

Hochleistungsfähige und alterungsstabile HT-PEMFC
Membranelektrodeneinheiten durch neue Anbindungskonzepte
Katalysator/Träger/Protonenleiter. Teilvorhaben: Fluorierte
Komponenten und in-situ Analytik
(HT-Linked)

Abschlußbericht



Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Universität Stuttgart

Böblinger Str. 78

70199 Stuttgart

Dr. Vladimir Atanasov

Dr. Jochen Kerres

Tel: 0711-68585163, Fax: 0711-68585122

E-Mail: vladimir.atanasov@icvt.uni-stuttgart.de

Projektdauer: 01.10.2015 – 31.03.2019

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Die Verantwortung für den Inhalt Dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Stuttgart, den 30. September 2019

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Verbunds ist die enge Anbindung und optimierte Integration der Einzelkomponenten in die sog. Dreiphasengrenze Gasphase/Elektrode/Elektrolyt. Dazu sollen die Platinnanopartikel spezifisch auf dem Kohlenstoffträger verankert werden, um dem Partikelwachstum entgegenzuwirken. Weiterhin ist geplant, den Kohlenstoffträger chemisch zu funktionalisieren, um eine gezielte Anbindung der protonenleitenden Phosphorsäure zu erreichen und eine Umverteilung des Protonenleiters weitestgehend zu verhindern. In einem letzten Schritt soll die gesamte Elektrode über eine angepasste MEA-Prozessierung und die Verwendung neuentwickelter Ionomere enger an die PBI-Membran angebunden werden. Aufgrund ihrer Expertise (AG Roth: BZ-Systeme und in-situ Analytik; AG Lentz: Fluorchemie) ist die FUB an allen Arbeitspaketen in unterschiedlichem Umfang direkt beteiligt.

Ziel dieses Teilprojekts ist es, im Temperaturbereich von Mitteltemperaturmembran-brennstoffzellen (also zwischen 100 und 200°C) protonenleitfähige Materialien zu erforschen und zu entwickeln, die sich sowohl direkt in der Elektrode als auch in der Membran chemisch verankern lassen, womit der Verbund innerhalb der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) optimal gestaltet werden kann, was zu einer Minimierung der Auswaschung des Protonenleiters und damit zu einer signifikanten Effizienzsteigerung der MEA in diesem Temperaturbereich führen sollte.

Das ICVT-USTUTT ist schwerpunktmäßig im synthetisch ausgerichteten Arbeitspaket AP2 zusammen mit den Teilprojekten des ICT und der FUB involviert und dort auch federführend. Am AP5 ist das ICVT zusammen mit den anderen Teilprojekten beteiligt (Bewertung der verschiedenen erarbeiteten Anbindestrategien).

Arbeitsziele des Teilvorhabens sind:

- Verbesserung der Anbindung der Phosphorsäure (PA) an vom ICVT neuentwickelte modifizierte Ionomere (wissenschaftlich und technisch)
- Charakterisierung der PA-Anbindung mittels geeigneter Charakterisierungsmethoden und Verständnis der „Verankerungswirkung“ (wissenschaftlich)
- Gute Verankerung der protonenleitenden Spezies in der Membran (wissenschaftlich und technisch)
- Optimierte Anbindung des (Elektroden)ionomers an die Membran (wissenschaftlich und technisch)

- Spezifische Charakterisierung der Anbindung der Grenzfläche Elektrode/Membran und Verständnis der Anbindung (wissenschaftlich)

1.2 Voraussetzungen

Die von Dr. J. Kerres geleitete Polymer- und Membrangruppe des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) ist seit über 25 Jahren in der Forschung an und Entwicklung von kationen- und anionenleitenden Polymeren und Ionermembranen insbesondere für Brennstoffzellen, Elektrolyse und andere (Elektro)membranprozesse tätig. In den letzten 7 Jahren wurden bzw. werden 10 Forschungsprojekte im Forschungsgebiet der Brennstoffzellenmembranen (Landesprojekte Baden-Württemberg, nationale Projekte (DFG, BMBF, AiF), 1 EU-Projekt) bearbeitet. Während dieser Zeit wurden ungefähr 30 Patente angemeldet, von denen einige mittlerweile weltweit erteilt sind. In renommierten begutachteten (peer-reviewed) Fachzeitschriften hat die Arbeitsgruppe in den letzten Jahren 95 Publikationen erarbeitet. 2001 hat unsere Arbeitsgruppe den „Fuel Cell Award Silver“, der von der Wirtschaftsförderung Region Stuttgart, der Daimler AG und der EnBW AG gestiftet wurde, für ihre Forschungsarbeiten „Nichtfluorierte Hochleistungs-Ionermembranen für die Anwendung in H₂- und Direktmethanol-Brennstoffzellen“ erhalten.

In der Arbeitsgruppe von Dr. Kerres werden folgende Themen bearbeitet:

- Polymerforschung und -entwicklung: Nucleophilic displacement Polykondensation von fluorierten und nichtfluorierten Aryl-Monomeren zur Herstellung von neuen Hochleistungspolymeren^{1,2}, wobei auch das Design neuer maßgeschneiderter statistischer Copolymere³ und nanoseparierter Multiblockcopolymere^{4,5} mit Hydrophil/Hydrophob-Balance eingeschlossen ist.
- Nachträgliche Modifizierung von Polymeren mit: basischen (Anionenaustauscher-) Gruppen^{6,7,8,9,10}, hydrophilen Gruppen (OH-Gruppen, Aminogruppen¹¹), sauren Gruppen¹² oder ihren nichtionischen Vorstufen¹³, Farbstoffmolekülen; hydrophoben Gruppen, Vernetzungsgruppen¹⁴.
- Neuartige Ionenaustauschermembranen: Kationen- oder anionenleitende kovalent¹⁵ und/oder ionisch¹⁶ vernetzte Ionenaustauscher(blend)membranen¹⁷, organisch-anorganische Nanokomposit(blend)membranen¹⁸, auch unter Morphologiekontrolle.
- Anwendung von Ionenaustauschermembranen in: Brennstoffzellen (Niedertemperatur¹⁹- und Hochtemperaturbrennstoffzellen²⁰: H₂-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (H₂-PEMFC), Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC)²¹; Elektrodialyse^{22,23}, perstraktive Alken/Alkan-Trennung²⁴, SO₂-depolarisierte Elektrolyse²⁵ sowie in Redox-Flow-Batterien²⁶.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die ursprüngliche Laufzeit des Vorhabens war vom 1.10.2015 bis 30.09.2018. Es kam jedoch am FUB und Fraunhofer ICT aus verschiedenen, im Abschlussbericht von FUB/ICT erläuterten Gründen zu Verzögerungen, was zu einem Verzug in allen Arbeitspaketen führte. Deshalb wurde das Projekt aufgrund der Verzögerungen um 6 Monate kostenneutral verlängert. Der tatsächliche zeitliche Ablauf der Bearbeitung der Arbeitspakete, an denen das ICVT beteiligt war, ist im Gantt-Chart (Abbildung 1) dargestellt.

Das ICVT sollte an folgenden Meilensteinen beteiligt sein.

- MS 2: Anbindung der protonenleitenden Spezies an Träger erfolgreich demonstriert
- MS 3: Anbindung der protonenleitenden Spezies an Membran erfolgreich demonstriert

Zeitplan	2016				2017				2018				Q4	Q1	
	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3			
AP 1 Anbindung Platinnanopartikel an Trägermaterial (Link Katalysator/Träger)															
AP 1.1 Synthese der Träger															
AP 1.2 Funktionalisierung der Träger															
AP 1.3 Graphitisierung der Träger															
AP 1.4 Platin-Abscheidung auf funktionalisierten Trägern															
AP 1.5 Charakterisierung u. a. mit DEMS, RDE, Zeta-Potential															
AP 1.6 Korrelation von RDE-Ergebnissen und in-situ Resultaten															
IMS 1 Trägermaterial optimiert															
AP 2 Anbindung der protonenleitenden Spezies															
Link Elektrode															
AP 2.1 Anbindung der Phosphorsäure an funktionalisierte Träger															
AP 2.2 Anbindung der Phosphorsäure an modifizierte Ionomere															
AP 2.3 Charakterisierung mittels Doppelschichtkapazität, Impedanz, etc.															
Link Membran															
AP 2.4 Verankerung der protonenleitenden Spezies in der Membran															
AP 2.5 Anbindung des Ionomers an die Membran															
AP 2.6 Spezifische Charakterisierung der Grenzfläche															
AP 2.7 Einzelzelltests ausgewählter Materialien															
IMS 2 Anbindung der protonenleitenden Spezies an Träger erfolgreich demonstriert															
IMS 3 Anbindung der protonenleitenden Spezies an Membran erfolgreich demonstriert															
AP 3 Entwicklung geeigneter in-situ Charakterisierungsmethoden															
AP 3.1 Hochaufgelöste Untersuchung der Nanopartikeldegradation (IL-TEM bzw. IL-HRSEM)															
AP 3.2 Messung der Änderung der Partikelgrößenverteilung direkt im Betrieb (SAXS)															
AP 3.3 In-situ Charakterisierung der Phosphorsäureverteilung (XAS)															
IMS 4 in-situ Charakterisierungsmethode entwickelt															
AP 4 Langzeittests zur Stabilität der neuentwickelten Komponenten															
AP 4.1 Langzeittest in automatisiertem Teststand															
AP 4.2 Komplementäre Messung mit beschleunigten Alterungsprotokollen															
AP 4.3 Komplementäre anwendungsspezifische Tests bei Industriepartnern															
AP 4.4 Charakterisierung der EOL-Komponenten mit geeigneten Methoden															
AP 5 Anbindungsstrategien															
AP 5.1 Bewertung der verschiedenen Anbindungsstrategien															

Abbildung 1: Zeitplan der Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete am ICVT

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Mit Phosphorsäure dotiertes Polybenzimidazol (PBI) zur Verwendung in Brennstoffzellen geht auf die Arbeiten von Savinell et al. zurück²⁷. Vorteil der PBI/H₃PO₄-Kompositmembranen ist, dass bei ihnen die Phosphorsäure anstatt Wasser die H⁺-Leitung übernimmt²⁸, was die Anwendbarkeit dieses Membrantyps bei Brennstoffzellen-Betriebstemperaturen zwischen 100 und 200°C möglich macht. Nachteil dieses Membrantyps ist das mögliche Ausbluten der Phosphorsäure aus der Kompositmembranen, wenn die Brennstoffzellentemperatur unter 100°C sinkt, und kondensierendes Produktwasser Phosphorsäuremoleküle aus der Membran schwemmt²⁹. Dieser Verdünnungseffekt wurde in in-situ-Tests mit Neutronenstrahlen experimentell nachgewiesen³⁰ und sowie hinsichtlich der zulässigen Betriebsgrenzen untersucht³¹. Die freigesetzte Phosphorsäure kann dann im Brennstoffzellensystem starke Korrosionsschäden verursachen. Ein weiterer Nachteil von H₃PO₄-dotierten PBI-Membranen ist der chemische Abbau des PBI in der Brennstoffzelle³², welches vor allem im von der CO-Verträglichkeit des Anodenkatalysators her erwünschten Temperaturbereich von 150 bis 200 C relevant ist. Es wurden in der F&E dieses Membrantyps einige Strategien umgesetzt, um den Abbau des PBI im Brennstoffzellenbetrieb zu verringern. Eine Strategie ist die Herstellung von Säure-Base-Blendmembranen aus PBI und sauren Polymeren, wobei das saure Polymer die Aufgabe eines ionischen Vernetzers durch Protonenübertragung vom sauren Polymer auf das PBI-Imidazol übernimmt. Säure-Base-Blendmembranen wurden in der Arbeitsgruppe des Antragstellers ICVT erforscht und entwickelt³³ und, zum Teil, in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Q. Li an der Danish Technical University (DTU) für Mitteltemperatur-Membranen im Rahmen eines EU-Projekts modifiziert. Es zeigte sich, dass die Basenüberschuß-Säure-Base-Blendmembranen bessere chemische Stabilitäten als reines PBI aufwiesen (ermittelt durch eine Behandlung der Membranen mit Fenton´s Reagenz, bei der hohe Konzentrationen von OH-Radikalen erzeugt werden, die die Membran angreifen), was sich auf die ionischen Vernetzungsstellen in den Blendmembranen zurückführen läßt^{34,35}. In Vorgängerprojekten wurden Base-Säure-Blendmembranen aus unterschiedlichen PBIs wie PBIOO und F₆PBI mit phosphoniertem Poly(pentafluorstyrol) hergestellt und mit H₃PO₄ dotiert³⁶. Es zeigte sich, dass die Blendmembranen exzellente chemische Stabilitäten zeigten. Es konnte dabei auch festgestellt werden, dass durch die ionische Vernetzung zwischen dem PBI und dem sauren Polymer eine Auflösung des Polybenzimidazols in der Phosphorsäure, wie es für reines H₃PO₄-dotiertes PBIOO berichtet wurde, verhindert werden kann³⁷. Ein weiterer Weg, um zu einer Erhöhung der chemischen Stabilität von PBI-Typ-Membranen zu gelangen, ist die Herstellung von kovalent vernetzten PBI-Membranen, die von Q. Li et al., unserer eigenen und anderen Forschungsgruppen vorangetrieben wurde. Dabei kann das PBI mit einem niedermolekularen Vernetzer wie beispielsweise Bisphenol A-Bisepoxid³⁸,

Divinylsulfon³⁹ oder einem hochmolekularen Vernetzer wie chlormethyliertem PSU⁴⁰ oder brommethyliertem Polyetherketon⁴¹ vernetzt werden. Weitere Versuche zur Erhöhung der Stabilität von PBI-Membranen betreffen die Herstellung von mit Nanopartikeln modifizierten PBI-Membranen⁴², oder die Herstellung von teilweise sulfoniertem PBI, das intra- oder intermolekular ionisch vernetzt durch Protonenübertragung von der sauren Gruppe auf die Imidazolgruppe^{43,44}. Auch von PBI, auf das Phosphonsäuregruppen enthaltende Seitenketten aufgepfropft werden, wobei sich zwischen der basischen PBI-Hauptkette und den sauren Seitenketten ionische Vernetzungsstellen bilden, wurde bereits berichtet^{45,46}. Das Studium des Stands der Forschung und Technik zu HT-Membranen zeigt jedoch auch, dass bislang die Nachteile PA-dotierter HT-Membranen wie Degradation von Elektrode und Katalysator, nicht zufriedenstellende Anbindung der Elektrode an die Membran, PA-Austragung und mangelnde Performance und Langzeitstabilität, die teilweise auf PA-Belegung des Katalysators zurückzuführen ist, nicht zufriedenstellend adressiert werden konnten.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die meisten der neuen protonenleitenden Polymere und alle in unserem Teilprojekt untersuchten Membranen wurden an den Projektpartner ICT geschickt, damit dort Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) aus den Membranen hergestellt werden können. Im Verlauf des Projekts stellte sich heraus, dass die wenigen gemessenen Membranen eine sehr schlechte Leistung der MEEs in den Einzelzelltests zeigten. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sowohl weitere Verbesserungen der Membranen als auch der Elektroden durchgeführt werden müssen. Von unserer Seite wurden verbesserte Membranen mit besserer Leistung (siehe AP 2.6) hergestellt und an ICT gesendet. Es wurden jedoch nur wenige von ihnen mit nahezu keiner Optimierung der Elektroden getestet.

Zur Optimierung der Elektroden wurden allen Projektpartnern PWN70% als Katalysatorbindemittel sowie der PWN-H₂PtCl₆-Komplex als Katalysator zugesandt. Das Pt⁴⁺ aus dem PWN-H₂PtCl₆-Komplex wurde durch FUB zu Pt (0) reduziert und in den Halbzelltests durch TUB als Katalysatorkatalysatorfarbe weiter getestet.

Eine weitere Kooperation mit AK Lentz, FUB wurde durchgeführt, um die Möglichkeit der radikalischen Polymerisation von Deacfluortolan (DFT) zu testen (AP 2.2). DFT wurde in AK Lentz, FUB synthetisiert und die radikalische Polymerisation wurde in ICVT getestet. Leider wurden auch nach Optimierung der Reaktionsbedingungen nur niedermolekulare Produkte isoliert.

2 Eingehende Darstellung der Ergebnisse

2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Ergebnisse werden nach den entsprechenden Arbeitspaketen präsentiert.

2.1.1 AP 2.2 Anbindung der Phosphorsäure an modifizierte Ionomere

AP2.3 Charakterisierung mittels Doppelschichtkapazität, Impedanz, Molekulargewichtsverteilung, TGA, DSC, Ionenaustauscherkapazität, IR, Ramanspektroskopie
(Diese AP wird direkt nach der Synthese jeder einzelnen Struktur gegeben)

Die korrekte Bindung der Phosphorsäure (PA) an das Polymergerüst ist eine komplexe Aufgabe. Die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und der PA sowie inhärente Wechselwirkungen in der PA basieren auf Van der Waals, Dipol-Dipol, Wasserstoffbrückenbindungen und Coulomb-Coulomb-Wechselwirkungen. Je stärker die Wechselwirkungen sind, desto stärker ist die Bindung. Um die Stärke der Wechselwirkungen zu erhöhen, wurde ein System, das aus Polybenzimidazol (PBI) besteht und mit Polyvinylbenzylchlorid (PVBC) kovalent vernetzt ist, verwendet (**Abbildung 2**). Der Polybenzimidazol-Ring kann gleichzeitig Protonen aus der PA aufnehmen als auch als Base (über die Stickstoffatome der Imidazol-Ringe des PBI) für die Wasserstoffbrücken-Bindung bereitstehen. Alle diese Wechselwirkungskräfte zwischen dem PBI und der PA führen zu einem erhöhten Dotierungsniveau und verbessern den Rückhalt der PA in der Membran. Die Vernetzung mit PVBC stabilisiert die Membran und steuert den Dotierungsgrad und die Quellung der Membran.

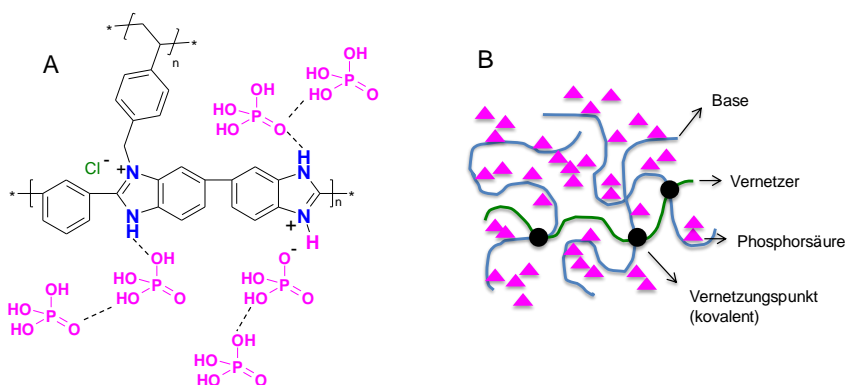


Abbildung 2. Anbindung der Phosphorsäure an PBI vernetzt mit PVBC: A) chemische Struktur; B) schematische Darstellung

Der Dotierungsgrad ist abhängig von der Temperatur, der Zeit und der Konzentration der PA. Für unsere Zwecke wenden wir drei verschiedene Bedingungen an: (i) RT, 24h, 85% PA; (ii) 60 °C, 1h, 85% PA und (iii) 60 °C, 4h, 85% PA. Wie aus der **Abbildung 3** ersichtlich ist, haben die Temperatur- und Zeitsteigerung einen positiven Effekt auf den Dotierungsgrad.

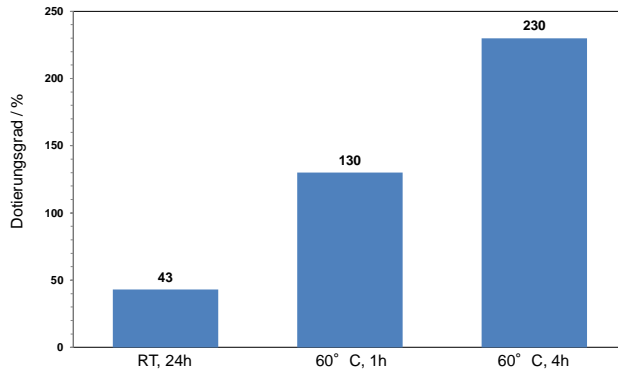


Abbildung 3. PA Dotierungsgrad in PBI-PVBC Blendmembran bei unterschiedlichen Konditionen.

Impedanz (AP 2.3)

Nach der Kontrolle des Dotierungsgrades wurde eine Membran mit optimiertem Dotierungsgrad (124%) durch Impedanz Spektroskopie getestet (**Abbildung 4**). Die erhaltene Protonenleitfähigkeit als Funktion der Temperatur zeigte eine Zunahme mit steigender Temperatur und Hysterese. Die Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Temperatur entspricht der Arrhenius-Gleichung, die die Verbindung zwischen der Leitfähigkeit und der Temperatur ergibt:

$\sigma = \sigma^{\circ} e^{-Ea/RT}$, σ ist die Leitfähigkeit, σ° Vorexponentialfaktor, Ea ist die Aktivierungsenergie, R Gaskonstante und T absolute Temperatur.

Die Hysterese ist ein Zeichen für laufende Prozesse, die auf physikalische oder chemische Veränderungen im System zurückzuführen sind.

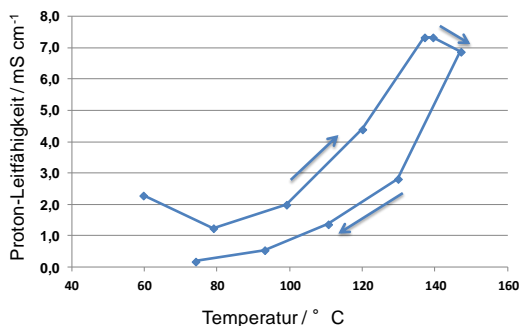


Abbildung 4. Proton-Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur für MVA303-3 (PBI-OO / SAC96 / PVBC = 8 / 1 / 1) mit Dotierungsgrad 124%, gemessen in trockener N₂-Atmosphäre (Relative-Feuchte = 0%).

Um die Änderungen der Leitfähigkeit mit der Zeit zu beobachten, haben wir die Leitfähigkeit bei konstanten Bedingungen (140 ° C, 0% RH) für 15 Stunden gemessen (**Abbildung 5**). Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, nimmt die Leitfähigkeit mit der Zeit ab. Dies ist auf die Kondensation von PA zu Diphosphorsäure und deren Oligomeren zurückzuführen.

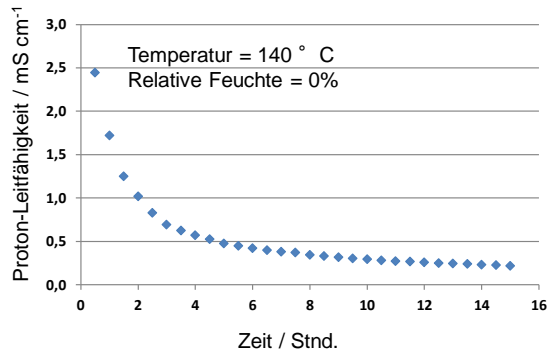


Abbildung 5. Leitfähigkeit / Zeit-Diagramm von MVA303-3 (PBI-OO / SAC96 / PVBC = 8 / 1 / 1) mit Dotierungsgrad 124%.

Hoch phosphoniertem Polypentafluorstyrol (PWN) (AP 2.2)

Um stärker gebundene Phosphorsäure zu testen, entwickelten wir ein Ionomer mit hohem Phosphonierungsgrad auf der Basis von phosphoniertem Polypentafluorstyrol (PWN). In diesem Fall ist die Phosphorsäure mit der stärksten Wechselwirkung (kovalente Bindung) an die Matrix gebunden.

Der Synthese des PWNs wurde bereits publiziert. [47-49] Im laufenden Projekt wurden zwei bekannte Polyelektrolyte erneut hergestellt. Als ersten Schritt haben wir ein auch kommerziell erhältliches Polymer (Poly(pentafluorostyrol), PFS) durch Emulsionspolymerisation synthetisiert (**Abbildung**). Der Vorteil der Methode liegt in der hohen Ausbeute (über 90%) und in dem hohen erzielbaren Molekulargewicht (100-600 kDa), welches signifikant höher ist als die Molekularmasse des kommerziell erhältlichen Polymers.

Das hergestellte PFS wurde durch hocheffiziente Funktionalisierungsprozeduren sulfoniert bzw. phosphoniert. Dank des hohen Sulfonierungs- bzw. Phosphonierungsgrades weisen die Polyelektrolyten hohe Ionenaustauscher-Kapazitäten ($IEC_{PWN2010} = 7 \text{ mmol/g}$, $IEC_{sPFS} = 3,4 \text{ mmol/g}$) auf. Gleichzeitig besitzen sie außerordentlich hohe H^+ -Leitfähigkeiten auch bei Temperaturen von über 100°C (AP 2.3).

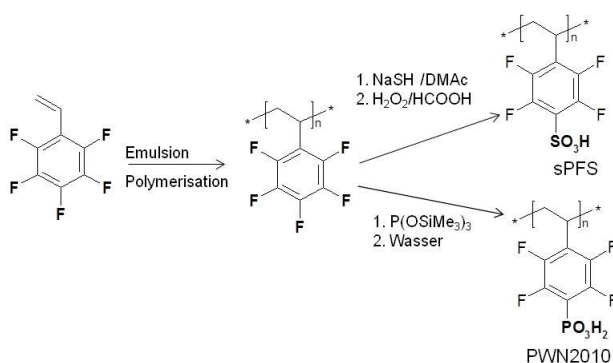


Abbildung 6: Herstellung von sPFS und PWN2010

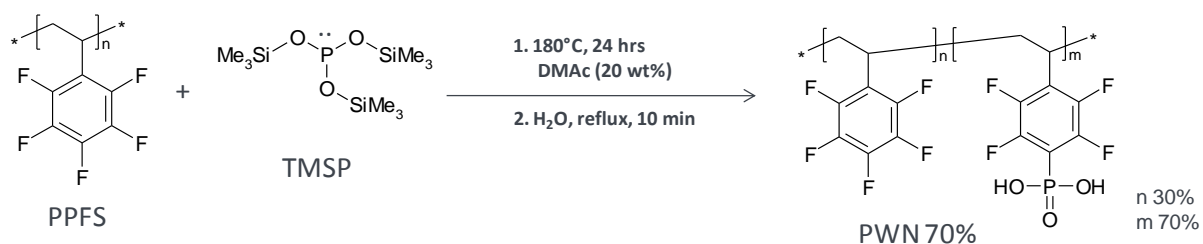
Diese Polyelektrolyten wurden jedoch nicht als Bindemittel zwischen den Elektroden und dem Polyelektrolyt in der Brennstoffzelle getestet (AP 2.4). Deshalb wurde PWN2010 in größerem Labormasstab neu produziert und wurde bereits an alle Projektpartner versendet. Der Herstellungsprozess für sPFS wird derzeit für eine Menge von 100-300 g optimiert.

Für diese Studie erhielten wir zunächst Polypentafluorostyrol (PPFS) durch Emulsionspolymerisation. [50] In diesem Fall wurde die Reaktionstemperatur in 1 h langsam auf 85° C erhöht und dann wurde ein Anstieg auf 97° C beobachtet und einem Geleffekt zugeschrieben, bei dem die Abbruchreaktionsgeschwindigkeit schnell abnahm, während die exotherme Monomer-Umwandlungsreaktionsgeschwindigkeit anstieg. Somit wurde das PPFS in hoher Ausbeute (85%) und mit hohem Molekulargewicht ($M_n = 52$ kDa, $M_w = 124$ kDa, PDI 2,37) erhalten.

Das so erhaltene PPFS wurde anschließend über eine nukleophile aromatische Substitutionsreaktionen (S_N-Ar) phosphoniert. Die Michaelis-Arbuzov-Reaktion von PPFS mit Tris(trimethylsilyl)phosphit (TMSP) wird durch den elektronenziehenden Effekt der Fluorfunktionen ausgelöst (siehe **Abbildung 7**), die auch die Acidität der Phosphonsäuregruppe von PWN erhöht.

Im Hinblick auf die Phosphonierung wird ein gut dispergiertes PPFS in DMAc auf 150° C erhitzt. Für einen hohen Phosphonierungsgrad der aromatischen Ringe wurde das Molverhältnis zwischen PPFS-Monomereinheit und TMSP auf 1:1,3 eingestellt. Die Reaktion wurde 18 Stunden lang bei 160° C durchgeführt, indem die rötlich gefärbte PPFS-Lösung nach der Zugabe von TMSP in eine gelbliche homogene Mischung umgewandelt wurde. Die Gasentwicklung des Nebenprodukts Trimethylsilylfluorid (TMF, Siedepunkt 16° C) zieht das Reaktionsgleichgewicht in Richtung auf das Produkt. Der so erhaltene Trimethylsilylester des phosphonierten pPFS wurde schnell durch Rückfluß in Wasser zur entsprechenden Phosphonsäure hydrolysiert. Die höhere Effizienz der Silylesterhydrolyse im Vergleich zu Alkylestern der Phosphonsäuren ist in der Literatur bereits beschrieben.[51] Das Nebenprodukt der Hydrolyse, nämlich Hexamethyldisiloxan, erscheint als ölige Phase und kann leicht vom Produkt abgetrennt werden.

Abbildung 7. Synthese von hoch phosphonierter Polyelektrolyt (PWN 70%).



Die strukturelle Charakterisierung von PWN wurde mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie durchgeführt (siehe **Abbildung 8**). Ein genauer Vergleich der ¹⁹F-NMR von sowohl PPFS als auch PWN ist aufgrund eines Unterschieds in der Löslichkeit erschwert: Chloroform-*d*1 für PPFS und DMSO-*d*6 für PWN. Dennoch wurden die drei scharfen Peaks im ¹⁹F-NMR-Spektrum von PPFS bei -143,2, -154,0 und -162,2 ppm mit einem Integralverhältnis von 2: 1: 2 zu zwei Peaks bei -133,1 und -143,1 ppm mit einem Integralverhältnis von 2: 2 im ¹⁹F-NMR-Spektrum von PWN erhalten. Die Signale bei -156,46 ppm und -162,85 ppm im ¹⁹F-NMR-Spektrum von PWN können nichtfunktionalisierten Pentafluorostyrol-Einheiten zugeschrieben werden. Somit ergibt ein Vergleich der Integrale von phosphonierten und nicht-phosphonierten Resonanzen einen Phosphonierungsgrad von 70%. Im ³¹P-

NMR-Spektrum von PWN kann ein Peak bei -2,4 ppm dem Phosphor der Phosphonsäurefunktion des PWN zugeschrieben werden, während die scharfen Resonanzen bei 0,0 ppm aufgrund von Phosphorsäure-Spuren als Rest aus der PWN-Umwandlung in die H-Form stammen. Die scharfe Resonanz bei 10,7 ppm könnte einem Phosphat zugeschrieben werden.

Die Ionenaustauschkapazität (IEC) des PWN wurde durch Titrationsverfahren unter Berücksichtigung eines vollständigen Ionenaustauschs von H-Form zu Na-Form-PWN in gesättigter NaCl-Lösung gemessen. Die resultierende HCl wurde mit NaOH (0,1 N) auf den Äquivalenzpunkt des Bromthymolblau-Indikators (pH = 7) titriert, was zu $IEC_{direkt} = 2,21 \text{ mmol.g}^{-1}$ führte. Um Protonen über pH 7 auszutauschen, wird eine bestimmte Menge NaOH (0,1 N) zugegeben (der pH-Wert wird auf etwa 11 erhöht), und der Rest des OH- wird durch HCl (0,1 N) zurücktitriert, wobei $IEC_{gesamt} = 5,23 \text{ mmol.g}^{-1}$ erhalten wird. Kurz gesagt, IEC_{direkt} gibt die Protonenmengen, die bis zu pH 7 austauschbar sind, und IEC_{gesamt} beinhaltet alle austauschbaren Protonen. Wenn man bedenkt, dass PWN zwei austauschbare Protonen pro Monomereinheit aufweist (siehe Struktur in **Abbildung 7**), entspricht die IEC pro Proton der Hälfte des IEC-Gesamtwerts ($2,62 \text{ mmol.g}^{-1}$). Dieser Wert ist höher als der IEC_{direkt} , was auf einen unvollständigen Protonenaustausch bei der ersten Deprotonierungsstufe bis zu pH 7 zurückzuführen ist. Diese Schlussfolgerung wird durch den berechneten $pK_a^1 = 0,5$ von PWN gestützt, was nahelegt, dass die Phosphonsäure in PWN eine starke Säure ist.

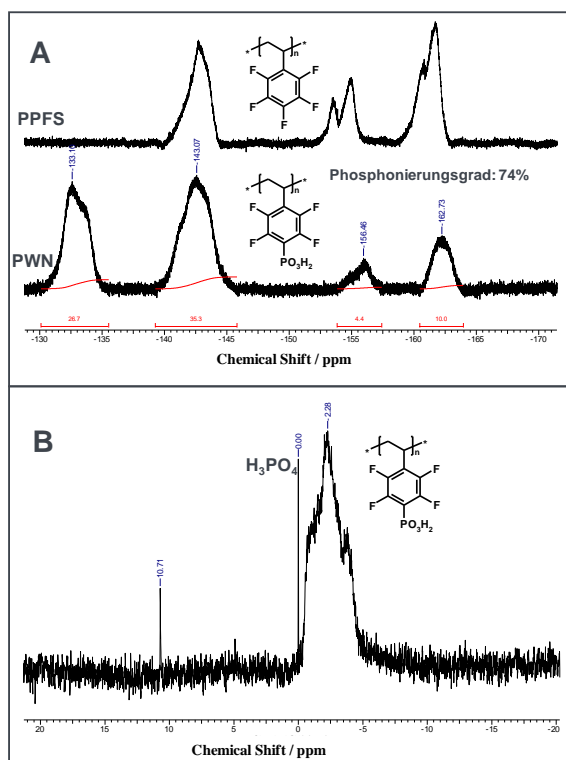


Abbildung 8. (A) ^{19}F -NMR-Spektren von pPFS und PWN; und (B) ^{31}P NMR von PWN

Auf der anderen Seite kann die IEC aus dem ^{19}F -NMR berechnet werden, indem der Phosphonierungsgrad (74%) berücksichtigt wird: $IEC = 2,88 \text{ mmol.g}^{-1}$. Dieser Wert ist größer als der durch die Titration erhaltene IEC und könnte wiederum durch den unvollständigen Protonenaustausch erklärt werden.

Impedanz (AP 2.3)

Um die ionische Leitfähigkeit von PWN70% mit der von Nafion 212 zu messen und zu vergleichen, wurde die Leitfähigkeit als Funktion von relative Feuchte ($rF = 10-95\%$) bei $T = 80^\circ\text{C}$ gemessen (siehe **Abbildung 9**). Wie erwartet, führte die Zunahme von rF , dem jeweiligen Protonenträger, zu einer Erhöhung der Protonenleitfähigkeit. Nafion 212, angegeben als Referenz, zeigte etwas höhere Leitfähigkeit als PWN70%. In unseren früheren Studien zeigte sich eine höhere Leitfähigkeit des vollständig phosphonierten Polymers PWN100% als Nafion.[1] Die Abnahme des Phosphonierungsgrades, die die Herstellung stabiler Filme ermöglicht, hat die Leitfähigkeit erheblich verringert. [3] In diesem Fall wurde der Phosphonierungsgrad so hoch wie möglich gehalten, um eine Leitfähigkeit ähnlich wie bei Nafion zu erhalten, wobei aber die Ionomermembran wasserunlöslich bleiben sollte.

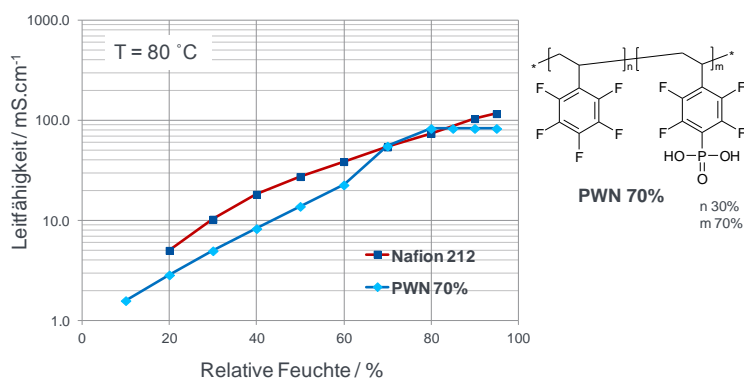


Abbildung 9. Ionische Leitfähigkeit von PWN 70% als Funktion von RF bei 80°C . Nafion 212 ist gegeben als Referenz.

Somit kann dieser Polyelektrolyt sowohl als Katalysatorfarbe auch als ionenleitende Membran verwendet werden. Im Fall der Membran müssen die PWN70% möglicherweise mit Polymeren wie Polybenzimidazol gemischt werden, um ihre mechanische Stabilität zu erhöhen. Diese Möglichkeiten werden im nächsten Projektjahr untersucht.

Die Molekulargewichte des erhaltenen PPFS und PWN wurden durch GPC-Analyse erhalten (**Abbildung 10**). Ähnlich wie bei NMP verhindert das Fehlen eines geeigneten Elutionsmittels für beide Polymere den direkten Vergleich des Molekulargewichts. Jedoch ist das Molekulargewicht von PWN definitiv höher als das von PPFS: $M_n = 52$ und 97 kDa für PPFS bzw. PWN. Die Zunahme des Molekulargewichts beruht auf der Substitution eines para-Fluoratoms durch die Phosphonsäure-Gruppe, die mit unseren früheren Studien übereinstimmt. [1–3] Ein hohes Molekulargewicht des Polymers verstärkt die filmbildenden Eigenschaften einer Membran und trägt somit zu seiner mechanischen Integrität und Zähigkeit bei.

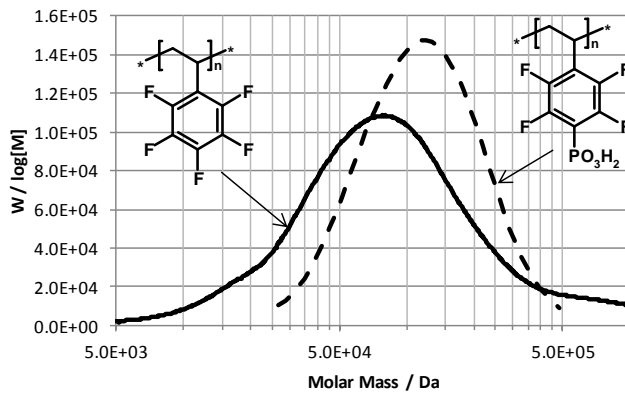


Abbildung 10. Molares Massenprofil von PPFS und PWN

Die thermische Stabilität von PWN wurde mittels TGA-FTIR-Setup analysiert (**Abbildung 11**). Neben den Signalen der Lösungsmittel und Nebenprodukte führt eine Erhöhung des Phosphonierungsgrades zu einer Erhöhung der Wärmebeständigkeit. Daher eignet sich PWN aufgrund seiner hervorragenden Stabilität bei hohen Temperaturen sehr gut für die Anwendung in HT-PEM-Brennstoffzellen.

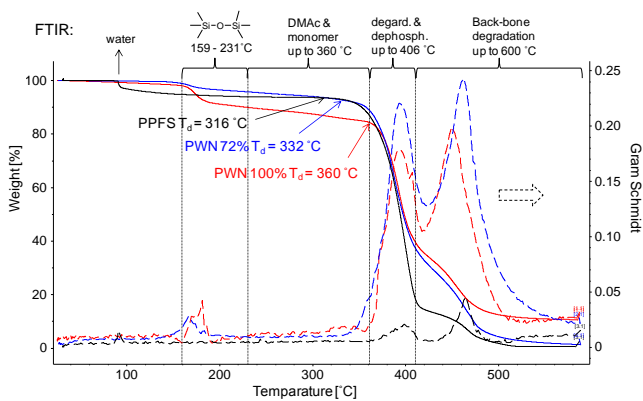


Abbildung 11. Thermogravimetrische Analyse mit FTIR-Analyse der entstehenden Gase.

In diesem Arbeitspaket stellen wir auch die Daten vor, die wir von unseren externen Partnern, Dr. Kim von den Los Alamos National Laboratories erhalten haben (**Abbildung 12**).

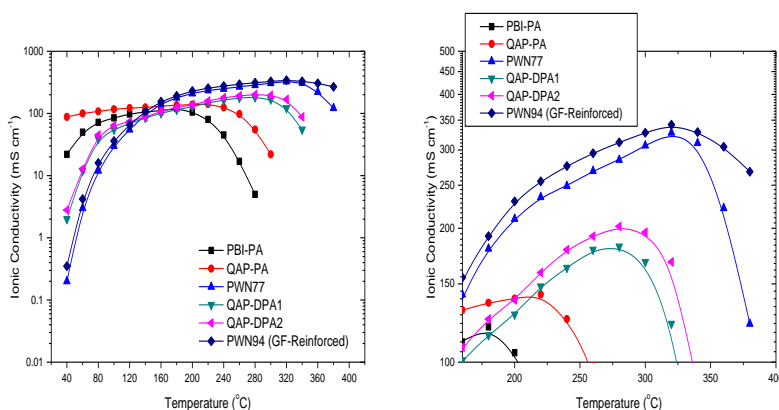


Abbildung 12. EIS Messungen an PWN77 und PWN94 (im AP 2.4) mit PBI-PA als Referenz.

Name	IEC (mmol g ⁻¹)	Phosphoric (phosphonic) acid / repeating unit
PBI-PA (Celazole)	80.6	12.4 (~400%)
PWN94	3.7 / 6.6	0.94
PWN77	2.2 / 5.2	0.70

Wie aus den EIS-Messungen ersichtlich ist, zeigten sowohl PWN94 als auch PWN77 bei erhöhten Temperaturen eine höhere Leitfähigkeit als PBI-PA.

Leider konnten diese Ergebnisse sowohl aus unseren eigenen Messungen als auch aus den Messungen unserer Projektpartner ICT Fraunhofer noch nicht bestätigt werden.

Nach dem Konzept der Säurebindung an das Polymergerüst wurden nur wenige neue Polyelektrolyte erhalten

Synthese neuartige Polyelektrolyten basierend auf Decafluortolan (in Kooperation mit AK Lentz, FUB)

Decafluortolan (DFT) (2g) wurde synthetisiert und von AK Lentz, FUB und an uns geliefert. Wir haben zwei Polymerisationsreaktionen durchgeführt: (A) radikalische Emulsionspolymerisation und (B) Polykondensation mit TBBT (siehe **Abbildung 13**). Die Idee hinter dem Reaktionsweg A besteht darin, DFT zu polymerisieren und dann die Pentafluorphenylringe post-sulfonieren oder post-phosphonieren, wie in unseren Laborverfahren gut etabliert ist.[1, 4] Damit kann Zugang zu einem Polymer, das sowohl eine doppelt gebundene konjugierte Hauptkette als auch saure funktionelle Gruppen an seiner Peripherie trägt, gefunden werden. Somit wird erwartet, dass das Polymer sowohl Elektronenleitfähigkeit durch seine konjugierten Doppelbindungen als auch Protonenleitfähigkeit durch seine sauren funktionellen Gruppen besitzt (gezeichnet in **Abbildung 13** als 3D Struktur des Polymers). Daher könnten solche Polymere prinzipiell für Elektroden geeignet sein, die gleichzeitig Elektronen- und Protonen-leitfähig sind. Die ersten Versuche zur Polymerisation von DFT waren leider nicht erfolgreich. Der Grund dafür kann in den relativ großen Pentafluorphenyl-Ringen liegen, die möglicherweise die Polymerisationsreaktion sterisch behindert.

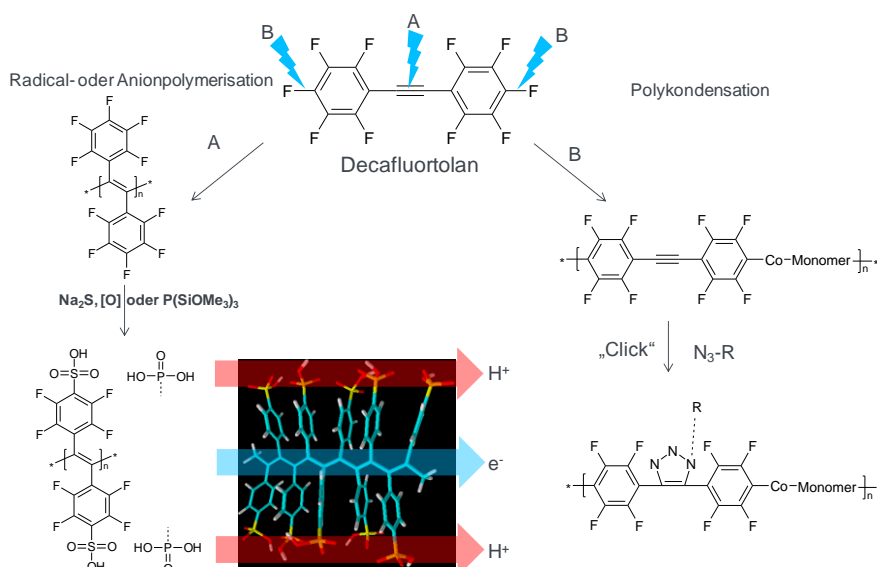


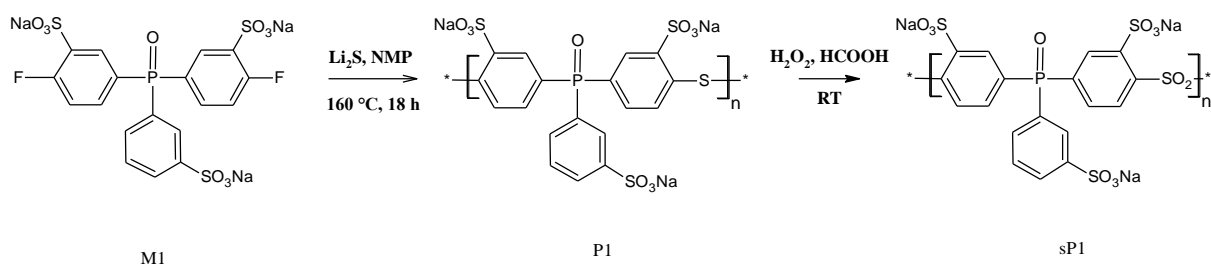
Abbildung 13. Mögliche Reaktionswege für Polymerisierung des Decafluortolans.

Im Polymerisationsweg B wird DFT mit einem Co-Monomer co-polymerisiert, das funktionelle Gruppen trägt, die für eine nukleophile Substitutionsreaktion an den 4,4'-Positionen der DFT geeignet sind. Ein solches Co-Monomer kann Thiobis(4-benzolthiol) (TBBT) mit zwei thiofunktionellen Gruppen sein. Das resultierende Copolymer enthält Dreifachbindungen, die zu einer "Klick-Reaktion" mit Aziden (R-N₃) fähig sind. Diese Reaktion kann sowohl für die Vernetzung als auch für die Funktionalisierung der Copolymere verwendet werden. Der erste Versuch zur Herstellung eines Copolymers aus DFT und TBBT hat Produkte mit niedrigem Molekulargewicht (Oligomere) ergeben. Leider führte die Optimierung der Polymerisationsbedingungen zu keiner signifikanten Verbesserung des Molekulargewichts.

Neuer hochsulphonierter Polyelektrolyt (sP1).

Die Herstellung von Polysulfonen erfolgt üblicherweise durch Polykondensationsreaktionen zwischen halogenierten und hydroxylierten (OH) oder thiolierten (SH) Comonomeren. Für die Synthese von sulfoniertem Poly (triphenylphosphinoxidsulfon) wurden als Comonomer Bis (4-fluor-3-sulfophenyl)-(3-sulfophenyl)phosphinoxidtrinitriumsalz (M1) und Lithiumsulfid (Li₂S) verwendet. Der Reaktionsweg besteht aus zwei Schritten (**Abbildung 14**): (i) das fluorierte Monomer wurde mit Lithiumsulfid in NMP als Lösungsmittel unter Bildung von Polymersulfid (P1) umgesetzt, (ii) Oxydation des Polysulfids zu Polysulfon unter Verwendung von Peroxid-Säure. Das Molekulargewicht (MW) des Endprodukts (sP1) wird hauptsächlich durch das molare Verhältnis zwischen Comonomeren im ersten Schritt und durch die Oxidationsbedingungen im zweiten Schritt beeinflusst, in dem ein oxidativer Abbau der Polymer-Ketten durch Hydroxylradikal-Angriff auftreten kann. Die Synthese von hochmolekularem Polymer durch Anpassung der Reaktionsparameter ist entscheidend für die filmbildenden Eigenschaften. Hier wurden die Reaktionsbedingungen optimiert, um ein hohes MW zu erhalten (**Abbildung 15**). Das höchste Molekulargewicht wurde durch Verwendung des Äquivalentverhältnisses der Comonomeren Li₂S / M1 = 1,00, T = 160 °C, NMP als Lösungsmittel und 18 Stunden Reaktionszeit erhalten. Auch bei diesen optimierten Bedingungen betrug das MW nicht mehr als 12 kDa, was im Vergleich zu handelsüblichen Polysulfonen, die im MW-Bereich 30-50 kDa liegen.

Abbildung 14. Syntheseroute von sP1



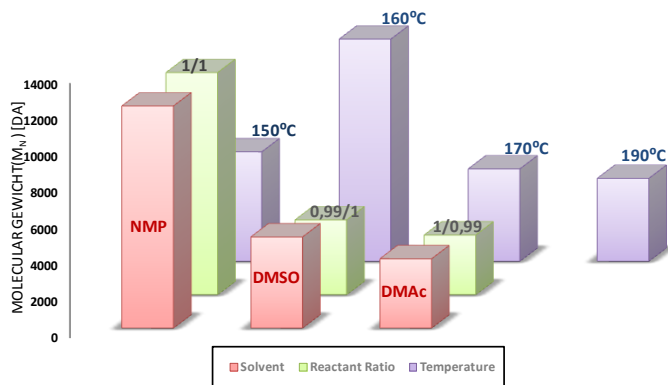


Abbildung 15. Vergleich der P1-Molmasse bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

Wie bereits erwähnt, kann das relativ niedrige Molekulargewicht für diese hochsulfonierten Polysulfone auf die hohe Ladungsdichte der Sulfonsäuregruppen von M1 zurückgeführt werden. Die Polymerisation von hoch geladenen Monomeren kann durch Wechselwirkungen wie elektrostatischen, Dipol-Dipol und H-Bindung behindert werden. Die Auswirkung dieser Wechselwirkungen auf MW kann durch die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels vermindert werden (**Abbildung 16**)

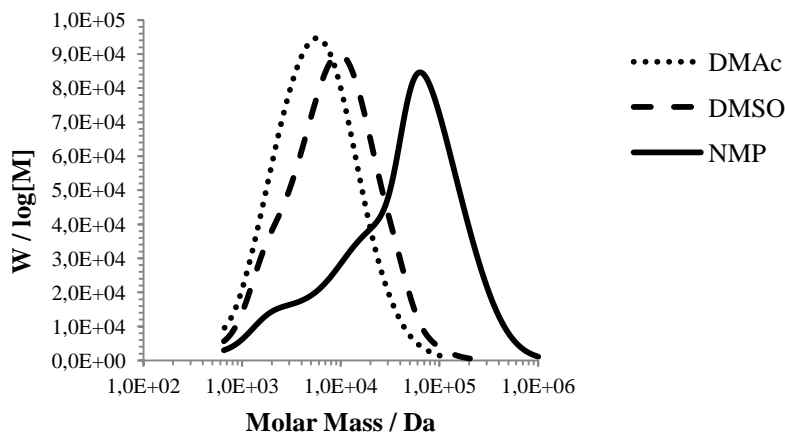


Abbildung 16. Molmassenprofil von P1 für unterschiedliche dipolar-aprotische Lösungsmittel

Nach dem Oxidationsschritt verringert sich das Molekulargewicht und der Polydispersitätsindex (PDI) anstelle einer erwarteten Zunahme (**Abbildung 17**).

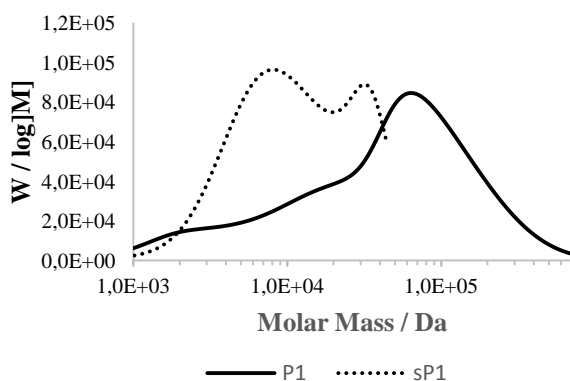


Abbildung 17. Molmassenprofil von P1 und sP1

Die Struktur des erhaltenen sP1 wurde durch NMR-Spektroskopie analysiert. ^1H -NMR-Spektren von M1 zeigen drei Hauptgruppen von Signalen, die als a, b und c markiert sind, um drei chemisch verschiedene aromatische Protonen zu unterscheiden: δ (a) = 7,93, δ (b) = 7,52, δ (c) = 7,35 ppm (**Abbildung 18**). Die Substitution der Fluor (-F) -Gruppe durch eine Sulfid- (-S-) -Brücke führt zu einer Hochfeldverschiebung des aromatischen b- und c-Protonensignals (δ (b) = 7,48, δ (c) = 7,24) aufgrund der schwächeren elektronenziehenden Eigenschaften von Sulfid im Vergleich zu Fluor. Der nachfolgende Oxidationsschritt von Sulfid (-S-) zu Sulfonyl (-SO₂-) bewirkt jedoch eine Tieffeldverschiebung der aromatischen a-, b- und c-Protonensignale (δ (a) = 8,12, δ (b) = 7,72, δ (c) = 7,34) aufgrund der stärkeren elektronenziehenden Gruppen.

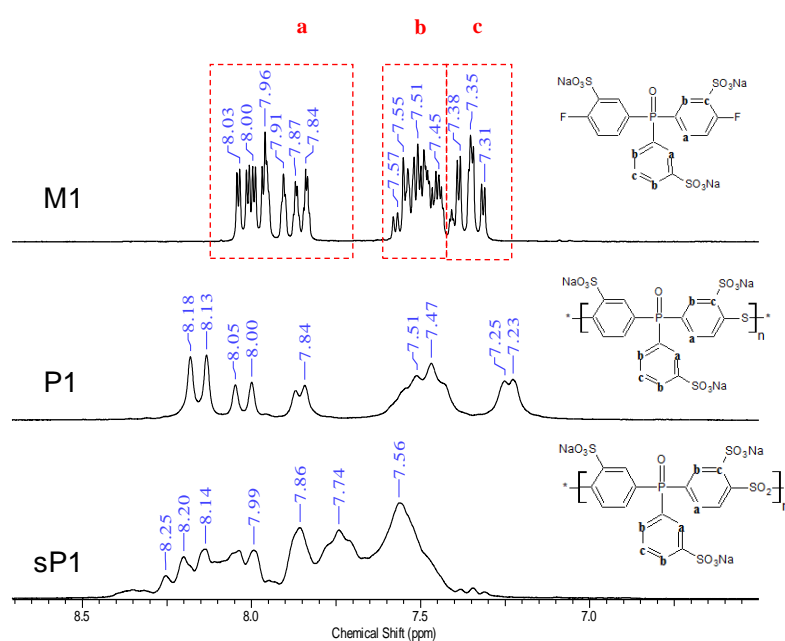
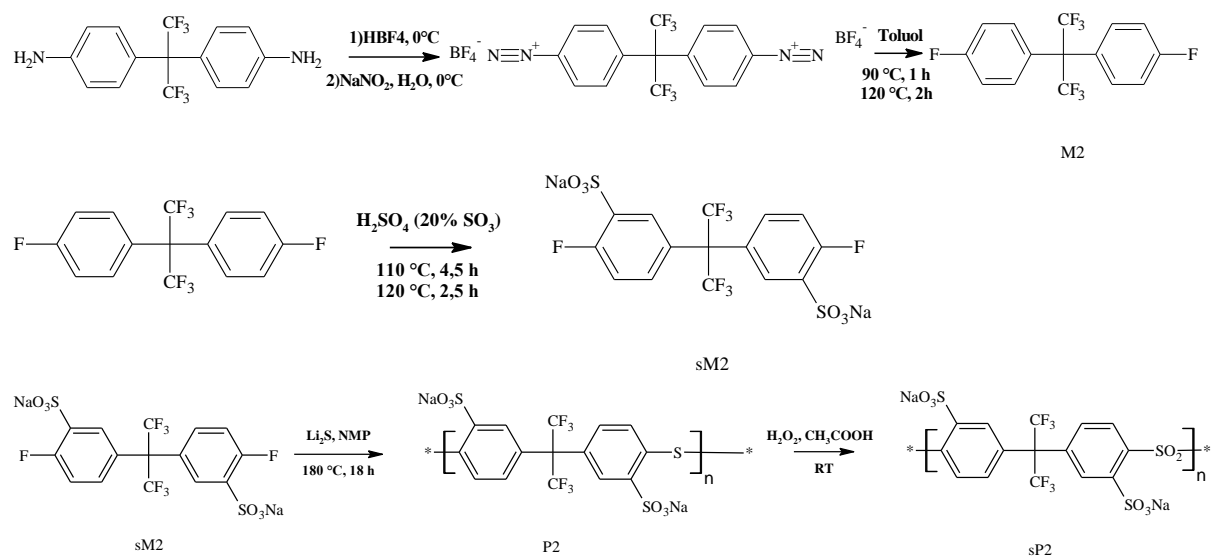


Abbildung 18. ^1H -NMR Spektren von M1, P1 und sP1

Neuer hochsulfonierter Polyelektrolyt (sP2)

Das Polymer, das auf der hydrophoben Hexafluorisopropylidengruppe (sP2) basiert, wurde über eine ähnliche Polymerisations- und Oxidationstechnik wie das sP1 synthetisiert (**Abbildung 19**). Im ersten Schritt wurden Aminogruppen durch Fluorfunktionalitäten ersetzt, damit dieses Monomer mittels „nucleophilic displacement polycondensation“ polymerisierbar ist. Nach der Herstellung von sM2 durch Sulfonierung wurde sM2 mit Lithiumsulfid zum Polysulfid kondensiert. Anschließend wurde das Polysulfid zum Polysulfon oxidiert.

Abbildung 19. Herstellung von sP2



Für die Polymerisation von sM2 bis P2 wurde zunächst die Wirkung des Comonomer-Verhältnisses auf das MW untersucht. Die MW von mit verschiedenen Comonomerverhältnissen synthetisierten Polymeren wurde durch GPC bestimmt und aus dem Integralverhältnis ihrer ^{19}F -NMR-Spektren ausgewertet. ^{19}F -NMR-Resonanzen bei 62,97 ppm entsprechen der Fluor-End-funktionellen Monomereinheit und Resonanzen bei 109,70 ppm der Hexafluorogruppe des Polymer-Rückgrats. Ähnlich wie bei Polymeren auf Phosphinoxidbasis wurde das höchste MW bei einem 1/1 (Li_2S / M1) - Verhältnis durch GPC- und ^{19}F -NMR-Spektren erhalten (**Tabelle 1**). Obwohl die Ergebnisse der GPC-Analyse etwas höher als die der ^{19}F -NMR-Spektren waren, sind sie in einer guten Übereinstimmung miteinander.

Tabelle 1. Vergleich der P2-Molmasse für verschiedene Comonomer Verhältnisse

sM2/ Li_2S	Integral Verhältnisse	M_n (NMR) (kDa)	M_n (GPC) (kDa)	PDI (GPC)
1/1	33	18	16	1.72
1/0.98	5.2	2.8	1.4	1.18
0.98/1	3.8	2.0	1.8	1.27

Die Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Polymerisationsgrades für P2 wurde ebenfalls durch GPC überwacht, was zeigt, dass die besten Reaktionsparameter für die Polymerisationsreaktion bei 180°C für 18 Stunden gefunden wurden (**Abbildung 20**).

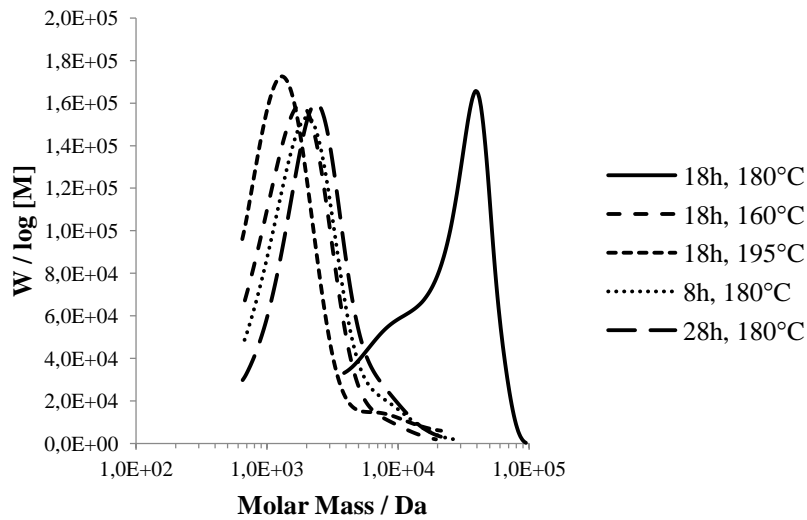


Abbildung 20.
Temperatur- und
Zeitabhängigkeit der P2-
Molmasse

Das Molekulargewicht erniedrigt sich nach dem Oxidationsschritt wie erwartet (**Abbildung 21**). Jedoch konnte die Zunahme des PDI durch die Konsequenz der ineffizienten Abtrennung von niedermolekularen sP2-Fractionen durch Dialyse erreicht werden.

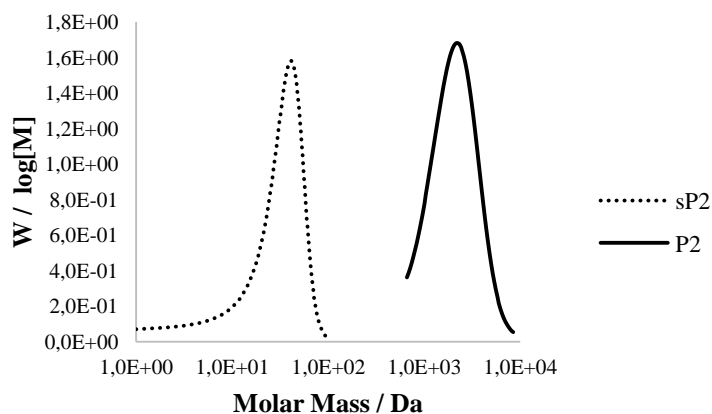


Abbildung 21.
Molekularmassenprofil von P2 und
sP2

Ähnlich wie bei M1 zeigen die ^1H -NMR-Spektren von sM2 auch drei hauptsächlich chemisch unterscheidbare Protonengruppen: δ (a) = 7,85, δ (b) = 7,60, δ (c) = 7,34 ppm, wie in **Abbildung 22** angegeben. Aufgrund der starken elektronenziehenden Wirkung, die durch die $-\text{SO}_3\text{Na}$ -Gruppe verursacht wird, erscheinen die Resonanzen für das Proton in ortho-Position tieffeldverschoben. Die Signalordnung von b- und c-Protonen hängt auch von der elektronenziehenden Wirkung von $-\text{SO}_3\text{Na}$ ab. Nach der Polymerisationsreaktion werden die aromatischen b- und c-Protonensignale aufgrund der Substitution der Fluor (-F)-Endgruppe mit Sulfid (-S-) in das Hochfeld verschoben.

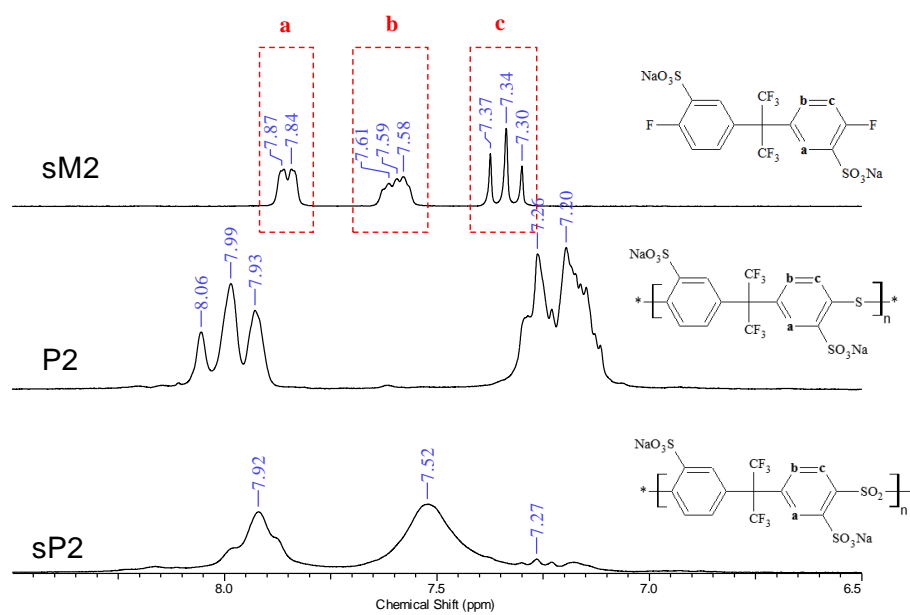


Abbildung 22. ¹H
NMR Spektren von
sM2, P2, und sP2

Charakterisierung von sP1 und sP2: TGA, IEC und Leitfähigkeit (AP 2.3)

Die thermischen Stabilitäten der Polymere P1, sP1, P2 und sP2 wurden unter Verwendung der TGA-FTIR-Kopplungstechnik analysiert (**Tabelle 2** und **Abbildung 23**). Die nicht oxidierte Form der Polymere P1 und P2 hat nahezu identische thermooxidative Stabilitäten, 488°C bzw. 499°C. Wie in **Abbildung 23** gezeigt, ist die Abspaltungstemperatur der -SO₃Na-Gruppe bei den Polysulfiden nahezu 150°C höher als bei den durch Oxidation daraus hergestellten Polysulfonen.

Tabelle 2. Temperaturbeständigkeit von P1, P2, sP1 und sP2

Polymer	T _{5 wt% loss} /°C	T _{SO₃Na, onset} /°C
P1	421	488
sP1	342	354
P2	336	499
sP2	313	302

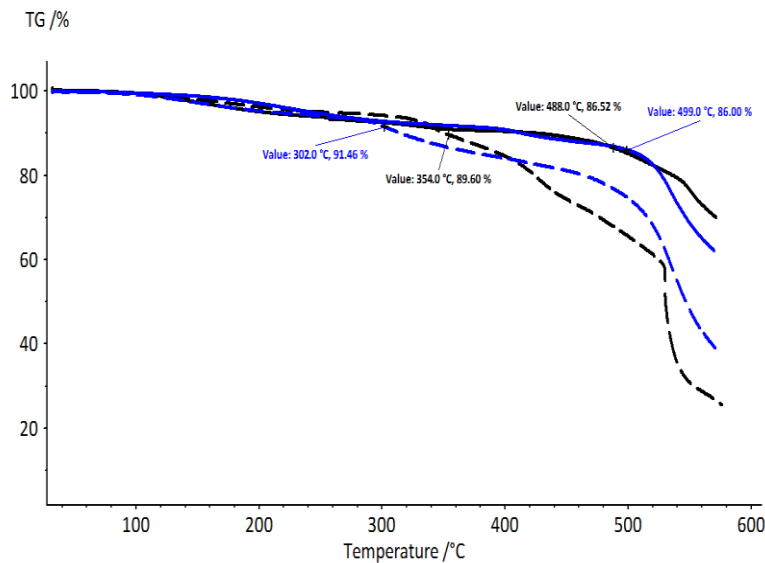


Abbildung 23. TGA-Profile von P1, P2, sP1 und sP2

Die Ionenaustauscherkapazitäten (IEC) von sP1 und sP2 wurden durch Titrationsverfahren bestimmt. In der Regel werden zwei Titrationsverfahren verwendet: (i) direkte Titration, bei der alle austauschbaren Protonen bis pH = 7 bestimmt werden, und (ii) Rücktitration, bei der alle austauschbaren Protonen (pH = 0-14) bestimmt werden. In **Tabelle 3** ist dargestellt, dass direkte und gesamte Ionenaustauschkapazitäten für beide sP1 und sP2 gleich sind. Da die direkte IEC alle austauschbaren Protonen bei pH ≤ 7 definiert, kann man daraus schließen, dass alle verfügbaren Protonen bei der direkten Titration bis zu pH = 7 ausgetauscht sind. Allerdings sind die experimentellen Werte mit den berechneten theoretischen Werten nicht vergleichbar. Dies liegt wahrscheinlich an vielfachen Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolytketten, z.B. H-Bindung, Coulomb-Coulomb und Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Alle diese und insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen behindern die H⁺-Diffusion und somit den Ionenaustausch.

Tabelle 3. Ionenaustauscherkapazitäten von sP1 und sP2

Polymers	IEC _{cal} mmol H ⁺ / g	IEC _{direct} mmol H ⁺ / g	IEC _{total} mmol H ⁺ / g
sP1	4.98	2.40	2.40
sP2	3.79	1.57	1.57

Protonenleitfähigkeiten des Polymers mit der Hydratationszahl 3 ($\lambda = 3$) werden mit Nafion[®]117 als Funktion der Temperatur verglichen (**Abbildung 24**). Das Polymer sP1 zeigt eine deutlich höhere Leitfähigkeit als Nafion[®]117 und sP2 im Temperaturbereich von 30-80°C, während die Leitfähigkeiten von sP2 und Nafion117 nahezu identisch sind.

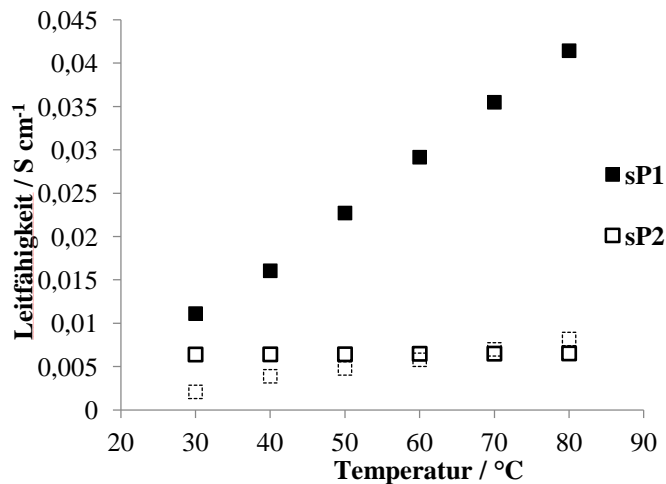


Abbildung 24. Proton
Leitfähigkeit von sP1, sP2 und
Nafion®117 bei $\lambda=3$

2.1.2 AP2.4 Verankerung der protonenleitenden Spezies in der Membran

Die Verwendung von Polyphosphonsäure (PWN) im Vergleich zu Phosphorsäure führt zu einer besseren Rückhaltung des Ionomers in der Membranmatrix, da die Phosphonsäuregruppen in einer Polymerstruktur kovalent gebunden wird. In diesem Projekt wollen wir die aus PWN hergestellte MEA demonstrieren, wobei das phosphonierte Polymer sowohl in der Membran als auch in der Elektrode als Binder eingesetzt wird. Die Verwendung des gleichen Polyelektrolyten in der Membran und den Elektroden soll die gute Konnektivität und den reibungslosen und ungehinderten Durchgang von Protonen von den Elektroden zur Membran gewährleisten.

PWN ist aufgrund des hohen Phosphonierungsgrades und aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den Phosphonsäuregruppen sehr spröde und kann daher keine Membran bilden. Daher haben wir uns zum Ziel gesetzt, das Molekulargewicht des Edukts Polypentafluorstyrol zu erhöhen, um den Einfluss des Molekulargewichts auf die filmbildenden Eigenschaften dieses Polymers zu untersuchen. Für diese Studie polymerisierten wir zuerst Pentafluorstyrol bei einem möglichst hohen Verhältnis von Monomer zu Initiator unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation (Abbildung 25). [50]

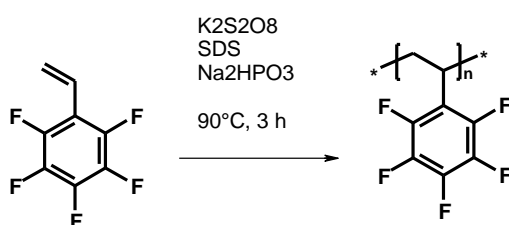


Abbildung 25. Herstellung von hochmolekularem
Polypentafluorstyrol.

In Abhängigkeit von dem Verhältnis von Monomer zu Initiator haben die erhaltenen Polymere ein um den Faktor 2 bis 7 höheres Molekulargewicht gezeigt (Abbildung 26).

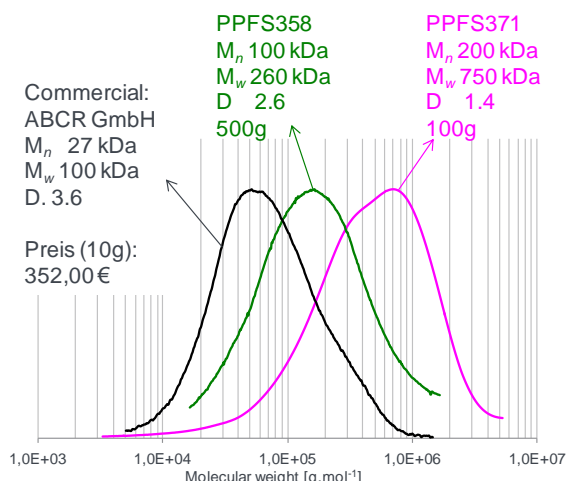


Abbildung 26. GPC Profile der neuen Chargen des PPFS

Daneben gelang es auch, die erhaltene Polymermenge auf etwa 500 g zu erhöhen. Zusammen mit dem hohen Umsatz (über 90%) des Monomers ergab sich ein Verfahren zur Herstellung einer großen Menge an PPFS.

Für den nächsten Schritt haben wir PPFS mit hohem Molekulargewicht verwendet, das nach der Phosphonierung in PWN mit einem Phosphonierungsgrad von 94% umgewandelt wurde (Abbildung 27).

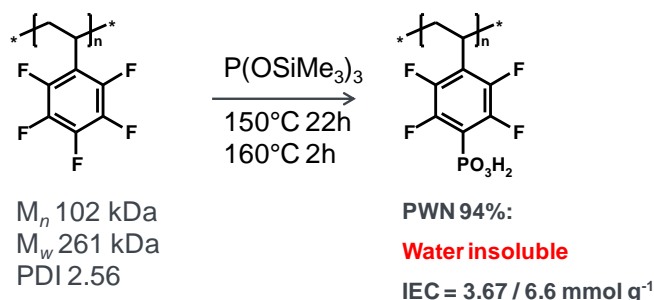


Abbildung 27. Synthese von hochphosphoniertem Polyelektrolyt (PWN 94%).

Name	MW /g.mol ⁻¹	Purity	Weight /g	Weight/ mmol Equiv.
PFS (358)	194,1	1	150	772,80
TTMSP	298,54	0,9	384,5	1159,20
DMAc			700,00	

Das hohe Molekulargewicht führte zu wasserunlöslichem, hochphosphoniertem PWN, wodurch erstmals Membranen auf der Basis von reinem PWN94% hergestellt werden können.

Charakterisierung von PWN94%

Die strukturelle Charakterisierung von PWN wurde mittels ¹⁹F-NMR Spektroskopie durchgeführt (siehe **Abbildung 28**). Dennoch wurden die drei Peaks im ¹⁹F-NMR-Spektrum von PPFS bei -143, -156 und -163 ppm mit einem Integralverhältnis von 2: 1: 2 zu zwei Peaks bei -133 und -143 ppm mit einem Integralverhältnis von 2: 2 im ¹⁹F-NMR-Spektrum von PWN erhalten. Somit ergibt ein Vergleich der Integrale von phosphonierten und nicht-phosphonierten Resonanzen einen Phosphonierungsgrad von 93%.

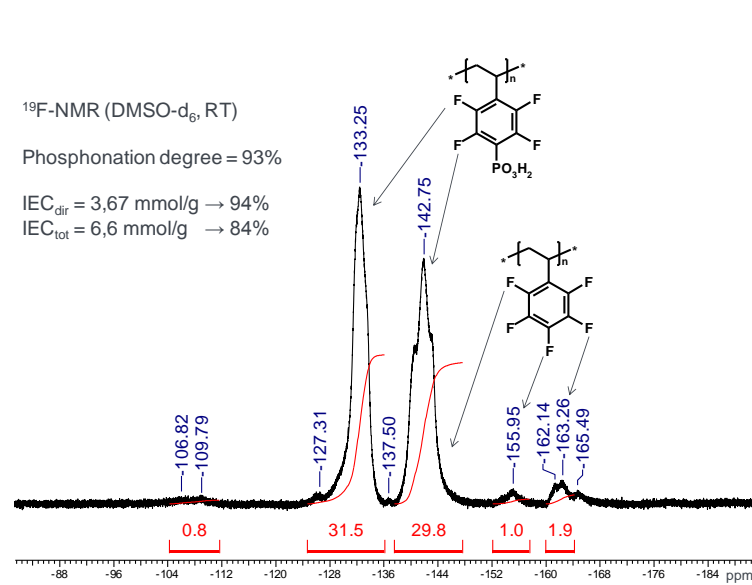


Abbildung 28. ¹⁹F-NMR Spektrum und IEC von PWN 94%.

Die Ionenaustauschkapazität (IEC) des PWN wurde durch Titrationsverfahren unter Berücksichtigung eines vollständigen Ionenaustauschs von H-Form zu Na-Form-PWN in gesättigter NaCl-Lösung gemessen. Die resultierende HCl wurde mit NaOH (0,1 N) auf den Äquivalenzpunkt des Bromthymolblau-Indikators (pH = 7) titriert, was zu IEC_{direkt} = 3,67 mmol.g⁻¹ führte. Um Protonen über pH 7 auszutauschen, wird eine bestimmte Menge NaOH (0,1 N) zugegeben (der pH-Wert wird auf etwa 11 erhöht), und der Rest des OH⁻ wird durch HCl (0,1 N) zurücktitriert, wobei IEC_{gesamt} = 6,6 mmol.g⁻¹ erhalten wird.

Um diesen Wert mit dem theoretischen Wert zu vergleichen, ist in Abbildung 29 eine Gleichung angegeben, die die Beziehung zwischen dem Phosphonierungsgrad und der IEC angibt. Der berechnete Phosphonierungsgrad betrug somit 94%:

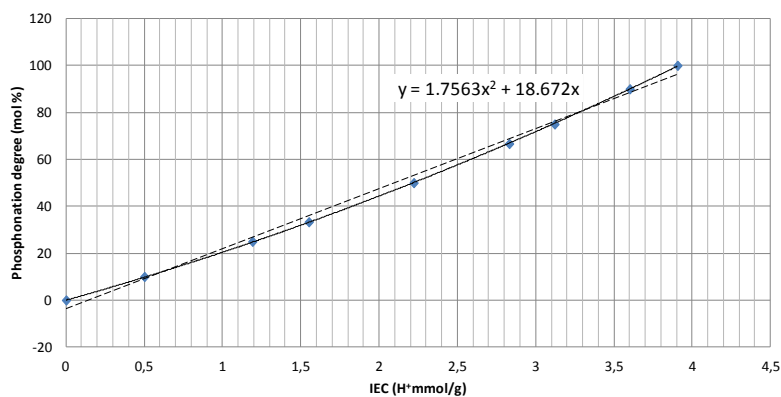


Abbildung 29. Theoretische Berechnung des IEC des PWNs in Abhängigkeit vom Phosphonierungsgrad.

Das Membrandesign und die Material- bzw. Polymertypenauswahl ist abhängig von den Zieleigenschaften und den Anwendungsbedingungen (protonenleitend bei hohen Temperaturen $T > 100^\circ\text{C}$). Soweit zeigte die Membrane, deren Protonenleitung auf der Anwesenheit von Wasser basiert, einen starken Abfall der Leistung über 100°C . Diese Membran wurde im Projekt „auf Phosphorsäure basierende Polymerelektrolytmembrane“ (PEM) hergestellt und getestet.

Eine erfolgreiche Strategie ist das Dotieren der basischen Polymere (Polybenzimidazole) mit Phosphorsäure. In diesem Fall steigt die Leistung mit dem Dotierungsgrad (ADL) an, gleichzeitig jedoch nimmt die mechanische Stabilität stark ab. Laut unserer Erfahrung führt eine ionische Vernetzung der basischen mit den sauren Polymeren über Protonentransfer zu einer Stabilisierung der Blendmembran. Die sauren Polymere enthalten Sulfon-oder Phosphon-Gruppen. In diesem Projekt werden saure Polymere beider Typen mit dem Fokus auf phosphonfunktionalisierte Polyelektrolyte getestet.

Im Laufe der letzten Jahre wurde ein hochphosphoniertes, auf Polypentafluorstyrol basierendes Polymer welches mit einem basischen Polymer F₆PBI geblendet wird. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Verhältnisse zwischen den Blendkomponenten. In der Blendmembran wird das basische Polymer (F₆PBI) im Überschuss eingesetzt, um die Phosphorsäure über die überschüssigen basischen Benzimidazolgruppen zu binden. Die Menge an saurem Polymer wird zwischen 5% und 20% variiert, um den Einfluss des Vernetzungsgrades (ionische Vernetzung nach Protonentransfer von Säure auf Base) über die Stabilität zu prüfen. Die Optimierung des Vernetzungsgrades hat zum Ziel, eine mechanisch ausreichend stabile Membran zu erhalten (ausreichende Vernetzung) bei hohen Dotierungsgraden (100-400 Gew.-%). Neben dem Säure-Base-Verhältnis (bzw. Vernetzungsgrad) sind weitere Parameter wie Dicke und Dotierungsgrad zu nennen, die ebenso konstant gehalten werden (siehe Tabelle 4). Hierbei beträgt die Dicke zwischen 40 und 45 µm, welche optimal für Anwendungen in der Brennstoffzelle (BZ) ist. Ein Dotierungsgrad von ca. 130 Gew.-% ist hoch genug, um eine gute Leistung in der BZ zu erhalten, aber nicht hoch genug, damit die Phosphorsäure aus der Membran ausgetragen wird.

Tabelle 4. PWN-F₆PBI-Blendmembrane und deren Dotierung mit Phosphorsäure.

Name	PWN / g	F ₆ PBI / g	Verhältnis / wt.%/wt.%	Dicke / µm	Dotierung T /°C und Zeit/ Stnd.	Dotierungsgrad / Gew. -%*
20%PWN	0,50	2,00	20 / 80	40	RT, 48 h	130
15%PWN	0,23	1,32	15 / 85	45	RT, 18h	134
10%PWN	0,30	2,70	10 / 90	45	RT, 18h + 60°C, 2h	132
5%PWN	0,15	2,85	5 / 95	40	RT, 18h	133

* Dotierungsgrad (Gew.-%)= Masse (Phosphorsäure) x 100 / Masse (Membran trocken)

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, ist die Verwendung von Polyphosphorsäure der beste Weg, um das Ionomer an das Membrangerüst zu binden. Die Verwendung von

Homopolymeren mit hohem Phosphonierungsgrad führte jedoch zu spröden und mechanisch instabilen Membranen. Um dieses Problem zu überwinden, verwendeten wir die Blendtechnik, indem wir eine Polymerbase (PBI) einführten, die nach Protonentransfers von der Polymersäure auf die Polymerbase die Membran aufgrund der Bildung von ionischen Vernetzungsstellen zwischen den Polymeren effizient stabilisiert (siehe Abbildung 30).

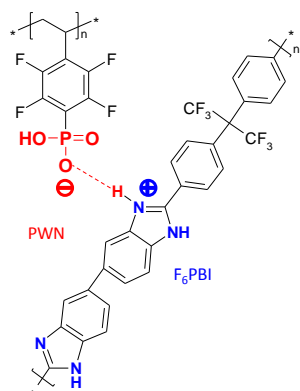


Abbildung 30. Schematische Herstellung einer Blendmembran mit ionischer Vernetzung zwischen PWN und F6PBI.

Es wurden eine Reihe von Blendmembranen hergestellt und als Elektrodenseparator in Vanadium Redox Flow Batterien getestet. Die Eigenschaften der Membranen sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5. Degradationstemperatur, Ionenaustauschkapazitäten, Leitfähigkeit vor und nach VRFB-Tests, Coulomb-, Spannungs- und Energieeffizienz sowie Spannungsabfälle im Leerlauf von PWN / F6PBI-Membranen bei einer konstanten Stromdichte von 40 mA cm^{-2} . N112 und FAP-450 werden als Referenzen angegeben.

Membrane	Thick- ness* [μm]	Degradation			IEC			Conductivity		Efficiencies			OCV decay rate [mV h^{-1}]
		[$^{\circ}\text{C}$]		calc.	[mmol g^{-1}]		[mS cm^{-1}]		[%]				
		before	afte- r		direc- t	tota- l	befor- e	afte- r	Coulomb	Voltage	Energy		
PWN/F ₆ PBI(9/1)	45	394	391	2.22	1.51	4.66	22.2	38.5	99	82	81	3.1	
PWN/F ₆ PBI(7/3)	47	415	396	0.89	0.57	3.71	5.1	4.6	97	77	75	0.8	
PWN/F ₆ PBI(5/5)	48	424	438	-0.43*	0.11	2.86	5.8	3.6	93	70	65	2.3	
PWN/F ₆ PBI(1/9)	50	486	442	-3.08*	0.12	1.42	4.9	3.0	98	76	74	0.6	
N112	60	317	279	0.91	0.86	0.88	25.2	75.5	93	87	81	12.4	
FAP-450	60	318	308	1.2**	2.18	n.a.	12.4	12.3	98	84	82	6,2	

* in wet state; * negative signs are meaning here anion exchange capacity; ** according to FUMATECH BWT GmbH [25]

Die beste Membran konnte 4000 Zyklen in einer VRFB arbeiten (siehe Abbildung 31).

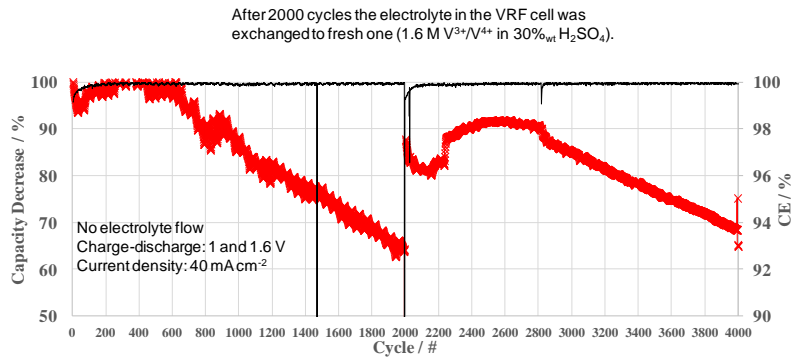


Abbildung 31. Kapazität und CE-Abnahme mit Lade-Entlade-Zyklusnummer.

Dieselbe Blendmembran, in diesem Falle jedoch mit Phosphorsäure (300%) dotiert, wurde auch an unseren Projektpartner Fraunhofer ICT zum Test in der Brennstoffzelle geschickt.

Membranen auf PBI-Basis

Um die durch verschiedene Arten von Wechselwirkungen stabilisierten Membranen zu erhalten und zu testen, haben wir drei verschiedene Blendmembrantypen hergestellt: (i) ionisch; (ii) kovalente und (iii) ionisch-kovalente vernetzte Membranen. Die für diesen Zweck ausgewählten Polymerelektrolyte sind in **Abbildung 32** und die Struktur der vernetzten Blendmembranen in **Abbildung 33** gezeigt.

Abbildung 32. Monomereinheit-Strukturen von gewählten Säure, Base und Vernetzung Polymeren.

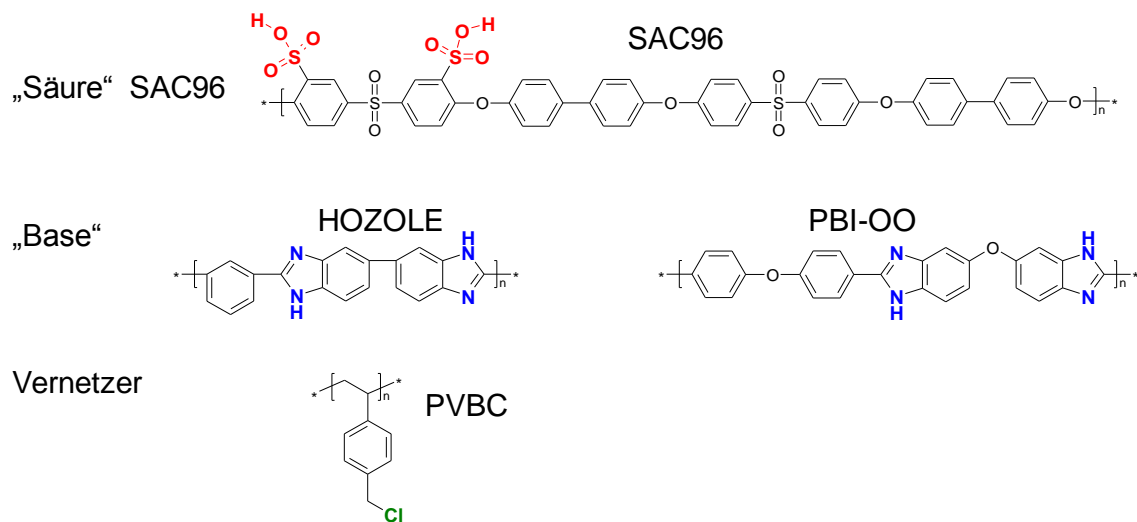
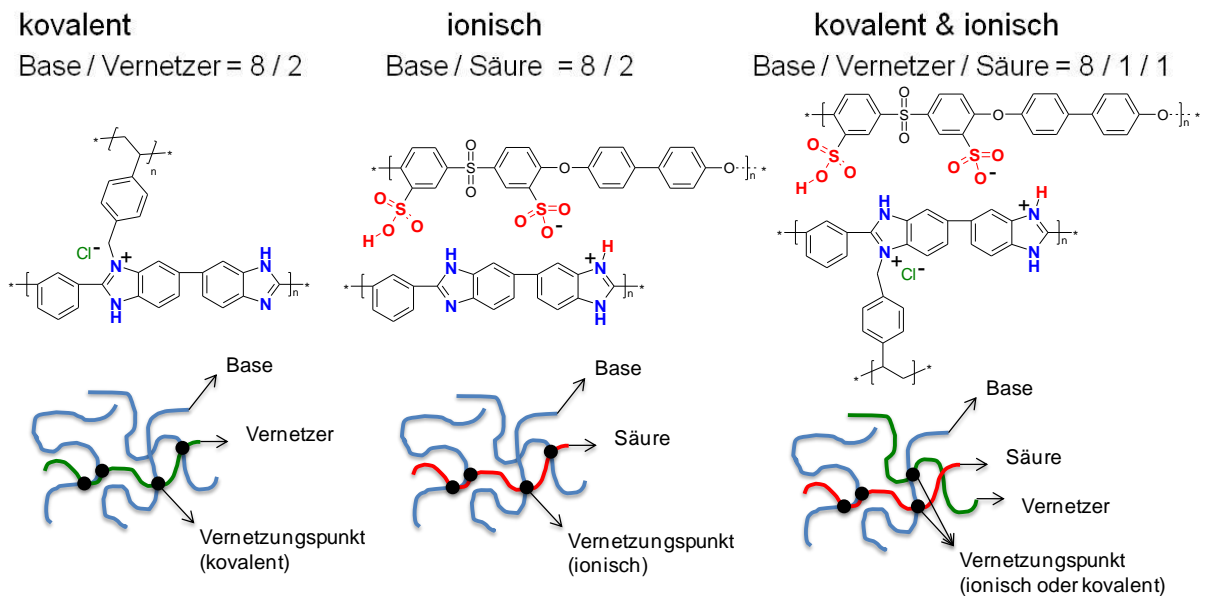


Abbildung 33. Schematische Darstellung der drei Membran-Typen, sortiert nach dem Wechselwirkungsart zwischen Polymer Säure, Base und Vernetzer.



Für die reproduzierbare Herstellung einer PBI-Blendmembran wurde folgendes Protokoll erstellt:

1. Herstellung Lösungen: „Säure“, „Base“ und „Vernetzer“ jeweils 10 Gew.-% in DMAc
2. Filtration: Entfernung von Staub und großen Aggregaten.
3. Blenden: „Säure“ und/oder „Base“ und/oder „Vernetzer“ Lösungen wurden gemischt (über Nacht bei 50°C gerührt).
4. Rakeln auf Glasplatte: Filmziehgerät mit Traverse Geschwindigkeit 50 mm/sec & Klingenhöhe 0,6 mm.
5. Trocknen: 1h bei 70°C, 3h bei 130°C, 1h bei 150°C im Vakuum.
6. Konditionierung: 5 % Phosphorsäure, 24h, 90°C.
7. Dotierung: Phosphorsäure (85%), 1h bei 60°C.

Unter Verwendung dieses Protokolls wurden fünf Blendmembranen hergestellt, die sich in der Polymerbasis und der Art der Wechselwirkung unterscheiden: ionisch, kovalent und ionisch-kovalent (**Tabelle 5**). Diese Membranen wurden in der Größe DIN A4 an Fraunhofer ICT, Pfnitztal zur Bindung an Elektroden und entsprechende elektrochemische Tests geschickt.

Name	Base Gew.%	Säure (SAC96) Gew.%	Vernetzer (PVBC) Gew. %	Dicke μm	Phosphorsäure Dotierungsgrad (%)
MVA303-2	PBI-OO / 80	20	0	50	134
MVA303-3	PBI-OO / 80	10	10	50	124
MVA303-4	PBI-H / 80	0	20	55-80	133
MVA303-5	PBI-H / 80	20	0	45-70	136
MVA303-6	PBI-H / 80	10	10	60-70	135

Tabelle 5. Blendmembranen mit unterschiedlichen Polymer-Mischungsverhältnissen, Dicken und PA-Dotierungsgraden.

Basierend auf diesen drei Membrantypen haben wir fünf Arten von Membranen unter Verwendung von PBI-Hozol (PBI-H, Struktur ist in der **Abbildung 33** angegeben) und PBI-OO, geliefert von Fumatech GmbH, hergestellt. Die auf diesen Membranen basierenden MEAs wurden in ICT, Pfinztal, hergestellt und getestet in der BZ und die Ergebnisse sind in **Tabelle 6** zusammengefasst.

Name	Pmax(BoL) / mW.cm ⁻¹	Pmax(EoT) / mW.cm ⁻¹	R (BoL) / mΩ	R (EoT) / mΩ
Ionisch-OO	72	62	4	4
Ionisch+Kovalent-OO	52	50	5	5
Kovalent-H	55	44	8	6
Ionisch-H	74	54	5	5
Ionisch+Kovalent-H	46	42	3	3

Tabelle 6. Maximale Leistungen und Widerstände bei BZ Tests (Daten erhalten aus ICT, Pfinztal)

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich, ist die Spitzenleistungsdichte höher für ionisch vernetzte Blendmembranen (gelb markiert). Daher wurden 18 Membranen basierend auf ionischer Vernetzung mit PBI-OO und PBI-H hergestellt. Die Membranen wurden mit Phosphorsäure dotiert, wobei für Ionisch-OO ein Dotierungsgrad von 182 bis 252% und für Ionisch-H von 186 bis 290% erreicht wurde. So kann der Einfluss des Dopinggrades auf die BZ-Leistung ermittelt werden. Alle Membranen wurden an ICT, Pfinztal für MEA-Herstellung und BZ Tests gesendet.

Name	Exp. Nummer	Dotierung /%	Dicke /μm	Defekten
Ionisch - OO	323 2-4	182	30	-
	323 2-3	185	30	+
	323 2-8	214	30	-
	323 2-9	216	30	++
	323 2-7	220	30	-
	323 2-2	220	30	+
	323 2-5	231	30	+
	323 2-6	234	30	++
323 2-1	252	20!	+	
Ionisch - H	323 1-3	186	55	+
	323 1-4	193	55	+
	323 1-2	260	57	-
	323 1-8	263	55	-
	323 1-5	268	53	+
	323 1-6	270	55	+
	323 1-9	277	57	+
	323 1-1	283	55	-
323 1-7	290	55	-	

Tabelle 7. Ionisch vernetzte Blendmembranen basierend auf PBI-OO (Ionisch-OO) und PBI-H (Ionisch-H) mit unterschiedliche Phosphorsäure Dotierungsgrad.

- ohne Defekten
+ kleine/wenig Defekten
++ große/viel Defekten

2.1.3 AP2.5 Anbindung des Ionomers an die Membran

Wie bereits im Vorhergehenden APs erwähnt, können Polybenzimidazole (PBI) die Membran stabilisieren. PBI, die basische Imidazol-funktionelle Gruppen aufweisen, können zum Verbinden der Membran mit den Elektroden ebenfalls verwendet werden. Die allgemeine Idee wird in **Abbildung 34** gezeigt. Diese beruht auf einer nukleophilen Substitutionsreaktion zwischen dem Imidazol des PBI und den Chlormethyl-funktionellen Gruppen eines Polyvinylbenzylchlorid (PVBC). Eine ähnliche Reaktion kann auf der Elektrodenseite durchgeführt werden: zwischen dem PVBC und einem Indazol-funktionalisierten CNT (geplant vom Projektpartner ICT, Pfinztal). Insbesondere kann entweder die Membranoberfläche durch PVBC modifiziert und auf die Indazol-CNTs enthaltenden Elektroden aufgebracht werden, oder es kann PVBC zu der Elektrodentinte hinzugefügt und dann auf die Membran aufgebracht werden.

Somit wird ein stabiler und geglätteter Kontakt zwischen der Membran, Elektrodentinte und der Elektrode hergestellt. Dies verhindert eine Delaminierung der MEA aufgrund von Änderungen der Membrandicken (Quellen durch Temperaturerhöhung). Und gleichzeitig wird der Elektrolytübergang von der Membran zu den Elektroden erleichtert.

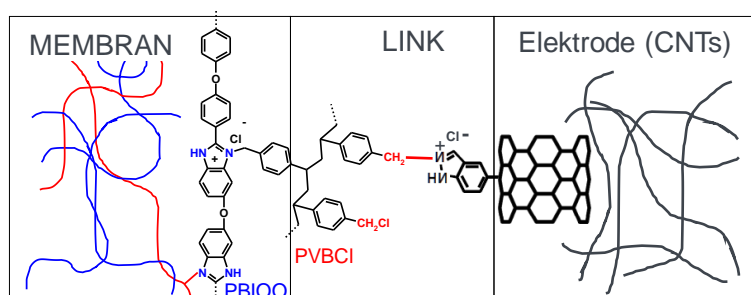


Abbildung 34. Schematische Darstellung einer kovalenten Verbindung zwischen Membran und Elektrode.

Um eine direkte Methode zur Überwachung der Vernetzungsreaktion zwischen PVBC und PBI zu finden, wurden FTIR-Messungen an äquimolaren PVBC/PBIIO Mischungen durchgeführt (**Abbildung 35**). Aufgrund einer Überlagerung der PBIIO-Signale mit denen von PVBCI ist eine direkte Kontrolle des Vernetzungsprozesses leider nicht möglich. Der einzige Nachweis für den Erfolg des Konzepts ist die MEA-Herstellung und das Testen in der Brennstoffzelle.

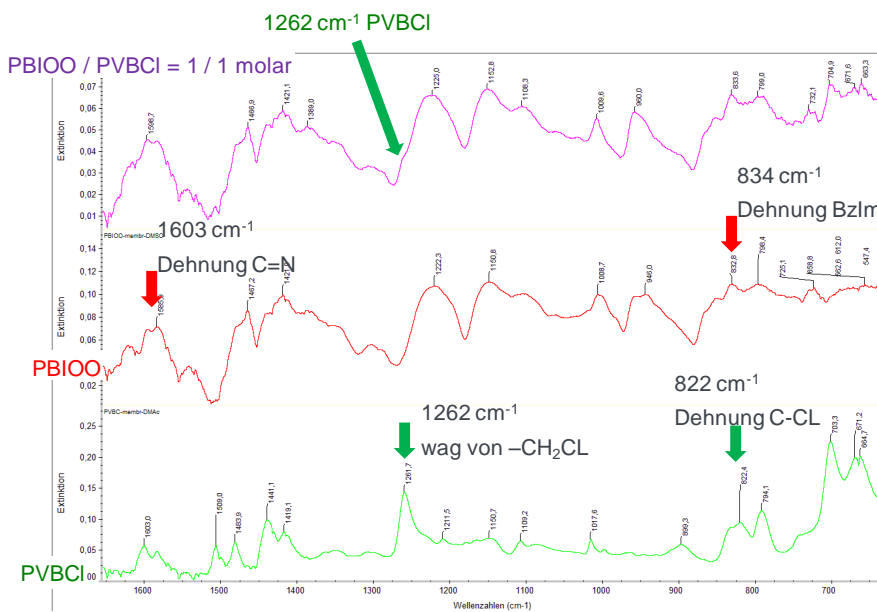


Abbildung 35. FTIR-ATR Spektren von PVBCI, PBIIO und PBIIO/PVBCI äquimolare Mischung.

2.1.4 AP2.6 Spezifische Charakterisierung der Grenzfläche

Zu diesem Arbeitspaket liegen keine Ergebnisse vor. Der Grund dafür ist, dass wir nie eine MEA oder Halbzelle von den Partnern erhalten haben, um deren Schnittstellen zu charakterisieren.

2.1.5 AP2.7 Einzelzelltests ausgewählter Materialien unter verschiedenen, teilweise extremen Bedingungen

PBI basierte MEA

Eines der optimierten Membransysteme: MVA303-3: PBI-OO / SAC96 / PVBC = 8/1/1 mit PA Dotierungsgrad 124% (**Tabelle 5** in AP 2.4) wurde einem Brennstoffzellen-Test unterzogen. Zur Herstellung der Membranelektrodenanordnung (MEA) wurde die Membran zwischen zwei Gasdiffusionselektroden (ELE0236-0983 mit 0,4 mg Pt /cm² von Johnson & Matthey) platziert und die MEA wurde zwischen den Strömungskanalplatten mit 2 bar gepresst. Die Leistung der Brennstoffzelle war sehr instabil. Daher wurde die MEA für 1 min bei 100°C mit 40, 60, 80 und 120 kg/cm² heißgepresst, was nach jedem Schritt ein instabiles Signal lieferte. Schließlich gab die MEA nach dem Heißpressen für 3 min bei 130°C 120 kg/cm² ein relativ stabiles Signal. Die Messung der Polarisationskurven ist in **Abbildung 36** gezeigt.

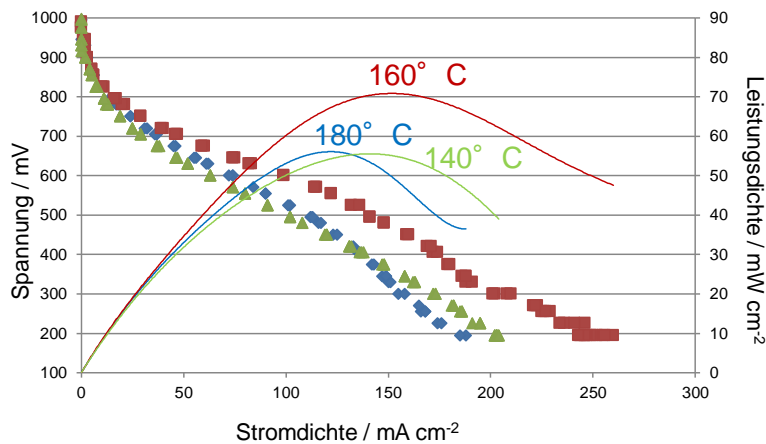


Abbildung 36. Kennlinien der Membran: MVA303-3: PBI-OO / SAC96 / PVBC = 8 / 1 / 1; Dicke = 50 µm; DG = 124 % gemessen mit Relativer Feuchte: 0%, H₂/O₂ = 50 / 50 sccm und Back-pressure: 0,3 bar.

Die maximale Leistungsdichte von ca. 70 mW/cm² ist für praktische Anwendungen noch zu gering. Die MEA und insbesondere der Dreiphasenkontakt zwischen den Elektroden, Gasen und dem Elektrolyten müssen weiter optimiert werden.

PWN basierte MEA

Die Membranen 5-20% PWN wurden in der BZ-Testanlage getestet. Die BZ-Tests wurden in einer 25 cm² Testzelle durchgeführt (quick Connect Fixture, Baltic Fuel Cells GmbH) mit einem Kontaktdruck von 1,5 bar. Trockener Wasserstoff (200 sccm auf Anode) und trockene Luft (500 sccm auf Kathode) wurden ohne Extradruck verwendet. Aus der Membran wurde mit Standard GDEs (5x5 cm, Johnson Matthey mit Pt-Ladung 3,0 mg cm⁻² sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode) eine MEA hergestellt. Alle Brennstoffzellen-Tests wurden im potentiostatischen Modus durchgeführt. Die MEAs mit einer Blendmembran mit einem PA-Dotierungsgrad von 120% wurden nach 3-5 h Betriebszeit aus der Testzelle ausgebaut und bei RT für einige Minuten in Phosphorsäure eingelegt (85%), um den Dotierungsgrad auf 220-250% zu erhöhen), um die Anbindung der Membran an die Elektroden zu verbessern. Die Ergebnisse werden in der **Abbildung 37** gezeigt.

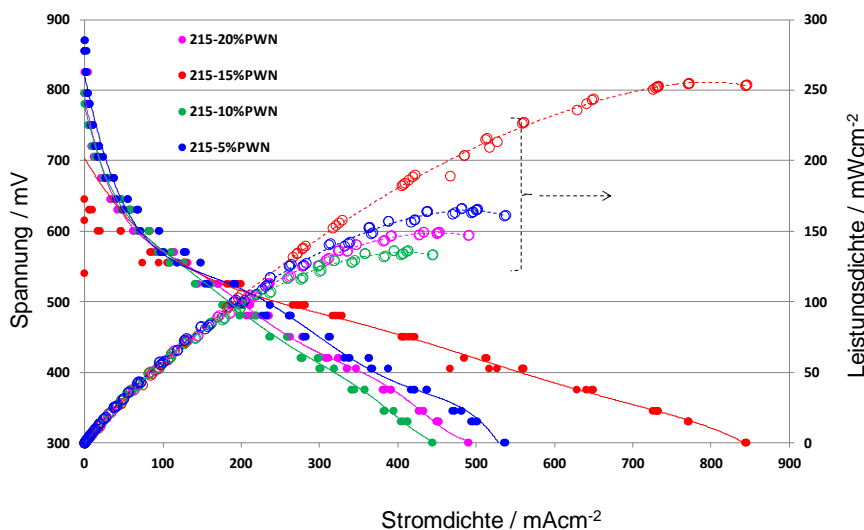


Abbildung 37. I-U Kennlinie von 5-20% PWN-Blendmembranen mit Phosphorsäure dotiert.

Zusammenfassend lässt sich erstens festhalten, dass alle Blendmembranen mit dem gleichen Dotierungsgrad zwar ähnliche Kennlinien, aber keine Tendenzen im Zuge des BZ Tests zeigen. Die Membran 15%PWN hat die beste Leistungsdichte von 255 mWcm^{-2} , allerdings mit einer relativ niedrigen OCV (open-circuit voltage, Leerlaufspannung) von ca. 650 mV, welche in einem starken Crossover begründet sein kann, gezeigt. Zweitens zeigen alle PEMs eine relativ kleine OCV von 650-850 mV (Nafion 212 hat OCV von 1 V), was ein Zeichen für eine Undichtigkeit der mit Phosphorsäure dotierten Membran ist.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Ein Überblick des Projekt entstandenen Ausgaben (Stand 02.07.2019) im Vergleich mit dem ursprünglichen Gesamtfinanzierungsplan ist in der **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** gegeben. Aufgrund der kostenneutralen Verlängerung waren die Personalkosten etwas höher als ursprünglich geplant. Dies wurde jedoch durch geringere Materialkosten ausgeglichen. Es hat sich im Laufe des Projekts gezeigt, dass die Sachkosten des Projekts wesentlich niedriger waren als am Projektanfang abzusehen, da es im Projekt gelungen ist, geringer weiterer Bedarf an Membranen und Polyelektrolyten von der Partnerseite. Daher geringerer Bedarf an Chemikalien als ursprünglich kalkuliert. Der Antrag zur Umwidmung von Sach- in Personalmittel war im Zuge des Antrags zur kostenneutralen Verlängerung unseres Teilprojekts vom Projektträger genehmigt worden

Tabelle 8: Übersicht über die einzelnen Kostenpositionen (Stand 02.07.2019)

Kostenposition	Entstehende Ausgaben	Gesamtfinanzierungsplan	Differenz
812 (Personal)	290.466,44 €	288.691,00 €	-1.775,44 €
843 (Material)	36.744,66 €	36.500,00 €	-244,66 €
846 (Dienstreisen)	12.437,45 €	12.000,00 €	-437,45 €
Summe	314.807,89 €	337.191,00 €	-2.457,55 €

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Verlauf des Projekts haben sich Verzögerungen ergeben bzw. einige der Arbeiten haben nicht zum gewünschten Ergebnis geführt. Dabei ist insbesondere die bereits unter den AP 2.4 und AP 2.5 thematisierte nicht gelungene Herstellung funktionsfähiger MEEs unter Verwendung der von uns hergestellten Membranen zu nennen. Außerdem haben sich im AP 2.2 und AP 2.3 neue Ideen ergeben, und einige der Ansätze ergaben kein befriedigendes Ergebnis, wie bereits unter AP 2.2 bei Dekafuortolane ausgeführt.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen im Sinne der Verwertbarkeit

Während des HT-Linked-Projekts entwickelte ICVT zwei neue Polyelektrolyte (sP1 und sP2 AP 2.2). Leitfähigkeitsexperimente dieser Polymere haben ihr Potenzial für elektrochemische Anwendungen gezeigt. Diese Arbeit wird auch Eingang in neue Projektanwendungen finden, da wir vom Potenzial der neuen Ionomere für elektrochemische Anwendungen wie PEM-Elektrolyse, PEM-Brennstoffzellen und Redox-Flow-Batterien überzeugt sind.

Wie in diesem Bericht erwähnt, wurden einige Ergebnisse der Polymer- und Membranforschung in unserem Teilprojekt bereits zuvor veröffentlicht. Es ist jedoch zu beachten, dass die neue Charakterisierung und Implementierung in die HT-PEM-Anwendung auf Basis des alten Polymer-PWN von unserem externen Partner Dr. Yu Seung Kim (LANL, USA) durchgeführt wurde. Zusammenfassend zeigen seine Ergebnisse, dass PWN als Katalysatortinte bis 200 ° C geeignet ist. Die Zugabe von PWN zur Katalysatortinte erhöht die Leistung der Brennstoffzelle aufgrund ihrer höheren Leitfähigkeit und Wärmebeständigkeit (Impedanz AP 2.3). Diese Ergebnisse liegen nun zur Veröffentlichung vor und werden vom BMBF anerkannt (Publikationen in peer-reviewed Journalen).

2.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens an anderer Stelle

In diesem Bericht wird nur der Fortschritt alternativer Membranen für HT-PEM während des Projektzeitraums erörtert.

Während der Laufzeit des Projekts werden hier die wichtigsten HT-PEM-Studien kurz vorgestellt.

Yu Seung Kim bei al. Nature Energy 2016[52]: hat die Energie der Wechselwirkung zwischen der funktionellen Gruppe der Polymere und der Phosphorsäure (PA) untersucht. Er stellte fest, dass sich die stärkere Wechselwirkung positiv auf die PA-Retention in der Membran auswirkt. Er hat mit seinen Anionenaustauschmembranen eine bessere Leistung erzielt als mit den Celtechmembranen mit zehnmal längerer Haltbarkeit (über 500 Zyklen).

K. Bouzek et al. ECS Transactions 2016[53]: hat ultraniedrige Degradationsraten in HT-PEM-Brennstoffzellen erzielt und erreicht 9.000 Betriebsstunden mit nur 3 $\mu\text{V} / \text{h}$ Spannungsverlust bei 160 °C.

Dirk Henkensmeier bei al. Journal of Membrane Science 2017 [54]: hat eine kovalent vernetzte Membran entwickelt, die auf PBI-OO und einem sulfonierten Polymer basiert. Die höchste erreichte Peak-Leistungsdichte betrug 450 mW / cm^2 bei gleichbleibendem Betrieb bis zu 1000 Stunden bei 160°C.

Brian C. Benicewicz et al. im Journal of Polymer Sci., Teil A: Polymer Chem. 2017[55]: erhält Polybenzimidazol-Polyarylether-Blockcopolymer mit einer Betriebsdauer von über 2000 Stunden und einer Abbaurate von 20 $\mu\text{V} / \text{h}$ bei 180 ° C.

Alle diese Leistungen sind ausgezeichnet. Alle basieren auf PA-dotierten Membranen.

Basierend auf den Ergebnissen von HT-Linked Project und dem Fehlen eines solchen Systems in der Literatur streben wir an, ein PA-freies HT-PEM zu erhalten, das ein Thema zukünftiger Projekte sein wird.

2.5 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6

2.5.1 Publikationen in peer-reviewed Journalen

1. Buelbuel, Ezgi; Atanasov, Vladimir; Mehlhorn, Marcus; Buerger, Matthias; Chromik, Andreas; Haering, Thomas; Kerres, Jochen **Highly phosphonated polypentafluorostyrene blended with polybenzimidazole: Application in vanadium redox flow battery**, Journal of Membrane Science (2019), 570-571, 194-203, DOI: 10.1016/j.memsci.2018.10.027
2. Albert S. Lee, Vladimir Atanasov, Eun Joo Park, Ehren Donel, Cy Fujimoto, Michael Hibbs, Jochen Kerres and Yu Seung Kim **Synergistic Integration of Phosphonated Ionomers for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells** in Vorbereitung.
3. Albert S. Lee, Vladimir Atanasov, Jochen Kerres, Dongguo Li, Eun Joo Park, Ehren Donel Baca, Cy Fujimoto, Ivana Matanovic, Hongfei Jia, and Yu Seung Kim **High-Temperature Polymer Fuel Cells for Automotive Applications** in Vorbereitung.
4. Jochen Kerres, Hyeongrae Cho und Vladimir Atanasov **Kationenaustauscher- und Anionenaustauscherpolymere und –(blend)membranen aus hochfluorierte aromatische Gruppen enthaltenden Polymeren mittels nucleophiler Substitution** Patent in Vorbereitung.

2.5.2 Vorträge auf Wissenschaftlichen Konferenzen

1. „Sulfonated poly(pentafluorostyrene“, V. Atanasov, J. Kerres, Oral Presentation, 224th Electrochemical Society (ECS) Meeting, 27 Oct. to 1 Nov., 2013, San Francisco, CA, USA
2. „PBI-based high-temperature membranes comparison of their properties, stabilities and fuel cell performance“. Jochen Kerres, Invited Oral Presentation (Keynote), Euro-Mediterranean Hydrogen Technologies Conference (EmHyTec), 9 to 12 Dec., Taormina, Sicily, Italy
3. „ETFE-g-poly(pentafluorostyrene): functionalization & fuel cell-related properties“. Vladimir Atanasov, Jochen Kerres, Oral Presentation (Speaker: V. Atanasov), Euro-Mediterranean Hydrogen Technologies Conference (EmHyTec), 9 to 12 Dec., 2014, Taormina, Sicily, Italy
4. „The blend concept: from low-T cation-exchange to high-T cation-exchange to anion-exchange membranes“. Jochen Kerres, Invited Oral Presentation, Advances in Polymers for Fuel Cell Devices 2015, 8 to 11 Feb., 2015, Asilomar Conference Grounds, Pacific Grove, CA, USA

2.5.3 Poster auf Wissenschaftlichen Konferenzen

1. Vladimir Atanasov, Andrey Oleynikov, Jiabing Xia and Jochen Kerres “Phosphonic acid PEM in fuel cell” Oral presentation in “The 18th international conference on solid state protonic conductors (SSPC 18)” 18 - 23 Sep 2016, Soria Moria, Oslo, Norway.

2. Vladimir Atanasov, "Phosphonic acid PEM in fuel cell" oral presentation; Jochen Kerres "Cation- and anion-conducting membranes for fuel cell and electrolysis applications prepared", oral presentation; Retha Peach "Novel cross-linked acid and base-excess PBI-blend membranes evaluated for high temperature application in fuel cell and SO₂ electrolysis" 1st Africa Energy Materials conference (AEM-2017) 28 - 31 March 2017, Pretoria, South Africa.
3. Vladimir Atanasov, "Phosphonated Poly(pentafluorostyrene): Preparation, Properties & Applications" oral presentation; Vladimir Atanasov and Jochen Kerres "Novel Blend Membranes for Vanadium Redox-Flow Batteries" oral presentation in POLYMERS FOR FUEL CELLS, ENERGY STORAGE, AND CONVERSION, ASILOMAR CONFERENCE GROUNDS, PACIFIC GROVE, CA USA, February 24-27, 2019

3 Literatur

-
- ¹ J. A. Kerres, D. Xing, F. Schönberger, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2006, 44, 2311-2326
 - ² F. Schönberger, A. Chromik, J. Kerres, Polymer 2010, 51(19), 4299 - 4313
 - ³ F. Schönberger, M. Hein, J. Kerres, Solid State Ionics 2007, 178 (7-10), 547-554
 - ⁴ F. Schönberger, J. Kerres, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2007, 45(22), 5237-5255
 - ⁵ K. Krajinovic, T. Kaz, T. Haering, V. Gogel, J. Kerres, Fuel Cells 2011, 11(6), 787-800
 - ⁶ A. Katzfuß, V. Gogel, L. Jörissen, J. Kerres, J. Memb. Sci. 2013, 425-426, 131-140
 - ⁷ A. Katzfuß, S. Poynton, J. Varcoe, V. Gogel, U. Storr, J. Kerres, J. Memb. Sci. 2014, 465, 129-137
 - ⁸ C. Morandi, R. Peach, H. M. Krieg, J. Kerres, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 1110-1120
 - ⁹ C. G. Morandi, R. Peach, H. M. Krieg, J. Kerres, J. Memb. Sci. 2015, 476, 256-263
 - ¹⁰ J. A. Kerres, H. M. Krieg, Membranes 2017, 7, 32-56
 - ¹¹ J. Kerres, A. Ullrich, M. Hein, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2001, 39, 2874-2888
 - ¹² J. Kerres, W. Cui, S. Reichle, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1996, 34, 2421-2438
 - ¹³ J. A. Kerres, A. J. van Zyl, J. Appl. Polym. Sci. 1999, 74, 428-438
 - ¹⁴ J. Kerres, W. Zhang, W. Cui, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1998, 36, 1441-1448
 - ¹⁵ J. Kerres, W. Cui, M. Junginger, J. Memb. Sci. 1998, 139, 227-241
 - ¹⁶ C. M. Tang, W. Zhang, J. Kerres, J. New Mat. Electrochem. Syst. 2004, 7, 287-298
 - ¹⁷ J. Kerres, W. Zhang, L. Jörissen, V. Gogel, J. New Mat. Electrochem. Syst. 2002, 5, 97-107
 - ¹⁸ J. A. Kerres, Fuel Cells 2005, 5(2), 230-247
 - ¹⁹ J. Kerres, A. Ullrich, T. Häring, M. Baldauf, U. Gebhardt, W. Preidel, J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000, 3(3), 229-239
 - ²⁰ Q.F. Li, H.C. Rudbeck, A. Chromik, J. O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calverley, N. J. Bjerrum, J. Kerres, J. Memb. Sci. 2010, 347(1-2), 260 - 270
 - ²¹ V. Gogel, L. Jörissen, A. Chromik, F. Schönberger, J. Lee, M. Schäfer, K. Krajinovic, J. Kerres, Sep. Sci. Technol. 2008, 43(16), 3955-398
 - ²² W. Cui, J. Kerres, G. Eigenberger, Sep. Purif. Tech. 1998, 14(1-3), 145-154
 - ²³ J. Kerres, W. Cui, R. Disson, W. Neubrand, J. Memb. Sci. 1998, 139, 211-225
 - ²⁴ A. J. van Zyl, J. A. Kerres, W. Cui, M. Junginger, J. Memb. Sci. 1997, 137, 173-185
 - ²⁵ R. Peach, H. M. Krieg, A. J. Krüger, D. van der Westhuizen, D. Bessarabov, J. Kerres, Int. J. Hydrogen Energy 2014, 39, 28-40
 - ²⁶ A. Chromik, A. R. dos Santos, T. Turek, U. Kunz, T. Häring, J. Kerres, J. Memb. Sci. 2015, 476, 148-155
 - ²⁷ Wainright, J. S.; Wang, J. T.; Savinell, R. F.; Litt, M. J. Electrochem. Soc. 142, L121-L123 (1995)
 - ²⁸ Kreuer, K. D.; Paddison, S.; Spohr, E.; Schuster, M. Chem. Rev. 104, 4637-4678 (2004)
 - ²⁹ Yu, S.; Xiao, L.; Benicewicz, B. C. Fuel Cells 8, 165-174 (2008)
 - ³⁰ R. Kuhn, J. Scholta, Ph. Krüger, Ch. Hartnig, W. Lehnert, T. Arlt, I. Manke, Journal of Power Sources, Volume 196, (12), 5231-5239
 - ³¹ J. Scholta, R. Kuhn, S. Wazlawik, L. Jörissen, ECS Transactions, 17 (1) 325-333 (2009)

- ³² Liao, J.; Li, Q.; Rudbeck, H. C.; Jensen, J. O.; Chromik, A.; Bjerrum, N. J.; Kerres, J.; Xing, W. *Fuel Cells* 11, 745-755 (2011)
- ³³ Kerres, J.; Ullrich, A.; Meier, F.; Häring, T. *Solid State Ionics* 125, 243-249 (1999)
- ³⁴ Kerres, J.; Schönberger, F.; Chromik, A.; Häring, T.; Li, Q.; Jensen, J. O.; Pan, C.; Noyé, P.; Bjerrum N. J. *Fuel Cells* 8, 175-187 (2008)
- ³⁵ Q.F. Li, H.C. Rudbeck, A. Chromik, J. O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calverley, N. J. Bjerrum, J. Kerres
J. Memb. Sci. 2010, 347(1-2), 260 – 270
- ³⁶ Ruffmann, B.; Kerres, J. *Eur. Poly. J.*, In Press, Corrected Proof, Available online 15 September 2013 (2013)
- ³⁷ J. A. Kerres, A. Katzfuß, A. Chromik, V. Atanasov, *J. of App. Polym. Sci.*, 2014, 131(4), Article first published online: 18 SEP 2013 | DOI: 10.1002/app.39889
- ³⁸ Wang, S.; Zhang, G.; Han, M.; Li, H.; Zhang, Y.; Ni, J.; Ma, W.; Li, M.; Wang, J.; Liu, Z.; Zhang, L.; Na, H. *Int. J. Hydrogen En.* 36, 8412-8421 (2011)
- ³⁹ Aili, D.; Li, Q.; Christensen, E.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *Polym. Int.* 60, 1201-1207 (2011)
- ⁴⁰ Yang, J.; Li, Q.; Cleemann, L. N.; Jensen, J. O.; Pan, C.; Bjerrum, N. J., He, R. *Adv. En. Mater.* 3, 622-630 (2013)
- ⁴¹ Wang, S.; Zhao, C.; Ma, W.; Zhang, N.; Liu, Z.; Zhang, G.; Na, H. *J. Power Sources* 243, 102-109 (2013)
- ⁴² Plackett, D.; Siu, A.; Li, Q.; Pa, C.; Jensen, J. O.; Nielsen, S. F.; Permyakova, A. A.; Bjerrum N. J. *J. Memb. Sci.* 383, 78-87 (2011)
- ⁴³ Jones, D. J.; Roziere, J. *J. Memb. Sci.* 185, 41-58 (2001)
- ⁴⁴ Peron, J.; Ruiz, E.; Jones, D.; Roziere, J. *J. Memb. Sci.* 314, 247-256 (2008)
- ⁴⁵ Sukumar, P. R.; Wu, W.; Markova, D.; Ünsal, Ö.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromol. Chem., Phys.* 208, 2258-2267 (2007)
- ⁴⁶ Sinigersky, V.; Budurova, D.; Penchev, H.; Ublekov, F.; Radev, I. *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 1223-1231 (2013)
- ⁴⁷ V. Atanasov and J. Kerres, "Highly Phosphonated Polypentafluorostyrene," *Macromolecules*, vol. 44, no. 16, pp. 6416–6423, 2011.
- ⁴⁸ V. Atanasov, D. Gudat, B. Ruffmann, and J. Kerres, "Highly phosphonated polypentafluorostyrene: Characterization and blends with polybenzimidazole," *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 12, pp. 3977–3985, 2013.
- ⁴⁹ V. Atanasov, A. Oleynikov, J. Xia, S. Lyonard, and J. Kerres, "Phosphonic acid functionalized poly(pentafluorostyrene) as polyelectrolyte membrane for fuel cell application," *Journal of Power Sources*, vol. 343, pp. 364–372, 2017.
- ⁵⁰ V. Atanasov, M. Bürger, S. Lyonard, L. Porcar, and J. Kerres, "Sulfonated poly(pentafluorostyrene): Synthesis & characterization," *Solid State Ionics*, vol. 252, pp. 75–83, 2013.
- ⁵¹ J. Michalski, M. Pakulski, and A. Skowrońska, "Arbuzov reaction of alkyl and silyl phosphites with halogens involving four- and five-co-ordinate intermediates," *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1*, no. 0, pp. 833–836, 1980
- ⁵² Kwan-Soo Lee, Jacob S. Spendelow, Yoong-Kee Choe, Cy Fujimoto and Yu Seung Kim "An operationally flexible fuel cell based on quaternary ammonium-biphosphate ion pairs" *NATURE ENERGY* DOI: 10.1038/NENERGY.2016.120.
- ⁵³ M. Rastedt, F.J. Pinar, P. Wagner, H.R. García, T. Steenberg, H.A. Hjuler, M. Paidar and K. Bouzek *ECS Transactions*, 75 (14) 301-315 (2016).
- ⁵⁴ N. Nambi Krishnan, Dickson Joseph, Ngoc My Hanh Duong, Anastasiia Konovalova, Jong Hyun Jang, Hyoung-Juhn Kim, Suk Woo Nam, Dirk Henkensmeier, *Journal of Membrane Science* 544 (2017) 416–424, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.049>.
- ⁵⁵ Frank Schoenberger, Guoqing Qian, Brian C. Benicewicz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2017, DOI: 10.1002/pola.28530