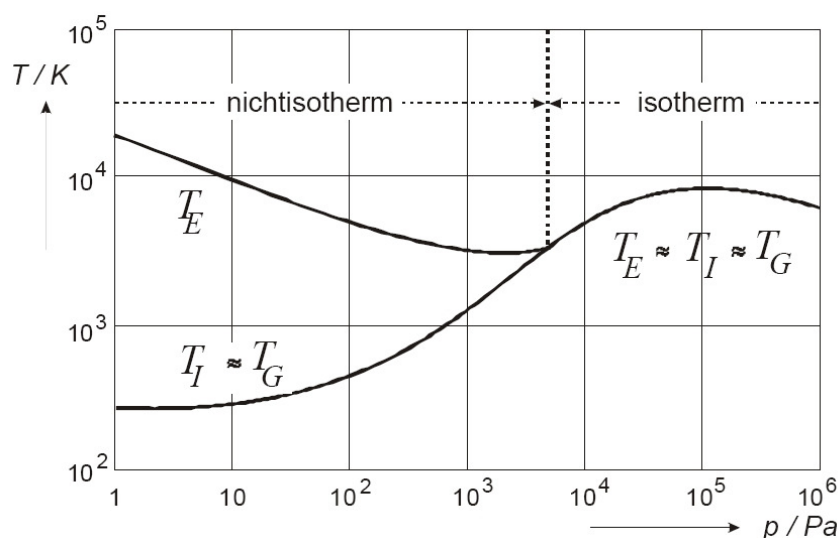


Abbildung 10: Temperaturen der Spezies in einem Plasma als Funktion des Neutralgasdrucks^[53]

2.4.2 Niederdruckplasma

Das in Kapitel 2.4.1 erläuterte thermische Ungleichgewicht der Elektronen und den „schweren“ Teilchen macht nicht isotherme Plasmen (Niederdruckplasmen) für die Oberflächenmodifizierung von Polymeren so interessant. Makroskopisch betrachtet liegt ein System vor, das annähernd Raumtemperatur hat und somit keine thermische Schädigung der Polymere eintritt. Es liegt jedoch eine große Anzahl an reaktiven Teilchen (Elektronen, Ionen und Radikale) vor, die mit der Oberfläche der Polymere reagieren können. Nach Friedrich et al. können in einem Niederdruckplasma folgende Prozesse ablaufen^[54]:

- Reinigung der Oberfläche von adsorbierten Molekülen
- Bildung von reaktiven Zentren und Defektstellen an der Polymeroberfläche
- Bildung funktioneller Oberflächengruppen durch Anlagerung von Bestandteilen des Plasmas
- Vernetzung und Umstrukturierung der oberflächennahen Schichten des Polymers durch die Einwirkung der Vakuum-UV-Strahlung (CASING, engl. Crosslinking via Activated Species of INert Gases)
- Aufrauung der Oberfläche
- Abscheidung von Polymer-, Metall- oder anorganischen Schichten bei entsprechender Wahl der Plasma-Zusammensetzung (z. B. Plasmapolymerisation)

Die Anregung eines Niederdruckplasmas kann durch eine angelegte Gleichspannung oder durch Einkopplung von Radiowellen (15,56 MHz) und Mikrowellen (2,45 GHz) erfolgen. Die Anregung mit Gleichspannung hat einige Nachteile. So sind die Regelung des Gleichstroms zum Aufrechterhalten eines gleichmäßigen Plasmas und das Verhindern von Lichtbögen sehr aufwändig.^[55] Daher wird die Anregung oftmals mittels Radiowellen und Mikrowellen durchgeführt. Die resultierenden Plasmen haben zum Teil unterschiedliche Eigenschaften. So haben Plasmen, die durch Einkoppeln von Radiowellen erzeugt werden, in der Regel eine höhere Vakuum-UV-Emission, was Liston et al. am Beispiel eines Stickstoffplasmas nachweisen haben.^[56] Plasmen, die durch Mikrowellenstrahlung angeregt werden, haben den größeren Ionisierungsgrad, was bedeutet, dass mehr aktive Teilchen (Ionen und Radikale) aus dem eigentlichen Plasmagas erzeugt werden.^[56] In dieser Arbeit sollen möglichst selektiv Oberflächen mit chemischen Gruppen modifiziert werden, während Vernetzungsreaktionen in oberflächennahen Schichten durch Vakuum-UV-Strahlung möglichst gering gehalten werden sollen. Aus diesem Grund werden alle Plasmaprozesse in Mikrowellen-Plasmareaktoren durchgeführt.

2.4.3 Oberflächenfunktionalisierung von PBI-Membranen

In Kapitel 2.3.2 wurden die Probleme von PBI-Membranen vorgestellt, die über den „post-doped“-Prozess hergestellt werden. Die hohe Säurebelastung führt dazu, dass die Membran mechanisch instabil wird. Sie ist jedoch notwendig, um die Elektroden elektrolytisch mit Säure anzubinden. Die Säure gewährleistet einen Transport der am Katalysator entstehenden Protonen zur Membran (Anodenseite) und ein Transport der Protonen von der Membranoberfläche zum Katalysator (Kathodenseite). Die benötigte Säuremenge wird durch die

Oberflächensäure und einem zusätzlichen Anteil an Säure bereitgestellt, der beim Aufheizen der MEA (im Brennstoffzellenbetrieb) von der Membran in die Elektrode übertritt. Die in der Membran verbleibende Säure muss noch in ausreichender Menge vorhanden sein, um eine hinreichende Protonenleitfähigkeit bereit zu stellen. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Anteil an Säure, der zur elektrolytischen Anbindung in die Elektroden wandern muss, reduziert werden. Dazu werden durch Plasmaprozesse funktionelle Gruppen auf die Membran aufgebracht, die Protonen leiten können. Diese funktionellen Gruppen sollen zur elektrolytischen Anbindung an die Elektrode beitragen, so dass Membranen mit einer niedrigeren Säurebelastung verbesserte Leistungsdichten erzielen. Der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung wird bei verschiedenen Säuregehalten der Membranen im Brennstoffzellenbetrieb evaluiert. Säuregruppen weisen hohe Protonenleitfähigkeiten auf.^[57] Daher werden im Rahmen dieser Arbeit Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Phosphonsäuren auf die Membranoberflächen angebonden. Zusätzlich wird ein gegenteiliger Ansatz gewählt. Eine Schicht aus Polyallylamin (PAAm) wird mittels Plasmapolymerisation auf die PBI-Membranoberfläche aufgetragen. Aufgrund der deutlich höheren Dichte an basischen Gruppen pro Grundgerüsteinheit hat PAAm im Vergleich zu PBI eine höhere Basizität (vgl. Abbildung 11). Hierdurch soll in direkter Elektrodennähe ein größerer Anteil an Säure angelagert werden, der zur elektrolytischen Anbindung an die Elektrode genutzt werden kann.

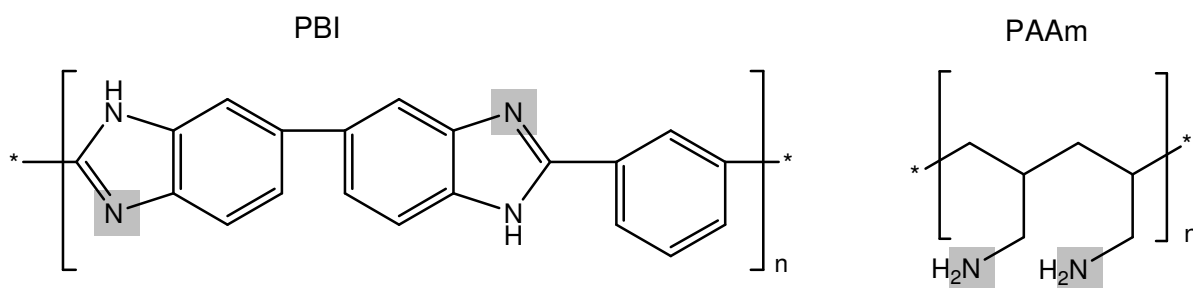


Abbildung 11: Strukturformeln von PBI und Polyallylamin (PAAm), die basischen Gruppen sind grau hervorgehoben.

3 Experimentelles

3.1 Analytische Methoden

In den folgenden Kapiteln werden die analytischen Methoden vorgestellt, die eingesetzt wurden, um die Polymerelektrolyt-Membranen zu charakterisieren. Zum Nachweis der Oberflächenveränderungen wurden Kontaktwinkelmessungen und die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) verwendet. Um die Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolyt-Membranen und die dominierenden Widerstände in der Brennstoffzelle zu ermitteln, wurde die Impedanzspektroskopie verwendet. Letztendlich wurde der Betrieb als Element einer Brennstoffzelle im Brennstoffzellenprüfstand realisiert, dessen Prüfablauf erörtert wird. Des Weiteren wurden Standardmethoden wie die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Infrarotspektroskopie (FTIR) und die thermogravimetrische Analyse (TGA) eingesetzt, die ebenfalls vorgestellt werden.

3.1.1 Prüfstandsbetrieb

Die in dieser Arbeit hergestellten und modifizierten Polymerelektrolyt-Membranen wurden in einem Evaluators C100-Brennstoffzellenprüfstand der Firma FuelCon (Magdeburg-Barleben, Deutschland) getestet. Aus den Polymerelektrolyt-Membranen wurden mit Elektroden MEAs gefertigt, die in einer Brennstoffzellenhardware mit einem mäanderförmigen Flussfeld vermessen wurden. Die Brennstoffzellenhardware wurde mit 8 Schrauben abhängig von den eingesetzten Membranen mit einem Drehmoment von 5 bis 10 Nm angezogen. Die aktive Fläche wurde durch Kaptonrahmen bestimmt, die eine mittige Aussparung von $9,61 \text{ cm}^2$ aufwiesen und beidseitig auf die Polymerelektrolyt-Membran aufgebracht wurden. Zur Abdichtung der Prozessgase nach außen dienten PTFE-Dichtungsrahmen mit einer Dicke von 0,2 mm. Die Brennstoffzellenhardware und die verwendeten Materialien sind in Abbildung 12 zu sehen.

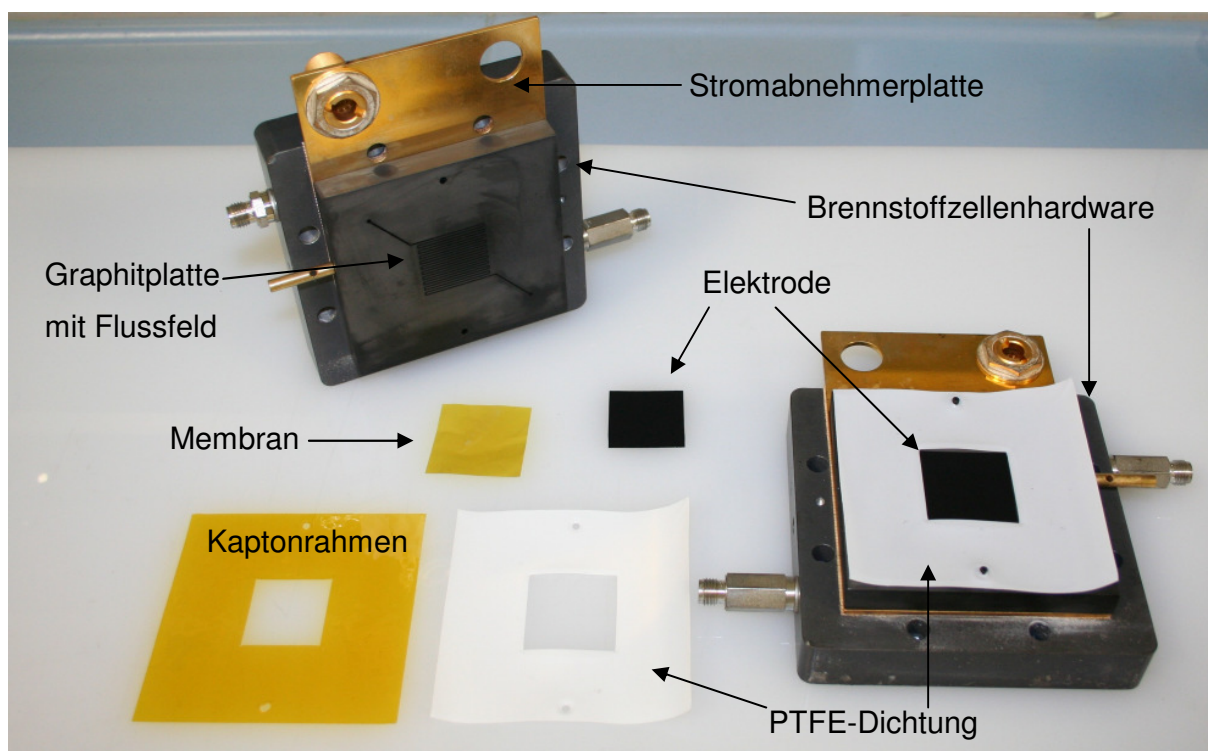


Abbildung 12: Brennstoffzellenhardware und die verwendeten Materialien zum Aufbau einer MEA

Der verwendete Prüfstand wurde mit der Prüfstandssoftware FuelWork der Firma FuelCon betrieben, die einen automatischen Prüfbetrieb gewährleistete. Die Brennstoffzellen wurden anodenseitig mit einem Mindestwasserstoffvolumenstrom von 0,10 Normliter pro Minute (NI/min), kathodenseitig mit einem Mindestluftvolumenstrom von 0,33 NI/min betrieben, wobei sich die Angabe NI auf das physikalische Normvolumen bei 0°C und 1,013 bar bezieht. Bei einer Stromstärke von 10 A entsprechen die Gasvolumenströme einer Stöchiometrie λ von 1,5 auf der Anodenseite und 2 auf der Kathodenseite. Die Stöchiometrie beschreibt das Verhältnis von tatsächlich zur Verfügung gestellter Gasmenge zur benötigten Gasmenge einer Brennstoffzelle bei einer geleisteten Stromstärke. Bei einem Wert von $\lambda = 1$ wird der Zelle genau soviel Prozessgas zugeführt wie bei der gegebenen Stromstärke umgesetzt wird. HT-PEMFCs werden überstöchiometrisch betrieben, da hiermit die Leistungsdichte erhöht wird.^[58] Bei Stromstärken größer als 10 A greift die Stöchiometrieregulierung des Prüfstands und die entsprechenden Gasvolumenströme wurden den entsprechenden Stöchiometriekoeffizienten λ von 1,5 bzw. 2 angepasst. Da kleinere Gasvolumenströme als 0,10 NI/min anodenseitig und 0,33 NI/min kathodenseitig nicht einstellbar sind, wurden die Brennstoffzellen bei niedrigeren Stromstärken mit höheren Stöchiometrien als $\lambda = 1,5$ auf der Anodenseite und 2 auf der Kathodenseite betrieben. Es wurden verschiedene Prüfprogramme verwendet, um die Brennstoffzellen zu qualifizieren. In Tabelle 5, Tabelle 6 und Tabelle 7

sind die Abläufe der verschiedenen Prüfprogramme gezeigt.

Tabelle 5: Prüfprogramm „Konstantbetrieb 1“

Konstante Parameter	Prüfablauf	Zeit / min
Temperatur: 160 °C (nach Erwärmen der Zelle zum Anfang des Prüflaufs)	1) Spülen mit Stickstoff, Druckaufbau auf 1,5 bar	2,5
	2) Temperaturrampe auf 140 °C	90 (1,6 °C/min)
	3) Temperatur halten	240
Druck: 3 bar (nach Druckaufbau zum Anfang des Prüflaufs)	4) Einschalten H ₂ /Luft	2
	5) Temperaturrampe auf 160 °C	20 (1 °C/min)
	6) Einschalten der Last → 0,32 V	5
	7) Ruhespannung	1
	8) Druckaufbau auf 2 bar	5
	9) Einschalten der Last → 0,32 V	5
	10) Ruhespannung	1
	11) Druckaufbau auf 3 bar	5
	12) Einschalten der Last → 0,32 V	5
	13) Ruhespannung	1
	14) Strom-Spannungs-Kennlinie SSK	20
	15) Ruhespannung	1
	16) Last einschalten → 0,7 V	5
	17) Ruhespannung	1
	18) Last einschalten → 0,6 V	5
	19) Ruhespannung	1
	20) Last einschalten → 0,4 V	5
	21) Ruhespannung	1
	22) Last einschalten → 0,6 V	120
	Anschließend wiederholen sich Punkt 15) bis 22). Nach jeder dritten Wiederholung wird eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen	

Das Prüfprogramm „Konstantbetrieb 1“ eignet sich zur Qualifizierung von Brennstoffzellen bei einer konstanten Temperatur von 160 °C. Die Zelle wird nach Aufheizen auf 140 °C mit den Reaktionsgasen H₂ und Luft beaufschlagt und anschließend auf 160 °C erwärmt. Die

Schritte 6) bis 14) beschleunigen die Konditionierung der MEA, da bei der geringen Spannung von 0,32 V große Mengen Produktwasser erzeugt werden, die eine gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten fördern. Somit wird die Anzahl der elektrolytisch angebondenen aktiven Zentren (Platinkatalysator) erhöht. Die anschließenden Prüfpunkte des Programms wiederholen sich, die Brennstoffzelle konnte so über einen beliebigen Zeitraum betrieben und bewertet werden. Die periodisch aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien bilden die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle ab. In Tabelle 6 wird das in einigen Punkten veränderte Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ vorgestellt.

Tabelle 6: Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“

Konstante Parameter	Prüfablauf	Zeit / min
Temperatur: 160 °C (nach Erwärmen der Zelle zum Anfang des Prüflaufs)	Wie „ Konstantbetrieb I “, aber mit Änderungen in folgenden Punkten: 2) Temperaturrampe auf 160 °C 3) entfällt	90 (1,8 °C/min)
Druck: 2,5 bar (nach Druckaufbau zum Anfang des Prüflaufs)	5) entfällt 11) Druckaufbau auf 2,5 bar	5

Während dieser Arbeit wurde der Betriebsdruck der Brennstoffzellen von 3,0 bar auf 2,5 bar abgesenkt. Grund dafür ist, dass der parasitäre Mehrverbrauch eines Kompressors die Leistungszunahme der Brennstoffzelle bei einer Druckerhöhung von 2,5 bar auf 3 bar überkompensiert. Somit ist der Wirkungsgrad eines HT-Brennstoffzellensystems z. B. für ein Fahrzeug bei einem Betriebsdruck von 2,5 bar höher als bei einem Betriebsdruck von 3 bar. Weiterhin ist der Punkt 3) „Temperatur halten“ während der Konditionierung der Zelle entfernt worden. Hierdurch konnte die Anzahl der qualifizierten Zellen pro Zeit erhöht werden. In einem weiteren verwendeten Prüfprogramm wird zwischen den Temperaturen von 40 °C und 160 °C gezykelt. Die Parameter des Prüfprogramms „Temperaturzyklus“ sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Prüfprogramm „Temperaturzyklus“

Konstante Parameter	Prüfablauf	Zeit / min
Druck: 2,5 bar (nach Druckaufbau zum Anfang des Prüflaufs) Spannung: 0,6 V	1) Spülen mit Stickstoff, Druckaufbau auf 1,5 bar	0,5
	2) Temperaturrampe auf 160 °C	90
	3) Temperatur halten	5
	4) Einschalten H ₂ /Luft	5
	5) Last einschalten → 0,6 V	5
	6) Ruhespannung	0,5
	7) Druckaufbau auf 2,5 bar	6
	8) Last einschalten → 0,6 V	~
	9) Temperatur halten 160 °C	240
	10) Abkühlen auf 40 °C	60
	11) Temperatur halten 40 °C	240
	12) Erwärmen auf 160 °C	30
	Anschließend wiederholen sich Punkt 9) bis 12)	

Dieses Prüfprogramm trägt den automotiven Anforderungen der Brennstoffzelle Rechnung. Hier wird neben der Leistungsfähigkeit bei 160 °C auch die Leistung bei tiefen Temperaturen bis 40 °C überprüft. Zusätzlich werden durch Temperaturzyklen potentielle Schädigungen im Tieftemperaturbereich zum Beispiel durch Auswaschen des Elektrolyten Phosphorsäure aufgedeckt.

3.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird verwendet, wenn frequenzabhängige Phänomene in elektrochemischen Elementen untersucht werden sollen. So findet sie Anwendung in verschiedenen Bereichen wie z. B. der Untersuchung biochemischer Zellen oder Batteriesystemen.^[59] Auch die komplexen Vorgänge in PEM-Brennstoffzellen können sowohl im Niedertemperaturbereich als auch im Hochtemperaturbereich mittels EIS beleuchtet werden.^{[25],[60]} Bei der Impedanzspektroskopie wird das zu analysierende System mit einem sinusförmigen Spannungssignal im Frequenzbereich von 10 mHz bis 1 MHz beaufschlagt. Die Systemantwort ist ein sinusförmiges Stromsignal, das eine Phasenverschiebung auf-

weist, die abhängig von der Frequenz des vorgegebenen Spannungssignals ist. Das Messprinzip ist in Abbildung 13 dargestellt.

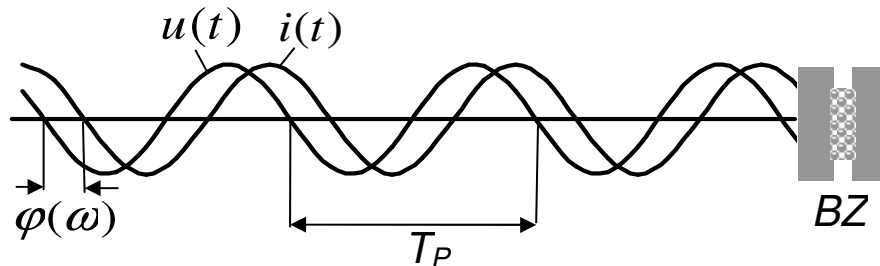


Abbildung 13: Funktionsprinzip der Impedanzspektroskopie: Durch Anregung der Brennstoffzelle (BZ) mit einem sinusförmigen Spannungssignal $u(t)$ resultiert eine frequenzabhängige Verschiebung $\varphi(\omega)$ des Stromsignals $i(t)$. Die Periodendauer T_P bestimmt den Wert der Kreisfrequenz ω .^{[60],[61]}

Im Gleichstromfall gilt für den ohmschen Widerstand R nach dem Ohmschen Gesetz

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.17)$$

mit U als Spannung und I als Stromstärke. Im Wechselstromkreis gibt es jedoch eine zeitlich periodische Veränderung der Momentanwerte der Spannung und des Stromes, die durch eine Sinusfunktion beschrieben wird. Die Kreisfrequenz ω enthält die Frequenz der periodischen Änderung ($\omega = 2\pi f$).

$$u(t) = \bar{u} \sin(\omega t) \quad (3.18)$$

$$i(t) = \bar{i} \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.19)$$

Die Definition der Impedanz Z analog zum Gleichstromfall ist der Quotient aus dem Momentanwert der Spannung zum Zeitpunkt t und dem Momentanwert des Stromes zum gleichen Zeitpunkt t .

$$Z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\bar{u} \sin(\omega t)}{\bar{i} \sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.20)$$

Durch Umformungen nach den Rechenregeln der komplexen Zahlentheorie ergibt sich für die Impedanz folgender Ausdruck:

$$Z(\omega) = \frac{\bar{u}}{i} e^{-i\varphi} = \bar{Z} e^{-i\varphi} \quad (3.21)$$

Die Impedanz Z ist damit frequenzabhängig und eindeutig durch Ihren Betrag \bar{Z} und der Phasenverschiebung φ definiert. Die Identifizierung der drei wesentlichen Bauteile im Wechselstromkreis ist durch die Impedanz möglich. Jedes Bauteil ruft im Idealfall charakteristische Phasenverschiebungen φ hervor.

- Ideal ohmsche Bauteile verhalten sich im Wechselstromkreis genauso wie im Gleichstromkreis. Der Impedanzwert eines idealen ohmschen Bauteils entspricht demnach seinem Gleichstromwiderstand. Die Phasenverschiebung ist null.

$$Z = \bar{Z} = R \quad (3.22)$$

- Die Impedanz eines idealen induktiven Bauteiles steigt proportional zur Frequenz f des Anregungssignals. Die Phasenverschiebung ist $+ 90^\circ$, d.h. der Strom eilt der Spannung nach.

$$Z = X_L = i\omega L \quad (3.23)$$

- Kapazitive Bauteile wie Kondensatoren erzeugen im Wechselstromkreis einen indirekt proportionalen Zusammenhang zwischen Anregungsfrequenz und kapazitivem Widerstandswert. Der Impedanzwert sinkt mit steigender Frequenz. Die Sperrwirkung eines Kondensators gegen den elektrischen Strom ist im Hochfrequenzbereich annähernd aufgehoben. Die Phasenverschiebung ist $- 90^\circ$, d.h. die Spannung eilt dem Strom um 90° nach.

$$Z = X_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (3.24)$$

In-situ-Messung an Brennstoffzellen

Ein großer Vorteil der Impedanzspektroskopie ist, dass sie ohne einen Umbau der Brennstoffzellenkomponenten durchgeführt werden kann. Es müssen keine Messfühler oder ähnliches in die Messzelle integriert werden, die Messsignale können direkt an den Graphitplatten mit Flussfeld und den Stromabnehmerplatten (vgl. Abbildung 12) abgenommen werden. Die Messung hat keinen Einfluss auf den Betrieb der untersuchten Brennstoffzelle und ist damit eine zerstörungsfreie *in-situ*-Methode.

Um einen hohen Informationsgehalt von der zu untersuchenden Brennstoffzelle zu erhalten,

muss der Frequenzbereich möglichst weit gefasst sein, um die Beiträge der verschiedenen Bauteile zu erfassen. Das Ergebnis einer vollständigen Messprozedur ist die Darstellung eines frequenzabhängigen Impedanzverlaufes. Zur Auswertung impedanzspektroskopischer Messungen gibt es eine Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Darstellung im Bode-Diagramm benutzt. Bei dieser Darstellungsform wird die Impedanz Z in ihre oben beschriebenen Bestandteile aufgelöst und frequenzabhängig in einem Diagramm dargestellt. In Abbildung 14 ist ein beispielhaftes Bode-Diagramm für eine Brennstoffzelle (PBI-Membran mit einem Beladungsgrad von 84 %, Details zu dem Beladungsgrad siehe Kapitel 3.3) dargestellt.

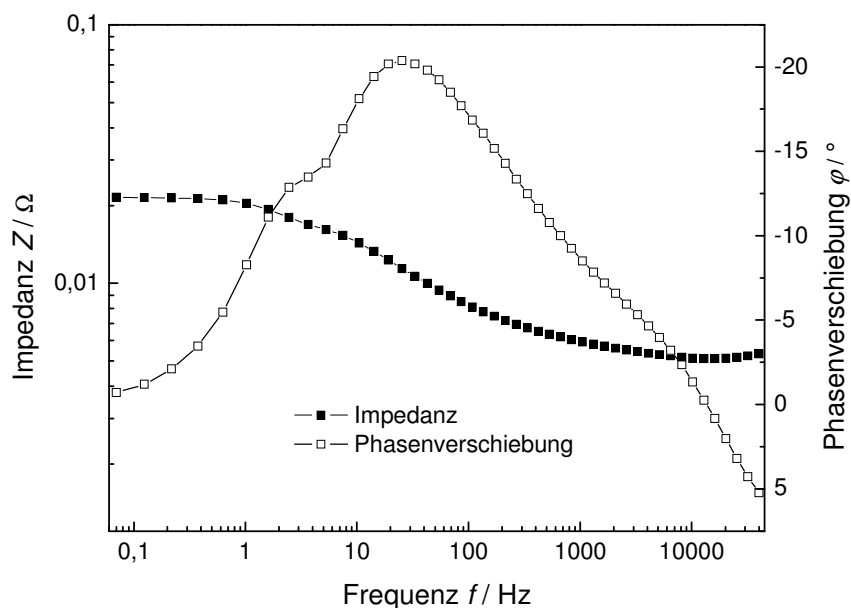


Abbildung 14: Bode-Diagramm einer Brennstoffzelle mit einer PBI-Membran (Beladungsgrad von 84 %) bei einer Betriebstemperatur von 160 °C

Auf der x-Achse ist die Frequenz f aufgetragen. Auf der linken y-Achse ist die resultierende Impedanz Z , auf der rechten y-Achse die zugehörige Phasenverschiebung φ aufgetragen. *In-Situ*-Impedanzmessungen bei 160 °C und 120 °C wurden in dieser Arbeit bei abnehmender Frequenz zwischen 40 kHz bis 70 mHz durchgeführt, bei 80 °C und 40 °C wurde die Messung in einem Frequenzbereich von 40 kHz bis 10 mHz vorgenommen. In diesem Bereich können die entscheidenden Impedanzwerte einer HT-PEMFC ermittelt werden.^[60] Wichtig bei der Interpretation von impedanzspektroskopischen Daten ist die richtige Zuordnung der Messwerte anhand eines Ersatzschaltbildes, dessen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe im größtmöglichen Maße entsprechen. Huth stellt in seiner Dissertation ein solches Ersatzschaltbild für HT-PEMFCs auf Basis einer phosphorsäurebeladenen PBI-Membran vor.^[60] Dieses Ersatzschaltbild ist in Abbildung 15 dargestellt.

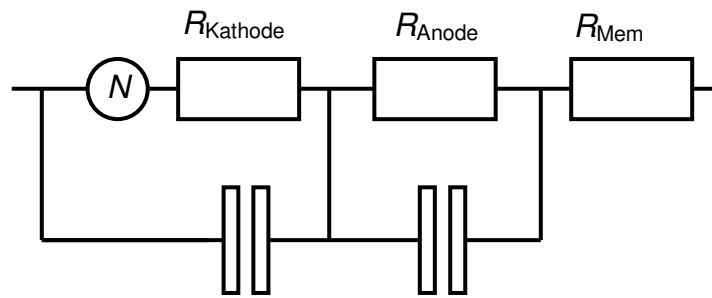


Abbildung 15: Aufbau des Ersatzschaltbildes einer HT-PEMFC auf Basis einer phosphorsäurebeladenen PBI-Membran.

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Weiterentwicklung von Membranen für den Einsatz in HT-PEMFCs. Die wichtigste Größe ist daher der Membranwiderstand R_{Mem} , der laut Huth bei einer Phasenverschiebung $\varphi = 0$ im hohen Frequenzbereich (ungefähr 10-40 kHz) des in Abbildung 14 gezeigten Impedanzspektrums zu finden ist.^[60] Strom und Spannung befinden sich hier in Phase, daher verhält sich der dominierende Widerstand wie ein ohmscher Widerstand. Dieser kann als Membranwiderstand R_{Mem} angesehen werden, da die restlichen Bauteile der Messanordnung (Kupferleitungen, vergoldete Spannungsabnehmer, vergoldete Stromabnehmerplatten etc.) sehr geringe elektrische Widerstände aufweisen. Die anderen im Ersatzschaltbild enthaltenen Widerstände werden im Folgenden kurz erläutert. Die Widerstände R_{Anode} und R_{Kathode} repräsentieren die jeweiligen Durchtrittswiderstände an den Elektroden. In Kombination mit den parallel geschalteten Kondensatoren spiegeln sie die Ladungstrennungsprozesse an der Anode und Kathode wider. Die Nernst-Impedanz N bildet die auftretende Diffusionshemmung des Gastransports und somit den Diffusionswiderstand auf der Kathodenseite ab.

Ex-Situ-Leitfähigkeitsmessung

Neben der Messung im Brennstoffzellenbetrieb kann der Membranwiderstand bzw. die Protonenleitfähigkeit der Membran mittels Impedanzmessung auch *ex-situ* gemessen werden. Hierzu wurde in dieser Arbeit die Leitfähigkeitszelle MK 3 der Firma Fumatech (St. Ingbert, Deutschland) verwendet. Die Impedanzmessungen wurden bei abnehmender Frequenz von 100 kHz bis 1 Hz durchgeführt. Die Messanordnung ist in Abbildung 16 zu sehen.

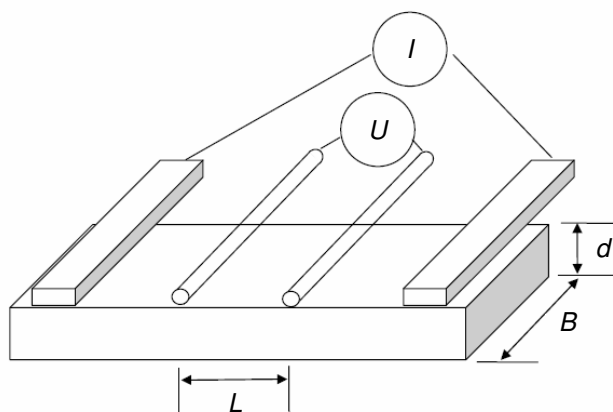


Abbildung 16: 4-Punkt-Leitfähigkeitsmesszelle mit Membran: d ist Dicke der Membran, B die Breite der Membran und L der Abstand zwischen den Platindrähten, an denen die Spannung abgenommen wird^[62]

Die Protonenleitfähigkeit σ ergibt sich aus dem ermittelten Widerstand R durch:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot B \cdot d} \quad (3.25)$$

Alle Impedanzmessungen wurden mit der elektrochemischen Messanlage IM6 der Firma Zahner (Kronach, Deutschland) durchgeführt. Für die *in-situ*-Messungen im Brennstoffzellenbetrieb wurde zusätzlich ein Power-Potentiostat der Baureihe PP 240 (ebenfalls Firma Zahner) verwendet. Als sinusförmige Anregungsamplitude wurde bei allen Messungen 10 mV gewählt, was für die angestrebten Messungen ein ideales Signal-Rauschverhältnis ergibt.^[60]

3.1.3 Kontaktwinkelmessungen

Der Kontaktwinkel Θ ist der Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche zu dieser Oberfläche bildet. Er ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Oberfläche. Mit zunehmender Wechselwirkung (Zunahme der Adhäsion, geringe Kohäsion) ist ein abnehmender Kontaktwinkel zu beobachten.^[63] Der Kontaktwinkel Θ steht in enger Beziehung zur freien Oberflächenenergie σ_s eines ebenen Festkörpers, der Grenzflächenenergie $\sigma_{L,S}$ zwischen dem Festkörper und einem darauf befindlichen Flüssigkeitstropfen und der Oberflächenspannung σ_L der Flüssigkeit.^[64] Der Zusammenhang zwischen diesen Größen wird durch die Young'sche Gleichung

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{L,S}}{\sigma_L} \quad (3.26)$$

beschrieben und wird in Abbildung 17 dargestellt.^[65]

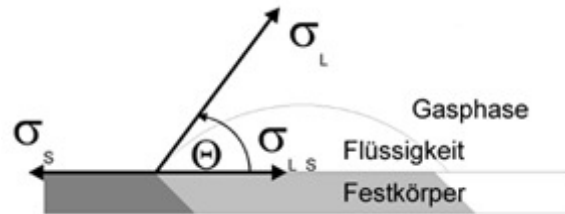


Abbildung 17: Kontaktwinkel eines liegenden Tropfens^[66]

Die Messung des Kontaktwinkels ist eine indirekte Methode zur Bestimmung der Oberflächenenergie eines Festkörpers und somit zur Bestimmung bestimmter chemischer und physikalischer Oberflächeneigenschaften. In Abbildung 18 sind beispielhaft kleine und große Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeitstropfen und Oberfläche dargestellt.

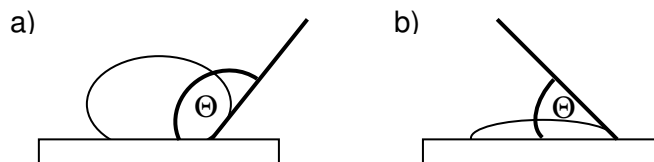


Abbildung 18: Darstellung des Kontaktwinkels Θ mit a) kleiner Wechselwirkung und b) großer Wechselwirkung

Bei großen Kontaktwinkeln zwischen einem Wassertropfen und einer Feststoffoberfläche spricht man von hydrophoben Oberflächen (hohe Kohäsion, geringe Adhäsion, wasserabweisend, Abbildung 18a), bei kleinen Kontaktwinkeln von hydrophilen Oberflächen (geringe Kohäsion, hohe Adhäsion, wasseranziehend, Abbildung 18b). Aus der Young'schen Gleichung (3.26) lässt sich ableiten, dass der Kontaktwinkel nur von den beteiligten Oberflächenenergien abhängt. Das gilt allerdings nur für glatte Oberflächen. Im Falle von strukturierten Oberflächen hängt der Kontaktwinkel auch von deren Morphologie ab. Wenzel untersuchte den Mechanismus der homogenen Benetzung von rauen Oberflächen schon im Jahr 1936.^[67] Homogen bedeutet, dass ein benetzender Tropfen in alle Vertiefungen der Struktur eindringt und somit die raue Oberfläche komplett bedeckt. Nach Wenzel hängt der Kontaktwinkel Θ_w vom Verhältnis der tatsächlichen Oberfläche zur zugehörigen glatten Oberfläche,

dem so genannten Rauigkeitsfaktor r ab.^[68] Dieser Zusammenhang wird durch die Wenzel-Gleichung (3.27) beschrieben.

$$\cos \Theta_w = r \cdot \cos \Theta \quad (3.27)$$

Aus der Wenzel-Gleichung (3.27) geht hervor, dass hydrophile Oberflächen ($\Theta < 90^\circ$) durch Rauigkeit noch hydrophiler und hydrophobe Oberflächen ($\Theta > 90^\circ$) noch hydrophober werden.

Plasmaprozesse verändern die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oberfläche von organischen Polymeren (vgl. Kapitel 2.4.2). Die entsprechende Änderung der Oberflächenenergie kann durch Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der Wasserkontaktwinkel zur Beurteilung der veränderten Wechselwirkung von plasmabehandelten PBI-Membranen mit polaren Medien untersucht. Ermittelt wurden die statischen Kontaktwinkel (Sessile Drop Methode) mit dem Contact Angle Measuring System OCA 30 (Data Physics Instruments, Filderstadt, Deutschland) und der Software SCA 20. Als Tropfengröße wurde 0,5 μl deionisiertes Wasser gewählt.

3.1.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die chemische Zusammensetzung der plasmachemisch veränderten PBI-Oberflächen wurde mit einem Röntgen-Photoelektronenspektrometer untersucht. XPS (Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie, engl. X-ray photoelectron spectroscopy) ist ein gängiges Verfahren, um die Oberfläche von Polymeren und anderen plasmachemisch veränderten Materialien hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Bindungsart zu analysieren. Dazu werden die Proben mit monochromatischer Röntgenstrahlung Al $K\alpha$ (1486,6 eV) bestrahlt. Durch Interaktion der Röntgenphotonen mit den Atomen der Probe werden Elektronen aus den Atomen durch den Photoeffekt emittiert.^[69] Die kinetische Energie E_k dieser emittierten Elektronen ist gegeben durch^[70]:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (3.28)$$

$h\nu$ ist die Energie der Photonen, E_b die Bindungsenergie und Φ die Austrittsarbeit des Spektrometers (benötigte Energie zum Austritt des Photoelektrons ins Vakuum). Die Austrittsarbeit des Spektrometers ist gerätespezifisch und kann durch Messung einer Substanz mit bekannter Bindungsenergie E_b bestimmt werden. Über die in den Probenmessungen ermittelte kinetische Energie E_k kann die Bindungsenergie E_b bestimmt werden, die charakteristisch für jedes Atom, sogar für jedes Orbital ist. Die Anzahl der detektierten Elektronen ist

proportional zu der Anzahl der zugehörigen Atome in einem oberflächennahen Bereich der Probe.^[69]

Die Informationstiefe der analysierten Oberflächenschicht wird im XPS durch die Austrittstiefe der Photoelektronen bestimmt, die sich aus der mittleren freien Weglänge λ_m ableitet. Die mittlere freie Weglänge λ_m der Photoelektronen ist von deren kinetischer Energie, also der verwendeten Röntgenstrahlung (Al K α oder Mg K α), der Bindungsenergie des Elektrons (vgl. Gleichung (3.28)) und dem Festkörper, aus dem sie austreten, abhängig. Freie mittlere Weglängen von 2 nm bis 3 nm sind typisch für die im Weiteren beschriebenen Messungen. Die Intensität der detektierten Photoelektronen nimmt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung (3.29)) mit zunehmender Entfernung vom Probeninneren zur Probenoberfläche exponentiell ab.

$$I_g = I_0 \cdot e^{-\frac{x}{\lambda_m \cdot \sin \alpha}} \quad (3.29)$$

I_g ist die gemessene Intensität, I_0 die Intensität ohne Schwächung, x die Weglänge zur Probenoberfläche, λ_m die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen und α der Winkel zwischen Probenoberfläche und dem Analysator. Photoelektronen können maximal aus ihrer dreifachen freien Weglänge zur Probenoberfläche gelangen und detektiert werden, was 9 nm entspricht. Allerdings nimmt die Intensität mit Abstand von der Probenoberfläche stark ab (vgl. Gleichung (3.29)). Zusätzlich handelt es sich bei den untersuchten plasmamodifizierten Proben um sehr raue Proben, was beispielhaft in Abbildung 19 an einer 180 s im Sauerstoffplasma behandelten PBI-Membran in einer Rasterkraftmikroskop (AFM)-Aufnahme gezeigt ist.

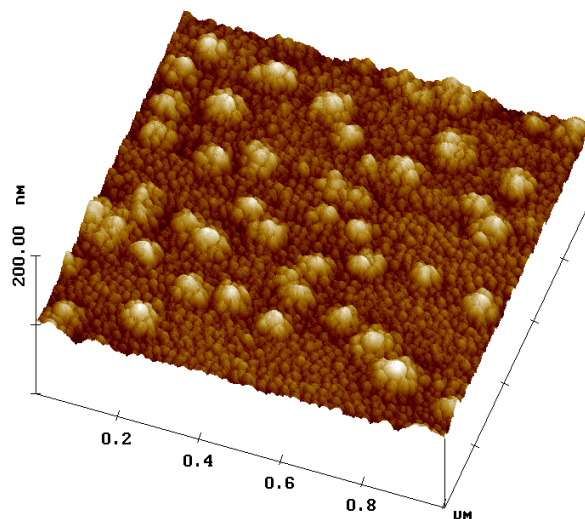


Abbildung 19: AFM-Aufnahme einer 180 s im O₂-Plasma behandelten PBI-Membran

Daraus folgt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (vgl. Gleichung (3.29)), dass die Informationstiefe nochmals abnimmt, da sich die Probenoberfläche überwiegend nicht senkrecht zu dem Analysator befindet.

Die durch Plasmaprozesse erzeugten Ionen haben in Polymeren eine Wechselwirkungstiefe von 2-5 nm.^[71] Es ist davon auszugehen, dass in diesem Bereich die chemischen Modifikationen der PBI-Membranen durch die verschiedenen Plasmen stattfinden. Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich die durch XPS erfasste Analysentiefe der PBI-Proben in etwa mit dem Modifizierungsbereich durch Plasmaprozesse deckt.^[72] XPS ist somit als Untersuchungsmethode für die in Kapitel 3.2 beschriebenen Experimente besonders geeignet.

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in einer Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (Greifswald, Deutschland) durchgeführt. Das verwendete Spektrometer war ein Axis Ultra (Kratos, Manchester, United Kingdom), ein Hochleistungs-Scanning-XPS, das hauptsächlich für die Polymerforschung entwickelt und ausgestattet wurde. Bei den PBI-Proben handelte es sich um elektrisch nichtleitende Proben. Durch die Emission von Photoelektronen resultierte eine Aufladung der Probe, was durch eine integrierte Elektronenquelle des Axis Ultra mit niederenergetischen Elektronen ausgeglichen bzw. sogar leicht überkompensiert wurde. Die daraus resultierende geringe Verschiebung der Spektren zu niedrigeren Bindungsenergien wurde durch Kalibrierung auf die Energie des aliphatischen Teils des C-Peaks (285 eV) ausgeglichen.

3.1.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop sind Aufnahmen mit sehr hoher Vergrößerung (bis 500.000fach) möglich. Als Elektronenquelle dient bei einem Feldemissions-REM eine sehr feine Wolframkristallspitze, aus der durch Anlegen einer hohen elektrischen Feldstärke (an der Spitze über 10^7 V/cm²) Elektronen frei gesetzt werden^[73], die dann in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Die Beschleunigungsspannung des in dieser Arbeit verwendeten JSM-6700 F FE-REM der Firma Joel (Tokio, Japan) kann zwischen 0,5 kV und 30 kV variiert werden. Die vorgenommenen Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV durchgeführt. Der Elektronenstrahl wird fokussiert und rastert die Oberfläche Punkt für Punkt ab. Die von den einzelnen Punkten emittierten Sekundärelektronen werden von einem Detektor registriert und zur Bilderzeugung genutzt. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für Sekundärelektronen ist sehr hoch, so dass mit einem schwachen Primärstrahl gearbeitet werden kann.^[73] So wird die zu untersuchende Probe in der Regel nicht beschädigt. An Kanten ist der Austritt von Sekundärelektronen erleichtert, wodurch diese bei der Bilderzeugung

stark aufgehellt erscheinen. Es ergibt sich ein kontrastreiches, räumlich wirkendes Bild.^[73]

Zur Untersuchung von Polymermembranen auf Mikroporen wurden diese mit dem o. g. Rasterelektronenmikroskop untersucht. Mit einem Skalpell wurden Querschnitte der zu untersuchenden Polymerproben angefertigt. Die vorbereiteten Proben wurden so auf einen Probenträger aufgebracht, dass der Querschnitt der Membranen im REM betrachtet werden konnte. Die Aufnahmen wurden mit dem LEI-Detektor bei einem Arbeitsabstand von 8,2 mm durchgeführt. Da die Polymermembranen nicht elektronenleitend sind, kommt es bei hohen Auflösungen aufgrund der zunehmenden Elektronendosis zu Aufladungserscheinungen und teilweise zur Schädigung der Polymermembranen. Das Aufdampfen einer Goldschicht erweist sich ebenfalls als schwierig, da sich Säure in der Membran und auf den Membranoberflächen befindet. Aus diesen Gründen können nur relative geringe Auflösungen von bis zu 5000facher Vergrößerung vorgenommen werden. Zur Identifizierung von Mikroporen ist diese Auflösung jedoch ausreichend.

3.1.6 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Infrarotspektroskopie macht sich die Absorption von Infrarotstrahlung (IR, engl. Infrared Radiation) durch Moleküle und Kristalle zu Nutze. Durch Absorption von Infrarotstrahlung werden insbesondere Molekülschwingungen angeregt. Die Anregung von einem niedrigen Schwingungszustand in einen höheren Schwingungszustand findet mit der Absorption von Energie mit einer Wellenlänge statt, die charakteristisch für die Bindung zwischen den jeweiligen Atomen ist. Je stärker die Bindung und je höher die Bindungskonstante k der Bindung, desto höher ist die Schwingungsfrequenz, die proportional zu der Energie des Schwingungszustand ist. Darüber hinaus detektiert ein IR-Spektrometer den Energiebetrag bei dieser bestimmten Wellenlänge.^[74] Eine Bindung ist nur IR-aktiv, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment ändert. Daher ist die Anzahl der erhaltenen Schwingungen in der Regel geringer als die Anzahl der Normalschwingungen. Für nichtlineare Moleküle ergibt sich die Anzahl der Schwingungen aus $3N-6$, für lineare Moleküle aus $3N-5$, wobei N die Anzahl der Atome des Moleküls beschreibt.^[74]

Die für die Strukturanalyse eingesetzten Infrarotstrahlen haben in der Regel Wellenlängen zwischen 2,5 und 25 μm . Üblicherweise werden die Absorptionsbanden in IR-Spektren in der Wellenzahl angegeben, die der reziproke Kehrwert der Wellenlänge ist, wodurch sich in der Regel eine Auftragung zwischen 4000 und 400 cm^{-1} ergibt.

In dieser Arbeit wurden die Proben mittels Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FTIR) untersucht. Dabei werden alle Frequenzen des IR-Spektrums gleichzeitig gemessen. Die multifre-

quente Infrarotstrahlung mit durchgehend konstanter Intensität wird mit einem Interferometer in ein Interferogramm transformiert, das eine Funktion der Zeit und nicht mehr der Frequenz ist. Nach dem Probendurchgang wird das Interferogramm mittels Fourier-Transformation wieder in die Frequenzbereiche zerlegt. Bei der FTIR-Spektroskopie wird die Messzeit gegenüber dispersiver Spektroskopie deutlich verkürzt.

Die Proben in dieser Arbeit wurden mit einem FTIR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker (Ettlingen, Deutschland) in einem Bereich von 600 - 4000 cm^{-1} (Auflösung: 2 cm^{-1} , 200 scans) im ATR-Modus am Institut für Anorganische Chemie an der Leibniz Universität Hannover vermessen. Die Membran-Proben wurden direkt ohne weitere Vorbereitung/Vorbehandlung in der ATR-Einheit gemessen.

3.1.7 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Mit der Kernspinresonanzspektroskopie sind die Identifizierung von Atomkernen und die Untersuchung der elektronischen Umgebung dieser Atomkerne möglich. Es sind aber nicht alle Atomkerne durch NMR-Spektroskopische Untersuchungen zugänglich, sondern nur solche, die einen Kernspin besitzen, der ungleich null ist. Dazu gehören alle Isotope, die eine ungerade Nukleon- und Ordnungszahl haben. Wichtige per NMR-Spektroskopie zugängliche Isotope sind ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{29}Si und ^{31}P . Der Kernspin dieser Isotope erzeugt ein Magnetfeld, so dass die Atomkerne ein magnetisches Moment besitzen.^[74] Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, kann dieses magnetische Moment nur bestimmte durch die Quantenmechanik bedingte Orientierungen einnehmen. Die Anzahl der Orientierungen wird durch die Kernspinquantenzahl I bestimmt und beträgt $2I + 1$. Beispielsweise gilt für ein Proton $I = \frac{1}{2}$, der Kernspin kann somit zwei Orientierungen einnehmen.^[74] Zwischen diesen beiden Orientierungen besteht eine kleine Energiedifferenz, die sich aus

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B \quad (3.30)$$

mit h als Plank'sche Konstante, B der Stärke des von außen angelegten Magnetfeldes und dem gyromagnetischen Verhältnis γ ergibt.^[74] Aufgrund der Energiedifferenz wird der energieärmere Zustand (Orientierung) bevorzugt besetzt. Die Bevorzugung ist wegen der nur kleinen Energiedifferenz allerdings sehr gering, so dass beide Zustände nahezu gleich besetzt sind. Das in Gleichung (3.30) eingeführte gyromagnetische Verhältnis γ ist eine für jeden Atomkern spezifische Konstante. Eine allgemein übliche Veranschaulichung der Verhältnisse besteht darin, dass das magnetische Moment – entsprechend einem Kreisel im Gravitationsfeld – um die Feldachse des äußeren Magnetfeldes eine Präzessionsbewegung vollführt. Die

Frequenz der Präzessionsbewegung wird als Larmorfrequenz bezeichnet. Bei Erhöhung der Feldstärke des von außen angelegten Magnetfeldes wächst der Energieunterschied der Spinorientierung gemäß Gleichung (3.30) proportional mit der Magnetfeldstärke. Die Besetzung des Energieniveaus mit der energiereichen Spinorientierung nimmt folglich ab.^[75]

Bei der Aufnahme der Kernspinresonanzspektren lässt man auf den Kern zusätzlich ein elektromagnetisches Wechselfeld einwirken. Der Übergang vom niederenergetischen in die höherenergetische Spinorientierung erfolgt, wenn die Frequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Wellen so gewählt wird, dass diese in Resonanz mit der Larmorfrequenz des Kernspins des Atoms tritt. Die Resonanzfrequenz ist eine charakteristische Kenngröße für das untersuchte Atom. Beispielhaft liegt die Resonanzfrequenz für Protonen in einem Magnetfeld von 2,35 T bei 100 MHz.^[76]

Das ursprünglich verwendete Continuous-Wave-Verfahren (CW) ist heute weitgehend durch die Fourier-Transform-Technik (FT) verdrängt worden, bei der die zu untersuchende Materialprobe einem kurzen Impuls eines kontinuierlichen Frequenzbands ausgesetzt wird. Das Kernspinresonanzspektrum wird über Fourier-Transform-Operationen aus der Abklingkurve des Empfangssignals errechnet.^[77]

Die große Bedeutung der NMR-Spektroskopie beruht im Wesentlichen auf dem Effekt der sogenannten chemischen Verschiebung δ . Die chemische Umgebung der Kerne beeinflusst die Resonanzfrequenz der Kerne. Die chemische Verschiebung δ resultiert aus der den Atomkern umgebenden Elektronenwolke. Durch Induktion werden dem äußeren Feld entgegen gesetzte Felder aufgebaut. Diese schirmen das äußere Magnetfeld ab, so dass die Feldstärken des äußeren magnetischen Feldes und des am Kernort befindlichen magnetischen Feldes nicht genau identisch sind. Die hieraus resultierende Verschiebung der Resonanzfrequenz erlaubt Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse des untersuchten Atomkerns. Neben der chemischen Verschiebung bieten die Kernresonanzspektren auch die Möglichkeit, durch Integration der Signalpeaks eine quantitative Aussage über die Anzahl der in der Probe vorhandenen Strukturelemente zu treffen.

In dieser Arbeit wurden die ^1H -NMR-Aufnahmen von Proben in flüssiger Form mit einem NMR-Spektrometer AVS-400 (400 MHz) der Firma Bruker am Institut für Organische Chemie an der Universität Hannover durchgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur im Lösungsmittel Methanol- d_4 (Sigma-Aldrich) durchgeführt. Kalibriert wurden die Messungen auf das durch den Restprotonengehalt des Lösungsmittels verursachte Signal. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm.

Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit ^{31}P -NMR-Spektren von säurebeladenen Poly-

membranen aufgenommen. Diese wurden als Messauftrag vom Institut für Experimentalphysik an der Universität Leipzig durchgeführt. Im Gegensatz zu flüssigen Proben können sich in Festkörperproben anisotrope Wechselwirkungen nicht durch Molekularbewegungen ausgleichen. Diese bewirken bei Kernspinresonanzspektren in der Regel unerwünschte Peakverbreiterungen. Eine Lösung des Problems ist die Messung im sogenannten Magic Angle („magischer Winkel“) von $54,74^\circ$ bei hoher Rotation der Probe. Diese Magic Angle Spinning-NMR-Messmethode (MAS-NMR) führt dazu, dass alle dipolaren Wechselwirkungen gemittelt werden und somit im Spektrum nicht auftauchen.^[78] Für diese Messungen wurde ein NMR-Spektrometer Bruker Avance 400 verwendet. Die weiteren Parameter sind in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8: Messparameter MAS- ^{31}P -NMR

Rotationsfrequenz:	8 kHz
Probenkopf:	4 mm MAS-Probenkopf
Messfrequenz:	161,98 MHz
Pulssequenz:	Ein-Puls-Direktanregung
Pulslänge:	6 μs

3.1.8 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine thermische Analyseverfahren, die sich die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur zunutze macht. Diese beruht auf Verdampfung von leichtflüchtigen Bestandteilen, Zersetzung oder Oxidation der Probe. Die Massenänderung wird mit einer Mikrowaage bestimmt, an der der Probenhalter befestigt ist. Abbildung 20 zeigt einen TGA-Messaufbau.

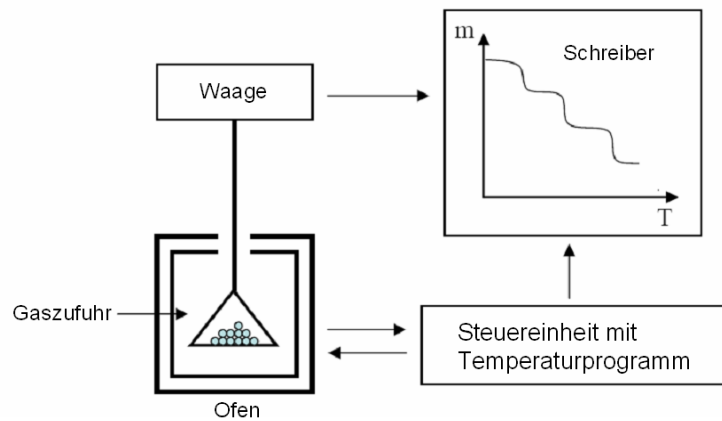


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Komponenten einer TGA^[79]

Die in dieser Arbeit verwendeten Thermo-Analysen wurden als Auftragsmessung von der Firma Netzsch (Selb, Deutschland) mit dem Gerät Netzsch TG 209 F1 Iris[®] durchgeführt. Dabei wurde ein Tiegel aus Aluminiumoxid verwendet und ein Temperaturprogramm von 25 °C bis 600 °C gewählt. Die Heizrate betrug 10 K/min. Als Spülgas wurde Stickstoff mit einem Fluss von 20 ml/min verwendet.

3.2 Funktionalisierung von PBI-Membranen mittels Plasma

Im folgenden Kapitel werden die plasmachemischen Modifizierungen der PBI-Membranen behandelt. Die dazu verwendeten PBI-Membranen wurden in Zusammenarbeit mit einem Kooperationspartner hergestellt. Dabei wurde ein Herstellungsverfahren verwendet, bei dem mittels Bandgießverfahren über ein Rakelsystem eine Nassschicht der Polymerlösung (PBI in DMAc) aufgetragen wurde. Diese wurde in einem Schwebetrockner bei 80 °C vorgetrocknet und anschließend für vier Stunden bei 250 °C in einem Trockenofen getempert. Der Schritt des mehrstündigen Waschens in Wasser entfiel (vgl. Kapitel 2.3.2), da Restlösungsmittel aufgrund der hohen Temperatur bei der Membrantemperatur nicht zu erwarten waren und auf stabilisierende Salze (LiCl) in der Gießlösung wurde verzichtet wurde. Die resultierenden Membranen hatten eine Trockendicke von ungefähr 30 µm.

Die Plasmaprozesse wurden in Mikrowellen-Plasmareaktoren der Baureihe V55 der Firma Plasma-Finish (Schwedt, Deutschland) am Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (Greifswald, Deutschland) durchgeführt. Die Prozesskammern der Reaktoren bestehen aus Aluminium und haben die Dimension 40 x 45 x 34 cm³, was einem Volumen von 61,2 l entspricht. Die Mikrowellenenergie mit einer Anregungsfrequenz von 2,45 GHz wird durch ein Mikrowellenfenster von „oben“ in den Reaktor eingekoppelt. Die Mikrowellenquelle kann sowohl kontinuierlich (cw-Modus, engl. continuous wave) als auch gepulst betrie-

ben werden. Für die verbesserte Homogenität der Oberflächenbehandlung wird ein parabolischer Reflektor oberhalb des Mikrowellenfensters eingesetzt.^[80] Die maximale Leistung der Reaktoren beträgt 1200 W und der minimale Druck 0,03 mbar.

Alle Gase wurden in höchst möglicher Reinheit von der Firma Linde (München, Deutschland) verwendet. Zur Vermeidung von Querkontaminationen wurden die unterschiedlichen reaktiven Gasphasen in den drei verschiedenen Reaktoren V55 GM, V55 G und V55 GS betrieben. In Abbildung 21 ist ein verwendeter Reaktor schematisch dargestellt.

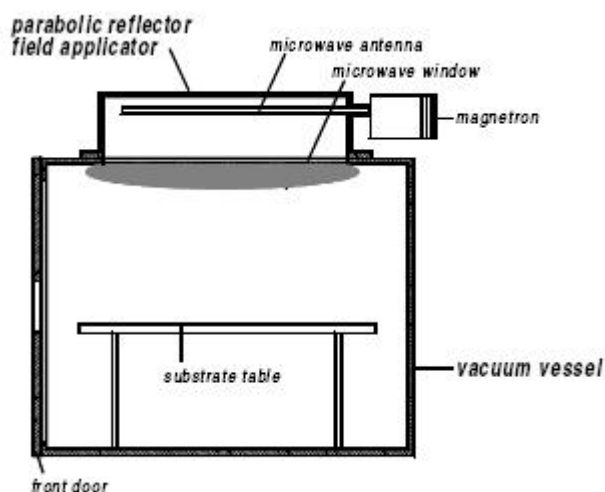


Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines verwendeten Plasmareaktors^[80]

Um unterschiedliche Funktionalisierungen zu erzielen, wurden in den jeweiligen Versuchen verschiedene Betriebsgase verwendet. Ziel ist wie in Kapitel 2.4.3 vorgestellt zunächst die Aufbringung von sauren Gruppen. Im Sauerstoffplasma wurde die Membranoberfläche durch Oxidation mit Carbonsäuregruppen funktionalisiert, wobei durch partielle Oxidationen auch Gruppen wie Alkohole und Carbonyle erzeugt wurden. Weitere Plasmamodifikationen hatten das Ziel, einerseits Sulfonsäuregruppen (Kapitel 3.2.2), andererseits Phosphonsäuregruppen (Kapitel 3.2.3) auf die PBI-Membranen aufzubringen. Auch ein gegenteiliger Ansatz zu den o. g wurde verfolgt. Die Membranoberfläche wurde durch Plasmapolymerisation von Allylamin (AAm) mit basischen Gruppen funktionalisiert (Kapitel 3.2.4).

3.2.1 Sauerstoffplasma

In Tabelle 9 sind die Parameter für die Erzeugung von Carbonsäuren und hydrophilen Gruppen (Alkohol- und Carbonylgruppen) auf den PBI-Oberflächen durch Sauerstoffplasma dargestellt.

Tabelle 9: Sauerstoffplasma

Parameter	Wert
Reaktor	V 55 GS
Leistung	1200 W
Gasfluss	60 sccm O ₂
Prozessdruck	1 mbar
Prozesszeit	3 s – 2400 s
Betriebsmodus	cw; gepulst

3.2.2 Schwefeldioxidplasma

In Tabelle 10 sind die Parameter für die Erzeugung von sulfonierten Oberflächen durch Schwefeldioxidplasma dargestellt.

Tabelle 10: Schwefeldioxidplasma

Parameter	Wert
Reaktor	V 55 GM
Leistung	700 W
Gasfluss	10 sccm SO ₂ 20 sccm O ₂ 50 sccm Ar
Prozessdruck	0,2 mbar
Prozesszeit	5 s – 900 s
Betriebsmodus	cw; gepulst

3.2.3 Aufbringung von phosphorsauren Gruppen

Die Erzeugung der phosphorsauren Oberflächen wurde durch eine Kombination aus plasmachemischen und nasschemischen Ansätzen erreicht. Die Oberflächen wurden zunächst mittels Sauerstoffplasma (vgl. Tabelle 9) oder Schwefeldioxid/Argon/Sauerstoffplasma (vgl. Tabelle 10) aktiviert, um die Oberfläche zu hydrophilieren. Ziel dieses Schrittes war es, eine höhere Wechselwirkung von Triethylphosphat (TEP, Sigma Aldrich, vgl. Abbildung 22) und Membranoberfläche zu erzielen und somit mehr TEP in die Membranoberfläche eindringen zu lassen.

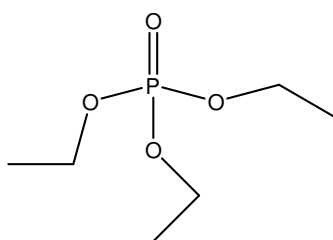


Abbildung 22: Strukturformel von Triethylphosphat

Nach dem Aktivierungsschritt wurden die Membranen fünf Minuten in TEP eingetaucht und 48 Stunden bei 20 °C getrocknet. Nach Trocknung erfolgte die Oxidation der Membranoberflächen im gepulsten Sauerstoffplasma (3 s und 120 s unter den Bedingungen in Tabelle 9) und im gepulsten Argonplasma (3 s, 1 mbar, 1200 W, 100 sccm Ar), um das TEP fest anzubinden und bis zur Phosphonsäure zu oxidieren.

3.2.4 Plasmapolymerisation von Allylamin

Über die Plasmapolymerisation wurden Polyallylamin-Schichten auf die PBI-Membranen aufgebracht. Ziel war es, eine Oberfläche auf die Membran aufzubringen, die im Vergleich zu PBI durch die größere Anzahl an basischen Zentren pro Polymereinheit eine höhere Basizität hat. Als Präkursor wurde Allylamin (AAM, VWR, Darmstadt, Deutschland, vgl. Abbildung 23) verwendet.

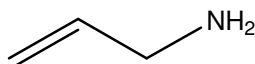


Abbildung 23: Strukturformel von Allylamin

Zur Aktivierung wurden die Membranen 60 Sekunden im cw-Modus im „Sauerstoff/Argonplasma (100 sccm O₂/25 sccm Ar) bei 500 W und 0,5 mbar behandelt. In Tabelle 11 sind die Parameter für den anschließenden Behandlungsschritt der Plasmapolymerisation

dargestellt.

Tabelle 11: Behandlungsschritt „Plasmapolymerisation“

Parameter	Wert
Reaktor	V 55 GM
Leistung	500 W
Gasfluss	50 sccm Ar Fluss von AAm gegeben durch Dampfdruck
Prozessdruck	0,5 mbar
Prozesszeit	960 s
Betriebsmodus	gepulst

3.3 Säurebeladung der PBI-Membranen

Die PBI-Membranen sind ohne Elektrolyten nicht protonenleitend. Daher müssen die Membranen mit dem Elektrolyt Phosphorsäure (85 %, AppliChem) beladen werden. Durch „Einlegen“ der PBI-Membranen in Phosphorsäure nimmt die Membran große Mengen an Elektrolyt auf, allerdings dauert der Vorgang bis zu 50 h.^[81] Um diesen Prozess zu beschleunigen, wurde die Säurebeladung der Membranen in einem Vakuumtrockenschrank der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, USA) durchgeführt. Die Parameter wurden der gewünschten Elektrolytmenge angepasst. In Tabelle 12 ist eine Übersicht dargestellt.

Tabelle 12: Übersicht über die verschiedenen Beladungsgrade der PBI-Membran

Einzustellender Beladungsgrad / %	Temperatur (Trockenschrank) / °C	Druck (im Trockenschrank) / mbar	Dauer / min
72	100	1013	30
78	100	20	30
84	100	20	120

Je mehr Elektrolyt aufgenommen werden sollte, desto länger musste die Verweilzeit im Ofen gewählt werden. Weiterhin fördert ein verminderter Druck die Elektrolytaufnahme. Durch die Säureaufnahme erfährt die Membran eine Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen. Der Beladungsgrad (Bel.-Gr.) der Membranen ist gegeben durch

$$\text{Bel. - Gr. (\%)} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m(\text{H}_3\text{PO}_4) + m(\text{trockene Membran})} \cdot 100 \quad (3.31)$$

und beinhaltet neben der Phosphorsäure innerhalb der PBI-Membran auch die Säure, die sich auf den Oberflächen der PBI-Membranen befindet. Mit zunehmendem Beladungsgrad nimmt die Protonenleitfähigkeit der Membran zu, während die mechanische Stabilität abnimmt.^[7] Die in Tabelle 5 gezeigten Parameter dienen zur groben Einstellung des Beladungsgrades. Durch indirektes Abtupfen des überschüssigen Elektrolyten mittels einer Polyethylenfolie (PE-Folie) wird eine feinere Einstellung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5 \%$ erreicht. Mit einem Beladungsgrad von 72 % ist somit ein Bereich von 71,5 % bis 72,5 % gemeint. Der Beladungsgrad bezieht sich auf 85 %ige Phosphorsäure. Da die Grobeinstellung der Beladungsgrade von 78 % und 84 % unter einem verminderten Druck stattfindet, ist davon auszugehen, dass durch Aufkonzentrierung der Phosphorsäure während des Prozesses auch eine geringfügig höhere Konzentration der Phosphorsäure in den PBI-Membranen vorliegt. Da nur Membranen mit dem gleichen Beladungsgrad, die somit die gleiche Konzentration an Phosphorsäure enthalten, direkt miteinander verglichen werden, wurde auf eine genauere Bestimmung verzichtet.

3.4 Herstellung von Polymerlösungen

Zur Herstellung der Polymerlösungen aus ABPBI und Polyphosphorsäure/Phosphorsäure wurde der Edelstahlrührautoklav miniclave drive der Firma Büchi (Uster, Schweiz) verwendet, der in Abbildung 24 schematisch gezeigt ist. Es handelt sich um einen doppelmantigen Edelstahlrührautoklaven (polytrop betriebener Batchreaktor), der mit dem Thermoöl Ultra 300 der Firma Lauda (Lauda-Königshofen, Deutschland) temperiert wurde.

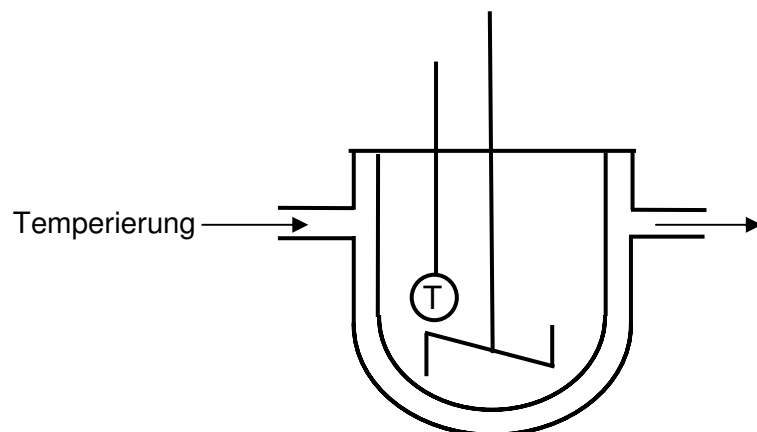


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Edelstahlrührautoklaven

Bei der Herstellung der Polymerlösungen wurden die Rührerdrehzahl, die Temperatur, die Polymer-Feststoffgehalte und das Verhältnis zwischen Phosphorsäure und Polyphosphorsäure variiert. Die Reaktionszeit wurde mit 3 Stunden konstant gehalten. Die Ergebnisse der Parametervariation werden in Kapitel 4.3.1 vorgestellt.

3.5 Auftragen der Polymerlösungen

Die ABPBI-Polymerlösungen wurden mit einem Filmziehrakel, das schematisch in Abbildung 25 dargestellt ist, auf eine Glasplatte aufgetragen.

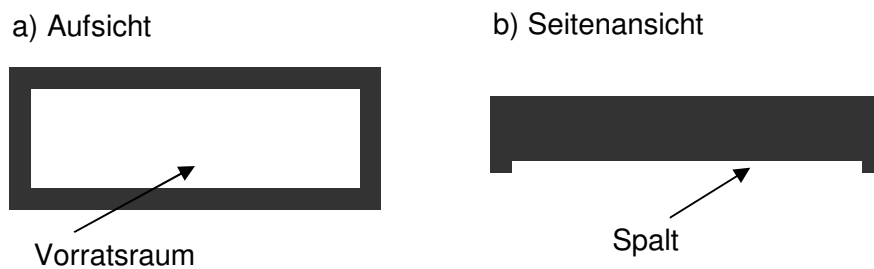


Abbildung 25: Schematische Darstellung eines verwendeten Filmziehrakels in a) als Aufsicht und in b) als Seitenansicht

Die Spalthöhe wurde zwischen 80 μm und 250 μm variiert, wodurch die Auftragsmasse der Polymerlösung und damit die resultierende Dicke der Membranen beeinflusst wurde. Die resultierenden Eigenschaften der mit dem Filmziehrakel aufgetragenen Filme nach dem Ausfällen im Wasserbad werden in Kapitel 4.3.2 besprochen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Oberflächenfunktionalisierung von PBI-Membranen

In diesem Kapitel werden Oberflächenveränderungen der PBI-Membranen, die durch die Plasmabehandlungen erzielt wurden, nachgewiesen. Dazu wurden Kontaktwinkelmessungen und die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie als Analysemethoden verwendet. Im folgenden Kapitel 4.2 wird bei ausgewählten modifizierten PBI-Membranen der Einfluss der veränderten Oberflächen auf die Leistung im Brennstoffzellenbetrieb bei verschiedenen Säurebelastungen überprüft.

4.1.1 Unbehandelte Folien

Die Struktur von PBI ist in Abbildung 26 gezeigt. Es besteht aus zwei charakteristischen Struktureinheiten, dem Benzolring und dem Imidazolring.

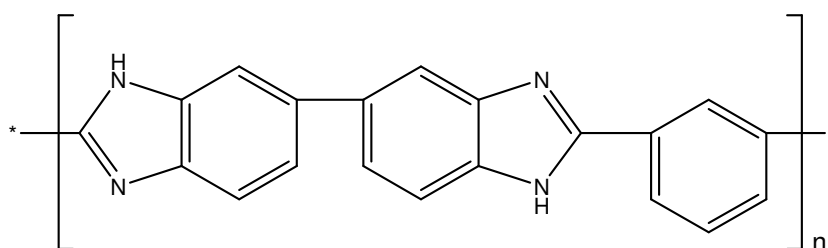


Abbildung 26: Strukturformel von PBI

Das Polymer besteht aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, wobei Wasserstoff im XPS nicht detektierbar ist. Nach der Strukturformel in Abbildung 26 müsste eine unbehandelte PBI-Membran ein XPS-Signal geben, das zu 83,3 % aus Kohlenstoff und 16,7 % aus Stickstoff besteht, was einem Verhältnis von C/N von 5 entspricht. In Abbildung 27 ist die durchschnittliche Oberflächenzusammensetzung von vier unbehandelten PBI-Membranen gezeigt.

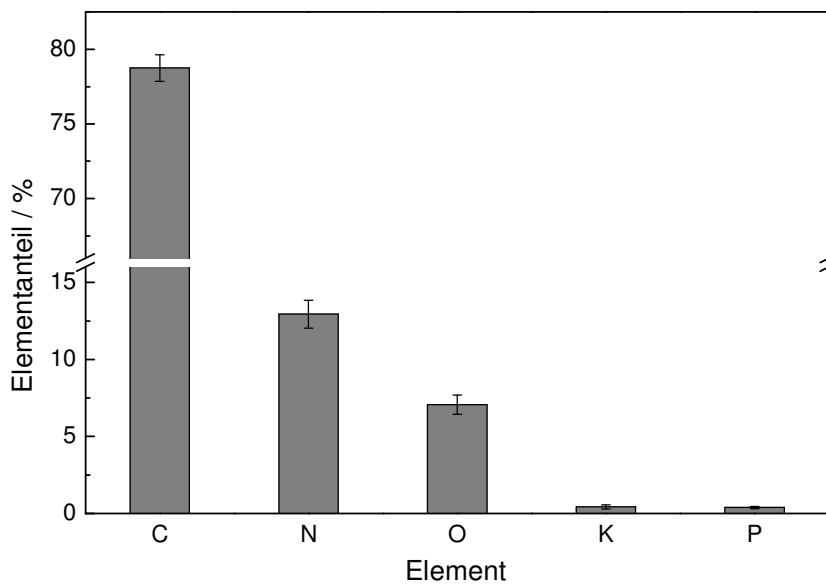


Abbildung 27: Elementanteile von vier unbehandelten PBI-Membranen mit der zugehörigen Standardabweichung

Die Elementanteile der Membranoberflächen variieren leicht, was die Fehlerbalken (Standardabweichung) verdeutlichen. Das bedeutet, dass die PBI-Membranen vor der Plasmamodifizierung nicht als vollständig homogenes Ausgangsmaterial zu betrachten sind, was bei der Interpretation der Ergebnisse im weiteren Verlauf berücksichtigt werden muss. Bei der XPS-Untersuchung sind neben den erwarteten Elementen Kohlenstoff und Stickstoff auch 7,1 % Sauerstoff und 0,4 % Kalium und Phosphor auf der Oberfläche der PBI-Membranen detektiert worden. Der relative Anteil an Kohlenstoff (78,7 %) und Stickstoff (12,9 %) fällt dementsprechend etwas geringer aus. Der Sauerstoffanteil ist zum einen auf Additive (Diethylhexylphosphat, Kaliumhydroxid) zurückzuführen, die der Polymerlösung aus PBI in DMAc vor der Membranherstellung zugegeben wurden. Außerdem ist eine partielle Oxidation der PBI-Membranoberfläche denkbar, da die Membrantrocknung nach dem Foliengießprozess bei hohen Temperaturen (250 °C, vgl. Kapitel 3.2) und in Luftatmosphäre stattfand. Die o. g. Additive erklären auch den Elementanteil von Kalium und Phosphor auf der Oberfläche. Da durch das Diethylhexylphosphat der Kohlenstoffanteil in den PBI-Membranen erhöht wird, liegt das C/N-Verhältnis höher als für reines PBI ($C/N = 5$) bei einem Wert von 6,1. Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor und Kalium machen zusammen einen Atomanteil von 99,5 % auf der PBI-Oberfläche aus. Die restlichen detektierten Bestandteile (Silizium, Fluor, Chlor und Schwefel) sind in sehr geringen Atomprozenten vorhanden. Hier kann von Verunreinigen an Glasgeräten, Membranziehmaschine etc. ausgegangen werden, die zu einer minimalen Verunreinigung der Membran geführt haben.

4.1.2 Sauerstoffplasma

Die Membranen wurden zunächst auf ihre veränderte Oberflächenhydrophilie untersucht. Dazu wurden statische Kontaktwinkelmessungen mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Die Behandlung mit Sauerstoffplasma führt zu kleineren Kontaktwinkeln, was bedeutet, dass die Wechselwirkung der Membranoberfläche mit polaren Medien zunimmt. In Abbildung 28 ist die Veränderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Prozesszeit im Sauerstoffplasma dargestellt.

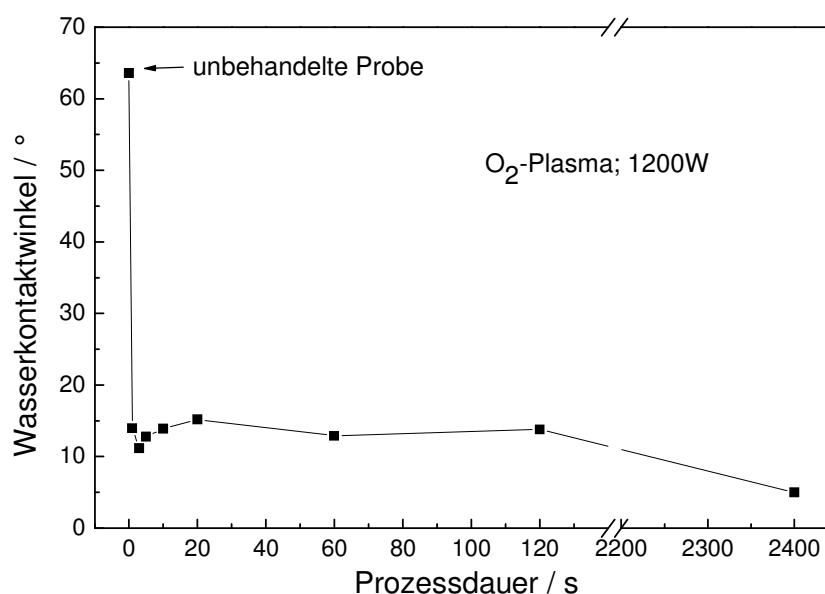


Abbildung 28: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Prozessdauer, O₂-Plasma

Bereits nach wenigen Sekunden Prozessdauer ist eine dramatische Abnahme des Kontaktwinkels festzustellen. Der Kontaktwinkel fällt von ausgehend 64 ° auf 14 °. Die weitere Behandlung führt erst bei sehr langen Prozesszeiten von 2400 s zu einem nochmals verminderten Kontaktwinkel von 5 °.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche der PBI-Membranen erfolgte mittels XPS. Durch die Behandlung im Sauerstoffplasma ist eine Erhöhung des Sauerstoffanteils in der Membranoberfläche zu erwarten (vgl. Kapitel 3.2). In Abbildung 29 sind die Elementanteile von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer gezeigt. Die behandelten Membranen wurden an jeweils drei Punkten analysiert, um die Homogenität der Behandlung zu überprüfen. Die Standardabweichung ist sehr gering, die Oberflächen sind folglich homogen funktionalisiert.

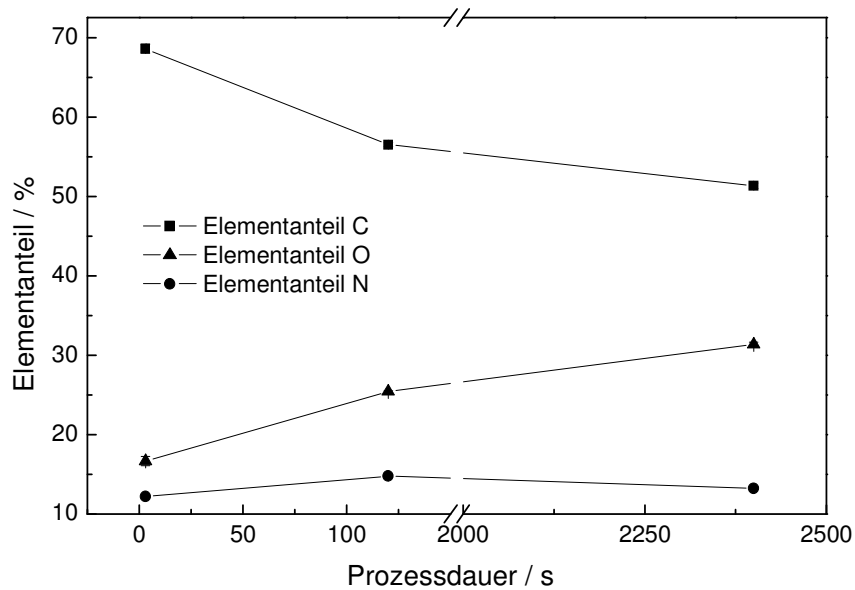


Abbildung 29: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen der im O_2 -Plasma behandelten PBI-Membranen in Abhängigkeit von der Prozessdauer; die modifizierten Membranen wurden an drei Stellen analysiert, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an; die Abweichung ist in den meisten Fällen so klein, dass die Fehlerbalken unter den Symbolen liegen.

Der Sauerstoffgehalt steigt mit zunehmender Prozessdauer an und erreicht Werte von mehr als 30 %. Dementsprechend stark fällt der prozentuale Anteil an Kohlenstoff. Daraus kann die Oxidation von Kohlenstoffatomen des Polymers PBI auf der Oberfläche im Sauerstoffplasma abgeleitet werden. Der Elementanteil an Stickstoff ist in etwa konstant, was ein überraschendes Ergebnis ist. Eigentlich müsste der Stickstoffanteil analog zum Kohlenstoffanteil sinken, da das Polymergrundgerüst aus beiden Atomarten aufgebaut ist. Eine Erklärungsmöglichkeit sind die unterschiedlichen Stickstoffelementanteile der unbehandelten Membranen, die einer gewissen Schwankung unterliegen (vgl. Kapitel 4.1.1). So ist es möglich, dass die 3 s behandelte Membran als Startwert einen relativen geringen Anteil an Stickstoff aufwies, während die 120 s behandelte Membran vor der Behandlung einen recht hohen Stickstoffanteil hatte. Eine solche Konstellation könnte möglicherweise den eigentlich abnehmenden Trend überlagern. Einen genaueren Einblick in die Oberflächenzusammensetzung verschafft die Betrachtung des hoch aufgelösten C1s Spektrums in Abbildung 30. Hier sind die Bindungsenergien der in der Probe enthaltenen Bindungen gegen die Intensität (Cps) gezeigt. Es handelt sich hierbei um eine 2400 s im Sauerstoffplasma behandelte Probe. Der Peak bei 286,5 eV zeigt C-O-Bindungen an, der größere Peak bei 288,5 eV ist auf C-OO-Bindungen zurückzuführen. Da die Fläche unter dem Peak zu der Anzahl der vorhandenen Bindungen proportional ist, ist davon auszugehen, dass der größere Teil der oxidierten Koh-

lenstoffatome in der höchsten Oxidationsstufe als Carbonsäure vorliegen, aber auch Hydroxyl- und Carbonylgruppen vorhanden sind.

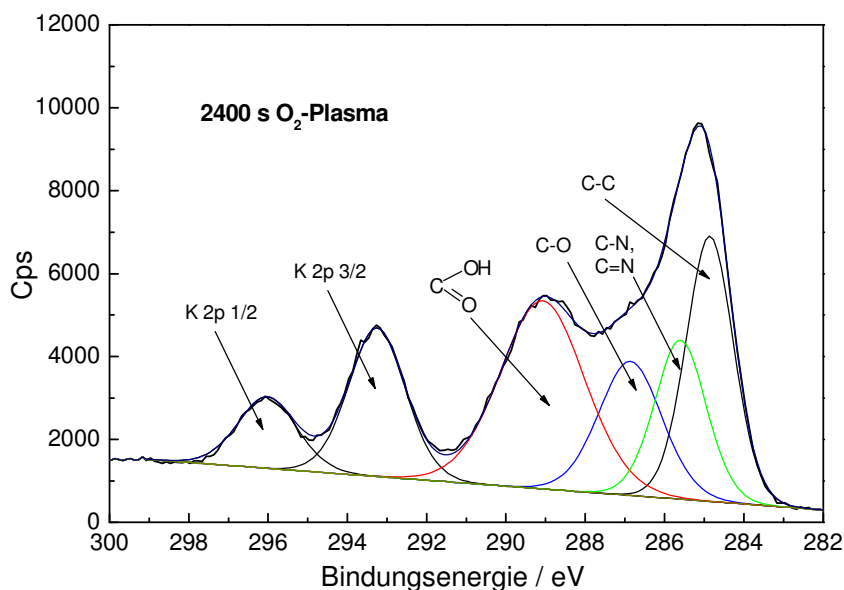


Abbildung 30: C1s-Spektrum einer PBI-Membranoberfläche nach Behandlung im Sauerstoffplasma (Prozessdauer 2400 s)

In Abbildung 31 sind die C1s-Spektren der unbehandelten Membran im Vergleich zu den mit verschiedenen Prozesszeiten behandelten Membranen dargestellt.

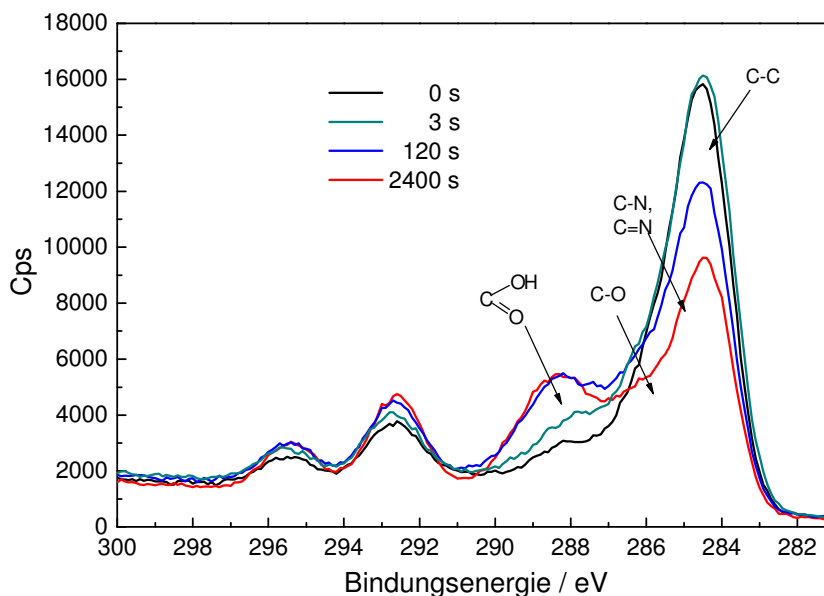


Abbildung 31: C1s-Spektren der unbehandelten PBI-Membranoberfläche im Vergleich zu behandelten Proben im Sauerstoffplasma

Mit zunehmender Prozesszeit nimmt die Anzahl an oxidiertem Kohlenstoff auf der Membranoberfläche zu. Gleichzeitig ist eine Abnahme an C-C-Bindungen und C-N-Bindungen festzustellen. Besonders der Peak bei 288,5 eV, der auf Carbonsäuregruppen zurückzuführen ist, nimmt bei den 120 s und 2400 s behandelten Proben stark zu. Der in Abbildung 28 gezeigte stark verringerte Kontaktwinkel (14°) nach der Prozessdauer von 3 s deutet jedoch schon eine stärkere Oberflächenveränderung auch bei sehr kurzen Prozesszeiten an. Es ist anzunehmen, dass durch die Behandlung im Sauerstoffplasma zunächst eine Oxidation des Kohlenstoffs zu Alkoholgruppen stattfindet. Die Vermutung wird durch den leicht verbreiterten Peak der C-O-Bindung (ungefähr 286,5 eV) und den nur sehr schwach ausgeprägten Peak der COO-Bindung (ungefähr 288,5 eV) bei 3 s Prozessdauer bestätigt. Durch eine verlängerte Prozessdauer wird eine Oxidation des Kohlenstoffs zu Carbonylgruppen und im Besonderen zu Carbonsäuregruppen gefördert, so dass nach langen Prozesszeiten (2400 s) überwiegend die höchste Oxidationsstufe vorliegt. Beim Vergleich der Proben mit einer Behandlungszeit von 120 s und 2400 s fällt allerdings auf, dass die Anzahl der aufgetragenen Carbonsäure in etwa gleich ist während die Anzahl an C-C-Bindungen und C-N-Bindungen bei der länger behandelten Probe stark abnimmt. Die Beobachtung deutet darauf hin, dass die maximale Anzahl der aufgetragenen Carbonsäuregruppen auf einen Grenzwert zustrebt und eine weitere Behandlung im Plasma vor allem eine ätzende Wirkung hat. Diese führt zu einem Abbau des Polymergrundgerüsts unter Bildung flüchtiger Gase wie z. B. Kohlenstoffdioxid und Stickoxide.

Zur Veranschaulichung sind die Oberflächenveränderungen nach verschiedenen Behandlungszeiten in Abbildung 32 schematisch dargestellt.

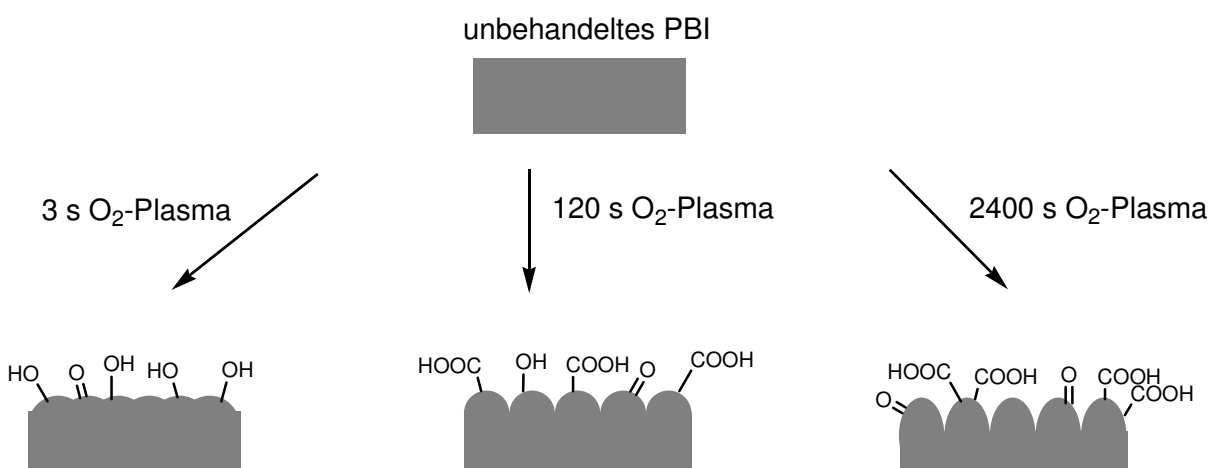


Abbildung 32: Schematische Darstellung der PBI-Oberflächen nach verschiedenen Prozesszeiten im Sauerstoffplasma; idealisierte Darstellung

Die Prozesszeit der Plasmabehandlung hat neben dem Einfluss auf die chemische Beschaffenheit der Oberfläche auch Einfluss auf die Topographie. Mit zunehmender Behandlungszeit ist eine stärkere Aufrauung der Oberfläche durch die Ätzwirkung des Plasmas zu erwarten, was Vesel et al. in einer Studie gezeigt haben.^[82] Abbildung 32 ist eine idealisierte Darstellung der PBI-Oberfläche nach dem jeweiligen Plasmaprozess. Neben den gewünschten Effekten der Oberflächenfunktionalisierung werden durch die Ionen, Radikale und Elektronen im Plasma auch Bindungen des Polymers PBI gebrochen und intramolekular neu verknüpft, so dass z. B. Quervernetzungen in der Polymeroberfläche stattfinden. Zusätzlich kommt es im Plasma wie in Kapitel 2.4.2 erwähnt auch zu einer Vakuum-UV-Emission, die durch photochemische Reaktionen z. B. zu Wasserstoffabstrahlung und Makroradikalen führen kann, wodurch wiederum Folgereaktionen resultieren.^[71] Diese Nebenreaktionen sind in dieser und folgenden schematischen Darstellungen, die die Oberflächenbeschaffenheit nach Plasmabehandlungen zeigen, nicht berücksichtigt.

4.1.3 Schwefeldioxidplasma

Schwefeldioxid kann nur in Kombination mit anderen Gasen wie Argon und Sauerstoff verwendet werden, da es sonst nicht „zündet“ und kein Plasma entsteht. Es wurden die Kombination SO_2/Ar und $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ eingesetzt. Analog zur Behandlung mit Sauerstoffplasma führen die o. g. Plasmakombinationen zu einer Abnahme der Kontaktwinkel. Auch hier führt schon eine kurze Behandlung zu verminderten Kontaktwinkeln. In Abbildung 33 sind die Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Prozesszeit dargestellt.

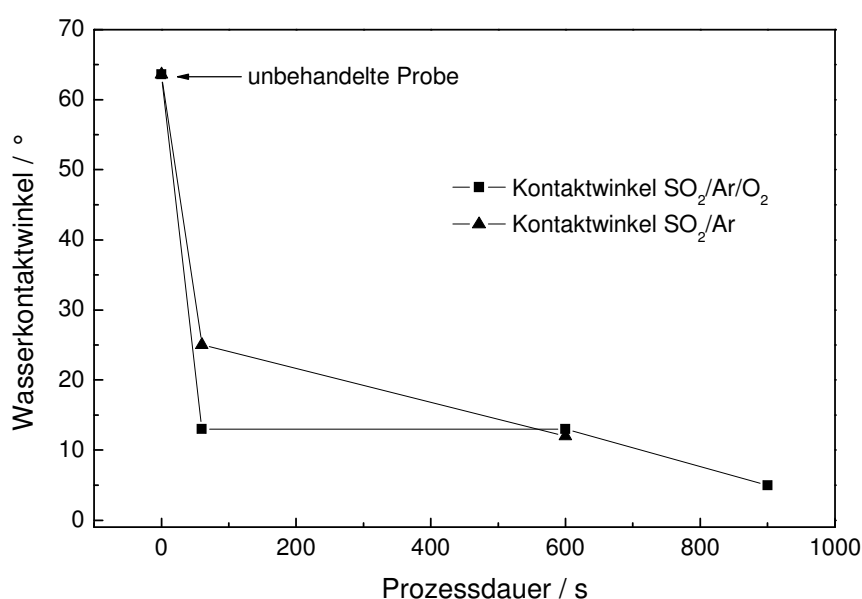


Abbildung 33: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Prozesszeit, SO_2 -Plasma

Durch die Zugabe von Sauerstoff zu den Prozessgasen SO_2/Ar ist eine schnellere Abnahme des Kontaktwinkels festzustellen. Nach einer Prozesszeit von 60 s ist durch die Zugabe von O_2 ein Kontaktwinkel von 13° gegenüber 25° zu verzeichnen. Als Grund dafür sind die unterschiedlichen aufgetragenen funktionellen Gruppen zu nennen. Bei kurzer Prozesszeit im SO_2/Ar -Plasma werden auf der Oberfläche größtenteils C-S-Gruppen und S-H-Gruppen erzeugt, in geringem Maße findet auch eine Sulfonierung statt. Der Zusatz von Sauerstoff führt dagegen zu der Oxidation der Schwefelatome zu Sulfon- und Sulfonsäuregruppen.^[83] Da diese Gruppen im Vergleich zu C-S-Gruppen und S-H-Gruppen einen hydrophileren Charakter haben, führen sie zu einem kleineren Kontaktwinkel. Nach 600 s Prozesszeit liegen die Kontaktwinkel auf einem Niveau von ungefähr 13° . Das ist damit zu erklären, dass die längere Behandlung im Plasma auch bei der Kombination SO_2/Ar zu der Oxidation der aufgetragenen Schwefelatome führt. Grund dafür ist, dass das SO_2/Ar -Plasma bei längerer Behandlungszeit auch ohne Zugabe von Sauerstoff zunehmend oxidierend wirkt, da die SO_2 -Moleküle unter den Bedingungen im Plasma in verschiedenste Ionen und Radikale, z. B. auch Sauerstoffionen- und radikale gespalten werden. Bei langen Behandlungszeiten führen diese zu einer zunehmenden Oxidation der Schwefelatome. Ein weiterer Effekt sind sogenannte post-plasma-Reaktionen. Durch die Behandlung im Plasma entstehen langlebige Radikale, die nach der Probenentnahme aus dem Plasmareaktor mit dem Luftsauerstoff und der Luftfeuchtigkeit reagieren und damit zur Oxidation der Oberfläche führen.^[56] Durch verlängerte Behandlungszeiten ist von einer steigenden Konzentration dieser langlebigen Radikale auszugehen, so dass eine verstärkte Oxidation der Oberfläche auftritt. Zusätzlich ist bei der Prozesszeit von 600 s von einer starken Aufrauung der Oberfläche auszugehen.^[82] Dieser Topographieeffekt (vgl. Kapitel 3.1.3) führt neben dem Hinzukommen der hydrophilen Gruppen (oxidierte Schwefelgruppen) nach 600 s Plasmabehandlung zu vergleichbaren Kontaktwinkeln. Eine längere Prozessdauer wurde nur mit der Plasmakombination $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ durchgeführt, die zu einem nochmals verminderten Kontaktwinkel von 5° führt, was einerseits auf die stärkere Aufrauung als auch auf die höhere Funktionalisierung der Oberfläche zurückzuführen ist.

Die chemische Zusammensetzung der Membranoberflächen wurde mittels XPS analysiert. In Abbildung 34 sind die Elementanteile von Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in Abhängigkeit von der Prozesszeit im $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma dargestellt. Die modifizierten Proben wurden an jeweils 3 Stellen untersucht. Mit zunehmender Prozessdauer nimmt der Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff, dem eigentlichen Grundgerüst des Polymers, innerhalb der Membranoberfläche ab. Der Elementanteil von Schwefel nimmt mit zunehmender Prozessdauer zu, nach 600 s Prozessdauer sind 2,3 % Schwefelanteil in der Membranoberfläche nachzuweisen. Ein auf der Membranoberfläche gebundenes Schwefelatom kann höchstens

drei weitere kovalente Bindungen aufbauen, dementsprechend höchstens drei Sauerstoffatome koordinieren. Daher sollte der Sauerstoffgehalt auf der Oberfläche maximal um 6,8 % steigen. Nach 600 s Prozessdauer ist allerdings ein Elementanteil von 26,2 % nachgewiesen. Demnach sind 19,4 % Sauerstoff auf der Oberfläche nicht durch ein Schwefelatom koordiniert. Dieser Elementanteil liegt leicht unterhalb des nach 120 s Prozesszeit im reinen Sauerstoffplasma (25,4 %, vgl. Kapitel 4.1.2) ermittelten Wertes. Somit ist davon auszugehen, dass die Kombination von $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ zu einer gemischten Funktionalisierung führt. Neben der gewünschten Aufbringung von Sulfonsäuregruppen findet auch eine partielle Oxidation der Kohlenstoffatome des Polymergrundgerüsts statt. Diese nicht gewünschte Oxidation des Polymergrundgerüsts durch Sauerstoff findet jedoch im geringeren Maße als bei der Behandlung im reinen Sauerstoffplasma statt.

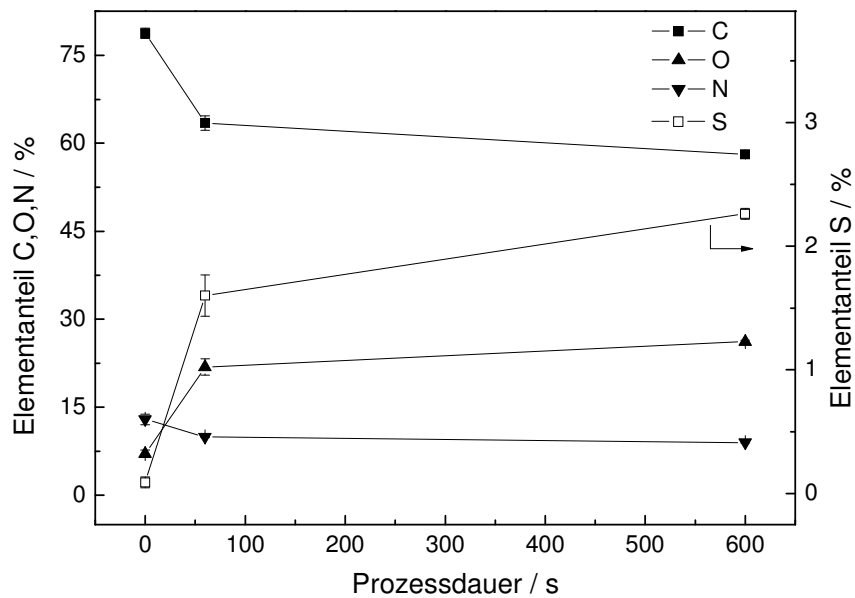


Abbildung 34: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen der $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma behandelten PBI-Membranen in Abhängigkeit von der Prozessdauer; die modifizierten Membranen wurden an drei Stellen analysiert, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an; die ausgefüllten Symbole werden der linken y-Achse zugeordnet, die unausgefüllten Karos gehören zur rechten y-Achse

Das Schwefel S2p-Spektrum der 600 s im $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma behandelten PBI-Membran ist in Abbildung 35 gezeigt. Der Peak bei ungefähr 169 eV bestätigt die erfolgreiche Aufbringung von Sulfonsäuregruppen auf die PBI-Membran. Typische Peaks für nicht oxidierte Schwefelatome, die bei Werten von kleiner als 167 eV zu erwarten sind^[83], liegen nicht vor. Folglich ist festzustellen, dass die o. g. Hypothese, dass alle aufgebrachten Schwefelatome im vollständig oxidierten Zustand vorliegen, zutrifft. In Kombination mit dem hohen Element-

anteil an Sauerstoff (vgl. Abbildung 34) kann man zusammenfassend davon ausgehen, dass die Oberflächenbehandlung mit $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma zu einer Mischung aus Oxidation und Sulfonierung der Polymeroberfläche führt.

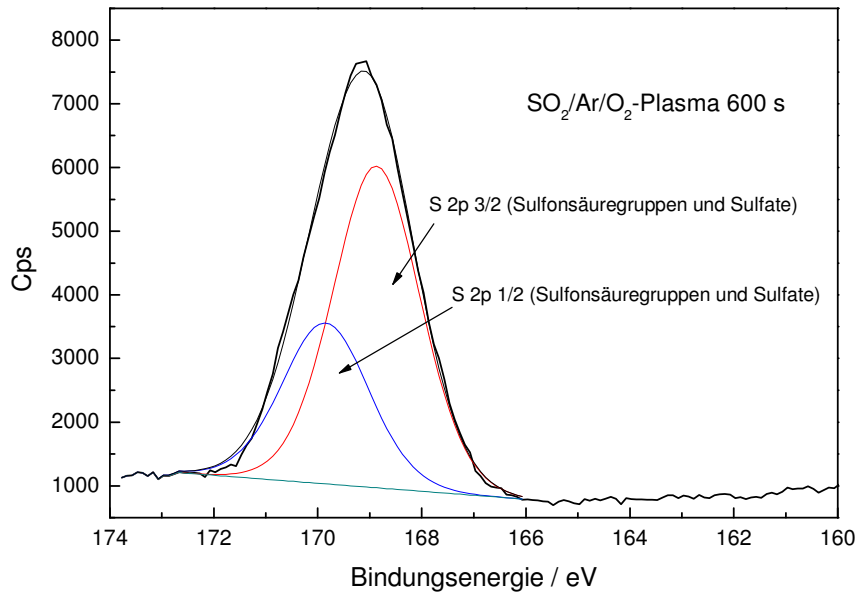


Abbildung 35: S2p-Spektrum einer PBI-Membranoberfläche nach Behandlung im $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma (Prozessdauer 600 s)

Schematisch sind die funktionalisierten Oberflächen nach den verschiedenen Behandlungen und Prozesszeiten in Abbildung 36 gezeigt. Ausgehend vom unbehandelten Material werden im SO_2/Ar -Plasma ohne die Zugabe von Sauerstoff zum Plasma bei kurzer Behandlungsdauer (60 s) vorrangig Thiolgruppen und Sulfidgruppen (60 s) aufgebracht. Durch Zugabe von Sauerstoff kommen neben den aufgebrachten schwefelhaltigen Gruppen auch Alkohol- und Carbonylgruppen (60 s) und Carbonsäuregruppen (600 s und 900 s) hinzu. Zusätzlich findet bei zunehmender Prozesszeit verstärkt auch die Oxidation der schwefelhaltigen Gruppen statt, so dass nach 600 s Prozesszeit unabhängig von der Zugabe von Sauerstoff zum Plasma Sulfonsäuregruppen und Sulfongruppen auf den Membranoberflächen vorliegen. Dass die Oxidation der schwefelhaltigen Gruppen auch ohne die Zugabe von Sauerstoff stattfindet, ist auf die oben genannten Effekte (oxidierende Wirkung des SO_2/Ar -Plasmas und post-plasma-Reaktionen) zurückzuführen. Nach 900 s Prozesszeit im $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma ist davon auszugehen, dass die aufgebrachten Schwefelatome in ihrer höchsten Oxidationsstufe als Sulfonsäure vorliegen. Zusätzlich zu der chemischen Veränderung wird die Oberfläche durch längere Prozesszeiten stärker aufgeraut.^[82]

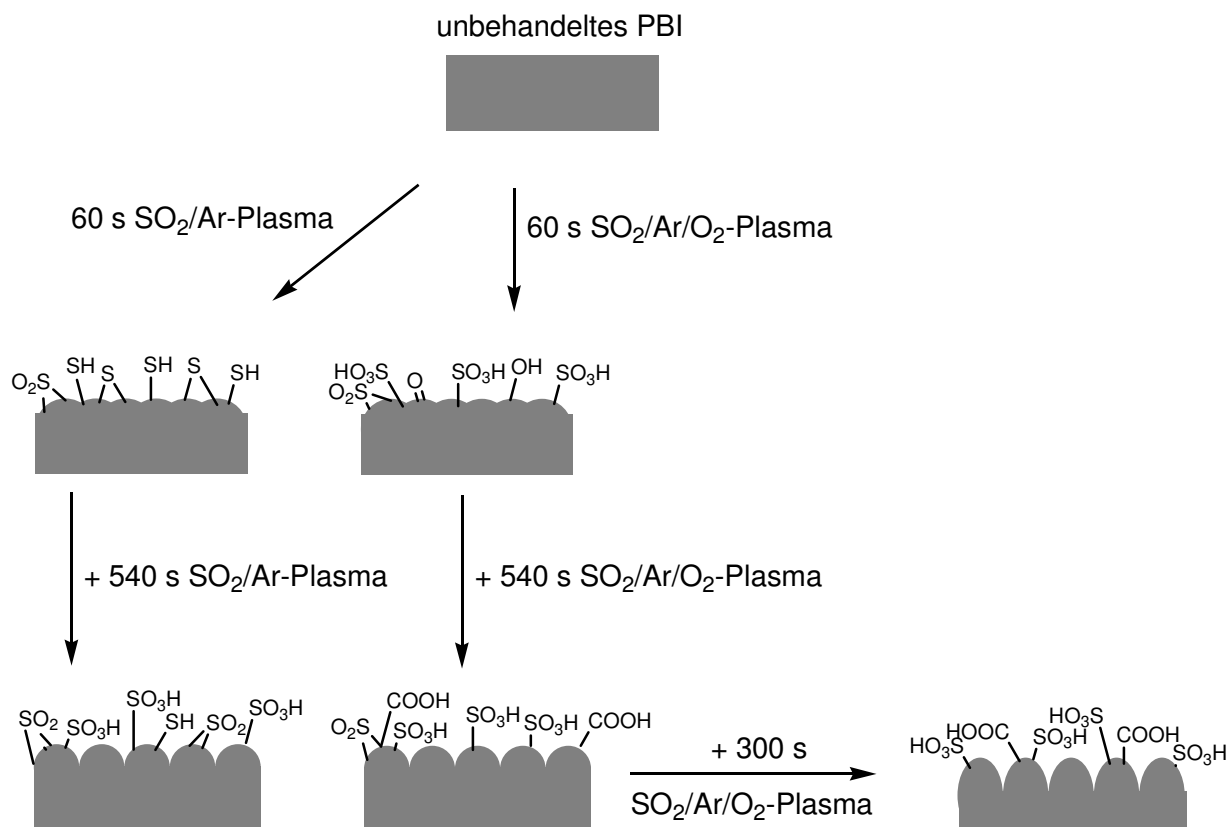


Abbildung 36: Schematische Darstellung der PBI-Oberflächen nach verschiedenen Prozesszeiten im Plasma SO₂/Ar/ bzw. SO₂/Ar/O₂; idealisierte Darstellung

4.1.4 Aufbringung von Phosphonsäuregruppen

Bei der Aufbringung von Phosphonsäuregruppen durch die Kombination von

- a) Plasmaaktivierung
- b) nasschemischer Behandlung mit Triethylphosphat (TEP)
- c) Oxidation des TEPs in einem Plasmaprozess

wird generell eine Abnahme der Kontaktwinkel beobachtet. Variiert wurde die Behandlungszeit für die Plasmaaktivierung (O₂-Plasma: 3 s, 120 s bzw. 2400 s; SO₂/Ar/O₂-Plasma: 600 s) und die Dauer bzw. Art der Oxidation bzw. Anbindung des TEP (O₂-Plasma: 3 s, 120 s; Ar-Plasma: 3 s). In Abbildung 37 ist ein Überblick über die erzielten Kontaktwinkel gezeigt. Der größte Kontaktwinkel von 40 ° wird durch das einfache Einlegen der Membran in TEP und anschließende Trocknung erzielt. Allerdings ist der Kontaktwinkel auch nach dieser Behandlung deutlich kleiner als bei einer unbehandelten Folie (64 °). Dieser Effekt ist auf das TEP zurückzuführen, das nach dem Trocknen auf der Oberfläche der PBI-Membranen durch

seine polaren P-O-Bindungen (vgl. Abbildung 22) eine stärkere Wechselwirkung mit Wasser eingeht als die Oberfläche der unbehandelten Membran. Im nächsten Schritt wurden die Membranen vor dem Eintauchen in TEP mit Sauerstoffplasma aktiviert, wodurch mehr TEP von der PBI-Membran aufgenommen werden kann. Nach einer Vorbehandlung von 3 s und 120 s Sekunden und anschließender Behandlung mit TEP und Trocknung (48 h/20 °C) werden vergleichbare Kontaktwinkel von 29 ° bzw. 31 ° erzielt. In Kapitel 4.1.2 wurden durch die Behandlung der Membranen im Sauerstoffplasma nach 3 s und 120 s Kontaktwinkel von kleiner als 15 ° ermittelt. Der Kontaktwinkel wird demnach durch die nasschemische Behandlung stark verändert, was zu der Annahme führt, dass größere Mengen von TEP in die Membranoberfläche eingedrungen sind und so den Kontaktwinkel beeinflussen. Nach einer Aktivierungszeit von 2400 s im Sauerstoffplasma und Behandlung mit TEP liegt der Kontaktwinkel bei 17 °. Der verminderte Kontaktwinkel ist einerseits auf die stärker aufgeraute Oberfläche zurückzuführen (vgl. Kapitel 3.1.3). Zusätzlich müssen post-plasma-Reaktionen berücksichtigt werden. Die zunehmende Aktivierungszeit führt zu einer größeren Anzahl an langlebigen Radikalen. Es ist davon auszugehen, dass diese zu einer zunehmenden partiellen Oxidation der Ethylgruppen des TEPs führen. Die oxidierten Ethylreste verursachen durch ihren polaren Charakter ebenfalls eine Verringerung des Kontaktwinkels.

Die Nachbehandlung wurde im Sauerstoffplasma (3 s und 120 s) und im Argonplasma (3 s) durchgeführt. Mit Ausnahme der Kombination 120 s O₂/TEP/3 s O₂ werden durch die Nachbehandlung im Sauerstoffplasma kleinere Kontaktwinkel als bei der Nachbehandlung im Argonplasma erzielt. Ursächlich hierfür ist, dass der Einsatz von Sauerstoffplasma neben der Anbindung an die Membranoberfläche zu einer weiteren Oxidation des TEPs und zusätzlich zur Aufbringung anderer hydrophiler Gruppen (vgl. Kapitel 4.1.2) führt. Im Argonplasma ist überwiegend eine Anbindung des TEPs zu erwarten.

Die Kombination von Aktivierung im SO₂/O₂/Ar-Plasma, Eintauchen in TEP und Oxidation im O₂-Plasma zeigte mit einem Kontaktwinkel von 3 ° den größten Effekt. Das lässt den Schluss zu, dass die Aktivierung im SO₂/O₂/Ar-Plasma zur Aufnahme einer großen Menge an TEP in die Membranoberfläche führt und diese durch post-plasma-Reaktionen und die Oxidation im O₂-Plasma weitestgehend oxidiert worden sind. Hinzu kommen die aus dem SO₂ resultierenden aufgetragenen Sulfonsäuregruppen, die durch ihren stark hydrophilen Charakter ebenfalls zu einer Verringerung des Kontaktwinkels beitragen.

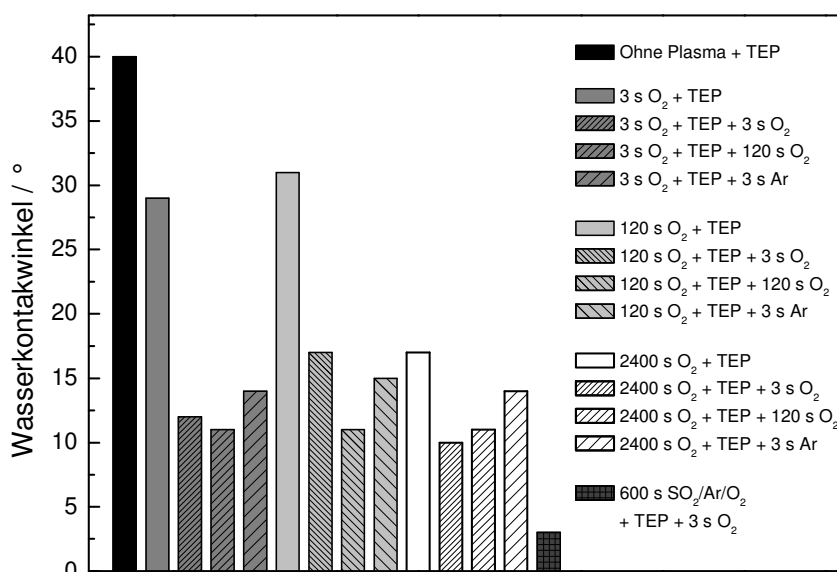


Abbildung 37: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Prozesszeit und Art der Behandlung, Kombination Plasmaaktivierung, TEP, Oxidation

Für die weitere Untersuchung im XPS wurden die Proben mit dem kleinsten Wasserkontaktwinkel ausgesucht. Die Behandlung mit 2400 s Aktivierung im Sauerstoffplasma bzw. 600 s im SO₂/Ar//O₂-Plasma, Eintauchen in TEP und anschließender Oxidierung für 3 s im Sauerstoffplasma führte zu einem Wasserkontaktwinkel von 10 ° bzw. 3 °.

Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse mittels XPS sind in Abbildung 38 dargestellt. Die Elementanteile der Membranoberflächen der behandelten Proben sind mit einer unbehandelten Probe im Vergleich gezeigt.

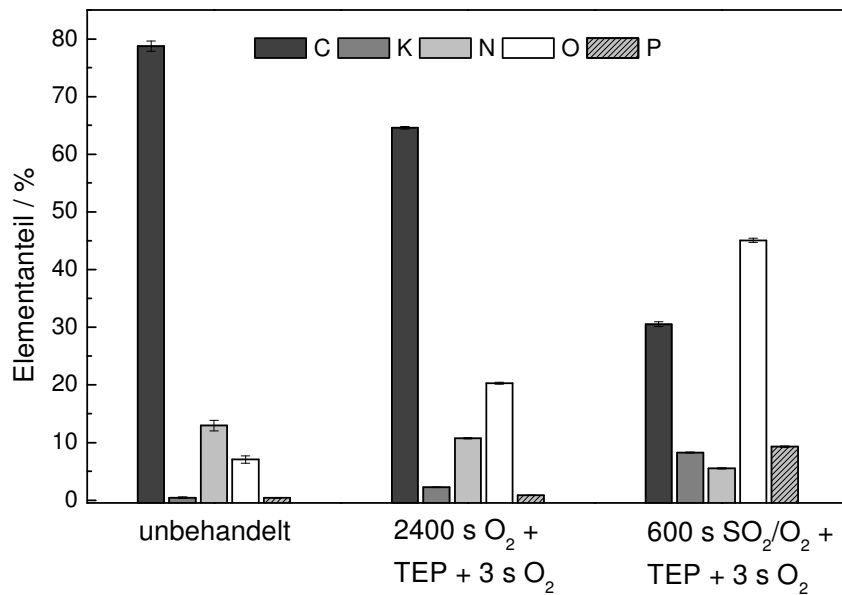


Abbildung 38: Elementanteile von Kohlenstoff, Kalium, Stickstoff, Sauerstoff und Phosphor der behandelten Proben im Vergleich mit einer unbehandelten Probe; die modifizierten Membranen wurden an drei Stellen analysiert, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Die Aktivierung durch 2400 s Sauerstoffplasma und die o. g. anschließende Behandlung führt zu einer Abnahme des Kohlenstoff- und Stickstoffanteils, während der Sauerstoffanteil steigt. Zusätzlich nimmt der Anteil an Kalium von 0,4 % auf 2,2 % zu. Dafür gibt es zwei Gründe. Zum einen führt die Ätzwirkung des Plasmas bei organischen Bestandteilen im Vergleich zu anorganischen Komponenten zu einem stärkeren Abbau, wobei Gase wie Kohlenstoffdioxid und Stickoxide gebildet werden. Somit kommt es zu einer indirekten Anreicherung des Kaliums. Eine weitere Möglichkeit ist, dass Kalium im bulk in höheren Konzentrationen vorhanden ist. Durch den Abtrag der Oberfläche durch die Ätzwirkung des Plasmas wird als Folge mehr Kalium detektiert. Die Zunahme von Phosphor auf der Oberfläche findet durch die Kombination Aktivierung im O₂-Plasma/TEP/Oxidation im O₂-Plasma nicht in dem gewünschten Maße statt, der Anteil liegt nach der Behandlung bei 0,9 %. Im Gegensatz dazu kann der Elementanteil von Phosphor durch die Aktivierung mit SO₂/O₂/Ar-Plasma und anschließender o. g. Behandlung deutlich gesteigert werden. Hier wird ein Wert von 9,3 % erreicht. Zusätzlich ist ein starker Anstieg des Sauerstoffanteils auf 45,1 % festzustellen, während der Kohlenstoffanteil und Stickstoffanteil fallen. Die Ätzwirkung des Plasmas hat wiederum ein Ansteigen des Kaliumanteils auf 8,3 % zur Folge. Der simultane Anstieg des Phosphor- und Sauerstoffanteils lassen auf eine erfolgreiche Aufbringung von phosphorsauer Gruppen auf die Oberfläche schließen. Der Elementanteil von Sauerstoff ist allerdings wie bei der Behandlung mit SO₂/O₂/Ar-Plasma (vgl. Kapitel 3.2.2) überproportional im Ver-

gleich zum koordinierenden Atom (hier Phosphor) gestiegen. Zusätzlich wurden in der Membranoberfläche 0,3 % Schwefel detektiert, was in Abbildung 38 auf Grund des geringen Elementanteils nicht dargestellt ist, da dieser grafisch kaum zu erfassen ist. Der Schwefelanteil ist auf die Aktivierung im $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma zurückzuführen. Somit kann wiederum von einer gemischten Funktionalisierung ausgegangen werden, in diesem Fall aus Phosphonierung, Oxidation und in geringem Maße Sulfonierung der Oberfläche. In Abbildung 39 ist schematisch ein Überblick über den Phosphonierungsprozess der Membranoberflächen gezeigt. Analog zu Kapitel 3.2.1 gilt auch hier, dass es sich um eine idealisierte Darstellung handelt und einige Prozesse, die im Plasma neben der gewünschten Funktionalisierung auftreten, nicht berücksichtigt sind. Dies gilt z. B. für die im Plasma entstehen langlebige Radikale, die auch nach dem Ende der eigentlichen Plasmabehandlung noch reaktiv sind und Reaktionen mit Molekülen aus der Umgebung eingehen können (post-plasma-Reaktionen^[56]). In der Regel finden diese Reaktionen mit Molekülen aus der Umgebungsluft (z. B. Sauerstoff) nach der Probenentnahme aus dem Plasmareaktor statt. Im Fall der Aufbringung der phosphorsauren Gruppen wurden die Proben direkt nach der Entnahme aus dem Plasmareaktor in TEP getaucht. Daher ist davon auszugehen, dass hier schon einige TEP-Moleküle an die Polymeroberfläche durch post-plasma-Reaktionen angebunden werden. Die in dieser Arbeit behandelten Proben sind nur nach der abschließenden Oxidation im Sauerstoffplasma mittels XPS analysiert worden. Daher sind die post-plasma-Reaktionen nicht nachgewiesen und folglich nicht in Abbildung 39 dargestellt.

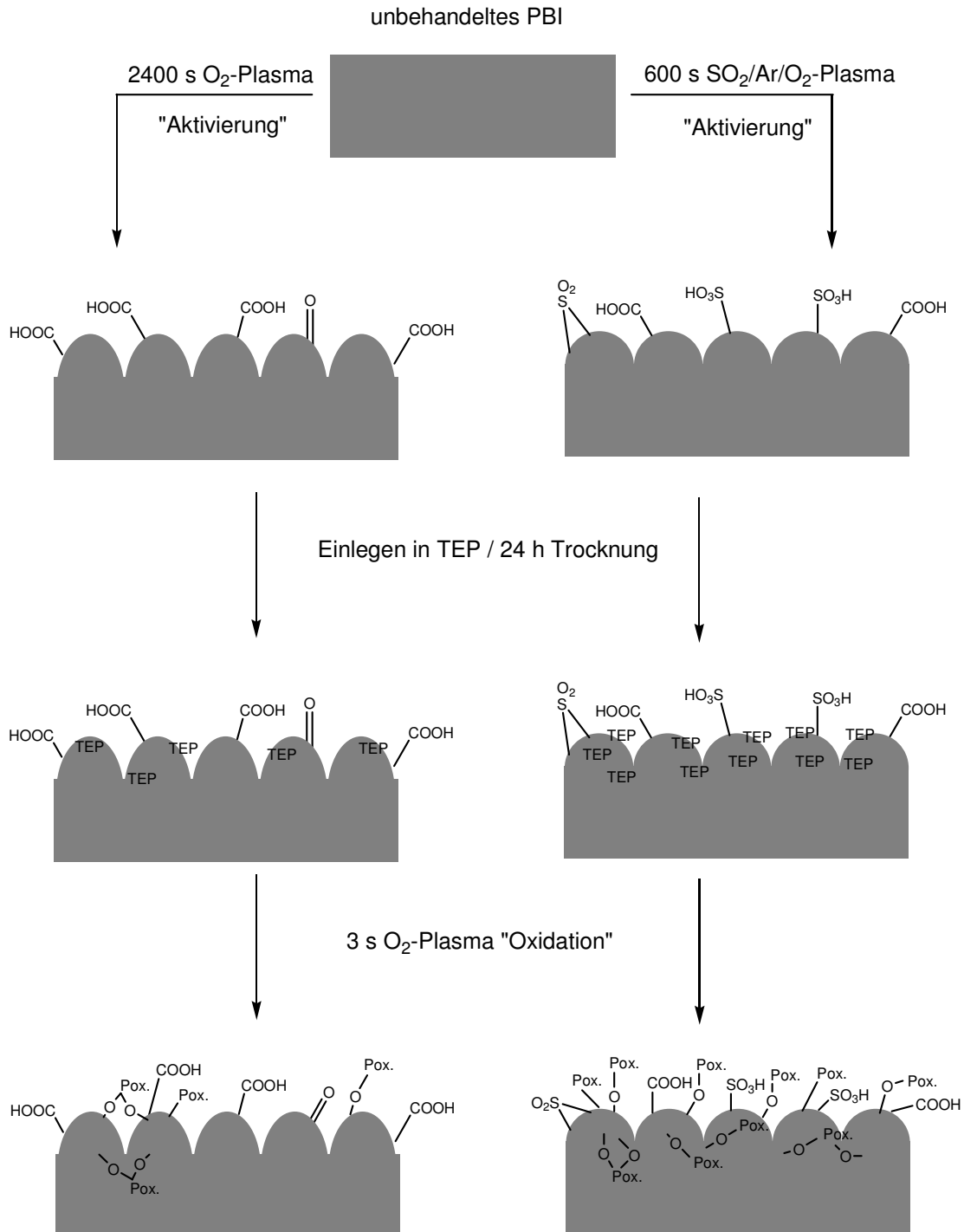


Abbildung 39: Schematische Darstellung der Phosphonierung der PBI-Oberflächen durch verschiedene Aktivierungsprozesse, Einlegen in TEP und Oxidation in O₂-Plasma (3 s); TEP steht für Triethylphosphat, Pox. stellt oxidierte Phosphoratome (PO₃H₂ oder PO₂H) dar; es handelt sich um eine idealisierte Darstellung

4.1.5 Plasmapolymersation von Allylamin

Zunächst wurde die PBI-Membran im Ar/O₂-Plasma 60 Sekunden aktiviert. Die Aktivierung dient neben der Säuberung der Oberfläche auch der Erzeugung von Oberflächenradikalen als Ausgangspunkte für einen festen Verbund mit der nachfolgenden Beschichtung und zur Hydrophilierung. Im anschließenden Behandlungsschritt wird dem Trägergas Argon Allylamin als Präkursor zugegeben. Die PBI-Membran wird in dem Ar/AAM-Plasma für 960 s behandelt. Der gemessene Wasserkontaktwinkel der modifizierten PBI-Membran ergibt im Gegensatz zu den vorangegangenen Plasmabehandlungen einen relativ hohen Wert von 42 °, was aber den Erwartungen einer Plasmapolymersation mit Allylamin in etwa entspricht. Finke et al. geben für diesen Prozess einen Kontaktwinkel von 48 ± 3 ° an.^[84]

Die Zusammensetzung der Probenoberfläche wird mittels XPS ermittelt. In Abbildung 40 sind die Elementanteile der behandelten Proben im Vergleich mit einer unbehandelten Probe gezeigt.

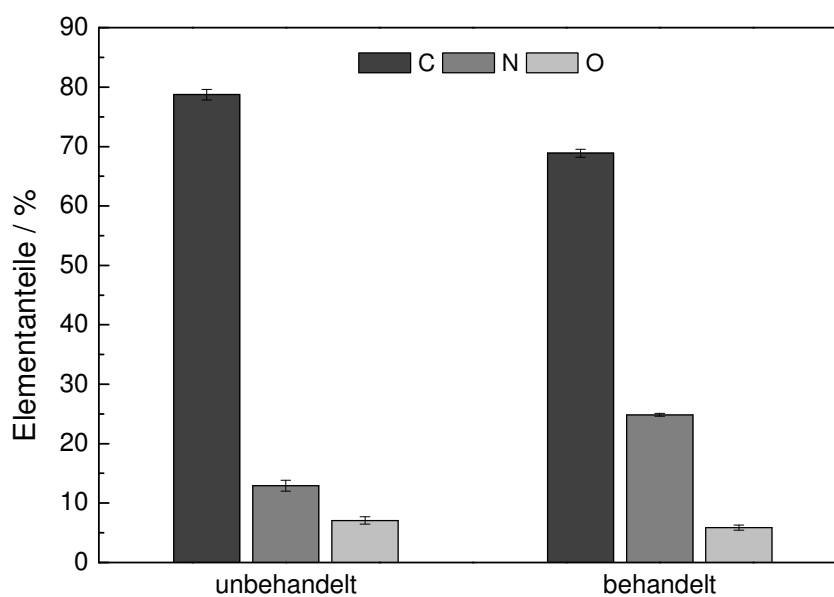


Abbildung 40: Elementanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff einer behandelten Probe im Vergleich mit einer unbehandelten Probe; die behandelte Membran wurden an drei Stellen analysiert, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an

Der Elementanteil von Kohlenstoff auf der Membranoberfläche sinkt von 78,7 % vor der Behandlung auf 68,9 % nach der Behandlung, während der Elementanteil von Stickstoff von 12,9 % auf 24,8 % steigt. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff (C/N) liegt bei der behandelten Probenoberfläche bei 2,8. Das entspricht in etwa dem Verhältnis C/N einer reinen Polyallylaminprobe (C/N = 3). Zusätzlich wurde ein Sauerstoffelementanteil von 5,9 %

detektiert. Dieser kann nicht auf den Sauerstoffgehalt der Ursprungsprobe (unbehandelte PBI-Membran) zurückgeführt werden, da die Parameter der Plasmapolymerisation so gewählt wurden, dass die aufgebrachte Schicht erwartungsgemäß eine Schichtdicke von ungefähr 50 ± 10 nm aufweist.^{[84],[85]} Der Sauerstoffeinbau erfolgt durch langlebige Radikale, die mit Wasser und Sauerstoff aus der Umgebung nach der Probenentnahme aus dem Plasma-Reaktor abreagieren (post-plasma-Reaktionen, vgl. Kapitel 4.1.3 und 4.1.4). Die Addition der Elementanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff steigt von 98,7 % bei einer unbehandelten PBI-Membran auf 99,6 %. Die bei den unbehandelten Proben mit 0,4 % detektierten Elemente Kalium und Phosphor (vgl. Kapitel 4.1.1) treten nur in sehr geringem Ausmaß im Bereich der Fehlertoleranz auf (0,1 %) auf. Das lässt den Schluss zu, dass eine annähernd dichte Schicht von plasmapolymerisiertem Allylamin auf die PBI-Membran aufgetragen wurde. Schematisch ist die Membranoberfläche in Abbildung 41 gezeigt, wobei die plasmapolymerisierte Allylaminschicht stark idealisiert dargestellt ist. Es ist davon auszugehen, dass keine fehlerfreie Schicht entstanden ist, sondern aufgrund der Vielzahl im Plasma ablaufenden Prozesse (vgl. Kapitel 2.4.2) eher eine quervernetzte nicht einheitliche Schicht von Polyallylamin, die über verschiedene Bindungen an die PBI-Membran angebunden ist und zusätzlich partiell durch post-plasma-Reaktionen oxidiert ist.

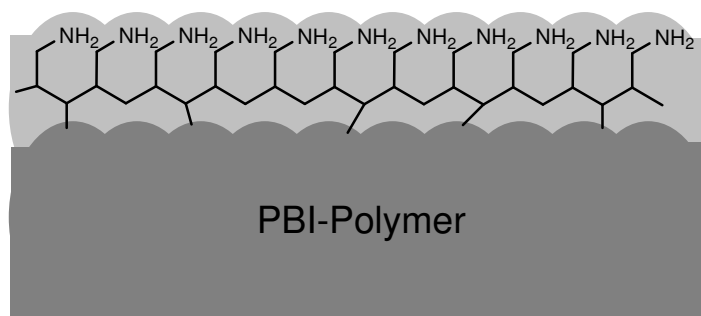


Abbildung 41: Schematische Darstellung der PBI-Oberfläche nach Plasmapolymerisation von Allylamin auf der Oberfläche; idealisierte Darstellung

4.2 Modifizierte PBI-Membranen im Brennstoffzellenbetrieb

Aus den in Kapitel 4.1 besprochenen modifizierten PBI-Membranen wurden die Membranen mit dem höchsten Funktionalisierungsgrad für den Betrieb im Brennstoffzellenprüfstand ausgewählt. Diese sind in Tabelle 13 mit der jeweiligen Plasmabehandlungsart und der Prozessdauer gezeigt.

Tabelle 13: Übersicht der modifizierten PBI-Membranen für den Brennstoffzellenbetrieb

Bezeichnung	Art der Plasmabehandlung	Prozessdauer
Membran <i>Plasma O₂</i>	O ₂ -Plasma	2400 s
Membran <i>Plasma SO₂</i>	SO ₂ /Ar/O ₂ -Plasma	600 s
Membran <i>Plasma P1</i>	O ₂ -Plasma / TEP / O ₂ -Plasma	2400 s / ~ / 3s
Membran <i>Plasma P2</i>	SO ₂ /O ₂ /Ar-Plasma / TEP / O ₂ -Plasma	600 s / ~ / 3s
Membran <i>Plasma AAm</i>	O ₂ /Ar-Plasma / Ar/AAm-Plasma	60 s / 960 s

Die modifizierten Membranen wurden nach den drei im Kapitel 3.3 eingeführten Säurebeladungsverfahren mit unterschiedlichen Mengen des Elektrolyten Phosphorsäure versetzt. Mit jeweils zwei identischen Elektroden für die Anoden- und Kathodenseite wurden Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) gefertigt. Die dafür verwendeten Elektroden wurden in einem Siebdruckverfahren hergestellt.^{[86],[87]} Die Brennstoffzellenhardware (vgl. Abbildung 12) wurde mit 8 Schrauben mit einem Drehmoment von jeweils 10 Nm angezogen. Die MEAs wurden in einem Brennstoffzellenprüfstand wie im Kapitel 3.1.1 beschrieben als Brennstoffzelle betrieben. Als Prüfprogramm wurde „Konstantbetrieb 1“ gewählt. Die dargestellten Leistungsdichten entsprechen den Werten nach 24 Stunden Prüfstandsbetrieb. In dieser Zeit haben die Brennstoffzellen durch die Konditionierung im Prüfstand das maximale Leistungsniveau erreicht. In Abbildung 42 sind die Leistungsdichten bei 0,6 V der in Tabelle 13 gezeigten modifizierten Membranen im Vergleich mit einer unbehandelten Membran mit einem Beladungsgrad von 72 % und einer Betriebstemperatur von 160 °C gezeigt. Anzumerken ist, dass bei einem Beladungsgrad von 72 % nur wenig Phosphorsäure auf der Oberfläche der Membranen vorliegt. Der Großteil des Elektrolyten Phosphorsäure befindet sich in der Membran.

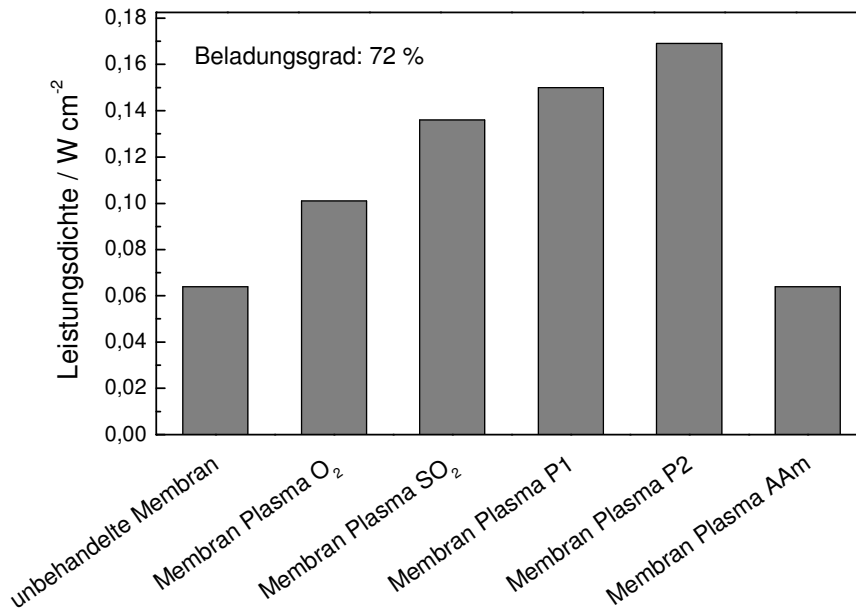


Abbildung 42: Leistungsdichte der behandelten PBI-Membranen im Vergleich mit einer unbehandelten PBI-Membran mit einem Beladungsgrad von 72 % bei einer Betriebstemperatur von 160 °C

Die kovalent angebenen Säuregruppen führen bei dem Beladungsgrad von 72 % durchgehend zu höheren Leistungsdichten, während aus der Aufbringung der Polyallylamin-Schicht keine Verbesserung resultiert. Sauerstoffplasma führt zu einer Verbesserung der Leistungsdichte von 0,064 W/cm² auf 0,101 W/cm², was einer Steigerung von 58 % entspricht. Die Behandlung mit Schwefeldioxidplasma führt zu einer Steigerung von 113 %, die Membran *Plasma P1* weist eine um 134 % erhöhte Leistungsdichte auf. Das beste Ergebnis erzielt die Membran *Plasma P2*. Die Leistungsdichte liegt 164 % höher als die unbehandelte Membran. Insgesamt sind die Membranen mit einem Beladungsgrad von 72 % für den Einsatz in automotiven Anwendungsbereich nicht geeignet. Aufgrund des geringen Säuregehaltes resultiert eine höhere Stabilität, aber die erzielten Leistungsdichten im Brennstoffzellenbetrieb sind zu gering. Bei einem Betriebsdruck von 3 bar sind Leistungsdichten von mindestens 0,5 W/cm² (160 °C, 0,6 V) erforderlich, damit ein Einsatz im Automobil möglich ist. Zur Erhöhung der Leistungsdichte wurde der Beladungsgrad der Membranen auf 78 % erhöht. Die Leistungsdichten der modifizierten Membranen werden im Vergleich mit einer unbehandelten Membran in Abbildung 43 dargestellt. Die Unterschiede in den Leistungsdichten sind deutlich geringer als bei dem Beladungsgrad von 72 %. Die Brennstoffzelle mit der unbehandelten Membran unterscheidet sich nur geringfügig von denen mit den Membranen *Plasma O₂*, *Plasma SO₂*, *Plasma P1* und *Plasma AAm*. Die größte Differenz der Leistungsdichte liegt innerhalb dieser Membranen bei 17% (unbehandelte Membran und Membran *Plasma SO₂*). Eine Ausnahme bildet die Membran *Plasma P2*, die eine um 38 % gesteigerte Leistungsdichte

te gegenüber der unbehandelten Membran erreicht.

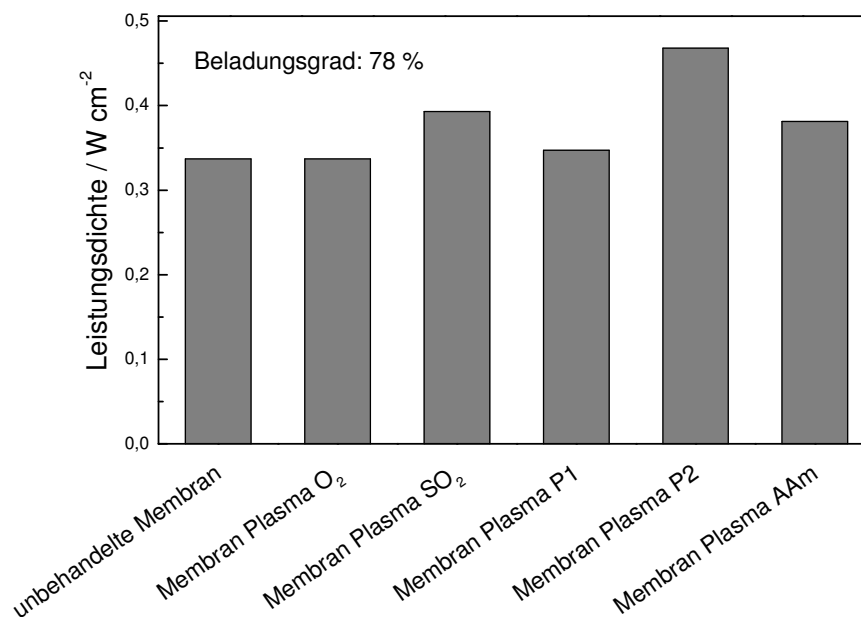


Abbildung 43: Leistungsdichte der behandelten PBI-Membranen im Vergleich mit einer unbehandelten PBI-Membran mit einem Beladungsgrad von 78 % bei einer Betriebstemperatur von 160 °C

Auch bei dem Beladungsgrad von 78 % liegen die Leistungsdichten noch unterhalb von $0,5\ W/cm^2$ (bei 3 bar, 160 °C, 0,6 V). Daher wurde die Elektrolytmenge nochmals erhöht und ein Beladungsgrad von 84 % eingestellt. Die Leistungsdichten der Brennstoffzellen sind in Abbildung 44 dargestellt. Hier ist kein nennenswerter Unterschied der Leistungsdichten festzustellen, ein Einfluss der Oberflächenmodifikationen ist nicht erkennbar. Die Brennstoffzellen erzielen jedoch durchgehend eine Leistungsdichte von über $0,5\ W/cm^2$ und liegen somit in dem erwünschten Leistungsbereich.

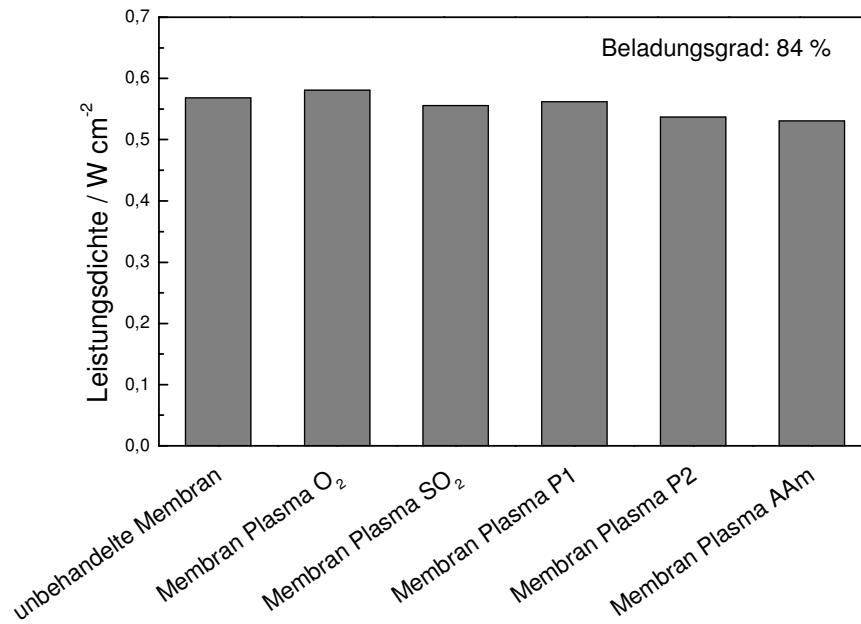


Abbildung 44: Leistungsdichte der behandelten PBI-Membranen im Vergleich mit einer unbehandelten PBI-Membran mit einem Beladungsgrad von 84 % bei einer Betriebstemperatur von 160 °C

Die großen Unterschiede der Leistungsdichten der Brennstoffzellen mit den Beladungsgraden von 72 %, 78 % und 84 % sind nur eingeschränkt auf die Protonenleitfähigkeiten der Membranen zurückzuführen. Die Unterschiede in den Protonenleitfähigkeiten sind deutlich geringer als der Unterschied der ermittelten Leistungsdichten, was Abbildung 45 verdeutlicht. Hier sind die Protonenleitfähigkeiten von unbehandelten PBI-Membranen in Abhängigkeit von deren Beladungsgrad bei einer Betriebstemperatur von 160 °C gezeigt. Die Membran mit dem Beladungsgrad von 72 % erzielt eine Protonenleitfähigkeit von 0,14 S/cm, während die Membran mit dem Beladungsgrad von 84 % eine Protonenleitfähigkeit von 0,21 S/cm aufweist, was einer Steigerung von 49 % entspricht. Die Leistungsdichte der Brennstoffzelle mit der unbehandelten Membran und einem Beladungsgrad von 72 % liegt bei 0,06 W/cm² (vgl. Abbildung 42), die Brennstoffzelle mit der unbehandelten Membran und einem Beladungsgrad von 84 % zeigt eine um 788 % verbesserte Leistungsdichte von 0,568 W/cm² (vgl. Abbildung 44).

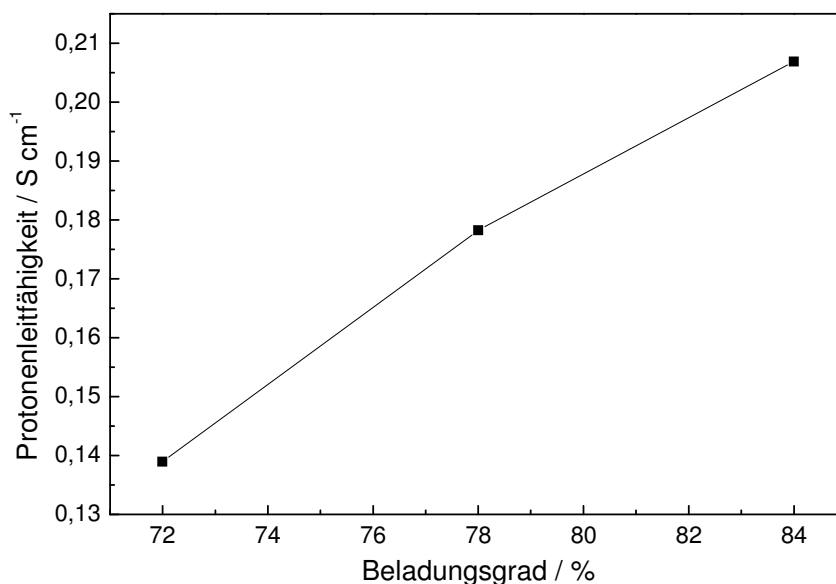


Abbildung 45: Protonenleitfähigkeit von unbehandelten PBI-Membranen bei 160 °C in Abhängigkeit von dem Beladungsgrad, gemessen in der 4-Punkt in-plane-Methode

Der Grund für die große Differenz liegt in der unterschiedlichen elektrolytischen Anbindung der Membran an die Elektrode. Bei dem niedrigen Beladungsgrad von 72 % ist wenig Phosphorsäure auf der Membranoberfläche, der Großteil des Elektrolyten ist innerhalb der Membran, wodurch insgesamt nur geringe Leistungsdichten erzielt werden. Betrachtet man die Membranen mit einem Beladungsgrad von 72 % untereinander, treten allerdings große Unterschiede auf, was Abbildung 42 verdeutlicht. Die auf der Oberfläche aufgetragenen Säuregruppen (-COOH, -SO₃H und -PO₃H₂-Gruppen) tragen zu einer besseren elektrolytischen Anbindung der Membran an die Elektrode bei. Besonders die phosphonsauren Oberflächen der Membranen *Plasma P1* und *Plasma P2* zeigen gegenüber der unbehandelten Membran deutlich verbesserte Leistungsdichten. Schlüssig ist auch, dass die Membran *Plasma P2* die höchste Leistungsdichte erzielt, da hier die gravierendste Oberflächenveränderung nachgewiesen wurde. Es ist daher davon auszugehen, dass bei dieser Membran die größte Anzahl an Säuregruppen (vgl. Kapitel 3.2.3) auf die Oberfläche aufgetragen wurde. Die Membran *Plasma O₂* zeigt unter den säuremodifizierten Membranen die kleinste Leistungserhöhung. Der Grund dafür ist in der Säurestärke der Carbonsäuregruppen zu finden. Schwache Säuren zeigen geringere Ionenleitfähigkeiten als starke Säuren. So wiesen Yamabe et al. nach, dass bei gleicher Anzahl kovalent angebundener Säuregruppen (Ionenaustauscherkapazität von 1,44 meq/g trockenes Polymer) die Ionenleitfähigkeit des phosphorierten Polymers bei $3,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm liegt, während die Ionenleitfähigkeit des Polymers mit kovalent angebundener Carbonsäuren nur $3,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm beträgt.^[88] Diese Tatsache spiegelt sich auch bei den plasmabehandelten PBI-Membranen wider. Die Übertragung der Protonen

zwischen Membran und Elektroden findet bei den aufgetragenen Carbonsäuregruppen langsamer statt als bei Phosphon- und Sulfonsäuregruppen, wodurch eine geringere Steigerung der Leistungsdichte resultiert. Die Membran *Plasma AAm* liegt auf einem Leistungsniveau mit der unbehandelten Membran. Der gewünschte Effekt, in direkter Elektrodennähe durch die zusätzliche Basizität der Allylamingruppen auch eine höhere Säuremenge zu binden, die zur elektrolytischen Anbindung an die Elektrode genutzt werden kann, hat sich nicht bestätigt. Die Eigenschaften der Membran scheinen sich durch die AAm-Plasmapolymerisation nicht geändert zu haben.

Die Ergebnisse in Abbildung 43 deuten darauf hin, dass die mittels Plasma durchgeführten Oberflächenmodifizierungen mit zunehmender Elektrolytmenge an Bedeutung verlieren. Mit steigendem Beladungsgrad nimmt auch die Elektrolytmenge auf der Membranoberfläche zu, wodurch eine verbesserte elektrolytische Anbindung auch ohne die auf der Membranoberfläche gebundenen Säuregruppen an die Elektrode gewährleistet ist. Insgesamt werden so höhere Leistungsdichten erreicht als bei einem Beladungsgrad von 72 %, die Unterschiede durch die Oberflächenmodifikation werden geringer. Die Membran *Plasma P2* zeigt allerdings, dass eine sehr hohe Anzahl an Säuregruppen auf der Oberfläche zu einer verbesserten Anbindung und Leistungsdichte führt. Bei dem Beladungsgrad von 84 % resultieren wie in Abbildung 44 ersichtlich keine Unterschiede durch die kovalent angebondenen Säuregruppen oder die Plasmapolymerisation.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass der Einfluss der Funktionalisierung der Membranoberflächen auf die erzielten Leistungsdichten stark von dem Beladungsgrad der Membranen abhängt. Dies ist auf die zusätzliche Masse an Phosphorsäure in der Grenzschicht Membran/Elektrode zurückzuführen, die mit steigendem Beladungsgrad einhergeht. In Abbildung 46 sind schematisch (idealisierte Darstellung der Membranoberfläche) die Grenzschichten der Membran *Plasma P2* und der Kathode bei den Beladungsgraden von 72 %, 78 % und 84 % gezeigt. Bei einem Beladungsgrad von 72 % tragen die aufgetragenen Phosphonsäuregruppen zu der elektrolytischen Anbindung entscheidend bei, da nur wenige freie Phosphorsäuremoleküle in der Elektrode vorliegen. Mit zunehmendem Beladungsgrad wandert mehr Elektrolyt aus der Membran bzw. von der Membranoberfläche in die Elektrode und kann somit zum Transport der Protonen an die aktiven Zentren teilnehmen. Das Verhältnis von aufgetragenen Phosphonsäuregruppen zu freier Phosphorsäure in der Elektrode nimmt ab, wodurch der Effekt der Oberflächenmodifizierung in der Leistungsdichte weniger ins Gewicht fällt (78 % Beladungsgrad) bzw. kein Unterschied zu Brennstoffzellen mit unmodifizierten Membranen nachzuweisen ist (84 % Beladungsgrad).

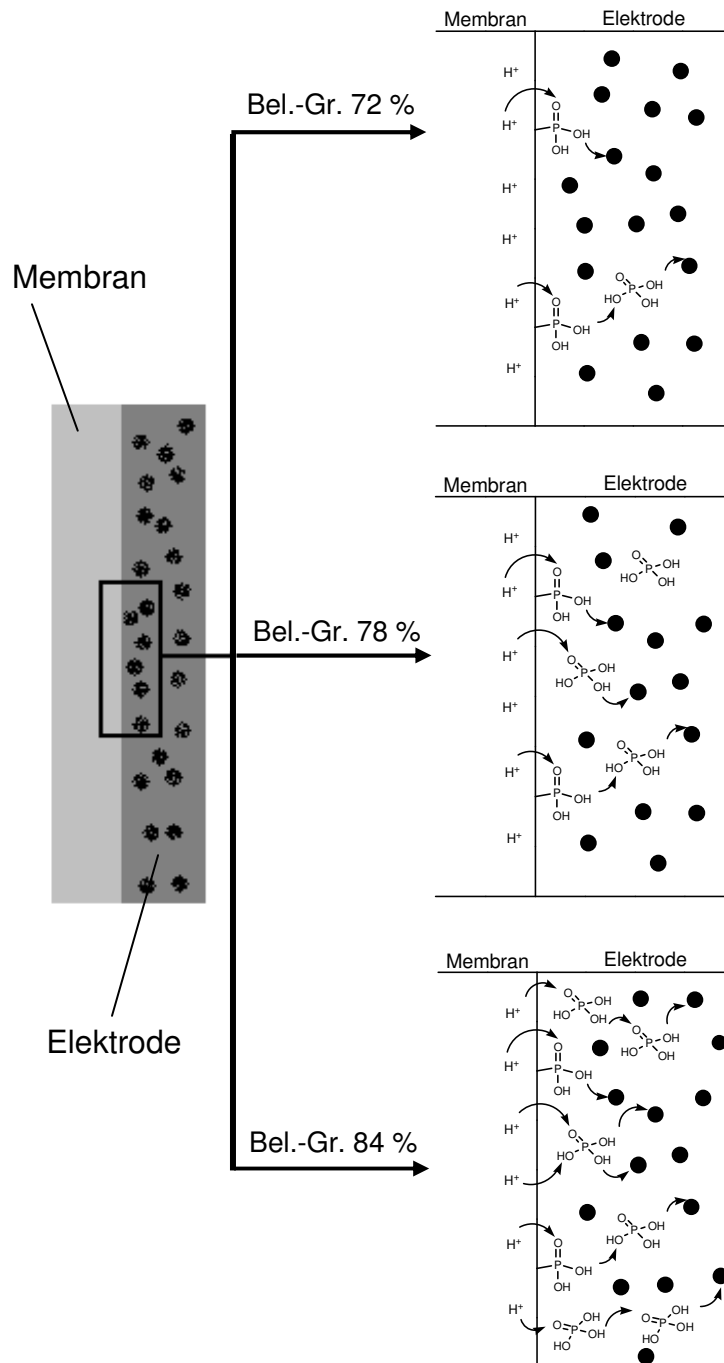


Abbildung 46: Schematische Darstellung der elektrolytischen Anbindung der aktiven Zentren (die schwarze Punkte stellen Kohlenstoffpartikel mit nanoskaligen Platinpartikeln auf der Oberfläche dar) bei den Beladungsgraden von 72 %, 78 % und 84 % am Beispiel der Membran *Plasma P2*; idealisierte Darstellung, die ebenfalls aufgebracht und an der Protonenleitung beteiligten SO_3H - und COOH -Gruppen (vgl. Abbildung 39) werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt

4.3 Herstellungsprozesse von Polybenzimidazol-Membranen

In Kapitel 2.3.2 wurden die bisher bekannten Herstellungsmethoden von PBI-Membranen mit den jeweiligen Nachteilen vorgestellt. Die in Kapitel 3.2 und 4.2 verwendeten PBI-Membranen wurden durch den „post-doped“-Prozess hergestellt. In Abbildung 47 ist das zugehörige Verfahrensfliessbild gezeigt.

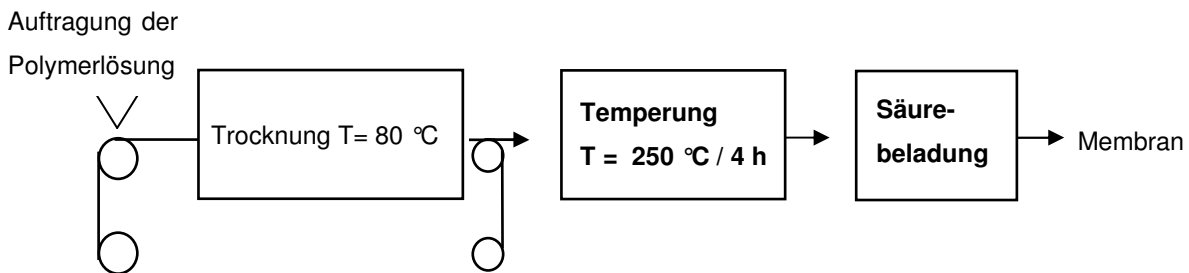


Abbildung 47: Verfahrensfliessbild des Herstellungsverfahrens von Polybenzimidazol-Membranen nach dem „post-doped“-Prozess

Die kritischen Punkte bei diesem Verfahren sind durch dicke Schrift hervorgehoben. Aktuell wird die Temperung diskontinuierlich in Trockenöfen durchgeführt, was sehr zeitaufwändig ist. Dieser Schritt wäre in einen kontinuierlichen Prozess integrierbar, wenn ein Walzentrockner mit mindestens drei Walzen und dementsprechend hohe Temperaturen (z. B. 150 °C / 250 °C / 320 °C) eingesetzt wird.^[89] Die Säurebeladung kann dagegen kaum in einem kontinuierlichen Prozess übertragen werden, da dieser Schritt im Vakuum (20 mbar, 2 h) stattfindet, um hohe Säurebeladungen erzielen zu können (vgl. Kapitel 3.3).

Der ebenfalls in Kapitel 2.3.2 vorgestellte „PPA-Prozess“ hat demgegenüber viele Vorteile, was in Abbildung 48 deutlich wird.

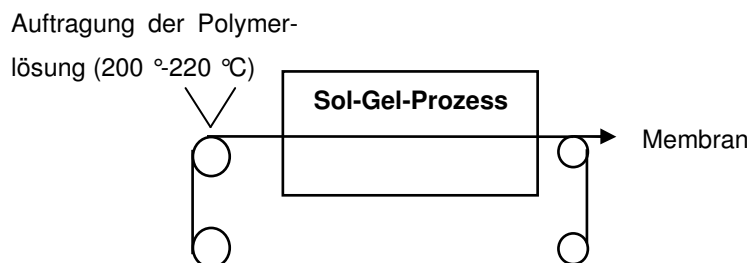


Abbildung 48: Verfahrensfliessbild der Herstellungsverfahren von Polybenzimidazol-Membranen nach dem „PPA-Prozess“

Die Polymerlösung wird zunächst auf eine Unterlage aufgetragen. Die in der Polymerlösung enthaltene Polyphosphorsäure hydrolysiert zu Phosphorsäure und über einen Sol-Gel-

Prozess bildet sich die Membran. Problematisch an diesem Prozess ist einerseits die Dauer, die für den Sol-Gel-Prozess zur Umwandlung von Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure benötigt wird. Zum zweiten muss die Temperatur der Polymerlösung aufgrund der hohen Viskosität der Lösung bei 200 °C bis 220 °C liegen^[51], was eine einfache Rakelauftragung der Polymerlösung technisch erschwert.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Herstellungsweg zu finden, der mit einer kontinuierlichen Bandziehanlage umsetzbar ist und direkt zu einer säurebeladenen Membran führt. Daher wurde zunächst versucht, eine Polymerlösung von PBI in Polyphosphorsäure mit Phosphorsäure zu verdünnen, um die Viskosität herabzusetzen und so ein Rakeln der Polymerlösung bei Temperaturen um 100 °C zu ermöglichen. Dies ist nicht möglich, da das Polymer durch Verdünnen der Lösung mit Phosphorsäure ausfällt. Im nächsten Schritt wurde mit dem in Kapitel 3.4 vorgestellten Edelstahlrührautoklaven versucht, PBI in verschiedenen Mischungen aus Polyphosphorsäure und Phosphorsäure bei Temperaturen von bis zu 200 °C in Lösung zu bringen. Auf diesem Weg konnte keine PBI-Polymerlösung hergestellt werden, unabhängig davon in welchem Mischungsverhältnis Polyphosphorsäure und Phosphorsäure eingesetzt wurde. Auch in reiner Polyphosphorsäure konnte PBI nicht gelöst werden. ABPBI hingegen kann in einem Gemisch aus Polyphosphorsäure und Phosphorsäure gelöst werden, was im Folgenden beschrieben ist.

4.3.1 ABPBI-Polymerlösungen

Nach Vorversuchen, die die prinzipielle Löslichkeit von ABPBI in Polyphosphorsäure/Phosphorsäure gezeigt haben, wurden einige Parameter variiert, um eine optimale Polymerlösung zu erhalten. Es wurden Rührerdrehzahl, Temperatur, Polymergehalt und das Verhältnis von Phosphorsäure zu Polyphosphorsäure variiert. Das Ziel dabei war, eine homogene Lösung zu erhalten, die bei maximal 100 °C eine Viskosität aufweist, die eine Membranziehung sowohl im Labormaßstab als auch auf einer kontinuierlichen Beschichtungsanlage ermöglicht. Mit zunehmendem Polymer-Feststoffgehalt und höherem Anteil an Polyphosphorsäure nahm die Viskosität der resultierenden Polymerlösung zu. Ein Überblick der verschiedenen Ansätze ist Tabelle 14 gezeigt.

Tabelle 14: Variation der Polymerlösungs-Ansätze ABPBI

Polymerlösung	Rührerdrehzahl / min⁻¹	Temperatur / °C	Polymergehalt / Gew.-%	Verhältnis PA/PPA
A	1000	150	3	75/25
B	1000	150	3	80/20
C	2000	150	3	80/20
D	2500	150	3	80/20
E	2500	150	3	83/17
F	2500	150	3	85/15
G	2500	150	4	85/15
H	2500	150	5	85/15
I	2500	175	4	85/15
J	2500	200	4	85/15

Die Polymerlösungsansätze wurden mit ABPBI-Polymer mit einer inhärenten Viskosität IV von 2,77 dl/g hergestellt. Es ist anzumerken, dass Polymere in einer großen Bandbreite von Molekulargewichten synthetisiert werden können. Mit steigendem Molekulargewicht steigt auch die gemessene inhärente Viskosität. Das Molekulargewicht der eingesetzten Polymere hat Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Polymermembranen. Um eine Vergleichbarkeit der Versuche untereinander zu gewährleisten, wurde in dieser Arbeit immer das ABPBI-Polymer aus derselben Charge mit der konstanten o. g. inhärenten Viskosität verwendet.

Eine höhere Rührerdrehzahl führte zu homogeneren Lösungen, während sich eine Temperatur von 150 °C als ausreichend erwies. Die Grenze für eine bei 100 °C zur Membranziehung gut geeigneten Lösung (bei zu hohen Viskositäten ist kein Rakeln der Polymerlösung möglich) lag bei einem Polymer-Feststoffgehalt von 4 Gew.-% und einem Verhältnis von 85/15 von Phosphorsäure zu Polyphosphorsäure.

Als Standardansatz (*Polymerlösung G*) wurden 4 g ABPBI mit einer inhärenten Viskosität IV von 2,77 dl/g in einem Gemisch aus 81,6 g Phosphorsäure (85 %, AppliChem) und 14,4 g Polyphosphorsäure (>83 % P_2O_5 , Sigma-Aldrich) in dem Edelstahlrührautoklaven für 3 Stunden bei einer Temperatur von 150 °C und einer Rührerdrehzahl von 2500 min⁻¹ gerührt.

Die Hydrolyse der Polymerlösung durch einen Sol-Gel-Prozess (vgl. Kapitel 2.3.2) beansprucht lange Prozesszeiten. Der limitierende Faktor ist die Umwandlung der Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure. Letztendlich bildet sich die Membran dadurch, dass das Polymer in der Phosphorsäure nicht löslich ist, so dass durch die zunehmende Menge an Phosphorsäure ein mechanisch stabiler Säure-Base-Komplex entsteht. Die Aufnahme der zur Hydrolyse benötigten Feuchtigkeit aus der umgebenen Atmosphäre benötigt viel Zeit.

Membranen werden außer in Brennstoffzellen in vielen anderen industriellen Bereichen verwendet, z. B. zur Gasseparation oder zur Trinkwassergewinnung aus Meer- und Brackwasser. Ein Herstellungsprozess für solche Membranen ist der Phaseninversionsprozess. Dieser ist laut Rautenbach an folgende Bedingung geknüpft^[90]: (i) Der Membranbildungsprozess setzt bei so genannten „Phaseninversionsmembranen“ eine Mischungslücke in dem Dreistoffsystem Polymer/Lösungsmittel/Fällungsmittel voraus. (ii) Die Membranbildung erfolgt aus folgenden Schritten:

- Herstellung einer homogenen Polymerlösung geeigneter Viskosität
- Ausziehen der polymeren Gießlösung zu einem Film
- Verdampfung eines Teils des Lösungsmittels
- Ausfällung des Polymers im Fällungsmittel
- Tempervorgang

Dieses bekannte Verfahren einer Membranherstellung durch eine Phaseninversion in einem Fällungsmittel wurde in dieser Arbeit in leicht abgeänderter Form auf die Brennstoffzellenmembran aus dem Polymer ABPBI angewendet. Die Polymerlösung aus ABPBI in dem Lösungsmittelsystem Polyphosphorsäure/Phosphorsäure wurde nach Auftragen auf eine Glasplatte direkt in ein Wasserbad (Fällungsmittel) getaucht, um eine plötzliche Hydrolyse zu erzwingen. Die Verfahrensschritte „Verdampfen eines Teils des Lösungsmittel“ und „Tempervorgang“ entfallen. Überraschenderweise entsteht auch so schlagartig eine mechanisch stabile Membran. Der zeitaufwändige Sol-Gel-Prozess entfällt und der Herstellungsprozess vereinfacht sich nochmals.^[91] In Abbildung 49 ist die Herstellung einer ABPBI-Membran durch diesen Fällbadprozess gezeigt.

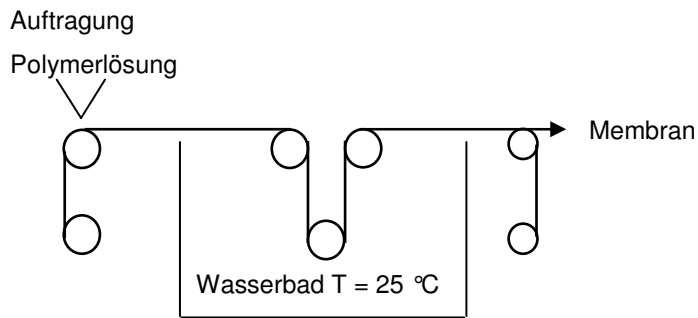


Abbildung 49: Verfahrensfliessbild der Herstellungsverfahren von ABPBI-Membranen nach dem Fällbadprozess

Ein derartiges Herstellungsverfahren von Polymerelektrolyt-Membranen für den Einsatz in Brennstoffzellen ist bisher nicht bekannt.

4.3.2 Herstellung von ABPBI-Membranen

Die ABPBI-Membranen wurden in dieser Arbeit zunächst händisch gefertigt. Dazu wurde die Polymerlösung mit dem in Kapitel 3.5 gezeigten Filmziehrakel auf eine Glasplatte aufgetragen. Aufgrund der hohen Viskosität der Polymerlösungen bei Raumtemperatur wurden Polymerlösung, Filmziehrakel und Glasplatte vor der Membranherstellung auf 100 °C erwärmt. Die beschichteten Platten wurden in ein Wasserbad mit deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit < 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$) getaucht, wodurch sich die selbsttragende Membran bildet. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 50 als Übersicht gezeigt. Nach Entnahme aus dem Wasserbad wurde das überschüssige Wasser auf den Oberflächen der ABPBI-Membranen mit einem Tuch entfernt. Anschließend wurden die Membranen in PE-Folie luftdicht verpackt.

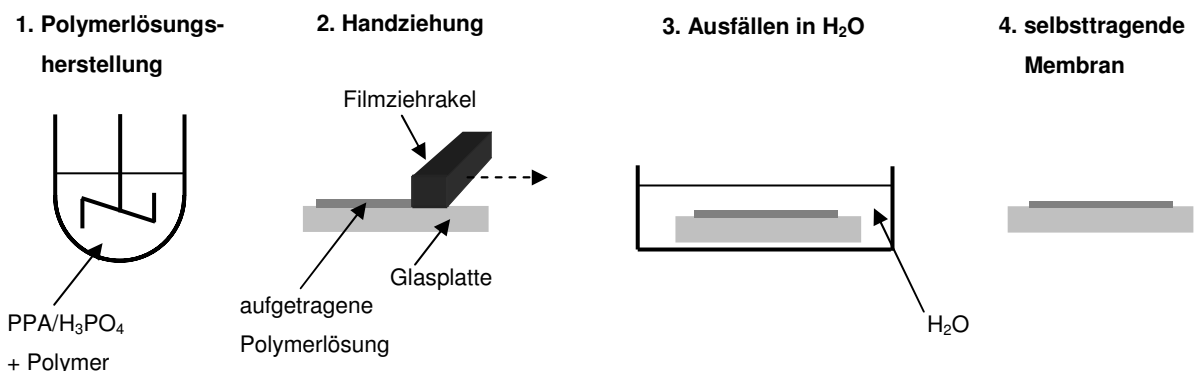


Abbildung 50: Übersicht der Herstellungsschritte der ABPBI-Membranen im Fällbadprozess, der gestrichelte Pfeil zeigt die Ziehrichtung des Filmziehrakels

Durch die Spalthöhe des verwendeten Filmziehrakels kann die resultierende Dicke der Membran bestimmt werden. In Abbildung 52 ist die resultierende Dicke in Abhängigkeit von der Spalthöhe dargestellt. Alle Membranen wurden für eine Verweilzeit von 15 Sekunden im Wasserbad belassen. Mit zunehmender Spalthöhe des Filmziehrakels nimmt auch die resultierende Dicke der Membran in dem betrachteten Bereich linear zu, was durch die lineare Trendlinie verdeutlicht wird.

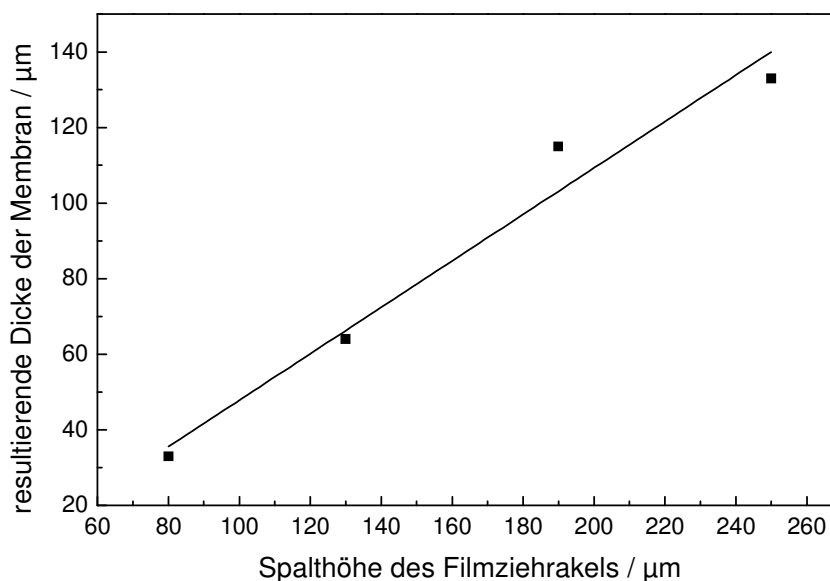


Abbildung 51: Dicke der resultierenden ABPBI-Membran als Funktion der Spalthöhe des Filmziehrakels

Membranen aus dem Phaseninversionsprozess (Fällbadverfahren) weisen häufig Mikroporen auf.^[90] Diese sind aufgrund der daraus resultierenden Gaspermeabilität bei einer Brennstoffzellenmembran nicht erwünscht. Daher wurden die durch das Fällbadverfahren hergestellten ABPBI-Membranen im Rasterelektronenmikroskop (REM) auf das Vorhandensein von Mikroporen untersucht. In Abbildung 52 sind vier rasterelektronische Aufnahmen einer zwei Sekunden im Wasserbad eingetauchten ABPBI-Membran im Querschnitt gezeigt. In Bild A und B ist zusätzlich eine PE-Folie, die ursprünglich zur Lagerung der ABPBI-Membran dient, zu sehen. Im Bild C und D ist nur die ABPBI-Membran in 2500- und 5000facher Auflösung gezeigt. Es sind keine Poren zu erkennen. Daher ist festzustellen, dass die durch das Fällbadverfahren hergestellten ABPBI-Membranen keine Poren im Mikrometermaßstab aufweisen.

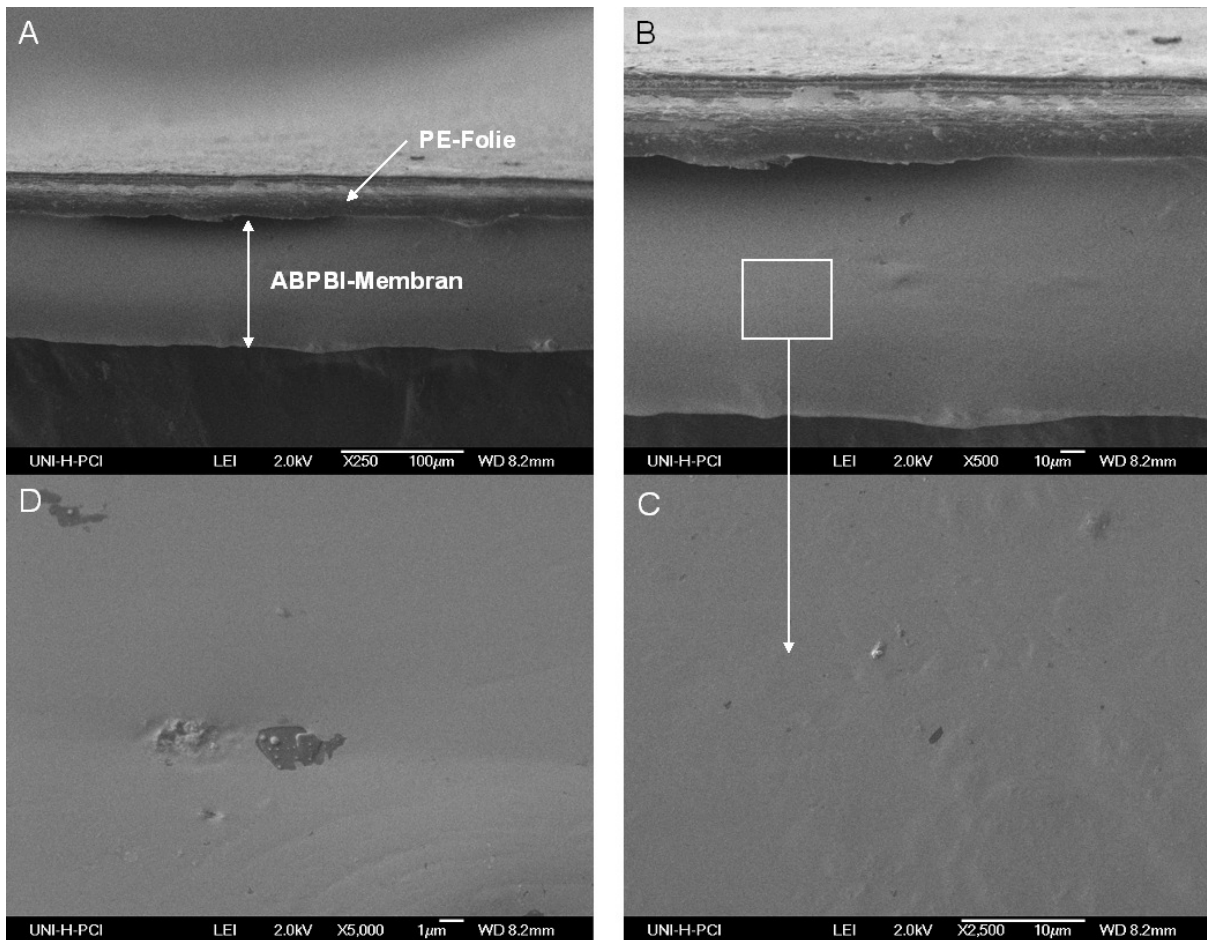


Abbildung 52: Rasterelektronische Aufnahmen einer ABPBI-Membran im Querschnitt, Bild A und B sind Übersichten der Membran und einer aufgelegten PE-Folie bei 250- und 500facher Vergrößerung. Bild C und D zeigen den Querschnitt der ABPBI-Membran in 2500- und 5000facher Vergrößerung

Selbsttragende ABPBI-Membranen entstehen beim Eintauchen in das Wasserbad schlagartig. Es ist davon auszugehen, dass während der Verweilzeit im Wasserbad neben der Membranbildung auch die Hydrolyse von Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure und ein Auswaschen der Phosphorsäure stattfinden. Diese Vielzahl an Prozessen verlangt eine genaue Kontrolle der Verweilzeit im Wasserbad bei der Membranherstellung. Aus der *Polymerlösung G* wurden Membranen mit verschiedenen Verweilzeiten im Wasserbad hergestellt und deren Dichte durch Messung der geometrischen Längen und der Masse der Membran bestimmt. Die resultierenden Dichten in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasserbad sind in Abbildung 53 dargestellt.

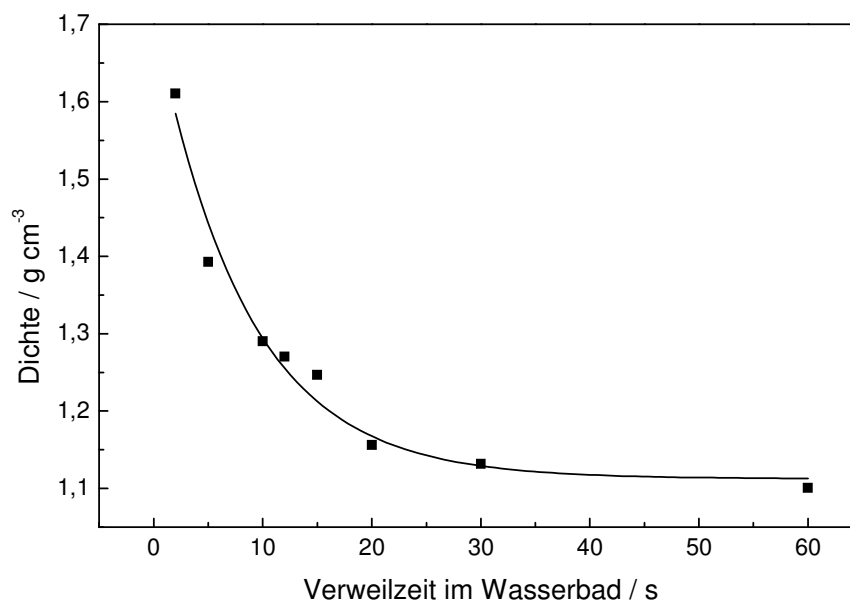


Abbildung 53: Dichte der resultierenden ABPBI-Membranen in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasserbad

Zunächst sind die Dichten (bei 25 °C) der beteiligten Stoffe zu betrachten. Die verwendete Polyphosphorsäure hat eine Dichte von 2,06 g/cm³, Phosphorsäure von 1,71 g/cm³, Wasser von 1 g/cm³ und ABPBI eine Dichte von 1,28-1,33 g/cm³[92]. Bei Betrachtung von Abbildung 53 ist ein kontinuierlicher Abfall der Dichte in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Membran im Wasser festzustellen. Nach 60 s Verweilzeit im Wasserbad beträgt die Dichte 1,10 g/cm³. Der starke Abfall der Dichte ist auf ein Umwandeln der Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure und ein gleichzeitiges Auswaschen der Phosphorsäure aus der Membran zurückzuführen. Nach 60 s scheint ein großer Teil der Phosphorsäure ausgewaschen zu sein, so dass die Membran überwiegend aus Wasser und Polymer besteht.

Zur Bestimmung des Säuregehalts in den ABPBI-Membranen nach bestimmten Verweilzeiten wurden Titrationen der ABPBI-Membranen mit NaOH (AppliChem, 0,1 M) durchgeführt. Dazu wurden die Membranen zunächst für 48 h bei 50 °C in 40 ml Wasser gerührt, um die Phosphorsäure aus der Membran auszuwaschen. Mit NaOH wurde bis zum ersten und anschließend bis zum zweiten pH-Sprung titriert. Der Mittelwert des verbrauchten Volumens an NaOH wurde berechnet. Die daraus resultierende Stoffmenge an NaOH entspricht der Stoffmenge an Phosphorsäure in der Membran. In Abbildung 54 ist der Säuregehalt der Membran in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasserbad dargestellt. Der Säuregehalt errechnet sich analog zum Beladungsgrad in Gleichung (3.31), allerdings handelt es sich hier nicht um 85%ige Phosphorsäure, sondern um die durch Titration ermittelte reine Phosphorsäure.

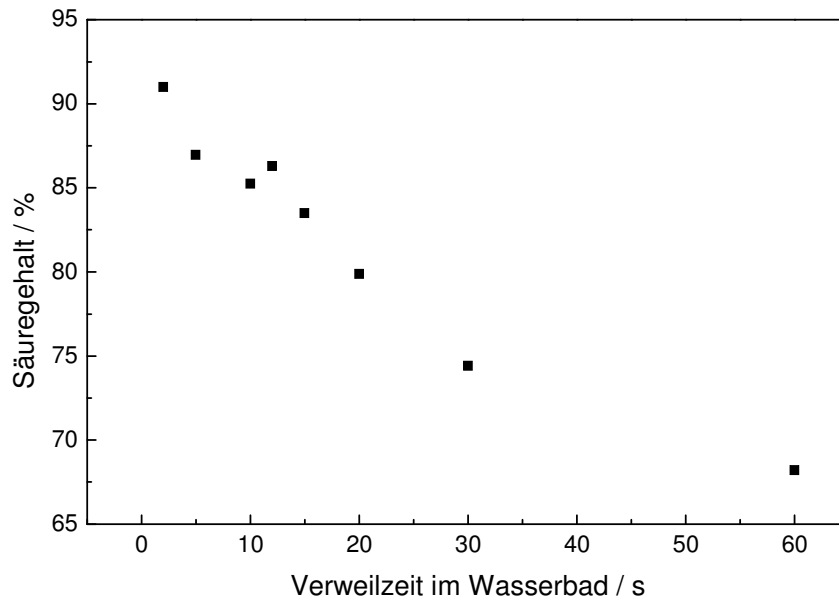


Abbildung 54: Säuregehalt der ABPBI-Membranen in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasserbad

Der Säuregehalt innerhalb der ABPBI-Membranen nimmt mit zunehmender Verweilzeit im Wasserbad ab. Einzige Ausnahme ist die Membran mit einer Verweilzeit von 12 s, die einen etwas höheren Säuregehalt gegenüber der Membran mit 10 s Verweilzeit im Wasserbad auszeichnet. Allerdings liegt der Säuregehalt nur einen Prozent höher. Diese kleine Abweichung ist auf die händische Fertigung der Membranen zurückzuführen, die mit Fehlern behaftet ist. Zusätzlich kann ein Fehler von einem Prozent für die Ermittlung der Säuregehalte durch Titration angenommen werden. Der Unterschied zwischen der 10 s und 12 s im Wasserbad verweilenden Membran liegt somit im Bereich des Fehlers der Messung. Der Trend, dass mit zunehmender Verweilzeit eine Abnahme des Säuregehalts verknüpft ist, ist eindeutig festzustellen. Ausgehend von einem Säuregehalt von 90 % bei einer Verweilzeit im Wasserbad von 2 s fällt der Säuregehalt nach 60 s Verweilzeit auf 68 %.

Neben der Phosphorsäure liegt in den ABPBI-Membranen auch Wasser vor, das eine Verdünnung der Phosphorsäure verursacht. Um die Masse an Wasser in den Membranen zu bestimmen, wurden diese nach der Titration dreimal mit Wasser gewaschen und nochmals 24 h in Wasserbad gerührt, um Reste von Natriumhydroxid auszuwaschen. Im Trockenschrank wurden die Membranen im Anschluss bei 100 °C und 20 mbar getrocknet. So konnte das Trockengewicht der Membran bestimmt werden. Aus

$$m(H_2O) = m(\text{säurehaltige Membran}) - m(\text{Phosphorsäure}) - m(\text{trockene Membran}) \quad (4.32)$$

ergibt sich die Masse des Wassers in der Membran. Da die getrockneten Membranen unter-

schiedliche Massen haben, wird die enthaltene Masse an Wasser ins Verhältnis zum Trockengewicht gesetzt. In Abbildung 55 ist das Verhältnis von $m(\text{Wasser})$ zu $m(\text{trockene Membran})$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasser dargestellt.

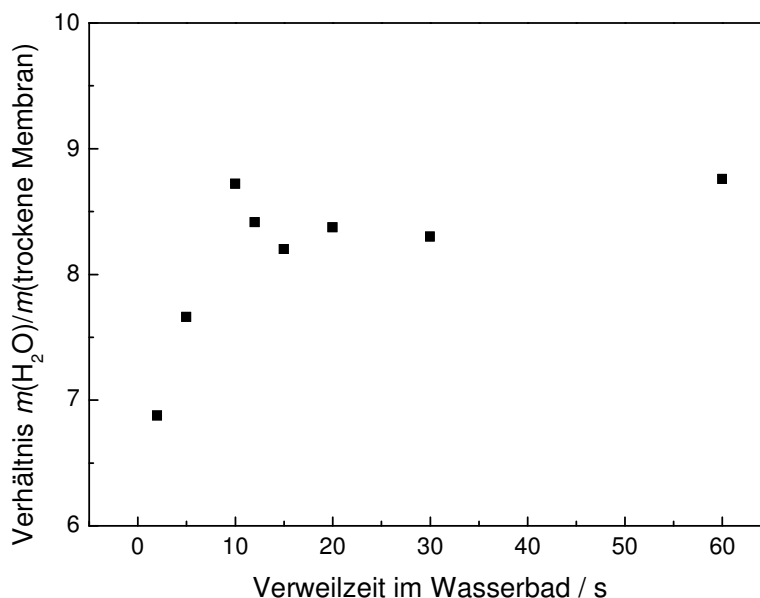


Abbildung 55: Verhältnis von $m(\text{Wasser})$ zu $m(\text{trockene Membran})$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasser

Die Masse an Wasser nimmt bis zu einer Verweilzeit von 10 s zu und bleibt anschließend bis zu einem Wert von 60 s in etwa auf einem Niveau. Die leichten Schwankungen ab der Verweilzeit von 10 s sind auf den Messfehler zurückzuführen. Neben dem angenommenen Fehler von einem Prozent aus der Bestimmung des Säuregehalts per Titration kommt noch der Wägefehler der trockenen und säurehaltigen Membranen hinzu, so dass insgesamt von einem Fehler von 2 % ausgegangen werden kann. Zusammenfassend ist somit nach dem Eintauchen ins Wasserbad ein steigender Wassergehalt durch Eindringen von Wasser in die Membran bis zu einer Verweilzeit von ungefähr 10 s festzustellen. Während in der Folge ein Auswaschen der Phosphorsäure stattfindet (vgl. Abbildung 54), bleibt die Masse an Wasser in der ABPBI-Membran unter Berücksichtigung des Messfehlers in etwa konstant.

4.3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA) von PBI- und ABPBI-Membranen

Um eine Aussage über die thermische Stabilität der Membranen zu machen, wurden TG-Messungen an einer PBI-Membran mit einem Beladungsgrad von 84 % und einer ABPBI-Membran mit einer Verweilzeit von 15 s im Fällungsbad vorgenommen. Die TG-Messungen

wurden unter Stickstoffatmosphäre (20 ml/min) und einer Heizrate von 20 K/min in einem Temperaturfenster von 25 °C bis 600 °C durchgeführt. In Abbildung 56 ist die erhaltene TG-Kurve der PBI-Membran gezeigt.

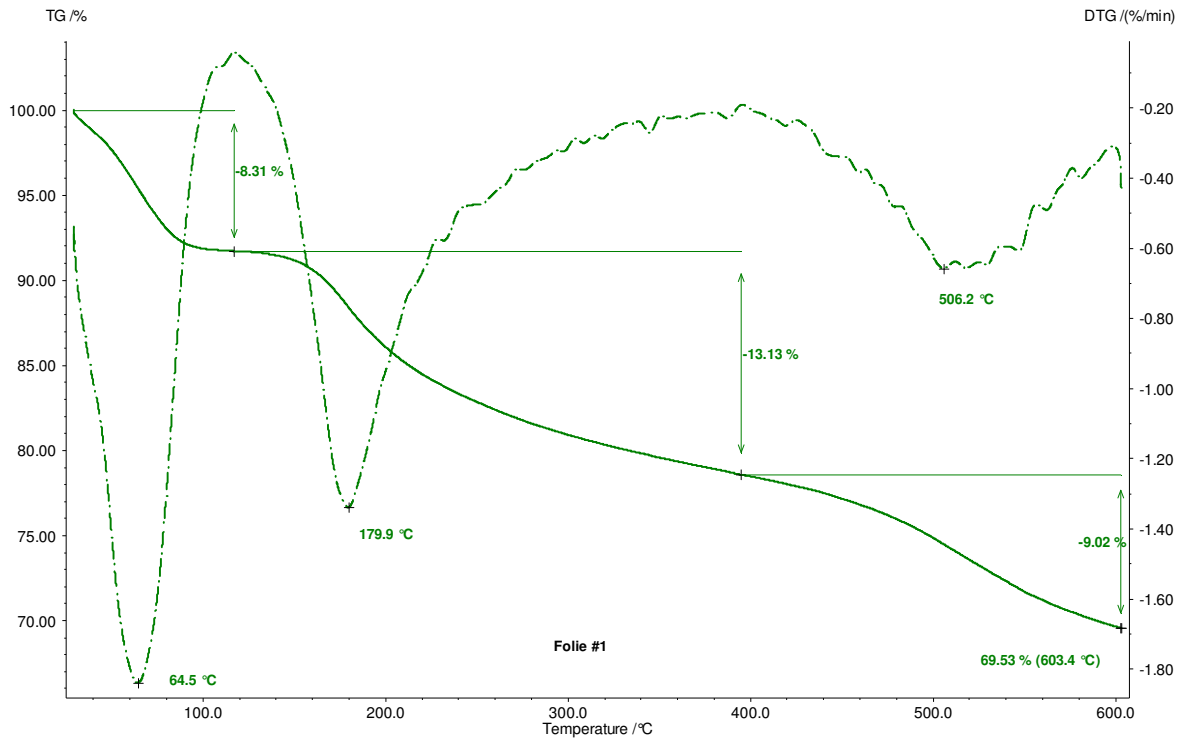


Abbildung 56: TG-Kurve einer PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %)

Die erste Stufe zeigt bis zum Erreichen des Plateaus bei ungefähr 110 °C einen Massenverlust von 8,31 %. Dieser ist auf den Verlust von freiem Wasser auf der Membranoberfläche und aus dem Membraninneren zurückzuführen. Die zweite Stufe endet in einem schwächer ausgeprägten Plateau bei einer Temperatur von ungefähr 400 °C. Bis hierhin werden weitere 13,3 % der eingesetzten Masse abgebaut, wobei es sich wiederum um Wasser handelt, das bei der Kondensationsreaktion von Phosphorsäure zu Diphosphor-, Oligophosphorsäure und letztendlich Polyphosphorsäuren frei wird. In der dritten Stufe wird nochmals ein Massenverlust von 9,02 % detektiert, der auf erste Abbauprodukte des Polymers zurückzuführen ist. Am Ende der Messung liegt eine Restmasse von 69,53 % vor.

Abbildung 57 zeigt die TG-Kurve der ABPBI-Membran. Es liegt wiederum ein Plateau bei einer Temperatur von ungefähr 110 °C vor, bis zu dem ein erster Massenverlust von 20,73 % nachgewiesen wird. Diese ist wiederum auf das freie Wasser zurückzuführen. In der zweiten Stufe (wiederum schwächer ausgeprägtes Plateau bei ca. 400 °C) werden 12,27 % der Masse abgebaut. Analog zur PBI-Membran handelt es sich hier um bei der Kondensation von Phosphorsäure frei werdendes Wasser. In der dritten Stufe bis 600 °C tritt einen Mas-

senverlust von 9,01 % auf, der ebenfalls auf die ersten Abbauprodukte des Polymers zurückzuführen ist. Die verbleibende Restmasse beträgt 57,78 %.

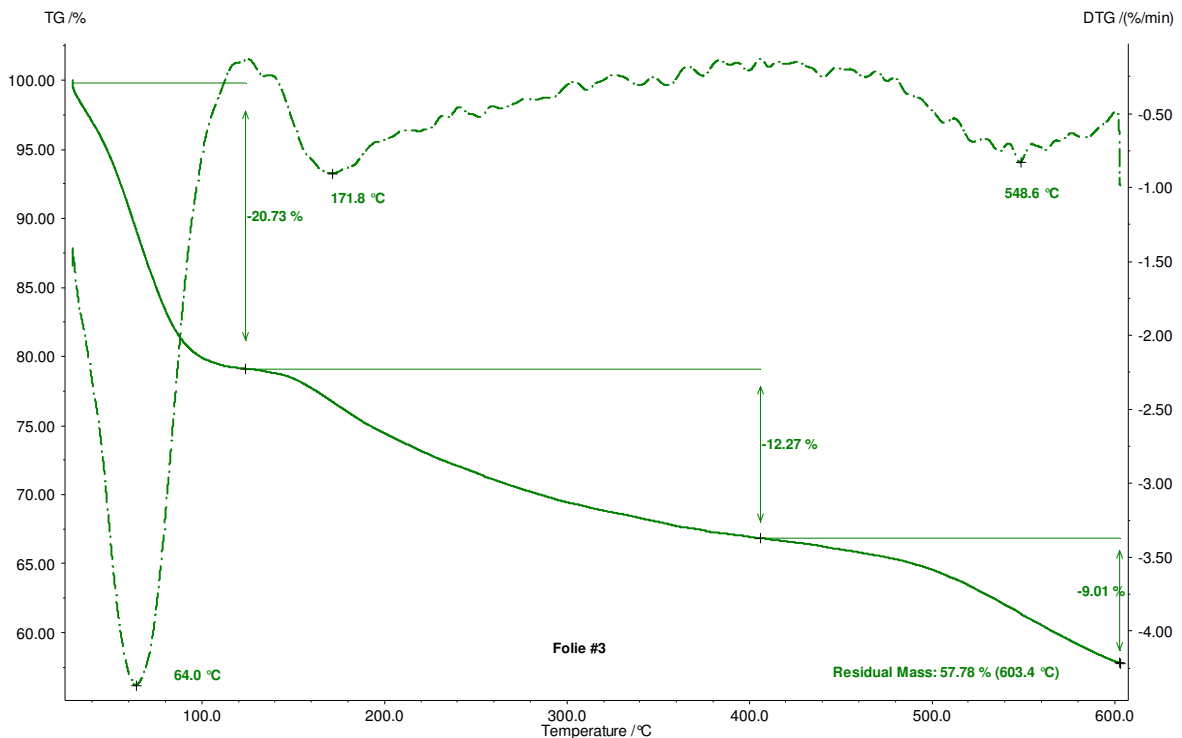


Abbildung 57: TG-Kurve einer ABPBI-Membran (15 s Verweilzeit im Wasserbad)

Insgesamt verhalten sich die Membranen von der Tendenz sehr ähnlich, dass heißt die Massenverluste treten bei vergleichbaren Temperaturen auf. Die Höhe der Massenverluste variieren jedoch. So liegt der Anteil des freien Wassers bei der ABPBI-Membran höher, was sich in dem höheren Massenverlust in der ersten Stufe bis 110 °C zeigt. Im Gegenzug dazu hat die PBI-Membran eine höhere Masse an Säure, was durch den höheren Massenverlust in der zweiten Stufe bis ca. 400 °C zeigt.

Zusammengefasst ist somit festzustellen, dass der relative Wassergehalt bei ABPBI-Membranen nach der Herstellung höher liegt als bei PBI-Membranen, wodurch der relative Säuregehalt dementsprechend einen geringeren Wert aufweist. Der Wassergehalt ist im Brennstoffzellenbetrieb bei Temperaturen von 160 °C jedoch nicht konstant, da einerseits Wasser verdampft und andererseits kathodenseitig Produktwasser gebildet wird. Somit wird sich ein neuer Wassergehalt in den Membranen einstellen.

Am Ende der Messung bei der Temperatur von 600 °C besteht die Probe zum Großteil aus Polymer und kondensierten Phosphorsäuren. Hier liegt der relative Massenanteil der PBI-Membran aufgrund der oben diskutierten Gehalte höher als bei der ABPBI-Membran (69,53 % gegenüber 57,78 %).

4.4 ABPBI-Membranen im Brennstoffzellenbetrieb

Im vorigen Kapitel wurden die Parameter vorgestellt, die die Eigenschaften der resultierenden Membranen bestimmen. Hier sind die Verweilzeit im Wasserbad und die Spalthöhe des Filmziehrahmens zu nennen. Hinzu kommen die Herstellungsparameter für die Polymerlösung. Im folgenden Abschnitt werden Eigenschaften der hergestellten ABPBI-Membranen als Polymermembran in der HT-PEMFC untersucht. Zusätzlich werden die ABPBI-Membranen mit Membranen nach aktuellem Stand der Technik („post-doped“-PBI-Membranen) verglichen.

4.4.1 Parametereinstellung für ABPBI-Membranen

Für den Brennstoffzellenbetrieb wurden ABPBI-Membranen verwendet, die mit einem Filmziehrakel mit einer Spalthöhe von 130 μm aus der *Polymerlösung G* hergestellt wurden. Die so erhaltenen Membranen weisen eine Dicke zwischen 55 und 65 μm auf, was in etwa der Dicke von PBI-Membranen entspricht, die aus „post-doped“-Herstellungsprozess stammen und eine hohe Säurebeladung von etwa 84 % aufweisen ($\sim 55 \mu\text{m}$). Zunächst wurden MEAs aus einfachen ABPBI-Membranen und siebgedruckten Elektroden (vgl. Kapitel 4.2) gefertigt. Als Startwert der Einlegezeit der verwendeten ABPBI-Membranen wurden 15 s gewählt, da der durch Titration ermittelte Säuregehalt (vgl. Abbildung 54) hier bei 83,5 % lag. Dieser Wert entspricht in etwa dem höchsten Beladungsgrad (84 %) der in Kapitel 4.2 eingesetzten PBI-Membranen. Im Brennstoffzellenbetrieb wurden diese MEAs schon beim Hochheizen so stark geschädigt, dass im Punkt 4) des Prüfprogramms „Konstantbetrieb 2“ (vgl. Kapitel 3.1.1), bei dem die Reaktionsgase Wasserstoff und Luft zugeschaltet werden, keine Ruhespannung aufgebaut werden konnte. Die MEAs wurden schon beim Erwärmen auf Betriebstemperatur stark geschädigt. Um eine höhere Stabilität zu erzielen, wurden zwei übereinander gelegte ABPBI-Membranen pro MEA verwendet. So konnten die Brennstoffzellen in Betrieb genommen werden, wobei jedoch zumeist eine schnelle Degradation der MEAs zu beobachten war.

ABPBI-Membranen weisen andere mechanische Eigenschaften auf als PBI-Membranen. Im Zug-Dehnungstest liegt die maximale Zugspannung einer ABPBI-Membran unterhalb der in dieser Arbeit verwendeten „post-doped“-PBI-Membranen. Die Zugspannung einer PBI-Membran mit einer Säurebeladung von 84 % liegt bei $6,87 \pm 1,25 \text{ N/mm}^2$ (Messung an 5 Proben mit der zugehörigen Standardabweichung), während die einer ABPBI-Membran bei $0,89 \pm 0,13 \text{ N/mm}^2$ (Messung an 5 Proben mit der zugehörigen Standardabweichung) liegt. Dafür liegt die Dehnung bis zum Riss bei einer ABPBI-Membran deutlich über der einer PBI-

Membran. Ausgehend von einer Probenlänge von 70 mm reißt die PBI-Membran nach einer Längenausdehnung von $22,56 \pm 7,17$ mm (Messung an 5 Proben mit der zugehörigen Standardabweichung), was einer durchschnittlichen Dehnung von 32,2 % entspricht. Die ABPBI-Membran reißt erst nach einer durchschnittlichen Dehnung von $119,89 \pm 13,01$ mm (Messung an 5 Proben mit der zugehörigen Standardabweichung). Das entspricht einer prozentualen Änderung von 171,3 %. Beide Größen sind für die Anwendung in Brennstoffzellen relevant. Die geringere Zugspannung der ABPBI-Membranen kann durch dickere Membranen ausgeglichen werden, da die Protonenleitfähigkeiten der ABPBI-Membranen über denen von PBI liegen (wird in Kapitel 4.4.3 gezeigt). Zusätzlich sind die elastischen Eigenschaften der ABPBI-Membranen bei größeren aktiven Zellflächen von Vorteil. Das flexiblere Material lässt sich bei der Montage einfacher handhaben, so dass es auch bei zwischenzeitlicher Dehnung der Membran während des Aufbaus einer MEA nicht zu Rissen kommt. Zusätzlich verspricht die höhere Flexibilität auch eine höhere Stabilität gegenüber Scherspannung im eingebauten Zustand.

Die zunächst verwendeten Elektroden aus dem Siebdruckverfahren haben eine sehr strukturierte raue Oberfläche, die beim Verpressen der MEA in der Brennstoffzellenhardware zur Schädigung der elastischen ABPBI-Membran führen kann. Den „weicheren Eigenschaften“ der ABPBI-Membran wurde daher die Oberfläche der Elektroden angepasst. Dazu wurden die Elektroden analog zu den ABPBI-Membranen in einem Rakelprozess hergestellt. Statt der Polymerlösung wurde die Katalysatorpaste (kohlenstoffgeträgerte Platinpartikel in DMAc) auf eine Gasdiffusionslage aufgetragen. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 150 °C analog zu den in Kapitel 4.2 eingeführten siebgedruckten Elektroden entfernt.^[87] Die so erhaltenen Elektroden haben eine Platinbeladung von $1,5 \pm 0,1$ mg/cm². Die Unterschiede der Elektrodenoberflächen sind in Abbildung 58 ersichtlich.

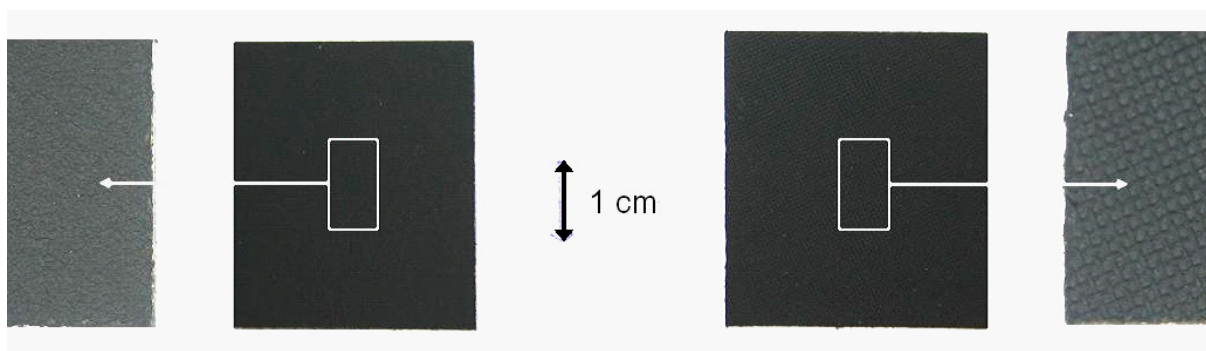


Abbildung 58: Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses: links: Rakelverfahren, rechts Siebdruckverfahren

Links ist eine Elektrode mit einem vergrößerten Ausschnitt aus dem Rakelverfahren, rechts

aus dem Siebdruckverfahren zu sehen. Die scharfen Kanten (starke Musterung), die durch die Herstellung durch das Siebdruckverfahren entstehen, sind bei den Elektroden aus dem Rakelverfahren nicht vorhanden. Zusätzlich wurde die Verpressung der Membran in der Brennstoffzellenhardware verringert, indem die Schrauben anstelle von 10 Nm (beim Einsatz von PBI-Membranen üblich, vgl. 4.2) mit einem Drehmoment von nur 5 Nm festgezogen wurden. Durch diese Maßnahmen konnte die Stabilität im Brennstoffzellenbetrieb deutlich erhöht werden.

4.4.2 Einfluss der Verweilzeit im Wasserbad

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Verweilzeiten der ABPBI-Membranen im Wasserbad auf den Betrieb in einer Brennstoffzelle untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass Membranen mit einer Verweilzeit unter 10 s nicht stabil sind. Beispielhaft ist der Verlauf der spezifischen Größen Spannung, Strom und Temperatur einer Brennstoffzelle mit einer 6 s im Wasserbad eingetauchten ABPBI-Membran beim Betrieb mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ in Abbildung 59 gezeigt. Der Verlauf der Stromstärke (dicke schwarze Kurve) und der Spannung (graue Kurve) sind der rechten y-Achse zugeordnet. Der Temperaturverlauf (dünne schwarze Kurve) ist auf der linken y-Achse abgebildet. Der mit A gekennzeichnete Bereich enthält das Erwärmen der Zelle unter Stickstoff-Spülung. Zunächst steigt hier die Spannung kurz an, da in den Gasleitungen noch Wasserstoff- und Sauerstoffreste aus dem vorherigen Prüflauf vorhanden sind. Diese führen zur der kurzen Ausbildung einer Zellspannung, die aber durch das fortlaufende Austragen der Reaktionsgase wieder abfällt. Zum Anfang des mit B markierten Bereichs werden die Reaktionsgase Wasserstoff und Sauerstoff zugeschaltet. Die Zelle wird für fünf Minuten ohne Einschalten der Last unter Ruhespannung belassen. Die Spannung steigt sprunghaft auf einen Wert von ungefähr 700 mV an und verbleibt in etwa auf diesem Niveau. Diese geringe Ruhespannung deutet auf Undichtigkeiten der Membran hin, da die Ruhespannung bei PEM-Brennstoffzellen mit intakter Polymer-elektrolyt-Membran üblicherweise bei einem Wert von über 900 mV liegt. Im weiteren Verlauf des Abschnitts B werden Konditionierungsschritte und eine Stromspannungskennlinie abgefahren, bevor in Abschnitt C der erste konstante Leistungsabruf bei einer Spannung von 0,6 V für zwei Stunden durchgeführt wird. In diesem Bereich ist eine schnelle Degradation der Brennstoffzelle, die auf die Membran zurückzuführen ist, festzustellen.

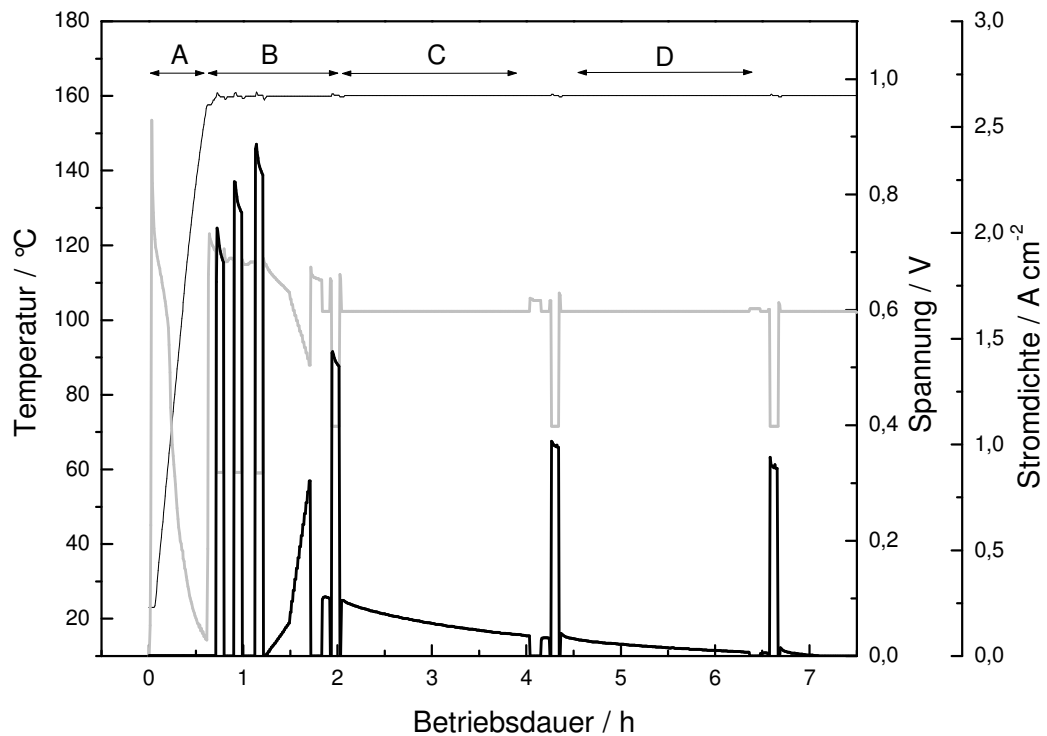


Abbildung 59: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, die 6 s im Wasserbad ausgefällt wurde; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die dicke schwarze Linie den Verlauf der Stromdichte dar, die dünne schwarze Kurve spiegelt den Temperaturverlauf wider

Im zweiten konstanten Betriebsbereich (D) fällt die Stromstärke bei der vorgegebenen Spannung von 0,6 V nahezu auf null. Die Brennstoffzelle ist somit defekt. Ab einer Verweilzeit von 10 s sind die Membranen im Brennstoffzellenbetrieb deutlich stabiler. Eine 10 Sekunden im Wasserbad eingelegte Membran ist in Abbildung 60 im Prüfstandsbetrieb gezeigt.

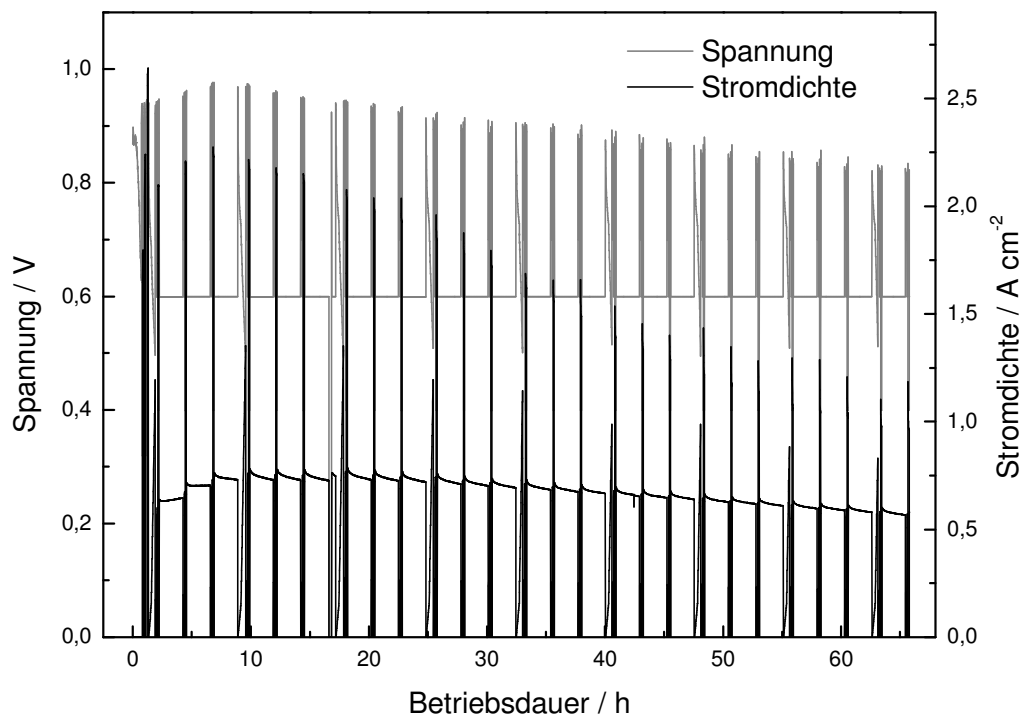


Abbildung 60: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, die 10 s im Wasserbad ausgefällt wurde; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromdichte dar

Der Temperaturverlauf wird in Abbildung 60 der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt. Es wurde wiederum das Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ gewählt, so dass der Programmablauf identisch zu der in Abbildung 59 dargestellten 6 s im Wasserbad ausgefällten Membran abläuft. Es ist erkennbar, dass die Brennstoffzelle über einen deutlich längeren Zeitraum von über 65 Stunden betrieben werden konnte. Allerdings ist auch hier eine Degradation, sowohl in der Ruhespannung (Spitzen der grauen Kurve) als auch in der Stromstärke (schwarze Kurve) festzustellen. So fällt die Ruhespannung von ihrem Maximalwert 976 mV nach einer Betriebsdauer von 6,75 Stunden auf 815 mV nach einer Betriebsdauer von 65,75 Stunden. Das entspricht einer Degradationsrate von 2,73 mV pro Stunde. Die Stromdichte fällt ausgehend von ihrem höchsten Wert von $0,75 \text{ A/cm}^2$ auf $0,57 \text{ A/cm}^2$ nach 65,75 Stunden Betriebsdauer, was ein Verlust von $0,18 \text{ A/cm}^2$ entspricht. Die Degradation ist auf Mikrolöcher in der ABPBI-Membran zurückzuführen, die durch Auflösung von niedermolekularen Bestandteilen des Polymers und durch ungleichmäßiges Fließen der Membran aufgrund der Verpressung in der Brennstoffzellenhardware entstehen. Die Mikrolöcher führen zu einer Absenkung des Ruhepotentials aufgrund von Mischpotentialbildung, wodurch als Folge auch die Stromdichte abfällt. Trotzdem ist gegenüber der 6 s im Wasserbad verweilenden ABPBI-Membran durch die verlängerte Verweilzeit eine deutlich höhere Stabilität erzielt worden.

Zunächst wurde angenommen, dass die höhere Stabilität der länger im Wasserbad verweilenden Membranen auf eine vollständigere Hydrolyse der Polyphosphorsäure zurückzuführen ist. Um diese These zu überprüfen, wurden MAS ^{31}P -NMR-Messungen an einer 2 s und 10 s im Fällungsbad verweilenden Probe durchgeführt, die in Abbildung 61 dargestellt sind.

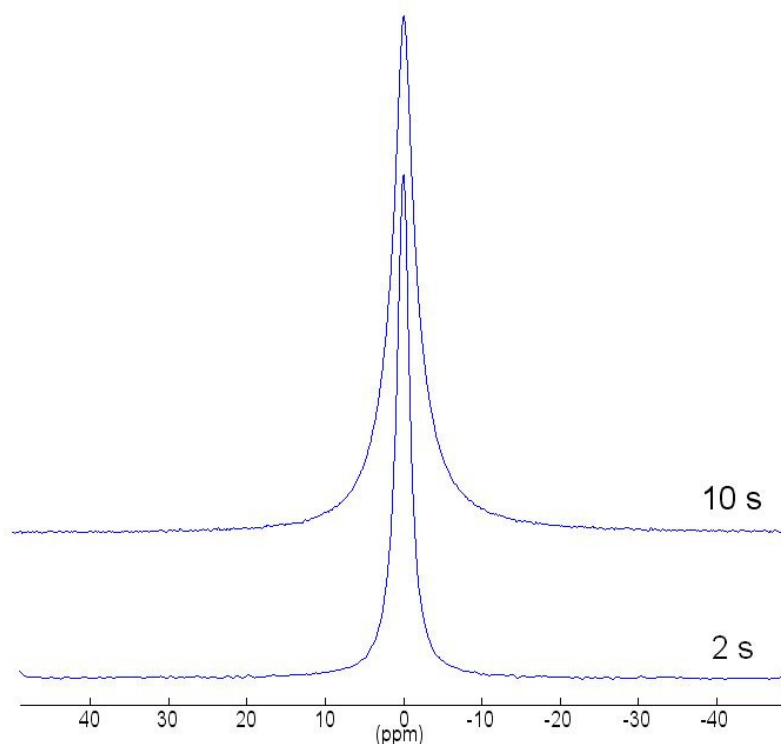


Abbildung 61: MAS ^{31}P -NMR Spektren von ABPBI-Membranen mit 2 s und 10 s Verweilzeit im Fällungsbad

In den NMR-Spektren ist ersichtlich, dass sowohl nach einer Verweilzeit von 2 s als auch nach 10 s eine vollständige Hydrolyse zu Phosphorsäure stattgefunden hat. Die bei kondensierten Phosphorsäuren zu erwartenden Peaks bei chemischen Verschiebungen von 13 ppm und 32 ppm liegen nicht vor.^{[51],[93]} Folglich ist schon nach der sehr kurzen Verweilzeit von 2 s eine ausreichende Menge Wasser in der Membran, um eine vollständige Hydrolyse der Polyphosphorsäure stattfinden zu lassen. Da die Stabilität der Membranen mit längerer Verweilzeit jedoch zunimmt und erst nach 10 s ein Betrieb in einer Brennstoffzelle ermöglicht, ist davon auszugehen, dass innerhalb der ersten Sekunden noch andere Prozesse in der Membran stattfinden. In Abbildung 55 ist zu sehen, dass bis zu einer Verweilzeit von 10 s ein ansteigender Wassergehalt in der Membran zu verzeichnen ist. Das korreliert mit den Ergebnissen in Abbildung 61, die ein breiteres NMR-Signal bei der 10 s im Wasserbad verweilenden Membran zeigt, was wiederum auf einen höheren Wassergehalt schließen lässt. Das Wasser könnte demnach einen stabilisierenden Faktor darstellen. Insgesamt kann festgehalten werden, dass es eine untere Grenze der Verweilzeit von 10 s gibt, um eine

gewisse Stabilität zu erzeugen.

Mit zunehmender Verweildauer wird allerdings auch eine größere Menge des Elektrolyten Phosphorsäure aus der Membran ausgewaschen (vgl. Abbildung 54). Mit abnehmender Menge an Elektrolyt resultieren ein höherer Membranwiderstand und eine geringere Leistungsdichte der Brennstoffzellen. Der Zusammenhang ist in Abbildung 62 gezeigt.

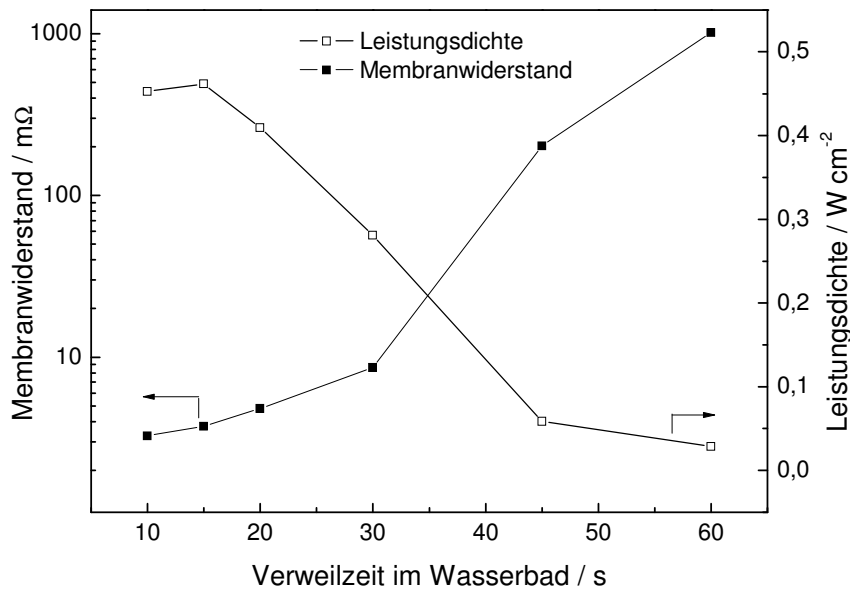


Abbildung 62: Membranwiderstände von jeweils zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen und die Leistungsdichten (bei 160 °C, potentiostatischer Betrieb bei 0,6 V) der damit hergestellten Brennstoffzellen in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Membranen im Wasserbad

Die Membranwiderstände wurden nach 18 Stunden Brennstoffzellenbetrieb mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ ermittelt. Der Membranwiderstand nimmt ausgehend von 3,26 mΩ nach 10 s auf 1016 mΩ nach 60 s Verweilzeit im Wasserbad zu. Die resultierenden Leistungsdichten bei der Betriebstemperatur von 160 °C und einer Spannung von 0,6 V verhalten sich wie erwartet gegensätzlich und fallen mit zunehmender Verweilzeit von ausgehend 0,45 W/cm² auf 0,03 W/cm². Die einzige Ausnahme ist die Leistungsdichte der MEA mit der 15 s im Wasserbad belassenen Membran, die minimal über der Leistungsdichte der Brennstoffzelle mit der ABPBI-Membran mit 10 s Verweilzeit im Wasserbad liegt. Um den gesamten Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Stromstärke der Brennstoffzellen vergleichen zu können, wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der Brennstoffzellen mit den jeweiligen ABPBI-Membranen stromgeführt abgefahren, die in Abbildung 63 gezeigt sind. Bis zu einem Wert von 1,5 A wurde die Stromstärke in Intervallen von 0,1 A stufenweise erhöht. Ab einer Stromstärke von 1,5 A wurden die Schritte 0,5 A vergrößert, bis eine resultierende

Spannung von 0,5 V erreicht war. Die Messpunkte wurden jeweils nach 60 s aufgenommen. Die ermittelten Strom-Spannungs-Kennlinien der 10 s und 15 s im Wasserbad verweilenden ABPBI-Membranen liegen dicht beieinander. Darüber hinaus ist mit zunehmender Verweilzeit bei den aufgenommenen Kennlinien über den gesamten Verlauf eine Verschiebung in Richtung geringerer Spannungen und damit auch abfallender Leistungsdichten (Spannung multipliziert mit der Stromdichte) festzustellen, was die Ergebnisse aus Abbildung 62 bestätigt.

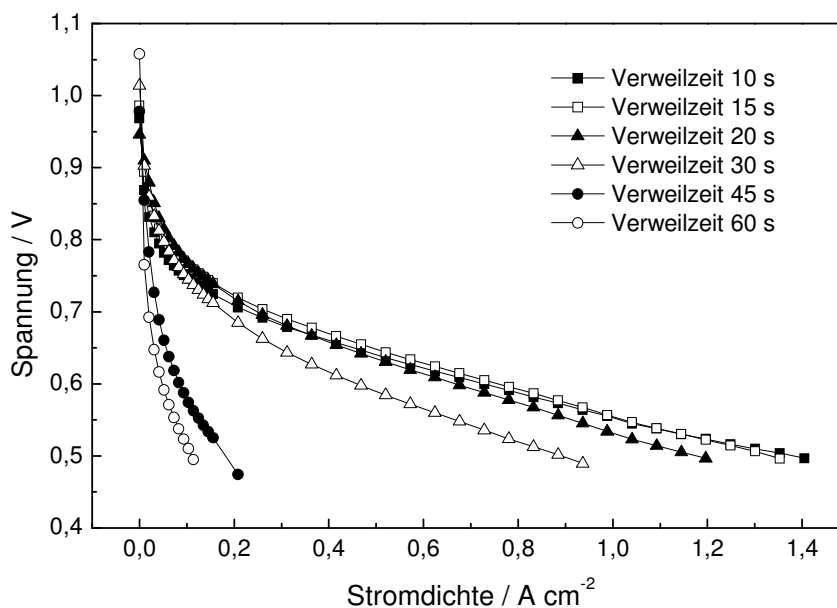


Abbildung 63: Strom-Spannungs-Kennlinien der Brennstoffzellen mit jeweils zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, bei denen die Verweilzeit im Wasserbad variiert wurde

Aufgrund der vergleichbaren Leistungsdichten der 10 s und 15 s im Fällungsbad verweilenden ABPBI-Membranen wurde eine 15 s im Fällungsbad verweilende Membran mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ für einen vergleichbaren Zeitraum zu der in Abbildung 60 gezeigten ABPBI-Membran als Brennstoffzelle betrieben. Der Verlauf der Spannung und Stromstärke ist in Abbildung 64 dargestellt. Die Brennstoffzelle verhält sich vom Verlauf ähnlich wie die mit der 10 s im Fällungsbad verweilenden Membran, allerdings fällt die Degradation der Ruhespannung (Spitzen der grauen Kurve) geringer aus. Ausgehend von einer maximalen Ruhespannung von 984 mV nach 17 Stunden Betrieb liegt nach 65 Stunden eine Ruhespannung von 920 mV vor, was einer Degradation von 1,33 mV pro Stunde entspricht. Somit liegt die Degradationsrate der Ruhespannung der 15 s im Wasserbad eingelegten Membran in einem vergleichbaren Zeitraum bei ungefähr der Hälfte im Vergleich zu der 10 s eingelegten Membran. Auch der Verlust der Stromdichte fällt mit einem Abfall von 0,77 A/cm² auf 0,64 A/cm² geringer aus.

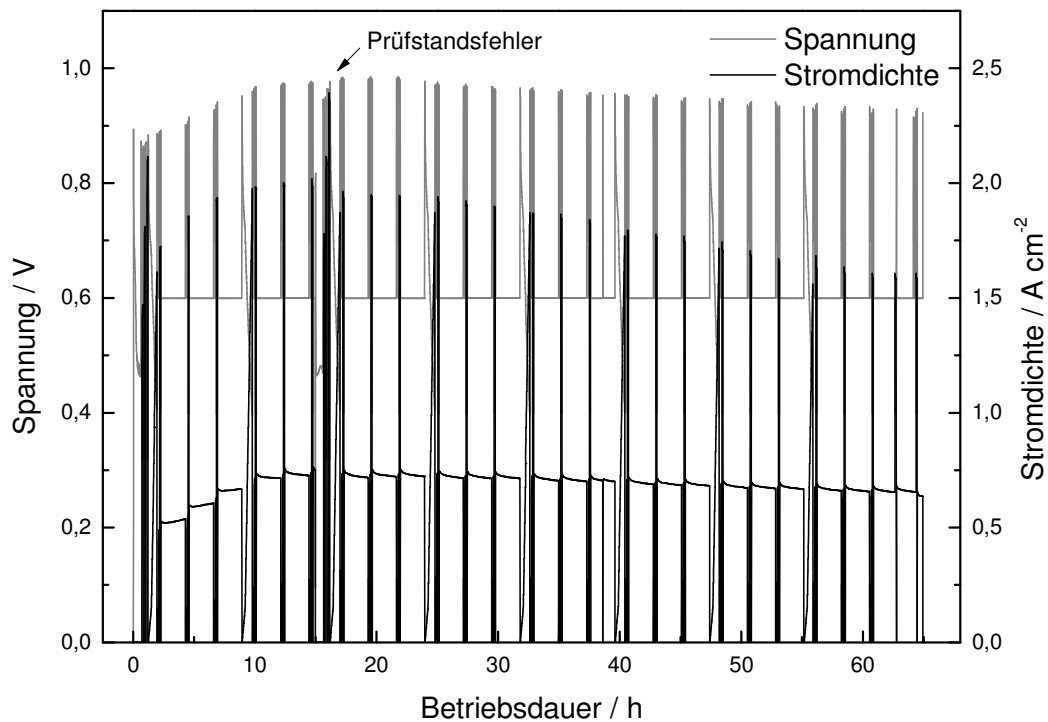


Abbildung 64: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, die 15 s im Wasserbad ausgefällt wurden; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromdichte dar

Da die Membranen bei längerer Verweilzeit als 15 s im Wasserbad aufgrund der zunehmenden Auswaschung des Elektrolyten Phosphorsäure (vgl. Abbildung 54) eine abnehmende Leistungsdichte zeigen (vgl. Abbildung 62), wird eine Verweilzeit von 15 s im Wasserbad zusammenfassend als Optimum zwischen Leistungsdichte, Membranwiderstand und Stabilität im Prüfstandsbetrieb angesehen.

4.4.3 Membranwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur

Zur weiteren Charakterisierung der Membranen wurden die absoluten Membranwiderstände einer ABPBI-Membran (15 s Verweilzeit im Fällungsbad) bei Temperaturen von 40 °C bis 160 °C im Brennstoffzellbetrieb mittels Impedanzspektroskopie ermittelt (vgl. Kapitel 3.1.2). Die erhaltenen Widerstände wurden mit einer „post-doped“-PBI-Membran mit einer Säurebeladung von 84 % verglichen, was in Abbildung 65 dargestellt ist. Die Widerstände wurden nach dem Erreichen der maximalen Leistungsdichte nach 18 Stunden im Prüfstandsbetrieb mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ ermittelt.

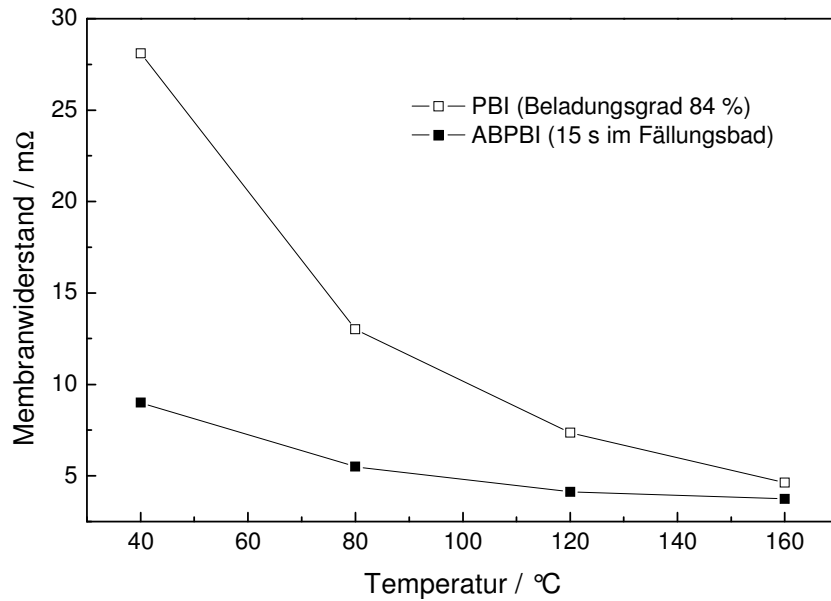


Abbildung 65: Membranwiderstand von zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s im Fällungsbad) im Vergleich mit einer „post-doped“-PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %) in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur

Zunächst ist anzumerken, dass die eingesetzte ABPBI-Membran die doppelte Dicke ($d = 110 \mu\text{m}$) im Vergleich zu der PBI-Membran ($d = 55 \mu\text{m}$) hat, da sie als doppelte Membran eingesetzt wurde. Aus dem Membranwiderstand kann durch Gleichung (4.33) die resultierende Protonenleitfähigkeit σ errechnet werden. A stellt die aktive Membranfläche ($9,61 \text{ cm}^2$) dar, d die Dicke der Membran und R_{Mem} der in Abbildung 65 dargestellte Membranwiderstand.

$$\sigma = \frac{d}{R_{\text{Mem}} \cdot A} \quad (4.33)$$

Die Protonenleitfähigkeit σ wächst linear proportional mit zunehmender Dicke der Membran. Bei einer Betriebstemperatur von 160 °C liegen die Werte der absoluten Membranwiderstände in etwa auf einem Niveau. Werden diese allerdings in die Protonenleitfähigkeit in S/cm umgerechnet, werden aufgrund der Dicke Unterschiede sichtbar. Bei der PBI-Membran resultiert ein Wert von $0,12 \text{ S/cm}$, während die ABPBI-Membran einen Wert von $0,31 \text{ S/cm}$ erzielt. Daher ist als erstes Ergebnis festzuhalten, dass die durch den Fällbadprozess hergestellte ABPBI-Membran über den gesamten Temperaturverlauf eine deutlich höhere Protonenleitfähigkeit aufweist als die PBI-Membran. Dieses Ergebnis korreliert mit *ex-situ*-Leitfähigkeitsmessungen anderer Arbeitsgruppen. Die durch den „PPA-Prozess“ hergestellten Membranen (ähnliches Verfahren wie das Fällbadverfahren) zeigen bei 160 °C Protonenleitfähigkeiten von bis zu $0,24 \text{ S/cm}$, während Membranen aus dem „post-doped“-Prozess in

diesem Temperaturbereich Protonenleitfähigkeiten zwischen 0,04 und 0,13 S/cm erzielen.^{[7],[51]} Zusätzlich ist der Verlauf des Membranwiderstands mit abnehmender Temperatur interessant. Die Zunahme des Widerstands der ABPBI-Membran findet bei abnehmender Temperatur im deutlich geringeren Maße statt als bei der PBI-Membran. Hierfür kommen verschiedene Ursachen in Betracht. Bei der Herstellung über den „post-doped“-Prozess wird beim Tempern der Membran eine festgelegte Polymerstruktur ausgeprägt, die im Nachhinein mit Säure beladen wird. Daher kann es durch die Vorstrukturierung des Polymers zu Zentren mit größeren und kleineren Säurekonzentrationen kommen. Bei der Herstellung im Fällbadprozess ist von einer homogeneren Säureverteilung auszugehen, da die Säure direkt bei der Membranbildung in den Polymerkomplex eingebaut wird. Bei hohen Temperaturen wird eine ungleiche Säureverteilung durch die hohe Beweglichkeit der am Protonentransport beteiligten Teilchen ausgeglichen. So liegen die Protonenleitfähigkeiten in einem ähnlichen Bereich. Mit abnehmenden Temperaturen wird der Protonentransport immer stärker durch den Grotthuss-Mechanismus dominiert.^[94] Hier ist eine gleichmäßige Elektrolytverteilung vorteilhaft, da der Protonentransport zwischen den beteiligten Spezies durch Anbindung des Protons, Molekülrotation und „Weitergabe“ des Protons an ein benachbartes Molekül stattfindet. Daher ist es wichtig, dass sich eine ausreichende Anzahl „Reaktionspartner“ in direkter Nähe befinden (vgl. Kapitel 2.3.2). In Bereichen geringer Säurekonzentrationen ist das nicht durchgehend der Fall, so dass der Protonentransport teilweise durch den bei niedrigen Temperaturen langsamen Vehikelmechanismus stattfinden muss.

Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass die höhere Protonenleitfähigkeit der ABPBI-Membranen bei den niedrigeren Temperaturen von 40 °C und 80 °C eine Folge des höheren Wassergehalts in den Membranen ist. Zunächst ist anzumerken, dass die Protonenleitung am schnellsten entlang der schwächsten Wasserstoffbrückenbindungen stattfindet.^[44] Savinell et al. wiesen bei PBI-Membranen eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Protonenleitung von der relativen Feuchte der Umgebung nach. Bei der höchsten untersuchten Säurebeladung (630 mol %) sinkt die Aktivierungsenergie ausgehend von 28 ± 2 kJ/mol bei einer relativen Feuchte 5 % auf 24 ± 2 kJ/mol bei einer relativen Feuchte von 30 %.^[95] Daher kann festgehalten werden, dass die Wasserstoffbrückenbindungen in dem vorliegenden System zwischen Wassermolekülen und Phosphorsäuremolekülen geringere Bindungsenergie aufweisen als zwischen Phosphorsäuremolekülen untereinander. Somit trägt die Anwesenheit von Wasser zur schnelleren Protonenleitung bei.^[44]

Während die maximale Wassermenge (unter der Annahme, dass keine Aufkonzentrierung der Phosphorsäure während des Beladungsvorgangs stattfindet, vgl. Kapitel 3.3) einer PBI-Membran mit einer Säurebeladung von 84 % vor dem Einbau in eine Brennstoffzelle (aktiven

Fläche von $9,61 \text{ cm}^2$) 28 mg beträgt, liegt die Wassermenge bei einer ABPBI-Membran (Verweilzeit von 15 s im Wasserbad) mit vergleichbarer Fläche bei ungefähr 80 mg. Die Widerstände der Membranen wurden nach 20 Stunden im Brennstoffzellenbetrieb bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt. Es ist anzunehmen, dass während dieser Zeit eine Angleichung des Wassergehalts aufgrund der partiellen Verdampfung von Wasser resultiert. Als Folge ist die Differenz der Membranwiderstände zwischen den ABPBI und PBI-Membranen bei hohen Temperaturen von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ und $120 \text{ }^\circ\text{C}$ noch nicht so gravierend. Die großen Unterschiede der Widerstände bei den Temperaturen von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $40 \text{ }^\circ\text{C}$ lässt die Deutung zu, dass das bei niedrigeren Temperaturen zunehmend flüssig anfallendes Produktwasser von ABPBI-Membranen wieder verstärkt aufgenommen wird, während das bei PBI-Membranen nicht der Fall zu sein scheint. Damit könnte der große Unterschied der Protonenleitfähigkeit zwischen den PBI- und ABPBI-Membranen bei niedrigeren Temperaturen begründet werden.

4.4.4 Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien von Brennstoffzellen mit PBI- und ABPBI-Membranen

Die Leistungsdichte einer Brennstoffzelle mit ABPBI-Membran mit einer Verweilzeit von 15 s im Wasserbad liegt im potentiostatischen Betrieb bei einer Spannung von $0,6 \text{ V}$, einem Betriebsdruck von $2,5 \text{ bar}$ und einer Betriebstemperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ in etwa auf einem Niveau einer Brennstoffzelle mit einer „post-doped“-Membran mit einem Beladungsgrad von 84% . Zum Vergleich der Zelleistung über einen größeren Spannungsbereich werden die Strom-Spannungs-Kennlinien einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s Verweilzeit im Wasserbad) und einer Brennstoffzelle mit einer „post-doped“-PBI-Membran mit einer Säurebeladung von 84% in Abbildung 66 verglichen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden stromgeführt bis zu einer Spannung von $0,4 \text{ V}$ aufgenommen. Sie liegen über den gesamten Verlauf nah beieinander. Die Ruhespannung der „post-doped“-PBI-Membran liegt ungefähr 100 mV über der ABPBI-Membran. Der in Kapitel 2.2.5 eingeführte lineare Bereich II der Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt einen etwas flacheren Verlauf (geringere negative Steigung) bei der ABPBI-Membran. Dieser Teil wird dem ohmschen Widerstand der Zelle zugeordnet, was wiederum den geringeren Membranwiderstand der ABPBI-Membran widerspiegelt.

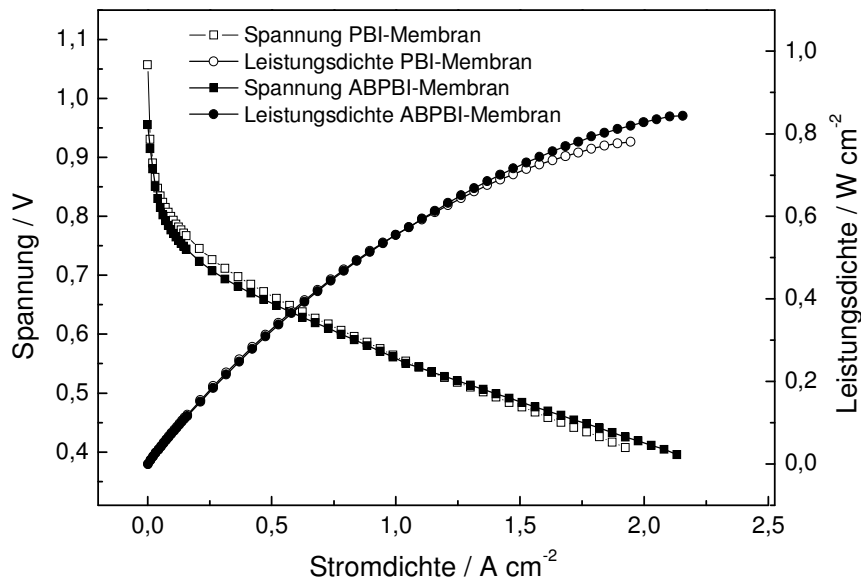


Abbildung 66: Strom-Spannungs-Kennlinie und resultierende Leistungsdichte einer Brennstoffzelle mit PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %) und einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s Verweilzeit im Wasserbad) im Vergleich

Dieses Ergebnis korreliert mit den durch Impedanzspektroskopie erlangten Kenntnissen (vgl. Kapitel 4.4.3). Allerdings spiegelt sich der große Unterschied der Protonenleitfähigkeiten nicht proportional in der Stromdichte wider. Grund dafür ist, dass die Kathodenreaktion bei HT-PEMFCs neben der Protonenleitfähigkeit ein leistungslimitierender Faktor ist. Sie hat einen starken Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzellen, wodurch sich die erzielten Stromdichten in den Strom-Spannungs-Kennlinien angleichen. Im Bereich niedriger Spannungen ist die ABPBI-Membran jedoch etwas leistungsfähiger, wodurch der Endwert der Stromdichte etwas höher liegt. Die aus Multiplikation von Spannungen und Stromdichten resultierenden Leistungsdichten liegen außer im Bereich hoher Stromdichten folglich ebenfalls dicht beieinander.

4.4.5 Polybenzimidazol-Membranen im Temperaturzyklusbetrieb

Für die Anwendung als Antriebsaggregat im Automobil ist es erforderlich, dass die Brennstoffzelle auch bei niedrigen Temperaturen betrieben werden kann. Der Stand der Technik sind kommerziell erhältliche MEAs, die von der Firma BASF Fuel Cell GmbH (Frankfurt am Main, Deutschland) unter den Namen Celtec[®] vertrieben werden. Diese MEAs können nur in einem Temperaturfenster von 120 °C und 180 °C betrieben werden.^[96] Huth verwendete „post-doped“-PBI-Membranen und kommerziell erhältliche ELAT[®]-Gasdiffusionselektroden

der Firma BASF Fuel Cell GmbH zur Herstellung von MEAs und unterwarf diese einem Temperaturzyklentest, der in Abbildung 67 gezeigt ist.^[60]

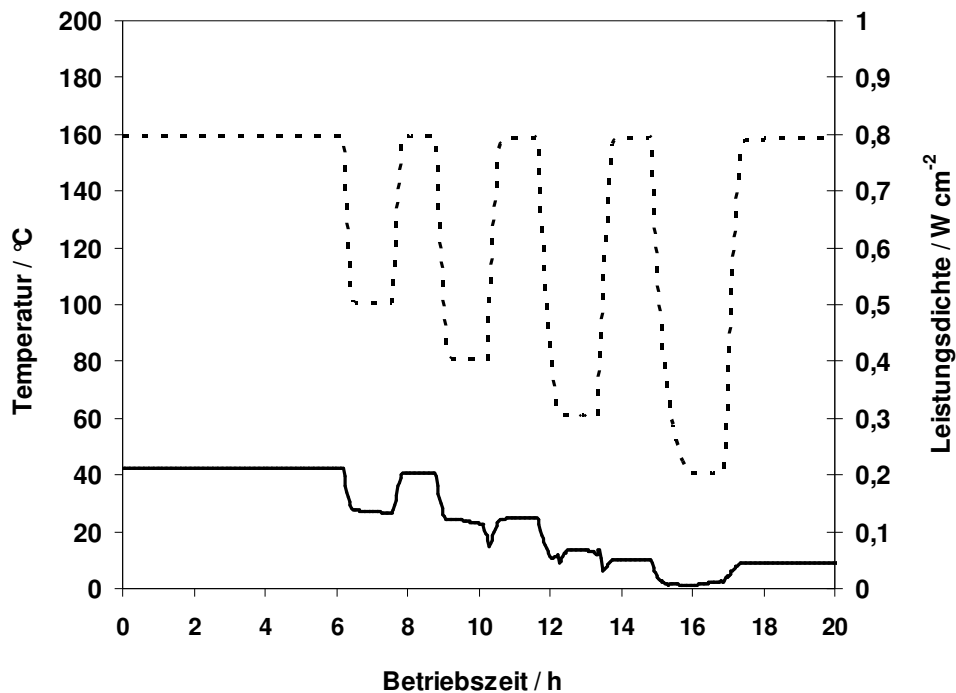


Abbildung 67: Temperaturzyklentest einer Brennstoffzelle auf Basis von ELAT[®]-Gasdiffusionselektroden mit einer säurebeladenen „post-doped“-PBI-Membran. Der Temperaturverlauf wird durch die gestrichelte Linie, der Verlauf der Leistungsdichte durch die durchgezogene schwarze Linie wiedergegeben.^[60]

Es ist zu erkennen, dass auch diese MEA nicht für den Betrieb bei Temperaturen kleiner 100 °C geeignet ist, da nach einem Betrieb bei einer Temperatur von 80 °C ein irreversibler Verlust der Leistungsdichte auftritt, der nach dem Anfahren der Betriebstemperaturen von 60 °C und 40 °C noch verstärkt wird. Die MEA ist nach dem dargestellten Abkühl-Aufheiz-Zyklus so stark degradiert, dass sie für einen weiteren Betrieb ausfällt. Es ist davon auszugehen, dass der Elektrolytaustrag aus der MEA durch das flüssig anfallende Produktwasser zu der irreversiblen Schädigung führt. Da keine temperaturzyklen-stabile kommerzielle MEA für die HT-PEMFC erhältlich ist und auch die Kombination der selbst hergestellten „post-doped“-PBI-Membranen mit kommerziellen HT-PEMFC-Elektroden (ELAT[®]-Gasdiffusionselektroden) nicht im Temperaturzyklus betrieben werden können, wurden verbesserte Prototypen-Elektroden entwickelt. Diese wurden schon in Kapitel 4.2 und den vorherigen Abschnitten dieses Kapitels für den Betrieb bei 160 °C verwendet. Im MEA-Verbund mit einer „post-doped“-PBI-Membran können diese auch im Temperaturzyklusbetrieb verwendet werden, was Huth in seiner Dissertation zeigte.^[60] Ein typischer Verlauf einer

im Temperaturzyklus betriebenen Prototypen-MEA mit einer „post-doped“-PBI-Membran und selbst hergestellten Elektroden ist in Abbildung 68 gezeigt.

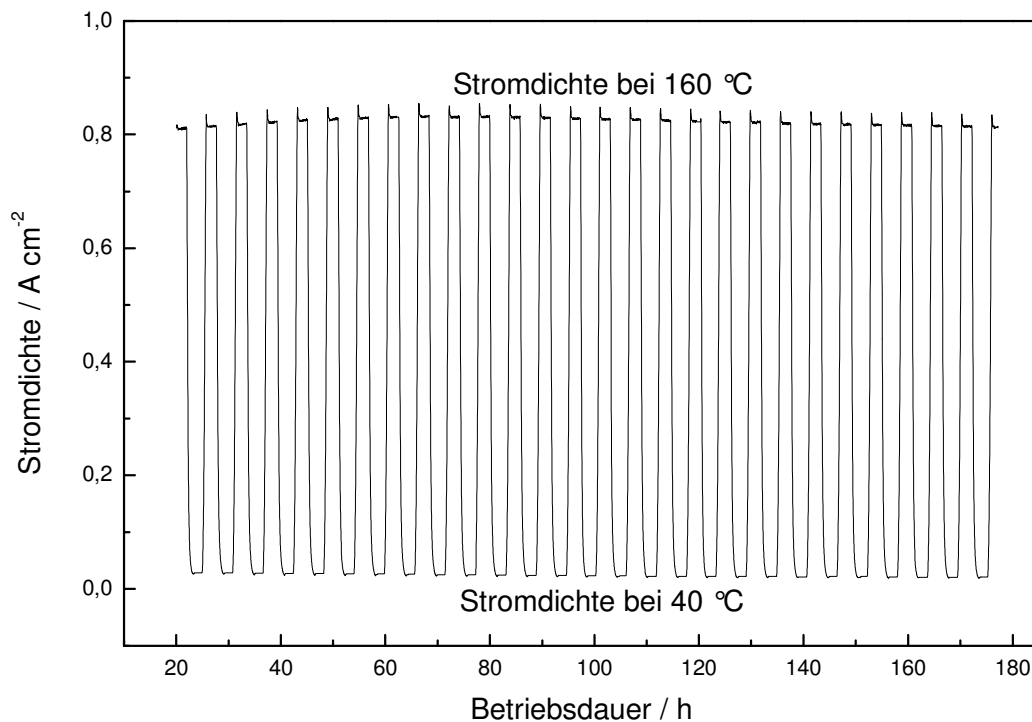


Abbildung 68: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit einer „post-doped“-PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %) im Temperaturzyklusbetrieb; die schwarze Linie stellt den Verlauf der Stromdichte dar

Zunächst wurde die Zelle mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ 20 Stunden konditioniert (nicht in Abbildung 68 enthalten). Anschließend wurde das Prüfprogramm „Temperaturzyklus“ verwendet (vgl. Kapitel 3.1.1), bei dem die Brennstoffzelle im potentiostatischen Betrieb bei einer Spannung von 0,6 V abwechselnd für zwei Stunden bei 160 °C und 40 °C betrieben wird. Die Stromdichte bei der Temperatur von 160 °C steigt ausgehend von 0,81 A/cm² auf 0,85 A/cm² nach 60 Stunden Betrieb. Anschließend fällt die Stromdichte auf 0,81 A/cm² zum Ende des Prüflaufs. Bei der Temperatur von 40 °C fällt die Stromdichte ausgehend von 0,028 A/cm² auf 0,021 A/cm².

Die in dieser Arbeit hergestellten ABPBI-Membranen wurden ebenfalls im Temperaturzyklenbetrieb untersucht. In Abbildung 69 ist der Zyklenbetrieb einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen mit einer Verweilzeit von jeweils 15 s im Fällungsbad dargestellt. Zunächst wurde die Zelle mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ für 20 Stunden konditioniert (nicht in Abbildung 69 gezeigt) und anschließend für 120 Stunden im Prüfprogramm „Temperaturzyklus“ betrieben.

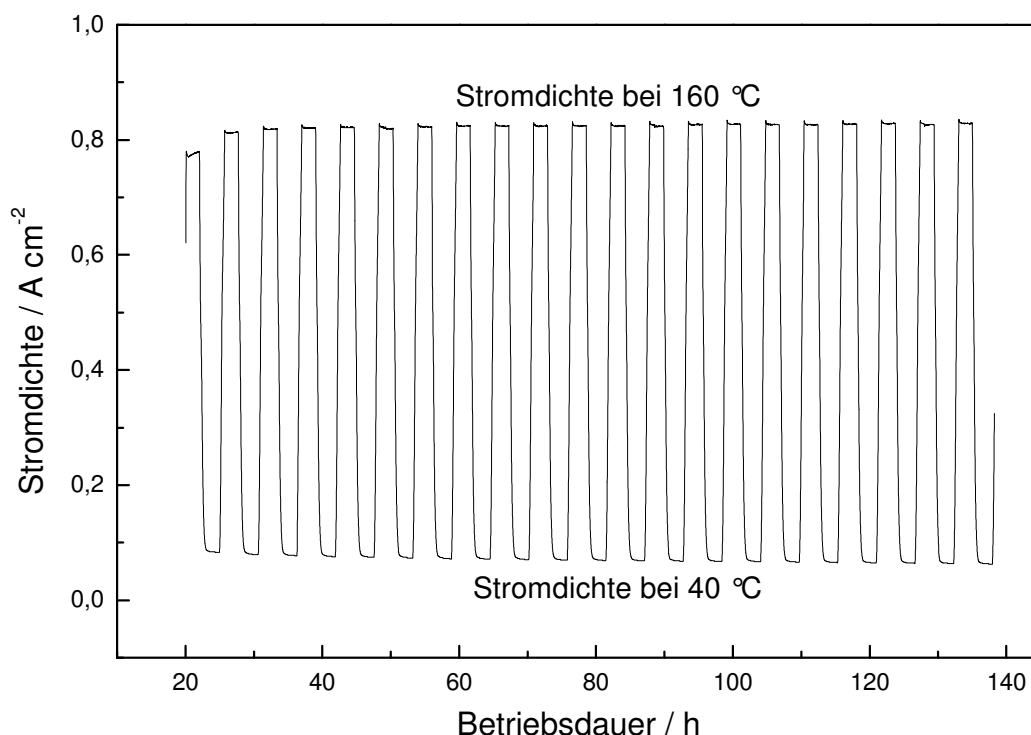


Abbildung 69: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s im Wasserbad ausgefällt) im Temperaturzyklusbetrieb; die schwarze Linie stellt den Verlauf der Stromdichte dar

Die Zelle zeigt bei der Temperatur von 160 °C bis zu einer Betriebsdauer von 40 Stunden eine leicht ansteigende Stromdichte, die anschließend über den gesamten Prüflauf bei einem Wert von ungefähr 0,82 A/cm² konstant bleibt. Bei 40 °C ist ein geringer Abfall der Stromdichte von 0,076 A/cm² nach 40 Betriebstunden auf 0,063 A/cm² bei Abbruch des Prüflaufs festzuhalten.

Im Vergleich zu der in Abbildung 68 gezeigten „post-doped“-PBI-Membran liegt die Stromdichte der Brennstoffzelle mit ABPBI-Membranen bei 40 °C deutlich höher. Nach Huth sind in HT-PEMFCs bei der Betriebstemperatur von 40 °C die Diffusionswiderstände in den Elektroden leistungslimitierend, das heißt der Gastransport an die aktiven Zentren der Katalysatorschicht beeinflusst dominierend die Stromdichte der Brennstoffzelle.^[60] Daher muss in den Elektroden der MEAs mit PBI-Membranen ein höherer Diffusionswiderstand vorliegen. Über die Impedanzspektroskopie kann der Diffusionswiderstand ermittelt werden (vgl. Kapitel 3.1.2). In Abbildung 70 sind die Impedanzspektren von Brennstoffzellen mit ABPBI-Membran (Verweilzeit im Wasserbad 15 s) und PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %) bei der Verwendung von identisch hergestellten Elektroden aus dem Rakelverfahren gezeigt.

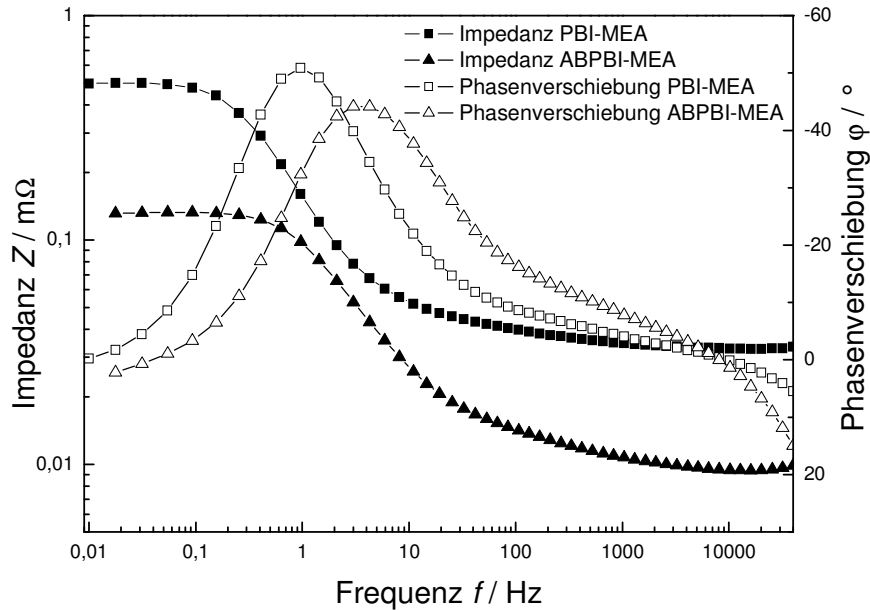


Abbildung 70: Bode-Darstellung der Impedanzspektren einer MEA mit PBI-Membran und einer MEA mit ABPBI-Membran bei einer Betriebstemperatur von 40 °C

Zunächst ist erkenntlich, dass das Maximum der Phasenverschiebung bei der PBI-MEA im Vergleich zur ABPBI-MEA in Richtung kleinerer Frequenz verschoben ist. Das ist ein eindeutiges Indiz für eine verstärkte Diffusionshemmung, da diese im Bereich von Frequenzen kleiner 3 Hz die Phasenverschiebung dominiert.^[60] Je stärker das Maximum der Phasenverschiebung in Richtung kleinerer Frequenzen wandert, desto größer ist die Diffusionshemmung. Die gemessene Impedanz Z der PBI-MEA liegt beim Nulldurchgang der Phasenverschiebung im Bereich kleiner Frequenzen dementsprechend deutlich höher (499 mΩ) als bei der ABPBI-MEA (132 mΩ). Diese Impedanz entspricht dem Gesamtwiderstand der jeweiligen MEA. Wird davon der zugehörige Membranwiderstand R_{Mem} abgezogen, wird der Diffusionswiderstand erhalten. Somit ergibt sich für die PBI-MEA ein Diffusionswiderstand von 466 mΩ, bei der ABPBI-MEA ein Diffusionswiderstand von 123 mΩ. Dieser große Unterschied zeigt, dass die Elektrode im Falle der ABPBI-MEA deutlich weniger durch Phosphorsäure geflutet wird. Die Säure wird besser innerhalb der Membran gehalten und dringt daher bei niedrigen Temperaturen nicht so stark in die Elektroden ein. Grund dafür kann zum einen die höhere Anzahl an basischen Gruppen pro Grundgerüsteinheit (kein unfunktionaler Phenylring vorhanden, vgl. Abbildung 7) sein, wodurch potentiell eine stärkere Wechselwirkung mit dem Elektrolyten erzielt wird. Andererseits ist ein anderer struktureller Aufbau der ABPBI-Membranen möglich, der durch den völlig differenten Herstellungsprozess entsteht und bei dem die Säure stärker ins Polymernetzwerk eingebunden wird.

Bei genauerer Betrachtung der Abkühl- und Aufheizkurven innerhalb des Temperaturzyklus fällt ein weiterer Unterschied zwischen den PBI-Membranen und ABPBI-Membranen auf, der in Abbildung 71 gezeigt ist.

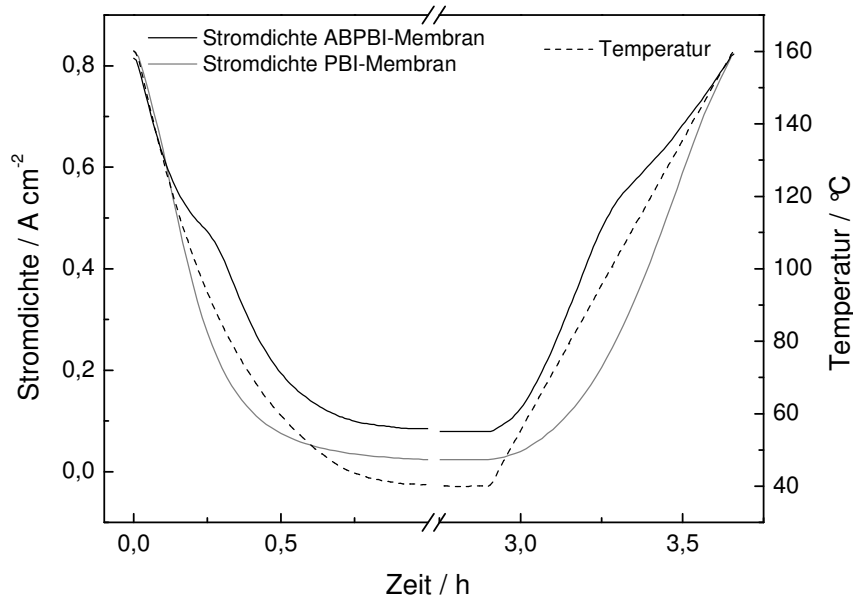


Abbildung 71: Abkühl- und Aufheizkurve einer MEA mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen im Vergleich mit einer PBI-MEA; die schwarze Linie stellt den Verlauf der Stromdichte der ABPBI-MEA, die graue Kurve der PBI-MEA dar, die gestrichelte Linie gibt den Temperaturverlauf wieder

Bis zu einer Temperatur von 115 °C fällt die Stromdichte der beiden dargestellten MEAs gleichartig. Ab 115 °C bis zu einer Temperatur von ungefähr 90 °C verlangsamt sich der Abfall der Stromdichte der MEA mit ABPBI-Membran. In diesem Temperaturbereich fällt das Produktwasser erstmals flüssig an (schon bei Temperaturen über 100 °C, da die Zelle mit einem Überdruck betrieben wird). Eine Erklärung für den verlangsamteten Abfall der Stromdichte ist, dass die ABPBI-Membran Wasser aufnimmt. Dadurch wird dem Abfall der Protonenleitfähigkeit durch die fallende Temperatur entgegengewirkt, wodurch die Stromdichte langsamer abnimmt. Nach Sättigung der ABPBI-Membran (85-90 °C) fällt die Stromdichte mit der gleichen Steigung wie zu Anfang weiter ab. Die MEA mit PBI-Membran fällt linear ohne einen Wendepunkt ab. Hier scheint keine Aufnahme von Wasser stattzufinden. Beim Erwärmen der Zellen tritt erwartungsgemäß ein gegenteiliger Effekt ein. Die Steigung der Stromdichte der MEA mit ABPBI-Membran verringert sich ab einer Temperatur von ungefähr 115 °C. Hier verdampft Wasser aus der ABPBI-Membran. Aufgrund der resultierenden schlechteren Protonenleitfähigkeit nimmt die Stromdichte langsamer zu. Die MEA mit PBI-Membran zeigt wiederum ein vom Produktwasser unabhängiges lineares Verhalten. Diese

Beobachtung bestätigt die in Kapitel 4.4.3 getätigte These, dass ABPBI-Membranen aus dem Fällbadprozess beim Abkühlen der Zelle das dadurch flüssig anfallende Wasser aufnehmen.

4.4.6 Membranherstellung auf einer Beschichtungsanlage

Das Ziel dieser Arbeit war unter anderem, einen kontinuierlichen Herstellungsprozess für Brennstoffzellenmembranen zu ermöglichen. Die ABPBI-Membranen wurden zunächst wie in Abbildung 50 gezeigt durch Auftragen auf eine Glasplatte und anschließendes Eintauchen in ein Wasserbad hergestellt. Diese händische Fertigung wurde in einen kontinuierlichen Prozess mit einer Beschichtungsanlage umgesetzt. In Abbildung 72 sind einige Bilder gezeigt, die den Herstellungsprozess zeigen.

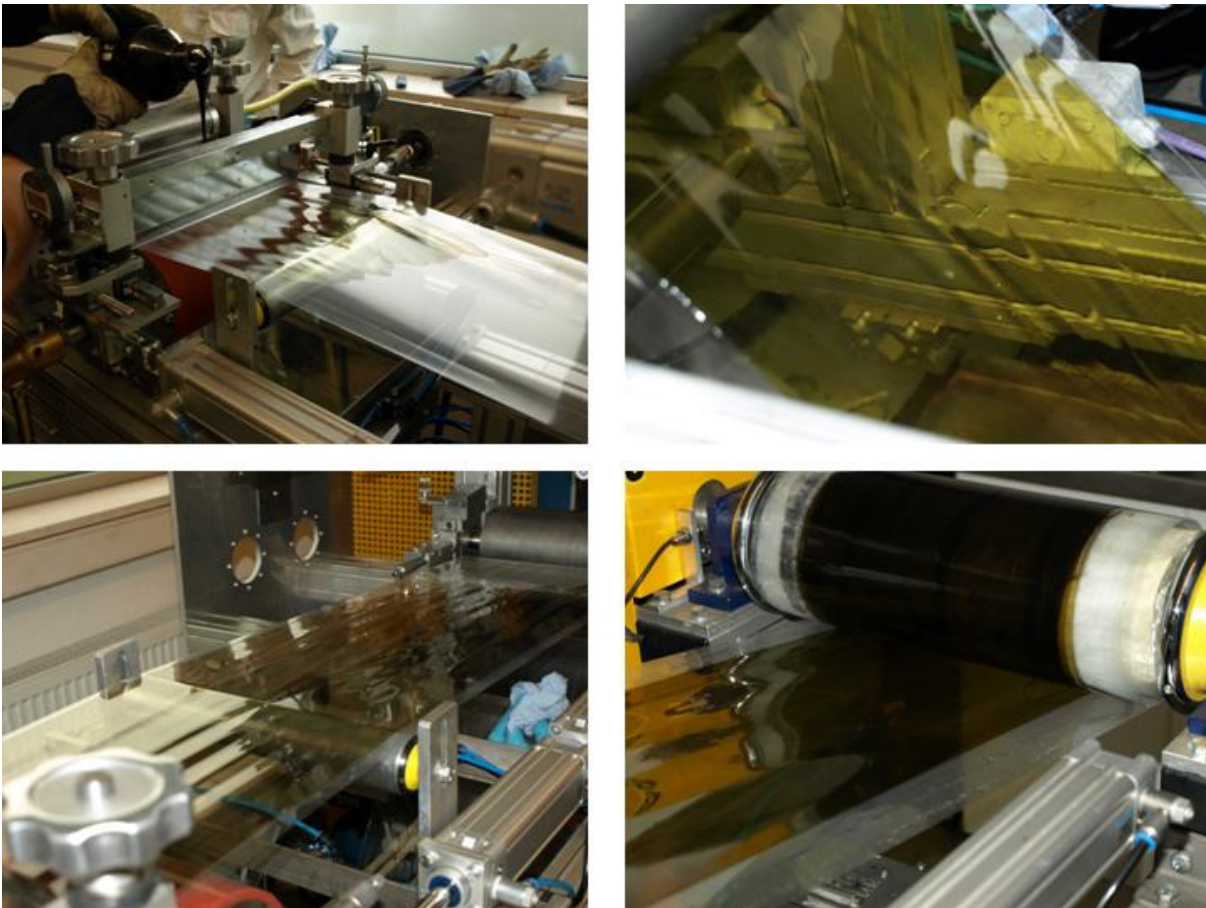


Abbildung 72: Fertigung von ABPBI-Membranen auf einer kontinuierlichen Beschichtungsanlage; oben links: Rakelauftrag auf Trägerfolie, oben rechts: fertige ABPBI-Membran direkt nach Fällungsprozess im Wasserbad, unten links: Zuführung zur Aufwicklung; unten rechts: Aufwicklung der Membran

Wie auf den Bildern ersichtlich ist, kann der kontinuierliche Prozess problemlos umgesetzt werden. Über die Bandgeschwindigkeit kann die Verweilzeit im Fällungsbad eingestellt werden. Die Schichtdicke wird analog zur Herstellung mit dem Filmziehrakel über die Einstellung der Spalthöhe des Rakels vorgenommen. Auf diesem Weg kann eine große Anzahl an ABPBI-Membranen in kurzer Zeit hergestellt werden. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 m/min und einer Auftragsbreite von 0,3 m ist eine Produktion von 9 m²/h möglich.

Da es sich um den ersten Versuch der Umsetzung auf einer kontinuierlichen Beschichtungsanlage handelte, wurden Parameter wie Spalthöhe und Bandgeschwindigkeit variiert, um die Flexibilität des Systems zu überprüfen. Die Produktion von verwendbaren Membranen stand nicht im Vordergrund. Trotzdem konnten Membranen aus diesem Versuch zum Aufbau von Brennstoffzellen verwendet werden. Die verwendeten Membranen wurden mit einer Spalthöhe von 200 µm und einer Bandgeschwindigkeit hergestellt, die zu einer Verweilzeit von 23 s führte. Diese Abweichung zu den Standardbedingungen (130 µm, 15 s) musste anlagenbedingt vorgenommen werden, da die minimale Spalthöhe der verwendeten Beschichtungsanlage auf 200 µm limitiert war. Aus zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen dieser Fertigung wurde mit Elektroden aus dem Rakelprozess eine MEA mit einer aktiven Fläche von 186 cm² gefertigt. Diese wurde einem Prüfverlauf („Konstantbetrieb 2“) unterworfen, der in Abbildung 73 dargestellt ist. Es ist ersichtlich, dass die ABPBI-Membranen auch in großen aktiven Flächen betrieben werden können, wobei nur eine leicht erhöhte Degradation im Vergleich zu ABPBI-Membranen (15 s Verweilzeit im Wasserbad) mit einer aktiven Fläche von 9,61 cm² festzustellen ist. Allerdings liegt die Ruhespannung über den gesamten Verlauf niedriger (fällt ausgehend von 905 mV auf 803 mV). Ruhespannungen unter 900 mV weisen auf eine Gaspermeation durch die Brennstoffzellenmembran hin. Auch die Stromdichte erreicht im potentiostatischen Betrieb bei 0,6 V nur einen Maximalwert von 0,58 A/cm². Die niedrigere Stromdichte ist ein üblicher Upscaling-Effekt, der auch bei „post-doped“-PBI-Membranen in diesem Zellformat auftritt und mit denen ähnliche Stromdichten von 0,5-0,6 A/cm² erreicht werden. Dieser ist unter anderem auf andere Flussfeldgeometrien in den Bipolarplatten zurückzuführen. Durch die langen Diffusionswege der Reaktionsgase ist die Gasversorgung schlechter als in kleineren Zellformaten.

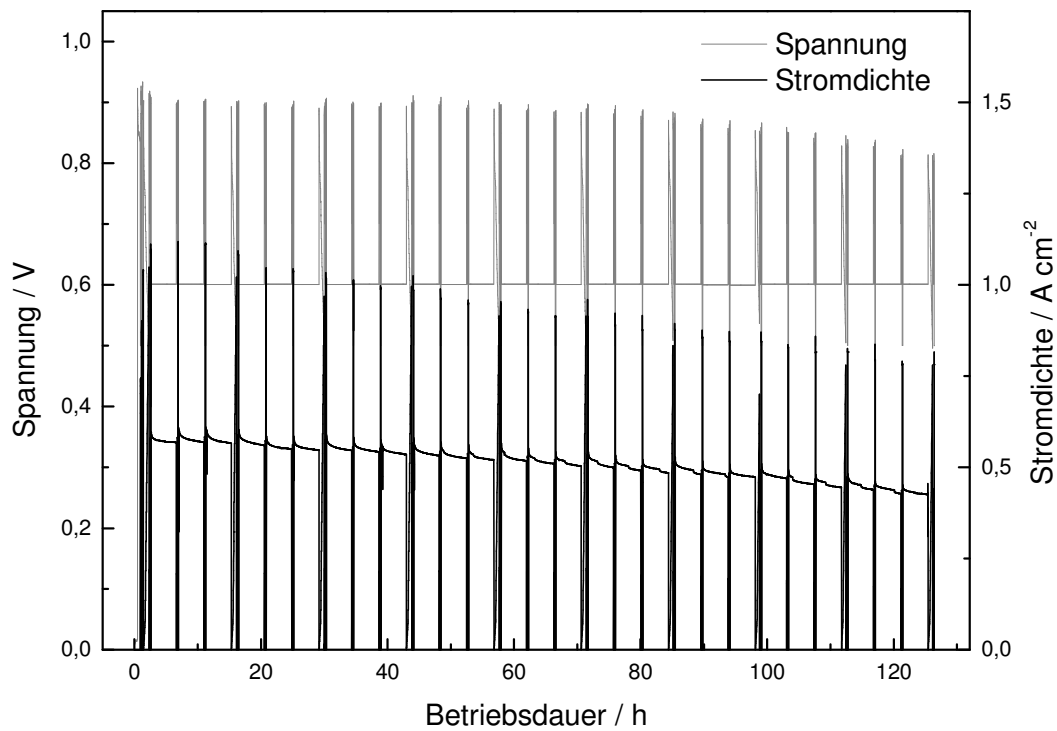


Abbildung 73: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, die mit der kontinuierlichen Beschichtungsanlage hergestellt wurden; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromdichte dar

Insgesamt zeigt dieser Versuch, dass die Herstellung von ABPBI-Membranen im Fällungsbad auch auf einen kontinuierlichen Prozess übertragen werden kann. Durch den maschinellen Prozess ist auf Dauer eine deutliche Qualitätssteigerung der Membranen zu erwarten, da die Parameter genauer und reproduzierbarer eingestellt werden können als bei der händischen Fertigung, die mit mehr Fehlern behaftet ist.

Die Stabilität der ABPBI-Membranen ist insgesamt für einen Einsatz im Automobil noch zu gering. Hier sind mittelfristig Betriebsdauern von 2000 Stunden und langfristig von 5000 Stunden nötig, um eine in echte Konkurrenz zum Verbrennungsmotor zu treten. Im folgenden Kapitel werden zwei Ansätze verfolgt, um die Stabilität der Brennstoffzellen mit ABPBI-Membranen als Polymerelektrolyten zu erhöhen.

4.5 Erhöhung der Stabilität von ABPBI-Membranen

Es wurden verschiedene Ansätze zur Erhöhung der Stabilität der ABPBI-Membranen gewählt. Einerseits wurde versucht, die ABPBI-Membranen mit dem Vernetzungsadditiv Butandiol-1,4-diglycidylether (BDDGE, Abbildung 74) nachträglich kovalent zu vernetzen.

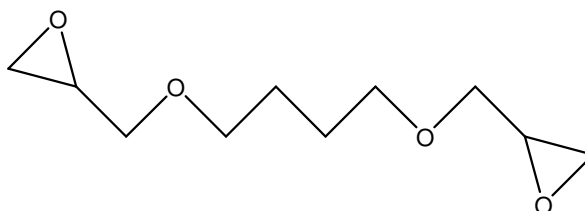


Abbildung 74: Strukturformel von Butandiol-1,4-diglycidylether (BDDGE)

BDDGE wird klassisch als Vernetzungsadditiv von stickstoffhaltigen Polymeren eingesetzt.^[97] Bei „post-doped“-PBI-Membranen hat der Einsatz von Vernetzungsadditiven zur Erhöhung der mechanischen und chemischen Stabilität geführt^[98], so dass dieser Ansatz auch mit den ABPBI-Membranen aus den Fällungsprozess möglich scheint.

Zusätzlich wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Als zusätzlicher Elektrolyt wird Vinylphosphonsäure (VPA, Abbildung 75) in die Polymerlösung eingebracht und somit beim Fällungsprozess in die ABPBI-Membran integriert.

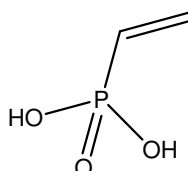


Abbildung 75: Strukturformel von Vinylphosphonsäure (VPA)

Anschließend soll die Doppelbindung der Vinylphosphonsäure durch Zugabe einer Polymerisationshilfe (Radikalstarter) radikalisch polymerisiert werden, so dass ein interpenetrierendes stabilisierendes Netzwerk entsteht.

4.5.1 Vernetzung mit Butandiol-1,4-diglycidylether (BDDGE)

Bei „post-doped“-PBI-Membranen wird BDDGE der Polymerlösung aus PBI und DMAc hinzugegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt BDDGE in der Membran zurück. Während der Temperung (vgl. Kapitel 4.3) findet unter thermischer Aktivierung die Vernetzung des Polymers mit BDDGE statt. Dieser Weg ist bei den durch Fällbadprozess hergestellten ABPBI-Membranen nicht möglich. Die Zugabe von BDDGE zu der Polymerlösung

aus ABPBI und Polyphosphorsäure/Phosphorsäure bei einer Temperatur von 100 °C (diese Temperatur ist nötig, um durch die entsprechende Viskositätserniedrigung gegenüber 25 °C zu erreichen und somit eine homogene Durchmischung zu gewährleisten) führt zur säurekatalytischen Spaltung der Epoxidgruppen von BDDGE. Die geöffneten Epoxidgruppen reagieren intramolekular und intermolekular, wobei in der Polymerlösung Feststoff ausfällt. Diese kann in der Folge nicht mehr zu Membranen verarbeitet werden. Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben werden zwei ABPBI-Membranen pro MEA verwendet, um eine höhere Stabilität im Brennstoffzellenbetrieb zu erzielen. Zur Vernetzung wurde daher 54 mg BDDGE (Aldrich, 95 %) zwischen die beiden ABPBI-Membranen mit einem Zerstäuber aufgebracht. Die Vernetzungsreaktion findet im Prüfstand bei Aufwärmung der Brennstoffzelle unter Stickstoff im Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ durch thermische Anregung statt. Die Brennstoffzelle zeigte bei einer Spannung von 0,6 V, einer Betriebstemperatur von 160 °C und einem Druck von 2,5 bar eine sehr geringe Leistungsdichte von 0,043 W/cm². Dieses Ergebnis deutet auf eine deutlich Veränderung der Membran durch die Zugabe von BDDGE hin. Daher wurde der Einfluss von BDDGE auf den Brennstoffzellenbetrieb systematisch untersucht. Damit der „Wasserhaushalt“ der ABPBI-Membranen bei der Versuchsreihe möglichst konstant bleibt, wurde die aufgebrachte Menge an BDDGE über das Aufsprühen von 50 ± 10 mg verschiedenen konzentrierter BDDGE-Lösungen (in Wasser) durchgeführt. Da so vor dem Betrieb als Brennstoffzelle zusätzliches Wasser in Kontakt mit der ABPBI-Membran kommt, wurde bei der Herstellung der Membranen die Verweilzeit im Wasserbad auf 12 s gesenkt. Die aufgebrachte Masse von BDDGE wurde in die Stoffmenge (mmol) umgerechnet. Die hergestellten MEAs wurden als Brennstoffzelle mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ betrieben. Die erzielten Leistungsdichten und die durch *in-situ*-Impedanzmessungen ermittelten Membranwiderstände sind in Abhängigkeit von der eingebrachten Stoffmenge an BDDGE in Abbildung 76 dargestellt.

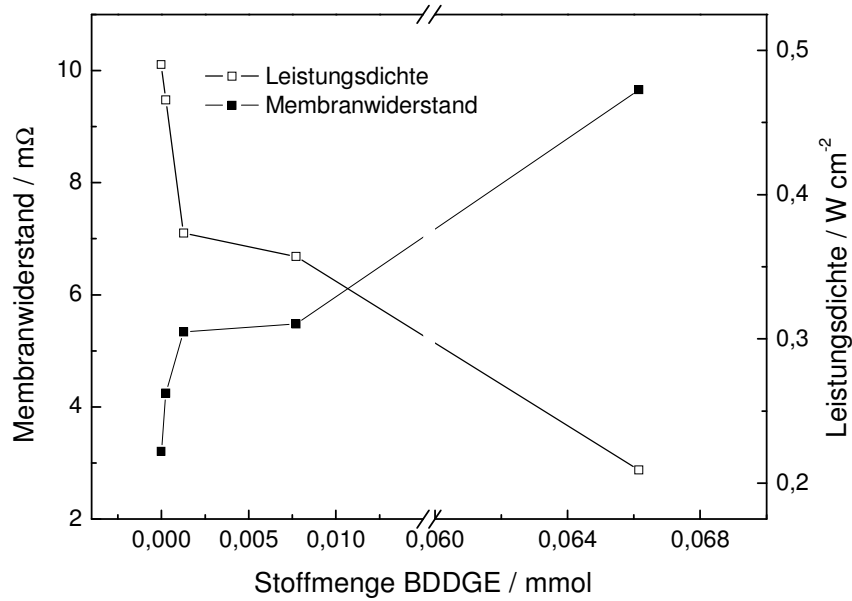


Abbildung 76: Membranwiderstände von jeweils zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen und die Leistungsdichten (bei 160 °C, potentiostatischer Betrieb bei 0,6 V) der damit erstellten Brennstoffzellen in Abhängigkeit von der Stoffmenge an BDDGE

Schon geringe Stoffmengen an BDDGE führen zu einem höherem Membranwiderstand und einer geringeren Leistungsdichte. Das zeigt eine Reaktion von BDDGE mit der Membran an. Dabei gibt es prinzipiell zwei Reaktionsmöglichkeiten, die in Abbildung 77 vorgestellt werden.

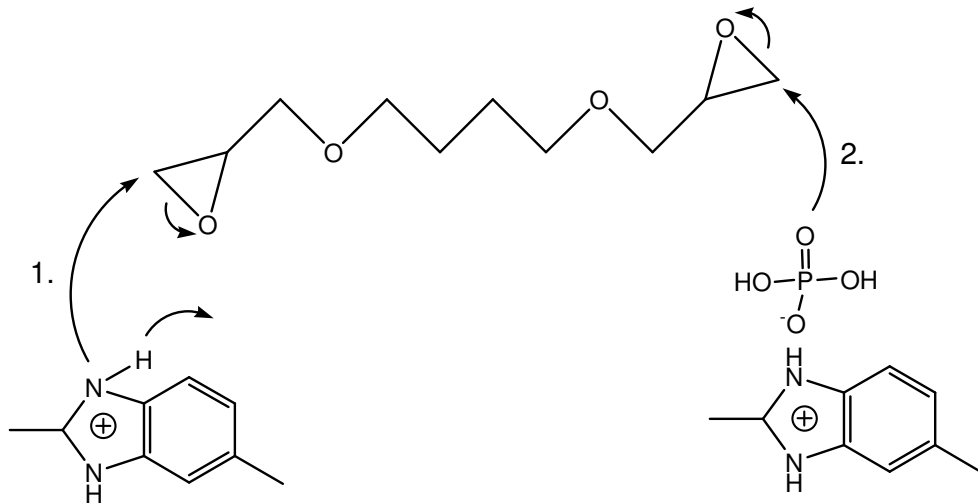


Abbildung 77: Reaktionsmöglichkeiten von BDDGE mit der ABPBI-Membran

Durch die große Säuremenge in der Membran ist davon auszugehen, dass alle Stickstoffatome zunächst protoniert vorliegen. Bei dem mit 1. markierten Weg handelt es sich um einen nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms an das partiell positiv geladenen Kohlenstoffatoms des Epoxidrings, bei dem simultan das Proton vom Stickstoff abgespalten wird. Dieser

Vorgang ist vergleichbar mit dem Protonen-Hopping über den Imidazolring (vgl. Abbildung 8 C), allerdings wird anstelle eine Protons ein partiell positiv geladenes Kohlenstoffatom des Epoxidrings angebunden. Die Vernetzungsreaktion könnte also unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom des BDDGE und dem Stickstoffatom des Benzimidazolrings stattfinden. Die 2. Möglichkeit ist eine indirekte Vernetzung. Hierbei greift der nukleophile Sauerstoff des Phosphatanions, das über eine Ionenbindung an die Polymerkette angebunden ist, an dem Epoxidring von BDGGE an. Welche von beiden Reaktionen tatsächlich stattfindet, konnte nicht festgestellt werden. Die Konzentration von Kohlenstoff in den ABPBI-Membranen ist klein, da diese zum deutlich größeren Teil aus Phosphorsäure und Wasser bestehen als aus ABPBI-Polymer (vgl. Kapitel 4.3). Durch C-NMR-Spektroskopische Untersuchungen konnten daher keine chemischen Veränderungen nachgewiesen werden. Die Spektren zeigten keinerlei spezifische Absorptionspeaks. Geringe Stoffmengen BDDGE führen jedoch zu einer Veränderung der Membraneigenschaften im Brennstoffzellenbetrieb. Abbildung 78 zeigt eine MEA aus zwei ABPBI-Membran (12 s Verweilzeit im Wasserbad) mit 0,0002 mmol BDDGE als Vernetzungsadditiv im Prüfstandsbetrieb (Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“) für eine Betriebsdauer von 120 Stunden.

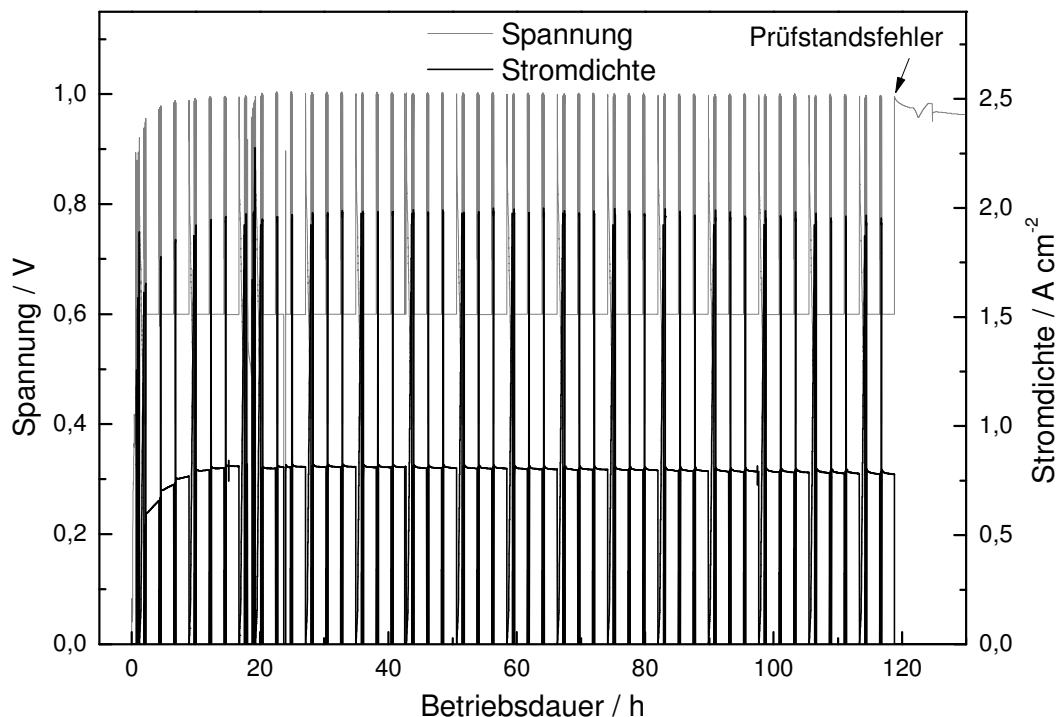


Abbildung 78: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (12 s im Wasserbad ausgefällt) mit 0,0002 mmol BDDGE als Vernetzungsadditiv; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromstärke dar

Innerhalb dieser Betriebsdauer tritt keine merkliche Degradation der Ruhespannung auf. Von der maximalen Ruhespannung von 1003 mV nach 24 Stunden Betrieb fällt die Ruhespannung auf 996 mV nach 119 Stunden Betriebsdauer. Das entspricht einer Degradationsrate von 0,074 mV pro Stunde. Nach 119 Betriebsdauer konnte die Brennstoffzelle in Folge eines Prüfstandsausfalls nicht weiter betrieben werden, da die MEA durch langfristiges Verbleiben im Bereich der Ruhespannung irreversibel geschädigt wurde.

Im nächsten Schritt wurde eine vergleichbare MEA im Prüfprogramm „Temperaturzyklus“ betrieben, was in Abbildung 79 dargestellt ist. Dabei werden bei einer konstanten Spannung von 0,6 V abwechselnd für jeweils zwei Stunden die Temperaturen 160 °C und 40 °C angefahren.

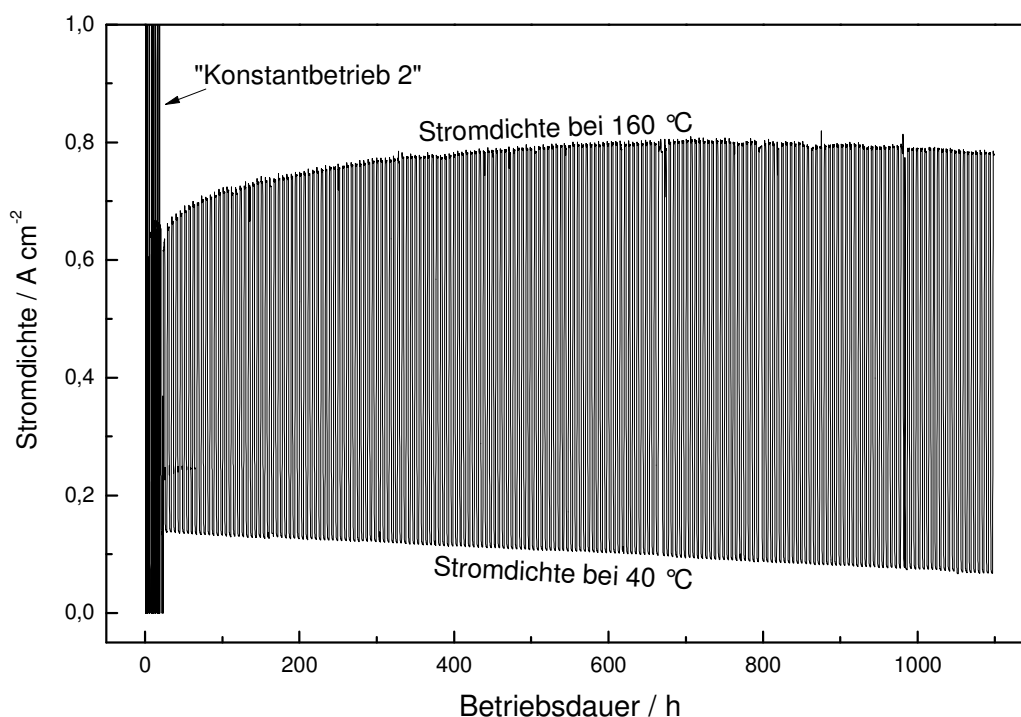


Abbildung 79: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (12 s im Fällungsbad) mit 0,0002 mmol BDDGE als Vernetzungsadditiv im Temperaturzyklusbetrieb; die schwarze Linie stellt den Verlauf der Stromdichte dar

Die MEA besteht wiederum aus zwei ABPBI-Membran (12 s Verweilzeit im Wasserbad), zwischen denen 0,0002 mmol BDDGE aufgesprüht wurde. Zunächst wurde die Brennstoffzelle mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ für 24 Stunden konditioniert und anschließend im Temperaturzyklusprogramm getestet. Die Zelle konnte über einen Zeitraum von ca. 1100 Stunden betrieben werden. Der Startwert der Stromdichte bei der Betriebstemperatur von 40 °C liegt mit über 0,1 A/cm² sehr hoch. Ein vergleichbares Verhalten einer Polybenzi-

midazol/ H_3PO_4 -MEA ist bisher nicht bekannt. Allerdings tritt auch bei dieser Zelle bei der Temperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ eine stetige Degradation der Stromdichte auf, so dass nach einem Zeitraum von 1100 Stunden eine immer noch hohe Stromdichte von $0,78\text{ A/cm}^2$ erzielt wird. Bei der Temperatur von $160\text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Stromdichte bis zu einer Betriebsdauer von etwa 650 Stunden an, danach findet ein geringer Abfall der Stromdichte statt. Die Ursache dafür könnte eine Membranausdünnung sein, die sowohl bei NT-PEMFCs als auch bei HT-PEMFCs ein bekannter Degradationsmechanismus ist.^[40] Zunächst führt diese zu einem geringeren Membranwiderstand und so zu einer besseren Leistung. Im weiteren Verlauf können sehr kleine Löcher in der Membran entstehen. Als Folge kann es zu Gasübertritten kommen, die zu geringeren Stromdichten führen. Während des Betriebs der Brennstoffzelle wurden die Membranwiderstände per Impedanz gemessen. Die ermittelten Widerstände sind in Abhängigkeit von der Betriebsdauer in Abbildung 80 gezeigt und bestätigen die These der Lochbildung. Der Membranwiderstand fällt stetig mit zunehmender Betriebsdauer.

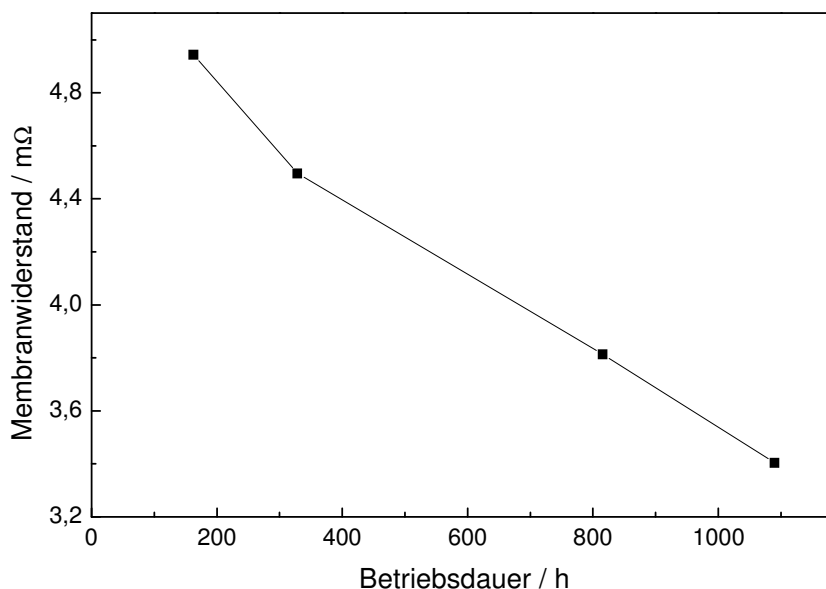


Abbildung 80: Membranwiderstand bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Betriebsdauer

Um potentiell entstandene Löcher in der ABPBI-Membran nachzuweisen, wurde nach 1100 Stunden Betrieb bei einer Temperatur von $160\text{ }^\circ\text{C}$ eine Impedanzmessung unter Ruhespannung durchgeführt, die in Abbildung 81 dargestellt ist. Im Bereich niedriger Frequenzen (kleiner 10 Hz), bei denen sich die Messbedingungen einem Gleichstromkreis angleichen, sollte sich die MEA bei einer dichten Membran Verhalten wie ein Kondensator, da unter Ruhespannung kein Ladungsausgleich durch Protonen stattfindet. Die Phasenverschiebung eines idealen Kondensators beträgt -90 ° . Somit müsste die Phasenverschiebung wie in Abbildung 81 durch den gestrichelten Pfeil angedeutet bis auf -90 ° steigen und dann parallel

zur y-Achse verlaufen. Zusätzlich müsste der Widerstand der Zelle stetig steigen, da ein Kondensator bei abnehmenden Frequenzen einen stetig wachsenden Widerstand hervorruft. Dieser Verlauf tritt bei dem gemessenen Impedanzspektrum nicht ein. Stattdessen ist eine Annäherung der Phasenverschiebung an den Wert null und ein konstanter Widerstand festzustellen. Das ist mit einem Ladungsausgleich durch Elektronen zu erklären, was wiederum auf kleine Löcher in der Membran zurückzuführen ist.

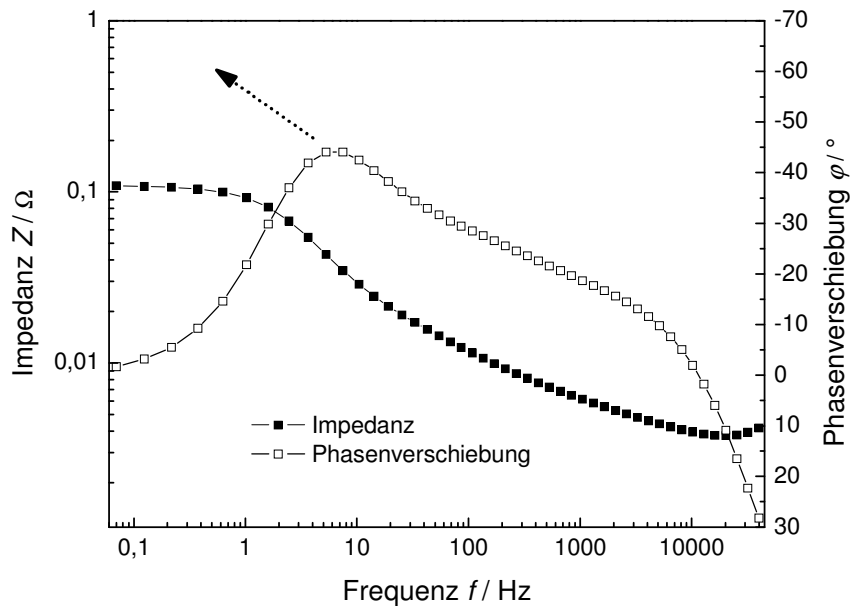


Abbildung 81: Bode-Darstellung des Impedanzspektrums der Brennstoffzelle, gemessen unter Ruhespannung

Somit kann zusammengefasst werden, dass das Vernetzungsadditiv BDDGE eine höhere Stabilität der ABPBI-Membranen im Brennstoffzellenbetrieb erzeugt. Der durchgeführte Temperaturzyklus ist eine sehr hohe Belastung und konnte 1100 Stunden auf hohem Leitungsniveau sowohl bei 160 °C als auch bei 40 °C betrieben werden. Allerdings wurde während des Betriebs eine stetige Degradation der Membran nachgewiesen.

4.5.2 ABPBI-Membranen mit Vinylphosphonsäure (VPA)

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilitätserhöhung bietet die Erzeugung eines interpenetrierenden Netzwerks innerhalb der ABPBI-Membran. Da die Protonenleitfähigkeit der ABPBI-Membranen durch das Additiv nicht abgesenkt werden soll, bieten sich im besonderen bifunktionelle Moleküle an, die zum einen eine zur Protonenleitfähigkeit befähigte Säuregruppe und zum anderen eine zur Vernetzung geeignete Gruppe aufweisen. Phosphorsäure ist der Hauptelektrolyt in den ABPBI-Membranen. Aufgrund der chemischen Verwandtschaft sind

Phosphonsäuren als zusätzlicher Elektrolyt sinnvoll. Zur Vernetzung kommen im einfachsten Fall Moleküle mit Doppelbindungen in Frage. Der einfachste Vertreter, der diesen Anforderungen entspricht, ist die Vinylphosphonsäure. Zunächst wurde der Einfluss der Vinylphosphonsäure als zusätzlicher Elektrolyt untersucht. Dazu wurden 30 und 60 Gew.-% (bezogen auf die Ausgangsmasse der Polymerlösung) Vinylphosphonsäure bei 100 °C mit *Polymerlösung G* vermischt. Die Polymerlösung wurde analog zu einer reinen ABPBI-Membran mit einem Filmziehrakel (Spalthöhe 130 µm) auf eine Glasplatte aufgetragen und anschließend für eine Verweilzeit von 15 s in einem Wasserbad belassen. Die entstandene Membran hat optisch die gleichen Eigenschaften wie eine reine ABPBI-Membran und entsteht ebenso schlagartig. Um nachzuweisen, dass nach dem Fällungsprozess noch VPA in der Membran vorliegt, wurden die Membranen mittels Infrarotspektroskopie untersucht. In Abbildung 82 werden die Ergebnisse einer ABPBI-Membran, einer ABPBI-Membran mit 30-Gew.-% VPA, einer ABPBI-Membran mit 60 Gew.-% VPA und reiner VPA miteinander verglichen.

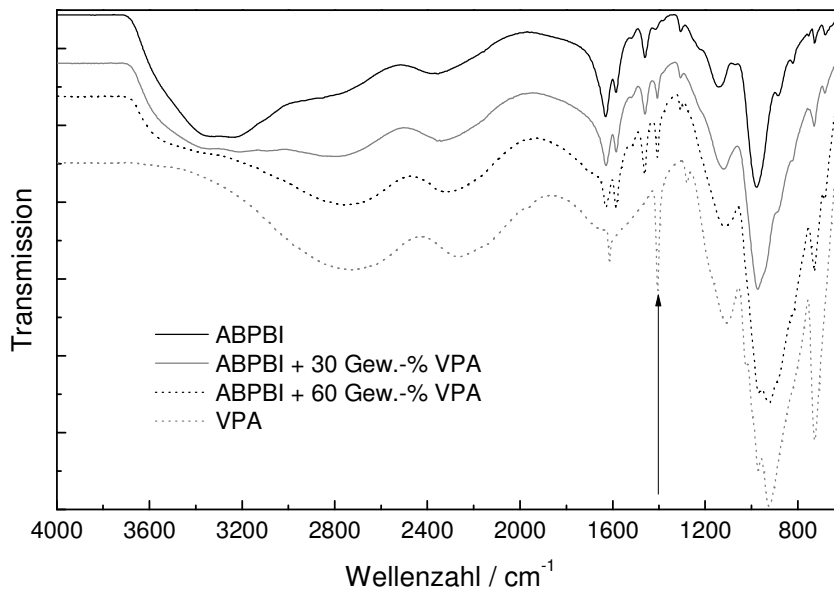


Abbildung 82: IR-Spektren einer ABPBI Membran, einer ABPBI-Membran mit 30-Gew.-% VPA, einer ABPBI-Membran mit 60 Gew.-% und einer VPA-Probe im Vergleich

Die IR-Spektren der vier untersuchten Proben ähneln sich, da die meisten Banden durch Schwingungen der P-O-Gruppen verursacht werden. Diese sind sowohl in den ABPBI-Membranen als auch in der Vinylphosphonsäure in großer Zahl vorhanden. Die Vinylphosphonsäure weist jedoch noch eine zusätzliche charakteristische Bande bei 1408 cm^{-1} auf, die auf die symmetrische Deformationsschwingung der $=\text{CH}_2$ -Gruppe der Vinylfunktion zurückzuführen ist.^[99] Diese Bande ist folglich bei der reinen ABPBI-Membran nicht vorhan-

den. Mit zunehmenden Gewichtsprozenten eingebrachter VPA tritt diese Bande verstärkt auch in den ABPBI-Membranen auf. Somit ist die erfolgreiche Einbringung von VPA in die ABPBI-Membran nachgewiesen.

Im nächsten Schritt wurden ABPBI-Membranen mit verschiedenen Gewichtsprozenten Vinylphosphonsäure im Prüfstandsbetrieb („Konstantbetrieb 2“) getestet. Dabei wurde der Anteil von VPA bezogen auf die Ausgangsmasse der Polymerlösung mit 30 %, 50 %, 70 % und 90 % variiert. Abbildung 83 zeigt den Verlauf der Ruhespannung in Abhängigkeit von der Betriebsdauer ausgehend von dem Zeitpunkt der maximalen Ruhespannung der jeweiligen Brennstoffzelle.

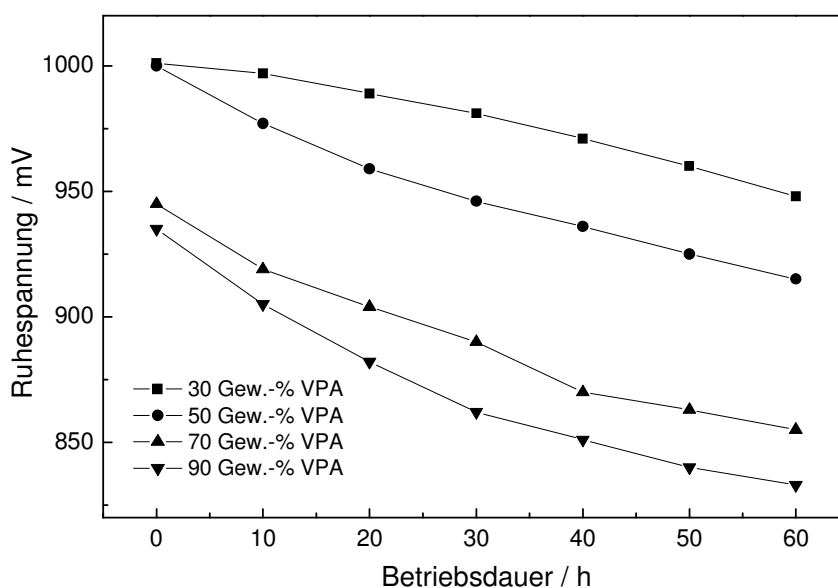


Abbildung 83: Verlauf der Ruhespannung der Brennstoffzellen mit ABPBI-Membranen (jeweils zwei übereinander gelegte) mit verschiedenen Gewichtsprozenten an VPA in Abhängigkeit von der Betriebsdauer

Mit zunehmenden Gewichtsprozenten an VPA innerhalb der ABPBI-Membran findet eine schnellere Degradation statt. Grund dafür ist vermutlich die abnehmende Polymerkonzentration innerhalb der Membran. Diese führt zur schnelleren Ausdünnung und letztendlich höheren Permeabilität der Membran. Die Membran mit 30 Gew.-% VPA zeigt im Prüfstandsbetrieb im Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ allerdings eine etwas geringere Degradationsrate als eine reine ABPBI-Membran mit einer Verweilzeit von 15 s im Fällungsbad (vgl. Abbildung 64), was in Abbildung 84 dargestellt ist. Die Degradationsrate der Ruhespannung liegt hier vom Maximalwert ausgehend bis zum Ende des Betriebs bei 1,04 mV pro Stunde (1,003 mV auf 890 mV) im Vergleich zu 1,33 mV bei ihrem Pendant ohne den Zusatz von 30 Gew.-% VPA. Die Stromdichte fällt innerhalb des gesamten Betriebs ausgehend von ihrem Maximal-

Abbildung 87 dargestellt.

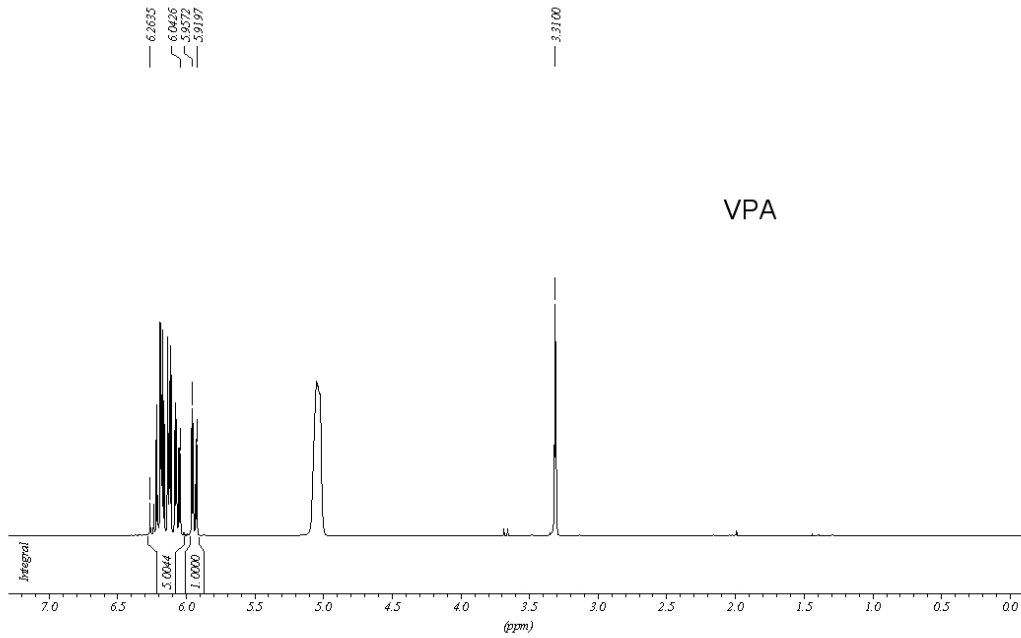


Abbildung 86: H-NMR-Spektrum von VPA

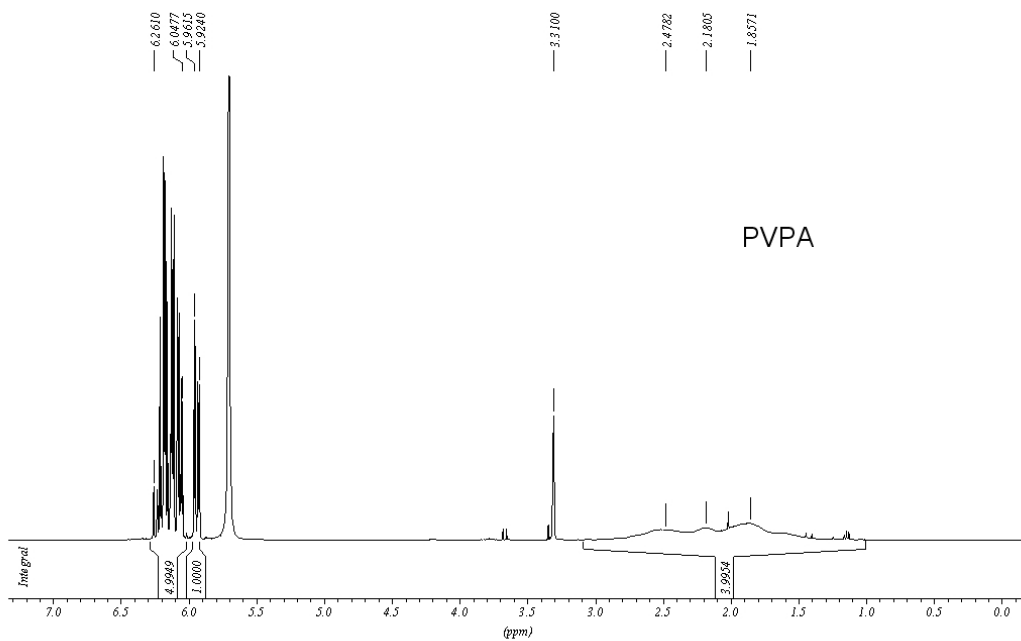


Abbildung 87: H-NMR-Spektrum von PVPA

Die zusätzlichen Signale in Abbildung 87 bei der chemischen Verschiebung zwischen 1,2 und 2,9 ppm stammen von dem Produkt Poly-Vinylphosphonsäure (PVPA). Das Ergebnis korreliert mit den Resultaten der Arbeitsgruppe um Bingöl.^{[100],[101]} Allerdings ist auch zu erkennen, dass noch Edukt vorliegt, da die Edukt-Signale zwischen 5,8 und 6,2 ppm ebenfalls noch vorhanden sind. Der Peak bei 3,3 ppm ist dem Lösungsmittel (MeOD) zuzuordnen. Der durch Wasser verursachte Peak wandert von 5,1 ppm bei der VPA zu 5,7 ppm bei PVPA. Das kann auf die Anwesenheit des Produktes PVPA und die hohe Säurekonzentration zurückgeführt werden, die eine veränderte Wechselwirkung mit dem Wasser (Wasserstoffbrückenbindungen, Einschluss des Wassers im Polymer) eingehen. Dieser Peak lag bei drei verschiedenen Messungen bei drei verschiedenen chemischen Verschiebungen. Eine Aufreinigung des Produkts wurde nicht durchgeführt, da dies in der Anwendung in der ABPBI-Membran ebenfalls nicht durchgeführt werden kann. Im nächsten Schritt sollte die Vinylphosphonsäure in der ABPBI-Membran vernetzt werden. Dazu wurde die *Polymerlösung G* mit 30 Gew.-% Vinylphosphonsäure bei 100 °C für 15 Minuten vermischt. Anschließend wurde 0,2 mol% Radikalstarter bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an Vinylphosphonsäure zugeben und für weitere 5 Minuten gerührt. Die Polymerlösung wurde analog zu obigem Vorgehen mit einem Filmziehrakel mit einer Spalthöhe von 130 µm auf eine Glasplatte aufgetragen und anschließend für 15 s im Wasserbad zur selbsttragenden Membran ausgefällt. Die Aktivierung der Polymerisierung wurde zunächst im UV-Licht (UV-Kabinett Chromato-Vue C-70g der Firma UVP, Upland, USA) mit einer Wellenlänge von 254 nm für 10 Minuten durchgeführt. Es wurde eine MEA aus zwei Membranen und Elektroden gefertigt und diese im Prüfstandsbetrieb mit dem Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“ getestet. Abweichend zu obigen Versuchen wurde die Brennstoffzelle aber zunächst für 4 Stunden bei 140 °C mit Stickstoff gespült, um eine weitere Polymerisierung zu ermöglichen. Der anschließende Prüfverlauf ist in Abbildung 88 dargestellt. Die Ruhespannung degradiert ausgehend von ihrem Maximum mit einer Rate von 0,55 mV pro Stunde. Das stellt eine Verbesserung gegenüber der Brennstoffzelle ohne den Radikalstarter dar (Degradationsrate: 1,04 mV pro Stunde). Allerdings muss beachtet werden, dass der Maximalwert der Ruhespannung (Ausgangswert der Berechnung für die Degradationsrate) bei 945 mV (ohne Radikalstarter 1003 mV) und nach dem Betrieb von 150 Stunden bei 876 mV liegt (ohne Radikalstarter 890 mV) liegt. Somit liegt der Endwert der Ruhespannung im Vergleich zu der MEA ohne Radikalstarter sogar niedriger, was auf eine höhere Permeabilität hindeutet. Hinzu kommt, dass auch die erzielte Stromdichte über den gesamten Prüflauf etwas niedriger liegt (maximal 0,68 A/cm² im Vergleich zu durchschnittlich 0,77 A/cm² ohne Radikalstarter). Die etwas geringere Stromdichte und daraus resultierend geringere Leistungsdichte können ebenfalls Ursache für die langsamere Degradation sein, da auch die Menge

an umgesetzten Ladungsträgern pro Zeit kleiner ausfällt. Die Ergebnisse des Prüfstandsbetriebs können somit die Polymerisation der Vinylphosphonsäure nicht eindeutig belegen, da insgesamt keine gravierende Änderung festzustellen ist. Positiv zu erwähnen ist, dass über den Prüflauf kein Abfall der Stromdichte festzustellen ist.

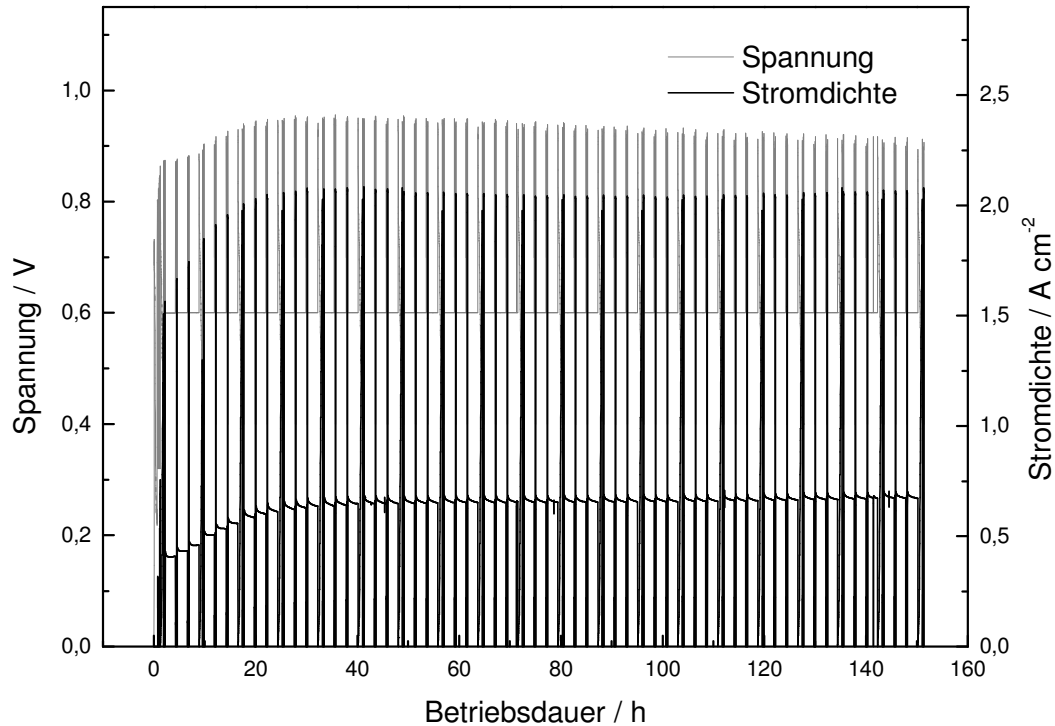


Abbildung 88: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s im Wasserbad ausgefällt) mit 30 Gew.-% VPA und 0,2 mol% Radikalstarter; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromstärke dar

Mittels IR-Spektroskopie konnte die Polymerisierung ebenfalls nicht nachgewiesen werden, da die in Abbildung 82 für die Vinylgruppe spezifische Schwingung bei 1406 cm^{-1} auch in ABPBI-Membranen mit VPA und Radikalstarter, die sowohl thermisch als auch photochemisch behandelt wurden, noch in vergleichbarer Intensität vorhanden ist. Das ist aber auch zu erwarten, da die H-NMR-Messung (Abbildung 87) sogar bei der Umsetzung von reiner VPA mit dem Radikalstarter nicht zu einem 100 %igen Umsatz führt. Eine zusätzliche Schwingung tritt nicht auf, was aber auch daran liegen könnte, dass eine Überlagerung mit einer stärkeren Schwingung (z. B. durch die P-O-Bindungen) vorliegt. Auch durch NMR-Messungen konnte keine Polymerisation innerhalb der ABPBI-Membranen nachgewiesen werden, da die Konzentrationen der veränderten Atome zu gering sind. Abschließend kann somit festgehalten werden, dass die Bildung eines interpenetrierenden Netzwerks von PVPA

in ABPBI nicht eindeutig belegt werden konnte. Allerdings wirkt sich die Zugabe von Vinylphosphonsäure positiv auf die Stabilität der Membranen im Brennstoffzellenbetrieb aus. Die Degradation der Ruhespannung fällt geringer aus. Die Stromdichten verhalten sich im Zeitraum der Prüfläufe sehr stabil, was auf den zusätzlichen Elektrolyten zurückzuführen ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit lässt sich in zwei Abschnitte teilen. Im ersten Abschnitt standen Polybenzimidazol-Membranen aus dem Polymer Poly[2,2'-(*m*-phenylen)-5,5' bibenzimidazol] (PBI, vgl. Kapitel 2.3.2), die dem aktuellen Stand der Technik im Bereich der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Membranen für den Einsatz in HT-PEMFCs entsprechen, im Fokus der Untersuchungen. Diese haben den Nachteil, dass sie eine hohe Beladung mit dem Elektrolyten Phosphorsäure benötigen, um eine ausreichende elektrolytische Anbindung an die Elektroden und eine ausreichende Protonenleitfähigkeit gewährleisten zu können. Mit zunehmender Säurebeladung fällt die mechanische Stabilität dieser so genannten „post-doped“-PBI-Membranen, was gerade im Umgang mit großen aktiven Flächen zu Problemen führt. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurden die Oberflächen dieser PBI-Membranen durch plasmachemische Prozesse verändert. Ziel dieser Oberflächenveränderung war es, die elektrolytische Anbindung an die Elektrode durch funktionelle Gruppen zu verbessern. Im Idealfall sollten die aufgebrauchten Gruppen einen Teil der Phosphorsäure ersetzen und so bei niedrigeren Beladungsgraden zu besseren Leistungsdichten gegenüber unmodifizierten Membranen führen. Die Membranoberflächen wurden mit Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen und phosphorsauren Gruppen funktionalisiert, da diese Gruppen Protonen leiten können und somit hoffnungsvolle Kandidaten sind, eine elektrolytische Verbindung zwischen Elektrode und Membran darstellen zu können. Ein weiterer Ansatz war die Aufbringung einer Schicht aus Polyallylamin (PAAm) auf die PBI-Membranoberfläche mittels Plasmapolymersation. Die plasmapolymersierte Allylaminschicht hat aufgrund einer höheren Dichte an Stickstoff-Gruppen im Vergleich zu PBI eine höhere Basizität. Hierdurch sollte in direkter Elektrodennähe eine größere Säuremenge angebonden werden, die zur elektrolytischen Kontaktierung an die Elektrode beitragen kann. Die Oberflächenmodifizierungen wurden durch Kontaktwinkelmessungen und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen. Ausgewählte Membranen mit hohem Funktionalisierungsgrad wurden mit drei verschiedenen Säuremengen beladen und im Brennstoffzellenprüfstand im Verbund mit Elektroden als Brennstoffzelle (potentiostatischer Betrieb bei 0,6 V, Temperatur: 160 °C, Druck: 3 bar) betrieben und mit unmodifizierten PBI-Membranen verglichen. Bei sehr niedrigen Säurebeladungsgraden von 72 % sind durch die Oberflächenmodifikationen teilweise deutliche Unterschiede zu erkennen. Die durch Säuregruppen modifizierten PBI-Membranen konnten im Vergleich zur unmodifizierten PBI-Membran durchweg höhere Leistungsdichten erzielen, während die Aufbringung der PAAm-Schicht keinen Unterschied zur unmodifizierten Membran mit sich bringt. Die beste Leistungsdichte erzielte die PBI-Membran mit einer gemischten Funktionalisierung aus aufgebrauchten phosphorsauren Gruppen, Sulfonsäuregruppen und

Carbonsäuregruppen, die eine um 164 % erhöhte Leistungsdichte im Vergleich zum unmodifizierten Pendant zeigt. Dieser große Unterschied zeigt, dass die elektrolytische Anbindung deutlich verbessert werden konnte. Allerdings liegt die Leistungsdichte der Brennstoffzelle mit dieser Membran bei der Säurebeladung von 72 % nur bei $0,17 \text{ W/cm}^2$. Diese geringe Leistungsdichte ist nicht ausreichend, um die Stromversorgung für den Antriebsstrang eines Automobils zu gewährleisten.

Die in dieser Arbeit als Mindestzielwert angestrebte Leistungsdichte ist unter den o. g. Bedingungen $0,5 \text{ W/cm}^2$. Um die Leistungsdichte zu erhöhen, wurde eine höhere Säurebeladung von 78 % eingestellt. Der Einfluss der Oberflächenmodifizierung nimmt durch die höhere Menge an Phosphorsäure ab. Allerdings zeigt sich die bei der Säurebeladung von 72 % beste PBI-Membran wiederum als hoffnungsvoller Kandidat und erzielt mit einer Leistungsdichte von $0,46 \text{ W/cm}^2$ eine um 38 % höhere Leistungsdichte im Vergleich zu der unmodifizierten Membran. Diese Leistungsdichte liegt nur knapp unter dem definierten Zielwert. Die Säurebeladung wurde nochmals auf 84 % erhöht. Bei diesem Beladungsgrad liegen keine gravierenden Unterschiede in den Leistungsdichten vor, allerdings liegen alle Brennstoffzellen über einer Leistungsdichte von $0,5 \text{ W/cm}^2$.

Zusammenfassend kann daher festgehalten werden, dass die Oberflächenmodifizierung mit Säuregruppen bei niedrigen Säurebeladungsgraden zu einer verbesserten elektrolytischen Anbindung an die Elektrode und damit auch höheren Leistungsdichten führt. Mit steigendem Beladungsgrad nimmt der Einfluss der Membranoberfläche ab und die große Menge an Phosphorsäure übernimmt die elektrolytische Anbindung. Die PBI-Membran, die sich in dieser Arbeit als hoffnungsvollster Kandidat herausstellte, hat eine gemischte Funktionalisierung aus phosphorsauren Gruppen, Sulfonsäuregruppen und Carbonsäuregruppen und hatte den höchsten Sauerstoffelementanteil auf der Oberfläche. Da Sauerstoff bei allen in dieser Arbeit durch Plasmaprozesse aufgebrachtene Säuregruppen enthalten ist, kann davon ausgegangen werden, dass diese PBI-Membran die höchste Oberflächenfunktionalisierung aller in dieser Arbeit modifizierten Membranen aufweist. Da hiermit die besten Leistungsdichten erzielt wurden, muss das Ziel weiterer Forschungen sein, eine noch höhere Säurefunktionalisierung auf der PBI-Oberfläche zu erzielen. Die Modifikation dieser Membran wurde durch eine Aktivierung im $\text{SO}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma für 600 s, nasschemische Behandlung mit Triethylphosphat und anschließende Oxidation im Sauerstoffplasma für 3 s erzielt. Eine detaillierte Parameterstudie der einzelnen Behandlungsschritte steht noch aus. Eine höhere Dichte der Säuregruppen könnte z. B. durch eine verlängerte Aktivierungszeit im Plasma oder durch zweifache nasschemische Behandlung mit Triethylphosphat erzielt werden. Hierdurch ist es potentiell möglich, auch bei niedrigen Beladungsgraden und damit einhergehend

höheren mechanischen Stabilitäten eine ausreichende Leistungsdichte für die Anwendung im Automobil zu erreichen.

Im zweiten Abschnitt der vorliegenden Arbeit stand ein weiteres Problem der HT-PEMFC im Blickpunkt. Die bisher bekannten Herstellungsverfahren für die Polybenzimidazol-Membranen sind zeitaufwändig und aus maschinentechnischer Sicht schwierig umzusetzen. Daher entstehen insgesamt hohe Kosten bei der Membranfertigung. Deshalb sollte ein alternativer Herstellungsweg gefunden werden, der in einem kontinuierlichen Prozess umgesetzt werden kann.

Als hoffungsvolles Polymer für die vereinfachte Herstellung von HT-Polymerelektrolyt-Membranen hat sich hierbei das Polymer Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI, vgl. Abbildung 7) herausgestellt. Mit diesem Polymer konnte ein bisher nicht bekanntes Herstellungsverfahren entwickelt werden. Hierzu wird das Polymer in einem Gemisch aus Polyphosphorsäure und Phosphorsäure gelöst, die entstandene Polymerlösung mit einem Filmziehrakel auf eine Glasplatte aufgetragen und anschließend in einem Wasserbad schlagartig zur fertigen ABPBI-Membran ausgefällt. Die ABPBI-Membranen können bei richtiger Einstellung der Parameter direkt in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese wurden anhand einer Variation der Verweilzeiten im Wasserbad und den daraus resultierenden Säuregehalten ermittelt. Mit zunehmender Verweilzeit im Fällungsbad sinkt der Säuregehalt, wodurch die Protonenleitfähigkeit und auch die erzielte Leistungsdichte im Brennstoffzellenbetrieb fallen. Als optimale Einstellung hat sich bei einer Spalthöhe des Filmziehrakels von 130 μm eine Verweilzeit von 15 s im Fällungsbad ergeben.

Die so hergestellten ABPBI-Membranen haben andere mechanische Eigenschaften als PBI-Membranen. So ist die maximale Zugspannung geringer, die Ausdehnung bis zum Riss jedoch deutlich höher. Diese Eigenschaft ist gerade bei der Montage von großen Zellflächen wichtig, da es aufgrund der Flexibilität des Materials bei kurzzeitigen Belastungen nicht zu Rissen kommt. Die brennstoffzellenspezifischen Eigenschaften der ABPBI-Membranen wurden mit PBI-Membranen (Beladungsgrad 84 %) verglichen. Die ABPBI-Membranen zeigen im Temperaturbereich von 40 °C bis 160 °C durchgehend bessere Protonenleitfähigkeiten im Vergleich zu PBI-Membranen. Besonders bei Temperaturen unter 100 °C liegen die Protonenleitfähigkeiten der ABPBI-Membranen deutlich höher. Die besseren Protonenleitfähigkeiten wurden auf einen höheren Wassergehalt der ABPBI-Membranen zurückgeführt. Die Leistungsdichten in einer Brennstoffzelle sind bei einer Betriebstemperatur von 160 °C vergleichbar, bei 40 °C liegt die Leistungsdichte der Brennstoffzellen mit ABPBI-Membranen jedoch deutlich über denen mit PBI-Membranen ($\sim 0,05 \text{ W/cm}^2$ gegenüber

0,015 W/cm²). Die Leistungslimitierung in HT-PEMFCs bei niedrigen Temperaturen folgt aus der Flutung der Elektrode mit Phosphorsäure, die aus der Membran austritt. Die Flutung führt zu einem hohen Diffusionswiderstand, da die Reaktionsgase nicht in ausreichender Menge an die aktiven Zentren gelangen. Durch Impedanzmessung konnte ein deutlich geringerer Diffusionswiderstand in den MEAs mit ABPBI-Membranen nachgewiesen werden. Folglich sind die Elektroden beim Einsatz von ABPBI-Membranen weniger durch Phosphorsäure geflutet. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Phosphorsäure besser innerhalb der ABPBI-Membran gehalten wird.

Nach der Qualifizierung der ABPBI-Membranen im Brennstoffzellenbetrieb und dem Vergleich mit „post-doped“-PBI-Membranen wurde die Herstellung auf einer kontinuierlichen Beschichtungsanlage durchgeführt, was die Zielsetzung des vereinfachten Herstellungsverfahrens war. Die Umsetzung des händischen Verfahrens auf den kontinuierlichen Beschichtungsprozess ist problemlos möglich. So konnten nach dem ersten Versuch ABPBI-Membranen mit einer aktiven Fläche von 186 cm² im Verbund mit Elektroden als Brennstoffzelle betrieben werden.

Ein auftretendes Problem bei den ABPBI-Membranen ist die Degradation der Ruhespannung im Brennstoffzellenbetrieb, was auf eine zunehmende Permeabilität der Membranen für die Reaktionsgase hindeutet. Durch zwei Ansätze wurde die Stabilität der Membranen erhöht. Einerseits wurden zwei übereinander gelegte ABPBI-Membranen mit Butandiol-1,4-diglycidylether (BDDGE, vgl. Abbildung 74) vernetzt. So konnte eine deutlich geringere Degradation der Ruhespannung erzielt werden. In dem für automotiv wichtige Temperaturzyklusbetrieb (abwechselnd jeweils 2 Stunden Betrieb bei 40 °C und 160 °C) konnte eine Betriebsdauer von über 1000 Stunden dargestellt werden.

Der zweite Ansatz war die Einbringung von Vinylphosphonsäure, die anschließend in der ABPBI-Membran mit einem Radikalstarter polymerisiert werden sollte. Das dadurch entstehende interpenetrierende Netzwerk sollte zur Stabilisierung der Membran beitragen. Die erhaltenen ABPBI-Membranen zeigen im Brennstoffzellenbetrieb eine geringere Degradation. Allerdings tritt dieser Effekt unabhängig davon auf, ob die Polymerisierung mit einem Radikalstarter durchgeführt wurde oder ob nur eine Zugabe von 30 Gew.-% Vinylphosphonsäure (bezogen auf die Masse der Polymerlösung) zu der Polymerlösung vorgenommen wurde. Die Vinylphosphonsäure scheint bei der Ausbildung des Säure-Base-Komplexes beim Ausfällen im Wasserbad einen stabilisierenden Einfluss zu haben. Die Polymerisation der Vinylphosphonsäure innerhalb der ABPBI-Membran konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Zusammengefasst ist in der vorliegenden Arbeit ein neuer, deutlich vereinfachter Herstellungsweg für HT-Polymerelektrolyt-Membranen vorgestellt worden. Die hergestellten ABPBI-Membranen konnten in Brennstoffzellen eingesetzt werden und haben im Vergleich zu herkömmlichen PBI-Membranen teilweise verbesserte Eigenschaften, besonders im Bereich niedriger Betriebstemperaturen. Die bisher erzielten Betriebsdauern sind für einen kommerziellen Einsatz noch zu gering, jedoch konnten durch Modifikationen (Vernetzung, Zugabe von Vinylphosphonsäure) schon deutliche Verbesserungen in der Stabilität realisiert werden.

In der zukünftigen Entwicklung der ABPBI-Membranen sollte der Fokus einerseits auf der Vernetzung der ABPBI-Membranen liegen, da die Stabilität hierdurch deutlich erhöht werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde die Vernetzung mit BDDGE systematisch untersucht. Es gibt noch eine Vielzahl weiterer Additive, die eine Vernetzung innerhalb der ABPBI-Membran ermöglichen und deren Untersuchung noch aussteht. Hier sind z. B. bifunktionelle Säuren wie Disulfonsäuren zu nennen, deren Sulfonsäuregruppen über aliphatische Kohlenstoffbindungen verschiedener Kettenlängen verknüpft sind. Aufgrund der höheren Säurestärke der Sulfonsäuregruppen im Vergleich zu Phosphorsäure ist davon auszugehen, dass sie bevorzugt mit den Imidazolgruppen des ABPBI-Polymers wechselwirken und somit verschiedene Polymerstränge vernetzen können.

Ein weiterer hoffnungsvoller Ansatz ist die Erhöhung des Molekulargewichts des Polymers. Zur besseren Vergleichbarkeit der Versuche untereinander wurde in dieser Arbeit durchgehend ABPBI-Polymer mit einer inhärenten Viskosität von 2,77 dl/g eingesetzt. Bei den PBI-Membranen nach dem aktuellen Stand der Technik („post-doped“-PBI-Membranen) hat eine Erhöhung des Polymergewichts eine deutliche Erhöhung der Stabilität nach sich gezogen. In ersten Versuchen deutete sich ein ähnliches Verhalten auch bei ABPBI-Membranen aus dem Fällbadprozess an, so dass zukünftig eine verbesserte Stabilität durch die Erhöhung des Molekulargewichts des Polymers zu erwarten ist.

Anhang

A Literaturverzeichnis

- [1] Internet: <http://www.weltbevoelkerung.de>, März 2009
- [2] *World Energy Outlook 2008* – Zusammenfassung, Internet: <http://www.worldenergyoutlook.org>, März 2008
- [3] Internet: <http://www.innovation-brennstoffzelle.de>, März 2009
- [4] Internet: <http://www.auto-motor-und-sport.de/fahrberichte/honda-fcx-clarity-frisch-zelle-703076.html>, März 2009
- [5] Internet: <http://www.ftd.de/unternehmen/autoindustrie/:%D6ko-Antrieb-Daimler-baut-Brennstoffzelle-in-Serie/482733.html>, März 2009
- [6] U.S. Department of Energy (EERE), Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program, Internet: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf, Tabelle 3.4.2, März 2009
- [7] Q. Li, H. A. Hjuler, N.J. Bjerrum, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 773
- [8] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes, *Brennstoffzellen – Entwicklung, Technologie, Anwendung*, 2. Auflage, C. F. Müller Verlag, Heidelberg (2001)
- [9] Internet: <http://www.fz-juelich.de/ief/ief-3/brennstoffzellen/allgemeines/historisches>, Januar 2009
- [10] U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, *Fuel Cell Handbook*, 7. Auflage, Morgantown, West Virginia (2004)
- [11] Internet: <http://de.wikipedia.org/wiki/Brennstoffzelle>, Januar 2009
- [12] Internet: http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell, Januar 2009
- [13] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden (2003)
- [14] H.-J Kohnke, *Alkalische Brennstoffzellen zur Hausenergieversorgung, Proc. 6 Kasseler Symposium Energiesystemtechnik* (2001) 87
- [15] Internet: <http://www.pemfc.de>, Januar 2009
- [16] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage (1998)
- [17] Internet: <http://www.fctec.com>, Januar 2009
- [18] R. Parsons, T. Van der Noot, *J. Electroanal. Chem.* 257 (1988) 9
- [19] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 1 (2001) 133
- [20] H. Y. Chang, C. W. Lin, *J. Membr. Sci.* 218 (2003) 295
- [21] L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Giorgi, S. Tortu, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 325

- [22] M. Gattrell, B. MacDougall, *Reaction mechanisms of the O₂ reduction/evolution reaction* in W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Volume 2, John Wiley & Sons, Chichester (2003)
- [23] M. Bongartz, *Neue Verfahren der Elektrizitätserzeugung – Physikalische und technische Fragestellungen*, RWTH Aachen (1999)
- [24] B. Schaar, *Simulation einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle - Methoden zur Quantifizierung von Simulationsparametern und ihre Anwendung*, Martin-Luther-Universität Halle (Saale), Dissertation (2008)
- [25] B. H. Andreaus, *Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle – Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie*, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Dissertation (2002)
- [26] R. S. Yeo, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 533
- [27] T. D. Gierke, W. Y. Hsu, in A. Eisenberg, H. L. Yeager (editors), *Perfluorinated Ionomer Membranes*, ACS Symposium Series No. 180, American Chemical Society, Washington DC (1982) 283
- [28] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Membr. Sci.* 13 (1983) 307
- [29] A. Hammett, *The component of an electrochemical cell* in W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Volume 1, John Wiley & Sons, Chichester (2003)
- [30] K. D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 208
- [31] C. J. D. van Grothuss, *Ann. Chim.* 58, (1806) 54
- [32] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *J. Membr. Sci.* 259 (2005) 10
- [33] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, T. Häring, *Solid State Ionics* 125 (1999) 243
- [34] C. Manea, M. Mulder, *J. Membr. Sci.* 206 (2002) 417
- [35] K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29
- [36] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1254
- [37] J. S. Wainright, H. M. Litt, R. F. Savinell, *High Temperature membranes* in W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (editors), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Volume 3, John Wiley & Sons, Chichester (2003)
- [38] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4896
- [39] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp kompakt - Basislexikon Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1999)
- [40] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. Benicewicz, *Adv. Polym. Sci.* 216 (2008) 63
- [41] R. He, Q. Li, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 45 (2007) 2989
- [42] H. Pu, W. H. Meyer, G. Wegner, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 40 (2002) 663

- [43] R. Bouchet, E. Siebert, *Solid State Ionics* 118 (1999) 287
- [44] Y. Ma, *The Fundamental Studies Of Polybenzimidazole/Phosphoric Acid Polymer Electrolyte For Fuel Cells*, Case Western Reserve University – Department of Chemical Engineering, Cleveland, Ohio, Dissertation (2004)
- [45] E. W. Neuse, *Adv. Polym. Sci.* 47 (1982) 1
- [46] E.-W. Choe, R. L. Mitchell, *J Appl Polymer Sci.* 53 (1994) 497
- [47] J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Wenig, R. F. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 121
- [48] R. F. Savinell, M. H. Litt, *Proton Conducting Solid Polymer Electrolytes Prepared By Direct Acid Casting*, US Patent 5,716,727 (1998)
- [49] J. A. Asensio, S. Borrós, P. Gomez-Romero, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 89
- [50] L. Xiao, H. Zhang, T. Jana, E. Scanlon, R. Chen, E.-W. Choe, L. S. Ramanathan, S. Yu, B. C. Benicewicz, *Fuel Cells* 5 (2005) 287
- [51] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple, B. C. Benicewicz, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5328
- [52] R. J. Goldston, P. H. Rutherford, *Plasmaphysik – Eine Einführung*, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden (1998)
- [53] G. Janzen, *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendung, Diagnostik*, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg (1992)
- [54] J. Friedrich, I. Loeschcke, J. Gähde, *Acta Polymerica* 37 (1986) 687
- [55] M. R. Wertheimer, L. Martinu, E. M. Liston, „Plasma sources for polymer surface treatment“ in D.A. Glocker, S.I. Shah (editors), *Handbook of thin Film Process Technology*, IOP Publishing Ltd (1998) E3.0:1
- [56] E. M. Liston, L. Martinu, M. R. Wertheimer, *J. Adhesion Sci. Technol.* 7 (1993) 1091
- [57] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637
- [58] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 163
- [59] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment, and Applications*, 2nd edition, Wiley, New Jersey (2005)
- [60] A. Huth, *Untersuchung von Transportphänomenen in der HT-PEM-Brennstoffzelle*, Leibniz Universität Hannover, Dissertation (2007)
- [61] D. Ende, K.-M. Mangold, *Chemie in unserer Zeit* 3 (1993) 134
- [62] T. Bekkedahl, *In Plane Conductivity Testing*, ACS Meeting, San Francisco (2006)
- [63] P. A. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1994)
- [64] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2004)
- [65] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of the Royal*

- Society of London* 95 (1805) 65
- [66] Internet: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/de/1/12/Kontaktwinkel.png>, Januar 2009
- [67] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988
- [68] R. N. Wenzel, *J. Phys. Chem.* 53 (1949) 1466
- [69] H. Wulf, H. Steffen, *Characterization of Thin Solid Films* in R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt, K. H. Schoenbach (editors), *Low Temperature Plasmas - Fundamentals, Technologies and Techniques*, Volume 1, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2008)
- [70] G. C. Smith, *Surface Analysis by Electron Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1994)
- [71] J. Meichsner, *Low Temperature Plasmas for Polymer Surface Modification* in R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K. H. Schoenbach (editors), *Low Temperature Plasmas - Fundamentals, Technologies and Techniques*, Volume 1, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2008)
- [72] Persönliche Mitteilung von Dr. H. Steffen (Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V., Greifswald), Januar 2009
- [73] Thieme Römpp Online-Lexikon, Internet: <http://www.roempp.com/prod/index1.html>, März 2009, Stichwort: Elektronenmikroskop
- [74] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [75] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973)
- [76] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme Verlag (2005)
- [77] B. König, H. Butenschön, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2007)
- [78] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2006)
- [79] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, Berlin (1996)
- [80] K. Schröder, A. Meyer-Plath, D. Keller, W. Besch, G. Babucke, A. Ohl, *Contrib. Plasma Phys.* 41 (2007) 562
- [81] Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Solid State Ionics* 168 (2004) 177
- [82] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, M. Mozetic, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1444
- [83] H. Steffen, K. Schröder, B. Busse, A. Ohl, K. D. Weltmann, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) S392
- [84] B. Finke, F. Luethen, K. Schröder, P. D. Mueller, C. Bergemann, M. Frant, A. Ohl, B. J. Nebe, *Biomaterials* 28 (2007) 4521
- [85] Persönliche Mitteilung von Dr. K. Schröder (Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V., Greifswald), März 2009

- [86] C. Jacksch, W. Zipprich, G. Hübner, *Elektrodenpaste zur Herstellung einer Katalysatorschicht für eine elektrochemische Zelle sowie Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorschicht*, Patent DE 10 2004 024 844 A1 (2005)
- [87] C. Jacksch, W. Zipprich, G. Hübner, *Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorschicht für elektrochemische Zellen*, Patent DE 10 2004 024 845 A1 (2005)
- [88] M. Yamabe, K. Akiyama, Y. Akatsuka, M. Kato, *European Polymer Journal* 36 (2002) 1035
- [89] M. Gottlöber, U. Mähr, D. Melzner, C. Pretorius, A. Reiche, S. Weisshaar, *Membranen aus Polyazolen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Brennstoffzellen unter Verwendung derartiger Membranen*, Patent DE 10 2005 058 578 A1 (2007)
- [90] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin (2007)
- [91] R. Scheffler, U. Mähr, M. Herrmann, *Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran*, eingereichte Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: 10 2009 001 141.2 (2009)
- [92] Internet: http://www.polychemistry.com/products_poly.php, Februar 2009
- [93] Y.-H. So, J. P. Heeschen, *J. Org. Chem.* 62 (1197) 3552
- [94] M. Hogarth, X. Glipa, *High Temperature Membranes for Solid Polymer Fuel Cells* (2001), Internet: <http://www.berr.gov.uk/files/file15282.pdf>, Februar 2009
- [95] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A8
- [96] Internet: http://www.basf-fuelcell.com/nc/de/produktlinien/celtec-mea.html?tx_abdownloads_pi1%5Baction%5D=getviewclickeddownload&tx_abdownloads_pi1%5Buid%5D=15&tx_abdownloads_pi1%5Bcid%5D=625, Februar 2009
- [97] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [98] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, N. J. Bjerrum, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 449
- [99] R. Coast, M. Pikus, P. N. Henriksen, G. A. Nitowski, *J. Adhesion Sci. Technol.* 10 (1996) 101
- [100] B. Bingöl, C. Strandberg, A. Szabo, G. Wegner, *Macromolecules* 41 (2008) 2785
- [101] B. Bingöl, *Synthesis and Characterization of Poly(vinylphosphonic acid) for Proton Exchange Membranes in Fuel Cells*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation (2007)

B Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

AAm	Allylamin
ABPBI	das Polybenzimidazol Poly(2,5-benzimidazol)
AFC	Alkalische Brennstoffzelle, engl. Alkaline Fuel Cell
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. Atomic Force Microscopy
AG	Aktiengesellschaft
BDDGE	Butandiol-1,4-diglycidylether
Bel.-Gr.	Beladungsgrad
CASING	Vernetzung und Umstrukturierung der oberflächennahen Schichten, engl. Cross-linking via Activated Species of INert Gases
cw	continuous wave, engl. kontinuierlicher Betriebsmodus
Cps	Zählschritte pro Sekunde, engl. Counts per second
DMAc	Dimethylacetamid
DMFC	Direkt Methanol Brennstoffzelle, engl. Direct Methanol Fuel Cell
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
engl.	englisch
et al.	und andere, lat. et alii
FTIR	Fourier-Transform-IR-Spektroskopie
GDL	Gasdiffusionsschicht, engl. Gas Diffusion Layer
HT	Hochtemperatur-
IR	Infrarot
IV	inhärente Viskosität
lat.	lateinisch
MAS	Magic Angle Spinning
MCFC	Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle, engl. Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membran Elektroden Einheit, engl. Membrane Electrode Assembly
MSA	Methansulfonsäure, engl. Methane Sulfonic Acid
NT	Niedertemperatur-
o. g.	oben genannte(n)
PA	Phosphorsäure (engl. Phosphoric Acid)
PAAm	Polyallylamin
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle, engl. Phosphoric Acid Fuel Cell

PBI	das Polybenzimidazol Poly[2,2'-(<i>m</i> -phenylen)-5,5' bibenzimidazol]
PE	Polyethen
PEM	Protonen-Austausch-Membran, engl. Proton Exchange Membrane
PEMFC	Protonen-Austausch-Membran Brennstoffzelle, engl. Proton Exchange Membrane Fuel Cell oder Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PFSA	perfluoriertes sulfoniertes Ionomer, engl. PerFluorinated Sulfonated Acid
P-NMR	Phosphor-Kernspinresonanzspektroskopie
PPA	Polyphosphorsäure (engl. PolyPhosphoric Acid)
ppm	Teilchen pro eine Million Teilchen, engl. parts per million
PTFE	Polytetrafluorethen
PKW	Personenkraftwagen
PVPA	Polyvinylphosphonsäure
SSK	Strom-Spannungs-Kennlinie
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle, engl. Solid Oxide Fuel Cell
TEP	Triethylphosphat
TFA	Trifluoethansulfonsäure, engl. TriFluoroacetic Acid
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VPA	Vinylphosphonsäure
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie, engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy

lateinische Formelzeichen

°	Grad
<i>A</i>	Querschnittsfläche
<i>B</i>	Breite der Membran
<i>B</i>	Stärke des Magnetfelds
<i>C</i>	Kapazität
<i>cos</i>	Kosinus
<i>d</i>	Dicke der Membran
E_0	Bindungsenergie
E_k	kinetische Energie
<i>F</i>	Faraday-Konstante

G^0	freie Reaktionsenthalpie
h	Planck'sche Konstante
H^0	Standardbildungsenthalpie
H_{ad}	adsorbiertes Wasserstoffatom
$H_{2,\text{ad}}$	adsorbiertes Wasserstoffmolekül
I	Stromstärke
I	Kernspinquantenzahl
I_g	gemessene Intensität
I_0	Intensität ohne Schwächung
L	Induktivität
L	Abstand zwischen den Platindrähten in <i>ex-situ</i> -Leitfähigkeitsmesszelle
m	Masse
N	Anzahl der Atome des Moleküls
Q_{ab}	abgeführte Wärmemenge
Q_{zu}	zugeführte Wärmemenge
R	ohmscher Widerstand
R_{Mem}	Membranwiderstand
S^0	Standardentropie
\sin	Sinus
p	Druck
T_P	Periodendauer
T	Temperatur
T_1	Temperatur der Wärmequelle
T_2	Temperatur der Wärmesenke
T_E	Temperatur der Elektronen im Plasma
T_I	Temperatur der Ionen im Plasma
T_G	einheitliche Gastemperatur im Plasma
U	Spannung
U_0	Ruhspannung
U_{rev}^0	reversible Zellspannung
W_t	maximale gewinnbare technische Arbeit
x	Weglänge zur Probenoberfläche
X_C	kapazitiver Blindwiderstand
X_L	induktiver Blindwiderstand
z	Anzahl übertragender Elektronen
Z	Impedanz

griechische Formelzeichen

α	Winkel zwischen Probenoberfläche und dem Analysator (XPS)
β_L	Halbwertsbreite
Δ	Differenz
δ	chemische Verschiebung
ϵ_{rel}	relative Dielektrizitätskonstante
γ	gyromagnetisches Verhältnis
η_c	Carnotwirkungsgrad
η_{th}	thermodynamischer Wirkungsgrad
θ	Beugungswinkel
Φ	Austrittsarbeit
Θ	Kontaktwinkel
λ	Stöchiometrie
λ_m	mittlere freie Weglänge
σ	spezifische Protonenleitfähigkeit
σ_L	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit
$\sigma_{L,S}$	Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase
σ_S	Oberflächenenergie eines ebenen Festkörpers
φ	Phasenverschiebung
ω	Kreisfrequenz

Einheiten

A	Stromstärke
C	Celsius
cm	Zentimeter
eV	Elektronenvolt
dl	Deziliter
g	Gramm
GHz	Gigahertz
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
K	Kelvin
kHz	Kilohertz

l	Liter
M	Molar
m	Meter
mA	Milliampere
meq/g	mol-Equivalent/Gramm Trockenmasse
mHz	Millihertz
MHz	Megahertz
mbar	Millibar
min	Minute(n)
µl	Mikroliter
µm	Mikrometer
mm	Millimeter
mol	Stoffmenge in Mol
mmol	Stoffmenge in Millimol
mV	Millivolt
N	Newton
NI	Normliter
nm	Nanometer
Nm	Newtonmeter
pm	Picometer
ppm	relative Einheit der chemischen Verschiebung
s	Sekunde(n)
S	Siemens
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute, engl. standard cubic centimeter per minute
V	Volt
W	Watt

C Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer MEA ^[16]	9
Abbildung 2: Aufbau eines Brennstoffzellenstapels mit drei MEAs ^[17]	10
Abbildung 3: Mögliche Reaktionswege der Kathodenreaktion ^[22]	13
Abbildung 4: Idealer Wirkungsgrad einer H ₂ /O ₂ -Brennstoffzelle und einer Carnot-Wärmemaschine in Abhängigkeit von der Temperatur ^[23]	15
Abbildung 5: Strom-Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle	16
Abbildung 6: Darstellung der Phasenseperierung nach dem Cluster-Netzwerk-Modell in Nafion [®] , $x = 5-13$, $y \approx 1000$, $m = 0-3$, $n = 2-6$ ^[29]	18
Abbildung 7: Strukturformeln von PBI und ABPBI	20
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Hopping-Pfade für die Protonenleitung im System PBI/H ₃ PO ₄ , A: Protonentransport entlang der Phosphorsäuremoleküle/Phosphatanionen, B: Protonentransport entlang der Wasser- und Phosphorsäuremoleküle, C: Protonenleitung entlang der Phosphorsäuremoleküle und der Benzimidazolringe ^[44]	22
Abbildung 9: ³¹ P-NMR Spektrum von Membranen aus dem „PPA-Prozess“ während der Hydrolyse von Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure, der 0 ppm Peak ist jeweils mit einem Stern gekennzeichnet. ^[51]	25
Abbildung 10: Temperaturen der Spezies in einem Plasma als Funktion des Neutralgasdrucks ^[53]	27
Abbildung 11: Strukturformeln von PBI und Polyallylamin (PAAm), die basischen Gruppen sind grau hervorgehoben.	29
Abbildung 12: Brennstoffzellenhardware und die verwendeten Materialien zum Aufbau einer MEA	31
Abbildung 13: Funktionsprinzip der Impedanzspektroskopie: Durch Anregung der Brennstoffzelle (BZ) mit einem sinusförmigen Spannungssignal $u(t)$ resultiert eine frequenzabhängige Verschiebung $\varphi(\omega)$ des Stromsignals $i(t)$. Die Periodendauer T_P bestimmt den Wert der Kreisfrequenz ω . ^{[60],[61]}	35
Abbildung 14: Bode-Diagramm einer Brennstoffzelle mit einer PBI-Membran (Beladungsgrad von 84 %) bei einer Betriebstemperatur von 160 °C	37
Abbildung 15: Aufbau des Ersatzschaltbildes einer HT-PEMFC auf Basis einer phosphorsäurebeladenen PBI-Membran	38
Abbildung 16: 4-Punkt-Leitfähigkeitsmesszelle mit Membran: d ist Dicke der Membran, B die Breite der Membran und L der Abstand zwischen den Platindrähten, an denen die Spannung	

abgenommen wird ^[62]	39
Abbildung 17: Kontaktwinkel eines liegenden Tropfens ^[66]	40
Abbildung 18: Darstellung des Kontaktwinkels Θ mit a) kleiner Wechselwirkung und b) großer Wechselwirkung.....	40
Abbildung 19: AFM-Aufnahme einer 180 s im O ₂ -Plasma behandelten PBI-Membran.....	42
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Komponenten einer TGA ^[79]	48
Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines verwendeten Plasmareaktors ^[80]	49
Abbildung 22: Strukturformel von Triethylphosphat.....	51
Abbildung 23: Strukturformel von Allylamin.....	51
Abbildung 24: Schematische Darstellung des Edelstahlrührautoklaven.....	53
Abbildung 25: Schematische Darstellung eines verwendeten Filmziehrakels in a) als Aufsicht und in b) als Seitenansicht.....	54
Abbildung 26: Strukturformel von PBI.....	55
Abbildung 27: Elementanteile von vier unbehandelten PBI-Membranen mit der zugehörigen Standardabweichung.....	56
Abbildung 28: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Prozessdauer, O ₂ -Plasma.....	57
Abbildung 29: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen der im O ₂ -Plasma behandelten PBI-Membranen in Abhängigkeit von der Prozessdauer; die modifizierten Membranen wurden an drei Stellen analysiert, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an; die Abweichung ist in den meisten Fällen so klein, dass die Fehlerbalken unter den Symbolen liegen.....	58
Abbildung 30: C1s-Spektrum einer PBI-Membranoberfläche nach Behandlung im Sauerstoffplasma (Prozessdauer 2400 s).....	59
Abbildung 31: C1s-Spektren der unbehandelten PBI-Membranoberfläche im Vergleich zu behandelten Proben im Sauerstoffplasma.....	59
Abbildung 32: Schematische Darstellung der PBI-Oberflächen nach verschiedenen Prozesszeiten im Sauerstoffplasma; idealisierte Darstellung.....	60
Abbildung 33: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Prozesszeit, SO ₂ -Plasma.....	61
Abbildung 34: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen der SO ₂ /Ar/O ₂ -Plasma behandelten PBI-Membranen in Abhängigkeit von der Prozessdauer; die modifizierten Membranen wurden an drei Stellen analysiert, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an; die ausgefüllten Symbole werden der linken y-Achse zugeordnet, die unausgefüllten Karos gehören zur rechten y-Achse.....	63
Abbildung 35: S2p-Spektrum einer PBI-Membranoberfläche nach Behandlung im SO ₂ /Ar/O ₂ -Plasma (Prozessdauer 600 s).....	64
Abbildung 36: Schematische Darstellung der PBI-Oberflächen nach verschiedenen	

Prozesszeiten im Plasma SO ₂ /Ar/ bzw. SO ₂ /Ar/O ₂ ; idealisierte Darstellung	65
Abbildung 37: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Prozesszeit und Art der Behandlung, Kombination Plasmaaktivierung, TEP, Oxidation.....	67
Abbildung 38: Elementanteile von Kohlenstoff, Kalium, Stickstoff, Sauerstoff und Phosphor der behandelten Proben im Vergleich mit einer unbehandelten Probe; die modifizierten Membranen wurden an drei Stellen analysiert, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	68
Abbildung 39: Schematische Darstellung der Phosphonierung der PBI-Oberflächen durch verschiedene Aktivierungsprozesse, Einlegen in TEP und Oxidation in O ₂ -Plasma (3 s); TEP steht für Triethylphosphat, Pox. stellt oxidierte Phosphoratome (PO ₃ H ₂ oder PO ₂ H) dar; es handelt sich um eine idealisierte Darstellung	70
Abbildung 40: Elementanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff einer behandelten Probe im Vergleich mit einer unbehandelten Probe; die behandelte Membran wurden an drei Stellen analysiert, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.....	71
Abbildung 41: Schematische Darstellung der PBI-Oberfläche nach Plasmapolymersation von Allylamin auf der Oberfläche; idealisierte Darstellung.....	72
Abbildung 42: Leistungsdichte der behandelten PBI-Membranen im Vergleich mit einer unbehandelten PBI-Membran mit einem Beladungsgrad von 72 % bei einer Betriebstemperatur von 160 °C.....	74
Abbildung 43: Leistungsdichte der behandelten PBI-Membranen im Vergleich mit einer unbehandelten PBI-Membran mit einem Beladungsgrad von 78 % bei einer Betriebstemperatur von 160 °C.....	75
Abbildung 44: Leistungsdichte der behandelten PBI-Membranen im Vergleich mit einer unbehandelten PBI-Membran mit einem Beladungsgrad von 84 % bei einer Betriebstemperatur von 160 °C.....	76
Abbildung 45: Protonenleitfähigkeit von unbehandelten PBI-Membranen bei 160 °C in Abhängigkeit von dem Beladungsgrad, gemessen in der 4-Punkt in-plane-Methode	77
Abbildung 46: Schematische Darstellung der elektrolytischen Anbindung der aktiven Zentren (die schwarze Punkte stellen Kohlenstoffpartikel mit nanoskaligen Platinpartikeln auf der Oberfläche dar) bei den Beladungsgraden von 72 %, 78 % und 84 % am Beispiel der Membran <i>Plasma P2</i> ; idealisierte Darstellung, die ebenfalls aufgebracht und an der Protonenleitung beteiligten SO ₃ H- und COOH-Gruppen (vgl. Abbildung 39) werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt	79
Abbildung 47: Verfahrensfliessbild des Herstellungsverfahrens von Polybenzimidazol- Membranen nach dem „post-doped“-Prozess	80
Abbildung 48: Verfahrensfliessbild der Herstellungsverfahren von Polybenzimidazol-	

Membranen nach dem „PPA-Prozess“.....	80
Abbildung 49: Verfahrensflißbild der Herstellungsverfahren von ABPBI-Membranen nach dem Fällbadprozess.....	84
Abbildung 50: Übersicht der Herstellungsschritte der ABPBI-Membranen im Fällbadprozess, der gestrichelte Pfeil zeigt die Ziehrichtung des Filmziehrakels.....	84
Abbildung 51: Dicke der resultierenden ABPBI-Membran als Funktion der Spalthöhe des Filmziehrakels.....	85
Abbildung 52: Rasterelektronische Aufnahmen einer ABPBI-Membran im Querschnitt, Bild A und B sind Übersichten der Membran und einer aufgelegten PE-Folie bei 250- und 500facher Vergrößerung. Bild C und D zeigen den Querschnitt der ABPBI-Membran in 2500- und 5000facher Vergrößerung.....	86
Abbildung 53: Dichte der resultierenden ABPBI-Membranen in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasserbad.....	87
Abbildung 54: Säuregehalt der ABPBI-Membranen in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasserbad	88
Abbildung 55: Verhältnis von $m(\text{Wasser})$ zu $m(\text{trockene Membran})$ in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Wasser.....	89
Abbildung 56: TG-Kurve einer PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %).....	90
Abbildung 57: TG-Kurve einer ABPBI-Membran (15 s Verweilzeit im Wasserbad).....	91
Abbildung 58: Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses: links: Rakelverfahren, rechts Siebdruckverfahren.....	93
Abbildung 59: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, die 6 s im Wasserbad ausgefällt wurde; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die dicke schwarze Linie den Verlauf der Stromdichte dar, die dünne schwarze Kurve spiegelt den Temperaturverlauf wider	95
Abbildung 60: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, die 10 s im Wasserbad ausgefällt wurde; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromdichte dar	96
Abbildung 61: MAS ^{31}P -NMR Spektren von ABPBI-Membranen mit 2 s und 10 s Verweilzeit im Fällungsbad	97
Abbildung 62: Membranwiderstände von jeweils zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen und die Leistungsdichten (bei 160 °C, potentiostatischer Betrieb bei 0,6 V) der damit hergestellten Brennstoffzellen in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Membranen im Wasserbad	98
Abbildung 63: Strom-Spannungs-Kennlinien der Brennstoffzellen mit jeweils zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, bei denen die Verweilzeit im Wasserbad variiert	

wurde.....	99
Abbildung 64: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, die 15 s im Wasserbad ausgefällt wurden; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromdichte dar	100
Abbildung 65: Membranwiderstand von zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s im Fällungsbad) im Vergleich mit einer „post-doped“-PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %) in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur	101
Abbildung 66: Strom-Spannungs-Kennlinie und resultierende Leistungsdichte einer Brennstoffzelle mit PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %) und einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s Verweilzeit im Wasserbad) im Vergleich	104
Abbildung 67: Temperaturzyklentest einer Brennstoffzelle auf Basis von ELAT [®] -Gasdiffusionselektroden mit einer säurebeladenen „post-doped“-PBI-Membran. Der Temperaturverlauf wird durch die gestrichelte Linie, der Verlauf der Leistungsdichte durch die durchgezogene schwarze Linie wiedergegeben. ^[60]	105
Abbildung 68: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit einer „post-doped“-PBI-Membran (Beladungsgrad 84 %) im Temperaturzyklusbetrieb; die schwarze Linie stellt den Verlauf der Stromdichte dar	106
Abbildung 69: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s im Wasserbad ausgefällt) im Temperaturzyklusbetrieb; die schwarze Linie stellt den Verlauf der Stromdichte dar	107
Abbildung 70: Bode-Darstellung der Impedanzspektren einer MEA mit PBI-Membran und einer MEA mit ABPBI-Membran bei einer Betriebstemperatur von 40 °C	108
Abbildung 71: Abkühl- und Aufheizkurve einer MEA mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen im Vergleich mit einer PBI-MEA; die schwarze Linie stellt den Verlauf der Stromdichte der ABPBI-MEA, die graue Kurve der PBI-MEA dar, die gestrichelte Linie gibt den Temperaturverlauf wieder	109
Abbildung 72: Fertigung von ABPBI-Membranen auf einer kontinuierlichen Beschichtungsanlage; oben links: Rakelauftrag auf Trägerfolie, oben rechts: fertige ABPBI-Membran direkt nach Fällungsprozess im Wasserbad, unten links: Zuführung zur Aufwicklung; unten rechts: Aufwicklung der Membran	110
Abbildung 73: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen, die mit der kontinuierlichen Beschichtungsanlage hergestellt wurden; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromdichte dar	112
Abbildung 74: Strukturformel von Butandiol-1,4-diglycidylether (BDDGE).....	113
Abbildung 75: Strukturformel von Vinylphosphonsäure (VPA).....	113

Abbildung 76: Membranwiderstände von jeweils zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen und die Leistungsdichten (bei 160 °C, potentiostatischer Betrieb bei 0,6 V) der damit erstellten Brennstoffzellen in Abhängigkeit von der Stoffmenge an BDDGE.....	115
Abbildung 77: Reaktionsmöglichkeiten von BDDGE mit der ABPBI-Membran.....	115
Abbildung 78: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (12 s im Wasserbad ausgefällt) mit 0,0002 mmol BDDGE als Vernetzungsadditiv; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromstärke dar.....	116
Abbildung 79: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (12 s im Fällungsbad) mit 0,0002 mmol BDDGE als Vernetzungsadditiv im Temperaturzyklusbetrieb; die schwarze Linie stellt den Verlauf der Stromdichte dar.....	117
Abbildung 80: Membranwiderstand bei 160 °C in Abhängigkeit von der Betriebsdauer.....	118
Abbildung 81: Bode-Darstellung des Impedanzspektrums der Brennstoffzelle, gemessen unter Ruhespannung.....	119
Abbildung 82: IR-Spektren einer ABPBI Membran, einer ABPBI-Membran mit 30-Gew.-% VPA, einer ABPBI-Membran mit 60 Gew.-% und einer VPA-Probe im Vergleich.....	120
Abbildung 83: Verlauf der Ruhespannung der Brennstoffzellen mit ABPBI-Membranen (jeweils zwei übereinander gelegte) mit verschiedenen Gewichtsprozenten an VPA in Abhängigkeit von der Betriebsdauer.....	121
Abbildung 84 : Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s im Wasserbad ausgefällt) mit 30 Gew.-% VPA; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromstärke dar.....	122
Abbildung 85: Strukturformel des Radikalstarters VA-086.....	122
Abbildung 86: H-NMR-Spektrum von VPA.....	123
Abbildung 87: H-NMR-Spektrum von PVPA.....	123
Abbildung 88: Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle mit zwei übereinander gelegten ABPBI-Membranen (15 s im Wasserbad ausgefällt) mit 30 Gew.-% VPA und 0,2 mol% Radikalstarter; die graue Kurve stellt den Verlauf der Spannung, die schwarze Linie den Verlauf der Stromstärke dar.....	125

D Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick über die wichtigsten Brennstoffzellentypen mit den verwendeten Elektrolyten, Brennstoff, Oxidationsmittel sowie Betriebstemperaturen und elektrischem Wirkungsgrad ^{[11],[12]}	6
Tabelle 2: Anoden- und Kathodenreaktion der verschiedenen Brennstoffzellentypen	8
Tabelle 3: Reversible Zellspannung U_{rev}^0 für die NT-PEMFC und die HT-PEMFC	14
Tabelle 4: Freie Reaktionsenthalpie ΔG , Standardbildungsenthalpie ΔH und thermodynamischer Wirkungsgrad η_{th} von NT-PEMFC und HT-PEMFC ^[13]	15
Tabelle 5: Prüfprogramm „Konstantbetrieb 1“	32
Tabelle 6: Prüfprogramm „Konstantbetrieb 2“	33
Tabelle 7: Prüfprogramm „Temperaturzyklus“	34
Tabelle 8: Messparameter MAS- ³¹ P-NMR.....	47
Tabelle 9: Sauerstoffplasma	50
Tabelle 10: Schwefeldioxidplasma	50
Tabelle 11: Behandlungsschritt „Plasmapolymerisation“	52
Tabelle 12: Übersicht über die verschiedenen Beladungsgrade der PBI-Membran.....	52
Tabelle 13: Übersicht der modifizierten PBI-Membranen für den Brennstoffzellenbetrieb	73
Tabelle 14: Variation der Polymerlösungs-Ansätze ABPBI.....	82

E Publikationen

- R. Scheffler, A. Huth, G. Hübner, M. Wark, J. Caro
„Präparation und Evaluation neuer Hybrid-Protonenleiter – Teil 1: Ionische Flüssigkeiten als Modifikation in Nafion®-Hybridmembranen“
Chemie Ingenieur Technik 79 (2007) 1175
- R. Scheffler, A. Huth, G. Hübner, R. Marschall, J. Caro, M. Wark
„Präparation und Evaluation neuer Hybrid-Protonenleiter – Teil 2: Anorganische Nanoteilchen als Modifikator in Nafion®-Hybridmembranen“
Chemie Ingenieur Technik 79 (2007) 2035
- A. Huth, R. Scheffler, G. Hübner, F. Seyfried, M. Wark, J. Caro
„Präparation und Evaluation neuer Hybrid-Protonenleiter – Teil 3: Phosphorsäureimpregnierte Polybenzimidazol-Polymerelektrolytmembran für den Brennstoffzellbetrieb“
Chemie Ingenieur Technik 80 (2008) 307
- Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: 10 2008 009 437.4
„Membran-Elektroden-Einheit für eine HT-PEM-Brennstoffzelle sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung“
- Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: 10 2008 008 483.2
„Festpolymerelektrolyt für elektrochemische Batterievorrichtungen“
- Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: 10 2009 001 141.2
„Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran“
- Erfindungsmeldung mit amtlichen Aktenzeichen: 10 2009 001 137.4
„Polymerelektrolytmembran für Brennstoffzellen und Verfahren zu ihrer Herstellung“
- R. Scheffler
„Herstellung von Polymermembranen für den Einsatz in Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen“
Poster, Doktorandentag der Volkswagen AG 2008

F Lebenslauf

Persönliche Information

Name: Rouven Scheffler
Geburtsdatum: 04.05.1979
Geburtsort: Hannover
Familienstand: ledig

Schulbildung

09/85 – 07/89 Theodor-Heuss-Schule, Ronnenberg
08/89 – 07/91 Integrierte Gesamtschule, Mühlenberg
09/91 – 07/98 Helene-Lange-Schule, Hannover
Abitur 1998

Zivildienst

08/98 – 08/99 Paritätischer Wohlfahrtsverband, Hannover

Studium

10/99 – 10/00 Leibniz Universität Hannover: Wirtschaftswissenschaften
10/00 – 03/06 Leibniz Universität Hannover: Chemie
Abschluss: Diplom Chemie (Note: Sehr gut)
Diplomarbeit mit dem Thema: „Neue Protonenleiter für die PEM“ bei der Volkswagen AG; universitäre Betreuung durch Prof. J. Caro und Prof. M. Wark am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover
Seit 04/06 Promotion mit dem Thema: „Herstellung und Modifizierung von Polymerelektrolyt-Membranen für die HT-PEM-Brennstoffzelle“ bei der Volkswagen AG; universitäre Betreuung durch Prof. J. Caro und Prof. M. Wark am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover

G Eidesstattliche Erklärung

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation

„Herstellung und Modifizierung von Polymerelektrolyt-Membranen für die HT-PEM-Brennstoffzelle“

selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 12.05.2009

Rouven Scheffler