

Diese Dissertation haben begutachtet:

Prof. Dr. Robert Liska

Prof. Dr. Vasiliki-Maria Archodoulaki

# DISSERTATION

## Entwicklung neuer Materialien für protonenleitende Membranen in Brennstoffzellen

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors  
der technischen Naturwissenschaften unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Robert Liska

E163

Institut für Angewandte Synthesechemie

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

Dipl.-Ing. Michael Kellner

e9925339

Pantzergasse 28/19; 1190 Wien

Wien, am 05. November 2013



*Wer kämpft, kann verlieren.  
Wer nicht kämpft, hat schon verloren.*

Berthold Brecht



An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Robert Liska für die Themenstellung bedanken und für die Möglichkeit meine Dissertation unter seiner Betreuung am Institut für Angewandte Synthesechemie durchführen zu können.

Ebenso möchte ich all jenen danken, mit denen ich im Laufe meiner Arbeit direkt zusammengearbeitet habe und die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Besonders hervorheben möchte ich dabei Dr. Philip Radovanovic, der mich mit seinem Fachwissen über Membranen unterstützte, und Dr. Jovan Matovic, der für mich Geräte baute und Leitfähigkeitsmessungen ermöglichte. Weiters danke ich Ing. Walter Dazinger, der mir durch sein großes fachkundiges Wissen oft weiterhelfen konnte und Ingeborg Rohrer, die mir den größten Teil der administrativen Arbeit abgenommen hat.

Ein großer Dank gilt auch all meinen Kollegen am Institut für Angewandte Synthesechemie, die mich während meiner Zeit am Institut begleitet haben. Dank ihnen herrschte stets ein angenehmes und produktives Arbeitsklima sie unterstützten mich sowohl fachlich als auch emotional bei meiner Arbeit. Besonders erwähnen möchte ich in diesem Zusammenhang Dr. Linh Nguyen Pham Duy, Dipl.-Ing. Mia Schachner, Dr. Dzanana Dautefendic, Dr. Astrid Gugg, Dipl.-Ing. Katrin Fohringer, Dipl.-Ing. Patrick Knaack und Dipl.-Ing. Kerstin Wallisch.

Mein größter Dank gilt meiner Mutter dafür, dass sie mir das Studium ermöglicht und mich stets unterstützt hat.

# KURZFASSUNG

Ein zentraler Bestandteil für Brennstoffzellen ist die protonenleitende Membran. Je nach Brennstoff und Betriebstemperatur werden unterschiedliche Arten dieser Membranen eingesetzt. Ein weitverbreiteter Typ für den Einsatz bis etwa 150 °C ist die Polymerelektrolytmembran, die vor allem bei den Brennstoffen Wasserstoff und Methanol Anwendung findet. Die bekannteste derartige Membran ist Nafion®, die zwar eine gute Protonen-Leitfähigkeit aufweist, jedoch auch eine hohe Methanol-Permeabilität aufweist, was zu hohen Effizienz-Einbußen bei Direkt-Methanol Brennstoffzellen führt.

Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit eine Membran entwickelt werden, die aus kostengünstigen kommerziellen Chemikalien, oder durch einfache Synthesen gewonnene Chemikalien aufgebaut ist und durch einfache Schritte hergestellt werden kann. Dazu wurden diverse Monomere getestet, die durch UV-induzierte radikalische Polymerisation vernetzte Polymere bilden, die besonders hohe Protonen-Leitfähigkeiten aufwiesen. Die getesteten Formulierungen wurden einerseits in PP-Supportmembranen polymerisiert, als auch in neu entwickelten asymmetrischen interpenetrierenden Membranen aus PSU untersucht. Diese asymmetrischen PSU-Membranen zeichneten sich durch eine deutlich geringere Methanol-Permeabilität im Vergleich zu Nafion® aus.

AMPS, ein Acrylamid mit Sulfonsäure-Endgruppe, wurde als Ionomer gewählt, da es sich durch hohe Protonen-Leitfähigkeit auszeichnete und im industriellen Maßstab kostengünstig erhältlich ist. Da die verwendeten kommerziell erhältlichen Acrylat-basierenden Vernetzer aufgrund saurer Hydrolyse durch das Ionomer AMPS instabil waren, wurden neuartige Methacrylamid-basierende Vernetzer entwickelt. Membranen, die mit diesen neuen Vernetzern hergestellt wurden, zeichneten sich nicht nur durch ihre Stabilität, sondern auch durch eine deutlich höhere Leitfähigkeit im Vergleich zu Nafion® aus.

Darüber hinaus wurde die Möglichkeit untersucht, die protonenleitenden Poren, die durch Phasenseparation der hydrophilen und hydrophoben Anteile der Polymere entstehen, auszurichten. Dazu wurden Monomer-Mischungen entwickelt, die zuerst durch Photopolymerisation Copolymere mit hydrophilen und hydrophoben Anteilen bildeten, und anschließend unter Einfluss eines elektrischen Feldes durch Temperaturerhöhung mittels anionisch ringöffnender Polymerisation ausgehärtet wurde. Diese Membranen zeigten einen deutlichen Einfluss des elektrischen Feldes auf die Protonen-Leitfähigkeit.

## ABSTRACT

A vital part of fuel cells is the proton conductive membrane. Different types of membranes are known, depending on fuel and operating temperature. A very common type of fuel cell membranes is the polymer electrolyte membrane, which is mainly used for hydrogen and methanol as fuels at temperatures up to 150 °C. The best-known membrane of this type is Nafion®. Nafion® has high proton conductivity but it suffers from high methanol permeability which leads to fuel crossover and hence reduced efficiency in direct methanol fuel cells.

Thus, it was the goal of this work to develop a membrane, that can be produced at an industrial scale where only low priced chemicals or at low cost synthesized chemicals are used. For this purpose several monomers were tested, that give crosslinked polymers through UV-induced radical polymerization with high proton conductivity. Tested formulations were polymerized both inside a porous PP-membrane and in newly developed asymmetric interpenetrating membranes made from PSU. The asymmetric PSU-membranes excel in much lower methanol permeability than Nafion®.

As ionomer AMPS, an acrylamide with a sulfonic and group, was chosen, because it exhibited good proton conductivity and is available at industrial scale at a low price. Since commercially available acrylate-based crosslinkers suffer from poor resistance against acidic hydrolysis, new methacrylamide-based crosslinkers were developed. Membranes incorporating these new crosslinkers were stable against acidic hydrolysis and furthermore exhibited much higher proton conductivity than Nafion®.

In another approach, it was tried to establish biomimetic membranes for improved proton conductivity. The composition of hydrophilic and hydrophobic parts in proton conductive polymers usually leads to phase separation in proton conducting hydrophilic pores in an inert hydrophobic matrix. The feasibility to

shorten the length of these conducting channels by aligning them perpendicularly to the membrane was investigated. A specially developed monomer formulation consisting of hydrophilic and hydrophobic fluorinated monomers was prepolymerized by photopolymerization of acrylate-groups and after coating onto a glass slide, put inside a strong electric field and crosslinked by anionic ring opening polymerization of epoxy-based groups. These membranes showed a strong influence of the electric field on the proton conductivity.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>29</b>
<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>31</b>
<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>113</b>

	<b>Allg.</b>	<b>Exp.</b>
1 Membranherstellung	31	113
1.1 Membranen durch Massepolymerisation	33	113
1.1.1 Sulfoethylmethacrylat	33	113
1.1.2 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	35	114
1.2 PP-Supportmembranen	37	114
1.3 Asymmetrische Membranen	40	116
2 Optimierung der Formulierungen	49	118
2.1 Evaluierung weiterer Ionomere	49	118
2.1.1 Vinylphosphonsäure	50	118
2.1.2 Ionische Flüssigkeit	51	118
2.2 Abhängigkeit der Eigenschaften von Monomer- Konzentrationen untersucht mittels eines Response Surface Modells	51	119
3 Evaluierung von Vernetzer	56	121
3.1 Hydrophobe Vernetzer	57	121
3.2 PEG basierende Vernetzer mit Acrylat-Endgruppen	60	122
3.2.1 Difunktionale Vernetzer	60	122
3.2.2 Trifunktionelle Vernetzer	66	126
3.2.3 Stabilität PEG basierender Vernetzer	68	127

3.3	PEG basierende Vernetzer mit Methacrylamid-Endgruppen	69	128
3.4	Amin-basierende Vernetzer mit Methacrylamid-Endgruppen	78	131
3.4.1	Trifunktionelle Vernetzer auf TAEA-Basis	79	131
3.4.2	Multifunktionelle Vernetzer auf PEI-Basis	80	133
3.4.3	Hydrophile Supportmembranen aus Polyethersulfon	87	137
3.4.4	Asymmetrische PSU-Membranen mit TAEA-3M	89	138
3.4.5	Stabilität Amin-basierender Vernetzer	91	138
4	Fluorierte biomimetische Nanomembran	92	139
4.1	Titanoxid Nanotubes	97	139
4.2	Ausrichtung der Membranen im elektrischen Feld	101	140
4.3	Charakterisierung fluorierter Nanomembrane	107	141
	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>		<b>143</b>
	<b>MATERIALIEN, GERÄTE UND METHODEN</b>		<b>150</b>
	<b>ABKÜRZUNGEN</b>		<b>155</b>
	<b>LITERATURSTELLEN</b>		<b>157</b>

# EINLEITUNG

## 1 Brennstoffzellen

### 1.1 Die Geschichte der Brennstoffzelle<sup>1-4</sup>

#### 1.1.1 Die Anfänge der Brennstoffzelle

Einen guten Überblick über das Thema Brennstoffzelle (BSZ), angefangen von der Geschichte, über die Arten, bis zu Produktion und Speicherung von Wasserstoff, bietet das „Handbook of Fuel Cells“.<sup>5</sup> Die Geschichte der Brennstoffzelle begann Anfang des 19. Jahrhunderts. Bereits 1802 baute Sir Humphrey Davy (1778 – 1829) eine einfache BSZ in der Anordnung C | H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> | O<sub>2</sub> | C, die ihm einen fühlbaren Elektroschock gab. Obwohl er schon den Begriff BSZ in seiner Publikation verwendete, wurde dieser Begriff danach lange nicht mehr gebraucht.<sup>6</sup> Die Entdeckung des BSZ Effekts geht jedoch auf Christian Friedrich Schönbein (1799 – 1868) zurück. Im Sommer 1838 erwähnte er in einem Brief an Michael Faraday elektrochemische Versuche, bei denen Strom erzeugt wurde, ohne dass sich die Elektroden wie bei Batterien chemisch umwandelten. 1839 publizierte Schönbein im Philosophical Magazine seine Versuche, bei denen er aus der Reaktion an Platinelektroden von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Chlor elektrischen Strom gewinnen konnte. Ein Freund Schönbeins, der walisische Richter und Physikprofessor Sir William Robert Grove (1811 - 1896) gilt gemeinhin als Erfinder der BSZ. Er beschrieb den Effekt im Februar 1839 als Umkehrung der Elektrolyse und unternahm eine Reihe von Experimenten.<sup>7</sup> Er erkannte das Potential zur Erzeugung elektrischer Energie und nannte die BSZ noch Gasbatterie. Seine BSZ, auch als Grove-Element bekannt, bestand aus vier in Serie geschalteten galvanischen Elementen (Abbildung 1).

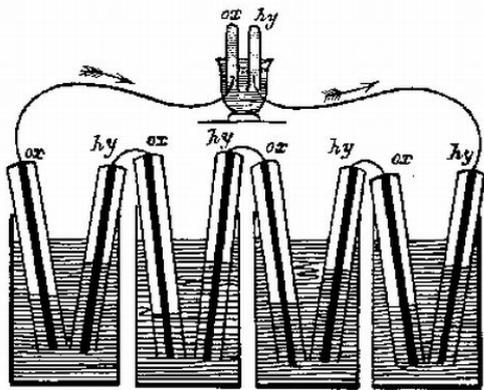


Abbildung 1: Gasbatterie nach Grove<sup>8</sup>

In den vier Bechergläsern befand sich verdünnte Schwefelsäure, in die je zwei oben geschlossene Glasröhrchen eintauchten. In den Glasröhrchen reichte ein Platinstreifen bis in die Schwefelsäure, welche den unteren Teil der Glasröhrchen füllte. Die Platinstreifen waren mit einem Draht durch die geschlossene Oberseite der Glasröhrchen verbunden. In je einem Glasröhrchen befand sich im oberen Teil Sauerstoff (ox) beziehungsweise Wasserstoff (hy), welche dadurch zur Anode beziehungsweise Kathode wurden. Die Stromleiter führte er in eine Elektrolysezelle, in der er mit dem erzeugten Strom nacheinander Wasser, Kaliumiodid und Salzsäure zersetzte. Grove stellte auch fest, dass der Flüssigkeitsstand in den mit Wasserstoff gefüllten Glasröhrchen etwa doppelt so schnell anstieg, wie in den mit Sauerstoff gefüllten. Durch die Erfindung des dynamoelektrischen Prinzips in den 1860er Jahren tat sich längere Zeit nichts auf dem Gebiet der BSZ.

Ludwig Mond (1839 - 1909) und Charles Langer beschäftigten sich intensiv mit BSZ und gelten als die Begründer des Begriffs „BSZ“, den sie 1889 in einer Publikation einführten. Sie erkannten, dass eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Platin, Gas und Elektrolyt die Leistung der BSZ erhöht und entwickelten dafür poröse Elektroden. Sie versuchten auch teuren Wasserstoff durch billigeres Wassergas zu ersetzen, mussten jedoch feststellen, dass der Platinkatalysator durch Kohlenmonoxid vergiftet wird. Friedrich Wilhelm

Ostwald (1853 - 1932), der intensiv an BSZ forschte, gab 1894 mit seinem Vortrag der Gemeinschaft einen neuen Impuls.

*„Von der Energie der verbrennenden Kohle erhalten wir in Gestalt mechanischer Arbeit im allerbesten Falle nicht mehr als 10%. Nun wissen wir ja freilich, dass die Wärme nicht vollständig in mechanische Energie verwandelbar ist, [...] Aber thermodynamische Maschinen sind nicht die einzigen, die es giebt, [...] Können wir demnach die chemische Energie des Brennmaterials auf irgend eine andere Weise, bei der Wärme nicht in Frage kommt, in mechanische Arbeit verwandeln, so sind wir an die unbequem hohen Temperaturen nicht gebunden und können den ganzen Betrag gewinnen, [...]“<sup>9</sup>*

Friedrich W. Ostwald, 1894

Er war schon damals von der zukünftigen Bedeutung der BSZ überzeugt, insbesondere da der Wirkungsgrad damaliger kohlebetriebener Dampfmaschinen unter 10% lag. Ostwald erkannte, dass BSZ im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen nicht Carnot-limitiert sind und dadurch weit höhere Wirkungsgrade als mit Dampfmaschinen erreichbar sind, *„wenn man es schafft, aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie zu gewinnen“*.<sup>9</sup> Allerdings verleitete er mit seiner Rede die Forschergemeinde sich vor allem mit der Entwicklung von Kohle-BSZ zu beschäftigen, welche auf Grund der langsamen Reaktivität fester Substanzen keine Zukunft hatte. So dauerte es weitere 40 Jahre, bis man sich wieder den Gasbetriebenen BSZ widmete.

### **1.1.2 Aufschwung im 20. Jahrhundert**

Einer der erfolgreichsten Forscher zu Beginn des 20. Jahrhunderts war mit Sicherheit der Brite Francis Thomas Bacon (1904 - 1992). Trotz Ablehnung der Firma, für die er arbeitete, baute er 1937/38 eine BSZ-Elektrolyseur Kombination. Diese Zelle, die wie ein Akkumulator funktionierte, arbeitete unter

## EINLEITUNG

---

einem Druck von bis zu 210 bar und einer Temperatur bis zu 200 °C und war eine der ersten Alkali-Elektrolyt BSZ. Nachdem seine Arbeit durch den 2. Weltkrieg unterbrochen worden war, entwickelte er Anfang der 50er Jahre eine neue Elektrode, die aus zwei Schichten gesintertem Nickel bestand. Auf Seiten der Gaszufuhr hatte die Elektrode größere Poren als auf der Elektrolytseite. Er erreichte damit eine Stromdichte von  $1076 \text{ mA/cm}^2$ , was bis dahin als unerreichbar galt. 1958 baute er aus 40 Zellen mit 25 cm Durchmesser eine BSZ, die im Dauerbetrieb für mehrere Jahre 6 kW lieferte und demonstrierte sie im August 1959 in einem Gabelstapler und einem Schweißgerät. Die amerikanische Firma Pratt & Whitney Aircraft erwarb 1961 eine Lizenz und entwickelte im Auftrag der NASA BSZ für die Apollo Missionen.

Ein weiterer wichtiger Vorreiter war der Wiener Karl Kordes (1922 – 2011). Neben seiner Erforschung neuer Batterien, wie der weitverbreiteten Alkali-Mangan-Zelle, beschäftigte er sich auch mit der Entwicklung und Verbesserung von BSZ. Während seiner Zeit in Amerika entwickelte er BSZ für das amerikanische Raumfahrtprogramm, die US Navy und General Motors. Anfang der 1970er Jahre baute er seinen Austin A40 um und fuhr ihn als ersten BSZ betriebenen PKW mehrere Jahre auf öffentlichen Straßen. Angetrieben wurde er von einer 6 kW Alkali-BSZ mit Wasserstoff und Luft (Abbildung 2<sup>10</sup>).

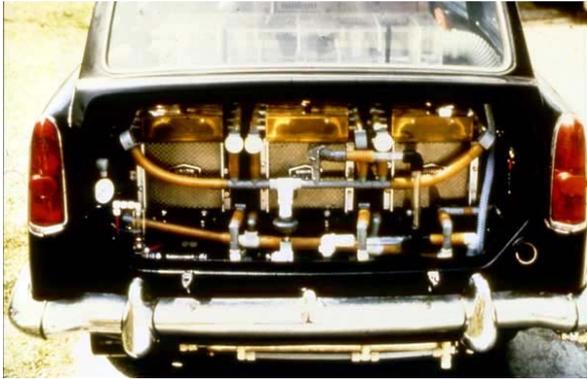


Abbildung 2 Kordesch's Brennstoffzellen Antrieb

Ebenso baute er ein Motorrad auf BSZ Antrieb mit 800 W um. Die Höchstgeschwindigkeit betrug 56 km/h und der Hydrazin Verbrauch lag bei knapp 2 l auf 100 km.

Mit der Ölkrise in den 1970er Jahren und auch dem Aufkeimen von Umweltschutzgedanken begann die BSZ verstärkt an Bedeutung zu erlangen. So gab es immer mehr Forschungsgruppen die sich mit der Weiterentwicklung beschäftigten, sondern auch vermehrt Firmen, die Forschung vorantrieben und auch fertige Produkte vorstellten. Dennoch ist die BSZ bis heute ein Nischenprodukt, da der so gewonnene Strom immer noch deutlich teurer ist, als konventionell gewonnener. Das liegt vor allem daran, dass die BSZ noch lange kein Massenprodukt ist und teilweise teure Katalysatoren benötigt, was die Herstellungskosten in die Höhe treibt. Zwar hat sich die BSZ seit ihrer Erfindung schon weit entwickelt, aber auch konventionelle Energielieferanten wie Verbrennungsmotoren oder Kraftwerke mit Gas- und Dampfturbinen wurden verbessert, sodass moderne Kraftwerke einen ähnlichen Wirkungsgrad wie gute BSZ erreichen. Abgesehen von Raumfahrt und Militär werden BSZ daher vor allem in folgenden Bereichen eingesetzt.

- Stationärer Einsatz
  - Blockheizkraftwerke zur Versorgung einzelner Häuser bis ganzer Dörfer. Zum Einsatz kommen meist Hochtemperatur BSZ, da eine

Nutzung der Abwärme für Dampfturbinen und als Fernwärme möglich ist.

- Notstromversorgung in Rechenzentren, Mobilfunkversorgung oder Signalanlagen. Da die Energieversorgung möglichst rasch verfügbar sein muss, werden meist Polymerelektrolyt BSZ verwendet.
- Mobiler Einsatz
  - Für den Einsatz in Fahrzeugen wie Autos, Busse und Schiffe oder Spezialfahrzeuge wie Gabelstapler werden verschiedene Niedrigtemperatur BSZ verwendet.
- Portabler Einsatz
  - Für den mobilen Betrieb von Laptops, Mobiltelefone und andere elektronische Geräte sind bereits erste Niedertemperatur BSZ erhältlich.

### **1.2 Arten von Brennstoffzellen<sup>4,11</sup>**

Eine grobe Einteilung bei BSZ ist die Unterteilung in Hoch- und Niedertemperatur BSZ. Die häufigste Unterteilung findet aber nach dem verwendeten Elektrolyt statt, selten nach den Stoffen, die umgesetzt werden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die gängigsten Typen.

## EINLEITUNG

**Tabelle 1:** Übersicht über Brennstoffzellen Typen

Name	Elektrolyt	Abkürzung	Arbeits- temperatur
Alkalische BSZ	KOH	AFC	70 °C
Phosphorsäure BSZ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PAFC	200 °C
Schmelzkarbonat BSZ	Alkalicarbonat Schmelzen	MCFC	650 °C
Festoxid BSZ	Oxidische Keramik	SOFC	900-1000 °C
Polymer Elektrolyt Membran BSZ	Polymermembran	PEMFC	<150 °C
Direkt Methanol BSZ	Polymermembran	DMFC	<150°C

### 1.2.1 Alkalische Brennstoffzelle<sup>11,12</sup>

Die AFC ist vom Aufbau und Betrieb die einfachste BSZ. Sie wird bei ungefähr 70 °C betrieben und erreicht bei Raumtemperatur noch 50% der Leistung bei Betriebstemperatur. Als Elektrolyt wird eine konzentrierte Lösung von KOH in Wasser verwendet. An Anode und Kathode finden folgende zwei Teilreaktionen statt:

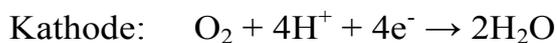


Die Elektroden selbst bestehen aus mehreren porösen Schichten. Die äußerste Schicht ist sehr hydrophob, um einen Austritt des Elektrolyten zu verhindern aber den Eintritt des Gases nicht zu behindern. Die Hauptkosten verursacht die Kathode, die Platin als Katalysator einsetzt. Ein weiterer großer Vorteil der AFC ist, dass auf der Anodenseite für die Reduktion von O<sub>2</sub> Raney Nickel verwendet werden kann. Der größte Nachteil hingegen sind die hohen Reinheitsanforderungen an die Brenngase. CO oder sulfidhaltige Gase vergiften Platinkatalysator und CO<sub>2</sub> reagiert zu schwer löslichem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, das sich an der Elektrode ablagert und diese dadurch verstopfen kann. Das entstehende Wasser

muss kontinuierlich entfernt werden, da es ansonsten die KOH verdünnen würde. Dies wird in einer zweiten Zelle gemacht, in der einerseits überschüssige Wärme abgeführt wird und andererseits Reaktionswasser durch eine Membran verdampft wird. Diese zweite Zelle ist aber ähnlich groß wie die BSZ, was zu einem relativ großen Gesamtsystem führt.

### **1.2.2 Phosphorsäure Brennstoffzelle<sup>11,13</sup>**

Die Probleme mit der CO<sub>2</sub> Empfindlichkeit bei AFCs führte zu erhöhtem Interesse an BSZ mit sauren Elektrolyten. Viele Mineralsäuren haben jedoch Probleme wie zu niedrige Siedepunkte, Zersetzung an den (Platin-)elektroden und hohe Korrosivität. Perfluorsulfon Säuren zum Beispiel, zeigen zwar gute Leitfähigkeit und Stabilität, sind aber teuer und haben eine hohe Benetzbarkeit auf Polytetrafluorethylen (PTFE) was zu einem Fluten der Elektroden führt. Phosphorsäure hat bei Raumtemperatur schlechte Leitfähigkeit und behindert die Adsorption von Sauerstoff an der Kathode. Über 150 °C hingegen bildet sich Polyphosphorsäure, welche eine starke Säure mit guter Leitfähigkeit ist. Aufgrund deren Größe hat sie einen geringen Dampfdruck und adsorbiert schlechter an der Kathode und behindert daher nicht mehr die Adsorption von Sauerstoff. Bei höheren Temperaturen ist eine gute Toleranz zu CO<sub>2</sub> und zu mäßigen Konzentration von CO gegeben. Die Reaktionen an Anode und Kathode sind wie folgt:

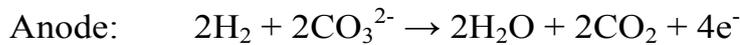


Die PAFC zählt zu den Niedertemperatur BSZ. Ihre Arbeitstemperatur liegt zwischen 190 und 210°C und sie benötigt ein Kühlsystem zum Temperaturmanagement.

### **1.2.3 Schmelzkarbonat Brennstoffzelle<sup>11,14</sup>**

Die Verwendung von Edelmetall Katalysatoren und die begrenzte CO Toleranz sind Nachteile der PAFC. Höhere Arbeitstemperaturen würden jedoch zu besserer

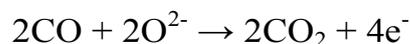
Desorption von CO und schnellerer Sauerstoffreduktion führen. Weitere Vorteile einer höheren Arbeitstemperatur sind die bessere Nutzbarkeit der Abwärme z.B. zur Dampfproduktion und die Möglichkeit zur Verwendung von internen Reformern zur Umwandlung von CO bzw. CH<sub>4</sub> zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Der Elektrolyt der MCFC ist bei 650 °C eine eutektische Schmelze aus 68% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 32% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die in einer porösen γ-LiAlO<sub>2</sub> Kachel gespeichert wird. Die Elektroden bestehen aus kostengünstigen Nickelverbindungen. Das mobile Ion ist CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und die Reaktionen an Anode bzw. Kathode sind:



Wie man anhand dieser Reaktionsgleichungen sieht, wird an der Kathode CO<sub>2</sub> verbraucht und an der Anode wieder frei, was dazu führt, dass das CO<sub>2</sub> rückgeführt werden muss. Die MCFC hat jedoch noch weitere Nachteile. Die Sauerstoff Reduktion an der Kathode ist relativ langsam. NiO aus der Kathode kann sich lösen und zur Anode migrieren, wo es sich als Metall abscheidet. Das kann bis zu einem elektrischen Kurzschluss in der Zelle führen. Im Feedstrom muss Wasser enthalten sein, da ansonsten CO zu C und CO<sub>2</sub> auf Grund des Boudouard Gleichgewichtes disproportioniert und der sich abscheidende Kohlenstoff die Poren verstopft. Bei einem feuchten Feedstrom führt die Wassergas Shift Reaktion aus CO und H<sub>2</sub>O zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

### 1.2.4 Festoxid Brennstoffzelle<sup>11,15</sup>

Erhöht man die Temperatur in der BSZ, so kommt man zu einem Punkt an dem die kinetische Limitierung der Sauerstoff Reduktion verschwindet und bei über 900 °C feste Oxidkeramiken Sauerstoffionen gut leiten. An den Elektroden finden folgende Reaktionen statt:



Der Elektrolyt besteht üblicherweise aus  $ZrO_2$  mit 8-10%  $Y_2O_3$  um Phasenänderungen in der Zirkon-Keramik bei niedrigeren Temperaturen zu unterbinden und um die Ionenleitfähigkeit zu erhöhen. Die Anode besteht aus einem porösen Cermet mit 35% Nickel und 65% Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid. Als Kathode wird ein Perowskit-Manganit mit der Zusammensetzung  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0,10 < x < 0,15$ ) verwendet. Wichtig für alle Bestandteile der SOFC sind eine hohe thermische und auch chemische Stabilität und ein möglichst gleicher thermischer Ausdehnungskoeffizient, da ansonsten während dem Aufheizen oder Abkühlen Sprünge entstehen. Aufgrund ebendieser Probleme und da sich SOFCs nicht schnell starten und beenden lassen, sind sie am besten für statischen Dauerbetrieb geeignet, besonders da dann auch die Abwärme zur Energiegewinnung genutzt werden kann.

### **1.2.5 Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzelle<sup>11</sup>**

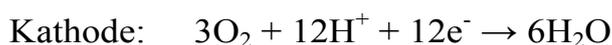
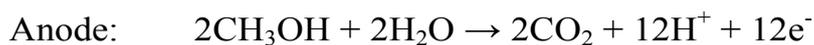
Ähnlich der SOFC, wo ein fester Elektrolyt Oxid Ionen leitet, gibt es analog BSZ mit einem festen Elektrolyten, der Protonen leitet. Es scheint jedoch keine festen Elektrolyte zu geben, die Protonen bei hohen Temperaturen leiten. Alle hydratisierten Oxide spalten bei Temperaturerhöhung Wasser ab und verlieren damit ihre Protonenleitfähigkeit. Bei niedrigen Temperaturen unter  $150\text{ }^\circ\text{C}$  hingegen gibt es verschiedene organische und anorganische feste Materialien die Protonen leiten und in PEMFCs eingesetzt werden können. Die Elektroden bestehen meist aus porösem Kohlenstoff oder Kohlenstoffplatten die mit Katalysator überzogen sind. Als Katalysator wird, aufgrund der niedrigen Temperaturen, Edelmetalle wie Platin und Palladium verwendet, welche wiederum sehr anfällig für Vergiftung durch CO oder schwefelhaltigen Verbindungen sind. Da die PEMFC ähnlich der PAFC mit einen sauren Elektrolyten arbeitet, sind auch die Teilreaktionen an den Elektroden dieselben:



PEMFCs können sehr hohe Energiedichten erreichen, insbesondere wenn sie unter Druck betrieben werden. Damit eignen sie sich hervorragend für mobilen Einsatz. Allerdings sind sie auf die Verwendung sehr reiner Gase ( $\text{CO} < 10 \text{ ppm}$ ) angewiesen, was zusammen mit dem Einsatz von Edelmetallen als Katalysator den Preis in die Höhe treibt.

### 1.2.6 Direkt Methanol Brennstoffzelle<sup>11,16</sup>

Alle bisher beschriebenen BSZ verwenden in erster Linie Wasserstoff als Treibstoff. Für mobile und insbesondere portable Anwendungen wäre Methanol als Treibstoff viel praktischer. Es ist weniger gefährlich und lässt sich leichter speichern und nachfüllen als Wasserstoff unter hohem Druck und ist auch deutlich billiger. Setzt man einen Reformer ein, um aus Methanol Wasserstoff zu gewinnen, bedeutet das einen höheren technischen Aufwand, höheren Platzverbrauch, höheres Gewicht und geringeren Wirkungsgrad, was die BSZ weniger portabel und gleichzeitig teurer machen würde. Daher wird intensiv an der Entwicklung einer BSZ geforscht, die Methanol direkt oxidiert. An den Elektroden reagieren Sauerstoff und Methanol in folgenden Teilreaktionen zu Wasser und Kohlendioxid ab.



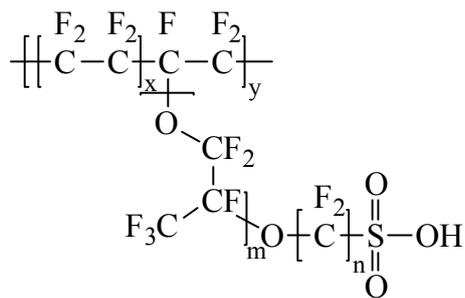
Derzeit gilt es aber noch drei Hauptprobleme zu lösen. Die Anodenreaktion ist speziell bei niederen Temperaturen langsam, was die Entwicklung besserer Katalysatoren und Membranen für den Betrieb bei höheren Temperaturen erfordert. Auch die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode ist langsam, wengleich nicht so schlecht wie bei wässrigen Mineralsäuren. Beides führt dazu, dass PEMFC deutlich geringere Energiedichten erreichen, als mit Wasserstoff betriebene BSZ. Das dritte Problem liegt in der Durchlässigkeit für Methanol von den derzeit üblichen perfluorsulfon basierenden Polymer Elektrolyt Membranen (PEM). Die Diffusion von Methanol durch die Membran führt dazu, dass

Methanol in den Abgasstrom verlorengeht und von dort eventuell abgetrennt werden muss. Weiters führt der Durchtritt dazu, dass Methanol zum Teil an der Kathode ohne Energiegewinn verbrannt wird und dabei gleichzeitig das Potential noch weiter senkt und dadurch auch die Energiedichte deutlich sinkt.

## 2 Membranen für PEMFC und DMFC<sup>17,18</sup>

### 2.1 Perfluorsulfonsäure Ionomer Membranen (PFSI)

Neben dem „Handbook of Fuel Cells“<sup>5</sup> geben auch Zhang und Shen<sup>17</sup> einen guten Überblick über PEMs. Die am weitesten verbreiteten PEM sind die auf dem in den späten 1960er Jahren von DuPont entwickelten Nafion® basierenden Membranen (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Nafion®,  $x = 5-13$ ,  $y \approx 1000$ ,  $m = 0-3$ ,  $n = 2-6$ <sup>19</sup>

Heutzutage werden von mehreren Firmen unter verschiedenen Produktnamen dem Nafion® sehr ähnliche Membranen vertrieben. Sie zeichnen sich durch hohe chemische und elektrochemische Stabilität und gleichzeitig hoher Protonenleitfähigkeit aus. Es handelt sich dabei um perfluorierte Polymere mit hydrophoben PTFE-Rückgrat und hydrophilen Polyether Seitenketten mit Sulfonsäuren als Endgruppen.

## EINLEITUNG

**Tabelle 2:** Typische funktionale Comonomere für hydrophile Seitenketten

Nafion®, Flemion®	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$
Aciplex®	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$
Dow	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

Das PTFE Rückgrat sorgt für die nötige chemische und mechanische Stabilität, und die Sulfonsäure terminierten Seitenketten für die hohe Protonenleitfähigkeit, wenn die Membran ausreichend hydratisiert ist. Wasser spielt eine wichtige Rolle bei dieser Art von PEMs, da es die Struktur, die Größe und die Verbindung der ionischen Pfade beeinflusst. Mit zunehmendem Wassergehalt kommt es zu Phasenseparation in hydrophobe Regionen und wassergefüllte hydrophile Domänen. Diese wassergefüllten Domänen sind durch kurze und enge Kanäle verbunden. Somit wird ein zufälliges Netzwerk aus wassergefüllten Clustern ausgebildet, das eine schwammartige hydrophobe Matrix aus perfluorierten Kohlenwasserstoffen durchzieht.

Die Gesamtanzahl an Wassermolekülen pro Sulfonsäure Gruppe (bezeichnet mit  $\lambda$ ) wird oft zur Beschreibung des Ausmaßes der Hydratation verwendet. Von trocken ( $\lambda = 0$ ) bis zu vollständig hydratisiert durchläuft eine PEM mehrere Stufen. Zhang und Shen fassen die Stufen wie folgt zusammen. Bei  $\lambda < 2$  bilden sich nur isolierte kleine Wasser Cluster aus, Nafion verhält sich wie ein Isolator. Bei  $\lambda \approx 2$  liegt die Schwelle, bei der eine Verknüpfung der einzelnen Wassercluster beginnt und damit auch Protonenleitfähigkeit einsetzt. Allerdings sind die Wassermoleküle stark an die Sulfonsäuren an der Oberfläche der Kanäle gebunden. Dadurch sind die Protonen in ihrer Mobilität eingeschränkt und die Protonenleitfähigkeit gering. Während  $\lambda$  von 2 auf 5 steigt werden die Wassercluster und Kanäle größer. Die meisten Wassermoleküle sind weiterhin an die Oberfläche gebunden, es gibt jedoch auch eine steigende Anzahl an freien Molekülen. Es sind jedoch noch zu wenige, dass der Protonentransport durch den Grotthuß Mechanismus erfolgt. Stattdessen handelt es sich vorwiegend um einen Vehikel Mechanismus. Während  $\lambda$  von 5 auf 7 steigt, ändert sich die Morphologie

## EINLEITUNG

---

und Struktur. Wassercluster und Kanäle vergrößern sich weiter und es bilden sich immer mehr Querverbindungen aus, die zu einem durchgehenden Protonen leitenden Netzwerk führen. Das und die Zunahme an freien Wassermolekülen, die für den Grotthuß Mechanismus förderlich ist, lässt die Protonenleitfähigkeit steigen. Für ein  $\lambda$  über 7 bis zur Sättigung steigen die Abstände zwischen den Sulfonsäuregruppen weiter an. Es bildet sich ein eng vermaschtes Netzwerk aus Wasserkanälen aus und die Menge an freiem Wasser steigt deutlich. Die Protonenleitfähigkeit steigt weiter an bis sie den Wert von Wasser erreicht. Protonenleitung erfolgt hauptsächlich nach dem Grotthuß Mechanismus.

Da freies Wasser in den PFSI Membranen eine wichtige Rolle spielt, ist ein Einsatz nur zwischen 0 und 100 °C möglich, aber auch, weil bei erhöhten Temperaturen die mechanische und chemische Stabilität leidet. Darüber hinaus sind PFSI Membranen schlecht geeignet für DMFCs, da sie eine hohe Methanol Permeabilität aufweisen. Ein großer Nachteil sind die aufgrund der aufwendigen Herstellung hohen Kosten. Obwohl viel investiert wurde, um die Nachteile zu überwinden, gibt es keine neuartigen PFSI, sondern nur Modifikationen bereits existierender Membranen. Eine Strategie ist die Modifikation der Oberfläche der Membran, z.B. durch Behandlung mit einem Argon Plasma in einer Perfluoroheptan-Atmosphäre, zur Reduzierung der Methanol-Permeabilität.<sup>20,21</sup> Eine weitere Möglichkeit ist die Struktur der Membran, z.B. durch Anlegen eines Feldes während der Herstellung, zu verbessern.<sup>22</sup> Diese Strategien führen zwar zu einer Verbesserung der Eigenschaften, machen aber die Membranen gleichzeitig noch teurer. Die Verwendung einer sub- $\mu\text{m}$  porösen PTFE-Membran zur Verstärkung, deren Poren mit PFSI gefüllt sind, kann die Kosten deutlich reduzieren und die mechanischen Eigenschaften verbessern. Durch die höhere Festigkeit kann die Membran dünner sein, was zu einer höheren Protonenleitfähigkeit führt. Weitere Vorteile sind höhere Dimensionsstabilität, chemische Stabilität und geringere Methanolpermeabilität. Es ist ebenfalls möglich, dass Partikel in die PFSI Membran integriert werden. Das kann auf zwei

Arten geschehen. Einerseits kann eine fertige Membran mit organischen oder anorganischen Materialien oder Precursoren, welche danach in der Membran reagieren, imprägniert werden. Andererseits können die Partikel der Lösung zum Gießen der Membran hinzugefügt werden. Im ersten Fall bleibt die Struktur der Membran erhalten, im zweiten Fall können die Partikel Einfluss auf die Ausbildung der Struktur während des Gießens nehmen. Bei den Füllstoffen unterscheidet man zwischen inerten hygroskopischen, protonenleitenden und bifunktionellen, die sowohl hygroskopisch als auch protonenleitend sind. Zu den inerten Füllstoffen zählen vor allem  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ . Beide können sowohl als Partikel beim Gießprozess hinzugefügt werden, als auch durch Sol-Gel Verfahren in situ erzeugt werden. Der meist untersuchte protonenleitende Füllstoff ist  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  da er als Brönsted Säure Protonen zur Erhöhung der Leitfähigkeit beisteuern kann. Die verbreitetsten bifunktionellen Füllstoffe sind funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs), Montmorillonit, Zeolithe und Silizium. Bifunktionelle Füllstoffe werden oberflächlich mit Sulfonsäuren funktionalisiert um die Leitfähigkeit und Wasseraufnahme zu erhöhen und gleichzeitig Methanol-Permeabilität zu reduzieren, indem Methanol zu einem Zick-Zack-Kurs zwischen den Partikeln gezwungen wird.

### **2.2 Teilfluorierte Sulfonsäure Ionomer Membranen**

Bei den teilfluorierten Membranen kann man zwei Herstellungswege unterscheiden: Blending und Grafting. Der einfachere Weg ist das Blending von fluorierten Polymeren, meist Polyvinylidenfluorid (PVDF) und dessen Copolymere, mit protonenleitenden Substanzen. Als Protonenleiter werden unter anderem Schwefelsäure, Phosphorsäure, ionische Flüssigkeiten, Zeolithe, Polyoxometallate, Sulfonsäure modifiziertes Silizium und sulfonierte Polymere. Die Herstellung grafted teilfluorierter PEMs funktioniert üblicherweise in drei Schritten. Im ersten Schritt wird die Membran mit ionisierender Strahlung bestrahlt um Radikale zu generieren. Diese Radikale werden im zweiten Schritt als Starter für die radikalische Polymerisation von z.B. Styrol genutzt um

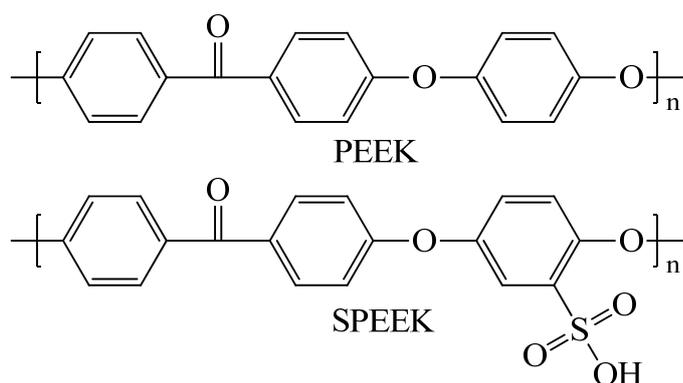
Pfropfcopolymere zu erhalten. Im dritten Schritt werden die gepfropften Copolymere sulfoniert um eine Protonenleitfähigkeit zu erreichen. Dieser Weg ist zwar aufwendiger, hat jedoch den Vorteil, dass kommerziell erhältliche Polymerfilme eingesetzt werden können, dass etablierte Prozesse angewandt werden und dass es etliche Parameter, wie Art des Monomers, Temperatur, Strahlungsart und Dosis, gibt, die zur Optimierung des Ergebnisses angepasst werden können. Da PTFE durch die ionisierende Strahlung zerstört wird, wird versucht, PTFE-Membranen durch UV-Photopolymerisation zu graften. So erhaltene PTFE-g-PSSA-Membranen haben mit einem Pfropfgrad unter 10% Leitfähigkeit die der von Nafion® entspricht.<sup>23</sup>

### **2.3 Nicht-fluorierte (Sulfon-)Säure Ionomer Membranen**

Neben den (teil-)fluorierten PEMs gibt es noch eine Reihe nicht-fluorierter PEMs. Dazu zählen Membranen aus Polyarylether (PAE), Polyimide (PI), Poly(ether imide), Polystyrol und dessen Derivate.

#### **2.3.1 Polyarylether basierende Membranen**

PAE Membranen sind vielversprechende PEMs wegen ihrer Verfügbarkeit und Verarbeitbarkeit, ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität, ihrer guten mechanischen Eigenschaften und dem niedrigen Preis. Die am meisten untersuchten PAE Membranen sind aus sulfoniertem Polyetheretherketon (SPEEK), weil Polyetheretherketon (PEEK) kommerziell erhältlich und günstig ist (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Struktur von PEEK und SPEEK

Obwohl SPEEK sehr verbreitet ist, hat es einige Nachteile wie Abbau durch Hydroxyradikale, starkes Quellen und hohe Methanol-Permeabilität bei hohen Sulfonierungsgraden. Daher wird intensiv an der Modifizierung von SPEEK geforscht und es haben sich vier Klassen der Modifizierung herauskristallisiert. Das sind vernetzte PAEs, PAEs mit Seitenketten, PAEs mit weiteren Heteroatomen wie F, N, S oder P in der Hauptkette und multiblock Copolymere von PAE.

Eine trotz ihrer guten Ergebnisse wenig beachtete Möglichkeit zur *Vernetzung* ist das Verwenden von Säure-Base-Copolymeren. Durch die starken Wechselwirkungen wird das Quellen der Membran stark unterdrückt und manche der Membranen können sogar bei über 100 °C eingesetzt werden. Der geringe Einsatz ist darauf zurückzuführen, dass die notwendigen Monomere äußerst unreaktiv sind. Eine wesentlich öfters angewandte Möglichkeit zur Vernetzung ist das Verwenden von aromatischen Monomeren mit vernetzbaren Gruppen wie zum Beispiel ungesättigte Propenyl- oder Allyl-Gruppen. Die Vernetzung allyl-terminierter Makromere kann durch Beimischen von aromatischen Bisaziden mit anschließender thermischer Härtung erfolgen. So hergestellte Membranen sind hydrolytisch und oxidativ stabil, zeigen eine deutlich höhere Protonenleitfähigkeit und geringere Methanol-Permeabilität als Nafion® bei Raumtemperatur.<sup>24</sup> Eine weitere interessante Möglichkeit ist die Verwendung von PAEs die Benzophenon Einheiten und auch Methylgruppen enthalten. Durch Bestrahlung mit

UV-strahlung wird Benzophenon angeregt und abstrahiert einen Wasserstoff einer Methylgruppe. Daraufhin kombinieren die Radikale vom Benzophenon und der Methylgruppe und bilden eine Vernetzungsstelle aus. Experimente zeigten, dass so die Methanol-Permeabilität bei Multiblock Copolymeren gesenkt wurde ohne die Protonenleitfähigkeit zu verringern.<sup>25</sup>

Polymere mit den *Sulfonsäuren auf Seitenketten* sind normalerweise stabiler gegen Hydrolyse, als solche, bei denen die Sulfonsäure direkt an die Hauptkette gebunden ist. Sitzen die Sulfonsäuren bei kammartigen Copolymeren auf den langen Seitenketten, umgeht das die Nachteile durch die Hauptkettensteifigkeit und führt aufgrund der erhöhten Mobilität der Sulfonsäuren zu einer Phasenseparation in hydrophile und hydrophobe Bereiche und damit zu höherer Protonenleitfähigkeit. Die kammartige Struktur kann durch Pfropfen, durch direkte Copolymerisation oder durch einen Postsulfonierungsprozess, um die Sulfonsäuren in die Seitenketten einzuführen, erreicht werden. Die Phasenseparation kann durch lokal hohe Sulfonsäurekonzentrationen verbessert werden. Beispiel dafür sind kammartige Copolymere mit sulfonierten Pentaphenylphenyl-Gruppen an den Enden. Hohe lokale Sulfonsäurekonzentrationen führen zu größeren hydrophilen Clustern und Kanälen. Erhöht man die lokale Konzentration jedoch zu weit, führen die größeren Cluster und Kanäle zu einer höheren Methanol-Permeabilität. Generell zeigen aromatische Seitenketten bessere Stabilität als aliphatische.<sup>26</sup>

Aromatische PAEs mit *Heteroatomen in der Hauptkette* zeigen meist verbesserte Eigenschaften wie geringeres Quellen oder höhere thermooxidative und hydrolytische Stabilität. Fluoratome verbessern das Quellverhalten und führen zu besserer Phasenseparation aufgrund der erhöhten Hydrophobie. Sulfonierte Poly(fluorenylether)-Perfluorocyclobutan (SPFE-PFCB) (Abbildung 5) zum Beispiel, erreicht mit 25% einen ähnlichen Wassergehalt wie Nafion® 115, zeigt aber zwischen 25 und 80 °C eine höhere Protonenleitfähigkeit.<sup>27</sup> Die höhere

## EINLEITUNG

Leitfähigkeit ist auf die hohe Hydrophobie der PFCB-Gruppen und die Sperrigkeit der Fluoren-Gruppen in der Hauptkette zurückzuführen.

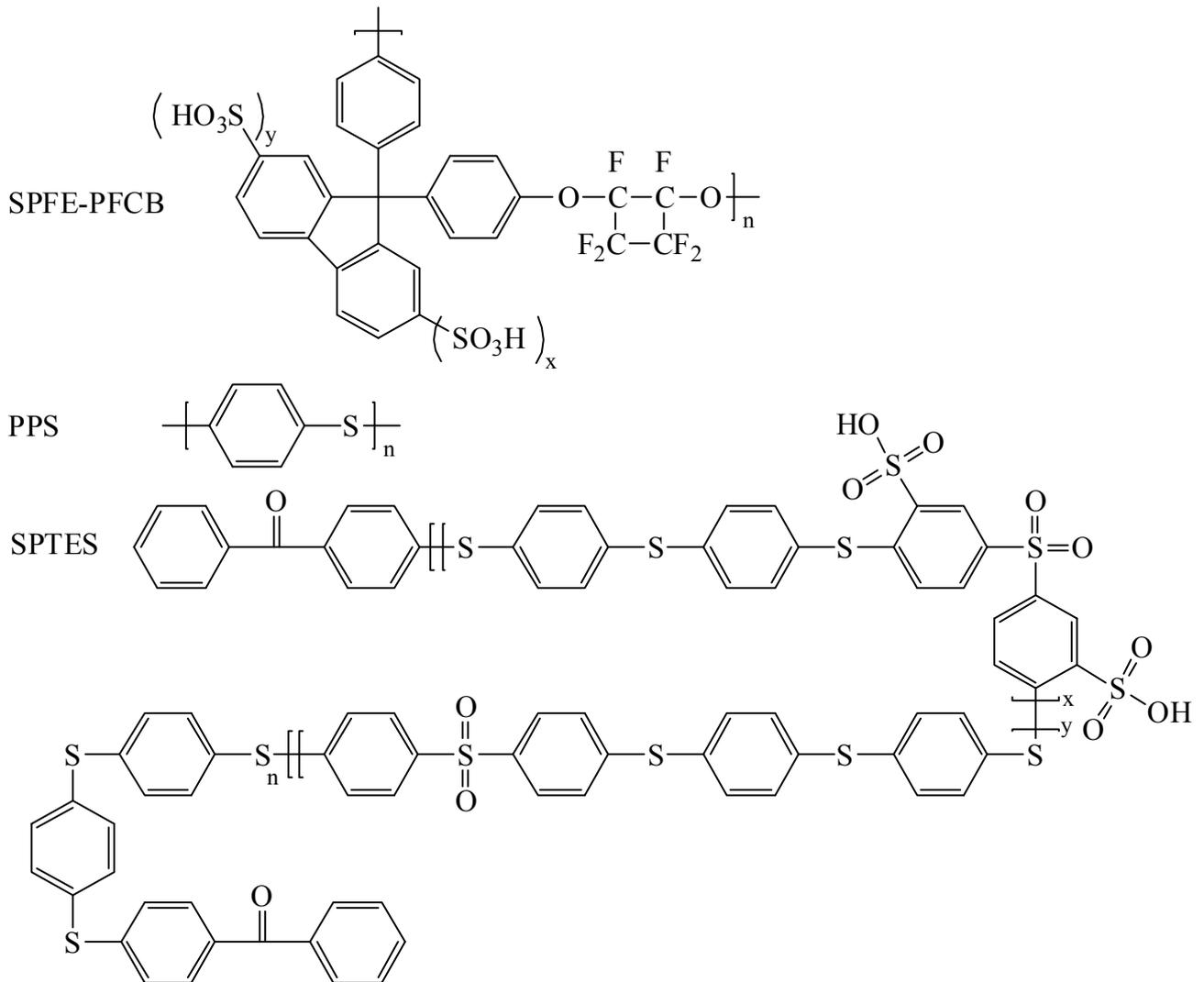


Abbildung 5: Struktur von SPFE-PFCB, PPS und SPTES

Das gängigste PAE Polymer mit Schwefel in der Hauptkette ist Polyphenylsulfid (PPS, Abbildung 5), ein mechanisch und chemisch sehr resistenter und nahezu unlöslicher Hochleistungskunststoff. Sulfoniertes PPS zeigt zwar Protonenleitfähigkeit, ist jedoch wasserlöslich und äußerst spröde und wird daher nicht als PEM eingesetzt. Membranen aus sulfoniertem Polyarylethersulfon (SPTES) zeichnen sich durch hohe Temperatur- und

Oxidationsstabilität sowie guten mechanischen Eigenschaften, hoher Wasseraufnahme und ausreichender Protonenleitfähigkeit aus. Es ist allerdings schwierig SPTES Polymere mit ausreichend hohem Molekulargewicht zu synthetisieren, da die Schwefel enthaltenden Monomere eine sehr geringe Reaktivität aufweisen. Um daher die Dimensionsstabilität solcher Membranen zu erhöhen, ist es notwendig, diese durch ionische Wechselwirkungen oder kovalente Bindungen zu vernetzen. Dazu wird die SPTES Membran mit Polyphosphorsäure versetzt und erhitzt, was zu einer Vernetzung zwischen einer Sulfonsäure und einem Aromaten unter Wasserabspaltung führt. Derart vernetzte Membranen haben bessere mechanische Eigenschaften, geringere Wasseraufnahme und geringere Methanol-Permeabilität als entsprechend unvernetzte. Die maximal erreichbare Energiedichte einer solchen PEMFC liegt bei vernetzten Membranen leicht niedriger als bei unvernetzten Membranen. Allerdings ist die Lebensdauer der vernetzten Membranen signifikant höher.<sup>28</sup>

### **3 Herstellungsverfahren von Membranen<sup>29,30</sup>**

Um gute PEMs herzustellen, bedarf es nicht nur geeigneter Materialien, sondern auch eine passende Technik zur Membranherstellung. Dabei kann man Membranen nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Eine Möglichkeit ist die Einteilung nach der Art des Aufbaus der Membran. Man kann zwischen symmetrischen und asymmetrischen Membranen unterscheiden. Symmetrische Membranen, die eine gleichbleibende Struktur über den gesamten Querschnitt aufweisen, kann man weiter in poröse, zylindrisch poröse und nicht dichte Membranen einteilen. Asymmetrische Membranen bestehen üblicher Weise aus einer sehr dünnen aktiven Deckschicht und darunterliegend eine meist poröse Trägerschicht, wobei der Übergang von einer Schicht zur anderen fließend sein kann, indem z.B. die Porengröße kontinuierlich zunimmt (Abbildung 6).

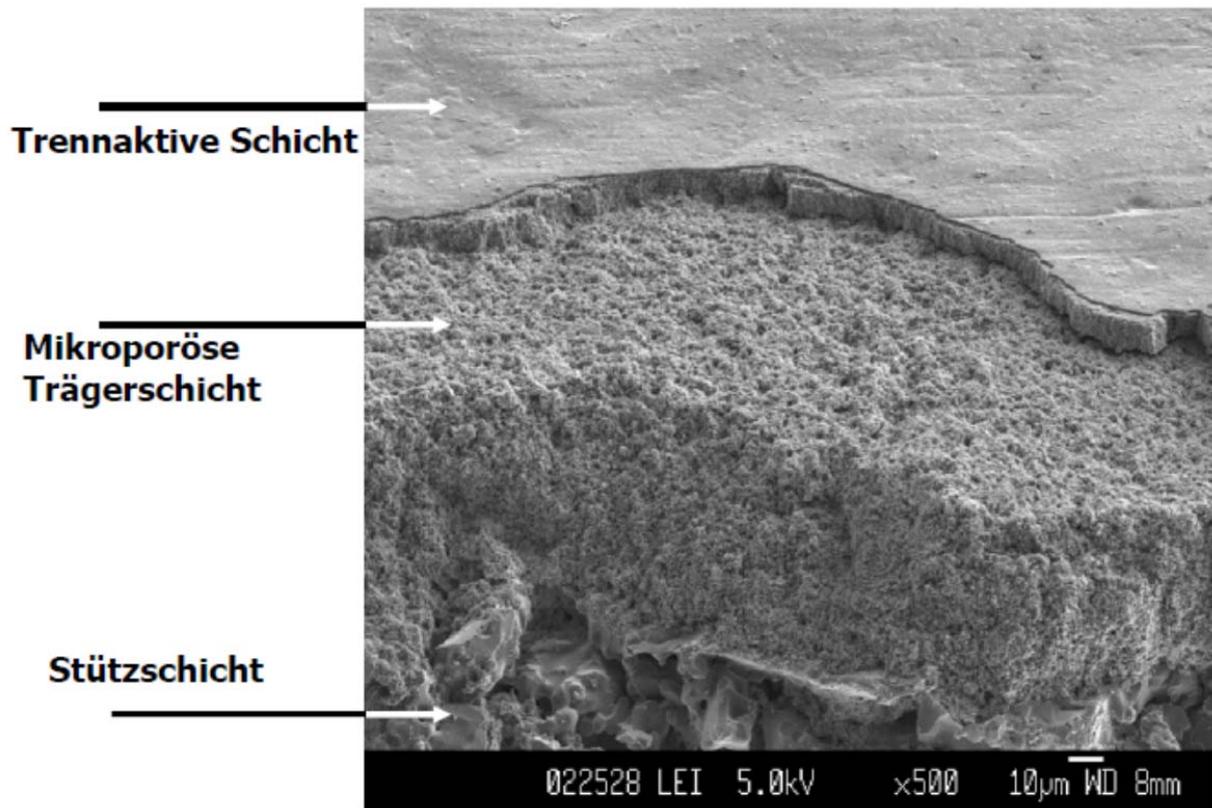


Abbildung 6: Beispiel einer asymmetrischen Membran<sup>30</sup>

Zur Herstellung von Membranen haben sich vor allem folgende Verfahren durchgesetzt:

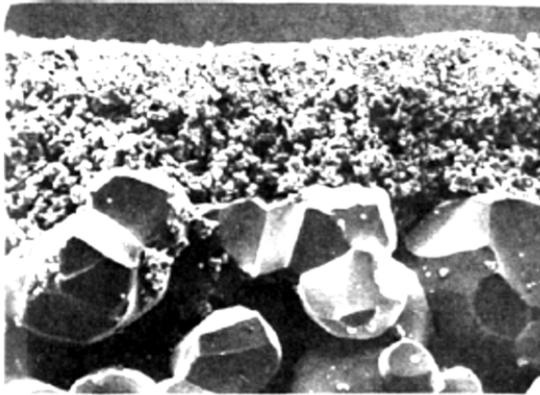
- Sinterung
- Reckung
- Kernspurtechnik
- Phaseninversion
  - durch Lösungsmittelverdampfung
  - durch thermische Fällung
  - durch Tauchfällung

Beim *Sintern* wird ein Pulver mit einer bestimmten Korngröße gepresst und erhitzt. Noch unterhalb des Schmelzpunktes beginnen die Körner an oberflächlich zu verschmelzen und bilden so die Membran aus. Die Zwischenräume zwischen den Pulverkörner ergeben die Poren der Membran. Bei Polymermembranen ist

## EINLEITUNG

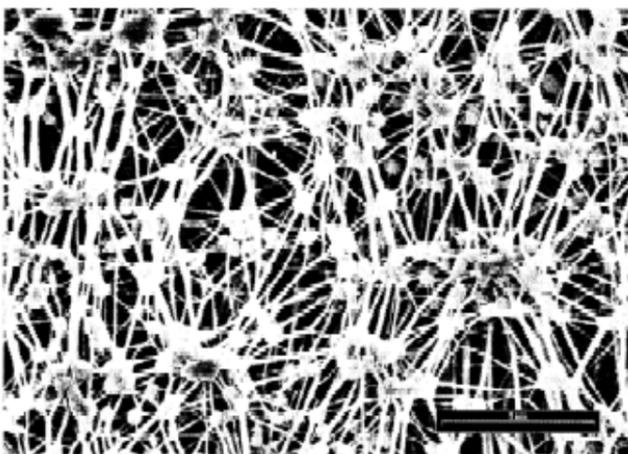
---

die Porosität auf 10-20% begrenzt. Bei der Verwendung von Metallpulvern hingegen kann die Porosität bis zu 80% betragen (Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Querschnitt durch eine Ceraver® Membran<sup>30</sup>

Bei der Herstellungsmethode der *Reckung* wird ein thermoplastisches teilkristallines Polymer, z.B. PP oder PTFE, in einen dünnen Film extrudiert, sodass die kristallinen Bereiche parallel zur Extrusionsrichtung ausgerichtet sind. Anschließend wird der Film normal zur Extrusionsrichtung uniaxial oder biaxial gereckt. Dadurch kommt es zu feinen länglichen Rissen im Film, die anschließend die Porosität der Membran ausmachen (Abbildung 8). Dabei kann die Porosität bis zu 90% betragen.

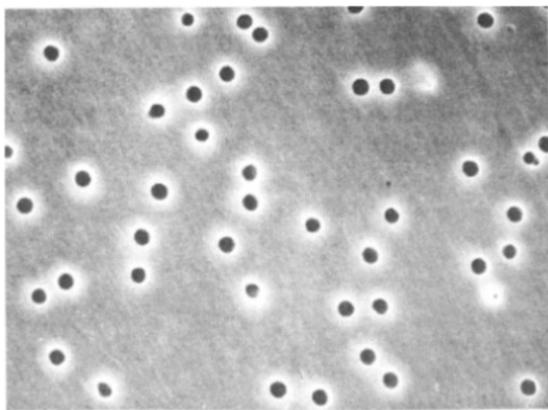


**Abbildung 8:** Biaxial gerecktes PTFE (Goretex®)

## EINLEITUNG

---

Beim *Kernspurverfahren* wird ein Polymerfilm, häufig verwendet wird Polycarbonat, schnell an einer Ionenquelle vorbeigezogen. Die beschleunigten  $\text{Ar}^{6+}$ -Ionen durchdringen den Film und schädigen auf ihrem Weg durch den Film die Polymerketten. In einem anschließenden Ätzbad werden die geschädigten Polymerketten aus dem Film gelöst und zurück bleibt ein Film mit zylindrischen Poren mit einheitlichem Durchmesser (Abbildung 9). Die Porosität bleibt in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit auf etwa 10% beschränkt.



**Abbildung 9:** Oberfläche einer mittels Kernspurverfahrens hergestellten Membran

Industriell am häufigsten eingesetzt wird das *Phaseninversionsverfahren*. Dabei können sowohl flache Membranen als auch Hohlfasermembranen hergestellt werden. Mittels Phaseninversion durch Lösungsmittelverdampfung kann man dichte Membranen erhalten, üblicher aber sind poröse asymmetrische Membranen durch Tauchfällung. Da es mit diesen Verfahren auch möglich ist, Membranen aus interpenetrierenden Strukturen herzustellen und durch variieren der einzelnen Parameter wie Polymerkonzentration oder Lösemittel die Eigenschaften angepasst werden können, wurde dieses Verfahren zur Herstellung von PEMs gewählt.

Beim Phaseninversions Prozeß<sup>31-33</sup> wird in einer homogenen Polymerlösung durch äußere Einflüsse eine Phasentrennung herbeigeführt. Bei der thermisch induzierten Phasenseparation wird ein Lösungsmittel verwendet, das das Polymer in der Hitze löst, bei niedrigen Temperaturen jedoch nicht. Die Phasenseparation

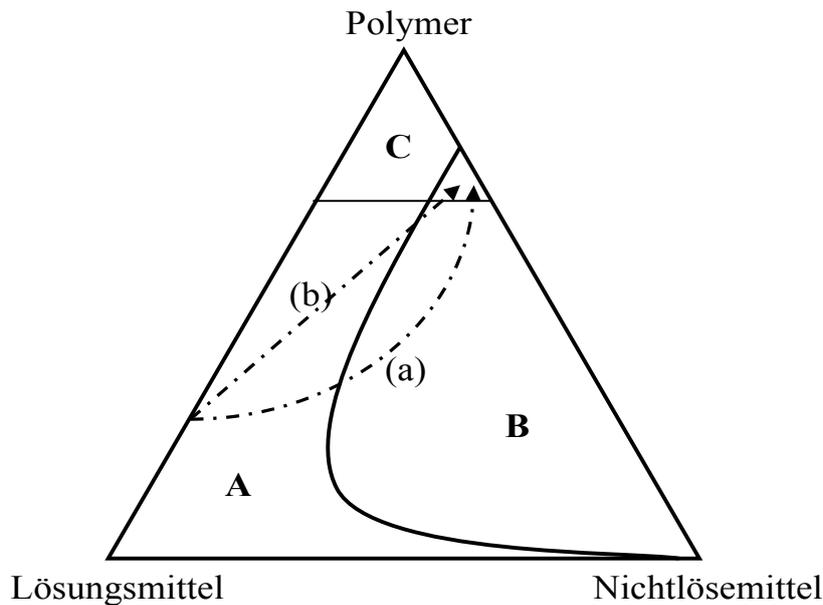
## EINLEITUNG

---

wird durch Abkühlen der heißen Polymerlösung erreicht. Üblich ist dieser Prozess für schwer lösliche Polymere wie z.B. Polypropylen und liefert meist isotrope Membranstrukturen.

Asymmetrische Membranen werden meistens durch eine Variation des von Loeb und Souriajan<sup>34</sup> entwickelten Verfahrens zur isothermen Phaseninversion durch Tauchfällung hergestellt. Dabei wird eine homogene Polymerlösung durch Lösen des Polymers in einem Lösungsmittel hergestellt, auch die Zugabe von Additiven ist möglich. Diese Lösung wird in einem dünnen Film auf einen Träger aufgebracht. Der Träger mit dem Film wird in ein Nichtlösungsmittel getaucht. Das Nichtlösemittel ist bei der isothermen Phaseninversion ein Lösungsmittel, das das Polymer nicht löst, aber gut mischbar mit dem Lösungsmittel ist, welches zum Lösen des Polymers verwendet wurde. Taucht man nun den Film der Polymerlösung in das Nichtlösungsmittel, werden Lösungsmittel und Nichtlösemittel ausgetauscht und das Polymer wird fest. Während diesem Vorgang kommt es zu einer Phasenseparation im Polymer in polymerreiche und polymerarme Phasen.<sup>35,36</sup> Diese dienen als Vorstufen für die Membranmatrix und Membranporen, welche nach dem vollständigen Solvent-Nonsolvent-Austausch und dem Festwerden der Membran gebildet werden.

Der Lösungsmittelaustausch und das Aushärten der Membran kann in Abhängigkeit der verschiedenen Komponenten über unterschiedliche Wege ablaufen. Strathmann et al.<sup>37</sup> hat in frühen Untersuchungen versucht diese zwei Wege der sofortigen und verzögerten Entmischung mit Hilfe von ternären Phasendiagrammen zu beschreiben. Ein typisches Phasendiagramm ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10:** Phasendiagramm mit homogener (A), inhomogener (B) und Gelregion (C) zur Beschreibung von sofortiger (a) und verzögerter (b) Entmischung kurz nach dem Eintauchen in das Nichtlösemittel

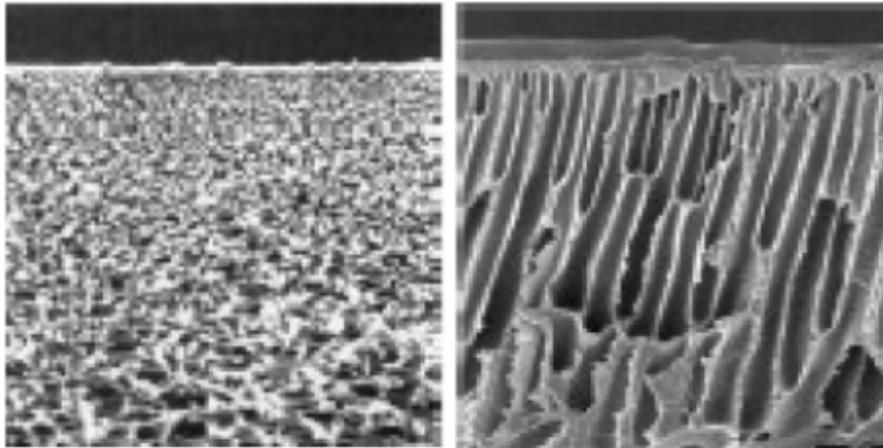
In dem ternären Phasendiagramm stehen die Ecken für die Konzentration an Polymer, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel und jeder Punkt innerhalb des Dreiecks für eine bestimmte Zusammensetzung der Mischung. Das Diagramm ist in drei Bereiche unterteilt. In der homogenen Region mit einem hohen Anteil an Lösungsmittel und nur wenig Nichtlösemittel sind alle Komponenten des Systems mischbar. In der inhomogenen Region sind die Komponenten nicht mehr mischbar und es kommt zur Entmischung und Ausbildung zweier Phasen, einer polymerreichen und einer polymerarmen Phase. In der Gelregion beginnt das Polymer aufgrund der geringen Lösungsmittelmenge zu gelieren.

Mit Hilfe des Phasendiagramms kann man die Änderung der Zusammensetzung eines Polymerfilms kurz nach dem Eintauchen in das Nichtlösungsmittel beschreiben.<sup>38</sup> Folgt man der Linie (a) in Abbildung 10 sieht man, dass direkt nach dem Eintauchen die Zusammensetzung in den instabilen Bereich übertritt und sofort eine Entmischung einsetzt. Das ist optisch daran zu erkennen, dass die Membran sofort nach dem Eintauchen trüb wird. Im Fall der Linie (b) hingegen

## EINLEITUNG

---

bleibt die Zusammensetzung im Einphasen-Bereich und bleibt mischbar. Das bedeutet, es kommt zu keiner Entmischung über einen längeren Zeitraum. Erst nach einer längeren Zeit überschreitet die Mischung die Grenze zum Zweiphasen-Bereich und es kommt zur Entmischung. Man kann daher zwischen zwei unterschiedlichen Entmischungsprozessen unterscheiden: dem der sofortigen und dem der verzögerten Entmischung. Je nachdem ob es zur sofortigen oder zur verzögerten Entmischung kommt, entstehen unterschiedliche Strukturen in der Membran.<sup>38,39</sup> Strathmann et al.<sup>40</sup> konnte beobachten, dass die Entstehung dieser zwei unterschiedlichen Strukturen abhängig von der Geschwindigkeit der Fällung ist. Bei einer langsamen Fällung, was auch der verzögerten Entmischung entspricht, entsteht eine schwammartige Struktur mit einer relativ dichten Deckschicht (Abbildung 11A<sup>33</sup>). Eine schnelle Fällung, was bei einer sofortigen Entmischung eintritt, führt zu hochporösen Struktur mit fingerartigen Makroporen und einer feinporösen dünnen Deckschicht (Abbildung 11B<sup>33</sup>).



**Abbildung 11:** Querschnitt durch eine Membran mit langsamer (A) und schneller (B) Fällung

McKelvey et al.<sup>41</sup> versuchen die Bildung von Makroporen in asymmetrischen Membranen zu erklären. Man muss die Kombination aus Entmischungsprozess und der sich schnell bewegenden Nichtlösungsmittel-Front betrachten. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit des Nichtlösungsmittels in die sich bildende polymerarme Phase die Diffusionsgeschwindigkeit des nach außen

## EINLEITUNG

---

diffundierenden Lösungsmittels übersteigt, wird die Bildung von Makroporen begünstigt. Wasser, das besonders industriell am häufigsten verwendete Nichtlösemittel, kann dabei eine Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen, die ein bis zwei Größenordnungen größer ist, als die von organischen Lösungsmittel wie NMP, da diese deutlich größer sind. Die Haupttriebkraft für das Eindiffundieren des Nichtlösungsmittels ist der lokal erzeugte osmotische Druck. Dieser kann einige  $10^7$  Pa erreichen, zum Beispiel bei Verwendung von Wasser und NMP liegt der osmotische Druck bei über 700 hPa<sup>41</sup>. Strömt Wasser in den polymerarme Nukleus, welcher den Anfang einer polymerarmen Phase darstellt, wird dessen Wand deformiert und er dehnt sich tropfenförmig aus. Hat der Nukleus nur eine dünne Wand, kann diese platzen und es entsteht eine Makropore ohne Wand. Ist die Wand jedoch stabil, zum Beispiel weil die Polymerkonzentration höher war oder Vernetzer in der Polymerlösung vorhanden war, kommt es zu einer geringeren bis gar keiner Deformation und es entsteht eine poröse Struktur ohne Makroporen. Die Bildung von Makroporen kann auch durch die Reduzierung des osmotischen Drucks unterbunden werden. Der osmotische Druck kann reduziert werden, indem der Konzentrationsunterschied von Lösungsmittel/Nichtlösungsmittel innerhalb und außerhalb der Membran verringert wird. Um das zu erreichen, kann man dem Lösungsmittel etwas Nichtlösemittel beimischen, oder umgekehrt dem Fällbad etwas vom Lösungsmittel beimischen.<sup>33</sup>

Photopolymerisation wurde in der Vergangenheit eingesetzt um Membranen aus Polymeren herzustellen und zu modifizieren.<sup>42</sup> Eine der ersten erfolgreichen großtechnischen Anwendungen von Photopolymerisation zur Herstellung mikroporöser Membranen war der Gelman's Sunbeam™ Prozess, welcher auf der Arbeit von G. Tanny<sup>43</sup> aufbaut. Auch der Phaseninversionsprozess durch Tauchfällung wurde zur Produktion von Membranen mit Photopolymerisation kombiniert. Allegrezza und Bellantoni beschreiben in ihrem Patent<sup>44</sup> eine Methode zur Herstellung von porösen Membranen. In einer Lösung aus einem

## **EINLEITUNG**

---

hydrophoben Polymer, hydrophilen Monomer und Vernetzer wird durch Photopolymerisation ein Netzwerk aus einem hydrophilen Polymer erzeugt. Durch die anschließende Härtung mittels Phasenseparation durch Tauchfällung entsteht eine Membran mit einem interpenetrierenden Netzwerk aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Polymer.

# PROBLEMSTELLUNG

Brennstoffzellen finden in den letzten Jahren eine stetig steigende Verbreitung. Das liegt in erster Linie daran, dass sie deutlich umweltfreundlicher operieren, als konventionelle Verbrennungsmotoren. Denn obwohl sie ähnliche Abgase produzieren, ist ihr Wirkungsgrad im Gegensatz zu Verbrennungsmotoren nicht auf den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt. Vereinfacht gesehen, besteht eine Brennstoffzelle aus zwei elektrochemischen Halbzellen und einer speziellen Membran dazwischen. Je nach Brennstoff und Betriebstemperatur gibt es unterschiedliche Arten dieser Membran. Ein weitverbreiteter Typ für den Einsatz bis etwa 150 °C ist die Polymerelektrolytmembran, bei der vor allem Wasserstoff und Methanol als Brennstoff eingesetzt wird.

Kommerziell erhältliche Polymerelektrolytmembranen, wie zum Beispiel Nafion®, bestehen meist aus hochfluorierten Polymeren mit Sulfonsäure-Endgruppen. Dabei sorgt das fluorierte Polymer-Rückgrat für eine hohe chemische und thermische Stabilität und die Sulfonsäure-Gruppen erzielen eine gute Protonen-Leitfähigkeit. Die hohe Leitfähigkeit darauf zurückzuführen, dass es aufgrund der großen Unterschiede in der Hydrophilie zwischen dem fluorierten Rückgrat und den Sulfonsäure-Gruppen zur Phasenseparation kommt. Dadurch bilden sich in der fluorierten Matrix wassergefüllte Kanäle aus, in die die Sulfonsäure-Gruppen hineinragen und in denen eine hohe Protonen-Leitfähigkeit vorherrscht. Diese Membranen haben jedoch zwei große Nachteile: einerseits ihr hoher Preis und andererseits ihre hohe Durchlässigkeit für Methanol, was den Wirkungsgrad bei Direktmethanol-Brennstoffzellen stark senkt. Diese Durchlässigkeit führt auch dazu, dass zu deren Reduzierung dickere Membranen verwendet werden müssen, was jedoch die Protonen-Leitfähigkeit senkt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Polymerelektrolytmembran zu entwickeln, die eine hohe Leitfähigkeit und gleichzeitig eine geringe Methanol-

## PROBLEMSTELLUNG

---

Permeabilität aufweist. Darüber hinaus sollten nach Möglichkeit nur günstige Chemikalien und einfache Reaktionen verwendet werden, um den Preis dieser Membranen gering zu halten.

Drei Ansätze sollten in dieser Arbeit untersucht werden, um eine konkurrenzfähige Membran zu entwickeln. Im ersten Ansatz sollten Formulierungen aus unterschiedlichen photopolymerisierbaren Monomeren untersucht werden und gegebenenfalls optimierte Monomere auf kostengünstigen Synthesewegen hergestellt werden. Ziel war es dabei, eine möglichst hohe Protonen-Leitfähigkeit zu erreichen.

Im zweiten Ansatz sollten die im ersten Ansatz entwickelten Formulierungen bei der Herstellung neuartiger Membranen Einsatz finden. Während die Formulierungen des ersten Teiles für eine hohe Protonen-Leitfähigkeit sorgen sollten, sollte die spezielle Membran für eine geringe Methanol-Permeabilität und gute mechanische Eigenschaften sorgen. Zusammen sollte sich so eine Membran ergeben, die sich durch hohe Protonen-Leitfähigkeit und geringe Methanol-Permeabilität trotz geringer Dicke auszeichnet.

Wie schon beschreiben, bilden sich in Nafion®-artigen Polymerelektrolytmembranen wassergefüllte Kanäle aus, die die Protonenleitung ermöglichen. Diese Kanäle sind jedoch chaotisch angeordnet, was den Weg für ein Proton, welches durch die Membran geleitet werden soll, verlängert. In biologischen Membranen hingegen, sind transmembrane Kanäle normal zur Membran ausgerichtet, sodass der Weg für die durchgeleiteten Stoffe minimiert wird. Im dritten Ansatz sollte daher die Möglichkeit zur Ausrichtung der Kanäle in biomimetischen protonenleitenden Membranen untersucht werden um die Leitfähigkeit weiter zu steigern.

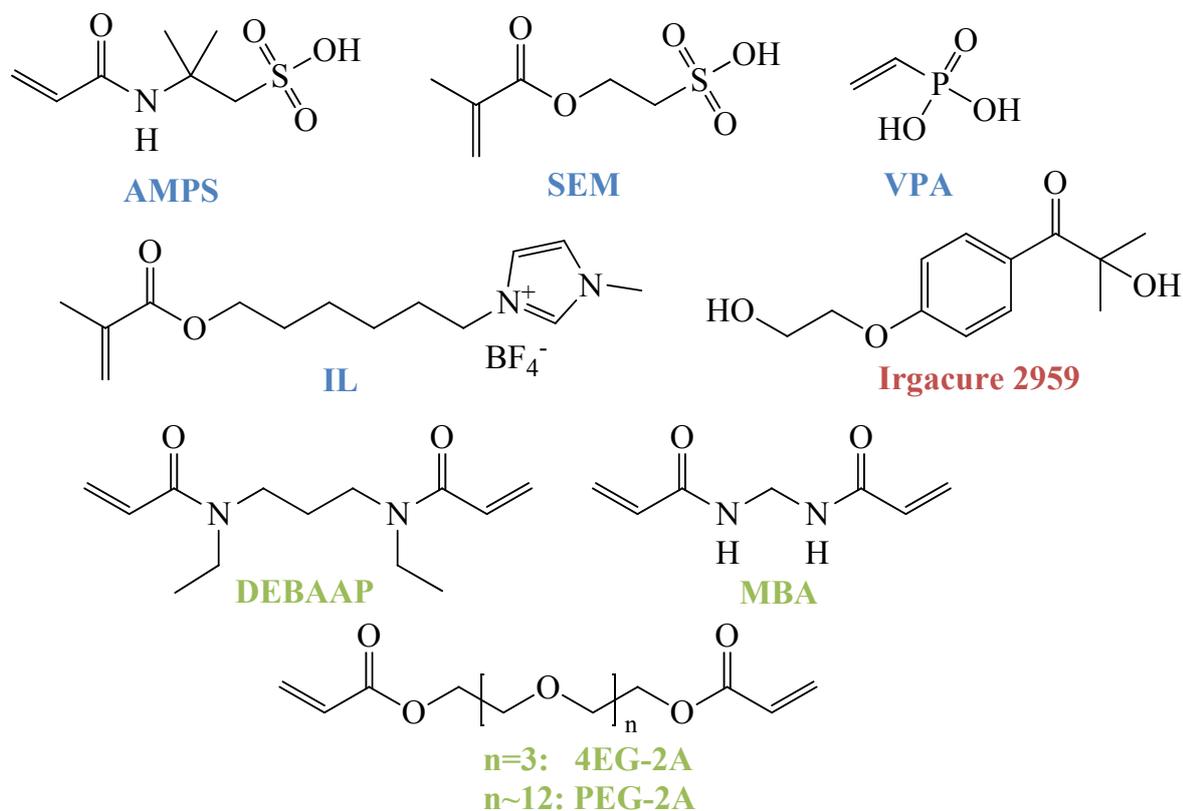
# ALLGEMEINER TEIL

## 1 Membranherstellung

Die Polymer Elektrolyt Membran (PEM) einer Brennstoffzelle (BZ) muss mehrere Aufgaben übernehmen und dafür gewisse Eigenschaften ausweisen. Die Hauptaufgaben sind Protonenleitung und Trennung von Anode und Kathode in zwei Reaktionsräume. Dementsprechend soll eine PEM eine möglichst hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen und gleichzeitig den Durchtritt des Brennstoffes und der Reaktionsprodukte verhindern. Das sollte sie am besten in einem weiten Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich ermöglichen, möglichst günstig in der Herstellung sein und eine hohe chemische, mechanische und thermische Stabilität für eine lange Lebensdauer aufweisen. Da diese Eigenschaften im Allgemeinen nicht einfach vorauszusagen sind, wurden Ionomere gesucht, die günstig sind, eine hohe Protonenleitfähigkeit versprechen, mittels UV-initiiertes radikalischer Polymerisation gut polymerisieren und das Polymer chemisch und thermisch stabil ist. Der Protonentransport in PEMs folgt zwei verschiedenen Mechanismen. Bei dem einfacheren Mechanismus werden die Protonen durch Trägermoleküle, die sich durch die Membran bewegen, transportiert. Dieser Mechanismus wird daher auch Vehikel-Mechanismus genannt und setzt einen Fluss der Trägermoleküle wie z.B. Wasser durch die Membran voraus. Der zweite Mechanismus benötigt keine Trägermoleküle, da die Protonen selbst von Molekül zu Molekül springen. Das setzt voraus, dass es genügend funktionelle Gruppen gibt, die Protonen aufnehmen und abgeben können und der Abstand dazwischen möglichst gering ist. Diesen Mechanismus nennt man Grotthuß-Mechanismus. Um Protonen leicht aufnehmen und abgeben zu können, dürfen diese nur schwach gebunden sein, was für starke Säuren und protonierte Basen gilt. Die funktionelle Gruppe selbst kann dabei an einen Feststoff wie zum Beispiel ein Polymer gebunden sein. Der Grotthuß-Mechanismus führt im Allgemeinen zu

einer besseren Leitfähigkeit, da Protonen weitaus schneller springen, als Transport-Moleküle durch eine Membran wandern können.<sup>45</sup> Einige verschiedene Ansätze für neue PEMs wurden schon untersucht. Einen guten Überblick liefern zum Beispiel Zhang et al.<sup>17</sup> oder Vielstich et al.<sup>5</sup>.

Wie beschrieben führt der Grothuß-Mechanismus im Allgemeinen zu einer höheren Protonenleitfähigkeit als der Vehikel-Mechanismus. Außerdem ist es durch den Verzicht auf Transportmoleküle eher möglich, eine Membran mit geringen Brennstoff-Durchtritt durch die Membran zu entwickeln. Dafür eignen sich besonders starke Säuren wie Carbon-, Phosphon- oder Sulfonsäuren. Daher wurden für eine erste Untersuchung zwei Monomere mit Sulfonsäuregruppen, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS, Abbildung 12) und Sulfoethylmethacrylat (SEM, Abbildung 12), und als Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe Vinylphosphonsäure (VPA, Abbildung 12) ausgewählt. Neben starken Säuren können auch ionische Flüssigkeiten Protonen leiten, daher wurde auch die ionische Flüssigkeit 1-Methyl-3-[6-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)oxy]hexyl]-1H-imidazolium Tetrafluoroborat (IL, Abbildung 12) getestet.



**Abbildung 12:** Für erste Tests verwendete Ionomere (blau), Vernetzer (grün) und Photoinitiator (rot)

Um mechanischen Eigenschaften und Polymerisierbarkeit qualitativ zu untersuchen, wurden in einem ersten Schritt Probekörper aus den Ionomere AMPS und SEM mit den Vernetzern N,N-Diethyl-1,3-bis(acrylamido)-propan (DEBAAP), N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA) und Polyethylenglykoldiacrylat (PEG-2A  $M_n = 700$  g/mol;) (Abbildung 12) mittels Photopolymerisation hergestellt.

## 1.1 Membranen durch Massopolymerisation

### 1.1.1 Sulfoethylmethacrylat

SEM ist ein Ester der Methacrylsäure mit Sulfonsäure-Endgruppe. (Meth-)acrylate werden häufig für die Photopolymerisation eingesetzt, wobei Methacrylate weniger reaktiv sind als Acrylate oder Acrylamide. SEM ist, im Gegensatz zu AMPS, bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit, da es keine Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Das hat den Vorteil, dass kein Lösungsmittel

notwendig ist und es in Masse polymerisierbar ist. Daher wurde es als erstes Monomer näher untersucht. Zapata et al.<sup>46,47</sup> haben SEM als Copolymer für Herstellung und Untersuchung von PEM aus Polymerblends mit fluorierten Polymeren verwendet. Jedoch beschreiben sie nicht die Herstellung oder Eigenschaften ihrer Copolymere von SEM.

SEM wurde von ABCR als eine tiefrote viskose Flüssigkeit bezogen. Laut Herstellerangaben war SEM nicht inhibiert und mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) waren keine Verunreinigungen erkennbar, weshalb SEM ohne weitere Reinigung verwendet wurde. Prüfstäbchen (35×5×2 mm) mit je 5 und 10% DEBAAP bzw. MBA als Vernetzer und 3% Photoinitiator wurden hergestellt. Während der Polymerisation, 60 s bei 90% UV-Intensität, wurde die Probenform mit einem Teflonfilm abgedeckt. Obwohl die Proben nur 2 mm dick waren, polymerisierten sie schlecht. Weder die Proben mit DEBAAP als Vernetzer, noch die Proben mit MBA waren vollständig auspolymerisiert.

Die Proben härteten aber auch nach langer Bestrahlungsdauer nicht aus. Erst nachdem die Initiator-Konzentration auf über 10 Gew.-% und die Bestrahlungszeit auf 600 s erhöht wurde, war eine deutlich bessere Polymerisation zu erkennen und bei einer Initiator-Konzentration von über 25 Gew.-% härtete das Prüfstäbchen komplett aus. Die schlechte Polymerisation kann mehrere Ursachen haben. Ein Grund kann die tiefrote Farbe sein, die UV-Licht absorbiert und das Polymerisieren bis in tieferen Schichten erschwert. Methacrylate sind generell weniger reaktiv als Acrylate. Eine experimentelle Beschreibung der Synthese von Poly-SEM konnte nicht gefunden werden. Sawada et al. beschäftigt sich in mehreren Publikationen mit SEM, beschreibt aber nur die Synthese von Oligomeren<sup>48</sup>, deren Enden mit Fluoroalkyl-Resten versehen sind. Das Monomer kann mit einem nicht genannten Inhibitor stabilisiert sein. Erhöht man die Initiatormenge, kann normalerweise auf eine Entfernung des Inhibitors verzichtet werden. Denn die Aufgabe des Inhibitors ist es, während der Lagerung entstehende Radikale zu binden, allerdings bindet er

auch die für die Polymerisation notwendigen Radikale. Durch die Erhöhung der Initiatormenge wird die Anzahl der gebildeten Radikale erhöht, sodass wiederum eine ausreichend hohe Anzahl für die Polymerisation zur Verfügung steht. Übliche Konzentrationen für Inhibitoren liegen unterhalb von 1000 ppm, das heißt, eine Erhöhung der Initiorkonzentration von 1-2% sollte ausreichend sein. Dennoch wurde versucht, den Inhibitor mittels Säulenchromatographie zu entfernen. Am Ende der Säule wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit einer Ausbeute von 32% ein weißer bis schwach gelber pastöser Feststoff erhalten. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus Monomer und Oligo- oder Polymeren von SEM, wie eine NMR Aufnahme zeigte. Aufgrund der geringen Reaktivität und schlecht durchführbaren Reinigung und des relativ hohen Preises im Vergleich zu AMPS wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

### **1.1.2 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure**

Da AMPS als Comonomer vielseitig eingesetzt wird, ist es in industriellem Maßstab in hoher Reinheit erhältlich und relativ kostengünstig. AMPS verfügt über eine Acrylamid-Einheit als polymerisierbare Gruppe, welche reaktiver als eine Methacrylat-Gruppe ist und gut Copolymere mit vielen anderen Monomeren, insbesondere (Meth-)acrylate und (Meth-)acrylamiden, bildet. Weiters verfügt AMPS über eine endständige Sulfonsäure, welche durch zwei Methyl-Gruppen von der Amid-Gruppe abgeschirmt ist und zur hohen thermischen und chemischen Stabilität beitragen.<sup>49</sup> Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften wurde es schon mehrfach zur Herstellung neuartiger PEMs untersucht.<sup>50-54</sup> Da AMPS intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden kann, ist es ein Feststoff. Daher muss im Gegensatz zu SEM, welches eine Flüssigkeit ist, für die Polymerisation ein Lösungsmittel verwendet werden. Aufgrund der hohen Polarität von AMPS ist es nur in wenigen sehr polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Dimethylformamid löslich. Nicht vernetztes Poly-AMPS (PAMPS) ist gut in Wasser löslich und gibt in Abhängigkeit der Lösungsmittelmenge eine hochviskose Flüssigkeit. Daher musste zusätzlich ein difunktionelles Monomer

## ALLGEMEINER TEIL

als Vernetzer, das Bisacrylamid DEBAAP, verwendet werden, um ein wasserunlösliches Polymer zu erhalten.

Prüfstäbchen (75×15×8 mm) aus AMPS, vernetzt mit 5-25% DEBAAP und 3% Photoinitiator wurden für 60 s je Seite bei 90% UV-Intensität polymerisiert. Alle AMPS Formulierungen polymerisierten trotz ihrer Stärke problemlos durch, auch wenn die Bestrahlungszeit auf 15 s verringert wurde. Alle Stäbe waren gummiartig, wobei mit steigender Vernetzer-Konzentration die Stäbe härter waren und bei Biegebeanspruchung leichter brachen. Nach dem Polymerisieren wurden die mit DEBAAP vernetzten Stäbe getrocknet und die Länge gemessen. Anschließend wurden sie wiederum in Deionat gelegt, wobei sie in kleine Stücke zerfielen. Das lag daran, dass sie stark quollen. Das Quellen war an der Oberfläche durch den direkten Wasserkontakt schneller und damit auch die Ausdehnung. Aufgrund der Spannungen durch die unterschiedlich schnelle Volumenvergrößerung wurde der Stab zerstört. Nachdem sich das Polymer vollständig mit Wasser vollgesogen hatte, wurden die Stücke abfiltriert, gewogen, erneut getrocknet und anschließend im trockenen Zustand gewogen (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Quellversuche von Probestäben

<b>Vernetzer-Konzentration</b>	<b>Länge trocken</b>	<b>Schrumpfung</b>	<b>Masse naß</b>	<b>Masse trocken</b>	<b>Masseverlust</b>
<b>5%</b>	7,0 cm	7%	6,39 g	4,43 g	30,7%
<b>10%</b>	7,1 cm	5%	7,27 g	4,99 g	31,3%
<b>25%</b>	7,4 cm	1%	7,41 g	4,28 g	42,2%

Wie erwartet kann durch die Erhöhung der Vernetzer-Konzentration die Größenänderung der Stäbe verringert werden. Gleichzeitig zeigt sich aber auch, dass mehr Vernetzer zu einer höheren Wasseraufnahme führt, wenn man die Stäbe in Deionat quellen lässt.

Dies sollte mit dem flexibleren Vernetzer PEG-2A verhindert werden. Zwar zerfielen die Stäbe nicht mehr, wenn man sie in Wasser einlegte, dennoch waren

sie teilweise so spröd, dass schon bei leichter mechanischer Belastung brachen. Ein Messen der Leitfähigkeit wäre so nicht möglich gewesen, da die meisten Stäbe zumindest leicht gebogen waren und sie beim geradebiegen zerbrachen.

### 1.2 PP-Supportmembranen

Da es nicht möglich war, die Polymere in Form von Prüfstäben zu untersuchen, mussten sie mittels einer Supportmembran analog der Methode von Zhou et al.<sup>55</sup> stabilisiert werden. Dazu wurde eine Polypropylen-Membran (Größe ca. A4) mit dem Tensid Triton X-100 imprägniert, um sie benetzbar für die wässrige Monomerlösung zu machen. Die so hydrophilierte Membran wurde für die weiteren Versuche in etwa gleich große Teile (3×3 cm) geschnitten. Diese wurden in die jeweiligen Monomerlösungen aus AMPS, Vernetzer und Photoinitiator in Wasser getaucht. Die mit Monomerlösung vollgesogenen Membranen wurden beidseitig mit Papier abgetupft um überflüssige Oberflächenfeuchtigkeit zu entfernen. Die Membranen wurde auf einen Teflonträger gelegt, mit einer Teflonfolie zugedeckt und in einer UV-Kammer für 30 s bei 90% Intensität polymerisiert.

Da AMPS mit DEBAAP in den Teflon-Formen gut polymerisierte und AMPS als Copolymer für PEMs literaturbekannt ist, wurde die Funktion dieser Supportmembranen anhand von vier Polypropylen Membranen, die mit den in Tabelle 4 angegebenen Lösungen gefüllt wurden, überprüft. Statt dem tertiären Bisacrylamid DEBAPP wurde jedoch der ähnliche Vernetzer das sekundäre Bisacrylamid MBA verwendet, da er etwas hydrophiler ist. Als zweiter Vernetzer wurde das noch hydrophilere PEG-2A verwendet. Es wurden jeweils 10 mol% Vernetzer bezogen auf die polymerisierbaren Gruppen von AMPS und 0,5 mol% Photoinitiator (Irgacure 2959) zu einer 0,5 bzw. 1,0 M AMPS-Lösung in Wasser hinzugefügt. Eine zusätzliche Membran wurde gleich behandelt, jedoch bestand die Formulierung nur aus Wasser.

## ALLGEMEINER TEIL

**Tabelle 4:** Formulierungen zum Füllung von Membranen

	PEG-2A	MBA
<b>1,0 M AMPS</b>	Formulierung 1	Formulierung 2
<b>0,5 M AMPS</b>	Formulierung 3	Formulierung 4

Die imprägnierten Membranen mit der Masse  $m_1$  wurden mit den Formulierungen gefüllt und für 30 s bei 90% UV-Intensität bestrahlt. Anschließend wurde sie über Nacht bei 40 °C im Vakuum getrocknet und die Masse  $m_2$  bestimmt (Tabelle 5). Die zwei getrockneten Membranen, in denen die 1 M AMPS-Lösung polymerisiert wurde, waren in getrocknetem Zustand deutlich verformt. Die zwei Membranen, in denen die 0,5 M AMPS-Lösung polymerisiert wurde, waren getrocknet eben, aber leicht geschrumpft. Gab man die Membranen in Wasser, sogen sie sich sofort voll und nahmen wiederum ihre ursprüngliche Form und Größe an. Anschließend wurde Restmonomer und das Tensid in Wasser extrahiert, die Membranen getrocknet und die Masse  $m_3$  bestimmt (Tabelle 5). Aus diesen Werten wurde anhand der Formel 1 der Füllgrad FG bestimmt. Dieser gibt den prozentuellen Anteil der Füllung in Bezug auf die maximal mögliche Füllung für die jeweilige Formulierung und Membran an.

$$FG = \frac{m_3 - m_1 \cdot (1 - \omega_{Triton}) \cdot \rho_{Mem}}{m_1 \cdot (1 - \omega_{Triton}) \cdot \Phi_{Mem} \cdot \rho_{Form} \cdot \omega_{Form}} \quad \text{Formel 1}$$

FG..... Füllgrad [-]

$m_1$ ..... Masse der leeren mit Triton beschichteten Membran [mg]

$m_3$ ..... Masse der gefüllten und extrahierten Membran [mg]

$\omega_{Triton}$ ..... Massenanteil von Triton X-100 in der Membran [-]

$\rho_{Mem}$ ..... Dichte der Membran [g/cm<sup>3</sup>]

$\Phi_{Mem}$ ..... Porosität der Membran [-] PP: 0,83; PES: 0,79

$\rho_{Form}$ ..... Dichte der Formulierung [g/cm<sup>3</sup>] 1,1 g/cm<sup>3</sup>

$\omega_{Form}$ ..... Massenanteil der Monomere in der Formulierung [-]

## ALLGEMEINER TEIL

**Tabelle 5:** Auswaagen der Membranen

	<b>vor Füllung m<sub>1</sub></b>	<b>ohne Tensid (berechnet)</b>	<b>nach Polymerisation m<sub>2</sub> (Füllgrad)</b>	<b>nach Extraktion m<sub>3</sub> (Füllgrad)</b>
<b>leere Membran</b>	19,68 mg	-	18,86 mg	16,89 mg
<b>Form. 1</b>	22,13 mg	19 mg	50,68 mg (102%)	42,88 mg (74%)
<b>Form. 2</b>	20,78 mg	18 mg	42,20 mg (104%)	34,61 mg (69%)
<b>Form. 3</b>	20,10 mg	17 mg	33,47 mg (118%)	26,64 mg (66%)
<b>Form. 4</b>	20,42 mg	18 mg	31,35 mg (115%)	18,36 mg (3%)

Anhand der leeren Membran sieht man, dass das Tensid Triton X-100 schon beim Füllen teilweise aus der Membran gelöst wird, so nimmt die Masse um 4% ab, was in etwa 29% des Tensids entspricht. Der restliche Teil wird erst bei der Extraktion in Wasser entfernt, sodass diese Membran insgesamt um 14% leichter wurde. Um den Gehalt an Triton X-100 zu bestimmen wurden insgesamt 8 imprägnierte Membranen extrahiert und man erhält einen durchschnittlichen Gehalt von 13,7%±1,0%.

Membranen mit den 1 M Formulierungen haben nach der Polymerisation doppelt so viel Masse gewonnen, wie Membranen mit den 0,5 M Formulierungen. Das lag aber daran, dass mehr Monomer in der Lösung war und sich damit auch mehr Polymer bilden konnte. Betrachtet man nämlich den Füllgrad, welcher den Prozentanteil der maximal möglichen Füllung mit Polymer angibt, nach der Polymerisation, sieht man, dass alle Membranen zu mehr als 100% gefüllt sind. Eine Füllung zu über 100% kommt daher, dass sich an der Oberfläche der Membran trotz abtupfen mit Papier immer noch eine geringe Menge der Formulierung befindet. Daher folgt daraus auch, dass eine höhere Konzentration

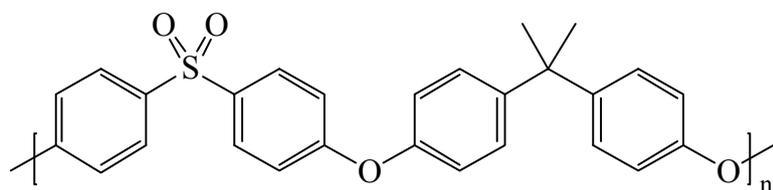
zu mehr Polymer in der Membran führen kann. Das deckt sich auch mit der Tatsache, dass sich die Membranen 1 und 2 beim Trocknen stärker verformten als 3 und 4. Denn entzieht man dem Polymer, das eine Art Hydrogel ist, das Wasser, nimmt dessen Volumen ab und führt so zu der Verformung der Membran. Quellt man es erneut in Wasser, nimmt es Wasser auf und die ursprüngliche Form ein. Ein weiteres Quellen über das ursprüngliche Volumen hinaus, wie es bei den Prüfstäben vorkam, verhindert die Membran.

Durch die Extraktion senkte sich der Füllgrad auf 77% und 72% bei den 1 M Formulierungen und auf 69% und 3% bei den 0,5 M Formulierungen. Die Reduktion des Füllgrads ist auf nicht reagiertes Monomer bzw. nicht vernetztes Polymer zurückzuführen. Eine Ursache für unreaktiertes Monomer in der Membran könnte eine zu kurze Belichtung in der UV-Kammer sein. Um den Einfluss der Belichtungsdauer zu testen, wurden drei Membranen mit einer Lösung aus 1 mol/l AMPS, 10 mol% Vernetzer (PEG-2A) in Bezug auf AMPS und 0,15 mol% Photoinitiator (Irgacure 2959) gefüllt und für 30, 60 und 90 s belichtet. Der Füllgrad nach der Extraktion von unreaktierten Monomer und nicht vernetztem Polymer betrug dabei 65%, 69% und 60%. Da die Werte um den Mittelwert von 65% mit einer Standardabweichung von nur 4% schwanken und mit steigender Bestrahlungsdauer kein Trend zu höheren Massenzunahmen zu erkennen konnte eine zu kurze UV-Bestrahlung ausgeschlossen werden.

### **1.3 Asymmetrische Membranen**

Nachdem eine konventionelle Technik für eine klassische Membranherstellung gefunden wurde, sollte eine weitere Membran entwickelt werden, die sich durch eine geringe Methanol-Permeabilität, eine hohe Protonen-Leitfähigkeit und günstige Produktion auszeichnet. Nachdem klar war, dass vernetztes AMPS alleine über keine ausreichenden mechanischen Eigenschaften verfügt, musste die Membran aus mindestens zwei Komponenten bestehen: vernetztes AMPS für die Leitfähigkeit und eine Komponente, die die mechanischen Eigenschaften

verbessert und für die nötige geringe Methanol-Permeabilität sorgt. Für diese Anwendung zeichnete sich Polysulfon (PSU; Abbildung 13) durch seine Eigenschaften als Hochleistungskunststoff als zweite Komponente aus.



**Abbildung 13:** Struktur von PSU

PSU wird für Membranen z.B. in der Medizin verwendet. PSU ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie NMP löslich, jedoch nicht in (heißem) Wasser. Das macht es möglich, dass PSU und AMPS zusammen verarbeitet werden können. Obwohl es hydrophil ist und Feuchtigkeit aufnimmt, ist es auch in kochendem Wasser dimensionsstabil. PSU zeichnet sich weiterhin durch hohe Festigkeit, Steifheit und Härte in einem weiten Temperaturbereich (-100 °C bis 150–180 °C) aus. Dass die mechanischen Eigenschaften über einen so großen Bereich erhalten bleiben liegt vor allem an der hohen Glasübergangstemperatur von 180 – 190 °C, welche deutlich oberhalb der Betriebstemperatur von PEM-BSZ liegt. Die hohe Glasübergangstemperatur sollte sich auch positiv auf die Methanol-Permeabilität auswirken, da die Permeabilität von Kunststoffen im Allgemeinen über der Glasübergangstemperatur ansteigt. Kreuer hat den Einfluss auf Protonen- und Methanoltransport in Membranen aus Mischungen von amorphen und sulfonierten Polymeren untersucht.<sup>56</sup> Er stellte fest, dass Blends von PSU mit sulfonierten Polymeren das Quellen der Membran unterdrücken und den Transport von Methanol und Wasser durch die Membran verringern. Das liegt unter anderem daran, dass die leitenden Kanäle in derartige Blends geringere Durchmesser aufweisen, als in Nafion®.

Um eine gute Interaktion zwischen PAMPS und PSU und eine geringe Methanol-Permeabilität zu erreichen, wurde das Verfahren zur Herstellung von

Phaseninversionsmembranen durch Tauchfällung abgewandelt. Ziel war es, eine asymmetrische Membran herzustellen, deren dünne Deckschicht den Durchtritt von Methanol unterbindet, aber da diese nur sehr dünn ist, die Protonenleitfähigkeit nicht stark herabsetzt. Das heißt, die Deckschicht sollte nur sehr kleine PAMPS gefüllte Poren haben, in der restlichen Membran sollte die PAMPS-Phase jedoch einen viel größeren Anteil ausmachen. Eine dünne Schicht mit nur kleinen PAMPS gefüllten Poren ist deshalb wichtig, da sulfonsäurehaltige Polymere nicht nur Protonen gut leiten, sondern im Allgemeinen Methanol nur einen geringen Widerstand bieten.

Um ein interpenetrierendes Netzwerk aus Bulkpolymer – PSU – und protonenleitenden Polymer – PAMPS – zu erhalten, wurde die Methode von Allegrezza<sup>44</sup> abgewandelt (Abbildung 14). PSU wurde in NMP bei etwa 60 – 80 °C gelöst, separat dazu, wurde AMPS, ein Vernetzer und Photoinitiator in NMP bei etwa 0 – 5 °C gelöst. Je nach Formulierung wurden entsprechende Mengen beider Lösungen bei 0 – 5 °C gemischt und mit einem Filmziehrahmen mit 127 µm (5 mils) Spalthöhe auf eine Glasplatte aufgetragen. Die Glasplatte mit dem Film wurde kurz in Polyethylenglykol 400 (M = 400 g/mol, PEG400) getaucht und anschließend bei 90% Intensität für 60 s in einer UV-Kammer belichtet um die Monomere zu polymerisieren. Nachdem die Monomere polymerisiert waren, wurde die Membran in Deionat gelegt. Dabei kam es zur Phaseninversion und der PSU-Anteil der Membran härtete durch eine Fällungsreaktion ebenfalls aus. Um nicht reagiertes Monomer und NMP zu extrahieren, wurde die Membran mehrere Tage in Deionat gelagert, wobei das Wasser täglich gewechselt wurde. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die der Glasplatte zugewandte Seite als Unterseite und die andere als Oberseite bezeichnet.

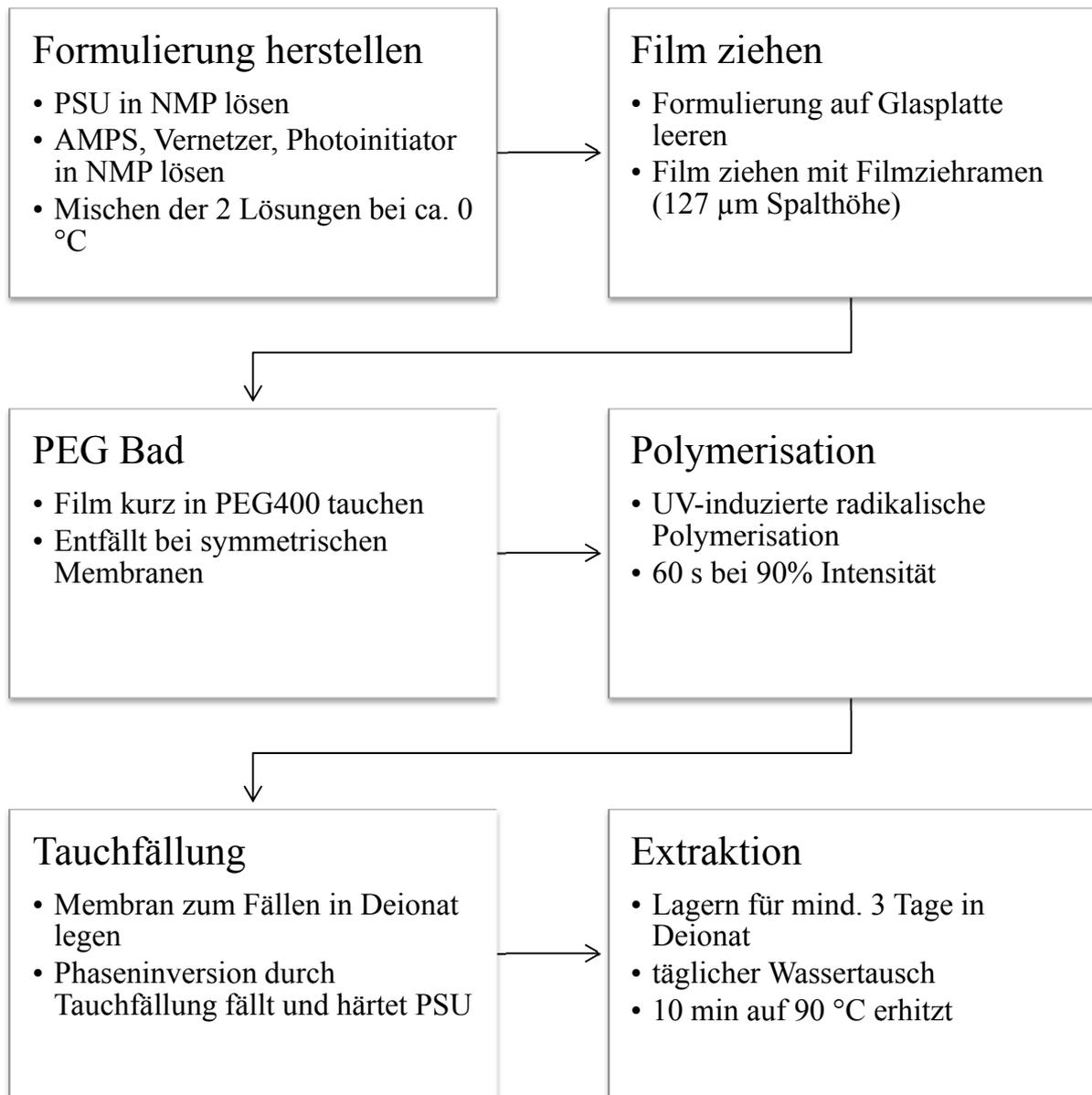
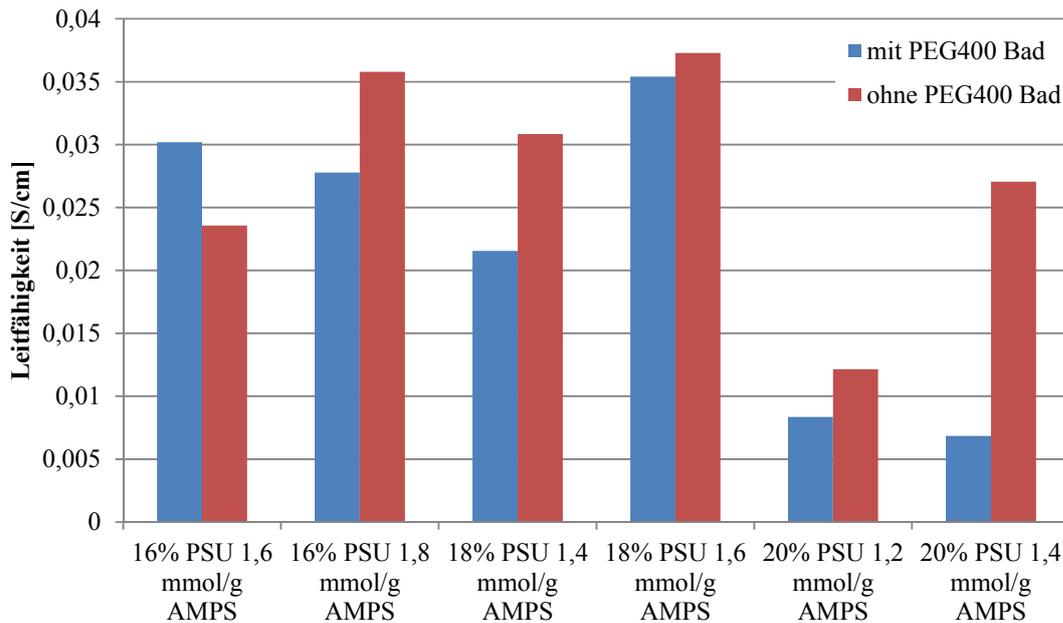


Abbildung 14: Schritte zur Herstellung der PSU-Phaseninversionsmembranen

Mehrere Membranen mit unterschiedlichen Konzentrationen an PSU und AMPS, aber gleichbleibend mit 10 mol% PEG-2A als Vernetzer, wurden hergestellt. Der Konzentrationsbereich von PSU und AMPS wurde so gewählt, dass mechanisch stabile Membranen erhalten wurden, die sowohl in nassen wie auch trockenem Zustand handhabbar waren. In allen Formulierungen waren sämtliche Stoffe komplett löslich und die Membranen blieben nach dem Tauchbad in PEG400 transparent. Mit jeder Formulierung wurden je eine Membran mit PEG400-

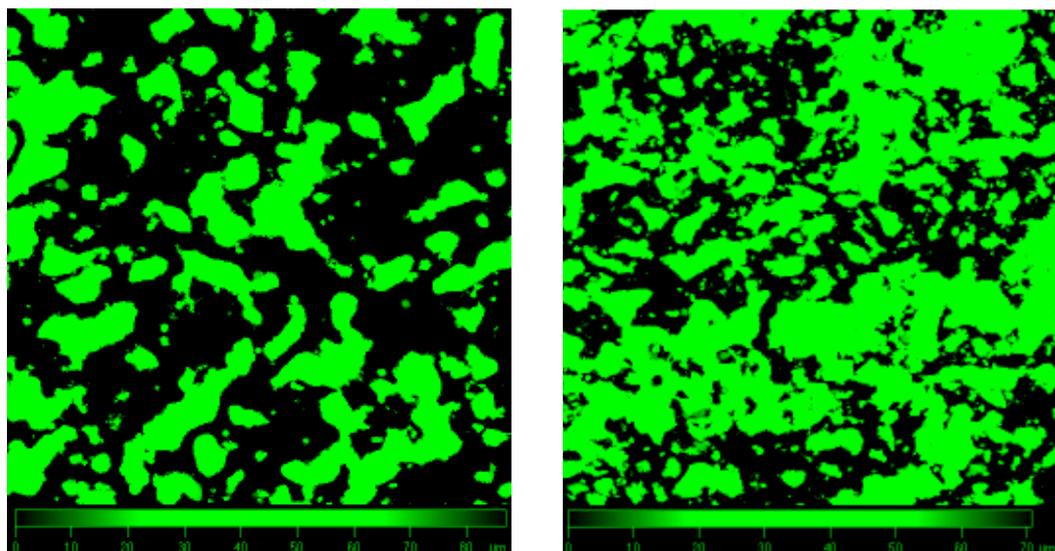
Tauchbad und eine ohne hergestellt und anschließend die Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 15). Die Leitfähigkeit der nassen Membranen wurde in der Ebene der Probe mit einer 4-Punkt Methode bestimmt (siehe „Materialien und Methoden“, Seite 153). Dabei hatte die gemessene Seite keinen Einfluss auf das Ergebnis der Messung.



**Abbildung 15:** Leitfähigkeit unterschiedlicher Formulierungen

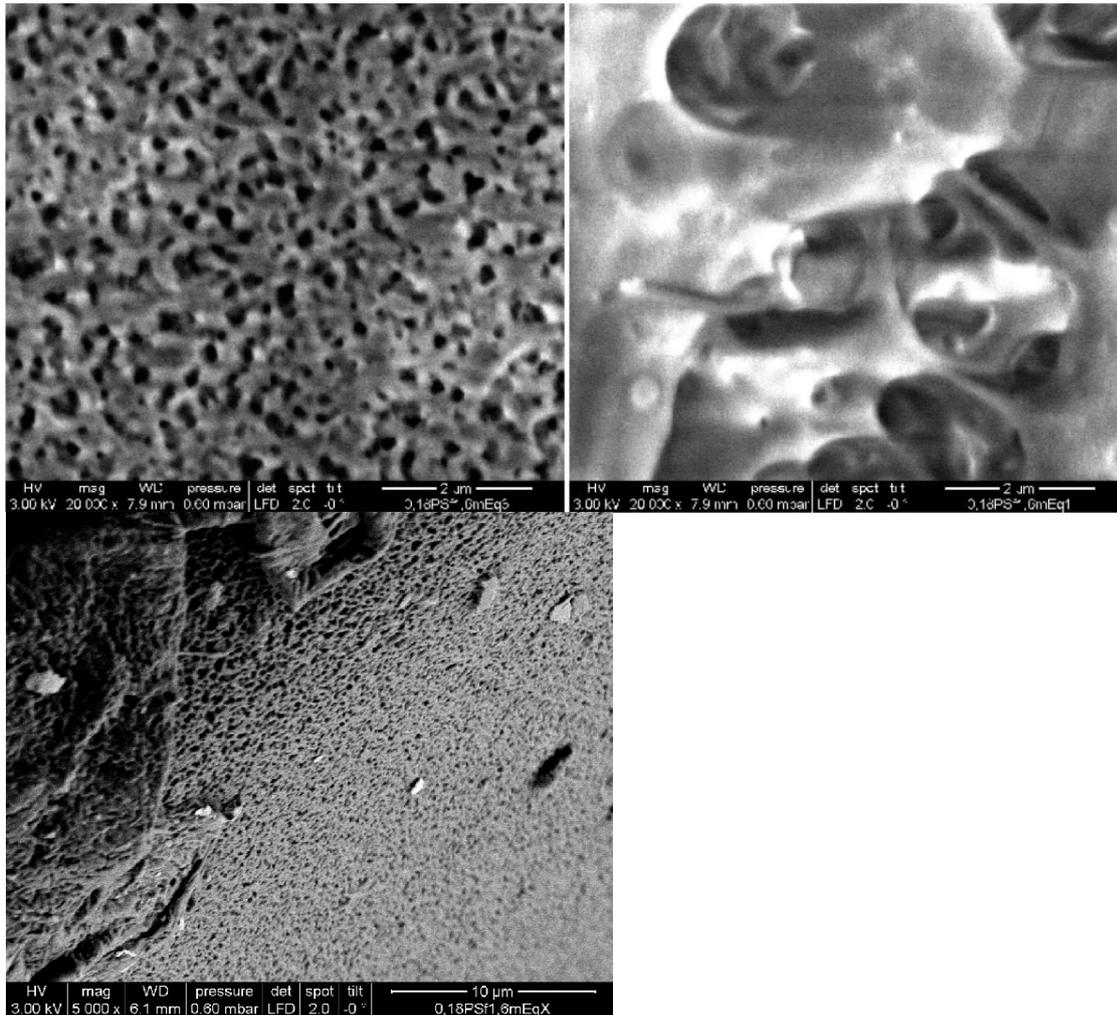
Aus der Grafik ist ersichtlich, dass bei allen außer einer Probe das PEG400-Bad zu einer leichten Reduzierung der Leitfähigkeit führt. Ein Grund dafür kann sein, dass eine Phasenseparation durch verzögerte Entmischung zu asymmetrischen Membranen mit einer ziemlich dichten Deckschicht mit nur kleinen PAMPS gefüllten Poren führt. Diese Annahme wird durch Aufnahmen einer asymmetrischen Membran (18% PSU, 1,6 mmol/g AMPS) mit einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (CLSM, Abbildung 16), einem Environmental Raster Elektronen Mikroskop (ESEM, Abbildung 17) und Atomkraftmikroskop (AFM, Abbildung 18) bestätigt. Eine Erklärung für die besonders hohe Differenz zwischen symmetrischer und asymmetrischer Membran bei der letzten Probe (20% PSU, 1,4 mmol/g AMPS) ist, dass sich eine geschlossenzellige

Porenstruktur gebildet hat und das PAMPS daher nicht zugänglich ist, was bei Membranen, die durch Phasenseparation mit verzögerter Entmischung hergestellt wurden, häufig bei höheren Polymerkonzentrationen auftritt.<sup>57</sup> Durch die geschlossenzellige Struktur nimmt die Anzahl der möglichen Wege durch die Membran ab und somit sinkt auch die Leitfähigkeit.



**Abbildung 16:** CLSM Aufnahmen der asymmetrischen Membran (18% PSU, 1,6 mmol/g AMPS) von oben (links) und unten (rechts)

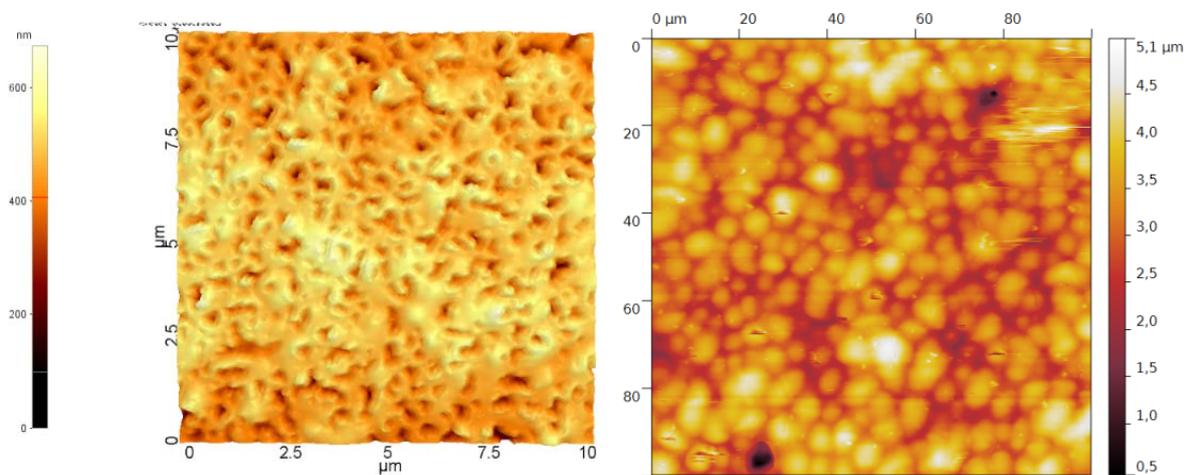
In dieser Darstellung sieht man PAMPS als grüne und PSU als schwarze Flächen. Man kann gut erkennen, dass auf der Oberseite (linkes Bild) die PAMPS gefüllten Poren deutlich weniger Fläche einnehmen, als auf der Unterseite (rechtes Bild), was bestätigt, dass die asymmetrische Membran eine relativ dichte Deckschicht mit engen Poren hat. Die Porengröße kann aus diesen Aufnahmen jedoch nicht ermittelt werden, da die Bildinformationen bei CLSM nicht nur von der Oberfläche selbst kommen, sondern auch aus einer Tiefe von etwa 70 – 90 nm.



**Abbildung 17:** ESEM Aufnahmen einer asymmetrischen Membran von oben (links), unten (rechts) und im Querschnitt (unten)

Bei den meisten elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist es nötig, die Membranen vor der Aufnahme zu trocknen, da die Untersuchung in Ultrahochvakuum stattfindet. Nicht so bei ESEM Aufnahmen, da diese nur mit reduziertem Druck arbeitet. Daher konnte die Membran in feuchtem Zustand untersucht werden. Man kann deutlich erkennen, dass die PAMPS-gefüllten Poren an der Unterseite der Membran (rechtes Bild) deutlich größer sind als die an der Oberseite, die eine durchschnittliche Größe von etwa 200 – 300 nm aufweisen. Im Querschnitt kann man sehen, dass die Porengröße von rechts unten im Bild nach links oben zunimmt, was typisch ist für eine asymmetrische Membran, die durch Phasenseparation durch Tauchfällung hergestellt wurde. Die

bei solchen Membranen häufig auftretenden Makroporen sind jedoch nicht vorhanden, was verschiedene Ursachen haben kann. Zum einen helfen Vernetzer in der Formulierung solche Makroporen zu unterdrücken.<sup>58</sup> Ein weiterer positiver Effekt stellt sich durch die hohe Viskosität der Formulierung ein. Durch die Verwendung eines relativ hochmolekularen Nichtlösungsmittel (PEG400) wird die Diffusion des Nichtlösemittels in die Membran erschwert, was ebenso die Bildung von Makroporen reduziert.



**Abbildung 18:** AFM Aufnahme einer asymmetrischen Membran von oben (links) und unten (rechts)

Auch die AFM Aufnahmen der asymmetrischen Membran bestätigen, dass die Größe und Verteilung der Strukturen an der Oberseite im linken Bild und der Unterseite im rechten Bild unterschiedlich sind. Das wird besonders deutlich, wenn man beachtet, dass das linke Bild 10fach stärker vergrößert ist, als das rechte Bild. Die Unterseite ist gekennzeichnet durch hervorstehende runde Strukturen in der Größenordnung von 5 – 10 μm. Die Oberseite dagegen ist viel ebener und die verschiedenen Bereiche sind in der Größenordnung von nm.

Eine weitere wichtige Eigenschaft einer Membran für DMFCs ist die Methanol-Permeabilität. Daher wurde die Permeabilität von je einer Membran (18% PSU, 1,6 mmol/g AMPS, 10 mol% PEG-2A) mit und ohne PEG400-Bad und einer Vergleichsmembran aus Nafion® 115 gemessen. Dazu wurde die jeweilige

## ALLGEMEINER TEIL

Membran zwischen zwei Halbzellen einer Permeationsmesszelle gespannt und eine Halbzelle mit Deionat (A) und eine mit 50% Methanol (B) gefüllt. In regelmäßigen Intervallen wurden Proben von der wassergefüllten Halbzelle A gezogen und der Brechungsindex gemessen. Aus dem gemessenen Brechungsindex konnte über eine Kalibrationskurve die Methanol-Konzentration in der wassergefüllten Halbzelle bestimmt werden.

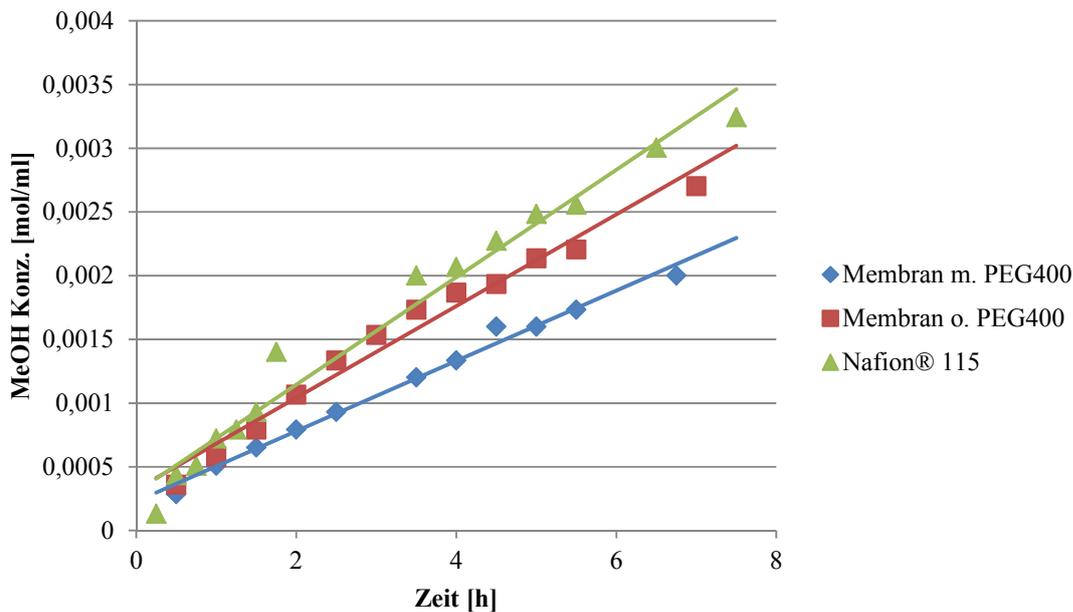


Abbildung 19: Verlauf der MeOH Konzentration

Unter der Annahme, dass ein stationärer Zustand vorliegt, was gilt, wenn  $c_B \gg c_A$ , kann die Methanol-Konzentration als Funktion der Zeit durch Formel 2 beschrieben werden.

— —

Formel 2

Dabei ist  $c$  die Methanol-Konzentration,  $V$  das Volumen,  $A$  und  $L$  sind Fläche und Stärke der Membran,  $t$  ist die Zeit und  $D$  und  $K$  sind das Diffusionsvermögen und die Löslichkeit. Das Produkt  $D \cdot K$  ist die Permeabilität der Membran  $P$ . Die Permeabilität wurde aus der Steigung der linearen Interpolation der Kurve von der Konzentration  $c_A$  über die Zeit  $t$  nach Formel 3 und 4 berechnet.

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = \frac{A}{V_A} \frac{DK}{L} C_B \quad \text{Formel 3}$$

Durch Umformen von Formel 3 erhält man die Permeabilität der gemessenen Membran aus Formel 4.

$$P = DK = \frac{dc_A(t)}{dt} \frac{V_A L}{Ac_B} \quad \text{Formel 4}$$

Für die Nafion® Vergleichsmembran ergibt sich eine Permeabilität von  $2,01 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , was gut zu dem Literaturwert<sup>59</sup> von  $1,98 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  passt. Im Vergleich dazu, ist die asymmetrische Membran mit einer Permeabilität von nur  $2,41 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  um fast eine Größenordnung besser. Die Membran ohne PEG400-Bad hat mit  $3,78 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  eine etwas höhere Permeabilität. Beide Werte sind vergleichbar mit einem Wert von  $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , der für eine Komposit Polyimid-Membran mit PAMPS gefüllten Zellen mit einer Porengröße von 50 nm gemessen wurde.<sup>60</sup>

## 2 Optimierung der Formulierungen

### 2.1 Evaluierung weiterer Ionomere

Nachdem zwei Methoden zur Herstellung von protonenleitenden Membranen entwickelt wurden, sollten noch weitere Monomere auf ihre Tauglichkeit für PEMs untersucht werden, die nicht auf Sulfonsäuren basieren. Die Wahl fiel auf Vinylphosphonsäure (VPA, Abbildung 20), da Phosphonsäure-Gruppen besonders bei höherer Temperatur und geringer Membranfeuchtigkeit bessere Ergebnisse als Sulfonsäuren-Gruppen liefern sollten. Als zweites Monomer wurde eine polymerisierbare ionische Flüssigkeit (IL, Abbildung 20) gewählt, da auch ionische Flüssigkeiten eine gute Protonenleitfähigkeit aufweisen sollen.

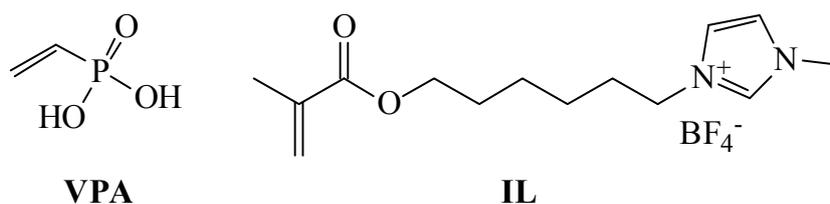


Abbildung 20: Vinylphosphonsäure und ionische Flüssigkeit

### 2.1.1 Vinylphosphonsäure

Eine häufig verwendete Säure für Hochtemperatur-BSZ ist Phosphorsäure. Phosphorsäure ist gut geeignet als Protonenleiter, da es eine starke Säure mit hoher Dissoziation ist. Das Äquivalent zur Phosphorsäure unter den Polymeren ist Polyvinylphosphonsäure (PVPA) das Polymer der Vinylphosphonsäure. PVPA wurde schon als Copolymer für verschiedenste Polymere zur Herstellung von Polymer-PEMs in verschiedensten Arbeiten untersucht.<sup>61-67</sup> PVPA übertrifft Sulfonsäure-basierende PEMs vor allem dann, wenn die BSZ bei höheren Temperaturen und geringerer Feuchtigkeit betrieben wird. Ein Nachteil von VPA ist der Preis, der etwa eine Größenordnung über dem von AMPS liegt.

Analog zu AMPS wurden mehrere Support-Membranen mit VPA-basierenden Formulierungen (1,5 M VPA, 10 mol% PEG-2A; 2 M VPA, 10 mol% 4EG-2A, jeweils 0,5 mol% Irgacure 2959) gefüllt und polymerisiert. Dabei trat das Problem auf, dass alle Membranen nach der Polymerisation und Extraktion in Wasser leer waren. Bei den bisherigen Versuchen mit AMPS-basierenden Formulierungen hatte sich gezeigt, dass höher konzentrierte Formulierungen zu mehr Polymer in der Membran führen. Daher wurde die Konzentration von VPA in der Formulierung auf 50 mol% (=25 mol/l) erhöht und, da die Löslichkeit von VPA in Wasser begrenzt ist, zu Methanol als Lösungsmittel gewechselt. Je zwei Membranen wurden mit 4EG-2A beziehungsweise PEG-2A als Vernetzer (je 10 mol%) gefüllt. Der Füllgrad der 4EG-2A basierenden Membranen lag mit 47% und 59% unter dem der PEG-2A basierenden mit 70% und 73%. Trotz der hohen Füllgrade war die Leitfähigkeit mit 0,0018 S/cm der 4EG-2A basierenden und

0,0132 S/cm der PEG-2A basierenden deutlich schlechter als die Leitfähigkeit von vergleichbaren AMPS-basierenden Membranen ( $\sim 0,04$  S/cm). Aufgrund der schlechteren Leitfähigkeit und des viel höheren Preises wurden vorläufig keine weiteren VPA-basierenden Membranen hergestellt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass VPA bekannter Maßen einen Vorteil gegenüber AMPS bei hohen Temperaturen und geringer Membranfeuchtigkeit erzielen kann.

### 2.1.2 Ionische Flüssigkeit

Neben starken Säuren wie Sulfonsäuren gibt es noch eine weitere Klasse, die gute Protonenleitfähigkeit verspricht. Schon seit etwa 10 Jahren bekannt, erfuhren ionische Flüssigkeiten (IL) in den letzten Jahren verstärkt Aufmerksamkeit als Protonenleiter in BSz.<sup>68-72</sup> Besonders verbreitet dabei sind Imidazolium-Salze. Da die bisher eingesetzten Verbindungen, wie schon der Name sagt, flüssig sind, lassen sie sich schlecht in einer Polymermembran fixieren. Deshalb wurde eine Modifikation mit einer Methacrylat-Gruppe verwendet, die sich polymerisieren lässt. 1-Methyl-3-[6-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)oxy]hexyl]-1H-imidazolium Tetrafluoroborat<sup>73</sup> wurde mit 20 mol% Vernetzer (4EG-2A) in einer Support-Membran polymerisiert und die Leitfähigkeit gemessen. Dabei zeigte die ionische Flüssigkeit ähnlich wie PVPA eine sehr geringe Leitfähigkeit von 0,0017 S/cm. Daher wurden auch keine weiteren Versuche mit ionischen Flüssigkeiten unternommen.

## 2.2 Abhängigkeit der Eigenschaften von Monomer-Konzentrationen untersucht mittels eines Response Surface Modells<sup>74-76</sup>

Wie sich in den bisherigen Versuchen gezeigt hatte, können mit AMPS und Vernetzer protonenleitende Membranen hergestellt werden. Dadurch dass die Verwendung von PAMPS als Protonenleiter den Einsatz eines Lösungsmittels wie Wasser und einer Vernetzers notwendig macht, ergeben sich mehrere Parameter, die einen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben können. Daher sollte der

Einfluss von AMPS- und Vernetzer-Konzentration auf die Leitfähigkeit, Massenzunahme und Dicke einer Membran untersucht werden. Durch eine statistische Versuchsplanung, sollte ein Modell entwickelt werden um die Abhängigkeiten darzustellen. Statistische Versuchsplanung ist eine Methode in der Statistik, um einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften eines Produktes und den Parametern bei der Herstellung zu finden. Dazu werden die untersuchten Eigenschaften bei Produkten, die abhängigen Variablen, gemessen, die mit verschiedenen Parametern, den unabhängigen Variablen, hergestellt wurden. Durch die Anwendung von statistischen Analysen kann aus einer geringen Anzahl an Proben eine Aussage über einen größeren Bereich getroffen werden und ein Optimum mit den bestmöglichen Eigenschaften vorhergesagt werden. Die Vorteile einer statistischen Versuchsplanung und des sich daraus ergebenden Modells sind daher unter anderem sichtbar machen von Zusammenhängen, einfach interpretierbare Ergebnisse durch optische Darstellung in Form von Kontur-Plots, Möglichkeit zur Abschätzung des Fehlers des Modells und Reduzierung der Anzahl an Einzelexperimenten die zur Beschreibung des Modells notwendig sind.

Häufig eingesetzt in der statistischen Versuchsplanung wird das Box-Wilson Central Composite Design, kurz Central Composite Design (CCD, Abbildung 21), das ein quadratisches Beschreibungsmodell liefert. Dabei handelt es sich um einen vollständig  $2^n$  faktoriellen Versuchsplan, wobei  $n$  die Anzahl an Parameter bei der Produktion ist. Bei einem  $2^n$  faktoriellen Versuchsplan kann jeder Parameter zwei Werte, einen „high“ (+1) und einen „low“ (-1), annehmen.

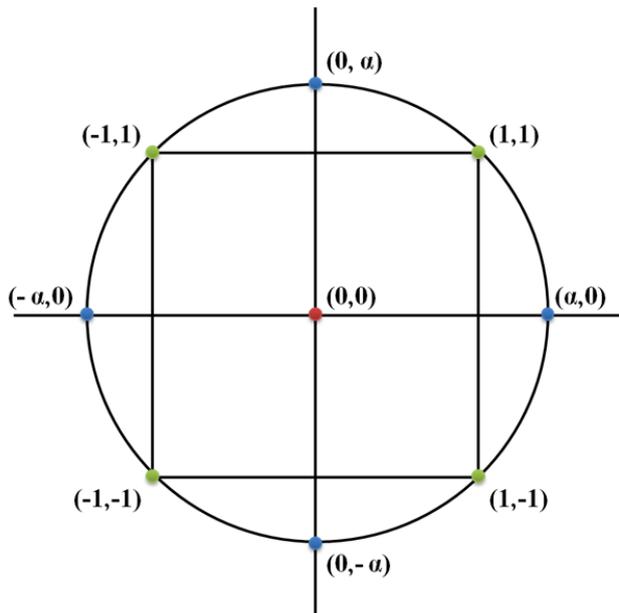


Abbildung 21: Box-Wilson Central Composite Design

Im CCD werden die faktoriellen Punkte (grün) um Achsenpunkte (blau) und Zentralpunkte (rot) erweitert. Dabei tragen die  $2^n$  faktoriellen Punkte zur Abschätzung der linearen Terme und der Wechselwirkung zwischen den Parametern bei. Die  $2n$  Achsenpunkte tragen bei der Abschätzung der quadratischen Terme bei. Die Zentralpunkte tragen zur Abschätzung der quadratischen Terme bei und liefert eine Bewertung des Fehlers. Dabei wird die Anzahl durch den Anwender bestimmt, üblich sind 3 bis 5.

Daher wurde in diesem Fall der Einfluss von AMPS- und Vernetzer-Konzentration auf die Leitfähigkeit, Massenzunahme und Dicke einer Membran mittels CCD basierend auf einem vollständig  $2^2$  faktoriellen Versuchsplans mit 4 Zentralpunkte untersucht. Zur Versuchsplanung und der statistischen Auswertung wurde das Programm Minitab 16 verwendet. Die unabhängigen Variablen waren Konzentration an AMPS und Konzentration an Vernetzer (PEG-2A) lt. Tabelle 6. Die Initiator-Konzentration betrug 0,1 mol% bezogen auf AMPS.

## ALLGEMEINER TEIL

**Tabelle 6:** Versuchsplan des Response Surface Modells erstellt mit Minitab 16

	<b>-<math>\alpha</math></b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b><math>\alpha</math></b>
<b>Konz. AMPS [mol/l]</b>	0,56	0,75	1,25	1,75	1,94
<b>Konz. PEG-2A [mol%]</b>	4,75	6,00	9,00	12,00	13,25

Die gemessenen abhängigen Variablen waren Protonenleitfähigkeit, Dicke der gequollenen und Massenzunahme der getrockneten Membran. Die Leitfähigkeit, da sie eine wichtige Eigenschaft einer PEM ist und maximiert werden soll. Die Dicke der gequollenen Membran zeigt wie stark das Polymer sein Volumen bei wechselndem Wassergehalt ändert. Da die PP-Membran keine Leitfähigkeit aufweist, sondern nur das Polymer in den Poren, ist es von Interesse die Menge an Polymer in den Poren zu erhöhen.

Die Leitfähigkeit und dicke der Proben wurde in nassem Zustand gemessen. Dazu wurden die Proben für mehrere Tage in Deionat bei Raumtemperatur gelagert und erst zur Messung herausgenommen. Zuerst wurde die Dicke der Membran mit einem Mitutoyo Kontakt-Dickenmessgerät gemessen. Dazu wurde zwischen Probe und Messnadel ein Deckglas gelegt um die Kraft der Spitze zu verteilen und ein Eindringen in die Probe zu verhindern. Die Leitfähigkeit der Membran wurde in der Ebene der Probe mit einer 4-Punkt Methode gemessen (siehe „Materialien und Methoden“, Seite 153).

Um die Masse an Polymer in der Membran zu ermitteln, wurden die Massen der trockenen leeren Membran inklusive Tensid gemessen. Nach der Polymerisation und Extraktion von unreaktiertem Monomer in Deionat wurde die Membran in einem Exsikkator getrocknet und die Masse der gefüllten trockenen Membran gemessen. Die Differenz der Masse der extrahierten Membran und der leeren Membran, abzüglich der Masse des Tensids, wurde als Massenzunahme gewertet.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung mittels Minitab 16 findet sich in Tabelle 7. Wie darin ersichtlich ist, erreichte das adjustierte Bestimmtheitsmaß  $R^2_{\text{adj}}$  hohe Werte und die p-Werte für Dicke, Massenzunahme und den

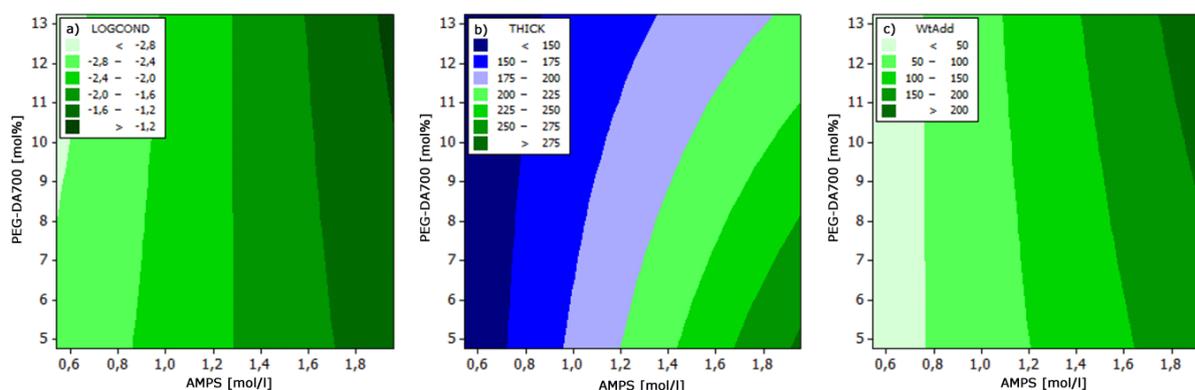
## ALLGEMEINER TEIL

Logarithmus der Leitfähigkeit erzielt teils kleine Werte. Dabei ist  $R^2_{adj}$  ein Maß für die Güte des Modells und der p-Wert bezeichnet die statistische Irrtumswahrscheinlichkeit für die Entscheidung, den Effekt als wahr einzustufen. Der p-Wert beschreibt also das Risiko, bei einer Annahme eines signifikanten Effekts, falsch zu liegen. Typische Schranken sind 10%, 5% oder 1%.<sup>74</sup>

**Tabelle 7:** Statistisch Ergebnisse des Response Surface Modells

	Log(Leitfähigkeit)	Dicke	Massenzunahme
$P_{konst.}$	0,0%	16,1%	75,3%
$P_{AMPS}$	9,4%	0,1%	10,4%
$P_{PEG-2A}$	34,4%	37,5%	65,3%
$P_{AMPS*PEG-2A}$	33,2%	7,0%	43,4%
$R^2_{adj}$	93,5%	93,7%	92,2%

Die Kontur-Plots des Modells aus den erhaltenen Daten zeigen in Abbildung 22 den Einfluss der Konzentrationen von AMPS und PEG-2A.



**Abbildung 22:** Kontur-Plots von (a) Log(Leitfähigkeit), (b) Dicke und (c) Massenzunahme. Die Achsen sind Konzentration an AMPS und Konzentration an PEG-2A

Die Protonenleitfähigkeit stieg mit der AMPS-Konzentration an, jedoch war der Einfluss der Konzentration des Vernetzers statistisch nicht signifikant. Allerdings lässt die Darstellung des Modells in Abbildung 22a vermuten, dass bei höheren AMPS-Konzentrationen der Einfluss des Vernetzers zunimmt und eine steigende Vernetzer-Konzentration die Leitfähigkeit positiv beeinflusst. Die Dicke der

Membran ist vor allem auf das Quellen des Polymers zurückzuführen. Höhere Konzentrationen an AMPS führten zu mehr Quellen, wobei eine höhere Vernetzer-Konzentration das Quellen unterdrückte. Somit hatte PEG-2A kaum Einfluss auf die Leitfähigkeit, jedoch einen deutlichen Einfluss auf die Stärke der Membran. Bei geringen AMPS-Konzentrationen war der Einfluss des Vernetzers kaum vorhanden, zeigte sich jedoch deutlich bei höheren Konzentrationen. Bei geringen AMPS-Konzentrationen ist das gebildete Polymer schon stark gequollen, wobei bei höheren Konzentrationen das Polymer noch Wasser aufnehmen kann und damit an Volumen zunimmt. Diese Volumenzunahme kann jedoch durch einen Vernetzer eingeschränkt werden, da die Mobilität der Polymerketten untereinander stark eingeschränkt wird. Die Wechselwirkung zweiter Ordnung zwischen AMPS und PEG-2A Konzentration war statistisch signifikant auf einem 0,1 Signifikanzniveau, was unsere Konklusion bestätigt. Die Massenzunahme stieg mit der Konzentration an AMPS an, der Einfluss des Vernetzers war statistisch nicht signifikant.

Die wichtigste Erkenntnis aus dieser Versuchsreihe war, dass eine höhere AMPS-Konzentration zu einer höheren Leitfähigkeit führt. Daher wurden zukünftige Versuche mit höheren Konzentrationen, 2 bzw. 4 mol/l, geplant. Inwiefern eine höhere Vernetzer-Konzentration bei höheren AMPS-Konzentrationen einen positiven Einfluss auf die Leitfähigkeit hat, sollte sich dann auch zeigen.

### **3 Evaluierung von Vernetzer**

In der bisherigen Arbeit konnten zwei unterschiedliche protonenleitende Membran-Typen hergestellt werden. Gefüllte PP-Membranen erwiesen sich als einfach herzustellen und gut geeignet um die Leitfähigkeit der vernetzten PAMPS-Gels zu untersuchen. Asymmetrische PSU-Membranen sind in der Herstellung aufwendiger, sie weisen jedoch eine deutlich geringere Methanol-Permeabilität auf, als handelsübliches Nafion® 115. AMPS hat sich aufgrund der Reaktivität beim Polymerisieren, der Leitfähigkeit und des Preises als Ionomer

der Wahl herausgestellt. In der weiteren Arbeit sollte daher der Einfluss des Vernetzers näher untersucht werden.

Wie schon erwähnt, sind hoch sulfonierte Polymere wie PAMPS wasserlöslich und müssen somit durch Copolymerisation unlöslich gemacht werden. Die einfachste Möglichkeit ist, sie durch multi-funktionelle Monomere zu vernetzen, da die kovalente Vernetzung löslicher Polymere zu unlöslichen Polymeren führt. In diesem Teil der Arbeit sollten unterschiedliche kommerzielle Vernetzer untersucht und aufgrund der gewonnenen Ergebnisse optimierte Vernetzersysteme synthetisiert werden.

### 3.1 Hydrophobe Vernetzer

Im Vergleich zu den hydrophilen PEG-basierenden Vernetzer sollte auch ein hydrophober Vernetzer getestet werden. Ein hydrophober Vernetzer führt zu einem weniger hydrophilen Polymer und senkt dadurch auch den Wassergehalt im Polymer. Insbesondere bei höheren Temperaturen oder einer schlechten Wasserversorgung der Membran, kann der Wassergehalt in einer PEM sinken. Ein weiterer Vorteil der reduzierten Wasseraufnahme ist die reduzierte Quellung des Polymers und somit weniger mechanische Belastung die mit einer Änderung des Wassergehalts einhergehen. Um die Sprödigkeit zu reduzieren, wurde ein Vernetzer mit einer längeren und damit flexiblen CH<sub>2</sub>-Kette zwischen den polymerisierbaren Gruppen verwendet. Dodekandioldimethacrylat (DD-2M; Abbildung 23) von Ivoclar Vivadent ist ein kommerziell erhältlicher Vernetzer.

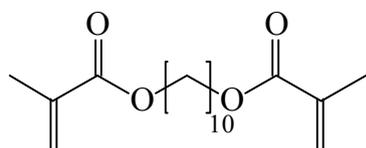


Abbildung 23: Struktur von DD-2M

Aufgrund seiner langen CH<sub>2</sub>-Kette und dem dadurch hervorgerufenen hydrophoben Verhaltens ist dieser Vernetzer nicht wasserlöslich. Andererseits

gibt es nur sehr wenige Lösungsmittel, die AMPS in ausreichender Konzentration lösen. Neben Wasser ist das Dimethylformamid (DMF) und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), welche AMPS in ähnlichen Mengen lösen können. Da NMP (MAK = 82 mg/m<sup>3</sup>)<sup>77</sup> weniger toxisch ist als DMF (MAK = 15 mg/m<sup>3</sup>)<sup>78</sup> wurden die Versuche mit DD-2M als Vernetzer in NMP durchgeführt. Da die gefüllten Membranen nach der Polymerisation mehrere Tage in Wasser extrahiert wurden, wurde so nicht nur unreaktiertes Monomer, sondern auch NMP extrahiert. Daher könnte NMP eventuell einen Einfluss auf die Polymerisation haben, nicht jedoch auf die Leitfähigkeitsmessung selbst. Analog der vorhergehenden Versuche wurden die Konzentrationen an AMPS und Vernetzer gewählt. Da sich AMPS in NMP schlechter als in Wasser löst, konnte nur eine Konzentration von 2 mol/l erreicht werden. Die Vernetzer wurden wiederum in einem Bereich von 5 – 40 mol% verwendet. Aufgrund der vorhergehenden Versuche wurden 0,5 mol% Irgacure 2959 als Photoinitiator gewählt. Beim Füllen der Membranen zeigte sich ein Unterschied zwischen Wasser und NMP als Lösungsmittel. Während wässrige Lösungen von den mit Tensid behandelten Membranen aufgesogen wurden, wurden die NMP-Lösungen nicht aufgesogen. Daher wurden die Membranen in einem Kolben in die Lösung getaucht und der Kolben mehrmals evakuiert und belüftet um Poren der Membran zu füllen. Dies war notwendig bei 4EG-2A und bei geringen Konzentrationen von DD-2M. Bei Konzentrationen ab 20 mol% DD-2M wurde die Lösung schon ohne Vakuum in die Membran gesaugt. Die Ergebnisse des Füllgrades und der Leitfähigkeitsmessungen sind in Abbildung 24 dargestellt.

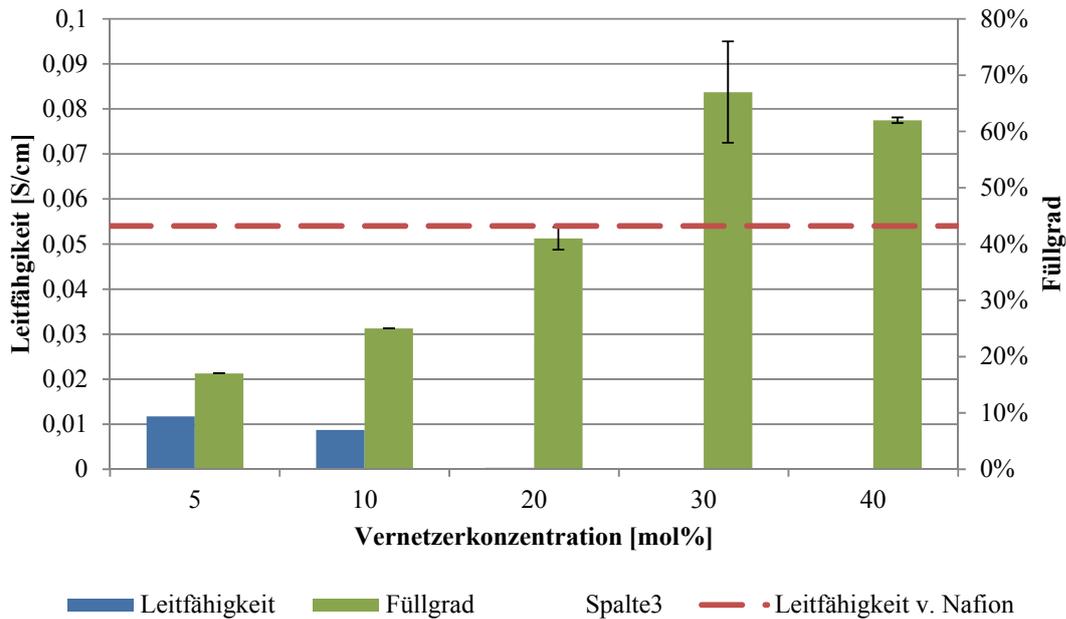


Abbildung 24: Leitfähigkeit und Füllgrad von Proben mit DD-2M

Es ist deutlich sichtbar, dass der Füllgrad mit zunehmender Vernetzer-Konzentration steigt. Bei einer Vernetzer-Konzentration von 30 mol% hat der Füllgrad ein Maximum, Aufgrund der Schwankungsbreite kann es sich auch um das Erreichen eines Maximums handeln. Ein mit steigender Vernetzer-Konzentration steigender Füllgrad lässt sich darauf zurückführen, dass PAMPS bei geringeren Vernetzer-Konzentrationen noch nicht ausreichend vernetzt ist, um nicht mehr gelöst zu werden.

Anders als der Füllgrad sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Vernetzer-Konzentration. Ab 20 mol% DD-2M ist die Leitfähigkeit nahezu 0 S/cm. Durch den hydrophoben Vernetzter wird bei höherer Konzentration die Aufnahme von Wasser verhindert und die Leitfähigkeit sinkt. Zur Überprüfung wurden die Membranen über einer gesättigten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit von 93%<sup>79</sup> gelagert und die Aufnahme von Wasser gemessen. Dabei zeigte sich, dass die Membranen bis 10 mol% DD-2M 27 Gew.-% Wasser aufnehmen. Darüber hinaus lag die Wasseraufnahme bei 1-2 Gew.-%. Das zeigt deutlich, dass ein hydrophober Vernetzer wie DD-2M die Wasseraufnahme

effektiv unterbinden kann, aber auch, dass dadurch die Leitfähigkeit stark reduziert wird. Das legt nahe, dass bei Raumtemperatur der Grotthuß-Mechanismus mehr zwischen Wassermolekülen stattfindet als zwischen Säuregruppen. Aus diesem Grund sind hydrophobe Vernetzer für diese Art von protonenleitende Membranen ungeeignet und daher sollten in weiterer Folge nur hydrophile Vernetzer untersucht werden.

### 3.2 PEG basierende Vernetzer mit Acrylat-Endgruppen

PEG-2A hat in vorherigen Experimenten gute Ergebnisse geliefert. Wie jedoch das Response Surface Modell gezeigt hat, führen höher konzentrierte Formulierungen zu höheren Leitfähigkeiten. Daher sollte PEG-2A auch mit höher konzentrierten Formulierungen untersucht werden. Weiters sollten auch weitere Ethylenglykol basierende Vernetzer wie Tetraethylenglykoldiacrylat (4EG-2A, Abbildung 25) oder ethoxyliertes(20) Trimethanolpropantriacyrylat (ETMP-3A, Abbildung 25) untersucht werden.

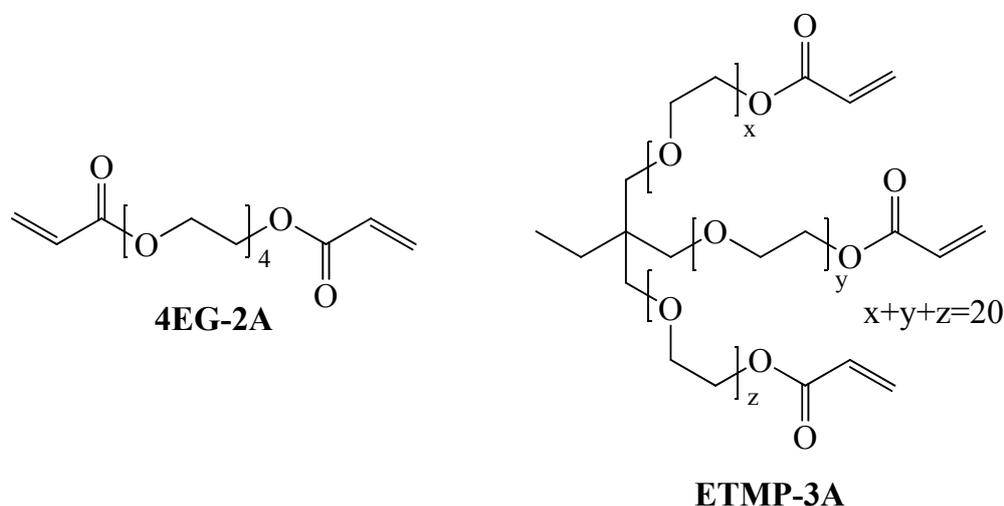


Abbildung 25: Ethylenglykol basierende Vernetzer

#### 3.2.1 Difunktionale Vernetzer

4EG-2A ( $M = 302 \text{ g/mol}$ ) ist deutlich kürzer als PEG-2A ( $M_n = 700 \text{ g/mol}$ ). Das reduziert zwar die Flexibilität, allerdings sollten vier Ethylenglykol Einheiten

durch die Etherbrücken immer noch sehr flexibel sein. Dagegen nimmt bei gleichbleibender AMPS- und Vernetzer-Konzentration im Verhältnis die Menge an Sulfonsäure Gruppen pro Volumen zu. Die erhöhte Menge an Sulfonsäure im Polymer könnte daher die Leitfähigkeit positiv beeinflussen.

Nachdem das Response Surface Modell gezeigt hat, dass die Leitfähigkeit mit der Konzentration der Formulierung zunimmt, sollte 4EG-2A im Vergleich zu PEG-2A bei höheren Konzentrationen untersucht werden. Da bei manchen vorangegangenen Experimenten mit nahezu gleichen Parametern kein Polymer in der Membran war, sollte auch der Einfluss der Initiator-Konzentration untersucht werden. Da die eingewogene Menge an Initiator nur wenige mg betrug, konnte die Schwankung bis zu etwa 50% betragen. Daher wurden zwei Meßserien mit je 2 bzw. 4 mol/l AMPS-Lösung, mit 5-40 mol% 4EG-2A als Vernetzer und jeweils 0,1 bzw. 1 mol% Irgacure 2959 als Photoinitiator gestartet und die Massenzunahme gemessen. Zum Vergleich dient eine Meßserie mit 2 bzw. 4 mol/l AMPS-Lösung, ebenfalls mit 5-40 mol% PEG-2A als Vernetzer und 0,1 mol% Irgacure 2959 (Abbildung 26). Es wurden jeweils zwei Membranen gefüllt und nach der Extraktion gemeinsam in getrocknetem Zustand ausgewogen.

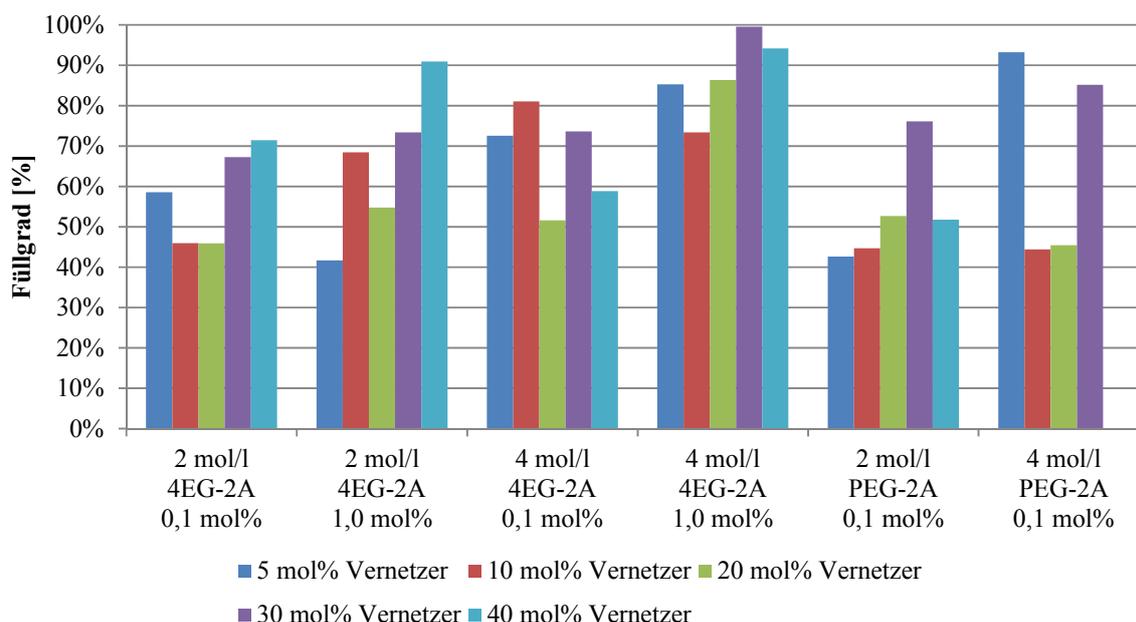


Abbildung 26: Füllgrad von unterschiedlichen Formulierungen (Konz. AMPS/Vernetzer/Konz. Initiator)

Im Gegensatz zu DD-2M ist kein eindeutiger Anstieg des Füllgrades mit der Vernetzer-Konzentration zu sehen. Allerdings zeigt sich, dass in allen drei Fällen, mit steigender Monomer-Konzentration auch der durchschnittliche Füllgrad steigt. Den gleichen Effekt sieht man bei 4EG-2A mit steigender Initiator-Konzentration. Die Proben mit 4EG-2A erreichen einen höheren Füllgrad als die mit PEG-2A als Vernetzer.

Neben der Massenzunahme der Membranen wurde auch deren Leitfähigkeit in nassem Zustand gemessen. Obwohl die Membran ein Zerfallen des Polymers verhinderte, waren die Membranen teilweise stark verformt. Beim Wiegen war die Form egal, allerdings bei der Messung der Leitfähigkeit, musste die Membran flach gedrückt werden. Teilweise brachen die Membranen dabei und konnten so nicht gemessen werden. Dennoch ist eine Tendenz in den Messungen in Abbildung 27 zu erkennen. Zum Vergleich wurde die Leitfähigkeit von Nafion© 115 als Grenze eingezeichnet.

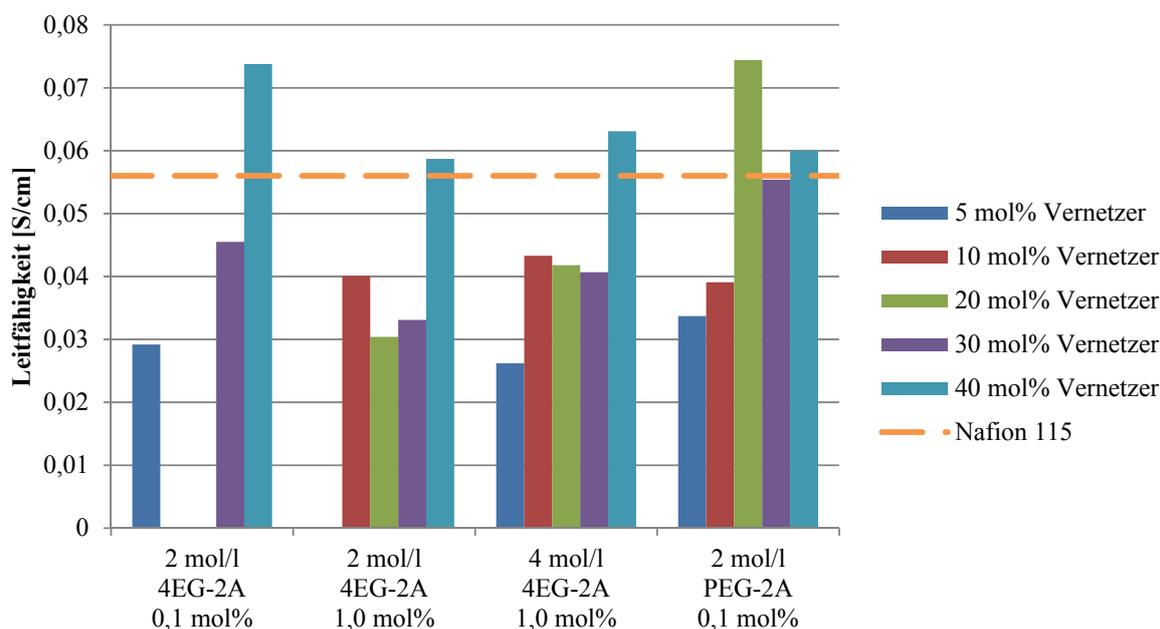


Abbildung 27: Leitfähigkeit verschiedener mit 4EG-2A vernetzter Polymere

Es stellte sich heraus, dass Membranen mit nur 0,1 mol% Initiator stärker verformt waren, als solche mit 1,0 mol%. Dies führte dazu, dass die Membranen mit 4 mol/l AMPS und 0,1 mol% Initiator nicht messbar waren, sowohl mit 4EG-2A als auch mit PEG-2A als Vernetzer, weil sie beim flach drücken zerbrachen. Aber auch mit nur 2 mol/l AMPS waren bei 3 Proben beide Membranen nicht messbar. Dennoch zeigte sich, dass sich unabhängig von der AMPS- oder der Initiator-Konzentration die Leitfähigkeit bei gleichen Vernetzer-Konzentrationen von 4EG-2A in einem ähnlichen Bereich bewegen. Es jedoch eine Tendenz zu erkennen, dass die Proben mit 4 mol/l AMPS eine leicht höhere Leitfähigkeit aufweisen, als die mit 2 mol/l AMPS. Vergleicht man die Massenzunahme und die Leitfähigkeit, lässt sich kein direkter Zusammenhang feststellen.

Wie schon bei DD-2M sollte auch die Feuchtigkeits-Aufnahme getestet werden. Insbesondere mit Hinblick darauf, dass einige Membranen so stark quollen, dass sie bei der Leitfähigkeits-Messung zerbrachen. Dazu wurden die Membranen

über einer gesättigten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit von 93%<sup>79</sup> gelagert und die Aufnahme von Wasser gemessen (Abbildung 28).

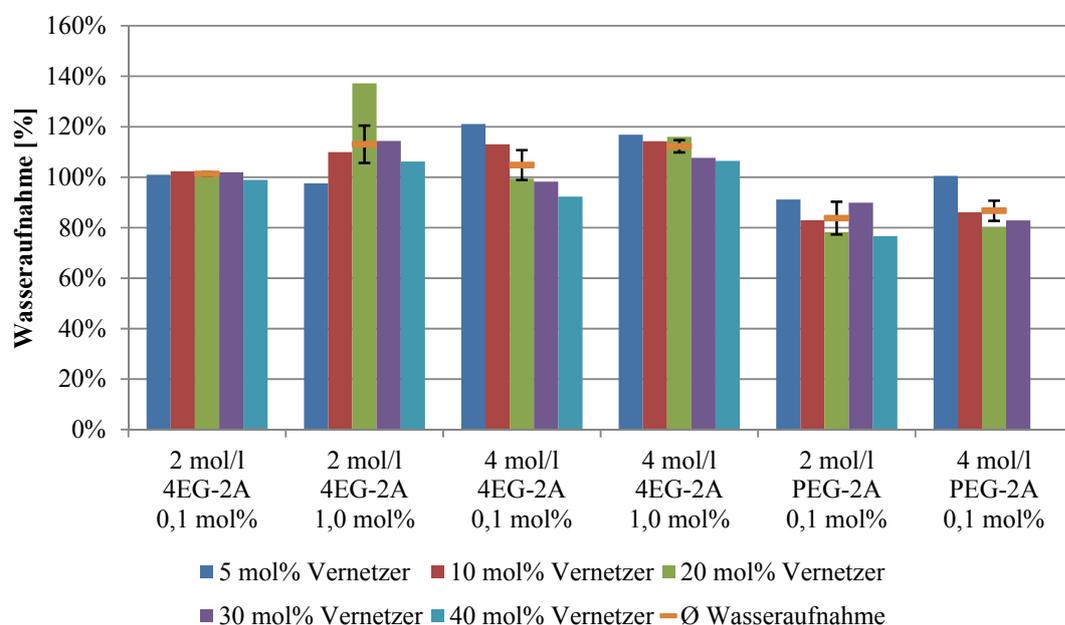
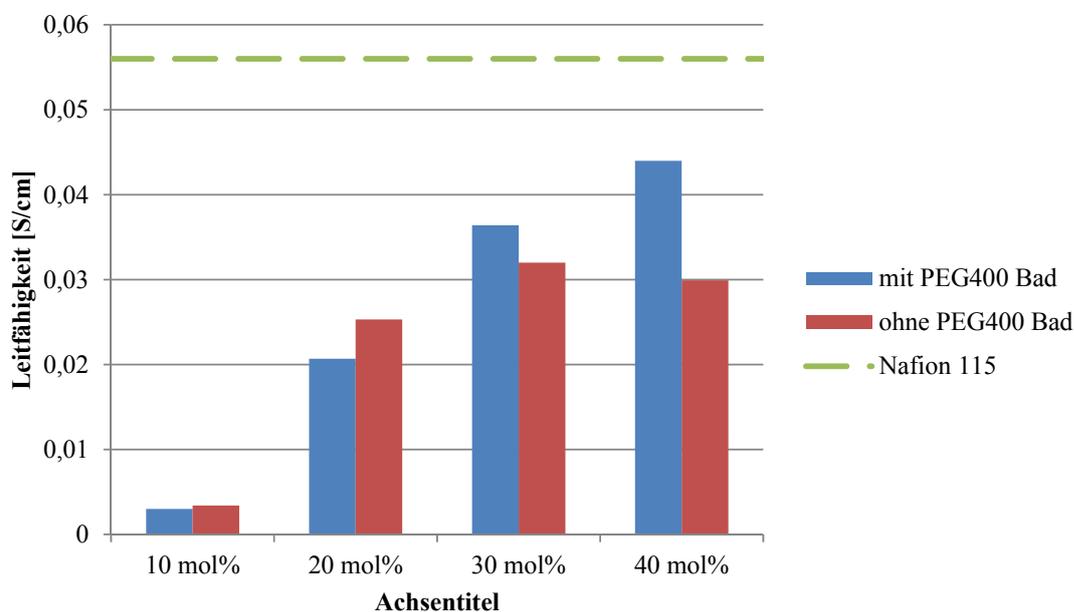


Abbildung 28: Wasseraufnahme bei 93% Luftfeuchtigkeit

Bei gleichem Vernetzer ist nur eine geringe Änderung in der Wasseraufnahme zu erkennen. Die Werte deuten darauf hin, dass die Erhöhung der Initiator-Konzentration höchstens einen sehr geringen Einfluss auf die Wasseraufnahme hat. Ein Unterschied zwischen den Proben mit 2 mol/l AMPS und 4 mol/l AMPS ist nicht zu erkennen. Das ist logisch, da es sich um das gleiche Polymer handelt, es ist lediglich mehr davon in der Membran. Ein deutlicherer Unterschied ist jedoch zwischen 4EG-2A und PEG-2A zu erkennen. Da die Proben mit PEG-2A meist brüchiger waren, als die mit 4EG-2A, wurde vermutet, dass sie eventuell mehr Wasser aufnehmen. Die Analyse der Daten ergibt jedoch das Gegenteil, nämlich dass die Proben mit PEG-2A eine geringere Wasseraufnahme haben, als die Proben mit 4EG-2A als Vernetzer. Eine Erklärung dafür kann sein, dass PEG-2A mehr als doppelt so groß ist wie 4EG-2A. Das bedeutet aber auch, dass bei gleicher Vernetzer-Konzentration mehr Ethylenglykol-Einheiten im Polymer sind. Man kann davon ausgehen, dass die Sulfonsäure von AMPS hydrophiler ist

als die Ethylenglykol-Einheiten. Durch das Mehr an Ethylenglykol-Einheiten wird die Hydrophilie des Polymers gesenkt und die Wasseraufnahme verringert. Aufgrund der längeren PEG-Kette ist PEG-2A auch flexibler als 4EG-2A. Dadurch wird das Polymer nicht so stark in seiner Volumenexpansion beschränkt und kann sich daher mit einem leicht geringeren Wassergehalt mehr Ausdehnen. Dies wiederum führt zu einer stärkeren mechanischen Belastung der PP-Membran und dazu, dass die Proben beim flachdrücken leichter brechen.

4EG-2A wurde auch als Vernetzer für asymmetrische PSU Membranen untersucht. Dazu wurden Membranen mit 16% PSU, 1,6 mmol/g AMPS und 3 mol% Irgacure 2959 auf einer Glasplatte mit einem Filmziehrahmen mit 127  $\mu\text{m}$  (5 mils) Spalthöhe hergestellt. Der Vernetzer wurde in Schritten von 10-40 mol% variiert. Es wurden Membranen aus den Formulierungen sowohl mit als auch ohne PEG400 Bad hergestellt und die Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 29).



**Abbildung 29:** Leitfähigkeit von PSU-Membranen bei verschiedenen Vernetzer-Konzentrationen mit und ohne PEG400 Bad

Bei den PSU-Membranen mit 10 mol% PEG-2A als Vernetzer war es bei allen Membranen bis auf eine so, dass die Membran mit PEG400-Bad eine geringere Leitfähigkeit hatte, als die ohne Bad (Abbildung 15). In Abbildung 29 zeigt sich jedoch, dass sich dieses Verhältnis mit steigender Vernetzer-Konzentration umdreht. Während bei den Proben mit 10 und 20 mol% Vernetzer die Leitfähigkeit ohne PEG400-Bad größer ist, weisen die Proben mit 30 und 40 mol% eine höhere Leitfähigkeit nach dem PEG400-Bad auf. Bei den Proben mit Bad steigt die Leitfähigkeit mit steigender Vernetzer-Konzentration an. Eine ähnliche Tendenz, wenn auch nicht so deutlich ausgeprägt, fand sich bei den Proben mit PP-Hilfsmembran. Bei den PSU-Membranen ohne PEG400-Bad hingegen hat die Leitfähigkeit ein Maximum bei 30 mol% Vernetzer und sinkt danach wieder leicht ab.

### 3.2.2 Trifunktionelle Vernetzer

Alle bisher untersuchten Vernetzer waren bifunktionelle Vernetzer, d.h. sie hatten zwei polymerisierbare Gruppen. Eine Alternative zu den bifunktionellen PEG-basierenden Vernetzer sind mehrfach funktionelle Vernetzer; z.B. Vernetzer mit drei polymerisierbaren Gruppen. Durch die Verwendung eines multifunktionalen Vernetzers sollte die benötigte Vernetzer-Konzentration reduziert werden können. Um einen trifunktionellen Vernetzer mit den PEG-basierenden difunktionellen vergleichen zu können, wurde ethoxyliertes(20) Trimethanolpropantriacylat (ETMP-3A, Abbildung 25) ausgewählt. Abbildung 30 zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und des Füllgrades von der Konzentration von ETMP-3A in einer wässrigen AMPS-Lösung mit 4 mol/l und 0,5 mol% Photoinitiator Irgacure 2959.

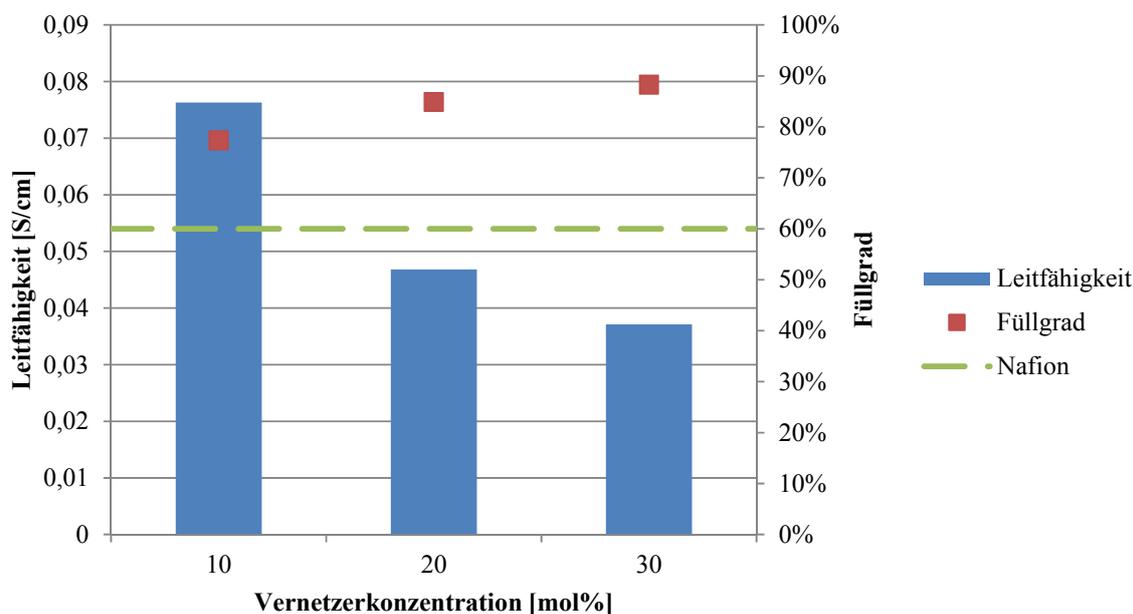
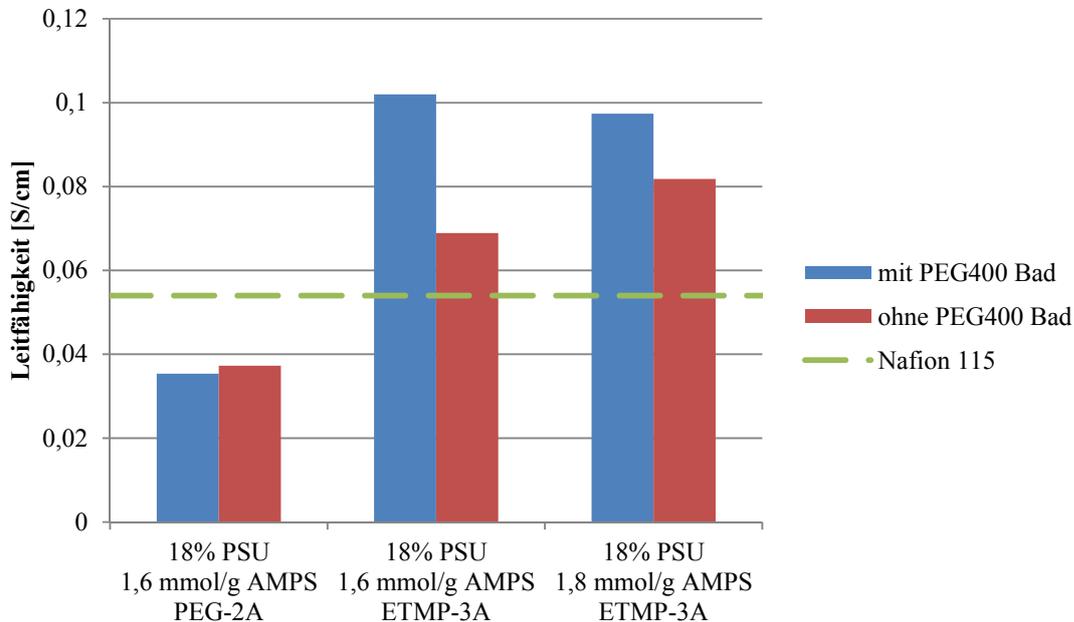


Abbildung 30: Leitfähigkeit und Füllgrad von mit ETMP-3A vernetztem PAMPS in PP-Membranen

Im Gegensatz zu difunktionellen Vernetzern wie 4EG-2A oder PEG-2A übertrifft das mit dem trifunktionelle Vernetzer ETMP-3A vernetzte PAMPS die Leitfähigkeit von Nafion® 115 schon bei einer Konzentration von nur 10 mol%. Während bei den difunktionellen Vernetzer die Leitfähigkeit häufig mit der Konzentration zunimmt, nimmt diese bei ETMP-3A deutlich ab. Das heißt ein trifunktioneller Vernetzer ist wesentlich effektiver und es werden deutlich kleinere Mengen benötigt. Das führt auch dazu, dass die Konzentration an Sulfonsäure nicht so stark durch den Vernetzer verdünnt wird, wie bei difunktionellen, was zugleich auch zu höheren Leitfähigkeiten führen sollte. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit steigt der Füllgrad von kontinuierlich an.

ETMP-3A wurde auch als Vernetzer für asymmetrische PSU Membranen untersucht. Dazu wurden Membranen mit 18% PSU und 1,6 bzw., 1,8 mmol/g AMPS auf einer Glasplatte mit einem Filmziehrahmen mit 127  $\mu\text{m}$  (5 mils) Spalthöhe hergestellt. Da aus Abbildung 30 hervorgeht, dass die Leitfähigkeit mit kleineren Vernetzer-Konzentrationen ansteigt, wurden der Vernetzer auf 5 mol%

reduziert. Es wurden Membranen aus beiden Formulierungen sowohl mit als auch ohne PEG400 Bad hergestellt und die Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Leitfähigkeit asymmetrischer Membranen mit trifunktionellen Vernetzer im Vergleich zu difunktionellen Vernetzer

Die Leitfähigkeit der Membranen mit trifunktionellen Vernetzers ETMP-3A ist mehr als doppelt so hoch, wie die von vergleichbaren difunktionellen. So übertreffen sowohl die asymmetrischen Membranen mit, als auch die ohne einem PEG400-Bad die Leitfähigkeit von Nafion® 115 deutlich. Im Gegensatz zu Membranen mit difunktionellen Vernetzer weisen Membranen mit ETMP-3A schon bei einer geringen Vernetzer-Konzentration bei einem PEG400-Bad eine höhere Leitfähigkeit auf als die ohne.

### 3.2.3 Stabilität PEG basierender Vernetzer

Nachdem die PEG-basierenden Vernetzer gute Ergebnisse geliefert hatten, teilweise wiesen sie ja höhere Leitfähigkeiten auf als Nafion® 115, sollte deren Stabilität unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit geprüft werden. Dazu wurde eine asymmetrische PSU Membran mit ETMP-3A als Vernetzer hergestellt und die Leitfähigkeit gemessen. Anschließend wurde diese Membran in 70 °C heißes

Wasser gegeben und die Temperatur für 24 h bei 70 °C gehalten. 70 °C ist eine für PEM-BSZ typische Betriebstemperatur. Anschließend wurde wiederum die Leitfähigkeit gemessen. Dabei zeigte sich, dass die Leitfähigkeit dieser Membran durch die thermischen Beanspruchung von 0,0992 S/cm auf 0,0030 S/cm sank, also um 97% geringer war, als vor dem Test.

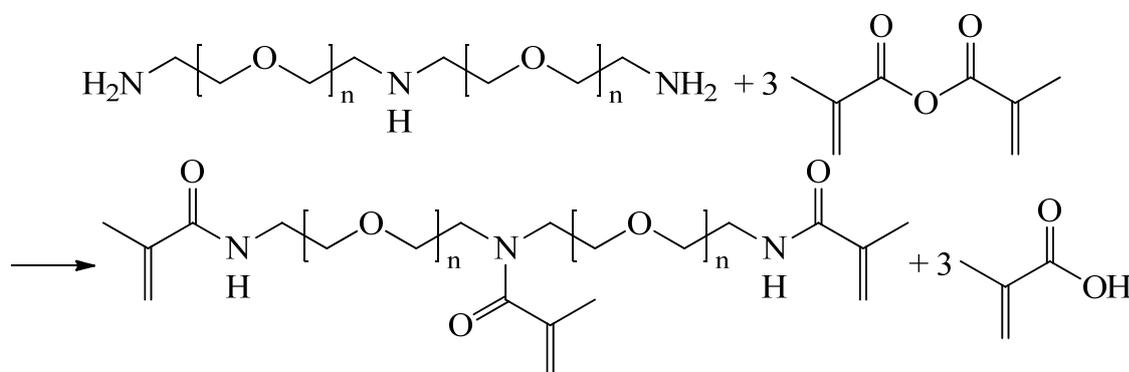
Alternativ dazu wurde die Sulfonsäure-Gruppen einer Membran vor dem Stabilitätstest in die Na-Form überführt, indem sie für mind. 24 h in 0,1 mol/l Natronlauge gelagert wurde. Anschließend wurde die Membran in 0,1 M Salzlösung für 24 h bei 70 °C gealtert. Nach dem Altern wurden die Sulfonsäure-Gruppen mit 1 mol/l Schwefelsäure wieder in die Säureform konvertiert und überschüssige Schwefelsäure mit Wasser extrahiert. Anschließend wurde die Leitfähigkeit gemessen. Es zeigte sich, dass die Leitfähigkeit dabei nur um 2% von 0,0992 S/cm auf 0,0975 S/cm sank und damit nahezu konstant geblieben ist. Das heißt, die Reaktion die zur Degeneration der Membran führt, ist säurekatalysiert.

In polymerisiertem ETMP-3A finden sich Ester und Ether als funktionelle Gruppen. AMPS mit seiner Sulfonsäure sorgt für eine stark saure Umgebung innerhalb der Membran. Es ist bekannt, dass die Hydrolyse von Esterbindungen durch Säuren katalysiert wird. Ether sind im Säuren zwar stabiler als Ester, dennoch kann eine Spaltung von Etherbindungen nicht ausgeschlossen werden. Da der Verlust der Leitfähigkeit nur in der Säureform, nicht aber in der neutralisierten Form, auftritt, ist der Verlust mit Sicherheit auf den Abbau der Ester- oder Etherbindungen, oder aber beider Bindungen zurückzuführen.

### **3.3 PEG basierende Vernetzer mit Methacrylamid-Endgruppen**

Nachdem die Kombination von PAMPS mit den PEG-basierenden Vernetzer hohe Leitfähigkeiten gezeigt hat, jedoch die thermische Stabilität nicht gegeben war, sollten neue Vernetzer synthetisiert werden. Da die Estergruppe die

anfälligste Stelle für sauer katalysierte Hydrolyse ist, sollte diese durch eine Amid-Gruppe, welche deutlich hydrolysestabiler sind, ersetzt werden. Dass ein Amid ausreichend stabil ist, ist schon daran zu erkennen, dass AMPS selber eine Amidbindung enthält und PAMPS-Lösungen auch bei erhöhter Temperatur stabil sind.<sup>80</sup> Daher sollte eine Vernetzer synthetisiert werden, der zumindest drei polymerisierbare Gruppen enthält, die Ester- durch Amidgruppen ersetzt sind und der PEG-basierend ist. Die Entscheidung fiel auf das Polyetheramin (PEA) Elastamin HE-1000 ( $M_w = 1000 \text{ g/mol}$ ) von Huntsman, das mit Methacrylsäureanhydrid zu dem korrespondierenden Methacrylamid (PEA-3M) umgesetzt wurde (Abbildung 32). Methacrylsäureanhydrid deshalb, weil die Säurechloride von (Meth-)Acrylsäure teurer und korrosiver sind. Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung war daher ein Säureanhydrid zu bevorzugen. Da das Acrylsäureanhydrid jedoch sehr instabil ist, wurde Methacrylsäureanhydrid gewählt, welches deutlich stabiler und günstiger ist.

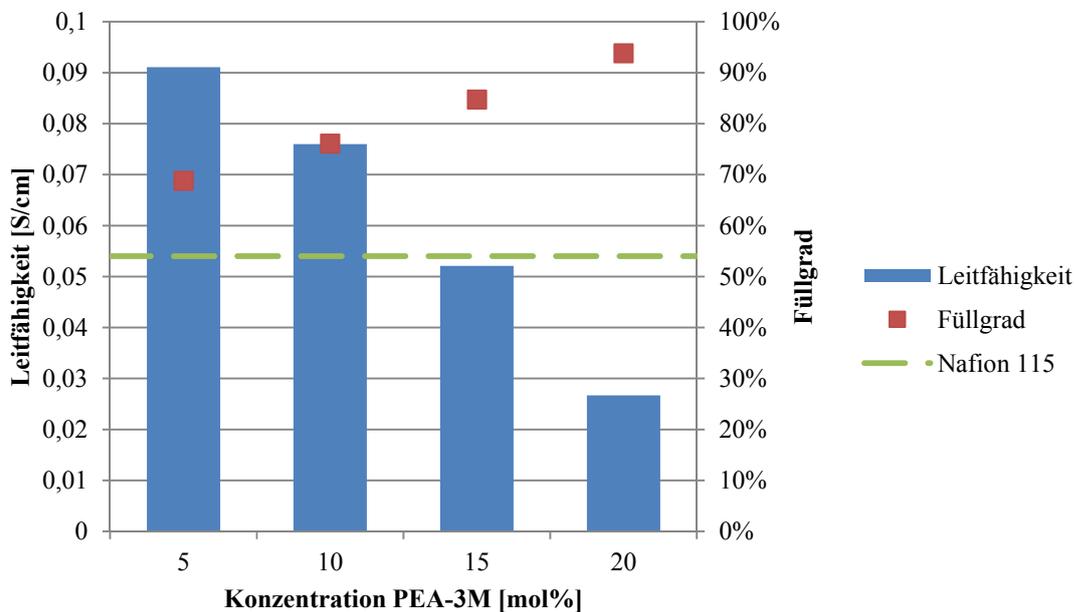


**Abbildung 32:** Umsetzung von Elastamin HE-1000 mit Methacrylsäureanhydrid

Das PEA wurde mit etwas Hydrochinon als Inhibitor in Ethylacetat als Lösungsmittel bei 0-10 °C mit einem ca. 10fachen Überschuss am Methacrylsäureanhydrid umgesetzt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur vollendet und überschüssiges Methacrylsäureanhydrid bei 60 °C mit Wasser zersetzt. Anschließend wurde mit einer gesättigten Sodalösung basisch gestellt und der Vernetzer mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert, Hydrochinon und Phenothiazin

im Verhältnis 1:1 als Inhibitor hinzugefügt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Um ein vorzeitiges Polymerisieren zu verhindern, wurde während des Entfernens des Lösungsmittels Luft durch die Lösung geleitet.

Zum Testen des so gewonnenen neue Vernetzer PEA-3M wurden Membranen mit einer wässrigen AMPS-Lösung mit 4 mol/l, 0,5 mol% Photoinitiator und 5 – 20 mol% PEA-3M gefüllt und polymerisiert. Nach der Extraktion von Restmonomer wurde wie üblich die Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 33).

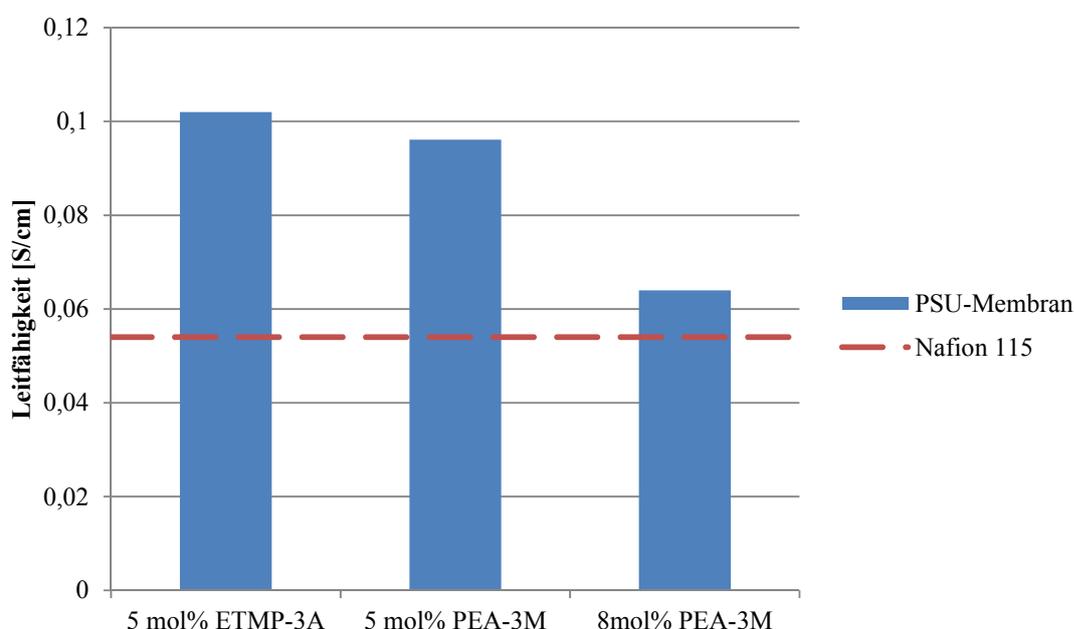


**Abbildung 33:** Leitfähigkeit von mit PEA-3M vernetztem PAMPS in PP-Membranen

PEA-3M zeigt bei kleinen Konzentrationen vergleichbar gute Resultate wie ETMP-3A, allerdings fällt die Leitfähigkeit bei steigender Konzentration schneller ab. So sind bei 10 mol% Vernetzer die Leitfähigkeiten der Proben mit ETMP-3A und PEA-3M mit 0,076 S/cm gleich, allerdings beträgt die Leitfähigkeit bei 20 mol% Vernetzer bei PEA-3M nur mehr 0,027 S/cm und bei ETMP-3A noch 0,047 S/cm. Es zeigt sich, dass bei einer Konzentration von nur 5 mol% PEA-3M die Leitfähigkeit noch weiter ansteigt, scheinbar eine

Charakteristik trifunktioneller Vernetzer. So konnte mit 5 mol% PEA-3M beinahe eine doppelt so hohe Leitfähigkeit wie mit Nafion® 115 erreicht werden. Auch der Füllgrad von PEA-3M verhält sich ähnlich wie der von ETMP-3A und steigt kontinuierlich an. Bei gleicher Vernetzer-Konzentration wurden mit PEA-3M jedoch etwas höhere Füllgrade erreicht.

Der Vernetzer PEA-3M wurde ebenfalls verwendet um asymmetrische PSU Membranen herzustellen. Es wurden Membranen mit 18%PSU, 1,6 mmol/g AMPS und 5 bzw. 8 mol% PEA-3M hergestellt und anschließend deren Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 34).



**Abbildung 34:** Vergleich von 5 und 8 mol% PEA-3M und 5 mol% ETMP-3A

Die Leitfähigkeit bei 5 mol% Vernetzer ist nahezu gleich für ETMP-3A und PEA-3M. Das bedeutet, dass die Ester bzw. Amid-Bindungen des Vernetzers keinen merklichen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Membran haben. Wie schon bei der gefüllten PP-Membran sinkt die Leitfähigkeit deutlich ab, wenn man die Vernetzer-Konzentration erhöht. Bei der asymmetrischen Membran ist dieser Effekt stärker festzustellen.

## ALLGEMEINER TEIL

Weiters wurden Stabilitätstests gemacht, wie schon mit den anderen PEG-basierenden Vernetzer. Dazu wurden asymmetrische Membranen 24 h bei 70 °C in Wasser gelagert und die Leitfähigkeit vor und nach dem Alterungsprozess gemessen und mit dem Leitfähigkeitsverlust der ETMP-3A basierenden Membran verglichen (Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Stabilitätstests gegen hydrolytischen Abbau

<b>Probe</b>	<b>Leitfähigkeit vor Test [S/cm]</b>	<b>Leitfähigkeit nach Test [S/cm]</b>	<b>Leitfähigkeitsverlust</b>
5 mol% ETMP-3A	0,099	0,003	97%
5 mol% PEA-3M	0,096	0,030	69%
8 mol% PEA-3M	0,064	0,019	70%

Wie schon bei den PEG-basierenden Acrylaten sank die Leitfähigkeit durch den Stabilitätstest. Allerdings sank die Leitfähigkeit nicht um 97%, wie bei den PEG-basierenden Acrylaten, sondern nur um knapp 70%. Daraus kann man schließen, dass zwar die Esterbindung der Acrylate bevorzugt angegriffen wird, aber auch die PEG-Ketten bei den sauren Bedingungen in der Membran bei erhöhten Temperaturen nicht hydrolysestabil sind.

Weiters wurde die thermische Stabilität einer getrockneten asymmetrischen Membran mit PEA-3M als Vernetzer getestet. Dazu wurden sowohl die Einzelkomponenten wie PAMPS, Poly-PEA-3M, mit PEA-3M vernetztes PAMPS, PSU und eine gefüllte asymmetrische PSU Membran mittels simultanthermischer Analyse untersucht (Tabelle 9). Gemessen wurde von 25–500 °C mit einem Temperaturgradienten von 40 °C/min unter Helium-Atmosphäre (40 ml/min).

## ALLGEMEINER TEIL

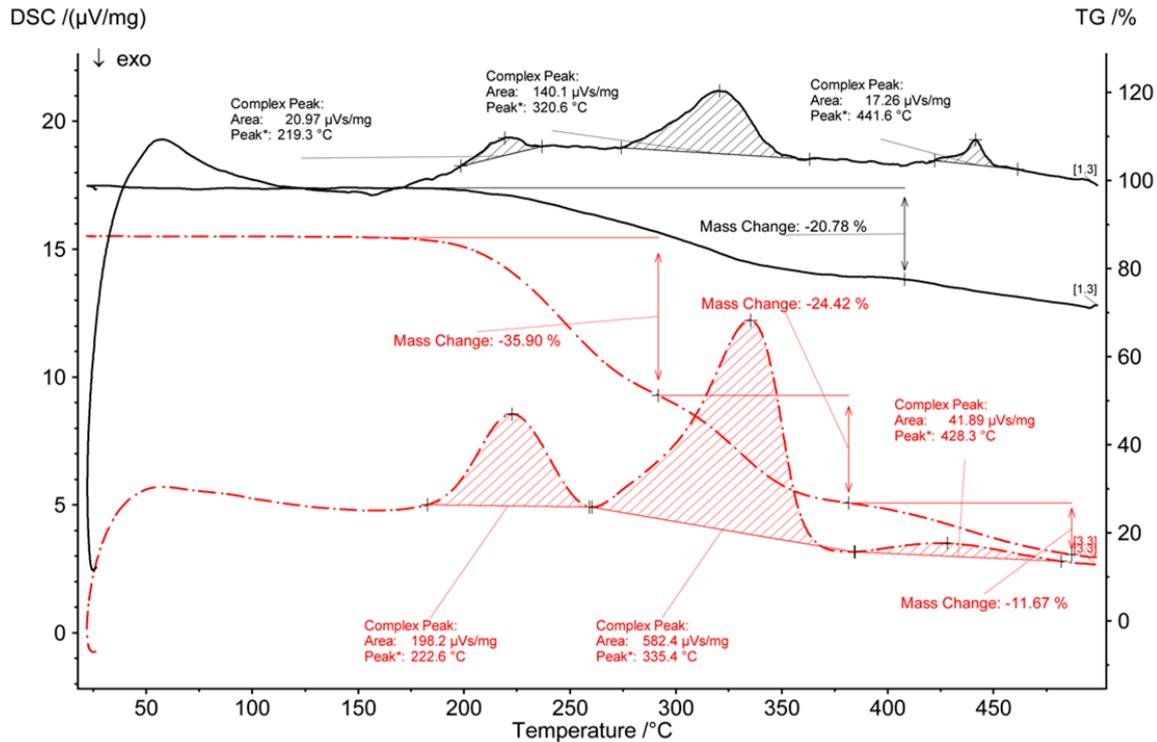
**Tabelle 9:** Mit simultanthemischer Analyse gemessene Abbautemperaturen

<b>Substanz</b>	<b>Abbautemperaturen</b>
PSU	langsamer Abbau >450 °C
PAMPS	Peaks bei 203, 252, 348 °C
Poly-PEA-3M	Peak bei 445 °C
P(AMPS-co-PEA-3M)	Peaks bei 223, 335, 428 °C
gefüllte Membran	Peaks bei 219, 312, 442 °C

Es zeigte sich, dass alle Einzelkomponenten und auch die gefüllte Membran bis über 200 °C stabil sind und keinen Abbau zeigen. PAMPS hat mit 203 °C als erstes begonnen, abzubauen, wurde es jedoch mit PEA-3M vernetzt, begann die erste Zersetzung des freien Polymers erst bei 223 °C bzw. in der PSU-Membran bei 219 °C. Im Gegensatz zu den anderen Komponenten zeigte PAMPS einen stufenweisen Abbau. Nach dem ersten Abbau bei 203 °C waren weitere Abbaustufen bei 252 und 348 °C. Auch die zweite und dritte Abbaustufe fand im vernetzten Zustand bei höheren Temperaturen statt. Poly-PEA-3M zersetzte sich bei 445 °C und das verwendete PSU begann oberhalb von 450 °C sich langsam abzubauen.

Abbildung 35 zeigt das Ergebnis der Simultanthemischen Analyse von mit PEA-3M vernetztes PAMPS und einer gefüllten asymmetrischen PSU-Membran.

## ALLGEMEINER TEIL

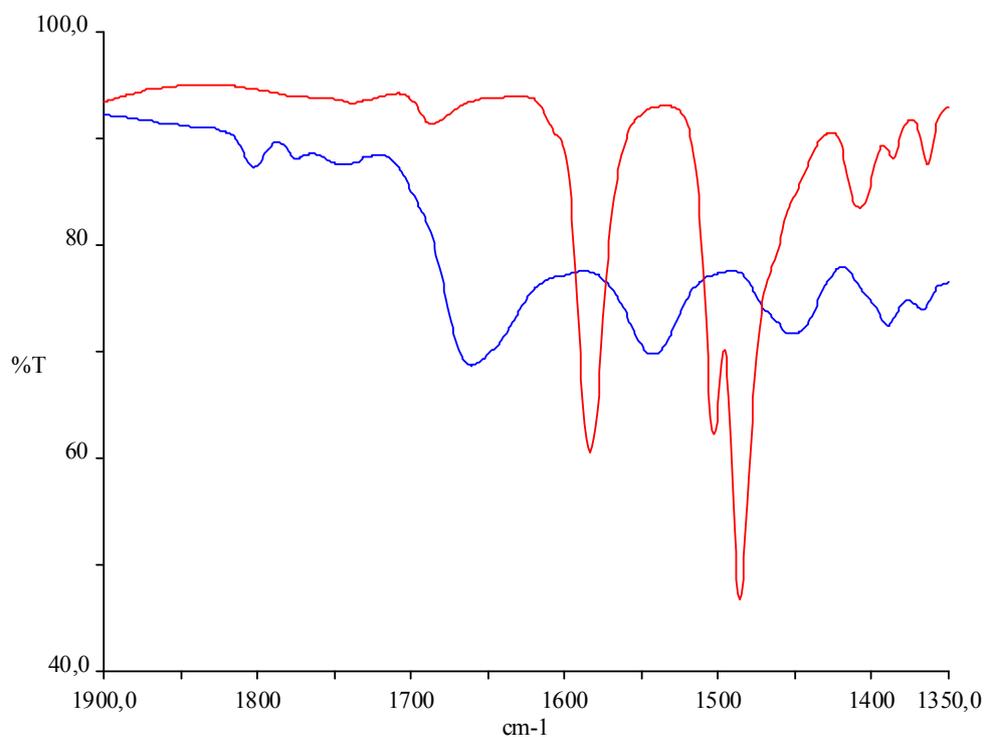


**Abbildung 35:** simultanthermische Analyse von P(AMPS-co-PEA-3M) (rot) und der asymmetrischen Membran (schwarz)

Die einzelnen Stufen des Abbaus des Polymers sind sowohl im TG-, als auch im DSC-Signal deutlich zu sehen. Allerdings geht im vernetzten PAMPS die zweite Abbaustufe direkt in die dritte über und kann somit nur gemeinsam ausgewertet werden. Da sich PSU erst oberhalb von 450 °C langsam zersetzt, kann man im DSC-Signal die Abbaustufen des Polymers gut sehen. Da P(AMPS-co-PEA 3M) nur einen geringen Anteil an der Masse ausmacht, sieht man im TG-Signal zwar einen Abbau, allerdings kann man die einzelnen Stufen nicht voneinander unterscheiden.

Um das Verhalten der Ober- und Unterseite der asymmetrischen PSU-Membran in nassem und getrocknetem Zustand zu untersuchen, wurden die Einzelkomponenten und eine asymmetrische Membran (nass und getrocknet) mittels Abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR) untersucht. Die Abbildungen 36, 38 und 37 zeigen einen ausgewählten Bereich aus den Spektren von P(AMPS-co-PEA-3M), PSU und

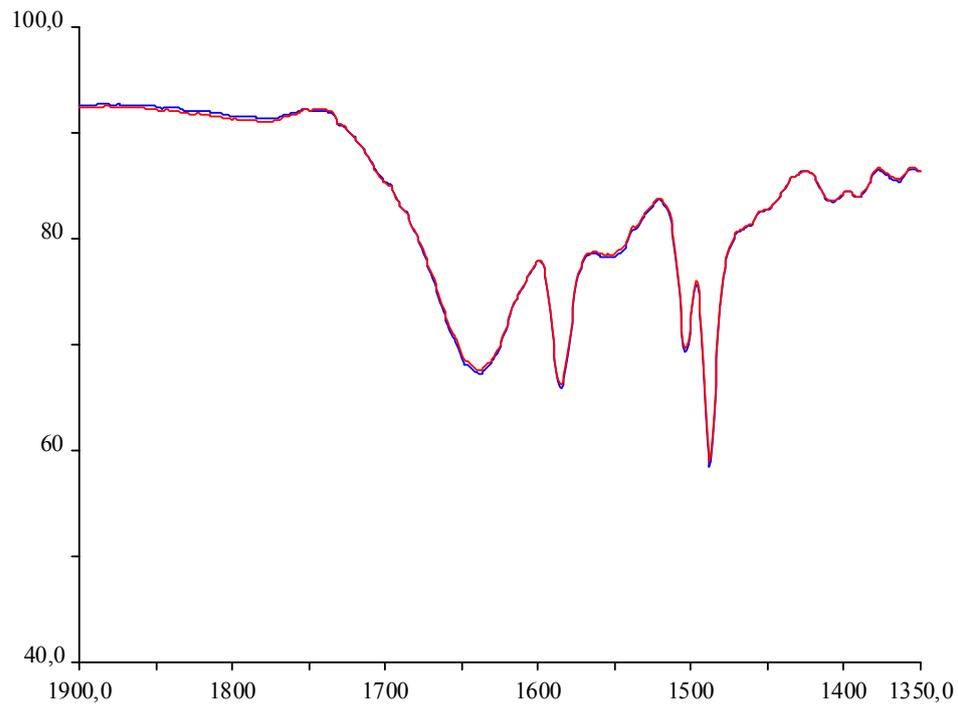
beider Seiten einer getrockneten und einer nassen Membran. Der Bereich von  $1900\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  wurde gewählt, da in diesem Bereich einige charakteristische und intensive Adsorptionsbanden liegen.



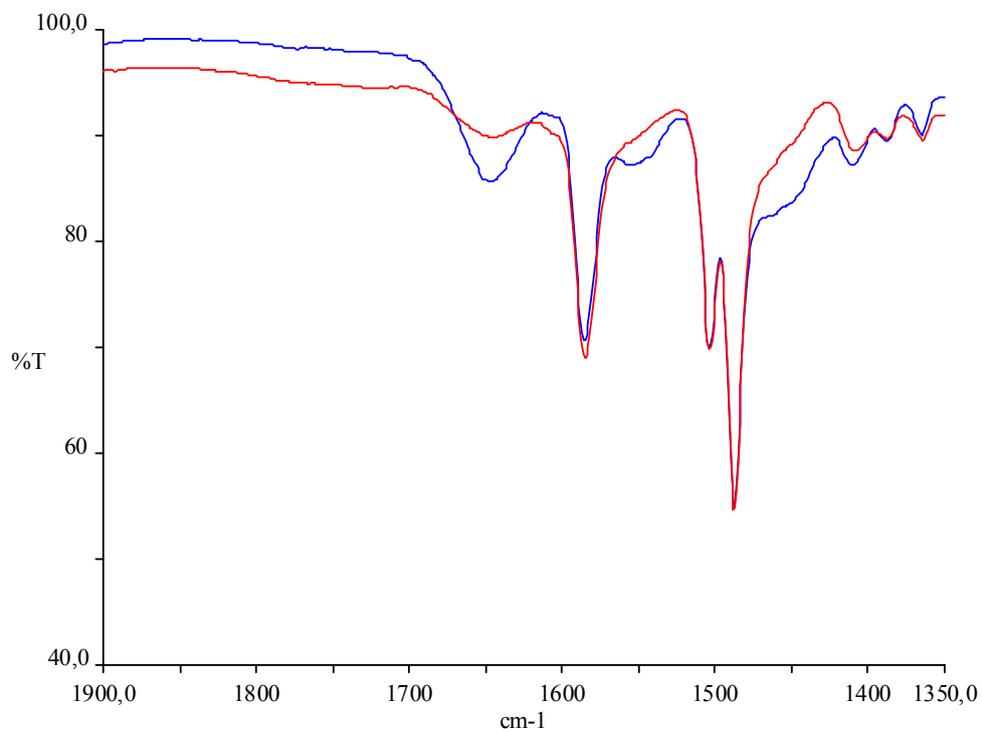
**Abbildung 36:** ATR-FTIR Spektrum von PSU (rot) und P(AMPS-co-PEA-3M) (blau)

Bei den drei intensiven Absorptionsbanden von PSU bei  $1585$ ,  $1504$  und  $1487\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um aromatische Streckschwingungen. Die drei intensiven Absorptionsbanden vom vernetzten PAMPS sind die Carbonyl-Streckschwingung bei  $1643\text{ cm}^{-1}$ , die N-H Deformationsschwingung bei  $1554\text{ cm}^{-1}$  und die N-H Streckschwingung bei  $1459\text{ cm}^{-1}$ .<sup>51,52,81</sup>

## ALLGEMEINER TEIL



**Abbildung 37:** ATR-FTIR Spektrum der Oberseite (blau) und Unterseite (rot) einer nassen asymmetrischen Membran



**Abbildung 38:** ATR-FTIR Spektrum der Oberseite (blau) und Unterseite (rot) einer getrockneten asymmetrischen Membran

Vergleicht man die Absorptionsbanden der dichtporige Ober- und die der dem Glas zugewandten Unterseite bei im nassen Zustand (Abbildung 37), sind die beiden Spektren nahezu identisch, was auch zu erwarten ist, da ja beide Seiten aus der selben Formulierung, und damit den selben Verhältnis zwischen AMPS und PSU, entstanden sind. Bei der getrockneten Membran in Abbildung 38 hingegen ist ein deutlicher Unterschied zwischen Ober- und Unterseite bei den Absorptionsbanden von PAMPS bei 1643, 1554 und 1459  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. An der Oberseite, die Seite mit den kleinen Poren, sind die Banden von PAMPS stärker ausgeprägt als an der Unterseite. Das liegt aber nicht daran, dass in der Deckschicht mehr PAMPS vorhanden ist. Wird die Membran getrocknet, bleibt der PSU-Anteil sehr formstabil. PAMPS hingegen verliert durch das Trocknen das aufgesogene Wasser und verliert dadurch stark an Volumen. Dadurch zieht sich PAMPS in die Poren der Membran zurück. Das geht viel besser an der Unterseite der Membran, weil dort die Poren größer sind und tiefer in die Membran reichen. In der Oberfläche ist PAMPS jedoch in kleinen Poren gefangen und bleibt daher besser für die ATR-Analyse, welche zur Oberflächencharakterisierung dient, zugänglich.

### **3.4 Amin-basierende Vernetzer mit Methacrylamid-Endgruppen**

Da die Abbauprobe gezeigt hatten, dass PEG-basierende Vernetzer unter den sauren Bedingungen in der Membran hydrolytisch abgebaut werden, wurde eine hydrophile Alternative ohne PEG gesucht. Tris(2-aminoethyl)amin (TAEA) und zwei unterschiedlich große Polyethylenimine ( $M_w = 800 \text{ g/mol}$ ,  $M_n = 600 \text{ g/mol}$  und  $M_w = 25.000 \text{ g/mol}$ ,  $M_n = 10.000 \text{ g/mol}$ ; PEI) wurden ausgewählt (Abbildung 39). TAEA und PEI enthalten Aminbindungen statt Etherbindungen, ergeben bei der Umsetzung mit Methacrylsäureanhydrid Methacrylamide und sind wasserlöslich.

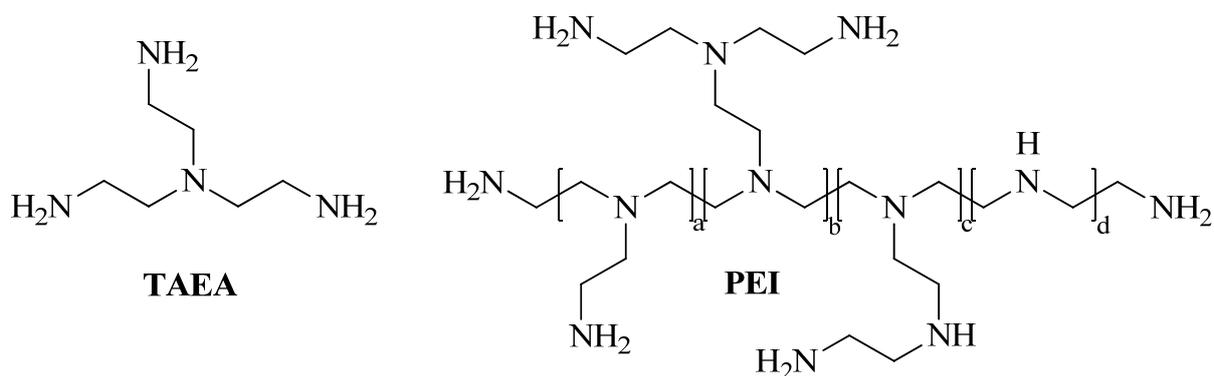


Abbildung 39: Struktur von TAEA und PEI

### 3.4.1 Trifunktionelle Vernetzer auf TAEA-Basis

TAEA wurde analog zu PEA mit einem Überschuss an Methacrylsäureanhydrid in Ethylacetat zu dem korrespondierenden Methacrylamid (TAEA-3M) umgesetzt. Überschüssiges Säureanhydrid wurde durch Zugabe von Wasser und Erhitzen auf 60 °C für mind. 3 h zersetzt, gesättigte Sodalösung hinzugegeben und das Produkt mit Ethylacetat extrahiert. Vor dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde Hydrochinon und Phenothiazin im Verhältnis 1:1 hinzugefügt und während des Vorgangs Luft durch die Lösung geleitet. Das so gewonnene Produkt TAEA-3M war leicht gelb mit einer honigähnlichen Viskosität. Trotz Inhibitor zeigte sich, dass der Vernetzer TAEA-3M im lösungsmittelfreien Zustand sehr reaktiv ist. Ohne Lösungsmittel polymerisierte TAEA-3M bei Raumtemperatur trotz Inhibitor in weniger als einer halben Stunde. Das Problem trat nicht auf, solange TAEA-3M gelöst war, unabhängig von den benutzten Lösungsmitteln (Wasser, Ethylacetat, Dichlormethan, NMP).

Zum Testen des neuen Vernetzers TAEA-3M wurden Membranen mit einer wässrigen AMPS-Lösung mit 4 mol/l, 0,5 mol% Photoinitiator und 5 – 20 mol% TAEA-3M gefüllt und durch 30 s UV-Bestrahlung polymerisiert. Nach der Extraktion von Restmonomer wurde wie üblich die Leitfähigkeit gemessen und der Füllgrad bestimmt (Abbildung 33).

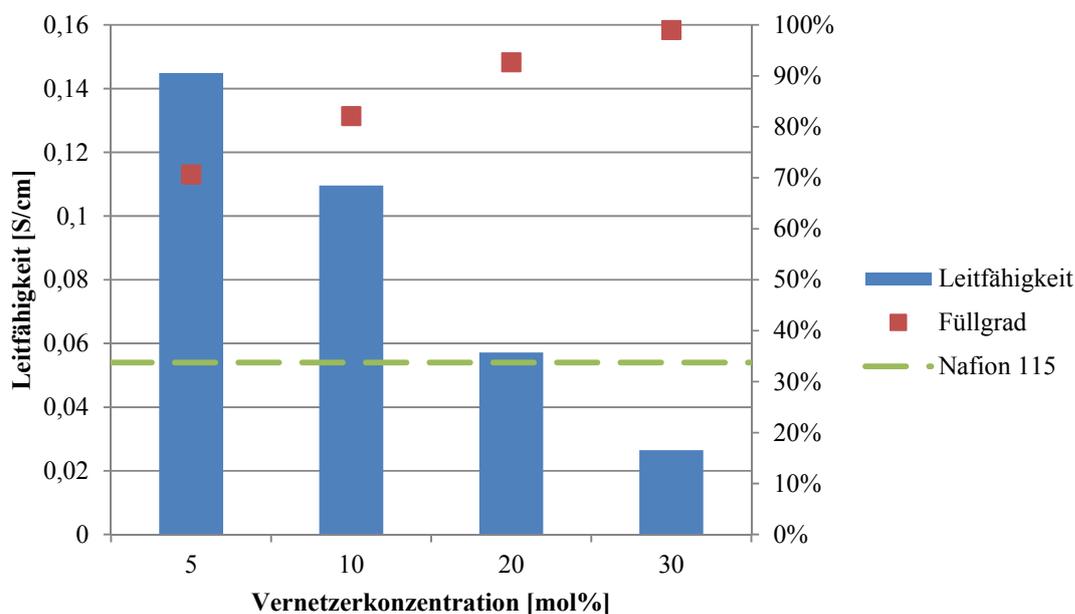


Abbildung 40: Leitfähigkeit und Füllgrad von PAMPS vernetzt mit den TAEA-3M

TAEA-3M verhält sich ähnlich wie PEA-3M in Abbildung 33. Der Füllgrad nimmt mit steigender Vernetzer-Konzentration zu, gleichzeitig sinkt jedoch die Leitfähigkeit ab. Im gesamten getesteten Konzentrationsbereich wurde die Leitfähigkeit von PEA-3M deutlich übertroffen. Mit nur 5 mol% Vernetzer konnte die Leitfähigkeit von Nafion 115 um 168% übertroffen werden.

### 3.4.2 Multifunktionelle Vernetzer auf PEI-Basis

Ein dem TAEA ähnliches Molekül ist PEI. Es verfügt über dieselben Funktionalitäten, ist im Gegensatz zu TAEA aber ein Polymer. Das bedeutet auch, dass es bei der Umsetzung zu einem Vernetzer nicht nur über drei polymerisierbare Gruppen verfügt, sondern über eine Vielzahl. Da die trifunktionellen Vernetzer bisher besser als difunktionelle waren, könnte ein derartiger multifunktionaler Vernetzer basierend auf PEI eventuell noch bessere Ergebnisse liefern. Untersucht wurden zwei unterschiedlich große PEIs, nämlich eines mit einer Molmasse  $M_w$  von 800 g/mol und eines mit einer Molmasse  $M_w$  von 25.000 mol/l.

Da sich PEI nicht in Ethylacetat löste, sondern einen weißen zähen Klumpen bildete, wurde die Synthese im Vergleich zu TAEA-3M leicht abgewandelt. PEI wurde in 50 ml EE vorgelegt und mit einem etwa 4-fachen Überschuss von Methacrylsäureanhydrid umgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 250 ml mit Ethylacetat aufgefüllt und so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis der gesamte Feststoffklumpen von PEI gelöst war. Obwohl PEI schlecht löslich in kaltem Ethylacetat war, war das korrespondierende Methacrylamid (PEI-M) ausreichend löslich. Wie bei den vorhergehenden Synthesen wurde überschüssiges Säureanhydrid mit Wasser bei 60 °C zersetzt, gesättigte Sodalösung hinzugegeben und PEI-M mit Ethylacetat extrahiert. Eine 1:1-Mischung aus Hydrochinon und Phenothiazin wurde hinzugefügt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wobei Luft durch die Lösung geleitet wurde. Das so gewonnene Produkt war gelb und hochviskos. Wie schon TAEA-3M neigte auch PEI-M dazu, ohne Lösungsmittel spontan zu polymerisieren.

Da es sich um verzweigtes PEI handelte und die Menge an reaktiven Amin-Gruppen nicht angegeben war, wurde die Menge an Methacrylamid-Gruppen von PEI-M mittels NMR bestimmt. Dazu wurde Mesitylen als interner Standard verwendet, da es über ein Singulett im aromatischen Bereich (3H, 6,56 ppm) und ein Singulett im aliphatischen Bereich (9H, 2,04 ppm) verfügt. Zur Auswertung wurden die zwei Protonen der Doppelbindung der Methacrylamid-Gruppe (DB1 und DB2) mit dem aromatischen Singulett von Mesitylen verglichen und die Protonen der Methylgruppe (Methyl) der Methacrylamid-Gruppe mit dem aliphatischen Singulett von Mesitylen (Abbildung 41) und über alle drei der Mittelwert gebildet.

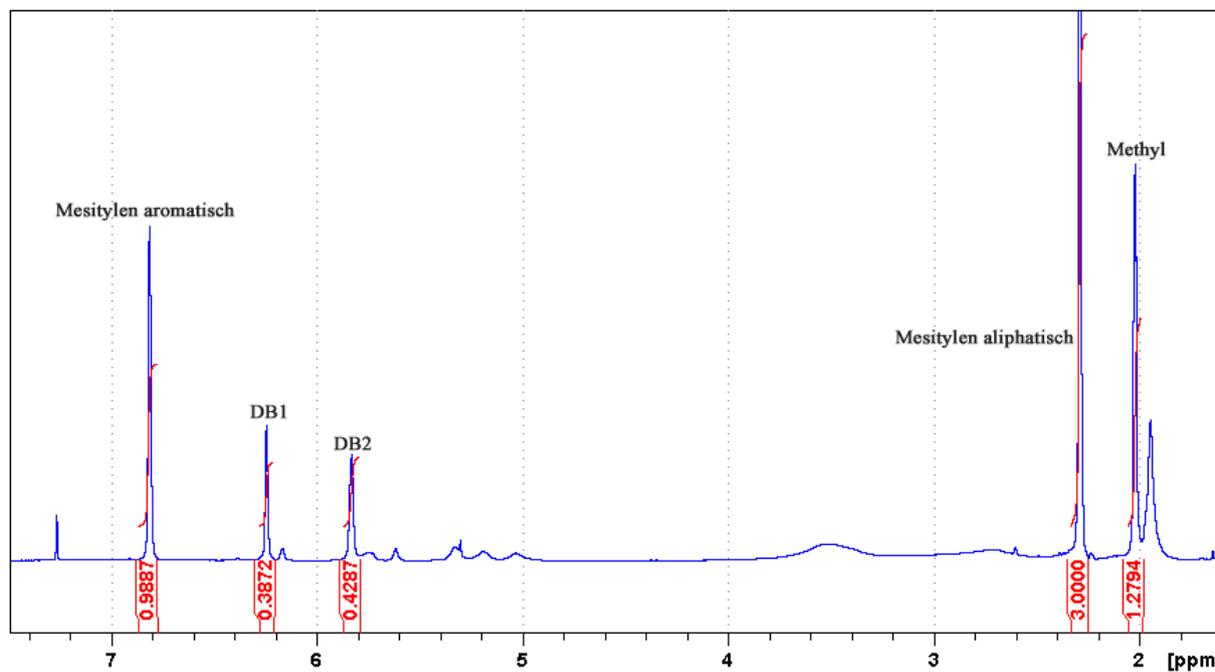


Abbildung 41: NMR Aufnahme von PEI-M mit internen Standard

Es wurden je PEI-M drei Proben gemessen, mittels Formel 5 ausgewertet und die Ergebnisse in Tabelle 10 und Tabelle 11 dargestellt.

Formel 5

- $c$  ..... Konzentration an Methacrylamid-Gruppen [mol/g]  
 $MMA$  ..... Integral der Methacrylamid-Gruppe  
 $Mes$  ..... Integral der Mesitylen-Gruppe  
 $m_{MMA}$  ..... Einwaage von PEI-M [g]  
 $m_{Mes}$  ..... Einwaage von Mesitylen [g]  
 $M_{Mes}$  ..... Molmasse von Mesitylen [g/mol]

## ALLGEMEINER TEIL

**Tabelle 10:** Methacrylamid-Gruppen bei niedermolekularem PEI-M

<b>DB1</b> [mmol/g]	<b>DB2</b> [mmol/g]	<b>Methyl</b> [mmol/g]	<b>Mittelwert</b> [mmol/g]	<b>Stdabw.</b> [mmol/g]	<b>Stdabw.</b> [%]
5.0703	5.2401	5.4406	5.2503	0.185380	3.53%
5.3385	5.4510	5.5433	5.4443	0.102533	1.88%
5.2827	5.4717	5.4349	5.3965	0.100220	1.86%
			<b>5.3637</b>	<b>0.146247</b>	<b>2.73%</b>

**Tabelle 11:** Methacrylamid-Gruppen bei hochmolekularem PEI-M

<b>DB1</b> [mmol/g]	<b>DB2</b> [mmol/g]	<b>Methyl</b> [mmol/g]	<b>Mittelwert</b> [mmol/g]	<b>Stdabw.</b> [mmol/g]	<b>Stdabw.</b> [%]
4.3079	4.7699	4.6917	4.5898	0.247286	5.39%
4.3342	4.9335	4.6541	4.6406	0.299882	6.46%
4.1816	4.5876	4.5788	4.4493	0.231936	5.21%
			<b>4.5599</b>	<b>0.242030</b>	<b>5.31%</b>

Für die Leitfähigkeitstests wurde wiederum AMPS-Lösungen mit 4 mol/l, 0,5 mol% Photoinitiator (Irgacure 2959) und 5 – 20 mol% Vernetzer verwendet um PP-Membranen zu füllen und anschließend zu photopolymerisieren. Die überschüssigen Lösungen wurden in kleinen Kristallisierschalen polymerisiert. Dabei stellte sich heraus, dass Lösungen mit PEI-M langsamer polymerisierten, als Lösungen mit anderen Vernetzer. Die Lösungen wurde erst nach ein bis zwei Minuten fest. Darüber hinaus zeigten die Lösungen mit dem höhermolekularen PEI-M eine Trübung bei der Polymerisation, wobei die Trübung mit steigender Vernetzer-Konzentration stärker war. Daher wurden Proben sowohl 30 s als auch 10 min in der UV-Kammer bestrahlt, nicht reagiertes Monomer extrahiert und anschließend die Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 43) und der Füllgrad bestimmt (Abbildung 42). Es zeigte sich, dass die Proben, die 10 min bestrahlt wurden, deutlich stärker verformt waren, als die, die 30 s bestrahlt wurden.

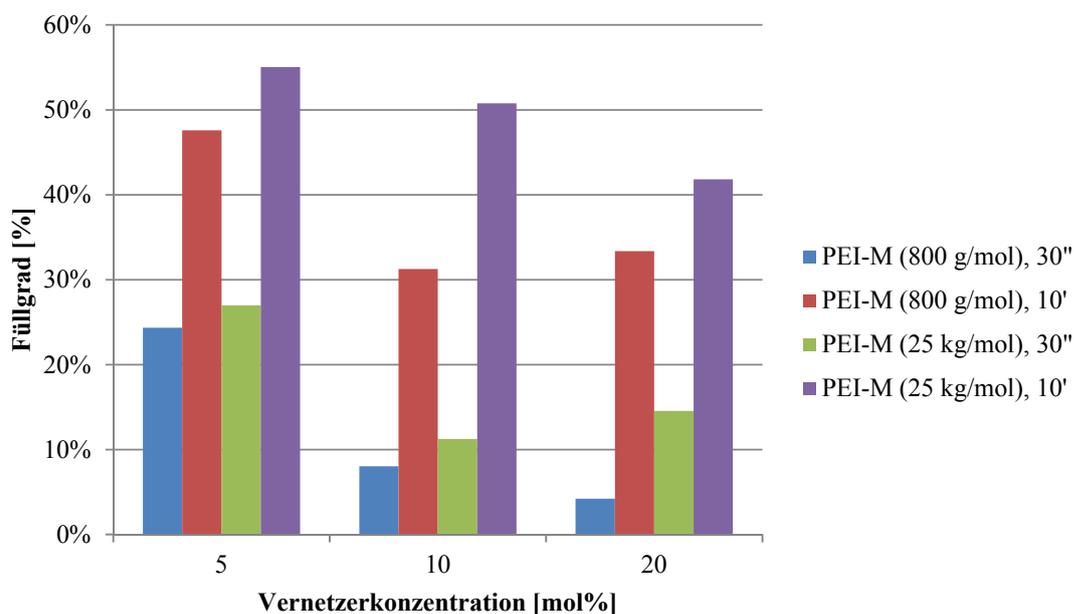
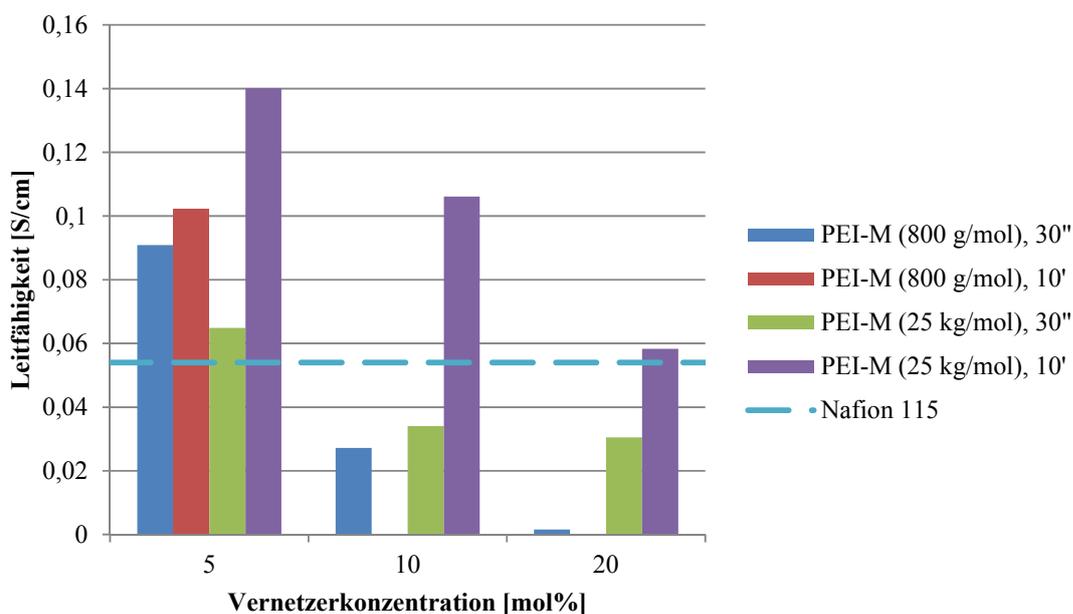


Abbildung 42: Füllgrade der getesteten Membranen

Vergleicht man die Füllgrade der Proben mit 30 s und 10 min UV-Bestrahlung miteinander, zeigt sich, dass der Füllgrad nach der 10-minütigen Bestrahlung deutlich höher liegt, als bei einer Bestrahlungs-Zeit von nur 30 s. Das ist ein weiteres Indiz dafür, dass diese Vernetzer langsamer reagieren als zum Beispiel TAEA-3M, da bei den für 30 s bestrahlten Proben ein größerer Teil Monomer noch nicht reagiert hat und daher bei der Extraktion ausgewaschen wird.

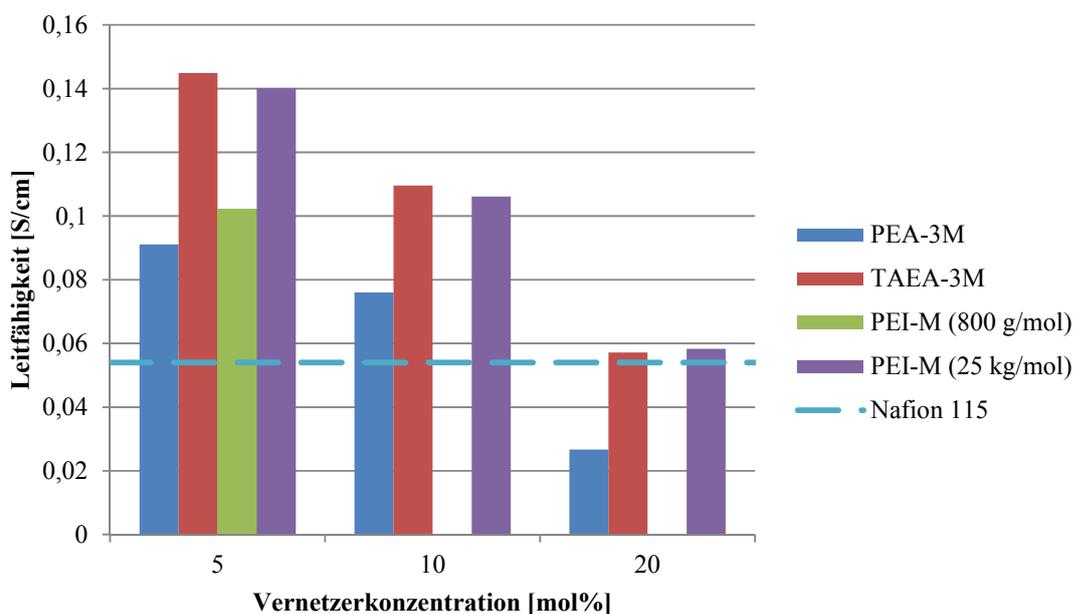
Die stärkere Verformung der Proben mit 10 bzw. 20 mol% niedermolekularen PEI-M bei 10 min Bestrahlung führte dazu, dass diese nicht messbar waren, weil sie zerbrachen, wenn man sie geradebiegen wollte.



**Abbildung 43:** Vergleich der Leitfähigkeit von PAMPS vernetzt mit PEI-M bei 30 s und 10 min Bestrahlungsdauer

Bei allen Proben zeigt sich, dass die Leitfähigkeit, ähnlich wie der Füllgrad, bei einer Bestrahlungszeit von 10 min höher ist, als bei einer Bestrahlung von nur 30 s. Besonders deutlich tritt der Effekt bei den Proben mit dem hochmolekularen PEI-M auf. Bei 10 min Bestrahlung erreicht die Leitfähigkeit mindestens doppelt so hohe Werte wie bei einer Bestrahlung von nur 30 s. Auch bei dem niedermolekularen PEI-M tritt der Effekt auf, ist aber, zumindest bei der einen messbaren Probe, deutlich schwächer ausgeprägt.

Abbildung 44 vergleicht die Leitfähigkeiten der neuen Methacrylamid-Vernetzer PEA-3M, TAEA-3M und PEI-M mit Nafion® 115.



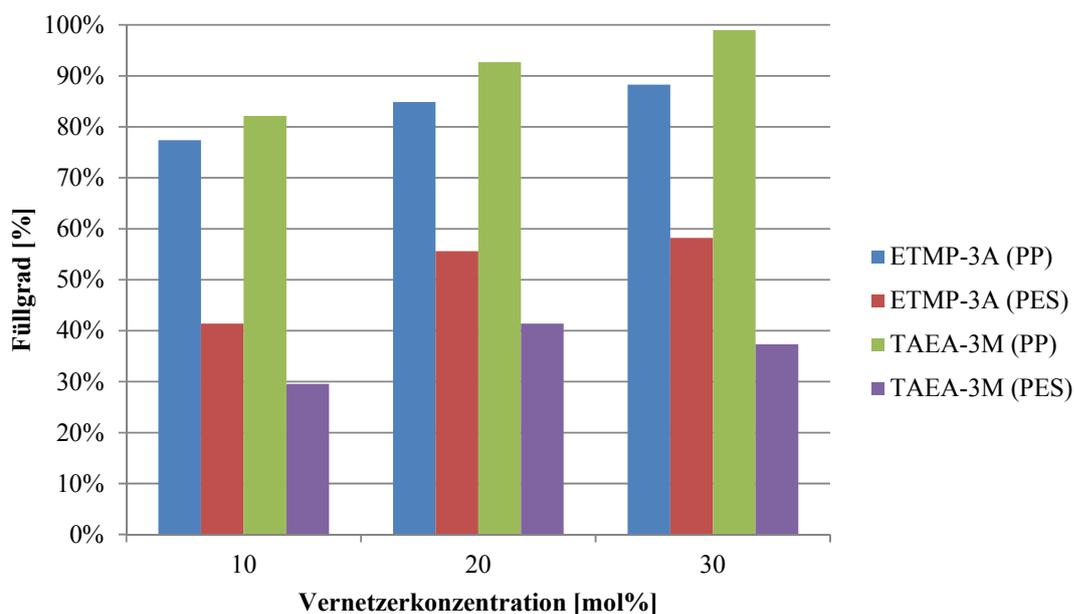
**Abbildung 44:** Vergleich der Leitfähigkeit von PAMPS vernetzt mit den Methacrylamid-Vernetzer

Wie weiter oben beschrieben, erreicht der PEG-basierende Vernetzer PEA-3M höhere Leitfähigkeiten als vergleichbare trifunktionelle PEG-basierende Acrylat-Vernetzer. Da PEA-3M jedoch nicht hydrolysestabil war, wurden die Amin-basierenden Methacrylamid-Vernetzer TAEA-3M und PEI-M synthetisiert. Diese zeigen im Vergleich zu dem PEG-basierenden PEA-3M nochmals eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit und erreichen fast die dreifache Leitfähigkeit von Nafion® 115. Interessanterweise haben TAEA-3M und das hochmolekulare PEI-M nahezu dieselbe Leitfähigkeit bei vergleichbarer Methacrylamid-Konzentration in der Formulierung, das niedermolekulare PEI-M liegt aber deutlich darunter. Eben dieses niedermolekulare PEI-M führte aber auch dazu, dass die Membranen stärker quollen und dadurch teilweise so stark verformt waren, dass sie nicht messbar waren. Nachdem TAEA von der Struktur her dem PEI sehr ähnlich ist, man sogar sagen könnte, es ist beinahe das kleinste denkbare PEI, ist es leichtverständlich, dass TAEA-3M und zumindest das hochmolekulare PEI-M sich so ähnlich verhalten. Dass mit niedermolekularem PEI-M vernetztes PAMPS sich von den mechanischen Eigenschaften und von der Leitfähigkeit so

deutlich unterscheidet ist sonderbar. Der geringere Füllgrad mag eine Erklärung sein, allerdings ist es nicht plausibel, dass der 7% geringer Füllgrad einen so hohen Einfluss hat. Ein Wahrscheinlicher ist, dass das niedermolekulare PEI-M schon zum polymerisieren begonnen hat und sich daher nicht ausreichend in der Monomerlösung verteilt hat. Dadurch würde die Membran an unterschiedlichen Stellen unterschiedlich stark quellen, was zu stärkeren Deformationen führt. Da die bisherigen Versuche gezeigt haben, dass eine höhere Konzentration an multifunktionellem Vernetzer zu geringerer Leitfähigkeit führt, würden die Stellen, an denen sich der Vernetzer angesammelt hat, die Leitfähigkeit beeinträchtigen.

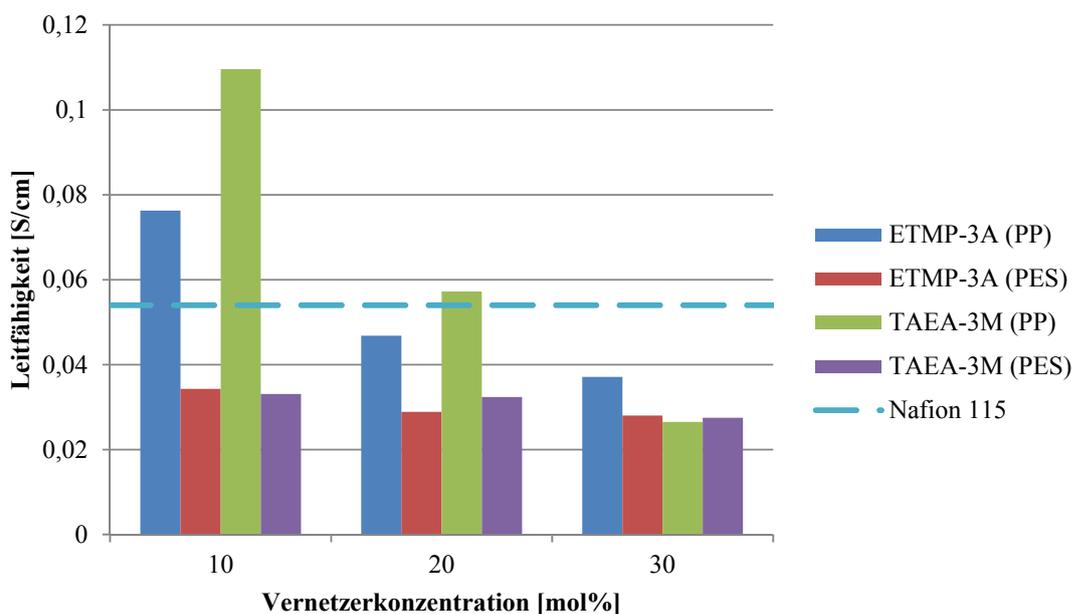
### **3.4.3 Hydrophile Supportmembranen aus Polyethersulfon**

Nachdem klar war, dass nur mit hydrophilen Vernetzer hohe Leitfähigkeiten erzielt werden konnten, sollte auch eine hydrophile Support-Membran getestet werden. Ausgewählt wurde eine Membran aus Polyethersulfon (PES). PES ist wasserbenetzbar und muss daher nicht mit einem Tensid vorbehandelt werden. Der Nachteil gegenüber den PP-Membranen ist die geringere Stabilität gegen organische Lösungsmittel. Formulierungen mit NMP als Lösungsmittel können daher nicht in eine PES-Membran gefüllt werden. Nachdem AMPS und Irgacure 2959 wasserlöslich sind und auch hydrophile Vernetzer zumindest bis zu einer gewissen Menge wasserlöslich sind, war die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln irrelevant. Zum Vergleich wurden wiederum Lösungen mit 4 mol/l AMPS, 0,5 mol% Photoinitiator (Irgacure 2959) den trifunktionellen Vernetzer ETMP-3A (PEG-basierend) und TAEA-3M (Amin-basierend) hergestellt und PES-Membranen damit gefüllt. Die Membranen wurden 30 s in der UV-Kammer bestrahlt, nicht reagiertes Monomer anschließend extrahiert und die Leitfähigkeit der Membranen gemessen (Abbildung 46). Nach dem Trocknen der Membran wurde wie bisher auch der Füllgrad bestimmt.



**Abbildung 45:** Vergleich der Füllgrade von ETMP-3A und TAEA-3A in PP- bzw. PES-Membranen

Vergleicht man die Füllgrade der PP und der PES-Membranen, zeigt sich deutlich, dass die PES-Membranen deutlich geringere Füllgrade aufweisen. Da optisch gut zu beobachten war, dass die Membranen die Formulierungen aufsogen, ist es unwahrscheinlich, dass der geringere Füllgrad auf eine schlechte Füllung mit Formulierung zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist, dass durch die leichtere Abstrahierbarkeit von Wasserstoff an den Aromaten die Polymerisation gestört wird. Darüber hinaus können die aromatischen Gruppen von PES im Gegensatz zu PP die für die Radikalbildung nötige UV-Strahlung absorbieren.



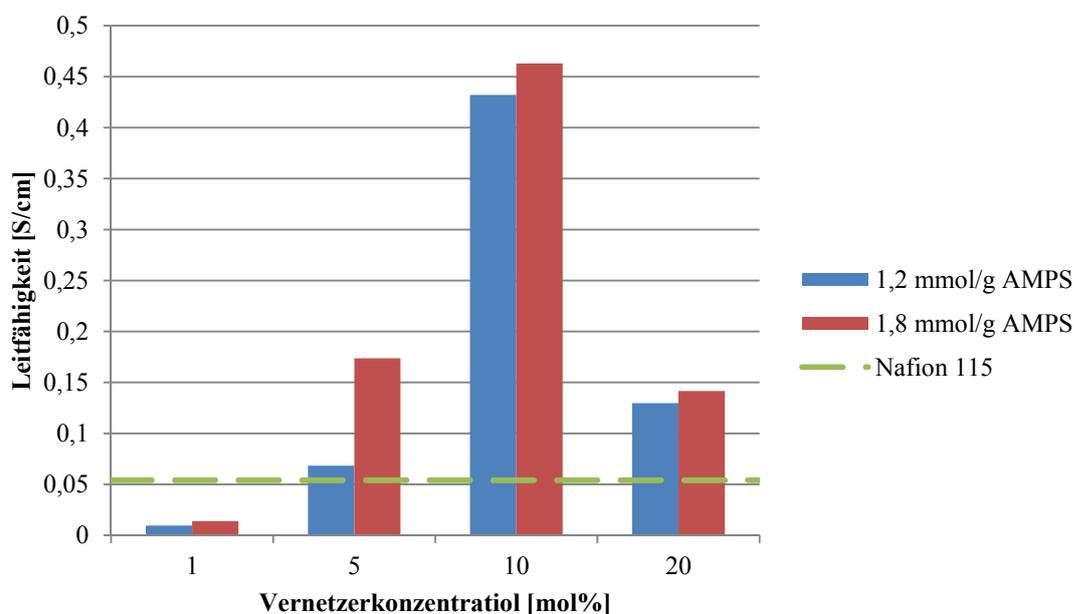
**Abbildung 46:** Vergleich der Leitfähigkeiten von ETMP-3A und TAEA-3A in PP- bzw. PES-Membranen

Beim Vergleich der Leitfähigkeiten zeigt sich, dass bei Verwendung der PES-Membranen die Leitfähigkeit deutlich geringer ist, als bei den PP-Membranen. Außerdem sind bei den PES-Membranen alle gemessenen Leitfähigkeiten nahezu gleich hoch. Die geringeren Leitfähigkeiten könnten auf dieselben Probleme wie bei den Füllgraden, nämlich Wasserstoff-Abstraktion und UV-Absorption, zurückzuführen sein. Insbesondere da die Leitfähigkeiten unabhängig der Vernetzer-Konzentrationen sind, sind die PES-Membranen nicht geeignet um die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Vernetzer zu vergleichen.

### 3.4.4 Asymmetrische PSU-Membranen mit TAEA-3M

TAEA-3M wurde als Vernetzer zur Herstellung asymmetrische PSU-Membranen verwendet. Die Wahl fiel auf TAEA-3M, da es bei den gefüllten PP-Membranen die besten Ergebnisse erzielte und im Vergleich zu den PEI-M Vernetzer eine deutlich geringere Viskosität hatte. Die geringere Viskosität ist vorteilhaft beim Einwiegen aber auch beim Lösen in der Formulierung, insbesondere da die Formulierung auf ca. 0 °C gekühlt wurde, während die Monomere in NMP gelöst wurden. Die Formulierung für die Membranen betrug 18% PSU, 1,2 bzw.

1,8 mmol/g AMPS und TAEA-3M Konzentrationen zwischen 1 und 20 mol%. Die Membranen wurden nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren (Kapitel 1.3) hergestellt und anschließend die Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 47).



**Abbildung 47:** Leitfähigkeit asymmetrischer PSU Membranen mit TAEA-3M Vernetzer

Mit TAEA-3M als Vernetzer in asymmetrische Membranen konnten noch deutlich höhere Leitfähigkeiten erreicht werden, als mit den PEG-basierenden trifunktionellen Vernetzer. Sowohl mit 1,2 als auch mit 1,8 mmol/g AMPS war die Leitfähigkeit mehr als 8 Mal so hoch wie die von Nafion® 115. Die Entwicklung der Leitfähigkeit war bei beiden Membranen von 1-20 mol% ähnlich mit einem Maximum bei 10 mol%. Eine höhere AMPS-Konzentration führte in allen Fällen auch zu einer höheren Leitfähigkeit.

Für die hohe Leitfähigkeit von PAMPS mit den multifunktionellen Amin-basierenden Vernetzer dürften mehrere Gründe verantwortlich sein. Zum einen sind diese Vernetzer, wie auch die PEG-basierenden, hydrophil und fördern die Wasseraufnahme. Eine ausreichend hohe Wassermenge fördert die Leitfähigkeit, da der Grotthuß-Mechanismus besonders gut bei Wassermolekülen funktioniert.

Zum anderen sorgen mehrere funktionelle Gruppen zu einer deutlich besseren Vernetzung. Wenn bei einem difunktionellen Vernetzermolekül eine der zwei Gruppen nicht polymerisiert, wirkt das ganze Molekül nicht als Vernetzer. Bei einem multifunktionellen Vernetzer ist das ein viel geringeres Problem, da die restlichen Gruppen immer noch die Funktion des Vernetzers sicher stellen. Darüber hinaus haben Amin-basierende Vernetzer den Vorteil, dass sie zur Leitfähigkeit beitragen können. Sowohl TAEA-3M als auch PEI-M sind starke Basen und es ist bekannt, dass auch Basen Protonen leiten können. Dabei funktionieren Basen genau anders herum, als AMPS. Während AMPS Protonen leicht abgeben kann, und in der ionischen Form danach auch wieder leicht aufnehmen kann, können Basen leicht Protonen aufnehmen und diese dann auch wieder abgeben. So tragen sowohl AMPS als auch die Basen zum Grotthuß-Mechanismus bei. Allerdings hat AMPS den Vorteil gegenüber den Amin-basierenden Vernetzer, dass es zusätzliche frei bewegliche Protonen zur Verfügung stellt. Die Tatsache, dass die Amin-basierenden Vernetzer auch zum Grotthuß-Mechanismus beitragen, kann der Grund sein, dass die Amin-basierenden Vernetzer ihre maximale Leitfähigkeit bei den asymmetrischen Membranen erst bei einer höheren Konzentration erreichen. Denn ihre verdünnende Wirkung setzt dadurch erst später ein. Dadurch aber, dass die höhere Konzentration dazu führt, dass das Gel stärker zusammengehalten wird, kann eine höhere Leitfähigkeit erreicht werden.

### **3.4.5 Stabilität Amin-basierender Vernetzer**

Wie schon mit den Vernetzer zuvor wurden auch die Amin-basierenden Vernetzer auf Hydrolysestabilität getestet. Dazu wurde je eine asymmetrische PSU-Membran mit 6% TAEA-3M und PEI-M als Vernetzer, 18% PSU und 1,8 mmol/g AMPS hergestellt. Die Membranen wurden für 24 h bei 70 °C in Wasser gealtert und die Leitfähigkeit vor und nach dem Altern bestimmt. Dabei zeigte sich, dass sich die Leitfähigkeit nicht signifikant änderte. Bei TAEA-3M änderte sich die Leitfähigkeit um 2% und bei PEI-M um 1%. Das bedeutet, dass

die Amin-basierenden Vernetzer im Gegensatz zu den PEG-basierenden nicht durch saure Katalyse hydrolytisch abgebaut werden.

### 4 Fluorierte biomimetische Nanomembran

PEM für BSZ bestehen oft aus Polymeren die fluorierte Einheiten und sulfonierte Einheiten enthalten. Der fluorierte Teil ist für eine gute chemische Stabilität verantwortlich und der sulfonierte Teil für eine hohe Wasseraufnahme und die Leitfähigkeit.<sup>1,18,82-85</sup> Die großen Unterschiede zwischen den hydrophoben fluorierten Bereichen und den hydrophilen sulfonierten Bereichen führen zu einer Phasenseparation. Die hydrophilen Domänen quellen durch Wasseraufnahme und es bilden sich wassergefüllte Kanäle aus, die von Sulfonsäure-Gruppen umschlossen werden. In diesen Kanälen findet der Protonentransport statt. Diese Kanäle sind zufällig angeordnet und die Wege für Protonen sind durch diese zufällige Anordnung deutlich länger, als sie aufgrund der Membrandicke sein müssten. Eine Möglichkeit die Protonenleitfähigkeit zu steigern ist es daher, die Kanäle in der PEM vertikal auszurichten. Es gibt mehrere Untersuchungen der Ausrichtung von Blockcopolymeren in einem elektrischen<sup>86-92</sup> oder magnetischen<sup>93-95</sup> Feld. Durch geschickte Wahl der Blocklängen kommt es zur Selbstanordnung im Polymer und es bilden sich hexagonale Phasen aus. Diese Kanäle mit Durchmesser im Nanometerbereich können durch ein äußeres Feld vertikal oder horizontal ausgerichtet werden. Ohne ein äußeres Feld würden sich diese Kanäle aufgrund von Oberflächenkräfte bevorzugt parallel zur Membran ausrichten.

Nicht nur große Moleküle wie Polymere können in einem äußeren Feld ausgerichtet werden. Auch kleine Moleküle wie Tenside können in einem elektrischen Feld ausgerichtet werden.<sup>96-98</sup> Wichtig für die Ausrichtung in einem Feld ist die Polarisierbarkeit der Moleküle, die ausgerichtet werden sollen. Weiters ist es möglich, anorganische Nanotubes und Nanowires in einem Feld auszurichten.<sup>95,99-104</sup>

## ALLGEMEINER TEIL

Ziel war es, ein Copolymer zu entwerfen, das es ermöglicht, biologische Membranen zu imitieren, denn in biologischen Membranen sind Poren für den bestmöglichen transmembranen Transport üblicherweise normal zur Membran ausgerichtet. Dafür sollte das Polymer aus sehr hydrophilen und sehr hydrophoben Teilen bestehen und eine hohe Differenz im Dipolmoment aufweisen. Die hydrophilen und hydrophoben Bereiche im Polymer führen zur Ausbildung von Aggregaten der hydrophilen und hydrophoben Reste, was schlussendlich zu einer Art Kanalstruktur im Polymer führt. Eine hohe Differenz im Dipolmoment hilft bei der Orientierung dieser Kanalstrukturen im elektrischen Feld (Abbildung 48).



**Abbildung 48:** Schematischer Aufbau zum Ausrichten von Kanälen in der Polymermatrix.

Weiters sollte dieses Copolymer vernetzbare Gruppen aufweisen, die während der UV-initiierten radikalischen Polymerisation nicht reagieren, damit sie im nächsten Schritt für die Vernetzung zur Verfügung stehen. Die Photopolymerisation sollte auch dazu dienen, die Viskosität zu erhöhen, um die Herstellung eines Filmes zu erleichtern. Eine zu geringe Viskosität kann nämlich dazu führen, dass die Formulierung auseinander rinnt und somit die Stärke des Filmes nicht zum Beispiel durch die Spalthöhe einer Rakel bestimmt werden kann. Die in diesem Film vorhandenen vernetzbaren Gruppen sollten anschließend zur Reaktion gebracht werden, um den Film auszuhärten und somit eine Membran zu gewinnen.

Häufig verwendete Monomere für die Photopolymerisation sind (Meth-)acrylate und (Meth-)acrylamide, die auch gute Copolymerisationseigenschaften untereinander aufweisen. Als hydrophobes Monomer wurde eines mit einer

längeren fluorierten Kette gewählt. Kohlenwasserstoffe sind bekanntermaßen hydrophob und die Hydrophobizität steigt mit steigender Kettenlänge. Fluorierte Kohlenwasserstoffe sind einerseits zwar teurer als nicht-fluorierte, andererseits aber sind sie noch deutlich hydrophober als nicht-fluorierte Kohlenwasserstoffketten derselben Länge. Darüber hinaus weisen sie eine erhöhte chemische und thermische Stabilität auf. Durch die höhere Hydrophobizität fluorierter Ketten ist auch der Unterschied zwischen hydrophilen und hydrophoben Teil des Polymers größer. Dadurch kann eine Ausrichtung im elektrischen Feld auch unter schlechteren Bedingungen wie schwachem Feld oder höherer Temperatur erreicht werden. Eine höhere Temperatur kann deshalb ein Problem werden, da die Brownsche Molekularbewegung der Ordnung einer Ausrichtung entgegen wirkt. Für die Studie wurde je ein mono- und ein difunktionelles Monomer ausgewählt (Abbildung 49). Als Photoinitiator wurde der flüssige Initiator Darocur 1173 (DC1173) ausgewählt.

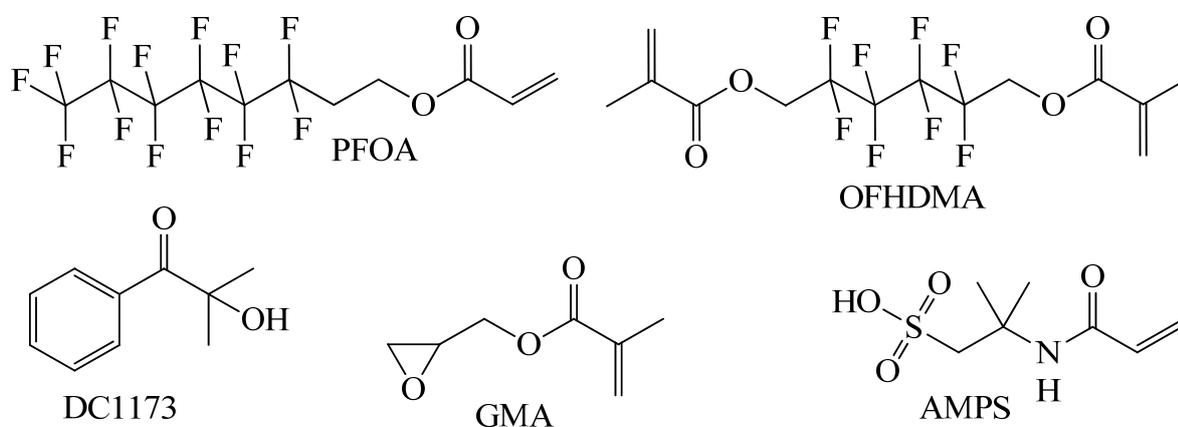


Abbildung 49: Evaluierte Monomere.

1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylat (PFOA) sollte näher untersucht werden, da es eine ausreichend lange fluorierte Kette hat und der Preis noch in einem akzeptablen Bereich liegt, wohingegen längererkettige Monomere schon deutlich teurer sind. Hoch fluorierte niedermolekulare Kohlenwasserstoffe haben im Allgemeinen eine sehr geringe Viskosität. Um die Viskosität der polymerisierten

Formulierung einstellen zu können, wurde das difunktionelle fluorierte Monomer 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexandiol-1,6-dimethacrylat (OFHDMA) gewählt.

Um eine gute Copolymerisation sicherzustellen sollte das Ionomer ebenfalls ein (Meth-)acrylat oder (Meth-)acrylamid sein. Aus diesem Grund, und weil mit den Experimenten, die in den vorigen Kapiteln beschrieben sind, mit AMPS schon Erfahrung gesammelt wurde, wurde dieses als Ionomer ausgewählt. Darüber hinaus hat es sich auch als besonders stabil in thermischer und chemischer Hinsicht gezeigt. Um die Membran im elektrischen Feld durch Vernetzung auszuhärten, fiel die Entscheidung auf ein Monomer, das mittels radikalischer Polymerisation in das Copolymer eingebaut werden konnte und später im elektrischen Feld durch Temperaturerhöhung vernetzt werden konnte. Basierend auf der Verfügbarkeit von Monomeren mit Epoxyd-Gruppe fiel die Wahl auf Glycidylmethacrylat (GMA; Abbildung 49), welches durch anionische ringöffnende Polymerisation vernetzt werden kann. Die anionisch ringöffnende Polymerisation von GMA wird durch die Anwesenheit von Säuren, wie zum Beispiel AMPS, katalysiert.

Nun sollte eine Mischung aus den fluorierten Monomeren, dem Ionomer AMPS und dem Vernetzer GMA gefunden werden, die mittels UV initiiertes radikalische Polymerisation polymerisiert werden kann. Aufgrund der stark unterschiedlichen Polarität der fluorierten und sulfonierten Endgruppen, war eine Phasenseparation zu erwarten, die zu sulfonierten Poren in der fluorierten Matrix führt. Wegen der hohen Polarität der Poren sollte es möglich sein, diese in einem elektrischen Feld auch bei erhöhter Temperatur auszurichten. Gleichzeitig sollte durch die Temperaturerhöhung die Epoxid-Gruppen durch anionisch ringöffnende Polymerisation vernetzen und die Membran härten (Abbildung 50).

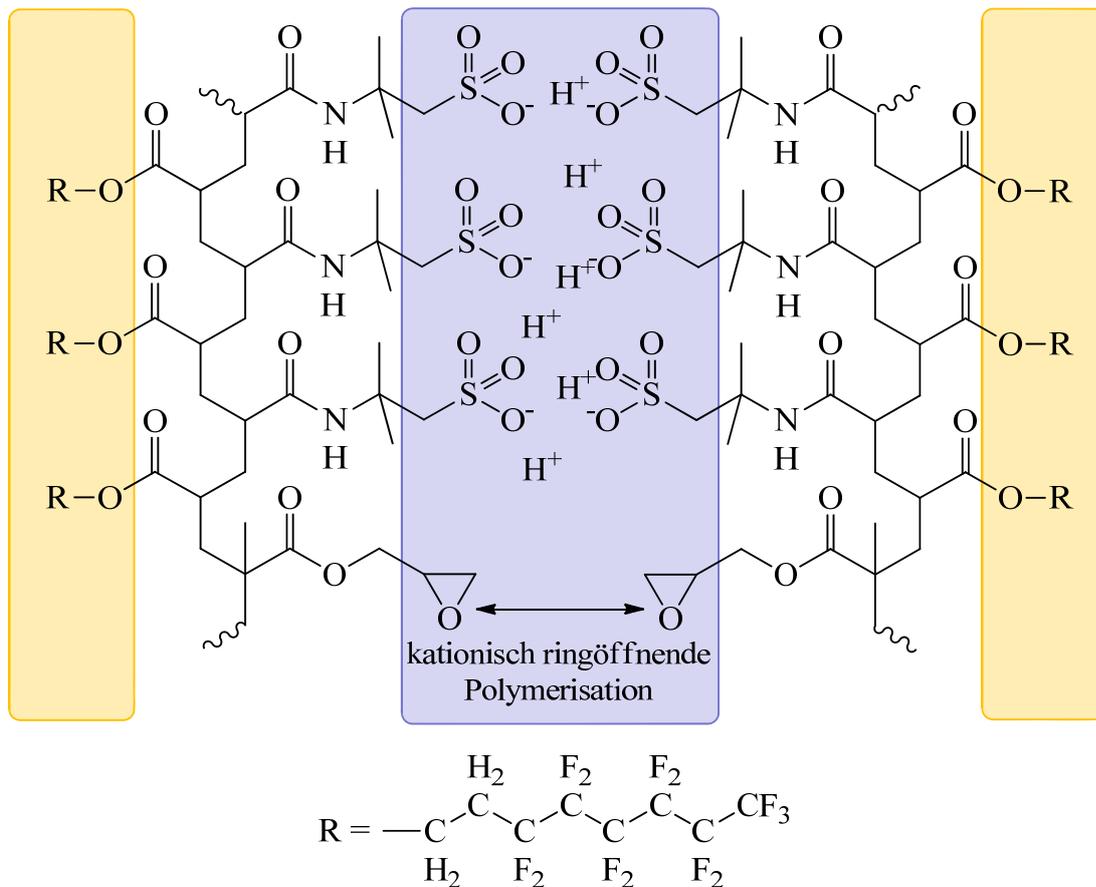


Abbildung 50: Phasenseparation und Orientierung des Copolymers im elektrischen Feld

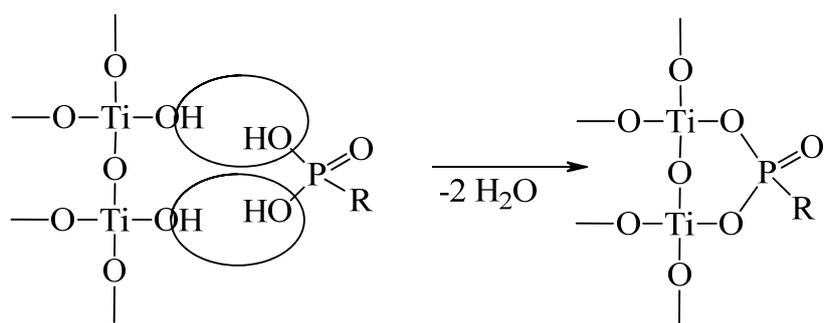
Durch Ausrichtung der Poren in PEMs kann die Leitfähigkeit verbessert werden. Eine weitere und häufig untersuchte Möglichkeit um die Membranen zu verbessern, sind anorganisch/organische Kompositmembranen.<sup>105,106</sup> Etliche verschiedene anorganische Füllstoffe, insbesondere Oxide wie TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub>, wurden für Hybridmembranen verwendet. Ziel ist es derartige Membranen bei höheren Temperaturen als bisher einsetzen zu können. Höhere Temperaturen sind insofern ein Problem, als dass der Wassergehalt der Membranen einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat und bei Temperaturen >80-90 °C zu viel Wasser aus der Membran verdunstet. Anorganische Füllstoffe können den Wasserhaushalt in PEMs positiv beeinflussen indem sie die Selbst-Befeuchtung durch verbesserte Rückdiffusion von Wasser von der Anode erhöhen oder indem sie den elektroosmotischen Sog reduzieren. Darüber hinaus erschweren anorganische Füllstoffe oft den Brennstoffdurchtritt durch die Membran und

können darüber hinaus die mechanischen Eigenschaften verbessern. Daher sollte auch der Einfluss von modifizierten TiO<sub>2</sub>-Nanotubes auf die Leitfähigkeit in den fluorierten Nano-Membranen untersucht werden.

### 4.1 Titanoxid Nanotubes

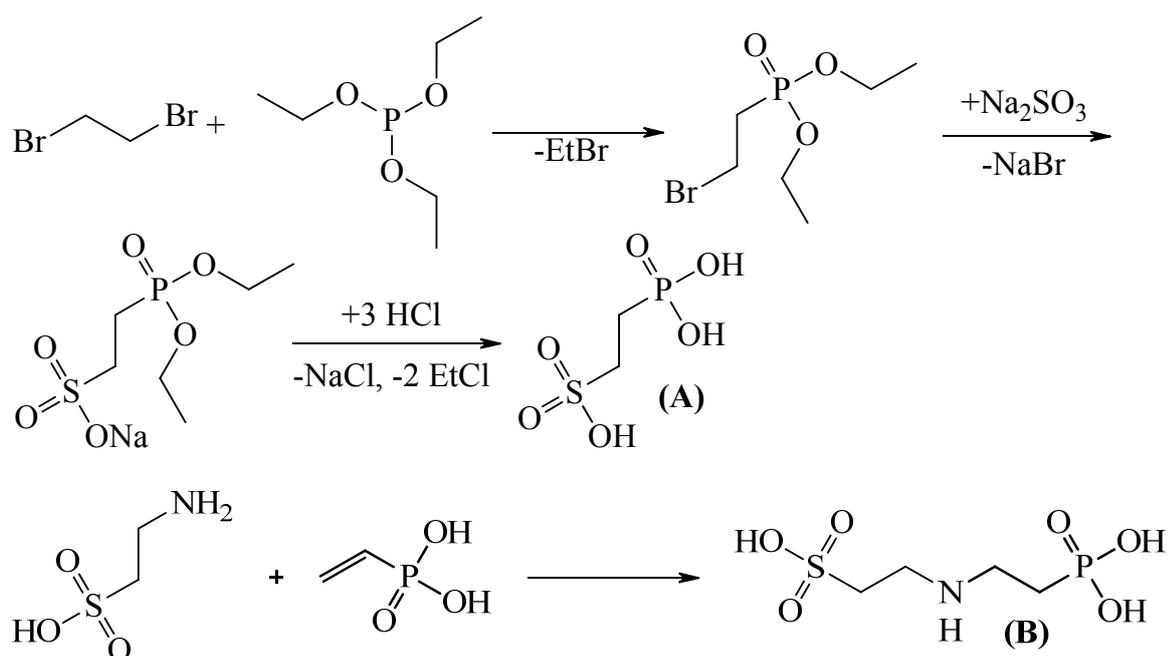
Unter den Übergangsmetalloxiden ist Titanoxid (TiO<sub>2</sub>) das am meisten untersuchte Material mit über 180.000 Publikationen in den letzten 10 Jahren. Auf Grund seiner Eigenschaften als ungiftiges, umweltfreundliches und korrosionsbeständiges Material findet es bereits vielseitig Anwendung, zum Beispiel in Farben, als Weißpigment oder in Sonnencremes. Da es sich darüber hinaus auch noch durch eine hohe Biokompatibilität und spezielle ionische und elektronische Eigenschaften auszeichnet, wird stark in Richtung neuer Anwendungsgebiete wie medizinische Anwendungen, Solarzellen oder photokatalytische Reaktionen geforscht. Als Photokatalysator wird es bereits als Beschichtung auf Glasflächen eingesetzt, bei denen Schmutz durch Sonneneinstrahlung zersetzt und durch Regen weggespült wird. Zukünftig soll es auch bei der Aufbereitung gefährlicher Abwässer oder der Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Sonneneinstrahlung Anwendung finden.

In mehreren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Wasserrückhaltevermögen von PEMs durch den Einbau von TiO<sub>2</sub> gesteigert werden kann.<sup>107,108</sup> Auch die Methanol-Permeabilität kann stark gesenkt werden, wenn modifiziertes TiO<sub>2</sub> eingesetzt wird.<sup>108</sup> TiO<sub>2</sub> und Titanoxid Nanotubes (TNT) Oberflächen können nämlich relativ einfach mit organischen Molekülen funktionalisiert werden.<sup>109-112</sup> An die auf der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen können die Linker-Gruppen meist unter Abspaltung kleiner Moleküle wie H<sub>2</sub>O oder HCl kovalent gebunden werden (Abbildung 51). Als Linker-Gruppen kommen Phosphonsäuren, Silane oder Carbonsäuren zur Anwendung, wobei die Stabilität der kovalenten Bindung in ebendieser Reihenfolge abnimmt.<sup>112</sup>



**Abbildung 51:** Modifizierung von  $\text{TiO}_2$  mit Phosphonsäuren

Wie schon beschrieben, sind Sulfonsäuren gute Protonenleiter. Darüber hinaus können sie dazu beitragen, Membranen hydrophiler zu machen. Höhere Hydrophilie hilft mehr Wasser in der Membran auch bei höheren Temperaturen zu halten, was wiederum die Protonenleitfähigkeit steigert. Aus diesem Grund wurden Wege gesucht, die Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  und TNT mit Sulfonsäuren zu funktionalisieren. Da Phosphonsäuren gegenüber Hydrolyse am stabilsten sind, musste ein Molekül synthetisiert werden, das sowohl Phosphonsäure als auch Sulfonsäure beinhaltet. Es wurden zwei mögliche Wege gefunden, um solche Moleküle herzustellen (Abbildung 52).

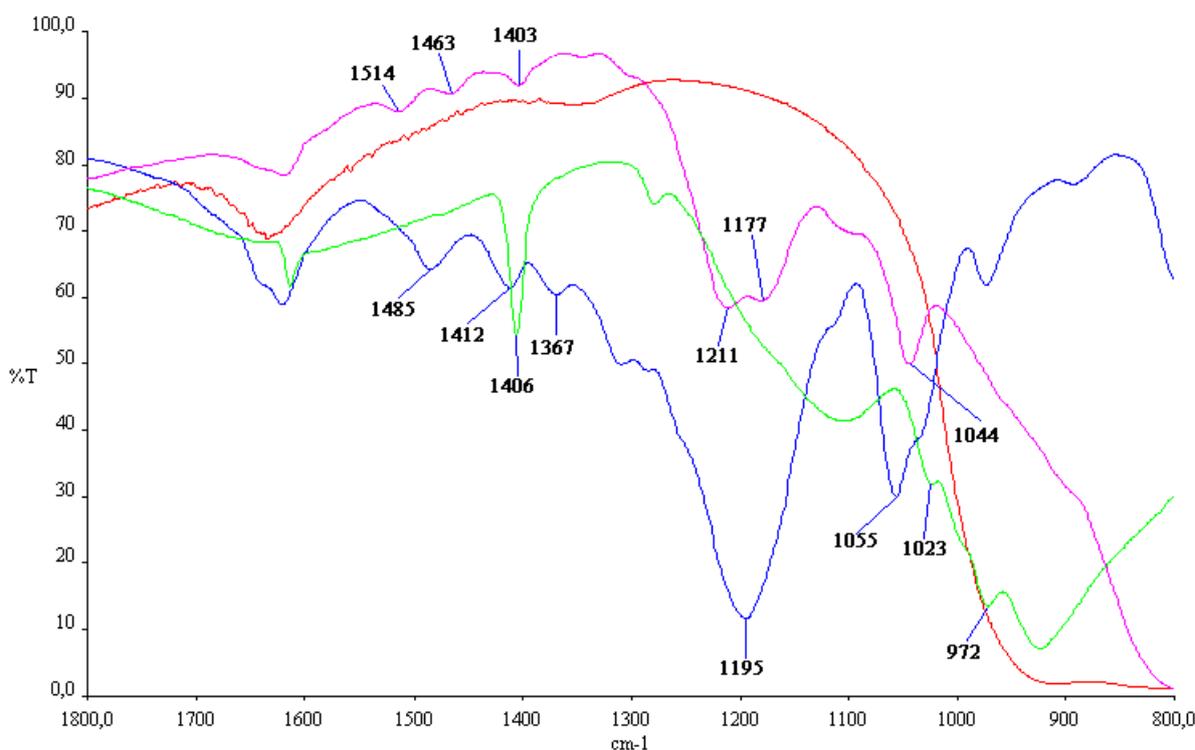


**Abbildung 52:** 2 Wege zur Synthese von Organo-Sulfon-Phosphonsäuren: 2-Phosphonoethansulfonsäure (A) und 2-((2-Phosphonoethyl)amino)ethansulfonsäure (B)

Die Synthese von 2-Phosphonoethansulfonsäure ist eine dreistufige Reaktion die teilweise unter Inertgas erfolgt.<sup>113,114</sup> Die Synthese von 2-((2-Phosphonoethyl)amino)ethansulfonsäure hingegen ist eine einstufige Additionsreaktion an eine aktivierte Doppelbindung, entsprechend der Click-Chemie. Da diese Synthese deutlich einfacher ist, wurde dieser gewählt.

Für die Synthese von **B** wurden äquimolare Mengen von Vinylphosphonsäure (VPA) und Taurin in Deionat gelöst und für 30 min im Ultraschallbad reagieren gelassen. Anschließend wurde das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und ein NMR aufgenommen, in welchem nur Edukte und keine Reaktionsprodukte zu sehen waren. Auch die Zugabe von dem thermischen Initiator Natriumpersulfat und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 70 °C brachten keinen Erfolg. Eine Möglichkeit, dass die Reaktion erfolglos blieb, könnte sein, dass das Amin im Taurin protoniert vorliegt. Daher wurde die Reaktion zwischen äquimolaren Mengen von Taurin und VPA auch unter Zugabe von Natronlauge versucht, allerdings ebenfalls mit einem negativen Ergebnis. Zuletzt wurde noch versucht,

äquimolare Mengen von Taurin und VPA und  $\text{TiO}_2$  in wasserfreiem THF aufzuschlämmen und für 30 min im Ultraschallbad reagieren zu lassen. Anschließend wurde das THF am Rotationsverdampfer entfernt und Taurin und VPA mit Wasser extrahiert. Dazu wurde der Feststoff viermal in Deionat aufgeschlämmt, für 30 min im Ultraschallbad gemischt, anschließend abzentrifugiert und der Überstand dekantiert. Das modifizierte  $\text{TiO}_2$  wurde über Nacht bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet um die Reaktion zu vervollständigen. Da ein Feststoff nicht mittels NMR analysierbar war, wurde das modifizierte  $\text{TiO}_2$  mittels FTIR untersucht und es konnte die erfolgreiche Modifizierung bestätigt werden. Wahrscheinlich war durch die Deprotonierung der Vinylphosphonsäure die Doppelbindung nicht mehr für die Michaeladdition aktiviert. Reagierte die Phosphonsäure jedoch mit dem Titanoxid, liegt sie nicht mehr als Anion vor und die Vinylgruppe ist für die Additions-Reaktion aktiviert und kann mit der Aminogruppe des Taurins reagieren.



**Abbildung 53:** FTIR-Spektren von mod.  $\text{TiO}_2$  (pink), VPA (grün), Taurin (blau) und  $\text{TiO}_2$  (rot)

Im FTIR-Spektrum des modifizierten TiO<sub>2</sub> kann man erkennen, dass die Signale bei VPA von der Doppelbindung (1406, 972 cm<sup>-1</sup>) und das Signal von P-O-H bei 1023 cm<sup>-1</sup> verschwinden. Die Signale der primären Amin-Gruppe (1485, 1412, 1369 cm<sup>-1</sup>) verschieben sich leicht zu höheren Wellenzahlen, da es sich nun um ein sekundäres Amin handelt. Die Signale der Sulfonsäure (1195, 1055 cm<sup>-1</sup>) ändern sich kaum. Das Verschwinden der Peaks der Doppelbindung von VPA und das Verschieben der Amin-Bindungen zu höheren Wellenzahlen, was typisch für den Übergang von primären zu sekundären Aminen ist, bestätigt die erfolgte Reaktion. Außerdem wäre ansonsten keine Sulfonsäure-Gruppe nach dem mehrmaligen Waschen mit Deionat sichtbar.

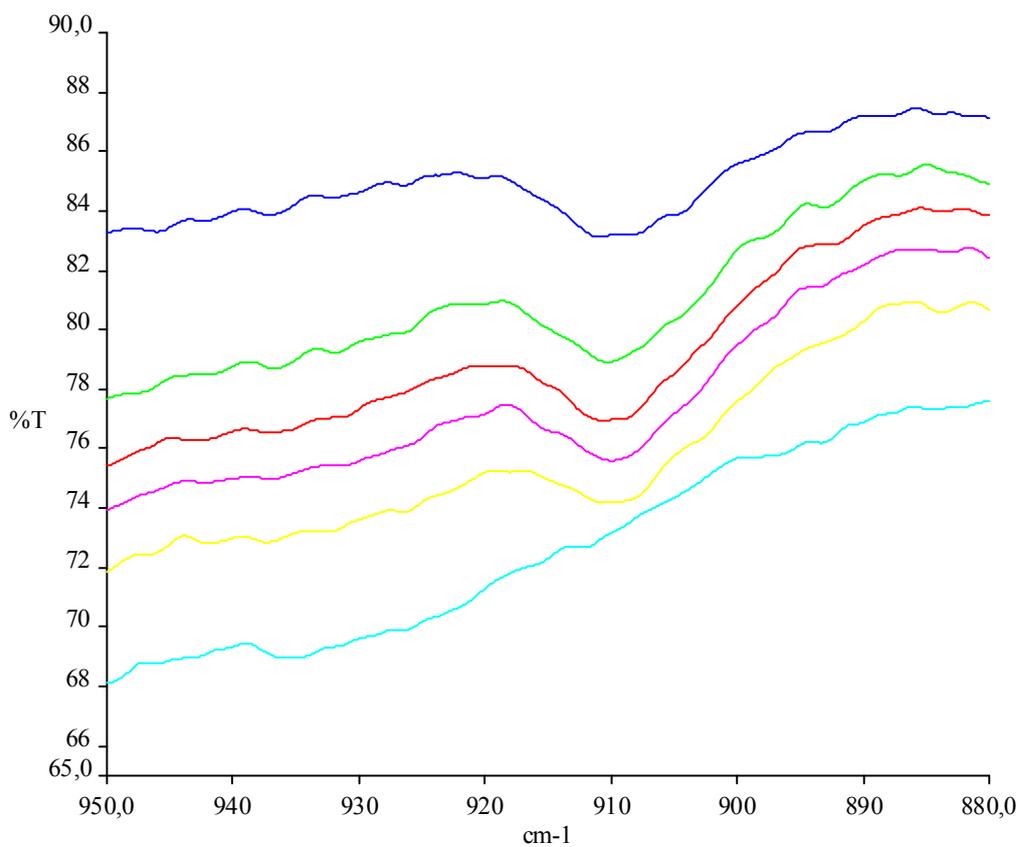
### **4.2 Ausrichtung der Membranen im elektrischen Feld**

Wie beschrieben sollte Monomermischung gefunden werden, die in einem ersten Schritt mittels Photopolymerisation zu einem löslichen Copolymer bestehend aus dem hydrophilen Ionomer AMPS, dem hydrophoben Fluormonomer PFOA und dem Epoxid-Vernetzer GMA polymerisiert wird. Im zweiten Schritt sollten die Epoxid-Gruppen von GMA in einem starken elektrischen Feld durch Erhitzen vernetzen und somit die Membran härten.

Um die fluorierten biomimetischen Membranen herzustellen mussten daher das sehr hydrophile Monomer AMPS und das sehr hydrophobe Monomere PFOA miteinander gemischt werden. Daher war die Auswahl der Lösungsmittel sehr begrenzt. In Frage kamen Dimethylformamid, Dimethylacetamid (DMAc) und NMP. Da die Härtung der Membran durch Erhöhung der Temperatur erfolgen sollte, fiel die Wahl auf DMAc. Der Siedepunkt von DMAc (165 °C) liegt höher als der von Dimethylformamid (151 °C) aber noch deutlich unterhalb von dem von NMP (202 °C). Ein zu niedriger Siedepunkt kann beim thermischen Härten zu Blasen durch das zu schnell verdampfende Lösungsmittel führen. Ein zu hoher Siedepunkt hingegen führt dazu, dass das Lösungsmittel während dem Härteprozess nicht verdampft, in der Membran gefangen bleibt und dadurch zu

flüssigkeitsgefüllten Hohlräumen führt, was wiederum die mechanischen Eigenschaften verschlechtert und vermutlich auch die Leitfähigkeit beeinträchtigt.

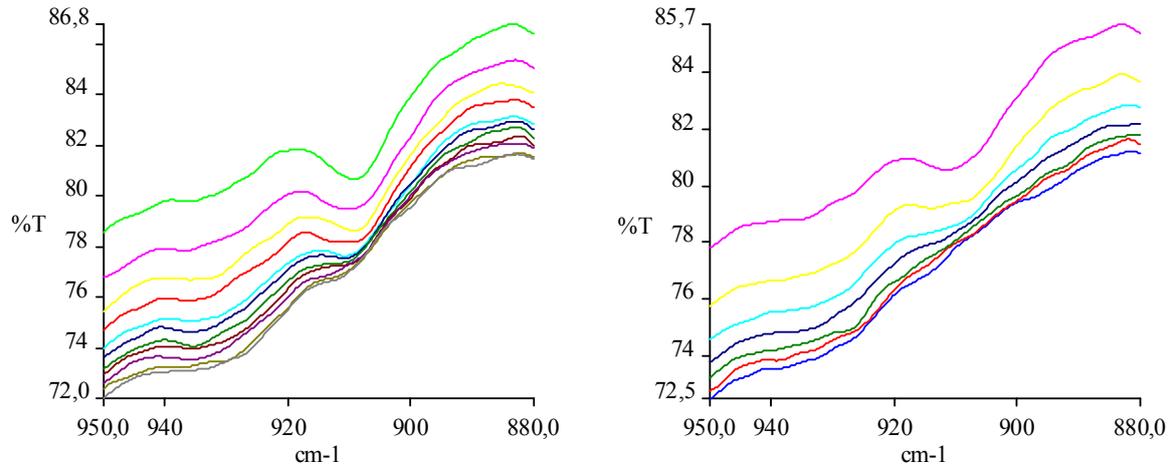
Die Entwicklung einer passenden Formulierung war ein längerer iterativer Prozess. Um jedoch eine optimale Temperatur zu bestimmen, bei der die Härtung stattfindet, wurde die Härtung einer der ersten Formulierungen mittels ATR-FTIR untersucht. Dazu wurde eine Formulierung bestehend aus etwa 8 mol% AMPS, 8 mol% PFOA, 17 mol% GMA, 66 mol% DMAc und 1 mol% DC1173 hergestellt und auf Eis liegend photopolymerisiert. Anschließend wurden ATR-FTIR Aufnahmen bei steigender Temperatur aufgenommen. Dazu wurde die Temperatur des Probenstrichs schrittweise von Raumtemperatur bis zu 150 °C erhöht. Für die jeweilige Messung wurde ein Tropfen der Formulierung auf den Messkristall gegeben und nach 15 min das Spektrum zwischen 950 und 880  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen um die Absorption der Epoxid-Gruppe bei 910  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten (Abbildung 54).



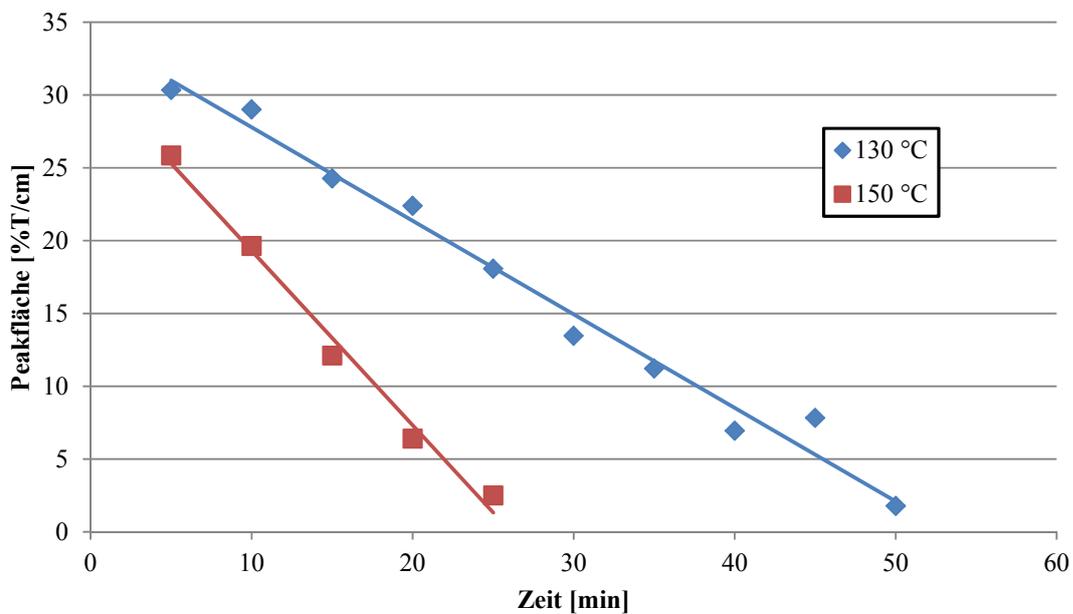
**Abbildung 54:** ATR-FTIR der Epoxid-Gruppe bei  $910\text{ cm}^{-1}$  bei ansteigender Temperatur (24, 50, 70, 90, 110, 150 °C)

Man kann deutlich erkennen, dass der Peak der Epoxid-Gruppe erst bei einer Temperatur oberhalb von  $110\text{ °C}$  innerhalb der Messzeit verschwindet. Das bedeutet, dass die Epoxid-Gruppe relativ stabil ist und die anionisch ringöffnende Polymerisation erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Um die Reaktionsgeschwindigkeit und die Kinetik zu untersuchen, wurden je eine Probe bei  $130$  und  $150\text{ °C}$  untersucht. Dazu wurde ein Tropfen der Formulierung auf den vorgeheizten Messkristall gegeben und alle 5 min ein Spektrum aufgenommen (Abbildung 55). Die Flächen der Peaks der Epoxid-Gruppe wurden über die Zeit aufgetragen um den Reaktionsverlauf zu verfolgen (Abbildung 56).

## ALLGEMEINER TEIL



**Abbildung 55:** ATR-FTIR Spektrum bei 130 °C (links) und 150 °C (rechts) in 5 min Intervallen aufgenommen (von oben nach unten)



**Abbildung 56:** Abnahme der Peakfläche der Epoxid-Gruppe bei 910 cm<sup>-1</sup> bei 130 und 150 °C

Die Fläche des Peaks der Epoxid-Gruppe bei 910 cm<sup>-1</sup> nimmt linear mit der Zeit ab. Das ist charakteristisch für Reaktionen 0. Ordnung. Eine vollständige Umsetzung der Epoxid-Gruppen um die Membran zu vernetzen würde bei 130 °C etwa 50 min dauern. Bei 150 °C hingegen dauert das Härten nur noch halb so lange. Einerseits sind für die Ausrichtung im elektrischen Feld geringe Temperaturen zu bevorzugen, da die Brownsche Molekularbewegung einer

Orientierung entgegen wirkt. Andererseits ist für eine industrielle Anwendung eine Verkürzung der Reaktionszeit von Vorteil. Aufgrund der großen Differenz in der Polarität konnte erwartet werden, dass die Ausrichtung auch bei höheren Temperaturen möglich ist, wenn ein ausreichend starkes Feld erzeugt werden kann. Ein Erhöhen der Temperatur über 150 °C kam jedoch nicht in Frage, da ansonsten die Gefahr bestand, dass das Lösungsmittel DMAc siedet (Sdp. 165 °C) und sich dadurch Bläschen in der Membran bilden. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei 150 °C das Lösungsmittel langsam verdampft und somit nachher nicht mehr entfernt werden muss. Sollte es sich herausstellen, dass eine Orientierung der Poren bei 150 °C nicht möglich ist, müsste man zu tieferen Temperaturen wechseln und Katalysatoren wie tertiäre Amine einsetzen. Um jedoch den Einfluss der einzelnen Komponenten in der Formulierung leichter untersuchen zu können, ist es vorteilhaft, wenn die Formulierung aus möglichst wenigen Komponenten besteht. Aus diesen Gründen wurden die Versuche bei 150 °C durchgeführt.

Eine Vielzahl an Formulierungen wurde getestet um den Einfluss der einzelnen Komponenten auf die Mischbarkeit und Polymerisierbarkeit zu untersuchen. Dazu wurden Batches, bei denen sich nur das Verhältnis zwischen AMPS und den fluorierten Monomeren (0,3-0,8), die Konzentration von GMA (10-31 mol%) oder die Lösungsmittelmenge änderte, untersucht. Rasch stellte sich heraus, dass die Verwendung des difunktionellen fluorierten Monomers OFHDMA überflüssig war. Auch ohne diesen Vernetzer konnte die Viskosität so weit erhöht werden, dass ein Filmziehen möglich war. Hingegen führte die Verwendung von OFHDMA meistens dazu, dass die Formulierung selbst nach kurzer Bestrahlung zumindest teilweise gelierte. Mit steigender AMPS-Konzentration zeigten die Formulierungen eine Tendenz zur vorzeitigen Phasenseparation. Die Phasenseparation vor der Photopolymerisation zeigte sich dadurch, dass die Mischungen trüb wurden. Außerdem führte eine höhere AMPS-Konzentration dazu, dass die Formulierungen meist während der Photopolymerisation gelierten.

Dieses Risiko konnte verringert werden, indem der Lösungsmittelanteil erhöht wurde.

Da es nicht möglich war, in einem Batch mehrere Proben mit unterschiedlichen Monomer-Konzentrationen zu polymerisieren, musste der Prozess geändert werden. Die Monomer-Mischungen wurden mehrmals für nur 10 s bestrahlt und die Viskosität nach jedem Durchgang optisch beurteilt. Die Bestrahlung wurde so oft wiederholt, bis die Formulierung ausreichend viskos zum Filmziehen war.

Wie beschrieben, wurden viele Formulierungen getestet, wobei sich die Konzentrationen der Inhaltsstoffe in folgenden Konzentrationsbereichen befanden:

- AMPS            1-5 molare Anteile
- PFOA            1-5 molare Anteile
- GMA             1-6 molare Anteile
- DMAc            3-21 molare Anteile

Generell zeigte sich, dass Proben mit einer höheren AMPS-Konzentration weniger oft bestrahlt werden mussten, als solche mit geringerer AMPS-Konzentration. Bei den Proben zeigte sich, dass mindestens 20 molare Anteile Lösungsmittel nötig sind um eine gute Mischbarkeit aller Monomere zu gewährleisten. Mindestens 4 molare Anteile GMA waren nötig für eine ausreichende thermische Vernetzung im elektrischen Feld. Bis zu 2 molaren Anteilen AMPS oder PFOA waren möglich. Höhere Anteile von AMPS führten zu einer vorzeitigen Entmischung und zu einer zu schnellen Polymerisation, sodass Teile der Formulierung schon nach kürzester Bestrahlungszeit gelierten. Im getesteten Bereich von 1-5 molaren Anteilen von PFOA zeigten sich keine Probleme. Die Konzentration wurde jedoch nicht erhöht, da für eine hohe Protonenleitfähigkeit eine hohe AMPS-Konzentration angestrebt wurde.

Nachdem die Formulierung polymerisiert worden war, sollte sie in einem elektrischen Feld durch Vernetzen der Epoxid-Gruppen ausgehärtet werden. Anfangs wurde versucht, den Spalt zwischen der Probe und der oberen Elektrode so klein wie möglich zu wählen. Das führte jedoch dazu, dass die Spannung zwischen den Elektroden reduziert werden musste, da es schon bei Spannungen von ca. 0,6 kV zu Lichtbögen zwischen der Probe und der oberen Elektrode kam. Dadurch wurde die Probe an der betroffenen Stelle verbrannt. Außerdem kondensierte verdampftes Lösungsmittel an der oberen Elektrode. Kam der Lösungsmitteltropfen mit der Probe in Kontakt, führte das dazu, dass die Probe mit der oberen Elektrode verklebte. Durch die Vergrößerung des Spaltes auf 4 mm konnte das Zusammenkleben und die Funkenbildung verhindert werden. Außerdem war es möglich, die Spannung zwischen den Elektroden auf 1,65 kV zu erhöhen.

Wie man bei den ATR-FTIR Messungen gesehen hat, beginnt die anionisch ringöffnende Polymerisation der Epoxid-Gruppen bei etwa 130 °C. Das lässt vermuten, dass polymerisierte unvernetzte Formulierungen bei Raumtemperatur stabil sein sollten. Mehrere Proben, die bei Raumtemperatur für vier Wochen gelagert wurden, zeigten, dass polymerisierte aber nicht gehärtete Formulierungen mehrere Wochen bei Raumtemperatur stabil sind. Auch nach längerer Lagerung konnten sie noch aufgezoogen und thermisch vernetzt werden.

### **4.3 Charakterisierung fluorierter Nanomembrane**

Wie beschrieben wurden eine Vielzahl an Formulierungen auf ihre Tauglichkeit getestet, Membranen herzustellen. Nachdem nun Formulierungen gefunden worden waren, die mischbar, polymerisierbar und härtbar waren, sollte der Einfluss von modifizierten TNT und des Verhältnisses AMPS zu PFOA auf die Leitfähigkeit und die Möglichkeit zur Ausrichtung im elektrischen Feld untersucht werden. Dazu wurden insgesamt 8 Proben, in die diese Erfahrungen

## ALLGEMEINER TEIL

aus den vorangegangenen Experimenten einfließen, hergestellt. Tabelle 12 gibt die Zusammensetzung der einzelnen Proben wieder.

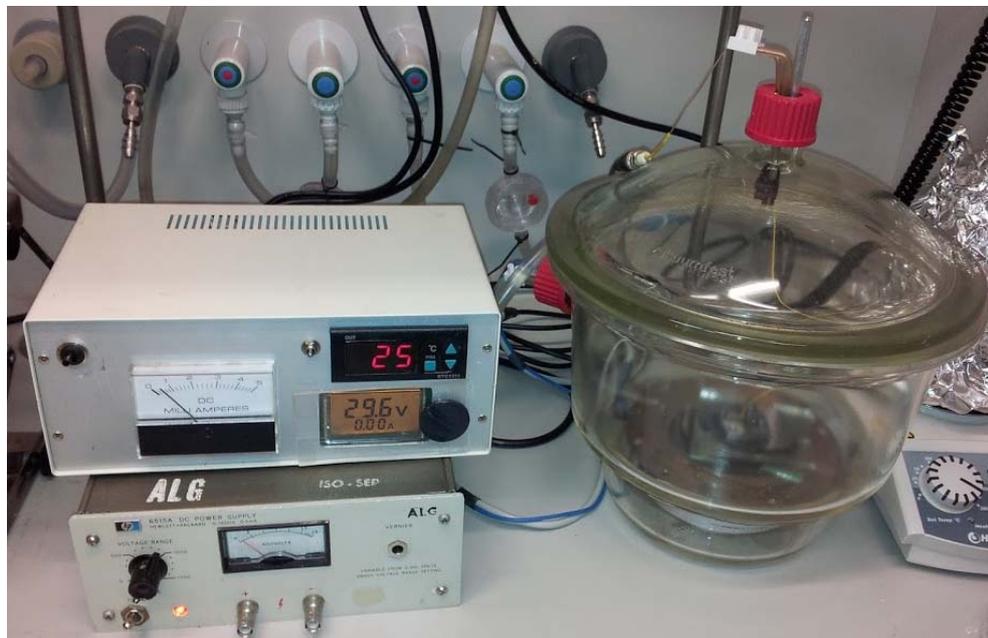
**Tabelle 12:** Zusammensetzung der finalen Formulierungen und Verwendung von modifizierten TNT bzw. elektrischem Feld. Mengenangaben in molaren Anteilen.

Probe	AMPS	PFOA	GMA	DMAc	DC1173	Mod. TNT	Elektr. Feld
<b>1AA</b>	2	1	4	20	0,1		X
<b>1AB</b>	2	1	4	20	0,1		
<b>1BA</b>	2	1	4	20	0,1	X	X
<b>1BB</b>	2	1	4	20	0,1	X	
<b>2AA</b>	1	2	4	20	0,1		X
<b>2AB</b>	1	2	4	20	0,1		
<b>2BA</b>	1	2	4	20	0,1	X	X
<b>2BB</b>	1	2	4	20	0,1	X	

Die einzelnen Komponenten wurden in ein Analysenröhrchen eingewogen und die Formulierung in einem eisgekühlten Ultraschallbad bei ca. 0 °C so lange gemischt, bis sich sämtliche Feststoffe (AMPS und Photoinitiator) gelöst hatten. Die Analysenröhrchen wurden auf Eis liegend in der UV-Kammer mehrmals für je 10 s bestrahlt um die Photopolymerisation der Monomere zu starten. Nach jedem Bestrahlungsvorgang wurde die Viskosität der Formulierung optisch beurteilt. Durch das Lösungsmittel und die fluorierten Monomere, sind die Formulierungen zu Beginn sehr niederviskos, was das Ziehen eines Filmes erschwert. War die Viskosität nach mehrmaligem Bestrahlen ausreichend hoch (>10 Pa·s), ohne dass die Formulierung bereits zum Gelieren begann, wurde zu einem Teil der Proben modifizierte TNTs mit einem Turbomixer gemischt. Die Mischung wurde auf ein Deckglas aufgebracht um einen Film mit einer Dicke zwischen 300 und 500 µm zu erhalten und in der Härtekammer zwischen die Elektroden für das elektrische Feld gelegt. Die Hälfte der Proben wurde mit, die andere Hälfte ohne einem elektrischen Feld auf eine Temperatur von 150 °C

## ALLGEMEINER TEIL

erhitzt. Nach 30 min wurde die Heizung abgeschaltet und nach dem Abkühlen wurde die Membran in Deionat gegeben.



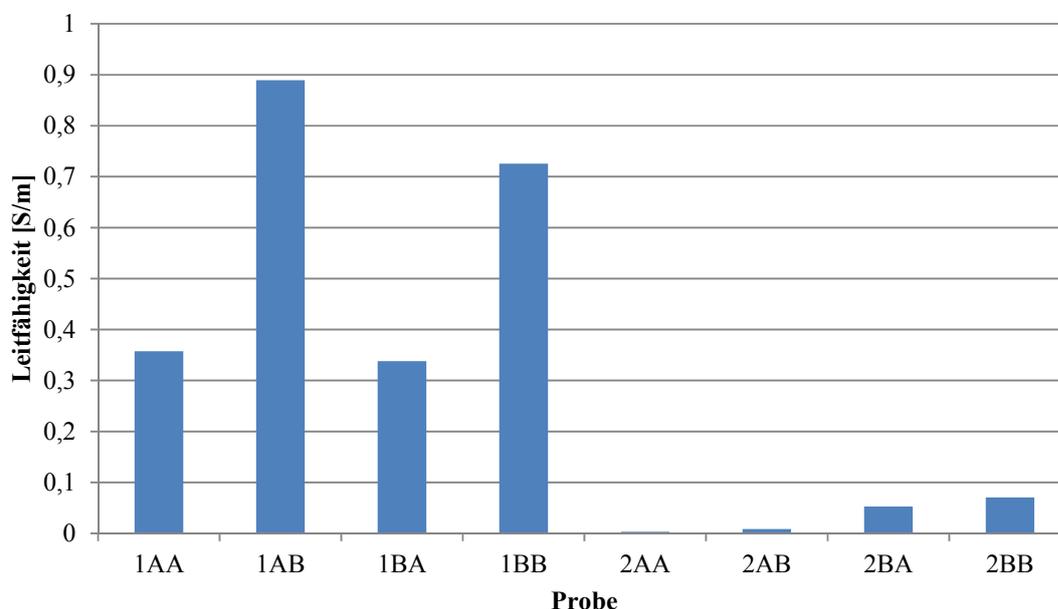
**Abbildung 57:** Aufbau um Proben in einem elektrischen Feld zu erhitzen. (1) Probenkammer, (2) Spannungsregler für das elektrische Feld, (3) Temperatursteuerung der Heizplatte

Im Deionat lösten sich die Membranen von dem Deckglas, da sie durch die Wasseraufnahme quollen. Die Proben 1AA-1BB lösten sich innerhalb von Minuten, die Proben 2BA und 2BB benötigten dafür einige Stunden und die Proben 3AA und 3BB lösten sich erst nach mehreren Tagen von den Deckgläsern. Die Proben mit den TNTs waren leicht trüb, die ohne TNTs waren transparent (Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Probe mit TNT (links) und ohne (rechts)

Nachdem unreaktiertes Monomer für mehrere Tage in Deionat extrahiert worden war, wurde von allen Proben die Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 59).

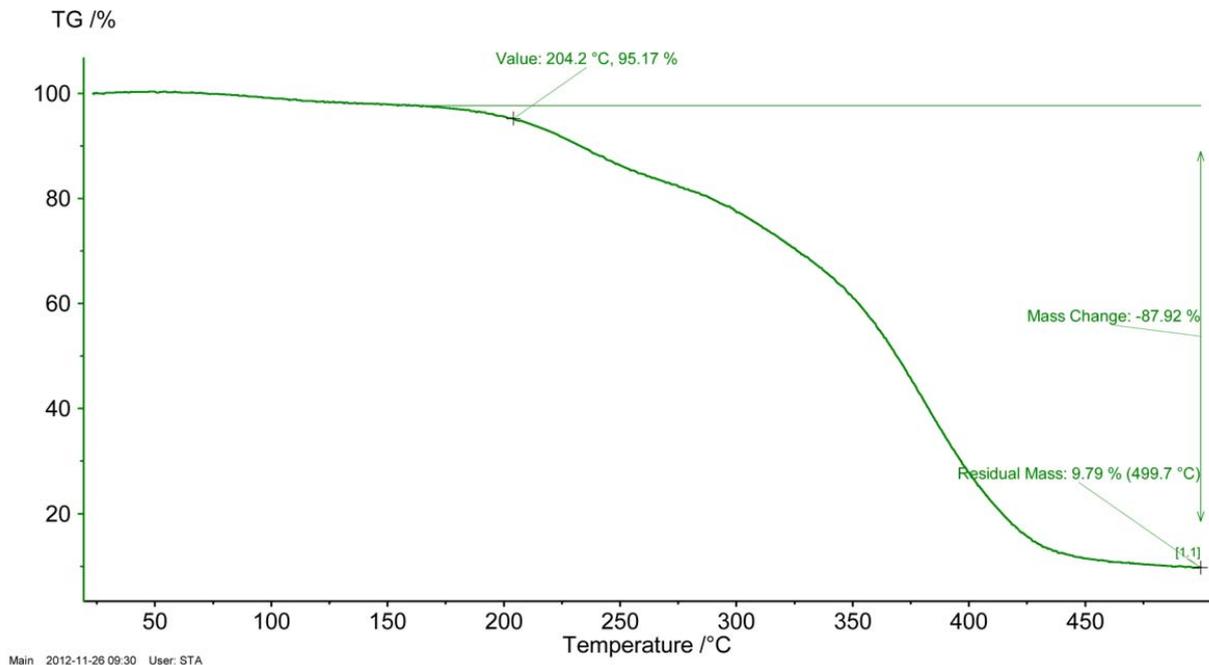


**Abbildung 59:** Leitfähigkeit der fluorierten Membranen

Die Ergebnisse zeigen klar, dass die Proben mit einer höheren AMPS-Konzentration (Serie 1) eine deutlich höhere Leitfähigkeit haben als die mit der höheren PFOA-Konzentration (Serie 2). Die geringe Leitfähigkeit der Serie 2 konnte durch die Zugabe von modifizierten TNTs erhöht werden (2BA und 2BB im Vergleich zu 2AA und 2AB). Es ist bekannt, dass  $\text{TiO}_2$  die Wasseraufnahme von PEMs bei höheren Temperaturen verbessern kann. Eine schlechtere Wasseraufnahme durch den höheren Anteil an hydrophoben Fluor-Monomer dürfte auch zu der geringen Leitfähigkeit von Serie 2 geführt haben. Die Zugabe von modifizierten TNTs konnte dadurch die Leitfähigkeit bei Serie 2 verbessern, da sie die Wasseraufnahme verbesserten, was sich auch schon darin zeigte, dass sich die Proben 2BA und 2BB rascher vom Deckglas lösten, als die Proben 2AA und 2AB. Andererseits führte die Zugabe von TNTs bei Serie 1 zu leicht niedrigeren Leitfähigkeiten.

Die im elektrischen Feld ausgerichteten Proben der Serie 1 (1AA und 1BA) zeigten signifikant niedrigere Leitfähigkeiten, als die nicht ausgerichteten Proben (1AB und 1BB). Die Leitfähigkeit ist niedriger, weil die Ausrichtung der leitenden Poren im elektrischen Feld vertikal durch die Membran erfolgt, die Leitfähigkeit jedoch horizontal in der Membran gemessen wird. Das bestätigt, dass die protonenleitenden Poren in der Membran durch das elektrische Feld vertikal ausgerichtet wurden. Da die Protonen in einer PEM vertikal durch die Membran geleitet werden sollen, ist die Leitfähigkeit durch die Membran wichtiger als die horizontale Leitfähigkeit in der Membran. Aus den Daten kann man schließen, dass die vertikale Leitfähigkeit durch die Membran der ausgerichteten Proben (1AA und 1BA) deutlich höher, als die horizontale Leitfähigkeit in der Membran der nicht ausgerichteten Proben (1AB und 1BB) ist.

Die thermische Stabilität der biomimetischen Membran ist wichtig, weil perfluorierte Membranen wie Nafion® üblicherweise bei erhöhter Temperatur bis zu etwa 100 °C<sup>115</sup> eingesetzt werden. Daher wurde die thermische Stabilität von getrockneten Membran-Proben mittels thermogravimetrischer Analyse unter Stickstoff-Atmosphäre überprüft (Abbildung 60).



**Abbildung 60:** Thermogravimetrische Analyse einer fluorierten Membran unter Stickstoff-Atmosphäre

Die thermogravimetrische Analyse bestätigt die gute thermische Stabilität der fluorierten Nanomembranen. Die Anfangstemperatur der Zersetzung lag bei 204,2 °C. Da die übliche Betriebstemperatur von Nafion®-artigen Membranen unter 100 °C liegt, erbringt die thermogravimetrische Analyse den Nachweis, dass die biomimetische Membran diesen Temperaturen leicht widerstehen kann. Im Gegenteil, sollte ein Einsatz bis zu etwa 200 °C möglich sein, wenn die Brennstoffzelle unter Druck betrieben wird, um den Siedepunkt von Wasser zu erhöhen.

# EXPERIMENTELLER TEIL

## 1 Membranherstellung

### 1.1 Membranen durch Massepolymerisation

#### 1.1.1 Sulfoethylmethacrylat

**Ansatz:**

Probe	SEM	DBAAP	MBA	Irgacure 2959	Darocur 1173
1	1,4894 g	0,0754 g	-	0,0455 g	-
2	1,4645 g	0,1601 g	-	0,0423 g	-
3	1,4797 g	-	0,0816 g	0,0473 g	-
4	1,5060 g	-	0,1781 g	0,0470 g	-
5	0,4835 g	0,1081 g	-	-	0,0159 g
6	0,5052 g	0,1006 g	-	-	0,0298 g
7	0,4976 g	0,1030 g	-	-	0,0642 g
8	0,5010 g	0,1378 g	-	-	0,1369 g

**Durchführung:**

Sämtliche Komponenten wurden unter Lichtschutz in braune Analysenröhrchen eingewogen und unter Eiskühlung mit einem Magnetrührer gerührt. Die Formulierungen wurden in eine Form aus Teflon (35×5×2 mm) gefüllt, mit einer Teflonfolie abgedeckt und bei 90% UV-Intensität für 60 s je Seite polymerisiert. Anschließend wurde optisch die Polymerisation beurteilt.

### 1.1.2 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure

#### Ansatz:

	AMPS	DBAAP	Irgacure 2959	Deionat
5%	4 g	0,2 g	0,3 g	4 g
10%	4 g	0,4 g	0,3 g	4 g
25%	4 g	1,0 g	0,3 g	4 g

#### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte analog der Versuche in Kapitel 1.1.1 von Seite 113, jedoch wurde eine größere Teflonform mit den Maßen 75×15×8 mm verwendet.

Die Stäbe wurden anschließend getrocknet und die Länge im trockenen Zustand gemessen. Danach wurden die Stäbe in Deionat zum quellen gelegt, wobei sie in kleine Stücke zerbrachen. Das Wasser wurde zweimal gewechselt um nicht reagiertes Monomer zu extrahieren. Das Wasser wurde abfiltriert, die Bruchstücke nass gewogen, anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet und getrocknet gewogen.

## 1.2 PP-Supportmembranen

### a) Vorbereiten der PP-Supportmembran

Zum Imprägnieren wurden die etwa A4 großen Blätter der PP-Membran für 1-2 s in eine 5%ige Lösung von Triton X-100 in Aceton getaucht und anschließend trocknen gelassen, sodass die Membran mit 14%±1% Tensid beschichtet war. Die getrockneten Blätter wurden bei Bedarf in die gewünschte Größe geschnitten (3×3, 2×1 cm).

## EXPERIMENTELLER TEIL

### b) Gefüllte PP-Supportmembranen

#### Ansatz:

Probe	AMPS	MBA	PEG-2A	Irgacure 2959	Deionat
0	-	-	-	-	-
1	2,0725 g	-	0,7 g	0,0112 g	10 ml
2	2,0725 g	0,1542 g	-	0,0112 g	10 ml
3	1,0363 g	-	0,35 g	0,0056 g	10 ml
4	1,0363 g	0,0771 g	-	0,0056 g	10 ml

#### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Abweichend davon, wurden die Membranen auch direkt nach der Polymerisation, also vor dem Extrahieren, getrocknet und gewogen. Es wurden PP-Membranen mit 3×3 cm verwendet.

#### Analytik:

Probe	leer <sup>*</sup>	polymerisiert	extrahiert
0	19,68 mg	18,86 mg	16,89 mg
1	22,13 mg	50,68 mg	42,88 mg
2	20,78 mg	42,20 mg	34,61 mg
3	20,10 mg	33,47 mg	26,64 mg
4	20,42 mg	31,35 mg	18,36 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100

### 1.3 Asymmetrische Membranen

**Ansatz:**

PSU/AMPS	PSU-Lösung	AMPS	PEG-2A	NMP	Initiator
16%/1,6 mmol/g	1,5000 g	0,8940 g	0,3019 g	3,1791 g	0,0290 g
16%/1,8 mmol/g	1,5000 g	1,1170 g	0,3773 g	2,8807 g	0,0363 g
18%/1,4 mmol/g	1,5000 g	0,7113 g	0,2403 g	2,3818 g	0,0231 g
18%/1,6 mmol/g	1,5000 g	0,8940 g	0,3019 g	2,1374 g	0,0290 g
20%/1,2 mmol/g	1,5000 g	0,5590 g	0,1888 g	1,7521 g	0,0181 g
20%/1,4 mmol/g	1,5000 g	0,7113 g	0,2403 g	1,5484 g	0,0231 g

**Durchführung:**

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 152 beschrieben mit den angegebenen Einwaagen.

**Analytik:**

Für die Bestimmung der *Methanol-Permeabilität* wurde zuerst eine Kalibrationskurve für den Brechungsindex von Methanol-Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 5-55% ermittelt. Anschließend wurde die jeweilige Membran zwischen die zwei Halbzellen einer Diffusionsmesszelle (Abbildung 61) gespannt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

---



**Abbildung 61:** Diffusionsmesszelle

Eine der Halbzellen wurde mit 35 ml Deionat (Halbzelle A) und eine mit 35ml 50% Methanol (Halbzelle B) gefüllt. In regelmäßigen Intervallen wurden wenige Tropfen Proben von der wassergefüllten Halbzelle A gezogen und der Brechungsindex gemessen. Aus dem gemessenen Brechungsindex ( ) konnte über die Kalibrationskurve (Formel 6) die Methanol-Konzentration in der wassergefüllten Halbzelle berechnet werden. Aus dem Verlauf der Methanol-Konzentration über die Zeit in der Halbzelle A konnte die Permeabilität nach Formel 7 berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 c_A &= 298.344,413757652000000 \cdot \quad^3 \\
 &- 1.194.930,533088810000000 \cdot \quad^2 \\
 &+ 1.595.335,578562240000000 \cdot \\
 &- 709.979,905637924000000 \\
 R^2 &= 0,99918
 \end{aligned}
 \tag{Formel 6}$$

$$\text{—————} \tag{Formel 7}$$

Dabei ist  $c$  die Methanol-Konzentration und  $V$  das Volumen,  $A$  und  $L$  sind Fläche und Stärke der vermessenen Membran,  $t$  ist die Zeit und  $P$  die Methanol-Permeabilität. Den Term  $dc_A(t)/dt$  erhält man aus der Steigung der linearen Interpolation der Kurve von der Konzentration  $c_A$  über die Zeit  $t$ .

## 2 Optimierung der Formulierungen

### 2.1 Evaluierung weiterer Ionomere

#### 2.1.1 Vinylphosphonsäure

Ansatz:

Formulierung	VPA	Vernetzer	Methanol	Initiator
4EG-2A	216 mg (2 mmol)	60,4 mg (0,2 mmol)	64 mg (2 mmol)	2,2 mg (0,01 mmol)
PEG-2A	540 mg (5 mmol)	350 mg (0,5 mmol)	160 mg (5 mmol)	5,6 mg (0,025 mmol)

**Durchführung:**

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Es wurden je zwei PP-Membranen mit 2×1 cm verwendet.

**Analytik:**

Vernetzer	Membran leer*	Membran gefüllt**
4EG-2A	5,80 mg	14,53 mg
4EG-2A	5,59 mg	12,01 mg
PEG-2A	5,63 mg	21,77 mg
PEG-2A	5,91 mg	23,61 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100

\*\* nach Extraktion

#### 2.1.2 Ionische Flüssigkeit

Ansatz:

338 mg	1 mmol	1-Methyl-3-[6-[(2-methyl-1-oxo-2-propen-1-yl)oxy]hexyl]-1H-imidazoliumtetrafluoroborat
60,4 mg	0,2 mmol	Tetraethylenglykoldiacrylat
4,5 mg	0,02 mmol	Irgacure 2959

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Als Membran wurde eine PP-Membran in der Größe 3×3 cm verwendet.

### Analytik:

Membran leer*	Membran gefüllt**
5,63 mg	28,82 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100

\*\* nach Extraktion

## 2.2 Abhängigkeit der Eigenschaften von Monomer-Konzentrationen untersucht mittels eines Response Surface Modells

### Ansatz:

Probe	2M AMPS-Lösung [g]	Deionat [g]	PEG-2A [mg]
1	6,25	3,75	788
2	6,25	3,75	416
3	10,00	0,00	1260
4	6,25	3,75	788
5	2,50	7,50	315
6	3,75	6,25	630
7	3,75	6,25	315
8	6,25	3,75	788
9	6,25	3,75	1159
10	8,75	1,25	1470
11	8,75	1,25	735
12	6,25	3,75	788
13	6,25	3,75	788

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Es wurden PP-Membranen mit 3×3 cm verwendet.

### Analytik:

Proben-Nr.	Membran leer*	Membran gefüllt**	Protonen- Leitfähigkeit	Membran- Dicke
1	5,86 mg	11,59 mg	0,0063 S/cm	190 µm
2	5,66 mg	9,63 mg	0,0093 S/cm	207 µm
3	5,35 mg	16,21 mg	0,0393 S/cm	227 µm
4	5,54 mg	10,28 mg	0,0015 S/cm	135 µm
5	5,20 mg	5,65 mg	0,0018 S/cm	135 µm
6	5,45 mg	7,02 mg	0,0030 S/cm	146 µm
7	5,51 mg	7,50 mg	0,0085 S/cm	180 µm
8	5,62 mg	10,24 mg	0,0122 S/cm	178 µm
9	5,58 mg	11,29 mg	0,0437 S/cm	207 µm
10	5,48 mg	13,22 mg	0,0399 S/cm	256 µm
11	5,40 mg	12,38 mg	0,0131 S/cm	195 µm
12	5,70 mg	11,01 mg	0,0081 S/cm	192 µm
13	5,46 mg	10,67 mg	0,0063 S/cm	190 µm

\* inkl. Tensid Triton X-100      \*\* nach Extraktion

## 3 Evaluierung von Vernetzer

### 3.1 Hydrophobe Vernetzer

**Ansatz:**

Probe	AMPS	NMP	Irgacure 2959	DD-2M
2M/5%DD-2M/0,5%	4,1 g	10,0 g	21,6 mg	214 mg
2M/10%DD-2M/0,5%	4,1 g	10,0 g	21,6 mg	428 mg
2M/20%DD-2M/0,5%	4,1 g	10,0 g	21,6 mg	856 mg
2M/30%DD-2M/0,5%	4,1 g	10,0 g	21,6 mg	1284 mg
2M/40%DD-2M/0,5%	4,1 g	10,0 g	21,6 mg	1712 mg

**Durchführung:**

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben, mit der Abwandlung, dass die Formulierungen zum Füllen in Kolben gefüllt wurden, die Membranen in die Formulierungen getaucht wurden und die Kolben dreimal evakuiert und belüftet wurden um die Formulierung in die Membranporen zu saugen. Es wurden je zwei PP-Membranen mit 2×1 cm verwendet.

**Analytik:**

Probe	Membran leer*	Membran gefüllt**
2M/5%DD-2M/0,5%	4,43 mg	5,35 mg
	4,54 mg	5,46 mg
2M/10%DD-2M/0,5%	4,54 mg	6,24 mg
	4,53 mg	6,21 mg
2M/20%DD-2M/0,5%	4,50 mg	7,38 mg
	4,78 mg	8,33 mg
2M/30%DD-2M/0,5%	4,39 mg	10,80 mg
	4,43 mg	8,66 mg
2M/40%DD-2M/0,5%	4,51 mg	9,50 mg
	4,45 mg	9,46 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100

\*\* nach Extraktion

## 3.2 PEG basierende Vernetzer mit Acrylat-Endgruppen

### 3.2.1 Difunktionale Vernetzer

#### a) Gefüllte PP-Supportmembranen

**Ansatz:**

*2M AMPS/4EG-2A/0,1 mol%*

Probe	AMPS	Deionat	Irgacure 2959	4EG-2A
2M/5%4EG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	151 mg
2M/10%4EG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	302 mg
2M/20%4EG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	604 mg
2M/30%4EG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	906 mg
2M/40%4EG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	1208 mg

*2M AMPS/4EG-2A/1,0 mol%*

Probe	AMPS	Deionat	Irgacure 2959	4EG-2A
2M/5%4EG-2A/1%	4,1 g	10,0 g	22,5 mg	151 mg
2M/10%4EG-2A/1%	4,1 g	10,0 g	22,5 mg	302 mg
2M/20%4EG-2A/1%	4,1 g	10,0 g	22,5 mg	604 mg
2M/30%4EG-2A/1%	4,1 g	10,0 g	22,5 mg	906 mg
2M/40%4EG-2A/1%	4,1 g	10,0 g	22,5 mg	1208 mg

*4M AMPS/4EG-2A/0,1 mol%*

Probe	AMPS	Deionat	Irgacure 2959	4EG-2A
4M/5%4EG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	302
4M/10%4EG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	604
4M/20%4EG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	1208
4M/30%4EG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	1812
4M/40%4EG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	2416

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *4M AMPS/4EG-2A/1,0 mol%*

<b>Probe</b>	<b>AMPS</b>	<b>Deionat</b>	<b>Irgacure 2959</b>	<b>4EG-2A</b>
4M/5%4EG-2A/1%	8,3 g	10,0 g	45,0 mg	302
4M/10%4EG-2A/1%	8,3 g	10,0 g	45,0 mg	604
4M/20%4EG-2A/1%	8,3 g	10,0 g	45,0 mg	1208
4M/30%4EG-2A/1%	8,3 g	10,0 g	45,0 mg	1812
4M/40%4EG-2A/1%	8,3 g	10,0 g	45,0 mg	2416

### *2M AMPS/PEG-2A/0,1 mol%*

<b>Probe</b>	<b>AMPS</b>	<b>Deionat</b>	<b>Irgacure 2959</b>	<b>PEG-2A</b>
2M/5%PEG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	0,7 g
2M/10%PEG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	1,4 g
2M/20%PEG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	2,8 g
2M/30%PEG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	4,2 g
2M/40%PEG-2A/0,1%	4,1 g	10,0 g	2,3 mg	5,6 g

### *4M AMPS/PEG-2A/0,1 mol%*

<b>Probe</b>	<b>AMPS</b>	<b>Deionat</b>	<b>Irgacure 2959</b>	<b>PEG-2A</b>
4M/5%PEG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	1,4 g
4M/10%PEG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	2,8 g
4M/20%PEG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	5,6 g
4M/30%PEG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	8,4 g
4M/40%PEG-2A/0,1%	8,3 g	10,0 g	4,5 mg	11,2 g

### **Durchführung:**

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Es wurden je zwei PP-Membranen mit 2×1 cm verwendet, wobei die zwei zusammengehörigen gefüllten Membranen zusammen gewogen wurden.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Anlytik:

*2M AMPS/4EG-2A/0,1 mol%*

<b>Probe</b>	<b>Membran leer*</b>	<b>Membran gefüllt**</b>
<b>2M/5%4EG-2A/0,1%</b>	11,50 mg	20,06 mg
<b>2M/10%4EG-2A/0,1%</b>	11,43 mg	17,76 mg
<b>2M/20%4EG-2A/0,1%</b>	11,74 mg	18,24 mg
<b>2M/30%4EG-2A/0,1%</b>	11,66 mg	21,87 mg
<b>2M/40%4EG-2A/0,1%</b>	11,15 mg	21,62 mg

*2M AMPS/4EG-2A/1,0 mol%*

<b>Probe</b>	<b>Membran leer*</b>	<b>Membran gefüllt**</b>
<b>2M/5%4EG-2A/1%</b>	11,42 mg	17,01 mg
<b>2M/10%4EG-2A/1%</b>	11,12 mg	21,06 mg
<b>2M/20%4EG-2A/1%</b>	11,41 mg	19,25 mg
<b>2M/30%4EG-2A/1%</b>	11,25 mg	22,14 mg
<b>2M/40%4EG-2A/1%</b>	10,89 mg	24,32 mg

*4M AMPS/4EG-2A/0,1 mol%*

<b>Probe</b>	<b>Membran leer*</b>	<b>Membran gefüllt**</b>
<b>4M/5%4EG-2A/0,1%</b>	10,95 mg	27,82 mg
<b>4M/10%4EG-2A/0,1%</b>	11,28 mg	30,87 mg
<b>4M/20%4EG-2A/0,1%</b>	11,07 mg	22,75 mg
<b>4M/30%4EG-2A/0,1%</b>	11,06 mg	28,37 mg
<b>4M/40%4EG-2A/0,1%</b>	10,98 mg	24,40 mg

## EXPERIMENTELLER TEIL

*4M AMPS/4EG-2A/1,0 mol%*

<b>Probe</b>	<b>Membran leer*</b>	<b>Membran gefüllt**</b>
4M/5%4EG-2A/1%	10,95 mg	31,04 mg
4M/10%4EG-2A/1%	11,00 mg	28,15 mg
4M/20%4EG-2A/1%	11,12 mg	31,80 mg
4M/30%4EG-2A/1%	10,87 mg	34,41 mg
4M/40%4EG-2A/1%	10,37 mg	31,53 mg

*2M AMPS/PEG-2A/0,1 mol%*

<b>Probe</b>	<b>Membran leer*</b>	<b>Membran gefüllt**</b>
2M/5%PEG-2A/0,1%	10,84 mg	16,89 mg
2M/10%PEG-2A/0,1%	10,63 mg	17,71 mg
2M/20%PEG-2A/0,1%	10,85 mg	21,47 mg
2M/30%PEG-2A/0,1%	10,69 mg	27,89 mg
2M/40%PEG-2A/0,1%	10,80 mg	23,15 mg

*4M AMPS/PEG-2A/0,1 mol%*

<b>Probe</b>	<b>Membran leer*</b>	<b>Membran gefüllt**</b>
4M/5%PEG-2A/0,1%	10,90 mg	34,71 mg
4M/10%PEG-2A/0,1%	10,68 mg	22,01 mg
4M/20%PEG-2A/0,1%	10,76 mg	23,72 mg
4M/30%PEG-2A/0,1%	10,79 mg	38,30 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100      \*\* nach Extraktion

### b) PSU-Phaseninversions-Membranen

**Ansatz:**

Probe	PSU-Lösung	AMPS	NMP	4EG-2A	Initiator
16%-1,6mmol/g-10%	1,5000 g	0,8022 g	3,4558 g	0,1170 g	0,0260 g
16%-1,6mmol/g-20%	1,5000 g	0,8701 g	3,2511 g	0,2538 g	0,0283 g
16%-1,6mmol/g-30%	1,5000 g	0,9505 g	3,0085 g	0,4160 g	0,0309 g
16%-1,6mmol/g-40%	1,5000 g	1,0473 g	2,7165 g	0,6111 g	0,0340 g

**Durchführung:**

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 152 beschrieben mit den angegebenen Einwaagen. Pro Formulierung wurde je eine Membran mit und eine ohne PEG400-Bad hergestellt.

### 3.2.2 Trifunktionelle Vernetzer

#### a) Gefüllte PP-Supportmembranen

**Ansatz:**

Probe	AMPS	Deionat	Irgacure 2959	ETMP-3A
4M/10%ETMP-3A/0,5%	8,3 g	10,0 g	22,5 mg	4,6 g
4M/20%ETMP-3A/0,5%	8,3 g	10,0 g	22,5 mg	9,3 g
4M/30%ETMP-3A/0,5%	8,3 g	10,0 g	22,5 mg	13,9 g

**Durchführung:**

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Es wurden PP-Membranen mit 2×1 cm verwendet.

**Analytik:**

Probe	Membran leer <sup>*</sup>	Membran gefüllt <sup>**</sup>
4M/10%ETMP-3A/0,5%	5,36 mg	16,37 mg
4M/20%ETMP-3A/0,5%	5,42 mg	19,43 mg
4M/30%ETMP-3A/0,5%	5,55 mg	21,78 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100      \*\* nach Extraktion

## b) PSU-Phaseninversions-Membranen

### Ansatz:

Probe	PSU-Lösung	AMPS	ETMP-3A	NMP	Initiator
18%-1,6mmol/g-5%	1,5000 g	0,8644 g	0,2423 g	2,2266 g	0,0281 g
18%-1,8mmol/g-5%	1,5000 g	1,0712 g	0,3003 g	1,9618 g	0,0348 g

### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 152 beschrieben mit den angegebenen Einwaagen. Pro Formulierung wurde je eine Membran mit und eine ohne PEG400-Bad hergestellt.

### 3.2.3 Stabilität PEG basierender Vernetzer

#### Durchführung:

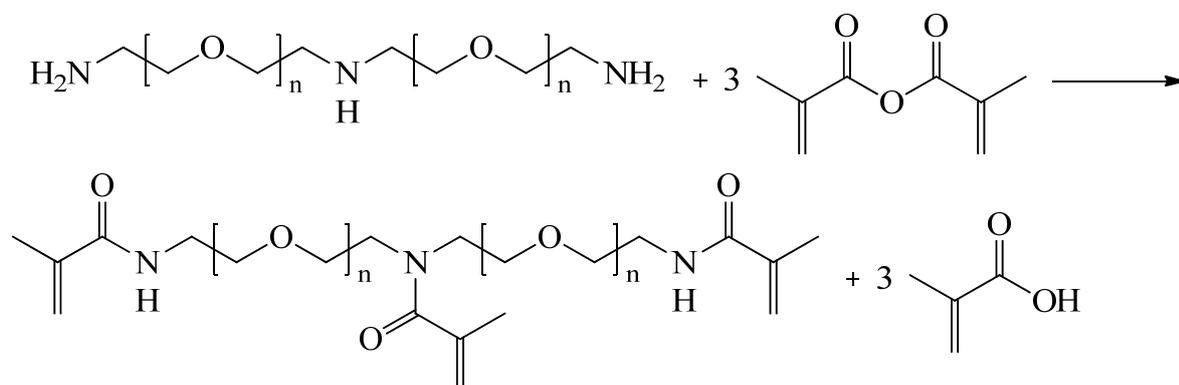
Als Proben wurde eine asymmetrische Membran mit bekannter Leitfähigkeit mit 18% PSU, 1,6 mmol AMPS und 5 mol% ETMP-3A verwendet und in zwei Teile geteilt. Eine Probe wurde für 24 h bei 70 °C in Deionat gelagert und die Leitfähigkeit nach diesem Alterungsschritt gemessen. Eine Kontrollmembran wurde vor dem Alterungsschritt mit NaOH mit 0,1 mol/l in die Na-Form überführt und der Alterungsprozeß wurde in 0,1 M NaCl-Lösung durchgeführt. Anschließend wurde die Membran mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 1,0 mol/l in protonierte Form überführt und überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde über zwei Tage mit täglichem Wasserwechsel in Deionat extrahiert. Anschließend wurde ebenfalls die Leitfähigkeit gemessen.

#### Analytik:

Probe	Leitfähigkeit	Δ-Leitfähigkeit
<b>Frische Membran</b>	0,0992 S/cm	-
<b>Membran in H<sup>+</sup>-Form gealtert</b>	0,0030 s/cm	97%
<b>Membran in Na<sup>+</sup>-Form gealtert</b>	0,0975 S/cm	2%

### 3.3 PEG basierende Vernetzer mit Methacrylamid-Endgruppen

#### a) Synthese



#### Ansatz:

4 g	2,7 mmol	Elastamine HE-1000 ( $M_w = 1.000$ g/mol)
5 g	32 mmol	Methacrylsäureanhydrid
190 ml		Essigsäureethylester (EE)
20 ml		ges. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung
4 mg		Hydrochinon (HQ)

#### Durchführung:

4 g des Polyetheramins Elastamin HE-1000 von Huntsman und 4 mg HQ als Inhibitor wurden in 20 ml EE gelöst und auf 0 °C gekühlt. 3,1 g Methacrylsäureanhydrid wurden in 20 ml EE gelöst und langsam unter ständigem Rühren zu der Reaktionsmischung getropft, sodass die Temperatur unter 5 °C blieb. Nach dem Zutropfen wurde noch eine Stunde bei 0-5 °C gerührt und eine Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend wurden 20 ml Deionat und 20 ml gesättigte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung hinzugefügt und die Reaktionslösung für 3 Stunden bei 60 °C intensiv gerührt um überschüssiges Anhydrid zu zersetzen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit EE (3x50 ml) extrahiert. 1.000 ppm HQ wurden zu den vereinigten organischen Phasen hinzugefügt und

## EXPERIMENTELLER TEIL

das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei ständig ein Luft durch die Lösung geleitet wurde.

### Ausbeute:

3,8 g farblose klare Flüssigkeit (86% d. Th.).

### Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ : (200 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  [ppm]: 7,93 (t, 2,53 H,  $-\text{CONHCH}_2-$ ), 5,62 (s, 2,51 H,  $\text{CH}_2=\text{CMeCO-}$ ), 5,31 (s, 2,30 H,  $\text{CH}_2=\text{CMeCO-}$ ), 5,10 (s, 0,72 H,  $\text{CH}_2=\text{CMeCO-}$ ), 4,91 (s, 0,72 H,  $\text{CH}_2=\text{CMeCO-}$ ), 3,47-3,20 (m, 121,74 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ ), 1,81 (s, 9,00 H,  $-\text{CO-C(=CH}_2\text{)CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$ : (200 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  [ppm]: 171,89 ( $-\text{C=O}$ ), 167,40 ( $-\text{C=O}$ ), 140,86 ( $-\text{C=CH}_2$ ), 139,80 ( $-\text{C=CH}_2$ ), 118,96 ( $-\text{C=CH}_2$ ), 114,20 ( $-\text{C=CH}_2$ ), 69,73-68,78 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ ), 38,75 ( $-\text{NCH}_2-$ ), 20,31 ( $-\text{CH}_3$ ), 18,54 ( $-\text{CH}_3$ )

### b) Füllen Gefüllte PP-Supportmembranen

#### Ansatz:

Probe	AMPS	Deionat	Irgacure 2959	PEA-3M
4M/5%PEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	480 mg
4M/10%PEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	960 mg
4M/15%PEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	1440 mg
4M/20%PEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	1920 mg

#### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Es wurden PP-Membranen mit  $2 \times 1$  cm verwendet.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Analytik:

Probe	Membran leer*	Membran gefüllt**
4M/5%PEA-3M/0,5%	5,26 mg	20,78 mg
4M/10%PEA-3M/0,5%	5,36 mg	23,50 mg
4M/15%PEA-3M/0,5%	5,29 mg	26,14 mg
4M/20%PEA-3M/0,5%	5,41 mg	28,76 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100    \*\* nach Extraktion

### c) PSU-Phaseninversions-Membranen

#### Ansatz:

Probe	PSU-Lösung	AMPS	PEA-3M	NMP	Initiator
18%-1,6mmol/g-5%	1,5000 g	0,8702 g	0,2540 g	2,2091 g	0,0283 g
18%-1,6mmol/g-8%	1,5000 g	0,9686 g	0,4524 g	1,9123 g	0,0314 g

#### Durchführung

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 152 beschrieben mit den angegebenen Einwaagen.

### d) Stabilitätstests

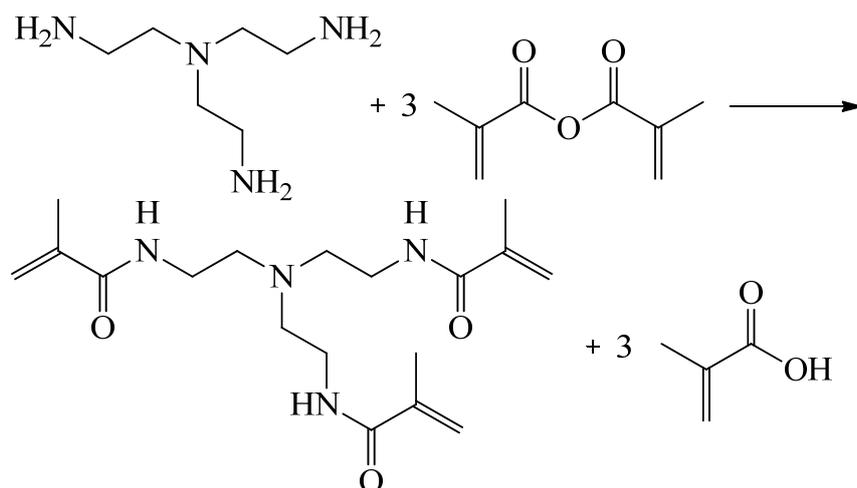
#### Durchführung:

Als Proben wurden die PSU-Membranen, deren Leitfähigkeit bekannt war, mit 18% PSU, 1,6 mmol/g AMPS und 5 und 8 mol% PEA-3M verwendet. Die Proben wurde für 24 h bei 70 °C in Deionat gelagert und anschließend die Leitfähigkeit nach diesem Alterungsschritt bestimmt.

## 3.4 Amin-basierende Vernetzer mit Methacrylamid-Endgruppen

### 3.4.1 Trifunktionelle Vernetzer auf TAEA-Basis

#### a) Synthese



#### Ansatz:

4,1 g	28 mmol	Trisaminoethylamin
18,9 g	130 mmol	Methacrylsäureanhydrid
190 ml		Essigsäureethylester (EE)
20 ml		ges. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung
4 mg		Hydrochinon (HQ)

#### Durchführung:

Die Synthese wurde analog der Vorschrift in Kapitel 3.3 auf Seite 128 durchgeführt.

#### Ausbeute:

9,43 g gelbe viskose Flüssigkeit (96% d. Th.).

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ : (200 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  [ppm]: 7,77 (t, 3 H,  $-\text{CONHCH}_2-$ ), 5,62 (s, 3 H,  $\text{CH}_2=\text{CMeCO}-$ ), 5,29 (s, 3 H,  $\text{CH}_2=\text{CMeCO}-$ ), 3,17 (q, 6 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ ), 2,55 (t, 6 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ ), 1,83 (s, 9,00 H,  $-\text{CO-C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$ : (200 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  [ppm]: 167,49 ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 139,96 ( $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 118,87 ( $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 53,27 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ ), 37,31 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ ), 18,54 ( $-\text{CH}_3$ )

### b) Gefüllte PP-Supportmembranen

#### Ansatz:

Probe	AMPS	Deionat	Irgacure 2959	TAEA-3M
4M/5%TAEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	143 mg
4M/10%TAEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	287 mg
4M/20%TAEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	575 mg
4M/30%TAEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	862 mg

#### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Es wurden PP-Membranen mit  $2 \times 1$  cm verwendet.

#### Analytik:

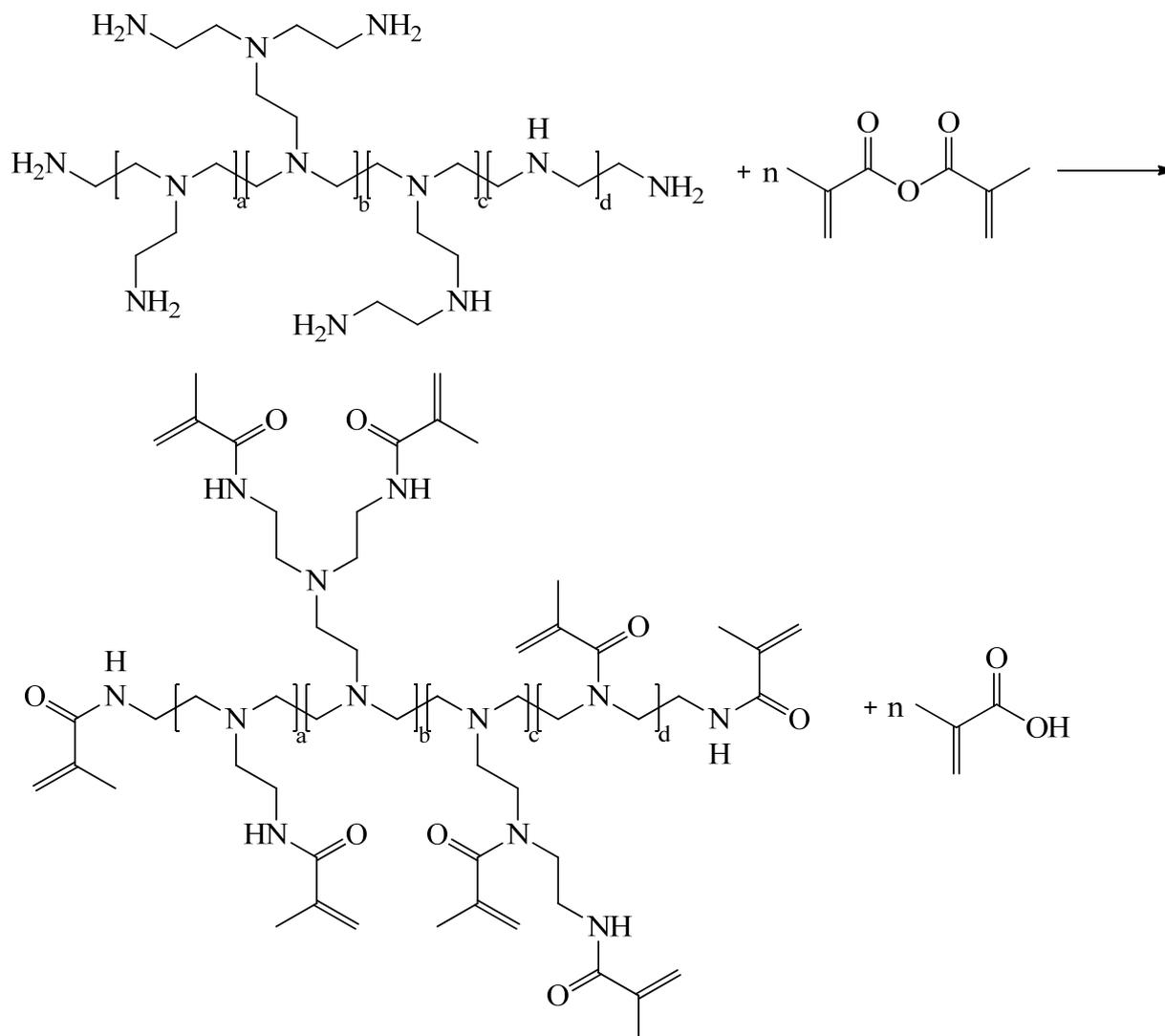
Probe	Membran leer*	Membran gefüllt**
4M/5%TAEA-3M/0,5%	5,29 mg	20.78 mg
4M/10%TAEA-3M/0,5%	5,31 mg	23.50 mg
4M/20%TAEA-3M/0,5%	5,43 mg	26.14 mg
4M/30%TAEA-3M/0,5%	5,38 mg	28.76 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100

\*\* nach Extraktion

### 3.4.2 Multifunktionelle Vernetzer auf PEI-Basis

#### a) Synthese



#### Ansatz:

4 g		PEI
16 g	104 mmol	Methacrylsäureanhydrid
400 ml		Essigsäureethylester (EE)
20 ml		ges. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung
4 mg		Hydrochinon (HQ)

## EXPERIMENTELLER TEIL

---

### Durchführung:

4 g PEI und 4 mg HQ als Inhibitor wurden zu 50 ml EE gegeben und auf 0 °C gekühlt. 16 g Methacrylsäureanhydrid wurden in 20 ml EE gelöst und langsam zur Reaktionslösung getropft, sodass die Temperatur unter 5 °C blieb. Die Reaktionsmischung wurde auf 250 ml mit EE aufgefüllt und so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis sich sämtlicher Feststoff gelöst hatte. Anschließend wurden 20 ml Deionat und 20 ml gesättigte Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und bei 60 °C für 3 Stunden intensiv gerührt um überschüssiges Anhydrid zu zersetzen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit EE (3x50 ml) extrahiert. 1.000 ppm HQ wurden zu den vereinigten organischen Phasen hinzugegeben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei ständig Luft durch die Lösung geleitet wurde.

### Ausbeute:

5,0 g gelbe hochviskose Flüssigkeit (49% d. Th.).

### Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR: (200 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) δ [ppm]: 8,02 (s, 0,40 H, -CONHCH<sub>2</sub>-), 7,77 (s, 0,59 H, -CONHCH<sub>2</sub>-), 5,61 (s, 1 H, CH<sub>2</sub>=CMeCO-), 5,29 (s, 1 H, CH<sub>2</sub>=CMeCO-), 5,09 (s, 0,64 H, CH<sub>2</sub>=CMeCO-), 4,92 (s, 0,64 H, CH<sub>2</sub>=CMeCO-), 3,51-3,06 (m, 6,12 H, -CONHCH<sub>2</sub>-), 2,64-2,43 (m, 6,12 H, -CONHCH<sub>2</sub>-), 1,82 (s, 4,92 H, -CO-C(=CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR: (200 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) δ [ppm]: 167,49 (-C=O), 139,96 (-C=CH<sub>2</sub>), 118,87 (-C=CH<sub>2</sub>), 53,27 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-), 37,31 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-), 18,31 (-CH<sub>3</sub>)

## EXPERIMENTELLER TEIL

### b) Gefüllte PP-Supportmembranen

#### Ansatz:

Probe	AMPS	Deionat	Irgacure 2959	PEI-M
<i>PEI-M 600 g/mol</i>				
4M/5%PEI-M6/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	229 mg
4M/10%PEI-M6/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	459 mg
4M/20%PEI-M6/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	918 mg
<i>PEI-M 25 kg/mol</i>				
4M/5%PEI-M25/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	270 mg
4M/10%PEI-M25/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	539 mg
4M/20%PEI-M25/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	1079 mg

#### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Es wurden je zwei PP-Membranen mit 2×1 cm verwendet, wobei eine für 30 s und die andere für 10 min in der UV-Kammer bestrahlt wurden.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Analytik:

Probe	Membran leer <sup>*</sup>	Membran gefüllt <sup>**</sup>
<i>PEI-M 600 g/mol 30 s Bestrahlung</i>		
<b>4M/5%PEI-M6/0,5%/30s</b>	5.41 mg	8.15 mg
<b>4M/10%PEI-M6/0,5%/30s</b>	5.46 mg	5.78 mg
<b>4M/20%PEI-M6/0,5%/30s</b>	5.46 mg	5.23 mg
<i>PEI-M 600 g/mol 10 min Bestrahlung</i>		
<b>4M/5%PEI-M6/0,5%/600s</b>	5.32 mg	11.54 mg
<b>4M/10%PEI-M6/0,5%/600s</b>	5.39 mg	9.20 mg
<b>4M/20%PEI-M6/0,5%/600s</b>	5.34 mg	9.60 mg
<i>PEI-M 25 kg/mol 30 s Bestrahlung</i>		
<b>4M/5%PEI-M25/0,5%/30s</b>	5.34 mg	8.53 mg
<b>4M/10%PEI-M25/0,5%/30s</b>	5.42 mg	6.26 mg
<b>4M/20%PEI-M25/0,5%/30s</b>	5.30 mg	6.78 mg
<i>PEI-M 25 kg/mol 10 min Bestrahlung</i>		
<b>4M/5%PEI-M25/0,5%/600s</b>	5.30 mg	12.62 mg
<b>4M/10%PEI-M25/0,5%/600s</b>	5.43 mg	12.07 mg
<b>4M/20%PEI-M25/0,5%/600s</b>	5.35 mg	10.87 mg

<sup>\*</sup> inkl. Tensid Triton X-100

<sup>\*\*</sup> nach Extraktion

### 3.4.3 Hydrophile Supportmembranen aus Polyethersulfon

#### Ansatz:

Probe	AMPS	Deionat	Irgacure 2959	ETMP-3A
<i>ETMP-3A</i>				
4M/10%ETMP-3A/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	953 mg
4M/20%ETMP-3A/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	1905 mg
4M/30%ETMP-3A/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	2859 mg
<i>TAEA-3M</i>				
4M/10%TAEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	287 mg
4M/20%TAEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	575 mg
4M/30%TAEA-3M/0,5%	1,7 g	2,0 g	4,5 mg	862 mg

#### Durchführung:

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 151 beschrieben. Es wurden runde PES-Membranen mit 2,5 cm Durchmesser verwendet.

#### Analytik:

Probe	Membran leer*	Membran gefüllt**
<i>ETMP-3A</i>		
4M/10%ETMP-3A/0,5%	20.45 mg	48.37 mg
4M/20%ETMP-3A/0,5%	20.45 mg	62.89 mg
4M/30%ETMP-3A/0,5%	20.45 mg	68.49 mg
<i>TAEA-3M</i>		
4M/10%TAEA-3M/0,5%	20.45 mg	50.68 mg
4M/20%TAEA-3M/0,5%	20.45 mg	63.23 mg
4M/30%TAEA-3M/0,5%	20.45 mg	59.35 mg

\* inkl. Tensid Triton X-100

\*\* nach Extraktion

### 3.4.4 Asymmetrische PSU-Membranen mit TAEA-3M

#### a) PSU-Phaseninversions-Membranen

**Ansatz:**

Probe	PSU-Lösung	AMPS	NMP	TAEA-3M	Initiator
<i>18% PSU/1,2 mmol/g AMPS</i>					
18%-1,2mmol/g-1%	1,5000 g	0,4993 g	2,8256 g	0,0084 g	0,0162 g
18%-1,2mmol/g-5%	1,5000 g	0,5108 g	2,7793 g	0,0432 g	0,0166 g
18%-1,2mmol/g-10%	1,5000 g	0,5260 g	2,7184 g	0,0889 g	0,0171 g
18%-1,2mmol/g-20%	1,5000 g	0,5591 g	2,5851 g	0,1891 g	0,0182 g
<i>18% PSU/1,8 mmol/g AMPS</i>					
18%-1,8mmol/g-1%	1,5000 g	0,9016 g	2,4165 g	0,0152 g	0,0293 g
18%-1,8mmol/g-5%	1,5000 g	0,9398 g	2,3141 g	0,0795 g	0,0305 g
18%-1,8mmol/g-10%	1,5000 g	0,9924 g	2,1731 g	0,1678 g	0,0322 g
18%-1,8mmol/g-20%	1,5000 g	1,1174 g	1,8380 g	0,3779 g	0,0363 g

#### Durchführung

Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 152 beschrieben mit den angegebenen Einwaagen. Alle Membranen wurden mit PEG400-Bad hergestellt.

### 3.4.5 Stabilität Amin-basierender Vernetzer

**Ansatz:**

Probe	PSU-Lösung	AMPS	Vernetzer	NMP	Initiator
18%-1,8mmol/g-6%TAEA-3M	1,5000 g	0,9499 g	0,0964 g	2,2871 g	0,031 g
18%-1,8mmol/g-6%PEI-M	1,5000 g	0,9878 g	0,1601 g	2,1855 g	0,032 g

#### Durchführung

Es wurden asymmetrische PSU-Phaseninversions-Membranen wie in Kapitel Materialien, Geräte Analysen auf Seite 152 beschrieben mit den angegebenen

## EXPERIMENTELLER TEIL

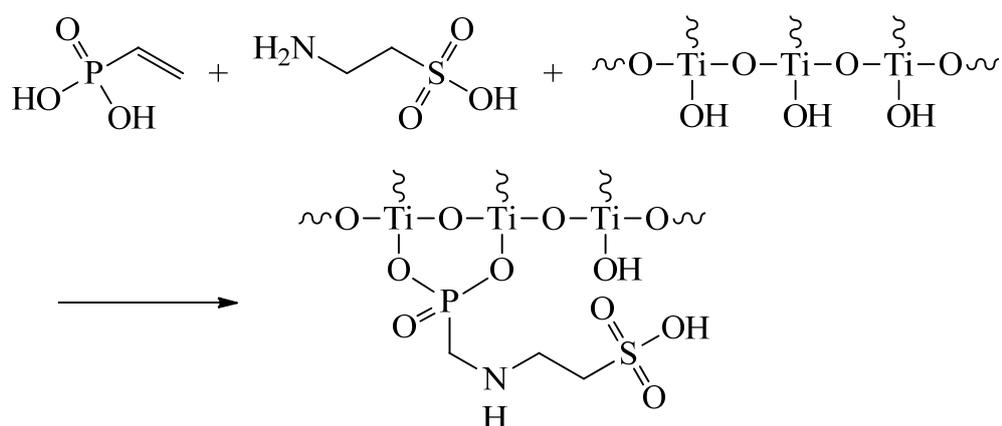
Einwaagen hergestellt. Nach dem Bestimmen der Leitfähigkeit wurden die Proben für 24 h bei 70 °C in Deionat gelagert und anschließend die Leitfähigkeit nach diesem Alterungsschritt bestimmt.

### Analytik:

Probe	Leitfähigkeit vorher	Leitfähigkeit nachher	$\Delta$ -Leitfähigkeit
TAEA-3M	0,0253 S/cm	0,0248	2,0%
PEI-M	0,0071 S/cm	0,0070	1,4%

## 4 Fluorierte biomimetische Nanomembranen

### 4.1 Titanoxid Nanotubes (TNT)



### Ansatz:

250 mg	2 mmol	Taurin
216 mg	2 mmol	Vinylphosphonsäure
250 mg		TiO <sub>2</sub> bzw. TNT
15 ml		abs. THF

### Durchführung:

Taurin und Vinylphosphonsäure wurden in 5 bzw. 2 ml Deionat gelöst, vereinigt und für 30 min im Ultraschallbad gemischt. Anschließend wurde das Wasser am

## EXPERIMENTELLER TEIL

---

Rotationsverdampfer entfernt, 15 ml wasserfreies THF und TiO<sub>2</sub> bzw. TNT hinzugefügt und für 4 Tage unter Lichtschutz gerührt. Der Feststoff wurde mit einer Zentrifuge abzentrifugiert und der Überstand dekantiert. Der Feststoff wurde viermal mit je ca. 10 ml Deionat aufgeschlämmt, 30 min im Ultraschallbad gemischt und anschließend abzentrifugiert und der Überstand dekantiert. Das modifizierte TiO<sub>2</sub> bzw. TNT wurde über Nacht bei 110 °C getrocknet.

### **Ausbeute:**

237 mg weißer Feststoff.

### **Analytik:**

FTIR (cm<sup>-1</sup>): 1621 (-SO<sub>3</sub>H), 1514 (-NH-), 1463 (-NH-), 1403 (-NH-), 1211 (-SO<sub>3</sub>H), 1177 (-SO<sub>3</sub>H), 1105 (-PO<sub>3</sub>-), 1044 (-SO<sub>3</sub>H).

## **4.2 Ausrichtung der Membranen im elektrischen Feld**

### **Ansatz:**

51,8 mg	0,25 mmol	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
96,8 mg	0,2 mmol	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylat
16,4 mg	0,1 mmol	Darocur 1173
71,1 mg	0,5 mmol	Glycidylmethacrylat
14,4 mg	0,05 mmol	Trimethylolpropantriglycidylether
261,4 mg	3,0 mmol	Dimethylacetamid

### **Durchführung:**

Sämtliche Komponenten der Formulierung wurden in ein Analysenfläschchen eingewogen und bei 0 °C in einem Ultraschall-Bad gemischt. Anschließend wurde die Formulierung im Analysenfläschchen auf Eis liegend 180 s bei 90% UV-Intensität in einer Entfernung von 12 cm bestrahlt. Die Dosis in der UVA-Region, mit einem UV Power Puck II Radiometer von EIT bestimmt, betrug 147 mW/cm<sup>2</sup>. Anschließend wurden IR-Spektren in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 150 °C mittels ATR-FTIR aufgenommen. Weiters

## EXPERIMENTELLER TEIL

wurde je eine Serie an Spektren bei 130 °C und 150 °C in 5 min Intervallen aufgenommen und die Peakflächen der Epoxid-Peaks bestimmt

### Analytik:

Zeit [min]	Peakfläche bei 130 °C [%T/cm]	Peakfläche bei 150 °C [%T/cm]
5	30.35	25.86
10	29.02	19.65
15	24.28	12.12
20	22.40	6.42
25	18.08	2.52
30	13.47	
35	11.23	
40	6.95	
45	7.84	
50	1.79	

### 4.3 Charakterisierung fluorierter Nanomembranen

#### Ansatz:

Formulierung	AMPS [mg]	PFOA [mg]	GMA [mg]	DMAc [mg]	DC1173 [mg]
1	524,67	529,30	719,75	2205,50	20,78
2	245,92	992,37	674,72	2067,51	19,48

#### Durchführung:

Sämtliche Komponenten der Formulierung wurden in ein Analysenfläschchen eingewogen, mit Stickstoff gespült und bei 0 °C in einem Ultraschall-Bad gemischt. Anschließend wurde die Formulierung im Analysenfläschchen auf Eis liegend mehrmals für 10 s bei 90% UV-Intensität in einer Entfernung von 12 cm bestrahlt. Dies wurde sooft wiederholt, bis die Mischung honigartige Konsistenz aufwies. Die Dosis in der UVA-Region, mit einem UV Power Puck II Radiometer

## EXPERIMENTELLER TEIL

von EIT bestimmt, betrug  $147 \text{ mW/cm}^2$ . Die Formulierungen wurden auf Analysenfläschchen aufgeteilt (je 2 g) und zu je einer Hälfte wurden 12 mg modifizierte TNTs mit einem Turbomixer dazu gemischt. Von den vier Formulierungen wurde je eine Probe mit angelegtem elektrischem Feld und eine ohne Feld hergestellt. Dazu wurde ein Film mit einer Dicke zwischen 300 und 500  $\mu\text{m}$  auf ein Deckglas ( $18 \times 18 \text{ mm}$ ) aufgebracht und das Deckglas zwischen eine Heizplatte und einen Silizium-Wafer gelegt wobei Objektträgern als Abstandhalter dienten um einen Abstand zwischen Heizplatte und Silizium-Wafer von 4 mm zu gewährleisten. Nun wurde bei Bedarf eine Spannung von 1,65 kV zwischen Heizplatte und Wafer angelegt und die Probe auf  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Nach 30 min wurde die Heizplatte abgedreht und nach dem Abkühlen wurde die Probe in Deionat gegeben, wo sich die Membran vom Deckglas löste. Die Membranen wurden in Deionat aufbewahrt und für 3 Tage wurde täglich das Deionat getauscht um nicht reagiertes Monomer zu extrahieren.

### Analytik:

Formulierung	Mod. TNT	Elektr. Feld	Leitfähigkeit
1	Nein	Ja	0.3574 S/m
1	Nein	Nein	0.8892 S/m
1	Ja	Ja	0.3381 S/m
1	Ja	Nein	0.7255 S/m
2	Nein	Ja	0.0035 S/m
2	Nein	Nein	0.0086 S/m
2	Ja	Ja	0.0527 S/m
2	Ja	Nein	0.0707 S/m

# ZUSAMMENFASSUNG

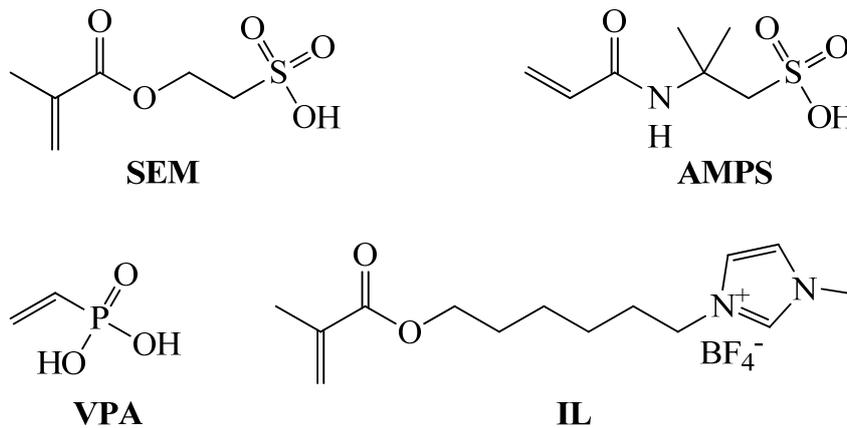
In den letzten Jahren hat die Verbreitung von Brennstoffzellen für den Einsatz als mobiler Energiespeicher oder der Erzeugung umweltfreundlicher Energie in Blockheizkraftwerken stark zugenommen. Insbesondere Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen erfreuen sich starker Nachfrage, da sie bei niedrigen Temperaturen bis etwa 150 °C eingesetzt werden können. Ein zentraler Bestandteil und wichtig für die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle ist die protonenleitende Membran. In der vorliegenden Arbeit sollten neuartige Membranen für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen mit besonderen Eigenschaften entwickelt werden. Ziel war es, Membranen herzustellen, die über eine hohe Protonen-Leitfähigkeit und geringe Methanol-Permeabilität trotz geringer Dicke verfügen. Da aktuelle hochfluorierte Membranen wie Nafion® relativ teuer sind, sollten die neu entwickelten Membranen aus kommerziell erhältlichen kostengünstigen Chemikalien einfach herzustellen sein.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollte ein Polymer mit den gewünschten Eigenschaften durch Photopolymerisation hergestellt werden. Photopolymerisation wird in industriellem Maßstab eingesetzt und hat den Vorteil, dass die Polymerisation schnell und bei niedriger Temperatur stattfindet. Da protonenleitende Polymere häufig stark hydrophil sind und daher in Wasser stark quellen, sollte, falls notwendig, auch eine geeignete Methode zur mechanischen Stabilisierung gefunden werden. Drei Ansätze zum Erreichen dieser Ziele wurden in dieser Arbeit untersucht.

Im ersten Ansatz wurden mehrerer Monomere auf ihre Eignung für die Verwendung in Polymerelektrolytmembranen getestet. Im ersten Schritt wurde versucht Probekörper und Membranen durch Massepolymerisation herzustellen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die hohe Hydrophilie der Polymere dazu führt, dass diese durch Wasseraufnahme stark quellen. Dies wiederum führte zu stark

## ZUSAMMENFASSUNG

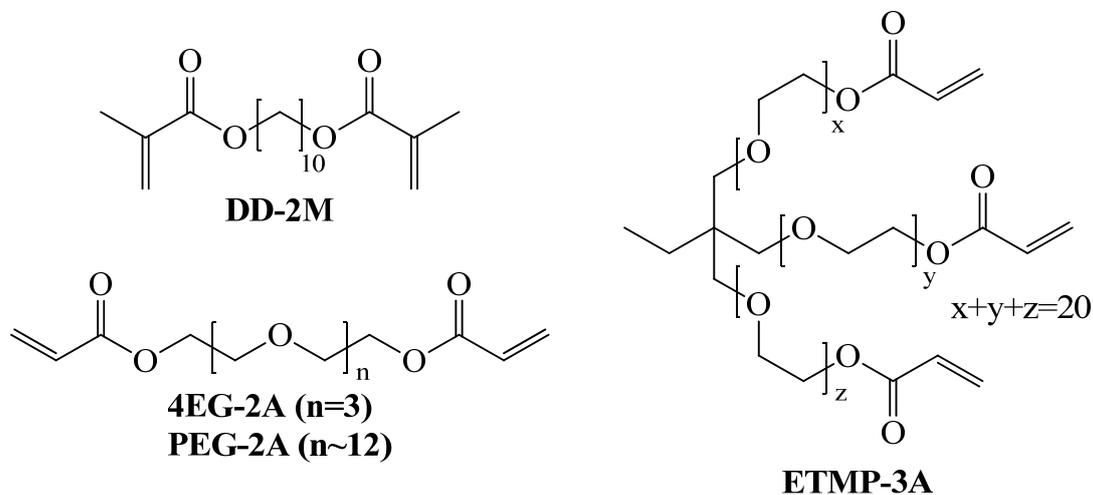
unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften, oft sogar dazu, dass die Membranen und Prüfkörper durch das Quellen zerstört wurden. Durch den Einsatz von Support-Membranen aus PP, in deren Poren die unterschiedlichen Formulierungen polymerisiert wurden, konnten membranartige Proben hergestellt werden, deren mechanische Eigenschaften ausreichend für die nachfolgenden Messungen waren.



Die zuerst untersuchten Monomere waren die Ionomere **SEM**, **VPA**, **IL**, und **AMPS**, die auf ihre Protonen-Leitfähigkeit getestet wurden. **SEM** stellte sich als zu unreaktiv heraus, sodass es nur mit sehr hohen Initiator-Konzentrationen polymerisiert werden konnte. **VPA** und **IL** waren zwar besser photopolymerisierbar, zeigten jedoch eine relativ geringe Protonen-Leitfähigkeit. Da **AMPS**, im Gegensatz zu den drei anderen Ionomeren, ein Feststoff ist, musste ein Lösungsmittel für die Polymerisation verwendet werden, jedoch ließ es sich sehr gut durch UV-induzierte radikalische Photopolymerisation polymerisieren. Aufgrund der Wasserlöslichkeit von **PolyAMPS** wurde die Verwendung eines Vernetzers notwendig. Da **AMPS** die höchste Protonen-Leitfähigkeit aufwies und außerdem das günstigste der vier Monomere ist und in industriellem Maßstab hergestellt wird, wurde für die weiteren Versuche **AMPS** als Ionomer ausgewählt.

## ZUSAMMENFASSUNG

Für die Abhängigkeiten der Eigenschaften Leitfähigkeit, Massezunahme und Dicke der Membran wurden Response Surface Modelle entwickelt. Dazu wurde ein Box-Wilson Central Composite Design in der statistischen Versuchsplanung verwendet. Die wichtigste Erkenntnis aus diesen Modellen war, dass eine höhere **AMPS**-Konzentration in der Formulierung zu einer höheren Leitfähigkeit der gefüllten PP-Membranen führte. Daher wurden die nachfolgenden Versuche im ersten Ansatz dieser Arbeit bei **AMPS**-Konzentrationen von 2 und 4 mol/l in der Formulierung durchgeführt.



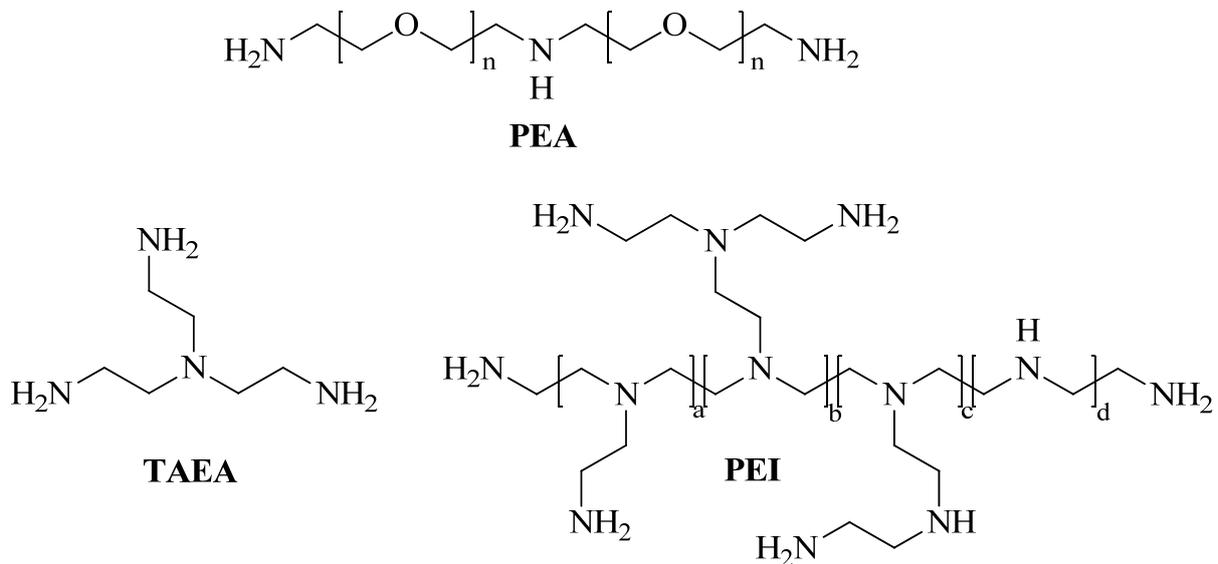
Nun wurden di- und multifunktionale Monomere untersucht, die zur Vernetzung von PolyAMPS dienten, um ein (wasser-)unlösliches Polymer zu erhalten. Begonnen wurde mit vier (Meth-)Acrylat-basierenden Vernetzer: der hydrophobe Vernetzer **DD-2M**, die zwei hydrophilen difunktionellen Vernetzer **4EG-2A** und **PEG-2A**, die sich nur in ihrer Kettenlänge unterschieden, und der trifunktionelle, wie **4EG-2A** und **PEG-2A** auf Ethylenglykol-Einheiten basierende Vernetzer **ETMP-3A**.

Mit **DD-2M** vernetztes Polymer zeigte nur eine geringe Leitfähigkeit, die mit steigender Vernetzer-Konzentration sank und zwischen 10 und 20 mol% Vernetzer verlor das Polymer seine Leitfähigkeit. **4EG-2A** und **PEG-2A** zeigten in den Versuchen hohe Leitfähigkeiten, mit der Tendenz, dass bei steigender

## ZUSAMMENFASSUNG

Vernetzer-Konzentration auch die Leitfähigkeit stieg. Mit mehreren Formulierungen konnte die Leitfähigkeit von Nafion® 115, eine kommerziell erhältliche Polymerelektrolytmembran, um bis zu 38% übertroffen werden. Auch mit dem trifunktionellen Vernetzer **ETMP-3A** konnte die Leitfähigkeit von Nafion® 115 übertroffen werden. Im Gegensatz zu den difunktionellen Vernetzer fiel bei **ETMP-3A** die Leitfähigkeit mit steigender Vernetzer-Konzentration und so konnte bereits mit nur 10 mol% Vernetzer eine maximale und damit um 41% höhere Protonen-Leitfähigkeit als Nafion® 115 erreicht werden.

In Stabilitätstests zeigte sich jedoch, dass die getesteten Vernetzer bei erhöhter Temperatur abbauten. So verloren Membranen, die für 24 h in 70 °C heißem Wasser gelagert wurden, 97% ihrer Leitfähigkeit. Dieser Abbau trat jedoch nicht auf, wenn die Sulfonsäure-Gruppen zuvor neutralisiert wurden. Daher wurde der Abbau auf eine Spaltung der Ester-Gruppen der (Meth-)Acrylate und möglicherweise auch der Ether-Gruppen der Ethylenglykol-Einheiten zurückgeführt. Aus diesem Grund wurden neuartige Vernetzer synthetisiert, die eine erhöhte Stabilität gegenüber saurer Hydrolyse versprochen.

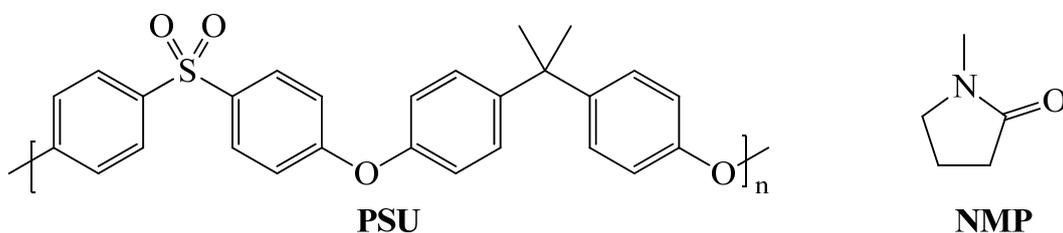


Dazu wurden die Amin-Funktionalitäten der Edukte **PEA**, **TAEA** und **PEI** mit Methacrylsäureanhydrid zu den korrespondierenden Methacrylamiden **PEA-3M**,

## ZUSAMMENFASSUNG

**TAEA-3M** und **PEI-M** umgesetzt. Mit **PEA-3M** konnten ähnlich gute Protonen-Leitfähigkeiten wie mit **ETMP-3A** erreicht werden. Bei einer Reduktion der Vernetzer-Konzentration auf 5 mol% konnte sogar eine um 69% höhere Leitfähigkeit als Nafion® 115 erzielt werden. Zwar zeigte **PEA-3M** in den Stabilitätstests eine verbesserte Stabilität, dennoch sank die Leitfähigkeit der Probe um 70% ab. Das deutet darauf hin, dass zwar die Ester-Gruppen der (Meth-)acrylate schneller hydrolytisch gespalten werden, aber die Ether-Bindungen der Ethylenglykol-Einheiten auch nicht stabil sind. Aus diesem Grund wurden der trifunktionelle Vernetzer **TAEA-3M** und der multifunktionale Vernetzer **PEI-M** synthetisiert. **TAEA-3M** und **PEI-M** zeigten bei vergleichbaren Vernetzer-Konzentrationen nahezu die gleiche Leitfähigkeit, jedoch ist **PEI-M** aufgrund seiner deutlich höheren Viskosität schlechter in der Formulierung mischbar. So konnte mit beiden Vernetzer eine um 160% höhere Protonenleitfähigkeit als Nafion® 115 erreicht werden. In den Stabilitätstests erwiesen sich **TAEA-3M** und **PEI-M** als stabil gegenüber saurer Hydrolyse.

Parallel zum ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden im zweiten Ansatz der Arbeit Membranen mit geringer Methanol-Permeabilität entwickelt, die die Photopolymere aus dem ersten Teil inkorporierten. Dazu wurde eine Methode zur Membranherstellung durch Phaseninversion durch Tauchfällung kombiniert mit Photopolymerisation angewandt, um eine interpenetrierende Membranstruktur zu erhalten.



Als Bulkpolymer für diese Membran wurde der Hochleistungskunststoff **PSU** gewählt, da die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von **PSU** im

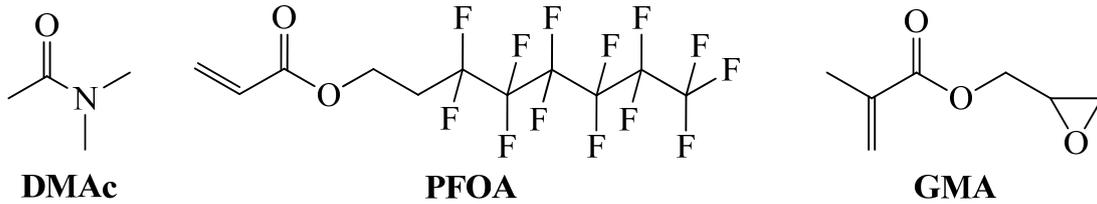
## ZUSAMMENFASSUNG

---

gesamten angestrebten Anwendungsbereich der Membran erhalten bleiben, es nicht in (heißem) Wasser löslich ist und die Glasübergangstemperatur bei 180-190 °C liegt. Dazu wurde in getrennten Gefäßen eine 30%ige Lösung von **PSU** in **NMP** und eine Formulierung aus **AMPS**, Vernetzer und Photoinitiator in **NMP** hergestellt. Nach dem Mischen beider Lösungen wurde mit einem Filmziehrahmen ein Film auf einer Glasplatte hergestellt, diese kurz Polyethylenglykol getaucht und in einer UV-Kammer bestrahlt um die Monomere zu polymerisieren. Anschließend wurde die Membran in Deionat gelegt, was zur Phasenseparation und damit dem Aushärten des **PSU**-Anteils der Membran führte. Durch diesen Prozess wurde eine interpenetrierende Membran aus **PSU** und vernetztem **PolyAMPS** gewonnen. Die Methanol-Permeabilität solcher Membranen war um eine Zehnerpotenz geringer, als die von einer Vergleichsmembran aus Nafion® 115. Aber nicht nur die Permeabilität war deutlich besser, sondern auch die Leitfähigkeit, die mehr als 8-mal so hoch wie die von Nafion® 115 war.

Im dritten Ansatz dieser Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, die protonenleitenden Poren in Polymerelektrolytmembranen normal zur Oberfläche auszurichten. Je länger der Weg ist, den ein Proton durch die Membran zurücklegen muss, desto größer wird der Widerstand und somit sinkt die Leitfähigkeit der Membran. Durch das Verkürzen des Weges, indem er nicht mehr chaotisch durch die Membran verläuft, sondern auf dem kürzest möglichen Weg, also normal zur Oberfläche, erhöht sich daher die Leitfähigkeit. Für diesen Zweck wurde ein Copolymer entwickelt, das aus stark hydrophilen und stark hydrophoben Monomeren aufgebaut ist. Durch diese unterschiedliche Hydrophile kommt es zur Phasenseparation, ähnlich wie in Nafion®, und somit zur Ausbildung von protonenleitenden Poren.

## ZUSAMMENFASSUNG



Die Herstellung der Membran erfolgte in einem zweistufigen Prozess. In der ersten Stufe wurde ein Copolymer in dem Lösungsmittel **DMAc** durch radikalische Photopolymerisation der vorhandenen Doppelbindungen hergestellt um die Viskosität der Mischung zu erhöhen. Ein Film dieser Polymerlösung wurde auf eine Glasplatte aufgebracht und in der zweiten Stufe thermisch vernetzt, während ein elektrisches Feld angelegt wurde.

Drei Monomere wurden für die Herstellung der Membranen ausgewählt. Als hydrophiles Monomer, das für die Protonenleitung sorgen sollte, wurde das schon bekannte **AMPS** gewählt. Als hydrophobes Monomer wurde **PFOA** aufgrund seiner ausgeprägten Hydrophobizität und der erwarteten guten Copolymerisations-Eigenschaften mit **AMPS** gewählt. Zusätzlich wurde **GMA** copolymerisiert, da die Epoxid-Gruppen während der Polymerisation nicht reagieren. Erst im zweiten Schritt der Membran-Herstellung wurde die Membran durch anionisch ringöffnende Polymerisation der Epoxid-Gruppe, katalysiert durch die Sulfonsäure des **AMPS**, bei einer Temperatur von 150 °C vernetzt und dadurch ausgehärtet.

Membranen mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Polymerlösungen wurden jeweils mit und ohne elektrisches Feld hergestellt und deren Protonen-Leitfähigkeit gemessen. Dabei war ein deutlicher Unterschied zwischen den ausgerichteten und den nicht ausgerichteten Membranen festzustellen, was die erfolgreiche Ausrichtung der protonenleitenden Poren bestätigte.

# MATERIALIEN, GERÄTE UND METHODEN

## a) Materialien

Die Vergleichsmembran aus **Nafion® 115** war 2,0×1,2 cm groß und 142 µm dick in wassergesättigtem Zustand.

Die **PES-Membranen** waren Supor 200 Membranen von Pall Life Sciences, Produkt Nummer 60300, mit 0,2 µm Porengröße, 145 µm Dicke, 25 mm Durchmesser und eine Porosität von 79%.

Die **PP-Membranen** wurden von 3M zur Verfügung gestellt und hatten 0,8 µm Porengröße, 115 µm Dicke und einer Porosität von 83%. Die Porosität wurde aus dem Verhältnis der Dichte der Membran von 0,164 g/cm<sup>3</sup> (m=876,06 mg; V=5,337 cm<sup>3</sup>) und der Dichte von PP von 0,936 g/cm<sup>3</sup> berechnet.

**PSU** zur Membranherstellung hatte eine Molmasse von  $M_n=16.000$  g/mol und  $M_w=35.000$  g/mol.

**Reagenzien und Lösungsmittel** wurden in für organische Synthesen üblichen Qualitäten erworben. Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, Lösungsmittel wurden vor ihrem Einsatz destilliert.

Die **Teflonfolien** zum Schutz vor Sauerstoffinhibierung waren 100 µm dick.

**Wasserfreie Lösungsmittel** wurden mit einer Lösungsmitteltrockenanlage Pure Solv von Innovative Technology hergestellt.

## b) Geräte

**ATR-FTIR** Spektren wurden auf einem PerkinElmer Spectrum 65 FT IR Spektrometer mit einem MKII Golden Gate Single Reflection ATR System von Specac aufgenommen und mit Spectrum v2.00 von Perkin Elmer ausgewertet.

**FTIR** Spektren wurden mit einem Perkin Elmer System 2000 FT-IR aufgenommen und mit Spectrum v2.00 von Perkin Elmer ausgewertet.

**Massen** im mg-Bereich wurden mit einer Analysenwaage Sartorius ME235P-0CE mit einer Genauigkeit der Anzeige von 0,01 mg gewogen.

**NMR** Spektren wurden auf einem Bruker Avance 200 MHz NMR mit Autosampler aufgenommen. Die Verschiebungen wurde auf das Signal des Lösungsmittels kalibriert<sup>116</sup>. Sie sind auf Tetramethylsilan referenziert und in ppm angegeben. Die Multiplizitäten sind folgendermaßen angegeben: s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, q=Quartett, m=Multipllett. Für die Auswertung der Spektren wurde TOPSPIN von Bruker in der Version 2.1 verwendet.

**STA** Messungen wurden auf einem Netzsch STA 449F1 mit einem Low Temp Steel K Ofen und einem DSC/TG Octo K Probenräger im DSC-TG Modus unter He Fluss mit einer Heizrate von 40 K/min und einer Abkühlrate von 20 K/min in Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel durchgeführt. Für die Auswertung wurde Thermal Analysis in Version 5.2.0 von NETZSCH Proteus verwendet.

Photopolymerisationen wurden in einer **UV-Kammer** mit einer Intelliray 600 UVA Lampe durchgeführt. Die Dosis in der UVA-Region in 12cm Entfernung, bestimmt mit einem **UV Power Puck II Radiometer** von EIT, betrug 147 mW/cm<sup>2</sup>.

### c) Methoden

Zum **Füllen von PP- oder PES-Membranen** wurden sämtliche Komponenten unter Lichtschutz in braune Rollrandfläschchen eingewogen und unter Eiskühlung mit einem Magnetrührer gerührt, bis die Feststoffe gelöst waren. Die Formulierungen wurden in Kristallisierschalen gefüllt und die vorher gewogenen Membranen für 3-5 s in die jeweilige Formulierung getaucht. Überschüssige an der Oberfläche anhaftende Formulierung wurde beidseitig mit Papier entfernt. Die gefüllten Membranen wurden auf eine Teflonablage gelegt, mit einem

Teflonfilm abgedeckt und in einer UV-Kammer mit einer Intelliray 600 UVA Lampe für 30 s bei 90% Intensität in einer Entfernung von 12 cm bestrahlt. Die Dosis in der UVA-Region, bestimmt mit einem UV Power Puck II Radiometer von EIT, betrug  $147 \text{ mW/cm}^2$ . Anschließend wurden die Membranen für drei Tage in Deionat mit täglichem Wasserwechsel extrahiert, getrocknet und gewogen. Das Trocknen erfolgte über Nacht im Vakuum bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die **Herstellung der PSU-Phaseninversionsmembranen** erfolgt in mehreren Schritten. Zu Beginn wurden zwei Lösungen hergestellt. Lösung 1 waren 30% PSU ( $M_w = 35 \text{ kg/mol}$ ,  $M_n = 16 \text{ kg/mol}$ ) in NMP und wurde auf Vorrat hergestellt, da das Lösen bei  $60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$  je nach Menge 24h und mehr dauern konnte. In Lösung 2 wurden zuvor berechnete Mengen AMPS, Vernetzer, Photoinitiator (Irgacure 2959) und NMP eingewogen und unter Kühlung in einem Eisbad gelöst. Die Berechnung der Einwaagen von PSU, AMPS, Vernetzer und Lösungsmittel erfolgte anhand der Formeln 8-13, die Formelsymbole sind in Tabelle 13 erläutert. Anschließend wurden die entsprechende Menge von Lösung 1 hinzugefügt und weiter im Eisbad gerührt, bis die Lösung homogenisiert war. Mit einer 8-Schichtrakel von BYK-Gardner wurde ein  $127 \text{ }\mu\text{m}$  dicker Film auf eine Glasplatte aufgetragen. Zur Herstellung asymmetrischer Membranen wurde die Glasplatte für maximal eine Sekunde in ein PEG400-Bad getaucht um die verzögerte Entmischung zu starten. Nach dem PEG400-Bad bei asymmetrischen Membranen bzw. sofort nach dem Filmziehen bei den anderen Membranen wurde der Film auf der Glasplatte in einer UV-Kammer mit einer Intelliray 600 UVA Lampe für 60 s bei 90% Intensität in einer Entfernung von 12 cm bestrahlt. Die Dosis in der UVA-Region, mit einem UV Power Puck II Radiometer von EIT bestimmt, betrug  $147 \text{ mW/cm}^2$ . Nach der Photopolymerisation wurde die Glasplatte mit der noch klaren Membran in Deionat gelegt. Dadurch kam es zur sofortigen Entmischung und die Membran trübte sich und wurde durch die Phasenseparation weiß. Nachdem sich die Membran von der Glasplatte gelöst hatte, wurde sie in Deionat aufbewahrt und für mindestens 3 Tage wurde täglich

das Deionat getauscht um nicht reagiertes Monomer und NMP zu extrahieren. Anschließend wurde die Membran für 10 min in Deionat auf 90 °C erhitzt und bis zur Messung in Deionat gelagert.

$$\frac{m_{Solv}}{m_{Ion}} = \frac{10^3}{M_{Ion}} \cdot \frac{1-X_{Pol}}{X_{Pol}} \cdot \frac{1}{X_{eq}} - \frac{1}{X_{Pol}} \cdot \left(1 + \frac{M_{XL} \cdot X_{XL}}{M_{Ion}}\right) \quad \text{Formel 8}$$

$$\frac{m_{Pol}}{m_{Ion}} = \frac{X_{Pol}}{1-X_{Pol}} \cdot \left(\frac{m_{Solv}}{m_{Ion}} + 1 + \frac{M_{XL} \cdot X_{XL}}{M_{Ion}}\right) \quad \text{Formel 9}$$

$$m_{Pol} = \frac{m_{Form}}{X_{Pol}} \quad \text{Formel 10}$$

$$m_{Ion} = \frac{m_{Pol}}{m_{Pol}/m_{Ion}} \quad \text{Formel 11}$$

$$m_{XL} = \frac{M_{XL} \cdot X_{XL} \cdot m_{Ion}}{M_{Ion}} \quad \text{Formel 12}$$

$$m_{Solv} = m_{Ion} \cdot m_{Solv}/m_{Ion} - m_{Form} + m_{Pol} \quad \text{Formel 13}$$

**Tabelle 13:** Verwendete Formelsymbole

	<b>m</b>	<b>M</b>	<b>X</b>
<b>Solv</b>	Masse Lösungsmittel [g]	-	-
<b>Ion</b>	Masse Ionomer [g]	Molmasse Ionomer [g/mol]	-
<b>XL</b>	Masse Vernetzer [g]	Molmasse Vernetzer [g/mol]	Konzentration Vernetzer bezogen auf Ionomer [mol/mol]
<b>Pol</b>	Masse PSU-Lösung	-	Konzentration Polymerlösung [g/g]
<b>eq</b>	-	-	Konzentration Ionomer in trockener Membran [mmol/g]

Die **Protonen-Leitfähigkeit** der Proben wurde in nassem Zustand gemessen. Dazu wurden die Proben für mehrere Tage in Deionat bei Raumtemperatur gelagert und erst zur Messung herausgenommen. Zuerst wurde die Dicke der Membran mit einem Mitutoyo Kontakt-Dickenmessgerät Model ID-C125B

gemessen. Dazu wurde zwischen Probe und Messnadel ein Deckglas gelegt um die Kraft der Spitze zu verteilen und ein Eindringen in die Probe zu verhindern.

Die Leitfähigkeit der Membran wurde in der Ebene der Probe mit einer 4-Punkt Methode mit einem HP 3457A Multimeter von Hewlett Packard gemessen. Zwischen den zwei äußeren vergoldeten Elektroden in einem Abstand von 1 cm wurde eine konstante Potentialdifferenz von 100 mV aufrecht erhalten. Zwischen den zwei inneren vergoldeten Elektroden wurde der fließende Gleichstrom gemessen und daraus der ohmsche Widerstand ermittelt. Aus dem ohmschen Widerstand und der Membrandicke wurde nach Formel 14 die Leitfähigkeit der Membran berechnet, was unter den Messbedingungen der Protonenleitfähigkeit entspricht. Der Standardfehler, gemessen mit einer Nafion® 115 Membran, betrug 0,0015 S/cm

$$\sigma = \frac{10000}{R \cdot d \cdot b}$$

Formel 14

- $\sigma$  Leitfähigkeit [S/cm]
- R Ohmsche Widerstand [ $\Omega$ ]
- D Dicke der Membran [ $\mu\text{m}$ ]
- B Breite des Messbereichs [cm]

## **ABKÜRZUNGEN**

AFC	Alkalische Brennstoffzelle
AFM	Atomkraftmikroskop
AMPS	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transform- Infrarotspektroskopie
BSZ	Brennstoffzelle
CCD	Central Composite Design
CLSM	konfokales Laser-Scanning-Mikroskop
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen
DBAAP	N,N-Diethyl-1,3-bis(acrylamido)-propan
DC1173	Darocur 1173
DD-2M	Dodekandioldimethacrylat
DMAc	Dimethylacetamid
DMFC	Direkt Methanol Brennstoffzelle
EE	Essigsäureethylester
ESEM	Environmental Raster Elektronen Mikroskop
ETMP-3A	ethoxyliertes(20) Trimethanolpropantriacyrlat
HQ	Hydrochinon
IL	Ionische Flüssigkeit
IR	Infrarot(spektroskopie)
MCFC	Schmelzkarbonat Brennstoffzelle
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OFHDMA	2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorohexandiol-1,6-dimethacrylat
PAE	Polyarylether
PAFC	Phosphorsäure Brennstoffzelle
PAMPS	Poly-2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
PEA	Polyetheramin

## ABKÜRZUNGEN

---

PEA-3M	Polyethertrimethacrylamid
PEEK	Polyetheretherketon
PEG400	Polyethylenglykol 400
PEI	Polyethylenimin
PEM	Polymer Elektrolyt Membran
PEMFC	Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle
PES	Polyethersulfon
PFOA	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylat
PFSI	Perfluorsulfonsäure Ionomer
PI	Photoinitiator
PI	Polyimid
PPS	Polyphenylensulfid
PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
SEM	Sulfoethylmethacrylat
SOFC	Festoxid Brennstoffzelle
SPEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
STA	Simultan thermische Analyse
TAEA	Tris(2-aminoethyl)amin
THF	Tetrahydrofuran
TNT	Titanoxid Nanotubes
VPA	Vinylphosphonsäure
XL	Vernetzer

## LITERATURSTELLEN

- (1) Stolten, D., *Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications*. 2010: John Wiley & Sons. 908.
- (2) Khammas, A. A. W. *Buch der Synergie*. [cited 2013 07.01.2013]; Available from: [http://www.buch-der-synergie.de/c\\_neu\\_html/c\\_07\\_06\\_brennstoffzelle\\_geschichte.htm](http://www.buch-der-synergie.de/c_neu_html/c_07_06_brennstoffzelle_geschichte.htm).
- (3) Today, F. C. [cited 2013 07.01.2013]; Available from: <http://www.fuelcelltoday.com/about-fuel-cells/history>.
- (4) National Museum of American History, S. I. *Collecting the History of Fuel Cells: A Smithsonian Research Project*. 2012 [cited 2013 10.01.2013]; Available from: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/index.htm>.
- (5) Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A. and Yokokawa, H., *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley and Sons, Inc.
- (6) Sandstede, G., Cairns, E. J., Bagotsky, V. S. and Wiesener, K., *History of low temperature fuel cells*, in *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd.
- (7) Grove, W. R., *On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum*. The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, 1839. **14**: p. 127-130.
- (8) Grove, W. R., *On a gaseous voltaic battery*. The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, 1842. **21**: p. 417-420.
- (9) Ostwald, W., *Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die Technische der Zukunft*. Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie, 1894. **1**: p. 122-125.
- (10) ANS, F. C. N. [cited 2013 18.01.2013]; Available from: [http://www.fuelcell.no/fuel\\_cell\\_types\\_afc\\_de.htm](http://www.fuelcell.no/fuel_cell_types_afc_de.htm).
- (11) Hamnett, A., *Introduction to fuel-cell types*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
- (12) Cifrain, M. and Kordesch, K., *Hydrogen/oxygen (air) fuel cells with alkaline electrolytes*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
- (13) King, J. M. and Kunz, H. R., *Phosphoric acid electrolyte fuel cells*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
- (14) Hoffmann, J., Yuh, C. Y. and Godula Jopek, A., *Electrolyte and material challenges*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
- (15) Holtappels, P. and Stimming, U., *Solid oxide fuel cells (SOFC)*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
- (16) Hamnett, A., *Direct methanol fuel cells (DMFC)*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
- (17) Zhang, H. and Shen, P. K., *Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells*. Chemical Reviews, 2012. **112**(5): p. 2780-2832.

- (18) Doyle, M. and Rajendran, G., *Perfluorinated membranes*, in *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd.
- (19) Hamnett, A., *The components of an electrochemical cell*, in *Handbook of Fuel Cells*. 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
- (20) Polak, P. L., Mousinho, A. P., Ordonez, N., da Silva Zambom, L. and Mansano, R. D., *Deposition of polymeric perfluored thin films in proton ionic membranes by plasma processes*. *Applied Surface Science*, 2007. **254**(1): p. 173-176.
- (21) Lue, S. J., Hsiaw, S.-Y. and Wei, T.-C., *Surface modification of perfluorosulfonic acid membranes with perfluoroheptane (C7F16)/argon plasma*. *J. Membr. Sci.*, 2007. **305**(1&2): p. 226-237.
- (22) Lin, H.-L., Yu, T. L. and Han, F.-H., *A Method for Improving Ionic Conductivity of Nafion Membranes and its Application to PEMFC*. *Journal of Polymer Research*, 2006. **13**(5): p. 379-385.
- (23) Asano, M., Chen, J., Maekawa, Y., Sakamura, T., Kubota, H. and Yoshida, M., *Novel UV-induced photografting process for preparing poly(tetrafluoroethylene)-based proton-conducting membranes*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(13): p. 2624-2637.
- (24) Feng, S., Shang, Y., Xie, X., Wang, Y. and Xu, J., *Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for DMFC applications*. *J. Membr. Sci.*, 2009. **335**(1&2): p. 13-20.
- (25) Ishikawa, J.-i., Fujiyama, S., Inoue, K., Omi, T. and Tamai, S., *Highly sulfonated poly(aryl ether ketone) block copolymers having a cross-linking structure*. *J. Membr. Sci.*, 2007. **298**(1&2): p. 48-55.
- (26) Kim, D. S., Kim, Y. S., Guiver, M. D., Ding, J. and Pivovar, B. S., *Highly fluorinated comb-shaped copolymer as proton exchange membranes (PEMs): Fuel cell performance*. *J. Power Sources*, 2008. **182**(1): p. 100-105.
- (27) Kim, D.-J., Chang, B.-J., Kim, J.-H., Lee, S.-B. and Joo, H.-J., *Sulfonated poly(fluorenyl ether) membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications*. *J. Membr. Sci.*, 2008. **325**(1): p. 217-222.
- (28) Xu, N., Guo, X., Fang, J., Yin, J., Yuan, M. and Chen, B., *Preparation and Properties of Cross-linked Sulphonated Poly(sulphide sulphone) Membranes for Fuel Cell Applications*. *Fuel Cells*, 2009. **9**(4): p. 363-371.
- (29) Scott, K., *Handbook of Industrial Membranes*. 1995: Elsevier Science.
- (30) Drews, A. *Membranverfahren in der industriellen und kommunalen Abwassertechnik*. 2006 [04.06.2013]; Available from: [http://www.verfahrenstechnik.tu-berlin.de/fileadmin/fg158/Dokumente/Skripte\\_Loesungen/MembranVL/K03\\_Membranherstellung.pdf](http://www.verfahrenstechnik.tu-berlin.de/fileadmin/fg158/Dokumente/Skripte_Loesungen/MembranVL/K03_Membranherstellung.pdf).
- (31) Radovanovic, P., Kellner, M., Matovic, J., Liska, R. and Koch, T., *Asymmetric membranes with interpenetrating proton-conducting*

- morphology made by a combination of immersion precipitation and photopolymerization. J. Membr. Sci., 2012. 401-402: p. 254-261.*
- (32) Guillen, G. R., Pan, Y., Li, M. and Hoek, E. M. V., *Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. 50(7): p. 3798-3817.*
- (33) Peinemann, K.-V. and Pereira Nunes, S., *Polymermembranen, in Membranen. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-21.*
- (34) Loeb, S. and Sourirajan, S., *Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in Saline Water Conversion?II. 1963, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 117-132.*
- (35) Koenhen, D. M., Mulder, M. H. V. and Smolders, C. A., *Phase separation phenomena during the formation of asymmetric membranes. Journal of Applied Polymer Science, 1977. 21(1): p. 199-215.*
- (36) van de Witte, P., Dijkstra, P. J., van den Berg, J. W. A. and Feijen, J., *Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. J. Membr. Sci., 1996. 117(1&2): p.1-31.*
- (37) Strathmann, H. and Kock, K., *Formation Mechanism of Phase Inversion Membranes. Desalination, 1977. 21(3): p. 241-255.*
- (38) Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology Second Edition. 2 ed. 1996: Springer. 564.*
- (39) Smolders, C. A., Reuvers, A. J., Boom, R. M. and Wienk, I. M., *Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. J. Membr. Sci., 1992. 73(2-3): p. 259-75.*
- (40) Strathmann, H., Kock, K., Amar, P. and Baker, R. W., *Formation Mechanism of Asymmetric Membranes. Desalination, 1975. 16(2): p. 179-203.*
- (41) McKelvey, S. A. and Koros, W. J., *Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes. J. Membr. Sci., 1996. 112(1): p. 29-39.*
- (42) He, D., Susanto, H. and Ulbricht, M., *Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. Progress in Polymer Science, 2009. 34(1): p. 62-98.*
- (43) Tanny, G. B., *Microporous membrane mfr. permeable to liquids - by rapid radiation polymerisation of dissolved monomer as thin layer. 1984, GELMAN SCIENCES INC (GELM-Non-standard). p. 22.*
- (44) Allegrezza, A. E. and Bellantoni, E. C., *Microporous or ultrafiltration membrane having hydrophilic surface - formed from inter-penetrating polymer network of hydrophobic polymer and polymerised and crosslinked hydrophilic monomeric compsn. 1991, Millipore Corp (Mifi). p. 430082-B1:.*
- (45) Albrecht, W., Weigel, T., Schossig-Tiedemann, M., Kneifel, K., Peinemann, K. V. and Paul, D., *Formation of hollow fiber membranes from poly(ether imide) at wet phase inversion using binary mixtures of solvents*

- for the preparation of the dope. *J. Membr. Sci.*, 2001. **192**(1&2): p. 217-230.
- (46) Zapata, P., Lee, J.-H. and Meredith, J. C., *Composite proton exchange membranes from zirconium-based solid acids and PVDF/acrylic polyelectrolyte blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **124**(S1): p. E241-E250.
- (47) Zapata, P., Mountz, D. and Meredith, J. C., *High-Throughput Characterization of Novel PVDF/Acrylic Polyelectrolyte Semi-Interpenetrated Network Proton Exchange Membranes*. *Macromolecules*, 2010. **43**(18): p. 7625-7636.
- (48) Sawada, H., Ohashi, A., Baba, M., Kawase, T. and Hayakawa, Y., *Synthesis and surfactant properties of fluoroalkylated sulfonic acid oligomers as a new class of human immunodeficiency virus inhibitors*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1996. **79**(2): p. 149-155.
- (49) Parker, W. O., Jr. and Lezzi, A., *Hydrolysis of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate copolymers at elevated temperature in aqueous solution via carbon-13 NMR spectroscopy*. *Polymer*, 1993. **34**(23): p. 4913-18.
- (50) Diao, H., Yan, F., Qiu, L., Lu, J., Lu, X., Lin, B., Li, Q., Shang, S., Liu, W. and Liu, J., *High Performance Cross-Linked Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cells*. *Macromolecules*, 2010. **43**(15): p. 6398-6405.
- (51) Sonmez, G., Schottland, P. and Reynolds, J. R., *PEDOT/PAMPS: An electrically conductive polymer composite with electrochromic and cation exchange properties*. *Synthetic Metals*, 2005. **155**(1): p. 130-137.
- (52) Qiao, J., Hamaya, T. and Okada, T., *New highly proton conductive polymer membranes poly(vinyl alcohol)-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA-PAMPS)*. *J. Mater. Chem.*, 2005. **15**(41): p. 4414-4423.
- (53) Zhong, S., Cui, X., Cai, H., Fu, T., Shao, K. and Na, H., *Crosslinked SPEEK/AMPS blend membranes with high proton conductivity and low methanol diffusion coefficient for DMFC applications*. *J. Power Sources*, 2007. **168**(1): p. 154-161.
- (54) Mizuhata, H., Nakao, S.-i. and Yamaguchi, T., *Morphological control of PEMFC electrode by graft polymerization of polymer electrolyte onto platinum-supported carbon black*. *J. Power Sources*, 2004. **138**(1&2): p. 25-30.
- (55) Zhou, J., Childs, R. F. and Mika, A. M., *Pore-filled nanofiltration membranes based on poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) gels*. *J. Membr. Sci.*, 2005. **254**(1-2): p. 89-99.
- (56) Kreuer, K. D., *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*. *J. Membr. Sci.*, 2001. **185**(1): p. 29-39.
- (57) Radovanovic, P., Thiel, S. W. and Hwang, S. T., *Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II. The effects of*

- casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation. J. Membr. Sci., 1992. 65(3): p. 231-246.*
- (58) Blicke, C., Peinemann, K. V. and Nunes, S. P., *Ultrafiltration Membranes from Poly(Ether Sulfonamide) Poly(Ether Imide) Blends. J. Membr. Sci., 1993. 79(1): p. 83-91.*
- (59) Elabd, Y. A., Napadensky, E., Sloan, J. M., Crawford, D. M. and Walker, C. W., *Triblock copolymer ionomer membranes: Part I. Methanol and proton transport. J. Membr. Sci., 2003. 217(1&2): p. 227-242.*
- (60) Munakata, H., Yamamoto, D. and Kanamura, K., *Three-dimensionally ordered macroporous polyimide composite membrane with controlled pore size for direct methanol fuel cells. J. Power Sources, 2008. 178(2): p. 596-602.*
- (61) Aslan, A. and Bozkurt, A., *Development and characterization of polymer electrolyte membranes based on ionic cross-linked poly(1-vinyl-1,2,4 triazole) and poly(vinylphosphonic acid). J. Power Sources, 2009. 191(2): p. 442-447.*
- (62) Aslan, A., Çelik, S. Ü. and Bozkurt, A., *Proton-conducting properties of the membranes based on poly(vinyl phosphonic acid) grafted poly(glycidyl methacrylate). Solid State Ionics, 2009. 180(23-25): p. 1240-1245.*
- (63) Bozkurt, A., Meyer, W. H., Gutmann, J. and Wegner, G., *Proton conducting copolymers on the basis of vinylphosphonic acid and 4-vinylimidazole. Solid State Ionics, 2003. 164(3-4): p. 169-176.*
- (64) Yamada, M. and Honma, I., *Anhydrous proton conducting polymer electrolytes based on poly(vinylphosphonic acid)-heterocycle composite material. Polymer, 2005. 46(9): p. 2986-2992.*
- (65) Parvole, J. and Jannasch, P., *Polysulfones Grafted with Poly(vinylphosphonic acid) for Highly Proton Conducting Fuel Cell Membranes in the Hydrated and Nominally Dry State. Macromolecules, 2008. 41(11): p. 3893-3903.*
- (66) Perrin, R., Elomaa, M. and Jannasch, P., *Nanostructured Proton Conducting Polystyrene-Poly(vinylphosphonic acid) Block Copolymers Prepared via Sequential Anionic Polymerizations. Macromolecules, 2009. 42(14): p. 5146-5154.*
- (67) Steininger, H., Schuster, M., Kreuer, K. D., Kaltbeitzel, A., Bingel, B., Meyer, W. H., Schauff, S., Brunklaus, G., Maier, J. and Spiess, H. W., *Intermediate temperature proton conductors for PEM fuel cells based on phosphonic acid as protogenic group: A progress report. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. 9(15): p. 1764-1773.*
- (68) de Souza, R. F., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S. and Dupont, J., *Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells. Electrochem. Commun., 2003. 5(8): p. 728-731.*
- (69) Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. and Scrosati, B., *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. Nat Mater, 2009. 8(8): p. 621-629.*

- (70) Noda, A., Susan, M. A. B. H., Kudo, K., Mitsushima, S., Hayamizu, K. and Watanabe, M., *Broadened Acid-Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(17): p. 4024-4033.
- (71) Yoshizawa, M. and Ohno, H., *Anhydrous proton transport system based on zwitterionic liquid and HTFSI*. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.), 2004(16): p. 1828-1829.
- (72) Doyle, M., Choi, S. K. and Proulx, G., *High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(1): p. 34-37.
- (73) Tiefenthaller, R., Technische Universität Wien
- (74) Siebertz, K., van Bebber, D. T. and Hochkirchen, T., *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*. 2010: Springer London, Limited.
- (75) Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*. 2008: John Wiley & Sons.
- (76) Myers, R. H., Montgomery, D. C. and Anderson-Cook, C. M., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 3rd ed. 2009: Wiley.
- (77) GESTIS-Stoffdatenbank. *N-Methyl-2-pyrrolidon*. 12.03.2013]; Available from: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/013700.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013700.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- (78) GESTIS-Stoffdatenbank. *N,N-Dimethylformamid*. 12.03.2013]; Available from: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/012220.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/012220.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- (79) O'Brien, F. E. M., *The Control of Humidity by Saturated Salt Solutions*. Journal of Scientific Instruments, 1948. **25**(3): p. 73.
- (80) Wang, Z.-h., *The recent advances in study of AMPS polymer in China*. Jingxi Yu Zhuanyong Huaxuepin, 2011. **19**(8): p. 42-47.
- (81) Fontyn, M., van 't Riet, K. and Bijsterbosch, B. H., *Surface spectroscopic studies of pristine and fouled membranes part 1. Method development and pristine membrane characterization*. Colloids and Surfaces, 1991. **54**(0): p. 331-347.
- (82) Matsumoto, K., Ozaki, F. and Matsuoka, H., *Synthesis of proton-conducting block copolymer membranes composed of a fluorinated segment and a sulfonic acid segment*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008. **46**(13): p. 4479-4485.
- (83) Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H. and Zhang, J., *A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells*. J. Power Sources, 2007. **169**(2): p. 221-238.

- (84) Park, J. T., Koh, J. H., Roh, D. K., Shul, Y. G. and Kim, J. H., *Proton-conducting nanocomposite membranes based on P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA graft copolymer and TiO<sub>2</sub>â€PSSA nanoparticles*. International Journal of Hydrogen Energy. **36**(2): p. 1820-1827.
- (85) Hoogers, G., *Membranes and Ionomers*, in *Fuel Cell Technology Handbook* Hoogers, G., Editor. 2002, CRC Press. p. 360
- (86) Matsumoto, M., Ohtsuka, K., Sato, K. and Okaya, T., *Electric field orientation of liquid-crystal polymers and oriented liquid-crystal polymers thus obtained*. 1988, (Kuraray Co., Ltd., Japan). Application: EP  
EP. p. 24 pp.
- (87) Thurn-Albrecht, T., DeRouchey, J., Russell, T. P. and Jaeger, H. M., *Overcoming Interfacial Interactions with Electric Fields*. Macromolecules, 2000. **33**(9): p. 3250-3253.
- (88) Thurn-Albrecht, T., DeRouchey, J., Russell, T. P. and Kolb, R., *Pathways toward Electric Field Induced Alignment of Block Copolymers*. Macromolecules, 2002. **35**(21): p. 8106-8110.
- (89) Thurn-Albrecht, T., Steiner, R., DeRouchey, J., Stafford, C. M., Huang, E., Bal, M., Tuominen, M., Hawker, C. J. and Russell, T. P., *Nanosopic templates from oriented block copolymer films*. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 2000. **12**(11): p. 787-790.
- (90) Umeda, M. and Uchida, I., *Electric-Field Oriented Polymer Blend Film for Proton Conduction*. Langmuir, 2006. **22**(10): p. 4476-4479.
- (91) Xu, T., Zvelindovsky, A. V., Sevink, G. J. A., Lyakhova, K. S., Jinnai, H. and Russell, T. P., *Electric Field Alignment of Asymmetric Diblock Copolymer Thin Films*. Macromolecules, 2005. **38**(26): p. 10788-10798.
- (92) Isaacs Sodeye, A. I., Huang, T., Gido, S. P. and Mays, J. W., *Polymer electrolyte membranes from fluorinated polyisoprene-block-sulfonated polystyrene: Microdomain orientation by external field*. Polymer, 2011. **52**(24): p. 5393-5396.
- (93) Kovarsky, R., Golodnitsky, D., Peled, E., Khatun, S., Stallworth, P. E., Greenbaum, S. and Greenbaum, A., *Conductivity enhancement induced by casting of polymer electrolytes under a magnetic field*. Electrochim. Acta. **57**(0): p. 27-35.
- (94) Majewski, P. W., Gopinadhan, M. and Osuji, C. O., *Magnetic field alignment of block copolymers and polymer nanocomposites: Scalable microstructure control in functional soft materials*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. **50**(1): p. 2-8.
- (95) Nagai, T., Aoki, N., Ochiai, Y. and Hoshino, K., *Electric Conductivity-Tunable Transparent Flexible Nanowire-Filled Polymer Composites: Orientation Control of Nanowires in a Magnetic Field*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011. **3**(7): p. 2341-2348.
- (96) Ku, A. Y., Saville, D. A. and Aksay, I. A., *Electric-Field-Induced Orientation of Surfactant-Templated Nanoscopic Silica*. Langmuir, 2007. **23**(15): p. 8156-8162.

- (97) Antonietti, M., *Silica nanocasting of lyotropic surfactant phases and organized organic matter: material science or an analytical tool?* Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2006. **364**(1847): p. 2817-2840.
- (98) El-Safty, S. A., Hanaoka, T. and Mizukami, F., *Stability of highly ordered nanostructures with uniformly cylindrical mesochannels.* Acta Materialia, 2006. **54**(4): p. 899-908.
- (99) Nakano, Y. and Matsuo, M., *Orientation Behavior of Carbon Fiber Axes in Polymer Solutions under Magnetic Field Estimated in Terms of Orientation Distribution Function.* The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(40): p. 15611-15622.
- (100) Chiolerio, A., Musso, S., Sangermano, M., Giorcelli, M., Bianco, S., CoÅsson, M., Priola, A., Allia, P. and Tagliaferro, A., *Preparation of polymer-based composite with magnetic anisotropy by oriented carbon nanotube dispersion.* Diamond and Related Materials, 2008. **17**(7â€“10): p. 1590-1595.
- (101) Radbeh, R., Parbaile, E., Chakaroun, M., Ratier, B., Aldissi, M. and Moliton, A., *Enhanced efficiency of polymeric solar cells via alignment of carbon nanotubes.* Polymer International. **59**(11): p. 1514-1519.
- (102) Hilding, J. M., Hong, M. P. L. and Grulke, E. A., *Alignment of Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes in Low Strength AC Electrical Fields.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2005. **5**(5): p. 742-746.
- (103) Fischer, J. E., Zhou, W., Vavro, J., Llaguno, M. C., Guthy, C., Haggemueller, R., Casavant, M. J., Walters, D. E. and Smalley, R. E., *Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: Preferred orientation and anisotropic transport properties.* Journal of Applied Physics, 2003. **93**(4): p. 2157-2163.
- (104) Camponeschi, E., Vance, R., Al-Haik, M., Garmestani, H. and Tannenbaum, R., *Properties of carbon nanotubeâ€“polymer composites aligned in a magnetic field.* Carbon, 2007. **45**(10): p. 2037-2046.
- (105) Jones, D. J. and Rozière, J., *Inorganic/organic composite membranes,* in *Handbook of Fuel Cells.* 2010, John Wiley & Sons, Ltd.
- (106) Jun, Y., Zarrin, H., Fowler, M. and Chen, Z., *Functionalized titania nanotube composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells.* International Journal of Hydrogen Energy. **36**(10): p. 6073-6081.
- (107) Ramirez-Salgado, J., *Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems.* Electrochim. Acta, 2007. **52**(11): p. 3766-3778.
- (108) Namazi, H. and Ahmadi, H., *Improving the proton conductivity and water uptake of polybenzimidazole-based proton exchange nanocomposite membranes with TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles chemically modified surfaces.* J. Power Sources, 2011. **196**(5): p. 2573-2583.

## LITERATURSTELLEN

---

- (109) Lee, M. J., Kim, J. H. and Park, Y. T., *Surface modification reaction of photocatalytic titanium dioxide with triethoxysilane for improving dispersibility*. Bull. Korean Chem. Soc., 2010. **31**(5): p. 1275-1279.
- (110) Mutin, P. H., Lafond, V., Popa, A. F., Granier, M., Markey, L. and Dereux, A., *Selective Surface Modification of SiO<sub>2</sub>^TiO<sub>2</sub> Supports with Phosphonic Acids*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(26): p. 5670-5675.
- (111) Roy, P., Berger, S. and Schmuki, P., *TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(13): p. 2904-2939.
- (112) Mingalyov, P. G. and Lisichkin, G. V., *Chemical modification of oxide surfaces with organophosphorus(V) acids and their esters*. Russian Chemical Reviews, 2006. **75**(6): p. 541.
- (113) Sonnauer, A., Feyand, M. and Stock, N., *Synthesis of 4-Phosphonobutanesulfonic Acid and Systematic Investigation of Copper Phosphonatobutanesulfonates by High-Throughput Methods*. Crystal Growth & Design, 2008. **9**(1): p. 586-592.
- (114) Montoneri, E. and Ricca, G., *ORGANOSULPHUR PHOSPHORUS ACID COMPOUNDS. PART 2. ETHANE-1-PHOSPHONO-2-SULPHONIC ACID*. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 1991. **55**(1-4): p. 111-115.
- (115) *Fuel cells I*. 1st ed. Advances in Polymer Science, ed. Scherer, G.G. 2008, New York: Springer. 268.
- (116) Gottlieb, H. E., Kotlyar, V. and Nudelman, A., *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*. The Journal of Organic Chemistry, 1997. **62**(21): p. 7512-7515.