

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Degradationseffekte an  
neuen Polybenzimidazol-basierten  
Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembranen  
in Brennstoffzellen

von

Tanja Melanie Ossiander

aus

München

2013

### **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Frau Professor Dr. Christina Scheu von der Fakultät für Chemie und Pharmazie betreut.

### **Eidesstattliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 07.11.2013

Tanja Melanie Ossiander

Dissertation eingereicht am	07.11.2013
1. Gutachterin:	Prof. Dr. Christina Scheu
2. Gutachter:	Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff
<b>Mündliche Prüfung am</b>	<b>17.12.2013</b>

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung der Arbeit .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
3.1	Funktion und Aufbau der Brennstoffzelle.....	5
3.1.1	Funktionsweise der verschiedenen Brennstoffzellentypen .....	5
3.1.2	Aufbau der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle .....	7
3.2	Stand der Wissenschaft bei Polymerelektrolytmembranen .....	9
3.2.1	Historie der Polymerelektrolytmembranen .....	9
3.2.2	Anforderungen an das Membranmaterial .....	10
3.2.3	Bedeutung und Eigenschaften des Basispolymers Polybenzimidazol.....	12
3.2.4	Neue Konzepte für Polybenzimidazol-basierte Membranen .....	15
3.2.4.1	Ionisch vernetzte Membranen .....	15
3.2.4.2	Kovalent vernetzte Membranen .....	16
3.2.4.3	Organisch-anorganische Kompositmembranen.....	17
3.2.4.4	Substrat-verstärkte Membranen.....	19
3.3	Degradationsmechanismen an Polymerelektrolytmembranen .....	21
3.3.1	Degradationsphänomene an Membran und Polymer .....	21
3.3.1.1	Mechanische Degradation.....	22
3.3.1.2	Chemische Degradation .....	23
3.3.2	Degradationsphänomene in der Elektroden- und Gasdiffusionsschicht.....	25
3.3.3	Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Degradation.....	26
<b>4</b>	<b>Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden.....</b>	<b>27</b>
4.1	Membranherstellung .....	27
4.1.1	Stammlösungsherstellung .....	27
4.1.2	Kovalent vernetzte Membranen .....	27
4.1.3	Organisch-anorganische Kompositmembranen.....	27
4.1.4	Gewebeverstärkte Membranen .....	27
4.2	Methoden zur Polymercharakterisierung.....	28
4.2.1	Kapillarviskosimetrie .....	28
4.2.2	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	29
4.3	Methoden zur Membrancharakterisierung .....	30
4.3.1	Extraktion .....	30

4.3.2	Quellung und Flüssigkeitsaufnahme .....	30
4.3.3	Zugversuch.....	31
4.3.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	33
4.3.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	33
4.3.6	Konfokalmikroskopie.....	34
4.4	Methoden zur MEA-Charakterisierung und Degradationsanalyse .....	34
4.4.1	Strom-Spannungs-Kennlinien.....	35
4.4.2	Langzeitdegradation im stationären Betriebsmodus .....	36
4.4.3	Langzeitdegradation im zyklischen Betriebsmodus .....	36
4.4.4	Kraft-Weg-Messungen.....	37
4.4.5	Phosphorsäuregehaltsbestimmung in Abgas und MEA .....	37
4.4.6	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	38
4.4.7	Zyklische Voltammetrie <i>in-situ</i> .....	40
4.4.8	Lokalisation von elektrischen Kurzschlüssen und Gasleckagen .....	42
4.4.9	Rasterelektronenmikroskopie an Querschliffen .....	42
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>44</b>
5.1	Polybenzimidazol-basierte Membranen unterschiedlicher Molmassenverteilungen.....	44
5.1.1	Materialauswahl.....	45
5.1.2	<i>Ex-situ</i> Eigenschaften bei veränderter Molmassenverteilung.....	46
5.1.3	Auswirkung der Polymereigenschaften auf die <i>in-situ</i> Leistung .....	47
5.2	Kovalent vernetzte Membranen.....	49
5.2.1	Einflüsse unterschiedlicher Zusammensetzungen auf die Membraneigenschaften ....	50
5.2.1.1	Chemische Eigenschaften.....	51
5.2.1.2	Mechanische Eigenschaften.....	54
5.2.1.3	Thermische Eigenschaften.....	56
5.2.2	Einfluss unterschiedlicher Trocknungsparameter auf die Membraneigenschaften ....	58
5.2.2.1	Thermische Eigenschaften.....	58
5.2.2.2	Dimensions- und Farbänderung .....	61
5.2.2.3	Chemische Eigenschaften.....	62
5.2.2.4	Mechanische Eigenschaften.....	64
5.2.3	Strukturelle Änderungen durch Zusammensetzung und Trocknung .....	66
5.2.3.1	Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Struktur der Membran.....	66
5.2.3.2	Einfluss des DEHPA-Gehaltes auf die Struktur der Membran .....	68
5.2.3.3	Strukturänderungen durch unterschiedliche Nachtrocknung .....	68

5.2.4	Auswirkungen von Zusammensetzung und Trocknung auf die <i>in-situ</i> Leistung .....	70
5.3	Organisch-anorganische Kompositmembranen .....	74
5.3.1	Zugabereihenfolge und Eigenschaften der eingesetzten Additive .....	74
5.3.1.1	Festlegung der Additivreihenfolge .....	75
5.3.1.2	Auswirkungen der eingesetzten Additive auf die Membraneigenschaften.....	76
5.3.2	Einfluss der Zusammensetzungen auf die <i>ex-situ</i> Membraneigenschaften.....	80
5.3.2.1	Chemische Eigenschaften.....	81
5.3.2.2	Mikroskopische Verteilung der Silikatpartikel.....	84
5.3.2.3	Mechanische Eigenschaften .....	86
5.3.2.4	Thermische Eigenschaften.....	88
5.3.3	Auswirkung der Zusammensetzung auf die <i>in-situ</i> Leistung .....	89
5.4	Gewebeverstärkte Membranen.....	92
5.4.1	Eigenschaften der Gewebematerialien und Membranherstellung.....	92
5.4.2	Einfluss der eingebrachten Gewebe auf die Membraneigenschaften .....	95
5.4.2.1	Thermische Eigenschaften verschiedener Gewebe und deren Membranen.....	95
5.4.2.2	Chemische Eigenschaften.....	96
5.4.2.3	Mechanische Eigenschaften unter Einfluss von Zugkräften.....	97
5.4.2.4	Mechanische Eigenschaften unter Einfluss von Kompressionskräften .....	98
5.4.3	Leistung und Zyklenstabilität gewebeverstärkter Membranen in der MEA .....	99
5.5	Einfluss der Polymereigenschaften und Membrankonzepte auf die Degradation im stationären Betrieb .....	103
5.5.1	Einfluss der Molmassenverteilung auf die Degradation .....	103
5.5.1.1	Lebensdauer unterschiedlicher Molmassenverteilungen .....	103
5.5.1.2	Degradationsmechanismen in Abhängigkeit der Molmassenverteilung .....	104
5.5.2	Einfluss der verschiedenen Membrankonzepte auf die Degradation.....	107
5.5.2.1	Lebensdauer der Membrankonzepte im Brennstoffzellenbetrieb.....	107
5.5.2.2	Degradationsmechanismen in Abhängigkeit des Membrankonzepts.....	109
5.5.3	Hauptdegradationsmechanismus der untersuchten HTPEM Membranen.....	116
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>124</b>
<b>8</b>	<b>Übersicht der Publikationen, Vorträge und Konferenzen .....</b>	<b>132</b>
8.1	Publikationen .....	132
8.2	Vorträge .....	133
8.3	Konferenzen.....	133

8.4	Poster .....	133
<b>9</b>	<b>Curriculum Vitae .....</b>	<b>134</b>

## Abkürzungs- und Symbolübersicht

$\tilde{I}$	Strom
$\tilde{U}$	Wechselspannung
$\tilde{Z}$	Impedanz
$[\eta]$	Inhärente Viskosität
$\Delta\varphi$	Potentialdifferenz
$A_0$	Ausgangs-Querschnitt der Probe
ABPBI	Poly(2,5-benzimidazole)
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> , alkalische Brennstoffzelle
$A_{\text{nach}}$	Fläche nach der Quellung
$A_{\text{vor}}$	Fläche vor der Quellung
BF	<i>bright field</i> , Hellfeldaufnahmen
BOL	<i>begin-of-life</i>
BPADGE	Bisphenol-A-propoxylat-diglycidylether
$c$	Konzentration der PBI-Lösung
DEHPA	Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure
DMAC	N,N-Dimethylacetamid
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> , Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
$d_{\text{nach}}$	Dicke nach der Quellung
$d_{\text{vor}}$	Dicke vor der Quellung
$E$	Elastizitätsmodul
$E^0$	Standardpotential
ECA	<i>electrochemical active area</i> , elektrochemisch aktive Fläche
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EOL	<i>end-of-life</i> , nach der Testung
$Ext$	Extraktionsrückstand
$F$	Kraft
GDE	<i>Gas Diffusion Electrode</i> , Gasdiffusionselektrode
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> , Gasdiffusionsschicht
GPC	Gelpermeationschromatographie
GPTMS	(3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan
HAADF	<i>high-angle annular dark field</i> , Hochauflösungsaufnahmen

HTPEM-FC	<i>High temperature polymer electrolyte membrane fuel cell</i> , Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
$I$	Komplexe Zahl
$ Z $	Betrag der Impedanz
$k$	Spezifische Konstante für ein Gemisch von PBI in DMAc
$K$	Kapillarkonstante
$l$	Länge
$L_0$	Messstrecke
LTPEM-FC	<i>Low temperature polymer electrolyte membrane fuel cell</i> , Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> , Carbonatschmelz-Brennstoffzelle
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> , Membran-Elektroden-Einheit
<i>meta</i> -PBI	Poly[2,2'-(1,3-phenyl)5,5'-dibenzimidazol]
$M_i$	Molmasse
$M_{MH}$	Molmasse nach Mark-Houwink-Sakurada
$M_n$	Zahlen-gemittelte Molmasse
$m_{nach}$	Masse nach der Quellung
MPL	<i>Micro Porous Layer</i> , Mikroporöse Schicht
$m_{vor}$	Masse vor der Quellung
$M_w$	Gewichts-gemittelte Molmasse
$n_i$	Zahl der Makromoleküle
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> , Phosphorsaure Brennstoffzelle
<i>para</i> -PBI	Poly[2,2'-(1,4-phenyl)5,5'-dibenzimidazol]
PBI	Polybenzimidazol
PDI	Polydispersitätsindex
PEEK	Polyetheretherketon
$P_{el}$	Elektrische Leistung
PEM-FC	<i>polymer electrolyte membrane fuel cell</i> , Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
PET	Polyethylenterephthalat
PFSA	Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäure
PPA	Polyphosphorsäure
PRU	<i>polymer repeat unit</i> , Wiederholungseinheit des PBI
PTFE	Polytetrafluorethylen

$Q_H$	Ladung aus der Wasserstoffdesorption
$r$	Radius
$R_A$	Anodenwiderstand
$R_{EI}$	Frequenzabhängiger Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
$R_K$	Kathodenwiderstand
$R_M$	Membranwiderstand
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> , Festoxidbrennstoffzelle
sPEEK	sulfoniertes Polyetherketon
SSK	Strom-Spannungs-Kennlinie
STEM	<i>scanning TEM</i> , Rastermodus des TEM
$t$	Durchflusszeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
$U_{rev}$	Maximale Arbeit bei reversibler Prozessführung
$\nu$	Kinetische Viskosität
$V$	Flüssigkeitsvolumen
$V_G$	Gesamtvolumen des Extraktes
$\nu_{LM}$	Kinematische Viskosität des Lösemittels
$\nu_{Lsg}$	Kinematische Viskosität der Lösung
$V_{nach}$	Volumen nach der Quellung
$V_{vor}$	Volumen vor der Quellung
$z$	Hagenbachkorrektur
$Z'$	Realteil der Impedanz
$Z''$	Imaginärteil der Impedanz
$Z_0$	Betrag der Impedanz bei einer Frequenz
$Z_W$	Warburg Impedanz
$a$	Spezifische Konstante für ein Gemisch von PBI in DMAc
$\Delta A$	Prozentuale Flächenänderung
$\Delta d$	Prozentuale Dickenänderung
$\Delta L$	Längenänderung
$\Delta m$	Prozentuale Massenzunahme
$\Delta p$	Druckdifferenz

$\Delta U_D$	Durchtrittsüberspannung
$\Delta U_{\text{Diff}}$	Diffusionsüberspannung
$\Delta U_R$	Widerstandsüberspannung
$\Delta V$	Prozentuale Volumenänderung
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_B$	Dehnung bei Zugfestigkeit
$\varepsilon_R$	Reißdehnung
$\varepsilon_S$	Streckdehnung
$\eta_{\text{LM}}$	Dynamische Viskosität des Lösemittels
$\eta_{\text{Lsg}}$	Dynamische Viskosität der Lösung
$\eta_R$	Relative Viskosität
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Spannung
$\sigma_B$	Zugfestigkeit
$\sigma_R$	Reißfestigkeit
$\sigma_S$	Streckspannung
$\varphi$	Winkel, Phase
$\omega$	Winkelfrequenz
$\lambda$	Stöchiometrie

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Stromerzeugung in einer PEM-Brennstoffzelle. ....	5
Abbildung 2: Gegenüberstellung des Funktionsprinzips unterschiedlicher Brennstoffzellentypen in Abhängigkeit ihrer Betriebstemperatur. ....	6
Abbildung 3: Aufbau der Einzelzellen in LT- und HTPEM Brennstoffzellen.....	8
Abbildung 4: Reaktionsgleichung für die Schmelzpolymerisation zu <i>meta</i> -PBI.....	12
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Protonentransfers in einer phosphorsäuredotierten PBI- Membran. ....	14
Abbildung 6: Vergleich unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen Polymerketten und deren Bindungsstärken. ....	15
Abbildung 7: Reaktionsgleichungen der säure- und basenkatalysierten Sol-Gelreaktion. ....	19
Abbildung 8: Spannungs-Dehnungskurve verschiedener Materialien.....	32
Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kennlinie.....	35
Abbildung 10: Graphische Darstellung der Impedanz im Nyquist-Diagramm. ....	39
Abbildung 11: Schema des Nyquist-Diagramms einer Brennstoffzellen-MEA.....	40
Abbildung 12: <i>In-situ</i> Zyklovoltammogramm einer MEA. ....	41
Abbildung 13: Auswertung der Aufnahmen der Wärmebildkamera zur Detektion von Gasleckagen und elektrischen Kurzschlüssen.....	42
Abbildung 14: GPC Messungen der Molmassenverteilungen unterschiedlicher PBI-Chargen.....	45
Abbildung 15: SSK und EIS vor dem Zyklenbetrieb der MEAs kovalent vernetzter Membranen mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen des Polymers.....	47
Abbildung 16: Zyklischer Betrieb der MEAs der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlichen PBI-Molmassenverteilungen.....	48
Abbildung 17: Kovalente Vernetzung der Membran .....	49
Abbildung 18: Übersicht der Membranvariationen mit kovalenter Vernetzung.....	50
Abbildung 19: Einfluss der Variation des Vernetzer- und DEHPA-Gehaltes auf die chemische Stabilität .....	51
Abbildung 20: Einfluss der Variation des Vernetzer- und DEHPA-Gehaltes auf die Flüssigkeitsaufnahme .....	53
Abbildung 21: Spannungs-Dehnungs-Kennlinien von Membranen mit unterschiedlichen Vernetzergehalten .....	55
Abbildung 22: Spannungs-Dehnungs-Kennlinien von Membranen mit unterschiedlichen DEHPA- Gehalten .....	56

Abbildung 23: Dynamische TGA-Messung der kovalent-vernetzten Membranen mit unterschiedlichen DEHPA-Gehalten.....	57
Abbildung 24: Isotherme TGA der kovalent vernetzten Membranen .....	58
Abbildung 25: Vergleich von thermisch nachbehandelten kovalent vernetzten Membranen in der TGA. ....	60
Abbildung 26: Unterschiedliches Verhalten der einzelnen Komponenten der kovalent vernetzten Membranen in der TGA. ....	61
Abbildung 27: Flüssigkeitsaufnahme und Quellung nach unterschiedlicher Trocknungsdauer der kovalent vernetzten Membranen.....	64
Abbildung 28: Mechanische Stabilität unterschiedlich getrockneter kovalent vernetzter Membranproben im Zugversuch. ....	65
Abbildung 29: Schematischer Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Vernetzergehalte und -größen auf die Struktur und die Volumenquellung, Säureaufnahme pro PBI-Wiederholungseinheit und die Extraktion in DMAc der erhaltenen Membranen. ....	67
Abbildung 30: Schematische Darstellung der aus der Nachtrocknung resultierenden Strukturänderungen. ....	69
Abbildung 31: Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Nachtrocknungsdauer der kovalent vernetzten Membranen.....	70
Abbildung 32: Zyklischer Betrieb der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Nachtrocknungsdauer.....	71
Abbildung 33: Kurzschlusslokalisierungstest der 1 h nachgetrockneten kovalent vernetzten MEA nach dem zyklischen Betrieb.....	72
Abbildung 34: Reaktionsschema der Sol-Gelreaktion des TEOS mit GPTMS .....	75
Abbildung 35: Vernetzungsreaktion zwischen den PBI-Ketten und GPTMS.....	77
Abbildung 36: Reaktion des Vernetzers GPTMS mit der Silkatvorstufe TEOS. ....	78
Abbildung 37: Spannungs-Dehnungsdiagramme unterschiedlicher Komponentenmembranen der organisch-anorganischen Membran.....	79
Abbildung 38: Übersicht der Zusammensetzungsvariationen der organisch-anorganischen Kompositmembranen.....	80
Abbildung 39: Extraktionsrückstand in DMAc der organisch-anorganischen Kompositmembran bei steigendem GPTMS-Gehalt.....	81
Abbildung 40: Flüssigkeitsaufnahme und Quellverhalten der organisch-anorganischen Membran bei steigendem GPTMS-Gehalt.....	82

Abbildung 41: Schematische Darstellung des Quellverhaltens in Phosphorsäure bei unterschiedlichen GPTMS-Gehalten. ....	83
Abbildung 42: Flüssigkeitsaufnahme und des Quellverhaltens der Kompositmembranen bei steigendem TEOS-Gehalt.....	84
Abbildung 43: STEM-Aufnahmen und EDX-Mapping der organisch-anorganischen Kompositmembran mit 80% TEOS-Gehalt.....	85
Abbildung 44: STEM Schliffbilder der Membranen mit konstantem GPTMS-Anteil.....	85
Abbildung 45: Größenverteilung der Silikatpartikel der Membranen mit unterschiedlichen TEOS-Gehalten .....	86
Abbildung 46: Spannungs-Dehnungskurven der dotierten (rechts) und undotierten (links) organisch-anorganischen Membranen .....	86
Abbildung 47: Schematische Darstellung der Phosphorsäureaufnahme in organisch-anorganische Membranen mit unterschiedlichem TEOS-Anteil.....	88
Abbildung 48: Dynamische TGA der TEOS-Gehaltvariation bei 10% GPTMS-Anteil der organisch-anorganischen Kompositmembranen. ....	89
Abbildung 49: Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs mit unterschiedlichen TEOS-Gehalten bei 10% GPTMS-Anteil.....	89
Abbildung 50: Zyklischer Betrieb der MEAs der anorganisch-organischen Membranen mit 40 und 80% TEOS-Anteil bei jeweils 10% GPTMS-Gehalt.....	90
Abbildung 51: Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien vor (BOL) und nach (EOL) dem zyklischen Betrieb der organisch-anorganischen Membranen. ....	91
Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Gewebestrukturen des 22 µm PEEK (links) und 22 µm PET-Gewebes (rechts). Modifiziert nach <sup>[262]</sup> .....	93
Abbildung 53: Konfokalmikroskopische Aufnahmen der mit 36 µm PEEK-Gewebe verstärkten, undotierten Membran.....	95
Abbildung 54: TGA der gewebeverstärkten Membranen im Vergleich zu den reinen Geweben.....	96
Abbildung 55: Zug-Spannungs-Kennlinien der kovalent vernetzten Membranen mit PEEK-Einlagerung im undotierten und dotierten Zustand.....	97
Abbildung 56: Risskante der Zugproben der gewebeverstärkten Membranen.....	98
Abbildung 57: Ergebnis der Kraft-Weg-Messungen an Membranen mit unterschiedlichen Gewebestärken.....	99
Abbildung 58: Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs unterschiedlicher Gewebeverstärkungen im Erstbetrieb. ....	100
Abbildung 59: Zyklischer Betrieb der MEAs von verschiedenen gewebeverstärkten Membranen. ..	100

Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Querschliffe der 36 $\mu\text{m}$ PEEK-gewebeverstärkten organisch vernetzten Membran vor (links) und nach (rechts) dem zyklischen Betrieb. ....	101
Abbildung 61: Lebensdauertest der MEAs mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen des Polymers PBI am Beispiel der kovalent vernetzten Membranen im stationären Betrieb.....	103
Abbildung 62: Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs mit unterschiedlicher Molmassenverteilung zu Beginn (BOL) und nach (EOL) der Messung im stationären Brennstoffzellenbetrieb.....	104
Abbildung 63: EIS Messungen an der Kathode der MEAs mit unterschiedlichen PBI-Molmassenverteilungen vor und nach 1300 h stationärem Betrieb.....	105
Abbildung 64: Widerstandswerte im Realteil der EIS im Reformat der unterschiedlichen PBI-Molmassenverteilungen vor (BOL) und nach (EOL) dem Lebensdauertest. ....	106
Abbildung 65: EIS Messungen bei unterschiedlicher Luft-Stöchiometrie ( $\lambda$ ) an der Kathode der MEAs mit breiter PBI-Molmassenverteilungen nach dem Betrieb.....	106
Abbildung 66: Strom-Spannungs-Kennlinien unterschiedlicher Membrankonzepte in Wasserstoff. ....	107
Abbildung 67: Lebensdauertest der entwickelten Verstärkungskonzepte im Vergleich zur PBI-Referenzmembran im stationären Dauerbetrieb.....	109
Abbildung 68: Vergleich der SSK zu Beginn (BOL) und nach (EOL) der Messung im stationären Brennstoffzellenbetrieb der MEAs unterschiedlicher Membrankonzepte. ....	110
Abbildung 69: Wärmebildkamera-Aufnahmen der MEAs unterschiedlicher Membrankonzepte zur Gasleckagenlokalisierung. ....	111
Abbildung 70: REM Aufnahmen der Querschliffe von gewebeverstärkten MEAs vor (links) und nach (rechts) dem stationären Betrieb. ....	112
Abbildung 71: EIS-Messungen in Reformat an der Kathode der MEAs mit kovalenter Vernetzung und organisch-anorganischem Komposit nach 1300 h Betrieb.....	113
Abbildung 72: Widerstandswerte im Realteil der Kathoden-EIS der MEAs der kovalenten Vernetzung und organisch-anorganischem Komposit in Reformat nach 1300 h stationärem Betrieb.....	114
Abbildung 73: Widerstandswerte im Realteil der Kathoden-EIS im Wasserstoff der MEAs der kovalenten Vernetzung und der Gewebeverstärkung nach 1300 h stationärem Betrieb. ....	114
Abbildung 74: Schematische Darstellung des PBI-Austrags als Hauptdegradationsmechanismus der Membran.....	116
Abbildung 75: Vergleich des Phosphorsäuregehaltes in den MEAs vor (BOL) und nach (EOL) 1300 h stationärem Betrieb.....	117

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anforderungen an das Membranmaterial im Brennstoffzellenbetrieb. ....	10
Tabelle 2: Übersicht der mechanischen und chemischen Degradationsmechanismen an der Membran. ....	22
Tabelle 3: Übersicht der Degradationsmechanismen an der Elektroden- und Gasdiffusionsschicht... ..	25
Tabelle 4: Molmassen und deren Verteilung von unterschiedlichen PBI-Chargen, sowie deren Viskositäten. ....	46
Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlichen Molmassen. ....	46
Tabelle 6: Chemische Eigenschaften der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlichen Molmassen. ....	46
Tabelle 7: Einfluss unterschiedlicher Vernetzergehalte auf das Quellungsverhalten der Membranen mit konstantem DEHPA-Anteil. ....	54
Tabelle 8: Massenverlust unterschiedlich getrockneter Proben der kovalent vernetzten Membran in der TGA. ....	59
Tabelle 9: Dimensions- und Farbänderung der kovalent vernetzten Membranen während der Trocknung. ....	62
Tabelle 10: Chemische Stabilität in DMAc, Flüssigkeitsaufnahme und Quellverhalten unterschiedlich getrockneter kovalent vernetzter Proben in Phosphorsäure.....	63
Tabelle 11: Einfluss unterschiedlicher Additive auf die chemische Stabilität, die Flüssigkeitsaufnahme und das Quellverhalten der organisch-anorganischen Membranen.....	77
Tabelle 12: Übersicht der Spezifikationen der Gewebe. ....	93
Tabelle 13: Übersicht der thermischen, chemischen und mechanischen Stabilitäten der kalandrierten Gewebe und ihrer Rohstoffe. ....	94
Tabelle 14: Übersicht der chemischen Eigenschaften der gewebeverstärkten Membranen im Vergleich zu den Referenzen. ....	97
Tabelle 15: ECA an der Kathode der MEAs der verschiedenen PBI-Molmassenverteilungen nach 1300 h Betrieb. ....	105
Tabelle 16: ECA an der Kathode der MEAs der verschiedenen Membrankonzepte nach 1300 h Betrieb. ....	112

# 1 Einleitung

Die Verknappung fossiler Energieträger sowie die fortschreitende globale Erwärmung erfordern gerade vor dem Hintergrund des steigenden Energiebedarfs die Nutzung neuer Technologien. Daher wird schon heute für die Stromversorgung verstärkt auf den Einsatz dezentraler erneuerbarer Energien wie Solar, Wind und Wasserkraft gesetzt.<sup>[1]</sup> Um die künftige Energieversorgung standortunabhängig zu sichern wird ein Energieträger benötigt, der die Erzeugung und Nutzung der Energie regional entkoppelt. Dafür eignet sich die chemische Zwischenspeicherung der Energie in Form von Wasserstoff. Damit der Umweg über ein Energiespeichermedium rentabel ist, muss die Energierückgewinnung mit hoher Effizienz erfolgen. Besonders die umweltfreundliche Brennstoffzellentechnologie eignet sich durch ihre direkte elektrochemische Umwandlung der chemischen Energie des Wasserstoffs in elektrische Energie für den Einsatz als Energiewandler.<sup>[2-3]</sup> Durch ihre hohe Effizienz hat die Technologie ein großes Potential in verschiedenen Anwendungsbereichen.<sup>[4]</sup> Neben der mobilen Anwendung in Kraftfahrzeugen werden Brennstoffzellen auch für den stationären Einsatz der Hausenergieversorgung und für die Nutzung als portable Energieversorgung in Laptops entwickelt. Beispielsweise werden in Japan seit Jahren auf Brennstoffzellen basierende Kraft-Wärme-Kopplungssysteme zur Strom- und Wärmeerzeugung in Einfamilienhäusern eingesetzt. Vergleichbare Produkte befinden sich in Deutschland in der Markteinführungsphase.<sup>[5]</sup>

Seit der Entdeckung des Grundprinzips der Brennstoffzelle zu Beginn des 19. Jahrhunderts durch C.F. Schönbein und Sir W. Grove folgten 1962 erste Anwendungen mit einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (*polymer electrolyte membrane fuel cell*, PEM-FC) im Raumfahrtprogramm Gemini.<sup>[6-8]</sup> Die dafür eingesetzte Membran basierte auf einem sulfonierten Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer und zeigte bereits frühzeitig Erscheinungen der oxidativen Degradation.<sup>[9]</sup> Die daraus resultierende, kurze Lebensdauer erzeugte so hohe Materialkosten, dass der Einsatz zunächst auf Nischenmärkte begrenzt blieb.<sup>[2]</sup> Die erste kommerzielle Brennstoffzellen-Membran wurde von der Firma DuPont entwickelt und wird unter dem Handelsnamen Nafion® vertrieben.<sup>[10]</sup> Diese Poly(perfluoroalkyl)sulfonsäure (PFSA)-Membran wird aufgrund ihrer guten Langzeitstabilität bis heute eingesetzt.<sup>[11-12]</sup> Da ihre Protonenleitfähigkeit jedoch stark abhängig vom Wassergehalt ist, sind diese Membranen auf einen Temperaturbereich unterhalb von 100°C beschränkt. Daraus resultieren primär zwei limitierende Faktoren. Erstens muss für die Gewährleistung einer konstanten Protonenleitfähigkeit das Reaktantgas befeuchtet werden. Zweitens ist die Katalysatoraktivität bei Temperaturen unter 100°C deutlich empfindlicher gegenüber Kohlenstoffmonoxid-Vergiftungen.<sup>[2, 13-</sup>

<sup>15]</sup> Für den Einsatz bei höheren Temperaturen bis 200°C wurden temperaturstabile Membranen mit

einem Protonenleiter aus Phosphorsäure-dotiertem Polybenzimidazol (PBI) für den unbefeuchteten Einsatz in Hochtemperatur-PEM Brennstoffzellen (*high temperature PEM-FC*, HTPEM-FC) entwickelt.<sup>[16-20]</sup> Durch die höheren Temperaturen resultieren weitere Vorteile, wie eine verbesserte katalytische Aktivität, schnellere Reaktionskinetik an den Elektroden und ein vereinfachtes Hitzemanagement.<sup>[21-24]</sup> Trotz dieser Vorzüge bleibt das Ziel minimaler Leistungsverluste der Membran-Elektroden-Einheiten (*membrane electrode assembly*, MEA) über lange Betriebsdauern bei einer hohen Anzahl von Abschaltungen nach wie vor eine Herausforderung.<sup>[25-26]</sup> Die gleichzeitige Verbesserung von Lebensdauer und Leistung ist daher eine wichtige Aufgabe der Forschung und Entwicklung. In HTPEM-Brennstoffzellen sind die Materialien einer aggressiven Kombination aus stark sauren Bedingungen, hoher Temperatur und hohen elektrochemischen Potentialen sowie Potentialgradienten ausgesetzt.<sup>[15]</sup> Diese extremen Bedingungen stellen hohe Anforderungen an die chemische, thermische und mechanische Stabilität der Membranen in Kombination mit einer verbesserten Protonenleitfähigkeit.<sup>[15, 27]</sup> Zur Erfüllung dieser Voraussetzungen werden häufig teure Rohstoffe eingesetzt. Auf dem Weg zu den Leistungs-, Lebensdauer- und Kostenzielen wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze in der Literatur berichtet.<sup>[15, 27-31]</sup> Die meisten dieser Konzepte basieren auf neuen Zusammensetzungen der Polymere und ihrer Additive. Kürzlich berichteten Kim et al. von einem vernetzten Benzoxazin-Benzimidazol-Copolymer mit erhöhter Leistung und Beständigkeit.<sup>[32]</sup> Über ionische Vernetzung in Säure-Base-Blendmembranen wurden flexible Polymernetzwerke mit verschiedensten Eigenschaften erhalten.<sup>[33]</sup> Um starke chemische Bindungen mit den Imidazolgruppen des PBIs zu erzeugen, wurden verschiedene kovalente Vernetzer eingesetzt.<sup>[34-37]</sup> Die Bildung von anorganischen Partikeln und deren Bindung an das Polymer konnte die mechanischen Eigenschaften der Membranen verbessern.<sup>[38-41]</sup> Die Kompressionseigenschaften von Membranen wurden durch die Einlagerung von Substraten verstärkt.<sup>[42-44]</sup> Die entwickelten HTPEM Materialien werden in der Literatur jedoch häufig vor allem auf ihre Leistungsverbesserung hin analysiert. Erst in den letzten Jahren rückt die Untersuchung der Lebensdauer-begrenzenden Alterungsmechanismen immer stärker in den Fokus der Forschung.<sup>[15, 31, 45-46]</sup> Durch die komplexen Kreuzeinflüsse der verwendeten MEA-Komponenten untereinander ist eine umfassende Aufklärung der Lebensdauer-limitierenden Hauptdegradationsmechanismen der HTPEM-FC bis heute eine Herausforderung.<sup>[45]</sup>

Die vorliegende Arbeit soll durch die Untersuchung des Einflusses verschiedener Membran-Stabilisierungskonzepte auf die Lebensdauer im Brennstoffzellenbetrieb und der dabei auftretenden Degradationsmechanismen zur Klärung beitragen.

## 2 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von leistungsstarken und kostengünstigen Membranen, die sich durch ihre hohe Lebensdauer für den wirtschaftlichen Einsatz in PBI-basierten HTPEM-Brennstoffzellen eignen.

Um eine Reduzierung der im Brennstoffzellenbetrieb auftretenden chemischen, mechanischen und thermischen Degradation zu erreichen, wurden im ersten Teil dieser Arbeit vier Konzepte zur Verbesserung der Membranstabilität entwickelt. Die auf kommerziell verfügbaren Rohstoffen basierenden Konzepte erhöhen die Lebensdauer bei vergleichbarer Leistung durch:

- Veränderung der Molmassenverteilung des Basispolymers PBI
- Kovalente Vernetzung der PBI-Ketten
- Vernetzung der PBI-Ketten über Silikatpartikel in einem organisch-anorganischen Komposit
- Gewebeverstärkung der Polymerlösung.

Von der Veränderung der Molmassenverteilungen der PBI-Ketten im ersten Konzept wird eine Beeinflussung der mechanischen Stabilität unter Zug sowie eine Veränderung der Säureverteilung zwischen Membran und Elektrode erwartet. Im zweiten Konzept entsteht über die kovalente Vernetzung der PBI-Ketten eine Quervernetzung, die in einer höheren mechanischen Stabilität und chemischen Beständigkeit resultiert. Die für das dritte Konzept in der organisch-anorganischen Kompositmembran erzeugten Silikat-Partikel sollen einerseits die mechanische Kompressionsbeständigkeit und andererseits das Säurerückhaltevermögen verbessern. Aufgrund der zusätzlichen Vernetzung der Polymerketten mit einem anorganisch-organischen Vernetzer erhöht sich die Zugfestigkeit und chemische Stabilität der Membranen. Über die Einarbeitung von Geweben in die Polymerlösung werden im vierten Konzept eine Erhöhung der Stabilität unter mechanischer Kompressions- und Zugkräften, sowie eine Verringerung der Dimensionsänderung der mit Phosphorsäure dotierten Membran erwartet.

Um die postulierten Eigenschaften der Membrankonzepte zu prüfen, werden jeweils chemische, mechanische und thermische *ex-situ* Membran-Charakterisierungen sowie *in-situ* MEA-Messungen im Brennstoffzellenbetrieb durchgeführt. Anhand dieser Daten werden für jedes Konzept die optimale Membranzusammensetzung und thermische Nachbehandlung ermittelt.

## 2. Zielsetzung der Arbeit

---

Der Nachweis der Lebensdauerverbesserungen der vier Membrankonzepte erfolgt im zweiten Teil der Arbeit im stationären Brennstoffzellenbetrieb der MEAs im Vergleich zu einer Referenz-MEA aus reinem Polymer. Durch die Aufklärung der konzeptspezifischen Degradationsmechanismen der Membranen über *post-mortem*-Analysen der MEAs nach dem Betrieb sollen Empfehlungen für die Entwicklung künftiger Membrangenerationen ausgesprochen werden.

### 3 Grundlagen

#### 3.1 Funktion und Aufbau der Brennstoffzelle

##### 3.1.1 Funktionsweise der verschiedenen Brennstoffzellentypen

Je nach Anwendungsfeld wird zwischen verschiedenen Brennstoffzellentypen unterschieden. Ihre grundlegende Funktionsweise ist vergleichbar. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich jeweils ein Elektrolyt, der neben seiner Aufgabe als Ionenleiter auch als elektrische Barriere fungiert. Sowohl der Brennstoff, als auch das Oxidationsmittel werden separat zugeführt und an den Elektroden innerhalb der Zelle in elektrische Energie umgewandelt.<sup>[8]</sup>

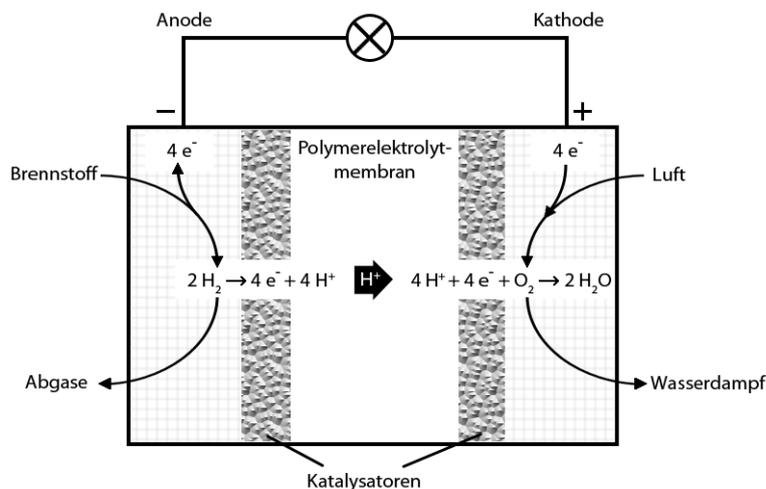
Im besonderen Fall der PEM-Brennstoffzellen (siehe Abbildung 1) erfolgt an der Anode die katalytische Oxidation des Wasserstoffs unter der Bildung von Protonen und Elektronen:



Die gebildeten Protonen migrieren direkt durch den Elektrolyten, während die Elektronen über den äußeren Stromkreis zur Kathode gelangen. Dort reduzieren sie Sauerstoff unter Bildung von Wasser:



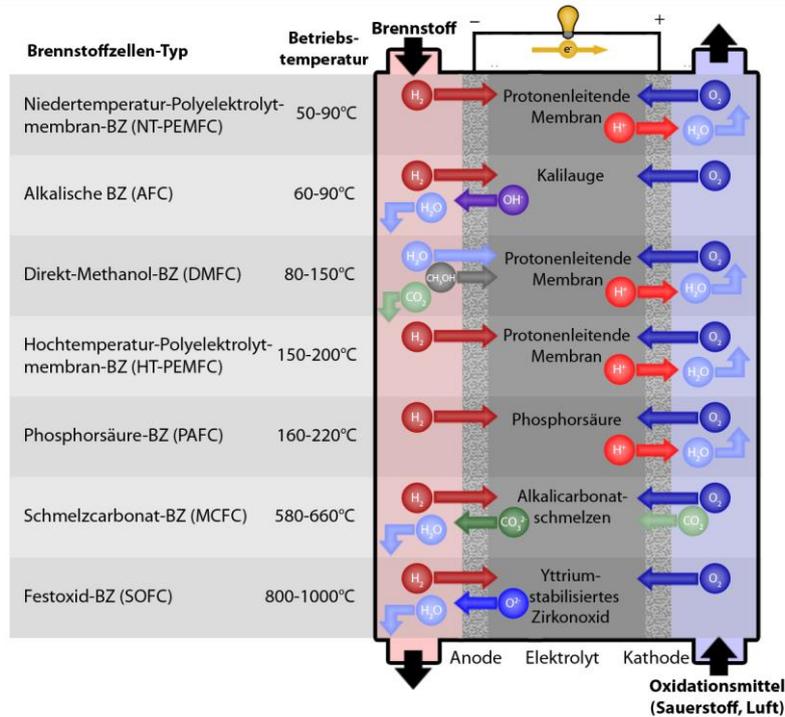
Aus den Standardpotentialen  $E^0$  der beiden Gleichungen (01) und (02) ergibt sich eine theoretische Ruhespannung von 1,23 V. Da es in der Praxis jedoch zu Reaktionshemmungen und Gasdiffusionsverlusten kommt, liegt die reale Ruhespannung meist unter 1 V.<sup>[3, 8]</sup>



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Stromerzeugung in einer PEM-Brennstoffzelle. Erstellt auf Basis von<sup>[47-49]</sup>.

### 3. Grundlagen

Die Einteilung der unterschiedlichen Brennstoffzellen erfolgt meist nach der erforderlichen Betriebstemperatur, da diese die Vor- und Nachteile der jeweiligen Typen maßgeblich beeinflusst. Es wird zwischen Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen unterschieden.<sup>[3, 50]</sup> Die unterschiedlichen Typen sind in Abbildung 2 gegenübergestellt.



**Abbildung 2:** Gegenüberstellung des Funktionsprinzips unterschiedlicher Brennstoffzellentypen in Abhängigkeit ihrer Betriebstemperatur. Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC, MCFC), Mitteltemperaturbrennstoffzellen (PAFC, DMFC, HTPEM-FC) und Niedertemperaturbrennstoffzellen (LTPEM-FC, AFC). Erstellt auf der Basis von <sup>[48-49, 51-52]</sup>

Hochtemperaturbrennstoffzellen werden bei Temperaturen über 500°C betrieben. Der Elektrolyt der Carbonatschmelz-Brennstoffzelle (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC) besteht aus einer Kombination verschiedener Alkalicarbonate und bildet erst über 500°C eine ionisch leitende Schmelze. Die Festoxidbrennstoffzelle (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) benötigt sogar mindestens Temperaturen von 600°C, damit das Yttrium-stabilisierte Zirkonium als keramischer Festelektrolyt eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit entwickeln kann. Die Vorteile der sehr hohen Betriebstemperaturen sind der Verzicht auf teure Edelmetallkatalysatoren aufgrund der besseren Reaktionskinetik und die Möglichkeit zur internen Reformierung des Brennstoffs. Durch die hohen Betriebstemperaturen ist die Auswahl der Komponenten gering und aufgrund der langen Hochheizzeiten sind Abschaltungen nur mit großem Aufwand möglich.<sup>[8, 53]</sup>

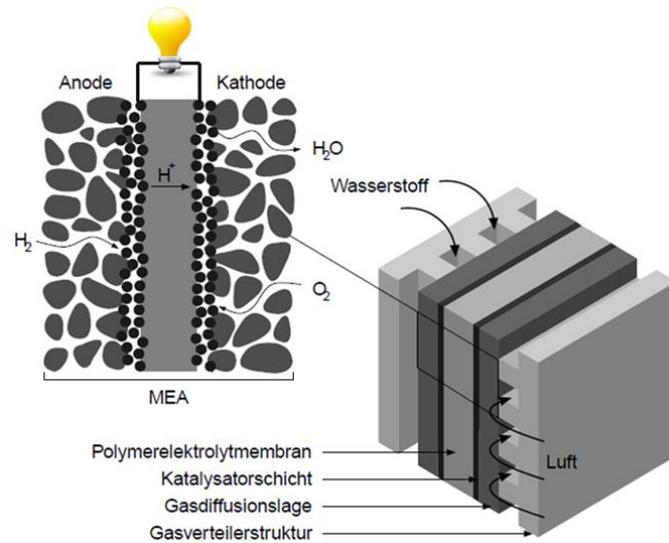
Im direkten Gegensatz hierzu werden die Niedertemperaturbrennstoffzellen unter 100°C betrieben. Durch den Einsatz von 30% Kalilauge als Elektrolyt der Alkalischen Brennstoffzelle (*Alkaline Fuel Cell*, AFC) können sehr hohe Leistungen erreicht werden. Der Betrieb ist allerdings nur in reinem

Sauerstoff möglich, da sich der Elektrolyt bei kleinsten Kohlenstoffdioxid Verunreinigungen zu Carbonationen und Wasser zersetzt. Dadurch eignet sich diese Technologie vor allem für die Anwendung in der Raumfahrt. Die sehr gute Protonenleitfähigkeit der Niedertemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (*Low Temperature Proton Exchange Membran Fuel Cell*, LTPEM-FC) wird durch Wasser in einer Polymermembran erzielt.<sup>[5]</sup> Das Material weist sich vor allem durch seine hohe Gasdichtigkeit und die reduzierte Korrosion aus. Aufgrund der reduzierten Reaktionskinetik bei niedrigen Betriebstemperaturen müssen andererseits teure Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden. Um die Vergiftung des Katalysators durch Kohlenstoffmonoxid zu verhindern, ist eine aufwändige Gasreinigung erforderlich.<sup>[54]</sup> Dabei wird das Gas zusätzlich befeuchtet, um ein Austrocknen der Membran zu verhindern. Zur Einhaltung eines konstanten Temperaturbereichs wird ein aufwändiges Hitzemanagement benötigt. Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (*Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) ist eine Weiterentwicklung der LTPEM-Technologie, die mit flüssigem Brennstoff betrieben werden kann. Die geringen Betriebstemperaturen qualifizieren diese Brennstoffzellentypen für Anwendungen mit häufigen Abschaltungen.<sup>[8, 53]</sup>

Die Mitteltemperaturbrennstoffzellensysteme vereinen einige Vorteile der Hoch- und Niedertemperatur-Systeme. Da der Elektrolyt der Phosphorsauren Brennstoffzelle (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC) aus 100% Phosphorsäure in einer anorganischen Siliciumcarbidmatrix besteht, sind Betriebstemperaturen bis 220°C möglich. Daraus resultiert eine hohe Toleranz gegenüber Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Bei diesen Temperaturen wird Platin als teurer Katalysator benötigt. Die in dieser Arbeit behandelte HTPEM-FC kombiniert die Vorteile der höheren Betriebstemperatur, langen Lebensdauer und hohen Effizienz der PAFC und der LTPEM-FC, da die Protonenleitfähigkeit über eine Phosphorsäure dotierte Polymermatrix erzeugt wird. Neben der dabei erhaltenen hohen Leitfähigkeit, Gasdichtigkeit und mechanischer Beständigkeit der Membran, sind auch ein geringer Preis und eine hohe Toleranz gegenüber Katalysatorgiften Vorteile dieses Brennstoffzellensystems.<sup>[8, 53, 55]</sup>

#### **3.1.2 Aufbau der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle**

Im Kern bestehen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen aus einer MEA, in der Brennstoff in elektrische Energie umgewandelt wird (siehe Abbildung 3). In der Mitte dieser Einheiten trennt eine protonenleitende Membran die Reaktionsräume. Über die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode wird ein Elektronenfluss im externen Stromkreis erzeugt.<sup>[15, 53]</sup>



**Abbildung 3:** Aufbau der Einzelzellen in LT- und HTPEM Brennstoffzellen. Modifiziert nach <sup>[56]</sup>.

Die katalytische Aktivität von Anode und Kathode beruht auf einer Elektrodenschicht, in der die Platinpartikel fein auf einer mikroporösen Graphitträgerschicht (*Micro Porous Layer, MPL*) mit sehr hoher Oberfläche verteilt sind. Während die Elektrodenschicht auf der einen Seite an die Membran grenzt, ist der Träger auf der anderen Seite direkt mit der makroporösen Gasdiffusionsschicht (*Gas Diffusion Layer, GDL*) verbunden. Dadurch werden eine homogene Gasverteilung sowie eine gleichmäßige Ableitung der Elektronen gewährleistet. Der Verbund von GDL und Elektrodenschicht wird als Gasdiffusionselektrode (*Gas Diffusion Electrode, GDE*) bezeichnet.

Für die resultierende elektrochemische Leistung der MEA ist die Anzahl und Beschaffenheit der reaktiven Dreiphasengrenzen zwischen den Elektroden, dem Elektrolyten und den Gasen entscheidend. Dabei handelt es sich um mikroskopische Kontaktzonen zwischen Elektrode und Elektrolyt, in denen die elektrochemischen Reaktionen ablaufen. Damit diese Bereiche aktiv sind, müssen sie sowohl den Reaktantgasen ausgesetzt sein, als auch einen elektrischen Kontakt zur Elektrode und einen ionischen Kontakt zum Elektrolyten haben. Für eine ausreichende Reaktionsbeschleunigung muss der Katalysator in diesem Bereich eine hohe Aktivität aufweisen. Wenn beispielsweise die poröse Elektrodenschicht durch einen Überschuss an Elektrolyt geflutet wird, ist die Diffusion der Gase zur Dreiphasengrenze gestört. Daher muss auch bei langen Betriebsdauern das komplizierte Gleichgewicht zwischen der Elektrode, dem Elektrolyten und der Gasphase gewährleistet sein.<sup>[53]</sup>

Zur Erreichung der erforderlichen Gesamtspannung werden mehrere MEAs im sogenannten *Stack* in Reihe geschaltet. Zur elektrischen Verbindung der einzelnen MEAs, der Versorgung mit Eduktgasen sowie der Ableitung von Produktwasser und Reaktionswärme, werden zwischen den Zellen Gasverteilerplatten (Bipolarplatten) eingesetzt.<sup>[8, 15]</sup> Die äußeren Begrenzungsplatten des *Stacks*

erzeugen einen definierten Kompressionsdruck auf alle Zellen und verhindern so Gasleckagen zwischen den Komponenten.<sup>[15]</sup>

## 3.2 Stand der Wissenschaft bei Polymerelektrolytmembranen

### 3.2.1 Historie der Polymerelektrolytmembranen

Nach dem Einsatz der ersten leistungsstarken PEM-FC im Jahre 1962 durch das Gemini Raumfahrtprogramm, waren die Versuche zur Überwindung der geringen Lebensdauer und hohen Kosten lange Zeit nicht erfolgreich.<sup>[8]</sup> Erst in den 1970er Jahren folgten eine Reihe wichtiger Erfindungen, die den Durchbruch erzielten. Zunächst war aufgrund der Kommerzialisierung von Nafion® durch DuPont ein Elektrolyt verfügbar, der die für den Brennstoffzellenbetrieb erforderliche chemische Stabilität und hohe Leitfähigkeit gewährleisten konnte.<sup>[57]</sup> Zudem konnte durch neu entwickelte Herstellungsmethoden die Effizienz des Platin-Katalysators deutlich erhöht werden. Die Verbesserungen revolutionierten die PEM-FC so maßgeblich, dass P. Costamagna und S. Srinivasan im Jahre 2000 einen ‚Quantensprung in der PEM-FC Wissenschaft und Technologie‘ beschrieben.<sup>[57-58]</sup> Die Entwicklungen der folgenden Jahre können hauptsächlich in drei Gruppen klassifiziert werden.<sup>[19]</sup> Der erste Entwicklungsbereich beschäftigt sich analog zu Nafion® mit der Erzeugung von ionischen Gruppen in der Polymerstruktur.<sup>[2]</sup> Dabei sollten vor allem die Kosten der Membran durch die Vermeidung fluorierter Polymere deutlich gesenkt werden. Beispielsweise wurden Polybenzimidazole<sup>[59],[10, 60]</sup>, Polysulfone<sup>[61]</sup> und Polyetherketone<sup>[62]</sup> mit Sulfonat-Gruppen modifiziert und dadurch teils vergleichbare Leitfähigkeiten erzielt. Die zweite Klasse von Membranen adressiert den komplexen Wasserhaushalt der Niedertemperaturbrennstoffzellen durch den Einschluss von hydrophilen, anorganischen Materialien in die organische Polymermatrix.<sup>[8]</sup> Diese Kompositmembranen enthalten unter anderem amorphe Silikate, Titandioxid oder Zirkoniumphosphat und ermöglichen so den Betrieb bei Temperaturen über 100°C.<sup>[63-66]</sup> Da jedoch auch diese Membranen Wasser als Elektrolyten nutzen, benötigen sie zur Gewährleistung der Protonenleitfähigkeit nach wie vor aufwändige Befeuchtungseinheiten.<sup>[10, 67-68]</sup> Höhere Betriebstemperaturen und der Verzicht auf Befeuchtung kann mit der dritten Klasse der Membranentwicklungen erreicht werden.<sup>[10]</sup> Durch die chemischen Wechselwirkungen zwischen basischen Polymeren und starken Säuren<sup>[16, 69]</sup> sowie Polysäuren<sup>[70]</sup> können diese Membranen bis 200°C betrieben werden. Hierzu zählen auch die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Phosphorsäure-dotierten PBI-Membranen.<sup>[16, 69, 71]</sup>

Die erste literaturbekannte PBI-Synthese erfolgte bereits im Jahre 1961 durch Vogel et al.<sup>[72]</sup> Die Protonenleitfähigkeit der daraus hergestellten Membranen wurde 1974 durch Savinell et al. berichtet.<sup>[73]</sup> Für die effiziente Anwendung der PBI-Membranen in Brennstoffzellen gelang Savinell et al. 1995 durch deren Dotierung mit Phosphorsäure der Durchbruch.<sup>[17, 74]</sup> Aufbauend auf diesen Membranen wurde eine Vielzahl von Modifikationen des Polymers und der Membranzusammensetzung durchgeführt.<sup>[10, 18, 31, 75-77]</sup>

Die große Anzahl an Veröffentlichungen in diesem Feld zeigt die hohe Relevanz der Phosphorsäure-dotierten Membranen für die aktuelle Forschung.<sup>[27, 40, 67, 78-80]</sup> Die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Anforderungen an das Membranmaterial verdeutlichen die Notwendigkeit der in Kapitel 3.2.3 zusammengefassten neuen Membrankonzepte auf PBI-Basis. Kapitel 3.2.3 gibt einen Überblick über die relevanten Eigenschaften unterschiedlicher Polybenzimidazolklassen.

#### 3.2.2 Anforderungen an das Membranmaterial

Um eine konstante Leistungsfähigkeit zu gewährleisten, dürfen sich die Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten und seine Eigenschaften als Elektronenbarriere auch nach langen Laufzeiten und im zyklischen Betrieb nur geringfügig verändern. Da das Material in der Brennstoffzelle jedoch aggressiven chemischen, mechanischen und thermischen Bedingungen ausgesetzt ist, sind die Anforderungen an den Elektrolyten hoch.<sup>[9, 15]</sup> Tabelle 1 gibt einen Überblick der zu gewährleistenden Materialeigenschaften.

**Tabelle 1:** Anforderungen an das Membranmaterial im Brennstoffzellenbetrieb. Erstellt basierend auf <sup>[9, 15]</sup>.

Chemische Stabilität	Mechanische Stabilität	Thermische Stabilität
<ul style="list-style-type: none"><li>• Beständigkeit in heißer Phosphorsäure</li><li>• Unempfindlichkeit gegenüber stark oxidierenden und reduzierenden Bedingungen</li><li>• Feuchtigkeitsunempfindlichkeit</li><li>• Beständigkeit gegenüber intermediär gebildeten Radikalen</li><li>• Ausreichende Mobilität der Säure für maximale Leitfähigkeiten</li><li>• Verhinderung von Säureaustrag und Flutung der Elektroden</li><li>• Geringe Gaspermeabilität</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Kompressionsbeständigkeit</li><li>• Quellungs- und Schrumpfstabilität (Anfahr- und Abfahrprozedur)</li><li>• Unempfindlichkeit gegenüber Scherkräften (Strömungsfeld, Randbereich)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Dauerbeständigkeit bei 160°C im Betrieb</li><li>• Beständigkeit bei Temperaturschwankungen während der Herstellung</li></ul>

Die hohe Leitfähigkeit der HTPEM wird durch konzentrierte Phosphorsäure erzeugt. Die chemische Säurebeständigkeit aller Materialien muss darauf ausgelegt werden. Die Funktion zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum erfordert innerhalb der Membran eine hohe Unempfindlichkeit gegenüber Potentialgradienten und den daraus resultierenden stark oxidierenden und stark reduzierenden Bedingungen. Da im Betrieb vor allem auf der Kathodenseite Produktwasser gebildet wird, ist unter dem Einfluss stark schwankender Feuchtebedingungen der Wasserhaushalt in der gesamten MEA von großer Wichtigkeit.<sup>[15, 31, 81]</sup>

Um eine hohe Leitfähigkeit zwischen den Elektroden zu erreichen, muss das Membranmaterial der eingebrachten Säure eine ausreichende Mobilität ermöglichen. Ein Verlust der Säure oder eine zu starke Umverteilung der Säure aus der Membran in die Elektroden reduziert die Leitfähigkeit und muss daher verhindert werden. Die Minimierung der Leistungsverluste durch die Gaspermeabilität der Membran gehört ebenfalls zu den wichtigen Anforderungen an die chemische Stabilität der Membranen.<sup>[30-31, 81]</sup>

In der Brennstoffzelle werden die MEAs im Stapel unter hohem Druck bis zur Gasdichtigkeit komprimiert, sodass eine dauerhafte Druckbeständigkeit eine weitere wichtige Anforderung darstellt. Während des Aufheizens und Abkühlens der MEA quellen und schrumpfen die mit Säure imprägnierten Materialien unterschiedlich stark. Dadurch entstehen mechanische Spannungen in den Grenzbereichen. Eine entsprechende Materialauswahl ist Voraussetzung für die Verhinderung von Rissbildung im Spannungsbereich. Auch während des Betriebs wird die aktive Fläche der MEA unterschiedlich stark mechanisch belastet. Das Strömungsfeld der Bipolarplatten erzeugt abwechselnd Druck an den Stegen und entlastet die MEA im Bereich der Kanäle. Außerdem führen die Dickenunterschiede am Übergang zwischen aktiver Fläche und dem Randbereich zu zusätzlicher mechanischer Beanspruchung.<sup>[30-31, 82]</sup>

Die übliche Betriebstemperatur der MEAs liegt bei 160°C. Die thermische Langzeitstabilität aller Materialien bei dieser Temperatur muss gewährleistet sein. Während der Herstellung einer MEA werden partiell jedoch auch deutlich höhere Temperaturen eingesetzt. Daher ist eine thermische Kurzzeitbeständigkeit bis 250°C ebenfalls Voraussetzung.<sup>[18, 31, 83]</sup>

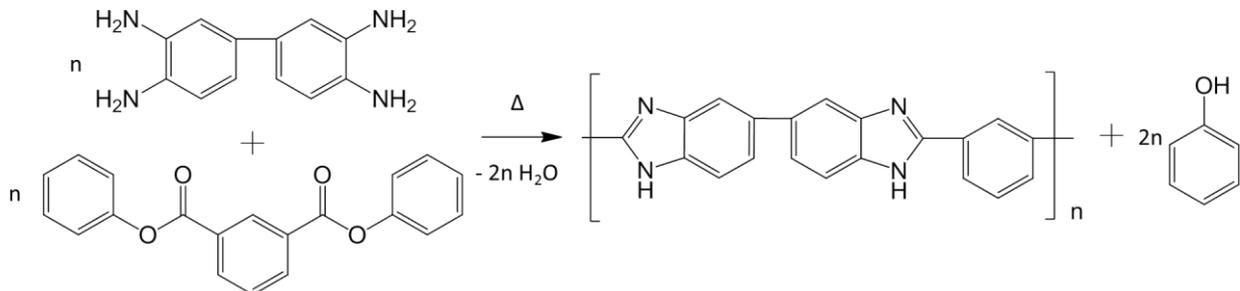
Die erforderlichen Eigenschaften können nur durch ein optimiertes Zusammenspiel des Polymers PBI mit den zusätzlich eingesetzten Additiven unter Berücksichtigung spezifischer Elektrodeneigenschaften gewährleistet werden. Es genügt folglich nicht, lediglich die Protonenleitfähigkeit einer neuen Membranzusammensetzung zu belegen.<sup>[15]</sup> Für die erfolgreiche Brennstoffzellenentwicklung ist die Betrachtung weiterer *ex-situ* Eigenschaften wie der chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität von ebenso großer Bedeutung. Der wichtigste Nachweis für

die Eignung einer HTPEM für die Anwendung in der Brennstoffzelle ist jedoch die *in-situ* Lebensdauerermessung.<sup>[15]</sup> Nur bei Betrachtung und Bewertung aller Anforderungen an das Membranmaterial kann eine Aussage über die Eignung eines neuen Membrankonzeptes getroffen werden.

#### 3.2.3 Bedeutung und Eigenschaften des Basispolymers Polybenzimidazol

Polybenzimidazole werden aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität seit vielen Jahren für Anwendungen im Hochtemperaturbereich eingesetzt.<sup>[31]</sup> Generell wird zwischen den drei PBI-Klassen des Poly(2,2'-(1,4-phenyl)5,5'-dibenzimidazol) (*para*-PBI), Poly(2,2'-(1,3-phenyl)5,5'-dibenzimidazol) (*meta*-PBI) und Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) unterschieden.<sup>[10]</sup> Im Folgenden wird die Abkürzung PBI für die Polymerklasse des *meta*-PBI verwendet.

Zur Polymersynthese wird zwischen dem Lösemittelverfahren in Polyphosphorsäure (PPA) und der Schmelzpolymerisation aus der Festphase unterschieden.<sup>[10]</sup> Abbildung 4 zeigt exemplarisch die Polymersynthese über Schmelzpolymerisation aus 3,3'-Diaminobenzidin und Diphenylisophthalat zu einem Pulver als *meta*-PBI und den Nebenprodukten Phenol und Wasser.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 4:** Reaktionsgleichung für die Schmelzpolymerisation zu *meta*-PBI.<sup>[84]</sup>

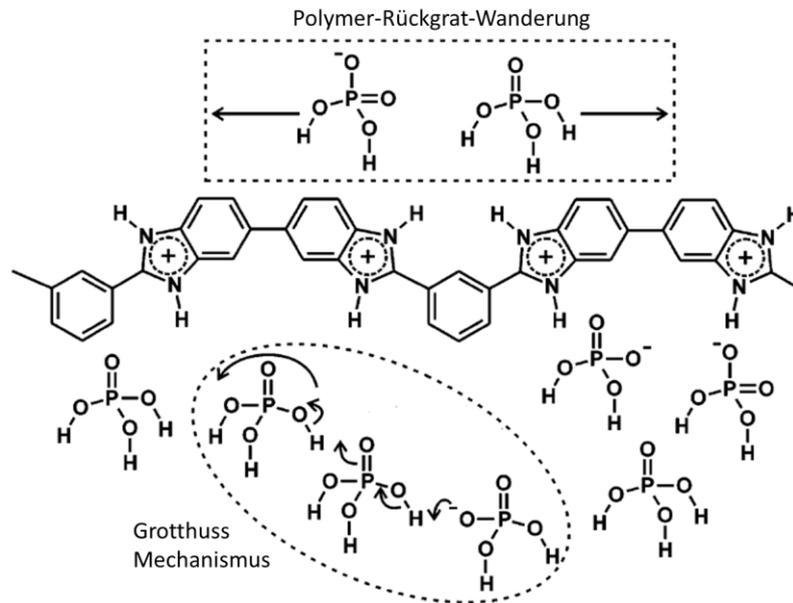
Analog zu vergleichbaren Polymerisationsreaktionen resultiert auch bei der PBI-Herstellung statt einer einzigen Kettenlänge stets eine Verteilung unterschiedlicher Molmassen. Je nach stöchiometrischem Verhältnis, Temperatur, Dauer, und Druck werden andere Zahlen- und Gewichtsgemittelte Molmassen  $M_n$  und  $M_w$ , sowie verschiedene Molmassenverteilungen des Polymers erhalten (siehe Kapitel 4.2.2).<sup>[31]</sup> Der Einfluss der Molmassenverteilungen auf die Eigenschaften technischer Polymere ist literaturbekannt.<sup>[85-87]</sup> Bei Untersuchungen von Nafion-Membranen konnte eine Molmassen-abhängige Degradation im *ex-situ* Test nachgewiesen werden.<sup>[88-89]</sup> Für PBI-basierte Brennstoffzellensysteme wurde der Einfluss der Molmassen und Molmassenverteilungen auf die mechanische Stabilität und Protonenleitfähigkeit in einzelnen Veröffentlichungen gezeigt.<sup>[90-91]</sup> Liao et al. beobachteten während eines *ex-situ* Oxidationstests eine deutliche Reduzierung der Molmasse

des PBIs über einen Ringöffnungs-Degradationsmechanismus.<sup>[92]</sup> Kürzlich berichteten Su et al. eine Verbesserung der Zelleistung und aktiven Platinoberfläche beim Einsatz geringerer PBI-Molmassen in der GDE.<sup>[93]</sup> Der Einfluss der Molmassenverteilungen auf die Degradation im HTPEM-Brennstoffzellenbetrieb wurde bis *dato* nicht untersucht. Eine Einschätzung der Einflüsse ist Teil dieser Arbeit.

Zur Membranherstellung wird zwischen dem Sol-Gel-Prozess aus PPA und dem Gießverfahren organischer Lösungen unterschieden. Im ersten Verfahren wird analog zur PBI Synthese PPA als Kondensations- und als Lösemittel eingesetzt.<sup>[84]</sup> Ohne den Umweg über das Polymerpulver wird die phosphorsäuredotierte PBI-Membran *in-situ* über einen Sol-Gel-Prozess in PPA aus den Monomeren erzeugt.<sup>[18]</sup> Dabei werden sehr hohe Säuredotierungen erreicht, während die Einstellung geringerer Phosphorsäuregehalte aber nur schwer zu erreichen ist. Für die Membranherstellung über das Lösemittel-Gießverfahren können Polymere mit hoher Molmasse aufgrund ihrer geringen Löslichkeit nur in wenigen organischen Lösemitteln gelöst werden. Dafür wird üblicherweise N,N-Dimethylacetamid (DMAc) eingesetzt. Bei der anschließenden Trocknung wird eine selbsttragende Membran erhalten.<sup>[31]</sup> Aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymeren resultiert eine dichte Struktur der Polymer-Ketten, die sich bei hohen Molmassen zudem untereinander verschlaufen und bei mechanischer Belastung verhaken.<sup>[94-95]</sup> Daher zeichnen sich die PBI-Membranen besonders durch ihre guten chemischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften aus.<sup>[18]</sup> Im undotierten Zustand besitzen sie zudem eine hohe Gasdichtigkeit.<sup>[18]</sup> Um eine ausreichende Leitfähigkeit für den Brennstoffzellenbetrieb zu gewährleisten, wird das basische PBI mit starken Säuren, wie beispielsweise Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Polyvinylphosphonsäure dotiert.<sup>[78, 96]</sup> In PBI-basierten Brennstoffzellen wird als Elektrolyt meist Phosphorsäure eingesetzt, da sie eine hohe Leitfähigkeit und thermische Stabilität besitzt.<sup>[18]</sup> Die Leitfähigkeit der Phosphorsäure wird durch ihren amphoteren Charakter begünstigt.<sup>[97]</sup> Es entsteht ein dynamisches Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, über das die Protonen geleitet werden. Andere Säuren wechselwirken nur mit den Stickstoff-Atomen der Imidazolgruppe, wodurch die Leitfähigkeit eingeschränkt wird.<sup>[18, 91, 98]</sup> Die Imidazolgruppen im Polymerrückgrat binden je zwei Säuremoleküle pro PBI-Einheit (*polymer repeat unit*, PRU).<sup>[99-100]</sup> Neben diesen stärker gebundenen Säuregruppen kann die Membran zusätzliche Säuremoleküle aufnehmen, die eine Leitfähigkeit auch zwischen den Polymerketten ermöglichen.

Diese beiden Wechselwirkungen der Säuremoleküle innerhalb der Membran resultieren in zwei unterschiedlichen Protonenleitfähigkeitsmechanismen, die je nach Dotierungsgrad in unterschiedlicher Ausprägung ablaufen (siehe Abbildung 5). Die direkt an das Polymerrückgrat gebundenen Phosphorsäuremoleküle ermöglichen die Diffusion der Protonen entlang der

Polymerketten.<sup>[77]</sup> Die freie Phosphorsäure begünstigt den sogenannten Grotthuss-Mechanismus zwischen den Polymerketten. Dabei entsteht die Protonenleitung durch die schnelle Umorientierung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den am basischen PBI deprotonierten Phosphationen und den freien Phosphorsäuremolekülen. Es resultiert ein Protonen-*hopping*-Mechanismus.<sup>[77, 101-102]</sup>



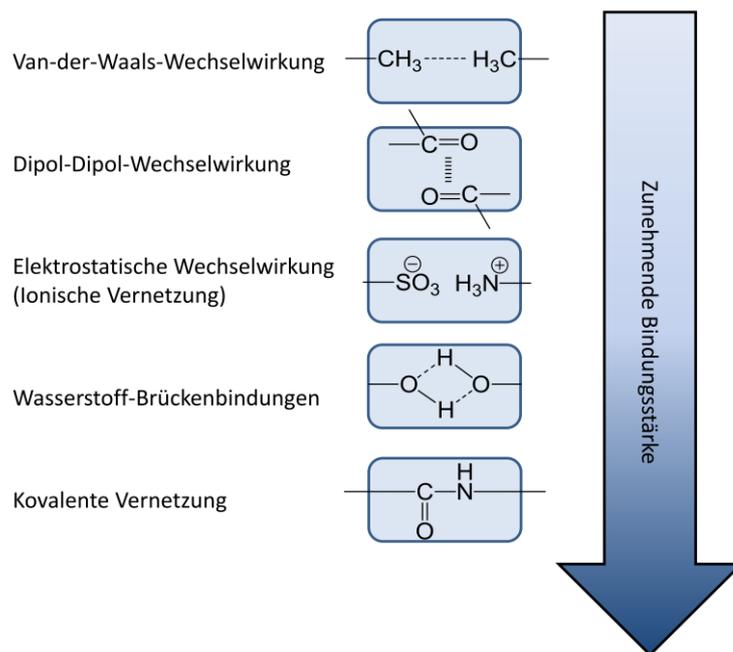
**Abbildung 5:** Schematische Darstellung des Protonentransfers in einer phosphorsäure-dotierten PBI-Membran.<sup>[101]</sup>

Bouchet et al. und He et al. wiesen nach, dass die Leitfähigkeit der PBI-Membranen mit dem Säuregehalt ansteigt.<sup>[69, 103]</sup> Der übliche, in der Literatur berichtete Phosphorsäure-dotierungsgrad der PBI-basierten Membranen für Brennstoffzellenanwendungen beträgt 6 mol/PRU.<sup>[31, 70]</sup> Daraus resultiert bei 150°C eine Leitfähigkeit von 0,06 S cm<sup>-1</sup>.<sup>[22]</sup> Li et al. erreichten durch die Erhöhung des Phosphorsäuregehalts auf 16 mol/PRU eine Leitfähigkeitssteigerung auf 0,1 S cm<sup>-1</sup> bei 160°C. Jedoch führte der hohe Dotierungsgrad zu einer deutlichen Reduzierung der mechanischen Stabilität des Membranmaterials.<sup>[104]</sup>

Zusammenfassend eignet sich PBI durch seine hohe thermische Stabilität, chemische Inertheit und mechanische Stabilität besonders für den Einsatz in HTPEM. Der Einsatz von reinem PBI in Brennstoffzellenmembranen ist jedoch durch die geringen, kommerziell verfügbaren Molmassen, die für hohe Leitfähigkeiten zu geringe Phosphorsäureaufnahme und das ungenügende Phosphorsäurerückhaltevermögen begrenzt.<sup>[31]</sup> Das größte Verbesserungspotential dieses Brennstoffzellensystems liegt daher in einer kombinierten Weiterentwicklung des reinen Polymers und der Entwicklung neuer Membrankonzepte, die eine hohe Leitfähigkeit bei hoher mechanischer Stabilität gewährleisten.

### 3.2.4 Neue Konzepte für Polybenzimidazol-basierte Membranen

Künftige Membranen für HTPEM Brennstoffzellen müssen neben einer verbesserten Protonenleitfähigkeit auch eine hohe Beständigkeit gegenüber chemischen, thermischen und mechanischen Belastungen aufweisen.<sup>[15, 27]</sup> Die Leitfähigkeit von PBI-Membranen kann durch die Erhöhung des Dotierungsgrades verbessert werden. Dabei verschlechtert sich jedoch die mechanische Stabilität der Membranen.<sup>[18]</sup> Zur Verbesserung der Stabilität bei einer vergleichbar hohen Säurebindekapazität bieten sich verschiedene Konzepte an.<sup>[31]</sup> Basierend auf den möglichen Wechselwirkungen zwischen makromolekularen Polymerketten kann eine Vielzahl von unterschiedlich starken Verknüpfungen erhalten werden (siehe Abbildung 6).<sup>[10]</sup> Zur Stabilisierung haben sich neben der ionischen und kovalenten Vernetzung auch die anorganisch-organischen Komposite und die Einlagerung von Substraten als zielführende Konzepte herausgestellt.<sup>[10, 18]</sup>



**Abbildung 6:** Vergleich unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen Polymerketten und deren Bindungsstärken.<sup>[33]</sup>

#### 3.2.4.1 Ionisch vernetzte Membranen

Zur Erhöhung der Protonenleitfähigkeit kann PBI mit sauren Ionomeren wie beispielsweise sulfonierten Polyetherketonen (sPEEK) oder sulfonierten Polysulfonen vermischt werden.<sup>[27, 62, 105-106]</sup> Dabei protonieren die Sulfonat-Gruppen die Imidazol-Ringe unter der Bildung ionischer Bindungen zwischen den beiden Polymeren. Derart ionisch vernetzte Systeme werden auch als Säure-Base-

Blend-Membranen bezeichnet.<sup>[10]</sup> Eine ausführliche Gegenüberstellung der erfolgreichsten Kombinationen zeigt Kerres et al.<sup>[33]</sup> Chemische Bindungen zwischen den Makromolekülen haben den größten Einfluss auf die Polymerstruktur, da sie die Polymerketten fixieren, während physikalische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen durch äußere Einflüsse getrennt werden können.<sup>[10]</sup> Im Gegensatz hierzu besitzen die schwächer verbundenen Materialien ein stärkeres Quellverhalten. Aus diesem Grund zeigen die Membranen aus einer Kombination von ionischer und kovalenter Vernetzung bessere Eigenschaften als rein ionisch vernetzte Membranen.<sup>[33]</sup> Da im Rahmen dieser Arbeit nur Membrankonzepte untersucht werden sollen, die auf PBI als alleinigem Polymer basieren, wird das Konzept der ionischen Vernetzung im Folgenden nicht weiter behandelt.

#### 3.2.4.2 Kovalent vernetzte Membranen

Durch kovalente Vernetzung der PBI-Ketten können deutlich höhere Stabilitäten als bei Membranen aus reinem PBI erhalten werden. Die erste literaturbekannte Vernetzung an PBI beschrieben Davis und Thomas 1977 durch den Einsatz einer multifunktionalen organischen Säure sowie deren Halogenid.<sup>[107]</sup> Die erhaltenen Membranen waren mechanisch stabiler als das Ausgangspolymer und zudem unlöslich in DMAc. Durch diese Eigenschaften zeichnete sich das Material für Anwendungen wie semipermeable Membranen aus.<sup>[10]</sup> Für Brennstoffzellenanwendungen wurde von Li et al. zunächst Dibrom-*p*-xylol als Vernetzer in PBI Membranen eingesetzt.<sup>[108]</sup> Die verbesserte mechanische Stabilität ermöglichte deutlich höhere Dotierungsgrade mit Phosphorsäure und somit eine Verdopplung der Leitfähigkeit. Durch die Vernetzungsreaktion werden amidartige Verbindungen mit den Imidazolgruppen des PBIs ausgebildet. Es wurden bereits Verbindungen mit organischen Disäure-,<sup>[107]</sup> Dihalid-,<sup>[106, 108-111]</sup> Diisocyanat-<sup>[112-113]</sup> und Diepoxid-Endgruppen<sup>[34-36]</sup> zur Vernetzung des PBIs eingesetzt.

Luo et al. ermöglichten durch die Funktionalisierung des PBIs mit Vinylbenzyl-Gruppen die Vernetzung des Polymers mit  $\alpha,\alpha'$ -Difurfuryloxy-*p*-xylol über eine Diels-Alder-Reaktion.<sup>[114]</sup> Kürzlich wurde durch die Vernetzung mit Diisocyanat-Verbindungen an Hydroxyl-funktionalisiertem PBI eine deutliche Verbesserung der chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität erreicht.<sup>[80]</sup> Eine Funktionalisierung des Grundpolymers, sowie die Erzeugung verzweigt-vernetzter Polymerketten über *m*-PBI-analoge Verbindungen wie bei Kim et al. erfordert jedoch eine aufwändige und dadurch teure Synthese neuer Additive.<sup>[115]</sup> Da nicht nur die Effizienz, sondern auch die Kosten der HTPEM bis heute eine Herausforderung darstellen, konzentrieren sich die Entwicklungen in dieser Arbeit auf kommerziell verfügbare und kostengünstige Ausgangsstoffe.

Aufgrund ihrer guten chemischen und thermischen Stabilität werden für die Herstellung von Brennstoffzellenmembranen verstärkt Diepoxide zur direkten kovalenten Vernetzung mit den

Imidazolgruppen des kommerziell verfügbaren PBIs eingesetzt.<sup>[116]</sup> Beispielsweise beobachteten Wang et al. bei der Vernetzung des PBIs mit 1,3-Di(2,3-epoxypropoxy)-2,2-dimethylpropan eine bessere mechanische und chemische Stabilität, sowie eine höhere Leitfähigkeit bei höheren Dotierungsgraden.<sup>[36]</sup> Bis *dato* berichteten nur wenige Veröffentlichungen über Lebensdauerergebnisse der Epoxid-vernetzten Membranen im Brennstoffzellenbetrieb. Lin et al. belegten eine höhere Leistung einer Bisphenol-A-diglycidylether (Epon-828) vernetzten HTPEM im Vergleich zur reinen PBI-Membran über 600 h Dauerbetrieb in Wasserstoff.<sup>[37]</sup> Aufgrund der guten mechanischen Stabilität der kovalent-vernetzten Membran konnte diese in deutlich geringeren Dicken hergestellt werden. Es resultierte ein geringerer Elektrolytwiderstand, der zu einer höheren Leistung der Zellen führte. Um die Lebensdauer und Degradationsphänomene dieses Systems einschätzen zu können, sind jedoch bis zum Einsetzen der Degradation längere Messungen im Reformat erforderlich.

#### 3.2.4.3 Organisch-anorganische Kompositmembranen

Über die Inkorporation von anorganischen Füllstoffen in die Polymermatrix werden organisch-anorganische Kompositmembranen erhalten.<sup>[94, 117-119]</sup> Sie unterscheiden sich von den üblichen Blend-Materialien durch die Ausbildung von anorganischen Domänen im Nanometer-Bereich. Je kleiner die eingebrachten Partikel sind, desto stärkere Oberflächenwechselwirkungen bilden sie mit dem Polymer aus und desto stärker können sie dessen Eigenschaften beeinflussen.<sup>[10]</sup> Bei Zugabe von hygroskopischen Verbindungen wie SiO<sub>2</sub> wurde beispielsweise eine Verbesserung des Rückhaltevermögens für Flüssigkeiten und eine Härtung des Materials beobachtet.<sup>[18, 41]</sup> Wenn es sich bei dem anorganischen Füllstoff um einen festen Protonenleiter wie Zirkoniumphosphat oder Heteropolysäuren handelte, konnte zusätzlich eine Verbesserung der Leitfähigkeit beobachtet werden.<sup>[120-121]</sup> Einige anorganische Komponenten begünstigten auch die thermische Stabilität und Gasdichtigkeit der Membran.<sup>[18, 122-123]</sup> Ursprünglich wurden die Kompositmembranen hauptsächlich für LTPEM-FC und DMFC entwickelt.<sup>[40, 124-131]</sup> Unter der Vielzahl an untersuchten anorganischen Füllstoffen wie Heteropolysäuren,<sup>[132-133]</sup> Titan- und Zirkoniumdioxid<sup>[134]</sup> zeichneten sich vor allem die Silikat-Nanopartikel<sup>[131, 134]</sup> aufgrund ihrer hohen mechanischen und thermischen Stabilität und einer einfachen Oberflächenmodifizierbarkeit aus. Parallel wurden verschiedene anorganische Partikel in PBI-Matrizen eingearbeitet. Häufig wurde dabei nach wie vor Wasser als Elektrolyt eingesetzt.<sup>[39, 123, 134-136]</sup> In einzelnen Arbeiten wurden Silikat-Partikel verstärkte phosphorsäure-dotierte PBI-Membranen für HTPEM-FC untersucht.<sup>[40, 137-139]</sup>

Zur der Herstellung der organisch-anorganischen Kompositmembranen werden die beiden Verfahren der Zugabe sphärischer Partikel und der *in-situ* Erzeugung von Nanopartikeln in der Gießlösung

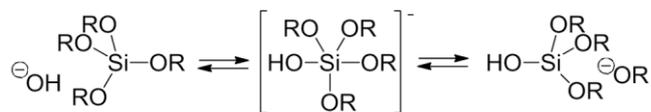
eingesetzt.<sup>[125-126]</sup> Bei der direkten Einlagerung von porösen Siliciumdioxid-Nanopartikeln in eine PBI-basierte Membran werden die Silikatpartikel in der Gießlösung homogenisiert und anschließend gezogen.<sup>[140]</sup> Dabei tendieren die Silikatpartikel im Nanobereich vor allem bei hohen Partikelkonzentrationen zur Agglomeration.<sup>[10]</sup> Zur Erreichung einer homogenen Verteilung der Silikat-Nanopartikel in der Polymermatrix hat sich die Methode der *in-situ* Herstellung als am geeignetsten herausgestellt.<sup>[38]</sup> Beispielsweise erzeugten Chuang et al. die Silika-Nanopartikel *in-situ* aus dem Ausgangsstoff Tetraethoxysilan (TEOS) über ein Sol-Gel-Verfahren.<sup>[41]</sup> Zur Anbindung der Partikel an fluoriertes PBI wurde (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan eingesetzt. Die erhaltene Membran wies nicht nur verbesserte mechanische Eigenschaften auf, sondern zeigte auch eine geringere Durchlässigkeit für Methanol. Um die Eigenschaften der Kompositmembranen genau steuern zu können, eröffnet der Herstellungsprozess über eine *in-situ* Sol-Gel-Reaktion deutlich mehr Möglichkeiten. Für den anorganischen Anteil gibt es keine Limitierung der Zugabemenge, außer der Löslichkeit der Vorstufe im eingesetzten Polymer-Lösemittelsystem und der Versprödung der Membran bei zu hohen Silikat-Gehalten.<sup>[125]</sup>

Die chemische und morphologische Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel lässt sich sehr fein durch die Wahl der Additive und deren Gehalte, sowie der Reaktionsbedingungen steuern.<sup>[41, 125, 131]</sup> Allerdings ist die genaue Einstellung der Partikelgrößen, -form und -verteilung bis *dato* noch nicht ausreichend verstanden und muss daher für jedes Membransystem zunächst neu entwickelt werden.<sup>[141]</sup>

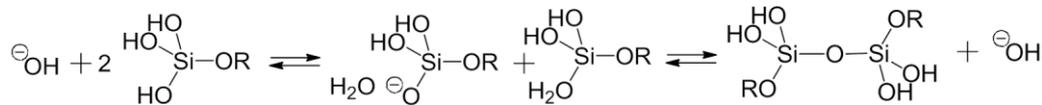
Generell handelt es sich bei dem Sol-Gel-Prozess um eine Kombination von Hydrolyse und Kondensationsreaktionen.<sup>[142]</sup> Die dafür eingesetzten Ethoxysilane sind hydrolyseempfindlich und bilden bereits mit Spuren von Wasser Silane.<sup>[143]</sup> Diese reagieren analog zu den in Abbildung 7 dargestellten Gleichungen säure- oder basenkatalysiert zu Silikatpartikeln.

### 3. Grundlagen

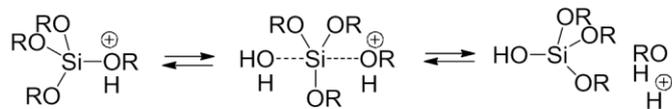
Basenkatalysierte Hydrolyse:



Basenkatalysierte Kondensation:



Säurekatalysierte Hydrolyse:



Säurekatalysierte Kondensation:

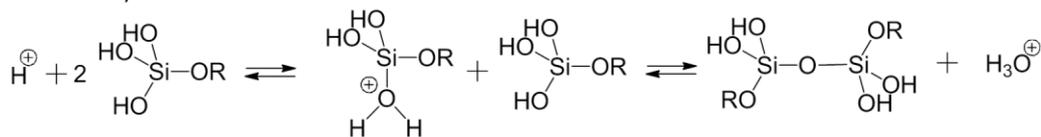


Abbildung 7: Reaktionsgleichungen der säure- und basenkatalysierten Sol-Gelreaktion. <sup>[142]</sup>

Durch die unterschiedliche Kinetik der Kondensations- und Hydrolysereaktionen wird der Polymeraufbau beeinflusst.<sup>[142]</sup> Während sich säurekatalysiert vor allem Silikatketten bilden, entstehen im Basischen durch die schnellere Hydrolysereaktion bevorzugt hochverzweigte Strukturen.<sup>[142, 144]</sup> Da neben dem Katalysator auch jedes weitere Additiv zum *pH*-Wert der Lösung beiträgt und sterische Hinderungen die Reaktionskinetik beeinflussen, müssen die gewünschten Partikeleigenschaften experimentell eingestellt werden.<sup>[145]</sup>

Das Konzept der organisch-anorganischen Kompositmembranen adressiert durch die Einlagerung anorganischer Partikel die Schwachstellen der PBI-basierten HTPEM über eine verbesserte mechanische Stabilität im dotierten Zustand und einen geringeren Phosphorsäureaustrag im Betrieb.<sup>[38]</sup> Eine Verbesserung der mechanischen Stabilität konnte mehrfach nachgewiesen werden, durch den Eintrag von Silikatpartikeln ist die Protonenleitfähigkeit dieser Membranen aber oftmals noch zu gering.<sup>[38]</sup>

#### 3.2.4.4 Substrat-verstärkte Membranen

Neben den bereits beschriebenen, vielseitigen chemischen Verstärkungen gewinnt vor allem die Verstärkung von Brennstoffzellenmembranen durch Einlagerung von Substraten immer mehr an Bedeutung.<sup>[94, 146]</sup> Bereits in den frühen 1980er Jahren wurden Substrat-verstärkte Membranen für die Gasseparation und Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt.<sup>[147-148]</sup> Vor allem die Verstärkung mit Poly-

(tetrafluoroethylen)(PTFE)-Gewebe wurde aufgrund der hohen mechanischen und chemischen Stabilität und den daraus resultierenden, hohen Lebensdauern untersucht.<sup>[148]</sup> Für Brennstoffzellenanwendungen haben diese Materialien aufgrund ihrer Dicke von 200-300 µm eine zu geringe Leistung. Für den Einsatz in LTPEM-FC wurde 1995 erstmals die mit einer porösen, expandierten PTFE-Matrix verstärkte Membran Gore-Select® eingesetzt. Die Membran aus perfluoriertem Polymer erreicht Dicken von nur 20-40 µm und wird aufgrund ihrer guten mechanischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften bis heute in Brennstoffzellen verwendet.<sup>[146, 148]</sup> Die Entwicklung Substrat-verstärkter Membranen erfolgte in den letzten Jahren verstärkt im Niedertemperaturbereich durch die Einlagerung von porösen Matrizen aus PTFE,<sup>[149-156]</sup> Polypropylen,<sup>[157]</sup> Polyethylen<sup>[157]</sup> und Polyimid,<sup>[158-159]</sup> Vliesstoffen aus Polyimid,<sup>[160-161]</sup> Polyphenylsulfon<sup>[162]</sup> und anorganischen Fasern<sup>[163-164]</sup> sowie Geweben aus PTFE<sup>[20, 42-44]</sup> in verschiedenen Polymeren.<sup>[161]</sup> Die Substrat-Verstärkungen verbesserten die Dimensionsstabilität und mechanischen Eigenschaften der Membranen. Da die Leitfähigkeit jedoch nur über den Elektrolyten in den Poren erfolgen kann, wurden geringere Leitfähigkeiten der verstärkten Membranen berichtet.<sup>[43, 156, 161, 165]</sup>

Im Hochtemperaturbereich wird zur Verstärkung des Polymers PBI vor allem poröses PTFE eingesetzt.<sup>[166]</sup> Dieses hat den Nachteil einer sehr aufwändigen, mehrstufigen Vorbehandlung des Substrates und komplizierten Membranherstellung. Um alle Poren des vorbehandelten PTFEs mit PBI Lösung zu durchdringen, sind bis zu 5 Gießungsschritte erforderlich. Dadurch ist eine maschinelle Herstellung nur mit großem Aufwand zu realisieren. Die über das Elektrostatikspinnverfahren hergestellten Vliesstoffe aus Materialien, die sich für den Brennstoffzellenbetrieb eignen, sind aktuell nur in sehr geringen Mengen verfügbar. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Entwicklung von großtechnisch herstellbaren Membranen liegt, werden sie daher im Folgenden nicht weiter untersucht. Die Einlagerung von Geweben aus PTFE wird von BASF in Kombination mit einer über den PPA-Lösemittelprozess hergestellten PBI-Membran eingesetzt.<sup>[167]</sup>

Interessant für die weitere Forschung in diesem Feld sind vor allem Substrate wie Polyetheretherketon (PEEK) oder Polyethylenterephthalat (PET), die bisher in der Literatur als Substrate wenig Aufmerksamkeit erhalten haben aber als Gewebe bereits in adäquaten Dicken kommerziell verfügbar sind.<sup>[168]</sup> PEEK wurde aufgrund seiner guten chemischen, mechanischen und thermischen Stabilitäten in sulfonierter Form bereits in PEM-FC Anwendungen untersucht.<sup>[169-172]</sup> Als Substratverstärkung in Gewebeform wird es häufig für Filtationsverfahren oder bei medizinischen Anwendungen eingesetzt.<sup>[173]</sup> Die Anwendungen für PET liegen vor allem in Bereichen, in denen eine hohe Formstabilität unter mechanischer Belastung über die Zeit erforderlich ist.<sup>[169]</sup>

### 3.3 Degradationsmechanismen an Polymerelektrolytmembranen

Zur gezielten Verbesserung der Lebensdauer in den beschriebenen Membransystemen, ist die Untersuchung der im Betrieb auftretenden, MEA-spezifischen Degradationsmechanismen von großer Bedeutung.<sup>[15, 30-31, 46]</sup> In den letzten Jahren wurde die Degradation der verwandten Brennstoffzellentypen LTPEM-FC und PAFC in einer Vielzahl von Veröffentlichungen thematisiert.<sup>[15, 82, 88, 174-177]</sup> Auch im Bereich der HTPEM-FC tritt die Degradationsanalyse verstärkt in den Fokus der Wissenschaft.<sup>[25, 28, 31, 45, 92, 105, 178-181]</sup> Durch die komplexen Kreuzeinflüsse der verwendeten MEA-Komponenten untereinander ist eine umfassende Aufklärung der Lebensdauer-limitierenden Hauptdegradationsmechanismen der HTPEM-FC bis heute eine Herausforderung.<sup>[45]</sup> Neben den Wechselwirkungen zwischen den Membran- und Elektrodenmaterialien beeinflussen auch äußere Faktoren wie das Zelldesign oder die Betriebsbedingungen die Lebensdauer der MEAs.<sup>[31]</sup> In den folgenden Kapiteln wird daher, neben einem Überblick der literaturbekannten Degradationsmechanismen an Membran und Elektrode, auch der Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Alterung der Komponenten diskutiert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der von der Membran beeinflussten Degradation der MEA bei unveränderten Elektroden und Betriebsbedingungen.

#### 3.3.1 Degradationsphänomene an Membran und Polymer

Die Membrandegradation teilt sich in drei Hauptdegradationsklassen auf. Neben der mechanischen Degradation unter punktueller und flächiger Kompression und der chemischen Alterung der Einzelkomponenten tritt zudem eine Wanderung des Elektrolyten auf. Die thermische Degradation wird im Folgenden nicht separat behandelt, da die Temperaturbeständigkeit bis 200°C bereits bei der Materialauswahl berücksichtigt werden muss. Die im Betrieb auftretende thermische Degradation wirkt sich vor allem beschleunigend auf die anderen Degradationseffekte aus.<sup>[182-183]</sup> Die Mechanismen der mechanischen und chemischen Degradation sind in Tabelle 2 zusammengefasst und werden im Nachfolgenden detailliert beschrieben.

### 3. Grundlagen

**Tabelle 2:** Übersicht der mechanischen und chemischen Degradationsmechanismen an der Membran. <sup>[31, 46, 82, 88]</sup>

	Art des Mechanismus	Mikroskopische Ursache	Makroskopischer Effekt
Mechanische Degradation	Flächiges Membrankriechen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deformation der Membran unter Kompression führt zur Abnahme des Elektrolytwiderstands</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flächige Gasdurchlässigkeit</li> <li>• Elektrische Kurzschlüsse</li> </ul>
	Lokale Ausdünnung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Punktuelle Materialbeanspruchung bildet Löcher in der aktiven Fläche</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrische Kurzschlüsse</li> <li>• Gasleckagen</li> </ul>
	Mikrorissbildung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ungleichmäßige Membranquellung an Materialgrenzflächen führt zur Rissbildung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gasleckagen</li> </ul>
Chemische Degradation	Zersetzung des PBI	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Radikalische Zersetzung der Polymerketten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verlust der Stabilität</li> <li>• Ausdünnung der Membran</li> </ul>
	Zersetzung der Additive	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verlust der stabilisierenden Effekte der Additive</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verlust der Stabilität</li> <li>• Ausdünnung der Membran</li> </ul>
	Phosphorsäure-Austrag	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verlust von Phosphorsäure bei Austrag aus der MEA</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verlust der Leitfähigkeit</li> <li>• Delamination von Membran und Elektrode</li> </ul>
	Phosphorsäure-Umverteilung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phosphorsäure wandert zwischen Membran und Elektrodenschicht</li> <li>• Verringerung der Dreiphasengrenzfläche</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Massentransportlimitierung an der Kathode</li> <li>• Reduzierte Leistung der Membran und Elektrode</li> </ul>

#### 3.3.1.1 Mechanische Degradation

Die mechanische Belastung im Betrieb führt über die Ausbildung von elektrischen Kurzschlüssen und Erhöhung der Wasserstoffdurchlässigkeit zur beschleunigten Degradation der Einzelkomponenten und anschließendem Versagen der MEA. Dabei sind je nach Membranmaterial die drei Mechanismen des flächigen Membrankriechens, der lokalen Ausdünnung und der meist an den Rändern der MEA auftretenden Mikrorissbildung unterschiedlich stark ausgeprägt.

Die MEA wird in der Brennstoffzelle zwischen den Bipolarplatten einem starken Kompressionsdruck ausgesetzt. Unter dieser konstanten Beanspruchung erfolgt eine zeitabhängige Deformation der Membran über die komplette Fläche. Diese wird als Membrankriechen bezeichnet.<sup>[15, 177]</sup> Die Membran kriecht in den ersten Minuten des Brennstoffzellenbetriebs am stärksten. Besonders hohe Temperatur und Feuchtegehalte beschleunigen die Kriechrate. Mit längerer Laufzeit wird das Kriechverhalten geringer.<sup>[15]</sup> Oft führt dieser Mechanismus nicht direkt zum Versagen des Materials, sondern macht die Membran nur empfindlicher für andere Degradationsmechanismen, die dann in

Kombination zur Lochbildung und zu Kurzschlüssen führen.<sup>[88]</sup> Oft wird dieser Effekt von einem flächigen Gasdurchtritt und einer Abnahme des Elektrolytwiderstandes begleitet.<sup>[31, 88, 179-180]</sup>

Punktuelle Materialbeanspruchung wird in Bereichen mit inhomogener Dicke oder Kompression beobachtet.<sup>[184]</sup> Als Folge kommt es zur lokalen Ausdünnung der Membran, die zur Lochbildung innerhalb der aktiven Fläche führt. Vor allem im Bereich des Gaszustroms kommt es vermehrt zur Bildung von elektrischen und Gaskurzschlüssen.<sup>[180]</sup> Bei punktueller mechanischer Belastung, wie sie entlang der Bipolarplattenstege auftritt, dünnt die Membran stärker aus, als im Rest der aktiven Fläche.<sup>[15]</sup>

Auch die Bildung von Mikrorissen wird üblicherweise in den Bereichen von punktueller Belastung, wie beispielsweise an den Kanten der Bipolarplattenkanäle, beobachtet. Durch das Einklemmen der Membran zwischen den Stegen wird das Material gespannt. Dabei treten unterschiedliche Druck- und Zugspannungen in verschiedenen Membransegmenten auf, die zur Bildung feiner Risse führen.<sup>[15]</sup> Besonders häufig treten Mikrorisse im Randbereich zwischen aktiver und inaktiver Membranfläche oder an der Grenzfläche zur Randverstärkung auf.<sup>[185]</sup> Aber auch die ungleichmäßige Quellung an Membranfehlstellen oder im Randbereich zur nicht aktiven Fläche kann die Rissbildung auslösen.<sup>[15]</sup> Zunächst bilden sich kleine Rissstellen, die sich im Betrieb schnell vergrößern und zum Versagen der Membran führen.<sup>[15, 186]</sup>

#### **3.3.1.2 Chemische Degradation**

Die chemische Beanspruchung der MEA durch die heiße Phosphorsäure und das unterschiedliche elektrochemische Potential im Betrieb beschleunigen die Degradation bis zum Versagen der MEA durch die Bildung von elektrischen und Gas-Kurzschlüssen. Dabei ist der Hauptmechanismus, die chemische Zersetzung des Polymers und der Inhaltsstoffe, je nach Beständigkeit der eingesetzten Materialien unterschiedlich stark ausgeprägt.

Chemische Umlagerungsphänomene der Phosphorsäure zwischen Membran und Elektrode im Betrieb führen über den Verlust der Leitfähigkeit (bei Phosphorsäureaustrag aus der Membran) und die Massentransportlimitierung an der Kathode (bei Phosphorsäureflutung der Kathode) zu starken Leistungseinbußen und schließlich zum Versagen der MEA. Dabei treten vor allem die beiden Mechanismen des Phosphorsäureaustrags und der -umverteilung auf.

Die chemische Zersetzung des PBI kann ähnlich wie die des Nafions durch Radikale oxidativ induziert werden.<sup>[15, 187]</sup> Wasserstoffperoxid entsteht sowohl an der Kathode, als auch aus den

Sauerstoffmolekülen, die von der Kathode zur Anode durch die Membran diffundieren und dort am Platinkatalysator zum Peroxid reagieren.<sup>[42, 188]</sup> In der stark oxidativen Umgebung entstehen an den Eisen- oder Kupferverunreinigungen der Bipolarplatten Hydroxyl- und Hydroperoxylradikale.<sup>[15]</sup> Die radikalische Zersetzung des PBIs erfolgt in der Mitte der Polymerketten unter der Bildung von aktivierten Endgruppen, an denen die Molmasse des Polymer durch Endgruppenoxidation weiter reduziert wird.<sup>[25, 92, 105]</sup> Der Reaktionsmechanismus wurde durch Liao et al. ausführlich beschrieben.<sup>[92]</sup> Für die Bestimmung der chemischen Degradation von LTPEM wird üblicherweise der Fenton-Test eingesetzt, bei dem die Radikale *in-situ* erzeugt werden und der Massenverlust des Materials unter diesen Bedingungen erfasst wird.<sup>[92]</sup> Da Phosphorsäure Radikalfänger-Eigenschaften besitzt, ist diese Methode für die Untersuchungen an Phosphorsäure-dotierten PBI-basierten Membranen nur bedingt geeignet.<sup>[189]</sup>

Auch die chemische Zersetzung der in den Membranen enthaltenen Additive spielt im Brennstoffzellenbetrieb eine wichtige Rolle. Deren Langzeitstabilität in heißer Phosphorsäure ist aufgrund ihrer chemischen Struktur häufig geringer als die des PBI. Werden beispielsweise Vernetzungsstellen aufgebrochen oder zersetzt sich der Vernetzer komplett, verliert die Membran ihre spezifischen Eigenschaften. Die weitere Degradation wird beschleunigt, da der positive Effekt des Additivs unwirksam gemacht wird. Somit ist häufig die Stabilität der eingesetzten Additive von genauso großer Bedeutung wie die des eingesetzten Polymers. Auch verstärkte Membranen verlieren ihre stabilisierenden Fähigkeiten, wenn die eingelagerten Substrate und Partikel unter Betriebsbedingungen keine ausreichende Stabilität besitzen. Da deren Datenblätter nur eine kurzzeitige Stabilität unter Temperatur in Phosphorsäure belegen und dabei das elektrochemische Potential nicht berücksichtigt wird, können nur reale Betriebsbedingungen in der Brennstoffzelle mit anschließender *post-mortem* Analyse einen Aufschluss über die Degradationseigenschaften geben.

Auch wenn der Phosphorsäureverlust im Betrieb der HTPEM-FC keine so große Rolle wie bei der PAFC spielt, handelt es sich doch um einen häufig beobachteten und diskutierten Degradationsmechanismus.<sup>[25, 88, 182-183, 190-192]</sup> Neben der Verringerung der Elektrolytleitfähigkeit ändern sich durch den Phosphorsäureaustrag auch die mechanischen Eigenschaften des Materials, was in der Folge zur Delamination von Membran und Elektrode führen kann.<sup>[15, 81, 193]</sup>

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Umverteilung der eingebrachten Phosphorsäure innerhalb der MEA.<sup>[88, 178, 183, 191, 194]</sup> Im Betrieb verteilen sich die Säuremoleküle über Diffusions- und Kapillarmechanismen über die gesamte MEA. Vor allem die im Überschuss zugegebenen

Säuremoleküle fluten die Kathode und verringern dabei die Dreiphasengrenzfläche. In der Folge reduziert sich die Leistung der MEA.<sup>[191]</sup> Wenn die Säure bis in die Kanäle der GDL gelangt, limitiert die dabei entstehende Gasunterversorgung den Massentransport.<sup>[29, 88, 180]</sup> Der Mechanismus tritt bei hohen Betriebstemperaturen aufgrund der erhöhten Diffusionskinetik verstärkt auf. Auch höhere Säurekonzentrationen bewirken eine beschleunigte Phosphorsäurevergiftung an der Kathode.<sup>[180, 182, 195]</sup> Da das Übermaß an Säure in der Elektrodenschicht mobil ist, kann der Massentransport durch mechanisches Auspressen verbessert werden.<sup>[191]</sup>

Die beschriebenen Mechanismen zeigen, dass meist auch die Elektroden von den Degradationseffekten der Membran beeinflusst werden. Im folgenden Abschnitt werden die spezifischen Alterungsphänomene der Elektroden- und Gasdiffusionsschicht beschrieben.

#### 3.3.2 Degradationsphänomene in der Elektroden- und Gasdiffusionsschicht

Elektrochemische Umlagerungs- oder Zersetzungsmechanismen bewirken die Degradation in der GDE.<sup>[196]</sup> Dabei sind vier Hauptmechanismen in der Literatur beschrieben. Die Agglomeration und Auflösung der Platinpartikel, die Kohlenstoffmonoxid-Vergiftung des Katalysators durch das Reformatgas und die Korrosion des Kohlenstoffträgers führen zu einer Ausdünnung der Elektrodenschicht und Abnahme der Katalysatoraktivität bis zum kompletten Leistungsverlust der MEA. Die verschiedenen Mechanismen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Übersicht der Degradationsmechanismen an der Elektroden- und Gasdiffusionsschicht.<sup>[88, 176, 180]</sup>

	Art des Mechanismus	Mikroskopische Ursache	Makroskopischer Effekt
GDE-Degradation	Agglomeration der Platinpartikel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Partikelwachstum durch Zusammenlagerung der Partikel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abnahme Katalysatoraktivität</li> </ul>
	Auflösung der Platinpartikel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausbildung eines Platinbands in der Membran</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Katalytische Begünstigung der Membrandegradation</li> <li>• Abnahme Katalysatoraktivität</li> </ul>
	CO-Vergiftung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CO lagert sich auf dem Katalysator ab</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abnahme der Katalysatoraktivität</li> </ul>
	Korrosion des Kohlenstoffträgers	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zersetzung des Binders PTFE ändert Hydrophobizität</li> <li>• Elektrochemische Kohlenstoff-Oxidation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Störung des Wasser- und Säuremanagements</li> <li>• Reduzierte Katalysatorleistung</li> </ul>

Die Aktivität des Katalysators wird bestimmt durch die Verteilung und Größe der Platinpartikel. Unter Einfluss der elektrochemischen Potentiale und Temperatur im Betrieb lösen sich die kleineren Partikel auf, die Atome wandern über die Oberfläche des Substrates und lagern sich über

Ostwaldreifung schließlich an größeren Partikeln an. Das Wachstum durch Zusammenlagerung der Platinpartikel wird als Platinagglomeration bezeichnet.<sup>[88, 176, 181-182]</sup> Teils wird eine Verdoppelung der Partikelgröße beobachtet.<sup>[180]</sup> Über den gleichen Mechanismus wird das Platin in die Membran ausgewaschen.<sup>[15, 88]</sup> Es bildet sich im Bereich der Potentialumkehr von der Anoden- auf die Kathodenseite das sogenannte Platinband, das die Membrandegradation katalytisch begünstigt. Unter den trockeneren Bedingungen in der HTPEM ist dieser Mechanismus deutlich reduziert.<sup>[15]</sup>

Der Kohlenstoffträger neigt besonders bei längeren Laufzeiten zur Korrosion.<sup>[15, 25]</sup> Durch die Oxidation des Kohlenstoffs verliert der Träger seine hohe Oberfläche und damit sinkt die Aktivität der Platinpartikel.<sup>[197]</sup> Der Binder PTFE zersetzt sich unter Brennstoffzellenbedingungen und die daraus resultierende Änderung der hydrophoben Eigenschaften stört das Wasser- und Säuremanagement der MEA.<sup>[176]</sup> Vor allem die Herstellung des Kohlenstoffträgers hat daher einen großen Einfluss auf dessen Beständigkeit in der Brennstoffzelle.<sup>[25]</sup>

Ein sehr relevanter Degradationsmechanismus im Bereich der LTPEM ist die Vergiftung des Katalysators durch Kohlenstoffmonoxid. Dieser Mechanismus tritt aufgrund der höheren Betriebstemperatur in der HTPEM zu einem deutlich geringeren Anteil auf.<sup>[23]</sup>

#### **3.3.3 Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Degradation**

Die beschriebenen Mechanismen treten vor allem in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und der Betriebsdauer in sehr unterschiedlich starker Form auf. Einflussfaktoren sind Verunreinigungen wie CO, H<sub>2</sub>S oder NH<sub>3</sub> in den Reaktantgasen,<sup>[31]</sup> Temperatur,<sup>[182]</sup> Stromdichte und Spannung<sup>[46, 192]</sup> bei denen die MEAs betrieben werden.<sup>[15, 24, 31, 182-183, 195]</sup> Vor allem die Art des zyklierenden Betriebs bewirkt im Gegensatz zum konstanten Dauerbetrieb eine starke Verringerung der Lebensdauer der Zellen.<sup>[15, 192, 197]</sup> Beispielsweise führen zu rasche Aufheiz- und Abkühlvorgänge dabei aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten zu Spannungen im Material und zur Delamination von Membran und Elektrode.<sup>[192-193]</sup>

Aufgrund dieses enormen Einflusses der Betriebsbedingungen muss bei Materialvergleichen auf die Vergleichbarkeit der Testbedingungen geachtet werden. Auch die Geometrie des Testaufbaus wie das Strömungsfeld und die Kompression in Stack und Einzelzelle sind von entscheidender Bedeutung für die Vergleichbarkeit der gemessenen Daten.<sup>[46]</sup> Daher wurden alle *in-situ* Vergleiche dieser Arbeit bei gleichen Betriebsbedingungen und Testaufbauten durchgeführt.

## **4 Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden**

### **4.1 Membranherstellung**

#### **4.1.1 Stammlösungsherstellung**

Für alle Membranherstellungen wurde zunächst eine Stammlösung hergestellt. Dafür wurde PBI 3 h bei 200°C und unter Druck in DMAc (Merck) gelöst. Die dabei erhaltene viskose Lösung wurde über einen 20 µm Filter filtriert und in einen Glas Reaktor gegeben.

#### **4.1.2 Kovalent vernetzte Membranen**

Zur Stammlösung wurde zunächst eine Lösung von Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (DEHPA, Sigma Aldrich) in DMAc tropfenweise unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe von in DMAc gelöstem Bisphenol-A-propoxylat-diglycidylether (BPADGE, Sigma Aldrich) wurde die viskose Lösung über einen 20 µm Filter filtriert und vor der Gießung auf der Trägerfolie entgast. Nach dem ersten Trocknungsschritt bei 70°C wurde die selbsttragende Membran vom Träger abgelöst und bei 250°C nachgetrocknet.

#### **4.1.3 Organisch-anorganische Kompositmembranen**

Zur Stammlösung wurde ein Gemisch einer Siliciumdioxidvorstufe Tetraethoxysilan (TEOS, Alpha Aesar) und des anorganisch-organischen Vernetzers (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan (GPTMS, Alpha Aesar) in DMAc tropfenweise unter Rühren zu der PBI Lösung zugegeben. Als Katalysator wurde anschließend in Wasser gelöstes Kaliumhydroxid eingesetzt. Nach der Zugabe von Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (DEHPA, Sigma Aldrich) in DMAc wurde die Gießlösung über einen 20 µm Filter filtriert. Vor der Gießung auf der Trägerfolie wurde die Lösung im Vakuum entgast. Nach dem ersten Trocknungsschritt bei 50°C wurde die selbsttragende Membran vom Träger abgelöst und bei 275°C nachgetrocknet.

#### **4.1.4 Gewebeverstärkte Membranen**

Die Herstellung der gewebeverstärkten Membranen erfolgte analog zur Synthese der organisch vernetzten Membran. Vor der Gießung wurde die Trägerfolie mit verschiedenen Geweben bespannt

und die Gießlösung über das Gewebe gerakelt. Die Abdampfschritte erfolgten analog zu der Membranherstellung ohne Gewebe.

## 4.2 Methoden zur Polymercharakterisierung

### 4.2.1 Kapillarviskosimetrie

Die Viskosität unterschiedlicher PBI-Lösungen wird durch Kapillarviskosimetrie bestimmt. Die Stammlösungviskosität hängt von Größe und Form der PBI-Moleküle, aber auch von den verschiedenen Wechselwirkungen mit dem Lösemittel ab. Je höher die Molmasse des Polymers ist, desto viskoser wird seine Lösung. Aus der Viskosität wird bei konstanter Temperatur und Konzentration der gemessenen Lösung nach Mark-Houwink-Sakurada die Molmasse des PBIs errechnet.<sup>[198-199]</sup> Polymere liegen im Regelfall als ein Gemisch verschiedener Kettenlängen vor.<sup>[198]</sup> Mittels Kapillarviskosimetrie kann zwar die durchschnittliche molekulare Masse, aber nicht deren Verteilung bestimmt werden. Das zugrundeliegende Messprinzip ist der Fluss einer Flüssigkeit durch eine dünne Kapillare definierten Durchmessers. Die in der Kapillare anliegenden Flüssigkeitsschichten bleiben durch Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeitsmolekülen und Wandmaterial haften und damit unbewegt. Je weiter sich das Flüssigkeitsmolekül in der Mitte der Kapillare befindet, desto schneller bewegt es sich. Durch die Geschwindigkeitsunterschiede entstehen zwischen benachbarten Flüssigkeitsschichten Reibungskräfte, die abhängig von der Beschaffenheit der Lösung sind. Die Ursache für diese Erscheinung wird als innere Reibung oder dynamische Viskosität bezeichnet. Ein festgelegtes Flüssigkeitsvolumen  $V$  läuft bei einer gleich bleibendem Druckdifferenz  $\Delta p$  durch eine Kapillare der Länge  $l$  und des Radius  $r$ . Die kinematische Viskosität  $\nu$  kann aus der Durchflusszeit  $t$  in Sekunden und der Kapillarkonstante  $K$  ermittelt werden. Um den geschwindigkeitsabhängigen Einfluss der Kapillare zu berücksichtigen, wird die Hagenbachkorrektur  $z$  in Abhängigkeit der Durchflusszeit vorgenommen:<sup>[49, 198-199]</sup>

$$\nu = K(t - z) \quad (03).$$

Die relative Viskosität  $\eta_R$  der Lösung berechnet sich aus dem Verhältnis der dynamischen Viskositäten  $\eta$  von Lösung  $\eta_{Lsg}$  und Lösemittel  $\eta_{LM}$ . Diese werden aus deren Dichte  $\rho$  und kinematischer Viskosität  $\nu$  erhalten. Für hohe Verdünnungen kann in beiden Fällen die Dichte des Lösemittels angenommen werden, sodass sich die relative Viskosität aus dem Verhältnis von der kinematischen Viskosität der Lösung  $\nu_{Lsg}$  und des Lösemittels  $\nu_{LM}$  ergibt:

$$\eta_R = \frac{\eta_{Lsg}}{\eta_{LM}} = \frac{\rho * \nu_{Lsg}}{\rho * \nu_{LM}} = \frac{\nu_{Lsg}}{\nu_{LM}} \quad (04).$$

Die inhärente Viskosität  $[\eta]$  wird aus der relativen Viskosität und der Konzentration  $c$  der Lösung bestimmt:

$$[\eta] = \frac{\ln \eta_R}{c} \quad (05).$$

Zur Bestimmung der Molmasse  $M_{MH}$  nach Mark-Houwink werden neben der inhärenten Viskosität zwei spezifische Konstanten für das Gemisch PBI und DMAc benötigt. Der Wert für  $k$  liegt bei 0,00010612 dL/g und  $\alpha$  beträgt 0,82325.<sup>[49, 200]</sup>

$$[\eta] = K \cdot M_{MH}^\alpha$$
$$\log M_{MH} = \frac{1}{\alpha} \log \frac{[\eta]}{k} \quad (06)$$

Die Viskositätsmessung erfolgte mit einer 1%-igen Stammlösung in DMAc an einem Kapillarviskosimeter des Typs 532 10 mit einer Kapillare I der Firma Schott. Für die Messung wurden 16 mL der 1%-igen Lösung in das Kapillarviskosimeter gefüllt und in das bei  $30,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$  thermostatisierte *Durchsicht-Thermostat CT 52* der Firma *SI Analytics GmbH* eingebracht. Nach einer Equilibrierungszeit von 20 min wurde eine fünffach Bestimmung durchgeführt und der Mittelwert gebildet.<sup>[49]</sup>

#### 4.2.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ermöglicht die Fraktionierung eines Polymers nach der Kettenlänge. Über die Häufigkeit der jeweiligen Kettenlängen wird die Molmassenverteilung bestimmt. Die Trennung der Moleküle erfolgt an den makroporösen Gelen der stationären Phase über die Verweildauer der Polymerketten in der Säule. Während die kurzen Ketten länger in der porösen Oberflächenstruktur des Gels verweilen, verlassen die hohen Molmassen die Säule früher.<sup>[199]</sup> Die Detektion der Polymerketten erfolgt über den Brechungsindex der jeweiligen Fraktion. Dabei wird ein Elugramm erhalten, das durch die Kalibration des Gerätes auf das eingesetzte Polymer-Lösemittelsystem in die Molmassenverteilungskurve der Probe umgerechnet wird.<sup>[199]</sup>

Aus der graphischen Darstellung der Molmassenverteilung resultieren zwei Mittelwerte der Molmasse. Das Zahlenmittel der Molmasse  $\bar{M}_n$  berechnet sich aus der Zahl der Makromoleküle  $n_i$  mit der gleichen Molmasse  $M_i$  in der Probe:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (07).$$

Die gewichtsgemittelte Molmasse  $M_W$  berechnet sich hingegen als:

$$\bar{M}_W = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (08).$$

Die Breite der Molmassenverteilung beschreibt der sogenannte Polydispersitätsindex (PDI).<sup>[199]</sup>

$$\text{PDI} = \frac{M_W}{M_n} \quad (09).$$

Die Messungen der Molmassenverteilungen unterschiedlicher PBI-Chargen erfolgten in Zusammenarbeit mit Andreas Chromik am ICVT Stuttgart. Die in DMAc gelösten Proben wurden über eine *PFG lin XL* Säule an einem *Agilent Technologies 1200 Series* fraktioniert. Die Detektion erfolgte mittels des Differentialrefraktometers *Shodex RI 71*.

### 4.3 Methoden zur Membrancharakterisierung

#### 4.3.1 Extraktion

Die chemische Stabilität der Membranen wird durch die Extraktion im Lösemittel bestimmt. Für die Messungen wurden Probenstücke von 3 x 3 cm im Ofen über Nacht bei 150°C getrocknet und deren Masse bestimmt. Die Membranen wurden in einem Rundkolben mit DMAc bedeckt und das Lösemittel 1 h auf 130°C unter Rückfluss erhitzt. Die extrahierten Proben wurden über Nacht bei 150°C getrocknet und anschließend gewogen. Die Berechnung des Extraktionsrückstands *Ext* erfolgte nach:<sup>[49]</sup>

$$\text{Ext} = \frac{m_{\text{extrahiert}}}{m_{\text{frisch}}} \cdot 100\% \quad (10).$$

Hierbei ist  $m_{\text{extrahiert}}$  die Masse nach der Extraktion und  $m_{\text{frisch}}$  die Masse der Probe vor der Charakterisierung.

#### 4.3.2 Quellung und Flüssigkeitsaufnahme

Bei der Dotierung der PBI-basierten Membranen mit Phosphorsäure verändern sich die Dimensionen und Masse der Probe. Die prozentuale Massenzunahme  $\Delta m$  der Membranprobe berechnet sich aus der Masse der trockenen Membran  $m_{\text{vor}}$  und der Masse nach der Quellung  $m_{\text{nach}}$ :

$$\Delta m = \frac{m_{\text{nach}} - m_{\text{vor}}}{m_{\text{vor}}} \cdot 100\% \quad (11).$$

Die prozentuale Dickenänderung  $\Delta d$  ergibt sich aus den Dicken der Membranprobe vor ( $d_{\text{vor}}$ ) und nach ( $d_{\text{nach}}$ ) der Quellung:

$$\Delta d = \frac{d_{\text{nach}} - d_{\text{vor}}}{d_{\text{vor}}} \cdot 100\% \quad (12).$$

Die prozentuale Flächenänderung  $\Delta A$  berechnet sich aus der Fläche vor ( $A_{\text{vor}}$ ) und nach ( $A_{\text{nach}}$ ) der Quellung:

$$\Delta A = \frac{A_{\text{nach}} - A_{\text{vor}}}{A_{\text{vor}}} \cdot 100\% \quad (13).$$

Die prozentuale Volumenänderung  $\Delta V$  lässt sich anhand des Volumens vor ( $V_{\text{vor}}$ ) und nach ( $V_{\text{nach}}$ ) der Quellung beschreiben als:<sup>[49]</sup>

$$\Delta V = \frac{V_{\text{nach}} - V_{\text{vor}}}{V_{\text{vor}}} \cdot 100\% \quad (14).$$

Das Quellverhalten und die Flüssigkeitsaufnahme der Membranen wurden durch die Behandlung der  $2,5 \times 3$  cm großen Proben für 30 min in  $130^\circ\text{C}$  heißer Phosphorsäure bestimmt. Die Gewichts- und Dimensionsänderungen zwischen der trockenen und dotierten Membran wurden aufgenommen. Flüssigkeitsaufnahme und Quellung wurden als prozentuale Gewichtszunahme und Dimensionsänderung berechnet.

### 4.3.3 Zugversuch

Das Verformungsverhalten von Kunststoffen unter Zug wird durch den makromolekularen Aufbau sowie durch die intra- und intermolekularen Bindungskräfte im Polymer bestimmt. Die mechanischen Eigenschaften zeigen dabei eine ausgeprägte Abhängigkeit von Randbedingungen der Messung wie Temperatur, Zeit und Beanspruchungsverlauf.<sup>[201]</sup>

Im Zugversuch wurden die Membranstreifen mit konstanter Geschwindigkeit von 5 mm/min bei Raumtemperatur gedehnt und die Kraft  $F$  mit der Längenänderung  $\Delta L$  der Messstrecke  $L_0$  gemessen. Als Spannung  $\sigma$  ist der Quotient aus der Kraft  $F$  und dem ursprünglichen Querschnitt der Probe  $A_0$  definiert:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (15).$$

Die Längenänderung  $\Delta L$  im Verhältnis zur Ursprungslänge der Messstrecke  $L_0$  wird als Dehnung  $\varepsilon$  bezeichnet:

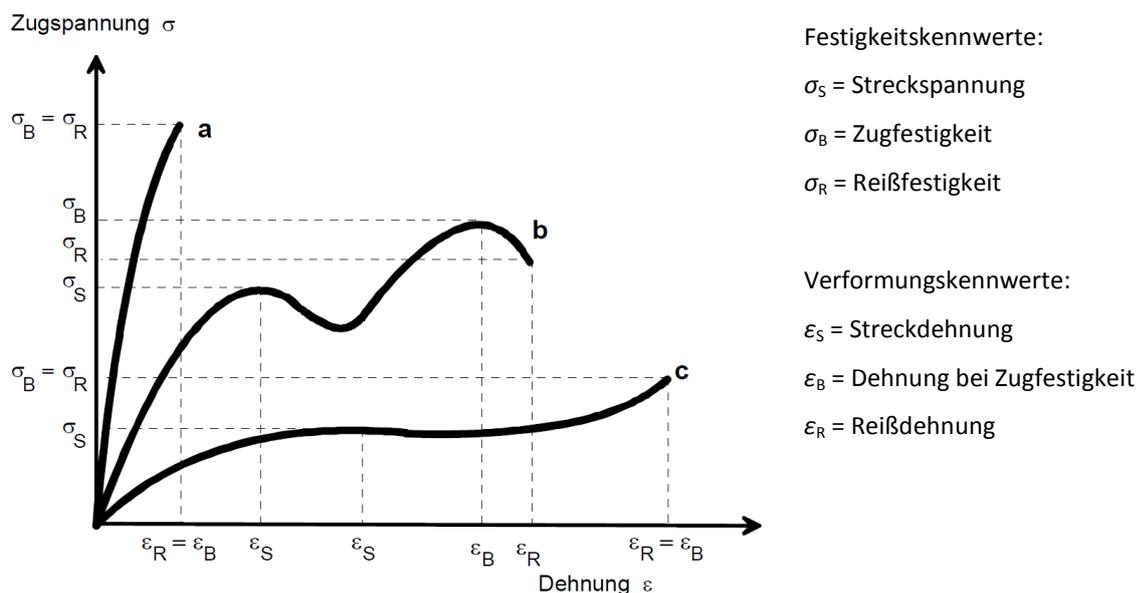
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (16).$$

#### 4. Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

Da nur im elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve das Hook'sche Gesetz gilt, wird zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls  $E$  die Steigung des linearen Abschnitts der Spannungs-Dehnungskurve zwischen 0,05 und 0,25% Dehnung ausgewertet.<sup>[202]</sup>

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (17).$$

Mit zunehmender Spannung bildet sich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm ein als Streckgrenze bezeichnetes Maximum aus. Gleichzeitig erhöht sich der plastische Anteil der Verformung, sodass es nach der Verfestigung des Werkstoffs letztendlich zum Bruch kommt. Abbildung 8 zeigt den Vergleich unterschiedlicher Kurvenverläufe in Abhängigkeit von den Materialeigenschaften.<sup>[49]</sup>



**Abbildung 8:** Spannungs-Dehnungskurve verschiedener Materialien. a) Sprödes Material: Geringe Dehnung und Verformung bis zum Bruch. b) Zähes Material: Ausgeprägte Streckgrenze ( $\sigma_S, \varepsilon_S$ ) und Fließverhalten nach Erreichen der Streckspannung. Während des Fließens schnürt die Probe ein (fallender Kurventeil). Anschließend kommt es zur Verfestigung des Werkstoffs und einem erneuten Ansteigen im Kurvenverlauf. Der Bruch kündigt sich durch sichtbare Verformung an. c) Gummielastisches Material: Bereits kleine Belastungen führen zu relativ großen Verformungen. Dies resultiert in großen Dehnungen bei Zugfestigkeit und geringer Reißfestigkeit. Modifiziert nach <sup>[49, 203]</sup>.

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Proben erfolgte durch die Messung von Spannungs-Dehnungs-Kennlinien an der Materialprüfmaschine *BT1-FR0.5TN.D14/500 N Zwicki* von *Zwick*. Dafür wurden undotierte Stücke von je  $1 \times 15$  cm aus der Membran ausgestanzt. Die durchschnittliche Dicke jeder Probe wurde mit dem Dickenmessgerät *Universal* der Firma *Sylvac* bestimmt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

### 4.3.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung der Membran in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Zeit gemessen. Die durch Verdampfen oder verschiedene Zersetzungsreaktionen gebildeten flüchtigen Komponenten werden von der Probe abgegeben. Zudem kann durch eine inerte Stickstoff- oder oxidierende Sauerstoff-Atmosphäre im Probenraum die Zersetzungsreaktion gesteuert werden. Die Atmosphäre des Ofens beeinflusst die Art und den Verlauf von Reaktionen während der Temperaturerhöhung. Es können sowohl flüchtige, als auch thermisch stabile Reaktionsprodukte gebildet werden, die zur Zu- oder Abnahme der Probenmasse führen.<sup>[204]</sup>

Bei den Messprofilen wird zwischen dynamischem und isothermem Heizverhalten unterschieden. Im Falle der dynamischen Messung erfolgt eine konstante Temperaturerhöhung in einem vorgegebenen Zeitfenster. Enthält das Messprofil isotherme Bereiche, in denen die Temperatur über einen Zeitraum konstant gehalten wird, kann die Massenänderung von langsam ablaufenden Reaktionen beobachtet werden, ohne die Messung durch Überlagerung mit Zersetzungsprozessen bei höheren Temperaturen zu verfälschen.<sup>[49, 204]</sup>

Die thermischen Stabilitäten der Membranproben wurden mit einer *TGA 4000* von *Perkin-Elmer* aufgenommen. Dafür wurden 10 mg des Probenmaterials in einen Tiegel erhitzt. Alle dynamischen Messungen erfolgten mit einer Heizrate von  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  unter Stickstoffatmosphäre. Für die isothermen Messungen wurde mit einer Heizrate von  $90^{\circ}\text{C min}^{-1}$  aufgeheizt und die Temperatur bei  $250^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten.

### 4.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht Messungen mit sehr hoher räumlicher Auflösung und wird daher für Untersuchungen im Nanometer-Bereich eingesetzt. Ihr Prinzip beruht auf gebündelten Elektronenstrahlen, die auf der Probe parallel zueinander auftreffen und von den Atomen des Materials spezifisch gestreut werden. Auf den daraus resultierenden Hellfeldaufnahmen (BF, *bright field*) erscheinen daher stark streuende Bereiche dunkel und schwach streuende Probenteile hell. Zur besseren Darstellung lokal sehr begrenzter Zusammensetzungsunterschiede werden durch HAADF-Aufnahmen (*high-angle annular dark field*) schärfere Ergebnisse erzielt. In diesem Aufnahmemodus ist die Intensität abhängig vom Quadrat der Ordnungszahl, wodurch sich ein großer Kontrast zwischen den Atomen unterschiedlicher Massen einstellt. Um die lokale, chemische Zusammensetzung einzelner Probenbereiche zu ermitteln, eignet sich die

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Um Übersichtsbilder und EDX-Übersichtskarten mit hoher Auflösung zu erhalten, wird der Rastermodus (*scanning TEM*, STEM) eingesetzt. Der Elektronenstrahl beleuchtet bei diesen Aufnahmen die Probe nicht parallel, sondern ein fein fokussierter Elektrodenstrahl (Durchmesser < 1 nm) wird zeilenförmig über die Probe gefahren und an jedem Punkt das Signal aufgezeichnet.<sup>[205-206]</sup>

Alle Messungen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop des Typs *FEI Titan* erstellt. Die Messungen der Membranproben erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV und im HAADF-Modus. Von einzelnen Probenbereichen wurde die lokale Zusammensetzung mit einem EDX-Spektrometer des Typs *EDAX* ermittelt. Alle in dieser Arbeit verwendeten TEM-Messungen wurden an der LMU München von Christoph Heinzl durchgeführt. Die statistischen Größenverteilungen wurden von Stephan Gleich im Rahmen seiner Masterarbeit mit dem Programm *ImageJ* erstellt. Mittels eines über die Aufnahmen gelegten Filters wurde der Kontrast zwischen Polymer und Partikel erhöht. Von jeder Probe wurde jeweils eine Fläche von mehreren hundert Partikeln über einen Intensitätsfilter nach Partikelgröße und -anzahl untersucht.

### 4.3.6 Konfokalmikroskopie

Die konfokale Mikroskopie zur dreidimensionalen Abbildung von Oberflächen basiert auf demselben Messprinzip wie die Lichtmikroskopie. Der Hauptunterschied liegt in der flächigen Rasterung der Höhenschichten der Probe mit einem Lichtstrahl anstatt der sonst gängigen Beleuchtung des ganzen Probenbereichs. Das reflektierende Licht wird für jede Ebene der Probenoberfläche von einer Kamera detektiert und daraus die Topographie zusammengesetzt. Die Methode ermöglicht Aufnahmen mit sehr hoher Tiefenauflösung.<sup>[207]</sup>

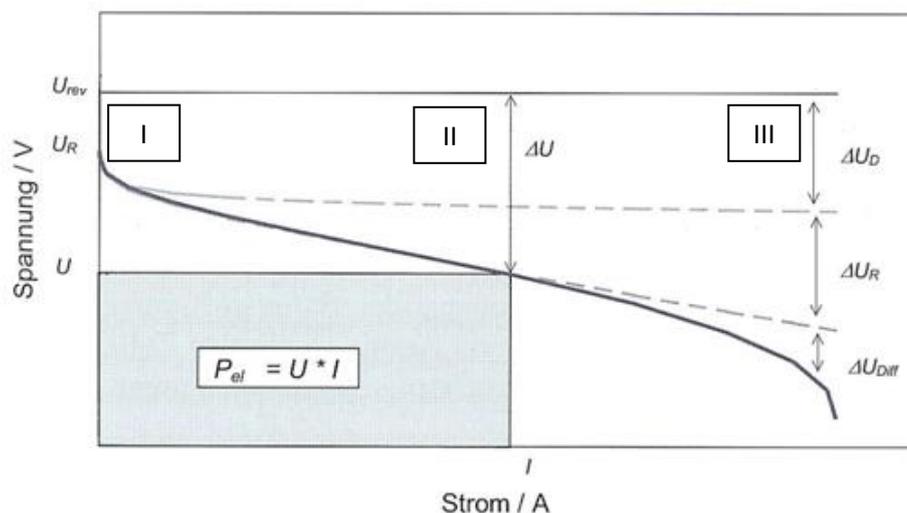
Die topographischen Messungen an der gewebeverstärkten Membran erfolgten an einem *FRT MicroSpy® Topo* mit dem Konfokalmikroskop *CFN* mit 100-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen wurden bei der Fries Research & Technology GmbH in Bergisch Gladbach durchgeführt.

## 4.4 Methoden zur MEA-Charakterisierung und Degradationsanalyse

Die HTPEM-MEAs wurden durch Dotierung der GDE mit Phosphorsäure und anschließender Heißverpressung mit der Membran hergestellt.

#### 4.4.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Um die Leistung einer MEA zu beschreiben, wird üblicherweise die in Abbildung 9 schematisch dargestellte Strom-Spannungs-Kennlinie (SSK) aufgenommen. Dafür wird die MEA mit Strom belastet und die sich einstellende Spannung gemessen. Die höchste Zellspannung wird am Schnittpunkt mit der y-Achse erreicht, wenn kein Strom gezogen wird. Dieser Wert wird als offene Zellspannung (*Open Cell Voltage, OCV*) oder Ruhespannung bezeichnet.<sup>[3]</sup> Im Betrieb einer Brennstoffzelle kommt es bei Stromfluss aber zu Verlusten, die zu deutlich geringeren Zellspannungen führen. Die Differenz aus gemessener und thermodynamischer Spannung bezeichnet man als Überspannung. Die Größe der Überspannung ist ein entscheidendes Merkmal für die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle. Sie setzt sich aus mehreren Einzelbeiträgen zusammen, die den Verlauf der Kennlinie in Abhängigkeit vom Stromfluss verändern. Im ersten Bereich (I) kommt der Einfluss von Reaktionshemmungen des Katalysators in Form der Durchtrittsüberspannung zum Tragen. Dieser ist durch einen exponentiellen Anstieg des Stroms mit der Überspannung gekennzeichnet. Im zweiten Abschnitt (II) wirkt sich der Innenwiderstand der Brennstoffzelle aus Elektrolyt, Stromleiter und externer Verkabelung durch einen linearen Ohm'schen Spannungsabfall aus. Bei hohen Strömen (III) beeinflusst der Stofftransport der Gase durch die poröse Elektrodenstruktur in Form von Diffusionsverlusten den Kurvenverlauf. Wenn die Gase am Katalysator schneller umgesetzt werden, als sie dorthin diffundieren können tritt Diffusionsüberspannung auf. Typisch für die Diffusionsüberspannung ist das „Abknicken“ der Strom-Spannungs-Kennlinie zu niedrigeren Spannungen.<sup>[49, 183, 208]</sup>



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kennlinie.  $U_{rev}$  ist die maximale elektrische Arbeit bei reversibler Prozessführung.  $\Delta U_D$  entspricht der Durchtrittsüberspannung,  $\Delta U_R$  der Widerstandsüberspannung und  $\Delta U_{Diff}$  der Diffusionsüberspannung. Das Produkt zwischen Strom und Spannung ergibt für jeden Datenpunkt die zugehörige elektrische Leistung  $P_{el}$ .<sup>[49, 208]</sup>

Für die Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien wurde ein Einzelzellen-Aufbau mit einer aktiven Fläche von  $50 \text{ cm}^2$  und Gaskanälen in Serpentina-Struktur ausgewählt. Die Reaktionsgase wurden mit einer Flusssteuerungseinheit eingestellt. Die Zelltemperatur von  $160^\circ\text{C}$  wurde mittels elektrischer Heizkartuschen gesteuert.

### 4.4.2 Langzeitdegradation im stationären Betriebsmodus

Zur Bestimmung der Langzeitdegradation werden Tests im Brennstoffzellenstack bei konstanter Stromdichte betrieben und die Veränderungen der Einzelspannungen der jeweiligen MEAs im Betrieb erfasst.

Die Messungen zur Langzeitdegradation erfolgten in einem 20-Zellen Stack mit einer aktiven Fläche von  $153 \text{ cm}^2$  bei einer konstanten Stromdichte von  $0,2 \text{ A cm}^{-2}$  bei einer Temperatur von  $160^\circ\text{C}$ . Für das Kathodengas wurde Luft aus der Umgebung zugeführt. Die Reformierung des Anodengases aus Methanol ergab eine Zusammensetzung von 1,2 Vol-%  $\text{CO}$ , 22,8 Vol-%  $\text{CO}_2$  und 76 Vol-%  $\text{H}_2$ . Die Einzelzellspannungen wurden über die Zeit erfasst.

### 4.4.3 Langzeitdegradation im zyklischen Betriebsmodus

Um die Beständigkeit neuer Materialien gegenüber regelmäßigen Anfahr- und Abfahrprozeduren zu prüfen, werden Messungen der Langzeitdegradation im zyklischen Betriebsmodus durchgeführt. Durch das häufige Erwärmen und Abkühlen der Zellen sowie den regelmäßigen Lastwechseln wird das Material elektrochemisch und mechanisch stark beansprucht. So kann neben der Beständigkeit gegenüber Abschaltungen auch eine Aussage über die Degradationsstabilität des Materials im Allgemeinen getroffen werden.<sup>[26]</sup>

Die Messungen im zyklischen Betriebsmodus wurden in einer  $50 \text{ cm}^2$  Einzelzelle durchgeführt. Sobald die Zelltemperatur  $80^\circ\text{C}$  erreicht hatte, wurde die Kathode für 5 Minuten mit trockener Luft gespült. Anschließend wurde die Zelle auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Anode mit Stickstoff gespült und die Wasserstoff- und Luftgase wurden zugeschaltet. Während dem Aufheizen der Zelle auf  $160^\circ\text{C}$  wurde bei  $0,25 \text{ A cm}^{-2}$  Strom gezogen. Sobald  $160^\circ\text{C}$  erreicht waren, wurde die Stromstärke auf  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  erhöht und für 4 h gehalten. In der Abfahr-Phase wurde der Strom während der Abkühlphase der Zelle bis  $120^\circ\text{C}$  auf  $0,25 \text{ A cm}^{-2}$  reduziert. Sobald die Temperatur erreicht wurde, wurde der Strom ausgeschaltet. Anschließend wurde die Anode mit Stickstoff gespült

und die Zelle wurde während 4 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Prozedur wurde für jeden Zyklus wiederholt.

### 4.4.4 Kraft-Weg-Messungen

Kraft-Weg-Messungen werden zur Untersuchung der Kompressionsstabilität von unterschiedlichen Materialien eingesetzt.

Zur Bestimmung des Kraft-Weg-Verhaltens wurden die Proben bei 160°C mit einer pneumatischen Presse zwischen 0,5 und 11 kN komprimiert. Die Messung des dabei zurückgelegten Weges erfolgte durch einen Wegaufnehmer. Nach der Kompression wurde jede Probe wieder komplett entlastet und dabei das Entspannungsverhalten ermittelt. Die eingesetzten Bipolarplatten wurden separat vermessen und rechnerisch von der Kompression des Gesamtsystems abgezogen. Die Kraft-Weg-Messungen wurden am Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH in Duisburg durchgeführt.

### 4.4.5 Phosphorsäuregehaltsbestimmung in Abgas und MEA

Um den Säuregehalt der MEA zu ermitteln, bietet sich deren Extraktion in Wasser bei anschließender Phosphorsäuregehaltsbestimmung des Extraktes über UV/VIS-Spektroskopie an. Im UV/VIS-Spektrometer wird monochromatisches Licht erzeugt das auf die Messlösung und die Referenzprobe fällt. Der Detektor vergleicht zu jeder Wellenlänge die Intensitäten der beiden Küvetten und bestimmt so die von der Probe absorbierte Lichtmenge. Da die Schwächung des Lichtes zu der Farbintensität der Probe proportional ist, ergibt sich die Möglichkeit der analytischen Anwendung. Um die Konzentration der Phosphorsäure im Extrakt optisch sichtbar zu machen, wird die Säure über die Phosphormolybdänblau-Nachweisreaktion eingefärbt. Die Phosphationen reagieren in schwefelsaurer Lösung mit aus Ammoniumheptamolybdat gebildeten Molybdationen zu Molybdato-phosphorsäure. Diese kann mit Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert werden. Die Intensität der Blaufärbung ist von der Konzentration der Phosphorsäure abhängig. Die Konzentration der Verbindung ist im UV/VIS-Spektrometer bestimmbar.<sup>[209-210]</sup>

Für die Extraktion der MEAs wurden diese jeweils in einem definierten Wasservolumen bei 70°C über Nacht ausgewaschen. Das dabei erhaltene Extrakt wurde ebenfalls mittels Phosphatgehaltsbestimmung analysiert.

Für die Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes wurde zunächst das Mischreagenz erstellt. Dafür wurden im ersten Schritt 750 µL einer wässrigen Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat Lösung (40

g/L) mit 2500  $\mu\text{L}$  Schwefelsäure vermischt. Anschließend wurden der Reihe nach 67 mg Ascorbinsäure, 1500  $\mu\text{L}$  entionisiertes Wasser und 250  $\mu\text{L}$  einer wässrigen Kaliumantimonyltartrat Trihydrat-Lösung (2,74 g/L) zupipettiert. Von dem entstandenen Reagenz wurde 1 mL zu 5 mL der Probe gegeben. Die Intensität der dabei entstehenden Blaufärbung wurde über die Absorption der Probe im Vergleich zum Mischreagenz als Referenz an einem UV/VIS-Spektrometer *Lambda 35* von *Perkin Elmer* ermittelt. Mit Hilfe von Kalibriergeraden wurde dem ermittelten Absorptionswert die Phosphorsäure-Konzentration  $c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  der Probe zugeordnet.

Bei der Berechnung des ursprünglichen Phosphorsäuregehaltes  $m_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  in der Probe wurde das Gesamtvolumen des Extraktes  $V_G$  berücksichtigt:

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = c_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{98}{95} \cdot V_G \quad (18).$$

#### 4.4.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ermittelt frequenzabhängige Vorgänge wie Ladungstransportvorgänge im Elektrolyten und Oberflächeneffekte an den Elektroden. Im Vergleich zur einfachen Widerstandsmessung, die einen reellen Widerstand liefert, gliedert sich die Impedanzmessung in ihren Real- und Imaginärteil (siehe Abbildung 10). Dadurch werden bei jeder spezifischen Frequenz zusätzliche Informationen über die Probe erhalten. Zur Charakterisierung elektrochemischer Vorgänge ist die EIS von großer Bedeutung, da sie Relaxationszeiten von Millisekunden bis hin zu mehreren Sekunden erfassen kann.<sup>[211-212]</sup>

Während der Messung wird die mit Gleichstrom betriebene MEA mit einem geringen frequenzmodulierten Wechsellspannungssignal angeregt und das daraus resultierende, phasenverschobene Stromantwortsignal bestimmt. Dabei werden die Änderungen in Amplitude und Phase erfasst, aus denen die Impedanz ermittelt werden kann. Die Impedanz beschreibt demzufolge den Wechselstromwiderstand der Probe. Bei Anlegen einer Wechsellspannung  $\tilde{U} = U_0 e^{i\omega t}$  mit der festen Winkelfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$  wird bei dieser Frequenz ein Strom  $\tilde{I}$  mit einer Phasenverschiebung um den Winkel  $\varphi$  erhalten.<sup>[213]</sup> Die Impedanz  $\tilde{Z}$  entspricht daher

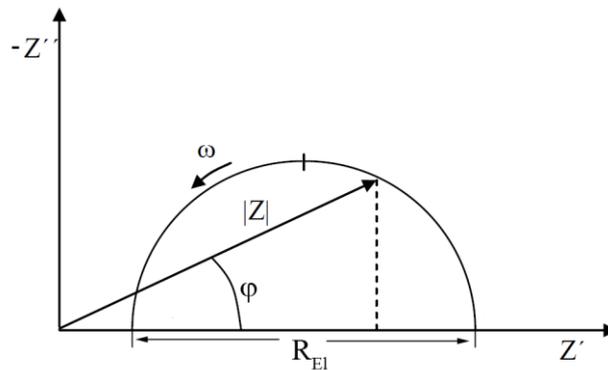
$$\tilde{Z}(i\omega) = \frac{\tilde{U}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)} = Z_0 e^{-i\varphi} \quad (19)$$

wobei  $Z_0$  der Betrag der Impedanz bei einer Frequenz ist, der in Real ( $Z'$ )- und Imaginärteil ( $Z''$ ) aufgespalten werden kann.<sup>[214],[47]</sup>

$$\begin{aligned} \tilde{Z}(i\omega) &= Z_0(\cos \varphi - i \sin \varphi) \\ Z(i\omega) &= Z'(\omega) + iZ''(\omega) \end{aligned} \quad (20).$$

#### 4. Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

Die graphische Darstellung der Impedanz erfolgt gewöhnlich im Nyquist-Diagramm (vgl. Abbildung 10). Der Imaginärteil  $Z''$  wird gegen den Realteil  $Z'$  der Impedanz aufgetragen. Der Vorteil der Nyquist-Darstellung liegt in der gleichzeitigen Darstellung von Betrag  $|Z|$  und Phase  $\varphi$  der Impedanz in einem Diagramm. Zudem kann der frequenzabhängige Widerstand  $R_{Ei}$  direkt aus dem Nyquist-Diagramm als Durchmesser der Halbkugel abgelesen werden.<sup>[49, 215]</sup>



**Abbildung 10:** Graphische Darstellung der Impedanz im Nyquist-Diagramm. Aufgetragen ist der Imaginärteil  $Z''$  gegen den Realteil  $R'$  der Impedanz. Modifiziert nach<sup>[49, 215]</sup>.

Im Nyquist Diagramm können die drei Beiträge zum Spannungsverlust der MEA in zwei Halbkreisen in drei verschiedene Impedanzen separiert werden. Abbildung 11 zeigt exemplarisch ein Nyquist-Diagramm einer Brennstoffzellen-MEA. Der Realteil bei hohen Frequenzen entspricht dem Membranwiderstand  $R_M$ . Er dient als Indikator für die Elektrolytleitfähigkeit in der MEA. Verliert die Membran stark an Säure oder erfüllt der Elektrolyt trotz ausreichendem Säuregehalt nicht die Leitfähigkeitseigenschaften, erhöht sich der Membranwiderstand und der erste Bogen verschiebt sich zu niedrigen Frequenzen nach rechts. Der kleinere Halbkreis des Anodenwiderstandes  $R_A$  resultiert aus den Aktivitätsverlusten an der Anode (Wasserstoffüberspannung), während der größere Halbkreis des Kathodenwiderstandes  $R_K$  die Aktivitätsverluste an der Kathode (Sauerstoffüberspannung) beschreibt. Die Behinderung von Diffusionsprozessen in den Elektroden-schichten wird als Massentransportlimitierung bezeichnet und im Nyquist-Diagramm durch den linearen Anstieg der Messkurve bei niedrigen Frequenzen ( $Z_W$ , Warburg Impedanz) sichtbar. Die Höhe des negativen imaginären Anteil in diesem Bereich ist ein Kennwert für das freie Porenvolumen der Elektrode.<sup>[212]</sup>

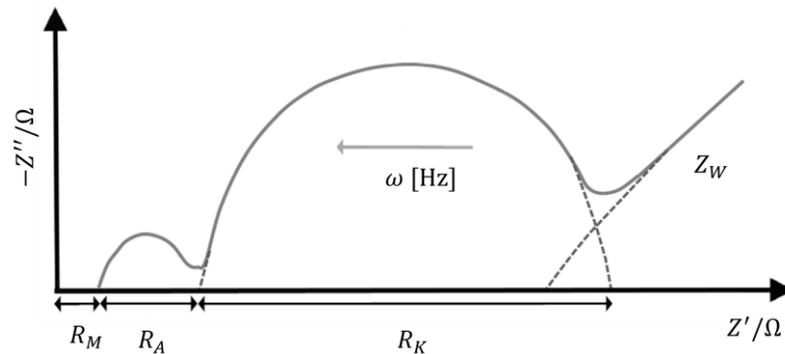


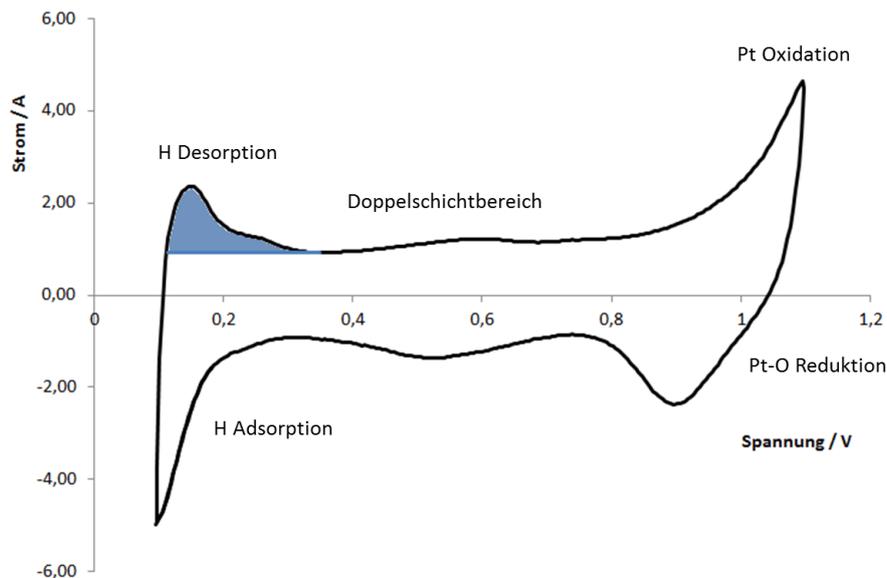
Abbildung 11: Schema des Nyquist-Diagramms einer Brennstoffzellen-MEA. Modifiziert nach <sup>[212]</sup>.

Die EIS Messungen wurden an einem Einzelzellenteststand bei einem Strom von 15 A durchgeführt. Die Frequenzen wurden dabei von 50 kHz bis 50 mHz variiert.

#### 4.4.7 Zyklische Voltammetrie *in-situ*

Die Zyklische Voltammetrie wird zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platin Oberfläche des Katalysators bezogen auf die eingesetzte Menge Platin eingesetzt. Diese Messung kann sowohl *ex-situ* am reinen Katalysator, als auch *in-situ* an den MEAs einer Brennstoffzelle durchgeführt werden.<sup>[212]</sup>

Zur Bestimmung der aktiven Platinoberfläche an der Kathode wird diese als Arbeitselektrode mit Stickstoff inertisiert, während die Anode mit Wasserstoff gespült wird. An der Anode bildet sich dadurch ein Potential von 0 V aus, sodass sie als Pseudo-Referenzelektrode fungiert. An der Arbeitselektrode wird durch das Anlegen einer Dreiecksspannung der resultierende Strom in Abhängigkeit der am jeweiligen Potential auftretenden Reaktion erfasst. Für Brennstoffzellenelektroden aus Platin auf einem Kohlenstoffträger wird das Potential in definierten Grenzen innerhalb 0 und 1,23 V zyklisiert. Die Darstellung der Messung erfolgt in einem Zyklovoltammogramm (siehe Abbildung 12). Die während der Messung auftretenden Oberflächeneffekte hängen von der an der Elektrode ablaufenden Reaktionen ab. Tritt im eingestellten Potentialbereich keine Reaktion ein, wird nur der für die elektrochemische Doppelschicht benötigte Strom aufgenommen. Das Zyklovoltammogramm ist für jeden Elektrodentyp charakteristisch. Die Anwesenheit von Wasserstoff erzeugt beispielsweise Absorptions- und Desorptionsströme, aus denen die Aktivität der Elektrode ermittelt wird. Die Form des Zyklovoltammogramms wird damit von der eingesetzten Elektrode, der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche und der Anwesenheit von absorbierten Verunreinigungen auf der Elektrode beeinflusst.<sup>[212, 216]</sup>



**Abbildung 12:** *In-situ* Zyklovoltammogramm einer MEA. Die Beschriftungen markieren die jeweiligen Reaktionen an der Katalysatoroberfläche. Der schraffierte Bereich entspricht der Wasserstoff Desorption und dient zur Berechnung der elektrochemisch aktiven Platinoberfläche. Erstellt basierend auf <sup>[212]</sup>.

Die schraffierte Fläche der Graphik entspricht dem Bereich der Wasserstoffdesorption und ist proportional zur elektrochemisch aktiven Platin Oberfläche. Die Anzahl der bei der Oxidation des Platins freigesetzten Elektronen entspricht der Menge an desorbierten Wasserstoffatomen und damit auch der Anzahl der verfügbaren Adsorptionsplätze auf der Platin Oberfläche. Die aus der Wasserstoffdesorption entstehende Ladung  $Q_H$  entspricht damit dem Integral des Stroms  $I$  über den Bereich  $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$  in dem die Atome desorbiert werden (Gleichung 21). Der Bereich der Doppelschichtkapazität ist jedoch unabhängig von der aktiven Oberfläche und muss daher subtrahiert werden.<sup>[212]</sup> Für  $Q_H$  gilt somit:

$$Q_H = \int_{\Delta\varphi} I(\varphi) dt = \frac{1}{v} \int_{\Delta\varphi} I(\varphi) d\varphi \quad (21).$$

Die maximale Ladungsdichte, die von der Desorption von einer komplett mit Wasserstoff benetzten Platinoberfläche erzeugt werden kann, beträgt  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Darauf basierend wird in Gleichung 22 die elektrochemisch aktive Fläche (*Electrochemical active area*, ECA) für die Platinbeladung  $Pt$  berechnet.

$$ECA = \frac{Q_H}{210 \mu\text{C cm}^{-2} \times Pt} \quad (22)$$

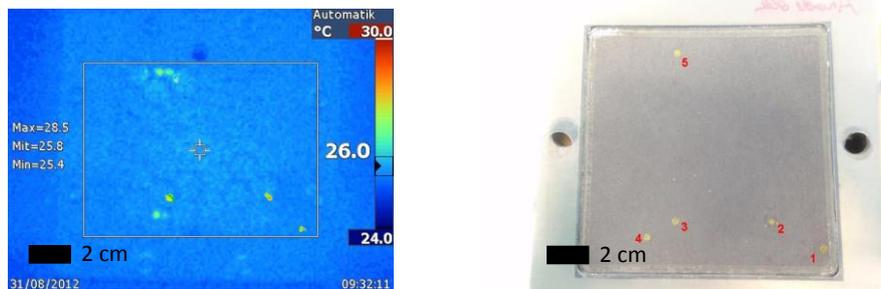
Die Bestimmungen der ECA über zyklische Voltammetrie wurden an einem Einzelzellenteststand durchgeführt. Dafür wurden die Proben jeweils bei  $160^\circ\text{C}$  zwischen  $95 \text{ mV}$  und  $1,1 \text{ V}$  zyklisiert. Zur Reinigung der Proben von Verschmutzungen wurden jeweils 100 Zyklen mit einer Rate von  $100 \text{ mV min}^{-1}$  durchgeführt. Die Messung erfolgte anschließend bei einer Rate von  $50 \text{ mV min}^{-1}$ .

### 4.4.8 Lokalisation von elektrischen Kurzschlüssen und Gasleckagen

Die Lokalisation von Kurzschlüssen und Gasleckagen in der aktiven Fläche und dem Randbereich kann hilfreiche Aufschlüsse über den verursachenden Degradationseffekt geben.

Die MEA wurde zur Detektion von elektrischen Kurzschlüssen in einer Halbzelle über den Potentiostaten *PP241* von *Zahner* mit einer Spannung von 50 mV beaufschlagt. Die Spannung wurde so lange erhöht, bis etwa 2 W in der MEA verbraucht wurden. Dabei durften zum Schutz der Zelle 1,2 V nicht überschritten werden. In den Bereichen elektrischer Kurzschlüsse fließt der Strom stärker und es kommt in der MEA zu punktuellen Erwärmungen. Diese wurden mit einer Wärmebildkamera von *Fluke* detektiert.

Zur Lokalisation von Gasleckagen wurde eine Seite der MEA mit Wasserstoff geflutet. In Bereichen, in denen das Gas durch die MEA auf die andere Seite gelangen konnte, kam es an der anderen Elektrode unter Erwärmung zur Reaktion mit dem Luft-Sauerstoff. Die Wärmebildkamera detektierte die lokalen Temperaturunterschiede. Die Auswertung erfolgte an den Aufnahmen der Wärmebildkamera (siehe Abbildung 13). Die wärmeren Bereiche der Aufnahme konnten den Gasleckagen oder elektrischen Kurzschlüssen zugeordnet werden. Der zweite Teil der Abbildung zeigt exemplarisch die auf die MEA übertragenen Kurzschlüsse.



**Abbildung 13:** Auswertung der Aufnahmen der Wärmebildkamera zur Detektion von Gasleckagen und elektrischen Kurzschlüssen.

### 4.4.9 Rasterelektronenmikroskopie an Querschliffen

Zur Untersuchung von Degradationseffekten, die direkt an der Grenzfläche zwischen den MEA Komponenten oder innerhalb einer Schicht auftreten, geben Querschliffe einen guten Einblick.

#### 4. Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

---

Die Proben der gewebeverstärkten MEAs wurden am ITV Denkendorf an einem *Ultramikrotom Leica EM UC7* bei  $-120^{\circ}\text{C}$  geschnitten. Die Präparation erfolgte unter einem Schneidewinkel von  $30^{\circ}$ , sodass verschiedene Gewebeüberlappungen erfasst wurden. Die REM Messungen an den Geweben sowie den gewebeverstärkten Membranen erfolgten an einem *Ultra 55 plus* von *Zeiss* mit einem Detektor *SE2*. Es wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 3 keV gemessen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Mit Membranen aus reinem PBI lassen sich im Brennstoffzellenbetrieb keine ausreichenden Lebensdauerergebnisse erzielen. Zur Verbesserung der Stabilität des Polymers und Reduzierung der Degradation im Brennstoffzellenbetrieb werden daher in dieser Arbeit vier grundlegende Konzepte zur Membranstabilisierung vergleichend untersucht. Beginnend mit dem Grundpolymer PBI vergleicht das erste Kapitel zwei unterschiedliche Molmassenverteilungen exemplarisch an dem Membrankonzept der kovalenten Vernetzung. Das zweite Kapitel behandelt die Stabilisierung über kovalente, organische Vernetzung der Polymerketten mit Epoxiden, während im dritten Kapitel Silikat-Partikel *in-situ* im Polymer erzeugt werden und durch Vernetzung mit den Polymerketten eine anorganische Stabilisierung erzielen. Im vierten Kapitel wird der Einfluss durch die Einbringung eines Gewebes untersucht. Für jedes Membrankonzept werden die Zusammensetzungen und Herstellverfahren separat optimiert und mittels *ex-situ* und *in-situ* Charakterisierung qualifiziert. Im letzten Abschnitt werden die Lebensdauern der vier Verstärkungskonzepte im stationären Brennstoffzellenbetrieb verglichen. Aus den anschließend durchgeführten *post-mortem* Analysen werden zudem die im Betrieb auftretenden Degradationsmechanismen abgeleitet und der Einfluss der jeweiligen Membrankonzepte auf das Alterungsverhalten untersucht. Aus den wichtigsten Erkenntnissen können Empfehlungen für die künftige Entwicklung degradationsarmer HTPEM abgeleitet werden.

### 5.1 Polybenzimidazol-basierte Membranen unterschiedlicher Molmassenverteilungen

Teile dieses Kapitels wurden zur Veröffentlichung im Journal of Power Sources eingereicht.<sup>[217]</sup>

Um den Einfluss unterschiedlicher Molmassenverteilungen des Polymers PBI auf die *ex-situ* und *in-situ* Eigenschaften der Membran zu untersuchen, wurden Membranen aus zwei verschiedenen Chargen des Ausgangspolymers hergestellt. Da das reine Polymer für den Betrieb in der Brennstoffzelle keine ausreichenden Stabilitäten aufweist (siehe Kapitel 5.5.2) erfolgte der Vergleich exemplarisch am System der kovalent vernetzten Membranen (siehe Kapitel 5.2).

### 5.1.1 Materialauswahl

Um durch die Änderung der Polymereigenschaften einen möglichst eindeutigen Effekt zu erzielen, sind PBI-Chargen mit weit auseinander liegenden Spezifikationen zielführend. Da die Eigenschaften technischer Polymere von ihrer Molmassenverteilung beeinflusst werden, wurden für den Vergleich eine engere und eine breitere Verteilung bei vergleichbarem  $M_n$  ausgewählt. Abbildung 14 zeigt die über GPC-Messungen ermittelten Molmassenverteilungen der beiden Chargen im Vergleich. Während Polymer A eine enge Verteilung aufweist, enthält Polymer B im Verhältnis deutlich mehr PBI-Ketten im Bereich hoher und niedriger Molmassen.

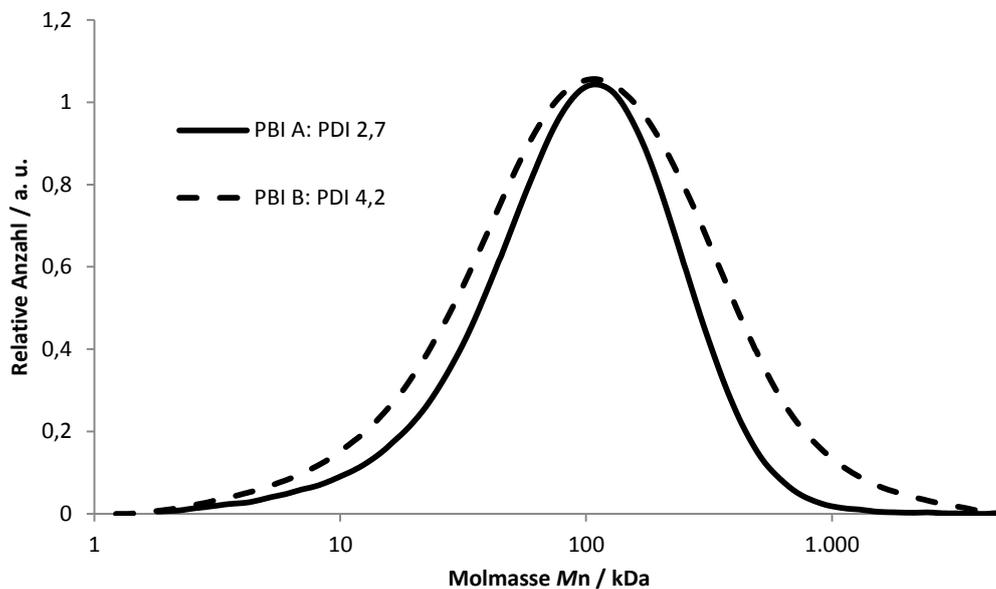


Abbildung 14: GPC Messungen der Molmassenverteilungen unterschiedlicher PBI-Chargen.

Die aus den GPC und Kapillarviskositäts-Messungen resultierenden gemittelten Molmassen und Viskositäten sind in Tabelle 4 gelistet. Charge A weist eine vergleichsweise enge Molmassenverteilung (PDI) von 2,7 auf, während für das PBI B eine sehr breite Molmassenverteilung von 4,2 bestimmt wurde. Die Zahlenmittel der Molmasse  $M_n$  liegen aufgrund des vergleichbar symmetrischen Kurvenverlaufs beider Kurven, bei der Charge B mit 46,8 kDa nur geringfügig unter dem Wert des PBIs A mit 50,5 kDa. Die massengemittelte Molmasse  $M_w$  und die Mark-Houwink-Molmasse  $M_{MH}$  sind hingegen durch den höheren Anteil an hochmolekularen Ketten bei Charge B mit 198 kDa und 64,2 kDa deutlich höher als bei der Probe mit niedrigem PDI. Auch die kinematische Viskosität  $\nu$  steigt mit der Breite der Molmassenverteilung.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 4:** Molmassen und deren Verteilung von unterschiedlichen PBI-Chargen, sowie deren Viskositäten.

Bezeichnung	$M_{MH}$ / kDa	$M_n$ / kDa	$M_w$ / kDa	PDI	$\nu$ / mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
PBI A	48,4	50,5	139	2,7	2,04
PBI B	64,4	46,8	198	4,2	2,37

### 5.1.2 *Ex-situ* Eigenschaften bei veränderter Molmassenverteilung

Trotz der deutlich verschiedenen Molmassenverteilungen der beiden PBI-Chargen verhalten sich deren Membranen im mechanischen Zugversuch vergleichbar (siehe Tabelle 5). Sowohl die Streckspannung, als auch die Streckdehnung sind nahezu identisch. Die Bruchspannung ist bei PBI A mit 165 MPa geringfügig höher als bei Charge B mit 159 MPa. Auffallend ist das mit 4,6 GPa um 750 MPa höhere E-Modul der Probe mit enger Molmassenverteilung. Im untersuchten Bereich hat die Veränderung der Molmassenverteilung wenig Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials. Lediglich die Steifigkeit steigt durch die enge Verteilung des PBI A geringfügig.

**Tabelle 5:** Mechanische Eigenschaften der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlichen Molmassen.

PBI	PDI	E-Modul / GPa	Streckspannung / MPa	Streckdehnung / %	Bruchspannung / MPa	Bruchdehnung / %
A	2,7	4,6	171	10	165	13
B	4,2	3,85	169	11	159	17

Auch auf die chemische Stabilität in DMAc, sowie die Flüssigkeitsaufnahme und das Quellverhalten der Membranen haben die unterschiedlichen PBI-Chargen keinen messbaren Einfluss (siehe Tabelle 6). Alle Messwerte sind nahezu identisch. Unterschiedliche Molmassenverteilungen verändern die Säureaufnahmeigenschaften und die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten im untersuchten Bereich nicht.

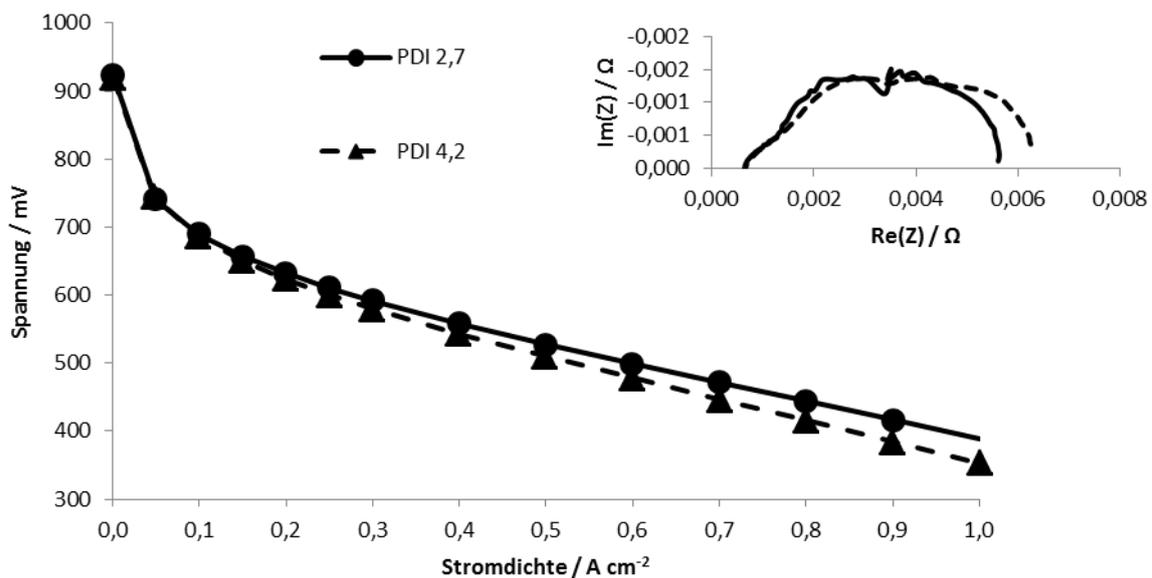
**Tabelle 6:** Chemische Eigenschaften der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlichen Molmassen.

PBI	PDI	Extraktionsrückstand / %	Flüssigkeitsaufnahme / Gew.-%	Flächenquellung / %	Dickenquellung / %	Hauptmassenverlust / °C
A	2,7	89	820	199	79	250
B	4,2	89	830	193	77	250

Die Veränderungen der Molmassenverteilung wirken sich im Massenverlust der TGA-Messung nicht aus. Beide Proben haben exakt den gleichen Kurvenverlauf.

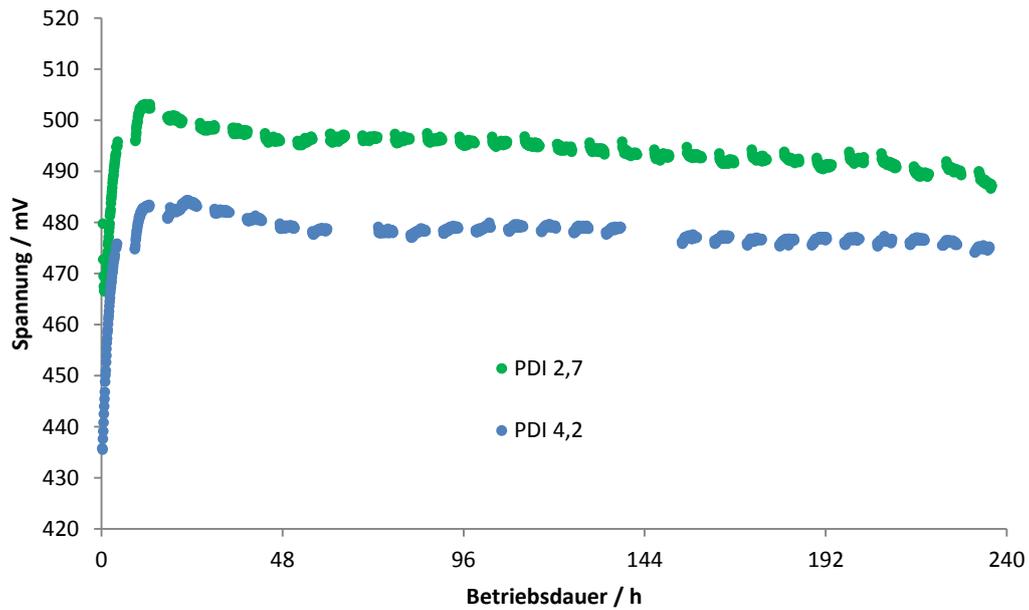
### 5.1.3 Auswirkung der Polymereigenschaften auf die *in-situ* Leistung

Während sich die *ex-situ* Eigenschaften der Membranen durch den Einsatz einer breiteren Molmassenverteilung kaum verändert haben, ist die Anfangs-(*begin-of life*, BOL) Leistung der Membran aus Charge B gerade im Bereich hoher Stromdichten niedriger (Abbildung 15). Bei  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  liegt die BOL Spannung des PBI A bei 510 mV statt bei 528 mV wie für die Membran aus Charge A. Eine breite Molmassenverteilung hat folglich einen negativen Einfluss auf die BOL Leistung der Membranen. Der Membranwiderstand im EIS ist jedoch bei beiden Membranen identisch. Damit wird die Elektrolytleitfähigkeit von der Molmassenverteilung des Polymers nicht beeinflusst. Da der Massentransportbogen bei einer breiten Verteilung etwas größer ist, ist die reduzierte Leistung bei höheren Stromdichten auf unterschiedliche Umverteilungsphänomene in den Membranen zurückzuführen.



**Abbildung 15:** SSK und EIS vor dem Zyklenbetrieb der MEAs kovalent vernetzter Membranen mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen des Polymers. Eine engere Molmassenverteilung wirkt sich positiv auf die Leistung aus.

Im zyklischen Betrieb der beiden MEAs in Abbildung 16 bestätigt sich die geringere Ausgangsleistung des PBI B bei  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ . Während die MEA mit der engen Molmassenverteilung bei 500 mV startet, erreicht die MEA mit breiter Molmassenverteilung nur 482 mV. Die Zyklendegradation liegt mit  $0,4 \text{ mV/Zyklus}$  und  $0,3 \text{ mV/Zyklus}$  im ähnlichen Bereich.



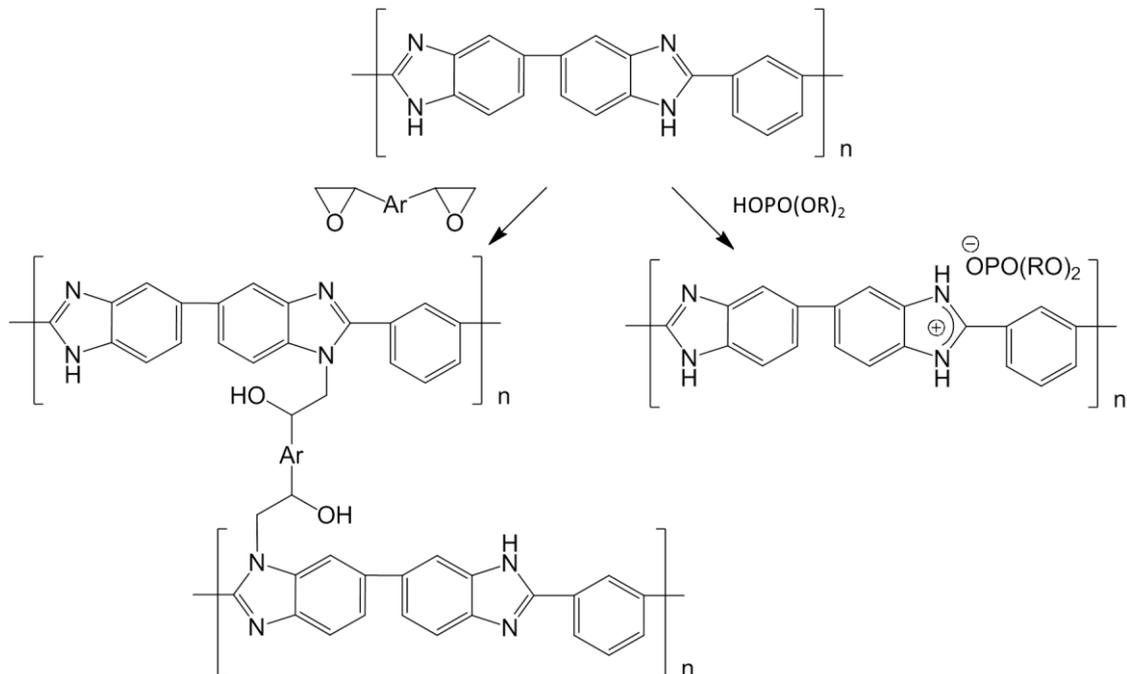
**Abbildung 16:** Zyklischer Betrieb der MEAs der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlichen PBI-Molmassenverteilungen. Beide Membranen zeigen die gleiche Zyklen-Stabilität.

Zusammenfassend beeinflussen verschiedene Molmassenverteilungen des Polymers weder die *ex-situ* Eigenschaften der Membranen, noch die Zyklenstabilität der MEAs. Lediglich die Leistung verschlechtert sich bei der breiten Molmassenverteilung hin zu hohen Stromdichten. Der Einfluss der Molmassenverteilung auf die Lebensdauer der Materialien im stationären Betrieb wird in Kapitel 5.5.1 weitergehend untersucht.

## 5.2 Kovalent vernetzte Membranen

Teile dieses Kapitels wurden zur Veröffentlichung im Journal of Power Sources eingereicht.<sup>[218]</sup>

Brennstoffzellenmembranen werden zur Erhöhung ihrer chemischen, mechanischen und thermischen Stabilitäten organisch vernetzt.<sup>[37, 80]</sup> Hierbei bieten sich Epoxidvernetzer besonders an, da ihre Ringöffnung thermisch erfolgt und die dabei gebildete kovalente Bindung auch im sauren Milieu des Brennstoffzellenbetriebs ausreichend stabil ist. Sie binden direkt an die Imidgruppe des PBIs und benötigen dadurch keine zusätzliche Polymermodifikation.<sup>[36-37]</sup> Um bei vergleichbarer chemischer Stabilisierung eine erhöhte Säureaufnahme zu ermöglichen, erfolgte die Untersuchung des Einflusses der organischen Vernetzung auf die Lebensdauereigenschaften des Polymers durch den langkettigen Epoxidvernetzer Bisphenol-A-propoxylat-diglycidylether (BPADGE). Um die Säureaufnahme und das -rückhaltevermögen zusätzlich zu erhöhen, wird die Reaktion der Polymerketten mit Phosphorsäure bereits während der Membranherstellung initiiert. Zur Einbringung der Phosphorsäure in die Gießlösung wird Bis-(2-ethylhexyl)phosphat (DEHPA) als Vorstufe eingesetzt. Seine langen Alkylreste ermöglichen eine gute Löslichkeit in DMAc. Die Reaktionen der beiden Additive an der Imidgruppe des PBIs sind in Abbildung 17 dargestellt.



**Abbildung 17:** Kovalente Vernetzung der Membran durch Epoxid-Ringöffnung (links) und Säure-Base Reaktion des DEHPAs mit dem PBI (rechts).<sup>[36-37]</sup>

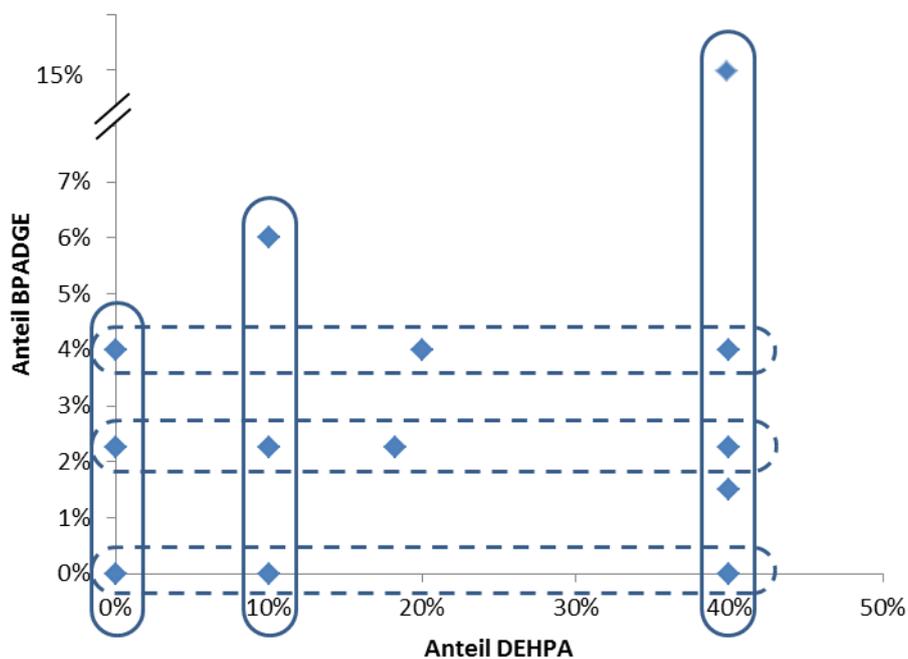
Neben den unterschiedlichen Additiven haben auch die Herstellungs- und Nachbehandlungsparameter einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Membran.<sup>[27, 219]</sup>

Während der Membranherstellung beeinflussen die Dauer und Temperatur der unterschiedlichen Trocknungsschritte maßgeblich die Morphologie des Materials.<sup>[116, 220-222]</sup> Durch die richtige Wahl der Herstellungsparameter können die Säureaufnahme und das -rückhaltevermögen erhöht werden.<sup>[223-225]</sup>

Im Folgenden wird daher der Einfluss der Membranzusammensetzung und -nachtrocknung auf die *ex-situ* Eigenschaften untersucht. Anschließend werden ausgewählte Membranen in der *in-situ* Analytik gegenübergestellt.

### 5.2.1 Einflüsse unterschiedlicher Zusammensetzungen auf die Membraneigenschaften

Zur Bestimmung der idealen Zusammensetzung der Additive wurden Membranen mit unterschiedlichen Verhältnissen von BPADGE und DEHPA hergestellt. Abbildung 18 zeigt eine Übersicht der synthetisierten Membranzusammensetzungen.



**Abbildung 18:** Übersicht der Membranvariationen mit kovalenter Vernetzung. Variationen des Vernetzeranteils bei gleichem DEHPA-Gehalt (durchgezogene Linie) und Variationen des DEHPA-Gehalts bei gleichem Vernetzeranteil (gestrichelte Linie).

Bei der Herstellung von Membranen mit mehr als 40% DEHPA sinkt die Löslichkeit der Gießlösung stark ab, sodass es zu einer Ausfällung der Gießlösung kommt. Membranen mit BPADGE-Anteilen

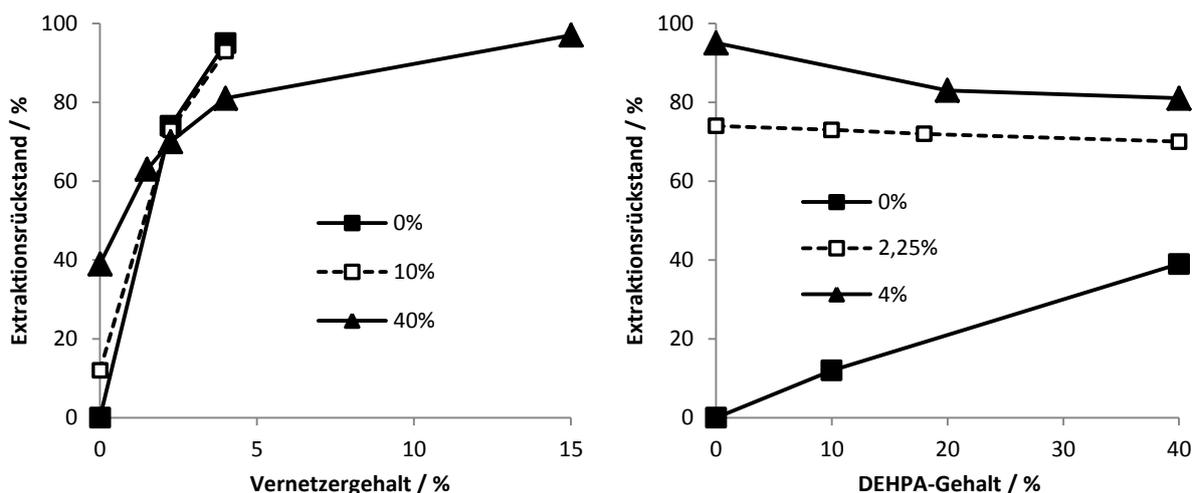
über 15% zeigen eine hohe Brüchigkeit. Daher wurden die DEHPA-Gehalte von 0% bis 40% und die Vernetzer-Gehalte zwischen 0% und 15% variiert. Im Folgenden werden die Einflüsse der unterschiedlichen Membranzusammensetzungen auf ihre chemischen, mechanischen und thermischen *ex-situ* Eigenschaften vergleichend diskutiert.

### 5.2.1.1 Chemische Eigenschaften

Zum Vergleich der chemischen Stabilitäten der Proben mit unterschiedlicher Additiv-Zusammensetzung wurde die Beständigkeit in DMAc, sowie die Flüssigkeitsaufnahme und das Quellverhalten in Phosphorsäure untersucht.

Zur Untersuchung der chemischen Stabilität sind die Extraktionsexperimente in DMAc in Abbildung 19 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass nahezu unabhängig vom DEHPA-Anteil eine starke Verbesserung der chemischen Beständigkeit durch die Vernetzung eintritt. Während sich die unvernetzte Membran aus reinem PBI im Versuch auflöst, kann bereits durch die Zugabe eines Epoxidvernetzer-Anteils von 2,25% der Extraktionsrückstand Membran auf 70 bis 74% gesteigert werden. Bei einer Erhöhung des Gehaltes auf 4% wird die chemische Stabilität soweit verbessert, dass sogar ein Extraktionsrückstand bis 95% erreicht wird.

Die Vernetzungsreaktion verknüpft PBI-Ketten miteinander, sodass die Membranstruktur bereits bei geringen Vernetzergehalten kaum noch von den Lösemittelmolekülen solvatisiert werden kann.<sup>[35, 111]</sup> Erst durch einen Vernetzergehalt von 15% wird der Extraktionsverlust der Membranen auf ein Minimum reduziert.<sup>[108]</sup>

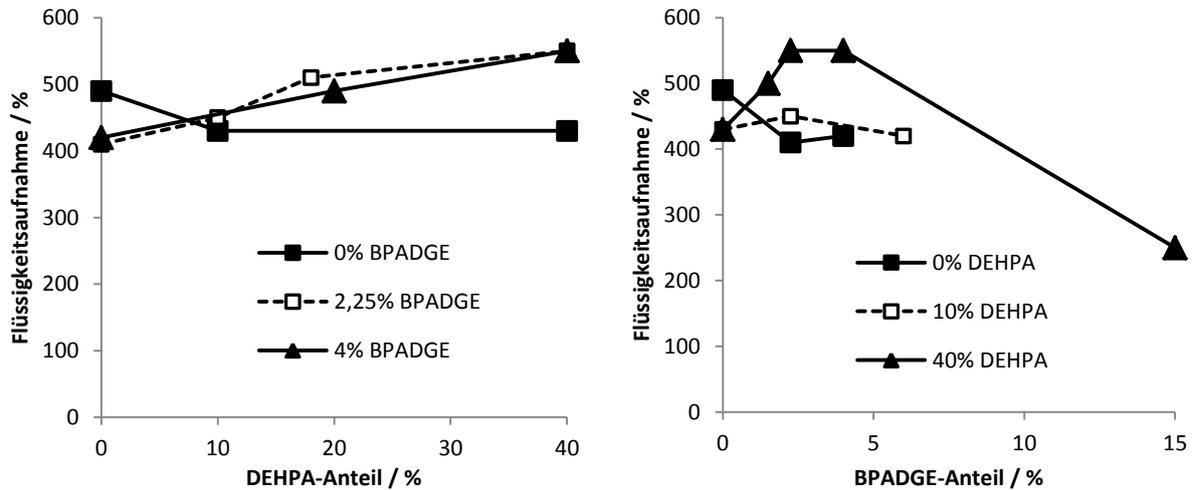


**Abbildung 19:** Einfluss der Variation des Vernetzer- und DEHPA-Gehaltes auf die chemische Stabilität der undotierten Membranen gemessen durch Extraktion in DMAc. Links: Ein steigender Vernetzer (BPADGE)-Anteil bewirkt eine deutliche Verbesserung der chemischen Stabilität. Rechts: Der zunehmende DEHPA-Anteil zeigt keinen maßgeblichen Einfluss auf den Extraktionswiderstand der Proben.

In Membranen ohne Vernetzer steigt der Extraktionsrückstand in DMAc mit höherem Anteil an DEHPA. Gute chemische Stabilitäten werden dabei jedoch nicht erreicht. Da das Dialkylphosphat DEHPA eine Säure-Base-Reaktion mit den Imidazolgruppen des Polymers eingehen kann, bewirkt seine Anwesenheit bis zu einem gewissen Grad eine Verbesserung der chemischen Stabilität der Membran. Sobald jedoch 2,25% oder 4% des Vernetzers enthalten sind, bewirkt das DEHPA eine Reduzierung des Extraktionsrückstandes in DMAc. Die chemische Stabilität des Materials sinkt. Je höher der Vernetzer-Gehalt, desto stärker reduziert die Dialkylphosphat-Erhöhung den Extraktionsrückstand. Durch seine sauren Eigenschaften stört der höhere Anteil an DEHPA die Vernetzungsreaktion mit den Polymerketten. Er blockiert nicht nur die Bindestellen am PBI, sondern katalysiert auch die Ringöffnung der Epoxidgruppe, bevor diese an das PBI binden kann. Dadurch kommt es insgesamt zu einem geringeren Vernetzungsgrad und damit zu einer geringeren chemischen Stabilität in DMAc.

Die in Abbildung 20 dargestellte Flüssigkeitsaufnahme in Abhängigkeit der Additivgehalte beschreibt die Fähigkeit der unterschiedlichen Membranzusammensetzungen zur Bindung und Einlagerung von Phosphorsäure. Die Aufnahmefähigkeit für Phosphorsäure und Wasser der Membranen mit Vernetzergehalten unter 10% ist unbeeinflusst vom Vernetzeranteil. Die Werte in Tabelle 7 schwanken im Rahmen der Messgenauigkeit zwischen 400% und 500%. Auch die reine PBI-Membran ohne Additive nimmt eine vergleichbare Menge Säure auf. Bei den geringen Vernetzergehalten wird zwar eine chemische Verbesserung des Materials erreicht, die Säureaufnahmekapazität wird aber noch nicht reduziert. Erst bei einem Vernetzeranteil von 15% sinkt die Flüssigkeitsaufnahme bis auf 250% ab.

Die Erhöhung des DEHPA-Anteils beeinflusst die Flüssigkeitsaufnahme bei den Membranen ohne Vernetzer nicht. Auch bei Vernetzergehalten von 2,25% oder 4% ist nur eine sehr geringe Zunahme der Flüssigkeitsaufnahme zu beobachten, da sich die chemische Struktur des Materials mit steigendem DEHPA-Gehalt kaum verändert.



**Abbildung 20:** Einfluss der Variation des Vernetzer- und DEHPA-Gehaltes auf die Flüssigkeitsaufnahme der undotierten Membranen gemessen in 85% Phosphorsäure. Links: Durch den Einsatz des langkettigen Vernetzers BPADGE sinkt die Flüssigkeitsaufnahme der Membranen erst bei relativ hohen Vernetzeranteilen. Rechts: Der zunehmende DEHPA-Anteil bewirkt eine geringe Zunahme der Flüssigkeitsaufnahme in die Vernetzer enthaltenden Membranen.

Die Dickenzunahme des Materials schwankt zunächst unabhängig vom Additivgehalt zwischen 95% und 130% (siehe Tabelle 7). Erst bei der Erhöhung des Vernetzeranteils auf 15% verringert sich die Dickenzunahme deutlich bis auf 40%. Bei geringen Vernetzeranteilen sind die Polymerketten nur an wenigen Stellen verknüpft. Dadurch bewegen sich die Ketten in der Säure weiter auseinander, ohne sich dabei komplett zu lösen. Eine stärkere Dimensionszunahme ist die Folge.<sup>[36, 114]</sup> Üblicherweise wird beim Einsatz kleiner Vernetzermoleküle bereits bei geringen Gehalten eine reduzierte Massenzunahme und ein eingeschränktes Quellverhalten der Membranen beobachtet.<sup>[108, 226]</sup> Da in anderen Systemen die Größe des Vernetzermoleküls jedoch gerade bei geringen Gehalten eine entscheidende Rolle bei der Porenbildung spielt, wird für den makromolekularen Vernetzer BPADGE zunächst ein konstantes Säureaufnahmeverhalten beobachtet.<sup>[114, 227]</sup> Eine Abnahme der Quelleigenschaften erfolgt erst ab höheren Vernetzeranteilen von 15%.

**Tabelle 7:** Einfluss unterschiedlicher Vernetzergehalte auf das Quellungsverhalten der Membranen mit konstantem DEHPA-Anteil.

DEHPA-Gehalt	BPADGE-Gehalt	Dickenänderung / %	Flächenänderung / %
0%	0%	96	72
0%	2,25%	120	72
0%	4%	97	81
10%	0%	124	72
10%	2,25%	129	53
10%	6%	92	101
40%	0%	96	72
40%	1,5%	96	81
40%	2,25%	130	72
40%	4%	108	97
40%	15%	40	62

Insgesamt zeigen alle organisch vernetzten Membranen unabhängig von den Additivgehalten eine ausreichende Stabilität in DMAc. Keine der Proben hat sich im Versuch aufgelöst. Lange Vernetzer, wie das eingesetzte BPADGE, zeigen zunächst ein gleichbleibendes Säureaufnahmeverhalten und verringern ihre Dimensionsänderungen und Flüssigkeitsaufnahme erst bei deutlich höheren Anteilen als Membranen aus kurzen Vernetzern.

### 5.2.1.2 Mechanische Eigenschaften

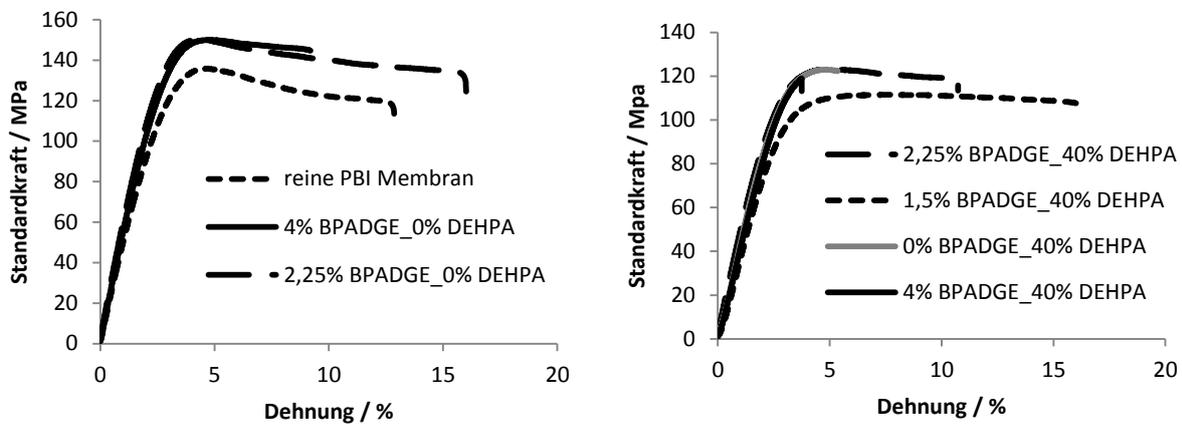
Zum Vergleich der mechanischen Stabilitäten der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlichen Additivgehalten wurden von den undotierten Proben Zug-Spannungs-Kurven ermittelt. Diese sind in Abbildung 21 dargestellt. Durch die Erhöhung des Vernetzergehaltes bei einem konstanten Anteil von 40% DEHPA ist die Streckspannung am höchsten Punkt der Kurve unverändert zwischen 110 und 120 MPa. Bei der Zugabe sehr geringer Mengen wird im Vergleich zur Membran ohne Vernetzer zunächst eine Stabilisierung der Dehnung bei Bruch der Probe von 5 auf 16% erreicht. Eine weitere Erhöhung auf 4% Vernetzergehalt reduziert die Bruchdehnung auf 4%.

Ein höherer Vernetzergehalt bewirkt eine größere Anzahl an Bindungen zwischen den PBI-Ketten.<sup>[111]</sup>

Die Flexibilität des Materials wird durch sehr wenige Vernetzungsstellen begünstigt. Im unelastischen Bereich bis zum Bruch können die höher vernetzten Membranen jedoch weniger Verformung bis zum Reißen der Probe aushalten, da die stärker verknüpften Ketten schlechter aneinander vorbei gleiten können.

Das identische Verhalten aller Proben im elastischen Bereich bis zur Streckspannung deckt sich mit den Erfahrungen aus der Literatur. Erst bei deutlich höheren Vernetzergehalten von etwa 60% wurde

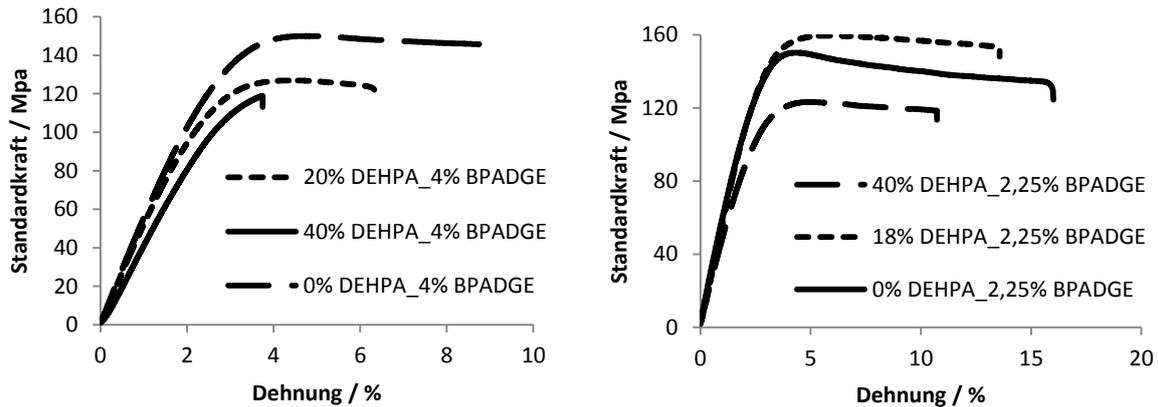
eine Erhöhung der Streckspannung beobachtet.<sup>[228-229]</sup> Die dabei elastisch maximal erreichbare Ausdehnung (Streckdehnung) bleibt aber unverändert.<sup>[114]</sup> Für vergleichbare Diepoxide sank die Bruchdehnung ebenfalls durch die Vernetzung des Polymers.<sup>[37]</sup>



**Abbildung 21:** Spannungs-Dehnungs-Kennlinien von Membranen mit unterschiedlichen Vernetzungen bei 0% (links) und 40% DEHPA (rechts) ermittelt im Zugversuch. In beiden Fällen wird die Streckspannung durch die Vernetzervariation nicht beeinflusst. Die Dehnbarkeit der Proben steigt bei sehr geringen Anteilen zunächst an, um dann mit zunehmendem Vernetzergehalt deutlich an Flexibilität zu verlieren.

Die Variation der DEHPA-Gehalte bei konstanten Vernetzeranteilen ist in Abbildung 22 dargestellt. Bei erhöhten DEHPA-Gehalten nimmt bei allen Membranen die Bruchdehnung deutlich ab. Diese sinkt bei den Proben mit 4% BPADGE von 13% auf 4% und bei den Membranen mit 2,25% BPADGE von 16% auf 11%. Auch im elastischen Kurvenbereich beeinflusst der DEHPA-Anteil die Membran mit 4% deutlich. Die Streckspannung sinkt von 136 MPa auf 119 MPa.

Durch Zugabe des DEHPAs wird die Kettenbeweglichkeit erhöht, das Material verhält sich wie beim Zugversuch an einer Phosphorsäure-dotierten Probe.<sup>[230]</sup> Streckspannung und Bruchspannung nehmen mit zunehmendem Dotierungsgrad üblicherweise ab.<sup>[36]</sup> Die Erniedrigung der Bruchdehnung ist ein ungewöhnliches Phänomen, da Alkylphosphate aufgrund ihrer weichmachenden Eigenschaften in der Kunststoffherstellung eingesetzt werden.<sup>[231]</sup> Auch resultiert die Dotierung der Membran üblicherweise in einer Dehnungszunahme.<sup>[36]</sup> Da die Säure-Base Reaktion des DEHPAs mit den Imidazol-Gruppen des PBIs jedoch die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PBI-Ketten reduziert, sinken die Bruchdehnungswerte mit steigendem DEHPA-Gehalt deutlich.



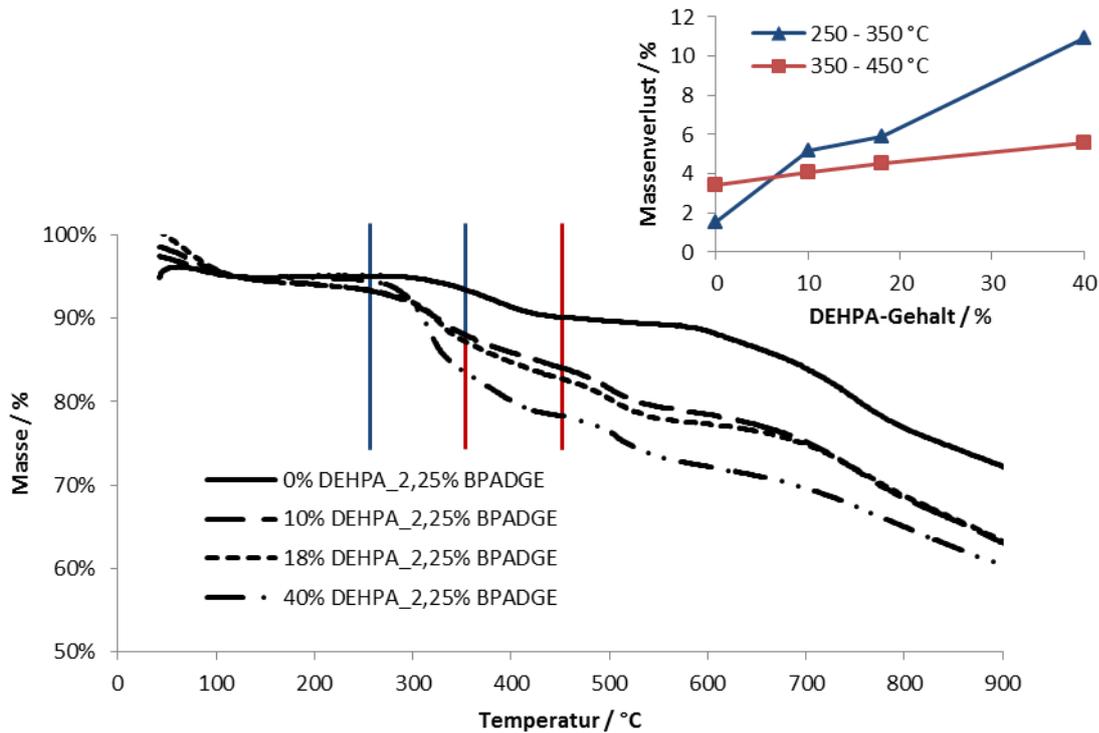
**Abbildung 22:** Spannungs-Dehnungs-Kennlinien von Membranen mit unterschiedlichen DEHPA-Gehalten bei 4% (links) und 2,25% BPADGE (rechts) ermittelt im Zugversuch. Streckspannung und Bruchdehnung sinken jeweils mit höherem DEHPA-Anteil. Der ungewöhnliche Kurvenverlauf der Membran mit 18% DEHPA ist durch das Ablösen der Membran im Wasserbad zu begründen.

Mit höherem Vernetzer- und DEHPA-Anteil sinkt die Dehnbarkeit der Proben, das Material wird somit weniger flexibel. Der Vernetzeranteil beeinflusst die Streckspannung nicht, während sie mit steigendem DEHPA-Anteil abnimmt.

### 5.2.1.3 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermischen Stabilität der kovalent vernetzten Membranen erfolgte mittels TGA. Der Vergleich unterschiedlicher DEHPA-Gehalte bei einem konstanten Vernetzeranteil von 2,25% durch dynamisches Aufheizen der Proben bis 900°C ist in Abbildung 23 dargestellt. Bis 100°C lassen sich die Massenverluste auf die schwankenden Wassergehalte der Proben zurückführen. Bei Temperaturen über 250°C verdampfen Lösemittelreste und die Zersetzung von Vernetzer und DEHPA tritt ein. Während die schwankende Massenabnahme zwischen 250°C und 350°C noch vom ausdampfenden DMAc bestimmt wird,<sup>[35]</sup> nimmt der Gewichtsverlust zwischen 350°C und 450°C mit steigendem DEHPA-Anteil nahezu linear zu. Die Zersetzung in diesem Bereich kann folglich dem Additiv DEHPA zugeordnet werden. Im Bereich zwischen 450°C und 600°C verliert die Probe ohne DEHPA deutlich weniger an Masse als die Proben mit unterschiedlichen DEHPA-Anteilen. Ab 600°C zersetzt sich das Polymer.<sup>[92, 220]</sup>

Insgesamt ist die thermische Stabilität der Probe ohne DEHPA bei hohen Temperaturen am besten. Da jedoch die thermische Stabilität rund um den Betriebspunkt von 160°C als Materialanforderung ausreicht, sind alle DEHPA-Gehalte gleichermaßen für den Betrieb in der Brennstoffzelle geeignet.

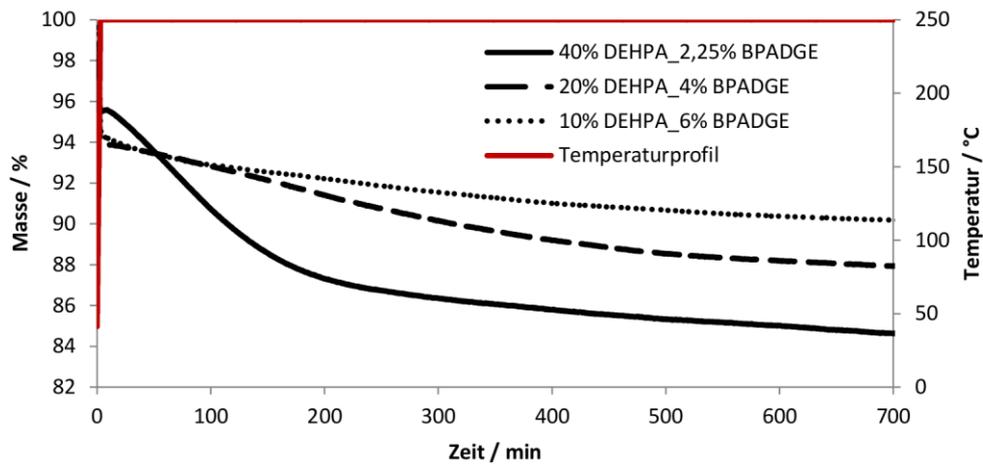


**Abbildung 23:** Dynamische TGA-Messung der kovalent-vernetzten Membranen mit unterschiedlichen DEHPA-Gehalten und 2,25% BPADGE. Alle Kurven wurden zur besseren Übersicht auf den Massenverlust bei 120°C genormt.

Um die thermische Stabilität bei konstanter Temperaturbelastung über einen längeren Zeitraum zu ermitteln, zeigt Abbildung 24 den Massenverlust verschiedener Membranen mit variierendem Vernetzer- und DEHPA-Anteil über einen Zeitraum von 11 Stunden.

Mit steigendem DEHPA-Gehalt und sinkendem Vernetzeranteil fällt der Kurvenverlauf im isothermen Schritt bei 250°C stärker ab. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Anteil an DEHPA und dem Massenverlust bis 700 min. Vor allem die Probe mit 40% DEHPA-Anteil verliert über die Zeit über 15% ihrer Masse. Ein hoher Massenverlust bei konstanter thermischer Belastung kann unter Betriebsbedingungen in der Brennstoffzelle eine Verschlechterung der Lebensdauer bewirken. Erst nach 3 h Temperaturbehandlung ist ein Großteil des Gewichtsverlustes im Experiment abgeschlossen. Dies deutet darauf hin, dass die Herstellungsparameter mit einer Trocknung von 1 h bei 250°C noch unzureichend sind.

Insgesamt können längere Trocknungszeiten bei der Herstellung durch die Reduzierung des Restlösemittelgehalts einen positiven Einfluss auf die Materialeigenschaften haben.<sup>[221]</sup> Der Einfluss der Trocknungsbedingungen wird daher im folgenden Kapitel näher untersucht.



**Abbildung 24:** Isotherme TGA der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlichem DEHPA- und Vernetzergehalten bei 250°C. Alle Proben verlieren bis etwa 250 min noch deutlich an Masse. Die Trocknungsdauer von 1 h ist zu gering gewählt, um Gewichtskonstanz zu erreichen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit zunehmender Verknüpfung der Polymerketten durch den makromolekularen organischen Vernetzer eine höhere chemische Stabilität in DMAc und Phosphorsäure sowie eine verringerte Flexibilität des Materials unter mechanischer Zugbelastung resultiert. Durch einen zunehmenden DEHPA-Anteil in der Membran verringern sich vor allem die Flexibilität und die Kraftaufnahmefähigkeit unter mechanischer Zugbelastung. Die chemische Stabilität und das Quellverhalten werden nur geringfügig beeinflusst. Alle Membranen haben eine ausreichende thermische Stabilität für den Brennstoffzellenbetrieb.

### 5.2.2 Einfluss unterschiedlicher Trocknungsparameter auf die Membraneigenschaften

Der Einfluss unterschiedlicher thermischer Nachbehandlungen auf die thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften von Technikumsmembranen wird im Folgenden untersucht. Da der Herstellungsprozess auf den Großmaßstab im Technikum angepasst wurde, unterscheiden sich die in diesem Kapitel diskutierten Daten geringfügig von den Werten der bisher gezeigten Labormembranen. Die Interpretation der im Folgenden gezeigten Trends ist davon aber nicht beeinflusst.

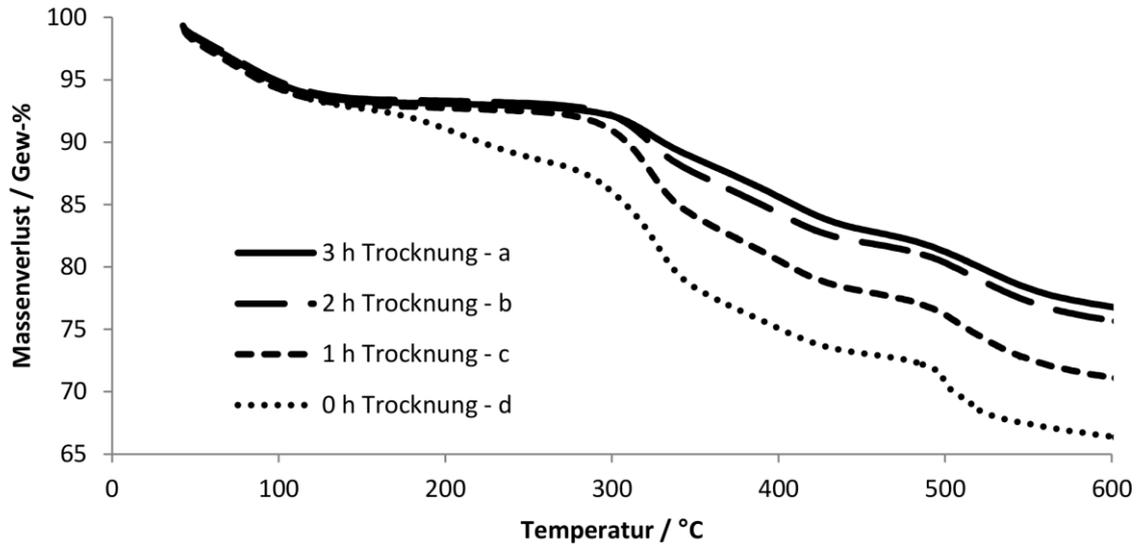
#### 5.2.2.1 Thermische Eigenschaften

Der Effekt der Nachtrocknungsdauer auf die thermische Stabilität der Membranen wird *ex-situ* durch dynamische TGA bestimmt. Abbildung 25 zeigt die Massenverluste im Temperaturbereich von 40 bis

600°C der 1 h, 2 h und 3 h im Ofen getrockneten Proben. Der erste Massenverlust ist bei allen Proben etwa vergleichbar groß und lässt sich auf das Verdampfen von rund 6 Gew.-% Wasser und Spuren von DMAc zurückführen. Beim weiteren Erhitzen treten im Bereich von 150°C bis 250°C erste Unterschiede zwischen den Proben auf. Während die ungetrocknete Probe bereits 3,9 Gewichts-% verliert, bleiben die Massenverluste aller anderen Membranen nahezu unverändert. Da der Siedepunkt von DMAc bei 165°C liegt, wäre ein starker Verlust in diesem Temperaturbereich zu erwarten.<sup>[232]</sup> Da es zu einer starken Wechselwirkung zwischen dem Lösemittel und den PBI-Ketten kommt, verlässt das DMAc jedoch die Polymerstruktur nur langsam. Im Temperaturbereich von 250°C und 350°C verlieren alle Proben unterschiedlich stark an Gewicht (Tabelle 8). Während aus dem ungetrockneten Material 10,5 Gew.-% verdampfen, verliert die 3 h getrocknete Membran nur 2,2 Gew.-%. In diesem Temperaturbereich zersetzen sich das stärker gebundene DMAc und der Vernetzer. Die Glasübergangstemperatur reiner, aus DMAc gezogener PBI-Membranen liegt im Bereich von 400°C, während die Zersetzung des Polymers über 600°C erfolgt.<sup>[102, 222]</sup> Die in der Literatur beschriebenen, strukturellen Veränderungen des PBIs beginnen oberhalb von 350°C.<sup>[220-222]</sup> Daher werden die identischen Massenverluste oberhalb von 350°C hier nicht weiter diskutiert. Das thermische Verhalten der Proben kann durch zwei Effekte begründet werden. Erstens verringert das verdampfende DMAc die Distanz zwischen den PBI-Ketten und erleichtert so ihre Wechselwirkungen.<sup>[224, 233-235]</sup> Zweitens bildet sich bei der Zersetzung des DEHPAs Phosphorsäure<sup>[236-237]</sup>.

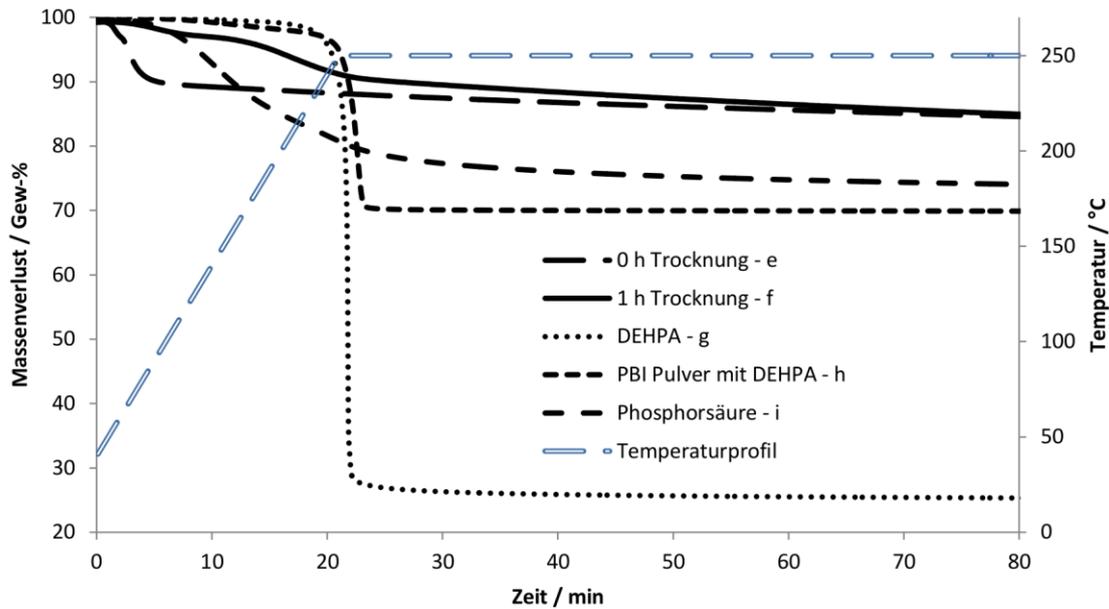
**Tabelle 8:** Massenverlust unterschiedlich getrockneter Proben der kovalent vernetzten Membran in der TGA.

Trocknungsdauer	Gewichtsverlust / Gew.-%				
	40 - 150°C	150 - 250°C	250 - 350°C	350 - 450°C	450 - 550°C
0 h	6,3	3,9	10,5	5,3	5,7
1 h	6,1	0,5	8,4	6,0	5,4
2 h	5,9	0,3	5,6	5,5	4,8
3 h	4,7	0,3	4,2	5,8	4,8



**Abbildung 25:** Vergleich von thermisch nachbehandelten kovalent vernetzten Membranen in der TGA. Die dargestellten Nachtrocknungszeiten sind 3 h (a), 2 h (b), 1 h (c) und 0 h (d).

Zur Bestätigung dieser Beobachtungen, sind in Abbildung 26 isotherme TGA-Messungen an den einzelnen Komponenten der Membranen dargestellt. Die schnelle thermische Zersetzung des DEHPAs in Kurve g erfolgt bereits vor dem isothermen Schritt. Der Rückstand beträgt 27% im flachen Kurvenverlauf und stimmt mit der postulierten Bildung von Diphosphorsäure überein.<sup>[237]</sup> Unter Betriebsbedingungen in der Brennstoffzelle bildet sich daraus bei Anwesenheit von Wasser Phosphorsäure.<sup>[236, 238]</sup> Die Zersetzung der Mischung von PBI-Pulver mit 30% DEHPA in Kurve h kann durch denselben Mechanismus begründet werden, da das Pulver nicht mit dem Additiv wechselwirkt. Die isotherme Trocknung der 85 Gew.-% Phosphorsäure in Kurve i lässt ein kontinuierliches Verdampfen von Wasser vermuten. Die Masse des Rückstands entspricht Diphosphorsäure.<sup>[238]</sup> Das Verhalten der 1 h getrockneten Membran in Kurve f zeigt nicht das flache Verhalten im isothermen Schritt wie das DEHPA. Stattdessen ist die Steigung vergleichbar zur Zersetzung von Phosphorsäure in Kurve i. Daraus kann abgeleitet werden, dass die getrocknete Membran bereits Phosphorsäure enthält.



**Abbildung 26:** Unterschiedliches Verhalten der einzelnen Komponenten der kovalent vernetzten Membranen in der TGA. Einzelne Additive und deren Kombinationen werden mit einer Rate von 10°C/min erhitzt und anschließend für 1 h isotherm gehalten. Die Proben sind ungetrocknete (e), 1 h getrocknete Membran (f), reines DEHPA (g), PBI-Pulver mit 30 Gew.-% DEHPA (h) und reine Phosphorsäure (i).

### 5.2.2.2 Dimensions- und Farbänderung

Die bereits diskutierten strukturellen Veränderungen können auch anhand der Dimensionsänderungen der Proben durch die Trocknung beobachtet werden. Die Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Jede zusätzliche Stunde der Trocknung bewirkt einen Schrumpfungseffekt des Materials sowohl in der Fläche, als auch in der Dicke.

Durch die Verdampfung des Lösemittels (DMAc) aus den Proben und die lange thermische Behandlung des Polymers erhöht sich die Beweglichkeit der Polymerketten und es kommt zum Verknäulen der Ketten.<sup>[239]</sup> Beim anschließenden Abkühlen der Proben an Luft auf Raumtemperatur erstarrt die dichte Struktur mit kleineren Dimensionen. Die Umwandlung des DEHPA zu Phosphorsäure resultiert in keiner Verdickung der Proben, da die Phosphorsäure in diesen geringen Konzentrationen direkt mit den PBI-Ketten wechselwirkt und noch keinen quellenden Effekt hat.<sup>[190]</sup>

Die Farbe der Membranen wurde während der Trocknung dunkler, was ein Indiz für morphologische Änderungen ist. Diese werden häufig beobachtet, wenn sich die Polymerketten entlang einer bevorzugten Richtung orientieren oder der Anteil der amorphen oder kristallinen Phase steigt.<sup>[240]</sup>

Röntgenbeugungsaufnahmen deuten unabhängig von den Trocknungsbedingungen auf eine komplett amorphe Membran hin, was typisch für PBI ist.<sup>[220]</sup> Somit ist die Farbänderung der Proben

kein Resultat morphologischer Änderungen sondern vielmehr ein Effekt der höheren Materialdichte, die von der Membranschrumpfung im Trocknungsprozess herrührt.

**Tabelle 9:** Dimensions- und Farbänderung der kovalent vernetzten Membranen während der Trocknung. Diese belegen eine zunehmende Dichte der Membranen durch die thermische Behandlung.

Trocknungsdauer / h	Flächenverlust / %	Dickenverlust / %	Farbe
0	-	-	gelb
1	6,6	5,9	hellbraun
2	7,4	6,6	braun
3	12,1	8,8	dunkelbraun

### 5.2.2.3 Chemische Eigenschaften

Um die chemische Stabilität der Proben zu bestimmen, wurde die Stabilität in DMAc, die Aufnahmekapazität für und das Quellverhalten in Phosphorsäure untersucht. Die Daten in Tabelle 10 fassen das Ergebnis in Abhängigkeit der Trocknungsbedingungen zusammen.

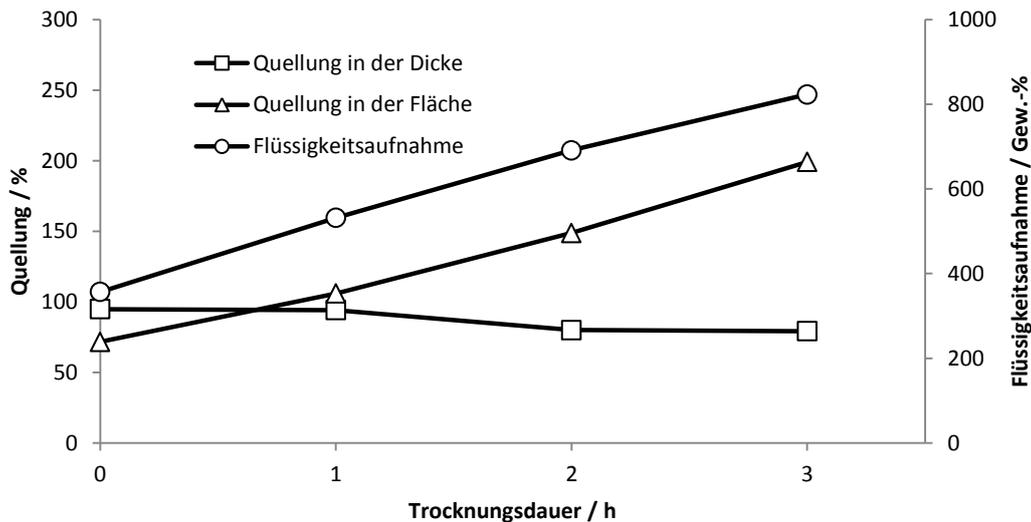
Die gemessenen Extraktionsrückstände in DMAc steigen mit der Trocknungsdauer. Die höchste Stabilität besitzt das 3 h getrocknete Material mit einem Rückstand von 89%, während sich die nicht nachgetrocknete Membran komplett auflöst. Das Experiment korreliert direkt mit der chemischen Stabilität und dem Vernetzungsgrad in der Membran.<sup>[241]</sup> Da das im Material gebundene DMAc die Aufnahme von weiteren DMAc Molekülen in die Membranstruktur begünstigt, wird von länger getrockneten Proben die bei allen kovalent-vernetzten Proben auftretende höhere Stabilität in DMAc erwartet.<sup>[242]</sup> Entgegen dieser Erwartungen löst sich die Probe aus reinem PBI trotz 1 h Trocknung im Lösemittel auf. Daher kann der Verlust von DMAc nicht allein der Grund für die bessere chemische Stabilität durch längere Nachtrocknungszeiten sein. Wahrscheinlich tritt zusätzlich ein Nachvernetzungseffekt auf. Durch Erhöhung der Nachtrocknungsdauer reagieren mehr Vernetzer-Endgruppen mit den Polymerketten und so resultieren höhere Extraktionsrückstände.<sup>[25, 229, 243]</sup> Für eine ausreichende chemische Stabilität dieser Membranzusammensetzung ist die zusätzliche Nachtrocknungsdauer in jedem Fall erforderlich.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 10:** Chemische Stabilität in DMAc, Flüssigkeitsaufnahme und Quellverhalten unterschiedlich getrockneter kovalent vernetzter Proben in Phosphorsäure. Mit längerer Trocknungsdauer steigt der Extraktionsrückstand der Membranen. Die PBI-Referenzmembran zeigt unabhängig vom Additiv DEHPA einen Anstieg der Flüssigkeitsaufnahme durch die Trocknung.

Material	Trocknungs- dauer / h	Extraktions- rückstand / %	Flüssigkeits- aufnahme / Gew.-%	Quellung in der Fläche / %	Quellung in der Dicke / %
Membran	0	0	360	72	95
reines PBI	1	0	490	72	96
Membran	1	64	530	106	94
Membran	2	77	690	149	80
Membran	3	89	820	199	79

Zur Untersuchung des Verhaltens der Proben in heißer Phosphorsäure wurden die Flüssigkeitsaufnahme und Quellung der Proben nach einer bestimmten Zeit gemessen. Die höchste Flüssigkeitsaufnahme erreicht die Membran nach 3 h Trocknung. Abbildung 27 verdeutlicht eine lineare Zunahme der Flüssigkeitsaufnahme mit der Trocknungsdauer. Die in den vorherigen Abschnitten nachgewiesene Zersetzung des DEHPA zu Phosphorsäure führt während der Trocknung zu höheren Phosphorsäure-Gehalten in der Membran. Deshalb sind die freien Bindestellen der Stickstoffgruppen am PBI bereits besetzt.<sup>[190]</sup> Diese erleichtern und beschleunigen während des Quellungsperiments die weitere Säureaufnahme zwischen den Polymerketten und erzeugen damit einen Mechanismus, der mit der Aufnahme von Wasser in einen Schwamm vergleichbar ist. Je mehr Säure bereits in der Membran vorhanden ist, desto mehr zusätzliche Moleküle werden von Kapillarkräften bei der Einlagerung in das Material unterstützt.<sup>[242]</sup> Daraus resultiert eine schnellere Säureaufnahme in die 3 h nachgetrocknete Membran. Auf der anderen Seite ergibt der Vergleich der ungetrockneten, kovalent-vernetzten Membran mit der getrockneten PBI-Referenzmembran in Tabelle 10 eine Erhöhung der Flüssigkeitsaufnahme von 360 auf 490 Gew.-%. Das beweist, dass unabhängig von dem durch das Additiv verursachten Schwammeffekt auch das während der Trocknung ausdampfende DMAc die Flüssigkeitsaufnahme begünstigt.



**Abbildung 27:** Flüssigkeitsaufnahme und Quellung nach unterschiedlicher Trocknungsdauer der kovalent vernetzten Membranen. Lineare Zunahme der Flüssigkeitsaufnahme und Flächenquellung in Phosphorsäure mit der Trocknungsdauer.

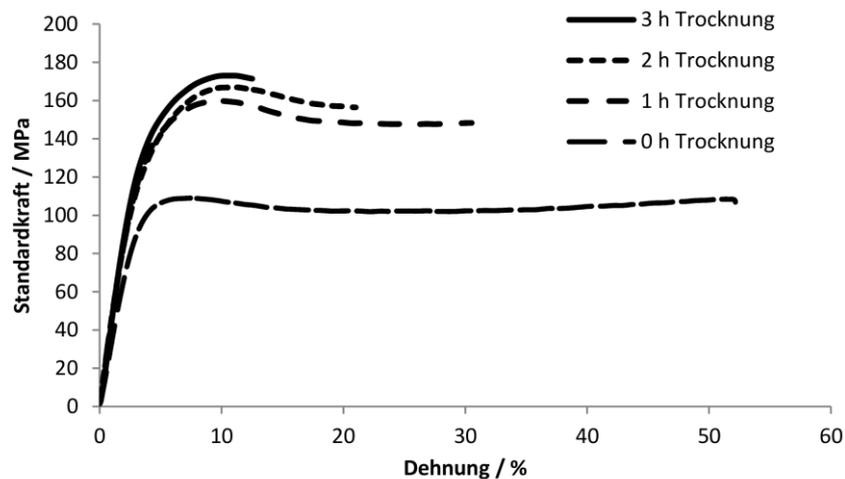
Die Flächen- und Dickenänderungen in Phosphorsäure sind ebenfalls in Abbildung 27 dargestellt. Während die Quellung in der Fläche die gleiche lineare Zunahme wie die Phosphorsäureaufnahme zeigt, verringert sich die Quellung in der Dicke durch die längere Trocknungsdauer. Außerdem enthält die 3 h getrocknete Membran durch die Zersetzung des DEHPA einen höheren Anteil der an das PBI gebundenen Phosphorsäure. Beide Effekte erklären das Quellungsverhalten der nachgetrockneten Membranen. Der Knäueffekt der PBI-Ketten während der Nachtrocknung beeinflusst die Membranstruktur vor allem in der Ebene. Da die Diffusion der Phosphorsäure in das 3 h getrocknete Material schneller ist als nach 1 h Trocknung und sich die Struktur vor allem in der Fläche durch die Trocknung stärker zusammengezogen hat, erfolgt die Quellung bevorzugt in diese Richtung. Im Vergleich hat eine 1 h getrocknete, PBI-Referenzmembran das gleiche Quellungsverhalten wie eine ungetrocknete Membran. Dies lässt vermuten, dass die höhere Flächenzunahme der nachgetrockneten Membranen vor allem von der Additivzersetzung und nicht von dem Lösemittelverlust herrührt.

### 5.2.2.4 Mechanische Eigenschaften

Anhand von Spannungs-Dehnungs-Kurven wurde die mechanische Stabilität der unterschiedlich nachgetrockneten Materialien untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 dargestellt. Während der ersten Trocknungsstunde erfolgt die größte Veränderung in der Mikrostruktur, die eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Das E-Modul erhöht sich von 3400 auf

4700 MPa und die Streckspannung steigt von 108 MPa auf 160 MPa. Zusätzliche Trocknungsintervalle verbessern die Streckspannung weiter. Auf der anderen Seite verschlechtert sich die Bruchdehnung der Proben durch die zusätzliche Trocknung von 50% auf ein Minimum von 13% nach 3 h Nachbehandlung. Diese erhöhte Brüchigkeit resultiert aus dem Lösemittelverlust. Da das ausgedampfte DMAc nicht nur als Lösemittel, sondern auch als Weichmacher fungiert, ist eine Verschlechterung des Flussverhaltens unter Zug zu erwarten. Auch die zusätzliche Vernetzung des Materials führt zu erhöhten Streckspannungs- und reduzierten Bruchdehnungswerten.<sup>[229]</sup> Von der entstandenen Phosphorsäure wäre ein weichmachender Effekt zu erwarten, aber da die Moleküle direkt mit den PBI-Ketten wechselwirken und sich nicht dazwischen aufhalten, ist ihr Einfluss auf die mechanische Stabilität der nachgetrockneten Proben gering.<sup>[91, 190]</sup>

Es zeigt sich folglich, dass die zusätzliche Trocknungsdauer sowohl durch die zusätzliche Vernetzung und das vermehrte Verdampfen des Lösemittels, als auch durch die zunehmende Knäulung der Polymerketten zwar zu einer deutlich verringerten Flexibilität, aber auch zu einer erhöhten Kraftaufnahmefähigkeit der Membranen führt.



**Abbildung 28:** Mechanische Stabilität unterschiedlich getrockneter kovalent vernetzter Membranproben im Zugversuch. Die thermische Nachbehandlung bewirkt eine Zunahme der Streckspannung und eine deutlich Abnahme der Bruchspannung.

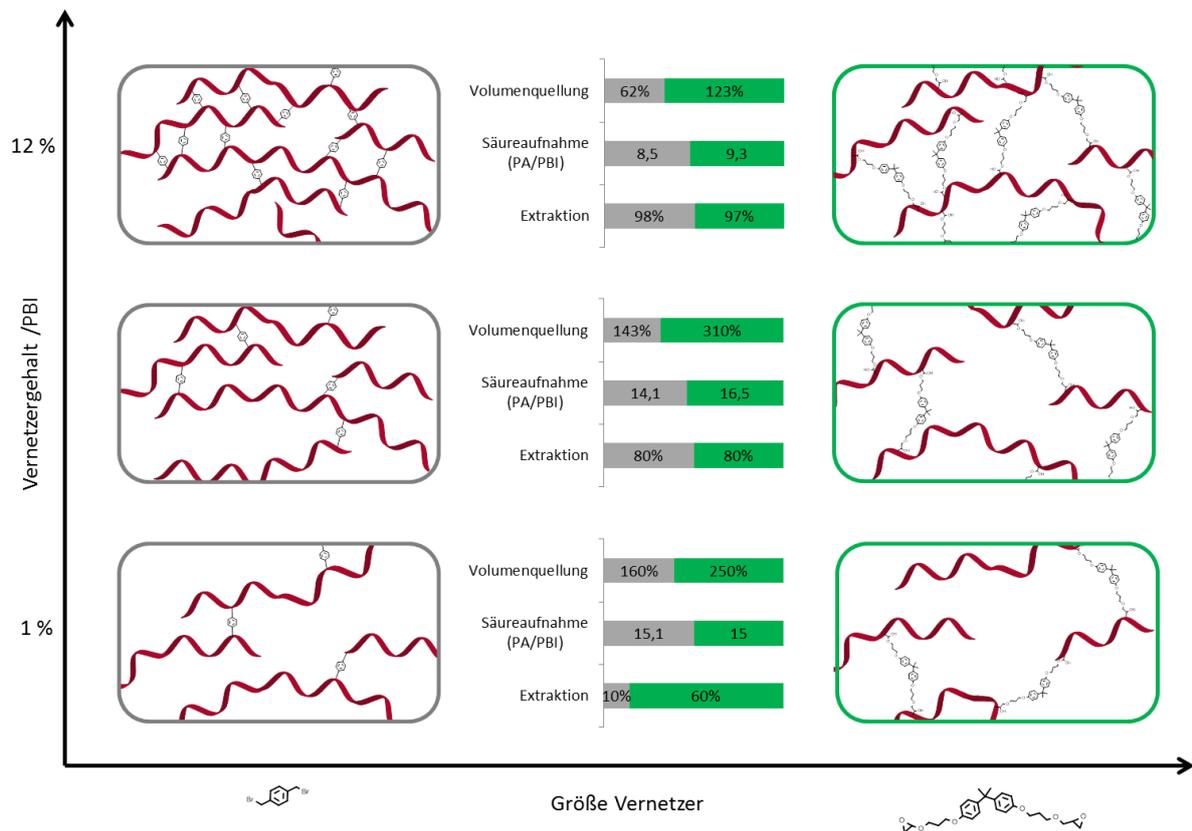
Die Untersuchungen unterschiedlicher Nachtrocknungsdauer belegen, dass nach 3 h Trocknung die besten *ex-situ* Eigenschaften erhalten werden. Die längere Trocknung ist für eine ausreichende chemische Stabilität der Membranen zwingend erforderlich und verbessert die Flüssigkeitsaufnahme und Kraftaufnahmefähigkeit der Membran deutlich.

### 5.2.3 Strukturelle Änderungen durch Zusammensetzung und Trocknung

Die bereits diskutierten *ex-situ* Daten ermöglichen Rückschlüsse auf die strukturellen Veränderungen, die unterschiedliche Gehalte der Additive und die Erhöhung der Trocknungsdauer innerhalb der Membranen bewirken.

#### 5.2.3.1 Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Struktur der Membran

Das Schema in Abbildung 29 vergleicht die durch *ex-situ* Charakterisierung erhaltenen Erkenntnisse für makromolekulare Vernetzer mit den literaturbekannten Eigenschaften kurzer Vernetzer unter Einfluss unterschiedlicher Vernetzergehalte. Die Daten für die kurzen Vernetzer basieren auf einer Veröffentlichung von Li et al, in der bei der Vernetzung mit  $\alpha,\alpha'$ -Dibromo-p-xylene vergleichbare Syntheseparameter und Charakterisierungsverfahren wie in dieser Arbeit eingesetzt wurden.<sup>[108]</sup> Basierend auf diesen Informationen wurde eine schematische Gegenüberstellung der makromolekularen Membranstruktur bei unterschiedlichen Gehalten und Vernetzergrößen erstellt. Zur Vergleichbarkeit der Vernetzungsgehalte sind diese auf die Wiederholung-Einheit des PBIs umgerechnet (*polymer repeat unit*, PRU). Während bei geringen Gehalten des langen Vernetzers bereits eine deutliche chemische Stabilisierung der Membranen erfolgt, werden für eine vergleichbare Stabilität höhere Anteile des kurzen Vernetzers benötigt. Ab einem Gehalt von je 3%/PRU Vernetzeranteil, zeigen die Proben beider Vernetzer vergleichbare Stabilitäten in DMAc. Während für die, mit dem kleinen Vernetzer verknüpfte, Membran bereits im Bereich von 3%/PRU eine Reduzierung der Säureaufnahme und der Volumenquellung ermittelt wurde, nehmen beide Parameter in Membranen mit großem Vernetzer noch zu. Wie in Abbildung 29 schematisch dargestellt, erzeugen die langen Vernetzer bis hin zu hohen Gehalten eine Struktur mit größeren Abständen zwischen den Polymerketten. Die dabei entstehenden Kammern können sich mit mehr Säure füllen.<sup>[227, 229]</sup> Dies resultiert durch die Kombination mit einer dicht-vernetzten Struktur in einem allgemein stärkeren Quellverhalten der Proben bei einer nur geringfügig größeren Säureaufnahme der Proben. Hohe Vernetzungsgrade ab 10%/PRU reduzieren unabhängig vom eingesetzten Vernetzer die Kammergröße im Polymer, was zu einer geringeren Säureaufnahmekapazität und geringerem Quellverhalten führt.<sup>[36, 106, 116]</sup>



**Abbildung 29:** Schematischer Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Vernetzergehalte und -größen auf die Struktur und die Volumenquellung, Säureaufnahme pro PBI-Wiederholungseinheit und die Extraktion in DMAC der erhaltenen Membranen. Große Vernetzer stabilisieren bereits bei sehr geringen Gehalten chemisch und quellen unabhängig vom Vernetzungsanteil deutlich stärker als kleine Vernetzer. Kleine Vernetzer verringern die Quellung bereits bei geringeren Vernetzeranteilen. Die Daten des kurzen Vernetzers basieren auf <sup>[108]</sup>.

Folglich würden bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Vernetzer mit langen Mittelteilen zwischen den Epoxid-Gruppen vermutlich deutlich höhere Gehalte benötigt, um ein entsprechend reduziertes Quellverhalten zu erhalten.<sup>[114, 227, 229]</sup> Die Säureaufnahme wird vor allem bei mittleren Vernetzungsgehalten durch den makromolekularen Vernetzer begünstigt.

Ein höherer Vernetzeranteil bewirkt vor allem die Verknüpfung einer höheren Anzahl von PBI-Ketten. Dabei kommt es zu einer verstärkten chemischen Stabilisierung des Materials.<sup>[35, 108, 111]</sup> Da ein verhältnismäßig großer Vernetzer eingesetzt wird, resultiert trotz der Vernetzung bei geringen Gehalten keine Einschränkung des Quellverhaltens und der Phosphorsäureaufnahmefähigkeit der Membranen.<sup>[36, 227]</sup> Die miteinander verbundenen Polymerketten können durch die lose Vernetzung zwar viele Lösemittelmoleküle in die Struktur einlagern, durch die Verknüpfung der Ketten miteinander wird jedoch das Auswaschen einzelner Polymerketten verhindert und die chemische Stabilität des Materials steigt deutlich.<sup>[35, 226]</sup> Aufgrund der geringen Vernetzergehalte wird die Fähigkeit zur elastischen Kraftaufnahme der Polymerketten nicht wesentlich beeinflusst. Durch die

zusätzlichen Bindestellen können die Polymerketten nicht mehr frei aneinander vorbeigleiten, so dass das Material nicht so dehnbar ist wie reines PBI.<sup>[111, 114, 227]</sup>

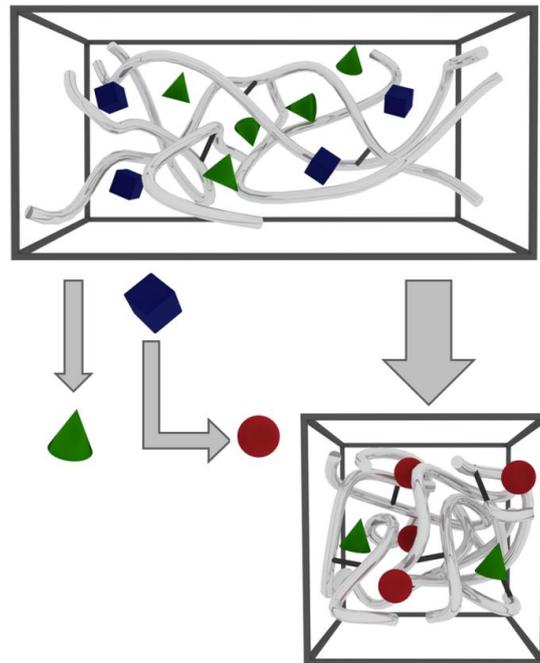
### 5.2.3.2 Einfluss des DEHPA-Gehaltes auf die Struktur der Membran

Durch die Einlagerung von DEHPA in das Material treten zwei strukturelle Veränderungen auf, die die mechanische Stabilität deutlich und die chemische Stabilität in DMAc geringfügig reduzieren, aber keinen Einfluss auf die Säureaufnahmefähigkeit und Quellung in Phosphorsäure haben. Zunächst bewirkt die im vorhergehenden Kapitel nachgewiesene Zersetzung des DEHPA während der Herstellung eine Vordotierung des Materials, die das Auflösen in DMAc begünstigt.<sup>[236-237]</sup> Im Zugversuch verhält sich die Membran dadurch mit steigendem DEHPA-Gehalt immer mehr wie eine dotierte Probe.<sup>[227]</sup> Zusätzlich kommt es bei der Reaktion des ursprünglich eingesetzten Additivs DEHPA zum kleineren Molekül Phosphorsäure vermutlich zur Bildung von Hohlräumen.<sup>[227]</sup> Diese verschlechtern die mechanische Stabilität bereits im ungequollenen Zustand und füllen sich ohne Volumenänderung mit Phosphorsäure.<sup>[229]</sup> Bei der Herstellung der Membranen mit DEHPA kommt es folglich zur Bildung von Kammern, in denen die gebildete Phosphorsäure das Polymer vordotiert.

### 5.2.3.3 Strukturänderungen durch unterschiedliche Nachtrocknung

Durch die Erhöhung der Nachtrocknungstemperatur auf 3 h ergeben sich drei Hauptmechanismen, die die Struktur des Materials beeinflussen. Ein Überblick dieser Effekte zeigt Abbildung 30. Die erste und offensichtlichste Änderung ist das Ausdampfen von DMAc (dargestellt als Kegel). Wie in den bereits diskutierten *ex-situ* Daten gezeigt, entsteht dadurch eine kompaktere Polymerstruktur. Die Rolle des Lösemittelgehalts bei der Strukturbildung von Polymeren während der Nachtrocknung wurde für andere Polymere und Membranzusammensetzungen bereits nachgewiesen.<sup>[224, 233-235]</sup> Längere thermische Nachbehandlungen ergaben eine komplett relaxierte, ungeordnete Knäuelstruktur des Polymers.<sup>[242]</sup> Eine vergleichbare Struktur wird daher auch für die in dieser Arbeit untersuchten organisch vernetzten Membranen angenommen. Der zweite Effekt basiert auf der Vervollständigung der Reaktion zwischen Vernetzer und PBI (dargestellt als Striche zwischen den Ketten). Dies führt bekanntermaßen sowohl zu einer höheren chemischen und mechanischen Stabilität, als auch durch den Einsatz von großen Vernetzern zu einem höheren Flüssigkeitsaufnahmeverhalten.<sup>[25, 35, 229]</sup> Der dritte Mechanismus ist die Bildung von Phosphorsäure während der Nachtrocknung der DEHPA-enthaltenden Membran (dargestellt als Würfel, die zu Phosphorsäure (Kugeln) reagieren).<sup>[236-237]</sup> Der Hauptteil der gebildete Phosphorsäure wechselwirkt direkt mit den PBI-Ketten und bewirkt daher so gut wie keine Dimensionsänderung.<sup>[190]</sup> Das

erleichtert die Aufnahme von weiterer Phosphorsäure über den Schwamm-Effekt.<sup>[242]</sup> Alle drei Mechanismen resultieren in einer dichteren Knäuel-Struktur mit zusätzlicher Vernetzung und Vordotierung der Membran mit Phosphorsäure.

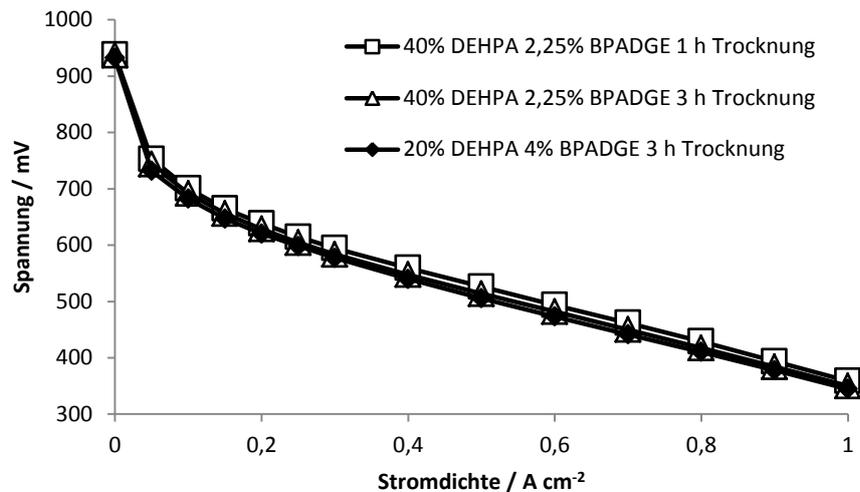


**Abbildung 30:** Schematische Darstellung der aus der Nach Trocknung resultierenden Strukturänderungen. Ausdampfen von DMAc (Kegel), zusätzliche Vernetzung des Polymers (Balken zwischen den Ketten) und die Zersetzung des DEHPAs (Würfel) zu Phosphorsäure (Kugeln) führen zu einer Dimensionsänderung der Membranproben.

Basierend auf den in den bisherigen Kapiteln diskutierten Stabilitätsunterschieden in den chemischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften und dem daraus entstandenen Strukturverständnis soll im folgenden Kapitel nun eine Korrelation zu den *in-situ* Ergebnissen in der Brennstoffzelle erhalten werden.

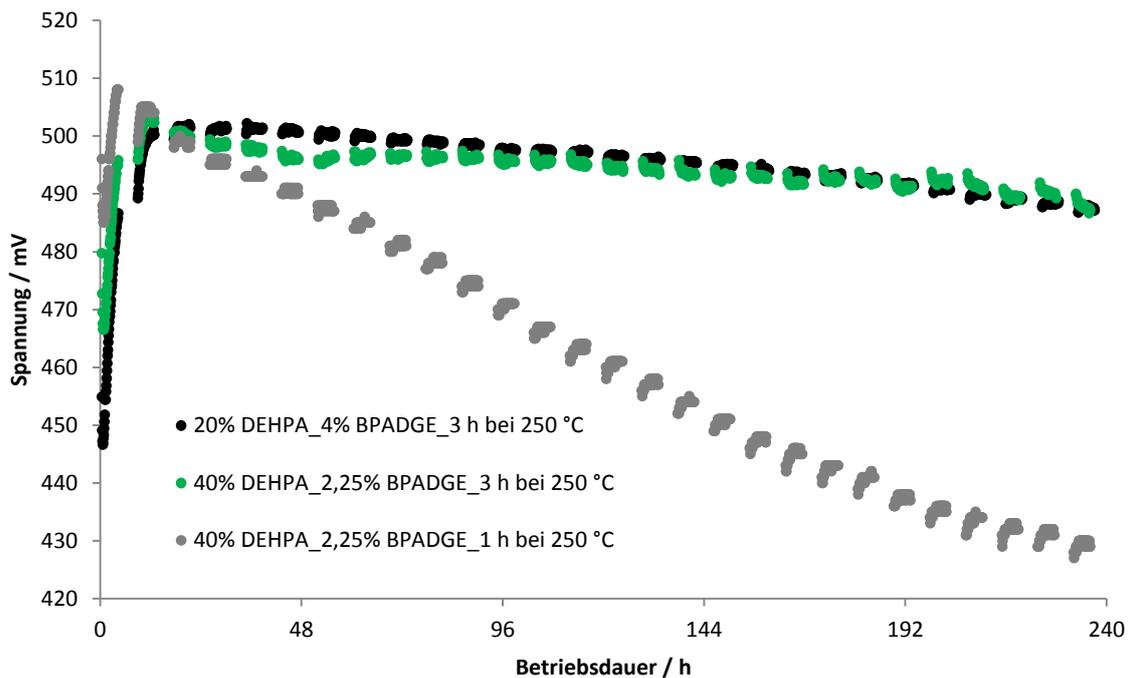
### 5.2.4 Auswirkungen von Zusammensetzung und Trocknung auf die *in-situ* Leistung

Zum Vergleich der Brennstoffzellenleistung der interessantesten kovalent vernetzten Kandidaten wurden MEAs der Membranen mit 20% DEHPA und 4% BPADGE nach 3 h Trocknung, sowie 40% DEHPA und 2,25% BPADGE nach 1 und 3 h Trocknung hergestellt. Zur Bestimmung der idealen Dotierungsgrade wurden im Vorfeld unterschiedliche Säuregehalte in den MEAs untersucht. Dabei ergab sich aus den Strom-Spannungs-Kennlinien für alle Membrantypen und -trocknungen der gleiche Kurvenverlauf, unabhängig von der Zusammensetzung, Trocknung und dem Dotierungsgrad (siehe Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Nachrocknungsdauer der kovalent vernetzten Membranen. Alle Kurven zeigen einen vergleichbaren Verlauf.

Die Messungen im zyklischen Betriebsmodus in Abbildung 32 zeigen eine deutlich verbesserte Lebensdauer der 3 h getrockneten Proben. Der Spannungsverlust pro Zyklus sinkt von 2,3 mV auf 0,4 mV. Im Vergleich der unterschiedlichen Membranzusammensetzungen kann kein Unterschied beobachtet werden. Die Schwankung zwischen 0,3 mV und 0,4 mV liegt innerhalb der üblichen Herstellungsunterschiede.



**Abbildung 32:** Zyklischer Betrieb der kovalent vernetzten Membranen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Nachrocknungsdauer. Vergleichbarer Degradationsverlauf der beiden 3 h getrockneten Membranen mit Zusammensetzungsvariationen, während die MEA mit der 1 h getrockneten Membran eine deutlich höhere Degradationsrate erreicht.

Die strukturellen Änderungen durch die Trocknung überwiegen den Einfluss der Zusammensetzungsvariationen. Die kompakte, vordotierte Polymerstruktur mit geringerem Lösemittelgehalt und höherem Vernetzungsgrad bewirkt neben der besseren Bindekapazität für Phosphorsäure auch eine deutliche Verbesserung der Zyklenstabilität.

Während die Änderungen in der Membran durch die Nachrocknung einen großen Einfluss auf die Zyklenstabilität bei längeren Laufzeiten haben, wirken sie sich auf die BOL Leistung der MEA bei gleicher Dotierung nicht aus. Dies zeigt die hohe Komplexität der Lebensdaueroptimierung, in der nicht nur die Leitfähigkeit der Membranen, sondern vor allem auch die chemischen, thermischen und mechanischen *ex-situ* Eigenschaften eine entscheidende Rolle spielen.

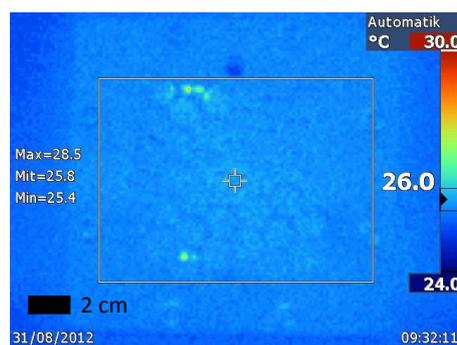
Im Folgenden soll untersucht werden, welche Degradationsmechanismen für den extremen Leistungseinbruch der 1 h getrockneten Probe verantwortlich sind. Da der unterschiedliche Vernetzungsgrad keinen Einfluss auf die Lebensdauer im Zyklenbetrieb hat, kann die geringe Zunahme des Vernetzungsgrades durch die Trocknung keinen maßgeblichen Einfluss bei der Lebensdauererweiterung haben und daher bei der Mechanismussuche ausgeschlossen werden. Zur

Ermittlung der Hauptdegradationsfaktoren der MEAs mit unterschiedlich getrockneten Membranen wurden nach dem Betrieb eine Reihe von *post-mortem* Analysen durchgeführt.

Bei der Umverteilung von Membranmaterial oder Phosphorsäure<sup>[88, 178, 191]</sup> in die Elektrodenschicht kann es zur Vergiftung der Katalysatorpartikel und damit zu einer Abnahme der reaktiven Oberfläche kommen. Die mittels Zyklovoltammetrie ermittelte aktive Katalysatoroberfläche der Elektroden wird vor und nach dem Betrieb untersucht. Der Unterschied der Verringerung der Oberfläche der 1 h getrockneten Probe um 27% von 120 cm<sup>2</sup>/mg auf 88 cm<sup>2</sup>/mg im Gegensatz zum Verlust bei der 3 h getrockneten Probe um 20% auf 96 cm<sup>2</sup>/mg ist jedoch zu gering, um als alleiniger Faktor für die starke Degradationsrate verantwortlich sein zu können.

Ein weiterer Effekt, der oft bei Brennstoffzellen-MEAs beobachtet wird, ist der Austrag von Phosphorsäure.<sup>[190-191]</sup> Untersuchungen an den Abgasen und die Extraktion der MEAs bestätigen, dass eine signifikante Menge Phosphorsäure ausgewaschen wird. Da der Austrag jedoch unabhängig von der Nachtrocknungsdauer der Membranen gleich ist, sind die unterschiedlichen Zyklenverluste auch hierdurch nicht zu erklären.

Wenn es im Betrieb zu Loch- oder Rissbildung kommt, kann diese nach dem Betrieb anhand von elektrischen und Gas-Kurzschlüssen im Material detektiert werden.<sup>[88]</sup> Abbildung 33 zeigt exemplarisch eine Aufnahme der elektrischen Kurzschlusslokalisierung einer 1 h getrockneten MEA mit der Wärmebildkamera. Während die 3 h getrockneten Proben auch bei mehreren Reproduktionen noch gute elektrische Widerstände zeigten, führt die Zyklierung bei allen 1 h nachbehandelten Proben zur Entstehung von Löchern. Diese sind im Wärmebild hellgrün als punktuelle Erwärmung der Probe zu beobachten.



**Abbildung 33:** Kurzschlusslokalisierungstest der 1 h nachgetrockneten kovalent vernetzten MEA nach dem zyklischen Betrieb.

Da die Kurzschlüsse punktuell in der aktiven Fläche und nicht im Randbereich auftreten (siehe Abbildung 33, links), handelt es sich um Defekte, die aufgrund eines unzureichend stabilen Membranmaterials auftreten. Die Lochbildung wird durch die höhere Dichte der Polymerketten nach

der Trocknung stark reduziert. Die *ex-situ* gemessenen Extraktionsrückstände unterstützen dieses Ergebnis. Dies bestätigt, dass sich die Extraktion in DMAc als *ex-situ* Methode zur Vorhersage der Zyklenstabilität des Materials eignet.

Zusammenfassend führt die organische Vernetzung des Polymers zu einer deutlichen Verbesserung der chemischen Stabilität. Die Zyklenfestigkeit der Materialien kann unabhängig von der Membranzusammensetzung durch längere thermische Nachbehandlung deutlich verbessert werden. Alle Membranen mit einer Trocknungsdauer von 3 h weisen eine deutlich verbesserte Kurzschlussstabilität auf.

Basierend auf ihrer chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität und den erhaltenen Daten des Zyklenbetriebs in der Brennstoffzelle, wird die 3 h getrocknete Membran mit 40% DEHPA und 2,25% BPA bei den Vergleichen der Verstärkungskonzepte eingesetzt.

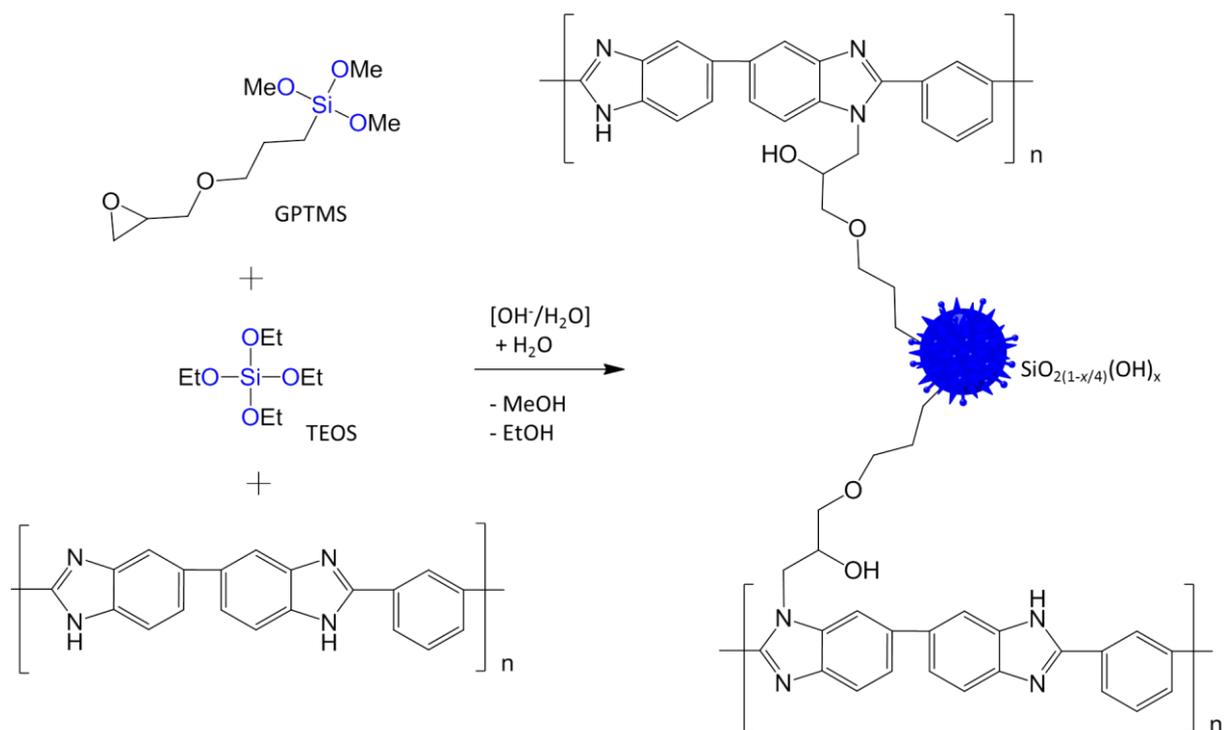
### 5.3 Organisch-anorganische Kompositmembranen

Teile dieses Kapitels wurden zur Veröffentlichung im Journal of Membrane Science eingereicht.<sup>[244]</sup>

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Stabilisierung des Polymers wirkt über eine Vernetzung der Polymerketten und der daraus entstehenden dichteren Struktur der Membran. Zur zusätzlichen Verbesserung der Kompressibilität im dotierten Zustand, und damit der mechanischen Belastbarkeit im Brennstoffzellenbetrieb, tragen anorganische Partikel in der Membran bei.<sup>[18, 125]</sup> Je kleiner die Partikel sind, desto stärkere Oberflächenwechselwirkungen können sie mit dem Polymer eingehen und darüber die Polymereigenschaften deutlich beeinflussen.<sup>[126, 134, 245]</sup> Die an Rändern der Partikel gebildeten Silanolgruppen können zusätzlich das Säurerückhaltevermögen verbessern.<sup>[124, 127]</sup> Das Membransystem der organisch-anorganischen Kompositmembranen beruht auf Silikatpartikeln, die während der Membranherstellung über eine Sol-Gel-Reaktion gebildet werden und mit einem anorganisch-organischen Vernetzer an das Grundpolymer PBI gebunden werden.

#### 5.3.1 Zugabereihenfolge und Eigenschaften der eingesetzten Additive

Bei der Synthese von organisch-anorganischen Kompositmembranen liegt die größte Herausforderung in der Bildung von anorganischen Nanopartikeln in der Membran. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 34 dargestellt. Für die Einstellung unterschiedlicher Partikelgrößen ist dabei das Verhältnis von Silikat-Vorstufe und Lösemittel und den anderen Additiven von entscheidender Bedeutung. Um größere Poren und eine kompaktere Verzweigung der Silikatpartikel zu erhalten, wird die Sol-Gel-Reaktion basisch katalysiert.<sup>[142, 145]</sup> Die Bildung voluminöser Strukturen kann die Phosphorsäureaufnahme und das Rückhaltevermögen begünstigen.<sup>[246]</sup> Damit ein Austrag der intramolekularen Verstärkung im Betrieb ausgeschlossen werden kann, werden die Partikel über einen anorganisch-organischen Vernetzer mit dem Polymer verbunden. Einerseits reagiert die Silicium-Alkoxid-Gruppe des Vernetzers an die Nanopartikel, andererseits erfolgt eine Epoxidringöffnung hin zu den Stickstoffgruppen des PBIs.<sup>[141, 247-248]</sup> Zur weiteren Verbesserung der Phosphorsäurebindekapazität des Materials wird zusätzlich DEHPA zugesetzt.



**Abbildung 34:** Reaktionsschema der Sol-Gelreaktion des TEOS mit GPTMS sowie die Epoxidringöffnung des GPTMS an den Imidazolgruppen des PBI. Die PBI-Ketten werden über den gebildeten Silikatpartikel miteinander vernetzt.

Zunächst wird ein Gemisch aus GPTMS und TEOS zur Polymerlösung zugegeben. Anschließend werden die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen basenkatalytisch initiiert, die dann durch das finale Zutropfen von DEHPA zur Bildung von Nanopartikeln führen.<sup>[142, 145]</sup> Da die Sol-Gel-Reaktion sehr empfindlich gegenüber Einflussfaktoren wie dem pH-Wert und dem Wassergehalt ist, wird im Folgenden zunächst der postulierte Syntheseablauf verifiziert, um dann den Einfluss der einzelnen Additive auf die Materialeigenschaften zu untersuchen.<sup>[249]</sup>

### 5.3.1.1 Festlegung der Additivreihenfolge

Um die theoretisch erarbeitete Zugabereihenfolge der Additive zu prüfen, wurden deren Reaktionen untereinander über Vorversuche evaluiert. In den Experimenten wird zunächst auf PBI verzichtet, um die Partikelbildung visuell in der klaren Lösung beurteilen zu können.

Es zeigt sich, dass eine Lösung von KOH in Wasser bei der Zugabe zu DMAc als grober, unlöslicher Niederschlag ausfällt. Damit ist eine Einstellung des pH-Wertes vor der Zugabe der anderen Additive nicht möglich. Beim Zutropfen des gleichen KOH-Wasser-Verhältnisses zu einer Lösung von TEOS in DMAc bildet sich ebenfalls ein grober Niederschlag. Die basisch katalysierte Reaktion resultiert literaturbekannt in voluminösen Silikat-Strukturen, die von großen Poren durchzogen sind.<sup>[142]</sup> Im

Gegensatz zu diesen Beobachtungen entsteht aus einer GPTMS-Lösung in DMAc im Basischen ein feiner, weißer Niederschlag, der sich bei längerem Rühren wieder auflöst. Die Polykondensation des GPTMS verläuft unter den Reaktionsbedingungen reversibel.<sup>[250-251]</sup> Das gleiche Ergebnis wird beobachtet, wenn die KOH-Lösung zu einem Gemisch aus GPTMS und TEOS in DMAc gegeben wird. Die mit den Ethoxy-Seitengruppen des TEOS konkurrierenden Methoxy-Gruppen des zusätzlichen Additivs GPTMS beeinflussen die Kinetik der Reaktion, sodass das Gleichgewicht auf der Eduktseite verbleibt.<sup>[145, 252-253]</sup> Ein deutlich anderes Bild zeigt sich, wenn zusätzlich DEHPA zugegeben wird. Durch die zusätzliche Ansäuerung des Systems wird das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben. Es entsteht eine kolloidale Lösung, die sich erst nach 48 h als sehr feiner Niederschlag am Rand des Gefäßes absetzt. Daher ist die pH-Wert Änderung durch die Zugabe von DEHPA für die Bildung von Nanopartikeln entscheidend.<sup>[141]</sup>

Die Vorversuche ohne Polymer zeigen, dass die Partikelgröße und -beschaffenheit maßgeblich durch die Wahl der Additive und deren Substituenten, die Reihenfolge der Additivzugabe und die Herstellungsbedingungen beeinflusst wird.<sup>[249]</sup> Das Verhältnis der Inhaltsstoffe sowohl zueinander, wie auch zum Polymer selbst, verändern den pH-Wert der Lösung und damit auch die Eigenschaften und die Morphologie des Endproduktes.<sup>[41, 131]</sup> Auch Herstellungsbedingungen wie Abdampftemperaturen und Reaktionszeiten können einen wesentlichen Einfluss haben.<sup>[245, 249]</sup>

In wie weit die einzelnen Additive die Membraneigenschaften beeinflussen, wird im Folgenden an Membranen mit unterschiedlichen Komponentenzusammensetzungen untersucht.

### 5.3.1.2 Auswirkungen der eingesetzten Additive auf die Membraneigenschaften

Aufgrund der hohen Komplexität des Membransystems aus fünf miteinander wechselwirkenden Chemikalien werden im Folgenden zunächst Membranen mit je einem fehlenden Additiv hergestellt und so der Einfluss jeder einzelnen Komponente auf die *ex-situ* Eigenschaften ermittelt. Ziel ist, die für die Sol-Gel-Reaktion essentiellen Inhaltsstoffe zu definieren und darauf basierend im darauffolgenden Kapitel eine zielgerichtete Zusammensetzungsvariation durchzuführen.

Membranen aus reinem Polymer lösen sich im Extraktionsversuch in DMAc auf (siehe Tabelle 11, Probe 1). Durch die Zugabe von DEHPA verbessert sich der Extraktionsrückstand geringfügig bis auf 21% (Probe 2). Zwar besitzt DEHPA keine vernetzenden Eigenschaften, es kann jedoch über eine Säure-Base Reaktion mit dem PBI ionisch wechselwirken und so die Polymerketten gegenüber dem Lösemittel abschirmen. Membranen, die wie in Probe 3 ausschließlich TEOS und den Katalysator KOH in Wasser enthalten, lösen sich unter den Versuchsbedingungen auf. Grund ist analog zum Vorversuch die Bildung von unabhängigen, voluminösen Silikat-Strukturen, die über Van-der-Waals-

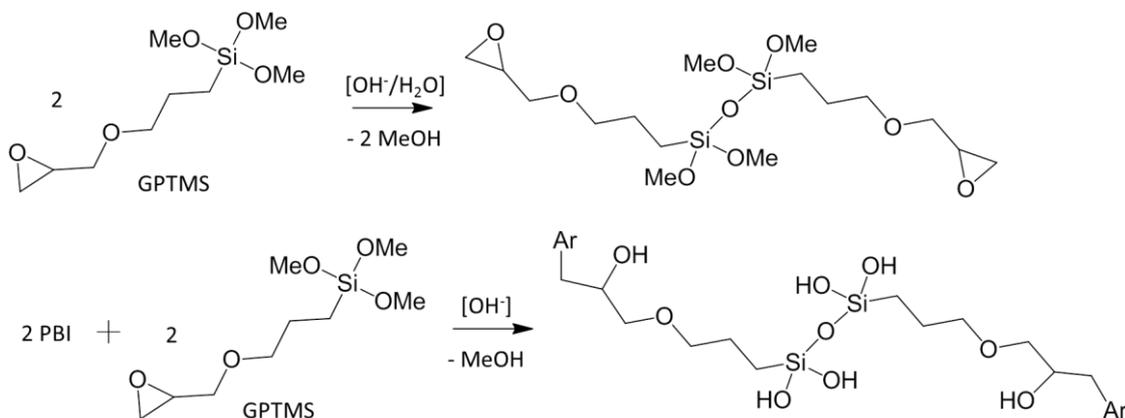
## 5. Ergebnisse und Diskussion

und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den PBI-Ketten wechselwirken. Das Auflösen der Membran im Lösemittel kann durch die schwachen Wechselwirkungen nicht verhindert werden.

**Tabelle 11:** Einfluss unterschiedlicher Additive auf die chemische Stabilität, die Flüssigkeitsaufnahme und das Quellverhalten der organisch-anorganischen Membranen.

Probe Nr.	TEOS-Gehalt	GPTMS-Gehalt	KOH-Gehalt	DEHPA-Gehalt	Extraktionsrückstand /%	Flüssigkeitsaufnahme /%	Dickenänderung /%	Flächenänderung /%
1	0%	0%	0%	0%	0	-	-	-
2	0%	0%	0%	10%	21	480	134	76
3	80%	0%	1%	0%	0	550	125	77
4	0%	10%	1%	10%	100	600	94	69
5	80%	10%	0%	10%	100	500	172	40
6	80%	10%	1%	0%	100	570	110	87
7	80%	10%	1%	10%	99	550	120	86

Bei allen Proben, die GPTMS enthalten, steigt der Extraktionsrückstand auf 100% (Probe 4 – 7). Die Vernetzung von 10% bewirkt unabhängig von den anderen Inhaltsstoffen eine deutliche Verbesserung der Stabilität. Dabei erfolgt die chemische Stabilisierung über eine Dimerisierung des Vernetzers auf der anorganischen Seite und eine Verknüpfung mit den Polymerketten auf der organischen Seite (siehe Abbildung 35).<sup>[250, 254-255]</sup>

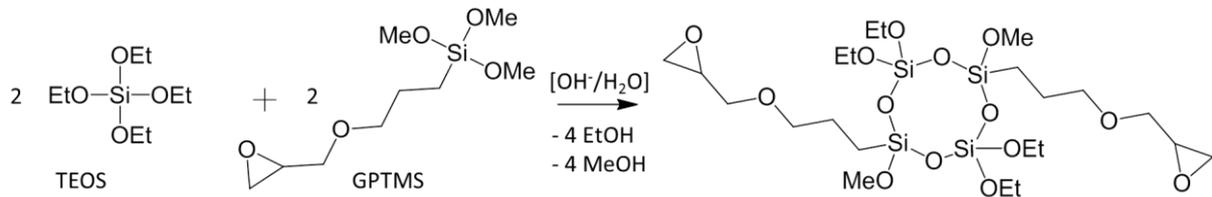


**Abbildung 35:** Vernetzungsreaktion zwischen den PBI-Ketten und GPTMS, wenn kein TEOS vorhanden ist. Erstellt basierend auf <sup>[141, 250, 254-255]</sup>.

Bei der Zugabe von TEOS kann das GPTMS mit seiner Methoxysilan-Gruppe an die gebildeten Silikatpartikel angreifen (Probe 7). Es entsteht eine locker gebundene Struktur, die einerseits die Polymerketten untereinander vernetzt und andererseits die anorganischen Partikel an das Polymer bindet.<sup>[41, 141, 256]</sup>

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Während die Flüssigkeitsaufnahme durch die zusätzlichen Nanopartikel nicht beeinflusst wird, nimmt die Quellung in der Fläche von 94% (Probe 4) auf 120% (Probe 7) und in der Dicke von 69% auf 86% zu. Abbildung 36 zeigt die Reaktion zwischen TEOS und GPTMS zu einem Vernetzer, der durch die Entstehung des Silikatpartikels Hohlräume im Polymer erzeugt, die stärker quellen können.<sup>[141]</sup>



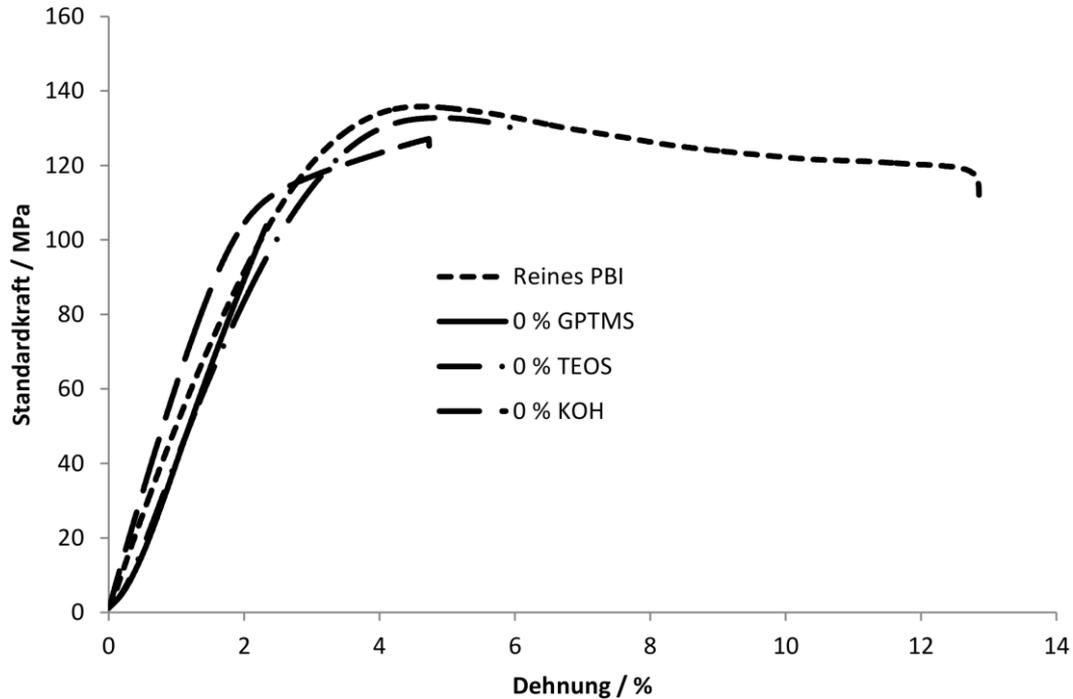
**Abbildung 36:** Reaktion des Vernetzers GPTMS mit der Silikatvorstufe TEOS. Basierend auf <sup>[254-255, 257]</sup>.

In der Probe 5 ohne Katalysator bleibt der Extraktionsrückstand in DMAc auf 100%. Allerdings quillt das Material in der Dicke bis auf 172% und in der Fläche ist kaum eine Änderung zu beobachten. Bei dieser Membran ist eine deutliche Veränderung der molekularen Struktur zu vermuten. Durch die Abwesenheit des basischen Katalysators erfolgt die Sol-Gel-Reaktion im Sauren. Es entsteht ein nur schwach verzweigtes Netzwerk mit kleinen Silikat-Strukturen, das in der Dicke leichter aufquillt als die dichtere Struktur, die in der basenkatalysierten Reaktion entsteht.<sup>[142, 145]</sup>

Durch die zusätzliche Zugabe von DEHPA in Probe 7 verändert sich im Vergleich zu Probe 6 die chemische Stabilität in DMAc nicht. Auch die Flüssigkeitsaufnahme und die Quellung in Phosphorsäure der Probe 7 unterscheiden sich nicht deutlich von den anderen Materialien. Einerseits können die postulierten, unterschiedlichen Partikelgrößen im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf das Säureaufnahme- und Quellverhalten der Membranen haben. Andererseits kann die Anwesenheit des basischen Polymers PBI die Partikelbildungsreaktion so stark dominieren, dass die Silikatpartikel der verschiedenen Membranen vergleichbare Strukturen aufweisen und daher ähnliche *ex-situ* Eigenschaften zeigen. Eine eindeutige Aussage ist basierend auf diesen Daten nicht möglich. Die Bildung unterschiedlicher Silikatstrukturen in Abhängigkeit der Membran-Zusammensetzung wird daher im Kapitel 5.3.2.2 dieser Arbeit über das optische Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen eindeutig nachgewiesen.

Die mechanische Stabilität der PBI-Referenzmembran ist im Vergleich mit allen Komponentenmembranen am besten (siehe Abbildung 37). Die Polymerketten liegen ohne Additive unvernetzt nebeneinander und können leicht aneinander vorbeigleiten. Es wird eine hohe Bruchdehnung beobachtet. Die Membranzusammensetzung mit 0% GPTMS zeigt die geringste

Bruchspannung. Ohne Vernetzer wirken die anorganischen Partikel als potentielle Fehlstellen in der Membran oder unterliegen der Phasenseparation und führen zu einem frühen Bruch.<sup>[41, 126, 141, 249]</sup>



**Abbildung 37:** Spannungs-Dehnungsdiagramme unterschiedlicher Komponentenmembranen der organisch-anorganischen Membran.

Die Membranzusammensetzung mit 0% TEOS erreicht nahezu die gleiche Streckspannung wie die Referenz aus reinem PBI, sie reißt jedoch früher. Auch ohne Silikate können je zwei GPTMS-Moleküle eine Vernetzung bewirken und damit das Reißverhalten des Polymers verändern (siehe Abbildung 35). Die Probe mit 0% KOH zeigt im Gegensatz zu den anderen Membranen ein ungewöhnliches Kurvenverhalten. Die Steigung der Kurve ist deutlich höher und sie knickt vor Erreichung der Streckspannung der Membran aus reinem PBI ab. Wie bereits aufgrund der chemischen Eigenschaften zu vermuten war, bestätigen auch die Spannungs-Dehnungs-Diagramme die Entstehung einer deutlich veränderten Mikrostruktur bei Abwesenheit des basischen Katalysators.

Die Untersuchungen an den Komponentenmembranen zeigen, dass die Sol-Gel-Reaktion von vielen Faktoren beeinflusst wird. Zur Erzeugung von Silikatstrukturen im Nanometerbereich kann auf die Additive DEHPA und KOH nicht verzichtet werden.

### 5.3.2 Einfluss der Zusammensetzungen auf die *ex-situ* Membraneigenschaften

Basierend auf den Ergebnissen der Komponentenmembranen wird im Folgenden der Einfluss unterschiedlicher Additivgehalte auf die Membraneigenschaften untersucht. Um dabei ein unverfälschtes Ergebnis der Zusammensetzungsvariation zu erhalten, werden alle Membranen mit den gleichen Herstellungsparametern hergestellt.

#### Festlegung des DEHPA-Gehaltes

Die Erhöhung des Anteils auf 20% ergab eine Gießlösung, die bereits während der Additivzugabe so viskos wurde, dass die Weiterverarbeitung zur Polymermembran schwierig war. Die resultierende Membran war brüchig und damit für den Brennstoffzellenbetrieb ungeeignet. Höhere Gehalte waren nicht mehr herstellbar. Es wird daher ein DEHPA-Gehalt von 10% eingesetzt.

#### Festlegung des Katalysatorgehaltes

Wie bereits beschrieben, bewirkt das Fehlen des Katalysators eine deutliche Veränderung der Morphologie. Durch die Variation des Katalysatorgehaltes im Bereich zwischen 0,75 und 2% ergibt sich jedoch kein Einfluss auf die *ex-situ*-Eigenschaften der Membranen. Auch die *in-situ* SSK Messungen bleiben unverändert. Daher wird bei den folgenden Kompositionen der Anteil an basischem Katalysator konstant auf 1% belassen.

Für die Ermittlung der idealen Anteile zwischen TEOS, GPTMS und PBI wird eine Vielzahl verschiedener Zusammensetzungen hergestellt. Eine Übersicht ist in Abbildung 38 zu sehen.

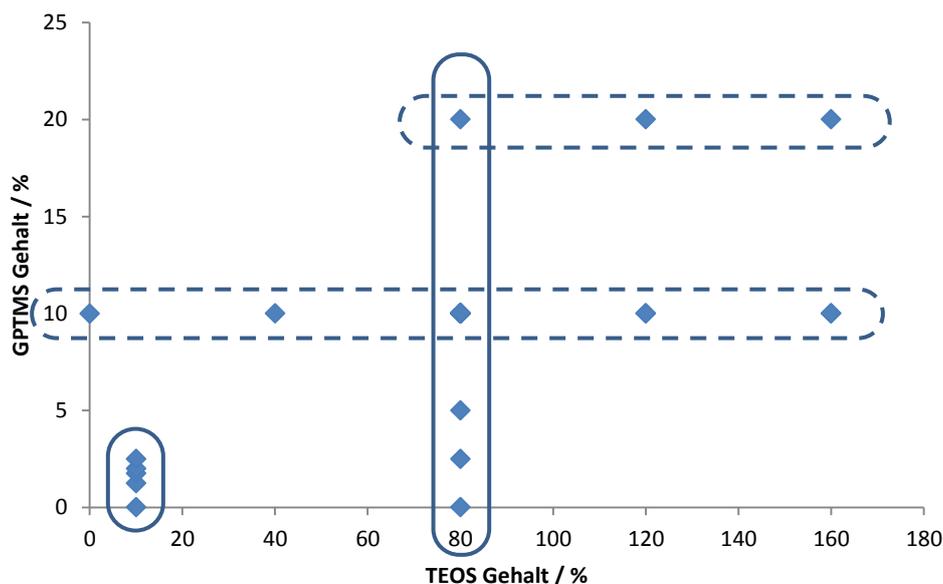
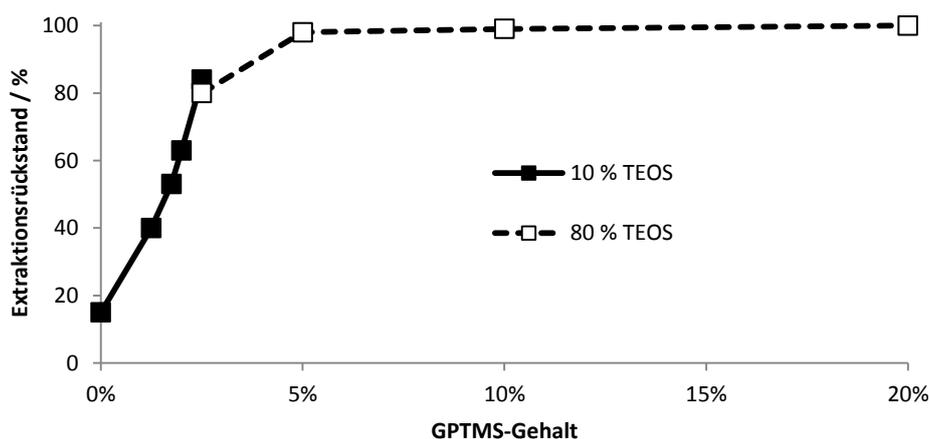


Abbildung 38: Übersicht der Zusammensetzungsvariationen der organisch-anorganischen Kompositmembranen.

Der GPTMS-Anteil wurde bei einem konstanten TEOS-Gehalt von 10% zur Einstellung des Vernetzungsgrades in einem engen Bereich zwischen 0% und 2,5%, sowie bei einem TEOS-Gehalt von 80% in einem breiten Bereich zwischen 0% und 20% variiert. Der Einsatz von mehr als 20% Vernetzer ist nicht zielführend, da sich die Membranen mit höheren Gehalten in DMAc wieder auflösen. Die Einstellung des TEOS-Gehaltes erfolgte in Abständen von jeweils 20% zwischen 0% und 160% bei 10% GPTMS-Anteil und zwischen 80% und 160% bei 20% GPTMS-Anteil. Bei TEOS-Gehalten über 160% wird das Material sehr brüchig.

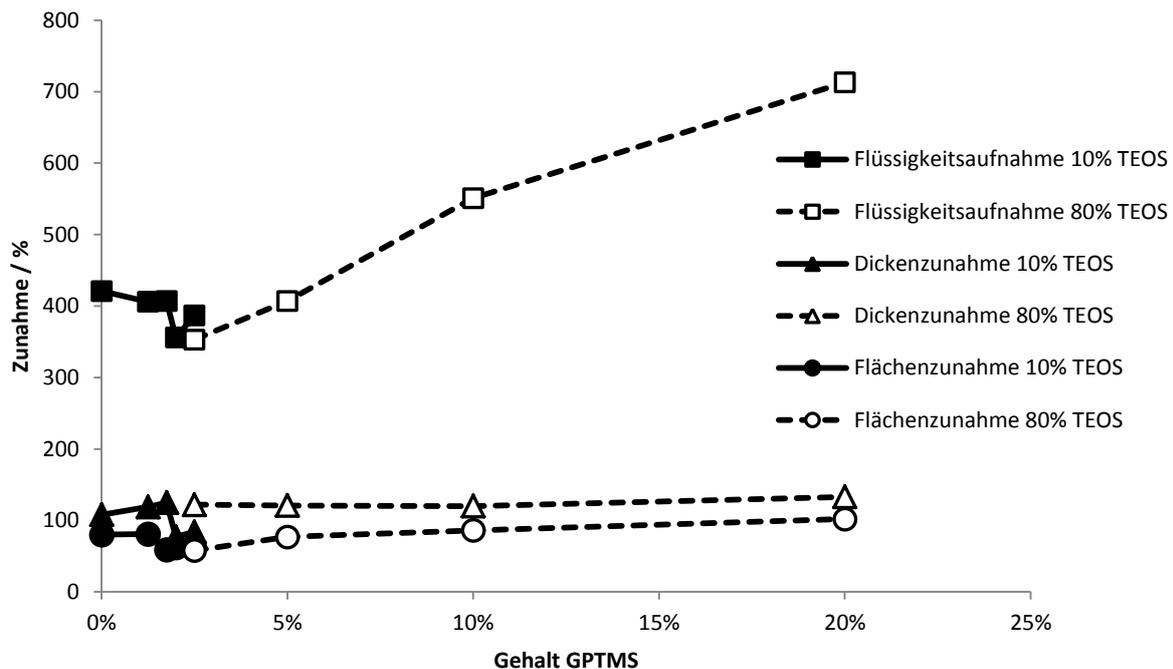
### 5.3.2.1 Chemische Eigenschaften

Um die ideale Zusammensetzung der organisch-anorganischen Kompositmembran definieren zu können, werden deren chemische Stabilität sowie die Flüssigkeitsaufnahme und das Quellverhalten der Membranen verglichen. Abbildung 39 zeigt die chemische Stabilität in DMAc für einen konstanten Silikat-Anteil von 10% bzw. 80%. Der Extraktionsrückstand der Proben mit 10% TEOS in DMAc steigt von 0% bis 2,5% GPTMS zunächst linear bis auf 84% an. Bei der weiteren Erhöhung des Vernetzergehaltes bis auf 20% wird ab einem Gehalt von 5% nahezu 100% Extraktionsrückstand erreicht. Dieses Ergebnis korreliert mit den Vorversuchen an den Komponentenmembranen, in denen die hohe Lösemittelbeständigkeit der Proben der Vernetzungsreaktion mit GPTMS zugeschrieben werden konnte. Unabhängig vom TEOS-Gehalt ist für die Vernetzung der Polymerketten mindestens ein GPTMS-Anteil von 5% erforderlich, damit die Membranen im Experiment nicht mehr in DMAc löslich sind.



**Abbildung 39:** Extraktionsrückstand in DMAc der organisch-anorganischen Kompositmembran bei steigendem GPTMS-Gehalt. Bereits ab 5% GPTMS-Anteil wird die maximale chemische Stabilität erreicht.

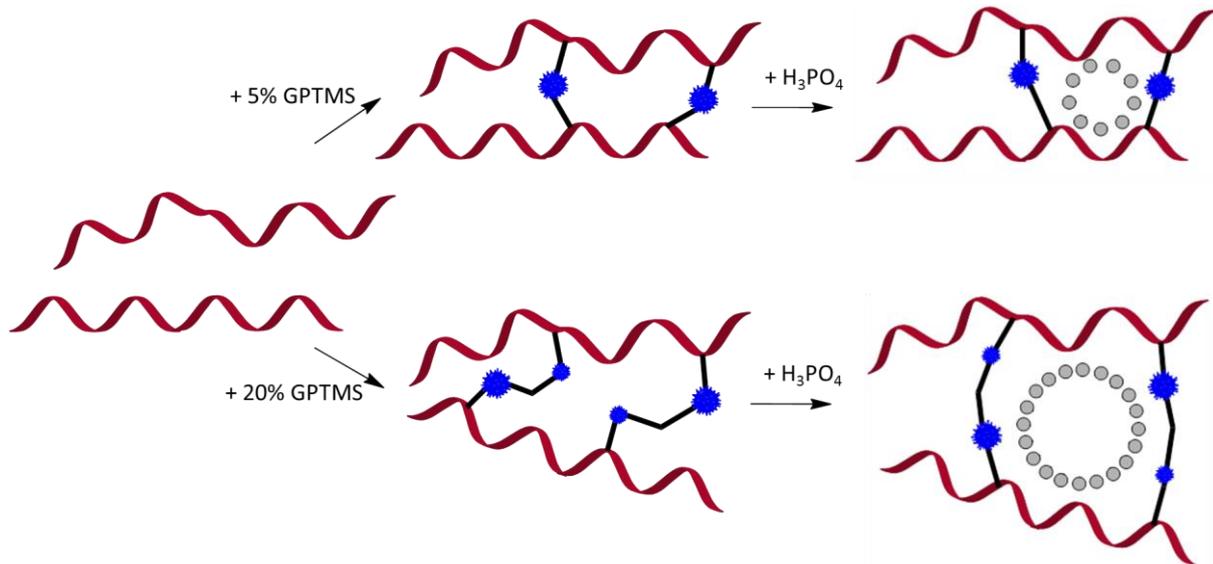
Die Flüssigkeitsaufnahme und das Quellverhalten der Proben in Phosphorsäure sind in Abbildung 40 dargestellt. Während die Flüssigkeitsaufnahme durch die Erhöhung des Vernetzergehaltes von 0% auf 2,5% im Rahmen des Fehlers um etwa 400% schwankt, bewirkt eine Erhöhung des Anteils auf über 10% eine lineare Zunahme der Massenaufnahme bis auf 710%. Ab einem Gehalt von 30% GPTMS lösen sich die Proben in der Säure auf. Die Dicken- und Flächenänderung sinkt zunächst leicht ab, um dann ab 2,5% GPTMS-Anteil ebenfalls in einem Anstieg von 120% auf 130%, sowie von 60% auf 100% zu resultieren.



**Abbildung 40:** Flüssigkeitsaufnahme und Quellverhalten der organisch-anorganischen Membran bei steigendem GPTMS-Gehalt in Phosphorsäure.

Die Verbesserung der Beständigkeit in DMAc bei hohem Vernetzeranteil ist nicht auf die Beständigkeit der Membranen in Phosphorsäure übertragbar. Die chemische Stabilität der Materialien ist stark abhängig von dem eingesetzten Lösemittel. Während bei der Extraktion in DMAc lediglich einzelne Polymerketten ausgewaschen werden, bewirkt die Säurebehandlung zusätzlich einen Quellungseffekt des Materials und kann die Vernetzungsstellen chemisch spalten.<sup>[142]</sup> Bei hohen Vernetzergehalten entstehen zwischen den Polymerketten immer größere Hohlräume aus einem Netzwerk von Vernetzer und Silikatpartikeln (siehe Abbildung 41).<sup>[141, 254]</sup> Die Hohlräume füllen sich mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Wasser, die über ionische Wechselwirkungen mit den Imidazolgruppen des PBI wechselwirken. Die Einlagerung einer immer größeren Flüssigkeitsmenge führt zur Dimensionszunahme sowohl in der Fläche, als auch in der Dicke (siehe Abbildung 40). Im Gegensatz zur Extraktion in DMAc bewirkt der hohe Säureanteil zwischen den frei liegenden Bindestellen eine säurekatalysierte Hydrolyse der Si-O-Si-Bindungen, die die Vernetzung

der Polymerketten aufhebt und so zum Auflösen der Membranen mit GPTMS-Gehalten über 20% führen.

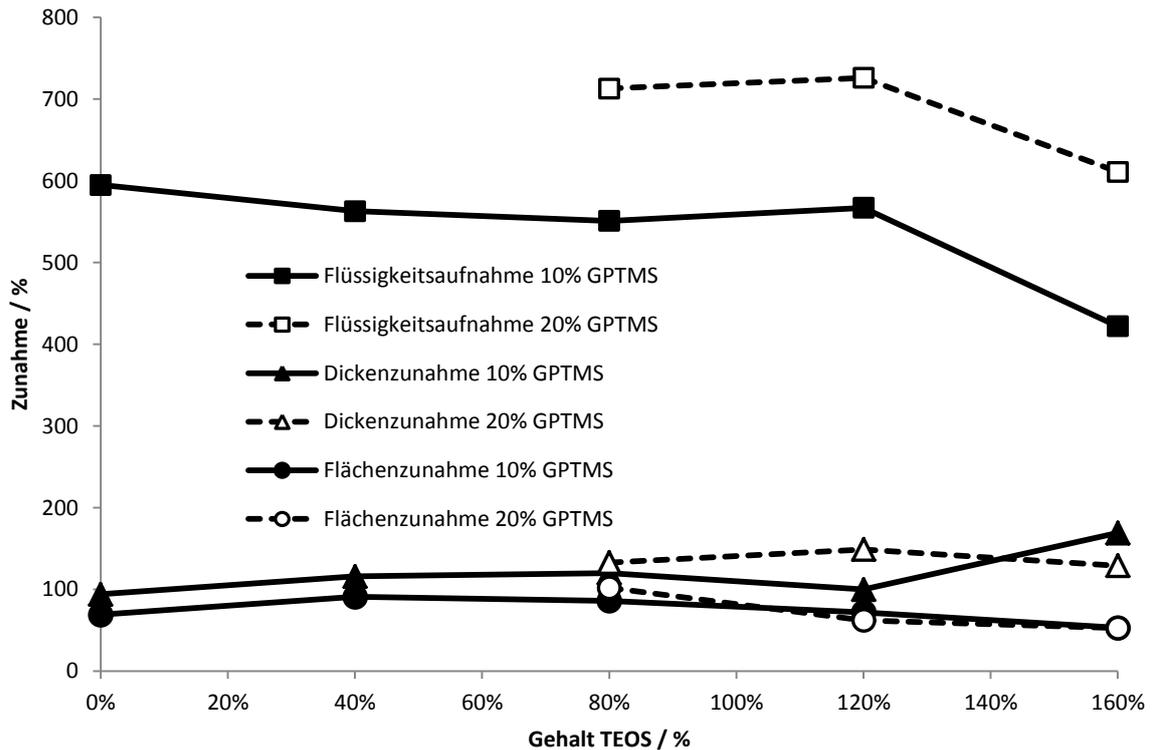


**Abbildung 41:** Schematische Darstellung des Quellverhaltens in Phosphorsäure bei unterschiedlichen GPTMS-Gehalten. Die Verknüpfung der PBI-Ketten (rote Ketten) und hohen Vernetzeranteilen (schwarze Balken) und gleichbleibenden Silikatanteil (blaue Kugeln) resultiert in einen verstärkten Quellverhaltens in Phosphorsäure (grau). Erstellt basierend auf [251, 255]

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei Vernetzergehalten über 10% ein deutlicher Nachteil im Brennstoffzellenbetrieb zu erwarten ist. Die Extraktionswerte haben allerdings gezeigt, dass die Vernetzung bei Gehalten unter 5% noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Der ideale GPTMS-Gehalt liegt daher unabhängig vom TEOS-Gehalt bei 10%.

Bei Variation des TEOS-Gehaltes zwischen 0% und 160% und einem konstanten GPTMS-Gehalt von 10% und 20% bleibt der Extraktionsrückstand konstant bei 100%. Sobald eine ausreichende Menge Vernetzer vorhanden ist, können auch große Mengen der Silikatpartikel vernetzt werden, ohne dass die chemische Stabilität in DMAc davon negativ beeinflusst wird.

Abbildung 42 zeigt, dass auch in Phosphorsäure eine Erhöhung des Silikatanteils bis 120% keine Veränderung der Flüssigkeitsaufnahme und des Quellverhaltens bewirkt. Die Werte schwanken zwischen 550% und 595% bei 10% GPTMS-Anteil sowie zwischen 710% und 730% bei 20% GPTMS-Anteil. Lediglich bei sehr hohen Silikatanteilen von 160% TEOS verändert sich die Struktur des Materials soweit, dass die Flüssigkeitsaufnahme bis auf 420% und 610% wieder deutlich abnimmt. Diese Reduzierung kann auf die Ausbildung einer Phasenseparation bei sehr hohen anorganischen Gehalten zurückgeführt werden.<sup>[245, 247, 258]</sup> Die stabilste Flüssigkeitsaufnahme im Bereich von 550% wird zwischen 40% und 120% TEOS bei 10% Vernetzer erhalten.

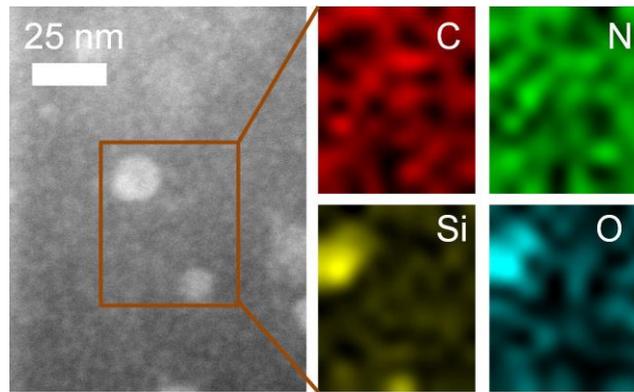


**Abbildung 42:** Flüssigkeitsaufnahme und des Quellverhaltens der Kompositmembranen bei steigendem TEOS-Gehalt in Phosphorsäure.

Um eine fundierte Begründung für die konstante Flüssigkeitsaufnahme bei unterschiedlichen TEOS-Gehalten zu ermöglichen, werden im folgenden Kapitel die aus den Zusammensetzungsvariationen resultierenden Partikelgrößen mikroskopisch untersucht. Die ideale Zusammensetzung der organisch-anorganischen Kompositmembranen liegt basierend auf den chemischen und mechanischen *ex-situ*-Eigenschaften bei einem Vernetzeranteil von 10% und einem Silikatanteil im Bereich von 40, 80 oder 120%.

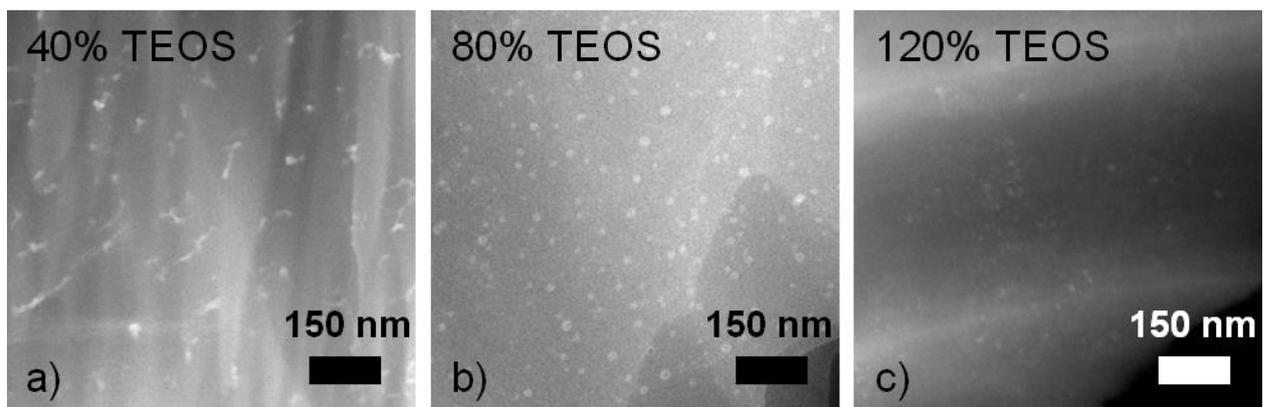
### 5.3.2.2 Mikroskopische Verteilung der Silikatpartikel

Bei der Untersuchung der im Technikum hergestellten Membranen mit 40, 80 und 120% TEOS und einem konstanten Anteil von 10% GPTMS durch TEM kann nachgewiesen werden, dass die Bildung der Silikat-Partikel durch die *in-situ* Sol-Gel Reaktion erfolgreich war. Abbildung 43 zeigt exemplarisch die Messungen im STEM Modus an der Membran mit 80% TEOS-Gehalt. Aufgrund des eingesetzten HAADF-Detektors erscheinen die Silikat-Partikel hell im Bild. Das rechts dargestellte EDX-Mapping weist die höhere Silizium und Sauerstoffkonzentration in den hellen Bildbereichen nach. Damit können die hellen Stellen der Aufnahme eindeutig den Silikat-Partikeln zugeordnet werden.



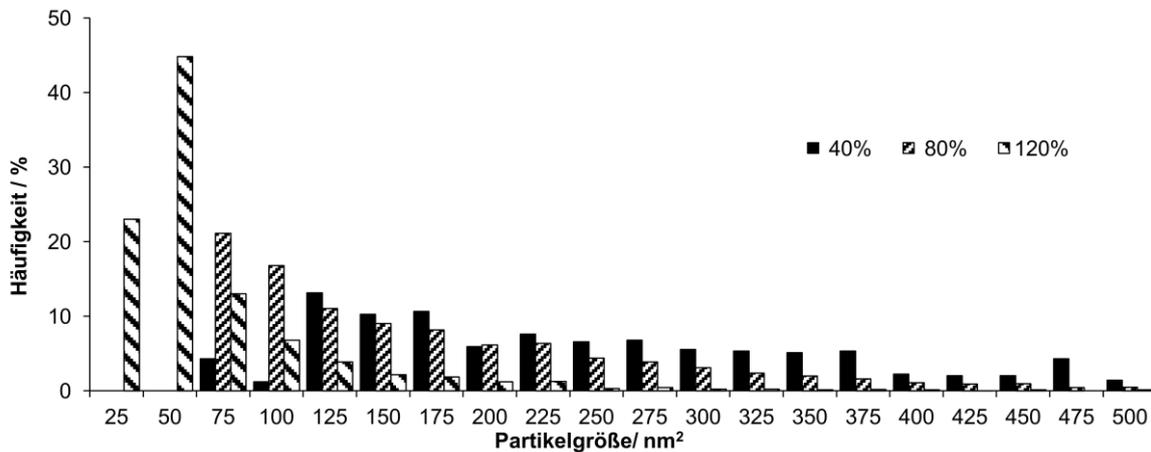
**Abbildung 43:** STEM-Aufnahmen und EDX-Mapping der organisch-anorganischen Kompositmembran mit 80% TEOS-Gehalt. Das EDX-Mapping identifiziert die hellen Bereiche der Aufnahme als Silikat-Partikel. Die Aufnahmen wurden von Christoph Heinzl zur Verfügung gestellt.

Abbildung 44 vergleicht die Morphologie der drei Membranvariationen. Durch die Erhöhung des TEOS-Gehaltes verändern sich die Reaktionsbedingungen der *in-situ* Sol-Gel-Reaktion so stark, dass sich sehr unterschiedliche morphologische Strukturen ausbilden. Während beim Einsatz geringer TEOS-Anteile im linken Bild große, fadenförmige Silikat-Partikel entstehen, resultiert ein Gehalt von 80% TEOS im mittleren Bild in einer sphärischen Form der hellen Bereiche. Bei hohen Silikatanteilen bildet sich hingegen eine Vielzahl sehr kleiner anorganischer Bereiche in der Membran aus. Die Ausbildung veränderter Partikelgrößen in Abhängigkeit von TEOS und Vernetzergehalt ist literaturbekannt.<sup>[41, 125, 131]</sup> Die Bildung von großen, länglichen und kleinen, sphärischen Partikeln wurde ebenfalls beobachtet. Durch die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen und Basispolymere ist ein direkter Vergleich jedoch nicht möglich. Da mit einer Erhöhung des TEOS-Gehaltes auch eine Verringerung des Katalysatorgehaltes einhergeht, wird die Bildung von deutlich unterschiedlichen Strukturen zusätzlich durch den veränderten pH-Wert begünstigt.<sup>[131]</sup>



**Abbildung 44:** STEM Schliffbilder der Membranen mit konstantem GPTMS-Anteil sowie 40% (a), 80% (b) und 120% (c) TEOS-Gehalt unter Einsatz des Kontrast-invertierenden HAADF-Detektors. Mit höherem Silikat-Anteil reduziert sich die Größe der gebildeten Partikel. Die hellen Streifen im linken und rechten Bild resultieren aus der Probenpräparation. Die Aufnahmen wurden von Christoph Heinzl zur Verfügung gestellt.

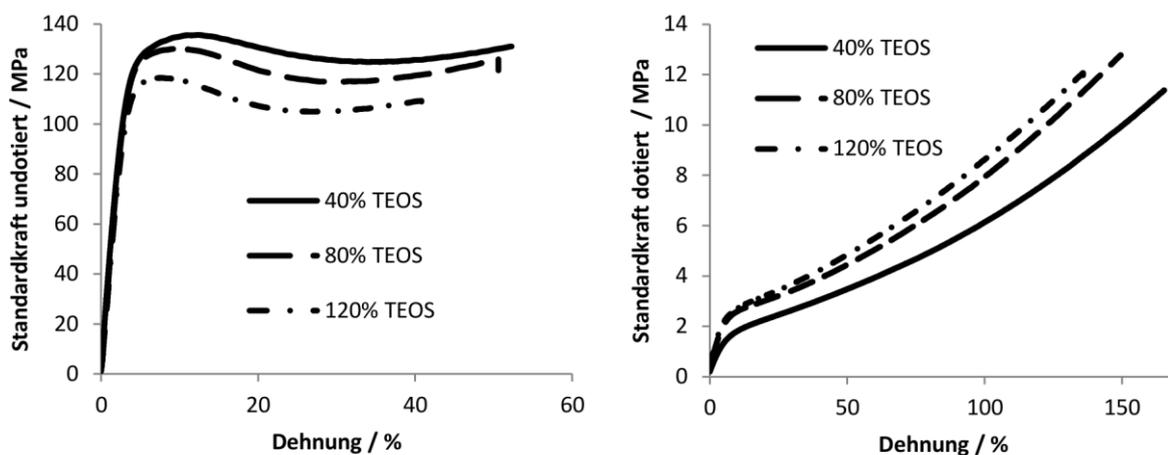
Die statistische Auswertung der Größenverteilung der Partikel in Abbildung 45 beschreibt eine breitere Verteilung bei geringen TEOS-Gehalten. Bei der Erhöhung des Anteils auf 80% TEOS verschmälert sich die Verteilung nur gering, während sie schon bei 120% TEOS-Anteil neben der Verschiebung zu geringeren Partikel-Flächen auch wesentlich schmaler ist.



**Abbildung 45:** Größenverteilung der Silikatpartikel der Membranen mit unterschiedlichen TEOS-Gehalten basierend auf der statistischen Auswertung der STEM Aufnahmen. Die Daten wurden von Stephan Gleich zur Verfügung gestellt.

### 5.3.2.3 Mechanische Eigenschaften

Basierend auf den im letzten Kapitel beschriebenen, sehr unterschiedlichen Strukturen der anorganischen Partikel, ist auch ein Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials zu erwarten. In Abbildung 46 sind die Zug-Spannungs-Kennlinien der Membranen mit 40, 80 und 120% TEOS-Gehalt dargestellt.



**Abbildung 46:** Spannungs-Dehnungskurven der dotierten (rechts) und undotierten (links) organisch-anorganischen Membranen mit 40, 80 und 120% Silikatanteil und 10% GPTMS-Gehalt.

Der linke Teil der Graphik zeigt die Zug-Spannungs-Kennlinien im undotierten Zustand. Die beste mechanische Stabilität erreicht die Membran mit 40% TEOS-Anteil mit einer Streckspannung von 136 MPa und einer Bruchdehnung von 52%. Mit steigendem Silikatanteil sinken Streckspannung und Bruchdehnung der Membranen. Bei einem Gehalt von 120% werden nur noch 119 MPa Streckspannung und 41% Bruchdehnung erhalten. Auch das E-Modul sinkt von 4500 bis auf 2800 MPa.

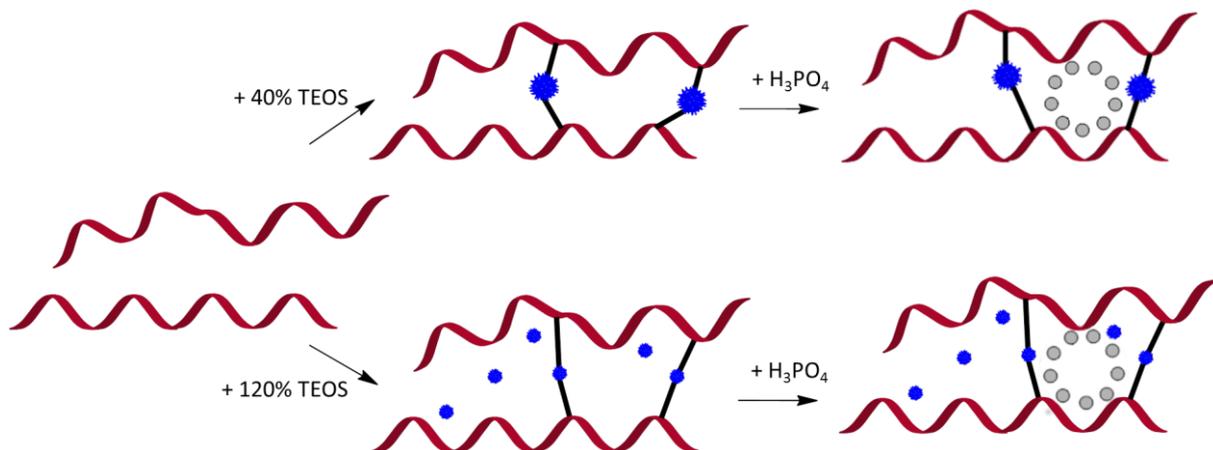
Die fadenförmige Silikatstruktur zwischen den PBI-Ketten begünstigt die Kraftaufnahmefähigkeit der Membran mit 40% TEOS-Gehalt, ohne die Ausbildung von Rissen zu fördern.<sup>[126]</sup> Je feiner die Silikatinseln in der Membran bei höheren TEOS-Gehalten verteilt sind, desto weniger behindern sie die Auffaltung der Polymerketten im Bereich der elastischen Verformung.<sup>[126]</sup> Die geringen Unterschiede in der Bruchdehnung der Proben mit unterschiedlichen TEOS-Gehalten werden ebenfalls von den unterschiedlichen Partikelstrukturen bewirkt. Je größer die Silikatpartikel werden, desto weniger Partikel befinden sich in der Membran. Bei einem gleichen Anteil des Vernetzers GPTMS kann ein höherer Anteil einer kleinen Anzahl großer Partikel gebunden werden, wohingegen nur ein sehr geringer Anteil der kleinen Silikatpartikel mit dem Polymer vernetzt vorliegt. Daher sinken bei höheren TEOS-Anteilen Streckspannung und Bruchdehnung.

Ein anderes Bild zeigt sich für die Spannungs-Dehnungs-Kurven der dotierten Membranen. Nachdem bereits in Kapitel 5.3.2.1 eine vergleichbare Flüssigkeitsaufnahme der unterschiedlichen Zusammensetzungen nachgewiesen wurde, sind die Dotierungsgrade der drei Membranproben für den Zugversuch vergleichbar. Ein Einfluss des Dotierungsgrades auf das Experiment kann daher ausgeschlossen werden. Die Membran mit 40% TEOS-Gehalt ist im dotierten Zustand elastisch instabiler als die anderen Zusammensetzungen. Das E-Modul ist mit 30 MPa nur halb so groß wie das der Membran mit 120%. Dafür erzielt sie im Bereich der plastischen Verformung mit einer Bruchspannung von etwa 12 MPa einen vergleichbaren Wert wie die Membranen mit 80 und 120% TEOS. Die Bruchdehnung der Membran mit 40% TEOS ist mit 165% sogar am besten. Bei einem Gehalt von 120% werden nur noch 136% erzielt.

Die im undotierten Zustand stabilisierend wirkenden Silikatstrukturen fördern im dotierten Zustand die Anlagerung von Säure an die Silanol-Gruppen der Silikat-Partikel. Einzelne Vernetzungsstellen werden säurekatalysiert hydrolysiert und die mechanische Stabilität dadurch verringert.<sup>[142, 145, 256]</sup>

Abbildung 47 zeigt schematisch das Quellverhalten der Membranen mit unterschiedlichen TEOS-Gehalten. In beiden Fällen wird eine vergleichbare Menge Säure bei der Dotierung eingelagert. Da jedoch in dem Material mit 40% TEOS-Anteil pro Silikatpartikel mehr Vernetzer zur Verfügung steht, ist die plastische Verformung dieser Membran höher im Vergleich zu den höheren Silikatanteilen, die

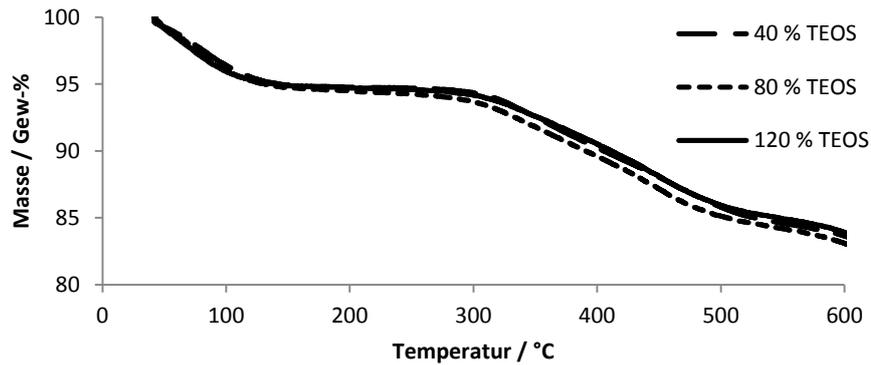
auch eine hohe Anzahl ungebundener Silikatpartikel aufweisen. Während im undotierten Zustand die hohe Anzahl kleiner Partikel die mechanische Stabilität verschlechtert, so erhöht sie im dotierten Zustand das E-Modul deutlich. Durch die eingelagerte Phosphorsäure werden die freiliegenden Partikel mit einer Säurehülle überzogen, was durch die oberflächennahen Silanolgruppen begünstigt wird. Da die Oberfläche bei vielen kleinen Partikeln jedoch deutlich höher ist und damit mehr Säure für den gleichen weichmachenden Effekt erfordert, wird die Mechanik der Membran mit großen Partikeln und geringerer Oberfläche im elastischen Bereich früher reduziert als bei vielen kleinen Partikeln.<sup>[126, 259]</sup>



**Abbildung 47:** Schematische Darstellung der Phosphorsäureaufnahme in organisch-anorganischen Membranen mit unterschiedlichem TEOS-Anteil. Die Säureaufnahme (grau) zwischen die Polymerketten (rot) in Membranen bleibt bei zunehmendem Silikatanteil (blau) bei gleichbleibendem Vernetzeranteil (schwarz) unverändert.

### 5.3.2.4 Thermische Eigenschaften

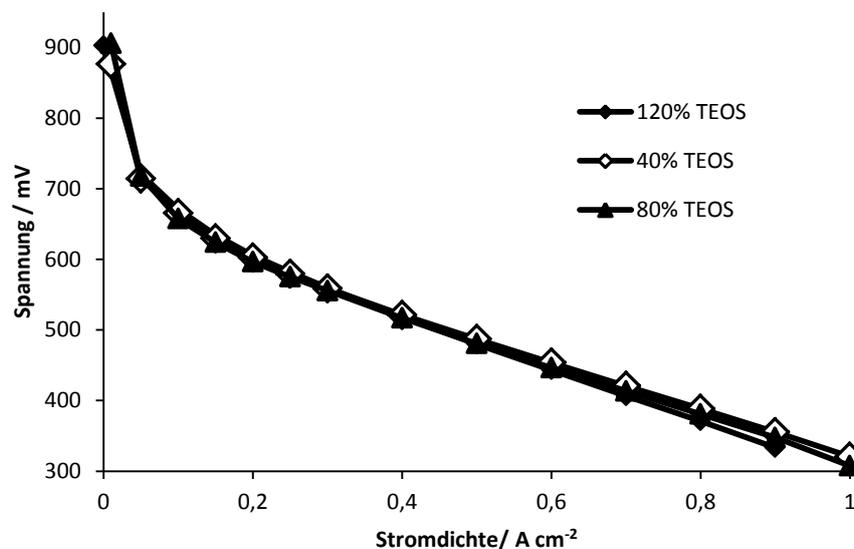
In der dynamischen TGA in Abbildung 48 verhalten sich alle drei Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der organisch-anorganischen Kompositmembran gleich. Außer dem Massenverlust von Wasser bis 150°C sind die Membranen bis 300°C stabil. Sowohl DMAc als auch GPTMS zersetzen sich zwischen 300 und 500°C (siehe 5.2.2). Da keine unterschiedlichen Massenverluste zwischen den drei TEOS-Gehalten zu beobachten sind, kann davon ausgegangen werden, dass TEOS während der Herstellung weitgehend zu den Silikatstrukturen reagiert ist. Diese zersetzten sich unter thermischer Beanspruchung erst oberhalb von 1100°C.<sup>[238]</sup> Der geringe Anteil an Silanol-Endgruppen, die bei der Sol-Gel-Reaktion im Randbereich der Silikatpartikel entstehen, ist aufgrund der Messgenauigkeit in der TGA nicht zu unterscheiden.



**Abbildung 48:** Dynamische TGA der TEOS-Gehaltvariation bei 10% GPTMS-Anteil der organisch-anorganischen Kompositmembranen.

### 5.3.3 Auswirkung der Zusammensetzung auf die *in-situ* Leistung

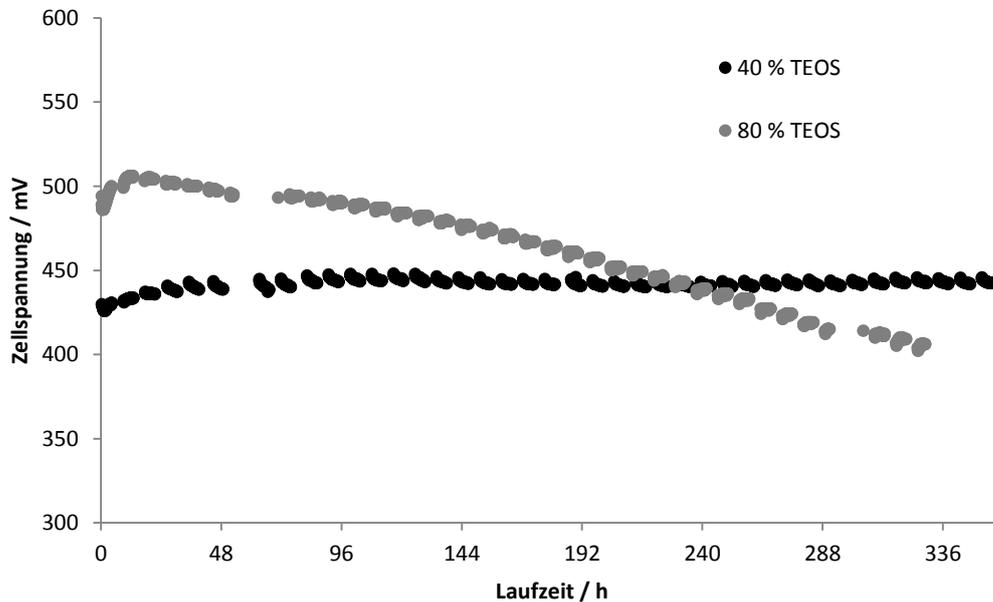
Der Vergleich der Strom-Spannungskennlinien der MEAs mit 40, 80 und 120% TEOS-Gehalt bei 10% GPTMS-Anteil ist in Abbildung 49 dargestellt. Alle drei Zusammensetzungsvariationen des organisch-anorganischen Komposits liefern über den Stromdichtenverlauf vergleichbare Spannungen.



**Abbildung 49:** Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs mit unterschiedlichen TEOS-Gehalten bei 10% GPTMS-Anteil.

Die Ergebnisse der Degradationsmessungen im zyklischen Betriebsmodus der Membranen mit 40 und 80% TEOS bei 10% GPTMS-Anteil sind in Abbildung 50 dargestellt. Die Membran mit 120% TEOS wurde aufgrund ihrer Brüchigkeit und der daraus resultierenden, erschwerten MEA Herstellung nicht untersucht. Die Membran mit einem Gehalt von 80% TEOS bildet eine sehr hohe Degradation während der Zyklisierung aus. Der Spannungsverlust pro Zyklus ist mit 2,7 mV deutlich höher als die der Membran mit 40% TEOS. Diese zeigt zwar eine um 50 mV geringere Anfangsspannung, ihre

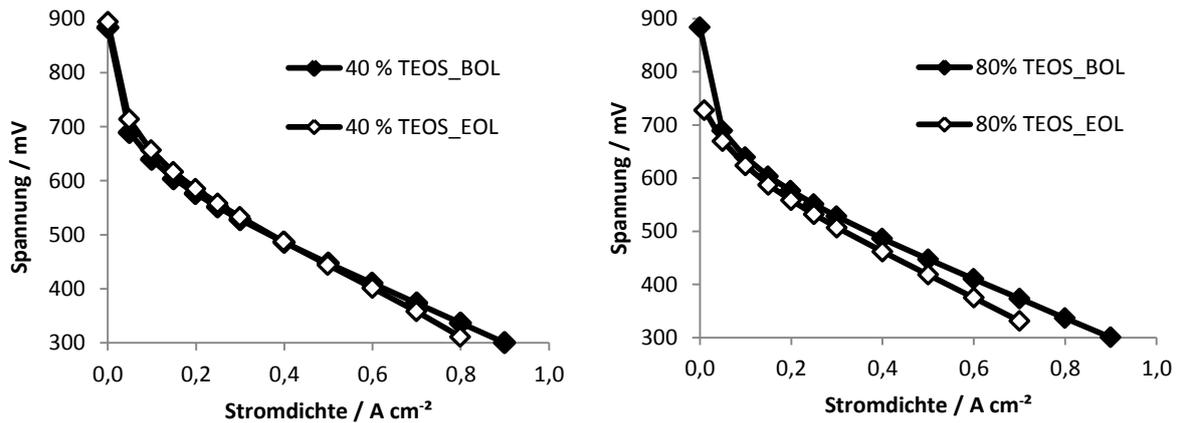
Degradation ist jedoch mit 0,05 mV pro Zyklus so gering, dass die Leistung der Membran mit 80% TEOS bereits nach 230 h übertroffen wird.



**Abbildung 50:** Zyklischer Betrieb der MEAs der anorganisch-organischen Membranen mit 40 und 80% TEOS-Anteil bei jeweils 10% GPTMS-Gehalt.

Um die Ursache für die erhöhte Degradation der MEA mit 80% TEOS in der Membran zu ermitteln, erfolgt eine ausführliche Charakterisierung nach dem Betrieb der MEAs. Um einen Einblick in die Leistungsverteilung über den ganzen Stromdichtebereich vor (BOL) und nach (EOL) dem Zyklusbetrieb zu erhalten, sind die entsprechenden SSK Kurven der beiden MEAs in Abbildung 51 dargestellt.

Die MEA mit 40% TEOS zeigt in der SSK über den kompletten Stromdichtebereich eine unveränderte Leistung nach dem Zyklusbetrieb. Auch die Ruhespannung bleibt unverändert hoch. Im Gegensatz hierzu verschlechtert sich die SSK der MEA mit 80% TEOS-Gehalt durch die Zyklisierung deutlich. Die nach dem Betrieb gemessene SSK kann die zuvor erhaltene Ruhespannung nicht mehr erreichen und die Leistung sinkt vor allem im Bereich hoher Stromdichten.



**Abbildung 51:** Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien vor (BOL) und nach (EOL) dem zyklischen Betrieb der organisch-anorganischen Membranen.

Durch Kurzschlusslokalisationsmessungen können nach dem Abbau der Zellen in der MEA mit 80% TEOS mehrere elektrische Kurzschlüsse und Gasleckagen in der aktiven Fläche als Ursache für die geringe Ruhespannung identifiziert werden. Diese Ergebnisse begründen den hohen Zyklenverlust des Materials.

Die verstärkte Kurzschlussbildung in dem Material mit 80% TEOS-Gehalt zeigt, dass der Silikatanteil in der Membran zu hoch ist. Die MEA mit nur 40% TEOS bildete auch bei mehrfacher Reproduzierung weder elektrische Kurzschlüsse noch Gasleckagen aus. Folglich ist die Membranvariation des organisch-anorganischen Komposits mit einem Anteil von 40% TEOS und 10% GPTMS die vielversprechendste Zusammensetzung für die stationären Lebensdauermessungen in Kapitel 5.5.

### 5.4 Gewebeverstärkte Membranen

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene Stabilisierung des Polymers über eine kovalente Vernetzung kann über die Einlagerung einer Gewebeverstärkung zusätzlich stabilisiert werden. Durch das inkorporierte Gewebe sind eine Verbesserung der Kompressionseigenschaften und damit eine geringere Ausdünnung der Membran im Brennstoffzellenbetrieb zu erwarten.<sup>[260]</sup> Dadurch können analog zu den Membranen aus Nafion® höhere Lebensdauern erreicht oder über die Herstellung dünnerer Membranen eine höhere Leistung bei gleicher Degradation erzielt werden.<sup>[154]</sup>

Bei der Gewebeauswahl sind vor allem die chemische und thermische Langzeitstabilität, das Kompressionsverhalten, die Kompressionsstabilität, die Reißfestigkeit, die Ausdehnung und das Fließverhalten des Materials bei Betriebstemperatur relevant. Die Dicke des Substrates beeinflusst den Widerstand der Membran und ist damit ein wichtiges Kriterium für eine ausreichende Protonenleitfähigkeit. Um dennoch die erwünschte Verbesserung des Kompressionsverhaltens zu erreichen, ist eine Dicke von 20 bis 40 µm zielführend. Zudem verändern Parameter wie die Porengröße, offene Fläche und Webung des Gewebes den Polymeranteil und die Durchdringung der Poren durch die Polymerlösung.<sup>[156, 261]</sup> Diese Veränderungen wirken sich sowohl auf die Leitfähigkeit der Membran, als auch auf die Anbindung des Polymers an das Gewebe aus.<sup>[161]</sup>

Bei der Auswahl der Gewebe für diese Arbeit stand neben der chemischen, mechanischen und thermischen Eignung der Materialien unter Brennstoffzellenbedingungen vor allem deren kommerzielle Verfügbarkeit im Vordergrund. In der erforderlichen Dicke besitzen Gewebe aus PEEK und PET vielversprechende Eigenschaften. Im Folgenden werden die 36 µm und 22 µm dicken PEEK-Gewebe sowie das 22 µm dicke PET-Gewebe untersucht.

#### 5.4.1 Eigenschaften der Gewebematerialien und Membranherstellung

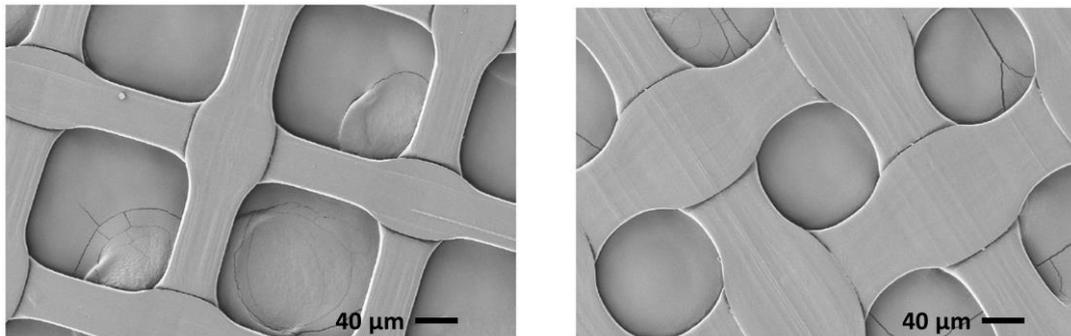
Die Spezifikationen der Gewebe und die chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften von PEEK und PET sind in Tabelle 12 gegenübergestellt. Alle drei Gewebe sind über dasselbe Webverfahren hergestellt und wurden anschließend kalandriert. Die beiden PEEK Gewebe basieren beide auf einem 55 µm dicken Ausgangsmaterial, das zunächst auf 36 µm und im zweiten Schritt auf 22 µm kalandriert wurde.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 12:** Übersicht der Spezifikationen der Gewebe.

Gewebe-Material	Gemessen	PEEK 36 $\mu\text{m}$	PEEK 22 $\mu\text{m}$	PET 22 $\mu\text{m}$
Offene Fläche	Nicht kalandriert	70%	70%	50%
Maschenweite	Nicht kalandriert	195 $\mu\text{m}$	195 $\mu\text{m}$	190 $\mu\text{m}$
Fadendurchmesser	Nicht kalandriert	38 $\mu\text{m}$	38 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$
Fadenanzahl pro cm	Nicht kalandriert	45	45	44
Dicke	kalandriert	36 $\mu\text{m}$	22 $\mu\text{m}$	22 $\mu\text{m}$

Durch die engere Maschenweite und den dickeren Fadendurchmesser des ursprünglichen PET-Gewebes resultiert eine geringere offene Porenfläche von 50% als bei den beiden PEEK Geweben mit 70%.<sup>[173]</sup> Nach der Kalandrierung der beiden Gewebe auf 22  $\mu\text{m}$  bleibt der Freiraum zwischen den Stegen bei dem PET-Gewebe geringer (siehe Abbildung 52). Die offene Porenfläche der kalandrierten Materialien steigt somit von dem 22  $\mu\text{m}$  PET-Gewebe über das 22  $\mu\text{m}$  PEEK-Gewebe bis zum 36  $\mu\text{m}$  PEEK-Gewebe an. Bei der Membranherstellung werden die Poren mit PBI-Gießlösung gefüllt. Dies ermöglicht den Vergleich des Einflusses von unterschiedlichen PBI-Anteilen in den jeweiligen Geweben.



**Abbildung 52:** REM-Aufnahmen der Gewebestrukturen des 22  $\mu\text{m}$  PEEK (links) und 22  $\mu\text{m}$  PET-Gewebes (rechts). Modifiziert nach<sup>[262]</sup>.

Die chemische, thermische und mechanische Beständigkeit der Gewebe kann einen Hinweis über die Lebensdauer der daraus hergestellten Membranen im Brennstoffzellenbetrieb geben (siehe Tabelle 13). Die mechanische Stabilität des 22  $\mu\text{m}$  PET-Gewebes ist mit einer Bruchspannung von 90 MPa und einer Bruchdehnung von 26% am besten, während das 36  $\mu\text{m}$  PEEK-Gewebe unter Zug die geringste mechanische Stabilität zeigt. Durch die stärkere Kalandrierung werden die Fasern an den überlappenden Bereichen stärker miteinander verbunden, sodass eine höhere Reißfestigkeit resultiert. Das Gewebe aus PEEK besitzt jedoch eine höhere thermische Zersetzungstabilität. In der TGA erfolgte kein Massenverlust bis 550°C, während die thermische Zersetzung des PET-Gewebes bereits bei 450°C eintritt. Handelsübliche PET Materialien werden aufgrund ihrer geringen

## 5. Ergebnisse und Diskussion

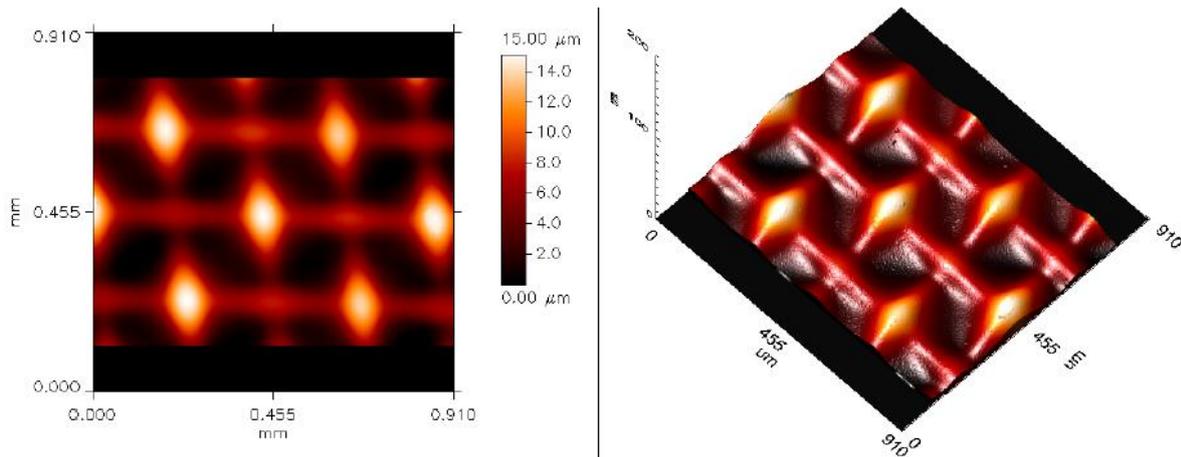
Glasübergangstemperatur üblicherweise nur für Anwendungen bis 110°C eingesetzt.<sup>[169]</sup> Die verschiedenen Anwendungen für PEEK sind bei längerer thermischer Belastung auf einen Temperaturbereich bis 250°C eingeschränkt.

**Tabelle 13:** Übersicht der thermischen, chemischen und mechanischen Stabilitäten der kalandrierten Gewebe und ihrer Rohstoffe.

Gewebe-Material	Gemessen	PEEK 36 µm	PEEK 22 µm	PET 22 µm
Bruchspannung	kalandriert	47 MPa	70 MPa	90 MPa
Bruchdehnung	kalandriert	23%	22%	26%
Thermische Zersetzung	kalandriert	550°C	550°C	450°C
Thermisch einsetzbar bis	Literatur	250°C <sup>[169]</sup>		110°C <sup>[169]</sup>
Glasübergangstemperatur	Literatur	143°C <sup>[169]</sup>		82°C <sup>[263]</sup>
Beständigkeit in konzentrierten Säuren	Literatur	hoch <sup>[169]</sup>		gering <sup>[169]</sup>
Beständigkeit in organischen Lösemitteln	Literatur	hoch <sup>[169]</sup>		hoch <sup>[169]</sup>
Beständigkeit in heißem Wasser	Literatur	hoch <sup>[169]</sup>		gering <sup>[169]</sup>

Materialien aus PEEK zeichnen sich zudem durch eine hohe Beständigkeit in konzentrierten Säuren, organischen Lösemitteln und in heißem Wasser aus, sodass dieses Material für den Einsatz in der Brennstoffzelle und die Membranherstellung eine deutlich höhere Eignung verspricht.

Da eine inhomogene Durchdringung von Substrat und Polymerlösung gerade bei den ePTFE-verstärkten Membranen in der Literatur Schwierigkeiten bereitete,<sup>[166]</sup> zeigt Abbildung 53 exemplarisch die gleichmäßige Topographie einer undotierten Membran mit 36 µm PEEK-Gewebe. In dem gezeigten Ausschnitt sind alle Poren des Gewebes homogen mit Membranmaterial gefüllt. Das links im Bild dargestellte Höhenprofil zeigt eine Dickenvarianz von den Poren zu der höchsten Gewebeüberlappung von 14 µm. Der Unterschied zwischen dem niedrigsten Gewebesteg und der Membranoberfläche beträgt immer noch 6 µm. Die Homogenisierung der Dickenunterschiede der gewebeverstärkten Membranen durch die Quellung in Phosphorsäure wird in Kapitel 5.4.3 anhand von Querschliffen der MEA untersucht.



**Abbildung 53:** Konfokalmikroskopische Aufnahmen der mit 36 µm PEEK-Gewebe verstärkten, undotierten Membran.

Die chemischen und thermischen Eigenschaften weisen klar auf die Eignung von PEEK für gewebeverstärkte Membranen hin. Da jedoch neben dem Verhältnis von Polymer zu Gewebe und der Beständigkeit des Materials auch die Haftfestigkeit zwischen Polymer und Gewebe eine entscheidende Rolle für die Stabilität des Verbundes spielt,<sup>[261]</sup> werden alle drei Gewebe im Folgenden auf ihre *ex-situ* Eigenschaften in gewebeverstärkten Membranen untersucht.

### 5.4.2 Einfluss der eingebrachten Gewebe auf die Membraneigenschaften

#### 5.4.2.1 Thermische Eigenschaften verschiedener Gewebe und deren Membranen

Die thermische Beständigkeit der kovalent vernetzten gewebeverstärkten Membranen im Vergleich zu den reinen Geweben ist in Abbildung 54 dargestellt. Das reine PET-Gewebe zersetzt sich bereits bei 450°C, während das PEEK-Gewebe bis 550°C stabil ist. Analog hierzu zeigen die gewebeverstärkten Membranen jeweils einen Massenverlust im gleichen Temperaturbereich. Der restliche Kurvenverlauf korreliert mit dem der kovalent vernetzten Referenz-Membran. Auch wenn die eingelagerten Gewebe die thermische Stabilität der Membranen herabsetzen, ist ihre Temperatur-Beständigkeit ausreichend für die Anwendung in der Brennstoffzelle.

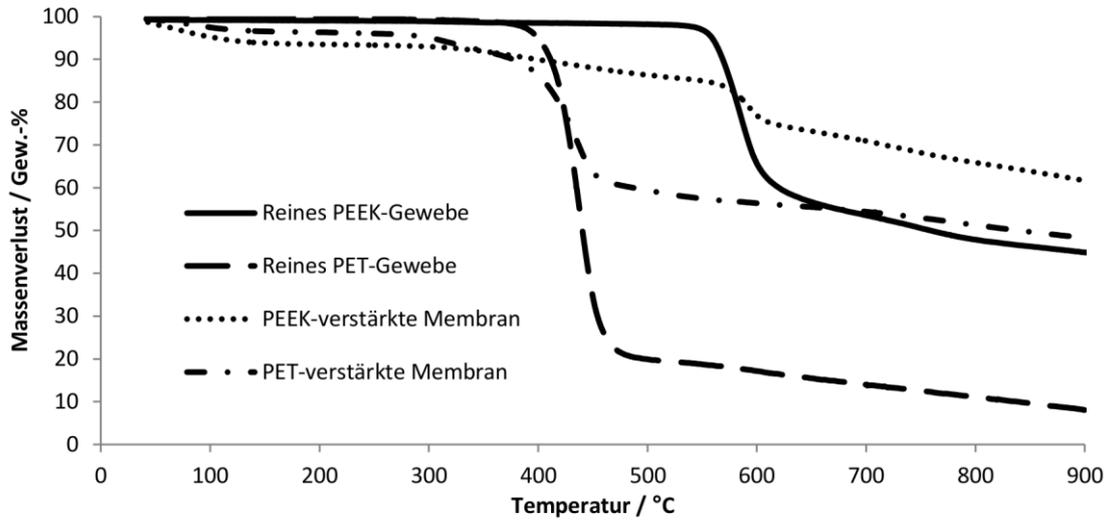


Abbildung 54: TGA der gewebeverstärkten Membranen im Vergleich zu den reinen Geweben.

### 5.4.2.2 Chemische Eigenschaften

Die chemische Stabilität in DMAc sowie das Quellverhalten und die Flüssigkeitsaufnahme der gewebeverstärkten Membranen in Phosphorsäure sind in Tabelle 14 gelistet. Der Extraktionsrückstand in DMAc der Membranen mit Gewebe entspricht dem der kovalent vernetzten Referenzmembran ohne Gewebe. Die chemische Stabilität wird durch die Gewebeeinlagerung folglich nicht beeinflusst. Die Flüssigkeitsaufnahme der Membranen sinkt durch die Gewebeverstärkung bei gleicher Membranmasse deutlich ab. Da das Gewebe eine vernachlässigbare Menge Flüssigkeit aufnimmt und die jeweilige Membran die gleiche Menge Säure pro Gramm bindet, ergibt sich im Gesamten eine Abnahme der Flüssigkeitsaufnahme. Die Quellung der gewebeverstärkten Membranen unterscheidet sich deutlich von den Dimensionsänderungen der organisch vernetzten Membranen. Das Gewebe verhindert die Quellung in der Fläche. Daher sind für den Betrieb in der Brennstoffzelle keine starken Ausdehnungs- und Schrumpfungsvorgänge in der Fläche zu erwarten, die zu einer Delamination der MEA-Komponenten führen würden. Die Dickenzunahme wird durch das 36 µm PEEK-Gewebe prozentual nicht beeinflusst, wohingegen die Membranen mit dünneren Gewebe deutlich stärker in der Dicke quellen, sodass die Poren zwischen den Gewebestegen im dotierten Zustand vollständig ausgefüllt werden (vgl. Kapitel 5.4.3). Grund hierfür ist vermutlich die geringere Fläche zwischen den Stegen der stärker kalandrierten, 22 µm dünnen PET- und PEEK-Gewebe im Vergleich zum dickeren PEEK-Material. Dadurch hat das quellende Polymer weniger Platz in den Gewebeporen und dehnt sich verstärkt in der Dicke aus.

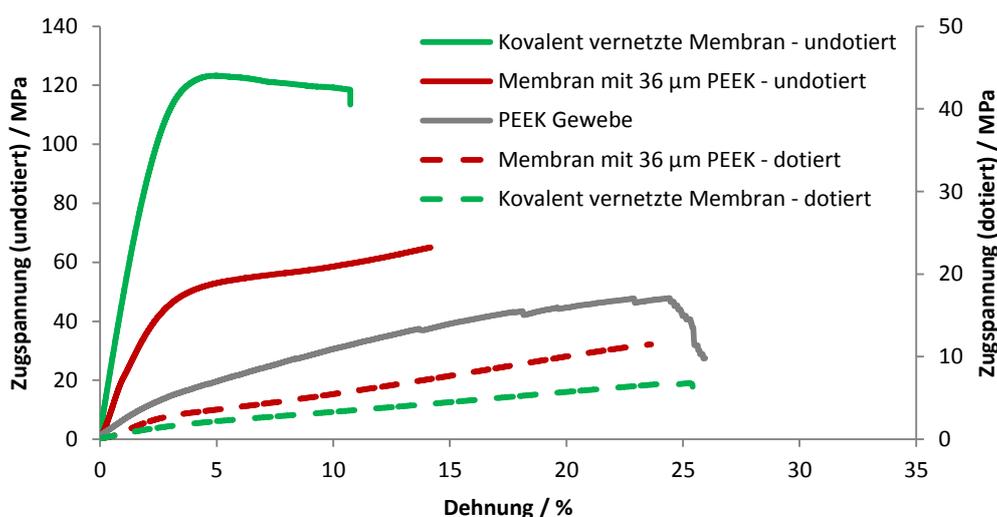
**Tabelle 14:** Übersicht der chemischen Eigenschaften der gewebeverstärkten Membranen im Vergleich zu den Referenzen.

Gewebe	Dicke	Extraktionsrückstand /%	Flüssigkeitsaufnahme /%	Dickenänderung /%	Flächenänderung /%
PEEK	36 $\mu\text{m}$	74	310	130	0
PEEK	22 $\mu\text{m}$	72	310	144	0
PET	22 $\mu\text{m}$	71	200	139	0
-	-	70	550	130	72

Durch die Gewebeeinlagerung wird folglich eine Abnahme der Säureaufnahme bei unveränderter chemischer Stabilität der Membranen erreicht. Die Flächenzunahme in Phosphorsäure wird zudem unterbunden.

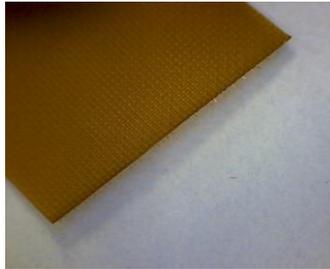
### 5.4.2.3 Mechanische Eigenschaften unter Einfluss von Zugkräften

Die Veränderung der mechanischen Stabilität durch Gewebeeinlagerung in die kovalent vernetzte Membran ist in Abbildung 55 dargestellt. Die Membran mit dem 36  $\mu\text{m}$  PEEK Gewebe nimmt im undotierten Zustand weniger Kraft auf als die Membran ohne Gewebe. Im Vergleich zum reinen Gewebe erreicht die gewebeverstärkte Membran eine höhere maximale Zugkraft, da das Polymer im undotierten Zustand eine Stabilisierung des Gewebes bewirkt. Aufgrund der Gewebeeinlagerung ist die Membran jedoch weniger dehnbar. Im dotierten Zustand wird andererseits die Kraftaufnahme durch die Gewebeerstärkung verbessert. Die Gewebeerstärkung der Membran wirkt sich primär im dotierten Zustand aus. Bei etwas geringerer Dehnung steigt die Bruchspannung der Membranen signifikant an. Die Dehnbarkeit des Materials nimmt durch die Gewebeeinlagerung ab, da die Polymerketten nicht mehr ungehindert aneinander vorbeigleiten können.



**Abbildung 55:** Zug-Spannungs-Kennlinien der kovalent vernetzten Membranen mit PEEK-Einlagerung im undotierten und dotierten Zustand. Im undotierten Zustand stabilisiert die Membran das Gewebe, während im dotierten Zustand das Gewebe die Membran verstärkt.

Ein Risiko der Gewebeverstärkung von Membranen liegt in der Delamination von Polymerfilm und dem eingelagerten Gewebe während des Brennstoffzellenbetriebs. Abbildung 56 zeigt die Risskante von Prüfkörpern. Bei Zugbelastung findet nur geringes Fließen der gewebegestützten Membran statt. Die Folge ist ein glatter Riss im Bereich der Gewebeknoten. Eine Delamination vom Polymerfilm ist nicht zu beobachten. Das Gewebe ist ausreichend mit dem Elektrolyten verbunden.

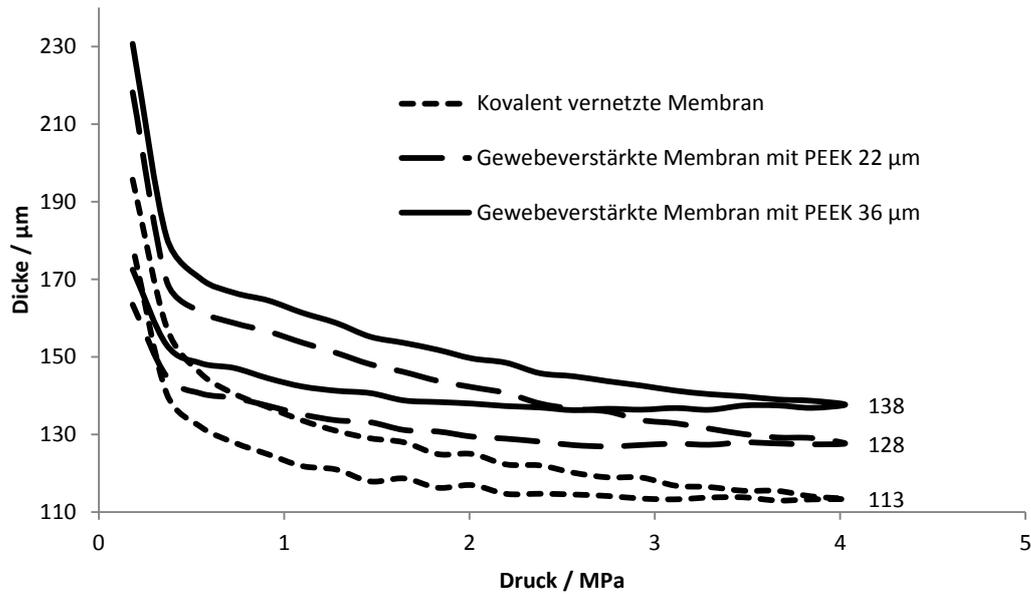


**Abbildung 56:** Risskante der Zugproben der gewebeverstärkten Membranen.

Insgesamt kommt die Verbesserung der mechanischen Stabilität durch die Gewebeverstärkung hauptsächlich im dotierten Zustand zum Tragen. Im Vergleich der drei Gewebetypen zueinander weist die PET-verstärkte Membran die höchste mechanische Belastbarkeit auf. Bei keiner gewebeverstärkten Membran tritt eine Delamination des Gewebes vom Polymer auf.

#### **5.4.2.4 Mechanische Eigenschaften unter Einfluss von Kompressionskräften**

Eine wichtige Aufgabe des Gewebes in der Membran ist die Verbesserung der Kompressibilität der Membranen. Die Kraft-Weg-Messungen der MEAs mit unterschiedlichen gewebeverstärkten Membranen ist in Abbildung 57 dargestellt. Die MEA-Probe mit dem 36  $\mu\text{m}$  dickem PEEK-Gewebe zeigt die besten Kompressionseigenschaften. Es wird eine Enddicke von 138  $\mu\text{m}$  erreicht. Auch die Probe mit dem 22  $\mu\text{m}$  dicken PEEK-Gewebe verbessert ihre Belastbarkeit unter Druck im Vergleich zur Referenz, der Zugewinn ist jedoch geringer als bei dem dickeren Gewebematerial. Die Einlagerung von Geweben in die Membran bewirkt folglich eine deutliche Verbesserung der Kompressibilität im dotierten Zustand. Im Brennstoffzellenbetrieb kann darauf basierend eine geringere Membranausdünnung erwartet werden.

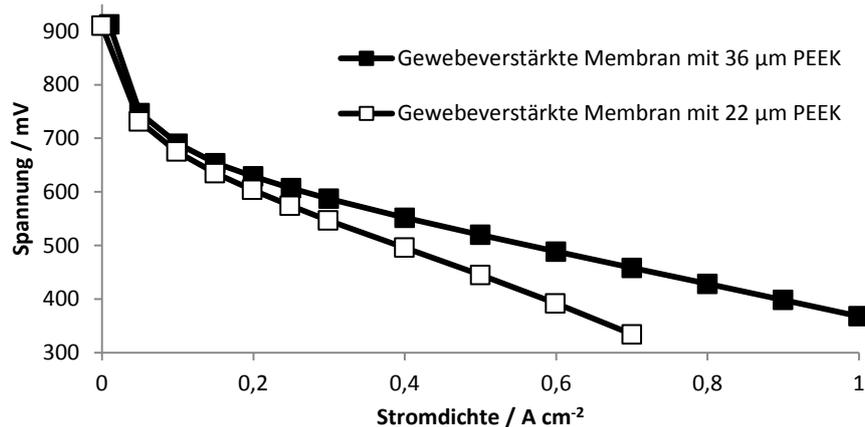


**Abbildung 57:** Ergebnis der Kraft-Weg-Messungen an Membranen mit unterschiedlichen Gewebestärken. Aufgetragen ist der angelegte Druck gegen die Restdicke der Proben.

Basierend auf den beschriebenen Materialeigenschaften der Membranen mit unterschiedlichen Gewebeverstärkungen, zeichnet sich vor allem das 36 µm PEEK-Gewebe durch seine höhere thermische und chemische Beständigkeit und gute Kompressibilität aus. Da das PET-Gewebe bei deutlich geringerer Beständigkeit in den *ex-situ* Untersuchungen keine maßgeblichen Vorteile im Vergleich zu den PEEK-Geweben zeigt, konzentrieren sich die *in-situ* Analysen des folgenden Kapitels auf die Membranen mit PEEK-Verstärkung.

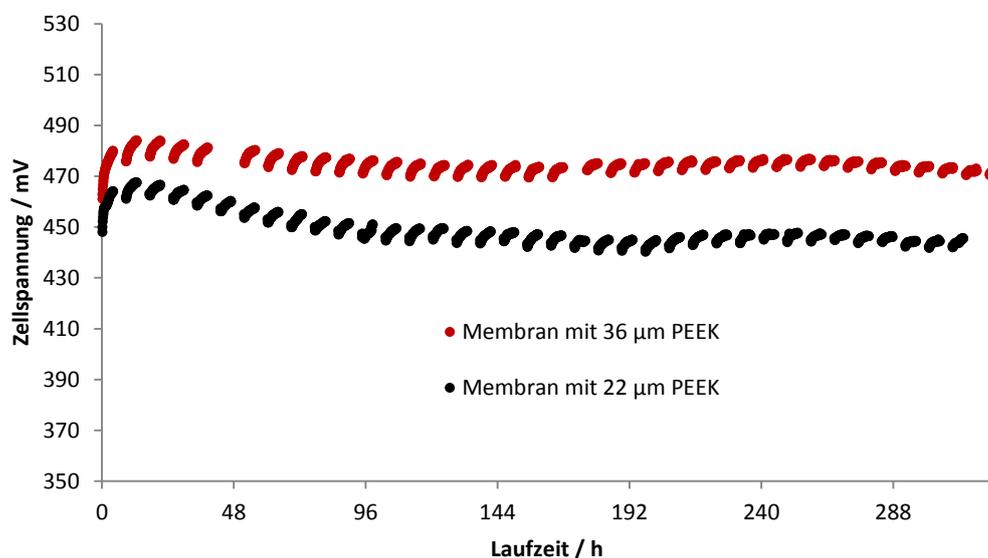
### 5.4.3 Leistung und Zyklenstabilität gewebeverstärkter Membranen in der MEA

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs der PEEK-verstärkten Membranen sind in Abbildung 58 dargestellt. Während die MEAs der 36 µm PEEK-verstärkten Membranen trotz der Gewebeeinlagerung eine vergleichbare Strom-Spannungs-Kennlinie wie die Membranen ohne Gewebe zeigen, ist der Kurvenverlauf der 22 µm PEEK-Membran vor allem bei hohen Stromdichten deutlich schlechter. Aufgrund des reduzierten Membranwiderstandes bei geringen Dicken wäre ein gegensätzlicher Effekt zu erwarten. Aufgrund der geringeren offenen Porenfläche des stärker kalandrierten 22 µm PEEK-Gewebes wird die Leitfähigkeit behindert, so dass eine reduzierte Leistung über den kompletten Stromdichtebereich resultiert.



**Abbildung 58:** Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs unterschiedlicher Gewebeverstärkungen im Erstbetrieb. Die höchste Leistung erzielt die MEA mit der kovalent vernetzten Membran mit 36 µm PEEK-Gewebe.

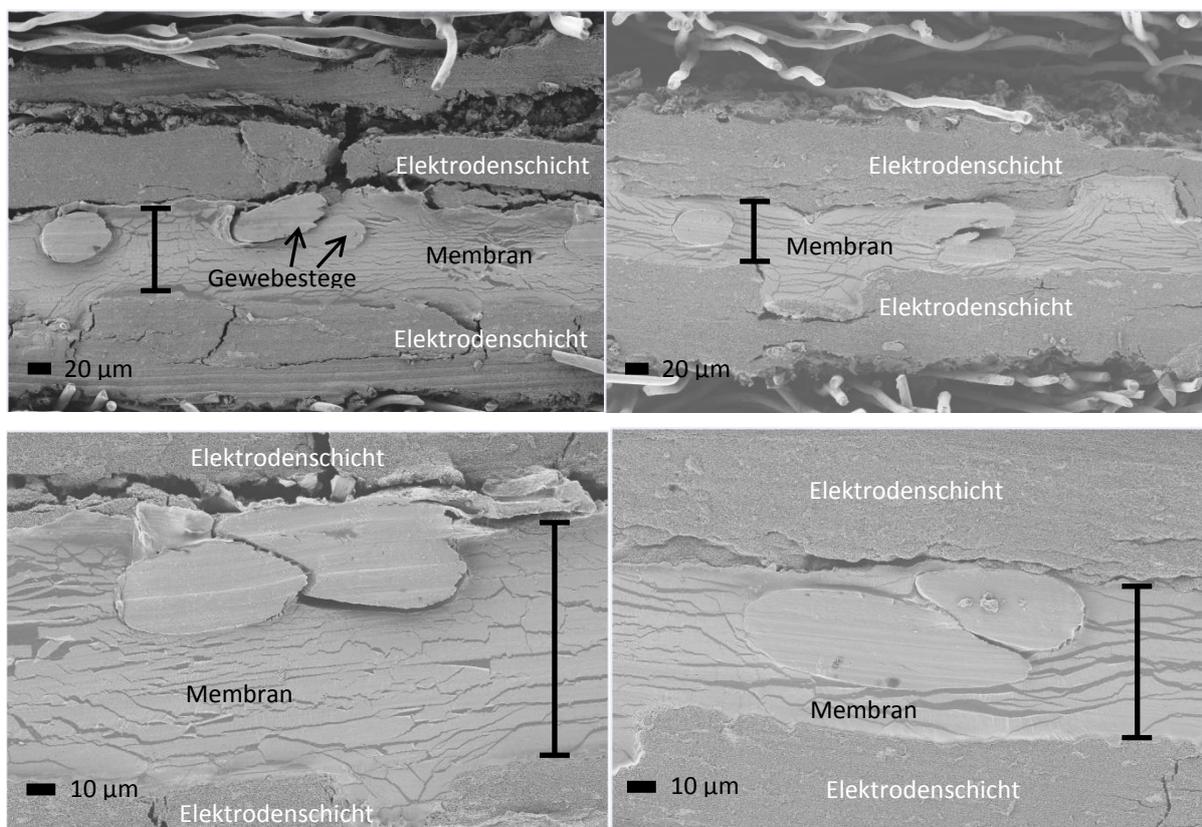
Zur Ermittlung der Zyklenbeständigkeit der unterschiedlichen gewebeverstärkten Membranen wurden die MEAs der kovalent vernetzten Membranen mit den 36 µm und 22 µm PEEK-Geweben im zyklischen Betriebsmodus untersucht (siehe Abbildung 59). Neben ihrer höheren Anfangsleistung ist auch der Spannungsverlust pro Zyklus bei der mit 36 µm PEEK-verstärkten kovalent vernetzten MEA mit 0,19 mV geringer. Der Zyklenverlust der MEA mit dem 22 µm PEEK-Gewebe beträgt 0,54 mV/Zyklus. Auch im zyklischen Betrieb wirkt sich die geringere offene Porenfläche negativ auf die Leistung und Zyklenstabilität der MEAs aus.



**Abbildung 59:** Zyklischer Betrieb der MEAs von verschiedenen gewebeverstärkten Membranen. Die MEA mit 36 µm PEEK-Verstärkung erreicht eine höhere Leistung bei etwas geringerer Zyklen-Degradation.

Aufgrund der guten Ergebnisse im zyklischen Betrieb wurden von der kovalent vernetzten Membran mit 36 µm PEEK-Gewebe Querschliffaufnahmen nach dem Zyklenbetrieb angefertigt. Abbildung 60

stellt die Querschliffe im Vergleich zu einer nicht betriebenen Referenz-MEA gleicher Zusammensetzung dar. Die Abbildung zeigt, dass die vollständige Laminierung der Komponenten während des Brennstoffzellenbetriebs erfolgt. In den links dargestellten REM-Aufnahmen sind teils noch große Lücken innerhalb der Elektrodenschicht und zwischen der Membran- und der Elektrodenschicht zu sehen. Diese schließen sich im Betrieb nahezu vollständig. Auch die Verbindung von Polymer und Gewebe wird im Zyklentest verbessert. Da das Polymer der Membran hierfür die Unebenheiten der Elektrodenschicht ausgleichen muss, ist dieser Prozess von einer leichten Ausdünnung der Membran um etwa 5  $\mu\text{m}$  begleitet. Vor allem im Bereich der Faserüberlagerung wird das Polymermaterial dadurch sehr dünn. Trotz des Zyklensbetriebes können an diesem Querschliff jedoch keine weiteren Degradationserscheinungen beobachtet werden. Die Gewebestege sind vollständig in der Polymerschicht eingebettet. Diese Ergebnisse widerlegen eine Delamination der Membran vom Gewebe sowie eine sichtbare chemische, thermische oder mechanische Beschädigung des Gewebes während des zyklischen Betriebs. Um weitere Degradationsmechanismen bei höheren Laufzeiten zu untersuchen, wird die mit 36  $\mu\text{m}$  PEEK gewebeverstärkte, kovalent vernetzte Membran in Kapitel 5.5.2 auf ihre Beständigkeit im stationären Brennstoffzellenbetrieb getestet.



**Abbildung 60:** REM-Aufnahmen der Querschliffe der 36  $\mu\text{m}$  PEEK-gewebeverstärkten organisch vernetzten Membran vor (links) und nach (rechts) dem zyklischen Betrieb.

Zusammenfassend zeichnen sich beide PEEK-Gewebe im Gegensatz zum PET-Material durch eine höhere chemische und thermische Beständigkeit aus. Die Membranen aller drei Gewebe weisen eine gute Durchdringung und Anhaftung der Polymerlösung auf. Neben einer geringeren Säureaufnahme zeigten sie keine Flächenquellung. Die MEAs der kovalent vernetzten Membran mit 36 µm PEEK-Gewebe qualifizieren sich durch ihre hohe Kompressibilität, Leistung und Zyklenstabilität für die Langzeitmessungen im stationären Betrieb.

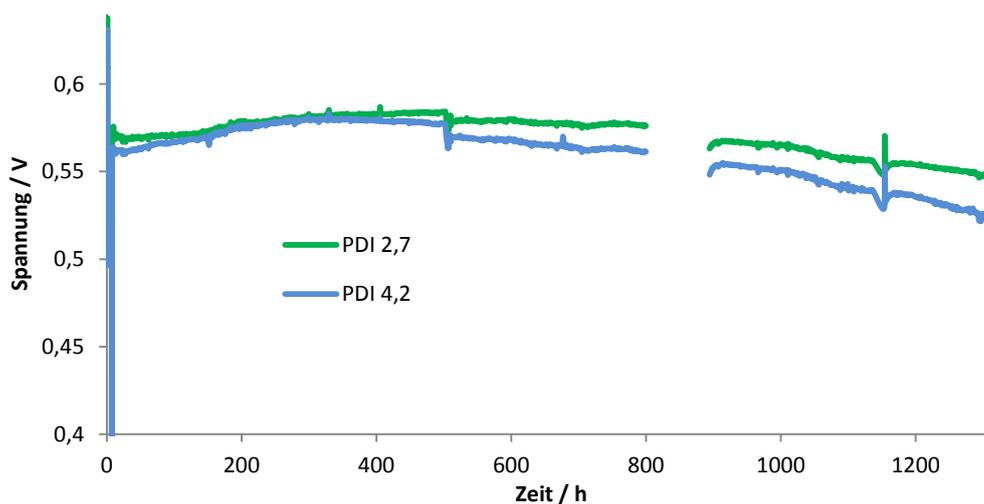
## 5.5 Einfluss der Polymereigenschaften und Membrankonzepte auf die Degradation im stationären Betrieb

Teile dieses Kapitels wurden zur Veröffentlichung im Journal of Power Sources eingereicht.<sup>[217]</sup>

### 5.5.1 Einfluss der Molmassenverteilung auf die Degradation

#### 5.5.1.1 Lebensdauer unterschiedlicher Molmassenverteilungen

Zum Vergleich der Lebensdauer im stationären Betrieb der MEAs mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen des Polymers ist in Abbildung 61 der Spannungsverlauf über die Zeit am Beispiel der kovalent vernetzten Membranen mit einem PDI von 2,7 und 4,2 dargestellt. Der Einsatz einer engen Molmassenverteilung verbessert die Lebensdauer des Materials deutlich. Die Degradationsrate der MEAs wird durch die breite Molmassenverteilung mehr als verdoppelt.

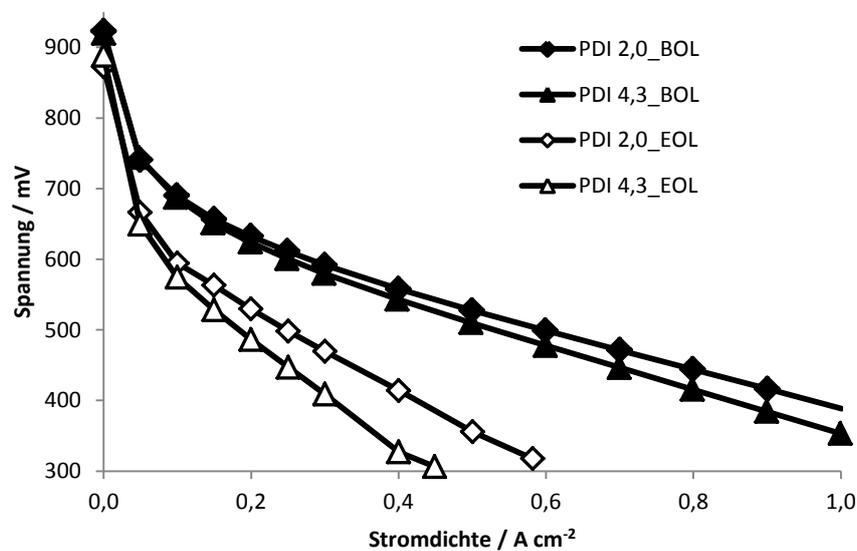


**Abbildung 61:** Lebensdauertest der MEAs mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen des Polymers PBI am Beispiel der kovalent vernetzten Membranen im stationären Betrieb (Mittelwerte über je 3 MEAs). Eine enge Molmassenverteilung zeigt bereits nach 1300 h eine deutlich geringere Degradationsrate.

Da in der Brennstoffzellenliteratur bis *dato* kein Degradationsmechanismus diskutiert wurde, der eine Abhängigkeit von der Molmassenverteilung des Polymers beschreibt, ist es für die zukünftige Forschung von großer Bedeutung, die Gründe für die erhöhte Degradation der MEAs mit breiter Molmassenverteilung zu verstehen.

### 5.5.1.2 Degradationsmechanismen in Abhängigkeit der Molmassenverteilung

Die MEAs wurden nach dem Betrieb ausgebaut und anhand verschiedener *post-mortem* Analysen charakterisiert. Der Vergleich der SSK zu Beginn und am Ende des stationären Betriebs in der Brennstoffzelle ist in Abbildung 62 dargestellt. Beide Molmassenverteilungen erreichen auch nach dem Betrieb noch eine Ruhespannung von über 850 mV. Die Bildung eines Kurzschlusses kann damit als Grund für die höhere Degradation ausgeschlossen werden. Dennoch verschlechtert sich die Spannung beider Kurven vor allem bei hohen Stromdichten durch den Betrieb erheblich. Dabei erfährt die MEA aus dem Polymer mit breiterer Molmassenverteilung eine stärkere Verringerung der Leistung.



**Abbildung 62:** Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien der MEAs mit unterschiedlicher Molmassenverteilung zu Beginn (BOL) und nach (EOL) der Messung im stationären Brennstoffzellenbetrieb. Während die unverändert hohe Ruhespannung gegen die Ausbildung von Kurzschlüssen spricht, verschlechtert sich vor allem die Leistung der MEA mit breiter Molmassenverteilung im Betrieb deutlich.

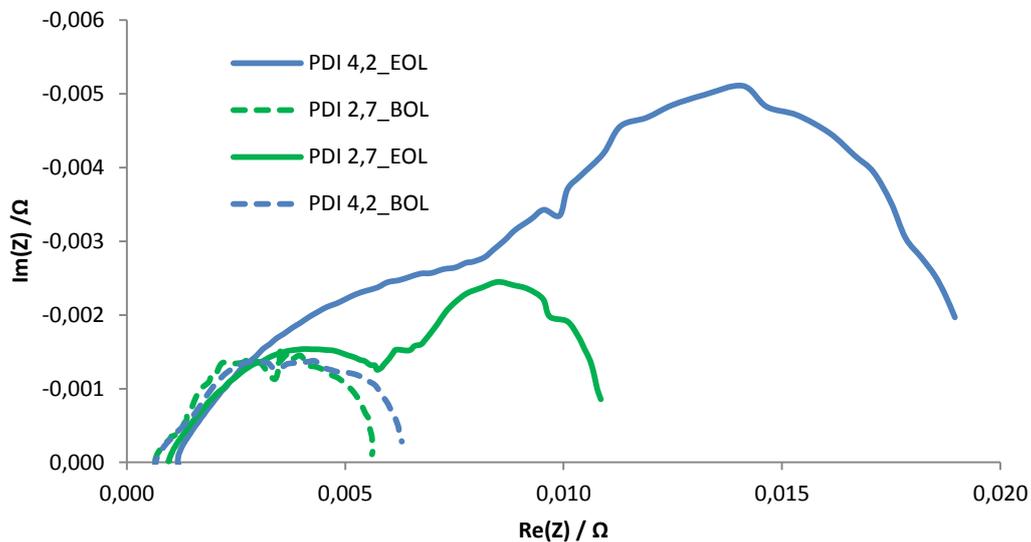
Die Ursachen der Verschlechterung sind in der Aktivität des Katalysators zu suchen. Die nach dem Betrieb ermittelte elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche (ECA) an der Kathode reduziert sich bei den MEAs mit enger Molmassenverteilung von 120 cm<sup>2</sup>/mg auf 89 cm<sup>2</sup>/mg, während sich die Oberfläche bei den MEAs mit breiter Molmassenverteilung sogar bis auf 71 cm<sup>2</sup>/mg verschlechtert (siehe Tabelle 15). Die verschiedenen Molmassenverteilungen bewirken eine unterschiedlich starke Vergiftung der aktiven Katalysatoroberfläche. Eine mögliche Erklärung ist der Austrag von Membranbestandteilen im Betrieb und deren Ablagerung auf dem Katalysator. Da beide Proben abgesehen von der Polymermolmassenverteilung exakt die gleichen Inhaltsstoffe aufweisen, kann es sich bei den aus der Membran ausgetragenen Substanzen lediglich um Phosphorsäure oder Bestandteile des Polymers selbst handeln.

**Tabelle 15:** ECA an der Kathode der MEAs der verschiedenen PBI-Molmassenverteilungen nach 1300 h Betrieb. Eine breitere Molmassenverteilung begünstigt die Vergiftung der Kathode.

PDI	EOL / cm <sup>2</sup> mg <sup>-1</sup>	ECA / cm <sup>2</sup> mg <sup>-1</sup>
2,7	120	89
4,2	120	71

Da der ECA-Wert aufgrund des gewählten Messaufbaus unabhängig von einer möglichen Phosphorsäurevergiftung ist, ist der Austrag einzelner PBI-Ketten aus der Membran in die Elektrodenschicht ein wahrscheinlicher Mechanismus. Durch die breitere Molmassenverteilung ist ein höherer Anteil niedermolekulares Polymer in der Membran enthalten, das im Betrieb in der MEA aufgrund seiner höheren Löslichkeit in Phosphorsäure ausgetragen werden kann.<sup>[264]</sup> Diese Polymerketten fallen auf den Katalysatorpartikeln aus und reduzieren dadurch die chemische Aktivität der Oberfläche deutlich.

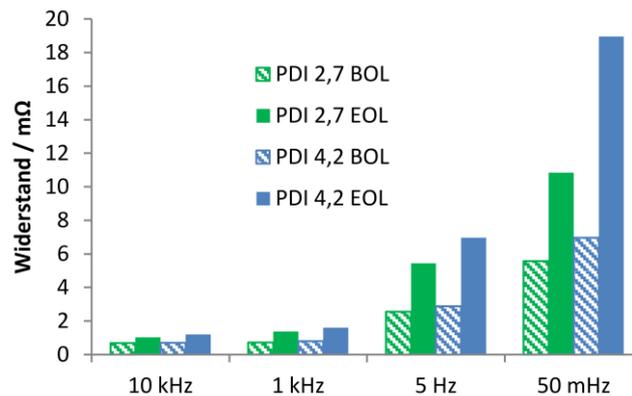
Diese These wird von den Ergebnissen der in Abbildung 63 dargestellten Impedanzmessungen unterstützt. Während sich der Massentransportbogen der MEA mit enger Molmassenverteilung während des Betriebs nur geringfügig vergrößert, kann für die MEA mit breiter Molmassenverteilung nach dem Betrieb eine sehr starke Massentransportlimitierung beobachtet werden.



**Abbildung 63:** EIS Messungen an der Kathode der MEAs mit unterschiedlichen PBI-Molmassenverteilungen vor und nach 1300 h stationärem Betrieb. Bei der MEA mit breiter Molmassenverteilung bildet sich im Betrieb eine deutliche Massentransportlimitierung aus.

Die der Impedanzmessung zugehörigen Widerstände im Realteil sind in Abbildung 64 dargestellt. Der starke Widerstandsanstieg der MEA mit breiter Molmassenverteilung tritt nach dem Betrieb

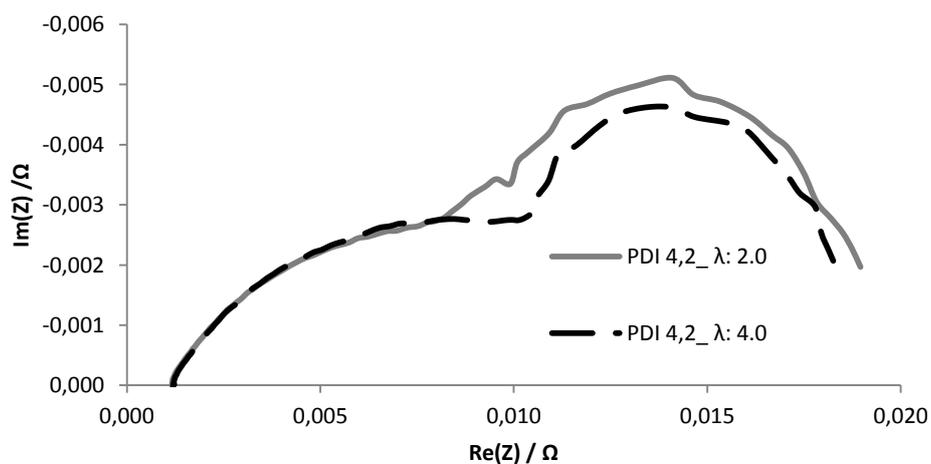
maßgeblich im Bereich des Massentransports bei 50 mHz auf. Der Widerstand steigt bis auf 19 mΩ, während die MEA mit enger Molmassenverteilung lediglich einen Wert von 11 mΩ erreicht.



**Abbildung 64:** Widerstandswerte im Realteil der EIS im Reformat der unterschiedlichen PBI-Molmassenverteilungen vor (BOL) und nach (EOL) dem Lebensdauertest.

Parallel zu der bereits beschriebenen Katalysatorvergiftung bewirken der Austrag und die Ablagerung der niedermolekularen PBI-Ketten zusätzlich eine Blockade der Poren in der MPL. Dadurch wird der Massentransport der Gase zum Katalysator maßgeblich gestört.

Um die Blockierung der Poren durch Phosphorsäuretropfen auszuschließen, wurden die MEAs mit der doppelten Luftmenge gespült. Durch dieses Verfahren sollen mögliche Ablagerungen flüssiger Bestandteile in den Poren ausgeblasen werden. Die anschließende EIS Messung bestätigt die These der Polymerablagerung in den Poren. Auch bei hohen Luftdrücken bei einer Stöchiometrie von 4.0 konnte die hohe Massentransportlimitierung in der MEA mit breiter Molmassenverteilung nicht beeinflusst werden. Bei der Ablagerung handelt es sich folglich um Bestandteile des Polymers.



**Abbildung 65:** EIS Messungen bei unterschiedlicher Luft-Stöchiometrie ( $\lambda$ ) an der Kathode der MEAs mit breiter PBI-Molmassenverteilungen nach dem Betrieb. Die Massentransportlimitierung ist im Rahmen des Messfehlers unbeeinflusst von der höheren Luftmenge.

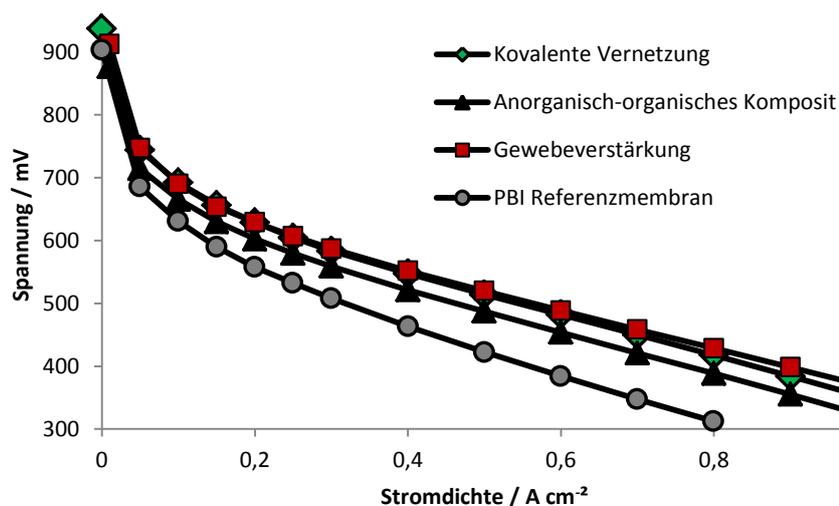
Insgesamt zeigen MEAs aus Membranen mit breiter Molmassenverteilung des Polymers eine höhere Degradationsrate, die auf einen Austrag der niedermolekularen PBI-Ketten und deren Ablagerung auf den Katalysatorpartikeln und in den Poren des MPL zurückgeführt werden kann.

### 5.5.2 Einfluss der verschiedenen Membrankonzepte auf die Degradation

In den Kapitel 5.2 bis 5.4 wurden basierend auf dem Polymer A mit der engen Molmassenverteilung drei Membrankonzepte entwickelt, die eine deutliche Verbesserung zu einer Membran aus reinem Polymer darstellen. Für jedes Konzept wurde anhand von *ex-situ* und *in-situ* Analysen die ideale Membranzusammensetzung und Herstellung ermittelt. Bei dem Konzept der kovalenten Vernetzung wurde die Membranzusammensetzung aus 40% DEHPA und 2,25% BPAGDE und anschließender Trocknung für 3 h als beste Komposition ermittelt. Die ideale Zusammensetzung der organisch-anorganischen Kompositmembran enthält 40% TEOS und 10% GPTMS. Für die gewebeverstärkte Membran wurde die kovalent vernetzte Membran mit einem 36  $\mu\text{m}$  dicken Gewebe aus PEEK kombiniert. Das Degradationsverhalten der drei Membrankonzepte wird im Folgenden ausführlich untersucht.

#### 5.5.2.1 Lebensdauer der Membrankonzepte im Brennstoffzellenbetrieb

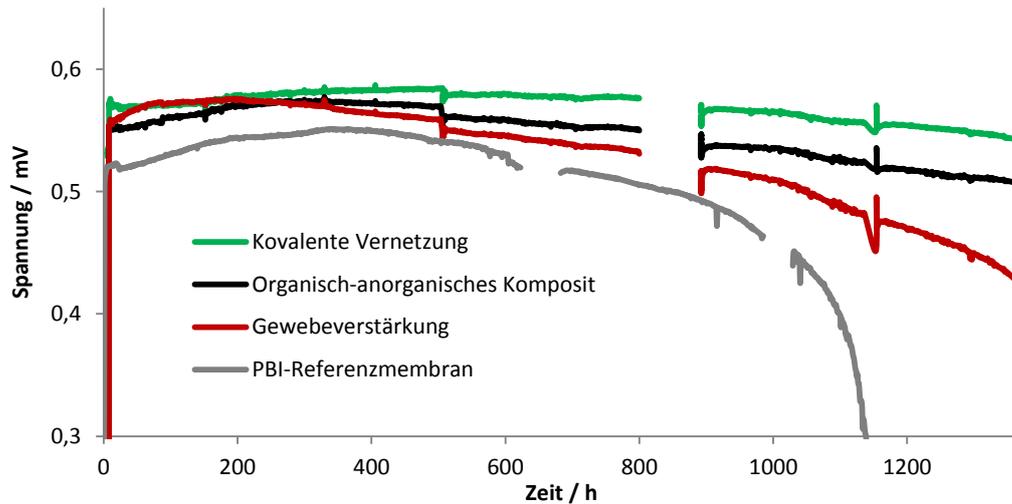
Zum Vergleich der Leistungen der MEAs mit den drei unterschiedlichen Membrankonzepten vor dem Betrieb sind in Abbildung 66 die BOL Strom-Spannungs-Kennlinien am idealen Dotierungsgrad vergleichend dargestellt.



**Abbildung 66:** Strom-Spannungs-Kennlinien unterschiedlicher Membrankonzepte in Wasserstoff. Die besten Leistungen zeigen die MEAs aus der kovalent vernetzten und der gewebeverstärkten Membran.

Während bei den einzelnen Konzepten weder durch Änderungen in der Zusammensetzung, noch der Herstellungsparameter ein Einfluss auf die anfängliche Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet werden konnte, verhalten sich die Leistungen der Konzepte zueinander unterschiedlich. Die gewebeverstärkten und kovalent vernetzten Membranen, die aus derselben Gießlösung hergestellt wurden, zeigen in der MEA auch bei höheren Stromdichten einen sehr ähnlichen SSK-Verlauf. Sie erreichen mit Spannungen von 519 und 514 mV bei  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  die besten Leistungen. Das Gewebe behindert die Leitfähigkeit nicht. Die MEA der organisch-anorganischen Kompositmembran erreicht hingegen nur eine Spannung von 487 mV bei  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ . Ohne die zusätzlichen Additive der Membrankompositionen ist die Leistung der PBI-Referenzmembran deutlich schlechter. Seine MEA erreicht nur 423 mV bei  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ . Dies bestätigt, wie wichtig der Zusatz geeigneter Additive für die Leistung der Membranen ist. Die Auswirkungen auf die Lebensdauer der Konzepte sowie deren Leistungskonditionierung innerhalb der ersten Betriebsstunden soll im Folgenden untersucht werden.

Die Degradationsrate über 1300 h der drei Membrankonzepte im stationären Betriebsmodus eines gemischten Brennstoffzellenstacks ist in Abbildung 67 dargestellt. Die höchste Degradationsrate zwischen 500 und 800 h zeigt die Membran aus reinem Polymer. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Membrankonzepte sind im realen Brennstoffzellenbetrieb deutlich stabiler als die PBI-Referenzmembran. Die gewebeverstärkte Membran und die organisch-anorganische Kompositmembran verringern den Spannungsverlust bereits deutlich. Durch kovalente Vernetzung wird die mit Abstand niedrigste Degradationsrate und damit die höchste zu erwartende Lebensdauer erreicht. Die unterschiedliche Konditionierung der vier MEA-Gruppen bis zu ihren Leistungsplateaus zwischen 200 h und 400 h, verdeutlicht die Bedeutung von Lebensdaueruntersuchungen für die MEA Entwicklung.



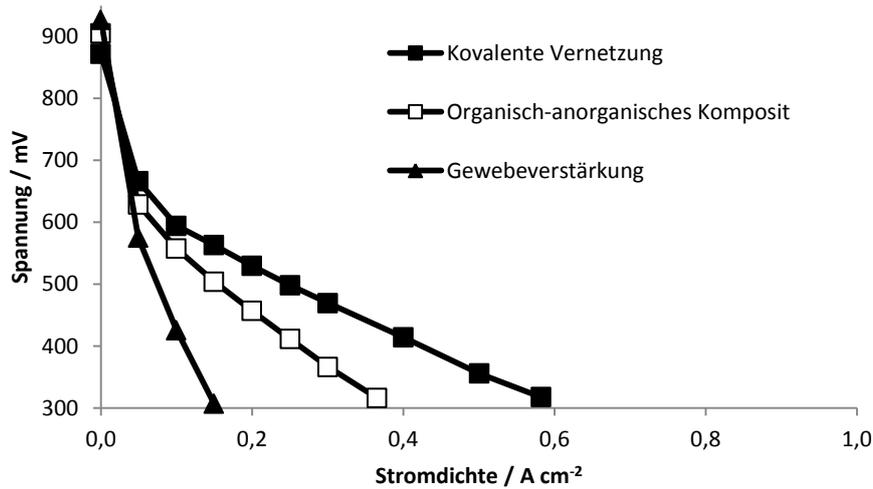
**Abbildung 67:** Lebensdauertest der entwickelten Verstärkungskonzepte im Vergleich zur PBI-Referenzmembran im stationären Dauerbetrieb. (Mittelwerte über je 3 MEAs)

Die Gründe für die deutlich geringere Degradationsrate der MEAs mit kovalent vernetzter Membran werden im folgenden Kapitel durch *post-mortem* Analysen untersucht.

### 5.5.2.2 Degradationsmechanismen in Abhängigkeit des Membrankonzepts

Um die im Betrieb auftretenden Degradationsmechanismen mit den erhaltenen Lebensdauerdaten korrelieren zu können, werden die einzelnen MEAs nach Beendigung des Tests charakterisiert.

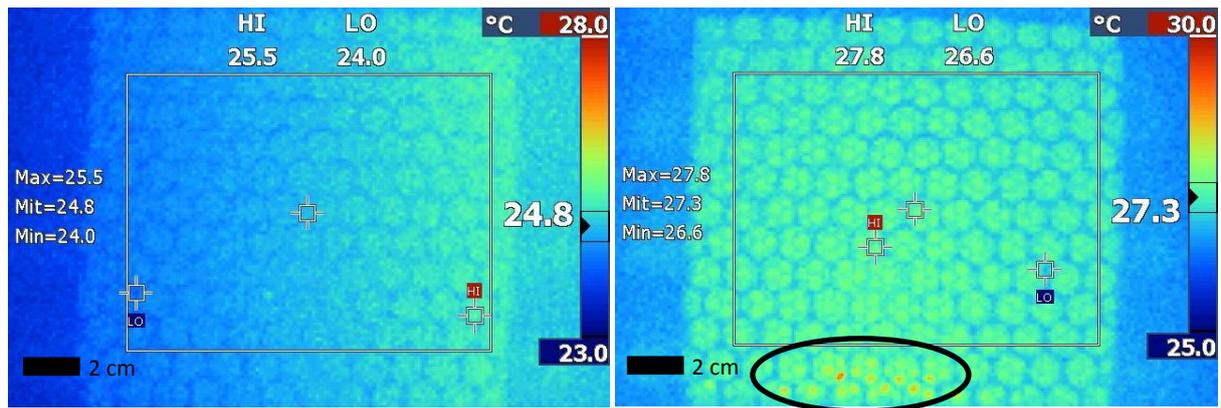
Die SSK der MEAs der kovalent vernetzten Membran, des organisch-anorganischen Komposits und der gewebeverstärkten Membran nach dem Betrieb zeigen eine deutliche Verschlechterung der Leistung vor allem bei hohen Stromdichten (Abbildung 68). In Korrelation mit ihrer Degradationsrate verliert die gewebeverstärkte Membran am meisten an Leistung, während die kovalent vernetzte Membran das beste Ergebnis erzielt. Die Ruhespannung aller drei Kurven liegt jedoch oberhalb von 850 mV, sodass Kurzschlüsse im Rahmen der Messgenauigkeit als Grund für den Spannungsverlust ausgeschlossen werden können.



**Abbildung 68:** Vergleich der SSK nach (EOL) der Messung im stationären Brennstoffzellenbetrieb der MEAs unterschiedlicher Membrankonzepte. Die MEA mit der kovalent vernetzten Membran zeigt den geringsten Verlust bei hohen Stromdichten.

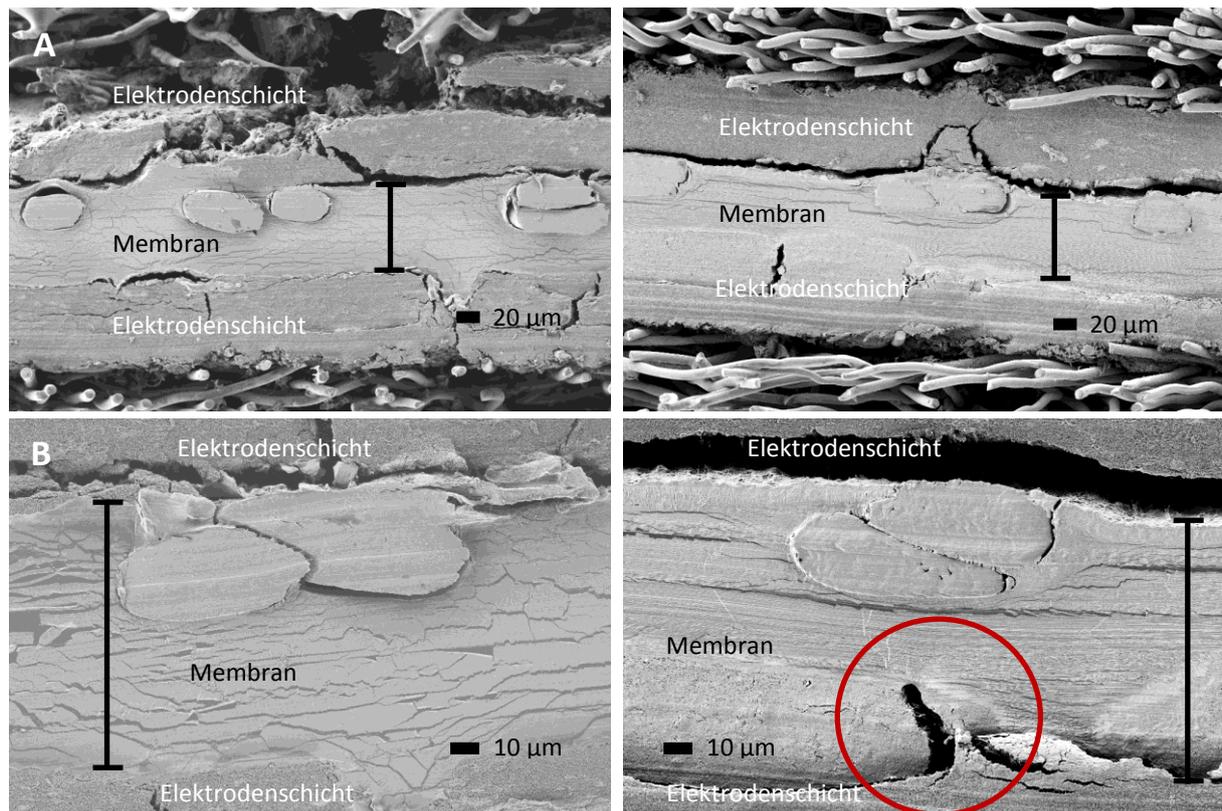
Wenn es im Betrieb zu Loch- oder Rissbildung kommt, kann diese anhand von elektrischen oder Gas-Kurzschlüssen im Material detektiert werden.<sup>[88]</sup> DC-Widerstandsmessungen und Wärmebildkameraaufnahmen zur elektrischen Kurzschlusslokalisation ergeben, dass bei keinem der drei Konzepte im Betrieb elektrische Kurzschlüsse entstanden sind. Eine signifikante lokale Ausdünnung der Membranen bis zur Kontaktierung der Elektroden kann damit ausgeschlossen werden.

In der Gasleckagenlokalisation zeigen die MEAs der kovalent vernetzten und die organisch-anorganischen Kompositmembranen nach dem Betrieb ebenfalls keine punktuelle oder flächige Erwärmung. Hingegen sind im Betrieb MEAs der gewebeverstärkten Membran sowohl punktuelle Gasleckagen im Randbereich, als auch in der Mitte der aktiven Fläche entstanden. Abbildung 69 zeigt exemplarisch die Gasleckagenbildung im Randbereich einer gewebeverstärkten MEA. Da diese Gasleckagen jedoch nicht von einem elektrischen Kurzschluss begleitet werden, handelt es sich vermutlich um im Betrieb ausgebildete Mikrorisse. Außerdem deutet die starke Erhöhung der Temperatur über die gesamte aktive Fläche darauf hin, dass in der MEA ein flächiger Gasübergang stattfindet, der eine Erwärmung auslöst. Dieser kann einerseits durch eine flächige Membranausdünnung begründet sein, oder aber durch morphologische Änderungen in der Membran ausgelöst werden, die noch nicht ausreichend fortgeschritten ist, als dass sich elektrische Kurzschlüsse zeigen.



**Abbildung 69:** Wärmebildkamera-Aufnahmen der MEAs unterschiedlicher Membrankonzepte zur Gasleckagenlokalisierung. Vergleich einer kovalent vernetzten MEA (links) ohne Gasleckage und einer gewebeverstärkten MEA (rechts) mit ausgeprägten Gasleckagen im unteren Bildbereich, sowie einem flächigen Temperaturanstieg über die aktive Fläche.

Die Querschliffe der gewebeverstärkten Membranen vor dem Betrieb und nach 1300 h Laufzeit sind in Abbildung 70 dargestellt. Der Ausschnitt im Bildteil A zeigt eine Übersichtsaufnahme aller Schichten der MEA. Im Betrieb werden die zunächst noch locker liegenden Einzelkomponenten dicht laminiert, während sich zwischen Membran und Elektrode oberhalb des Gewebes ein Spalt ausbildet. Obwohl durch diese Laminierung auch die Bereiche zwischen den Schollen der Elektrode mit Membranmaterial aufgefüllt werden, kommt es im stationären Betrieb bis 1300 h im Rahmen der Messgenauigkeit zu keiner Ausdünnung des Materials. Die mechanische Degradation über flächiges Membrankriechen konnte damit für das Membrankonzept mit der höchsten Degradationsrate widerlegt werden. Über weitere REM-Messungen konnte bestätigt werden, dass dieser Mechanismus bei den deutlich stabileren Konzepten ebenfalls nicht auftritt. Der Detailausschnitt in Bildteil B belegt, dass die zu Gasleckagen führende Mikrorissbildung im Bereich der Gewebestege auftritt. Das als Verstärkung gedachte Gewebe ist sehr hart im Vergleich zum Membranpolymer, sodass es bei mechanischer Kompression die Rissbildung in der Elektrodenschicht auslöst. Kommt es wie in Abbildung 70 B zur Kombination der Ausdünnung durch eine Schollenvertiefung und einen Mikroriss am Gewebesteg, kann das Gas nahezu ungehindert auf die andere Seite strömen und ist in der Wärmebildaufnahme als Gasleckage zu sehen. Die flächige Erwärmung der aktiven Fläche im Gasleckagentest wird durch die vielen weiteren Mikrorisse in der Elektrodenschicht erzeugt. Die strukturellen Änderungen in der Membran führen zur flächigen Gaspermeabilität.



**Abbildung 70:** REM Aufnahmen der Querschliffe von gewebeverstärkten MEAs vor (links) und nach (rechts) dem stationären Betrieb. Die Übersichtsufnahmen A zeigen die Spaltbildung zwischen Membran und Elektrode auf der Gewebeseite und widerlegen die Membranausdünnung im stationären Betriebsmodus bis 1300 h. Die Detailaufnahmen B belegen zudem die Ausbildung von Rissen im Bereich der Gewebestege.

Die aktive Katalysatoroberfläche nach dem Betrieb der MEAs in Tabelle 16 wird durch Zyklovoltammetrie bestimmt. Die ECA-Werte nach dem Betrieb verschlechtern sich von der kovalenten Vernetzung mit  $89 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$  über das organisch-anorganischen Komposit mit  $73 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$  bis zur Gewebeverstärkung mit  $33 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ .

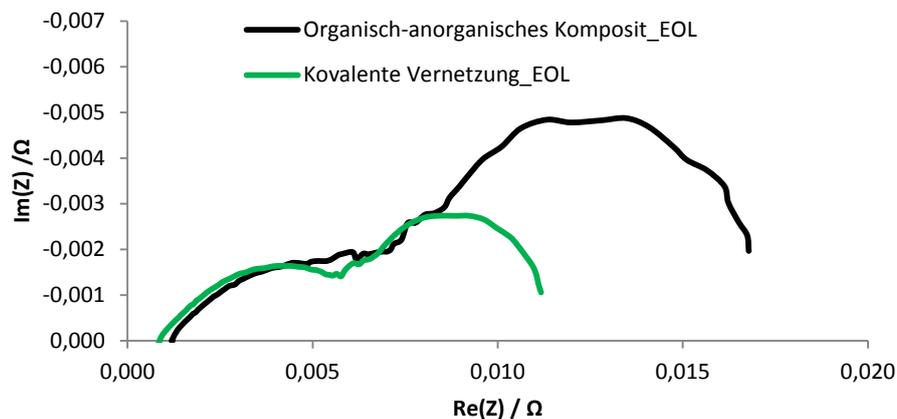
**Tabelle 16:** ECA an der Kathode der MEAs der verschiedenen Membrankonzepte nach 1300 h Betrieb. Die Werte korrelieren mit den Degradationsraten im Betrieb.

Membrankonzept	ECA BOL / $\text{cm}^2 \text{ mg}^{-1}$	ECA EOL / $\text{cm}^2 \text{ mg}^{-1}$
Kovalente Vernetzung	120	89
Organisch-anorganisches Komposit	120	73
Gewebeverstärkung	120	33

Die deutliche Verringerung der aktiven Katalysatoroberfläche an der Kathode in Abhängigkeit des Membranmaterials spricht dafür, dass der Katalysator trotz der engen Molmassenverteilung im Betrieb sehr stark vergiftet wurde. Da die gewebeverstärkte Membran jedoch exakt die gleichen Membranbestandteile beinhaltet wie die kovalent vernetzte Membran, kann die Vergiftung des

Katalysators wieder auf eine Polymerablagerung zurückgeführt werden. In den verschiedenen Membrankonzepten korreliert der Austrag der Polymerketten mit der Degradationsrate der MEAs im Betrieb. Vor allem in den MEAs der gewebeverstärkten und der organisch-anorganischen Kompositmembran wird der Katalysator stärker vergiftet. Die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten werden durch die Einlagerungen verringert und damit die Löslichkeit der kürzeren Polymerketten in Phosphorsäure erhöht.<sup>[264]</sup> Das Konzept der kovalenten Vernetzung ermöglicht die höchsten Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und zeigt die geringste Katalysatorvergiftung.

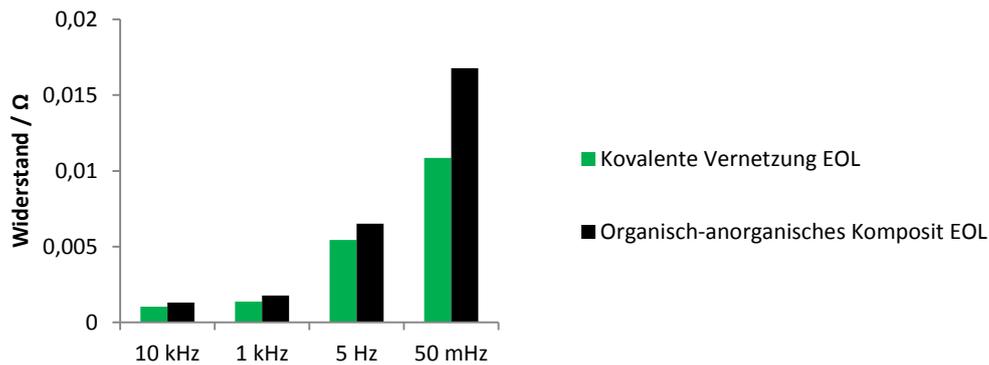
Der Vergleich der Impedanzspektren der Kathode vor und nach dem Betrieb in Abbildung 71 ermöglicht Rückschlüsse auf die Degradationsmechanismen in Abhängigkeit der Einzelkomponenten der jeweiligen MEA.



**Abbildung 71:** EIS-Messungen in Reformat an der Kathode der MEAs mit kovalenter Vernetzung und organisch-anorganischem Komposit nach 1300 h Betrieb. Die MEA mit kovalenter Vernetzung bildet im Betrieb die geringere Massentransportlimitierung aus.

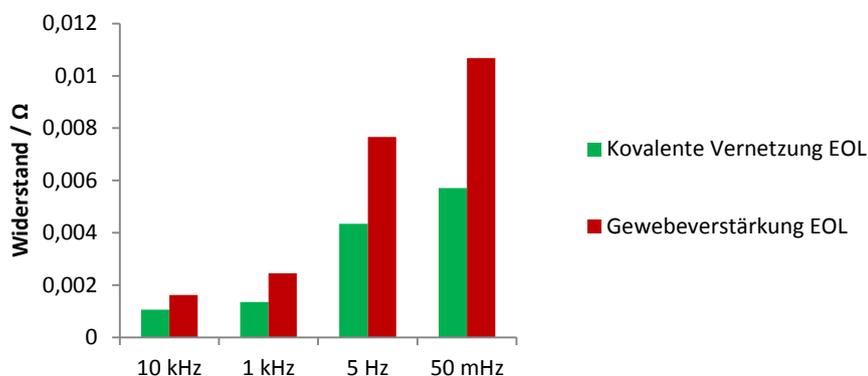
Die Membranleitfähigkeit der kovalent vernetzten MEA sinkt durch den Betrieb geringfügig von einem Widerstand von 0,7 mΩ bis auf 1,0 mΩ bei 10 kHz, während die organisch-anorganische Komposit-MEA einen vergleichbaren Widerstandszuwachs auf 1,3 mΩ erfährt (siehe Abbildung 72). Die Massentransportlimitierung der MEA der organisch-anorganischen Kompositmembran liegt bei 50 mHz mit 17 mΩ deutlich über dem Widerstand von 11 mΩ der kovalent vernetzten Membran in Reformat.

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 72:** Widerstandswerte im Realteil der Kathoden-EIS der MEAs der kovalenten Vernetzung und organisch-anorganischem Komposit in Reformat nach 1300 h stationärem Betrieb.

Da das Impedanzspektrum der gewebeverstärkten Membran in Reformat aufgrund der hohen Gaspermeabilität nicht gemessen werden konnte, zeigt Abbildung 73 vergleichend die Widerstandswerte der Messung in Wasserstoff. Basierend auf dem starken Widerstandsanstieg der MEA von 6 mΩ auf 11 mΩ im Bereich von 50 mHz, wird für die Massentransportlimitierung im Reformat ein höherer Wert als für die MEA der organisch-anorganische Kompositmembran angenommen.



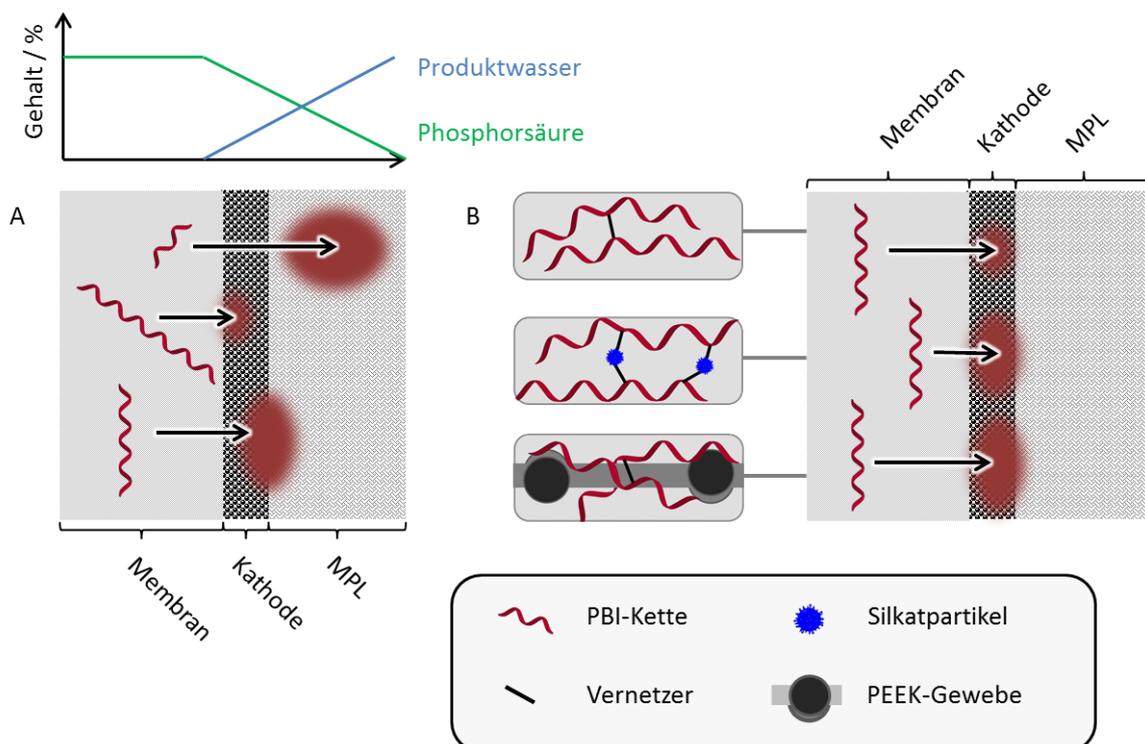
**Abbildung 73:** Widerstandswerte im Realteil der Kathoden-EIS im Wasserstoff der MEAs der kovalenten Vernetzung und der Gewebeverstärkung nach 1300 h stationärem Betrieb. Die Gewebeverstärkung zeigt einen erhöhten Massentransportwiderstand bei niedrigen Frequenzen

Die Massentransportlimitierung steigt in allen Impedanzspektren analog zu den Ergebnissen des Molmasseneinflusses in Kapitel 5.5.1.2 mit der Degradationsrate der MEAs an. Der Austrag von niedermolekularen Polymerketten und deren Blockierung der Poren des MPL ist die wahrscheinlichste Ursache. Je besser die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten sind, desto geringer ist der Verlust von PBI aus der Membran.

Während die Abnahme der ECA eine Vergiftung des Katalysators zeigt, weist die Erhöhung des Massentransportwiderstandes in der EIS auf die Blockierung der gasleitenden Poren des MPL hin. Im folgenden Kapitel wird der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der beiden Degradationsuntersuchungen hergestellt und der Hauptdegradationsmechanismus für die vier Membrankonzepte belegt.

### 5.5.3 Hauptdegradationsmechanismus der untersuchten HTPEM Membranen

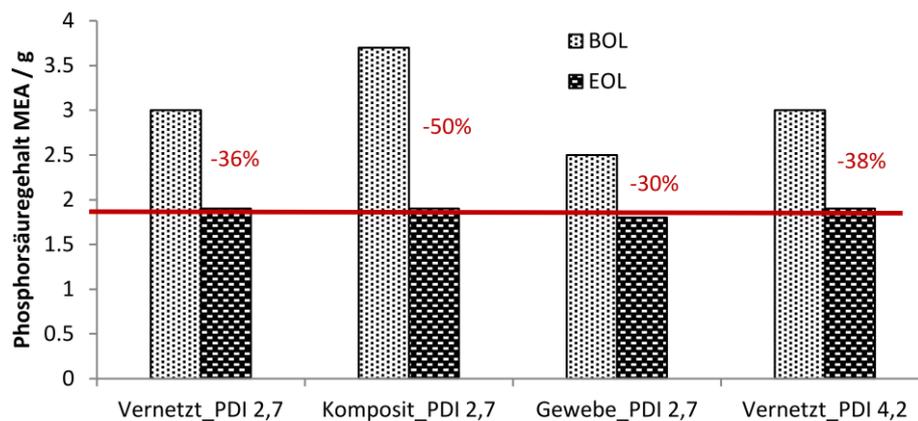
Die Degradation der drei verschiedenen Membrankonzepte und der breiteren Molmassenverteilung basiert auf zwei überlagerten Effekten des PBI-Austrags. Die Materialien, die eine enge Molmassenverteilung aufweisen, beinhalten weniger sehr kurze Ketten. Daher werden im Betrieb auch mittellange Polymerketten ausgetragen, die sich auf dem Katalysator abscheiden und so zu einer Reduzierung der ECA führen. Die MEAs mit breiter Molmassenverteilung enthalten viele kurze Ketten, sodass diese aufgrund ihrer guten Löslichkeit bevorzugt und in größerer Menge ausgewaschen werden. Das an der Kathode gebildete Produktwasser bewirkt jedoch die Ausbildung eines Säurekonzentrations-Gradienten von der Membran bis ins GDL.<sup>[45, 178, 265]</sup> Die Löslichkeit der Polymerketten nimmt sowohl mit der Verdünnung der Säure, als auch mit der Kettenlänge ab.<sup>[264]</sup> Damit bleibt das kurz-kettige Polymer bei den Säurekonzentrationen in der Katalysatorschicht in Lösung, während das länger-kettige PBI bereits auf den Katalysatorpartikeln ausfällt und die ECA reduziert. Erst in den Poren des MPL ist die Säurekonzentration gering genug, damit auch die kurzen Polymerketten ausfallen und die Poren so stark blockieren, dass in der EIS eine deutliche Massentransportlimitierung zu beobachten ist (siehe Abbildung 74).



**Abbildung 74:** Schematische Darstellung des PBI-Austrags als Hauptdegradationsmechanismus der Membran. A: In Membranen mit breiter Molmassenverteilung blockiert niedermolekulares PBI die Poren des MPL, während in Membranen mit enger Molmassenverteilung länger-kettiges PBI vor allem den Katalysator der Kathode vergiftet. B: In Abhängigkeit der Membranzusätze wird der Austrag von Polymerketten vor allem in Systemen mit geringen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten verstärkt.

Im Vergleich der unterschiedlichen Membrankonzepte degradieren die MEAs mit gewebeverstärkter Membran und organisch-anorganischem Komposit stärker. Je geringer die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten sind, desto höher wird der Austrag an PBI, was im Falle der engen Molmassenverteilung vor allem die Katalysatoraktivität reduziert. Resultat ist eine hohe Degradationsrate im Brennstoffzellenbetrieb. Die Massentransportlimitierung der breiten Molmassenverteilung wirkt sich durch die im Betrieb eingestellte Gasübersorgung und bei den niedrigen Stromstärken der Messung im Dauerbetrieb nicht so maßgeblich auf die Degradationsrate aus. Bei längeren Betriebszeiten kann dieser Degradationsmechanismus jedoch eine Gasunterversorgung und einen plötzlichen Zelltod verursachen.

Während eine Umverteilung der Phosphorsäure aus der Membran in die Elektroden als Ursache für die beobachtete Katalysatorvergiftung und Massentransportlimitierung ausgeschlossen werden konnte, ist der Mechanismus des Phosphorsäureaustrags als Degradationsursache noch ungeklärt. Abbildung 75 zeigt daher die MEA-Phosphorsäuregehalte der vier Konzepte vor und nach dem stationären 1300 h Betrieb. Die Messungen belegen einen deutlichen Phosphorsäureaustrag zwischen 30% und 50%. Trotz unterschiedlichen Anfangsdotierungsgraden der MEAs (BOL) stellt sich im Betrieb jedoch unabhängig vom Membranmaterial ein Gleichgewicht der Phosphorsäuregehalte bei 1,8 g ein. Es tritt zwar analog zu den Beobachtungen in der Literatur eine deutliche Reduzierung des Phosphorsäuregehaltes auf, dieses erreicht aber bei längeren Laufzeiten der MEAs ein Gleichgewicht und kann daher als Ursache für die unterschiedliche MEA-Degradation der untersuchten Konzepte ausgeschlossen werden.<sup>[81, 178, 191]</sup>



**Abbildung 75:** Vergleich des Phosphorsäuregehaltes in den MEAs vor (BOL) und nach (EOL) 1300 h stationärem Betrieb. Unabhängig des ursprünglichen Dotierungsgrads und des Membrantyps stellt sich ein Säuregleichgewicht der Membranen ein.

Andere, literaturbekannte Degradationsmechanismen wie die Ausbildung von Kurzschlüssen konnten durch die Einstellung der Membranzusammensetzung und Optimierung der Herstellungsbedingungen bereits im Vorfeld verhindert werden.

Bei dem Hauptdegradationsmechanismus der vier untersuchten HTPEM-Systeme handelt es sich um den Austrag von Polymerketten aus der Membran. Andere Degradationsphänomene, wie der Phosphorsäureaustrag, haben einen deutlich geringeren Einfluss auf die Degradationsrate.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus des ersten Teils der vorliegenden Arbeit lag auf der Entwicklung von leistungsstarken und kostengünstigen Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembranen für den Langzeiteinsatz in HTPEM Brennstoffzellen. Der zweite Teil widmete sich den Degradationsphänomenen, die in den entwickelten Membranen während des Brennstoffzellenbetriebs auftreten. Dabei konnte ein bislang unbekannter Degradationsmechanismus aufgeklärt werden.

Die neuen Membranen für den Brennstoffzelleneinsatz wurden basierend auf den vier Stabilisierungskonzepten, d.h. der PBI-Molmassenverteilung, der kovalenten Vernetzung, des organisch-anorganischen Komposits und der Gewebeverstärkung, entwickelt. Die Konzepte wurden hinsichtlich des Einflusses verschiedener Zusammensetzungen und Herstellungsparameter auf deren chemische, mechanische und thermische Eigenschaften vergleichend untersucht. Basierend auf den erhaltenen *ex-* und *in-situ* Daten konnten Rückschlüsse auf die strukturellen Veränderungen in den Membranen getroffen werden, und so jeweils die optimale Zusammensetzung und Herstellungsmethode für die Membranen jedes Konzepts ermittelt werden. Die Verbesserungen durch die entwickelten Membrankonzepte im Vergleich zum reinen Polymer wurden im realen Brennstoffzellenbetrieb über 1300 h bestätigt.

Da das Grundpolymer PBI über 70 Gew.-% der Membran ausfüllt, sind seine Eigenschaften für die Leistung der daraus hergestellten Brennstoffzellenmembranen von entscheidender Bedeutung. Vor allem die Molmassenverteilung des Polymers ist bekannt für ihren Einfluss auf die Charakteristika der resultierenden Membranen. Daher wurden für das erste Konzept zwei PBI-Chargen mit enger und weiter Molmassenverteilung ausgewählt und mittels GPC charakterisiert. Die chemischen, mechanischen und thermischen *ex-situ*-Eigenschaften der aus den beiden Chargen hergestellten Membranen blieben unbeeinflusst. Jedoch konnte im zyklischen Betrieb in der Brennstoffzelle gezeigt werden, dass die Leistung von Membranen mit breiter Molmassenverteilungen im Vergleich zu engen Verteilungen bei gleicher Zyklendegradationsrate geringer ist. Daher wurden alle weiteren Konzepte zur Erhöhung der Membranstabilität basierend auf dem Polymer mit enger Molmassenverteilung entwickelt.

Das zweite Konzept der kovalenten Vernetzung basiert auf der chemischen Stabilisierung der Polymerketten durch die Reaktion mit einem oligomeren Diepoxid. Ziel dieses Konzeptes ist die Reduzierung der chemischen und mechanischen Degradation durch die Verknüpfung der

Polymerketten miteinander. Für eine höhere Leitfähigkeit der Membran wurden zudem geringe Mengen Phosphorsäure zur Vordotierung über ein Dialkylphosphat eingebracht. Die ideale Zusammensetzung wurde sowohl durch die Variation des Vernetzer-Gehaltes, als auch des Vordotierungsgrades über *ex-situ* Charakterisierungsmethoden ermittelt. Durch die Erhöhung des Dialkylphosphat-Anteils in der Membran resultierte vor allem eine Verringerung der Flexibilität und Kraftaufnahmefähigkeit unter mechanischer Zugbelastung. Die chemische Stabilität und das Quellverhalten wurden hingegen nur geringfügig beeinflusst. Mit zunehmender kovalenter Verknüpfung der Polymerketten durch den oligomeren kovalenten Vernetzer verringerte sich die Flexibilität des Materials unter mechanischer Zugbelastung. Im Vergleich zu literaturbekannten Membranen mit kurzen Vernetzern konnte gezeigt werden, dass lange Vernetzer bei gleichen Vernetzungsgraden jeweils eine stärkere Quellung der Membran in Phosphorsäure bewirken. Zudem konnte mit den langen Vernetzern bereits bei sehr geringen Gehalten eine hohe chemische Stabilisierung erreicht werden. Alle Variationen erreichten eine für den Brennstoffzellenbetrieb ausreichende thermische Stabilität. Als beste Zusammensetzung wurde die Membran mit 2,25% Vernetzer und 40% Dialkylphosphat identifiziert. Die Nachrocknungsdauer zeigte sich als wichtiger Einflussfaktor für die Verbesserung der *in-situ* Zyklenstabilität in der MEA. Durch längere thermische Behandlung konnte die Ausbildung von elektrischen Kurzschlüssen im Rahmen des Tests verhindert werden. Anhand der *ex-situ* Charakterisierung wurde nachgewiesen, dass sich während der Trocknung eine dichtere Struktur der Polymerknäuel mit zusätzlicher Vernetzung, sowie einer Vordotierung der Membran mit Phosphorsäure ausbildet. Die dreistündige thermische Nachbehandlung zeigte die besten Resultate im Zyklenbetrieb und wurde daher für den Lebensdauervergleich eingesetzt.

Das dritte Konzept der organisch-anorganischen Komposite basierte auf der mechanischen Stabilisierung durch silikatische Partikel, die über einen anorganisch-organischen Vernetzer mit den Polymerketten verknüpft wurden. Ziel dieses Konzeptes war die Reduzierung der mechanischen und chemischen Degradation durch die höhere Stabilität der harten Partikel und dem verbesserten Säurerückhaltevermögen aufgrund der basischen Silanolgruppen an der Oberfläche der anorganischen Partikel. Die Partikel wurden mittels eines Sol-Gel-Herstellungsverfahrens *in-situ* während der Membranherstellung gebildet. Dabei erwiesen sich die Zugabereihenfolge und Herstellungsbedingungen als essentiell für die Größe, Form und Verteilung der Silikatstrukturen. Basierend auf der chemischen Stabilität im Lösemittel und dem Quellverhalten der unterschiedlichen Zusammensetzungen in Phosphorsäure konnte der ideale Vernetzungsanteil der Partikel mit dem Polymer ermittelt werden. In TEM-Aufnahmen konnten die gebildeten Silikatpartikel visualisiert und

statistisch ausgewertet werden. Mit steigendem Silikatanteil reduziert sich die Größe und steigt die Anzahl der Silikatpartikel bei gleichem Vernetzergehalt. Bei feinerer Partikelverteilung wurde die Membran zunehmend brüchiger und die MEA bildete im zyklischen Betrieb Kurzschlüsse aus. Die beste Stabilität im zyklischen Betriebsmodus der Brennstoffzelle konnte mit der MEA aus wenigen, großen und daher gut vernetzten Silikatpartikeln erreicht werden.

Das vierte Konzept basiert auf der mechanische Stabilisierung durch die Einlagerung von Geweben in die Membran. Ziel dieses Konzeptes ist die Reduzierung der mechanischen Degradation durch die verbesserte Kompressionsstabilität der gewebeverstärkten Membran. Die Membranen wurden durch Beschichtung verschiedener Gewebe mit den Gießlösungen des zweiten und dritten Membrankonzeptes erhalten, die eine zusätzliche Verbesserung der chemischen Stabilität ermöglichten. Die Bedeckung aller Gewebestege mit dem Polymer wurde über Konfokalmikroskopie gezeigt. Durch die Verstärkung konnte die mechanische Stabilität der dotierten Membranen signifikant verbessert werden. Für den Einsatz unterschiedlicher Gewebe in der Membran wurden veränderte Kompressionsstabilitäten über Kraft-Weg-Messungen nachgewiesen. Vor allem aufgrund der fehlenden Ausdehnung in der Fläche des gewebeverstärkten Materials in der Säure konnte die Stabilität der Membran im zyklischen Betriebsmodus maßgeblich verbessert werden. Die beste Leistung im Vergleich unterschiedlicher Gewebe zeigte die MEA des Materials mit der größten offenen Fläche.

Die *in-situ* Leistung der MEAs aus den vier Membrankonzepten zeigte zu Beginn des Betriebes in der SSK vergleichbare Ergebnisse. Um die Eignung der Membranen für den Brennstoffzellen-Dauerbetrieb nachzuweisen, sind jedoch Laufzeiten von mindestens 800 h erforderlich. Erst danach ist die Konditionierung der Materialien abgeschlossen und die Degradationsraten der unterschiedlichen Konzepte können verglichen werden. Im Gegensatz zur gängigen Literatur der Membranentwicklungen wurde in dieser Arbeit daher besonderer Wert auf die Durchführung und Auswertung des Lebensdauernachweises im stationären Betriebsmodus über 1300 h gelegt. Durch die kovalente Vernetzung des Polymers mit enger Molmassenverteilung wurde die beste Lebensdauer erzielt. Eine geringfügig höhere Degradation wiesen die kovalent vernetzte Membran mit breiterer Molmassenverteilung sowie die organisch-anorganische Kompositmembran auf. Die für die vier Konzepte höchste Degradationsrate, zeigte die MEA der gewebeverstärkten Membran. Im Dauerbetrieb führt die geringe Flexibilität der gewebeverstärkten Membran zur Bildung von Rissen, die in Gasleckagen resultieren. Mit allen in dieser Arbeit entwickelten Membrankonzepten wurde eine Lebensdauerverbesserung im Vergleich zur Referenzmembran aus reinem Polymer erzielt.

Zur Untersuchung der Degradationsursachen wurden die MEAs nach dem Betrieb verschiedenen *post-mortem* Analysen unterzogen. Dabei wurde mit dem PBI-Austrag ein neuer, in der Literatur bislang nicht nachgewiesener Degradationsmechanismus als Hauptursache für den Leistungsverlust aller MEAs im Dauerbetrieb über 1300 h postuliert.

Im Vergleich der Lebensdauern der MEAs mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen des Polymers wurde eine stärkere Degradation der breiten Molmassenverteilung beobachtet. In der *post-mortem* Analyse zeigten diese MEAs zudem eine geringere Kathodenaktivität sowie eine deutliche Zunahme des Massentransportwiderstandes. Als Grund hierfür konnte der Austrag von niedermolekularen Polymerbestandteilen aus der Membran und deren Blockierung der Poren in der Gaszuleitung des MPL ermittelt werden. Auch der in der Literatur bekannte Austrag von Phosphorsäure wurde beobachtet. Für die unterschiedlichen Membrankonzepte wurde im Dauerbetrieb ein Anstieg der Degradationsrate der MEAs durch die Einlagerung der Silikat-Partikel und des Gewebes beobachtet. In der *post-mortem* Analyse der MEAs zeigten sich eine Zunahme der Massentransportlimitierung und eine Abnahme der katalytisch aktiven Kathodenoberfläche mit höherer Degradationsrate. Durch die Silikat-Partikel bzw. das Gewebe werden die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten so weit verringert, dass die PBI-Ketten im Betrieb verstärkt ausgetragen werden. Diese vergiften die Oberfläche des Katalysators und tragen so maßgeblich zur Degradation der jeweiligen MEA bei.

Für den Austrag des PBIs aus den Membranen konnten in Abhängigkeit der Molmassenverteilung des Ausgangspolymers und der Anzahl der Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten in der Membran zwei zur Degradation beitragende Effekte festgestellt werden. Durch das an der Kathode gebildete Produktwasser verringert sich die Phosphorsäurekonzentration von der Membran über die Kathode bis in das MPL. Kurze Polymerketten werden aufgrund ihrer guten Löslichkeit in verdünnter Phosphorsäure bis in die Poren des MPLs ausgetragen. Erst wenn die Verdünnung der Säure durch das gebildete Produktwasser zu stark wird, fällt das Polymer aus und blockiert die Gaszuleitung. Die längeren Polymerketten der Membranen mit enger Molmassenverteilung haben eine geringere Löslichkeit in verdünnter Phosphorsäure und vergiften daher bereits die Katalysatorpartikel der Kathode. Da den Zellen üblicherweise deutlich mehr als das erforderliche Gas zugeführt wird, wirkt sich die Massentransportlimitierung durch kurze Polymerketten weniger stark auf die Degradationsrate aus, als die Vergiftung des Katalysators durch die im Betrieb ausgetragenen, längeren Polymerketten der Membranen.

Zusammenfassend ist im Rahmen dieser Arbeit der Nachweis eines bislang unbekanntes HTPEM-Degradationsmechanismus gelungen, der einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die Lebensdauer des Katalysators, als auch auf den Massentransport des MPL hat. Die Membranentwicklung hat gezeigt, dass der Einsatz eines Polymers mit möglichst einheitlicher Molmassenverteilung, die Stabilisierung von Membranen durch zusätzliche Vernetzung der Polymerketten und die thermische Nachbehandlung der Membranen nach der Herstellung besonders erfolgreich sind.

Für die weitere Entwicklung von Polymeren und Membranen für HTPEM-Brennstoffzellen ist damit ein richtungsweisender Schritt gelungen. Künftig muss das Augenmerk verstärkt auf den Eigenschaften der eingesetzten Polymere sowie deren Weiterentwicklung liegen. Die Synthese von PBI mit noch engerer Molmassenverteilung ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren. Alternativ kann die Erhöhung der gemittelten Molmassen bei bestehender Molmassenverteilung aufgrund der geringeren Löslichkeit in Phosphorsäure eine erfolgsversprechende Maßnahme darstellen. Verschiedene Methoden zur Fraktionierung der Polymerkettenlängen oder ein Auswaschen der niedermolekularen Polymerbestandteile bei der Membrannachbehandlung sind ebenfalls denkbar. Auch die Membranentwicklung der kovalenten Vernetzung kann basierend auf einem Polymer mit optimierter Molmassenverteilung beispielsweise durch den Einsatz anderer Vernetzer und alternativer Additive eine zusätzliche Verbesserung der Lebensdauer und Leistung ermöglichen. Eine weiterführende Untersuchung des Einflusses höherer Nachrocknungsdauern und -temperaturen unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre kann die Degradation der neuentwickelten Membranen weiter reduzieren.

## 7 Literatur

- [1] P. Kurzweil, in *Brennstoffzellentechnik*, Springer, **2013**, pp. 2-16.
- [2] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4587–4612.
- [3] K. Kordesch, G. Simader, J. Wiley, *Fuel cells and their applications*, Vol. 117, VCH Weinheim, **1996**.
- [4] A. Reiche, S. Haufe, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *37*, 400–411.
- [5] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, *Applied Energy* **2011**, *88*, 981-1007.
- [6] W. R. Grove, *Philosophical Magazine* **1839**, *14*, 127–130.
- [7] H. Kronberger, K. Gruber, *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik* **2005**, *122*, 374-377.
- [8] V. S. Bagotsky, *Fuel cells: problems and solutions*, Vol. 56, Wiley. com, **2012**.
- [9] D. Dunwoody, J. Leddy, *The Electrochemical Society Interface* **2005**, *14*, 37-40.
- [10] J. A. Asensio, E. M. Sánchez, P. Gómez-Romero, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 3210.
- [11] W. Grot, *Chemie Ingenieur Technik* **1978**, *50*, 299–301.
- [12] W. Grot, *Macromolecular Symposia* **1994**, *82*, 161–172.
- [13] S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 195-301.
- [14] Q. Li, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4219-4226.
- [15] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, N. Iwashita, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 3904-3951.
- [16] J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, *142*, L121-L123.
- [17] R. F. Savinell, M. H. Litt, *Vol. Patent 5,525,436*, US, **1996**.
- [18] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, N. J. Bjerrum, *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 449–477.
- [19] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4896-4915.
- [20] O. Savadogo, *Journal of Power Sources* **2004**, *127*, 135-161.
- [21] S. K. Zecevic, J. S. Wainright, M. H. Litt, S. L. Gojkovic, R. F. Savinell, *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, 2973-2982.
- [22] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell, *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A8-A16.
- [23] C.-P. Wang, H.-S. Chu, Y.-Y. Yan, K.-L. Hsueh, *Journal of Power Sources* **2007**, *170*, 235-241.
- [24] A. R. Korsgaard, R. Refshauge, M. P. Nielsen, M. Bang, S. K. Kær, *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 239-245.
- [25] J. O. Jensen, Q. Li, C. Pan, N. J. Bjerrum, H. C. Rudbeck, T. Steenberg, in *18th World Hydrogen Energy Conference 2010* (Eds.: D. Stolten, T. Grube), Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Essen, **2010**, p. 115.
- [26] C. Hartnig, T. J. Schmidt, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5564-5572.
- [27] S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K.-t. Lau, J. H. Lee, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 813-843.
- [28] Y. Oono, A. Sounai, M. Hori, *Journal of Power Sources* **2012**, *210*, 366-373.
- [29] T. J. Schmidt, *ECS Transactions* **2006**, *1*, 19-31.
- [30] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft, *Journal of Power Sources* **2006**, *160*, 872-891.
- [31] J. Mader, L. Xiao, T. Schmidt, B. Benicewicz, in *Fuel Cells II*, Vol. 216 (Ed.: G. G. Scherer), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 63-124.

- [32] S.-K. Kim, T. Ko, S.-W. Choi, J. O. Park, K.-H. Kim, C. Pak, H. Chang, J.-C. Lee, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 7194-7205.
- [33] J. A. Kerres, *Fuel Cells* **2005**, *5*, 230-247.
- [34] S. Wang, C. Zhao, W. Ma, G. Zhang, Z. Liu, J. Ni, M. Li, N. Zhang, H. Na, *Journal of Membrane Science* **2012**, *411-412*, 54-63.
- [35] M. Han, G. Zhang, Z. Liu, S. Wang, M. Li, J. Zhu, H. Li, Y. Zhang, C. M. Lew, H. Na, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 2187-2193.
- [36] S. Wang, G. Zhang, M. Han, H. Li, Y. Zhang, J. Ni, W. Ma, M. Li, J. Wang, Z. Liu, L. Zhang, H. Na, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 8412-8421.
- [37] H.-L. Lin, Y.-C. Chou, T. L. Yu, S.-W. Lai, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 383-392.
- [38] S. Ghosh, S. Maity, T. Jana, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 14897-14906.
- [39] Y.-N. Chang, J.-Y. Lai, Y.-L. Liu, *Journal of Membrane Science* **2012**, *403*, 1-7.
- [40] S. Wang, C. Zhao, W. Ma, N. Zhang, Y. Zhang, G. Zhang, Z. Liu, H. Na, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 621-629.
- [41] S.-W. Chuang, S. L.-C. Hsu, Y.-H. Liu, *Journal of Membrane Science* **2007**, *305*, 353-363.
- [42] S. Mitov, B. Vogel, E. Roduner, H. Zhang, X. Zhu, V. Gogel, L. Jörissen, M. Hein, D. Xing, F. Schönberger, J. Kerres, *Fuel Cells* **2006**, *6*, 413-424.
- [43] D. J. Jones, J. Rozière, *Journal of Membrane Science* **2001**, *185*, 41-58.
- [44] B. Bauer, D. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, S. Besse, E. Ramunni, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2000**, *3*, 93-98.
- [45] Y. Oono, A. Sounai, M. Hori, *Journal of Power Sources* **2013**.
- [46] M. P. Rodgers, L. J. Bonville, H. R. Kunz, D. K. Slattey, J. M. Fenton, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 6075-6103.
- [47] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [48] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, Vieweg Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [49] T. Ossiander, Ludwig-Maximilians-Universität München (Masterarbeit), **2010**.
- [50] A. Kirubakaran, S. Jain, R. K. Nema, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 2430-2440.
- [51] S. Greitmann, *Wasserstoff und Brennstoffzellen*, Hydrogeit Verlag, Kremen, **2004**.
- [52] M. Vormoor, Universität Hannover (Diplomarbeit), **2006**.
- [53] *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., EG&G technical services, **2004**.
- [54] Q. Li, R. He, J.-A. Gao, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150* A1599-A1605.
- [55] D. Dunwoody, J. Leddy, *The Electrochemical Society Interface* **2005**, *14*, 37-39.
- [56] R. Hanke-Rauschenbach, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (Dissertation), **2007**.
- [57] P. Costamagna, S. Srinivasan, *Journal of Power Sources* **2001**, *102*, 242-252.
- [58] P. Costamagna, S. Srinivasan, *Journal of Power Sources* **2001**, *102*, 253-269.
- [59] R. J. Spry, M. D. Alexander, S. J. Bai, T. D. Dang, G. E. Price, D. R. Dean, B. Kumar, J. S. Solomon, F. E. Arnold, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, *35*, 2925.
- [60] D. J. Jones, J. Rozière, *Journal of Membrane Science* **2001**, *185*, 41.
- [61] F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, B. Antonucci, E. Passalacqua, *Solid State Ionics* **2001**, *145*.
- [62] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, T. Haring, *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 243.
- [63] P. Staiti, M. Minutoli, S. Hocevar, *Journal of Power Sources* **2000**, *90*, 231.
- [64] P. Staiti, M. Minutoli, *Journal of Power Sources* **2001**, *94*, 9.
- [65] P. Staiti, *Materials Letters* **2001**, *47*, 241.
- [66] P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly, S. Srinivasan, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1023.
- [67] H. Zhang, P. K. Shen, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 2780-2832.
- [68] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, A. Bocarsly, *Journal of Power Sources* **2001**, *103*, 1-9.
- [69] R. Bouchet, E. Siebert, *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 287.

- [70] J. A. Kerres, *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 3–27.
- [71] M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1395.
- [72] H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.* **1961**, *50*, 511–539.
- [73] S. M. Aharoni, M. H. Litt, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1974**, *12*, 639.
- [74] J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt, *J Electrochem Soc* **1995**, *142*, L121–L123.
- [75] M. B. Gieselman, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **1993**, *26*.
- [76] A. Huth, R. Scheffler, G. Hübner, F. Seyfried, M. Wark, J. Caro, *Chemie Ingenieur Technik* **2008**, *80*, 307–315.
- [77] A. Y. Leikin, E. G. Bulycheva, A. L. Rusanov, D. Y. Likhachev, *Polym. Sci. Ser. B* **2006**, *48*, 144–151.
- [78] M. R. Berber, T. Fujigaya, K. Sasaki, N. Nakashima, *Scientific reports* **2013**, *3*, 1764.
- [79] L. Y. Ng, A. W. Mohammad, C. P. Leo, N. Hilal, *Desalination* **2013**, *308*, 15–33.
- [80] C.-H. Shen, S. L.-c. Hsu, *Journal of Membrane Science* **2013**, *443*, 138–143.
- [81] D. Seel, B. Benicewicz, L. Xiao, T. Schmidt, *Handbook of fuel cells* **2009**.
- [82] M. M. Mench, E. C. Kumbur, T. N. Veziroglu, *Polymer electrolyte fuel cell degradation*, Elsevier, Oxford, **2011**.
- [83] J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell, in *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3* (Eds.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm), John Wiley & Sons, **2003**, p. 436.
- [84] S. Yu, H. Zhang, L. Xiao, E. W. Choe, B. C. Benicewicz, *Fuel Cells* **2009**, *9*, 318–324.
- [85] D. Feldman, *Synthetic polymers: technology, properties, applications*, Springer, **1996**.
- [86] D. W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Properties of polymers*, fourth ed., Elsevier, Oxford, **2009**.
- [87] A. Göpferich, *Biomaterials* **1996**, *17*, 103–114.
- [88] F. N. Büchi, M. Inaba, T. J. Schmidt, *Polymer electrolyte fuel cell durability*, Springer, **2009**.
- [89] R. W. Nunes, J. R. Martin, J. F. Johnson, *Polymer Engineering & Science* **1982**, *22*, 205–228.
- [90] J. Roziere, D. J. Jones, *Annual Review of Materials Research* **2003**, *33*, 503–555.
- [91] R. He, Q. Li, A. Bach, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Journal of Membrane Science* **2006**, *277*, 38–45.
- [92] J. H. Liao, Q. F. Li, H. C. Rudbeck, J. O. Jensen, A. Chromik, N. J. Bjerrum, J. Kerres, W. Xing, *Fuel Cells* **2011**, *11*, 745–755.
- [93] P.-H. Su, H.-L. Lin, Y.-P. Lin, T. L. Yu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 13742–13753.
- [94] H. Schnecko, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1979**, *76*, 1–23.
- [95] G. W. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe*, Hanser Verlag, **1999**.
- [96] B. Z. Xing, O. Savadogo, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **1999**, *2*, 95–101.
- [97] R. S. Bouchet, E., *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 287.
- [98] S. J. Paddison, K. D. Kreuer, J. Maier, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 4530–4542.
- [99] Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 177–185.
- [100] T. Dippel, K. D. Kreuer, J. C. Lassègues, D. Rodriguez, *Solid State Ionics* **1993**, *61*, 41–46.
- [101] C. E. Hughes, S. Haufe, G. Angerstein, R. Kalim, U. Mähr, A. Reiche, M. Baldus, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 13626–13631.
- [102] H. Pu, W. H. Meyer, G. Wegner, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, *40*, 663–669.
- [103] R. He, Q. Li, G. Xiao, N. J. Bjerrum, *Journal of Membrane Science* **2003**, *226*, 169–184.
- [104] L. Qingfeng, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 773–779.
- [105] Q. F. Li, H. C. Rudbeck, A. Chromik, J. O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calverley, N. J. Bjerrum, J. Kerres, *Journal of Membrane Science* **2010**, *347*, 260–270.

- [106] H. Xu, K. Chen, X. Guo, J. Fang, J. Yin, *Journal of Membrane Science* **2007**, *288*, 255-260.
- [107] H. J. Davis, N. W. Thomas, *Vol. US4020142*, Celanese Corporation (New York, NY), **1977**.
- [108] Q. Li, C. Pan, J. O. Jensen, P. Noyé, N. J. Bjerrum, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 350-352.
- [109] B. S. Jorgensen, J. S. Young, B. F. Espinoza, *Vol. US6946015*, **2005**.
- [110] K. Y. Wang, Y. Xiao, T.-S. Chung, *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 5807-5817.
- [111] P. Noyé, Q. Li, C. Pan, N. J. Bjerrum, *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19*, 1270-1275.
- [112] J. Senger, I. Yilgor, J. McGrath, R. Patsiga, *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, *38*, 373-382.
- [113] V. Giménez, A. Mantecón, V. Cádiz, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, *34*, 925-934.
- [114] H. Luo, H. Pu, Z. Chang, D. Wan, H. Pan, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 20696-20705.
- [115] S.-K. Kim, T.-H. Kim, T. Ko, J.-C. Lee, *Journal of Membrane Science* **2011**, *373*, 80-88.
- [116] D. Melzner, A. Reiche, U. Maehr, S. Kiel, S. Haufe, *Vol. US 7682723 B2*, **2010**.
- [117] D. J. Jones, J. Rozière, in *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**.
- [118] T. Ogoshi, Y. Chujo, *Composite Interfaces* **2005**, *11*, 539-566.
- [119] A. M. Herring, *Journal of Macromolecular Science, Part C* **2006**, *46*, 245-296.
- [120] R. He, Q. Li, G. Xiao, N. J. Bjerrum, *Journal of Membrane Science* **2003**, *226*, 169-184.
- [121] G. Alberti, M. Casciola, M. Pica, T. Tarpanelli, M. Sganappa, *Fuel Cells* **2005**, *5*, 366-374.
- [122] Suryani, Y.-L. Liu, *Journal of Membrane Science* **2009**, *332*, 121-128.
- [123] E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Carollo, S. Grandi, A. Magistris, Gerbaldi, C, *Fuel Cells* **2009**, *9*, 231-236.
- [124] B. Kumar, J. P. Fellner, *Journal of Power Sources* **2003**, *123*, 132-136.
- [125] D. Jones, J. Rozière, in *Fuel Cells I, Vol. 215* (Ed.: G. G. Scherer), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 219-264.
- [126] G. Alberti, M. Casciola, *Annual Review of Materials Research* **2003**, *33*, 129-154.
- [127] A. S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, P. Creti, P. L. Antonucci, V. Antonucci, *Solid State Ionics* **2003**, *161*, 251-265.
- [128] A. S. Aricò, V. Baglio, A. D. Blasi, V. Antonucci, *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 862-866.
- [129] A. S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P. L. Antonucci, V. Antonucci, *Journal of Power Sources* **2004**, *128*, 113-118.
- [130] S. P. Tung, B. J. Hwang, *Fuel Cells* **2007**, *7*, 32-39.
- [131] I. Colicchio, H. Keul, D. Sanders, U. Simon, T. E. Weirich, M. Moeller, *Fuel Cells* **2006**, *6*, 225-236.
- [132] Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *Journal of Membrane Science* **2003**, *212*, 263-282.
- [133] M. L. Ponce, L. Prado, B. Ruffmann, K. Richau, R. Mohr, S. P. Nunes, *Journal of Membrane Science* **2003**, *217*, 5-15.
- [134] H. Namazi, H. Ahmadi, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 2573-2583.
- [135] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, D. Úbeda, F. J. Pinar, *Journal of Membrane Science* **2011**, *369*, 105-111.
- [136] V. Kordakova, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, E. Caponetti, M. L. Saladino, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 7765-7769.
- [137] Suryani, Y.-N. Chang, J.-Y. Lai, Y.-L. Liu, *Journal of Membrane Science* **2012**, *403-404*, 1-7.
- [138] M. Linlin, A. K. Mishra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Journal of Membrane Science* **2012**, *411-412*, 91-98.
- [139] H.-L. Lin, T.-H. Tang, C.-R. Hu, T. L. Yu, *Journal of Power Sources* **2012**, *201*, 72-80.
- [140] H. Pu, L. Liu, Z. Chang, J. Yuan, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 7536-7541.

- [141] C. Alzina, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 22789-22795.
- [142] A. M. Buckley, M. Greenblatt, *Journal of Chemical Education* **1994**, *71*, 599.
- [143] M. Ebelman, *Ann. Chem. Phys* **1846**, *57*, 319-355.
- [144] W. G. Klemperer, S. D. Ramamurthi, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *121*, Medium: X; Size: Pages: 16-20.
- [145] U. Georgi, Technische Universität Bergakademie Freiberg **1998**.
- [146] C. Pak, S. Kang, Y. S. Choi, H. Chang, *Journal of Materials Research* **2010**, *25*, 2063-2071.
- [147] H. Vinh-Thang, S. Kaliaguine, *Chemical Reviews* **2013**.
- [148] M. Yoshitake, A. Watakabe, in *Fuel Cells I, Vol. 220* (Ed.: G. G. Scherer), Springer, Berlin, **2008**.
- [149] H. Thiam, W. Daud, S. Kamarudin, A. Mohammad, A. Kadhum, K. Loh, E. Majlan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 3187-3205.
- [150] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, H. Zhang, *Journal of Membrane Science* **2003**, *212*, 213-223.
- [151] L. Wang, B. Yi, H. Zhang, Y. Liu, D. Xing, Z.-G. Shao, Y. Cai, *Journal of Power Sources* **2007**, *167*, 47-52.
- [152] D. Xing, G. He, Z. Hou, P. Ming, S. Song, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2177-2183.
- [153] Y. Liu, T. Nguyen, N. Kristian, Y. Yu, X. Wang, *Journal of Membrane Science* **2009**, *330*, 357-362.
- [154] H.-L. Lin, Y.-C. Chen, C.-C. Li, C.-P. Cheng, T. L. Yu, *Journal of Power Sources* **2008**, *181*, 228-236.
- [155] D. M. Yu, K. Yoon, Y. J. Yoon, T.-H. Kim, J. Y. Lee, Y. T. Hong, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213*, 839-846.
- [156] C. Bi, H. Zhang, S. Xiao, Y. Zhang, Z. Mai, X. Li, *Journal of Membrane Science* **2011**, *376*, 170-178.
- [157] M. P. Rodgers, J. Berring, S. Holdcroft, Z. Shi, *Journal of Membrane Science* **2008**, *321*, 100-113.
- [158] T. Nguyen, X. Wang, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 1024-1030.
- [159] H. Munakata, D. Yamamoto, K. Kanamura, *Chemical Communications* **2005**, 3986-3988.
- [160] J.-R. Lee, N.-Y. Kim, M.-S. Lee, S.-Y. Lee, *Journal of Membrane Science* **2011**, *367*, 265-272.
- [161] J.-H. Seol, J.-H. Won, M.-S. Lee, K.-S. Yoon, Y. T. Hong, S.-Y. Lee, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1634.
- [162] J. B. Ballengee, P. N. Pintauro, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7307-7314.
- [163] J.-M. Lim, J.-H. Won, H.-J. Lee, Y. T. Hong, M.-S. Lee, C. H. Ko, S.-Y. Lee, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 18550.
- [164] F. Xu, S. Mu, M. Pan, *Journal of Membrane Science* **2011**, *377*, 134-140.
- [165] L. Gubler, G. G. Scherer, *Desalination* **2010**, *250*, 1034-1037.
- [166] H.-L. Lin, T. L. Yu, W.-K. Chang, C.-P. Cheng, C.-R. Hu, G.-B. Jung, *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 481-487.
- [167] O. Gronwald, T. J. Schmidt, D. Ott, S. Yu, S. Bräuninger, *Vol. US 2012/0156588 A1* (Ed.: BASF), US, **2011**.
- [168] S. Braeuninger, W. Urban, *Vol. WO 2008/014964 A2* (Ed.: BASF), WO, **2011**.
- [169] W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*, Hanser Verlag, **2004**.
- [170] B. Bonnet, D. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio, E. Ramunni, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2000**, *3*, 87-92.
- [171] D. Xing, B. Yi, F. Liu, Y. Fu, H. Zhang, *Fuel cells* **2005**, *5*, 406-411.
- [172] X. Zhu, H. Zhang, Y. Liang, Y. Zhang, Q. Luo, C. Bi, B. Yi, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 386.
- [173] H. Schubert, *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*, John Wiley & Sons, **2012**.

- [174] J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, M. Nazrul Islam, M. Hori, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 373-378.
- [175] J. Liu, Z. Zhou, X. Zhao, Q. Xin, G. Sun, B. Yi, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 134-137.
- [176] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K. A. Friedrich, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 2328-2336.
- [177] C. Bas, L. Flandin, A. S. Danerol, E. Claude, E. Rossinot, N. D. Alberola, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *117*, 2121-2132.
- [178] Y. Oono, A. Sounai, M. Hori, *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 943-949.
- [179] G. Liu, H. Zhang, J. Hu, Y. Zhai, D. Xu, Z.-g. Shao, *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 547-552.
- [180] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Y. Filimonov, N. M. Zagudaeva, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 7121-7127.
- [181] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, J. Hu, B. Yi, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 394-401.
- [182] Y. Oono, T. Fukuda, A. Sounai, M. Hori, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 1007-1014.
- [183] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno, R. Marchesi, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**.
- [184] S. Stucki, G. G. Scherer, S. Schlagowski, E. Fischer, *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, *28*, 1041-1049.
- [185] H. Wang, G. A. Capuano, *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 780-784.
- [186] M. Hara, P. Y. Jar, J. A. Sauer, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3183-3186.
- [187] P. Staiti, M. Minutoli, *Journal of Power Sources* **2001**, *94*, 9-13.
- [188] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 2346-2357.
- [189] S. Gaan, G. Sun, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 968-974.
- [190] A. Y. Leykin, A. A. Askadskii, V. G. Vasilev, A. L. Rusanov, *Journal of Membrane Science* **2010**, *347*, 69-74.
- [191] S. Matar, A. Higier, H. Liu, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 181-184.
- [192] S. Yu, L. Xiao, B. C. Benicewicz, *Fuel Cells* **2008**, *8*, 165-174.
- [193] H.-Y. Jung, J.-Y. Kim, J.-K. Park, *Solid State Ionics* **2011**, *196*, 73-78.
- [194] K. Kwon, J. O. Park, D. Y. Yoo, J. S. Yi, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 6570-6575.
- [195] R. Kuhn, J. Scholta, P. Krüger, C. Hartnig, W. Lehnert, T. Arlt, I. Manke, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5231-5239.
- [196] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing, Z.-G. Shao, *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 126-133.
- [197] T. J. Schmidt, J. Baurmeister, *Journal of Power Sources* **2008**, *176*, 428-434.
- [198] W.-M. Kulicke, C. Clasen, *Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes*, Springer-Verlag, Berlin, **2004**.
- [199] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, **2012**.
- [200] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [201] J.-C. Reul, *Vorlesung: Konstruieren mit Kunst- und Verbundwerkstoffen*, TU Harburg.
- [202] K. Oberbach, E. Baur, S. Brinkmann, E. Schmachtenberg, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch, Vol. 29*, Carl Hanser Verlag, München, **2004**.
- [203] G. Kötting, J. Peterseim, J. Schifter, *Praktikumsanleitung: Zugversuch Kunststoffe* **2002**.
- [204] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [205] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission electron microscopy: physics of image formation, Vol. 36*, Springer, **2008**.
- [206] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, Springer, **2009**.
- [207] J. B. Pawley, *Handbook of biological confocal microscopy*, Springer, **1995**.
- [208] A. Heizel, F. Mahlendorf, J. Roes, *Brennstoffzellen - Entwicklung Technologie Anwendung*, C. F. Müller Verlag, Heidelberg, **2006**.
- [209] H. Levine, J. Rowe, F. Grimaldi, *Analytical Chemistry* **1955**, *27*, 258-262.

- [210] O. Broberg, K. Pettersson, in *Phosphorus in Freshwater Ecosystems*, Springer, **1988**, pp. 45-59.
- [211] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Wiley. com, **2005**.
- [212] A. A. Franco, *Polymer Electrolyte Fuel Cells: Science, Applications, and Challenges*, CRC Press, **2013**.
- [213] J. Maier, *Festkörper- Fehler und Funktion: Prinzipien der physikalischen Festkörperchemie*, Teubner, Stuttgart, **2000**.
- [214] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [215] L. J. Gauckler, K. Conder, *Vorlesungsskript Ceramics II* **2005**, 25–29.
- [216] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, Wiley. com, **2001**.
- [217] T. Ossiander, M. Perchthaler, C. Heinzl, F. Schönberger, P. Völk, M. Welsch, A. Chromik, V. Hacker, C. Scheu, *Journal of Power Sources* **2013**, Submitted.
- [218] T. Ossiander, M. Perchthaler, C. Heinzl, C. Scheu, *Journal of Power Sources* **2013**, Submitted.
- [219] J.-K. Kim, K. Taki, S. Nagamine, M. Ohshima, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *111*, 2518-2526.
- [220] H. Vogel, C. S. Marvel, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1961**, *34*, 1125-1153.
- [221] D. Aili, L. N. Cleemann, Q. Li, J. O. Jensen, E. Christensen, N. J. Bjerrum, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 5444-5453.
- [222] J. K. Gillham, *Science* **1963**, *139*, 494-495.
- [223] S. Bhadra, C. Ranganathaiah, N. H. Kim, S.-I. Kim, J. H. Lee, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *121*, 923-929.
- [224] T.-H. Young, J.-H. Huang, W.-Y. Chuang, *European Polymer Journal* **2002**, *38*, 63-72.
- [225] H. Matsuyama, M.-m. Kim, D. R. Lloyd, *Journal of Membrane Science* **2002**, *204*, 413-419.
- [226] Y. Yuan, J. Liu, C. Li, J. Fang, S. Wang, R. Guan, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122*, 3071-3079.
- [227] M. Li, G. Zhang, H. Zuo, M. Han, C. Zhao, H. Jiang, Z. Liu, L. Zhang, H. Na, *Journal of Membrane Science* **2012**, *423–424*, 495-502.
- [228] N. Xu, X. Guo, J. Fang, H. Xu, J. Yin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6992-7002.
- [229] C.-H. Shen, L.-c. Jheng, S. L.-c. Hsu, J. Tse-Wei Wang, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 15660-15665.
- [230] R. Tripathy, U. Ojha, R. Faust, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6800-6809.
- [231] M. E. Aulton, M. H. Abdul-Razzak, J. E. Hogan, *Drug Development and Industrial Pharmacy* **1981**, *7*, 649-668.
- [232] B. K. Gill, V. K. Rattan, S. Kapoor, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 1175-1178.
- [233] A. Wereta, M. T. Gehatia, D. R. Wiff, *Polymer Engineering & Science* **1978**, *18*, 204-209.
- [234] R. Guan, H. Dai, C. Li, J. Liu, J. Xu, *Journal of Membrane Science* **2006**, *277*, 148-156.
- [235] G. Ye, C. M. Mills, G. R. Goward, *Journal of Membrane Science* **2008**, *319*, 238-243.
- [236] J. A. Gerlt, F. H. Westheimer, J. M. Sturtevant, *Journal of Biological Chemistry* **1975**, *250*, 5059-5067.
- [237] J. Laska, A. Proń, M. Zagórska, S. Łapkowski, S. Lefrant, *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 113-115.
- [238] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102 ed., de Gruyter, **2007**.
- [239] B. Vollmert, E. Immergut, *Polymer chemistry*, Springer-Verlag New York, **1973**.
- [240] M. P. Stevens, *Polymer Chemistry - An Introduction*, third ed., Oxford University Press, New York, **1999**.
- [241] Q. Li, C. Pan, J. O. Jensen, P. Noyé, N. J. Bjerrum, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 350–352.
- [242] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren*, third ed., Springer, Berlin Heidelberg New York, **2007**.

- [243] S. Choi, A. Phantu, E. P. Douglas, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**.
- [244] T. Ossiander, C. Heinzl, S. Gleich, F. Schönberger, P. Völk, M. Welsch, C. Scheu, *Journal of Membrane Science* **2014**, *454*, 12–19.
- [245] Y. H. Kwon, S. C. Kim, S.-Y. Lee, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5244-5250.
- [246] R. Marschall, M. Sharifi, M. Wark, *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83*, 2177-2187.
- [247] M. Traina, J. Galy, J. F. Gerard, T. Dikic, T. Verbrugge, *Journal of colloid and interface science* **2011**.
- [248] M. Barghamadi, *Polymer Composites* **2010**, *31*, 1465-1473.
- [249] Z. Wang, Z. Wang, H. Yu, L. Zhao, J. Qu, *RSC Advances* **2012**, *2*, 2759-2767.
- [250] C. Figus, M. Takahashi, T. Kidchob, T. Yoko, M. Piccinini, M. Casula, P. Innocenzi, *J Sol-Gel Sci Technol* **2009**, *52*, 408-414.
- [251] D. Wencel, M. Barczak, P. Borowski, C. McDonagh, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 11720-11729.
- [252] A. Jitianu, A. Britchi, C. Deleanu, V. Badescu, M. Zaharescu, *Journal of non-crystalline solids* **2003**, *319*, 263-279.
- [253] L. V. Ng, A. V. McCormick, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 12517-12531.
- [254] X. Guo, M. An, P. Yang, C. Su, Y. Zhou, *J Sol-Gel Sci Technol* **2009**, *52*, 335-347.
- [255] M. Oliver, K. Blohowiak, R. Dauskardt, *J Sol-Gel Sci Technol* **2010**, *55*, 360-368.
- [256] M. Sadeghi, M. A. Semsarzadeh, H. Moadel, *Journal of Membrane Science* **2009**, *331*, 21-30.
- [257] S. Nam, J. Jang, K. Kim, W. M. Yun, D. S. Chung, J. Hwang, O. K. Kwon, T. Chang, C. E. Park, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 775-780.
- [258] N. A. Nazir, N. Kim, W. G. Iglesias, A. Jakli, T. Kyu, *Polymer* **2012**, *53*, 196-204.
- [259] S.-W. Chuang, S. L.-C. Hsu, C.-L. Hsu, *Journal of Power Sources* **2007**, *168*, 172-177.
- [260] H. Lin, Y. Hsieh, C. Chiu, T. Yu, L. Chen, *Journal of Power Sources* **2009**, *193*, 170-174.
- [261] S. Kalpakjian, S. R. Schmid, E. Werner, *Werkstofftechnik*, Pearson Deutschland GmbH, München, **2011**.
- [262] D. Graf, Technische Universität Dresden (Diplomarbeit), **2012**.
- [263] J. Vedula, A. E. Tonelli, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 735-746.
- [264] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer, **2013**.
- [265] A. Tobias, M. Wiebke, C. Tötzke, C. Wannek, H. Markötter, F. Wieder, J. Banhart, W. Lehnert, I. Manke, *Journal of Power Sources* **2014**, *246*, 290-298.

## 8 Übersicht der Publikationen, Vorträge und Konferenzen

### 8.1 Publikationen

- 1 Tanja Ossiander, Christoph Heinzl, Stephan Gleich, Frank Schönberger, Petra Völk, Marina Welsch, Christina Scheu: Influence of the size and shape of silica nanoparticles on the properties and degradation of a PBI-based high temperature polymer electrolyte membrane. *Journal of Membrane Science: Volume 454, Pages 12–19, March 2014.*
  
- 2 Markus Perchthaler, Tanja Ossiander, Viktorija Juhart, Jens Mitzel, Christoph Heinzl, Christina Scheu, Viktor Hacker: Tungsten materials as durable catalyst supports for fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources: Volume 243, Pages 472–480, December 2013.*
  
- 3 Tanja Ossiander, Markus Perchthaler, Christoph Heinzl, Frank Schönberger, Petra Völk, Marina Welsch, Andreas Chromik, Viktor Hacker, Christina Scheu: New Degradation Mechanism in PBI-based HTPEM Fuel Cells - Influence of Membrane Type and Molecular Weight Distribution. *Journal of Power Sources: Submitted.*
  
- 4 Tanja Ossiander, Markus Perchthaler, Christoph Heinzl, Christina Scheu: Influence of thermal post-curing on the degradation of a cross-linked PBI-based membrane for HT-PEMFC. *Journal of Power Sources: Submitted.*
  
- 5 René Nowak, Wolfgang Bauer, Tanja Ossiander, Birgit Weber: Slow Self-Assembly Favors Hysteresis above Room Temperature for an Iron(II) 1D-Chain Spin-Crossover Complex. *European Journal of Inorganic Chemistry: Volume 2013, Issue 5-6, Pages 975–983, February 2013.*

## 8.2 Vorträge

- 1 Tanja Ossiander, Frank Schönberger: Neue Konzepte für verstärkte Membranmaterialien in Brennstoffzellen. *Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Deutschland, 17.02.2011.*
- 2 Tanja Ossiander: Future approaches in fuel cell development. *European Patent Office, Munich, Germany, 29.07.2013.*
- 3 Tanja Ossiander: Fuel Cells - The modern way of producing energy: Promising new membranes for high-temperature fuel cells. *NIM Summer Retreat, Lenggries-Fall, Germany, 31.07. – 02.08.2013.*

## 8.3 Konferenzen

- 1 5. AIF Brennstoffzellenworkshop, *Zentrum für Brennstoffzellen Technik Duisburg, Deutschland, 22.05 – 23.05.2012 .*
- 2 Workshop Membranen, *Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung Denkendorf, Deutschland, 19.11.2012.*
- 3 4th European PEFC and H<sub>2</sub> Forum 2013, *Lucerne, Switzerland, 02.07 – 05.07.2013.*

## 8.4 Poster

- 1 Christoph Heinzl, Markus Perchthaler, Tanja Ossiander, Johannes Wendler, Stephan Gleich, Katharina Hengge, C. Scheu: Characterization of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Components by Electron Microscopy. *NIM Winter Meeting, Munich, Germany, 24.02.2012.*
- 2 Stephan Gleich, Christoph Heinzl, Tanja Ossiander, Markus Perchthaler, Christina Scheu: Investigation of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells by electron microscopy methods. *NIM and CENS summer school, Venice, Italy, 16.09. – 20.09.2013.*



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Christina Scheu für ihre engagierte Betreuung, eine stets offene Tür, die vielen fachlichen Diskussionen sowie hilfreichen Anregungen und nicht zuletzt für ihre große Begeisterung für mein Promotionsthema und den Freiraum, den sie mir in dessen Gestaltung gelassen hat.

Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff danke ich für das große Interesse an meiner Dissertation, seine bereichernden Ideen und die Übernahme der Zweitkorrektur.

Gleichermaßen danke ich Dr. Frank Schönberger für viele erleuchtende Diskussionen, die morgendliche Tasse Kaffee und sein Interesse bis zum letzten Satz dieser Arbeit. Lieber Frank, dass du trotz der manchmal schwierigen Umstände so viel Zeit gefunden hast, weiß ich sehr zu schätzen.

Special thanks go to Scott Schmeits for many hours of informative discussions, supporting my thesis on every single day and investing so much time and effort in my leadership training.

Ein großes Dankeschön gilt vor allem auch den ehemaligen Membranmädels, Petra Völk und Marina Welsch, für ihre Motivation und ihre Unterstützung bei der Membranherstellung. Liebe Petra, liebe Marina, danke, dass ihr mir so oft den Rücken freigehalten habt, damit ich Zeit für meine Dissertation hatte.

Christoph Heinzl gilt mein besonderer Dank für die vielen Stunden, die er mit unseren TEM Messungen verbracht hat. Lieber Christoph, unser Förderprojekt hat Spaß gemacht und das Ergebnis kann sich sehen lassen.

Mein Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern der elcomax GmbH für eine herausragende Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Dr. Manfred Stefener für die Ermöglichung meiner Industriepromotion sowie seine fortwährende Unterstützung meiner beruflichen Weiterentwicklung. Markus Perchthaler danke ich für die *post-mortem* Untersuchungen. Ein besonderer Dank gilt auch Daniela Pleyer, Ruth Müller und Jennifer Windolph aus der MEA-Fertigung für ihre engagierte Unterstützung bei der MEA Herstellung und den *ex-situ* Charakterisierungen. Johannes Hackner und Florian Englhardt danke ich für die Membranherstellungen im Technikum, ihre engagierte Arbeit und ihr Verständnis für meine Dissertation. Den Testfeldmitarbeitern und besonders Thomas Franzky gilt der Dank für die schnelle Bearbeitung meiner MEA-Messungen. Unseren Praktikanten, Waldemar

## Danksagung

---

Leonow, Katarina Pecirep und Benedikt Demmel danke ich für viele kleine Messungen, die dieser Arbeit eine abgeschlossene Geschichte verliehen haben.

Ebenso bedanke ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern und meinem Bruder für ihre stetige Unterstützung und Ermutigung während des Studiums und für die Dauer der Doktorarbeit.

Bei meinem Freund, Holger Weckend, bedanke ich mich besonders für seine Begeisterung mit der er diese Dissertation begleitet hat und mich dadurch immer wieder zu Höchstleistungen motiviert hat.