

Physik-Department E19, *Grenzflächen und Energieumwandlung*  
Technische Universität München

# **Kompositelektrolyte: Herstellung, Charakterisierung und Leitfähigkeitsuntersuchungen**

Stefan Haufe

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. Lercher

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. U. Stimming
2. Priv.-Doz. Dr. G. Maier

Die Dissertation wurde am 09.04.2001 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 29.05.2001 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Leitfähigkeit von Elektrolyten</b>	<b>5</b>
2.1	Funktionsprinzip von Brennstoffzellen . . . . .	5
2.2	Leitfähigkeit von Elektrolyten . . . . .	9
2.3	Leitfähigkeitsmodelle . . . . .	10
2.3.1	Vehikel-Mechanismus . . . . .	11
2.3.2	Grotthuss-Mechanismus . . . . .	11
2.4	Methoden zur Bestimmung von Leitfähigkeit . . . . .	13
2.4.1	Impedanzspektroskopie . . . . .	13
2.4.2	Strom-Spannungs-Messungen . . . . .	17
2.4.3	NMR-Spektroskopie . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experimentelle Techniken zur Charakterisierung der Kompositelektrolyte</b>	<b>25</b>
3.1	Strukturelle und chemische Charakterisierung . . . . .	25
3.1.1	Kristallstruktur . . . . .	25
3.1.2	Molekülstruktur . . . . .	26
3.1.3	Chemische Zusammensetzung . . . . .	27
3.1.4	Mikrostruktur . . . . .	27
3.1.5	Permeabilität . . . . .	27
3.1.6	Thermische Stabilität . . . . .	28

3.2	Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	28
3.2.1	Messaufbau für den Niedertemperaturbereich . . . . .	29
3.2.2	Messaufbau für den Mitteltemperaturbereich . . . . .	30
3.2.3	Durchführung und Auswertung . . . . .	34
3.3	Zellmessungen . . . . .	35
3.3.1	Messaufbau für den Niedertemperaturbereich . . . . .	35
3.3.2	Messaufbau für den Mitteltemperaturbereich . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Kompositelektrolyte für den Niedertemperaturbereich</b>	<b>39</b>
4.1	Systemwahl . . . . .	39
4.2	Materialien . . . . .	40
4.3	Präparation . . . . .	43
4.4	Stabilitätsuntersuchungen . . . . .	43
4.5	Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	45
4.5.1	Einfluss des Imprägnierungsverfahrens . . . . .	45
4.5.2	Einfluss der Temperatur . . . . .	48
4.6	Zellmessungen . . . . .	51
4.7	Diskussion des Leitfähigkeitsmechanismus . . . . .	53
4.8	Zusammenfassung . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Kompositelektrolyte für den Mitteltemperaturbereich</b>	<b>59</b>
5.1	Systemwahl . . . . .	59
5.2	Herstellung des Komposits und seiner Komponenten . . . . .	61
5.2.1	Ammoniumpolyphosphat . . . . .	61
5.2.2	Ammoniumsiliciumpolyphosphat . . . . .	69
5.2.3	Komposit . . . . .	74
5.3	Strukturelle und chemische Charakterisierung des Komposits . . .	75
5.3.1	Kristallstruktur . . . . .	75
5.3.2	Molekülstruktur . . . . .	76

5.3.3	Chemische Zusammensetzung . . . . .	78
5.3.4	Thermische Stabilität . . . . .	79
5.3.5	Mikrostruktur . . . . .	82
5.3.6	Permeabilität . . . . .	83
5.4	Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	84
5.4.1	Impedanzspektroskopische Messungen . . . . .	84
5.4.1.1	Einfluss der Temperatur . . . . .	84
5.4.1.2	Einfluss der Gasphase . . . . .	88
5.4.1.3	Alterung . . . . .	93
5.4.2	Messungen an symmetrischen Zellen . . . . .	95
5.4.3	Protonenbeweglichkeit . . . . .	98
5.5	Diskussion des Leitfähigkeitsmechanismus . . . . .	104
5.5.1	Einfluss der Temperatur . . . . .	104
5.5.2	Einfluss der Gasphase . . . . .	107
5.5.3	Alterung . . . . .	109
5.6	Einfluss der Sinterbedingungen auf die Materialeigenschaften . . .	110
5.6.1	Chemische Zusammensetzung . . . . .	110
5.6.2	Mikrostruktur . . . . .	111
5.6.3	Zellmessungen . . . . .	112
5.6.3.1	Ruhespannung . . . . .	113
5.6.3.2	Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	115
5.6.4	Leitfähigkeit . . . . .	118
5.7	Zusammenfassung . . . . .	119

**6 Schlussbetrachtung und Ausblick 123**

**Literatur 127**

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	prä-exponentieller Faktor
$A$	Fläche
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
APP	Ammoniumpolyphosphat
ASiPP	Ammoniumsiliciumpolyphosphat
$B$	Magnetfeld
$B_{eff}$	effektives Feld
CS	<i>Chemical Shift</i>
CSA	<i>Chemical Shift Anisotropy</i>
DMFC	Direkt Methanol Brennstoffzelle
DOR	<i>Double Rotation</i>
DTA	Differentialthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
$\vec{E}$	elektrisches Feld
$e$	Elementarladung, $1 e = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$E_a$	Aktivierungsenergie
EFG	elektrischer Feldgradient
$E_{pot}$	potentielle Energie
$eQ$	Quadrupolmoment
$f$	Frequenz
$F$	Faraday-Konstante, $1 F = 9.64846 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
$\Delta G$	Freie Reaktionsenthalpie
$h$	Plancksche Konstante $h = 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-43} \text{ Js}$
$H$	Hamiltonoperator
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie
HIP	heißisostatisches Pressen
$I$	Spin, Spinquantenzahl
IS	Impedanzspektroskopie
$I_0$	Stromamplitude
$j$	Stromdichte
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
$k_B$	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

$l$	Länge
$l/A$	Zellkonstante
$L$	Induktivität
$m$	Spinquantenzahl
$M$	Magnetisierung
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MPDD	<i>Multi Pulse Dipolar Decoupling</i>
$N$	Teilchenzahl
N	Anzahl Proben
$n$	Anzahl Ladungsträger
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
$p$	Partialdruck
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle
PFG	<i>pulsed magnetic field gradient spin echo</i>
$P_m$	Besetzungszahl
PTFE	Polytetrafluorethylen
$Q$	Constant-Phase-Element, CPE
$r$	Kern-Kern-Abstand
$R$	ohmscher Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	reversible Wasserstoffelektrode
$\Delta S$	Entropie
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle
$t$	Zeit
$T$	Temperatur, Drehmoment
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
$T_{Sint}$	Sintertemperatur
TG	Thermogravimetrie
$U_0$	Spannungsamplitude
$\Delta U$	Zellspannung
$\Delta U_0$	Nernst-Spannung
$\Delta U_{OCP}$	offene Zellspannung
$V$	Volumen
VOC	<i>Volatile Organic Compound</i>

$w$	Massenanteil
$Z$	Impedanz, Zustandssumme
$\Gamma$	Diffusionsrate
$\gamma$	gyromagnetisches Verhältnis
$\delta$	chemische Verschiebung
$\epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante
$\eta$	Überspannung, Asymmetrieparameter
$\varphi$	Phasenverschiebung
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Beweglichkeit, magnetisches Moment
$\nu$	Frequenz
$\nu_L$	Lamorfrequenz
$\theta_m$	magischer Winkel, $\theta_m = 54.74^\circ$
$\sigma$	Leitfähigkeit, Abschirmkonstante
$\omega$	Kreisfrequenz



# Kapitel 1

## Einleitung

Der Einsatz fossiler Energieträger - wie Kohle, Öl und Gas - sichert unserer Gesellschaft nach wie vor Energiereichtum und Wohlstand. 90 % der weltweiten Energieversorgung beruhen auf der Umwandlung der in fossilen Brennstoffen gespeicherten chemischen Energie [1]. Allerdings hat sich der kontinuierlich ansteigende Verbrauch fossiler Brennstoffe längst zu einem globalen ökologischen Problem und zu einem Ressourcenproblem entwickelt. Angesichts mangelnder Alternativen [2] (Kernspaltung und -fusion) bzw. nur im kleinen Maßstab effizient nutzbarer, regenerativer Energiequellen (Wasserkraft, nachwachsende Rohstoffe, Wind- und Solarenergie) ist eine effiziente und möglichst schadstoffarme Nutzung der begrenzten Brennstoffressourcen notwendig. Vor diesem Hintergrund haben insbesondere Brennstoffzellen ein hohes Potenzial, einen wichtigen Beitrag sowohl zur fossilen als auch zur regenerativen Energieversorgung der Zukunft zu leisten.

In Brennstoffzellen wird mit Hilfe eines elektrochemischen Prozesses die in einem Brenngas chemisch gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Eine thermische Verbrennung findet nicht statt und somit ist der Prozess nicht durch den Carnot'schen Wirkungsgrad für Wärmekraftmaschinen bestimmt. Deshalb können in Brennstoffzellen theoretisch hohe elektrische Wirkungsgrade realisiert werden. Ferner zeichnen sich Brennstoffzellen im Gegensatz zu Verbrennungsmotoren durch ein sehr gutes Teillastverhalten, durch einen geräuscharmen Betrieb und durch geringe Schadstoffbelastungen aus. Neben Wasser und Kohlendioxid, wobei letzteres nur im Fall der Verwendung fossiler Energieträger entsteht, werden nahezu keine Schadstoffe emittiert.

Brennstoffzellen bestehen aus zwei porösen Elektroden, einer Anode und einer Kathode, zwischen denen sich ein Elektrolyt befindet. Dieser sorgt einerseits für

den Transport der an den jeweiligen Reaktionen beteiligten Ionen und andererseits für die gasdichte Trennung von Brenngas und Oxidans. Die Anforderungen, die an die Funktionalität des Elektrolyten gestellt werden, sind demzufolge hoch. Grundlegend ist, dass der Elektrolyt eine hohe spezifische Ionenleitfähigkeit aufweisen muss. Darüberhinaus soll er gasdicht, temperaturstabil und auch chemisch beständig sein, sowohl unter oxidierenden als auch unter reduzierenden Bedingungen. Weiterhin sollte der Elektrolyt auch ausreichend mechanisch stabil sein und im Betrieb ein gutes Langzeitverhalten zeigen.

Nur wenige Materialien erfüllen von sich aus alle diese Kriterien. In Verbundwerkstoffen ist es jedoch möglich, die physikalischen Eigenschaften unterschiedlicher Bestandteile einzubringen und vorteilhaft zu kombinieren. Auf diese Weise können anwendungsrelevante Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Temperaturbeständigkeit oder Festigkeit in einem Komposit vereint werden [3, 4].

Die hier vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung und den Materialeigenschaften protonenleitender Kompositelektrolyte, deren Funktionalität im Hinblick auf einen möglichen Einsatz in Brennstoffzellen untersucht wird. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Untersuchungen zur Leitfähigkeit, als grundlegendster Eigenschaft eines Elektrolyten. Als Untersuchungsgegenstände sind Komposite gewählt worden, die sich für einen Betrieb im Niedertemperatur- ( $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bzw. im Mitteltemperaturbereich ( $200\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) anbieten. Es handelt sich dabei um zwei grundsätzlich verschiedene Verbundmaterialien: elektrolytgetränkte Fleece und polyphosphathaltige Keramiken. Für die jeweiligen Temperaturbereiche sind Materialien hergestellt und hinsichtlich ihrer Funktionalität untersucht worden. Dazu sind sowohl festkörperphysikalische als auch elektrochemische Methoden angewendet worden.

Der Aufbau der Arbeit gestaltet sich folgendermaßen: In Kapitel 2 werden das Funktionsprinzip von Brennstoffzellen und die daraus resultierenden Anforderungen an die Funktionalität des Elektrolyten beschrieben. Weiterhin werden die physikalischen Grundlagen der Leitfähigkeit von Elektrolyten dargestellt und grundlegende Leitfähigkeitsmodelle diskutiert. Im Anschluss wird auf den theoretischen Hintergrund der zur Untersuchung der Leitfähigkeitseigenschaften angewendeten Messmethoden eingegangen. Kapitel 3 stellt die experimentellen Techniken vor, mittels derer das Leitfähigkeitsverhalten und sekundäre Eigenschaften der Kompositelektrolyte, wie Gasdurchlässigkeit, chemische oder thermische Stabilität, bestimmt worden sind. Die Untersuchungen, die an den

Kompositelektrolyten für den Niedertemperaturbereich erfolgt sind, werden in Kapitel 4 dargestellt. Sie umfassen die Charakterisierung der verwendeten Materialien, die Präparation entsprechender Membranen und die Bestimmung ihrer chemischen Stabilität. Der Schwerpunkt liegt auf Untersuchungen zur Leitfähigkeit. Weiterhin werden die Ergebnisse von Zellmessungen vorgestellt und ein möglicher Leitfähigkeitsmechanismus diskutiert. In Kapitel 5 werden die Untersuchungen beschrieben, die an den Kompositen für den Mitteltemperaturbereich durchgeführt worden sind. Zu Beginn wird dabei auf die Präparation und die Charakterisierung der Materialien eingegangen. Das Leitfähigkeitsverhalten wird in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gasphasenzusammensetzung untersucht. Darüberhinaus werden anhand von NMR-Untersuchungen Aussagen zur Protonenbeweglichkeit im Komposit gemacht und ein Leitfähigkeitsmodell vorgeschlagen. Im Anschluss wird auf den Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Materialeigenschaften eingegangen. Dies umfasst auch den Test des Materials in einer Brennstoffzelle. Abschließend erfolgt eine zusammenfassende Betrachtung.



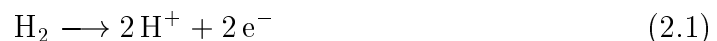
# Kapitel 2

## Grundlagen der Leitfähigkeit von Elektrolyten

Ausgehend von dem Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle und der Funktionalität ihres Elektrolyten wird in diesem Kapitel auf die physikalischen Grundlagen von Leitfähigkeit und auf grundlegende Leitfähigkeitsmodelle eingegangen. Weiterhin wird der theoretische Hintergrund der Messmethoden beschrieben, die in dieser Arbeit zur Untersuchung von Protonenleitfähigkeit angewendet worden sind.

### 2.1 Funktionsprinzip von Brennstoffzellen

In Brennstoffzellen wird die in einem Brennstoff gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Der Brennstoff und ein für die elektrochemische Umsetzung notwendiges Oxidans werden dabei kontinuierlich zugeführt. Das Funktionsprinzip von Brennstoffzellen ist bereits seit mehr als 150 Jahren bekannt und wurde von Sir William Grove [5] beschrieben. In Abbildung 2.1 ist es am Beispiel einer Zelle mit protonenleitendem Elektrolyten dargestellt. Die Brennstoffzelle weist zwei Elektroden, eine Anode und eine Kathode auf, zwischen denen ein Elektrolyt angeordnet ist. An der Anode wird der Brennstoff, in diesem Fall Wasserstoff, oxidiert:



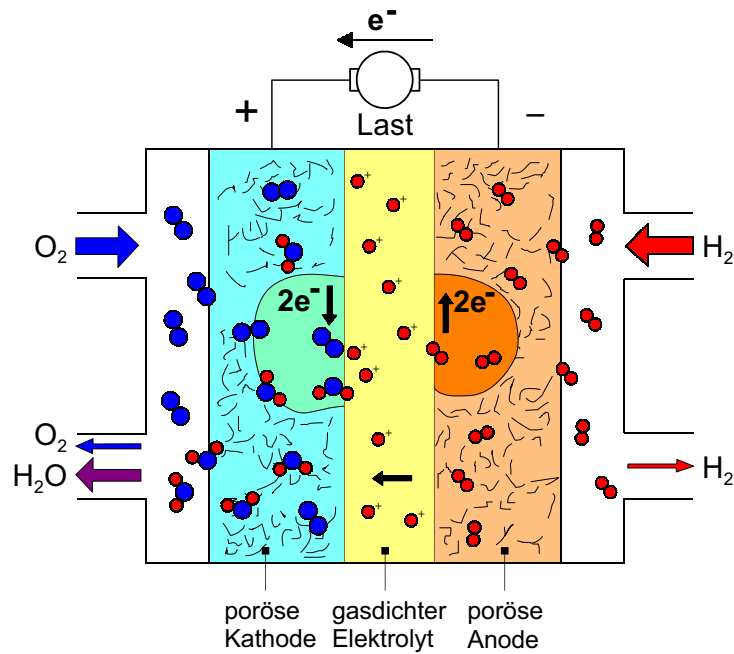
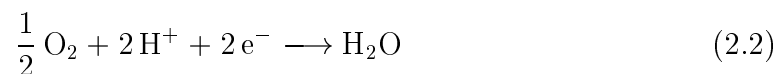


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle mit protonenleitendem Elektrolyten.

Die bei der Reaktion entstehenden Protonen diffundieren zur Luftseite durch den Elektrolyten, der auch die beiden Gasräume voneinander trennt. An der Kathode wird (Luft-)Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen reduziert, wobei in einer Rekombinationsreaktion Wasser entsteht:



In einem äußeren Stromkreis werden die Elektronen über eine externe Last (= Verbraucher) zur Kathode geleitet, so dass sich folgende Gesamtreaktion ergibt:



Die reversible Zellspannung dieser Reaktion ist durch die Nernst-Gleichung gegeben [6]:

$$\Delta U_0 = \Delta U^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{p(\text{O}_2)} p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} . \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\Delta U_0$  die Nernst-Spannung,  $\Delta U^0$  ihr Wert unter Standardbedingungen,  $T$  die Temperatur,  $F$  die Faraday-Konstante und  $p(i)$  der jeweilige Partialdruck. Unter Standardbedingungen ( $p=1.013$  bar und  $T=298.15$  K) ergibt sich für die Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff unter Bildung von flüssigem Wasser eine reversible Spannung von  $\Delta U^0 = 1.23$  V; im Fall von Wasserdampf  $\Delta U^0 = 1.18$  V.

Die Nernst-Spannung einer elektrochemischen Zelle ist temperaturabhängig. Dieser Zusammenhang folgt aus der Beziehung mit der Freien Reaktionsenthalpie:  $\Delta G = -nF\Delta U_0$ . Bei konstantem Druck und unter der Annahme, dass die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  unter diesen Bedingungen temperaturunabhängig ist, gilt:

$$\left(\frac{\partial \Delta U_0}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial(\Delta H - T\Delta S)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S_p}{nF}. \quad (2.5)$$

Dabei ist  $\Delta S$  die Entropie,  $n$  die Anzahl der bei der Reaktion ausgetauschten Elektronen und  $F$  die Faraday-Konstante. Für die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in einer Brennstoffzelle errechnet sich eine Temperaturabhängigkeit von  $-0.85$  mV/K bei Bildung von Wasser bzw. von  $-0.23$  mV/K im Fall von Wasserdampf. Diese verschiedenen Werte resultieren aus den unterschiedlichen Bildungsentropien von Wasser in flüssiger und gasförmiger Phase.

Die unter Stromfluss gemessene Zellspannung  $\Delta U$  einer Brennstoffzelle ist allerdings infolge ohmscher Verluste und kinetischer Überspannungen kleiner als die lastfreie Ruhespannung  $\Delta U_0$  [7]. Zu den ohmschen Spannungsverlusten tragen elektronische Kontaktwiderstände und im Wesentlichen der Widerstand des Elektrolyten bei. Die kinetischen Überspannungen werden dagegen durch die elektrochemischen Reaktionen verursacht, die an den Grenzflächen Anode/Elektrolyt und Kathode/Elektrolyt ablaufen. Die Strom-Spannungs-Charakteristik ergibt sich folgendermaßen:

$$\Delta U = \Delta U_{OCP} - IR_{\Omega} - \eta_A - \eta_K, \quad (2.6)$$

wobei  $\Delta U_{OCP}$  die Ruhespannung ist,  $I$  die Stromstärke,  $R_{\Omega}$  der ohmsche Widerstand der Zelle und des Messkreises,  $\eta_K$  die Überspannung an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt sowie  $\eta_A$  jene an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt.

Die Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle ist abhängig von den Eigenschaften des entsprechenden Elektrolyten [6, 8]. Es existieren Brennstoffzellen im Niedertemperaturbereich ( $< 200^\circ\text{C}$ ) und solche im Hochtemperaturbereich ( $> 600^\circ\text{C}$ ). Zu den erstgenannten gehören die Alkalische Brennstoffzelle (AFC), die Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC) und alle Brennstoffzellen mit Protonenaustauschmembran (PEMFC, DMFC); zu den letztgenannten zählen die Karbonatschmelze-Brennstoffzelle (MCFC) und die Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC). Eine Übersicht dieser unterschiedlichen Brennstoffzellentypen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Typ	AFC	PEMFC/DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Temperatur</b>	60-90 °C	50-80 °C	160-220 °C	620-660 °C	800-1000 °C
<b>Elektrolyt</b>	35-50 % KOH	H-Austausch- membran	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Ladungsträger</b>	OH <sup>-</sup>	H <sub>aq</sub> <sup>+</sup>	H <sub>aq</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Brennstoff</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
<b>Oxidans</b>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , Luft	O <sub>2</sub> , Luft	O <sub>2</sub> , Luft	O <sub>2</sub> , Luft
<b>Anwendung</b>	Fahrzeugantrieb, Raumfahrt		Stromversorgung, Kraft-Wärme-Kopplung		

Tabelle 2.1: Übersicht über die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen.

Bei Temperaturen  $> 600^\circ\text{C}$  existieren allerdings Probleme mit der Langzeitstabilität, der thermischen Zyklierbarkeit und der Gasdichtigkeit der Brennstoffzelle sowie Materialprobleme infolge von Korrosion [9]. Bei Temperaturen  $< 200^\circ\text{C}$  kommt es bei der Verwendung von Wasserstoff, der bei PEMFCs einen Kohlenmonoxidanteil  $> 50$  ppm bzw. bei PAFCs  $> 1\%$  aufweist, zu einer Vergiftung des Anodenkatalysators [10, 11]. Dies führt zu Leistungseinbußen im Betrieb der Brennstoffzelle. Für Reformat, das einen Kohlenmonoxid Anteil  $\gg 1\%$  besitzt, ist demzufolge eine Gasreinigung erforderlich.

Im Mitteltemperaturbereich ( $200-600^\circ\text{C}$ ) sind bisher kommerziell keine für den Einsatz in Brennstoffzellen geeigneten Elektrolyte erhältlich. Der Betrieb von Brennstoffzellen in diesem Temperaturbereich würde aber den Vorteil bieten, dass der Anodenkatalysator wesentlich toleranter bzw. ab  $300^\circ\text{C}$  sogar unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid ist [12]. Gleichzeitig wäre im Vergleich zum Niedertemperaturbereich die Elektrodenkinetik erhöht. Aus diesen Gründen



könnten in einer Mitteltemperatur-Brennstoffzelle reformierte Kohlenwasserstoffe sowie Methanol und höherwertige Alkohole direkt und ohne Leistungseinbuße umgesetzt werden. Weiterhin würden Materialprobleme, wie sie im Hochtemperaturbereich auftreten, nicht zum Tragen kommen.

Zusammenfassend ergeben sich aus der vorangegangenen Darstellung folgende Anforderungen an die Funktionalität eines Elektrolyten für Brennstoffzellen: Allem voran muss der Elektrolyt im entsprechenden Temperaturbereich durch eine hohe spezifische Ionenleitfähigkeit gekennzeichnet sein. Zu seinen sekundären Eigenschaften gehört einerseits eine möglichst geringe Gasdurchlässigkeit, um eine optimale Trennung der Gasräume (Anode/Kathode) zu gewährleisten. Andererseits muss der Elektrolyt unter den gewählten Betriebsbedingungen temperaturstabil und chemisch beständig sein, sowohl gegenüber oxidierenden als auch unter reduzierenden Bedingungen (0 bis ca.  $1 V_{\text{RHE}}$ ). Darüberhinaus muss er ein gutes Langzeitverhalten aufweisen. Weiterhin sollte sich das Material zu Elektrolytfilmen mit ausreichend hoher mechanischer Stabilität verarbeiten lassen.

## 2.2 Leitfähigkeit von Elektrolyten

Die elektrische Leitfähigkeit (als grundlegendste Eigenschaft) eines Elektrolyten beruht auf dem Vermögen, Ionen in einem angelegten elektrischen Feld zu transportieren [13]. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist dabei über das ohmsche Gesetz mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  und der Stromdichte  $\vec{j}$  verknüpft. Es gilt

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} . \quad (2.7)$$

Die Leitfähigkeit setzt sich wiederum aus der Summe aller ionischen Teil leitfähigkeiten  $\sigma_i$  zusammen [14]:

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i c_i z_i F \mu_i . \quad (2.8)$$

Dabei ist  $c_i$  die Konzentration der Ladungsträgerspezies  $i$ ,  $z_i$  ihre Ladungszahl,  $F$  die Faraday-Konstante und  $\mu_i$  ihre Beweglichkeit.

Letztere ist über die *Nernst-Einstein*-Beziehung mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_i$  verbunden [15, 16]:

$$\mu_i = \frac{z_i F D_i}{RT} . \quad (2.9)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_i$  stellt eine thermisch aktivierte Größe dar, dessen Temperaturabhängigkeit durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben wird [17]:

$$D_i = D_{0,i} \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right) . \quad (2.10)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.9 und 2.10 in Gleichung 2.8 folgt:

$$\sigma_i = \frac{c_i z_i^2 F^2 D_{0,i}}{RT} \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right) . \quad (2.11)$$

Ist nur eine Ladungsträgerspezies am Ionentransport beteiligt und erweist sich deren Konzentration als temperaturunabhängig, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) . \quad (2.12)$$

In einem Arrhenius-Diagramm, in dem  $\log(\sigma T)$  gegen  $1/T$  aufgetragen ist, lässt sich demzufolge aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie des Leitfähigkeitsprozesses berechnen, aus dem Ordinatenabschnitt der prä-exponentielle Faktor  $\sigma_0$ .

## 2.3 Leitfähigkeitsmodelle

Der Leitfähigkeit als makroskopischer Größe liegen Transportprozesse auf mikroskopischer Ebene zugrunde. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Kompositelektrolyten sind es vermutlich Protonen, die für den Ladungstransport verantwortlich sind. Da Protonen keine eigene Elektronenschale aufweisen, sind

sie an die Elektronendichte ihrer Umgebung gebunden [18]. Dies führt im Fall einer Wechselwirkung mit Sauerstoffatomen beispielsweise zur Ausbildung von O-H-Bindungen. Unter Einbeziehung der Dynamik der polaren Umgebung können die Protonen anhand von zwei Mechanismen weitergeleitet werden, die die jeweiligen Grenzfälle der Protonenleitung beschreiben. Es handelt sich dabei um den sogenannten *Vehikel*-Mechanismus [19] und den *Grotthuss*-Mechanismus [20].

### 2.3.1 Vehikel-Mechanismus

Im Fall des *Vehikel*-Mechanismus findet der Transport des Protons zusammen mit einem *Vehikel* wie  $\text{H}_2\text{O}$  statt. Daran gebunden, bewegt es sich als  $\text{H}_3\text{O}^+$  bei gleichzeitig stattfindender Gegendiffusion eines unprotonierten Moleküls. Ein Nettotransport von Protonen ist somit möglich, ohne dass sich ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationsgradient aufbaut. Die beobachtete Leitfähigkeit entspricht dabei der molekularen Diffusionsrate  $\Gamma_{\text{D}}$ . Beispiele, bei denen der Protonentransport im Wesentlichen nach diesem Mechanismus erfolgt, sind hydratisiertes Uranylphosphat [19],  $\text{H}_3\text{O}^+$ - $\beta$ -Aluminat [21] sowie konzentrierte wässrige Lösungen von Säuren [22].

### 2.3.2 Grotthuss-Mechanismus

Das zweite grundlegende Modell zur Beschreibung des Protonentransports ist der *Grotthuss*-Mechanismus, bei dem die Protonen zwischen Anionen (oder Molekülen) übertragen werden. Dieser Transfer kann durch einen Sprung oder ein Tunneln erfolgen und ist mit einer Reorganisation der Umgebung verbunden. Ein Beispiel dafür ist der Leitfähigkeitsmechanismus in Clathraten [23, 24], bei dem ein Protonentransfer durch einen Aktivierungs- und einen Tunnelprozess zwischen einem  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion und einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül stattfindet. Lokale Schwingungen benachbarter Wassermoleküle führen dabei zu einer Umorientierung in eine für den Protonentransfer günstige Ausgangsposition. Neben einer hohen Protonenbeweglichkeit setzt der auch als Strukturdiffusion bezeichnete Grotthuss-Mechanismus eine starke Ausbildung protonischer Defekte voraus, wie es beispielsweise in  $\text{CsHSO}_4$  [25] oder in flüssiger Phosphorsäure [26] der Fall ist. Die Geschwindigkeit, mit der die Protonendiffusion stattfindet, ist abhängig von der Rate des Protonentransfers  $\Gamma_{\text{trans}}$  und von jener der Reorientierung der Umgebung  $\Gamma_{\text{reo}}$ . In den meisten Systemen, in denen ein Protonentransfer

nach dem *Grotthuss*-Mechanismus erfolgt, ist die Reorientierungsrate des Protonenakzeptors bzw. -donors gewöhnlich wesentlich schneller als die Sprungrate. Diese ist somit geschwindigkeitsbestimmend. In der Hochtemperaturphase von  $\text{CsHSO}_4$  liegt beispielsweise die Sprungrate der Protonen bei  $\Gamma_{\text{trans}} \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$ , während sich die  $\text{HSO}_4^-$ -Tetraeder mit  $\Gamma_{\text{reo}} \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$  reorientieren [27]. In vielen Systemen, wie im Beispiel verdünnter Säuren und Basen, kommt es infolge eines Zusammenwirkens von *Grotthuss*- und *Vehikel*-Mechanismus zu einem konzertierten Protonentransport [22].

Die in Zusammenhang mit dem *Grotthuss*- und *Vehikel*-Mechanismus diskutierten Prozesse ( $\Gamma_{\text{D}}$ ,  $\Gamma_{\text{trans}}$ ,  $\Gamma_{\text{reo}}$ ) sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Darin werden die am Ladungstransport beteiligten Spezies durch weiße Kreise symbolisiert, Protonen als schwarze Punkte. Ein Überlappen der Kreise bedeutet, dass der Abstand von einer Donor- zu einer Akzeptorposition einen Wert aufweist, bei dem ein Protonentransfer stattfinden kann. Die Pfeile geben die Richtung des Transfers ( $\Gamma_{\text{trans}}$ ) und des sich anschließenden Reorientierungsschritts ( $\Gamma_{\text{reo}}$ )

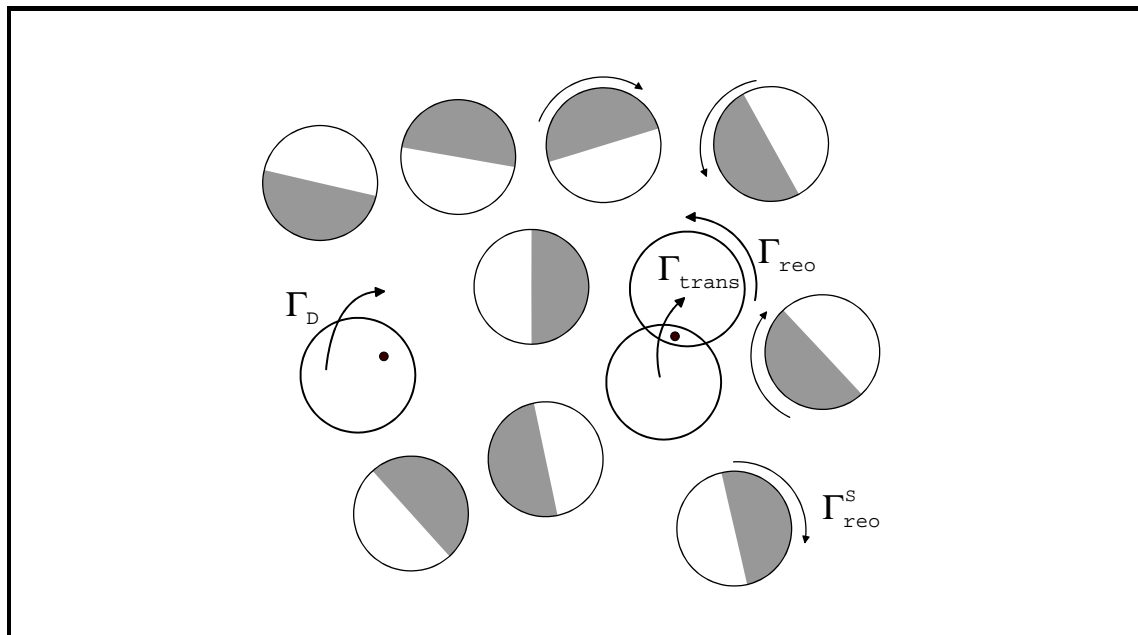


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der beim Protonentransport beteiligten Diffusionsprozesse (nach [27]).  $\Gamma_{\text{D}}$  steht für die molekulare Diffusionsrate,  $\Gamma_{\text{trans}}$  für die Protonentransferrate,  $\Gamma_{\text{reo}}$  bzw.  $\Gamma_{\text{reo}}^{\text{S}}$  für die Reorientierungsraten beim Protonentransport beteiligter (weißer Kreis) und unbeteiligter Spezies (weiß-grauer Kreis).

an. Im Fall molekularer Diffusion ( $\Gamma_D$ ) deutet der Pfeil an, dass das Proton zusammen mit dem Vehikel wandert. Am Diffusionsprozess nicht beteiligte Spezies werden durch weiß-graue Kreise dargestellt und sind der Vollständigkeit halber eingezeichnet. Sie können sich auf ihren (Gitter-)Plätzen reorientieren ( $\Gamma_{\text{reo}}^S$ ).

## 2.4 Methoden zur Bestimmung von Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Kompositelektrolyte sind Wechselstrom- (Impedanzspektroskopie) und Gleichstrom-Messmethoden (Strom-Spannungs-Messungen) kombiniert worden. Sie ermöglichen die experimentelle Bestimmung der für den Ladungstransport im Elektrolyten zuständigen Ladungsträger und des zugehörigen Volumenwiderstands  $R_V$ . Aus diesem kann die spezifische Leitfähigkeit des Materials wie folgt berechnet werden:

$$\sigma = \frac{1}{R_V} \cdot \frac{l}{A} . \quad (2.13)$$

Dabei ist  $l$  die Länge und  $A$  die Fläche der Probe; der Quotient  $l/A$  wird als Zellkonstante bezeichnet.

Darüberhinaus sind anhand von  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie Untersuchungen zur Protonenbeweglichkeit erfolgt. Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen der hier zur Bestimmung des Leitfähigkeitsverhaltens angewendeten Methoden vorgestellt.

### 2.4.1 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie (IS) ist eine Wechselstrom-Messmethode zur Untersuchung von elektrischen Eigenschaften und Transportphänomenen in elektrochemischen Systemen. Als Impedanz wird der komplexe Wechselstromwiderstand eines Systems bezeichnet, der sich als Strom-Antwortsignal auf eine sinusförmige Spannungs-Anregung bzw. als Spannungs-Antwort auf eine Strom-Anregung ergibt [28, 29]. Bei hinreichend kleiner Amplitude des Erregersignals ist auch das Antwortsignal sinusförmig. Wenn der lineare Strom-Spannungsbereich nicht

verlassen wird, kann eine Auswertung konventionell nach dem ohmschen Gesetz erfolgen [30]. Bei einer Sinuswellenanregung

$$U(\omega) = U_0 \sin(\omega t) = U_0 e^{i\omega t} \quad (2.14)$$

mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  ergibt sich als Sinuswellenantwortsignal

$$I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)} . \quad (2.15)$$

Dabei stehen  $U_0$ ,  $I_0$ ,  $\varphi$  und  $f$  für die Spannungsamplitude, die Stromamplitude, die Phasenverschiebung und die Frequenz. Die Impedanz eines Systems ist definiert als

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} . \quad (2.16)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.14 und 2.15 ergibt sich

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= \frac{U_0}{I_0} \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} = \frac{U_0}{I_0} \cdot \frac{e^{i\omega t}}{e^{i(\omega t + \varphi)}} = |Z| e^{-i\varphi} \\ &= |Z| \cos \varphi - i|Z| \sin \varphi = Z' - iZ'' . \end{aligned} \quad (2.17)$$

$Z'$  steht für den Realteil und  $Z''$  für den Imaginärteil der Impedanz. Eine Auftragung der Komponenten einer Impedanzmessung (Realteil, Imaginärteil und Frequenz) erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit häufig in Form zweidimensionaler Diagramme. Eine doppeltlogarithmische Auftragung des Betrags der Impedanz  $Z$  und der Phasenverschiebung  $\varphi$  über der Frequenz  $f$  wird als Bode-Diagramm bezeichnet. Eine weitere Darstellung ist der Nyquist-Plot, in dem der negative Imaginärteil der Impedanz über seinem Realteil abgebildet ist.

Die Interpretation eines Impedanzspektrums kann anhand von elektronischen Ersatzschaltbildern erfolgen, die ein elektrisches Äquivalent des physikalisch chemischen Systems darstellen. Das Ersatzschaltbild besteht aus einer Kombination von Impedanzelementen (u.a. ohmsche Widerstände, Kondensatoren, Constant-Phase-Elementen (CPE) und Induktivitäten), wobei sich die Impedanz des Systems aus der Summe der Einzelimpedanzen unter Berücksichtigung der Kirchhoffschen Gesetze ergibt. Ohmsche Widerstände stehen dabei für den Ladungstransport, während Kapazitäten Relaxations- und Polarisationsprozesse, wie das Akkumulieren von Ladung an Grenzflächen, beschreiben. Für einen ohmschen Widerstand ( $\varphi = 0^\circ$ ) ist die Impedanz

$$Z(\omega) = Z'(\omega) = R, \quad (2.18)$$

für eine Kapazität ( $\varphi = 90^\circ$ )

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C}. \quad (2.19)$$

Abweichungen vom idealen Kondensatorverhalten (z.B. aufgrund nicht idealer Oberflächen) sind bei fast allen Systemen zu beobachten und können mittels CP-Elementen berücksichtigt und simuliert werden. Sie sind wie folgt definiert:

$$Z(\omega) = Z_0(i\omega)^{-n} = Z_0\omega^{-n} \left[ \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + i \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad -1 \leq n \leq 1 \quad (2.20)$$

Für  $n = 0$  entspricht die Impedanz einem Gleichstromwiderstand, für  $n = 1$  einer Kapazität und für  $n = -1$  einer Induktivität.

In Abbildung 2.3 ist ein einfaches Modell dargestellt, mit dem das elektrische Verhalten eines durch zwei identische Elektroden kontaktierten Elektrolyten beschrieben werden kann [30, 31]. Es besteht aus zwei in Serie geschalteten ( $RQ$ )-Gliedern. Diese beschreiben die Impedanz des Elektrolyten (Volumenimpedanz) und jene der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Der Volumenwiderstand

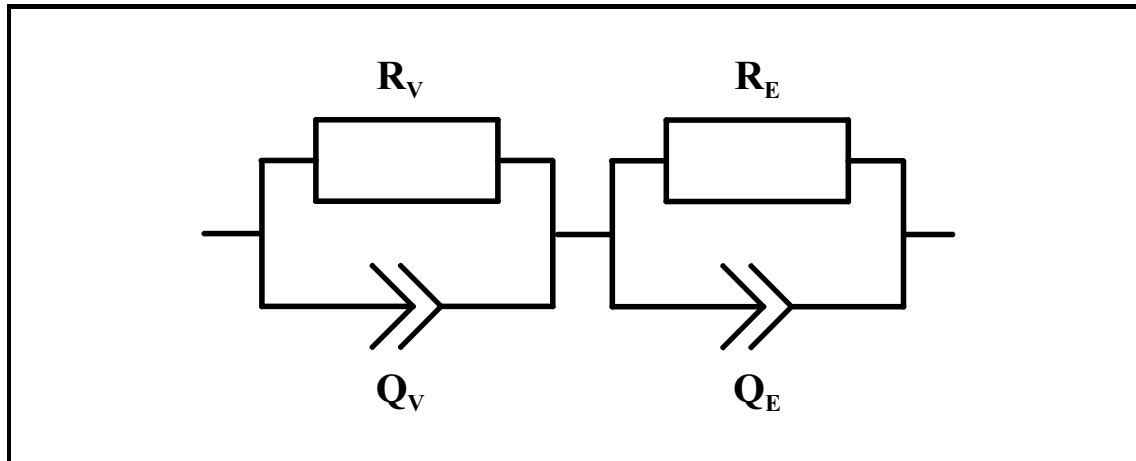


Abbildung 2.3: Ersatzschaltbild zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens eines durch zwei identische Elektroden kontaktierten Elektrolyten.

des Elektrolyten ist dabei durch den ohmschen Widerstand  $R_V$  gegeben. Die geometrische Kapazität, die vom Volumen des Dielektrikums abhängt, wird durch die Kapazität  $Q_V$  berücksichtigt.  $R_E$  wird als Durchtrittswiderstand und  $Q_E$  als Doppelschichtkapazität der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt interpretiert.

Die Impedanz eines  $(RQ)$ -Gliedes ergibt sich dabei folgendermaßen:

$$Z(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} = \frac{R - i\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \quad (2.21)$$

$$\text{mit } Z' = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} \quad \text{und} \quad Z'' = \frac{-\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2}. \quad (2.22)$$

Wenn sich die Zeitkonstanten ( $\tau = RC$ ) des Volumen- und des Grenzflächenprozesses ausreichend unterscheiden, können die Beiträge, die zur Gesamtimpedanz des elektrochemischen Systems führen, voneinander separiert werden. In diesem Fall ist es möglich, den Elektrolytwiderstand ( $R_V$ ) ohne die Beiträge für den Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ( $R_E$ ) zu ermitteln. Demzufolge ist die Impedanzspektroskopie ein besonders geeignetes Verfahren zur Bestimmung ionischer Leitfähigkeiten.



### 2.4.2 Strom-Spannungs-Messungen

Die für den Ionentransport im Material und für die daraus resultierende elektrische Leitfähigkeit zuständigen Ladungsträger können anhand von Gleichstrom-Messungen bestimmt werden [32, 33]. Wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt, findet in einem Protonenleiter (a) nur dann ein Ladungstransport statt, wenn die durch das Material bewegten Ladungsträger auch aus der Gasphase ersetzt werden können. Dies ist in Anwesenheit von Wasserstoff der Fall (Protonenpumpe). Gleiche Überlegungen gelten für einen Sauerstoffionenleiter (b) in Bezug auf Sauerstoff (Sauerstoffionenpumpe). Im Fall eines Elektrolyten, der zusätzlich eine elektronische Leitfähigkeit aufweist, ist ein Stromfluss auch unabhängig von der Gasphase möglich. Folglich ist es möglich, anhand von unter Variation der Gasphase durchgeführten Strom-Spannungs-Messungen zu bestimmen, ob und welche Ladungsträger zum Ladungstransport beitragen.

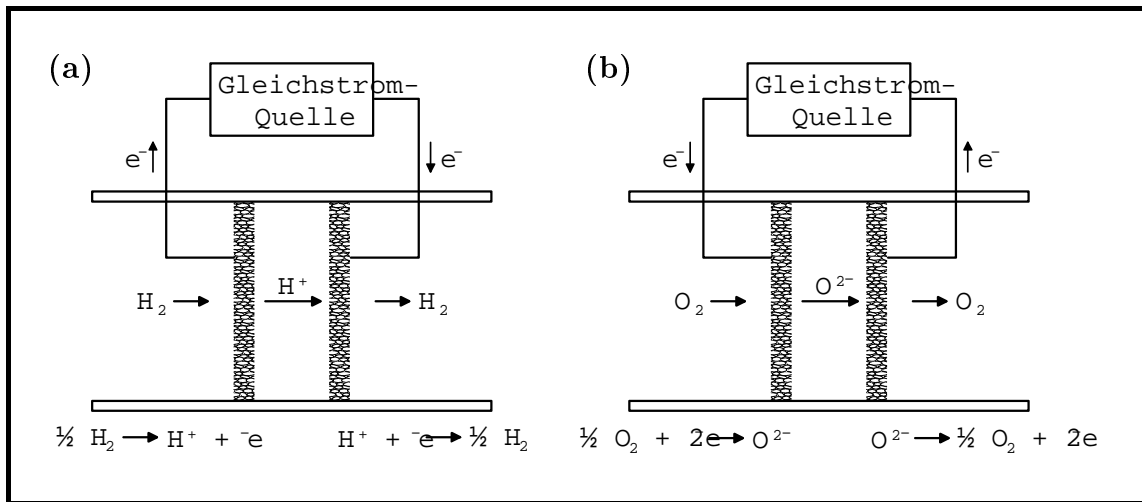


Abbildung 2.4: Anordnung zur Untersuchung des elektrochemischen Ladungstransports: Protonen- (a) und Sauerstoffionenpumpe (b).

Weiterhin besteht die Möglichkeit, aus Strom-Spannungs-Kurven auch den Volumenwiderstand des Elektrolyten ( $R_V$ ) zu bestimmen [34]. Dazu wird an einer elektrochemischen Zelle die Stromdichte in Abhängigkeit von der Zellspannung unter stationären Bedingungen gemessen. Als Beispiel ist in Abbildung 2.5 der typische Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie für eine  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ -Brennstoffzelle dargestellt (vgl. Gleichung 2.6).

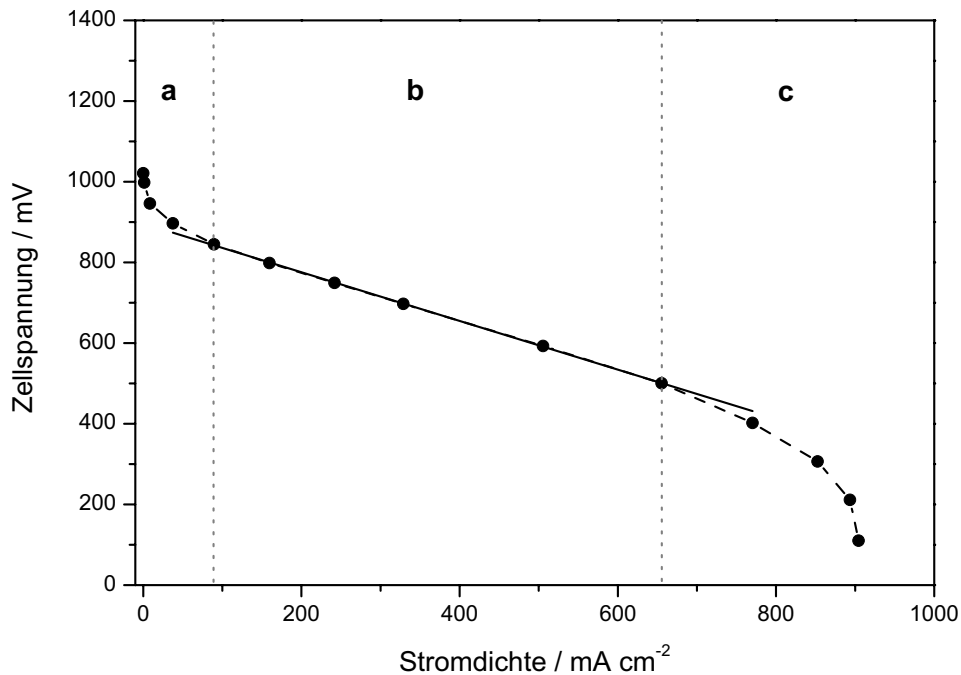


Abbildung 2.5: Typischer Kurvenverlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie für eine  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle.

Es ist zu erkennen, dass der Kurvenverlauf in drei Bereiche (a, b und c) eingeteilt werden kann [6]. Während bei kleinen Überspannungen (a) die Strom-Spannungs-Charakteristik der Brennstoffzelle durch den Ladungsdurchtritt an den Elektroden geprägt ist, wird sie bei großen Überspannungen (c) durch die Begrenzung des Stofftransports bestimmt. Der mittlere Bereich der Kennlinie (b) ist nahezu linear und wird durch den Spannungsabfall von Elektrolyt und Messkreis aber auch durch Diffusionsprozesse dominiert. Der Betrag der Steigung der Geraden in diesem Bereich entspricht dem ohmschen Gesetz zufolge einem Widerstand. Unter der Voraussetzung, dass die Beiträge des Ladungsdurchtritts und der Begrenzung des Stofftransports sowie des Messkreises im Vergleich zu jenem des Elektrolyten zu vernachlässigen sind, kann der auf diese Weise ermittelte Wert mit dem Elektrolytwiderstand ( $R_V$ ) gleichgesetzt werden. Bei gegebener Probengeometrie berechnet sich die zugehörige spezifische Leitfähigkeit gemäß Gleichung 2.13.

### 2.4.3 NMR-Spektroskopie

Zur Untersuchung dynamischer Prozesse auf molekularer Ebene ist die NMR-Spektroskopie eine wichtige Methode [35, 36, 37, 38]. Anhand von  $^1\text{H}$ -Resonanzen ist es beispielsweise möglich, Protonendiffusion in Festelektrolyten zu beobachten [39]. Die Ergebnisse solcher Messungen können dann zur Interpretation des Leitfähigkeitsverhaltens dieser Materialien herangezogen werden. Darüberhinaus wird die NMR-Spektroskopie zur Strukturbestimmung in Festkörpern eingesetzt. Im Folgenden wird auf die theoretischen Grundlagen dieser Untersuchungsmethode eingegangen.

Protonen und Neutronen besitzen einen Spin  $I$ , der am Ort des Teilchens ein magnetisches Dipolmoment  $\mu$  erzeugt:

$$\mu = \gamma \hbar I . \quad (2.23)$$

Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis und  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum. Die Addition der Protonen- und Neutronenspins ergibt den Gesamtspin des Atomkerns. In einem Magnetfeld  $B$  wirkt auf das magnetische Moment ein Drehmoment  $T$ :

$$T = \mu \times B . \quad (2.24)$$

Weiterhin besitzt das Magnetfeld  $B$  eine potentielle Energie  $E_{pot}$ :

$$E_{pot} = -\mu \cdot B . \quad (2.25)$$

Aufgrund der Quantisierung kann das magnetische Moment aber nicht jede Ausrichtung gegenüber dem Magnetfeld einnehmen, sondern ist in seiner  $z$ -Komponente auf diskrete Werte eingeschränkt, die sich aus der magnetischen Spinquantenzahl  $m$  ergeben. Demzufolge kann auch die potentielle Energie nur bestimmte Werte annehmen:

$$E_m = -\mu_m B = -\mu_z B_0 = -m B_0 \quad \text{mit} \quad m = -I, \dots, I . \quad (2.26)$$

Das magnetische Moment  $\mu$  ist allerdings in der  $x$ - und  $y$ -Richtung nicht eingeschränkt. Das Drehmoment in Richtung von  $B_0$  und die Beschränkung auf diskrete Energieniveaus lassen  $\mu$  mit der Larmorfrequenz  $\nu_L$  um  $B_0$  präzedieren. Der Übergang zwischen den Energieniveaus erfolgt nur dann, wenn die Energie

$$E = \pm \gamma \hbar B_0 = h \nu \quad (2.27)$$

aufgenommen bzw. abgegeben werden kann. Durch das Einstrahlen elektromagnetischer Strahlung der Frequenz  $\nu$  können solche Übergänge induziert werden. In einer makroskopischen Probe mit dem Volumen  $V$  werden allerdings nicht die einzelnen magnetischen Momente bestimmt, sondern die Magnetisierung  $M$ :

$$M = 1/V \cdot \sum_i \mu_i . \quad (2.28)$$

Im thermischen Gleichgewicht werden die Energieniveaus nach der Boltzmann-Verteilung besetzt, wobei sich für jedes Energieniveau eine Besetzungszahl  $P_m$  ergibt:

$$P_m = N/Z \cdot \exp \frac{\gamma \hbar m B_0}{k_B T} . \quad (2.29)$$

$N$  bezeichnet hierbei die Teilchenzahl,  $Z$  die Zustandssumme und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Die Gesamtmagnetisierung lässt sich berechnen, indem für alle Energieniveaus über das Produkt der Besetzungszahl mit dem magnetischen Moment summiert wird. Durch Reihenentwicklung des Exponentialausdrucks ergibt sich das Curie-Gesetz, das die Magnetisierung im stationären Zustand beschreibt:

$$M_z = (N \gamma \hbar)^2 I(I+1) B_0 / (k_B T) . \quad (2.30)$$

Demnach wächst die Magnetisierung proportional mit der Stärke des angelegten Magnetfelds und überproportional mit der Spinquantenzahl  $I$ . Durch das Einstrahlen von Radiofrequenzen, die der Resonanzbedingung aus Gleichung 2.27 genügen und deren  $B$ -Vektor ( $B_1$ ) in der  $xy$ -Ebene liegt, lässt sich die Magnetisierung in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung auslenken, wobei sich  $B_0$  und  $B_1$  zu einem effektiven Feld  $B_{eff}$  addieren. Nach Beenden der Hochfrequenzeinstrahlung kehrt die Magnetisierung in ihren ursprünglichen Zustand zurück (Relaxation).

Der zeitliche Verlauf dieser Bewegung lässt sich durch die Blochschen Gleichungen beschreiben, deren Lösungen wie folgt aussehen:

$$M_x(t) = M_x(0) \cos(\omega t) \cdot \exp(-t/T_2) \quad (2.31)$$

$$M_y(t) = M_y(0) \sin(\omega t) \cdot \exp(-t/T_2) \quad (2.32)$$

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0) \cdot \exp(-t/T_1) \quad (2.33)$$

Die Relaxationskonstante  $T_1$  beschreibt den zeitlichen Verlauf der longitudinalen Relaxation, auch Spin-Gitter-Relaxation genannt, die der Änderung der Besetzungszahlen des Spinsystems entspricht. Die Relaxationskonstante  $T_2$  beschreibt dagegen den zeitlichen Verlauf der transversalen Relaxation, auch Spin-Spin-Relaxation genannt, die auf eine durch Feldinhomogenitäten der Probe bedingte Defokussierung der Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene zurückzuführen ist.

Neben der bislang betrachteten Abhängigkeit der Übergangsenergie vom angelegten Magnetfeld und von den Eigenschaften der Atomkerne (Zeeman-Term) tragen noch weitere Wechselwirkungen zur Gesamtenergie des Übergangs bei. Diese werden durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben:

$$H = H_{Zeeman} + H_{CS} + H_{dipolar} + H_{quadrupolar} + H_{JJ} . \quad (2.34)$$

Dabei ist  $H_{Zeeman}$  die Zeeman-Wechselwirkung,  $H_{CS}$  die chemische Verschiebung,  $H_{dipolar}$  die Dipol-Dipol-Wechselwirkung,  $H_{quadrupolar}$  die Quadrupolwechselwirkung und  $H_{JJ}$  die Spin-Spin-Kopplung. Im Folgenden werden diese einzelnen Beiträge kurz erläutert.

Der Term  $H_{CS}$  (*Chemical Shift*) beschreibt die Verschiebung des NMR-Signals aufgrund der Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem angelegten Magnetfeld. Das effektive, am Kernort wirkende Magnetfeld wird mit Hilfe der Abschirmkonstante  $\sigma$ , die sich aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Teil zusammensetzt, beschrieben [40]:

$$h\nu = \gamma \hbar B_{eff} = \gamma \hbar (B_0 - B_{elektron}) = \gamma \hbar (B_0 - \sigma B_0) = \gamma \hbar B_0 (1 - \sigma) . \quad (2.35)$$

Dabei bewirkt eine größere Abschirmung eine Resonanz bei höherem Feld. Eine verminderte Abschirmung dagegen, wie sie aus der Deformation der

Elektronenwolke durch elektrische Felder (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) resultiert, führt zu einer Tieffeld-Verschiebung [38].

Ist die Elektronendichteverteilung nicht symmetrisch, hängt die chemische Verschiebung von der relativen Orientierung des Moleküls zu  $B_0$  ab und wird durch einen richtungsabhängigen Tensor  $\sigma$  ( $\text{Sp}\{\sigma\} = 3\sigma_{iso}$ ) beschrieben. Dieser weist nur auf der Diagonalen von Null verschiedene Elemente auf, wobei die Elemente im Hauptachsensystem angegeben sind [41]. Der Anisotropieparameter ist  $\delta_{anisotrop} = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$ . Der entsprechende Asymmetrieparameter  $\eta$  liegt im Bereich  $0 < \eta < 1$  und ist definiert als:

$$\eta = (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) / (\sigma_{zz} - \sigma_{iso}) . \quad (2.36)$$

Im Experiment wird die chemische Verschiebung  $\delta$  der Atomkerne als Differenz der Resonanzfrequenz des Kerns  $\nu$  und der Resonanzfrequenz  $\nu_{ref}$  eines Standards, relativ zum Standard in ppm angegeben:

$$\delta = (\nu - \nu_{ref}) \cdot 10^6 / \nu_{ref} . \quad (2.37)$$

Der Term  $H_{dipolar}$  beschreibt die Wechselwirkung des magnetischen Moments des betrachteten Atomkerns mit jenem eines benachbarten Atomkerns. Aus dem quantenmechanischen Ansatz [37] ergibt sich für ein homonukleares Zweispinsystem aufgrund dipolarer Wechselwirkung im Festkörper (bei  $m = \pm \frac{1}{2}$  als Zustand des Nachbarspins) folgende Resonanzverschiebung:

$$\Delta\omega = \pm \frac{3\gamma^2\hbar}{2r^3} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} , \quad (2.38)$$

wobei  $r$  der Kern-Kern-Abstand ist und  $\theta$  der Winkel zwischen  $r$  und  $e_z$ , dem Einheitsvektor des rotierenden Systems in  $z$ -Richtung. Der geometrische Faktor  $(3\cos^2\theta - 1)$  beschreibt die Abhängigkeit der Stärke der dipolaren Kopplung von der räumlichen Anordnung der beiden Atomkerne im Verhältnis zum angelegten Magnetfeld. Da sich in Flüssigkeiten die Position der Atomkerne zueinander ständig ändert, mittelt sich der geometrische Faktor aus und die dipolare Kopplung verschwindet. In Festkörpern hingegen spielt die dipolare Kopplung eine Rolle. Bei Einkristallen kann man mittels NMR-Messungen

direkt Strukturinformationen gewinnen. Bei Pulvern und ungeordneten Proben führt allerdings die dipolare Kopplung zu einer Linienverbreiterung, die so stark sein kann, dass sich das Signal nicht vom Grundrauschen abhebt.

Die dipolare Kopplung kann allerdings durch Ausnutzen des geometrischen Faktors reduziert werden. Bei einem Winkel  $\theta_m = 54.74^\circ$  (magischer Winkel), d.h. wenn alle Verbindungsvektoren zwischen den Atomkernen in einem Winkel von  $54.74^\circ$  zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet sind, verschwindet der geometrische Faktor und die dipolare Kopplung tritt nicht auf. Dies lässt sich auf zwei Wegen erreichen: Entweder lässt man die gesamte Probe im magischen Winkel rotieren (*Magic Angle Spinning*, MAS) oder man lässt die Magnetisierung durch eine Abfolge von  $x$ - und  $y$ -Pulsen um den magischen Winkel rotieren (*Multi Pulse Dipolar Decoupling*, MPDD). In beiden Fällen führt diese schnelle Rotation zu einer zeitlichen Mittelung der Richtungsvektoren in Richtung des magischen Winkels. Ist dabei die Rotationsfrequenz sehr viel größer als die dipolare Kopplung, erhält man ein Spektrum ohne Linienverbreiterung. Wenn dies nicht der Fall ist, weist das Spektrum Rotationsseitenbänder auf, d.h. weitere Signale erscheinen im ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz von der eigentlichen Resonanz. Die Seitenbänder entstehen durch die Modulation der Resonanzfrequenz mit der Rotationsfrequenz; die Intensitätsverteilung ergibt sich aus der Anisotropie der chemischen Verschiebung.

$H_{quadrupolar}$  beschreibt die Energieaufspaltung, die sich aus der Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten (EFG) mit dem elektrischen Quadrupolmoment des Kernes ergibt [37].

$$H_{quadrupolar} = \frac{eQ}{4hI(2I-1)} V_{zz} (3I_z^2 - I^2). \quad (2.39)$$

Dabei ist  $\partial^2 V_{zz} / \partial z^2$  der elektrische Feldgradient und  $eQ$  das elektrische Quadrupolmoment. Die Mehrzahl der Atomkerne im Periodensystem besitzt einen Spin  $> \frac{1}{2}$  und weist folglich ein Quadrupolmoment auf. Auch quadrupolare Effekte äußern sich in einer Linienverbreiterung, die in der Größenordnung der Resonanzfrequenz liegen kann. Diese kann durch MAS nur teilweise reduziert werden, da lediglich Quadrupoleffekte 1. Ordnung von dem Term  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  abhängig sind. Um Verbreiterungen, die durch Effekte 2. Ordnung ausgelöst werden, zu verringern, muss die Probe gleichzeitig um eine zweite Achse rotiert werden (*Double Rotation*, DOR).

Der Term  $H_{JJ}$  bezieht sich auf die indirekte Kopplung zwischen den Kernspins zweier Atome in einem Molekül, die auf der Vermittlung durch die Bindungselektronen beruht. Dieser Beitrag kann allerdings aufgrund seiner geringen Größe, die wenige Hertz beträgt, nur dann nachgewiesen werden, wenn weder  $H_{dipolar}$  noch  $H_{quadrupolar}$  wirksam sind. Folglich ist der Term  $H_{JJ}$  nur in Flüssigkeiten und nicht in Festkörpern von Bedeutung.



# **Kapitel 3**

## **Experimentelle Techniken zur Charakterisierung der Kompositelektrolyte**

Im Folgenden werden die experimentellen Techniken vorgestellt, mittels derer die Funktionalität der in dieser Arbeit untersuchten Materialien bestimmt worden ist. Die Kompositelektrolyte sind im Hinblick auf ihre strukturellen und chemischen Eigenschaften sowie ihr Leitfähigkeitsverhalten charakterisiert worden. Ferner sind anhand von Zellmessungen Untersuchungen zur Art der für den Ionentransport verantwortlichen Ladungsträger erfolgt und die Eignung der Kompositelektrolyte als Membranen in Brennstoffzellen ist untersucht worden.

### **3.1 Strukturelle und chemische Charakterisierung**

Die strukturelle und chemische Charakterisierung der Materialien ist hinsichtlich ihrer Kristall- und Molekülstruktur, ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Mikrostruktur sowie in Bezug auf ihre Permeabilität und ihre thermische Stabilität erfolgt.

#### **3.1.1 Kristallstruktur**

Zur Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung und zur Untersuchung der Phasenreinheit sind Proben des Komposits für den Mitteltemperaturbereich

im Kristalllabor des Physik-Departments der Technischen Universität München röntgenographisch analysiert worden. Pulver sind dabei auf einem Glasträger mit doppelseitiger Klebefolie als Dünnschichtpräparat aufgebracht worden. Die Untersuchungen sind an einem Röntgendiffraktometer (Fa. Seifert GmbH, Typ ID 3000) durchgeführt worden, das mit einer Cu-K $\alpha$  Strahlungsquelle ( $\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$  und  $\lambda_2 = 1.54443 \text{ \AA}$ ), einem Germanium-Monochromator und einem Szintillationszähler ausgestattet ist. Entsprechende Messungen sind bei Raumtemperatur mit einer Anodenspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 30 mA erfolgt. Die Zuordnung und Auswertung der Pulverbeugungsmuster ist mit Hilfe von Standards des JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) und mit dem Auswertungsprogramm Rayflex (Fa. Seifert, Ver. 2.21) erfolgt.

### 3.1.2 Molekülstruktur

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung sind an den keramischen Pulverproben MAS-NMR-Untersuchungen von Dipl.-Phys. D. Prochnow und Prof. Dr. D. Freude (Universität Leipzig, Fakultät für Physik) durchgeführt worden. Entsprechende Experimente sind an NMR-Spektrometern der Fa. Bruker GmbH (Typ MSL 500 und MSL 300) erfolgt.  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren sind mit einer Larmorfrequenz von  $\nu_L = 500.130 \text{ MHz}$  bzw. von  $\nu_L = 121.475 \text{ MHz}$  aufgenommen worden,  $^{31}\text{P}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ -Spektren mit  $\nu_L = 202.458 \text{ MHz}$  und  $\nu_L = 99.353 \text{ MHz}$ . Sämtliche Untersuchungen sind unter MAS-Bedingungen mit Rotationsfrequenzen von bis zu 12 kHz erfolgt. Messungen bei Raumtemperatur sind am MSL 500 mit einem Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Fa. Bruker GmbH,  $\varnothing 4 \text{ mm}$ ) durchgeführt worden, temperaturabhängige Messungen am MSL 300 mit einem MAS-Laserprobenkopf (Fa. Bruker GmbH). Der Wert der gemessenen isotropen chemischen Verschiebung bezieht sich im Fall von  $^1\text{H}$  auf Tetramethylsilan (TMS), bei  $^{31}\text{P}$  auf 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Eine Auswertung der NMR-Spektren ist mittels der Software WinNMR1D, WinNMR2D, XWinNMR und WinFIT (Fa. Bruker GmbH) erfolgt.

Bei Untersuchungen zur Protonenbeweglichkeit ist zur Temperierung der Proben ein  $\text{CO}_2$ -Laser (50 W) verwendet worden, dessen Energie vom Probenkopf absorbiert wird. Dabei hängt die Temperatur des Probencontainers von der Pulsdauer des Lasers ab. Eine entsprechende Kalibrierung ist mittels einer sich im Probenkopf befindlichen Bleinitratprobe erfolgt, deren temperaturabhängige chemische Verschiebung bekannt ist [42].

### 3.1.3 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der polyphosphathaltigen Proben ist vom mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Technischen Universität München untersucht worden [43]. Die quantitative Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff ist thermokonduktometrisch mit einem Elementaranalysator (Fa. Elementar Analysensysteme GmbH, Typ Vario EL) erfolgt. Dazu sind die Proben unter Sauerstoffatmosphäre verbrannt und die gasförmigen Reaktionsprodukte über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert worden. Phosphor und Silicium sind photometrisch mit einem UV-VIS Spektralphotometer (Fa. Shimadzu Europe GmbH, Typ UV-160) bestimmt worden. Dazu sind die Proben nasschemisch aufgeschlossen worden, wobei Phosphor zu Orthophosphat umgesetzt und Silicium als Kieselsäure gefällt worden ist. Das Orthophosphat ist mit Molybdatlösung komplexiert und nach Reduktion als Phosphormolybdänblau photometrisch bestimmt worden. Silicium ist dagegen mit Natriumperoxid basisch aufgeschlossen, mit Molybdatreagenz umgesetzt und zu Silicomolybdänblau reduziert worden. Phosphor ist vorher mit Weinsäure maskiert worden. Eine Analyse des Sauerstoffanteils ist nicht möglich gewesen.

### 3.1.4 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Kompositelektrolyte ist anhand von Hg-Porosimetrie (Fa. Porous Materials Inc., Typ PMI OK-A-4), Lichtmikroskopie (Fa. Leitz GmbH, Stereomikroskop Metalux Typ 110600, 50-1000fach) und Rasterelektronenmikroskopie (Fa. Hitachi, Typ S-4000) untersucht worden. Entsprechende Untersuchungen sind am Institut für Technische Chemie und im Kristalllabor des Physik-Departments der Technischen Universität München durchgeführt worden.

### 3.1.5 Permeabilität

Permeationsmessungen sind an der für die elektrochemischen Untersuchungen verwendeten Zelle durchgeführt worden, die in Abbildung 3.7 dargestellt und in Zusammenhang mit dem Messaufbau für die im Mitteltemperaturbereich durchgeführten Zellmessungen in Abschnitt 3.3.2 beschrieben ist. Um die Permeabilität der polyphosphathaltigen Kompositmembranen zu bestimmen, ist

bei gleichem Druck auf der Anodenseite Wasserstoff bzw. Sauerstoff und auf der Kathodenseite Argon als Trägergas zugeführt worden. Am Auslass der Kathode ist das durch die Membran permeierte Gas mit einem Gaschromatographen (Fa. Hewlett-Packard GmbH, Typ 6890 mit ChemStation-3398A Software) detektiert worden. Die Trennung der Gase ist in einer Molsiebsäule vom Typ 5A (Fa. Hewlett-Packard GmbH) erfolgt.

### 3.1.6 Thermische Stabilität

Die thermischen Materialeigenschaften der keramischen Materialien sind mit Hilfe von Thermogravimetrie (TG), Differentialthermogravimetrie (DTG) und Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmt worden. Die Proben sind dazu in einer Anlage zur simultanen Thermoanalyse (Fa. Netzsch GmbH, STA 449C) mit einer Heizrate von 5 °C/min bis 650 °C im Argonstrom (20 sml/min) aufgeheizt worden. Aufgenommen worden sind sowohl die Massenänderung als auch die Änderung der Wärmekapazität als Funktion der Temperatur. Als Referenzsubstanz ist bei den DTA-Messungen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet worden.

Simultan zur thermischen Analyse der Substanzen ist das austretende Gas mit einem Quadropolmassenspektrometer (Fa. Balzers, Typ Thermostar<sup>TM</sup> 200) analysiert worden. Dabei sind die Zeit- und Temperaturdaten des thermoanalytischen Experiments direkt von der QMS-Software (Fa. Balzers, Quadstar<sup>TM</sup> 421, Ver. 3.03) verarbeitet worden. Untersuchungen zur thermischen Zyklierbarkeit sind mit einer Thermowaage (Fa. Perkin-Elmer Inc., Typ TGA7) durchgeführt worden. Hierbei hat die Heizrate 10 °C/min betragen. Die Untersuchungen sind am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München und am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchgeführt worden.

## 3.2 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitseigenschaften der im Niedertemperatur- und im Mitteltemperaturbereich untersuchten Kompositelektrolyte sind an unterschiedlichen Impedanzmessplätzen bestimmt worden. Der Messaufbau für den Niedertemperaturbereich erlaubt Untersuchungen bis 150 °C, jener für den Mitteltemperaturbereich ermöglicht Messungen bis 450 °C in definierter Gasumgebung.

### 3.2.1 Messaufbau für den Niedertemperaturbereich

Zur Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens der Komposite für den Niedertemperaturbereich sind sowohl Messungen an den elektrolytgetränkten Fleecen als auch getrennt an den jeweiligen Elektrolyten durchgeführt worden. Zu diesem Zweck sind zwei unterschiedliche Messzellen verwendet worden.

Die Zelle zur Untersuchung der elektrolytgetränkten Fleece (Abb. 3.1) besteht aus zwei zwischen Kel-F<sup>®</sup>-Scheiben ( $\varnothing$  30 mm, d 10 mm) zentrierten Goldelektroden ( $\varnothing$  15 mm, d 1 mm), die mit punktgeschweißten Golddrähten ( $\varnothing$  0.5 mm) kontaktiert sind. Die Kompositmembranen ( $\varnothing$  18 mm) sind von den Goldelektroden kontaktiert und mit vier Schrauben bei konstantem Drehmoment (10 Ncm) zusammengepresst worden. Zur Bestimmung der Zellkonstanten ist die Dicke der Membranen mit einer Mikrometerschraube gemessen worden.

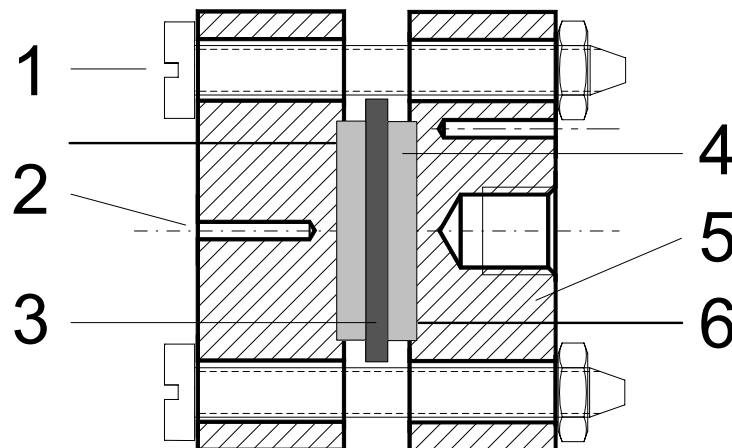


Abbildung 3.1: Schematische Zeichnung der Zelle zur Untersuchung von Membranen: (1) PA-Schraube, (2) Thermoelement, (3) Membran, (4) Goldelektrode, (5) Kel-F<sup>®</sup>-Scheibe, (6) Golddraht.

Die Leitfähigkeit der jeweiligen Elektrolyte selbst ist in der in Abbildung 3.2 dargestellten Zelle gemessen worden. Sie besteht aus einer in eine Kel-F<sup>®</sup>-Scheibe ( $\varnothing$  30 mm, d 20 mm) eingelassenen Kammer, die den Elektrolyten enthält. An den Öffnungen der Kammer befinden sich zwei Goldelektroden, die von Viton<sup>®</sup>-O-Ringen gedichtet werden. Die Zelle wird von zwei Kel-F<sup>®</sup>-Scheiben ( $\varnothing$  30 mm, d 8 mm) mit jeweils vier Schrauben zusammengehalten.

Die Zellkonstante ist mittels einer Kaliumchlorid- (KCl) Referenzlösung (Merck, Deutschland) bestimmt worden, deren Leitfähigkeit bekannt ist.

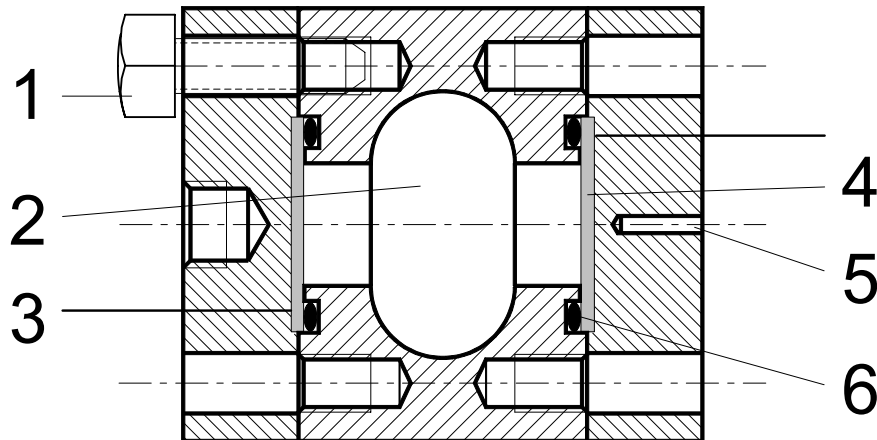


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung der Zelle zur Untersuchung flüssiger Elektrolyte: (1) PA-Schraube, (2) Kammer, (3) Golddraht, (4) Goldelektrode, (5) Thermoelement, (6) Viton<sup>®</sup>-O-Ring.

Die hier beschriebenen Messzellen sind in einem doppelwandigen Gefäß platziert und mit einem Thermostat (Fa. Julabo GmbH, Typ F25) temperiert worden. Die Temperaturmessung ist mit einem NiCr-Ni Thermoelement in unmittelbarer Nähe zur Probe erfolgt. Um ein Austrocknen der Membranen zu verhindern, ist eine mit Wasser gefüllte Teflon<sup>®</sup>-Schale auf den Boden des Gefäßes gestellt worden.

### 3.2.2 Messaufbau für den Mitteltemperaturbereich

Zur Durchführung der Messungen im Mitteltemperaturbereich ist ein Impedanzmessplatz aufgebaut worden, der die Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens in definierter Gasphase von Raumtemperatur bis 450 °C ermöglicht. Eine schematische Darstellung des Messplatzes ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Er besteht aus einem horizontal platziertem Rohrofen (Fa. Heraeus Instruments GmbH, Typ RO 7/50) mit einer beheizten Länge von 500 mm, der zur Temperierung der Probe und ihrer Umgebung dient. Zur Abschirmung hochfrequenter

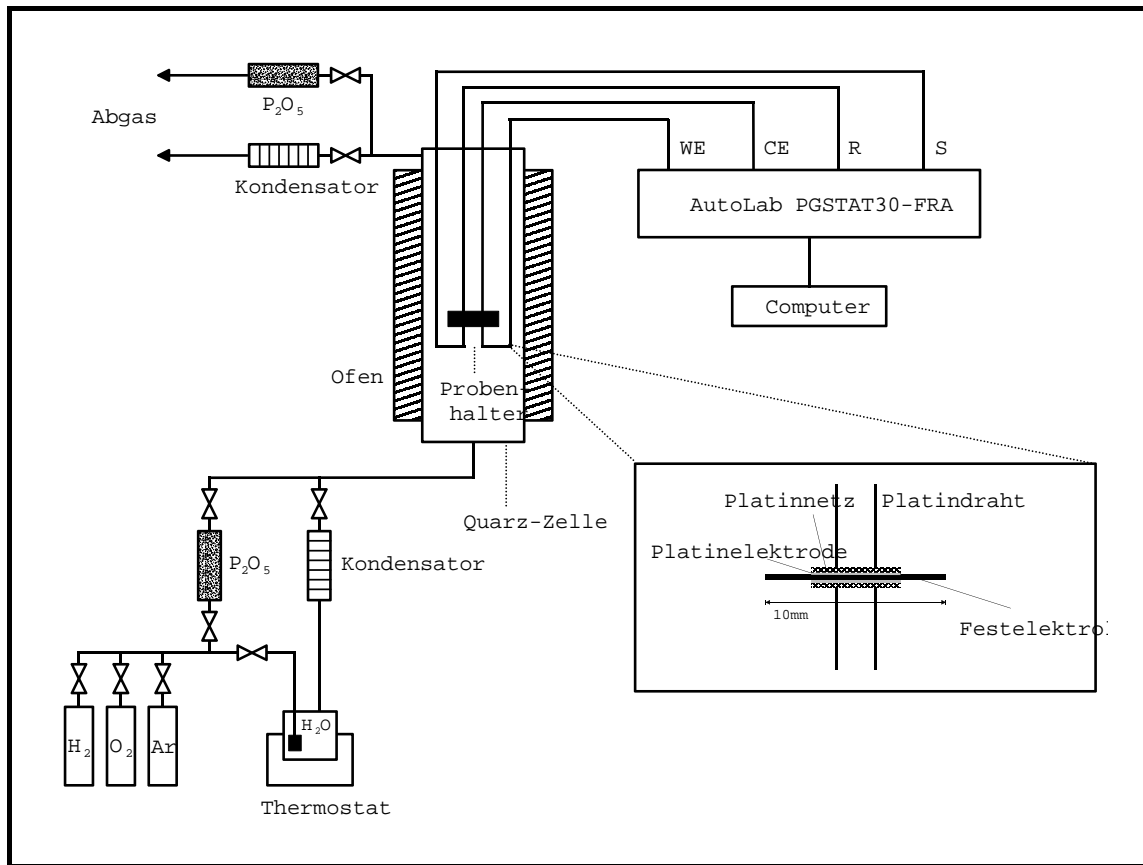


Abbildung 3.3: Schemazeichnung des Messplatzes für die Impedanzspektroskopie im Mitteltemperaturbereich.

Störungen, vor allem durch die Heizwindungen, ist das Ofeninnere mit einem geerdeten Edelstahlblech ausgekleidet. Die Temperatursteuerung des Ofens erfolgt über einen PID-Regler (Fa. Eurotherm Regler GmbH, Typ 2404), dessen Parameter extern über eine RS232-Schnittstelle vorgegeben und abgefragt werden können. Die Temperaturmessung ist unmittelbar an der Probe mit einem NiCr-Ni Thermoelement erfolgt, dessen Thermospannung über eine ISA-Steckkarte (Fa. Locomation, Typ IA120) und eine Nullgradzelle als Referenz ausgelesen wird. Ferner verfügt der Messplatz über eine Sicherheitsschaltung, die bei Ausfall eines Thermostaten, bei Überhitzung oder bei einem Thermoelementbruch die Ofenheizung abschaltet. Damit ist ein kontinuierlicher und unbeaufsichtigter Betrieb möglich.

Die Gasversorgung mit Wasserstoff (99.999 %), Sauerstoff (99.998 %) bzw. mit Argon (99.998 %) erfolgt über gasartspezifische Massendurchflussregler (Fa. MKS

Instruments Deutschland GmbH, Typ 1259C) und ein 4-Kanal-Betriebsgerät (Fa. MKS Instruments Deutschland GmbH, Typ 247D), das mittels einer I/O-Steckkarte (Fa. National Instruments, Typ Lab-PC-1200) analog angesteuert wird. Messungen sind sowohl in trockener als auch in befeuchteter Gasatmosphäre durchgeführt worden. Während des Betriebs ist die Messzelle mit einem Volumenstrom von 100 sml/min gespült worden.

Bei Messungen unter Feuchtigkeitsausschluss werden die Gase durch zwei mit Phosphorpentoxid gefüllte Trockenrohre mit einer Länge von je 500 mm geführt. Bei Untersuchungen in befeuchteter Gasatmosphäre findet die Einstellung des Wasserdampfpartialdrucks zweistufig nach dem Prinzip der Wasserdampfsättigung statt. Dabei wird das Gas zunächst durch einen Befeuchter geleitet, der aus einem thermostatisierten, doppelwandigen Glasrohr ( $\varnothing$  50 mm, l 500 mm) mit feinporiger Glasfritte am Gaseinlass besteht. Die Einstellung eines definierten Wasserdampfpartialdrucks erfolgt in einem Intensivrückflusskühler, dessen Temperatur mittels eines Thermostaten (Fa. Julabo GmbH, Typ F25) auf jene eingestellt wird, die dem gewünschten Sättigungsdampfdruck entspricht. Überschüssige Feuchtigkeit wird dabei unter Ausbildung einer gut beobachtbaren, scharfen Kondensationslinie auskondensiert. Abbildung 3.4 zeigt die Kennlinie

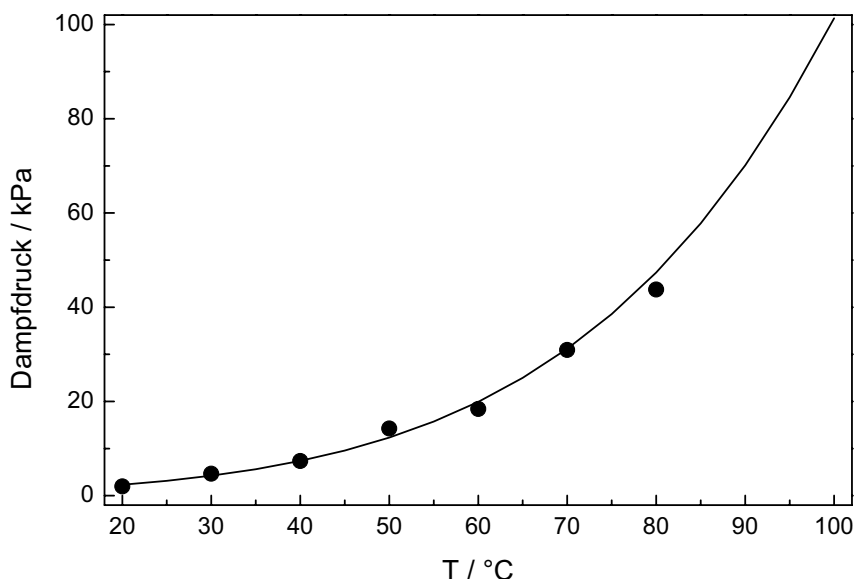


Abbildung 3.4: Vergleich der Kennlinie des Befeuchters (•) mit der Sättigungsdampfdruckkurve von Wasser (kompakte Linie) bei einem Volumenstrom von 100 sml/min.



des zweistufigen Befeuchters, die mittels eines Feuchtigkeitssensors (Fa. Mela Sensortechnik GmbH, Typ FOM 8/1) aufgenommen worden ist. Es ist zu erkennen, dass der Dampfdruck der befeuchteten Gase dem Sättigungsdampfdruck von Wasser entspricht.

Um ein Auskondensieren in den Gasleitungen zu vermeiden, werden Heizbänder und -schläuche verwendet, deren Temperatur über PID-Regler (Fa. Eurotherm Regler GmbH, Typ 2132) manuell vorgegeben wird. In der Abgasleitung befindet sich ein Wasserabscheider, in dem überschüssige Feuchtigkeit abgeschieden wird, bevor die Gase an die Umgebungsluft abgegeben werden. Bei Messungen in trockener Atmosphäre ist dagegen die Abgasleitung gegen Feuchtigkeitseintritt durch ein  $P_2O_5$  gefülltes Trockenrohr geschützt.

Die Leitfähigkeitsuntersuchungen sind an Pellets ( $\varnothing$  10 mm) mit gesputterten Platin-Elektroden ( $d$   $0.3 \mu\text{m}$ ,  $A$   $0.79 \text{cm}^2$ ) in der in Abbildung 3.5 dargestellten Messzelle durchgeführt worden. Sie sorgt für die elektrische Kontaktierung der Proben und das Ausgleichen von thermischen Spannungen während der temperaturabhängigen Messzyklen. Die Messzelle besteht aus einem Quarzglasrohr, an dessen Enden ein Flansch und eine Scheibe mit eingelassener Glasfritte angeschmolzen sind. Die Scheibe weist zwei Führungen auf, in denen sich ein in Längsrichtung verschiebbarer Stempel - ebenfalls mit eingelassener Glasfrit-

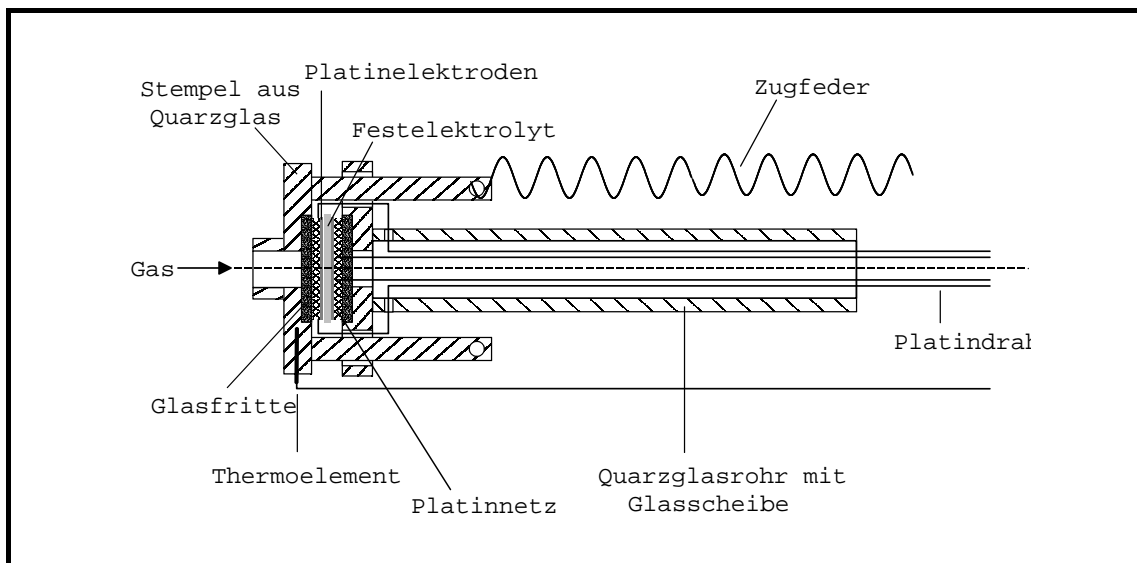


Abbildung 3.5: Schemazeichnung des Probenhalters für die Impedanzspektroskopie im Mitteltemperaturbereich.

te - befindet. Durch Bewegung des Stempels über zwei temperaturbeständige Zugfedern (Fa. Gutekunst GmbH) lässt sich die Probe zwischen den Fritten einspannen. Die Kontaktierung der Probe erfolgt über zwei Platinnetze (Fa. Chempur GmbH,  $\varnothing$  15 mm, Maschenweite 25  $\mu$ m), an denen jeweils zwei Platindrähte (Fa. Chempur GmbH,  $\varnothing$  0.5 mm) befestigt sind. Die Platindrähte und auch ein Thermoelement, das die Temperatur unmittelbar an der Probe misst, werden durch Glasröhrchen im Innern des Probenhalters an das Ende der Messzelle geführt. Die Durchführungen am Flansch sind mit Siliconkleber gedichtet. Die Messzelle selbst befindet sich in einem doppelwandigen Rohr mit Gasein- und -auslass, in dessen äußeren Mantel eine Vorwärmung der Gase stattfindet.

### 3.2.3 Durchführung und Auswertung

Die Leitfähigkeitsuntersuchungen sind mittels eines Impedanzanalysators (Fa. Eco Chemie BV, Typ AutoLab PGSTAT30-FRA2) durchgeführt worden, der nach dem Prinzip der Sinuswellen-Korrelation arbeitet [44]. Um Widerstände in den Zuleitungen zu eliminieren, sind die Messungen nach der Vier-Punkt-Methode erfolgt. Die Anschlüsse des Analysators sind dabei über abgeschirmte Kabel mit den Zuleitungen der Messzelle verbunden. Impedanzspektren sind unter Verwendung der FRA-Software (Fa. Eco Chemie BV, Ver. 4.7) beginnend bei hohen Frequenzen in einem Bereich von 1 MHz bis 0.1 Hz aufgenommen worden. Um ein ausreichendes Strom-Antwortsignal zu erhalten, ist bei den Messungen im Niedertemperaturbereich mit einer Spannungsamplitude von 10 mV angeregt worden. Bei den im Mitteltemperaturbereich durchgeführten Untersuchungen hat dieser Wert für Messungen in trockener Atmosphäre 50 mV betragen, in befeuchteter Umgebung 10 mV. Pro Dekade sind logarithmisch 10 Werte aufgenommen worden.

Im Niedertemperaturbereich ist mit dem Beginn einer Messung jeweils solange gewartet worden, bis sich die Temperatur an der Probe um nicht mehr als 0.2 °C änderte. Dies entspricht einen Zeitraum von 40 bis 50 Minuten nach Vorgabe eines neuen Temperatursollwerts am Thermostat. Die Messungen sind für mit Nafion<sup>®</sup> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getränkte Membranen bei Temperaturen zwischen 10 °C und 50 °C erfolgt; für mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> imprägnierte Fleece zwischen 25 °C und 120 °C.

---

Da sich ein Messzyklus für die im Mitteltemperaturbereich untersuchten Kompositelektrolyte über mehrere Tage erstreckte, ist der entsprechende Messplatz mit Hilfe eines Personalcomputers und der LabView-Software (Fa. National Instruments, Ver. 5.1) automatisiert worden. Der Messablauf ist dabei folgendermaßen gesteuert worden: Der Sollwert des Ofens ist vorgegeben und im Minutentakt mit seinem Ist-Wert verglichen worden. Wenn diese beiden Temperaturen bis auf  $1^\circ\text{C}$  übereinstimmen, ist mit dem Beginn der Messung solange gewartet worden, bis auch die Temperatur an der Probe nicht mehr als  $0.5^\circ\text{C}$  in 30 Minuten schwankte. Der Start der Messung ist durch Ausgabe eines getriggerten Signals erfolgt. Die Aufnahme von Impedanzspektren ist automatisiert durch die FRA-Software erfolgt, die das Aufrufen von Messprozeduren und das Abspeichern der einzelnen Messdaten kontrolliert [45]. Eine Messung dauerte ca. 35 min. Nach Beendigung des Messvorgangs ist ein neuer Soll-Wert vorgegeben worden. Alle Temperaturmessdaten sind kontinuierlich in einer Datei gespeichert worden. Das Temperaturprofil für die Impedanzmessreihen umfasste das Aufheizen und Abkühlen der Probe im Temperaturbereich zwischen  $50$  und  $300^\circ\text{C}$  in Schritten von  $25^\circ\text{C}$ . Beim Wechsel der Zusammensetzung der Gasphase sind in stündlichem Abstand Impedanzspektren aufgenommen worden, bis der Verlauf der Spektren zeitlich konstant war.

Die Auswertung der Impedanzspektren ist durch Simulation mit dem in Abbildung 2.3 dargestellten Ersatzschaltbild erfolgt, dessen Parameter nach der *Nonlinear-least-square-fit*-Methode von Marquardt angepasst worden sind [46]. Zur Parameteranpassung ist die ZView-Software (Fa. Scribner Associates Inc., Ver. 2.1) verwendet worden.

### 3.3 Zellmessungen

Zur Untersuchung der Eignung der Kompositelektrolyte als Membran in Brennstoffzellen sind elektrochemische Messungen an Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) durchgeführt worden.

#### 3.3.1 Messaufbau für den Niedertemperaturbereich

Die Untersuchungen an MEAs im Niedertemperaturbereich sind an dem in Abbildung 3.6 schematisch dargestellten Messplatz durchgeführt worden. Dieser

besteht im Wesentlichen aus einer über einen Thermostaten (Fa. Julabo GmbH, Typ MV4) beheizbaren Edelstahlmesszelle, deren Gasversorgung mittels gasartspezifischer Massendurchflussregler (Fa. MKS Instruments Deutschland GmbH, Typ 1259C) erfolgt. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise aller Komponenten ist in Referenz [47] zu finden. Die Strom-Spannungs-Charakteristik der Membran-Elektroden-Einheiten ist mit Hilfe einer elektronischen Last (Fa. F.u.G. Elektronik GmbH, Typ NTL 1500M-30) bestimmt worden.

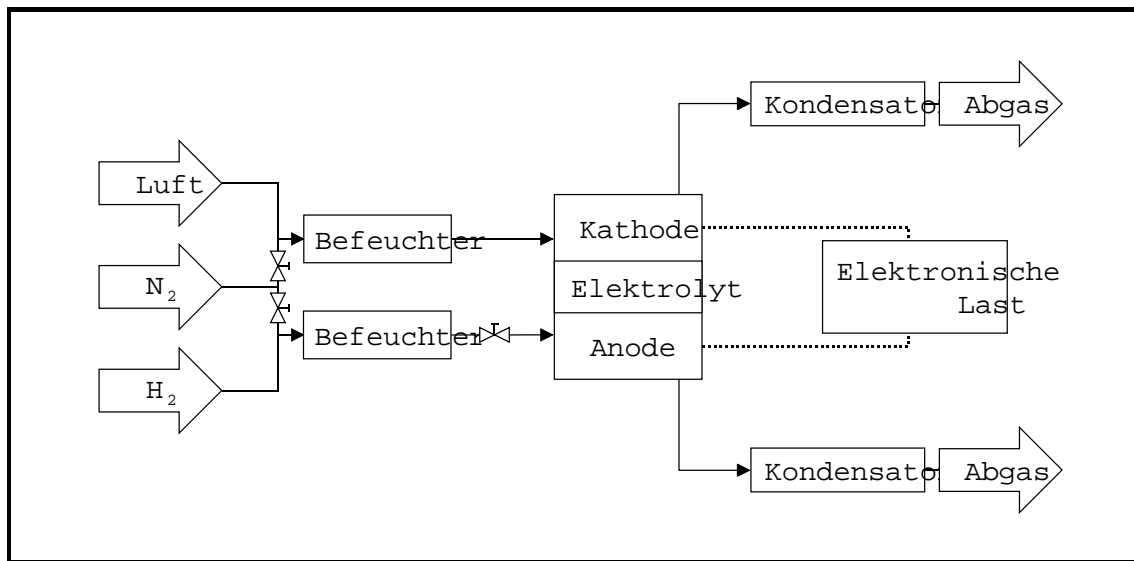


Abbildung 3.6: Blockschaltbild des Messplatzes zur Untersuchung von Membran-Elektroden-Einheiten im Niedertemperaturbereich.

### 3.3.2 Messaufbau für den Mitteltemperaturbereich

Die Zellmessungen im Mitteltemperaturbereich sind am selben Messplatz durchgeführt worden, an dem auch die entsprechenden Impedanzuntersuchungen erfolgt sind (Abb. 3.3). Stationäre Strom-Spannungs-Messungen sind an der in Abbildung 3.7 dargestellten keramischen Zwei-Kammer-Zelle erfolgt. Sie erlaubt den Betrieb sowohl unter symmetrischen als auch unsymmetrischen Bedingungen. Als elektronische Last ist ein Potentiostat (Fa. Eco Chemie BV, Typ AutoLab PGSTAT30-FRA2) mit GPES-Software (Fa. Eco Chemie BV, Ver. 4.7) verwendet worden.

Die Messungen sind an scheibenförmigen Formkörpern ( $\varnothing$  40 mm) mit porösen Elektroden ( $\varnothing$  28 mm) durchgeführt worden. Als Katalysator ist Kohlenstoff

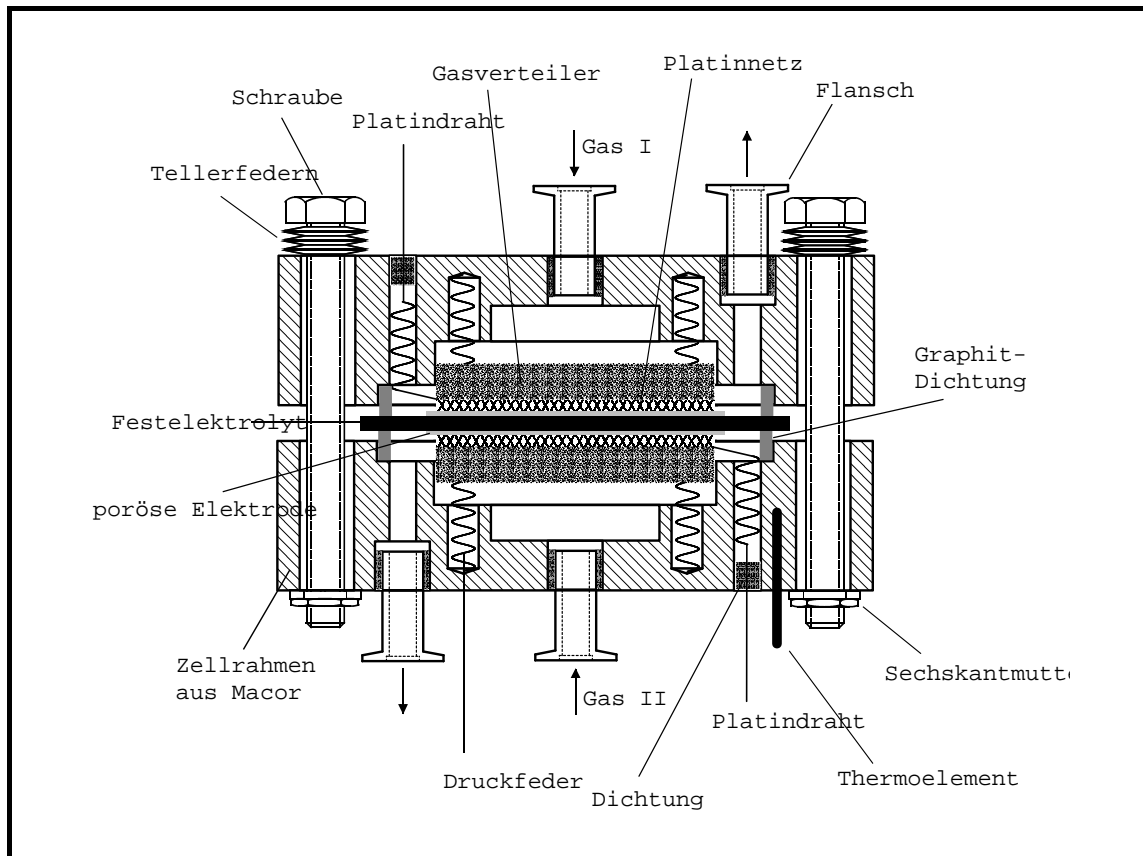


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der Zwei-Kammer-Zelle für die Gleichstrom-Messungen im Mitteltemperaturbereich.

geträgertes Platin (10 % Pt/C) verwendet worden. Die Kontaktierung der Probe erfolgt mit zwei Platinnetzen (Fa. Chempur GmbH,  $\phi$  28 mm, Maschenweite  $25 \mu\text{m}$ ), die jeweils von einer Gasverteilerplatte mit vier Federn flexibel ange-drückt werden. Die Probe selbst ist zwischen zwei Macor<sup>®</sup>-Scheiben (Fa. Corning GmbH) zentriert. Der Strom- und Spannungsabgriff geschieht mit vier aus der Zelle geführten Platindrähten (Fa. Chempur GmbH,  $\phi$  0.5 mm). Die Dichtung der Halbräume erfolgt beidseitig mit Hilfe von Graphit-Dichtungen (Fa. Bil-li GmbH,  $\phi$  34/38  $\times$  2.5 mm), die der Durchführungen mittels Keramikkleber (Fa. S. Zeug KG, Sauereisenzement Nr. 13). Um thermische Spannungen zu kompensieren, sind die Verbindungsschrauben mit Tellerfedern (Fa. Schnorr GmbH) unterlegt. Zur Temperaturbestimmung befindet sich ein NiCr-Ni Ther-moelement (Fa. Omega, Typ KMTSS-M200U-350) in unmittelbarer Nähe zur Probe.



# Kapitel 4

## Kompositelektrolyte für den Niedertemperaturbereich

### 4.1 Systemwahl

Im Niedertemperaturbereich ist in den letzten Jahrzehnten ein wachsendes Interesse an protonenleitenden Polymeren entstanden, die u.a. als Protonenaustauschmembranen Anwendung in PEM-Brennstoffzellen finden [48]. Zur Zeit wird zu diesem Zweck fast ausschließlich Nafion<sup>®</sup> [49, 50] verwendet, bei dem es sich um ein eingetragenes Warenzeichen von E.I. DuPont handelt. Von der Anwendungsseite her wäre aber eine nicht-fluorierte Membran mit höherer Arbeitstemperatur, mit erhöhter mechanischer Stabilität bei geringerer Dicke und mit kleinerem Widerstand besser geeignet. Folglich ist jüngst die Eignung verschiedener protonenleitender Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen untersucht worden. Bei der Entwicklung alternativer Membranen sind entweder neue organische Materialien synthetisiert oder Komposite präpariert worden. Zur ersten Gruppe gehören beispielsweise durch Bestrahlung gepfropfte fluorierte Polymere [51], sulfonierte polyaromatische thermoplastische Polysulfone [52], Polyaryletherketone [53] und sulfonierte Polyimide [54]. Zu den Kompositen zählen u.a. mit Phosphorsäure imprägnierte thermostabile Polymere (Polybenzimidazole) [55, 56], mit (sauren) anorganischen Füllstoffen beladene Ionomere [57, 58] oder auf Polytetrafluorethylen (PTFE) basierende Materialien [59, 60, 61].

Komposite bieten in diesem Zusammenhang die Möglichkeit, die mechanischen und die elektrischen Eigenschaften einer Membran zu separieren. Sie bestehen

in vielen Fällen aus einer Matrix (Support), die mit einem protonenleitenden Elektrolyten gefüllt ist. Der Support sorgt dabei für die Immobilisierung des Elektrolyten und für die mechanische Stabilität des Komposits. Durch Optimierung der Struktur der Matrix und Variation des Elektrolyten ist eine gezielte Anpassung an die Systembedingungen möglich.

Während bislang hauptsächlich Untersuchungen an PTFE-Membranen [60, 61] durchgeführt wurden, sind in dieser Arbeit nicht-fluorierte Fleece verwendet worden. Diese sind mittels eines Imprägnierungsverfahrens mit anorganischen Säuren bzw. mit Nafion<sup>®</sup>-Lösung getränkt worden. Der Verzicht auf fluorierte Materialien ist aufgrund umweltbezogener Überlegungen erfolgt, und zwar sowohl in Bezug auf ihre Herstellung als auch hinsichtlich einer späteren Entsorgung. Die Wahl von Säuren als Elektrolyt bietet die Möglichkeit, die Protonenkonzentration und damit auch die Leitfähigkeit in einem weiten Bereich frei vorzugeben [62].

Nach einer Beschreibung der verwendeten Materialien wird im Folgenden auf die Funktionalität der untersuchten Fleece/Elektrolyt-Kombinationen eingegangen. Im Anschluss an die Darstellung der Ergebnisse von Untersuchungen zur Stabilität der Fleece werden die Leitfähigkeitseigenschaften der Kompositelektrolyte in Bezug auf den Einfluss des Imprägnierungsverfahrens und der Temperatur diskutiert. Weiterhin werden die Ergebnisse von Zellmessungen an MEAs vorgestellt, die Hinweise auf die Gasdichtigkeit der Elektrolyte geben und zeigen, ob sich die im Niedertemperaturbereich untersuchten Komposite für den Einsatz in Brennstoffzellen eignen. Nach der Diskussion des Leitfähigkeitsmechanismus erfolgt abschließend eine zusammenfassende Betrachtung.

## 4.2 Materialien

Die hier untersuchten Kompositelektrolyte bestehen aus einem mechanischen Support, der entweder mit anorganischen Säuren oder mit einer Ionomer-Lösung imprägniert ist. Als Support sind zwei Arten von Membranen gewählt worden: ein Polysulfon- [63] und ein Glasfaser-Fleece.

Die Polysulfon-Membran vom Typ 130/619-2B-II (Fa. Freudenberg Faserfleece-stoffe GmbH) besteht aus kalandrierten Mikrofasern mit einem Durchmesser von 5-6  $\mu\text{m}$  (Abb. 4.1) und weist bei 10 kPa eine Dicke von 400  $\mu\text{m}$  auf. Das spezifische Gewicht beträgt 150 g/m<sup>2</sup> bei einem Porenvolumen von 83 %. Die



mittels Hg-Porosimetrie (vgl. Abschnitt 3.1.4) bestimmte Porengrößenverteilung ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Poren mit einem Durchmesser von  $10.5\text{-}12\ \mu\text{m}$ ,  $12\text{-}13.5\ \mu\text{m}$  und  $13.5\text{-}15\ \mu\text{m}$  mit einer Häufigkeit von 19.8 %, 18.7 % bzw. 15.7 % relativ oft vorkommen. Die mittlere Porengröße des Fleecees beträgt  $13.2\ \mu\text{m}$ . Zur Hydrophilisierung der Oberfläche ist das Fleece einer Fluor-Atmosphäre ausgesetzt worden.

Das Glasfaser-Fleece vom Typ BG-03023 (Fa. Hollingsworth & Vose Company Ltd.) besteht dagegen aus durch Epoxidharz vernetzten Mikrofasern, die einen Durchmesser von  $1\text{-}2\ \mu\text{m}$  (Abb. 4.1) aufweisen. Das spezifische Gewicht beträgt  $35\ \text{g/m}^2$ , die Dicke dieser Membran ist bei 10 kPa  $250\ \mu\text{m}$  [64]. Die Porosität liegt bei 85 % und entspricht jener des Polysulfon-Fleecees. Der mittlere Porendurchmesser wird bei  $7.9\ \mu\text{m}$  bestimmt. Im Vergleich zum Polysulfon-Fleece ist die Porengrößenverteilung deutlich schmaler und zeigt mit 28 % ein Maximum für Poren mit einem Durchmesser von  $4.5\text{-}6\ \mu\text{m}$ .

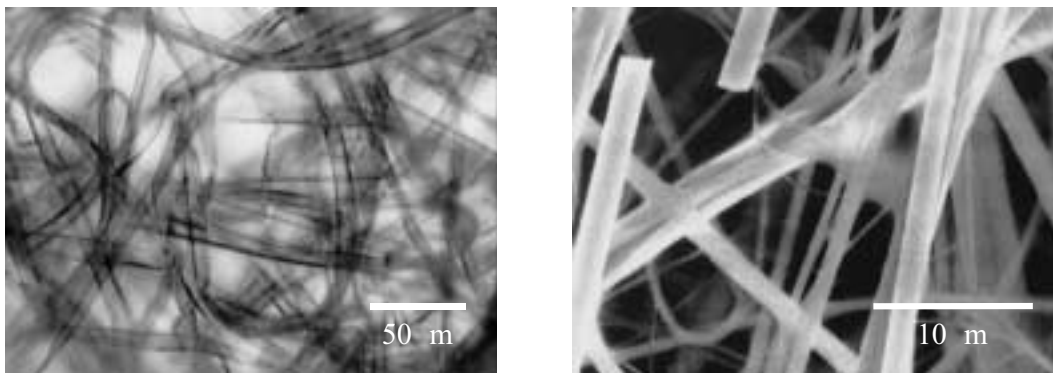


Abbildung 4.1: Struktur der Mikrofasern: Lichtmikroskopische Aufnahme des Polysulfon-Fleecees in 200facher Vergrößerung (links) und REM-Aufnahme des Glasfaser-Fleecees in 3000facher Vergrößerung (rechts).

Die zur Imprägnierung der Fleece verwendeten Elektrolyte sind  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck, Deutschland), in den Konzentrationen 3, 5 und  $7\ \text{mol/dm}^3$ , sowie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Merck, Deutschland), in den Konzentrationen 15 und  $19\ \text{mol/dm}^3$  (85 bzw. 99 Gew.-% entsprechend). Als Ionomer ist eine Lösung (Aldrich, USA) aus 5 Gew.-% Nafion<sup>®</sup> (EW 1100) gelöst in Wasser, Propanol, Methanol, Ether und VOCs verwendet worden [65].

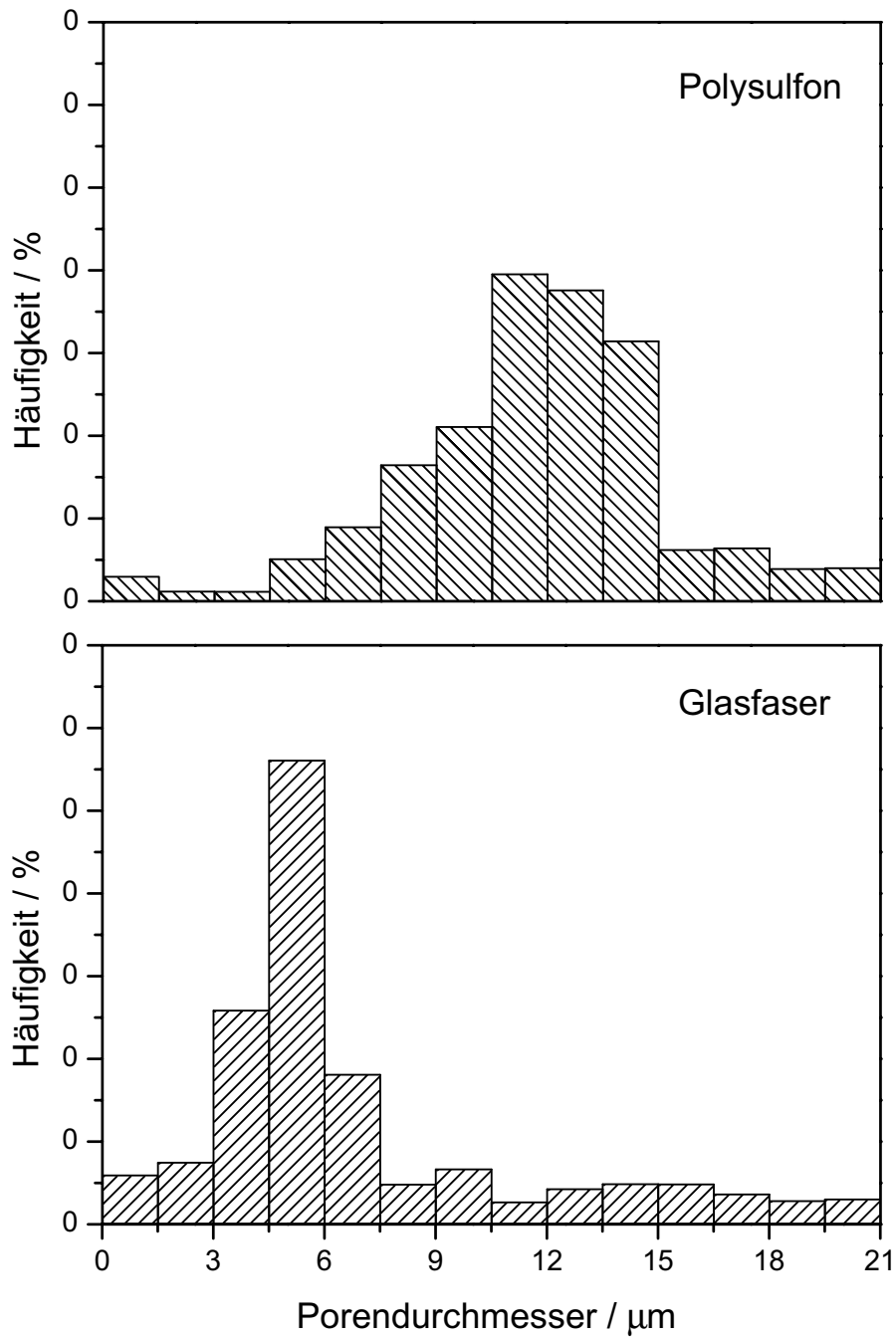


Abbildung 4.2: Porengrößenverteilung des Polysulfon- (oben) und des Glasfaser-Fleeces (unten).

### 4.3 Präparation

Zur Präparation der elektrolytgetränkten Membranen sind unterschiedliche Imprägnierungsverfahren angewendet worden. Dazu sind die Fleece (Polysulfon- und Glasfaser-Fleece) 30 Minuten lang in den jeweiligen Elektrolyten folgendermaßen getränkt worden: ruhend bei Raumtemperatur bzw. bei 70 °C oder in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur.

Im Fall ionomerischer Elektrolyte ist eine Nachbehandlung erforderlich gewesen. Diese beinhaltet ein 30-minütiges Trocknen der imprägnierten Membranen in einem Ofen bei 80 °C und ein mehrfaches Wiederholen des Imprägnierungsverfahrens. Danach sind die Membranen bei 130 °C getrocknet, mit 20 kN gepresst und in 2 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht worden. Abschließend sind sie 24 Stunden lang in kochendem Wasser (Millipore Elix<sup>TM</sup>, Leitfähigkeit < 0.07 μS/cm) gereinigt worden. Die Aufbewahrung der Proben ist in Wasser bei Raumtemperatur erfolgt.

Zur Präparation von MEAs sind Kompositmembranen mit einer Fläche von 49 cm<sup>2</sup> (7 × 7 cm<sup>2</sup>) verwendet worden. Um ein Auslaufen des Elektrolyten zu vermeiden, sind die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getränkten Membranen mit einem dünnen Nafion<sup>®</sup>-Film (5 mg/cm<sup>2</sup>) versiegelt worden. Kommerzielle E-TEK Elektroden [66] mit einer Fläche von 25 cm<sup>2</sup> (5 × 5 cm<sup>2</sup>) sind mittels eines Kaltpressverfahrens auf beiden Seiten der Membran angebracht worden. Die Anode (5 Gew.-% Pt/Ru/C) weist eine Katalysatorbeladung von 0.1 mg/cm<sup>2</sup> auf, die Kathode (10 Gew.-% Pt/C) eine von 0.5 mg/cm<sup>2</sup>.

### 4.4 Stabilitätsuntersuchungen

Um die Materialverträglichkeit möglicher Fleece/Elektrolyt-Kombinationen zu bestimmen, ist die chemische Stabilität des Polysulfon- und des Glasfaser-Fleeces in Bezug auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3, 5 und 7 mol/dm<sup>3</sup>) und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (15 and 19 mol/dm<sup>3</sup>) getestet worden. Entsprechende Auslagerungsversuche sind zwei Monate lang bei Raumtemperatur sowie unter wiederholtem thermischen Zyklieren auf 80 °C durchgeführt worden. Veränderungen in der Porenstruktur der Membranen sind anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen untersucht worden (vgl. Abschnitt 3.1.4).

In Tabelle 4.1 sind die beobachteten Veränderungen in der Struktur der Membranen aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass bei Raumtemperatur die Fleece in den untersuchten Elektrolyten bei fast allen Konzentrationen stabil sind. Die zugehörigen lichtmikroskopischen Aufnahmen entsprechen jenen aus Abbildung 4.1. Eine Ausnahme bildet die in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $19 \text{ mol/dm}^3$ ) getränkte Polysulfon-Membran, deren Struktur zerfasert ist. Im Fall wiederholtem thermischen Zyklierens sind auch bei den  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $15$  und  $19 \text{ mol/dm}^3$ ) imprägnierten Fleece Veränderungen festzustellen. Sie werden faserig, verfärben sich gelblich oder quellen auf, wie bei dem in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $19 \text{ mol/dm}^3$ ) präparierten Glasfaser-Fleece zu beobachten ist. Im Hinblick auf die Stabilität möglicher Kombinationen aus Fleece und Elektrolyt bleibt festzuhalten, dass  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in allen untersuchten Konzentrationen verwendet werden kann. Hingegen lässt sich  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $15 \text{ mol/dm}^3$ ) nur mit der Glasfaser-Membran kombinieren, ohne dass sich Veränderungen in der Struktur der Fleece ergeben.

Elektrolyt	Konzentration	Fleece	Sichtbare Veränderungen in der Struktur	
			Raumtemperatur	Thermisches Zyklieren
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$3 \text{ mol/dm}^3$	Polysulfon	keine	keine
	$5 \text{ mol/dm}^3$	Polysulfon	keine	keine
	$7 \text{ mol/dm}^3$	Polysulfon	keine	keine
	$5 \text{ mol/dm}^3$	Glasfaser	keine	keine
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$15 \text{ mol/dm}^3$	Polysulfon	keine	faserig
	$19 \text{ mol/dm}^3$	Polysulfon	faserig	gelblich verfärbt
	$15 \text{ mol/dm}^3$	Glasfaser	keine	keine
	$19 \text{ mol/dm}^3$	Glasfaser	keine	gequollen

Tabelle 4.1: Sichtbare Veränderungen in der Struktur der Fleece nach zweimonatiger Auslagerung, beobachtet anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen.

Weiterhin ist die Stabilität der Fleece bezüglich organischer Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO) (Merck, Deutschland), Dimethylacetamid (DMAc) (Merck, Deutschland), N-Methylpyrrolidon (NMP) (Merck, Deutschland) und Alkoholmischungen, in denen Nafion<sup>®</sup> und andere Ionomere gelöst sind, bestimmt worden. Die Untersuchungen zeigen, dass sich das Polysulfon-Material in DMSO, DMAc und NMP löst, während es in Alkoholmischungen (S. 41) nicht löslich

ist. Das Glasfaser-Fleece hingegen ist in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln chemisch stabil. Folglich ist Nafion<sup>®</sup>-Lösung eine geeignete ionomerische Verbindung zur Imprägnierung beider in dieser Arbeit verwendeten Membranen.

## 4.5 Leitfähigkeitsmessungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen vorgestellt, die an den elektrolyt imprägnierten Membranen durchgeführt worden sind. Dabei wird der Einfluss des Imprägnierungsverfahrens und die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der mit Säure bzw. mit Ionomer getränkten Fleece diskutiert und mit jener der entsprechenden Elektrolyte verglichen.

### 4.5.1 Einfluss des Imprägnierungsverfahrens

Der Einfluss des Imprägnierungsverfahrens auf die Leitfähigkeit der Komposit-elektrolyte ist exemplarisch an Nafion<sup>®</sup> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getränkten Fleece untersucht worden. Zu diesem Zweck sind, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, impedanzspektroskopische Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt worden. Um möglichst geringe Membranwiderstände zu erzielen, ist H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer Konzentration von 5 mol/dm<sup>3</sup> verwendet worden. Bei dieser Konzentration wird nach Campbell et al. [67] die maximale Leitfähigkeit erwartet.

In Abbildung 4.3 sind zwei typische Bode-Diagramme dargestellt, wie sie für 5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und darin imprägnierte Fleece bei 30 °C gemessen worden sind. Unter Berücksichtigung der Induktivitäten der zuführenden Kabel [68] zeigt ein Fit der Spektren mit dem in Abbildung 2.3 dargestellten Modell eine gute Übereinstimmung. Beide Spektren weisen ein ähnliches Phasenverhalten auf, wobei sich für Frequenzen > 30 kHz die induktiven Effekte deutlich bemerkbar machen. Daneben ist erkennbar, dass sich die zugehörige Induktivität ( $L$ ) und der Volumenwiderstand des Elektrolyten ( $R_V$ ) überlagern. Weiterhin sind die Einflüsse der Doppelschichtkapazität ( $Q_E$ ) und bei Frequenzen < 10 Hz die des Durchtrittswiderstands ( $R_E$ ) zu beobachten. Die geometrische Kapazität des Elektrolyten ( $Q_V$ ) ist nicht zugänglich, da bei einer typischen Doppelschichtkapazität mit Werten zwischen 10<sup>-11</sup> und 10<sup>-13</sup> F [13] sowie den hier bestimmten Volumenwiderständen ( $R_V < 5 \Omega$ ) die Zeitkonstante des ( $R_V Q_V$ )-Gliedes außerhalb des messbaren Frequenzbereichs (10  $\mu$ Hz - 1 MHz) liegt.

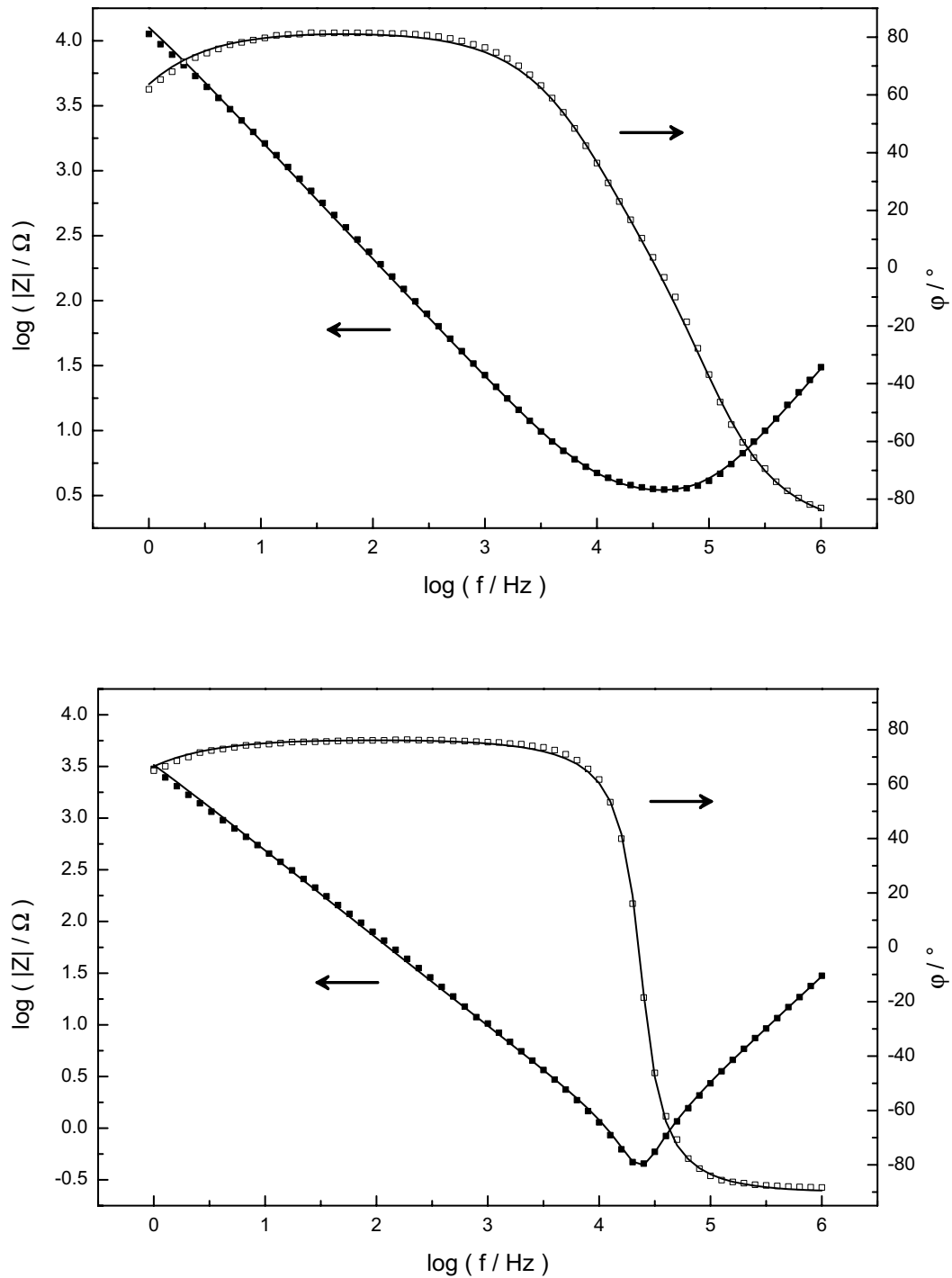


Abbildung 4.3: Typische Bode-Diagramme bei  $T = 30^\circ\text{C}$  für  $5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  (oben) und ein darin imprägniertes Polysulfon-Fleece (unten), dargestellt sind die Messpunkte (Symbole) und der zugehörige Fit (Linie).

Um den Einfluss des Imprägnierungsverfahrens auf die Leitfähigkeit der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkten Fleece zu untersuchen, sind jeweils fünf Membranen nach dem gleichen Verfahren präpariert worden. Aus den Volumenwiderständen ist ein mittlerer Wert berechnet worden, der in Tabelle 4.2 in Abhängigkeit vom Imprägnierungsverfahren aufgeführt ist. Es ist zu beobachten, dass die bei Raumtemperatur im Ultraschallbad präparierten Fleece reproduzierbare Membranwiderstände aufweisen, die mit denen von Nafion<sup>®</sup>-117 vergleichbar oder sogar kleiner sind. Die Imprägnierung bei Raumtemperatur bzw. bei  $70^\circ\text{C}$  (ruhend) führt dagegen zu Proben mit Membranwiderständen, die sich deutlich voneinander unterscheiden und Werte  $> 2\Omega\text{cm}^2$  aufweisen. Demzufolge stellt hier nur die bei Raumtemperatur im Ultraschallbad durchgeführte Imprägnierung der Fleece ein geeignetes Verfahren dar, um Komposite sowohl mit reproduzierbaren als auch mit niedrigen Membranwiderständen zu erhalten.

Membran	Imprägnierungsverfahren	N	$R_V / \Omega\text{cm}^2$ @ $25^\circ\text{C}$
Nafion <sup>®</sup> -117	gekocht in $2\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{H}_2\text{O}$	5	$0.53 \pm 0.02$
Polysulfon-Fleece	imprägniert bei Raumtemperatur, ruhend	5	$58 \pm 113$
	erhitzt auf $70^\circ\text{C}$ , ruhend	5	$2 \pm 3$
	präpariert bei Raumtemperatur, im Ultraschallbad	5	$0.48 \pm 0.05$
Glasfaser-Fleece	präpariert bei Raumtemperatur, im Ultraschallbad	5	$0.18 \pm 0.03$

N = Anzahl an Proben

Tabelle 4.2: Vergleich der Volumenwiderstände von Nafion<sup>®</sup>-117 und imprägnierter Fleece ( $5\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Bei der Präparation der mit Nafion<sup>®</sup> getränkten Fleece hat es sich als notwendig erwiesen, die Imprägnierung mehrfach zu wiederholen (S. 43). Abbildung 4.4 zeigt den Widerstand der Kompositmembranen in Abhängigkeit von der Anzahl an Nafion<sup>®</sup>-Behandlungen. Der Widerstand des Polysulfon-Fleeces erreicht selbst nach der zehnten Behandlung nicht den Wert von Nafion<sup>®</sup>-117

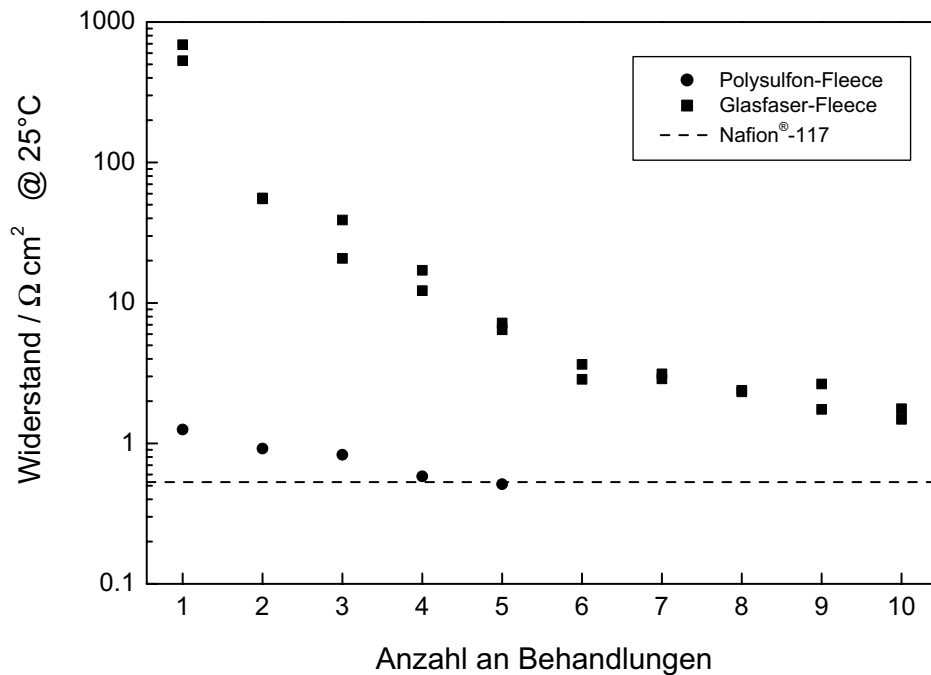


Abbildung 4.4: Volumenwiderstand eines mit Nafion<sup>®</sup> getränkten Polysulfon- und eines Glasfaser-Fleeces im Vergleich zu einer Nafion<sup>®</sup>-117 Membran.

und beträgt  $1,48 \Omega \text{ cm}^2$  bei einer Nafion<sup>®</sup>-Aufnahme von  $\sim 80$  Gew.-%. Für das Glasfaser-Fleece wird hingegen schon nach der fünften Behandlung ein Widerstand gemessen, der mit dem von Nafion<sup>®</sup> ( $0,53 \Omega \text{ cm}^2$ ) vergleichbar ist. In diesem Fall beträgt die Nafion<sup>®</sup>-Aufnahme  $\sim 26$  Gew.-% der gesamten Membran. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen temperaturabhängigen Leitfähigkeitsuntersuchungen sind an den Membranen mit den kleinsten Widerständen durchgeführt worden, d.h. an jenen, die im Ultraschallbad präpariert worden sind.

### 4.5.2 Einfluss der Temperatur

Aus den impedanzspektroskopisch bestimmten Volumenwiderständen können nach Gleichung 2.13 die spezifischen Leitfähigkeiten der Kompositmembranen berechnet werden. In Abbildung 4.5 sind die Arrhenius-Diagramme der Protonenleitfähigkeit (vgl. Abschnitt 2.2) für die untersuchten Elektrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Nafion<sup>®</sup>) und die darin imprägnierten Fleece dargestellt. Den



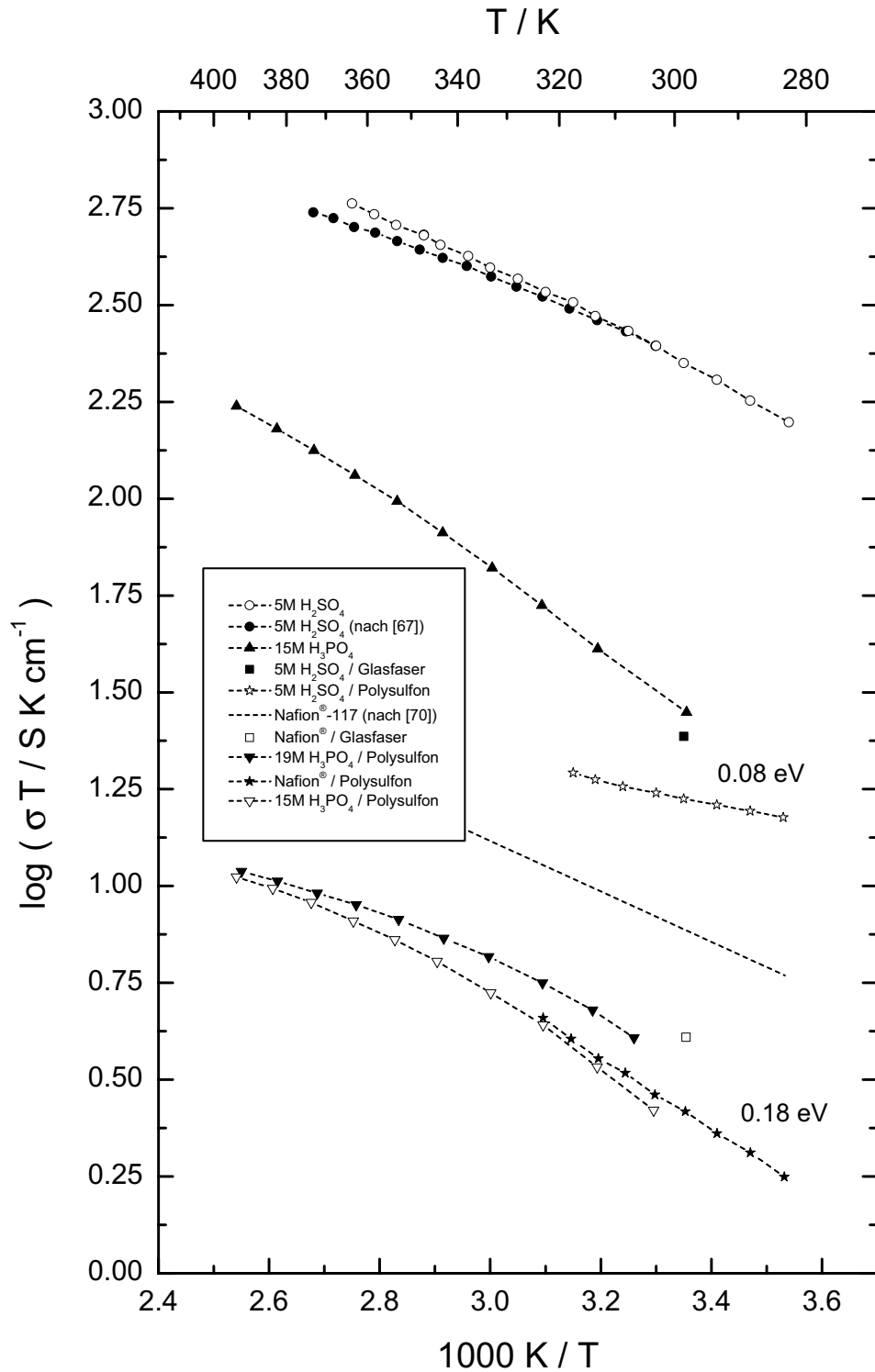


Abbildung 4.5: Arrhenius-Diagramme ( $\log(\sigma T)$  vs.  $1/T$ ) der Protonenleitfähigkeit für die untersuchten Elektrolyte und die darin imprägnierten Fleece.

Auftragungen ( $\log(\sigma T)$  vs.  $1/T$ ) ist zu entnehmen, dass alle Proben ähnliche Aktivierungsenergien (0.08 - 0.18 eV) aufweisen, die denen von Säuren in flüssigem Zustand entsprechen [69].

Für die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  getränkten Fleece ist dabei insbesondere ein gekrümmter Kurvenverlauf zu beobachten. Dieser ist bei Messungen ohne die zur Befeuchtung der Membranen dienende, wassergefüllte Teflon<sup>®</sup>-Schale (S. 30) deutlich stärker ausgeprägt. Die Beiträge der anhand von Kurzschlussmessungen bestimmten Kontaktwiderstände der Elektroden liegen unterhalb  $0.01 \Omega \text{cm}^{-2}$  und können in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden. Aus der Tatsache, dass oberhalb einer Konzentration von  $13 \text{ mol/dm}^3$  die Leitfähigkeit von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wieder abnimmt [62], kann geschlossen werden, dass der beobachtete Kurvenverlauf auf eine Abnahme des Wasseranteils im Elektrolyten bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist.

Darüberhinaus ist zu beobachten, dass das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkte Polysulfon-Fleece im untersuchten Temperaturbereich eine nur geringfügig höhere Leitfähigkeit als eine Nafion<sup>®</sup>-117 Membran [70] aufweist. Aufgrund der für die freie Säure bestimmten spezifischen Leitfähigkeit - die den Angaben aus der Literatur [67] entspricht - und der Porosität des Fleecees (83 %) wäre jedoch eine wesentlich höhere Leitfähigkeit zu erwarten [71]. Ein Vergleich der Leitfähigkeitswerte ist anhand der in Tabelle 4.3 dargestellten scheinbaren Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren erfolgt. Es ist zu beobachten, dass die

Elektrolyt	$E_a / \text{eV}$	$\sigma_0 / 10^3 \text{ Scm}^{-1}\text{K}$
5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	$0.15 \pm 0.02$	$50 \pm 3$
5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ / Polysulfon	$0.08 \pm 0.02$	$1.5 \pm 0.1$
15 M $\text{H}_3\text{PO}_4$	$0.19 \pm 0.02$	$56 \pm 7$
15 M $\text{H}_3\text{PO}_4$ / Polysulfon*	$0.20 \pm 0.04$	$4.7 \pm 0.2$
Nafion <sup>®</sup> -117 <sup>†</sup>	$0.16 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.1$
Nafion <sup>®</sup> / Polysulfon	$0.18 \pm 0.02$	$3.2 \pm 0.3$

Tabelle 4.3: Scheinbare Aktivierungsenergien und prä-exponentielle Faktoren der Volumenleitfähigkeit. (\*für  $T < 70^\circ\text{C}$ , <sup>†</sup>nach [72])

Aktivierungsenergien der Elektrolyte und der darin imprägnierten Fleece im Rahmen des Messfehlers übereinstimmen. Eine Ausnahme bildet das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkte Fleece. Ein volumenbezogener Vergleich der  $\sigma_0$ -Werte zeigt, dass nur 4% des Gesamtvolumens des Polysulfon-Fleeces zur Protonenleitfähigkeit der Komposite beitragen. Daraus lässt sich folgern, dass die Poren des Fleeces nicht vollständig mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllt sind [71]. Ähnliches gilt auch für das mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  imprägnierte Polysulfon-Fleece, bei dem 10% des Gesamtvolumens gefüllt sind.

Im Fall des Nafion<sup>®</sup> getränkten Fleeces ist der  $\sigma_0$ -Wert größer als der entsprechende Wert von Nafion<sup>®</sup> selbst. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass zusätzlich zum Fehler des linearen Fits auch die Extrapolation des  $\sigma_0$ -Werts, der sich als Grenzwert bei unendlich hohen Temperaturen ergibt, aus einem relativ kleinen Temperaturbereich (10 - 70 °C) zu Abweichungen führen kann.

## 4.6 Zellmessungen

Um die Eignung der im Niedertemperaturbereich untersuchten elektrolytgetränkten Fleece als Membran für Brennstoffzellen zu untersuchen, sind Zellmessungen (vgl. Abschnitt 3.3.1) an MEAs durchgeführt worden. Die Ruhespannung gibt hierbei Hinweise auf die Gasdichtigkeit der Kompositmembranen. Die Messungen sind drucklos an einer  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ -Brennstoffzelle bei einer Zelltemperatur von 60 °C erfolgt. Strom-Spannungs-Kennlinien sind für das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkte Polysulfon-Fleece, für das mit Nafion<sup>®</sup> imprägnierte Glasfaser-Fleece und für das Nafion<sup>®</sup>/Polysulfon-Fleece (Abb. 4.6 und 4.7) aufgenommen worden. Zu Vergleichszwecken ist in den Abbildungen ebenfalls die Kurve einer Nafion<sup>®</sup>-117 MEA dargestellt.

Abbildung 4.6 zeigt einen Vergleich zwischen dem mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkten Polysulfon-Fleece und Nafion<sup>®</sup>-117. Beide MEAs weisen eine offene Zellspannung von ca. 950 mV auf. Die um 35 mV geringfügig kleinere Ruhespannung der Kompositmembran bedeutet, dass diese nur unwesentlich weniger gasdicht als Nafion<sup>®</sup>-117 ist. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien beider MEAs ist ähnlich, wobei eine maximale Leistungsdichte von 60-65 mW/cm<sup>2</sup> beobachtet wird.

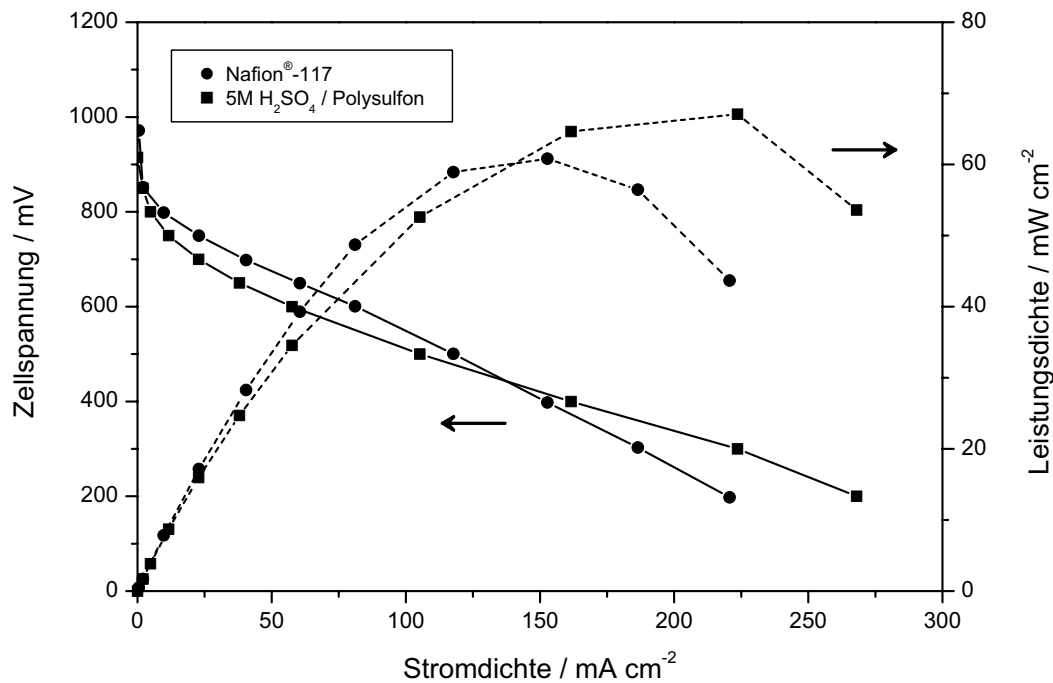


Abbildung 4.6: Strom-Spannungs-Kennlinie einer  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle für ein mit  $5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  imprägniertes Polysulfon-Fleece ( $250 \mu\text{m}$ ) und eine Nafion<sup>®</sup>-117 Membran, gemessen bei  $T = 60^\circ\text{C}$ .

In Abbildung 4.7 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien für Nafion<sup>®</sup> imprägnierte Polysulfon- und Glasfaser-Fleece und für Nafion<sup>®</sup>-117 dargestellt. Während für Nafion<sup>®</sup>-117 und das imprägnierte Glasfaser-Fleece ähnliche Ruhespannungen (ca.  $950 \text{ mV}$ ) gemessen werden, ist der Wert für das Polysulfon-Fleece im Vergleich um  $100 \text{ mV}$  erniedrigt. Dies deutet auf eine höhere Gaspermeabilität dieser Membran hin. Weiterhin ist zu erkennen, dass in Relation zu Nafion<sup>®</sup>-117 und zu dem mit Nafion<sup>®</sup> imprägnierten Glasfaser-Fleece das mit Nafion<sup>®</sup> getränkte Polysulfon-Fleece einen großen ohmschen Verlust ( $550 \text{ mV}$  bei  $80 \text{ mA/cm}^2$ ) aufweist. Dies kann auf den höheren Widerstand dieses Fleece zurückgeführt werden. Aufgrund der Dicke des mit Nafion<sup>®</sup> gefüllten Polysulfon-Fleece ( $650 \mu\text{m}$ ) resultiert im Vergleich zu dem mit Nafion<sup>®</sup> imprägnierten Glasfaser-Fleece ( $70 \mu\text{m}$  und  $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) die in Abbildung 4.5 beobachtete geringere spezifische Leitfähigkeit ( $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ). Die Leistung der MEA des Nafion<sup>®</sup> imprägnierten Glasfaser-Fleece ist dagegen ähnlich wie jene von Nafion<sup>®</sup>-117 und jene des  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkten Polysulfon-Fleece (Abb. 4.6). Obwohl die spezifische Leitfähigkeit der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  imprägnierten Kompositmembran

( $5.4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) größer ist, ist wegen der Dicke des Fleece ( $250 \mu\text{m}$ ) der resultierende Widerstand und damit die Strom-Spannungs-Charakteristik der Brennstoffzelle vergleichbar.

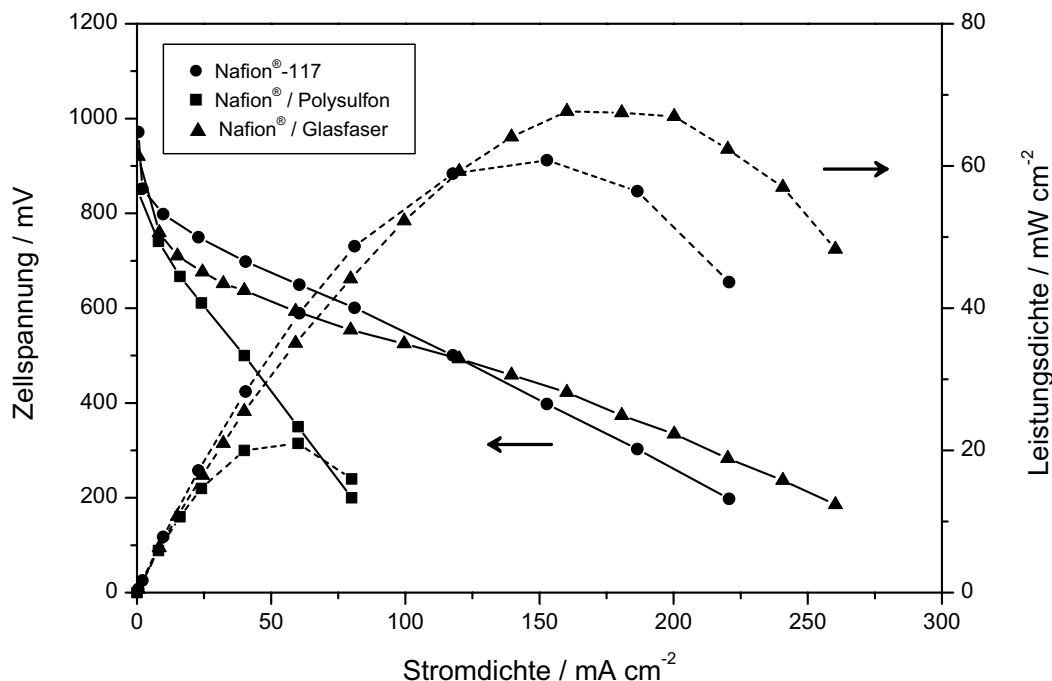


Abbildung 4.7: Strom-Spannungs-Kennlinie einer  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle für ein Nafion<sup>®</sup> getränktes Polysulfon-Fleece ( $650 \mu\text{m}$ ), ein Nafion<sup>®</sup> imprägniertes Glasfaser-Fleece ( $70 \mu\text{m}$ ) und eine Nafion<sup>®</sup>-117 Membran, gemessen bei  $T = 60^\circ\text{C}$ .

## 4.7 Diskussion des Leitfähigkeitsmechanismus

Zur Diskussion des Leitfähigkeitsmechanismus der im Niedertemperaturbereich untersuchten elektrolytgetränkten Fleece wird im Folgenden ein Modell von Kreuer et al. [73] herangezogen, das den Protonentransport in verdünnten wässrigen Säuren beschreibt. Dieses Modell basiert auf einem Vergleich der Ergebnisse von Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen, die in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration der Säuren durchgeführt worden sind. Es berücksichtigt sowohl die Diffusion von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Molekülen als auch durch Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufene transiente Strukturen in wässriger Lösung.

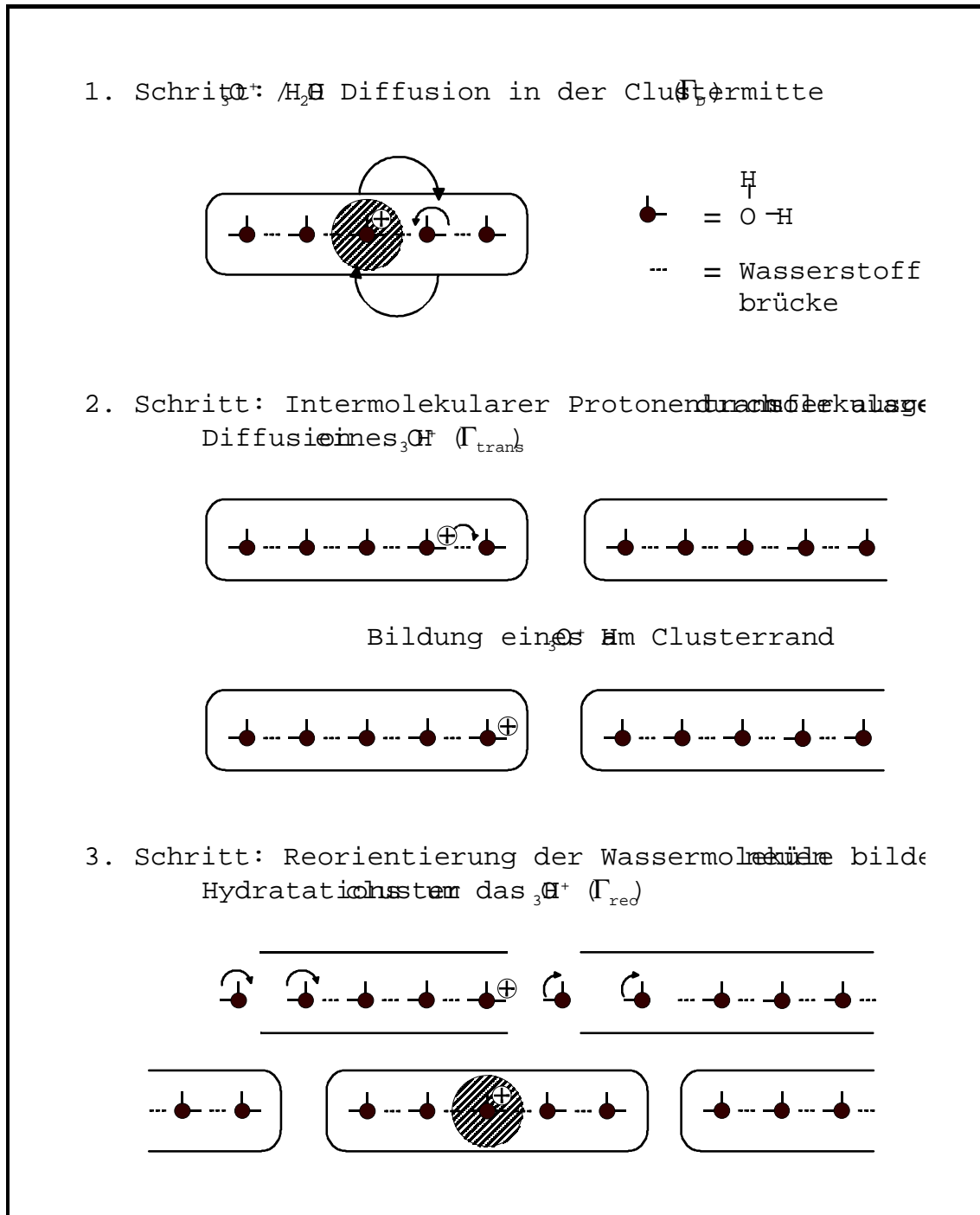


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Mechanismus der Protonenleitung in verdünnter saurer Lösung (nach Kreuer et al. [73]).

Es handelt sich um einen konzertierten Mechanismus, der drei aufeinanderfolgende Schritte umfasst (Abb. 4.8). Initiiert durch molekulare Diffusion eines  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Moleküls erfolgt dabei ein intermolekularer Protonentransport entlang von Wasserstoffbrückenbindungen bis zum Rand eines  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Clusters. An dieser Stelle entsteht dann ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Molekül, wobei sich in einem letzten Schritt durch Reorientierung der benachbarten Wassermoleküle um dieses Molekül ein neuer Hydratationscluster bildet.

In konzentrierten wässrigen Lösungen stehen mit zunehmender Protonenkonzentration immer weniger  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zur Ausbildung transienter Strukturen zur Verfügung. Dies führt dazu, dass der konzertierte Leitfähigkeitsmechanismus in einen *Vehikel*-Mechanismus (Abschnitt 2.3.1) übergeht. Sind die Protonen allerdings an größere Teilchen gebunden, wie beispielsweise im Fall wasserfreier Phosphorsäure [74], kann die molekulare Diffusion unterdrückt sein. In diesem Fall trägt im Wesentlichen die verbleibende Strukturdiffusion zur Leitfähigkeit bei.

Da den Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Abschnitt 4.5.2) zufolge die elektrolytgetränkten Fleece Aktivierungsenergien für die Protonenleitfähigkeit aufweisen, die denen wässriger Säuren entsprechen, ist auch für sie eine Erklärung der Protonenleitung anhand des oben diskutierten Modells denkbar. Ferner ist in diesem Zusammenhang ein möglicher Einfluss der Matrix auf den Leitfähigkeitsmechanismus (im Elektrolyten) zum einen aufgrund der isotropen Eigenschaften des Fleeces und zum anderen aufgrund der Größe der Poren, die im Mikrometerbereich liegen, nicht zu erwarten. Poren im unteren Nanometerbereich sowie eine anisotrope Struktur der Fleece, wie sie beispielsweise in Zeolithen vorliegt, könnten hingegen die Protonenleitung im Elektrolyten beeinflussen. Ein Beispiel hierfür ist die Struktur von Nafion<sup>®</sup>, dessen Morphologie anhand invertierter Mizellen beschrieben wird [75]. Der Leitfähigkeitsmechanismus ist dabei abhängig von der Porengröße bzw. von der Hydratisierung der Membran [74, 76]. Dies bedeutet, dass im ausgetrockneten Zustand die Poren klein sind ( $< 1 \text{ nm}$ ) und sich Effekte der an den Porenwänden fixierten  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen bemerkbar machen. Die Protonenleitung erfolgt in diesem Fall nach dem *Vehikel*-Mechanismus, während bei Wasseraufnahme die Porengröße zunimmt und der Beitrag von Strukturdiffusion (Abschnitt 2.3.2) steigt.

## 4.8 Zusammenfassung

Kompositmembranen auf der Basis elektrolytgetränkter Fleece sind präpariert und im Hinblick auf ihre Porenstruktur, ihre Stabilität und ihre Leitfähigkeitseigenschaften (Einfluss des Imprägnierungsverfahrens und der Temperatur) untersucht worden. Weiterhin sind Zelmessungen an MEAs in einer H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle durchgeführt worden.

Die Untersuchungen sind an einem Polysulfon- und einem Glasfaser-Fleece erfolgt, die eine ähnliche Porosität (ca. 85%) aufweisen. Beide Fleece sind gegenüber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Konzentrationen 3, 5, 7 mol/dm<sup>3</sup> chemisch stabil. Dagegen kann nur das Glasfaser-Fleece mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in einer Konzentration von 15 mol/dm<sup>3</sup> kombiniert werden, ohne dass sich Veränderungen in der Struktur der Fleece ergeben. Während das Glasfaser-Fleece in allen untersuchten Lösungsmitteln (S. 44) beständig ist, hat sich das Polysulfon-Fleece nur gegenüber Alkoholmischungen als chemisch stabil erwiesen. Folglich können beide Fleece mit Nafion<sup>®</sup>-Lösung imprägniert werden, da dieses Ionomer in Alkoholmischungen gelöst ist.

Zur Präparation der Kompositmembranen sind unterschiedliche Imprägnierungsverfahren angewendet worden. Die niedrigsten Membranwiderstände sind für Fleece gemessen worden, die 30 Minuten lang bei Raumtemperatur mit dem jeweiligen Elektrolyten in einem Ultraschallbad behandelt worden sind. Für das mit 5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getränkte Polysulfon-Fleece, das mit 5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllte Glasfaser-Fleece und das mit Nafion<sup>®</sup> imprägnierte Glasfaser-Fleece sind Membranwiderstände bestimmt worden, die mit jenem von Nafion<sup>®</sup>-117 vergleichbar oder sogar kleiner sind.

Die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsuntersuchungen zeigen, dass alle untersuchten Komposite ähnliche Aktivierungsenergien (0.08-0.18 eV) aufweisen, die denen von Säuren in flüssigem Zustand entsprechen [69]. Aus dem Vergleich der  $\sigma_0$ -Werte der imprägnierten Fleece mit jenen der entsprechenden Elektrolyten ergibt sich, dass nur 4% des Gesamtvolumens des mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getränkten Polysulfon-Fleeces zur Protonenleitfähigkeit der Komposite beitragen. Für das mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> imprägnierte Polysulfon-Fleece sind es 10%. Folglich sind die Poren der Fleece nicht vollständig mit Elektrolyt gefüllt, woraus



eine vergleichsweise geringe spezifische Leitfähigkeit der Membranen resultiert. Im Hinblick auf Membranen mit hoher spezifischer Leitfähigkeit und geringen Membranwiderständen besteht somit ein hohes Optimierungspotenzial im Grad der Porenfüllung.

Für das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkte Polysulfon-Fleece sowie die mit Nafion<sup>®</sup> imprägnierten Glasfaser- und Polysulfon-Fleece sind Zellmessungen an Membran-Elektroden-Einheiten (Abschnitt 4.6) durchgeführt worden. Während die Nafion<sup>®</sup>/Polysulfon-Membran eine Ruhespannung von 850 mV aufweist, ist für die anderen ein Wert (ca. 950 mV) gemessen worden, der mit jenem von Nafion<sup>®</sup>-117 vergleichbar ist. Dies deutet darauf hin, dass das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkte Polysulfon-Fleece und das mit Nafion<sup>®</sup> imprägnierte Glasfaser-Fleece eine mit Nafion<sup>®</sup>-117 vergleichbare Gaspermeabilität haben. Weiterhin zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser Komposite einen mit jener von Nafion<sup>®</sup>-117 vergleichbaren Verlauf.

Aufgrund der für die imprägnierten Fleece bestimmten Aktivierungsenergien ist ein konzertierter Leitfähigkeitsmechanismus vorgeschlagen worden, der auf jenem basiert, der für wässrige Säuren angenommen wird [73]. Danach findet der Protonentransport über strukturelle Diffusion statt, die ihrerseits durch molekulare Diffusion ausgelöst wird.

Obwohl MEAs mit heißgepressten Elektroden gegenwärtig deutlich bessere Leistungsdaten aufweisen [77], erweist sich insgesamt das Konzept elektrolyt-getränkter Kompositmembranen als mögliche Alternative zu Nafion<sup>®</sup>-117 für den Einsatz in Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Dabei sorgen die Fleece für die Immobilisierung des Elektrolyten und für die mechanische Stabilität der Kompositmembran. Allerdings ist eine individuelle Anpassung der Oberfläche der verwendeten Fleece an die Eigenschaften der jeweiligen Elektrolyte erforderlich, um deren Aufnahme bzw. die spezifische Leitfähigkeit der Komposite zu erhöhen. Daneben gilt es, die chemische Stabilität der mikroporösen Fleece in Bezug auf organische Lösungsmittel, in denen Ionomere gelöst sind, zu verbessern.



# Kapitel 5

## Kompositelektrolyte für den Mitteltemperaturbereich

### 5.1 Systemwahl

Während für den Hoch- und Niedertemperaturbereich Sauerstoffionen- bzw. Protonenleiter mit hoher spezifischer Leitfähigkeit bereits zur Verfügung stehen, haben sich, wie bereits erwähnt, bislang noch keine Materialien für den Einsatz im Mitteltemperaturbereich (200-600 °C) als geeignet erwiesen [78].

Bei der Entwicklung neuer Festelektrolyte für diesen Temperaturbereich sind anorganische Materialien mit und ohne eingelagertem Wasser, Salze anorganischer Sauerstoffsäuren sowie Oxidkeramiken intensiv untersucht worden. Zu den erstgenannten gehören  $\beta''$ -Aluminate [79, 80] und  $\beta''$ -Gallate [81], die bei 200 °C Leitfähigkeiten bis zu  $10^{-2}$  S/cm aufweisen. Oberhalb dieser Temperatur sinkt allerdings die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen infolge einer Abspaltung von Wasser. Auch für anorganische Materialien ohne Wasser, wie CsHSO<sub>4</sub> [82] und dessen Komposite [83, 84], sind Leitfähigkeiten von  $10^{-2}$  S/cm gemessen worden. Die chemische Stabilität dieser Materialien ist jedoch oberhalb von 200 °C infolge thermischer Zersetzung gering. Salze anorganischer Sauerstoffsäuren [85, 86] und deren Komposite, wie beispielsweise Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [87, 88], besitzen unter elektrochemischen Bedingungen keine ausreichende Redoxstabilität [89]. Oxidkeramiken, wie Cergadoliniumoxid [90, 91], weisen wiederum unterhalb von 500 °C keine ausreichend hohe Leitfähigkeit auf. Kaum untersucht worden sind dagegen bislang die Materialeigenschaften von Polyphosphaten. Zu dieser Gruppe gehören u.a. polyphosphorsaure Gläser [92],

Aluminiumpolyphosphate [93] und Ammoniumpolyphosphate [94, 95, 96]. Für letztere sind im Mitteltemperaturbereich hohe Leitfähigkeiten (0.1 S/cm bei 300 °C) beobachtet worden. Probleme mit der thermischen Stabilität konnten dabei durch das Hinzufügen einer zweiten Komponente verringert werden.

Aufgrund dieser Überlegungen wird in diesem Kapitel die Funktionalität von Kompositelektrolyten untersucht, die wie bei Kenjo et al. [94] und Niemzig et al. [95] aus Ammoniumpolyphosphat (APP) und Ammoniumsiliciumpolyphosphat (ASiPP) bestehen. Nach Kenjo et al. ist APP dabei die Komponente, die im Wesentlichen zur Leitfähigkeit des Komposits beiträgt, während Ammoniumsiliciumpolyphosphat für die thermische Stabilität des Materials sorgt und als Matrix für die leitfähige Phase dient. Allerdings sind grundlegende Aspekte des Leitfähigkeitsverhaltens dieses Komposits, insbesondere die Art der für den Ladungstransport verantwortlichen Spezies und der Leitfähigkeitsmechanismus, sowie seine sekundären Eigenschaften bislang nicht untersucht worden.

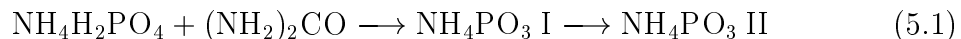
Im Folgenden wird die Präparation und die strukturelle sowie chemische Charakterisierung des Kompositmaterials und seiner Komponenten vorgestellt. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf Untersuchungen zum Leitfähigkeitsverhalten, zur Art und Beweglichkeit der Ladungsträger sowie auf dem Leitfähigkeitsmechanismus. Daneben ist, im Hinblick auf einen möglichen Einsatz des Kompositmaterials in Brennstoffzellen, der Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Materialeigenschaften untersucht worden.

## 5.2 Herstellung des Komposits und seiner Komponenten

In diesem Abschnitt wird die Präparation des Kompositmaterials und seiner Komponenten, Ammoniumpolyphosphat und Ammoniumsiliciumpolyphosphat, vorgestellt. Weiterhin werden die strukturellen und chemischen Eigenschaften der beiden Komponenten diskutiert.

### 5.2.1 Ammoniumpolyphosphat

Ammoniumpolyphosphat entsteht Shen et al. [97] zufolge durch stöchiometrisches Umsetzen von Ammoniumdihydrogenphosphat und Harnstoff bei 200 °C im Ammoniakstrom. Dabei wird die kurz-kettige, wasserlösliche Modifikation I gebildet, die durch Tempern bei 200-375 °C in die lang-kettige, wasserunlösliche Modifikation II überführt wird:



Durch das Einfügen einer Reinigungsstufe [94] nach dem ersten Reaktionsschritt ist die Synthese im Hinblick auf die Phasenreinheit des Polyphosphates optimiert worden.

Arbeitsvorschrift nach [94, 97]: *11.502 g (0.1 mol) Ammoniumdihydrogenphosphat und 6.006 g (0.1 mol) Harnstoff werden gemischt, innig miteinander vermahlen und in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel zwei Stunden bei 200 °C in Ammoniakatmosphäre zur Reaktion gebracht. Der Schmelzkuchen wird in heißem Wasser gelöst, Verunreinigungen werden abfiltriert und das Polyphosphat wird durch Zugabe von Methanol als weißes Pulver gefällt. Nach Trocknen im Vakuum erfolgt die Umwandlung in die wasserunlösliche, langkettige Modifikation II durch Tempern (24 Stunden) im Ammoniakstrom (100 sml/min) bei 280 °C. In einem letzten Arbeitsschritt wird das Ammoniumpolyphosphat II fein vermahlen.*

### Kristallstruktur

Zur qualitativen Phasenidentifizierung sind entsprechend Abschnitt 3.1.1 röntgenographische Untersuchungen durchgeführt worden. In Abbildung 5.1 ist ein gemessenes Pulverdiffraktogramm Referenzdaten für Ammoniumpolyphosphat II [98] gegenübergestellt. Ein Vergleich der Spektren zeigt eine sehr gute Übereinstimmung sowohl beim Reflexmuster als auch in der Intensitätsabfolge. Das Ammoniumpolyphosphat liegt demzufolge nahezu phasenrein in der Modifikation II vor.

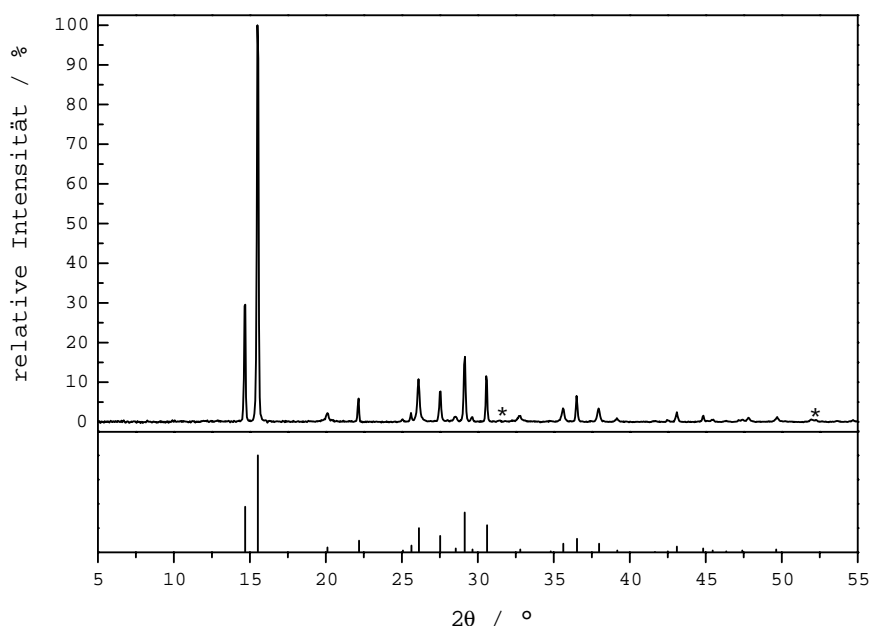


Abbildung 5.1: Vergleich des bei Raumtemperatur gemessenen Röntgen-diffraktogramms (oben) mit dem Referenzspektrum von Ammoniumpolyphosphat II (unten, nach [98]). Fremdphasen sind mit \* gekennzeichnet.

Nach Brühne et al. [99] kristallisiert APP II orthorombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  ( $a = 1207.9$  pm,  $b = 648.87$  pm,  $c = 426.20$  pm). Das Zellvolumen beträgt  $334 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, die röntgenographische Dichte  $1.860$  g/cm<sup>2</sup>. Die Kristallstruktur besteht aus  $\text{NH}_4^+$ -Kationen und aus eindimensional über jeweils zwei Ecken verknüpften  $\text{PO}_4$ -Tetraedern  $\frac{1}{\infty}[\text{PO}_{2/1}\text{O}_{2/2}]^-$ . Die Ammoniumionen befinden sich dabei in verzerrt tetraedrischer Umgebung, wobei jedes endständige Sauerstoffatom des Kettenanions über Wasserstoffbrückenbindungen an zwei Tetraeder gebunden ist.

### Molekülstruktur

Zur Charakterisierung der Molekülstruktur sind MAS-NMR-Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt worden (vgl. Abschnitt 3.1.2). In Abbildung 5.2 sind für zwei Rotationsfrequenzen typische  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren von Ammoniumpolyphosphat II dargestellt. Ein Vergleich beider Spektren zeigt, dass sich die chemische Verschiebung  $\delta$  der Signale mit der Rotationsfrequenz ändert. Eine Ausnahme bilden hier die bei 0.3, -9.5 und -22.4 ppm beobachteten Resonanzen. In MAS-Spektren ist die frequenzabhängige Änderung der chemischen Verschiebung ein typisches Verhalten von Rotationsseitenbändern, die in einem ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz von den kernmagnetischen Resonanzen auftreten, wenn die untersuchten Kerne in einer anisotropen Umgebung vorliegen (S. 23). Demzufolge sind die Seitenbänder der Resonanz bei -22.4 ppm zuzuordnen, die ein anisotropes Verhalten zeigt. Dagegen weisen die Signale bei 0.3 und -9.5 ppm keine Seitenbänder auf und sind folglich isotrop.

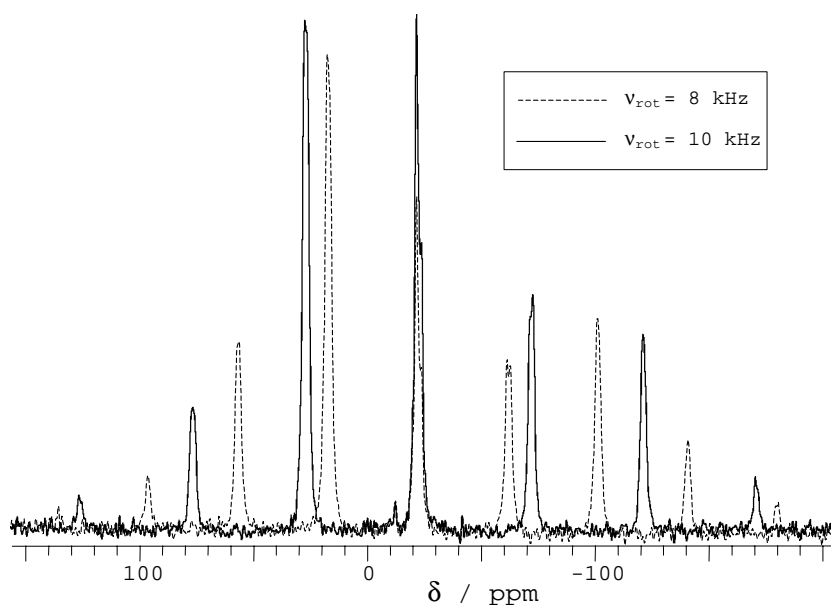


Abbildung 5.2:  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumpolyphosphat II in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz  $\nu_{\text{rot}}$  [100], gemessen bei Raumtemperatur.

Durch Anpassung der Linienform des Seitenbandspektrums (*Chemical Shift Anisotropy*, CSA) ist es möglich, die sogenannte anisotrope chemische Verschiebung und den zugehörigen Asymmetriefaktor  $\eta$  zu bestimmen. In Abbildung 5.3 ist

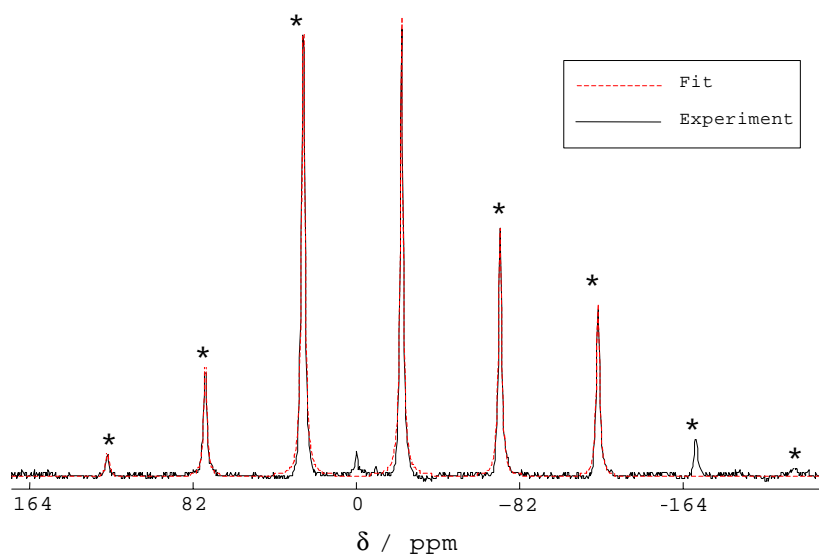


Abbildung 5.3: Vergleich eines bei Raumtemperatur gemessenen  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrums von Ammoniumpolyphosphat II mit jenem des zugehörigen Fits [100],  $\nu_{rot} = 10$  kHz. Rotationsseitenbänder sind mit \* gekennzeichnet.

ein solcher Fit für das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von APP II dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Linienform des Seitenbandspektrums nahezu deckungsgleich angepasst werden kann. Aus den Fitparametern lässt sich die anisotrope chemische Verschiebung berechnen, die in diesem Fall  $-138$  ppm ( $\eta = 0.60$ ) beträgt. Eine Auswertung und Interpretation der MAS-Spektren kann somit anhand der Werte für die anisotrope und isotrope chemische Verschiebung, dem Asymmetriefaktor sowie unter Einbeziehung des Signalverhältnisses der kernmagnetischen Resonanzen erfolgen.

Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumpolyphosphat II ( $\text{NH}_4\text{PO}_3$ ) weist drei Resonanzen bei  $0.3$ ,  $-9.5$  und  $-22.4$  ppm auf, wobei sich ein relatives Verhältnis von  $0.3:1.4:98.3$  ergibt. Nur der intensivitätsstärkste Peak zeigt ein anisotropes Verhalten ( $-138$  ppm). Ein Vergleich mit der isotropen und anisotropen chemischen Verschiebung von  $\text{NaPO}_3$  ( $-20.9$  bzw.  $-135$  ppm) [101] führt zu dem Schluss, dass diese Resonanz den  $\text{PO}_4$ -Tetraedern der Polyphosphatketten zuzuordnen ist. Bei den beiden anderen Signalen ( $0.3$  und  $-9.5$  ppm) kann es sich aufgrund der relativen Signalverhältnisse ( $0.3$  bzw.  $1.4$ ) nur um Fremdphasen im Material handeln. Das Signal bei  $0.3$  ppm weist einen Wert auf, der mit jenem der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $0.9$  ppm) vergleichbar ist [101]. Da letzteres bei der Präparation von Ammoniumpolyphosphat II



eingesetzt wird (vgl. Abschnitt 5.2.1), handelt es sich bei der beobachteten Resonanz um nicht umgesetztes Edukt. Der gesamte Fremdphasenanteil kann aus dem Flächenverhältnis der Signale abgeschätzt werden [36] und liegt unter 2%.

Abbildung 5.4 zeigt ein bei Raumtemperatur aufgenommenes  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumpolyphosphat II. Darin ist lediglich eine Resonanz bei 7.2 ppm zu beobachten, die schwache Seitenbänder im Abstand der Rotationsfrequenz aufweist. Die entsprechende Halbwertsbreite beträgt etwa 2 ppm. Mit der gleichen chemischen Verschiebung ist beispielsweise auch das Signal der Ammoniumionen in Zeolithen beobachtet worden (vgl. [102]). Folglich kann hier dieses Signal den Protonen der Ammoniumionen von APP zugeordnet werden. Sowohl die geringe Halbwertsbreite als auch die nur schwach ausgeprägten Rotationsseitenbänder deuten auf sehr bewegliche Ammoniumionen hin. Eine starre Bindung an die Polyphosphatkette würde sich dagegen in wesentlich breiteren Linien äußern.

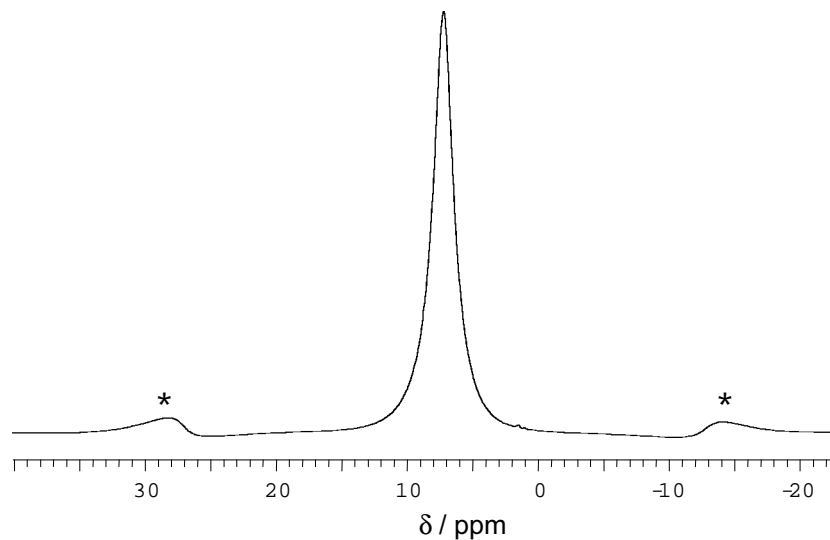


Abbildung 5.4:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumpolyphosphat II gemessen bei Raumtemperatur [100],  $\nu_{rot} = 10 \text{ kHz}$ . Rotationsseitenbänder sind mit \* gekennzeichnet.

### Chemische Zusammensetzung

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Ammoniumpolyphosphates sind Elementaranalysen vorgenommen worden (vgl. Abschnitt 3.1.3). In Tabelle 5.1 ist ein Vergleich der theoretischen und experimentell bestimmten Massenanteile von Ammoniumpolyphosphat dargestellt. Die nur geringen Abweichungen in der Zusammensetzung deuten daraufhin, dass die Synthese zu Pulvern mit hoher Reinheit führt. Dies ist in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Daten (Abb. 5.1), denen zufolge das Ammoniumpolyphosphat nahezu phasenrein in der Modifikation II vorliegt.

$w / \%$	N	H	P	O
theo.	14.4	4.2	31.9	49.5
exp.	15.0	4.1	31.9	49.0*

Tabelle 5.1: Vergleich der theoretischen und experimentell bestimmten Massenanteile von Ammoniumpolyphosphat. (\*aus Massenbilanz berechnet)

### Morphologie

Die Morphologie ist, wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht worden. In Abbildung 5.5 ist die REM-Aufnahme eines gemahlene Ammoniumpolyphosphat II Pulvers zu sehen. Es setzt sich aus kantigen Partikeln mit rechteckiger Form zusammen. Die Teilchengröße beträgt zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$  und zeigt, dass das Pulver zu Mikropartikeln agglomeriert ist.

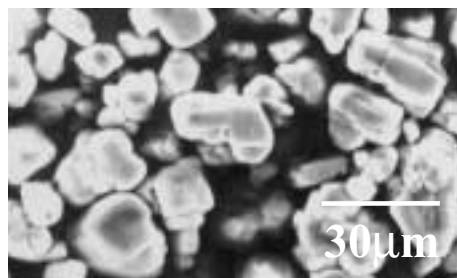


Abbildung 5.5: REM-Aufnahme eines gemahlene Ammoniumpolyphosphat II Pulvers in 1000facher Vergrößerung.

### Thermische Stabilität

Zur Untersuchung der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur sind entsprechend Abschnitt 3.1.6 thermische Analysen durchgeführt worden. In Abbildung 5.6 ist das thermische Verhalten von Ammoniumpolyphosphat II dargestellt. Die TG-Kurve (kompakte Linie) zeigt, dass beginnend ab ca. 300 °C ein kontinuierlicher Massenverlust stattfindet. Bei einer Heizrate von 5 °C/min beträgt dieser 1% bei 300 °C, 8% bei 400 °C und mehr als 17% oberhalb von 550 °C. In der DTG-Kurve (gestrichelte Linie) sind maximale Verlustraten zwischen 360 und 380 °C sowie bei Temperaturen höher als 580 °C zu beobachten. Ein Vergleich von DTG- und DTA-Messungen (Abb. 5.7) zeigt, dass den Bereichen mit maximalen Verlustraten stark endotherme Prozesse zugeordnet werden können. Der vorgelagerte endotherme Peak bei 256 °C kann der Phasenumwandlung von APP I nach APP II zugewiesen werden [103].

Um zu untersuchen, welche Moleküle den beobachteten Massenverlust verursachen, sind massenspektrometrische Experimente durchgeführt worden. Dazu sind im Scanmodus eines Quadropolmassenspektrometers in einem Vorversuch die Massenzahlen bestimmt worden, für die Signale zu erwarten sind. Die dabei beobachteten Massenzahlen lassen sich Ammoniak ( $m/z$  14, 15, 16, 17)

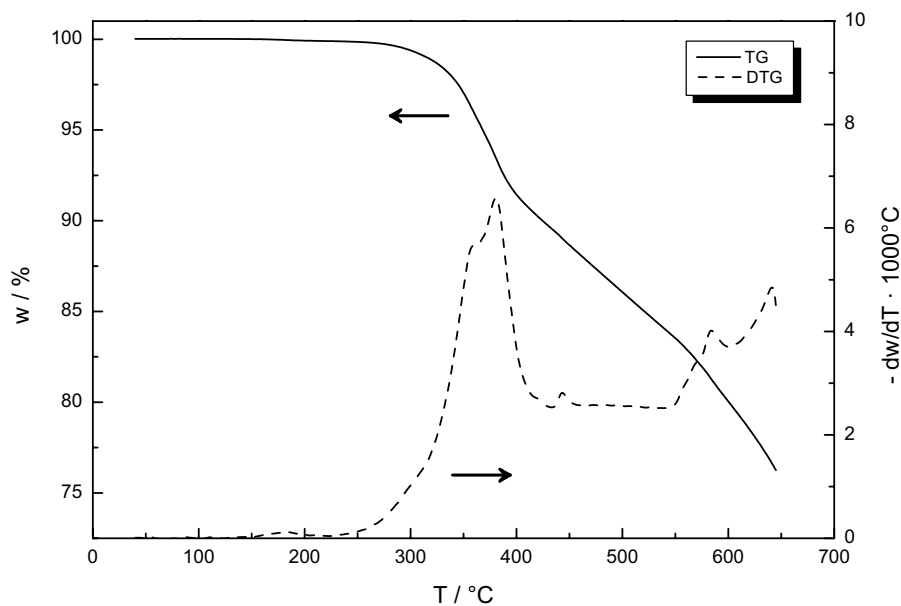


Abbildung 5.6: TG/DTG-Diagramm von Ammoniumpolyphosphat II, gemessen bei einer Heizrate von 5 °C/min.

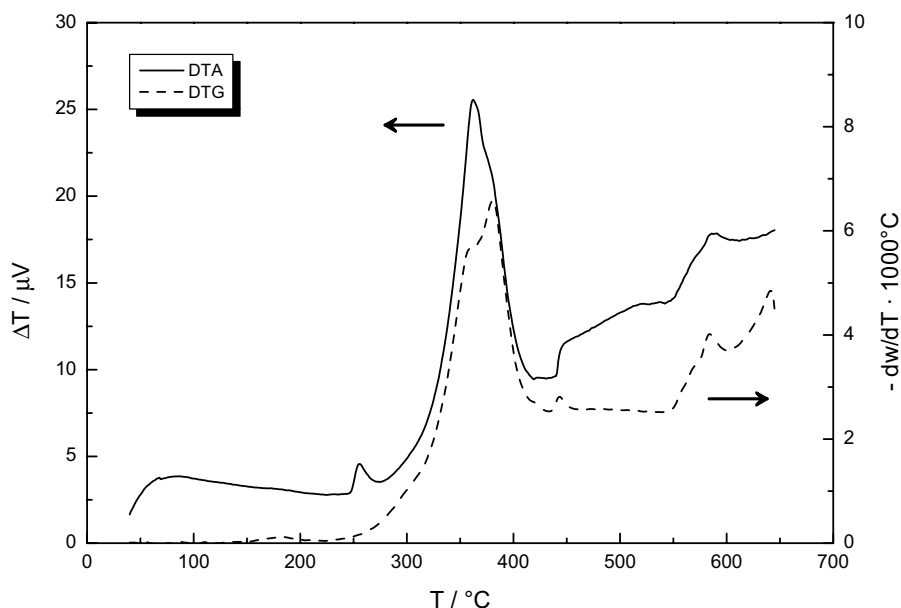


Abbildung 5.7: DTA/DTG-Diagramm von Ammoniumpolyphosphat II, gemessen bei einer Heizrate von  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

und Wasser ( $m/z$  18, 17, 16) bzw. deren Fragmenten zuordnen [104]. Daneben sind oberhalb von  $650^{\circ}\text{C}$  auch geringe Signalintensitäten ( $< 10^{-2}\text{ nA}$ ) für die Massenzahlen  $m/z$  48 und 64 beobachtet worden, die auf eine Abspaltung von Phosphatfragmenten des Typs  $\text{HPO}_2$  schließen lassen. Um eine Überlagerung von Signalen auszuschließen, ist beim eigentlichen Experiment Wasser anhand des Molekülpeaks  $m/z$  18 und Ammoniak mittels des Fragmentpeaks  $m/z$  15 detektiert worden. In Abbildung 5.8 sind neben der DTA-Kurve auch die Ergebnisse der simultanen Gasanalyse für Wasser und Ammoniak dargestellt. Es wird deutlich, dass der in Abbildung 5.6 beobachtete Massenverlust auf die Abspaltung von Wasser und Ammoniak zurückzuführen ist. Dabei erfolgt die Ammoniakentwicklung im Wesentlichen zwischen  $300$  und  $400^{\circ}\text{C}$ , die Wasserabspaltung beginnend ab  $300^{\circ}\text{C}$  mit einer maximalen Rate bei  $590^{\circ}\text{C}$ .

Die Ergebnisse der thermischen Analysen stimmen mit Untersuchungen von Camino et al. [105, 106] überein, wonach die Zersetzung von APP in drei überlappenden Temperaturbereichen erfolgt. In einem ersten Schritt, beginnend ab  $275^{\circ}\text{C}$ , bilden sich unter Abspaltung von Ammoniak freie OH-Gruppen, die zu „crosslinked“ Ultraphosphaten kondensieren. Zwischen  $450$  und  $650^{\circ}\text{C}$  entweichen  $\text{H}_2\text{O}$  und kleinere Mengen an  $\text{NH}_3$ , wobei die Ultraphosphate

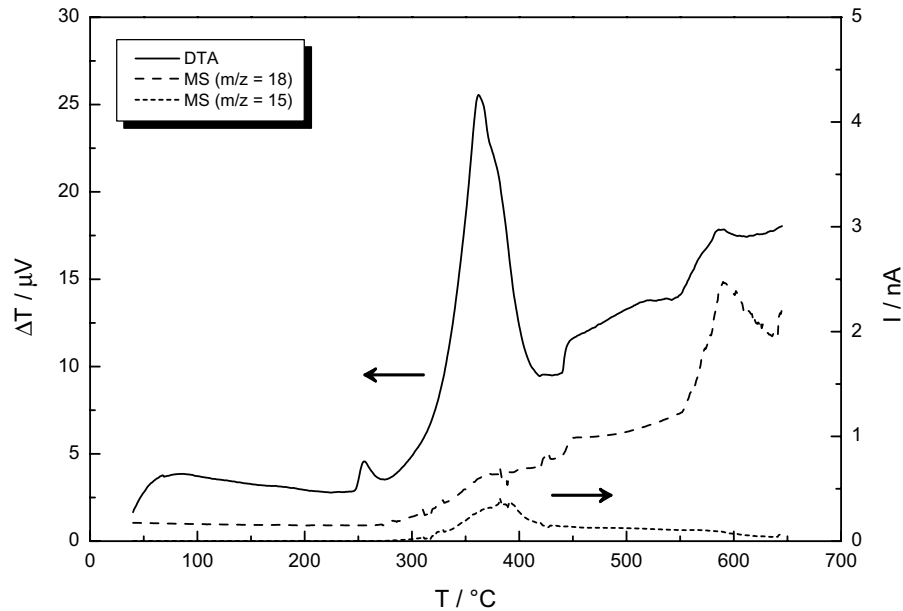


Abbildung 5.8: Vergleich der DTA von Ammoniumpolyphosphat II mit der massenspektrometrischen Analyse der Zersetzungsprodukte, gemessen bei einer Heizrate von 5 °C/min.

fragmentieren und sich Polyphosphorsäuren bilden. In einem letzten Schritt oberhalb von 650 °C entweichen dann flüchtige Polyphosphatfragmente.

Eine Bestimmung des Schmelzpunktes von Ammoniumpolyphosphat ist nicht möglich, da sich unter Normaldruck das Material oberhalb von 300 °C thermisch zersetzt. Laut Kenjo et al. [94] führt dies zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes, der dann unterhalb von 300 °C liegt.

## 5.2.2 Ammoniumsiliciumpolyphosphat

Ammoniumsiliciumpolyphosphat entsteht, Durif et al. [107] folgend, beim Calcinieren von im Überschuss eingesetzten di-Ammoniumhydrogenphosphat und Kieselsäure:



Arbeitsvorschrift nach [107]: 13.206 g (0.1 mol) di-Ammoniumhydrogenphosphat und 1.553 g (0.025 mol) Kieselsäure, werden vermischt, innig miteinander vermahlen und 12 Stunden lang bei 350°C im Ammoniakstrom (100 sml/min) calciniert. Das wasserunlösliche Rohprodukt lässt sich durch mehrmaliges Waschen mit warmem Wasser reinigen. Abschließend wird das Ammoniumsilicumpolyphosphat im Vakuum getrocknet und fein vermahlen.

### Kristallstruktur

Die Phasenidentifizierung erfolgt auch hier mit Hilfe von Referenzdaten des JCPDS. Abbildung 5.9 zeigt dazu einen Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms mit Daten für Ammoniumsilicumpolyphosphat aus der Literatur [108]. Die Reflex- und Intensitätsmuster stimmen mit denen der Referenzverbindung überein. Fremdphasen sind nur in Spuren zu beobachten.

Nach Durif et al. [109] liegt ASiPP triklinisch in der Raumgruppe  $P_1$  ( $a = 1514$  pm,  $b = 768.4$  pm,  $c = 486.1$  pm,  $\alpha = 97.86^\circ$ ,  $\beta = 96.74^\circ$  und  $\gamma = 83.89^\circ$ ) vor. Das Zellvolumen beträgt  $553 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, die theoretische Dichte 2.378 g/cm<sup>3</sup>. Die Kristallstruktur besteht aus einem laminaren Geflecht

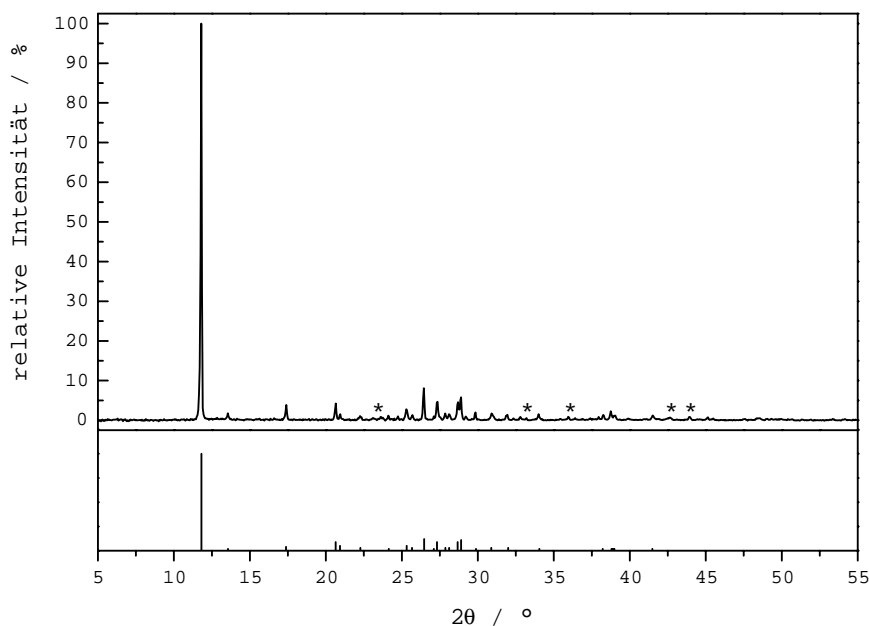


Abbildung 5.9: Vergleich des bei Raumtemperatur gemessenen Röntgendiffraktogramms (oben) mit dem Referenzspektrum von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  (unten, nach [108]). Fremdphasen sind mit \* gekennzeichnet.

von  $P_4O_{13}$ -Einheiten, die über oktaedrisch koordinierte Si-Atome verknüpft sind. Die interkalierten Ammoniumionen sind tetraedrisch koordiniert und bilden dabei Wasserstoffbrückenbindungen zu den terminalen Sauerstoffatomen aus.

### Molekülstruktur

Das Ammoniumsiliciumpolyphosphat ist zur strukturellen Charakterisierung ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht worden. In Abbildung 5.10 ist ein bei Raumtemperatur gemessenes  $^{31}P$ -Spektrum dargestellt. Darin sind bei -0.2, -11.4, -29.9 und -35.1 ppm vier Resonanzen zu beobachten, die ein relatives Verhältnis von 36:1:33:30 aufweisen. Die beiden erstgenannten zeigen ein isotropes Verhalten, während für die Peaks bei -29.92 und -35.14 ppm Anisotropien von -111 ppm ( $\eta=0.50$ ) bzw. von -143 ppm ( $\eta=0.25$ ) bestimmt werden. Alle Peaks weisen nur geringe Halbwertsbreiten auf, was auf eine ausgeprägte kristallographische Nahordnung hindeutet [35]. Eine Zuordnung der Resonanzen zu entsprechenden Phosphorgruppen im Festkörper ist hier aufgrund der triklinischen Kristallstruktur von ASiPP [109] und dem damit bedingten hohen Grad an Asymmetrie nicht möglich. Allerdings kann anhand der Werte für die isotrope chemische Verschiebung folgende Einteilung vorgenommen werden: Die Resonanzen bei -0.2 und -11.4 ppm können  $Q^1$ -Gruppen

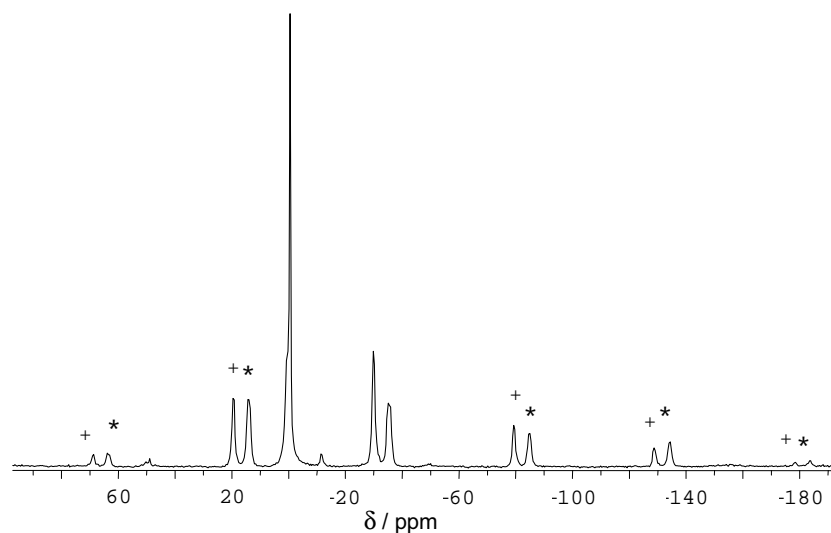


Abbildung 5.10:  $^{31}P$ -MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumsiliciumpolyphosphat gemessen bei Raumtemperatur [100],  $\nu_{rot} = 10$  kHz. Rotationsseitenbänder sind mit \*, + gekennzeichnet.

zugeordnet werden, während die chemische Verschiebung der Peaks bei -29.9 und -35.1 ppm charakteristisch für Q<sup>2</sup>-Gruppen ist [101]. Unter einer Q<sup>1</sup>-Gruppe versteht man in diesem Zusammenhang ein von Sauerstoffatomen tetraedisch koordiniertes Phosphoratom, das in seiner übernächsten Koordinationssphäre ein Phosphoratom besitzt; eine Q<sup>2</sup>-Gruppe weist dagegen zwei Phosphoratom auf. Aufgrund des relativen Signalverhältnisses kann ferner geschlossen werden, dass der isotrope Peak bei -11.4 ppm aus einer Fremdphase ( $\sim 1\%$ ) resultiert. Dies ist in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Untersuchungen, denen zufolge Spuren anderer Phasen im Röntgendiffraktogramm von Ammoniumsiliciumpolyphosphat (vgl. Abb. 5.9) beobachtet werden.

In Abbildung 5.11 ist ein bei Raumtemperatur gemessenes <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumsiliciumpolyphosphat dargestellt. Es zeigt lediglich eine Resonanz bei 11.2 ppm, die eine Halbwertsbreite von 51 Hz aufweist. Aufgrund der geringen Halbwertsbreite kann auch hier auf eine sehr gute kristallographische Nahordnung im Material geschlossen werden.

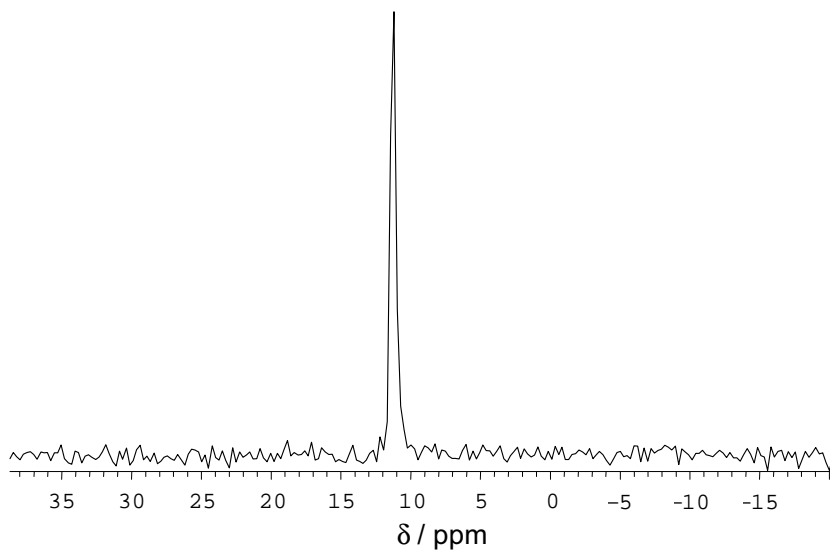


Abbildung 5.11: <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumsiliciumpolyphosphat gemessen bei Raumtemperatur [100],  $\nu_{rot} = 6 \text{ kHz}$ .



### Thermische Stabilität

Anhand röntgenographischer Messungen ist der Einfluss der Temperatur auf die Phasenstabilität von Ammoniumsiliciumpolyphosphat untersucht worden. Zu diesem Zweck ist das phasenreine Material bei 450 °C unterschiedlich lange an Luft getempert worden. Im Anschluss daran sind von den einzelnen Proben bei Raumtemperatur Röntgendiffraktogramme aufgenommen worden. In Abbildung 5.12 sind diese verschiedenen Röntgendiffraktogramme dargestellt. Es ist zu sehen, dass das Material unter den gewählten Bedingungen einer Phasenumwandlung unterliegt. Dabei bildet sich das anhydridische  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  [110]. Diese Umwandlung erfolgt irreversibel unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , wobei zunächst  $\text{H}_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  als Intermediat entsteht [94].

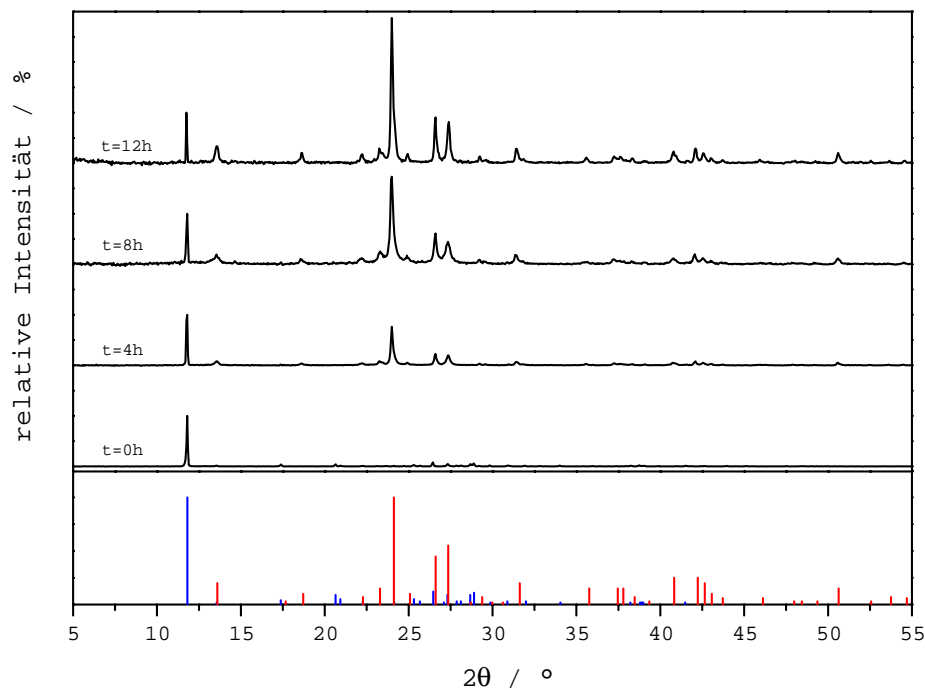
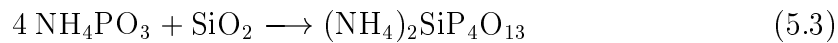


Abbildung 5.12: Oben: Röntgendiffraktogramme von bei 450 °C an Luft getempertem Ammoniumsiliciumpolyphosphat in Abhängigkeit von der Temperzeit. Unten: Referenzspektren von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  (blau, nach [108]) und  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  (rot, nach [110]).

### 5.2.3 Komposit

Das Komposit kann zum einen als physikalische Mischung von Ammoniumpolyphosphat und Ammoniumsiliciumpolyphosphat erhalten werden. Andererseits ist in der Literatur ein Verfahren zu dessen Herstellung beschrieben, bei dem auf eine getrennte Präparation der einzelnen Bestandteile verzichtet werden kann. Kenjo et al. [94] folgend kann das zweiphasige Kompositmaterial durch direkte Umsetzung von Ammoniumpolyphosphat II mit Kieselsäure gewonnen werden:



Das molare Verhältnis der Edukte ist in dieser Arbeit mit 10:1 so gewählt worden, dass ein Vergleich mit den in der Literatur publizierten Ergebnissen [94, 95] möglich ist.

Arbeitsvorschrift nach [94]: *7.807g (0.08 mol) Ammoniumpolyphosphat II und 0.500g (0.008 mol) Kieselsäure, werden eingewogen, vermischt und innig miteinander vermahlen. Die Umsetzung erfolgt 30 Minuten lang bei 440°C in Ammoniakatmosphäre. Nach anschließendem 24-stündigen Tempern bei 250°C im Ammoniakstrom (100 sml/min) wird das Rohprodukt fein vermahlen und zur Homogenisierung einer zweiten Temper-Mahl-Behandlung unterzogen. In einem letzten Schritt wird das Material gesiebt; das Pulver mit einer Körnung < 20 µm wird zur Herstellung von Presslingen verwendet.*

Zur Formgebung ist das Kompositmaterial ohne Zugabe von Bindermaterial bei einem Pressdruck von  $1.6 \cdot 10^4 \text{ Ncm}^{-2}$  zu 0.5-2.0 mm dicken Pellets ( $\phi$  10 mm oder 40 mm) verpresst worden, die anschließend nach folgendem Temperaturprogramm gesintert worden sind:

$$RT - 3^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow T_{Sint} (24 \text{ h}) - 3^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 250^\circ\text{C} (24 \text{ h}) \rightarrow RT$$

Die Sintertemperatur ( $T_{Sint}$ ) hat 400°C betragen. In einem letzten Schritt sind die Pulverpresslinge zur Reinigung zuerst mit Aceton und anschließend mit Ethanol jeweils 20 Minuten lang im Ultraschallbad behandelt worden.

## 5.3 Strukturelle und chemische Charakterisierung des Komposits

Das entsprechend dem vorherigen Abschnitt präparierte Kompositmaterial ist hinsichtlich seiner Phasenzusammensetzung, Molekülstruktur, chemischen Zusammensetzung, thermischen Stabilität, Mikrostruktur und Permeabilität eingehend charakterisiert worden.

### 5.3.1 Kristallstruktur

Zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung sind Kompositpulver und -pellets röntgenographisch analysiert worden. Das Röntgendiffraktogramm einer Pulverprobe ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Es zeigt ein Reflexmuster, das auf das Vorhandensein von Ammoniumsiliciumpolyphosphat und Ammoniumpolyphosphat II im Komposit schließen lässt. Daneben sind weitere Reflexe

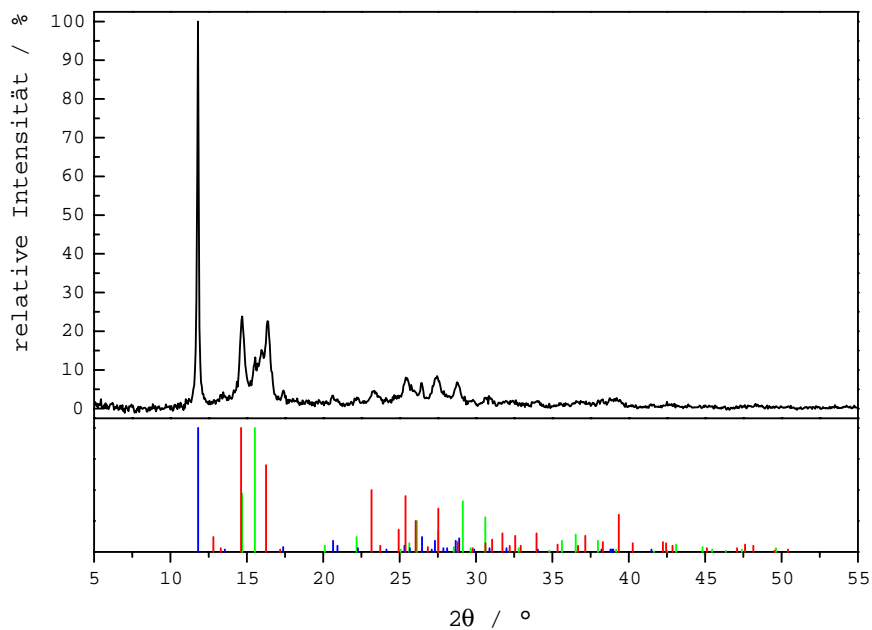


Abbildung 5.13: Vergleich eines bei Raumtemperatur gemessenen Röntgendiffraktogramms des Komposits (oben) mit Referenzspektren (unten) für Ammoniumsiliciumpolyphosphat (blau, nach [108]) und Ammoniumpolyphosphat, Modifikation I (rot, nach [111]) und II (grün, nach [98]).

zu beobachten, die der kurzkettigen Modifikation I von  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  zugeordnet werden können [111]. Diese Phase entsteht folglich als Nebenprodukt der Festkörperreaktion. Ein Rückschluss von der quantitativen Zusammensetzung des Komposits auf der Basis des Verhältnis der relativen Intensitäten ist aufgrund geometrischer Effekte [112] nicht zulässig.

Röntgenographische Untersuchungen an den Oberflächen von Kompositpresslingen und Messungen an gemahlten Proben führen zu Diffraktogrammen mit identischen Reflex- und Intensitätsmustern. Eine Abweichung der Zusammensetzung im Bereich der Oberfläche von der Volumenzusammensetzung der kompakten Proben ist somit nicht festzustellen.

### 5.3.2 Molekülstruktur

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung sind am Komposit MAS-NMR-Untersuchungen durchgeführt worden. Abbildung 5.14 zeigt ein  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum des Komposits, das bei Raumtemperatur aufgenommen worden ist. Es wird eine Resonanz bei 7.3 ppm detektiert, die schwache Rotationsseitenbänder aufweist. Die chemische Verschiebung des Signals stimmt nahezu mit jener überein, die für die Protonen der Ammoniumionen von Ammoniumpolyphosphat II (7.2 ppm, Abb. 5.4) gemessen worden ist. Da das Spektrum keine

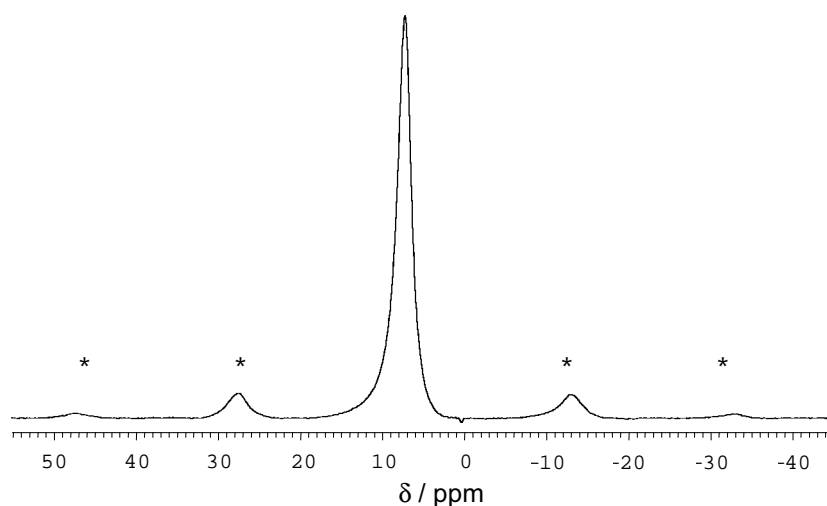


Abbildung 5.14:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum vom Komposit gemessen bei Raumtemperatur,  $\nu_{rot} = 10 \text{ kHz}$  [100]. Rotationsseitenbänder sind mit \* gekennzeichnet.

weiteren Resonanzen aufweist, kann geschlossen werden, dass sich bei 7.3 ppm die Signale der Protonen der Ammoniumionen von Ammoniumpolyphosphat und Ammoniumsiliciumpolyphosphat überlagern.

Abbildung 5.15 zeigt ein bei Raumtemperatur gemessenes  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum. Dieses weist fünf unterschiedliche Resonanzen auf, die bei -0.1, -10.7, -22.4, -29.9 und -35,5 ppm in einem Signalverhältnis von 0.8:2.4:55.5:19.7:21.6 beobachtet werden. Die beiden erstgenannten Peaks, für die sich Halbwertsbreiten von 240 bzw. 370 Hz ergeben, sind isotrop; die drei letztgenannten dagegen anisotrop, wobei Werte von 694, 353 bzw. 429 Hz bestimmt worden sind. Die geringen Halbwertsbreiten der  $^{31}\text{P}$ -Signale deuten in diesem Zusammenhang auf eine gute kristallographische Nahordnung auch im Kompositmaterial hin.

In Tabelle 5.2 sind die Werte der isotropen chemischen Verschiebung und der zugehörigen Anisotropieparameter für die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen des Kompositmaterials und für jene von Ammoniumpolyphosphat II bzw. von Ammoniumsiliciumpolyphosphat gegenübergestellt. Ein Vergleich zeigt, dass die Resonanzen bei -0.1, -29.9 und -35.5 ppm Ammoniumsiliciumpolyphosphat zuzuordnen sind, während das Signal bei -22.4 ppm auf Ammoniumpolyphosphat II zurückzuführen ist. Es korrelieren sowohl die Werte der chemischen Verschiebung als auch jene der entsprechenden Anisotropien. Hingegen ist der bei -10.7 ppm auftretende Peak aufgrund seiner Intensität (2.4 %) einer Nebenphase im Material zuzuord-

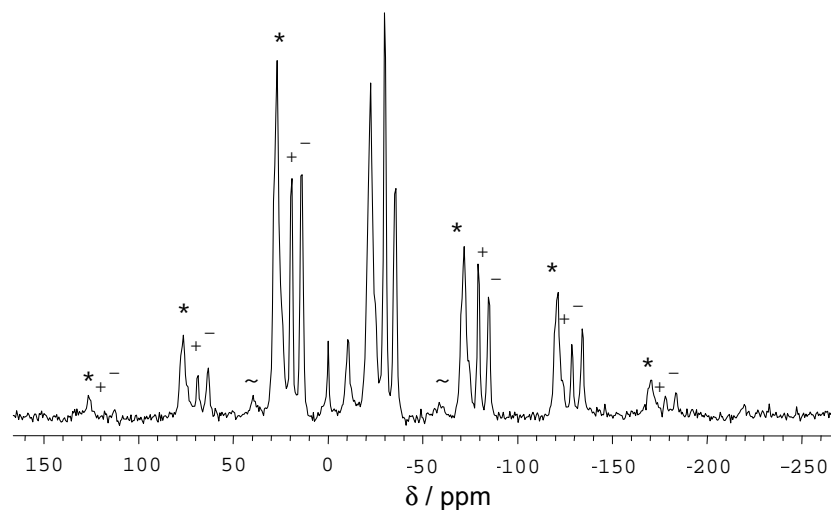


Abbildung 5.15:  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum vom Komposit gemessen bei Raumtemperatur [100],  $\nu_{rot} = 10 \text{ kHz}$ . Rotationsseitenbänder sind mit \*, +, -, ~ gekennzeichnet.

Substanz	$\delta_{isotrop} / \text{ppm}$				
	$\eta$ und $\delta_{anisotrop} / \text{ppm}$				
Komposit	-0.1	-10.7	-22.4	-29.9	-35.5
			0.5 / -138	0.6 / -113	0.5 / -138
$\text{NH}_4\text{PO}_3$	0.3 <sup>*</sup>	-9.5 <sup>*</sup>	-22.4		
			0.6 / -138		
$(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$	-0.2	-11.4 <sup>*</sup>		-29.9	-35.1
				0.50 / -111	0.3 / -143

Tabelle 5.2: Vergleich der Werte der isotropen chemischen  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung und der zugehörigen Anisotropieparameter des Komposits und seiner Komponenten. (\*Fremdphasen < 2%)

nen. Ein Vergleich mit den entsprechenden röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Abb. 5.13) legt nahe, dass diese Resonanz Ammoniumpolyphosphat in der Modifikation I zuzuschreiben ist.

Unter Berücksichtigung der hier vorgenommenen Zuordnung resultiert aus einem Flächenvergleich der Resonanzen für  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  ein Verhältnis von 1.4:1, welches einer Phasenzusammensetzung von 5.6:1 entspricht. Der Unterschied, der sich im Vergleich zur Reaktionsstöchiometrie von 6:1 ergibt, könnte auf unterschiedliche Relaxationszeiten der kernmagnetischen Resonanzen zurückzuführen sein, die auch das Signalverhältnis beeinflussen [113]. Zur eindeutigen Bestimmung der Phasenzusammensetzung des Komposits sind deshalb die im Folgenden beschriebenen elementaranalytischen Untersuchungen durchgeführt worden.

### 5.3.3 Chemische Zusammensetzung

Die Zusammensetzung des Kompositmaterials ist mittels der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Elementaranalytik bestimmt worden. Eine Auswertung der chemischen Analysen ist ausgehend von der Reaktionsstöchiometrie und basierend auf

den röntgenographischen Daten, denen zufolge das Komposit aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  und  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (Modifikationen I und II) besteht, möglich.

Tabelle 5.3 zeigt einen Vergleich der theoretischen und experimentell bestimmten Massenanteile. Die beobachteten Abweichungen sind nur gering und zeigen, dass die Zusammensetzung des Kompositmaterials nahezu den theoretischen Massenanteilen entspricht. Entsprechend der Reaktionsstöchiometrie liegen demzufolge  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  im Verhältnis 6:1 vor.

$w / \%$	N	H	P	Si	O
theo.	11.5	3.3	31.7	2.9	50.7
exp.	11.5	3.7	29.6	2.9	52.3*

Tabelle 5.3: Vergleich der theoretischen und experimentell bestimmten Massenanteile des Komposits. (\*aus Massenbilanz berechnet)

### 5.3.4 Thermische Stabilität

In Abbildung 5.16 ist das thermische Verhalten des Komposits dargestellt. Die Zersetzung des Materials erfolgt ab  $200^\circ\text{C}$ . Der Massenverlust beträgt bei einer Heizrate von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  4% bei  $300^\circ\text{C}$ , 12% bei  $400^\circ\text{C}$  und mehr als 18% oberhalb von  $550^\circ\text{C}$ , mit maximalen Verlustraten bei 299, 352 und  $488^\circ\text{C}$ . Der Beginn der Zersetzung liegt hier  $100^\circ\text{C}$  niedriger als bei APP II (Abb. 5.6). Das Kompositmaterial weist unterhalb von  $588^\circ\text{C}$  im Vergleich zu APP II einen um bis zu 4% größeren Massenverlust auf; oberhalb dieser Temperatur hingegen zeigt es eine geringere Abnahme.

Die Gegenüberstellung in Abbildung 5.17 zeigt auch in diesem Fall den im Wesentlichen übereinstimmenden Verlauf der DTG- und DTA-Kurven, d.h. dass Bereichen mit maximalen Verlustraten stark endotherme Prozesse zugeordnet werden können. Anhand massenspektrometrischer Untersuchungen bestätigt, lässt sich, wie bereits für APP beobachtet, der Massenverlust im Kompositmaterial hauptsächlich auf eine Abspaltung von Wasser und Ammoniak zurückführen.

Das bei  $305^\circ\text{C}$  beobachtete DTA-Signal kann der kurz-kettigen Modifikation I von Ammoniumpolyphosphat zugeordnet werden [114]. Ein Vergleich mit

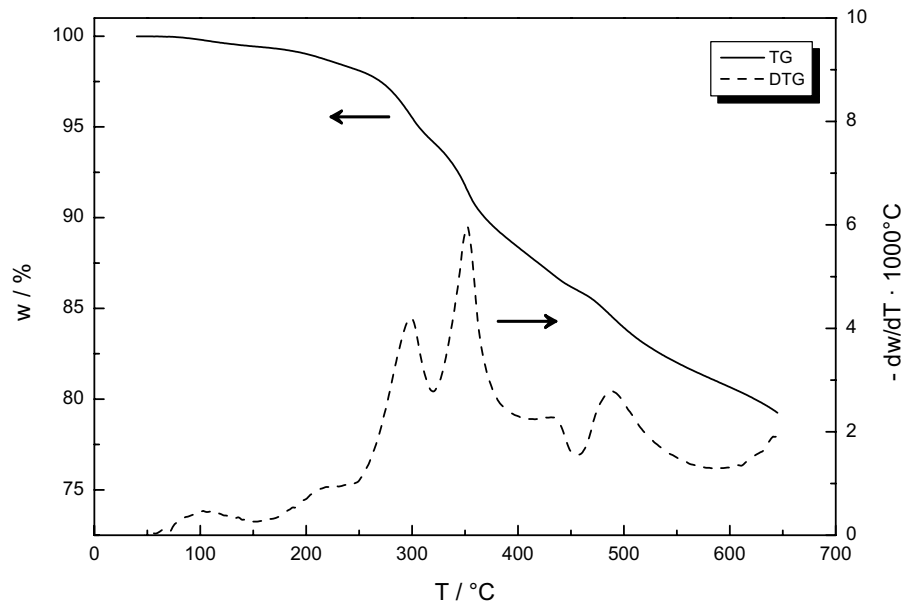


Abbildung 5.16: TG/DTG-Diagramm des Kompositmaterials, gemessen bei einer Heizrate von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

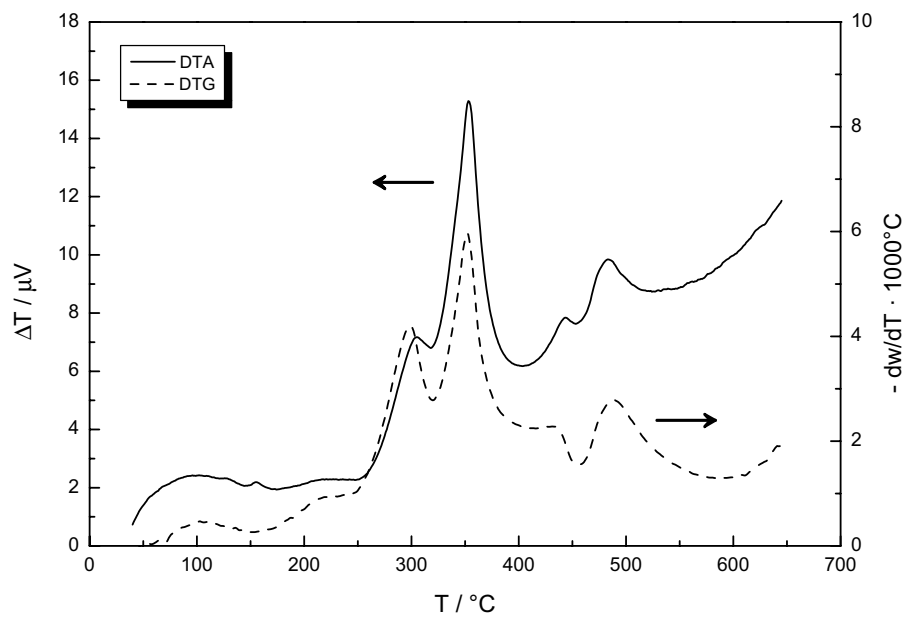


Abbildung 5.17: DTA/DTG-Diagramm des Kompositmaterials, gemessen bei einer Heizrate von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Abbildung 5.7 zeigt außerdem, dass der stark endotherme Peak bei  $353^{\circ}\text{C}$  der Zersetzung von APP II zuzuschreiben ist. Die Ammoniakabspaltung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  ist nicht explizit zu beobachten. Röntgenographische Untersuchungen (Abb. 5.12) stützen die Vermutung, dass das Signal bei  $443^{\circ}\text{C}$  der Bildung der anhydridischen Phase  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  zuzuordnen ist. Der Temperaturbereich, in dem das Kompositmaterial zu schmelzen beginnt, liegt bei ca.  $410^{\circ}\text{C}$ .

In Abbildung 5.18 ist die Massenänderung des Kompositmaterials für zwei Temperaturzyklen ( $50\text{-}300^{\circ}\text{C}$ ) dargestellt. Der Verlauf der ersten Aufheizphase entspricht im Wesentlichen jenem der in Abbildung 5.16 dargestellten TG-Kurve. Bei  $300^{\circ}\text{C}$  ist beispielsweise ein Massenverlust (größtenteils  $\text{NH}_3$ ) von ca. 7% zu beobachten. Die Abweichung von 3%, die sich im Vergleich zum Wert der Massenverlustkurve aus Abbildung 5.16 ergibt, kann auf die unterschiedlich gewählten Heizraten (hier:  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) zurückgeführt werden. Eine sich anschließende zweite Aufheizphase erfolgt dagegen ohne jede weitere Massenänderung. Das hystereseartige Verhalten, das während der Abkühlphasen beobachtet wird, ist apparativ bedingt. Folglich liegt das Kompositmaterial nach einer ersten Aufheizphase bei weiteren Temperaturzyklen in einer thermisch stabilen Form vor.

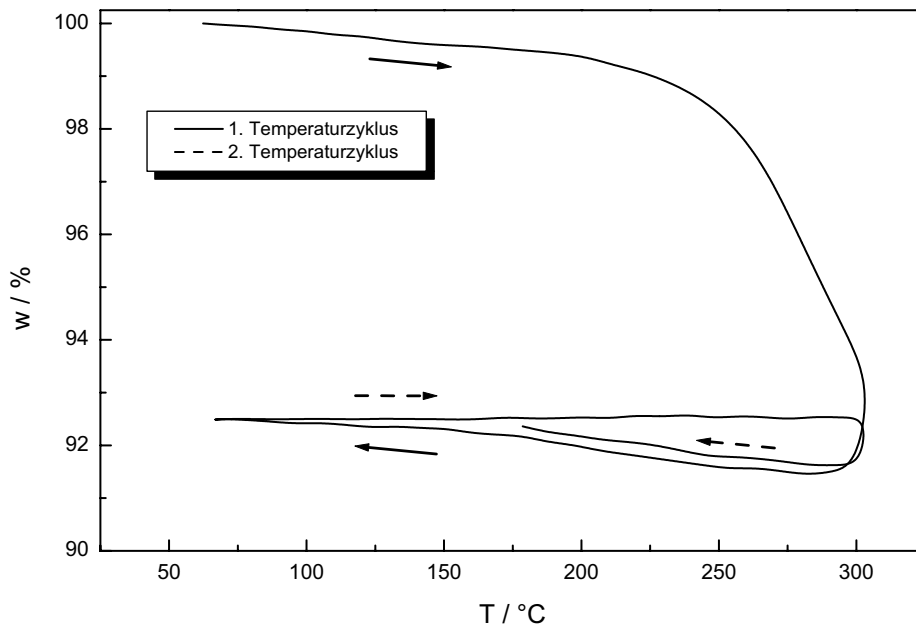


Abbildung 5.18: Massenverlust des Kompositmaterials infolge thermischen Zyklierens, gemessen bei einer Heizrate von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 5.3.5 Mikrostruktur

Zur Untersuchung der Morphologie des Kompositpulvers und des Gefüges entsprechender Formkörper sind REM-Aufnahmen gemacht worden. Abbildung 5.19 (a) zeigt die Morphologie des gemahlene Kompositpulvers. Es besteht aus kantigen Partikeln, die eine Teilchengröße zwischen  $5$  und  $15\ \mu\text{m}$  aufweisen. Im Vergleich zu Ammoniumpolyphosphat (Abb. 5.5) sind die Kanten der Partikel jedoch abgerundet und ihre Größe ist geringfügig kleiner.

Abbildung 5.19 (b) zeigt die REM-Aufnahme einer Bruchfläche eines bei  $400\ ^\circ\text{C}$  gesinterten Kompositpellets in 300facher Vergrößerung. Neben einem dünnen Film ( $10\ \mu\text{m}$ ) auf der Oberfläche ist zu erkennen, dass die Kantenbereiche des Materials wesentlich kompakter sind als Bereiche im Volumen. Dies weist auf Inhomogenitäten im Gefüge der Formkörper hin. Im Volumen der Presslinge selbst sind Mikroporen zu beobachten, die einen Durchmesser zwischen  $10$  und  $17\ \mu\text{m}$  aufweisen. Die Größe der Poren korreliert dabei mit der Korngröße des Kompositpulvers.

Die Dichte der bei  $400\ ^\circ\text{C}$  gesinterten Formkörper beträgt  $1.77\ \text{g}/\text{cm}^3$  und liegt bei ca.  $91\%$  des aus den kristallographischen Daten errechneten theoretischen Wertes von  $1.934\ \text{g}/\text{cm}^3$ .

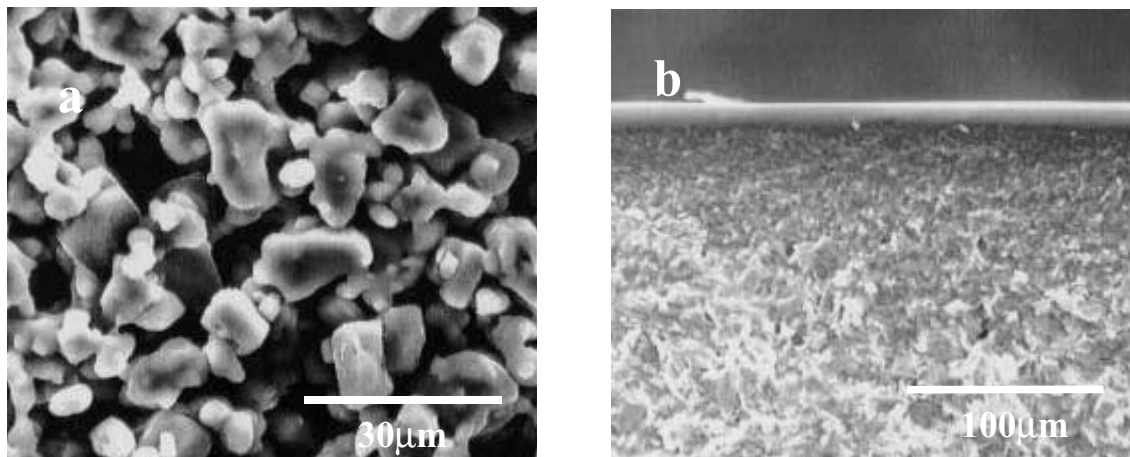


Abbildung 5.19: REM-Aufnahmen des gemahlene Komposit-Pulvers (a) in 1000facher Vergrößerung und der Bruchfläche eines bei  $400\ ^\circ\text{C}$  gesinterten Kompositpellets (b) in 300facher Vergrößerung.

### 5.3.6 Permeabilität

Die Permeabilität der polyphosphathaltigen Kompositmembranen ist wie in Abschnitt 3.1.5 beschrieben bestimmt worden. In Abbildung 5.20 ist die Temperaturabhängigkeit der H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Permeationsraten im Temperaturbereich zwischen 100 und 300 °C dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die Permeationsraten für Wasserstoff mit Werten von 4.7 bis 6.3 · 10<sup>-9</sup> mol cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> um nahezu eine Größenordnung über denen von Sauerstoff liegen. Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit ist für beide Messungen vergleichbar. Die Steigung besitzt dabei Werte von 4.0 bzw. 6.0 · 10<sup>-12</sup> mol cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Im Vergleich zu beispielsweise Nafion<sup>®</sup>-117, für das im Temperaturbereich zwischen 20 und 90 °C H<sub>2</sub>-Permeationsraten von 0.8 bis 2.2 · 10<sup>-11</sup> mol cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> bestimmt worden sind [115], weisen die Kompositmembranen um zwei Größenordnungen höhere Permeationsraten auf. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen zur Mikrostruktur (vgl. Abb. 5.19 (b)) überein, denen zufolge die Membranen Inhomogenitäten im Gefüge und Mikroporen im Bereich der Korngröße des Kompositpulvers aufweisen.

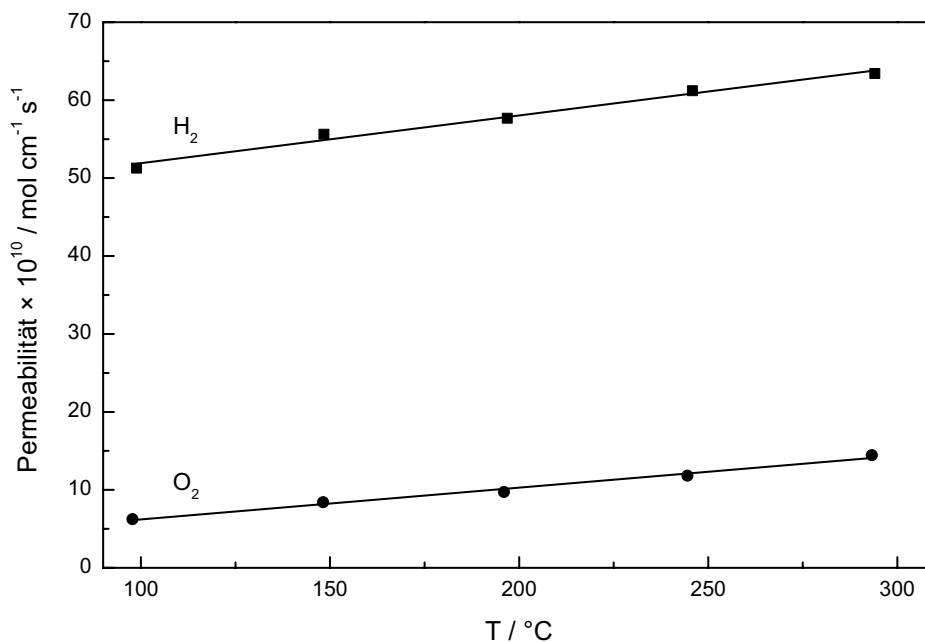


Abbildung 5.20: Temperaturabhängigkeit der H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Permeationsraten der Kompositmembran.

## 5.4 Leitfähigkeitsmessungen

Die elektrischen Eigenschaften des polyphosphathaltigen Komposits sind in Bezug auf den Einfluss der Temperatur und der Gasphase sowie hinsichtlich des Alterungsverhaltens und der Art der mobilen Spezies untersucht worden. Zu diesem Zweck sind elektrochemische Untersuchungsmethoden und NMR-Spektroskopie kombiniert worden.

### 5.4.1 Impedanzspektroskopische Messungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Leitfähigkeitsuntersuchungen vorgestellt (vgl. Abschnitt 3.2.2), die an Kompositpellets durchgeführt worden sind. An drei Proben ( $\varnothing$  10 mm) sind in vier unterschiedlichen Gasatmosphären temperaturabhängige Messzyklen in einem Bereich zwischen 50 und 300 °C durchgeführt worden:

- H<sub>2</sub> (trockener Wasserstoff)
- O<sub>2</sub> (trockener Sauerstoff)
- Ar (trockenes Argon)
- H<sub>2</sub>/4.2 kPa H<sub>2</sub>O (feuchter Wasserstoff)

Weiterhin sind bei vier Temperaturen Leitfähigkeitsisothermen in trockenem Wasserstoff und entsprechende Massenverlustkurven aufgenommen worden, um das Alterungsverhalten des Materials beurteilen zu können.

#### 5.4.1.1 Einfluss der Temperatur

Impedanzspektren des Kompositmaterials bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Aufgetragen ist der Betrag der Impedanz  $Z$  in doppeltlogarithmischer Auftragung und die Phasenverschiebung  $\varphi$  über der Frequenz. Eine Interpretation der Spektren erfolgt anhand des in Abbildung 2.3 dargestellten Modells. Die Bode-Diagramme zeigen einen stark temperaturabhängigen Verlauf mit Impedanzen, die sich im untersuchten Temperaturbereich über fünf Größenordnungen erstrecken. Es ist zu beobachten, dass sich die Spektren infolge der Temperaturabhängigkeit der Impedanzelemente zu höheren Frequenzen und niedrigeren Impedanzwerten verschieben. Für Temperaturen  $< 70$  °C ist im Frequenzspektrum im Wesentlichen ein ( $RQ$ )-Glied

zu erkennen, dessen Zeitkonstante sich bei Erhöhung der Temperatur über den zugänglichen Frequenzbereich hinaus bewegt. Im hochfrequenten Teil des Spektrums ist lediglich noch der Widerstand zu beobachten. Oberhalb von 70 °C schließt sich im niederfrequenten Bereich des Impedanzspektrums ein zweites ( $RQ$ )-Glied an, dessen Lage sich bei weiterer Temperaturerhöhung zu höheren Frequenzen verschiebt.

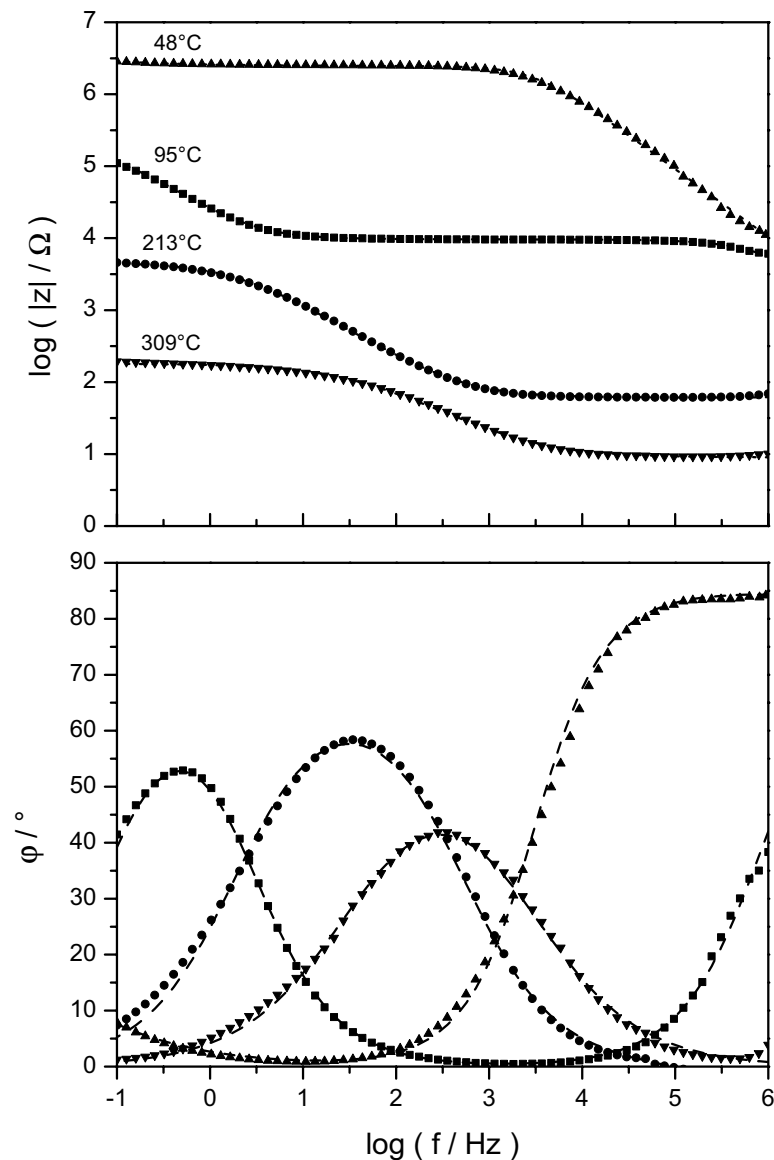


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren, gemessen in trockenem Wasserstoff. Dargestellt sind die Messpunkte (Symbole) und der zugehörige Fit (gestrichelte Linie).

Eine Zuordnung von Volumen- und Grenzflächenprozessen ist durch Variation der Probengeometrie möglich. Wie Niemzig [96] gezeigt hat, beschreibt das hochfrequente ( $RQ$ )-Glied die Volumenimpedanz,  $R_V$  und  $Q_V$ , während das niederfrequente der Impedanz der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt,  $R_E$  und  $Q_E$ , zugeordnet werden kann. Folglich ist in Abbildung 5.21 der Volumenwiderstand des Elektrolyten bei niedrigen Temperaturen im niederfrequenten Teil des Spektrums, bei hohen Temperaturen im hochfrequenten Bereich zu beobachten. In Tabelle 5.4 sind für die Temperaturabhängigkeit der Impedanzelemente in trockenem Wasserstoff typische Werte (d.h. Werte, die nach einer ersten Aufheizphase gemessen worden sind) angegeben.

$T/^\circ\text{C}$	$R_V/\Omega$	$Q_V/\text{F}$	$R_E/\Omega$	$Q_E/\text{F}$
47	$1.68 \cdot 10^6$	$4.65 \cdot 10^{-11}$	*	*
94	$8.60 \cdot 10^3$	$1.14 \cdot 10^{-9}$	$2.53 \cdot 10^5$	$1.59 \cdot 10^{-5}$
142	$4.48 \cdot 10^2$	*	$2.88 \cdot 10^4$	$2.34 \cdot 10^{-5}$
213	$4.32 \cdot 10^1$	*	$3.06 \cdot 10^3$	$4.47 \cdot 10^{-5}$
260	$1.65 \cdot 10^1$	*	$6.71 \cdot 10^2$	$7.75 \cdot 10^{-5}$
308	$6.86 \cdot 10^0$	*	$1.24 \cdot 10^2$	$1.87 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5.4: Typische Werte für die Temperaturabhängigkeit der Impedanzelemente ( $l/A = 0.1154 \text{ cm}^{-1}$ ), gemessen in trockenem Wasserstoff. (\*Werte können nicht aus dem zugänglichen Frequenzbereich bestimmt werden.)

Aus der geometrischen Kapazität ( $Q_V$ ) kann die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  des Elektrolyten bestimmt werden [18]. Sie ist ein Maß für die Polarisation eines Dielektrikums durch ein elektrisches Feld, das zu einer Ladungstrennung (Verschiebungspolarisation) und zu einem Ausrichten von Dipolen (Orientierungspolarisation) im Material führt. Für das Kompositmaterial berechnet sich bei  $47^\circ\text{C}$  ein  $\epsilon_r$  von 60, bei  $94^\circ\text{C}$  eines von  $1.5 \cdot 10^3$ . Der Wert der Dielektrizitätskonstante bei  $47^\circ\text{C}$  deutet darauf hin, dass sich die im Material vorhandenen Ladungsträger leicht verschieben bzw. ausrichten lassen, was auch mit einer hohen Beweglichkeit verbunden ist. Der für  $94^\circ\text{C}$  bestimmte Wert ist

im Vergleich dazu mindestens eine Größenordnung zu hoch. Ein Grund dafür könnte sein, dass bei dieser Temperatur die Anpassung der Impedanzelemente zu einem großen Fehler im Wert für die geometrische Kapazität führt, da die Frequenzabhängigkeit des  $(RQ)$ -Glieds der Volumenimpedanz nur noch zu einem kleinen Teil im messbaren Frequenzbereich liegt (Abb. 5.21).

Die spezifischen Leitfähigkeiten des Materials sind aus den impedanzspektroskopisch bestimmten Volumenwiderständen Gleichung 2.13 folgend berechnet werden. In Abbildung 5.22 ist in einem Arrhenius-Diagramm die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in trockenem Wasserstoff für zwei Temperaturzyklen dargestellt. Während der ersten Aufheizphase zeigt das Kompositmaterial einen starken Anstieg der Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 250 und 300 °C. Danach ergeben sich aber als Folge thermischen Zyklierens keine weiteren signifikanten

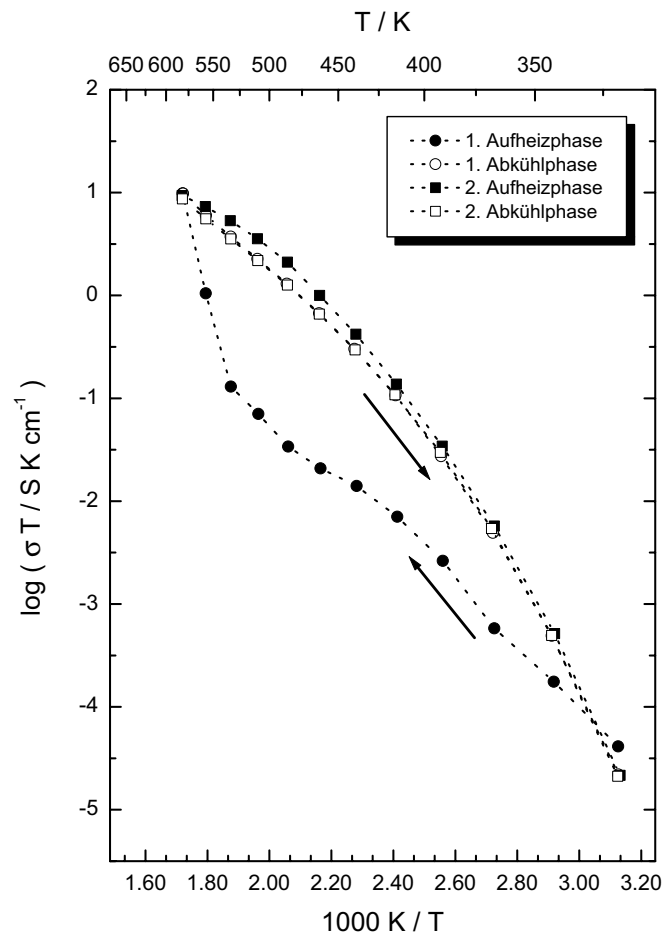


Abbildung 5.22: Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeit, gemessen in trockenem Wasserstoff.

Änderungen. Die Leitfähigkeit steigt kontinuierlich von  $6.9 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$  bei  $47^\circ\text{C}$  auf  $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  bei  $308^\circ\text{C}$ . Der temperaturabhängige Verlauf ist dabei in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Kenjo [94] und auch von Cappadonia et al. [95], die beispielsweise bei  $305^\circ\text{C}$  Werte von  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  bzw. von  $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  gemessen haben.

In diesem Zusammenhang bleibt festzuhalten, dass die Erhöhung der Leitfähigkeit während der ersten Aufheizphase mit dem in Abbildung 5.16 beobachteten Massenverlust korreliert. Dieser ist hauptsächlich auf eine Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und auf die Bildung von Polyphosphorsäure zurückzuführen. Folglich ist die  $\text{NH}_3$ -Abspaltung für den Anstieg der Leitfähigkeit verantwortlich. Ferner stimmt der Verlauf der Temperaturzyklen in Abbildung 5.22 auch mit den thermoanalytischen Experimenten aus Abbildung 5.18 überein, denen zufolge das Kompositmaterial nach anfänglichem Massenverlust ( $\sim 7\%$ ) im Temperaturbereich zwischen  $50$  und  $300^\circ\text{C}$  thermisch stabil ist.

#### 5.4.1.2 Einfluss der Gasphase

In Abbildung 5.23 ist die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit des aktivierten Komposits beim Wechsel von trockener zu befeuchteter Wasserstoff-Umgebung dargestellt. Entsprechende Messungen sind stündlich über einen Zeitraum von

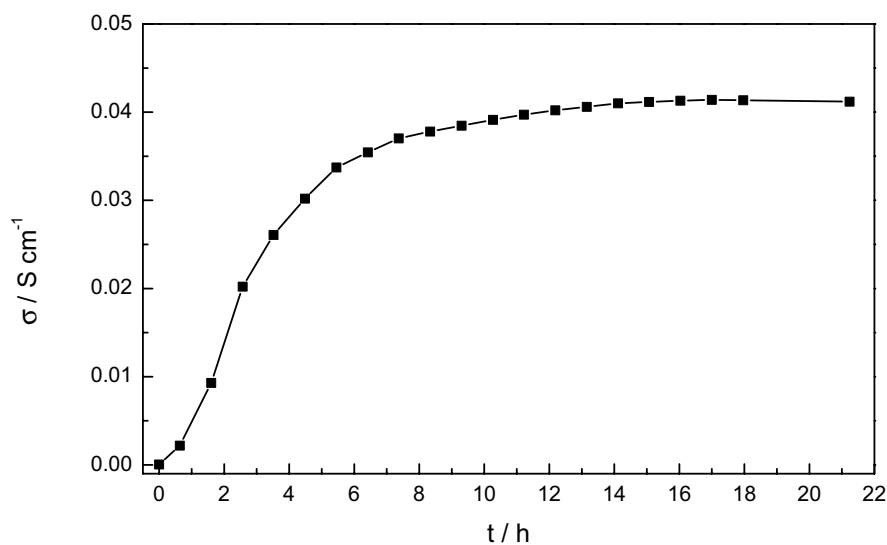


Abbildung 5.23: Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit beim Wechsel ( $t=0 \text{ h}$ ) von trockenem zu feuchtem Wasserstoff ( $4.2 \text{ kPa H}_2\text{O}$ ), gemessen bei  $T = 100^\circ\text{C}$ .



21 Stunden erfolgt. Es ist zu beobachten, dass mit dem Wechsel der Gasphase ein exponentieller Anstieg der Leitfähigkeit verbunden ist, deren Wert sich nach 16 Stunden nicht weiter verändert, d.h. stabil ist. Die Leitfähigkeitswerte variieren dabei zwischen  $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$  in trockener und  $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  in befeuchteter Atmosphäre.

Abbildung 5.24 (a) zeigt die Bode-Diagramme gleicher Proben in trockenem und feuchtem Wasserstoff, die bei  $95^\circ\text{C}$  aufgenommen worden sind. Im Vergleich zum Impedanzspektrum in trockener Atmosphäre, dessen frequenzabhängiger Verlauf bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert worden ist, ist der Einfluss der feuchten Gasphase deutlich zu erkennen. Wie bereits in Abbildung 5.23 beobachtet, ist die Impedanz des Elektrolyten hier um drei Größenordnungen erniedrigt. Im untersuchten Frequenzbereich lässt sich für Frequenzen  $> 10^3 \text{ Hz}$  das Impedanzverhalten des Volumenwiderstands und bei Frequenzen  $< 10^5 \text{ Hz}$  jenes der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt beobachten. Letztgenanntes kann dabei mit Hilfe eines (RQ)-Glieds beschrieben werden. In Abbildung 5.24 (b) sind entsprechende Nyquist-Diagramme des Komposits nicht nur für Wasserstoffatmosphäre sondern auch für Sauerstoff und Argon dargestellt. Dabei weisen die Impedanzspektren, die in trockener Gasphase gemessen worden sind, qualitativ das gleiche Erscheinungsbild auf. Die Volumenwiderstände unterscheiden sich hier nur geringfügig. Deutliche Unterschiede ergeben sich, wie bereits erwähnt, im Impedanzspektrum, das in feuchtem Wasserstoff gemessen worden ist.

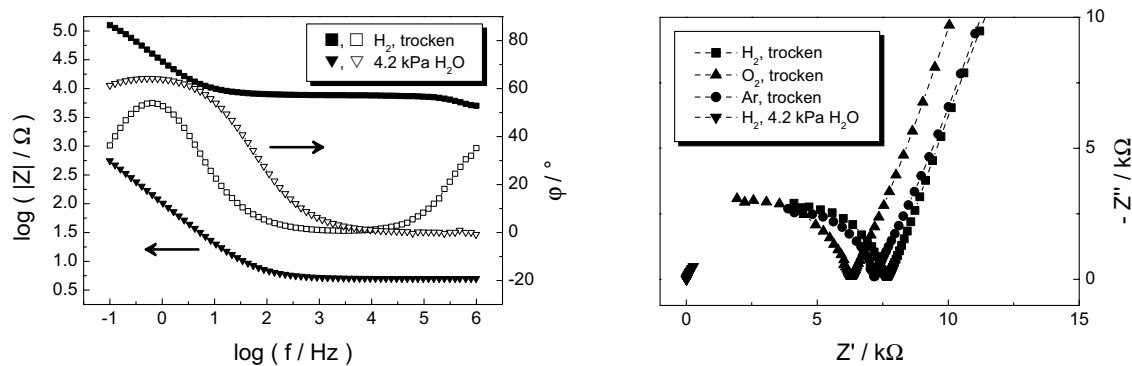


Abbildung 5.24: Bode- (a) und Nyquist-Diagramme (b) des Komposits in trockenen und feuchten Gasen, gemessen bei  $T = 95^\circ\text{C}$ .

In Abbildung 5.25 ist die Temperaturabhängigkeit der Impedanzelemente der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die in trockener Gasphase gemessenen Durchtrittswiderstände bei gleichen Temperaturen die gleiche Größenordnung aufweisen und einen ausgeprägten temperaturabhängigen Verlauf zeigen. Dieser erstreckt sich über mehr als drei Größenordnungen bis zu Werten von einigen hundert Ohm bei 300 °C. Deutliche Unterschiede dazu ergeben sich für die in feuchter Atmosphäre gemessenen Durchtrittswiderstände. Hier erstreckt sich die Temperaturabhängigkeit lediglich über anderthalb Größenordnungen mit Werten von  $2.6 \cdot 10^3 \Omega$  bei 100 °C bzw. von  $8.0 \cdot 10^1 \Omega$  bei 300 °C.

Die in trockener Gasumgebung gemessenen Doppelschichtkapazitäten liegen für vergleichbare Temperaturen in der gleichen Größenordnung. Die Temperaturabhängigkeit erstreckt sich über anderthalb Dekaden, wobei im Fall von Sauerstoff Werte von  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ F}$  bei 100 °C bzw. von  $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ F}$  bei 300 °C bestimmt worden sind. Die in feuchter Atmosphäre gemessenen Doppelschichtkapazitäten liegen dagegen mehr als zwei Größenordnungen über jenen, die in trockener Gasumgebung gemessen worden sind. Entsprechende Werte steigen von  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ F}$  bei 100 °C auf  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ F}$  bei 300 °C. Der beim Wechsel von trockener zu feuchter Atmosphäre beobachtete Anstieg der Doppelschichtkapazität kann dabei auf eine Anlagerung von Wassermolekülen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zurückgeführt werden [13].

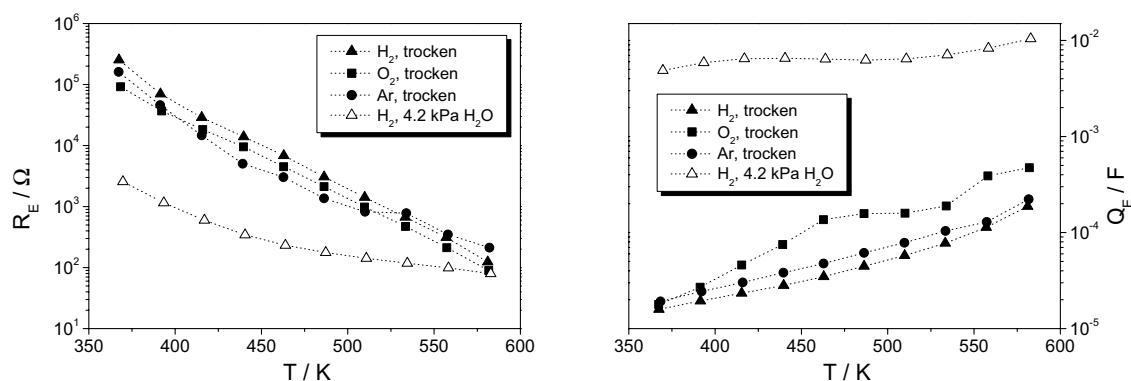


Abbildung 5.25: Temperaturabhängigkeit des Durchtrittswiderstands (a) und der Doppelschichtkapazität (b), gemessen in trockener und befeuchteter Gasphase.

Arrhenius-Diagramme der Leitfähigkeit in unterschiedlicher Gasumgebung sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Untersuchungen sind an einer Probe unter Variation der Gasphase in trockenem Wasserstoff, Sauerstoff und Argon sowie in befeuchtetem Wasserstoff erfolgt. Bei den Messungen in trockener Atmosphäre werden nur geringe Unterschiede in den Leitfähigkeiten beobachtet. Dagegen ist der Effekt von Wasser auf die Leitfähigkeit des Materials deutlich: in feuchter Atmosphäre liegt die Leitfähigkeit beispielsweise bei 100 °C ca. drei Größenordnungen über der in trockener Umgebung gemessenen, bei 308 °C etwas mehr als eine halbe Größenordnung. Der Wechsel von feuchter zu trockener Gasumgebung führt wiederum zu einer reversiblen Abnahme der Leitfähigkeit im Bereich der oben genannten Größenordnungen. Der Wasserdampfpartialdruck scheint somit ein Parameter zu sein, der die Leitfähigkeitseigenschaften des

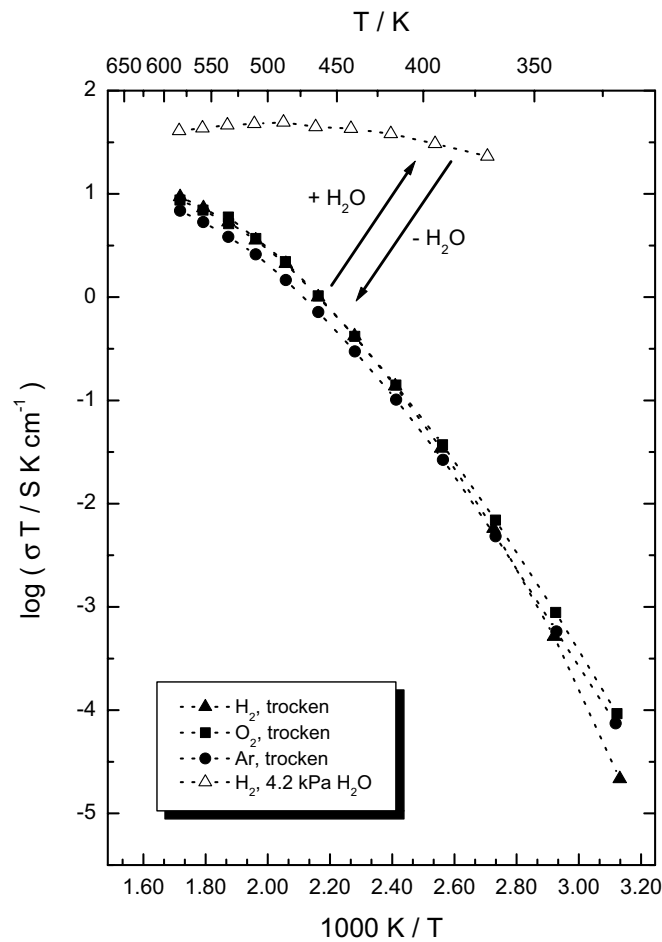


Abbildung 5.26: Arrhenius-Diagramme der Leitfähigkeit, gemessen in trockener und befeuchteter Gasphase.

Komposits maßgeblich beeinflusst. Anhand von Messungen unter Variation des Wasserdampfpartialdrucks könnten wichtige Informationen über die Art der Protonenleitung in feuchter Gasphase gewonnen werden. Bei einem intrinsischen Protonenleiter würde die Leitfähigkeit bei steigendem Wasserdampfpartialdruck sprunghaft zunehmen, während sie bei einem Oberflächenleiter kontinuierlich ansteigt [69].

Um eine mögliche Aufnahme von Wasser im Komposit zu untersuchen, sind Beladungsversuche durchgeführt worden. Dazu sind Proben in trockenem Wasserstoff bei 300 °C getempert (12 h) und nach Abschreckung an Luft umgehend gewogen worden. Im Anschluss daran sind diese Proben ein zweites Mal getempert worden, allerdings in befeuchtetem Wasserstoff (24 h). Nach nochmaligem Wiegen ist dann aufgrund der ermittelten Massendifferenz die Wasseraufnahme des Materials berechnet worden. Die nach dieser Methode durchgeführten Untersuchungen haben bei 300 °C eine 1-2 Gew.-%ige Aufnahme von Wasser ergeben. Demzufolge geht der zuvor diskutierte Anstieg der Leitfähigkeit in feuchter Atmosphäre mit einer Wasseraufnahme des Kompositmaterials einher.

Wie in den Abbildungen 5.22 und 5.26 zu sehen ist, ist der Verlauf der Arrhenius-Diagramme im untersuchten Temperaturbereich nicht linear. Allgemein nimmt die Steigung bei niedrigeren Temperaturen zu, während sie in Gegenwart feuchter Gase deutlich abnimmt. Zwei lineare Temperaturbereiche, ein Nieder- (< 150 °C) und ein Hochtemperaturbereich (> 150 °C), können bestimmt werden. Die Aktivierungsenergien ändern sich bei 150 °C für alle untersuchten Gase mit

Gasphase	$T < 150\text{ °C}$		$T > 150\text{ °C}$	
	$E_a / \text{eV}$	$\log A / \text{Scm}^{-1}\text{K}$	$E_a / \text{eV}$	$\log A / \text{Scm}^{-1}\text{K}$
Ar	0.89	9.9	0.48	5.1
O <sub>2</sub>	0.89	10.0	0.47	5.1
H <sub>2</sub>	1.00	11.9	0.48	5.2
H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0.15	3.4	0.10	2.8

Tabelle 5.5: Scheinbare Aktivierungsenergien und prä-exponentielle Faktoren der Volumenleitfähigkeit.

der Ausnahme von befeuchtetem Wasserstoff. Unterhalb von  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ungefähr  $1\text{ eV}$  und oberhalb davon  $0.5\text{ eV}$ . In befeuchtetem Wasserstoff werden dagegen deutlich kleinere Aktivierungsenergien, mit Werten zwischen  $0.1$  und  $0.2\text{ eV}$ , gemessen. Den Messungen in trockener Gasphase entsprechend nimmt hierbei die Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur ab, allerdings mit einem nur schwach ausgeprägten Verlauf. In Tabelle 5.5 ist eine Übersicht der berechneten scheinbaren Arrhenius-Parameter gegeben.

### 5.4.1.3 Alterung

Untersuchungen zum Alterungsverhalten sind u.a. im Hinblick auf einen Langzeiteinsatz des Materials in technischen Anwendungen von Interesse. Zeitabhängige Untersuchungen sind bei  $189$ ,  $284$ ,  $308$  und  $332\text{ }^{\circ}\text{C}$  in trockenem Wasserstoff erfolgt. An jeweils einer Probe für jede Temperatur ist über einen Zeitraum von 6 Stunden die Änderung der Leitfähigkeit und der Masse bestimmt worden. In Abbildung 5.27 ist zu sehen, dass das Material mit Massenänderungen  $< 3\%$  weitgehend thermisch stabil ist. Die Leitfähigkeitsisothermen zeigen deutlich,

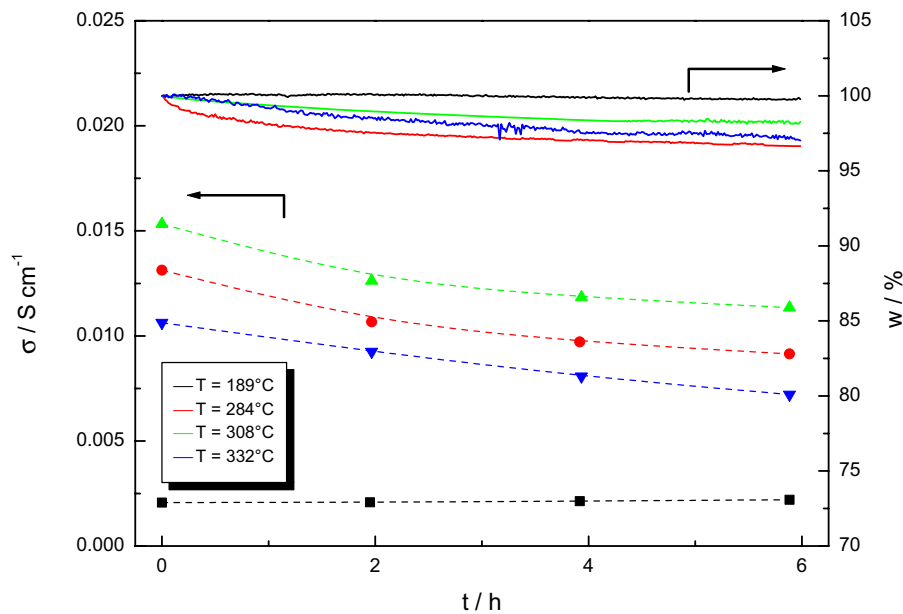


Abbildung 5.27: Leitfähigkeits- und Massenisothermen ( $w(t=0) = 100\%$ ) in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur, gemessen in trockenem Wasserstoff.

dass das Komposit bei hohen Temperaturen an Leitfähigkeit verliert. Während die Leitfähigkeit bei 189 °C zeitlich konstant ist, wird bei 284, 308 und 332 °C eine Abnahme von ca. 25 % festgestellt. Dem Verlauf der Leitfähigkeitsisothermen ist zu entnehmen, dass für die drei niederen Temperaturen keine wesentlichen zeitlichen Änderungen der Leitfähigkeit mehr zu erwarten sind. Weiterhin bleibt festzuhalten, dass das Leitfähigkeitsmaximum des Kompositmaterials bei 332 °C bereits überschritten ist. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass auch Kenjo et al. [94] eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet haben, die insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 350 °C deutlich zunimmt. Auch diese Beobachtungen können mit den thermoanalytischen Untersuchungen (Abschnitt 5.2.1 und 5.3.4) in Zusammenhang gebracht werden. Die Abnahme der Leitfähigkeit oberhalb von 300 °C korreliert mit der zunehmenden Abspaltung von Wasser. Letztere ist ihrerseits auf Dehydratisierungs- und Kondensationsprozesse im Material zurückzuführen.

### 5.4.2 Messungen an symmetrischen Zellen

Um die Ladungsträger zu bestimmen, die für den Ionentransport im Material und für die daraus resultierende elektrische Leitfähigkeit zuständig sind, sind Gleichstrom-Messungen an symmetrischen Zellen (vgl. Abschnitt 2.4.2) durchgeführt worden. Die Untersuchungen an den Kompositmembranen sind an der in Abbildung 3.7 dargestellten Zelle mit porösen Elektroden erfolgt (vgl. Abschnitt 3.3.2). Entsprechende Experimente sind unter symmetrischen Bedingungen (Gas I = Gas II) in trockener Wasserstoff- bzw. in trockener Sauerstoffatmosphäre in der folgenden Zellkonfiguration durchgeführt worden:



Die entsprechend Abbildung 2.4 gemessene Strom-Spannungs-Charakteristik einer  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2$ -Zelle ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass im gesamten Temperaturbereich eine nahezu lineare Beziehung zwischen Strom und Spannung existiert. Ferner ist zu erkennen, dass der Widerstand der Zelle mit steigender Temperatur deutlich abnimmt.

Aus den Steigungen der Geraden der Strom-Spannungs-Kurven in Abbildung 5.28 sind Gleichung 2.13 folgend entsprechende elektrische Leitfähigkeiten

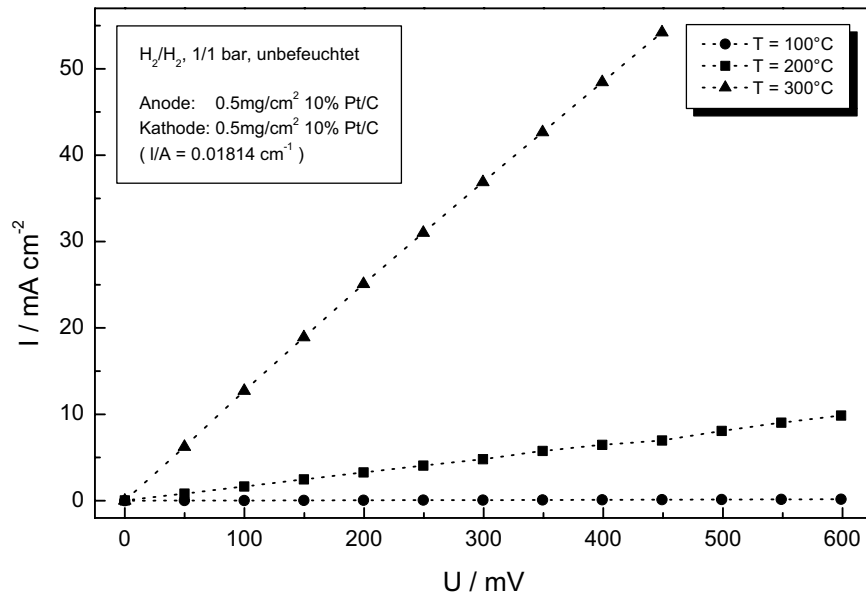


Abbildung 5.28: Temperaturabhängige Gleichstrom-Messungen an einer  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2$ -Zelle.

berechnet worden. Zu Vergleichszwecken sind diese in Abbildung 5.29 jenen gegenübergestellt, die impedanzspektroskopisch bestimmt worden sind (Abschnitt 5.4.1.1). Eine gute Übereinstimmung der spezifischen Leitfähigkeiten ist bei allen Temperaturen festzustellen. Folglich wird die in Abbildung 5.28 beobachtete Zellcharakteristik durch den ohmschen Widerstand des Elektrolyten bestimmt; der Einfluss der Grenzflächenprozesse an den Elektroden kann vernachlässigt werden. In  $\text{H}_2$ -Atmosphäre können für den (Netto-)Ladungstransport im Material Protonen aber auch Elektronen verantwortlich sein. Bei einem Transport über Protonen wird dabei, wie in Abbildung 2.4 (a) schematisch dargestellt, Wasserstoff an der Anode oxidiert, die Protonen werden durch den Elektrolyten transportiert und an der Kathode reduziert.

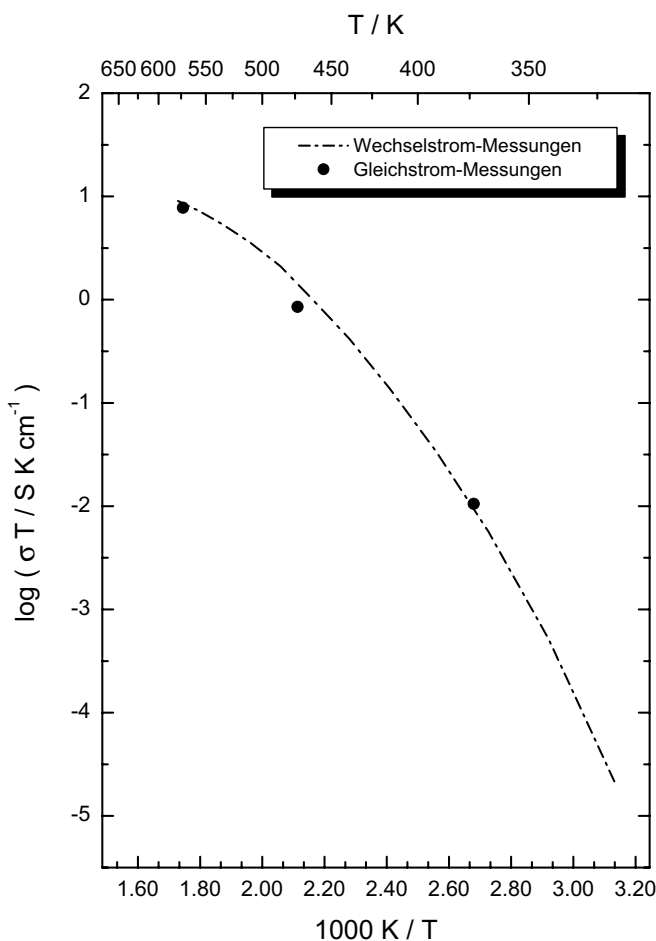


Abbildung 5.29: Vergleich der mit Wechselstrom- und Gleichstrom-Messungen bestimmten Leitfähigkeiten (übernommen aus Abb. 5.26 bzw. berechnet aus Abb. 5.28), gemessen in trockenem Wasserstoff.



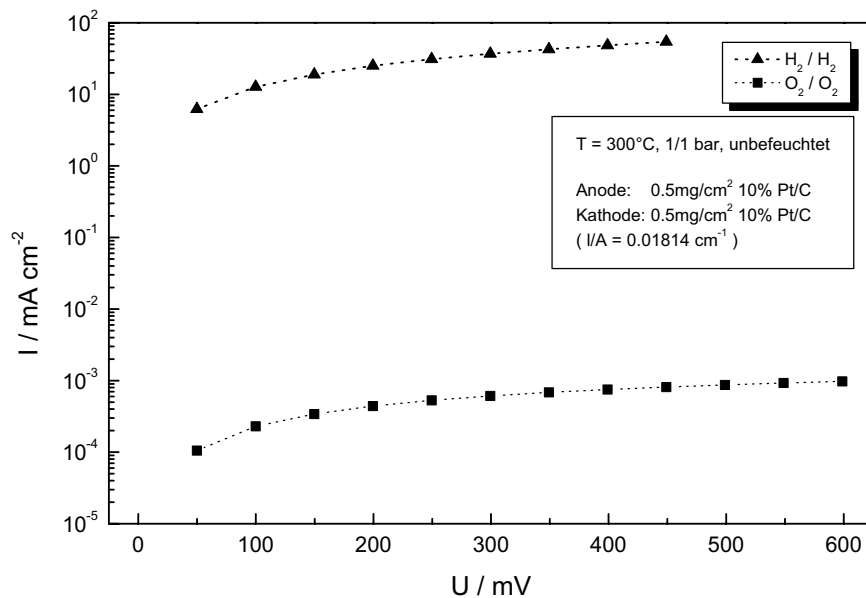


Abbildung 5.30: Vergleich der Strom-Spannungs-Charakteristik einer  $\text{H}_2\text{-H}_2$ - und einer  $\text{O}_2\text{-O}_2$ -Zelle, gemessen bei  $T = 300^\circ\text{C}$ .

Bei Gleichstrom-Messungen an einer  $\text{O}_2\text{-O}_2$ -Zelle werden im Vergleich zu den Untersuchungen an der  $\text{H}_2\text{-H}_2$ -Zelle bei identischen Zellspannungen um bis zu fünf Größenordnungen kleinere Stromdichten beobachtet (Abb. 5.30). Dementsprechend berechnen sich hierfür wesentlich größere Flächenwiderstände und deutlich kleinere Leitfähigkeiten. Bei diesen Messungen ist ein Ladungstransport sowohl über Sauerstoffionen als auch über Elektronen möglich.

Tabelle 5.6 zeigt einen Vergleich der temperaturabhängigen  $\text{H}_2$ -Wechselstrom-Messungen mit den  $\text{H}_2\text{-H}_2$ - bzw.  $\text{O}_2\text{-O}_2$ -Gleichstrom-Messungen. Es ist zu erkennen, dass bei den Gleichstrom-Messungen, anders als bei den Impedanzmessungen (Abb. 5.26), der Wechsel von trockener Wasserstoff- zu trockener Sauerstoffatmosphäre einen dramatischen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Komposits hat. Die in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre gemessenen Leitfähigkeiten sind im Vergleich zu den entsprechenden Werten in  $\text{H}_2$  um ca. fünf Größenordnungen kleiner. Demzufolge trägt ein Ladungstransport über Sauerstoffionen (vgl. Abb. 2.4 (b)) und Elektronen im Elektrolyten nicht nennenswert zur Gesamtleitfähigkeit bei. Da elektronische Beiträge sowohl in  $\text{H}_2$ - als auch in  $\text{O}_2$ -Umgebung einen von der Gasphase unabhängigen, in beiden Fällen konstanten Beitrag zur Leitfähigkeit liefern müssten, kann geschlossen werden, dass Protonen für den Ladungstransport im Material verantwortlich sind.

Wechselstrom-Messung	Gleichstrom-Messung	
	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -Zelle	O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -Zelle
$\sigma(118^\circ\text{C}) = 8.8 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$	$\sigma(100^\circ\text{C}) = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$	$\sigma(100^\circ\text{C}) = 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ S/cm}$
$\sigma(213^\circ\text{C}) = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	$\sigma(200^\circ\text{C}) = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	$\sigma(200^\circ\text{C}) = 1.8 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$
$\sigma(309^\circ\text{C}) = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$	$\sigma(300^\circ\text{C}) = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$

Tabelle 5.6: Vergleich der mit Wechselstrom- und Gleichstrom-Messungen bestimmten Leitfähigkeiten.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die impedanzspektroskopisch bestimmte elektrische Leitfähigkeit auf den Transport von Protonen im Material zurückzuführen ist. Beiträge anderer Ladungsträger, insbesondere von Elektronen oder von Sauerstoffionen, sind zu vernachlässigen.

### 5.4.3 Protonenbeweglichkeit

Um die makroskopisch beobachteten Eigenschaften der Protonenleitung mit Prozessen auf mikroskopischer oder atomarer Ebene in Verbindung zu setzen, sind temperaturabhängige <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Messungen durchgeführt worden. Entsprechende Untersuchungen sollten unter vergleichbaren Bedingungen wie die bereits vorgestellten Leitfähigkeitsmessungen erfolgen. NMR-Messungen unter kontinuierlichem Gasfluss waren jedoch nicht möglich. Deshalb ist das Komposit vor den Messungen aktiviert worden, um die Vorgänge zu simulieren, die im Material während eines ersten Aufheizens (vgl. Abschnitt 5.3.4 und 5.4.1.1) ablaufen. Zu diesem Zweck ist das Kompositmaterial auf 300 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 12 Stunden lang in trockener Wasserstoffatmosphäre getempert worden. Darüberhinaus ist ein Teil der Proben weitere 12 Stunden lang bei 300 °C in befeuchtetem Wasserstoff (4.2 kPa H<sub>2</sub>O) behandelt worden, um den Einfluss befeuchteter Atmosphäre zu simulieren.

Abbildung 5.31 zeigt einen Vergleich der bei Raumtemperatur gemessenen <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren des Komposits und des in Wasserstoff aktivierten Komposits. Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 diskutiert, weist das nicht aktivierte Kompositmaterial (a) ein Protonenresonanzsignal auf. Dagegen sind

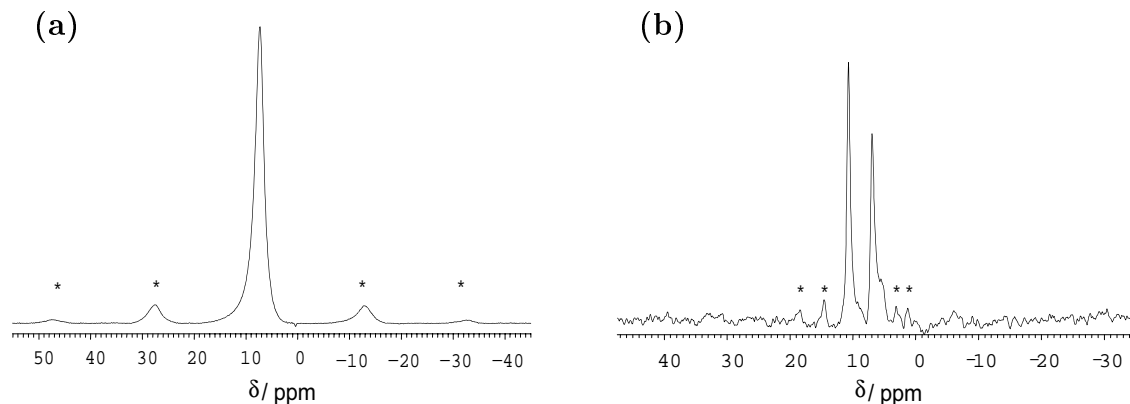


Abbildung 5.31: Vergleich der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des Komposits (a) und des in Wasserstoff aktivierten Komposits (b), gemessen bei Raumtemperatur [100]. Rotationsseitenbänder sind mit \* gekennzeichnet.

im  $^1\text{H}$ -Spektrum des bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in Wasserstoff aktivierten Komposits (b) zwei Signale zu beobachten, die bei  $7.0$  und  $10.7$  ppm in einem Verhältnis von  $1:1.6$  auftreten. Ein Vergleich der beiden Spektren hinsichtlich der Werte der chemischen Verschiebung legt nahe, dass im aktivierten Material das Signal bei  $7.0$  ppm den Ammoniumionen zuzuschreiben ist. Das Signal bei  $10.7$  ppm entsteht hingegen infolge des Temperns bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in trockenem Wasserstoff und kann auf einen schnellen Austausch zwischen Protonen von Ammoniumspezies und Brückenprotonen zurückgeführt werden. (Eine zusammenfassende Darstellung der chemischen Verschiebung von Brückenprotonen in verschiedenen Substanzen einschließlich Phosphaten ist bei Sternberg et al. [116] zu finden.) Die Brückenprotonen werden gebildet, wenn sich bei einem ersten Aufheizen des Materials auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , wie die thermoanalytischen Untersuchungen zeigen (Abschnitt 5.3.4), ein Teil der Ammoniumionen im Komposit zersetzt. Dabei wird  $\text{NH}_3$  abgespalten. Die im Komposit verbleibenden (Brücken-)Protonen können nur an den  $\text{PO}_4$ -Tetraedern der Polyphosphatketten lokalisiert sein.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Untersuchungen vorgestellt. Wie im Fall der Leitfähigkeitsuntersuchungen (Abschnitt 5.4.1) sind mehrere Temperaturzyklen gemessen worden. Zur Aufnahme der Spektren sind Temperaturen von  $20$ ,  $47$ ,  $85$ ,  $120$ ,  $160$ ,  $200$  und  $230\text{ }^\circ\text{C}$  gewählt worden. Insgesamt sind zwei Aufheizphasen und eine Abkühlphase gemessen worden. Messungen bei höheren Temperaturen sind aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht möglich gewesen.

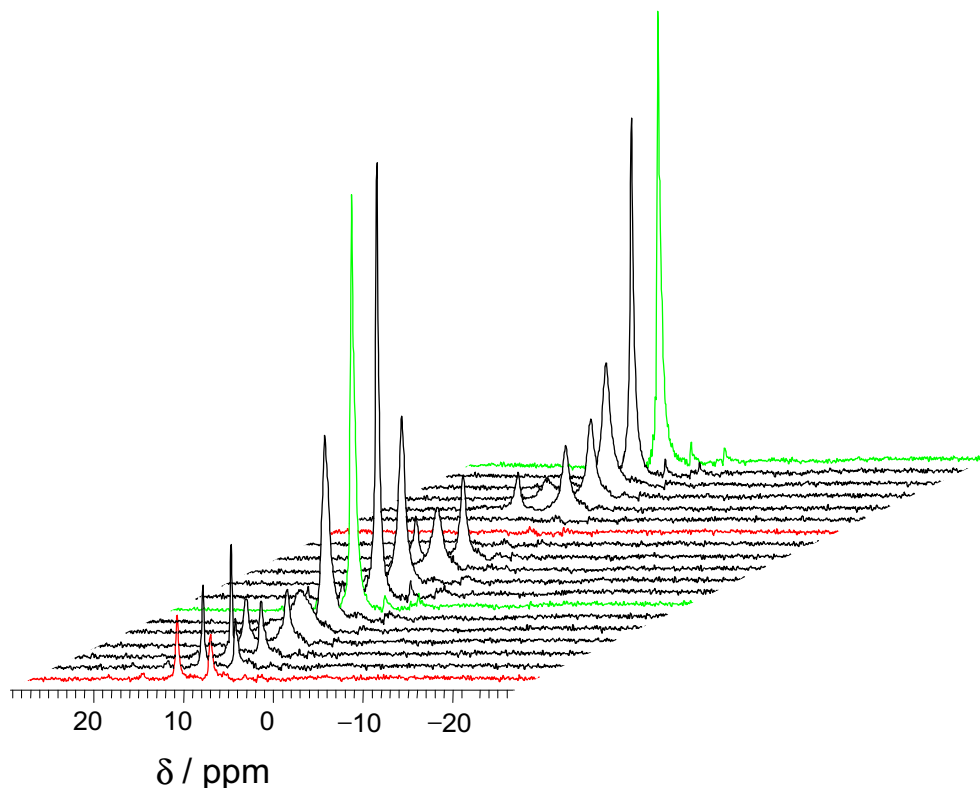


Abbildung 5.32: Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrums des in trockenem Wasserstoff aktivierten Komposits [100], gemessen (von unten nach oben) bei 20 (rot), 47, 85, 120, 160, 200, 230 (grün), 200, 160, 120, 85, 47, 20 (rot), 47, 85, 120, 160, 200 und 230 °C (grün).

In Abbildung 5.32 ist die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren eines in trockenem Wasserstoff aktivierten Komposits dargestellt. Darin ist das bei der höchsten Temperatur aufgenommene Spektrum grün markiert, das bei Raumtemperatur gemessene rot. Wie bereits in Abbildung 5.31 beobachtet, treten im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum des in trockenem Wasserstoff aktivierten Komposits bei Raumtemperatur zwei Signale (7.0 und 10.7 ppm) auf. Die entsprechenden Halbwertsbreiten der Resonanzen liegen bei 100 bzw. 150 Hz und verändern sich bis zu einer Temperatur von 85 °C kaum. Mit weiter steigender Temperatur kommt es zu einer Verschiebung der beiden Peaks, wobei sich das Signal bei 10.7 ppm zu höherem Feld und jenes bei 7.0 ppm zu niedrigerem Feld verschiebt. Bei 120 °C sind die beiden Resonanzen nicht mehr voneinander zu unterscheiden, bzw. zu einem einzigen Signal bei 8.4 ppm koalesziert. Die entsprechende Halbwertsbreite liegt hier bei 800 Hz und nimmt

dann mit steigender Temperatur kontinuierlich ab: Bei 160 °C beträgt sie 270 Hz und erreicht bei 230 °C 100 Hz. Während der anschließenden Abkühlphase sind ab 120 °C die beiden Signale wieder getrennt voneinander zu beobachten. In den bei 20 und 47 °C aufgenommenen Spektren ist kein ausgeprägtes Signal mehr zu beobachten. Bei der zweiten Aufheizphase werden die beiden Signale wieder detektiert. Ihr temperaturabhängiger Verlauf ist in Übereinstimmung mit jenem, der für die erste Aufheizphase beschrieben worden ist. Auch hier wird eine Halbwertsbreite von 100 Hz bei 230 °C beobachtet.

Die in den Spektren beobachtete Koaleszenz der beiden  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Bereich von ca. 100 °C deutet auf einen chemischen Austausch der Brückenprotonen mit den Protonen der Ammoniumionen hin [35, 37]. Bei 85 °C lässt sich aus dem Frequenzabstand der beiden Signale von 3.7 ppm (der bei einer Larmorfrequenz von 300 MHz 1.11 kHz entspricht) eine mittlere Verweilzeit oberhalb von 0.9 ms abschätzen. Da bei 120 °C nur noch ein gemittelttes Signal zu beobachten ist, liegt hier die mittlere Verweilzeit unterhalb von 0.9 ms. Erste 2D-Austauschexperimente [100] haben gezeigt, dass ein chemischer Austausch bei Raumtemperatur mit einer Austauschzeit von ca. 50 ms stattfindet. Folglich ist eine quantitative Auswertung (wie beispielsweise in [117, 118]) durch Auftragen der reziproken Halbwertsbreiten gegen die Temperatur in diesem Fall nicht möglich.

Die in Abbildung 5.32 dargestellten Spektren zeigen weiterhin, dass das temperaturabhängige Verhalten reversibel ist, da der Verlauf von Aufheiz- und Abkühlphasen im Wesentlichen übereinstimmt. Die zugehörigen Peakpositionen ändern sich dabei nur geringfügig. Dies deutet darauf hin, dass es sich dabei nicht um eine temperaturabhängige Veränderung des Materials handelt, sondern um einen reversiblen temperaturabhängigen Vorgang. Dieses Ergebnis korreliert mit den thermoanalytischen Untersuchungen (Abschnitt 5.3.4), denen zufolge das Material nach dem Aktivieren in einer thermisch stabilen Form vorliegt. Um die Abwesenheit ausgeprägter Signale bei Erreichen von Raumtemperatur nach der Abkühlphase zu erklären, bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen. Ferner weisen bei gleichen Temperaturen die Halbwertsbreiten der in den Spektren beobachteten Signale reproduzierbare Werte auf, die mit steigender Temperatur abnehmen. Wenn man berücksichtigt, dass in  $^1\text{H}$ -Spektren die Abnahme der Halbwertsbreite auf eine erhöhte Protonenbeweglichkeit zurückgeführt werden kann [36], stimmt diese Beobachtung mit dem in Abbildung 5.22 dargestellten temperaturabhängigen Verlauf der Leitfähigkeit überein. Ein quantitativer

Vergleich der elektrochemisch bestimmten Leitfähigkeitswerte wäre in diesem Zusammenhang anhand von Diffusionskoeffizienten möglich, die mittels PFG-NMR (*pulsed magnetic field gradient spin echo*) unabhängig vom Leitfähigkeitsmodell bestimmt werden können [22].

In Abbildung 5.33 sind die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des in feuchtem Wasserstoff aktivierten Komposits dargestellt. Bei Raumtemperatur sind wieder zwei Resonanzen zu erkennen, die den Ammoniumionen und den Brückenprotonen zuzuordnen sind. Diese Signale treten bei 7.2 und 11.2 ppm auf und zeigen Halbwertsbreiten von 160 bzw. 140 Hz. Der temperaturabhängige Verlauf der Spektren entspricht im Wesentlichen jenem aus Abbildung 5.32. Bis zu einer Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  sind auch hier zwei getrennte Resonanzen zu beobachten, die oberhalb dieser Temperatur zu einem Signal koaleszieren. Die zugehörigen Halbwertsbreiten nehmen mit steigender Temperatur ab, bei  $230^\circ\text{C}$  wird ein Wert von 50 Hz erreicht. Weiterhin wird auch hier nach einem ersten Temperaturzyklus das Verschwinden der Signale in den bei  $20$  und  $47^\circ\text{C}$  gemessenen Spektren beobachtet.

Aus der Beobachtung, dass in feuchter Atmosphäre die beiden protonischen Resonanzen erst bei Temperaturen oberhalb von  $120^\circ\text{C}$  zu einem gemittelten Signal koaleszieren, lässt sich schließen, dass im Vergleich zu dem in trockenem Wasserstoff aktivierten Komposit bei gleicher Temperatur die mittlere Verweildauer der Protonen größer bzw. die entsprechende Austauschrate kleiner ist. Die Tatsache, dass die Leitfähigkeit bei dieser Temperatur in feuchter Umgebung um ca. drei Größenordnungen höher ist (vgl. Abb. 5.26), deutet darauf hin, dass der Austausch zwischen Brückenprotonen und Protonen von Ammoniumspezies nicht in Zusammenhang mit der Protonenleitung im Material steht. Im Vergleich zu den Spektren, die an dem in trockenem Wasserstoff aktivierten Kompositmaterial gemessen worden sind, ist in Abbildung 5.33 weiterhin eine signifikante Verschiebung ( $\Delta\delta = 0.5$  ppm) der Resonanz zu beobachten, die den Brückenprotonen zugeordnet wird. Hingegen ändert sich die Position des Signals der Protonen des Ammoniumions nur geringfügig ( $\Delta\delta = 0.2$  ppm).

Da die NMR-Messungen, abgesehen von einer unterschiedlichen Vorbehandlung der Proben (trocken bzw. feucht), unter den gleichen Bedingungen erfolgt sind, deutet dies darauf hin, dass die Tieffeld-Verschiebung des Signals durch Wasser verursacht wird. Ein schneller Austausch der Ammoniumprotonen mit Brückenprotonen führt zu einer Tieffeld-Verschiebung des Signals der

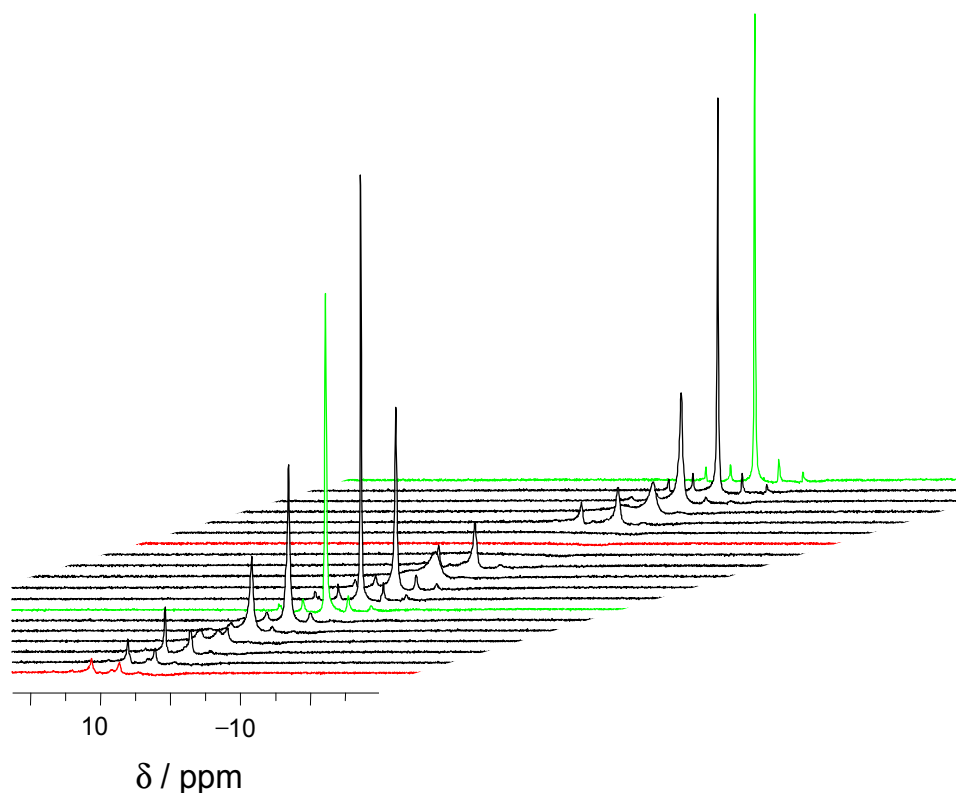


Abbildung 5.33: Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrums des in feuchtem Wasserstoff aktivierten Komposits [100], gemessen (von unten nach oben) bei 20 (rot), 47, 85, 120, 160, 200 230 (grün), 200, 160, 120, 85, 47, 20 (rot), 47, 85, 120, 160, 200 und 230 °C (grün).

Ammoniumprotonen. Diese Verschiebung ergibt sich aus dem konzentrationsgewichteten Mittel der beiden chemischen Verschiebungen (ca. 13-16 ppm für Brückenprotonen, vgl. [116]). Damit ergibt sich für den experimentellen Befund die folgende Deutungsmöglichkeit: Da nur die Abspaltung von Ammoniak die relative Konzentration der Brückenprotonen erhöhen kann, wird durch die feuchte Vorbehandlung der O-O-Abstand der O-H-O-Brücke verringert, wodurch sich vermutlich deren Resonanzposition von 13 auf 16 ppm verschiebt. Ferner ist mit der Aktivierung des Materials in feuchtem Wasserstoff auch eine Verringerung der temperaturabhängigen Halbwertsbreiten verbunden. So beträgt bei 230 °C die Halbwertsbreite des in trockenem Wasserstoff aktivierten Komposits 100 Hz, während für das in feuchtem Wasserstoff vorbehandelte Material 50 Hz gemessen worden sind. Letzteres weist folglich eine höhere Beweglichkeit der

Protonen auf. Dieses Ergebnis stimmt mit dem in Abbildung 5.26 beobachteten Leitfähigkeitsverhalten des Komposits in feuchter Gasphase überein, für das im Vergleich zu trockener Umgebung höhere Leitfähigkeitswerte und geringere Aktivierungsenergien gemessen worden sind.

## 5.5 Diskussion des Leitfähigkeitsmechanismus

Im Folgenden werden für das im Mitteltemperaturbereich untersuchte polyphosphathaltige Komposit anhand der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen mögliche Mechanismen für den Protonentransport diskutiert. Dabei werden sowohl der Einfluss der Temperatur und der Gasphase auf die Leitfähigkeitseigenschaften als auch das Alterungsverhalten des Materials berücksichtigt.

### 5.5.1 Einfluss der Temperatur

Die strukturellen Untersuchungen (Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2) haben gezeigt, dass das anionische Gitter des Kompositmaterials aus Polyphosphatketten besteht. Diese sind aus  $\text{PO}_4$ -Tetraedern aufgebaut, die über jeweils zwei Ecken verknüpft sind und von  $\text{NH}_4^+$ -Kationen koordiniert werden. Anhand massenspektrometrischer Experimente (Abschnitt 5.2.1) konnte gezeigt werden, dass ein Aufheizen des Materials zu einer Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und zur Bildung von Polyphosphorsäuren führt. Die im Komposit verbleibenden Protonen sind dann an die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder gebunden. Die entsprechenden Bindungsverhältnisse sind in Abbildung 5.34 dargestellt.

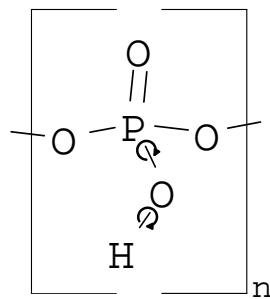


Abbildung 5.34: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder.



Es ist zu sehen, dass zwei Sauerstoffatome des  $\text{PO}_4$ -Tetraeders über jeweils eine  $\sigma$ -Bindung die Verknüpfung der Kette bewirken und ein weiteres über eine  $\pi$ -Bindung an den fünfwertigen Phosphor koordiniert ist. Das vierte Sauerstoffatom bildet je eine  $\sigma$ -Bindung zum Phosphoratom und zum Wasserstoffatom aus. Prinzipiell ist aufgrund des  $\sigma$ -Charakters der P-O-Bindung eine Rotation um die Bindungsachse möglich, d.h. das Sauerstoffatom und das daran gebundene Wasserstoffatom können sich um diese Bindung drehen.

Die Leitfähigkeitsuntersuchungen (Abschnitt 5.4.1) haben u.a. gezeigt, dass mit der Abspaltung von  $\text{NH}_3$ , die bei einem ersten Aufheizen auf  $300^\circ\text{C}$  auftritt, eine Erhöhung der Leitfähigkeitswerte korreliert. Weiterhin ist beobachtet worden, dass in trockener Gasumgebung mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit zunimmt, während die scheinbare Aktivierungsenergie dabei abnimmt. Anhand entsprechender  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Untersuchungen (Abschnitt 5.4.3) konnte festgestellt werden, dass infolge einer Temperaturerhöhung die Linienbreite des Wasserstoffsignals abnimmt und folglich die Beweglichkeit der Protonen im Material zunimmt.

Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen sowie der Tatsache, dass ein Protonentransport in Aluminiumpolyphosphat entlang von Polyphosphatketten stattfindet [93], kann für das Kompositmaterial in trockener Gasphase folgender Leitfähigkeitsmechanismus vorgeschlagen werden. Wie in Abbildung 5.35 dargestellt, könnte auch hier der Protonentransport entlang der Polyphosphatketten erfolgen. Die Protonen werden dabei durch einen Sprungprozess von einem  $\text{PO}_4$ -Tetraeder zum nächsten transferiert. Die  $\sigma$ -gebundenen Sauerstoffatome fungieren in diesem Zusammenhang als Protonendonator- bzw. Akzeptor. Ein Protonentransfer ist weiterhin auch an das  $\pi$ -gebundene Sauerstoffatom unter Umlagerung der Doppelbindung denkbar. Nach einer Drehung der neugebildeten O-H-Bindung um die P-O-Bindungsachse (Reorientierung) kann dann ein neuer Protonensprung erfolgen. Die Protonenleitung würde somit nach einem *Grothuss* ähnlichen Sprungmechanismus verlaufen.

Mit steigender Temperatur würden die Geschwindigkeitsraten des Reorientierungsschrittes und des Sprungprozesses zunehmen. Daraus würde eine Erhöhung der Beweglichkeit der Ladungsträger und folglich eine Zunahme der Leitfähigkeit resultieren, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der NMR- und der Leitfähigkeitsuntersuchungen in trockener Gasatmosphäre ist.

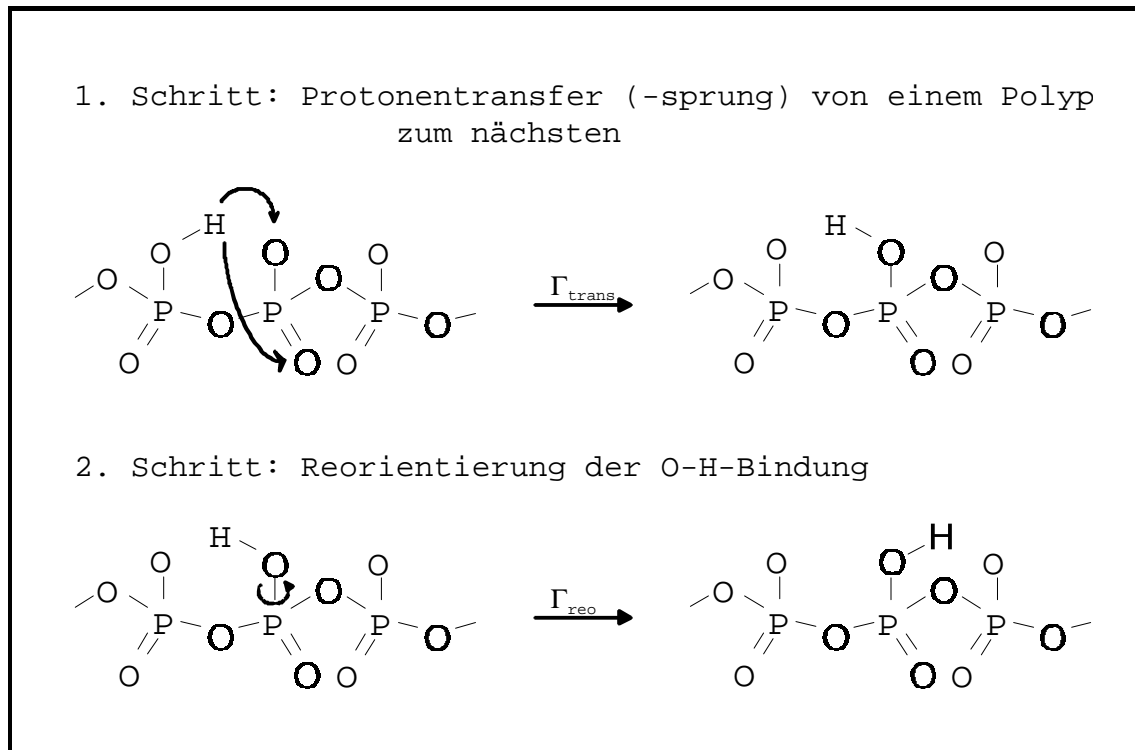


Abbildung 5.35: Schematische Darstellung der Protonenleitung in trockener Gasphase.

Die mit steigender Temperatur beobachtete Abnahme der scheinbaren Aktivierungsenergie könnte dadurch erklärt werden, dass es bei höheren Temperaturen zu Konformationsänderungen in der Polyphosphatkette kommt. Dies könnte zu einer Erniedrigung des Abstands zwischen möglichen Donor- und Akzeptorstellen führen und damit eine Verringerung der Aktivierungsenergie für die Protonenleitung bewirken. Diese Vermutung könnte anhand von temperaturabhängigen IR-Untersuchungen überprüft werden, mit denen gezeigt werden könnte, ob sich die Lage der Absorptionsbanden für die P-OH-Gruppen mit steigender Temperatur ändert.

### 5.5.2 Einfluss der Gasphase

Leitfähigkeitsuntersuchungen beim Wechsel von trockener zu feuchter Gasatmosphäre haben gezeigt, dass mit der Aufnahme von Wasser die Leitfähigkeit des Kompositmaterials reversibel zunimmt (Abb. 5.26). Dies ist mit einer deutlichen Abnahme der Aktivierungsenergie der Protonenleitfähigkeit verbunden. In befeuchteter Atmosphäre ergeben sich Aktivierungsenergien (0.1-0.2 eV), die denen wässriger Elektrolyte und Protonenaustauschmembranen im hydratisierten Zustand [76] entsprechen. Ein ausgeprägter temperaturabhängiger Verlauf der scheinbaren Aktivierungsenergie, wie er in trockener Gasumgebung zu sehen ist (Abschnitt 5.4.1.2), wird dabei nicht festgestellt. Anhand von  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Untersuchungen (Abschnitt 5.4.3) lässt sich beobachten, dass mit dem Wechsel der Gasphase eine Änderung der chemischen Verschiebung des Signals der Brückenprotonen festzustellen ist. Dies deutet darauf hin, dass die Protonen im Material in einer anderen elektronischen Umgebung vorliegen. Ferner nimmt beim Wechsel von trockener zu befeuchteter Gasphase die Linienbreite des Wasserstoffpeaks deutlich ab. Daraus lässt sich schließen, dass die Beweglichkeit der Protonen im Material zunimmt.

Unter Berücksichtigung dieser experimentellen Ergebnisse kann für den Protonentransport in feuchter Atmosphäre der in Abbildung 5.36 dargestellte Mechanismus vorgeschlagen werden. In einem ersten Schritt würde danach der Wechsel von trockener zu feuchter Gasphase zu einer reversiblen Anlagerung von Wassermolekülen aus der Gasphase an die Polyphosphatketten führen. Dabei würden die Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen zu den  $\text{PO}_4$ -Tetraedern ausbilden. Ein Hinweis auf diesen Zustand könnte die Änderung der chemischen Verschiebung des Protonensignals sein, die im Vergleich zu den in trockener Gasphase gemessenen NMR-Spektren beobachtet wird. In einem zweiten Schritt würde dann der Protonentransfer über das angelagerte Wassermolekül von einem  $\text{PO}_4$ -Tetraeder zum nächsten erfolgen. Dieser Transfer wäre im Vergleich zu dem in trockener Atmosphäre dadurch begünstigt, dass die verbrückend wirkenden Wassermoleküle die Sprungdistanz zwischen den Donor- und Akzeptorstellen verringern. Mit der Verkürzung der Sprungdistanz ist wiederum eine Verringerung der für den Protonentransfer erforderlichen Aktivierungsenergie verbunden [21]. In einem letzten Schritt würde dann eine Reorientierung der O-H-Bindung durch Drehung um die P-O-Bindungsachse analog zur Protonenleitung in trockener Umgebung stattfinden (vgl. Abb. 5.35).

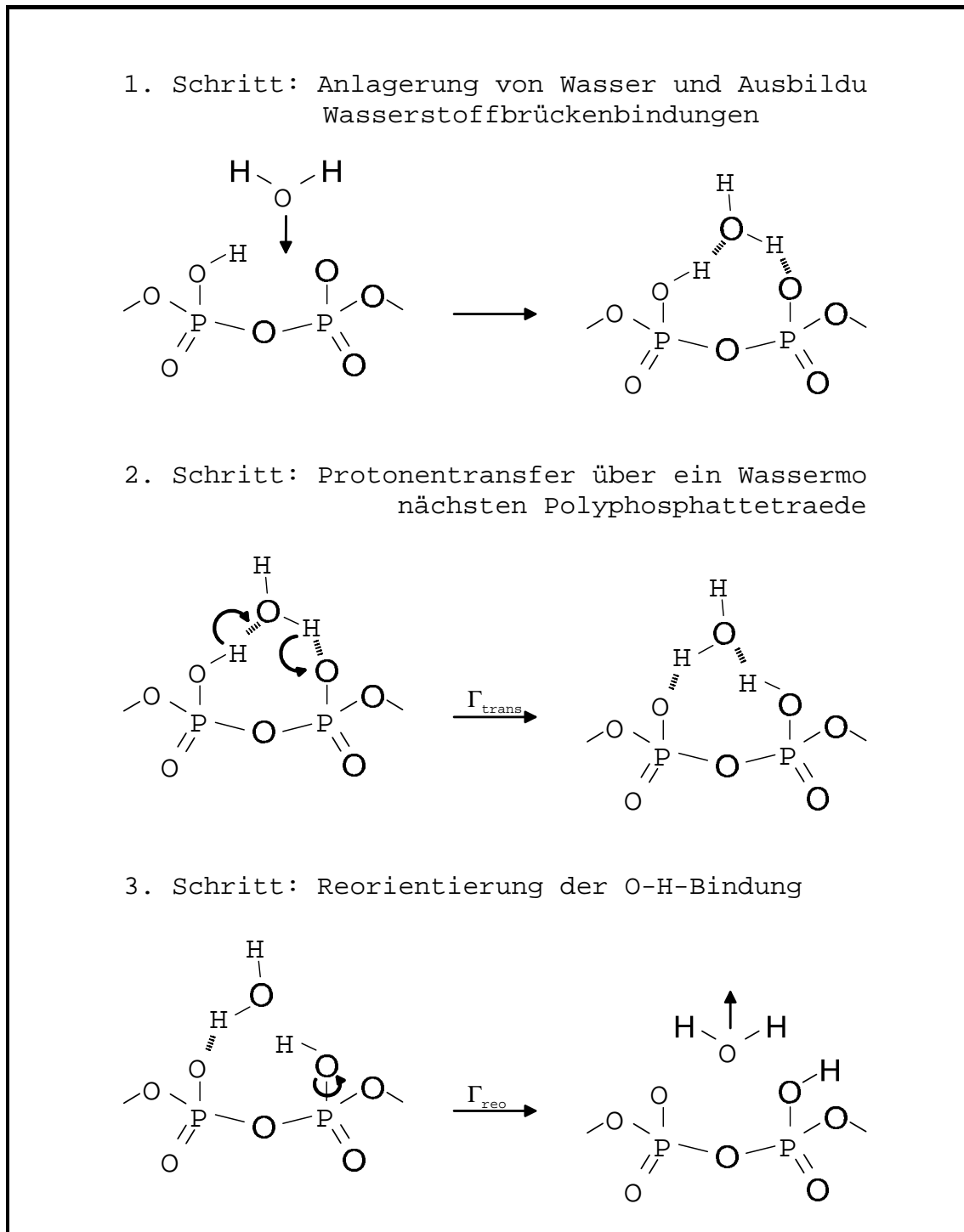


Abbildung 5.36: Schematische Darstellung der Protonenleitung in feuchter Gasphase.

Mit dem hier vorgestellten Modell lassen sich folglich neben der erhöhten Beweglichkeit der Protonen auch die geringen Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit schon bei niedrigen Temperaturen ( $< 150^\circ\text{C}$ ) erklären, die in den NMR-Experimenten und in den Leitfähigkeitsuntersuchungen in feuchter Gasumgebung beobachtet worden sind. Der Protonentransport in befeuchteter Atmosphäre würde gewissermaßen wie im flüssigen Zustand (*quasi-liquid state*) über an die Polyphosphatkette gebundene O-H-Gruppen und über Wassermoleküle aus der Gasphase erfolgen.

### 5.5.3 Alterung

Anhand der hier vorgestellten Modelle lässt sich auch die beobachtete Alterung des Materials und die Abnahme der Leitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  (Abschnitt 5.4.1.3) erklären, die mit einer Abspaltung von Wasser infolge von Dehydratisierungs- und Kondensationsprozessen (Abschnitt 5.2.1 und 5.3.4) einhergeht. Die Kondensation von Polyphosphatfragmenten würde dabei zu einer zunehmenden Vernetzung der Polyphosphatketten und folglich zu einer Unterbrechung der Leitfähigkeitspfade führen. Weiterhin wäre mit der Abspaltung von Wasser auch eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration verbunden, die ein Abnehmen der Leitfähigkeit bewirkt. Die entsprechenden Vorgänge sind in Abbildung 5.37 schematisch dargestellt.

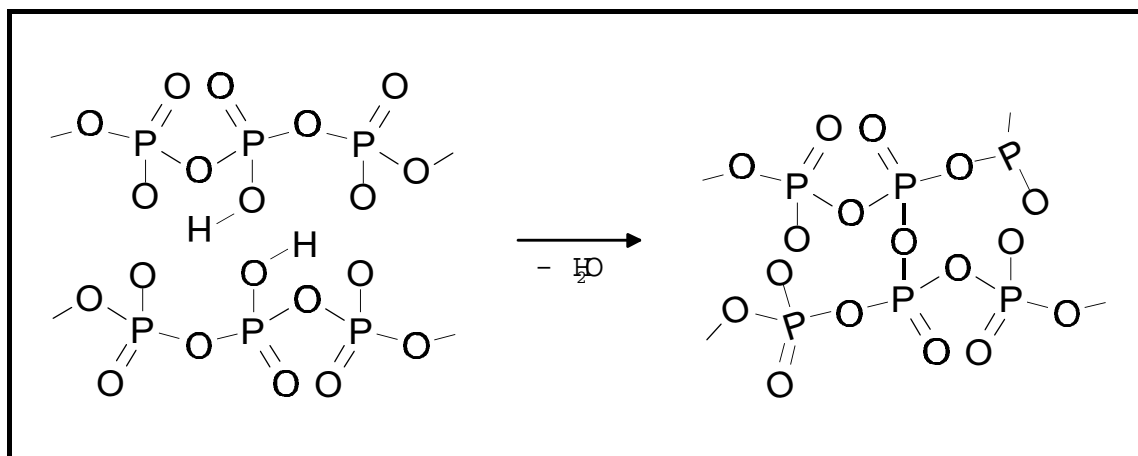


Abbildung 5.37: Schematische Darstellung der Unterbrechung von Leitfähigkeitspfaden infolge von Kondensation.

## 5.6 Einfluss der Sinterbedingungen auf die Materialeigenschaften

Die vorangegangenen Untersuchungen haben u.a. gezeigt, dass das Kompositmaterial eine hohe spezifische Leitfähigkeit (Abb. 5.26) besitzt und bei 300 °C thermisch zyklierbar (Abb. 5.18) ist. Diese Eigenschaften machen es potenziell interessant als Elektrolyt für den Einsatz in Brennstoffzellen. Allerdings weisen die Membranen auch eine hohe Permeabilität für H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> (Abb. 5.20) auf, die auf eine offene Porosität im Gefüge zurückzuführen ist. Vor diesem Hintergrund wird im Folgenden diskutiert, inwieweit die Materialeigenschaften des Komposits durch den Herstellungsprozess beeinflusst werden. Da die Sintertemperatur das Korngrößenwachstum und damit auch die Porosität des Gefüges beeinflusst, ist ihr Einfluss auf die chemische Zusammensetzung, die Mikrostruktur und die elektrochemischen Eigenschaften untersucht worden.

### 5.6.1 Chemische Zusammensetzung

Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Zusammensetzung des Komposits ist in Tabelle 5.7 zusammengestellt. Es ist zu beobachten, dass sich mit steigender Sintertemperatur die Massenanteile für Wasserstoff und Stickstoff nicht kontinuierlich und jene für Silicium und Phosphor nicht signifikant ändern. Folglich bleibt festzuhalten, dass die Änderung der Sintertemperatur keinen nennenswerten Einfluss auf die Zusammensetzung des Materials hat.

$T_{Sint}$ °C	$w(H)$ %	$w(N)$ %	$w(Si)$ %	$w(P)$ %	$w(O)$ %
25	3.7	11.5	2.9	29.6	52.3*
250	3.9	13.3	2.9	29.8	50.1*
350	2.9	11.5	3.1	29.7	52.8*
400	3.2	9.6	3.3	29.9	54.0*

Tabelle 5.7: Einfluss der Sintertemperatur auf die Zusammensetzung des Komposits. (\*aus Massenbilanz berechnet)

### 5.6.2 Mikrostruktur

Der Einfluss der Sinter Temperatur auf die Mikrostruktur der Kompositpresslinge ist anhand REM-Aufnahmen und Hg-Porosimetrie untersucht worden. In Abbildung 5.38 (a-d) ist der Einfluss der Sinter Temperatur auf das Gefüge der Pelletoberflächen dargestellt. Die Oberflächen aufnahmen zeigen, dass die Partikelgröße im Komposit mit steigender Sinter Temperatur zunimmt. Diese Größenzunahme ist bis zu einer Sinter Temperatur von 350 °C (REM-Aufnahmen a-c) deutlich zu erkennen. Bei 400 °C können dagegen, in der gewählten Auflösung, einzelne Partikel nicht mehr unterschieden werden. Neben ge-

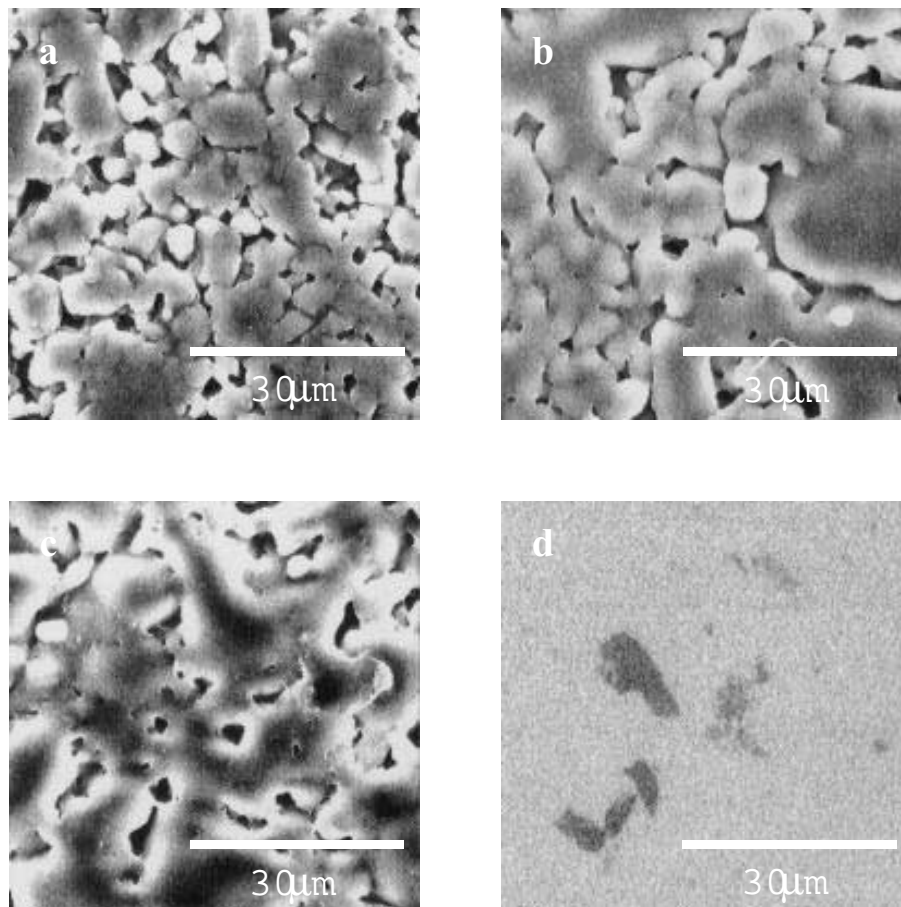


Abbildung 5.38: REM-Aufnahmen von den Pelletoberflächen des Komposits in 1000facher Vergrößerung: ungesintert (a), gesintert bei 250 °C (b), bei 350 °C (c) und bei 400 °C (d).

schlossenen Bereichen sind auch hier solche zu erkennen, die Oberflächenporen zugeordnet werden können.

In Übereinstimmung mit den Oberflächenaufnahmen zeigt Tabelle 5.8, dass das Porenvolumen, der mittlere Porendurchmesser und die sich ergebende spezifische Oberfläche mit der Sintertemperatur abnehmen. Für das bei 400 °C gesinterte Material berechnet sich, unter Berücksichtigung der entsprechenden Dichte von 1.77 g/cm<sup>3</sup> (S. 82), eine Porosität von 4.2 Vol.-%.

$T_{Sint}$ °C	Porenvolumen /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	mittl. Durchmesser /μm	spez. Oberfläche /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
25	0.1523	0.8 ± 0.3	0.944
250	0.0414	0.7 ± 0.2	0.378
350	0.0268	0.30 ± 0.09	0.370
400	0.0241	0.28 ± 0.09	0.218

Tabelle 5.8: Einfluss der Sintertemperatur auf die Porenstruktur des Komposits.

### 5.6.3 Zellmessungen

Elektrochemische Untersuchungen an Kompositmembranen sind in der folgenden Zellkonfiguration durchgeführt worden:



An einer solchen H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle ist der Einfluss der Sintertemperatur auf die Ruhespannung, die auch ein Maß für die Gasdichtigkeit des Elektrolyten ist, untersucht worden. Weiterhin sind Messungen zur Temperaturabhängigkeit der offenen Zellspannung und die Bestimmung der Strom-Spannungs-Charakteristik der Brennstoffzelle erfolgt.



### 5.6.3.1 Ruhespannung

Der Einfluss der Sinterbedingungen auf die offene Zellspannung ist an einer  $H_2$ - $O_2$ -Brennstoffzelle bei Raumtemperatur in trockener Gasphase untersucht worden. Zeitabhängige Messungen der Ruhespannung sind an Membran-Elektroden-Einheiten durchgeführt worden, deren Kompositmembranen bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert worden sind.

In Abbildung 5.39 ist zu erkennen, dass die Ruhespannung von der Sinter-temperatur abhängt, mit der die Kompositmembranen präpariert worden sind. Ungesinterte, bei 250 und bei 350 °C gesinterte Membranen weisen keine stabile Ruhespannung auf. Maximale Werte zwischen 700 und 800 mV, die um nicht mehr als 30 mV schwanken, werden erst nach einigen Stunden erreicht. Beim Ausbau dieser Membranen ist die Bildung von Wasser an den Elektroden festgestellt worden. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Permeation von  $H_2$  und  $O_2$  auf die Kathoden- bzw. Anodenseite stattfindet. Die Beobachtung, dass stabile Ruhespannungen erst nach einigen Stunden gemessen werden, deutet ferner darauf hin, dass sich die Poren im Material mit Wasser gefüllt

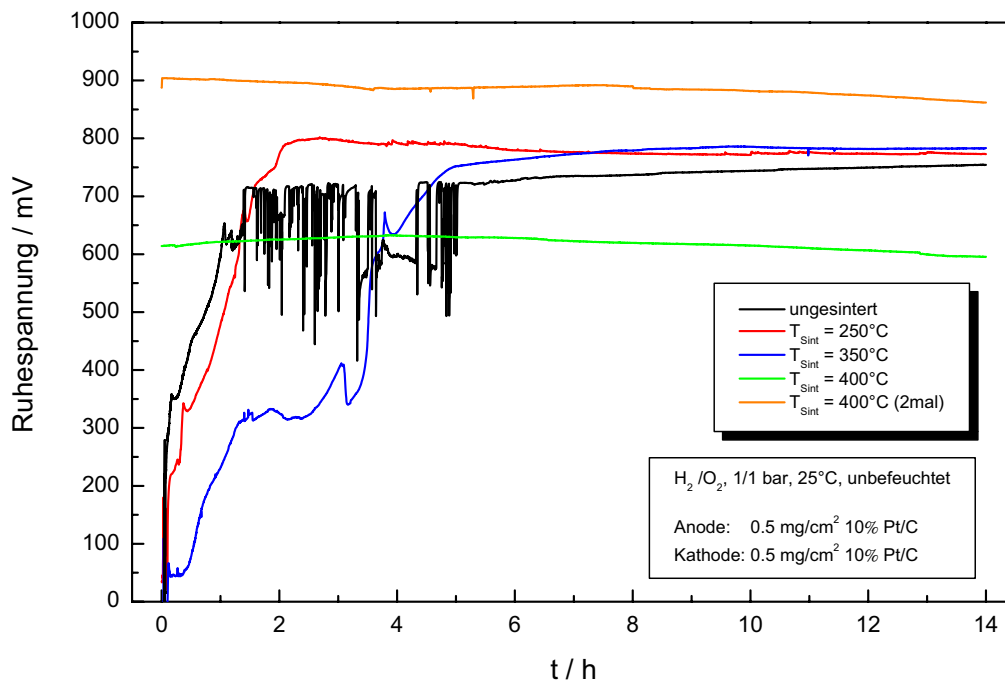


Abbildung 5.39: Abhängigkeit der Ruhespannung einer  $H_2$ - $O_2$ -Brennstoffzelle von der Sintertemperatur der Kompositmembranen, gemessen bei Raumtemperatur.

haben. Im Vergleich dazu ergibt sich für das bei 400 °C gesinterte Material eine stabilere, wenn auch niedrigere, offene Zellspannung, die bei Werten um 600 mV liegt. Diese Beobachtungen korrelieren mit der in Abschnitt 5.6.2 diskutierten Abnahme der Porosität bei höheren Sintertemperaturen.

Eine deutliche Verbesserung der Zellspannung ist allerdings durch eine Veränderung in der Probenpräparation erzielt worden: Die bereits gesinterten Membranen sind zerkleinert, erneut zu Pellets verpresst und ein weiteres Mal bei 400 °C getempert worden. Die auf diese Weise präparierten Membranen weisen bei Raumtemperatur eine offene Zellspannung von ca. 900 mV auf. In Abbildung 5.40 ist die Temperaturabhängigkeit der Ruhespannung dieser Membran im Bereich zwischen 100 und 300 °C dargestellt. Es ist zu beobachten, dass, wie bei Raumtemperatur festgestellt, die gemessenen Zellspannungen deutlich unter den thermodynamischen Nernst-Spannungen liegen. Auch die Temperaturabhängigkeit der offenen Zellspannung ist mit einem Wert von

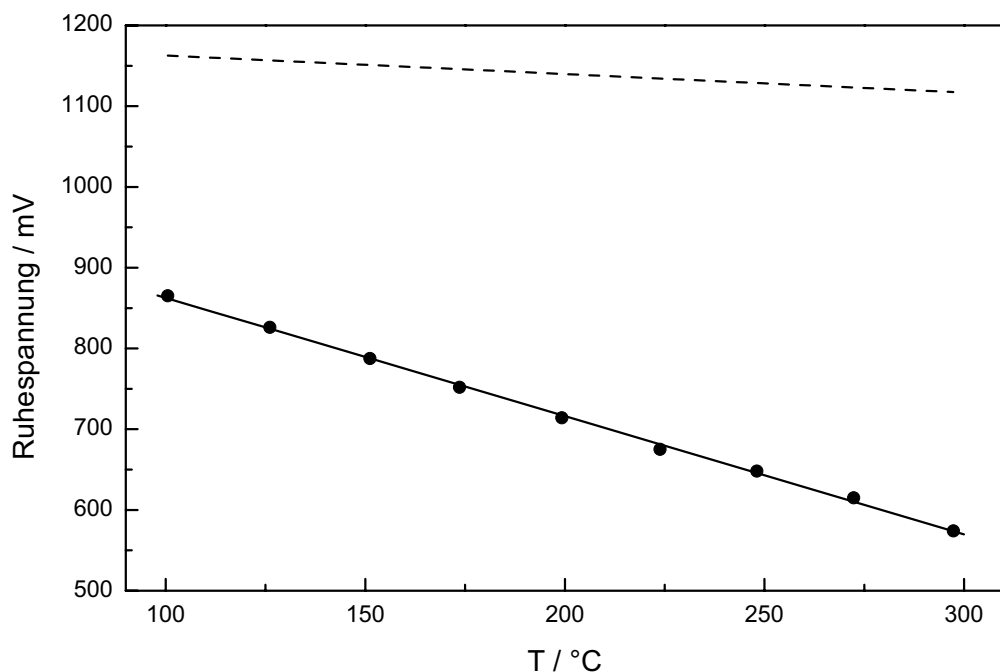


Abbildung 5.40: Temperaturabhängigkeit der Ruhespannung einer H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle mit einer zweimal bei 400 °C gesinterten Kompositmembran im Vergleich zum theoretischen Verlauf (gestrichelte Linie), gemessen in trockener Atmosphäre.

-1.47 mV/K wesentlich größer als die theoretische (-0.23 mV/K). Die erniedrigte Zellspannung weist darauf hin, dass trotz zweimaligen Sinterns die Membran noch gasdurchlässig ist. Allerdings zeigt die im Vergleich zum einmal gesinterten Material um 300 mV höhere Ruhespannung, dass hier die Gaspermeabilität und folglich auch die Porosität geringer ist.

### 5.6.3.2 Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer zweimal bei 400 °C gesinterten Kompositmembran ist in Abbildung 5.41 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die entsprechenden H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Brennstoffzellenmessungen sind in trockener Gasphase erfolgt. Deutlich zu sehen ist die bereits diskutierte Temperaturabhängigkeit der offenen Zellspannung. Das Spannungsverhalten der Zelle unter Stromfluss ist für die bei 150 °C gemessene Kennlinie linear. Dies gilt für die bei 199 °C und die bei 297 °C aufgenommene Kennlinie erst für Stromdichten >1.2 mA/cm<sup>2</sup> bzw. >15 mA/cm<sup>2</sup>. Die aus den linearen Bereichen be-

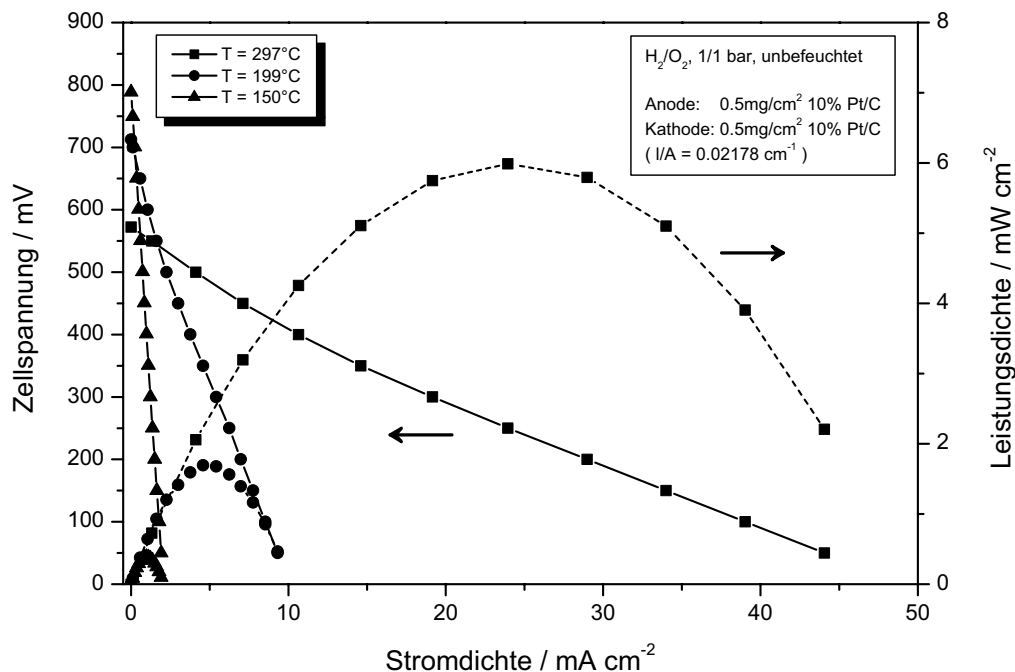


Abbildung 5.41: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte einer H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle mit einer zweimal bei 400 °C gesinterten Kompositmembran, gemessen für verschiedene Temperaturen.

stimmten Flächenwiderstände korrespondieren bei allen Temperaturen gut mit den aus den Impedanzmessungen erhaltenen spezifischen Elektrolytwiderständen (s. Abb. 5.44). Die maximale Leistungsdichte der Zelle nimmt mit steigender Temperatur zu und beträgt  $6 \text{ mW/cm}^2$  bei  $297^\circ\text{C}$ .

In Abbildung 5.42 werden zwei Strom-Spannungs-Kennlinien, die bei  $297^\circ\text{C}$  in trockener und feuchter Gasphase aufgenommen worden sind, miteinander verglichen. Wie bereits in Zusammenhang mit Abbildung 5.26 festgestellt, ist der Einfluss feuchter Gase auf den Flächenwiderstand des Elektrolyten deutlich zu erkennen. Dieser sinkt infolge der feuchten Gasumgebung bei der gewählten Messtemperatur um eine halbe Größenordnung. Für die Elektroden ergibt sich nach *IR*-Korrektur [13] ein Spannungsabfall von  $75 \text{ mV}$  bei  $18 \text{ mA/cm}^2$  in trockener Atmosphäre bzw. von  $250 \text{ mV}$  bei  $75 \text{ mA/cm}^2$  in feuchter. Der Einfluss der Befeuchtung spiegelt sich weiterhin auch in den Leistungsdichten der Zelle wieder. Dabei ergeben sich bei ähnlicher Ruhespannung wesentlich höhere Strom- und Leistungsdichten mit maximalen Werten von  $15 \text{ mW/cm}^2$ .

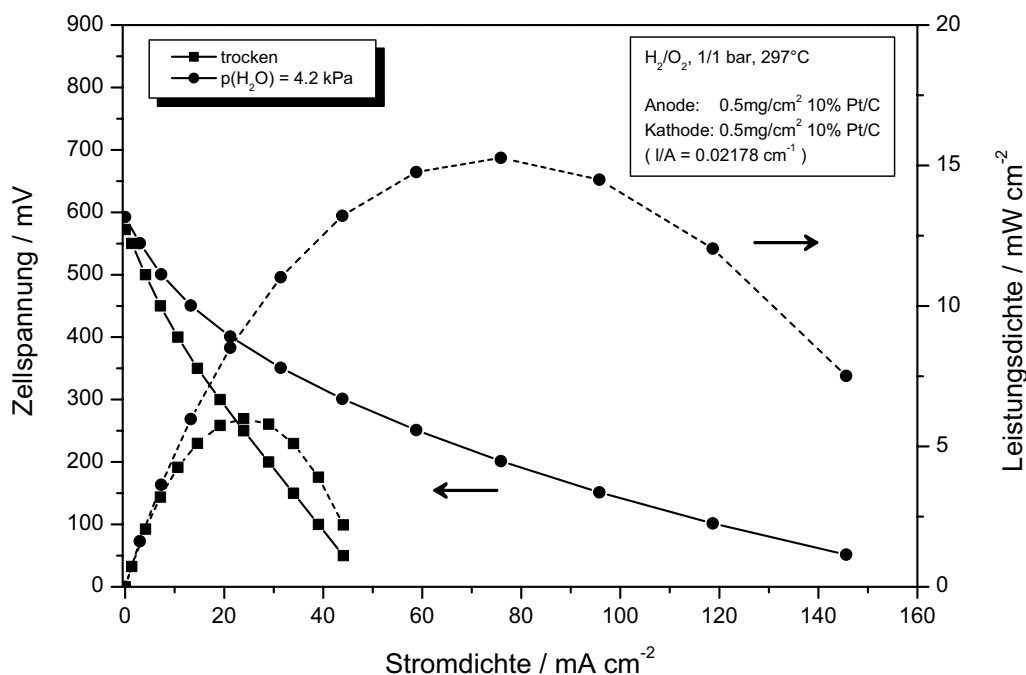


Abbildung 5.42: Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungsdichte einer  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle mit einer zweimal bei  $400^\circ\text{C}$  gesinterten Kompositmembran, gemessen in trockener und feuchter Gasphase bei  $T = 297^\circ\text{C}$ .

Um ein mögliches Optimierungspotenzial des Kompositmaterials aufzuzeigen, sind die Strom-Spannungs-Charakteristik und die Leistungsdichte der bei  $297^\circ\text{C}$  in feuchter Gasumgebung gemessenen Kompositmembran für eine Membranstärke von  $100\ \mu\text{m}$ , für eine gasdichte Membran mit theoretischer Ruhespannung und für eine entsprechende Kombination simuliert worden. Abbildung 5.43 zeigt die zugehörigen Kennlinien. Eine Bewertung des Optimierungspotenzials soll im Folgenden anhand eines Vergleichs der Leistungsdichten erfolgen. Die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie weist in diesem Zusammenhang einen maximalen Wert von  $15\ \text{mW}/\text{cm}^2$  bei  $75\ \text{mA}/\text{cm}^2$  auf. Bei dieser Stromdichte liegen die Werte der simulierten Kurven noch im ansteigenden Ast und sind deutlich vom Punkt mit der maximaler Leistungsdichte entfernt. Für eine auf  $100\ \mu\text{m}$  extrapolierte Membran ergibt sich danach eine Leistungsdichte von  $25\ \text{mW}/\text{cm}^2$ , für eine  $1.341\ \text{mm}$  dicke Membran mit theoretischer Ruhespannung eine von  $54\ \text{mW}/\text{cm}^2$  und für eine  $100\ \mu\text{m}$  starke Membran mit theoretischer Ruhespannung eine von  $65\ \text{mW}/\text{cm}^2$ . Dies bedeutet, dass bei einer Stromdichte von  $75\ \text{mA}/\text{cm}^2$  eine Verbesserung der Performance der Brennstoffzelle um einen Faktor von 1.7,

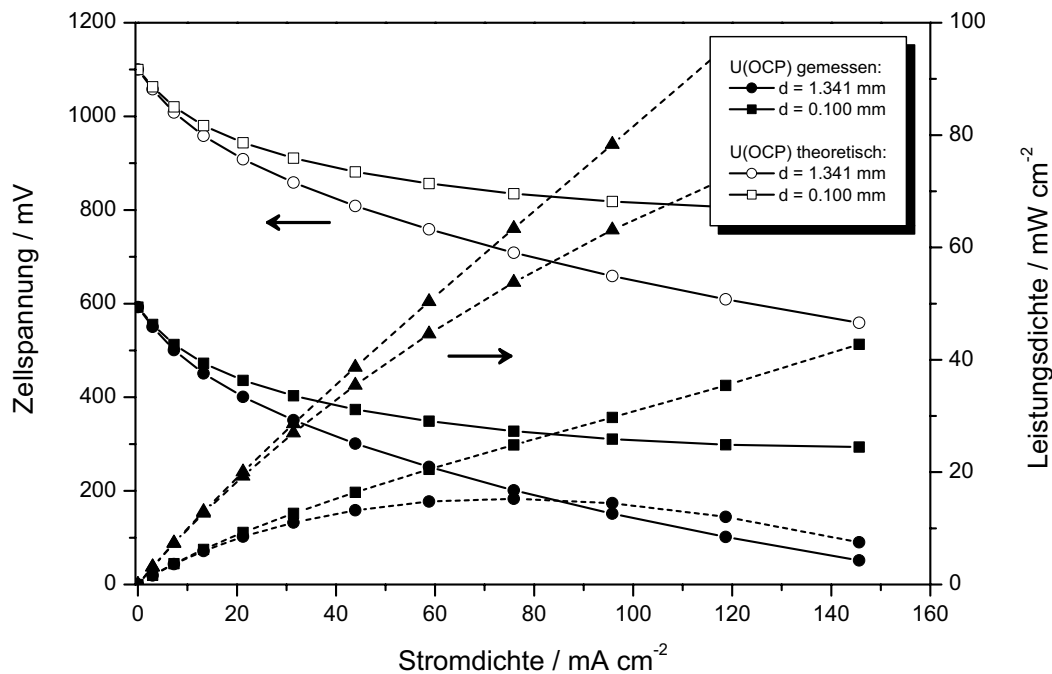


Abbildung 5.43: Optimierungspotenzial der zweimal bei  $400^\circ\text{C}$  gesinterten Kompositmembran: Strom-Spannungs-Charakteristik und Leistungsdichte einer  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle bei  $T=297^\circ\text{C}$  in feuchter Gasphase.

von 3.6 bzw. von 4.2 möglich ist. Im Hinblick auf einen Einsatz des Komposits in Brennstoffzellen ist eine ausschließliche Optimierung der Gaspermeabilität der Membran nicht ausreichend, da bei Stromdichten  $> 75 \text{ mA/cm}^2$  der ohmsche Widerstand des Elektrolyten dominierend wird und dies zu einem starken Abknicken der Leistungskurve für Stromdichten  $> 250 \text{ mA/cm}^2$  führen würde. Aus diesem Grund sollte die Optimierung des Materials auf die Herstellung ca.  $100 \mu\text{m}$  dicker, gasdichter Elektrolytschichten abzielen.

### 5.6.4 Leitfähigkeit

Den Einfluss der Anzahl der Sinterschritte auf die Leitfähigkeit zeigt das Arrhenius-Diagramm in Abbildung 5.44. Es wird die Temperaturabhängigkeit eines einmal bei  $400^\circ\text{C}$  gesinterten Kompositpellets (Abb. 5.26) und jene eines

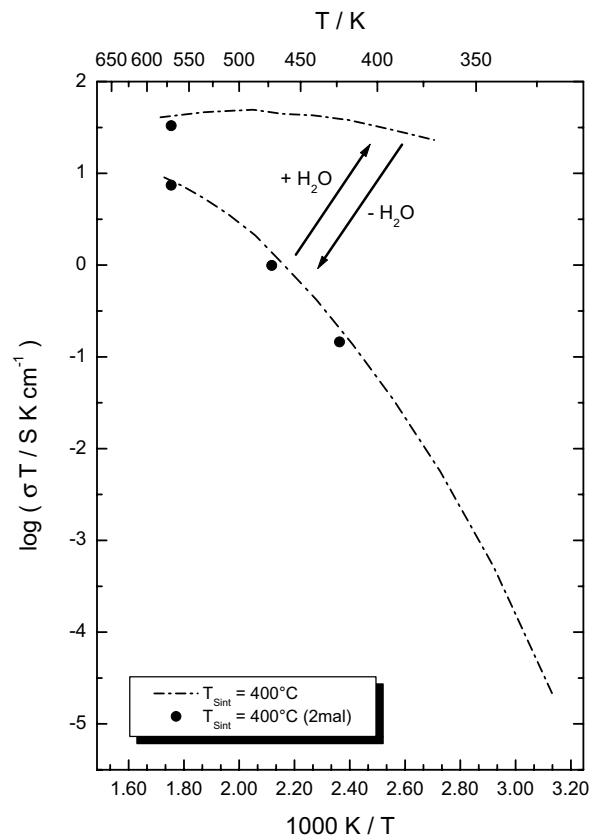


Abbildung 5.44: Vergleich der Leitfähigkeit unterschiedlich gesinterner Proben, bestimmt mit Wechselstrom- (Linie, übernommen aus Abb. 5.26) und Gleichstrom-Messungen (Punkte, berechnet aus Abb. 5.41 und 5.42).

Presslings verglichen, der zweimal bei dieser Temperatur gesintert worden ist (vgl. Abschnitt 5.6.3.1). Die Leitfähigkeitswerte des letztgenannten sind aus den linearen Bereichen der in den Abbildungen 5.41 und 5.42 dargestellten Strom-Spannungs-Kennlinien berechnet worden (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Ein Vergleich der Leitfähigkeiten, zeigt eine gute Übereinstimmung der nach unterschiedlichen Messmethoden bestimmten Werte sowohl für trockene als auch für feuchte Atmosphäre. Folglich hat die hier vorgenommene Modifikation des Sinterprozesses keinen Einfluss auf die Leitfähigkeitseigenschaften des Komposits (Abschnitt 5.4), d.h. das Leitfähigkeitsverhalten wird durch wiederholtes Sintern nicht verändert. Allerdings ist in Abschnitt 5.6.3.1 gezeigt worden, dass die Wiederholung des Sinterns die Porosität des Gefüges verringert und somit zu einer weniger gasdurchlässigen Membran führt.

## 5.7 Zusammenfassung

Kompositelektrolyte, bestehend aus  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ , sind in einer mehrstufigen Festkörpersynthese präpariert worden. Das Kompositmaterial und die phasenreinen Komponenten sind sowohl chemisch als auch strukturell charakterisiert worden: APP in der Modifikation II setzt sich aus eckenverknüpften  $\text{PO}_4$ -Tetraedern und  $\text{NH}_4^+$ -Kationen zusammen, wobei letztgenannte im Material eine hohe Beweglichkeit aufweisen. Die Partikelgröße des Pulvers liegt zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$ . Beim Aufheizen wird ab 300 °C ein kontinuierlicher Massenverlust beobachtet, bei dem sich unter Abspaltung von Ammoniak Polyphosphorsäuren bilden. Diese kondensieren bei weiterer Temperaturerhöhung unter Verlust von Wasser. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes von APP ist nicht möglich, da sich unter Normaldruck das Material oberhalb von 300 °C thermisch zersetzt. Laut Kenjo et al. [94] führt diese Zersetzung zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes, der dann unterhalb von 300 °C liegt.

Die zweite Komponente des Komposits ist Ammoniumsiliciumpolyphosphat, das sich aus einem laminaren Geflecht von  $\text{P}_4\text{O}_{13}$ -Einheiten zusammensetzt, die über oktaedrisch koordinierte Si-Atome verknüpft sind. Diese Verbindung geht bei 450 °C unter Ammoniak- und Wasserabspaltung in das anhydridische  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  über.

Das Komposit selbst besteht aus den Komponenten  $\text{NH}_4\text{PO}_3$ , in den Modifikationen I und II, sowie aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ , wobei das Molverhältnis 6:1 beträgt. Nach anfänglichem Massenverlust von 7% ist es zwischen 50 und 300 °C thermisch zyklierbar; oberhalb von 300 °C steigt der Massenverlust auf über 20%. Der Schmelzpunkt des Komposits liegt bei ca. 410 °C. Pulver mit einer Teilchengröße von 5-15  $\mu\text{m}$  sind uniaxial verpresst und bei 400 °C gesintert worden. Entsprechende Formkörper weisen Inhomogenitäten im Gefüge auf, wobei Mikroporen mit einem Durchmesser zwischen 10 und 17  $\mu\text{m}$  zu beobachten sind. Die Mikroporen, deren Größe mit der Partikelgröße korreliert, sind für die partielle Gasdurchlässigkeit der Proben verantwortlich.

Die Leitfähigkeitseigenschaften des Komposits sind in Bezug auf den Einfluss der Temperatur, der Gasphase, der Alterung sowie hinsichtlich der Art der mobilen Spezies untersucht worden: Das Kompositmaterial besitzt in trockener Gasphase eine elektrische Leitfähigkeit, die sich im Temperaturbereich bis 300 °C über ca. fünf Größenordnungen erstreckt. Dabei ist während einer ersten Aufheizphase ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten. Dieser ist, thermoanalytischen Untersuchungen zufolge, auf die Abspaltung von Ammoniak und die Bildung von Polyphosphorsäure zurückzuführen. Im weiteren Verlauf ergeben sich dann keine signifikanten Änderungen infolge thermischen Zyklierens und bei Variation der trockenen Gasumgebung. Die Leitfähigkeitswerte steigen kontinuierlich von  $6.9 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$  bei 47 °C auf  $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  bei 308 °C. Bei dieser Temperatur ist auch das Leitfähigkeitsmaximum zu beobachten. Der entsprechende Verlauf der Leitfähigkeit ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Kenjo et al. [94] und Cappadonia et al. [95].

Ein Wechsel von trockener zu feuchter Gasphase verursacht einen reversiblen Anstieg der Leitfähigkeit, der mit einer Wasseraufnahme des Materials einhergeht. Bei 100 °C beträgt der Anstieg der Leitfähigkeit ca. drei Größenordnungen, bei 308 °C etwas mehr als eine halbe. Die scheinbaren Aktivierungsenergien in trockener Gasphase betragen im niederen Temperaturbereich (<150 °C) 1.0 eV, im höheren (>150 °C) 0.5 eV. In feuchter Umgebung ist keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu beobachten, die gemessenen scheinbaren Aktivierungsenergien liegen hier zwischen 0.1 und 0.2 eV. Der Wasserdampfpartialdruck ist somit ein Parameter, der die Leitfähigkeitseigenschaften des Komposits maßgeblich beeinflusst.



Untersuchungen zum Alterungsverhalten haben ergeben, dass die Leitfähigkeit des Materials bei 189 °C zeitlich konstant ist. Oberhalb von 280 °C ist dagegen eine Abnahme der Leitfähigkeit von mindestens 25 % zu erwarten. Diese nimmt mit steigender Temperatur zu und ist, thermoanalytischen Untersuchungen (Abb. 5.8) zufolge, auf die Abspaltung von Wasser infolge von Kondensations- und Dehydratisierungsprozessen zurückzuführen.

Unter symmetrischen Bedingungen durchgeführte Messungen an einer H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>- bzw. O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Zelle haben gezeigt, dass die impedanzspektroskopisch bestimmte elektrische Leitfähigkeit auf den Transport von Protonen im Material zurückzuführen ist. Beiträge anderer Ladungsträger, insbesondere von Elektronen oder von Sauerstoffionen, können vernachlässigt werden.

Durch <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Untersuchungen ist gezeigt worden, dass die Ammoniakabspaltung beim ersten Aufheizen des Materials zur Bildung von Brückenprotonen im Komposit führt, die an den PO<sub>4</sub>-Tetraedern der Polyphosphatketten lokalisiert sind. Die Halbwertsbreiten der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen für ein in trockenem Wasserstoff aktiviertes Material nehmen mit steigender Temperatur reversibel ab, wie es für diesen Protonenleiter zu erwarten ist (vgl. Abschnitt 5.4.1.2). Im Vergleich dazu werden für ein in feuchtem Wasserstoff aktiviertes Komposit signifikant kleinere Halbwertsbreiten beobachtet, was auf eine höhere Mobilität der Protonen in dieser Gasatmosphäre hindeutet.

Anhand der experimentellen Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen und der strukturellen Eigenschaften des Komposits ist ein Leitfähigkeitsmechanismus vorgeschlagen worden, der in trockener Atmosphäre einen Protonentransport entlang von Polyphosphatketten von einem PO<sub>4</sub>-Tetraeder zum nächsten vorsieht. In feuchter Atmosphäre, dagegen, erfolgt die Protonenleitung zwischen den PO<sub>4</sub>-Tetraedern über Wassermoleküle aus der Gasphase. Die Abnahme der Leitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb von 300 °C kann auf eine Unterbrechung der Leitfähigkeitspfade und eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration als Folge der Abspaltung von Wasser zurückgeführt werden.

Vor dem Hintergrund, dass das Komposit bei 300 °C thermisch zyklierbar (Abb. 5.18) ist und eine hohe spezifische Leitfähigkeit (Abb. 5.26) aufweist, ist im Hinblick auf einen möglichen Einsatz des Materials als Elektrolyt in Brennstoffzellen der Einfluss der Sinterbedingungen auf die Materialeigenschaften untersucht worden, da sich die Gasdichtigkeit entsprechender Membranen als problematisch erwiesen hat (Abschnitt 5.3.6). Es konnte gezeigt werden, dass mit

steigender Sintertemperatur die Porosität von Presslingen abnimmt, während sich die chemische Zusammensetzung des Materials nicht signifikant ändert. Selbst bei hohen Sintertemperaturen ( $400^\circ\text{C}$ ) und nach wiederholtem Sintern (Abschnitt 5.6.3.1) ist noch eine partielle Gasdurchlässigkeit der Membranen festzustellen, was sich in einer deutlichen Verringerung der an einer  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle gemessenen Ruhespannung im Vergleich zur theoretischen Nernst-Spannung äußert. Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer solchen Membran zeigt, dass in trockener Atmosphäre, wie zu erwarten, mit steigender Temperatur die Leistungsdichte der Zelle zunimmt. Dies ist auch bei einem Wechsel von trockenen zu feuchten Gasen zu beobachten. Allerdings sind die erreichten Leistungswerte der Zelle aufgrund des vergleichsweise dicken Elektrolyten und vor allem infolge der zu niedrigen Ruhespannung insgesamt gering. Ferner zeigt ein Vergleich der aus den Flächenwiderständen berechneten spezifischen Leitfähigkeiten eine gute Übereinstimmung mit den impedanzspektroskopisch bestimmten Werten sowohl für trockene als auch für feuchte Gase. Somit hat die hier vorgenommene Modifikation des Sinterprozesses keinen nennenswerten Einfluss auf die Leitfähigkeitseigenschaften des Komposits.

Anhand von Simulationen konnte gezeigt werden, dass eine Optimierung der Materialeigenschaften im Hinblick auf einen möglichen Einsatz des Komposits in Brennstoffzellen auf die Herstellung ca.  $100\ \mu\text{m}$  dicker, gasdichter Elektrolytschichten abzielen sollte. Um zu einem wesentlich dichteren Gefüge zu gelangen, könnte das Kompositpulver bei variabler Temperatur unter konstantem Druck gesintert werden, was auch als heißisostatisches Pressen (HIP) bezeichnet wird [4]. Darüberhinaus wäre die Herstellung dünner Elektrolytfolien beispielsweise mittels eines Verfahrens zum Foliengießen (*Tape-Casting*) denkbar, dass das Sintern von Kompositgrünlingen bei ca.  $400^\circ\text{C}$  ermöglicht.

# Kapitel 6

## Schlussbetrachtung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von protonenleitenden Kompositelektrolyten und die Charakterisierung ihrer Materialeigenschaften im Hinblick auf einen möglichen Einsatz als Membranen für Brennstoffzellen im Nieder- bzw. Mitteltemperaturbereich. Ausgehend von den Anforderungen, die an die Funktionalität eines Elektrolyten für Brennstoffzellen gestellt werden, sind das Leitfähigkeitsverhalten, die Gasdurchlässigkeit, die Temperaturstabilität, die chemische Beständigkeit und das Alterungsverhalten der Materialien untersucht worden. Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf den Untersuchungen zur Leitfähigkeit als grundlegendster Eigenschaft von Elektrolyten. Eine detaillierte Untersuchung der Leitfähigkeit sowie weiterer anwendungsrelevanter Eigenschaften eines Materials bedarf eines interdisziplinären Ansatzes. Folglich sind die in dieser Arbeit vorgestellten Kompositmembranen anhand sowohl festkörperphysikalischer als auch elektrochemischer Methoden untersucht worden.

Für den Niedertemperaturbereich sind mikroporöse Polysulfon- und Glasfaser-Fleece (Porosität ca. 85%) mit flüssigen Elektrolyten kombiniert worden. Als Elektrolyte sind Säuren und Nafion<sup>®</sup>-Lösung als Ionomer verwendet worden. Die Leitfähigkeitsuntersuchungen haben gezeigt, dass alle untersuchten elektrolytgetränkten Fleece Aktivierungsenergien für die Protonenleitfähigkeit (0.08-1.8 eV) aufweisen, die jenen wässriger Säuren entsprechen. Für mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 mol/dm<sup>3</sup>) imprägnierte Polysulfon- und Glasfaser-Fleece sowie ein mit Nafion<sup>®</sup> imprägniertes Glasfaser-Fleece sind Membranwiderstände bestimmt worden, die mit jenem von Nafion<sup>®</sup>-117 (0.53 Ωcm<sup>2</sup>) vergleichbar oder sogar kleiner sind. Allerdings sind die spezifischen Leitfähigkeiten der Kompositelektrolyte im Vergleich zu den jeweiligen Elektrolyten um bis zu anderthalb Größenordnungen

kleiner. Dies deutet darauf hin, dass die Aufnahme des Elektrolyten ( $< 10\%$ ) nicht optimal ist. Aufgrund der bestimmten Aktivierungsenergien ist ein konzentrierter Leitfähigkeitsmechanismus vorgeschlagen worden, der auf jenem basiert, mit dem das Leitfähigkeitsverhalten wässriger Säuren beschrieben wird [73]. Danach findet der Protonentransport über strukturelle Diffusion statt, die ihrerseits durch molekulare Diffusion ausgelöst wird. In Bezug auf die weiteren anwendungsrelevanten Eigenschaften der Komposite ist anhand von in einer  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle an MEAs gemessenen Ruhespannungen festgestellt worden, dass das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkte Polysulfon-Fleece und das mit Nafion<sup>®</sup> imprägnierte Glasfaser-Fleece eine mit Nafion<sup>®</sup>-117 vergleichbare Gasdurchlässigkeit aufweisen, die einer Ruhespannung von ca. 950 mV entspricht. Weiterhin haben sich beide Fleece gegenüber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Konzentration von bis zu  $7\text{ mol/dm}^3$  und Nafion<sup>®</sup>-Lösung als chemisch stabil erwiesen. Sie sind thermisch zyklierbar bis mindestens  $80^\circ\text{C}$ . Im Hinblick auf den Betrieb in Brennstoffzellen haben Zellmessungen gezeigt, dass das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkte Polysulfon-Fleece und das mit Nafion<sup>®</sup> imprägnierte Glasfaser-Fleece bei maximalen Leistungsdichten von  $60\text{-}65\text{ mW/cm}^2$  eine ähnliche Strom-Spannungs-Charakteristik wie jene von Nafion<sup>®</sup>-117 aufweisen.

Für den Mitteltemperaturbereich ist ein aus Ammoniumpolyphosphat und Ammoniumsiliciumpolyphosphat bestehendes Komposit präpariert worden, das einen Schmelzpunkt von ca.  $410^\circ\text{C}$  besitzt. Nach anfänglichem Massenverlust ( $\sim 7\%$ ), der größtenteils auf eine Abspaltung von  $\text{NH}_3$  zurückzuführen ist, hat sich das Material in einem weiten Temperaturbereich ( $50\text{-}300^\circ\text{C}$ ) als thermisch zyklierbar erwiesen. Die Leitfähigkeit erstreckt sich in diesem Temperaturbereich über fünf Größenordnungen, wobei die Abspaltung von  $\text{NH}_3$  zu einem deutlichen Anstieg der Leitfähigkeitswerte führt. Maximale Werte ( $1.7 \cdot 10^{-2}\text{ S/cm}$ ) werden in trockener Gasatmosphäre bei  $308^\circ\text{C}$  bestimmt; die Leitfähigkeit in feuchter Umgebung liegt bei dieser Temperatur mehr als eine halbe Größenordnung höher ( $7.7 \cdot 10^{-2}\text{ S/cm}$ ). Die scheinbaren Aktivierungsenergien nehmen insgesamt mit steigender Temperatur ab und sind in feuchter Atmosphäre deutlich kleiner. Die gute Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitswerte in  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  und  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  deutet darüberhinaus darauf hin, dass das Material gegenüber diesen Gasatmosphären chemisch stabil ist. Untersuchungen zum Alterungsverhalten haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit bei  $189^\circ\text{C}$  zeitlich konstant ist. Allerdings findet oberhalb von  $280^\circ\text{C}$  infolge einer Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  eine Abnahme der Leitfähigkeit ( $> 25\%$ ) statt. Die elektrische Leitfähigkeit des Komposits

---

kann auf einen Transport von Protonen im Material zurückgeführt werden. Die Beweglichkeit der Ladungsträger nimmt mit steigender Temperatur zu und ist in feuchter Umgebung höher. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse und unter Berücksichtigung der strukturellen Eigenschaften des Komposits ist ein Leitfähigkeitsmechanismus vorgeschlagen worden, der in trockener Atmosphäre einen Protonentransport entlang von Polyphosphatketten von einem  $\text{PO}_4$ -Tetraeder zum nächsten vorsieht. In feuchter Atmosphäre, dagegen, erfolgt die Protonenleitung zwischen den  $\text{PO}_4$ -Tetraedern über Wassermoleküle. Da die Gaspermeabilität für  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  der untersuchten Kompositmembranen zwei Größenordnungen über jener von Nafion<sup>®</sup>-117 liegt, ist im Hinblick auf einen möglichen Einsatz des Materials in Brennstoffzellen der Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Materialeigenschaften untersucht worden. Es konnte gezeigt werden, dass die Porosität der Membranen mit steigender Sintertemperatur abnimmt. Dabei sind keine signifikanten Änderungen in der chemischen Zusammensetzung und den Leitfähigkeitseigenschaften zu beobachten. Obwohl für Membranen, die bei hohen Temperaturen ( $400^\circ\text{C}$ ) bzw. wiederholt gesintert worden sind, eine Verringerung der Porosität festgestellt wird, sind die an ihnen gemessenen Ruhespannungen im Vergleich zur theoretischen Nernst-Spannung noch immer gering. Aufgrund der niedrigen Ruhespannung und des vergleichsweise dicken Elektrolyten ( $1.341\text{ mm}$ ) sind die Leistungsdichten von Strom-Spannungs-Kennlinien klein. Einer Simulation zufolge sollte die Optimierung des Materials auf die Herstellung ca.  $100\ \mu\text{m}$  dicker, gasdichter Elektrolytschichten abzielen.

Abschließend bleibt hinsichtlich eines Einsatzes als Elektrolyte in Brennstoffzellen festzuhalten, dass aufgrund der oben dargestellten Ergebnisse die untersuchten Komposite für die jeweiligen Temperaturbereiche eine mögliche Alternative darstellen. In diesem Zusammenhang ermöglicht das Konzept von Kompositelektrolyten für die im Niedertemperaturbereich untersuchten Systeme eine Separierung der mechanischen und der elektrischen Eigenschaften. Die porösen Fleece sorgen dabei für die Immobilisierung der flüssigen Elektrolyte und für die mechanische Stabilität der Kompositmembranen. Die Wahl von Säuren als Elektrolyte bietet die Möglichkeit, die Protonenkonzentration und damit auch die Leitfähigkeit in einem weiten Bereich frei vorzugeben. Für das im Mitteltemperaturbereich untersuchte Komposit wird dagegen durch den Anteil an Ammoniumsiliciumpolyphosphat die thermische Stabilität des Elektrolyten um ca.  $100^\circ\text{C}$  erhöht. Allerdings bedarf es unter Berücksichtigung der

Anforderungen, die an die Funktionalität eines Elektrolyten für Brennstoffzellen gestellt werden, einer Verbesserung einiger Eigenschaften der untersuchten Materialien. Auch hierbei erweist sich das Konzept von Kompositelektrolyten als vorteilhaft, da es ein individuelles Optimieren seiner Komponenten erlaubt. In diesem Zusammenhang kann beispielsweise die Kenntnis der zugrundeliegenden Leitfähigkeitsmechanismen zu einer zielgerichteten Optimierung des Leitfähigkeitsverhaltens des Elektrolyten beitragen. Für das im Nieder-temperaturbereich untersuchte Komposit kann aus dem angenommenen Mechanismus abgeleitet werden, dass der Wassergehalt im Elektrolyten ausreichend hoch sein sollte, um die Ausbildung transienter Wasserstoffbrückenbindungen zu ermöglichen. Nur dann ergibt sich zusätzlich zur Leitfähigkeit, die aus der molekularen Protonendiffusion resultiert, eine Extraleitfähigkeit aufgrund von struktureller Diffusion. Aufgrund des Leitfähigkeitsmechanismus, der für das polyphosphathaltige Komposit vorgeschlagen worden ist, kann geschlossen werden, dass die Aktivierungsenergie der Protonenleitfähigkeit für dieses Material mit dem Abstand zwischen den funktionellen P-OH-Gruppen abnimmt, d.h. bei kleinem Abstand ist eine höhere Protonenbeweglichkeit und damit auch Leitfähigkeit zu erwarten. Im Fall der imprägnierten Membranen sind jedoch vorrangig die Oberflächeneigenschaften der Fleece zu verbessern, um eine optimale Aufnahme mit dem jeweiligen Elektrolyten zu erzielen. Dies könnte beispielsweise durch eine Oberflächenbehandlung (z.B. in Fluor-Atmosphäre) oder durch ein Coating der Fasern erreicht werden. Ein kleinerer mittlerer Porendurchmesser könnte bei höherem Füllungsgrad der Poren die Immobilisierung des Elektrolyten im Fleece sicherstellen. Für die im Mitteltemperaturbereich untersuchten Kompositmembranen besteht ein Optimierungsbedarf hinsichtlich der Porosität und der damit verbundenen Gasdurchlässigkeit. Um zu einem dichteren Gefüge zu gelangen, könnte beispielsweise das Kompositpulver unter konstantem Druck bei variabler Temperatur gesintert werden. Dabei könnte durch die Verwendung von Pulver mit kleineren Korngrößen die Sinteraktivität des Materials erhöht werden. Darüberhinaus wäre die Herstellung von dünnen Elektrolytfolien mittels eines Verfahrens zum Foliengießen denkbar, dass das Sintern von Kompositgrünlingen bei ca. 400 °C erlaubt.

# Literaturverzeichnis

- [1] UNO. Yearbook of World Energy Statistic, 1989.
- [2] Gesamtverband des deutschen Steinkohlebergbaus. Steinkohle Jahresbericht, 1994.
- [3] E. Hornbogen. *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [4] W. Göpel und Ch. Ziegler. *Einführung in die Materialwissenschaften: physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1996.
- [5] W.R. Grove. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philos. Mag.*, 14:127, 1839.
- [6] K. Kordesch and G. Simander. *Fuel cells and their applications*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- [7] L. Carrette, K.A. Friedrich and U. Stimming. Fuel cells: Principles, types, fuels and applications. *ChemPhysChem*, 1:162–193, 2000.
- [8] L. Carrette, K.A. Friedrich and U. Stimming. Fuel cells: Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1:5–39, 2001.
- [9] J.P.P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel and G.M. Christie. Intermediate temperature SOFC - a promise for the 21st century. *J. Power Sources*, 71:107–110, 1998.
- [10] R. Parsons and T. VanderNoot. The oxidation of small organic molecules. *J. Electroanal. Chem.*, 257:9–45, 1988.

- [11] B.N. Grgur, N.M. Markovic and P.N. Ross. The electro-oxidation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO mixtures on carbon-supported Pt<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub> alloy catalysts. *J. Electrochem. Soc.*, 146:1613–1619, 1999.
- [12] R.A. Lemons. Fuel cells for transportation. *J. Power Sources*, 29:251–264, 1990.
- [13] C.H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [14] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [15] W. Nernst. Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper. *Z. phys. Chem.*, 2:613–637, 1888.
- [16] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierte Teilchen. *Ann. Physik*, 17:549–560, 1905.
- [17] G.H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *J. Phys. Chem. Solids*, 3:121–127, 1957.
- [18] G. Wedler. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1987.
- [19] K.-D. Kreuer, W. Weppner and A. Rabenau. Investigation of proton-conducting solids. *Solid State Ionics*, 3-4:353–358, 1981.
- [20] C.J.D. von Grotthuss. Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. *Ann. Chim.*, 58:54–74, 1806.
- [21] A. Potier. The hydrogen bond and chemical parameters favouring proton mobility in solids. In Ph. Colomban, editor, *Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices*, pages 1–17. Cambridge University Press, 1992.
- [22] K.-D. Kreuer, Th. Dippel, N.G. Hainovsky and J. Maier. Proton conductivity: Compounds and their structural and chemical peculiarities. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96(11):1736–1742, 1992.



- 
- [23] M. Cappadonia, A.A. Kornyshev, S. Krause, A.M. Kuznetsov and U. Stimming. Low-temperature proton transport in clathrates. *J. Chem. Phys.*, 101:7672–7682, 1994.
- [24] S. Aschrafi-Mahabadi, M. Cappadonia and U. Stimming. Proton transport in solid electrolytes with clathrate structure. *Solid State Ionics*, 70-71:311–315, 1994.
- [25] K.-D. Kreuer. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state? *Solid State Ionics*, 94:55–62, 1997.
- [26] Th. Dippel, K.-D. Kreuer, J.C. Lassègues and D. Rodriguez. Proton conductivity in fused phosphoric acid: A  $^1\text{H}/^{31}\text{P}$  PFG-NMR and QNS study. *Solid State Ionics*, 61:41–46, 1993.
- [27] K.-D. Kreuer. Proton conductivity: Materials and applications. *Chem. Mater.*, 8(3):610–641, 1996.
- [28] H. Göhr. Über Beiträge einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85:274–280, 1981.
- [29] D. Ende und K.-M. Mangold. Impedanzspektroskopie. *Chem. unserer Zeit*, 27(3):134–140, 1993.
- [30] J.R. Macdonald, editor. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1987.
- [31] P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester, editors. *The CRC handbook of solid state electrochemistry*. CRC Press, New York, 1987.
- [32] E. Skou, I.G. Krogh Andersen and E. Krogh Andersen. D.c. techniques and a.c./d.c. combination techniques. In Ph. Colomban, editor, *Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices*, pages 418–431. Cambridge University Press, 1992.
- [33] S.P.S. Badwal. Ceramic superionic conductors. In R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, editors, *Materials Science and Technology*, pages 567–633. VCH Verlagsgesellschaft, 1994.
- [34] H. Iwahara. Hydrogen pumps using proton-conducting ceramics and their applications. *Solid State Ionics*, 125:271–278, 1999.

- [35] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [36] R.K. Harris. *NMR Spectroscopy - a Physicochemical View*. John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [37] R.R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [38] D. Canet. *NMR - Konzepte und Methoden*. Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [39] J. Totz. *Investigations of phase transitions and deuteron dynamics in mixed crystals of betaine phosphate and phosphite by means of  $^2\text{H}$ -NMR- and dielectric experiments*. Dissertation, Universität Leipzig, 2000.
- [40] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- [41] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, New York, 1978.
- [42] T. Mildner. *In situ MAS-NMR-Untersuchungen heterogenkatalytischer Reaktionen in Zeolithen*. Dissertation, Universität Leipzig, 1997.
- [43] F. Ehrenberger und S. Gorbach. *Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse*. VCH Verlagsgesellschaft, Berlin, 1973.
- [44] Eco Chemie B.V. *AutoLab - Electrochemical Instruments*, 1997.
- [45] M. Woski. *Impedanzspektroskopie an einer  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -PEM-Brennstoffzelle*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 1999.
- [46] D.W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11:431, 1963.
- [47] Ch. Maier. *Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten für die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 1998.
- [48] K.B. Prater. Polymer electrolyte fuel cell: a review of recent developments. *J. Power Sources*, 51:129–144, 1994.

- 
- [49] C. Gavach and G. Pourcelly. Perfluorinated membranes. In Ph. Colomban, editor, *Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices*, pages 294–310. Cambridge University Press, 1992.
- [50] C. Gavach and G. Pourcelly. Applications of perfluorinated proton conductors (Nafions). In Ph. Colomban, editor, *Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices*, pages 487–489. Cambridge University Press, 1992.
- [51] B. Gupta, F.N. Büchi and G.G. Scherer. Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. I. Influence of synthesis conditions. *J. Polym. Sci.*, 32:1931–1938, 1994.
- [52] R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer and R. Mülhaupt. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies. *J. Membrane Sci.*, 83:211–220, 1993.
- [53] F. Helmer-Metzmann, F. Osan, A. Schneller, H. Ritter, K. Ledjeff, R. Nolte und R. Thorwith. Polymerelektrolyt-Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung, 1993. Eur. Patent No. 0 574 791 A2.
- [54] V.A. Solomin, E.N. Lyakh and B.A. Zhubanov. Poly(naphthoyleneimido-sulfonic acid)-based proton conducting membranes. *Polym. Sci. USSR*, 34(3):274–275, 1992.
- [55] J.-T. Wang, J. Wainright, H. Yu, M. Litt and R.F. Savinell. A H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. In S. Gottesfeld, G. Halpert and A. Landgrebe, editors, *Proton conducting membrane fuel cells I*, volume 95-23, pages 202–213, Pennington, 1995. The Electrochemical Society.
- [56] K.-D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth and J. Maier. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids. *Electrochim. Acta*, 43(10-11):1281–1288, 1998.
- [57] B. Baradie, C. Poinignon, J.Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise and M. Vaujany. Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell. *J. Power Sources*, 74:8–16, 1998.

- [58] A.S. Arico, P. Creti, P.L. Antonucci and V. Antonucci. Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid-feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1(2):66–68, 1998.
- [59] Z. Poltarzewski, W. Wieczorek, J. Przulski and V. Antonucci. Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 119:301–304, 1999.
- [60] K.M. Nouel and P.S. Fedkiw. Nafion<sup>®</sup>-based composite polymer electrolyte membranes. *Electrochim. Acta*, 43(16-17):2381–2387, 1998.
- [61] J.A. Kolde, B. Bahar, M.S. Wilson, A. Zawodzinski and S. Gottesfeld. Advanced composite polymer electrolyte fuel cell membranes. In S. Gottesfeld, G. Halpert and A. Landgrebe, editors, *Proton conducting membrane fuel cells I*, volume 95-23, pages 193–200, Pennington, 1995. The Electrochemical Society.
- [62] *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie*. Springer, Berlin, 1960.
- [63] A.A. Gönczy. Polysulfon - ein hochwärmebeständiger, transparent Kunststoff. *Kunststoffe*, 69:12–17, 1979.
- [64] BG-03023 Hovosorb<sup>®</sup>. Technical information data sheet, 1989.
- [65] Nafion<sup>®</sup>. Technical information data sheet, 1996.
- [66] <http://www.etek-inc.com>.
- [67] A.N. Campbell, E.M. Kartzmark, D. Bisset and M.E. Bednas. The conductances of aqueous solutions of sulphuric acid at 50 °C and 75 °C. *Canad. J. Chem.*, 31:303–305, 1953.
- [68] D.D. Edwards, J.-H. Hwang, S.J. Ford and T.O. Mason. Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part V. Apparatus contributions and corrections. *Solid State Ionics*, 99:85–93, 1997.
- [69] Ph. Colomban and A. Novak. Proton conductors: classification and conductivity. In Ph. Colomban, editor, *Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices*, pages 38–60. Cambridge University Press, 1992.

- 
- [70] M. Cappadonia, J.W. Erning, S.M. Niaki and U. Stimming. Conductance of Nafion<sup>®</sup> 117 membranes as a function of temperature and water content. *Solid State Ionics*, 77:65–69, 1995.
- [71] S. Haufe and U. Stimming. Proton conducting membranes based on electrolyte filled microporous matrices. *J. Membrane Sci.*, 185(1):95–103, 2000.
- [72] J.W. Erning. Untersuchung der Leitfähigkeit von Nafion<sup>®</sup> 117 als Funktion der Temperatur, des Wassergehalts und der Art des beweglichen Kations mit Hilfe von Impedanzspektroskopie. Diplomarbeit, Universität Bonn, 1993.
- [73] Th. Dippel and K.-D. Kreuer. Proton transport mechanism in concentrated aqueous solutions and solid hydrates of acids. *Solid State Ionics*, 46:1–2, 1991.
- [74] K.-D. Kreuer, Th. Dippel, W. Meyer and J. Maier. Nafion<sup>®</sup> membranes: Molecular diffusion, proton conductivity and proton conduction mechanism. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 293:273–282, 1993.
- [75] T.D. Gierke, G.E. Munn and F.C. Wilson. The morphology in Nafion<sup>®</sup> perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19:1687, 1981.
- [76] M. Cappadonia, J.W. Erning and U. Stimming. Proton conduction of Nafion<sup>®</sup> 117 membrane between 140 K and room temperature. *J. Electroanal. Chem.*, 376:189–193, 1994.
- [77] M.S. Wilson, J.A. Valerio and S. Gottesfeld. Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochim. Acta*, 40(3):355–363, 1995.
- [78] T. Norby. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics*, 125:1–11, 1999.
- [79] C.K. Kuo, A. Tan, P. Sarkar and P.S. Nicholson. Steam pressure conductivity and stability of  $\text{H}_3\text{O}^+-\beta''/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ceramic electrolytes. *Solid State Ionics*, 38:251–254, 1990.

- [80] T.R.N. Kutty, V. Jayaraman and G. Periaswami. Preparation of proton- $\beta/\beta''$ -aluminas by the ion-exchange under hydrothermal conditions and their characterisation. *Solid State Ionics*, 128:161–175, 2000.
- [81] T. Tsurumi, H. Ikawa, K. Urabe, T. Nishimura and T. Oohashi. Ionic conductivity and thermal decomposition of  $\beta''$ -alumina type  $\text{NH}_4^+$ -gallate. *Solid State Ionics*, 25:143–153, 1987.
- [82] A.I. Baranov, L.A. Shuvalov and N.M. Shchagina. Superior conductivity and phase transitions in  $\text{CsHSO}_4$  and  $\text{CsHSeO}_4$  crystals. *JETP Lett.*, 36(11):459–462, 1983.
- [83] V.G. Ponomareva, N.F. Uvarov, G.V. Lavrova and E.F. Hairetdinov. Composite protonic solid electrolytes in the  $\text{CsHSO}_4$  -  $\text{SiO}_2$  system. *Solid State Ionics*, 90:161–166, 1996.
- [84] V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova and L.G. Simonova. Effect of  $\text{SiO}_2$  morphology and pores size on the proton nanocomposite electrolytes properties. *Solid State Ionics*, 119:295–299, 1999.
- [85] B. Zhu and B.-E. Mellander. Intermediate temperature fuel cells with electrolytes based on oxyacid salts. *J. Power Sources*, 52:289–293, 1994.
- [86] B. Zhu and B.-E. Mellander. Proton conduction and diffusion in  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . *Solid State Ionics*, 97:535–540, 1997.
- [87] B. Zhu, I. Albinsson, B.-E. Mellander and G. Meng. Intermediate-temperature proton-conducting fuel cells - Present experience and future opportunities. *Solid State Ionics*, 125:439–446, 1999.
- [88] B. Zhu. Intermediate temperature proton conducting salt-oxide composites. *Solid State Ionics*, 125:397–405, 1999.
- [89] S. Tao, Z. Zhan, P. Wang and G. Meng. Chemical stability study of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  on the operation condition of a  $\text{H}_2/\text{O}_2$  fuel cell. *Solid State Ionics*, 116:29–33, 1999.
- [90] R. Doshi, V.L. Richards, J.D. Carter, X. Wang and M. Krumpelt. Development of solid-oxide fuel cells that operate at  $500^\circ\text{C}$ . *J. Electrochem. Soc.*, 146(4):1273–1278, 1999.

- 
- [91] B.C.H. Steele. Appraisal of  $\text{Ce}_{1-\gamma}\text{Gd}_\gamma\text{O}_{2-\gamma/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C. *Solid State Ionics*, 129:95–110, 2000.
- [92] T. Kenjo and K. Inaba. Proton conductive metaphosphoric acid glasses and their application to fuel cell electrolytes. *Denki Kagaku*, 58(7):649–655, 1990.
- [93] E. Montoneri, F.J. Salzano, E. Findl and F. Kulsea. High temperature proton conductors. Note I: Boron and aluminum phosphates. *Solid State Ionics*, 18-19:944–1002, 1986.
- [94] T. Kenjo and Y. Ogawa. Proton conductors based on ammonium polyphosphate. *Solid State Ionics*, 76(1-2):29–34, 1995.
- [95] M. Cappadonia, O. Niemzig and U. Stimming. Preliminary study on the ionic conductivity of a polyphosphate composite. *Solid State Ionics*, 125(1-4):333–337, 1999.
- [96] O. Niemzig. Protonenleiter im Mitteltemperaturbereich (100 - 500 °C). Diplomarbeit, Universität Bonn, 1996.
- [97] C.Y. Shen, N.E. Stahlheber and D.R. Dyroff. Preparation and characterization of crystalline long-chain ammonium polyphosphates. *J. Am. Chem. Soc.*, 91(1):62–67, 1969.
- [98] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Powder diffraction file. No. 22-62.
- [99] B. Brühne und M. Jansen. Kristallstrukturanalyse von Ammonium-catenapolyphosphat II mit Röntgenpulvertechniken. *Z. anorg. allg. Chem.*, 620:931–935, 1994.
- [100] D. Prochnow. Unpublished results, 2000.
- [101] A.R. Grimmer. *Beiträge zur Entwicklung der hochauflösenden Festkörper-NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) und ihrem Einsatz in der anorganischen Chemie*. Habilitationsschrift, Akademie der Wissenschaften, Berlin, 1989.
- [102] D. Freude, H. Ernst and I. Wolf. Solid-state NMR studies of acid sites in zeolites. *Solid-State NMR*, 3:271–286, 1994.

- [103] B. Brühne. *Darstellung und strukturchemische Untersuchungen an kondensierten Phosphaten*. Dissertation, Universität Bonn, 1993.
- [104] M. Hesse, H. Meier und B. Zeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.
- [105] G. Camino, N. Grassie and I.C. McNeill. Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *J. Polym. Sci.*, 16:95–106, 1978.
- [106] G. Camino, L. Costa and L. Trossarelli. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I - Thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polym. Deg. and Stab.*, 6:243–252, 1984.
- [107] M.T. Averbuch-Pouchot and A. Durif. Ammonium silicon tetraphosphate: a new example of hexacoordinated silicon. Chemical preparation and crystallographic data. *J. Solid State Chem.*, 18(4):391–393, 1976.
- [108] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Powder diffraction file. No. 33-76.
- [109] A. Durif, M.T. Averbuch-Pouchot and J.C. Guitel. Crystal structure of ammonium silicon tetraphosphate  $((\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13})$ : a new example of hexacoordinated silicon. *Acta Cryst.*, B32(11):2957–2960, 1976.
- [110] H. Makart. Untersuchungen an Siliciumphosphaten. *Fasciculus 2*, 50:399–405, 1967.
- [111] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Powder diffraction file. No. 22-61.
- [112] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York, 1981.
- [113] H. Friebolin. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.
- [114] B. Brühne. Untersuchungen an den kondensierten Oxo-Phosphaten (V)  $\text{Na}_8\text{P}_8\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ . Diplomarbeit, Universität Bonn, 1989.



- 
- [115] K. Broka and P. Ekdunge. Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion<sup>®</sup>-117 membrane and recast film for PEM fuel cell. *J. Appl. Electrochem.*, 27:117–123, 1997.
- [116] E. Brunner and U. Sternberg. Solid-state NMR investigations on the nature of hydrogen bonds. *Progress in NMR*, 32:21–57, 1998.
- [117] Z. Borkowska, U. Frese, E. Kriegsmann, U. Stimming, M. Gavish, K.J. Adamic and S.G. Greenbaum. Impedance and <sup>2</sup>H-NMR studies of stoichiometric alkaline hydroxide hydrates. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95:1033–1036, 1991.
- [118] R.A. Davis, U. Frese, T.-H. Huang and U. Stimming. Proton mobility in liquid and frozen HClO<sub>4</sub>·5.5H<sub>2</sub>O: NMR and conductivity measurements. *J. Phys. Chem.*, 92:6874–6876, 1988.



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum September 1997 bis April 2001 am Physik-Department E19, *Grenzflächen und Energieumwandlung*, der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ulrich Stimming durchgeführt. Für die interessante Themenstellung und das stete Interesse am Fortgang der Arbeit möchte ich ihm an dieser Stelle herzlich danken.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Priv.-Doz. Dr. Gerhard Maier für die Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Herrn Prof. Dr. Dieter Freude und Herrn Daniel Prochnow danke ich für die Durchführung der NMR-Untersuchungen und die anregende Diskussion der Ergebnisse.

Herrn Dr. Peter Holtappels danke ich für die hilfreichen Diskussionen in der Endphase der Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank:

Herrn Christoph Kiener und Herrn Li Quanchang für die thermogravimetrischen Messungen; Herrn Manfred Barth für die Elementaranalyse der keramischen Proben; Herrn Xaver Hecht für die Durchführung der Hg-Porosimetrie; Herrn Heiko Schneider für die Röntgenbeugungsspektren und die lichtmikroskopischen Aufnahmen; Herrn Dr. Johann Völkl für die rasterelektronenmikroskopischen Bilder; Herrn Albert Marcon und Herrn Eduard Putzer für die feinmechanischen Arbeiten; Herrn Georg Roth für seine Unterstützung bei Konstruktionen und Installationen jeglicher Art; Frau Brunhilde Vogt für die zuverlässige Durchführung der Impedanzmessungen an den elektrolytgetränkten Fleecen.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Elisabetta, die mich während der gesamten Arbeit weit mehr als nur unterstützt hat. Auch meinen Eltern möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

