

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

30/09/2017

Projekttitlel:

***Pt-freie Katalysatorsysteme und ethanolbeständige Polysaccharid-Membranen
für die alkalische DEFC***

Projektnummer:

843867

e!Mission.at - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	4. Ausschreibung e!Mission.at
Projektstart	01.03.2014
Projektende	31.08.2017
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	42
ProjektnehmerIn (Institution)	Technische Universität Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
AnsprechpartnerIn	Prof. Viktor Hacker
Postadresse	8010 Graz, Inffeldgasse 25/C/II
Telefon	+43 (316) 873 - 8780
Fax	+43 (316) 873 - 8782
E-mail	viktor.hacker@tugraz.at
Website	http://www.ceet.tugraz.at/fuelcells

Pt-freie Katalysatorsysteme und ethanol- beständige Polysaccharid-Membranen für die alkalische DEFC

e!Polycat

AutorInnen:

Bernd Cermenek, Viktor Hacker, Technische Universität Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik
und Umwelttechnik

Birgit Feketeföldi, JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH, Materials, Institut für
Oberflächentechnologien und Photonik

Volker Ribitsch, Karl-Franzens Universität Graz, Institut für Chemie

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	6
2.1	Aufgabenstellung	6
2.2	Schwerpunkte des Projektes	6
2.3	Einordnung in das Programm	7
2.3.1	Erfüllung der energie-, klima- und technologiepolitischen Vorgaben.....	7
2.3.2	Erhöhung der Leistbarkeit von nachhaltiger Energie und innovativen Energietechnologie...8	8
2.3.3	Aufbau und Absicherung der Technologieführerschaft bzw. Stärkung der internationalen Wettbewerbsfähigkeit.....	8
2.4	Verwendete Methoden	8
2.5	Aufbau der Arbeit	9
3	Inhaltliche Darstellung.....	10
3.1	Pt-freie Anodenkatalysatoren	11
3.2	AEMs auf Basis von Polysacchariden	11
3.3	Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs)	13
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	14
4.1	Entwicklung von Pt-freien Katalysatoren für die EOR.....	14
4.1.1	Ergebnisse zur Herstellung und Charakterisierung von stickstoffhaltigen Ni-Komplexen...16	16
4.1.2	Ergebnisse zur Herstellung und Charakterisierung von mono-, bi- und polymetallischen Katalysatoren auf vorbehandeltem Kohlenstoffträgermaterial	19
4.1.3	Ergebnisse zur Optimierung der hergestellten Elektrokatalysatoren hinsichtlich Aktivität ..26	26
4.2	Blendmembranen auf Basis von Polysacchariden (PS).....	28
4.2.1	Kationisierungsverfahren.....	28
4.2.2	Reinigung der quaternären Produkte.....	33
4.2.3	Vernetzungsverfahren	34
4.2.3.1	Physikalisch-chemische Vernetzung der HTCC/QPVA-Membranen.....	35
4.2.3.2	Physikalisch-chemische Vernetzung von HTCC/QPEI-Membranen	40
4.2.3.3	UV-Vernetzung von funktionalisierten HTCC/QPVA-Membranen	41
4.3	Hybridmembranen auf Basis von Polysacchariden.....	44
4.3.1	Herstellung von HTCC/ QPVA/ SiO ₂ -Hybridmembranen mit TEOS/MTES	44
4.3.2	Herstellung von QHECE/ QPVA/ SiO ₂ -Hybridmembranen mit GPTES	48
4.3.3	Herstellung von HTCC/ QPVA/ SiO ₂ -Hybridmembranen mit GPTES.....	50
4.4	Membran-Elektroden-Einheiten	52
4.4.1	Ergebnisse zu den Herstellungsverfahren für die Elektroden und MEEs	52
4.4.2	Ergebnisse zur Charakterisierung der hergestellten und modifizierten Membranen.....	53
4.4.3	Ergebnisse zur elektrochemischen <i>in-situ</i> Charakterisierung der DEFC-Komponenten.....	54
5	Ausblick und Empfehlungen.....	58
6	Literaturverzeichnis	60
6.1	Peer-reviewed Artikel	64
6.2	Konferenzbeiträge (Abstracts, Proceedings)	65

6.3	Poster.....	66
6.4	Vorträge	66
6.5	Wissenschaftliche Berichte (FFG-Endbericht)	67
6.6	Abgeschlossene Abschlussarbeiten	67
7	Abbildungsverzeichnis	68
8	Tabellenverzeichnis	72
9	Kontaktdaten.....	73

2 Einleitung

2.1 Aufgabenstellung

Das Projekt beschäftigt sich mit der Entwicklung und Charakterisierung neuer Membranen und Katalysatormaterialien für Brennstoffzellen, die Ethanol direkt in elektrische Energie umwandeln. Für die Verbesserung der Leistungsfähigkeit der alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (DEFC) wurden Verfahren zur Herstellung von **Pt-freien Anodenkatalysatoren** und von **Polysaccharid-basierten Kompositmembranen** entwickelt [1].

Die Erwartungen an die dezentrale Energieversorgung für Endgeräte sind gegenwärtig vor allem in den Bereichen Consumer Electronics und Bordstromversorgung sehr hoch. DEFCs erzeugen elektrischen Strom durch die direkte elektrochemische Oxidation von Ethanol und werden in Anwendungen mit sehr hohen Anforderungen an die Energiedichte die Akkumulatoren zukünftig ablösen. Das größte Problem der alkalischen DEFC ist die bisher erreichte geringe Leistungsdichte. Der Hauptgrund dafür ist der Mangel an geeigneten, für den Betrieb mit Ethanol optimierten Materialien.

- (1) Die Permeation von Ethanol durch die Membran („Ethanol-Crossover“) reduziert die Effizienz des Verfahrens durch Brennstoffverlust und führt zusätzlich zu einem Mischpotential an der Kathode und daher zu geringerer Zellspannung. Eine zu niedrige Anzahl an Ladungsträgern in der Membran ist verantwortlich für einen Spannungsabfall bei höheren Stromdichten, da der Transport an Hydroxidionen durch die Membran limitierend wirkt.
- (2) Die chemische Hemmung der Ethanoloxidation bewirkt an der Anode hohe Überspannungen und die partielle Oxidation führt zu einem teilweisen Verlust der gespeicherten chemischen Energie. Begründet wird dies durch den nicht vollständigen Umsatz von Ethanol zu CO₂, sondern zu den Zwischenstufen Acetaldehyd und Essigsäure.

Die derzeit eingesetzten Katalysatorbeladungen auf Basis von Platin/Ruthenium verursachen hohe Kosten und neigen nach kurzer Zeit zur Deaktivierung. Die Anionen-leitenden synthetischen Polymermembranen erfüllen noch nicht alle Anforderungen für einen effizienten technischen und wirtschaftlichen Einsatz alkalischer DEFCs, die zu lösenden Probleme werden jedoch klar erkannt und Lösungswege sind sichtbar (vgl. aktualisierte Kurzfassung / [1]).

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Um die DEFC für portable Anwendungen einsetzen zu können, wurden neue, stabile und funktionale Materialien entwickelt.

Aufbauend auf einer umfassenden Literaturrecherche wurden erstmalig die beiden Materialklassen der modifizierten Polysaccharidmembranen und der Pt-freien Anodenkatalysatoren kombiniert untersucht. **Platinfreie Legierungen** (wie z.B.: **Ni**, **Bi**, **Pd**) als Anodenkatalysatoren weisen im alkalischen Medium eine höhere spezifische Aktivität der Ethanoloxidation im Vergleich zu Pt basierten Anodenkatalysatoren auf und liefern die Möglichkeit zur Ressourceneinsparung.

Aufgrund der molekularen Struktur, der Hydrophilie, der hohen Ionenleitfähigkeit und der relativen Undurchlässigkeit für Ethanol ist das biopolymere **Chitosan** ein vielversprechendes Material für DEFC-Membranen. Daneben haben auch andere Polysaccharidmaterialien, wie beispielsweise regenerierte Cellulose, ähnliche molekulare Eigenschaften, die durch chemische Modifikation verbessert werden sollen (vgl. aktualisierte Kurzfassung e!Polycat / [1]).

2.3 Einordnung in das Programm

2.3.1 Erfüllung der energie-, klima- und technologiepolitischen Vorgaben

Im vorliegenden Projekt wurde eine alkalische Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (DEFC) entwickelt, die Ethanol in elektrische Energie umwandelt. Die Entwicklung neuer Materialien (Pt-freier Katalysator und Polysaccharid-Membran) wird zukünftig die hocheffiziente Energieumwandlung und Energienutzung ermöglichen. Bioethanol wird als CO₂-freier Energieträger großindustriell in Österreich hergestellt. Der Einsatz der DEFC wird daher den Anteil der erneuerbaren Energien am Energiemix erhöhen [2].

Die alkalische DEFC ist für die Anwendungen in **portablen Bereichen** prädestiniert und wird in Anwendungen mit hohen Anforderungen an die Energiedichte die Akkumulatoren zukünftig ablösen. Ethanol ist als Brennstoff weltweit verfügbar und ungiftig. Trotz der geringen erforderlichen Leistung des Energiespeichers im portablen Bereich (Laptop, Mobiltelefon, etc.), ist durch die sehr große Anzahl von mobilen und portablen Geräten der Beitrag zur Steigerung der Energieeffizienz und damit zur CO₂-Reduktion über den Lebenszyklus als hoch einzuschätzen. Gegenwärtig werden in diesem Bereich erste kommerzielle Produkte mit Methanol als Brennstoff angeboten (EFOY, Toshiba) und eine Vielzahl von Prototypen vorgestellt (Laptops, wearable gadgets). Bioethanol hat in diesem Bereich für den Anwender Vorteile, da Methanol beim Einatmen und bei der Aufnahme durch die Haut giftig ist.

Im **Logistikbereich** werden heute bereits tausende Gabelstapler in Nordamerika mit Wasserstoff-Brennstoffzellen betrieben. Parallel zum Einsatz von Wasserstoff-Brennstoffzellen wurden auch für die Logistikanwendung Direkt-Methanol-Brennstoffzellen entwickelt und im Praxisbetrieb erfolgreich demonstriert (z.B. FZ Jülich, Deutschland). Ob Wasserstoff-Brennstoffzellen oder Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen zum Einsatz kommen, wird abhängig von den Kosten der Brennstoffzellen, den Kosten des Brennstoffs und von der Anwendung im Einzelfall entschieden. **Bioethanol** hat auch in diesem Einsatzgebiet, wenn die DEFC den gleichen Entwicklungsstand erreicht wie die DMFC, Vorteile aufgrund der Verfügbarkeit und des einfacheren Handlings gegenüber von Methanol und Wasserstoff.

Die drastische Reduktion der CO₂-Emissionen gemäß den Klimazielen (-80% CO₂ bis 2050 [3]) kann nur erreicht werden, wenn der Individualverkehr (praktisch) CO₂-frei wird (z.B. durch erneuerbaren Strom und erneuerbaren Wasserstoff) und im Flug-, See- und Schwerkverkehr auf der Straße überwiegend Biokraftstoffe eingesetzt werden. Bioethanol wird - neben Biogas, BTL, FAME und Pflanzenöl – eine wesentliche Rolle am Energiemix im globalen zukünftigen Transportsektor einnehmen. Die DEFC hat im Schwerkverkehr das Potential, hocheffizient die **Bordstromversorgung** (auch während des Stillstandes mit Verbrennungskraftmotor-betriebenen Antriebsstranges) zu realisieren. Abhängig von den Anforderungen an das Leistungsgewicht, an das Kaltstartverhalten, an die Emissionen und die Kosten wird die DEFC auch im mobilen Bereich im Rahmen der effizienten und emissionsarmen Stromproduktion im Transportsektor in Kombination mit dem Biokraftstoff Ethanol zum Einsatz kommen

und hat gerade in diesem Bereich das Potential, die **CO₂-Emissionen** nachhaltig zu vermindern. Zur praktischen Umsetzung der Vorteile der DEFC im Bereich des Kaltstartverhaltens und der Emissionen, bedarf es der Erhöhung der Leistungsdichte bei gleichzeitiger Senkung der Systemkosten.

2.3.2 Erhöhung der Leistbarkeit von nachhaltiger Energie und innovativen Energietechnologie

Perfluorierte Polysulfonsäuremembranen (z.B. Nafion von DuPont), wie sie in bereits kommerziell erhältlichen Brennstoffzellen verwendet werden, sind durch den hohen Verbrauch an organischen Lösungsmitteln ökologisch bedenklich und durch die derzeitige Monopolstellung sehr teuer. Die Entwicklung neuer Membranen aus Biopolymeren wie Polysacchariden verspricht eine kostengünstige und umweltfreundliche Alternative zu Nafion. Weitere Kostenpunkte der Brennstoffzelle stellen die erforderlichen hohen Platinbeladungen der Elektrode zur Ethanoloxidation dar. Durch die Verlegung der Reaktion ins alkalische Milieu können deutlich günstigere und unedlere Metalle wie Nickel verwendet werden [2].

2.3.3 Aufbau und Absicherung der Technologieführerschaft bzw. Stärkung der internationalen Wettbewerbsfähigkeit

Alkalische Direkt-Alkohol Brennstoffzellen sind ein stark aufstrebendes Wissenschaftsfeld. Nach der intensiven Entwicklung von alkalischen Brennstoffzellen in den siebziger Jahren (Prof. K. Kordesch, TU Graz), wurde danach weltweit der Forschungsfokus auf die saure Zelle verlagert. Erst die Fortschritte in der Membranforschung machen es nun möglich, die Vorteile der alkalischen Zelle in die Praxis umzusetzen [2].

Durch die Unterstützung dieses Projekts ist es nun möglich, Österreich weiterhin im Spitzenfeld dieser Technologie zu vertreten. Generell wurde durch dieses Projekt auch die internationale Wettbewerbsfähigkeit in der F&E von Brennstoffzellen gestärkt, da die Forschungsansätze der Katalysator- und Membranentwicklung auch für andere Brennstoffzellentypen verwendet werden können.

2.4 Verwendete Methoden

Verschiedene Herstellungsverfahren wie (1) Imprägnierungs-, (2) Instant-, (3) Wasser in Öl-Mikroemulsions-, (4) wässrige Lösungsphasenherstellungsmethode sowie (5) Fällungsmethode und (6) elektrochemische Abscheidung (Elektrodeposition) wurden eingesetzt, um **bi- und polymetallische Abscheidungen** auf Kohlenstoff basierte Trägermaterialien sowie stickstoffhaltige **Nickel-Komplexe** als **Pt-freie Anodenkatalysatoren** herzustellen.

Für die Herstellung der **Anionenaustauschermembranen (AEMs)** wurden vier Ansätze verfolgt:

- (1) Herstellung von Polymerblends aus **Polysacchariden** (Kompositmembranen)
- (2) Herstellung von **Hybridmembranen** mittels Sol-Gel Verfahren
- (3) Layer by Layer Beschichtung zur Verbesserung der Membraneigenschaften und
- (4) Kationisierung und Vernetzung zur Verbesserung der hergestellten AEM-Eigenschaften.

Für die Charakterisierung der Rohmaterialien und Bestimmung der mechanischen, chemischen und thermischen Membraneigenschaften wurden die folgenden Untersuchungsmethoden herangezogen: Rasterelektronenmikroskopie (REM), Dynamische Differenzkalorimetrie/Thermogravimetrie-Fourier-Transform-Infrarot (DSC/TG-FTIR) Methode, Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)-FTIR-Spektroskopie, ¹H-NMR Spektroskopie, Potentiometrische Titration, Röntgenphotoelektronenmikroskopie (XPS), Strömungs-Zetapotential, Oberflächenladung, Permeabilitätsmessung, Ionenaustauschkapazität, Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) - spezifische Ionenleitfähigkeit -, und alkalische Quellung [1].

Die Katalysatoruntersuchung erfolgte *ex-situ* unter Verwendung von folgenden elektrochemischen und physikalischen Methoden: Cyclovoltammetrie (CV) / Chronoamperometrie (CA) unter Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE), optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES), Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD), XPS, Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (TEM-EDX) [1].

Nach erfolgreicher *ex-situ* Charakterisierung der neuartigen DEFC Materialien wurden diese zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) verarbeitet und in einer Einzelmesszelle mittels Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien und EIS *in-situ* charakterisiert [1].

2.5 Aufbau der Arbeit

Das **Kapitel 3** beschreibt die Ziele bzw. Inhalte des Projektes.

Im **Kapitel 4** sind die Projektergebnisse und Outputs zusammengefasst.

- Das **Kapitel 4.1** befasst sich mit der Entwicklung, *ex-situ* Charakterisierung bis hin zur Optimierung der katalytischen Eigenschaften von **Pt-freien Katalysatoren** für die alkalische Ethanoloxidationsreaktion (EOR).
- Im **Kapitel 4.2** liegt der Schwerpunkt in der Entwicklung von **AEM** auf Basis von **Polysacchariden**. Ein Unterkapitel widmet sich den Gewinnungsverfahren für Blendmembranen und den erforderlichen Modifizierungsverfahren für die verwendeten Rohstoffe. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung der Herstellung von Hybridmembranen mittels der Sol-Gel Chemie. Zu jedem Kapitel sind die Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Membraneigenschaften und die Ergebnisse dargestellt.
- Das **Kapitel 4.3** befasst sich mit der Herstellung von **MEEs** und der ***in-situ* Charakterisierung** der DEFC Komponenten in einer **Einzelzellkonfiguration** unter verschiedenen Betriebsbedingungen.

Ein abschließendes Kapitel (**Kapitel 5**) zeigt einen Ausblick auf weitere Technologien der Katalysator- und Membranherstellung aufgrund der im Projekt gewonnenen Kenntnisse bis hin zu einer marktfähigen Technologie.

3 Inhaltliche Darstellung

Im Rahmen des e!Polycat-Projektes wurden die katalytischen Eigenschaften (EOR-Aktivität, Onset-Potential, EOR-Stabilität und Zwischenprodukt-Toleranz) der Gold und Nickel basierenden Anodenkatalysatoren für den Betrieb in der Brennstoffzelle durch innovative SyntheseprozEDUREN verbessert. Au basierende EOR Katalysatoren wurden mit Ni [4] und weiteren Additiven wie Co und Cu in verschiedenen Elementzusammensetzungen für die alkalische EOR getestet. Das hohe Onset-Potential der EOR an den Ni-Katalysatoren wurde durch Beimengung von Metallen wie Pd auf unter 0,8 V vs. RHE gesenkt. Der bimetallische Katalysator wurde auf vorbehandeltem Kohlenstoff als Trägermaterial hergestellt. Durch die Wahl und Vorbehandlung des Trägermaterials und Dotierung des Katalysators mit oberflächenaktiven bzw. oxophilen Elementen wie Bi war die aktive Oberfläche des Katalysators möglichst groß und gegenüber der Alterung zu γ -NiO(OH) stabilisiert. Der Einfluss der Zusammensetzung auf die katalytischen Eigenschaften des ternären Pd basierenden Katalysators wurde elektrochemisch und physikalisch analysiert und in Richtung der Spaltung der C-C Bindung in Ethanol optimiert. Desweiteren wurde die Stabilität der EOR an Ni-Katalysatoren durch Komplexierung mit verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. Dimethylglyoxim (DMG) gesteigert. Der Einfluss des DMG auf die katalytischen Eigenschaften des Metalls wurde bestimmt und optimiert. Neben der Herstellung von Anodenkatalysatoren, wurden Kathodenkatalysatoren basierend auf Ag, Mn und Perowskit synthetisiert, die insbesondere auf ihre Ethanol-Toleranz *ex-situ* und *in-situ* untersucht wurden [4,5,6].

Die zu entwickelnden Anionenaustauschermembranen (AEMs) auf Basis von Biopolymeren müssen für die Verwendung in alkalischen Brennstoffzellen eine Vielzahl unterschiedlicher Eigenschaften (mechanische, thermische, chemische Eigenschaften) aufweisen. Zur Verbesserung der Stabilität und der Funktionalität der AEMs wurden unterschiedliche Verfahren grundlegend entwickelt, kombiniert und optimiert. Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden Verfahren zur Herstellung von Polymerblends aus Polysacchariden und deren Derivaten, Sol-Gel Verfahren zur Herstellung von Blendmembranen aus Polysacchariden und deren Derivaten und Layer-by-Layer Beschichtungsverfahren zur Verbesserung der Membraneigenschaften entwickelt. In weiterer Folge wurden geeignete Kationisierungs- und Vernetzungsmittel zur Modifikation der hergestellten AEM (Anpassung der Membranen an die Applikation) ausgewählt und die hergestellten Katalysatoren und Membranen im Hinblick auf Morphologie, physikalisch/chemische, elektrochemische, elektrische und mechanische Eigenschaften umfangreich charakterisiert.

3.1 Pt-freie Anodenkatalysatoren

Für die Herstellung von Pt-freien Elektrokatalysatoren (mono-, bi- und polymetallisch; stickstoffhaltige Nickel- Komplexe) wurden verschiedene SyntheseprozEDUREN (siehe **Kapitel 2.4**) ausgearbeitet. Bi- und polymetallische Elektrokatalysatoren für die alkalische Ethanoloxidationsreaktion (EOR) wurden in Bezug auf die Zusammensetzung und Synthesemethode optimiert. Zur Erhöhung der katalytischen Eigenschaften (EOR-Aktivität, EOR-Stabilität und Zwischenprodukttoleranz) des Ni-Katalysators wurden mit anderen Metallen wie z.B. Pd legiert und zusätzlich mit oberflächenaktiven bzw. oxophilen Elementen wie Bismut, Phosphor oder Zink dotiert. Die hergestellten Katalysatormaterialien wurden elektrochemisch untersucht, um dadurch Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen der EOR schließen zu können. Auch eine umfangreiche physikalische Charakterisierung (siehe **Kapitel 2.4**) wurden den entwickelten Katalysatorsystemen unterzogen, um eine quantitative Aussage über deren Elementzusammensetzung und Informationen über deren Morphologie und Struktur zu erhalten.

Im Bereich der Anodenkatalysatorentwicklung wurden folgende Ziele verfolgt:

- (1) Herstellung von hochaktiven und stabilen bi- und polymetallischen Katalysatoren mit niedrigem Onset Potential gegenüber der alkalischen EOR.
- (2) Entwicklung eines Anodenkatalysators mit hohen Stromdichten.
- (3) Entwicklung eines Anodenkatalysators, der resistent gegen Vergiftungen durch Reaktionszwischenprodukte und stabil gegen Oberflächenverlust durch Passivierung oder Akkumulierung ist.
- (4) Auswahl eines für die EOR optimierten Elektrokatalysators.

3.2 AEMs auf Basis von Polysacchariden

Nachdem festgestellt wurde, dass eine Vielzahl der Membranen auf Basis von Cellulose in alkalischer Umgebung unbeständig war, wurde für die Herstellung der AEMs nur das Polymer Chitosan und Hydroxyethylcellulose-Ethoxylate ausgewählt. Zur Erhöhung der mechanischen und thermischen Beständigkeit der Membranen wurde der Membranmatrix wasserlösliche und filmbildende Polymere wie beispielsweise Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Polyethylenimin (PEI) hinzugefügt.

Für die Verwendung der Membranen als Anionenaustauschermembranen (AEM) in Brennstoffzellen müssen die AEMs insbesondere einen hohen Transfer für OH⁻-Ionen und eine hohe Haltbarkeit im alkalischen Medium aufweisen. Dazu wurden die Polymere mit geeigneten Kationisierungs- (Additions- und Alkylierungsreaktionen), Reinigungs- (Dialyse und Diafiltration) und Vernetzungsverfahren (physikalisch-chemische Vernetzung, Si-O-Si Vernetzung und UV-Vernetzung) modifiziert (siehe **Abbildung 1**).

Die Additionsreaktionen für Chitosan und PVA wurden mit dem Reagenz 2,3 Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTMAC) und die Alkylierung von PEI mit Jodethan (C₂H₅J) durchgeführt. Die Kationisierung bzw. Quaternisierung wurde für jedes Polymer entwickelt und hinsichtlich Quaternisierungsgrad (DQ) und Reinheit des Produktes optimiert. Die Reinigung erfolgte mit Hilfe von

Dialyse- und Diafiltrationsverfahren. Die Qualität der quaternären Produkte wurde mittels den Bestimmungsmethoden $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie und XPS-Analyse ermittelt. Für eine hohe mechanische und chemische Beständigkeit der AEMs kamen spezifische Vernetzungsverfahren zum Einsatz. Abhängig von dem nativen Polymer und den freien verfügbaren funktionellen Gruppen ($-\text{NH}_2$ und $-\text{OH}$ Gruppe) wurden mit unterschiedlichen chemischen Additiven verschiedene Netzwerke über kovalente Bindungen und Wasserstoffbindungen gebildet. Die physikalisch-chemische Vernetzung erfolgte mit zwei Additiven auf Basis von Aldehyden und Epoxiden sowie anschließender Thermobehandlung zur Ausbildung von kovalenten Wechselwirkungen. Die Si-O-Si Netzwerke wurden über einen Sol-Gel Prozess mit unterschiedlich reaktiven Prekursoren erzielt. Die Si-Netzwerke wurden in Kombination mit der physikalisch-chemischen Vernetzung angewandt. Die UV-Vernetzung der AEMs wurde erst durch das Einfügen einer entsprechenden photoreaktiven, funktionellen Gruppe (Acrylat-Gruppe) in die Polymermatrix und eines Photoinitiators ermöglicht.

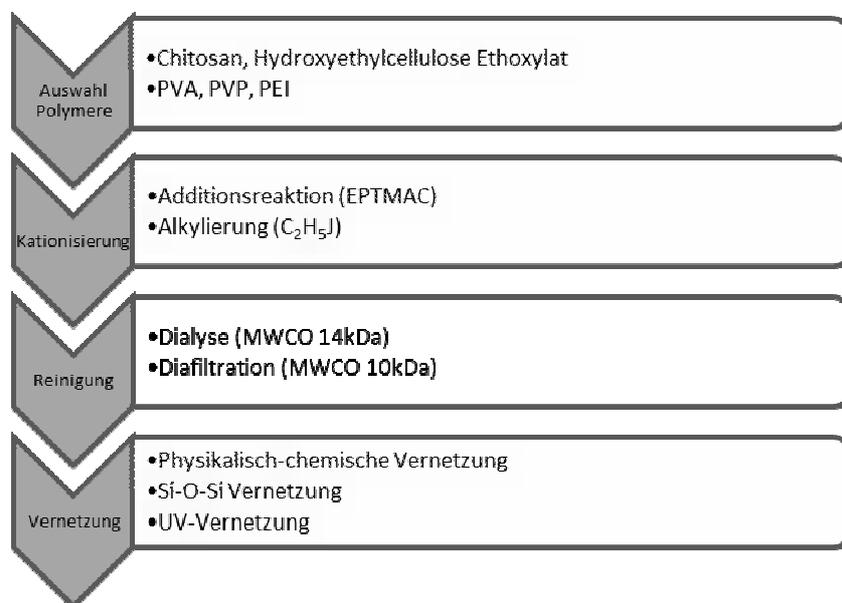


Abbildung 1: Verfahrensschritte für die Membranherstellung.

Nach Auswahl von geeigneten Polymeren und Entwicklung der Modifikationsverfahren für die Rohstoffe wurden die Eigenschaften der Polymere und der Membranen hinsichtlich Erhöhung der Ladungsdichte und Verbesserung der Haltbarkeit weiterentwickelt. Dafür wurden neue Polymermaterialien, die einen hohen Stickstoffgehalt aufwiesen und mit denen höhere Kationisierungsgrade möglich waren, herangezogen und die Blendmembranen hergestellt. Zusätzlich wurden neue Techniken zur Erhöhung der Oberflächenladung von AEMs getestet (Layer-by-Layer Beschichtungsverfahren).

Die neu entwickelten PS-Membranen wurden für den Brennstoff Ethanol optimiert und eine hohe ionische Leitfähigkeit, chemische und thermische Stabilität sowie eine geringst mögliche Ethanolpermeabilität wurde angestrebt.

3.3 Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs)

Die optimierten Materialien (Katalysator und Membran) wurden zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) weiterverarbeitet. Es wurden Elektroden mit verschiedenen Trägermaterialien wie Kohlenstoffpapier, Kohlenstoffgewebe und Metallgitter gefertigt und mittels Heißpressen mit den geeigneten Membranen (kommerziell und selbsthergestellt) verbunden, entwickelt. Von den PS-Polymermembranen wurden die mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften untersucht. Die Ermittlung der Eigenschaften der geladenen kationischen Gruppen der Polysaccharid-Membranen erfolgte mittels Bestimmung der Anionenaustauschkapazität und der ionischen Leitfähigkeit. Die Änderungen der Materialeigenschaften wurden nach dem Betrieb in einer Brennstoffzelle untersucht.

Im Bereich der MEE-Entwicklung wurden folgende Ziele verfolgt:

- (1) Die Herstellung von Elektroden unter Verwendung ausgewählter Katalysatoren mittels optimiertem Verfahren.
- (2) Herstellung einer für den Betrieb mit verdünntem Ethanol optimierten MEE.
- (3) Charakterisierung der hergestellten Katalysator- und Membran-Materialien im Brennstoffzellenbetrieb bei optimierten Betriebsbedingungen.
- (4) Bestimmung der Membraneigenschaften hinsichtlich, Ionenleitfähigkeit, Ethanolpermeabilität, Kristallinität, Oberflächenladung, Zetapotential und mechanische Eigenschaften.
- (5) Vergleich der Membraneigenschaften (Quellung und IEC) vor und nach Brennstoffzellenbetrieb.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

In den folgenden Kapiteln sind die Projektergebnisse zusammengefasst.

4.1 Entwicklung von Pt-freien Katalysatoren für die EOR

Eine Vielzahl von Pt-freien Anodenkatalysatoren (mono-, bi- und polymetallisch; stickstoffhaltige Nickel-Komplexe) wurden mit unterschiedlichen Synthesemethoden (siehe **Kapitel 2.4**) für die alkalische Ethanoloxidationsreaktion (EOR) entwickelt. Zur Bestimmung der EOR Aktivität und Stabilität der hergestellten Katalysatorsystemen im alkalischen Medium (Elektrolyt) wurde die Cyclovoltammetrie (CV) bzw. die Chronoamperometrie (CA) unter Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE, engl. Rotating Disk Electrode, geometrische Fläche: $0,19635 \text{ cm}^2$) verwendet.

Das elektrochemische Messsystem (siehe **Abbildung 2**) besteht aus einer Dreielektrodenanordnung (Arbeitselektrode (RDE), Gegenelektrode (platinierter Titanstab), Referenzelektrode (Reversible Wasserstoffelektrode, RHE)), einer Glasmesszelle mit Gaseinleitung und einem Potentiostaten. Die hergestellten pulverförmigen Katalysatoren wurden in einem Isopropanol : Wasser Gemisch (mit oder ohne Ionomer) mittels Ultraschallbad dispergiert (Optimierung zur Herstellung der homogenen Katalysatordispersion, siehe [7]). Anschließend wurde eine definierte Menge im Mikrogramm-Bereich an Katalysatordispersion auf die RDE (siehe **Abbildung 2, rechts**) mittels einer Mikropipette getropft und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 700 rpm an Luft getrocknet.

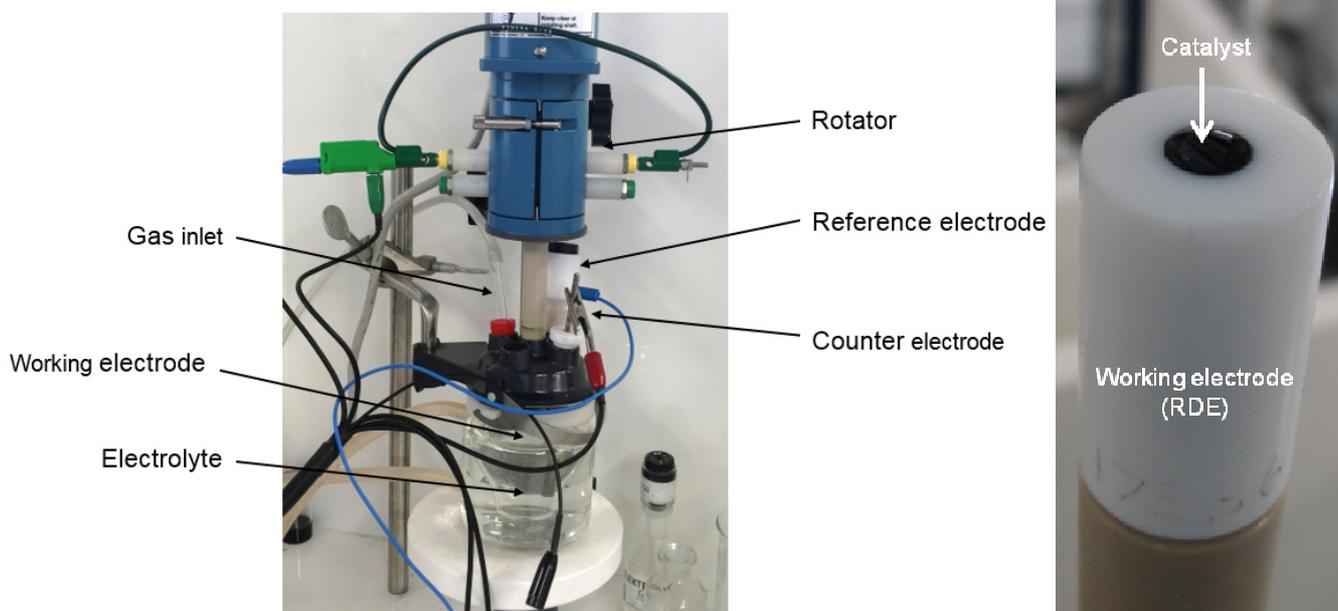


Abbildung 2: Ex-situ Messaufbau mit RDE (Dreielektrodenanordnung) zur elektrochemischen Charakterisierung der Pt-freien Katalysatoren [7].

Nach dem Trocknungsvorgang wurde die Arbeitselektrode mit Katalysator in den entlüfteten wässrigen alkalischen Elektrolyten befindlichen Glasmesszelle getaucht und Cyclovoltammogramme (CVs) im

stationären Zustand (ohne Rotation) bei einer Scan-Rate von 50 mV s^{-1} aufgenommen (Reinigungszyklen), um eventuelle Verunreinigungen von der Oberfläche des untersuchten Katalysators zu beseitigen. Im Anschluss wurden stationär Deckschichtdiagramme des untersuchten Katalysators bei einer Scan-Rate von 10 mV s^{-1} in einem bestimmten Potentialbereich aufgenommen. Aus den erhaltenen Deckschichtdiagrammen lässt sich der jeweilige Katalysator quantitativ sowie qualitativ bestimmen. Nach Zugabe von Ethanol zum wässrigen alkalischen Elektrolyten, wurden CVs mit variierenden Temperaturen, Scan-Raten und Rotationsgeschwindigkeiten aufgezeichnet zur Bestimmung der Aktivität gegenüber der alkalischen EOR. Nach den CV-Messungen wurde die EOR-Stabilität bei festgelegtem Potential bestimmt (60 min., CA-Messungen).

Elektrochemische Parameter zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit des Katalysators für die alkalische EOR:

- Elektrochemische aktive Oberfläche (EASA)
- Onset-Potential
- Peak-Potential
- Peak-Stromdichte des Vorwärts-Scans sowie Rückwärts-Scans
- Zwischenprodukt-Toleranz: Das Verhältnis der Peak-Stromdichte sowie die integrierte Oxidationspeak-Fläche (Gesamtladung) des Vorwärtsscans ($i_{p(\text{EOR forward scan})}$ sowie $Q_{pa(\text{EOR forward scan})}$) und des Rückwärtsscans ($i_{p(\text{EOR backward scan})}$ sowie $Q_{pa(\text{EOR backward scan})}$) der EOR-Messung beschreiben, wie resistent der untersuchte Katalysator gegenüber den bei der EOR entstehenden Zwischenprodukten ist. Je höher der Wert, desto resistenter ist der Katalysator gegenüber den kohlenstoffähnlichen CO Spezies („Vergiftungen“) [8-10].

Elektrochemische Untersuchungen der Anodenkatalysatoren:

- Einfluss der Ethanolkonzentration, der Scan-Rate, der Rotationsgeschwindigkeit und der Temperatur auf die Peak-Stromdichte, das Peak-Potential und das Onset-Potential eines ausgewählten Katalysators bei einer festgelegten alkalischen Elektrolytkonzentration.
- Einfluss des Trägermaterials auf die katalytischen Eigenschaften (EOR-Aktivität, EOR-Stabilität und Zwischenprodukt-Toleranz) eines ausgewählten Katalysators.
- Vergleich der katalytischen Eigenschaften (EOR-Aktivität, EOR-Stabilität und Zwischenprodukt-Toleranz) zwischen vor- und unbehandelten Katalysatoren.
- Vergleich der katalytischen Eigenschaften (EOR-Aktivität, EOR-Stabilität und Zwischenprodukt-Toleranz) zwischen mono- bi- und polymetallischen Katalysatoren mit unterschiedlichen Kombinationen der Elementzusammensetzungen.

Die Elementzusammensetzung, Kristallstruktur und die Morphologie (Partikelgrößenverteilung) der hergestellten optimierten Katalysatoren wurden mit physikalischen Methoden (siehe Auflistung im **Kapitel 2.4**) charakterisiert.

Als Referenzen wurden die kommerziellen Katalysatoren Pd(40wt.%) / C (FuelCellStore), Pt₄₀Ru₂₀ / C (Alfa Aesar) und 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimethylphenyl)porphyrin-Pd(II) 98% = abgekürzt: R-Porphyrin-Pd(II) (Porpyhrin Systems) gegenüber der alkalischen EOR getestet.

4.1.1 Ergebnisse zur Herstellung und Charakterisierung von stickstoffhaltigen Ni-Komplexen

Die hergestellten **stickstoffhaltigen Nickel-Komplexe** (z.B.: Ni(II)(DMG)₂, Ni(II)(DMG)₂/C oder Ni-Cystein (Elektrodeposition [11]) zeigen als Anodenkatalysatoren ein zu hohes Onset-Potential (>1.3 V) gegenüber der Ethanoloxidation im alkalischen Medium (siehe **Abbildungen 4-6**), was zu hohen Aktivierungsüberspannungen in der Brennstoffzelle führt. Um das Onset-Potential dieser Katalysatoren gegenüber der alkalischen EOR in den gewünschten Potentialbereich der DEFC zu erniedrigen, ist der Einsatz von Edelmetallen (wie z.B. Pd) notwendig. Dennoch zeigt zum Beispiel der Nickel(II)dimethylglyoxim Komplex (Ni(II)(DMG)₂) ohne Aktivitätsverlusten über 43 EOR-Zyklen (siehe **Abbildung 4B**) sowie bei einem konstant hohen angelegten Potential von 1,7 V im alkalischen Medium (siehe **Abbildung 5C**) eine hohe EOR-Stabilität. Dieser Komplex wurde auch für die alkalische Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) sowie auf Ethanol-Toleranz getestet (siehe **Abbildung 7**).

Für die Herstellung des Ni(II)(DMG)₂ Komplexes wurde die **Fällungsmethode** gemäß [12-14] verwendet. Dazu wurden Nickel(II)sulfat Hexahydrat (NiSO₄·6H₂O) und Ammoniumsulfat (NH₄(SO₄)₂) im Verhältnis von 1:1 in Salzsäure (HCl, 2,5 M) gelöst und auf 200 ml mit Reinstwasser (~18 MΩ·cm) gefüllt. Anschließend wurde die Lösung zwischen 70 und 80 °C aufgeheizt und danach ~1,6 g Dimethylglyoxim (DMG) gelöst in 20 ml EtOH (99,9%) zugegeben. Für ca. 1,5 Stunden wurde die Lösung unter starkem Rühren zwischen 70 und 80 °C geheizt. Zum Ausfällen des Niederschlages wurde der pH-Wert von ~1 auf ~8 mit einer 6.0 M KOH erhöht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Ni komplexiert mit DMG - rot-rosa Komplex: siehe **Abbildungen 3A** und **B**). Die Suspension wurde fünfmal mit 18 MΩ·cm H₂O bei 11400 rpm zentrifugiert/gewaschen und bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für die elektrochemische Charakterisierung wurde der rot-rosa pulverförmige Ni(DMG)₂-Komplex (siehe **Abbildung 3C**) ohne sowie mit Trägermaterial (Kohlenstoff VULCAN XC72R) mittels CV/CA-RDE untersucht (siehe **Abbildungen 3D** und **E**).

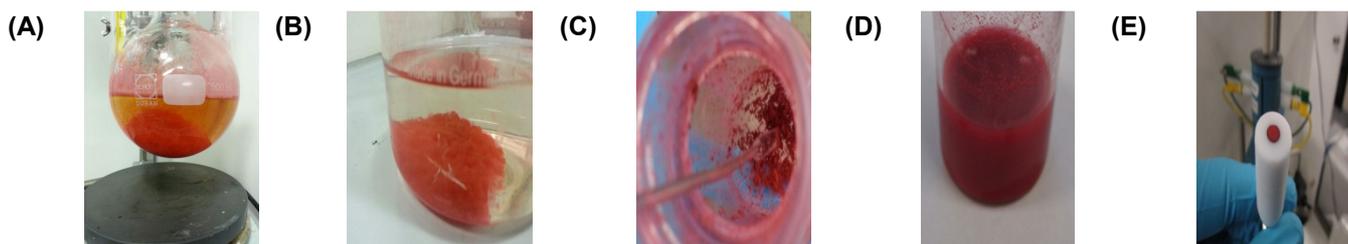


Abbildung 3: Synthese bis zur Charakterisierung des Ni(II)(DMG)₂ Komplexes: **(A)**, **(B)** Fällung des Komplexes, **(C)** getrockneter, pulverförmiger Komplex; **(D)** Katalysatordispersion zur **(E)** EOR-Aktivitäts- und Stabilitätsbestimmung [14,15].

Nach der Aktivierung des Ni(II)(DMG)₂ Komplexes (ohne Trägermaterial, 56 µg Ni cm⁻² auf der RDE) konnte anhand der CVs nach 39 Zyklen kein Oberflächenverlust des Katalysators festgestellt werden (siehe **Abbildung 4A**). Dieser Katalysator weist eine hohe Stromdichte gegenüber der EOR im alkalischen Elektrolyten mit niedriger Konzentration auf und diese steigt mit jedem CV-Zyklus weiter an (beendet nach 43 EOR-Zyklen; siehe **Abbildung 4B**).

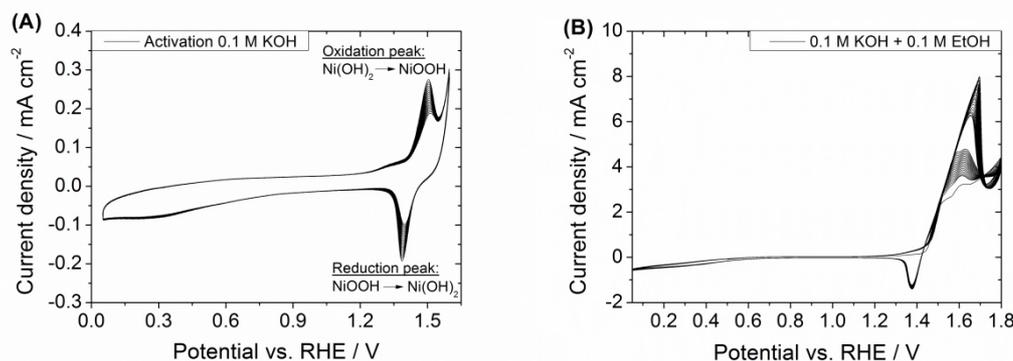


Abbildung 4: CVs des Ni(II)(DMG)₂ Komplexes bei RT in (A) 0.1 M KOH bei einer Scan-Rate von 100 mV s⁻¹ und (B) in 0.1 M KOH + 0.1 M EtOH bei einer Scan-Rate von 50 mV s⁻¹ (Stationäre Aufnahme der CVs).

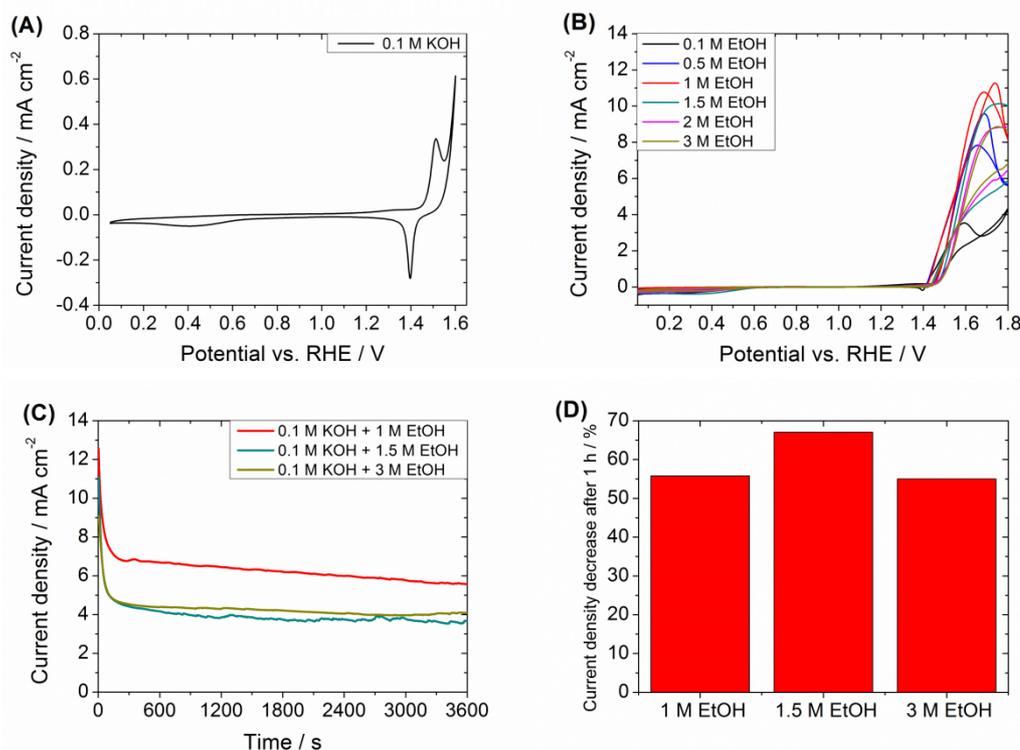


Abbildung 5: CVs des Ni(II)(DMG)₂ Katalysators bei RT in (A) 0.1 M KOH mit einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹ und in (B) 0.1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentrationen bei einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹; (C) EOR-Stabilität-Tests in 0.1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentrationen bei einem konstant angelegten Potential von 1.7 V vs. RHE für 1 h unter Verwendung der CA-Methode und (D) die daraus resultierende Stromdichteabnahme [14,15].

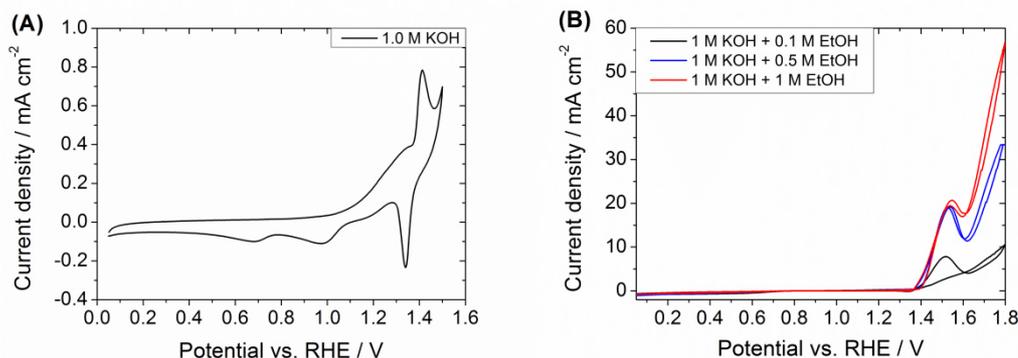


Abbildung 6: CVs des Ni(II)(DMG)₂/C Katalysators bei RT in (A) 1.0 M KOH mit einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹ und in (B) 1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentrationen bei einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹.

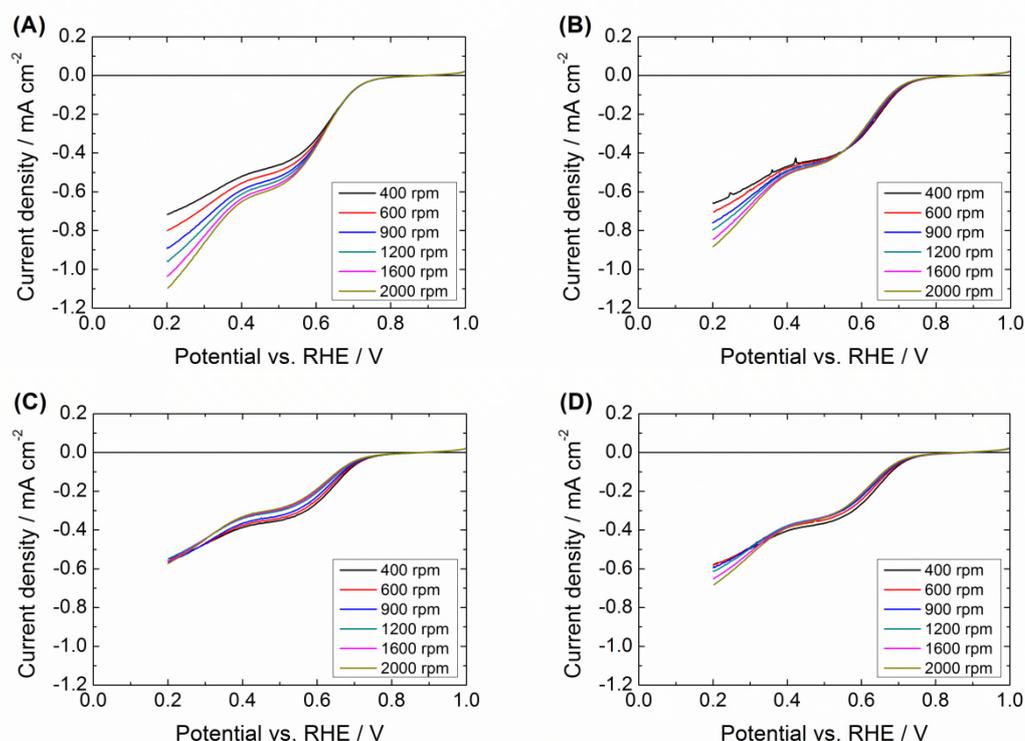


Abbildung 7: ORR-Charakterisierung des Ni(II)(DMG)₂ Komplexes bei 30 °C – CVs bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, mit einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹ in (A) 1.0 M KOH, (B) 1 M KOH + 0.1 M EtOH, (C) 1 M KOH + 0.5 M EtOH und (D) 1 M KOH + 1 M EtOH.

Die charakterisierten **stickstoffhaltigen Komplexe** weisen als Pt-freie Katalysatoren ohne Edelmetallanteil noch ein zu hohes Onset-Potential (>1.3 V) gegenüber der Ethanoloxidation im alkalischen Medium auf. Aufgrund der Stabilität und Zyklenbeständigkeit der Ni(II)(DMG)₂ Komplexe bei hohen Potentialen sind diese zur Stabilitätserhöhung der EOR Katalysatoren und in Kombination mit Ethanol-tolerante edelmetallfreie Katalysatoren auch für die alkalische ORR geeignet.

4.1.2 Ergebnisse zur Herstellung und Charakterisierung von mono-, bi- und polymetalischen Katalysatoren auf vorbehandeltem Kohlenstoffträgermaterial

Im **Kapitel 4.1.1** wurde bestätigt, dass die Ethanoloxidation an den stickstoffhaltigen Ni-Komplexen erst bei hohen Überspannungen im alkalischen Elektrolyten beginnt. Das Onset-Potential liegt über 1.3 V und das Peak-Potential zwischen 1.5 und 1.6 V. Für den Betrieb in der Brennstoffzelle ist das Onset Potential an den im Rahmen des Projektes hergestellten Kohlenstoff geträgerten Ni Katalysatoren (wie z.B.: Ni/C, NiCo/C oder NiMo/C) sowie auch an stickstoffhaltigen Nickel-Komplexen noch zu hoch. Daher ist die Beimengung des Edelmetalls Pd oder Au notwendig, um die EOR bei deutlich geringeren Potentialen zu katalysieren. Ein weiterer Zusatz von oberflächenaktiven oder oxophilen Elementen wie Bismut, Phosphor, Kupfer oder Zink stellt einen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der spezifischen EOR Aktivität, EOR Stabilität und Zwischenprodukttoleranz dar und bewirkt gleichzeitig auch eine Beeinflussung der Morphologie und Kristallstruktur der Katalysatoren.

Methoden zur Herstellung von bi- und polymetalischen Anodenkatalysatoren

Instant/Imprägnierungsmethode [16-22]

Die Auflösung des Metallsalzes oder der Metallsalze erfolgte im Reinstwasser ($\sim 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm H}_2\text{O}$) und wurde mit vorbehandeltem Kohlenstoff (dispergiert mit Ultraschallfinger bzw. getempert unter Stickstoff für 2 h bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$) vermischt. Durch Hinzufügen von Natriumborhydrid (NaBH_4) im Überschuss oder durch Einleiten von Wasserstoff (g) in die Salzsuspension wurden die Metallsalze unter alkalischen Bedingungen und bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert und in Form von Nanopartikeln auf dem vorbehandelten Kohlenstoff (Trägermaterial) abgeschieden (mono/bi- und polymetalische Abscheidung). Danach wurde die Suspension mehrfach zentrifugiert/gewaschen oder auch filtriert mit $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm H}_2\text{O}$ und anschließend bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der jeweilige pulverförmige Katalysator stand nun für die elektrochemischen und physikalischen Untersuchungen zur Verfügung.

Zusatzinformation: Bei der Herstellung der Katalysatoren (wie z.B.: Ni/C und NiCo/C) wurde das Trägermaterial VULCAN XC72R, bevor es mit der Metalllösung vermischt wurde, in $0,2 \text{ M}$ Zitronensäure gelöst [20-22]. Die PdNi/C-Katalysatoren wurden einem Tempervorgang unterzogen ($30\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C} / 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) [14,23].

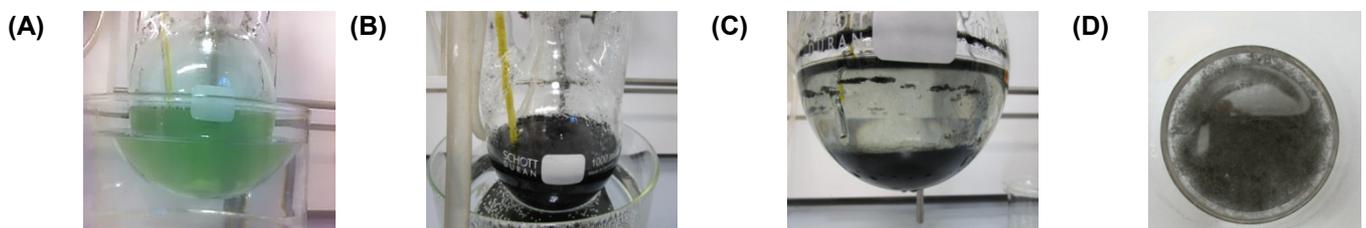


Abbildung 8: Darstellung der Syntheseschritte am Beispiel des Ni/C Katalysators: **(A)** Bildung von fein dispergiertem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – Niederschlag; **(B)** Nach Zugabe des NaBH_4 , 6 M KOH (Einstellung des pH-Wertes auf pH 10) sowie des vorbehandelten Kohlenstoffes unter Rühren bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$; **(C)** Vollständige Reduktion von Ni wird durch den farblosen Überstand gezeigt; **(D)** Abgeschiedene Katalysatornanopartikeln auf vorbehandeltem Trägermaterial in wässriger Lösung [20-22].

Wasser-in-Öl-Mikroemulsionsmethode [21,24]

Mikroemulsion 1: Metallsalz wurde im Reinstwasser (~18 MΩ·cm H₂O = wässrige Phase) gelöst (Metallsalzlösung) und n-Heptan (organische Phase) sowie Brij30 (nichtionisches Tensid) unter starkem Rühren hinzugefügt.

Mikroemulsion 2: Das Reduktionsmittel (NaBH₄ im Überschuss) wurde im Reinstwasser gelöst und n-Heptan sowie Brij30 unter starkem Rühren zugegeben.

Die Mikroemulsion 2 wurde langsam unter starkem Rühren mittels Pasteurpipette zur Mikroemulsion 1 getropft. Die beiden Mikroemulsionen gehen eine Reaktion ein, wobei ein Niederschlag (Nanopartikeln) entsteht (→ Reduzierung des Metallsalzes). Die **Abbildung 9** zeigt den gesamten Vorgang der Synthesemethode. Der Metallniederschlag (Nanopartikeln) wurde mit vorbehandeltem Kohlenstoff (dispergiert mit Ultraschallfinger bzw. getempert unter Stickstoff für 2 h bei 400 °C) vermischt, wodurch sich das Metall am Trägermaterial abscheidet.

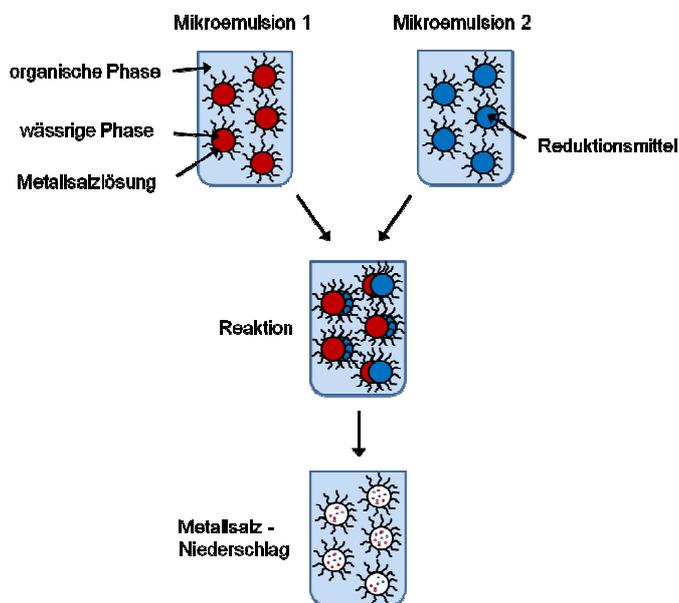


Abbildung 9: Darstellung der Wasser-in-Öl-Mikroemulsionsmethode [21,24]

Anschließend wurde die Suspension mit Reinstwasser filtriert und danach bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der jeweilige pulverförmige Katalysator stand nun für die elektrochemischen und physikalischen Untersuchungen zur Verfügung.

Die „**wässrige Lösungsphasenherstellungsmethode**“ ist eine weitere bewährte Synthesemethode, die für die Entwicklung des ternären EOR Katalysators (Pd_xNi_yP_z/C [47]) verwendet wurde [25]. Von den im Projekt verwendeten Synthesemethoden ist die „**Instant-Methode**“ (simultane Abscheidung) aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit zur Herstellung von Anodenkatalysatoren für die alkalische DEFC prädestiniert.

Neuartige **binäre Gold-basierte Anodenkatalysatoren** auf vorbehandeltem Kohlenstoffträgermaterial mit hoher Resistenz gegen Reaktionszwischenprodukte der alkalischen Ethanoloxidation wurden nach der Instant-Methode hergestellt [Journal Publikation in Arbeit].

Auch Kohlenstoff geträgerte **bi- und neuartige ternäre Pd-basierte Anodenkatalysatoren** wurden mit derselben Synthesemethode für die alkalische DEFC entwickelt. Unter allen hergestellten Kohlenstoff geträgerten bimetallic EOR Katalysatoren wurde der Aktivste, in diesem Fall der PdNi/C Katalysator (40wt.% Metall auf C, $28 \mu\text{g Pd cm}^{-2}$ auf der RDE (ohne Ionomer) ausgewählt, um den Einfluss der thermischen Behandlung des Katalysators sowie der Scan-Rate, Rotationsgeschwindigkeit und der Ethanolkonzentration auf dessen katalytischen Eigenschaften (z.B. elektrochemische aktive Oberfläche (EASA), Onset-Potential, Peak-Potential und Peak-Stromdichte) zu untersuchen (siehe **Abbildungen 10-16**).

- **Vergleich zwischen ungetemperten und getemperten Katalysatoren**

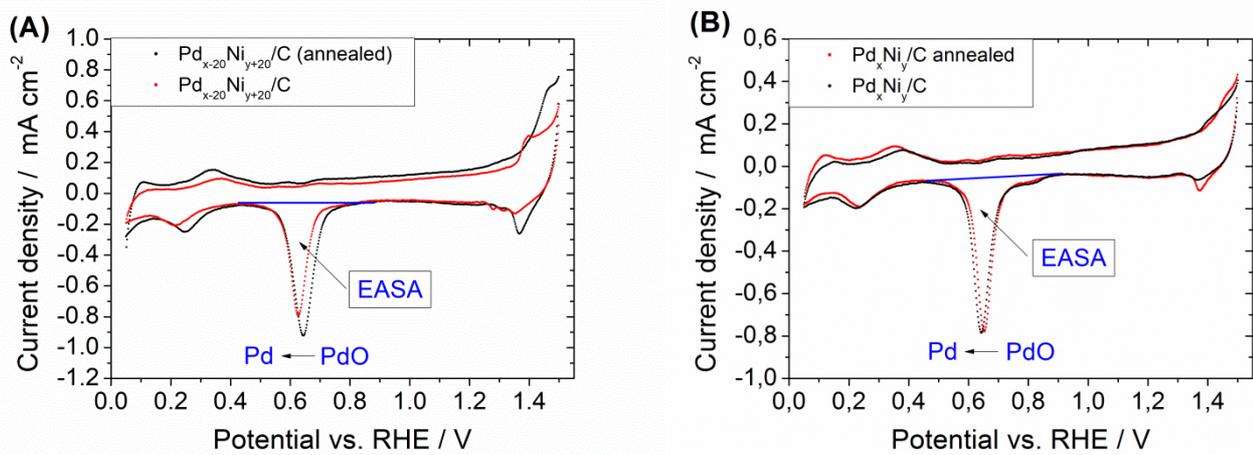


Abbildung 10: CVs des (A) $\text{Pd}_{x-20}\text{Ni}_{y+20}/\text{C}$ und (B) $\text{Pd}_x\text{Ni}_y/\text{C}$ Katalysators in ungetemperter (schwarze Messpunkte) sowie getemperter Form (rote Messpunkte) bei RT in 1.0 M KOH mit einer Scan-Rate von 10 mV s^{-1} (stationär).

Die **Abbildungen 10** und **11** zeigt, dass durch die thermische Behandlung („Tempern“) der PdNi/C Katalysatoren in unterschiedlicher Elementzusammensetzung deren EASAs vergrößert werden. Durch Integration der Reduktions-Peakfläche im kathodischen Scan (Reduktion von PdO zu Pd zwischen 0,48-0,83 V) mit Hilfe des Softwareprogramms „GAMRY Echem Analyst“ wird die Ladungsmenge bestimmt und daraus die EASA ermittelt. In der **Abbildung 11** werden die berechneten EASAs am Beispiel des ungetemperten und getemperten $\text{Pd}_{x-20}\text{Ni}_{y+20}/\text{C}$ -Katalysators dargestellt [14,23].

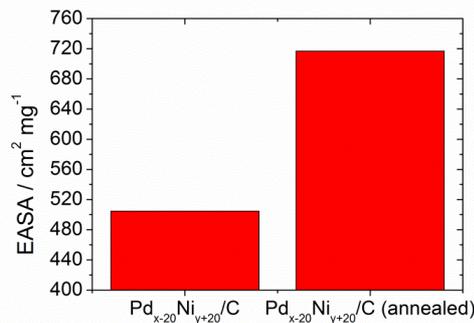


Abbildung 11: Vergleich der EASA zwischen des ungetemperten und getemperten $\text{Pd}_{x-20}\text{Ni}_{y+20}/\text{C}$ -Katalysators.

- Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit, der Scan-Rate und der Ethanolkonzentration auf die Peak-Stromdichte, das Peak-Potential und das Onset-Potential

Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit

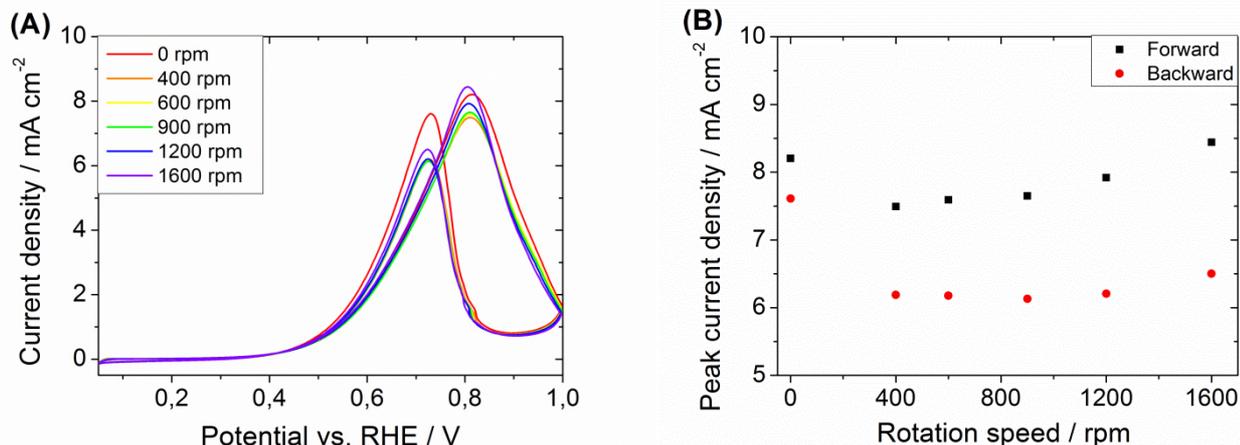


Abbildung 12: CVs des ungetemperten Pd_xNi_y/C-Katalysators bei RT in (A) 1 M KOH + 1 M EtOH bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten mit einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹ und die daraus (B) erhaltenen Peak-Stromdichten des Vorwärts- und Rückwärtsscans der EOR-Messungen.

Die zunehmende Rotationsgeschwindigkeit bewirkt nur eine geringfügige Peak-Stromdichteerhöhung aufgrund der Konvektion des Elektrolyten am Katalysator, außer von 0 rpm → 400 rpm (siehe **Abbildung 12A**). Für diese Abnahme der Stromdichte (siehe **Abbildung 12B**) konnte keine eindeutige Erklärung gefunden werden.

Einfluss der Scan-Rate

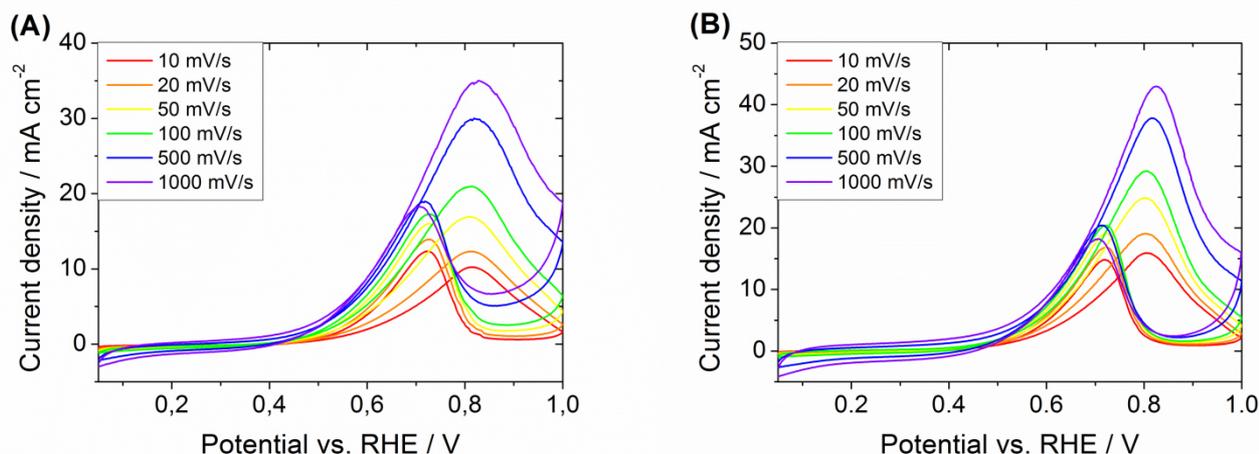


Abbildung 13: CVs des (A) ungetemperten und des (B) getemperten Pd_xNi_y/C-Katalysators bei RT in 1 M KOH + 1 M EtOH bei verschiedenen Scan-Raten und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm.

Mit zunehmender Scan-Rate steigt die Peak-Stromdichte der Ethanoloxidation im anodischen Scan und im Zuge dessen auch das Verhältnis Peak-Stromdichte des Vorwärtsscans zu Peak-Stromdichte des Rückwärtsscans. Dies bedeutet, dass die Zwischenprodukttoleranz verbessert wird (siehe **Abbildung 13**).

Einfluss der Ethanolkonzentration

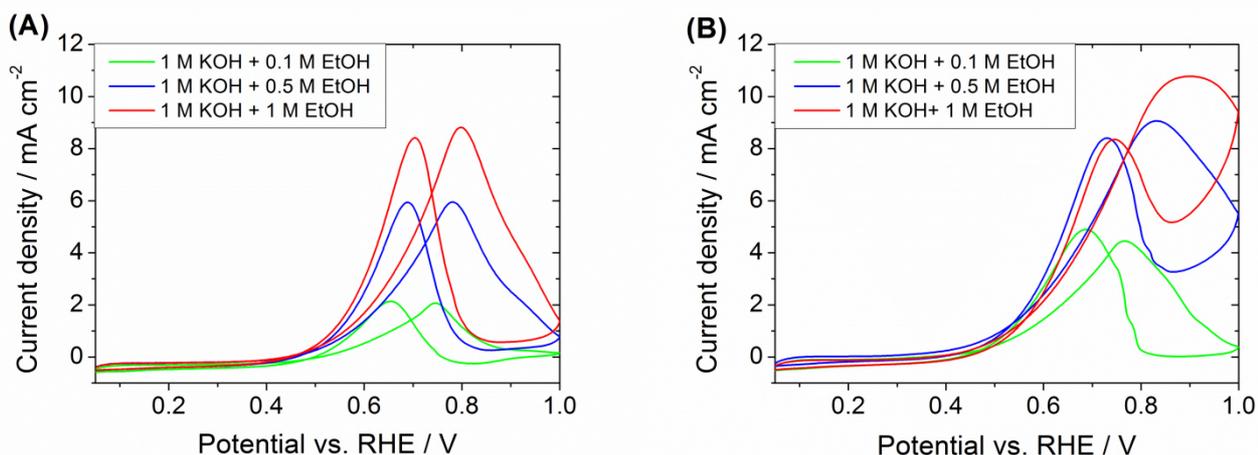


Abbildung 14: CVs des (A) ungetemperten und des getemperten (B) Pd_{x-20}Ni_{y+20}/C Katalysators bei RT in 1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentration bei einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹ und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm [14,23].

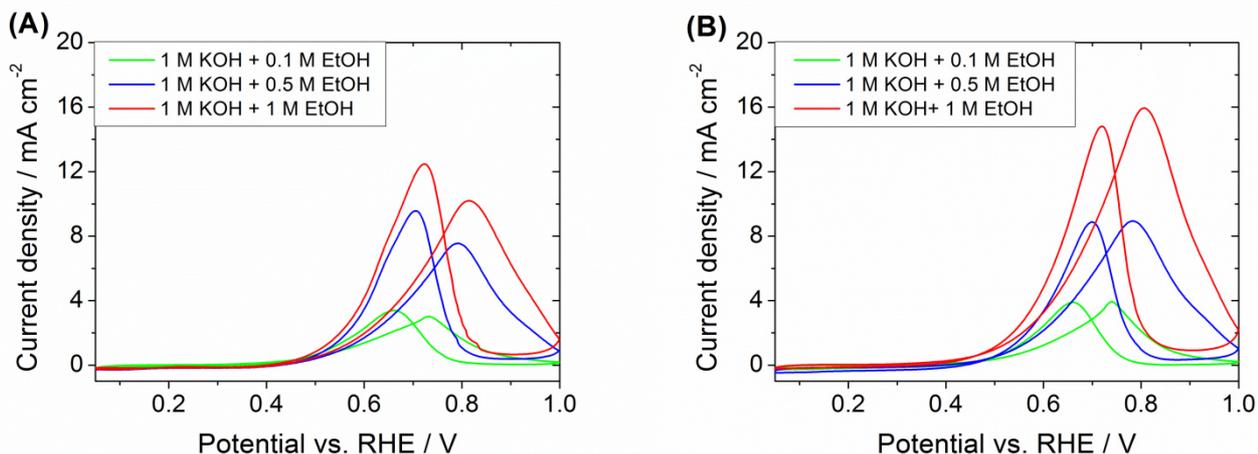


Abbildung 15: CVs des (A) ungetemperten und des getemperten (B) Pd_xNi_y/C Katalysators bei RT in 1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentration bei einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹ und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm [14,23].

Die **Abbildungen 14** und **15** zeigen, dass die Peak-Stromdichte sowie das Peak-Potential mit zunehmender Ethanolkonzentration erhöht und zu hohen Potentialen verschoben werden. Desweiteren bewirkt die Ethanolkonzentrationszunahme die Erniedrigung des Onset-Potentials der Ethanoloxidation an den PdNi/C-Katalysatoren [14,23].

- **Vergleich Resistenz der Katalysatoren gegen Vergiftungen durch Reaktionszwischenprodukte**

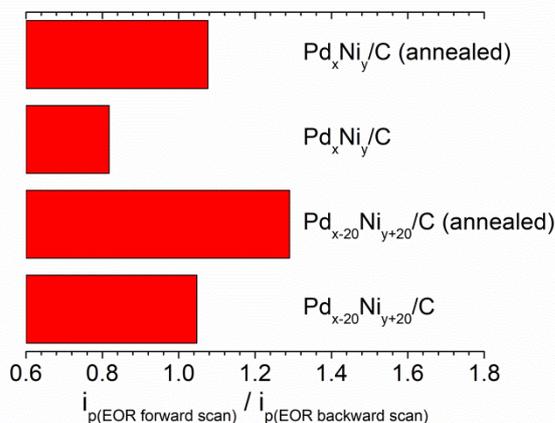


Abbildung 16: Vergleich der Resistenz der Kohlenstoff geträgerten PdNi basierten Elektrokatalysatoren gegen Vergiftungen durch Reaktionszwischenprodukte der Ethanoloxidation [14,23].

Das Verhältnis der Peak-Stromdichte des Vorwärts- und Rückwärtsscans der EOR ($i_{p(\text{EOR forward scan})} / i_{p(\text{EOR backward scan})}$) beschreibt, wie resistent der Katalysator gegenüber den bei der EOR entstehenden Zwischenprodukten ist. Je höher der Wert, desto resistent ist der Katalysator gegenüber diesen CO ähnlichen Spezies („Vergiftungen“). In der **Abbildung 16** ist ersichtlich, dass die thermische Behandlung sowie der Nickelanteil einen positiven Einfluss auf die Zwischenprodukttoleranz besitzen [14,23].

Die CA Methode lieferte Informationen hinsichtlich der EOR Stabilität und Deaktivierung der PdNi/C Katalysatoren (siehe **Abbildung 17**). Es wurde festgestellt, dass die Stromdichteabnahmen der getemperten nach einem stundenlangen Stresstest bei konstant angelegtem Potential von 0.8 V geringer sind im Vergleich zu den untemperten PdNi/C-Katalysatoren [14,23].

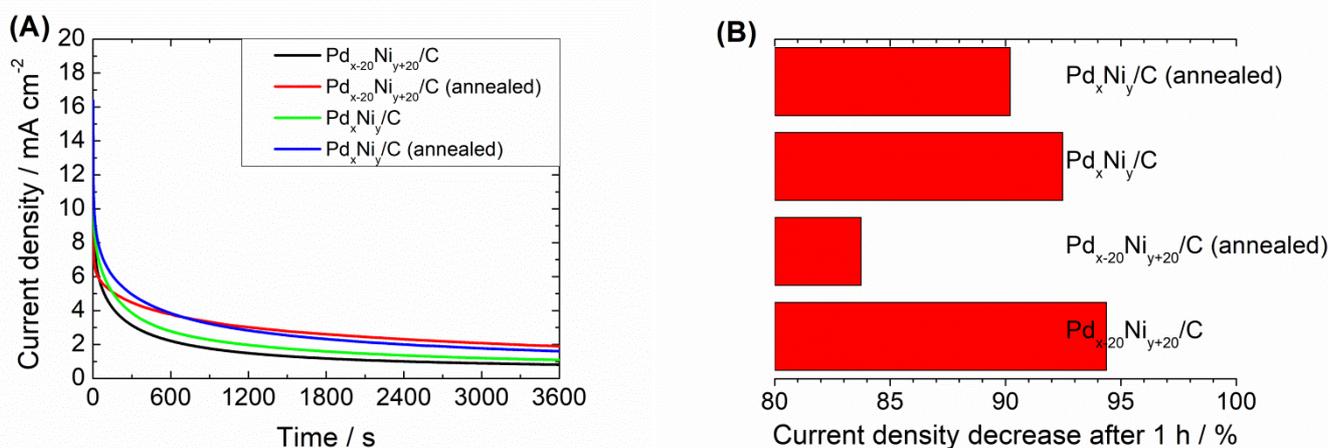


Abbildung 17: (A) EOR-Stabilitätstests in 1 M KOH + 1 M EtOH bei einem konstant angelegtem Potential von 0.8 V vs. RHE für 1 h unter Verwendung der CA-Methode und (B) die daraus resultierende Stromdichteabnahme [14,23].

Verschiedene Kohlenstoffmaterialien (Kohlenstoffnanofaser (CNF), Acetylen Black, Black Pearls 2000, Vulcan XC72, Vulcan XC72R, Wolframkarbid (WC)) wurden am PdNi-Katalysator elektrochemisch untersucht und es stellte sich heraus, dass Vulcan XC72R bezüglich der katalytischen Eigenschaften die besten Ergebnisse als Trägermaterial erzielte und für die im Projekt hergestellten Anodenkatalysatoren die beste Option war.

Ternäre Anodenkatalysatorsysteme

Um weiter die EOR-Aktivität, Stabilität sowie die Zwischenprodukttoleranz des PdNi/C-Katalysators zu verbessern, erfolgte eine Beimengung oberflächenaktiver bzw. oxophiler Elemente (wie Bi, P und Zn). Der neuartige ternäre Kohlenstoff geträgerte Pd₆₀Ni₂₀Bi₂₀ Katalysator (Pd₆₀Ni₂₀Bi₂₀/C) zeigte die beste EOR Performance. Die Ergebnisse der physikalischen und der elektrochemischen Charakterisierung der Pd-basierten Anodenkatalysatoren wurden als Veröffentlichung eingereicht (Publikation: Cermenek *et al.* in *Applied Catalysis B: Environmental*, eingereicht 23/10/2017, *under review* [10]).

Der neuartige ternäre Pd₆₀Ni₂₀Bi₂₀/C Katalysator zeigt die höchste elektrochemische aktive Oberfläche (EASA), die höchste Zwischenprodukttoleranz sowie die höchste EOR-Stabilität gegenüber den anderen Pd-basierten Anodenkatalysatoren [10]. Jedoch ist das Onset-Potential der Ethanoloxidation am Pd₆₀Ni₂₀Bi₂₀/C Katalysator höher und weist auch eine niedrigere Stromdichte im Vergleich zum Pd₆₀Ni₄₀/C Katalysator auf. Nickel erzeugt mehr OH_{ads} auf der Pd-Katalysatoroberfläche als Bi und fördert die Oxidation von adsorbierten Ethanolpezies. Dies führt zu einem niedrigen Onset-Potential gegenüber der alkalischen Ethanoloxidation und hoher Stromdichte [10].

4.1.3 Ergebnisse zur Optimierung der hergestellten Elektrokatalysatoren hinsichtlich Aktivität

Im Rahmen des Projektes wurden weitere Untersuchungen und Optimierungen am Pd_xNi_y/C Katalysators durchgeführt:

- Herausfinden der optimalen Katalysatorbeladung (siehe **Abbildung 18**)
- Ermittlung der optimalen Temperatur bei verschiedenen Katalysatorbeladungen (siehe **Abbildung 19**)
- Ermittlung der optimalen Ethanolkonzentration bei verschiedenen Katalysatorbeladungen (siehe **Abbildung 20**)
- Einfluss der Ethanolkonzentration auf die Resistenz gegenüber den EOR-Zwischenprodukten (siehe **Abbildung 21**)

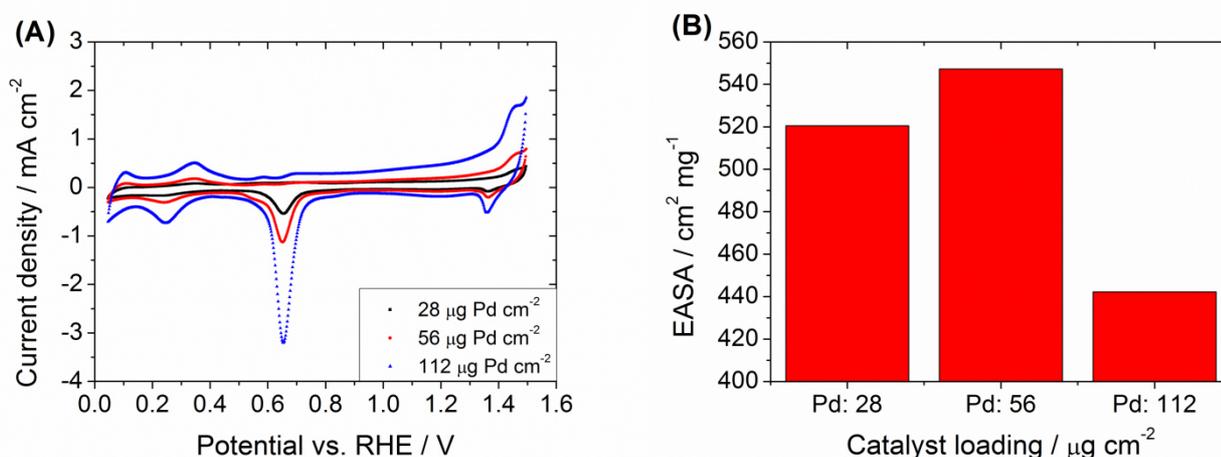


Abbildung 18: CVs des Pd_xNi_y/C Katalysators bei 30 °C in (A) 1 M KOH bei verschiedenen Katalysatorbeladungen mit einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹ und die daraus (B) ermittelten EASAs.

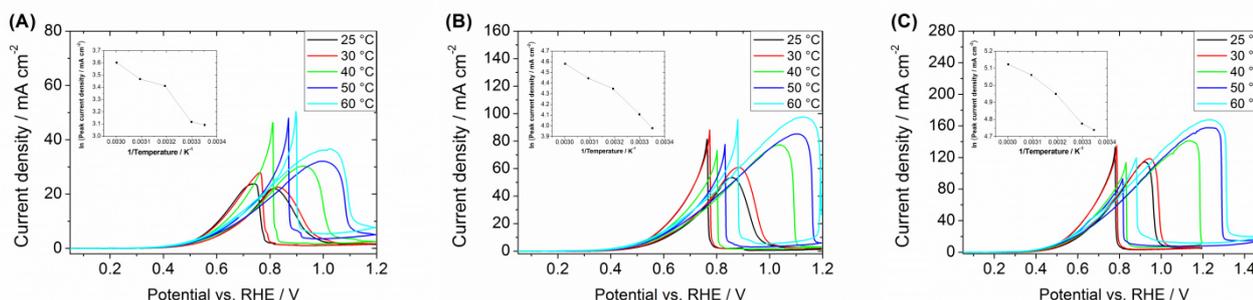


Abbildung 19: Aktivitätsbestimmung des Pd_xNi_y/C Katalysators gegenüber der EOR in einem Elektrolytgemisch (1 M KOH + 1.5 M EtOH) bei verschiedenen Temperaturen und die daraus ermittelten Arrhenius-Plots (siehe kleine Diagramme) mit verschiedenen Katalysatorbeladungen (A) 28 µg cm⁻², (B) 56 µg cm⁻² und (C) 112 µg cm⁻².

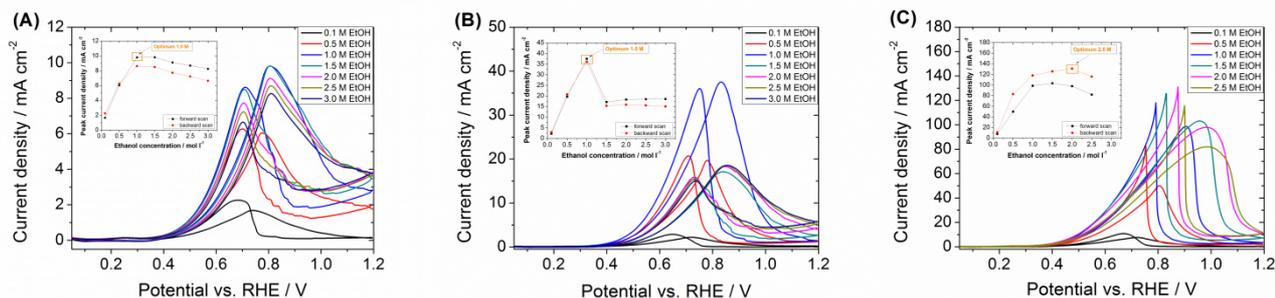


Abbildung 20: Aktivitätsbestimmung des Pd_xNi_y/C Katalysators gegenüber der EOR bei 30 °C in 1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentration bei verschiedenen Katalysatorbeladungen **(A)** 28 µg cm⁻², **(B)** 56 µg cm⁻² und **(C)** 112 µg cm⁻².

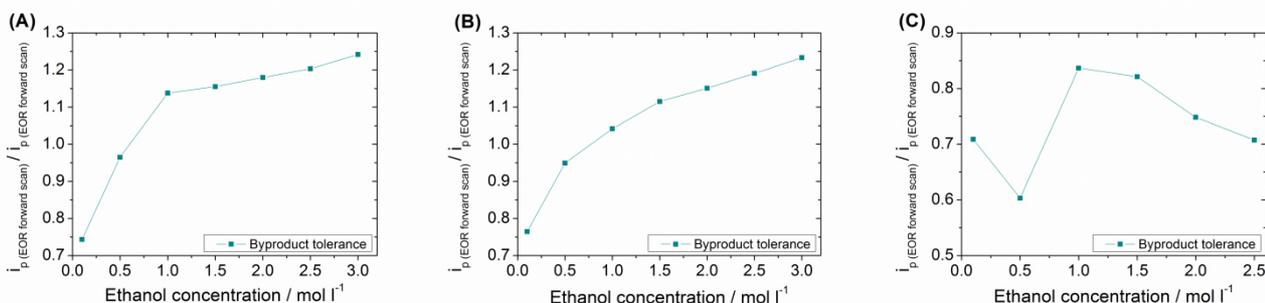


Abbildung 21: Ermittelte Resistenz des Pd_xNi_y/C Katalysators aus den EOR-Messungen (siehe Abbildung 20) gegen Vergiftungen durch Reaktionszwischenprodukte der Ethanoloxidation bei verschiedenen Katalysatorbeladungen **(A)** 28 µg cm⁻², **(B)** 56 µg cm⁻² und **(C)** 112 µg cm⁻².

Aus den erhaltenen CV-Ergebnissen des Pd_xNi_y/C Katalysators (siehe **Abbildungen 19-21**) lässt sich schließen, dass **56 µg cm⁻²** die optimale Katalysatorbeladung, **30 °C** die optimale Temperatur und zwischen **1 und 1,5 M** die optimale Ethanolkonzentration zur elektrochemischen Charakterisierung für die im Rahmen des Projektes hergestellten Anodenkatalysatoren darstellen.

Das neu entwickelte ternäre EOR Katalysatorsystem (Pd₆₀Ni₂₀Bi₂₀/C) mit hoher Zwischenprodukttoleranz wurde durch Variation der Elementzusammensetzung erfolgreich optimiert ([7] und Journal Publikation in Arbeit).

Schlussfolgernd weisen die im Rahmen des e!Polycat-Projektes optimierten Pd_xNi_yBi_z/C Elektrokatalysatoren eine höhere EOR-Aktivität/Stabilität, niedrigeres Onset-Potential sowie eine höhere Zwischenprodukttoleranz im Vergleich zu den selbsthergestellten und den kommerziellen Katalysatoren auf ([7] und Journal Publikation in Arbeit).

4.2 Blendmembranen auf Basis von Polysacchariden (PS)

Die Rohmaterialien auf Basis von Polysacchariden wurden auf ihre prinzipielle Anwendbarkeit für Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen (DEFCs) getestet. Eine Vielzahl der untersuchten Polysaccharide (Regeneratcellulose, Carboxymethylcellulose, Celluloseacetat und Methyl/Ethylcellulose) erwiesen sich als nicht geeignet. Die Untersuchung der Cellulosemembranen auf die chemische Stabilität ergab eine vollständige Zersetzung der Membranen innerhalb weniger Stunden.

Mit Chitosan und Hydroxyethylcellulose-Ethoxylate konnten jedoch die Anforderungen an eine Anionenaustauschermembran (AEM) für Brennstoffzellen erzielt werden. Dazu gehörten eine hohe mechanische, thermische und chemische Beständigkeit, eine zufriedenstellende hohe Ionenleitfähigkeit und eine geringe Ethanolpermeabilität der AEM. Zur Herstellung von mechanisch stabilen PS-Blendmembranen wurden wasserlösliche Polymere (Polyvinylalkohol-PVA, Polyvinylpyrrolidon-PVP und Polyethylenimin-PEI) ausgewählt und für jedes einzelne Polymer das Herstellungsverfahren für AEMs entwickelt und optimiert.

4.2.1 Kationisierungsverfahren

Die Ionenleitfähigkeit der AEMs konnte durch Kationisierung der Rohmaterialien verbessert werden. Chitosan (CS) und die Polymere Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenimin (PEI) wurden mit unterschiedlichen Verfahren (Additions- und Alkylierungsverfahren) kationisiert. Die Quaternisierung von CS und PVA erfolgte mit dem Reagenz 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid -EPTMAC- (siehe **Abbildung 22**). Für die Kationisierung von PEI wurde die Alkylierung mit Alkylhalogeniden wie beispielsweise mit Methyliodid CH_3J oder dem weniger giftigen Jodethan $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ausgewählt (siehe **Abbildung 23**) [47].

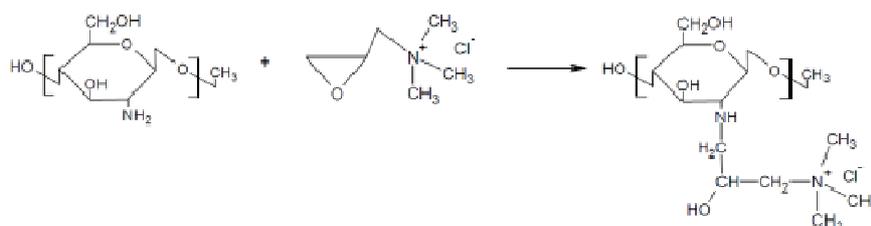


Abbildung 22: Quaternisierung von Chitosan mit EPTMAC; Produkt: N-2-Hydroxypropyl-3-trimethylammoniumchitosanchlorid (HTCC).

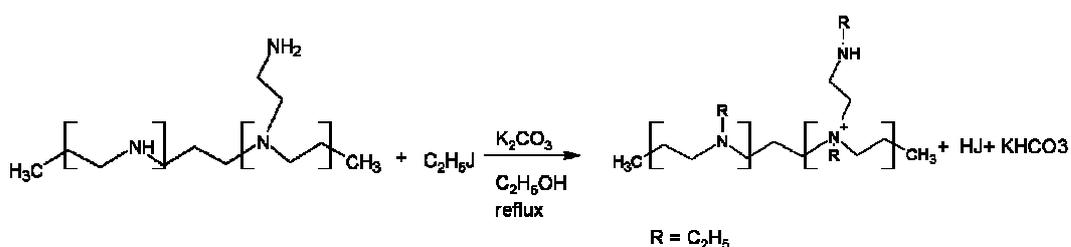


Abbildung 23: Methylierung von Polyethylenimin mit Jodethan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$) [47].

Die Quaternisierungsgrade (DQ) der Polymere (HTCC, QPVA und QPEI) konnten über die Konzentration der Reagenzien (EPTMAC und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$), pH-Wert und Reaktionszeit gesteuert werden [47].

Kationisierung von Chitosan

Für die Ermittlung des Quaternisierungsgrades (DQ) von Chitosan wurden drei Methoden herangezogen: 1) ¹H-NMR Spektroskopie, 2) Bestimmung des Stickstoffgehaltes mittels XPS-Methodik und 3) Bestimmung des Chlorid-Gehaltes mittels potentiometrischer Titration. Zusätzlich wurden FTIR-Spektren in Abhängigkeit der EPTMAC-Konzentration aufgenommen.

1) Das Produkt wurde in 0,1-0,3% (v/v) CD₃COOD in D₂O gelöst und mittels ¹H-NMR charakterisiert. Für die Berechnung von DQ wurde das integrale Verhältnis zwischen dem Peakintegral der Protonen von den quaternären Ammoniumgruppen bei 3,1 ppm und der Protonen des Chitosan-Rückgrades ermittelt (siehe **Formel 1** und **Abbildung 24**).

$$DQ = \frac{\left(\frac{I_{3.1}}{9}\right)}{I_{2.5-4.5} - \left(\frac{I_{3.1} * 5}{9}\right)} * 100 \quad (1)$$

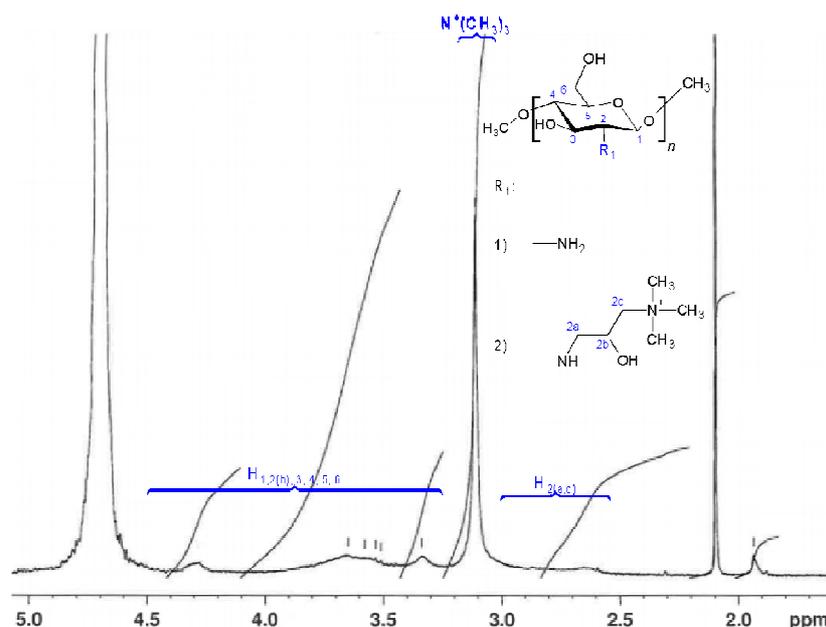


Abbildung 24: ¹H-NMR Spektrum von quaternärem Chitosan (HTCC) zur Bestimmung von DQ¹_{H-NMR}.

2) Der Stickstoffgehalt wurde mittels XPS-Methodik bestimmt (siehe **Abbildung 25**) und das C/N-Verhältnis anhand der Ergebnisse der Elementaranalyse berechnet.

3) Zusätzlich wurde der Chlorid-Gehalt mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Hierfür wurde die HTCC-Probe in 0,1 N HAc gelöst und mit wässriger AgNO₃-Lösung titriert. Der Gehalt der Chlorid-Ionen ist direkt proportional dem Quaternisierungsgrad (DQ_{Cl}) (siehe **Formel 2**).

$$DQ[\%] = \frac{CV/1000}{\left(\frac{CV}{1000}\right) + \left(\frac{W - \left(\frac{CVM2}{1000}\right)}{M1}\right)} \quad (2)$$

- DQ_{Cl} Quaternisierungsgrad
- C Konzentration der AgNO₃-Lösung
- V Volumen der AgNO₃-Lösung
- W Gewicht (Einwaage) von quaternärem Chitosan
- M₁ Molekulargewicht von Chitosan (161 g/mol)
- M₂ Molekulargewicht von quaternärem Chitosan (277 g/mol)

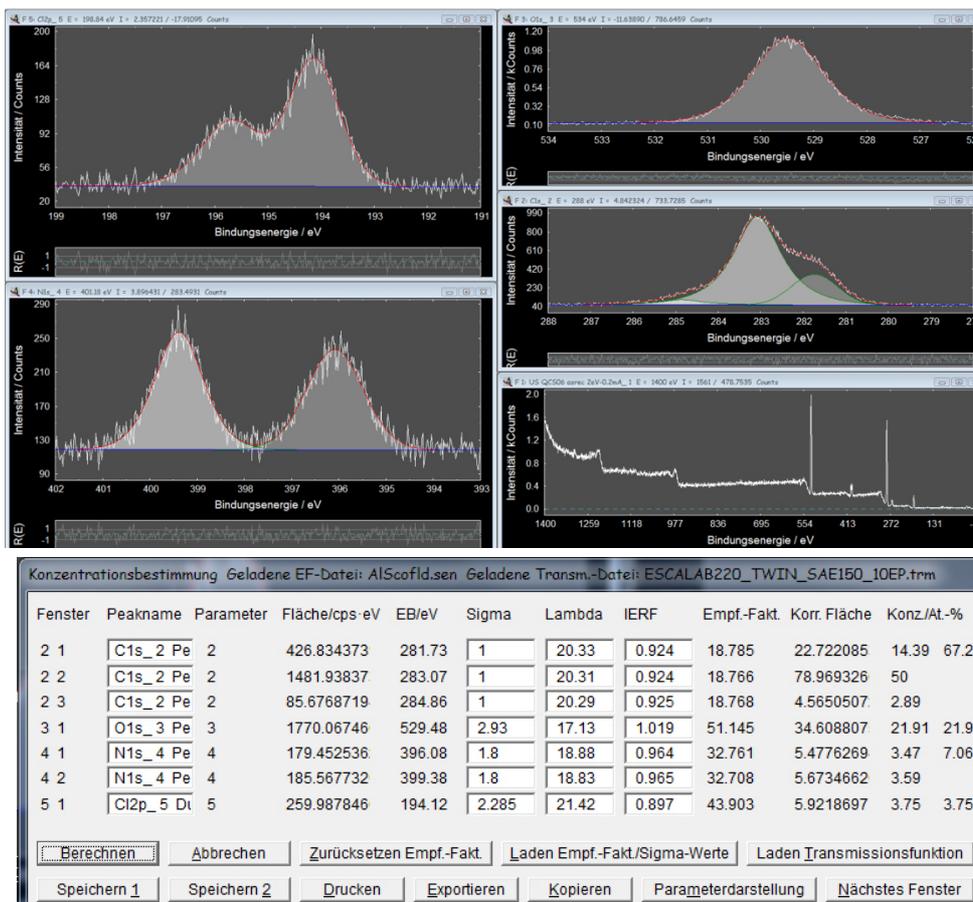


Abbildung 25: XPS-Spektren von C, O, N und Cl von HTCC zur Bestimmung von DQ_{XPS}.

Tabelle 1: Herstellung von HTCC-Pulver mit EPTMAC bei einem pH-Wert von 9 (4 h bei 80 °C); molares Verhältnis Chitosan (CS) und EPTMAC (mol), Quaternisierungsgrad der AgNO₃-Methodik (DQ_{Cl}), Quaternisierungsgrad der ¹H-NMR-Methodik (DQ¹_{H-NMR}), Elementaranalyse (XPS) und C/N-Verhältnis der XPS-Methodik.

Pr.-Nr.:	CS/EPTMAC mol/mol	DQ _{Cl}	DQ ¹ _{H-NMR}	C _{XPS} [%]	O _{XPS} [%]	N _{XPS} [%]	Cl _{XPS} [%]	C/N
Referenz				65,05	29,1	5,82	-	11,2
HTCC 1	1/3	0,62	0,76	67,28	21,9	7,06	3,75	9,5
HTCC 2	1/4	0,86	0,83	68,08	20,1	6,81	3,99	9,9
HTCC 3	1/5	1,22	0,98	65,81	20,1	4,78	4,32	13,8
HTCC 4	1/6	1,22	1,02	64,42	20,0	4,85	4,35	13,3

(Mr_{CS} = 161 g/mol; Mr_{HTCC} = 277 g/mol; Mr_{EPTMAC} = 151 g/mol)

Mit zunehmender EPTMAC-Konzentration wurden höhere Quaternisierungsgrade (DQ) erhalten. Gemäß der Theorie, erfolgte bei einem resultierenden DQ von >1 die Quaternisierung nicht nur an der primären Aminogruppe (-NH₂), sondern auch an der Hydroxylgruppe (-OH) der Glucaneinheit. Bei der potentiometrischen Chloridbestimmung und ¹H-NMR Analytik wurden Quaternisierungsgrade (DQ) zwischen 0,62 und 1,22 erhalten (siehe **Tabelle 1**). Bei der XPS-Methodik wurde auch eine Zunahme des Chloridgehaltes festgestellt.

In **Abbildung 26** sind die FTIR-Spektren der quaternisierten Chitosanproben in Abhängigkeit der molaren Chitosan/EPTMAC-Verhältnisse von 1:6, 1:4 und 1:3 dargestellt. Die FTIR-Spektren zeigten deutlich die Einführung der quaternären Ammoniumgruppe in das Chitosan-Rückgrad bei 1477 cm⁻¹. Mit zunehmender EPTMAC-Konzentration nahm auch die Intensität zu. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass nach der Quaternisierung ein neuer Peak bei 1647 cm⁻¹ auftrat, der auf die N-H-Schwingung vom sekundären Amin zurückzuführen war.

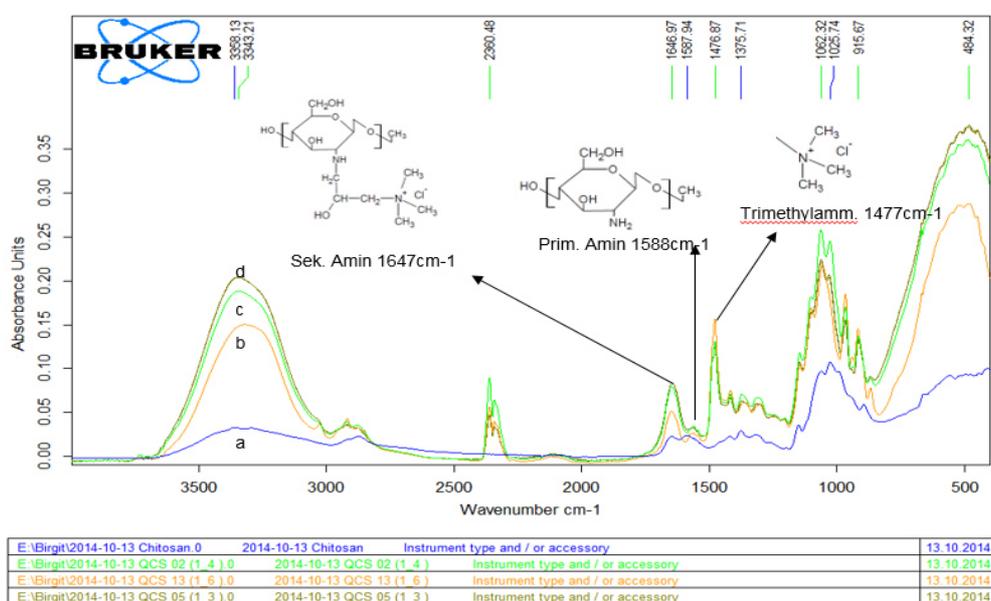


Abbildung 26: FTIR Spektrum von (a) Chitosan, (b) 1 mol HTCC / 6 mol EPTMAC, (c) 1 mol HTCC / 4 mol EPTMAC und (d) 1 mol HTCC / 3 mol EPTMAC.

Kationisierung von Polyvinylalkohol

Für die Quaternisierung von Polyvinylalkohol (PVA) wurde vergleichbar mit Chitosan das EPTMAC-Reagenz verwendet. Die Ermittlung des Quaternisierungsgrades (DQ) erfolgte mittels ¹H-NMR Spektroskopie (siehe **Abbildung 27**). Der Peak bei 3,1 ppm wurde den Protonen der quaternären Ammoniumgruppe zugewiesen. Für die Berechnung von DQ wurde das integrale Verhältnis zwischen dem Peakintegral der Protonen der quaternären Ammoniumgruppen bei 3,1 ppm und der Protonen der CH₂-Gruppe von PVA zwischen 1,4 und 1,5 ppm ermittelt (siehe **Formel 3**).

$$DQ = \frac{\left(\frac{I_{3,1}}{9}\right)}{\left(\frac{I_{1,4-1,6}}{4}\right)} * 100 \quad (3)$$

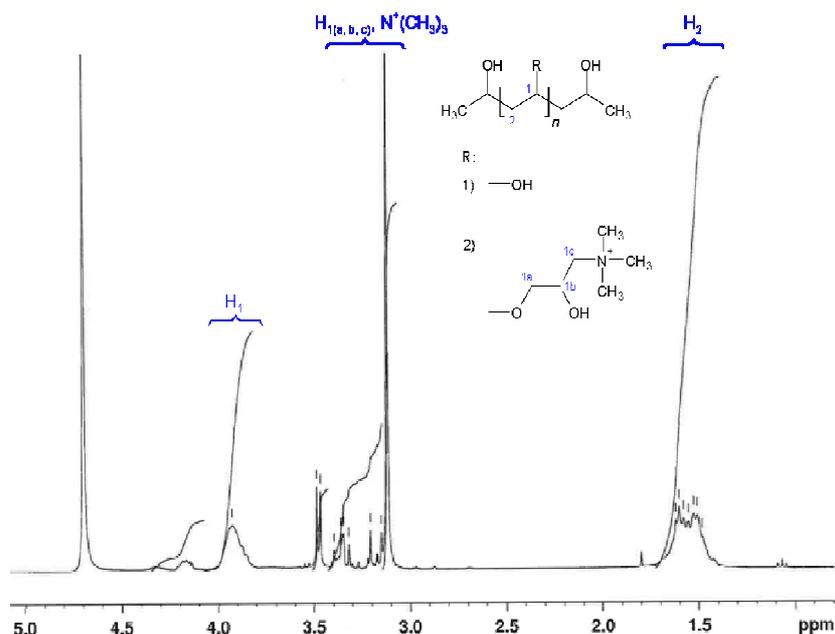


Abbildung 27: ¹H-NMR-Spektrum von quaternärem PVA (QPVA).

Die Quaternisierung von PVA wurde in Abhängigkeit des pH-Wertes durchgeführt. Aus den QPVA-Produkten mit den unterschiedlichen Quaternisierungsgraden wurden Blendmembranen mit quaternären Chitosan-Produkten hergestellt und von den HTCC/QPVA-Membranen die spezifische Ionenleitfähigkeit, Ionenaustauschkapazität (IEC) und alkalische Quellung bestimmt.

Tabelle 2: Quaternisierungsgrade (DQ_{1H-NMR}^1) in Abhängigkeit der KOH-Konzentration, Charakterisierung der HTCC/QPVA-Membraneigenschaften (OH^- -Quellung, IEC und spez. Anionenleitfähigkeit).

Blendmembranen	c (KOH) [mmol/l]	DQ_{1H-NMR}^1 [-]	Alk.Quellung [%]	IEC [meq/g]	Leitfähigkeit [mS/cm]
HTCC/QPVA 1	5,0	0,050	145	0,580	5,11
HTCC/QPVA 2	3,6	0,169	172	0,402	6,42
HTCC/QPVA 3	3,0	0,275	264	2,11	7,12

Die Quaternisierung von PVA mit einer KOH-Konzentration von 5 mmol/l ergab ein QPVA-Produkt mit einem geringen DQ von 0,050 [26]. Eine HTCC/QPVA-Membran mit einer niedrigen alkalischen Quellung von 145%, niedrigen IEC von 0,58 meq/g und geringen Anionenleitfähigkeit von 5,11 mS/cm wurde erhalten. Im Vergleich dazu wies eine Membran mit einem höher kationisierten QPVA-Produkt hervorragende Membraneigenschaften auf. Die Quaternisierung von PVA mit einer KOH-Konzentration von 3 mmol/l erzielte im QPVA-Produkt eine Zunahme des Ammoniumgehaltes (DQ von 0,275). Dadurch konnte die alkalische Quellung, die IEC und die spezifische Leitfähigkeit der HTCC/QPVA Membran deutlich erhöht werden.

Kationisierung von Polyethylenimin

Für die Quaternisierung von Polyethylenimin wurden PEI-Rohstoffe mit unterschiedlichen Molmassen (600 Da und 25 kDa) und verschiedene Rezepturen [27-29] herangezogen. Das beste Ergebnis für die Synthese wurde mit dem PEI mit einem Molekulargewicht von 25 kDa, C_2H_5J , Temperatur von $72\text{ }^\circ\text{C}$, Säurefänger K_2CO_3 und einer Reaktionszeit von 4 Tagen erzielt. Die Quaternisierungsgrade (DQ) für QPEI lagen im Bereich zwischen 80 und 90% [47].

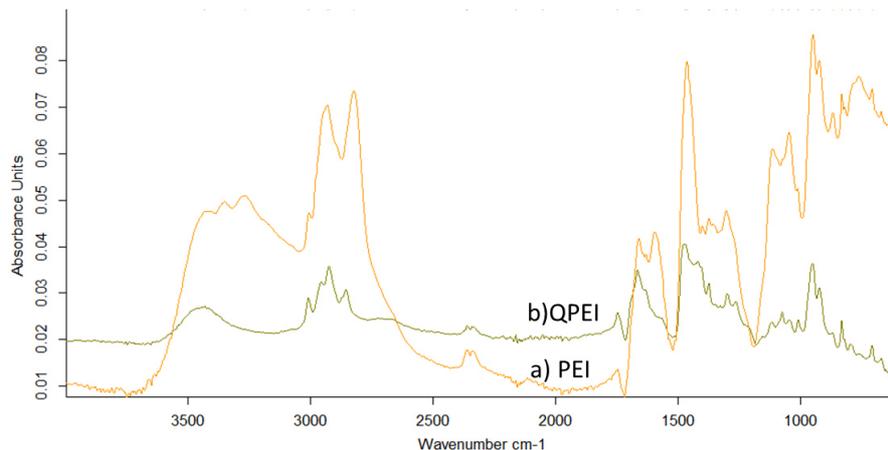


Abbildung 28: FTIR-Spektrum von a) PEI und b) QPEI [47].

Die primären und sekundären Amine von PEI und QPEI waren als N-H-Valenzschwingungen im Bereich von 3300 bis 3500 cm^{-1} in dem FTIR-Spektrum gut erkennbar. Die primären Amine (RNH_2) von dem unmodifizierten PEI zeigten zwei Banden bei 3267 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} (die asymmetrische und symmetrische N-H Valenzschwingung). Das QPEI wies sekundäre Amine (R_2NH) mit nur einer Bande bei 3430 cm^{-1} auf. Die tertiären Amine (R_2-N) zeigten in diesem Bereich von 3300 bis 3500 cm^{-1} sinngemäß keine N-H Valenzschwingung [47].

Für das unmodifizierte PEI waren die N-H Deformationsschwingung der primären Amine bei 1657 cm^{-1} erkennbar. Sekundäre und tertiäre Amine zeigten diese Deformationsschwingungen nicht. So konnte für QPEI auch keine Absorption in diesem Bereich festgestellt werden.

Die IR-Spektren von PEI und QPEI wiesen für die C-N-Valenzschwingung Absorptionsbanden in dem Bereich zwischen 1020 bis 1250 cm^{-1} auf. Das PEI-Produkt besaß zwei scharfe Peaks bei 1045 und 1112 cm^{-1} . Das quaternäre QPEI-Produkt wies mehrere Banden in diesem Bereich auf, das auf die unterschiedlich modifizierten C-N Bindungen zurückgeführt werden konnte (siehe **Abbildung 28**) [47].

4.2.2 Reinigung der quaternären Produkte

Die überschüssigen Reagenzien der Synthesen sowie die hohen Salzgehalte der Endprodukte erforderten den Einsatz von effizienten Reinigungsverfahren. Für die Reinigung von HTCC und QPEI wurden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt: 1) das Dialyseverfahren, bei dem mit Hilfe einer Cellulosemembran (Dialysemembran MWCO $3,5\text{ kDa}$) das überschüssige Reagenz und die niedermolekularen Inhaltsstoffe abgetrennt wurden und 2) das Diafiltrationsverfahren, bei dem die Reinigung durch eine mehrmalige, druckbetriebene Membranfiltration (PES-Membran, MWCO 5 kDa und 10 kDa) erfolgte.

Die Reinigungsleistung der Verfahren wurde mittels Bestimmung des Zetapotentials, der Ladungsmenge, ¹H-NMR-Spektren und der chemischen Zusammensetzung (XPS-Methodik) von den Produkten ermittelt.

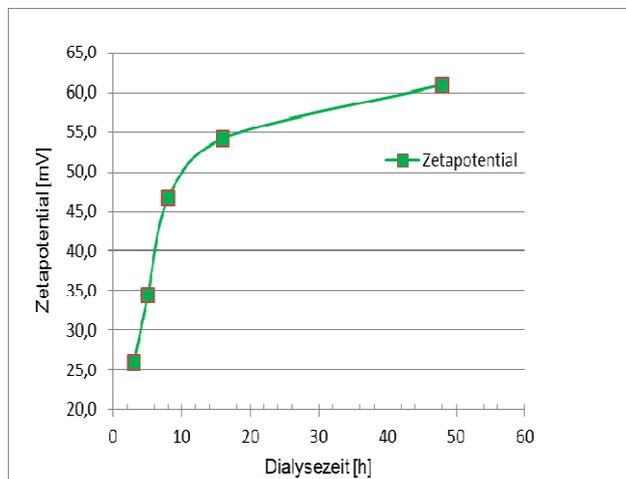


Abbildung 29: Zetapotential von QPEI in Abhängigkeit der Dialysezeit.

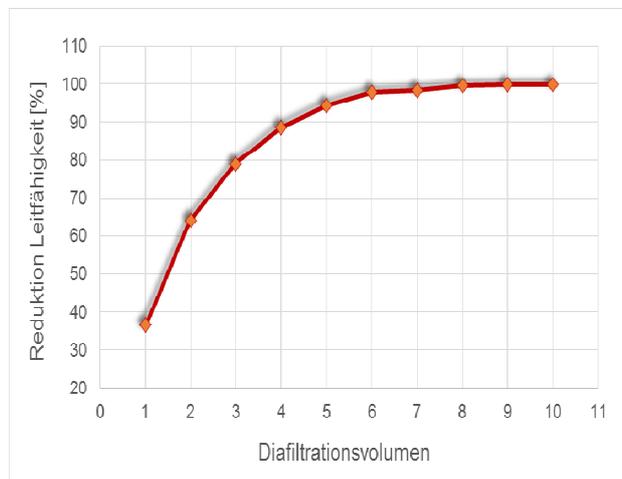


Abbildung 30: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Diafiltrationszyklen des QPEI-Produktes.

Mit zunehmender Dialysezeit der stark salzhaltigen QPEI-Produkte konnte die Leitfähigkeit reduziert und dadurch das Zetapotential erhöht werden (siehe **Abbildung 29**). Auch mit Hilfe von XPS-Spektren konnte der Reinigungsgrad in Abhängigkeit der Dialysezeit nachgewiesen werden (Abnahme des CO₃-Peaks bei einer Bindungsenergie von 530,7 eV).

Die Diafiltrationsversuche mit dem QPEI-Produkt 25 kDa wurden in der Amicon-Rührzelle bei einem Druck von 3,5 bar durchgeführt. Die PES-Membran mit einem MWCO von 10 kDa erzielte eine Reduktion der Leitfähigkeit von 98,6% (siehe **Abbildung 30**). Dadurch konnte auch eine hohe kationische Ladungsmenge von 575 C/g erhalten werden. In der **Abbildung 31** sind die QPEI-Produkte, die vor und nach einer Dialyse erhalten wurden, dargestellt. Ein weißes, kristallines Produkt konnte nach einer Dialysezeit von 72 h gewonnen werden. Von den Produkten wurden HTCC/QPEI Membranen hergestellt (siehe **Abbildung 32**).



Abbildung 31: QPEI-Produkt 25 kDa, links: vor Dialyse und rechts nach Dialyse.



Abbildung 32: HTCC/QPEI-Membranen, links: vor Dialyse und rechts nach Dialyse.

4.2.3 Vernetzungsverfahren

Die Ziele waren 1.) durch geeignete Verfahren den Vernetzungsgrad von Chitosan, Hydroxyethylcellulose-Ethoxylat, Polyvinylalkohol und Polyethylenimin kontrolliert einzustellen und 2.) dadurch die mechanische und chemische Stabilität der Polymermembranen zu verbessern. Abhängig von dem

nativen Polymer und den verfügbaren freien funktionellen Gruppen (-NH₂ und -OH) wurden für die Polymere unterschiedliche Vernetzungsmethoden ausgewählt. Für die chemische Quervernetzung von HTCC, QHECE, QPVA und QPEI wurden als Vernetzungsmittel Glutaraldehyd (GA) und Ethylenglykoldiglycidylether (EGDGE) verwendet und im Anschluss die Membranen thermisch behandelt. Dadurch konnten Netzwerke mit starken kovalenten Bindungen und Wasserstoffbindungen gebildet werden (siehe **Abbildung 33**).

Eine Erhöhung der Vernetzungsdichte bedeutete gleichzeitig eine Erniedrigung der Quellfähigkeit und der IEC der Polymermembranen. Die Vernetzungsdichte beeinflusste aber auch den OH⁻-Transfer der Membranen. Stark vernetzte Membranen hatten zur Folge, dass geringere spezifische Leitfähigkeiten erhalten wurden.

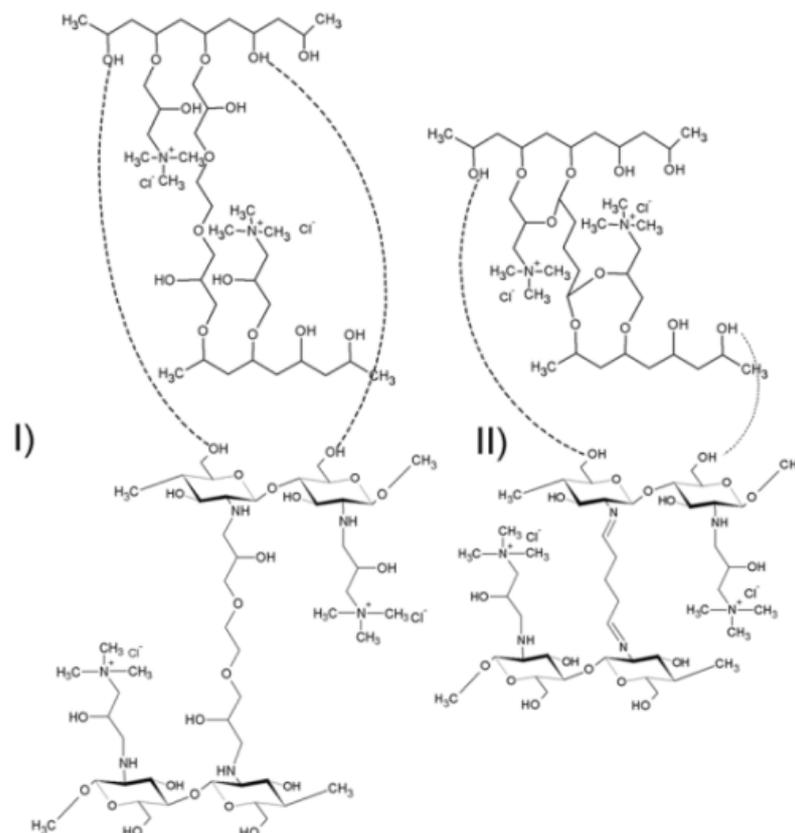


Abbildung 33: Schematische Darstellungen der Vernetzungsreaktionen: Vernetzung von HTCC und QPVA durch I) Ethylenglykoldiglycidylether (EGDGE) und II) Glutaraldehyd (GA) [30].

4.2.3.1 Physikalisch-chemische Vernetzung der HTCC/QPVA-Membranen

Die FTIR Spektren der HTCC/QPVA Blendmembranen und der mit GA, EGDGE und einer Mischung aus GA/EGDGE vernetzten Polymermembranen sind in **Abbildung 34** dargestellt. Die Peaks bei 840 cm⁻¹ und 1250 cm⁻¹ waren für die C-N Schwingungen charakteristisch. Die zwei Signale bei 1560 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ für das quaternäre Chitosan konnten den N-H Valenzschwingungen der primären und sekundären Amine [31] und die Absorptionsbanden bei 1440 cm⁻¹ den C-H Schwingungen der Trimethylammoniumgruppen zugeordnet werden [32]. Ein neuer Peak bei 2870 cm⁻¹ wurde festgestellt, der mit den -CH₂ Schwingungen von QPVA und HTCC, vernetzt mit GA und EGDGE, übereinstimmte (siehe **Abbildung 34**) [30].

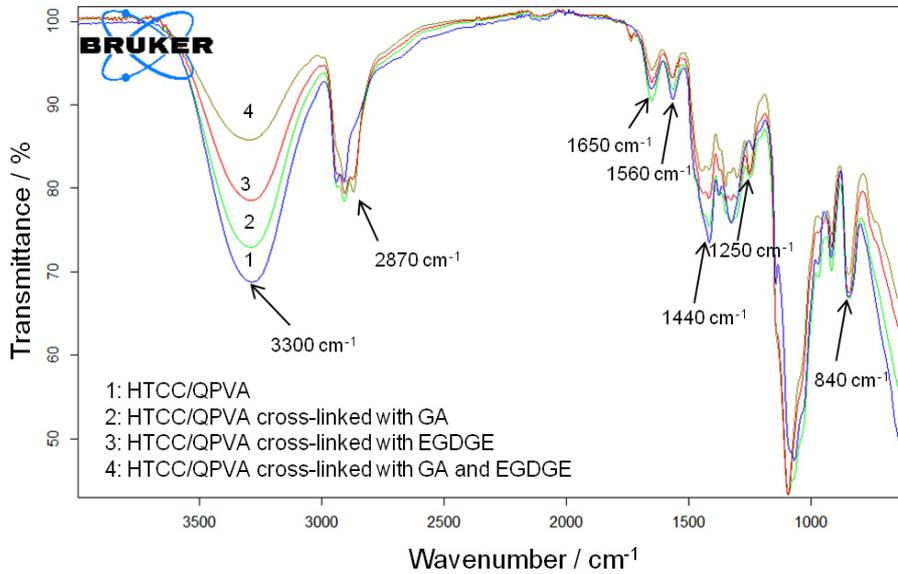


Abbildung 34: FTIR Spektrum von HTCC/QPVA und vernetzt mit Glutaraldehyd (GA), Ethylenglykoldiglycidylether (EGDGE) und einer Mischung aus GA/EGDGE [30].

Für die Ermittlung der Membraneigenschaften wurden die HTCC/QPVA Blendmembranen in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades (DC) hergestellt. Bei einem geringen DC wurde eine hohe Quellung der HTCC/QPVA-Membranen erhalten. Mit zunehmender Vernetzung konnte die Wasseraufnahme von 198% auf 98% erniedrigt werden. Dies war auf die Bildung von stark vernetzten Strukturen in der Polymermatrix mit GA und EGDGE als Vernetzungsmittel zurückzuführen. Die physikalisch-chemische Vernetzung der Polymermembranen konnte somit in dem DC-Bereich zwischen 10% und 50% gut kontrolliert werden (siehe **Abbildung 35**) [30].

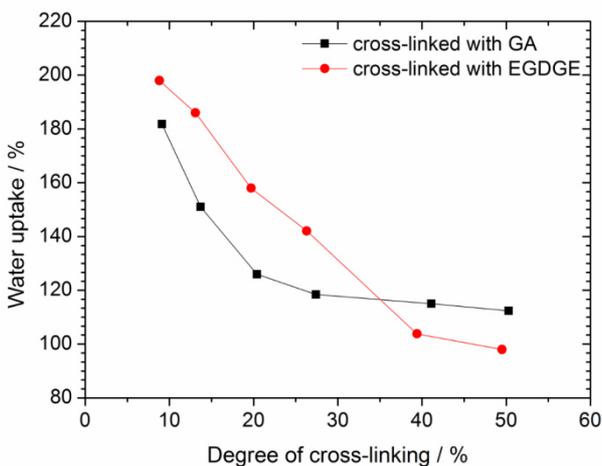


Abbildung 35: Wasseraufnahme der vernetzten HTCC/QPVA Blendmembranen in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades [30].

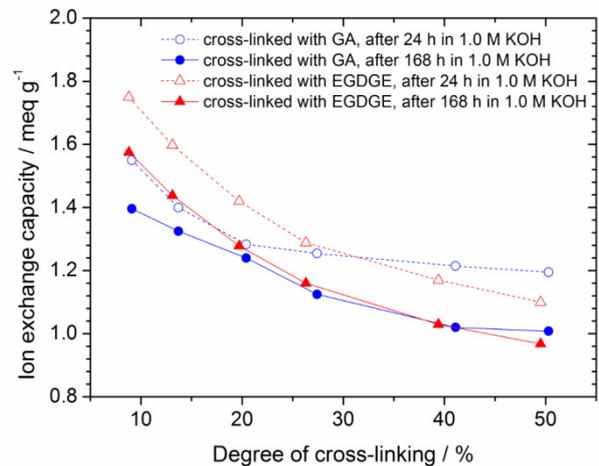


Abbildung 36: Ionenaustauschkapazität (IEC) der vernetzten HTCC/QPVA Membranen vs. DC; Alkalische Behandlung für 24 und 168 Stunden in 1 M KOH-Lösung bei 25 °C [30].

Die Ionenaustauschkapazität (IEC) beschreibt den Gehalt der austauschbaren Ammoniumgruppen in der Membran. Ein hoher IEC korrelierte mit einer hohen Ionenleitfähigkeit. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad nahm die IEC der HTCC/QPVA Membranen ab. Der höchste IEC-Wert wurde bei einem Vernetzungsgrad von < 10% erhalten. Während der Gehalt der quaternären Ammoniumgruppen ($R-N^+(CH_3)_3$) konstant blieb, konnten die unterschiedlichen IECs nur auf die Bildung von Mikrostrukturen in der Polymermatrix zurückgeführt werden. Die bei einer hohen Quellung und niedrigem DC gebildeten Transferkanäle wiesen mehr Platz für die Ammonium-Ionen auf. Bei einem hohen DC und niedriger Quellung wurde die Polymerdichte erhöht und die Mobilität der funktionellen Gruppen und der Ionen transport stark eingeschränkt [30].

Die alkalische Stabilität der Membranen wurde mittels IEC-Methodik ermittelt. Für diesen Zweck wurden die Membranen in 1 M KOH-Lösung für 168 h bei 25 °C gelagert und die IEC bestimmt. Im Vergleich zu den unbehandelten Membranen nahm die IEC der behandelten Membran durch die Degradation der Ammoniumgruppen (Hofmann Eliminierung und nukleophile Substitution) [33] um 10% bis 20% ab (siehe **Abbildung 36**) [30].

Der Einfluss des HTCC-Gehaltes auf die Membraneigenschaften wurde untersucht. Die Erhöhung des HTCC-Gehaltes in der Polymermatrix erzielte in den Blendmembranen eine höhere alkalische Quellung und eine höhere IEC (siehe **Abbildung 37**). Das HTCC-Produkt wies durch die erzielten hohen Quaternisierungsgrade ($DQ_{HTCC} = 80\% - 90\%$) eine hohe Ladungsmenge von 2200 C/g auf. Im Vergleich dazu konnte der Rohstoff PVA nur in einem Ausmaß von 10% bis 20% quaternisiert werden und eine geringe Ladungsmenge des QPVA-Produktes von 150 C/g wurde erhalten. Ein zu hoher HTCC-Anteil in den Blendmembranen bewirkte jedoch auf Grund der schlechten filmbildenden Eigenschaften von Chitosan spröde Membranen mit geringer mechanischer Stabilität [30].

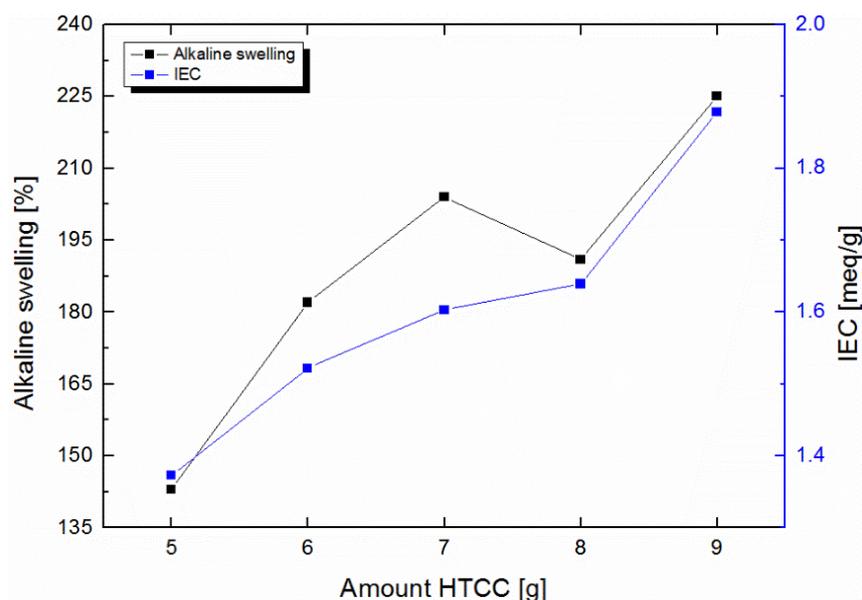


Abbildung 37: Alkalische Quellung und IEC der vernetzten HTCC/QPVA Membranen in Abhängigkeit des HTCC-Gehaltes [30].

Die Anionenleitfähigkeit der vernetzten Membranen, die mit der Methodik der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ermittelt wurde, betrug zwischen $7,7 \cdot 10^{-3}$ bis $1,61 \cdot 10^{-2}$ S cm⁻¹. Mit zunehmender Vernetzungsdichte von EGDGE und GA nahm die Leitfähigkeit ab (siehe **Abbildung 38**). Den Ergebnissen zufolge wurden die IEC und die spezifische Anionenleitfähigkeit von der Quellung der Membranen bestimmt. Eine hohe Wasseraufnahme resultierte durch eine höhere Migration der Anionen in eine hohe IEC und eine hohe Anionenleitfähigkeit [30].

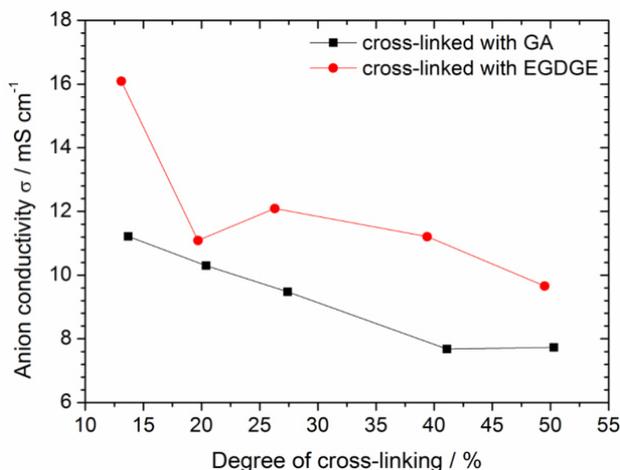


Abbildung 38: Spezifische Anionenleitfähigkeit der HTCC/QPVA Membranen vs. Vernetzungsgrad [30].

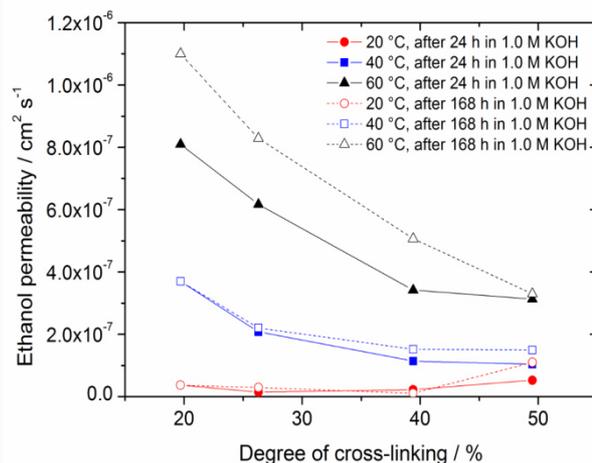


Abbildung 39: Ethanol-Permeabilität der HTCC/QPVA Membranen vs. Vernetzungsgrad [30].

Die Ethanol-Permeabilität der vernetzten Membranen als Funktion des Vernetzungsgrades (DC) wurde nach Lagerung der Membranen in 1 M KOH-Lösung für 24 h und 168 h bei 20 °C, 40 °C und 60 °C bestimmt. Mit zunehmendem DC nahm die Ethanol-Permeabilität ab. Durch die kovalente Vernetzung mit EGDGE und GA wurden kompakte Strukturen mit einem hohen Widerstand für die EtOH-Diffusion gebildet. Daraus resultierte ein kontinuierlich geringerer EtOH-Crossover für die Membran. Die EtOH-Permeabilität nahm mit zunehmender Temperatur zu. Die mittlere EtOH-Permeabilität der vernetzten Blendmembranen betrug $3,17 \cdot 10^{-8}$ cm² s⁻¹ bei 20 °C, $1,99 \cdot 10^{-7}$ cm² s⁻¹ bei 40 °C und $5,21 \cdot 10^{-7}$ cm² s⁻¹ bei 60 °C. Nach einer alkalischen Behandlung der Membran bei 20 °C für 168 h wurde die Ethanol-Permeabilität nicht beeinflusst. Eine Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 40 °C erzielte einen geringfügig höheren EtOH-Crossover. Die Polymermembranen auf Basis von Chitosan zeigten damit eine höhere Toleranz gegenüber Ethanol als in anderen Studien berichtet wird [34]. Eine Temperatur von 60 °C reduzierte die Beständigkeit der Membran und erhöhte die EtOH-Diffusion um annähernd 20% [35]. Bei Vernetzungsgraden zwischen 20% und 50% wurde für die Ethanol-Permeabilität eine annähernd lineare Korrelation erhalten (siehe **Abbildung 39** [30]).

Von den unterschiedlich vernetzten und thermobehandelten Membranen wurden REM-Aufnahmen durchgeführt. **Abbildung 40:** a) ohne Vernetzung wurden Membranen mit weniger kompakten Strukturen und eine mögliche Phasentrennung erhalten, b) die Membran, die mit GA vernetzt wurde, wies eine homogenere Struktur auf, c) die Membran, die mit EGDGE vernetzt wurde, zeigte eine homogene und glatte Oberfläche und d) eine Mischung aus GA und EGDGE ergab wiederum eine weniger homogene Oberfläche und eine weniger kompakte Struktur der Membran. Dies könnte auf eine

Überdosierung der Vernetzungsmittel zurückgeführt werden und in einen weniger stabilen Zustand der Membran resultieren [30].

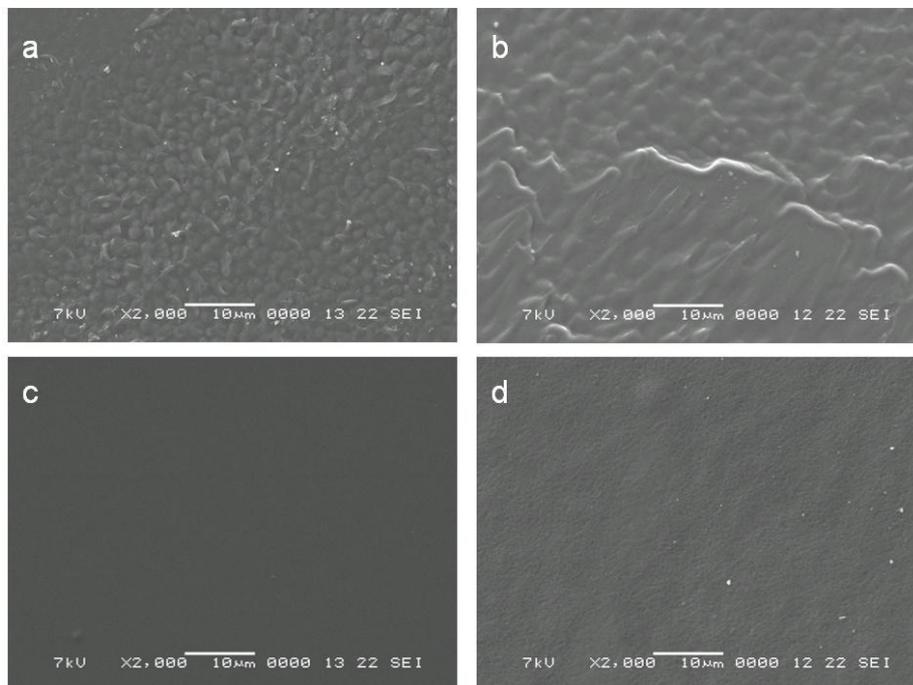


Abbildung 40: REM Aufnahmen von HTCC/QPVA Membranen (a) ohne Vernetzung (b) vernetzt mit GA (c) vernetzt mit EGDGE und (d) vernetzt mit einer Mischung aus GA/EGDGE [30].

Das thermische Degradationsverhalten von den HTCC- und QPVA-Produkten sowie von der HTCC/QPVA Membran ist in **Abbildung 41** dargestellt. Die Masseabnahme bei 100 °C um 7,5% der

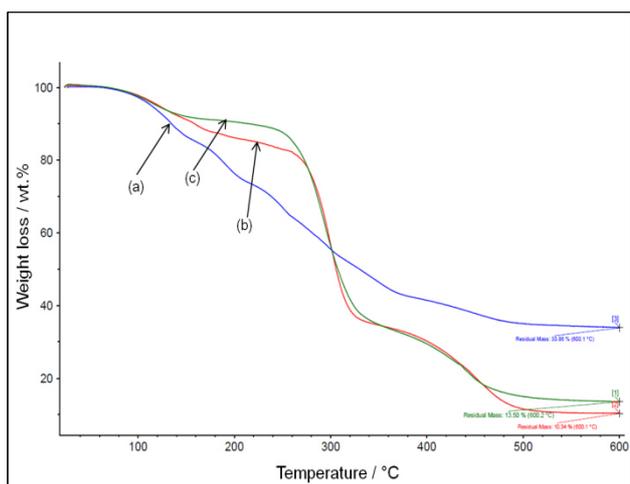


Abbildung 41: TG-Kurven von (a) Chitosan, (b) QPVA und (c) HTCC/QPVA Blendmembran. [30]

untersuchten Materialien war auf die Verdunstung von dem gebundenen Wasser zurückzuführen. Reines Chitosan ist thermisch nicht stabil und die kontinuierliche Degradation des Moleküls begann bei einer Temperatur von 120 °C. Die Zugabe von QPVA zu der Chitosanmatrix erhöhte die thermische Beständigkeit der Blendmembran. Die HTCC/QPVA Membran war bis zu einer Temperatur von 280 °C stabil. Das quaternäre PVA zeigte dieselben thermischen Eigenschaften wie die vernetzten Polymermembranen. Die thermische Degradation erfolgte in drei Stufen. Die Onset Temperatur der Degradation von der ersten

Stufe betrug annähernd 90 °C, der zweiten Stufe 260 °C und der dritten Stufe 380 °C [30].

4.2.3.2 Physikalisch-chemische Vernetzung von HTCC/QPEI-Membranen

Die physikalische Vernetzung von quaternärem Chitosan und dem neuen quaternären Rohstoff Polyethylenimin (QPEI) wurde mit dem Vernetzungsmittel EGDGE durchgeführt [47].

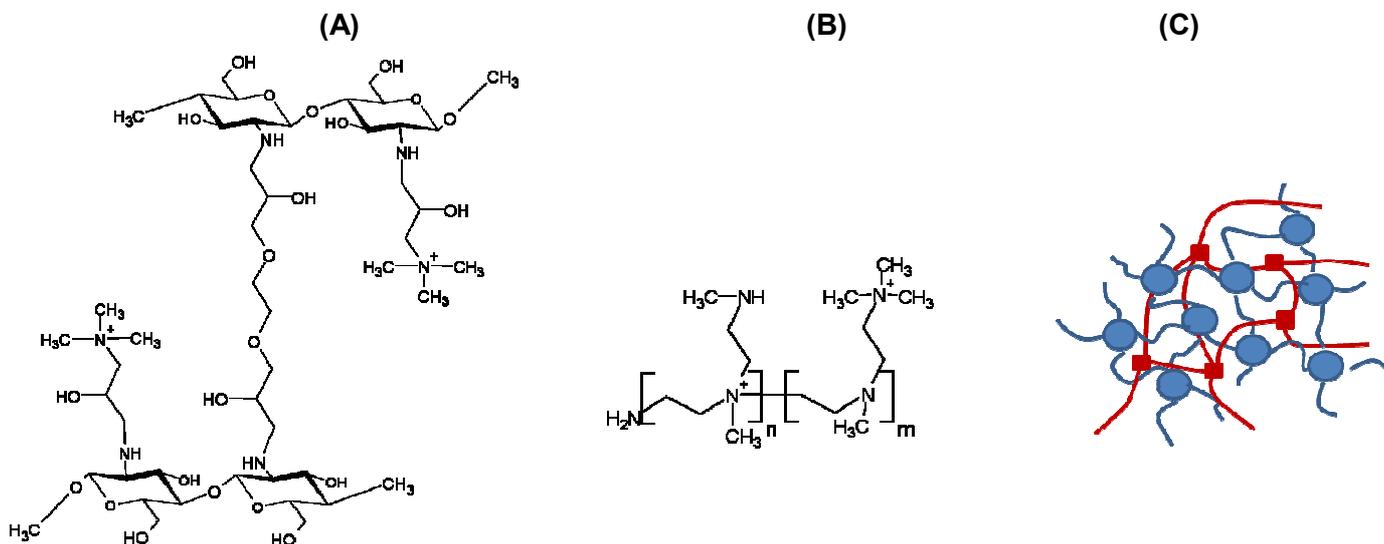


Abbildung 42: Ausgangsmaterialien für das interpenetrierende Netzwerk (IPN): **(A)** vernetzte HTCC und **(B)** quaternäres Polyethylenimin (QPEI) und **(C)** schematische Darstellung eines Interpenetrating Networks (IPN) aus beispielsweise HTCC und QPEI.

Bei der Membranherstellung auf Basis von HTCC und QPEI entstanden zwei voneinander unabhängige Netzwerke, die sich gegenseitig durchdringen, aber nicht miteinander verbunden sind. Diese Mischung von Netzwerken wird "Interpenetrierendes Netzwerk" (IPN) genannt. Die Blendmembranen bestehen grundlegend aus zwei Membranen innerhalb eines Systems (siehe **Abbildung 42**) [47].

Das QPEI-Produkt mit einem Molekulargewicht von 25 kDa wurde mittels Dialyse (mit einem Diafiltrationsvolumen von 8) gereinigt. Ein Produkt mit einer geringen Leitfähigkeit von 740 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und einer relativ hohen Ladungsmenge von 575 C/g konnte dadurch erhalten werden. Für die Bestimmung der mechanischen, chemischen und thermischen Stabilität wurden die HTCC/QPEI Membranen (0,35 g HTCC und 0,15 g QPEI pro Membran) mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden (EGDGE von 1,0 mmol/l bis 1,7 mmol/l) hergestellt und die resultierenden Membraneigenschaften untersucht. Bei einem Vernetzungsgrad von 70% wurden eine hohe alkalische Quellung von 165% und eine hohe Ionenaustauschkapazität von 1,5 meq/g ermittelt. Mit zunehmendem DC nahmen die alkalische Quellung und die IEC ab (siehe **Abbildung 43**) [47]. Bei einem Vernetzungsgrad von 90% konnte eine HTCC/QPEI-Membran mit der höchsten chemischen Beständigkeit von 15 Tagen in einer 1 M KOH-Lösung bei 60 °C hergestellt werden. Die Untersuchung der thermischen Beständigkeit ergab für die vernetzte HTCC/QPEI-Membran eine beginnende Degradation bei einer Temperatur von 190 °C. Im Vergleich dazu wurde die thermische Zersetzung einer HTCC/QPVA-Membran erst ab einer Temperatur von 260 °C festgestellt (siehe **Abbildung 44**) [47].

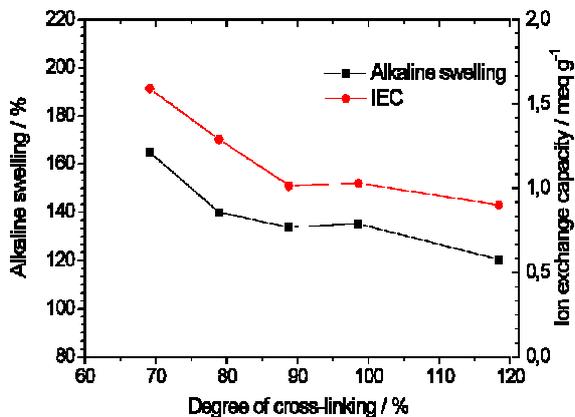


Abbildung 43: Alkalische Quellung und IEC der HTCC/QPEI Membranen vs. DC [47].

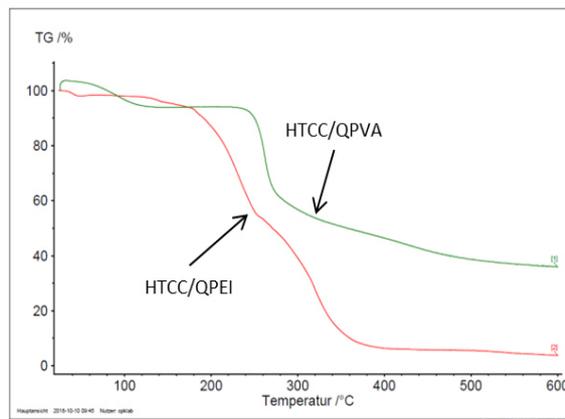


Abbildung 44: TG-Kurven der HTCC/QPVA Membran und der HTCC/QPEI Membran [47].

4.2.3.3 UV-Vernetzung von funktionalisierten HTCC/QPVA-Membranen

Durch eine zusätzliche Funktionalisierung der polymeren Rohstoffe mit einer Acrylatgruppe konnte auch ein Vernetzungsverfahren mittels UV-Bestrahlung angewandt werden (siehe **Abbildung 45**).

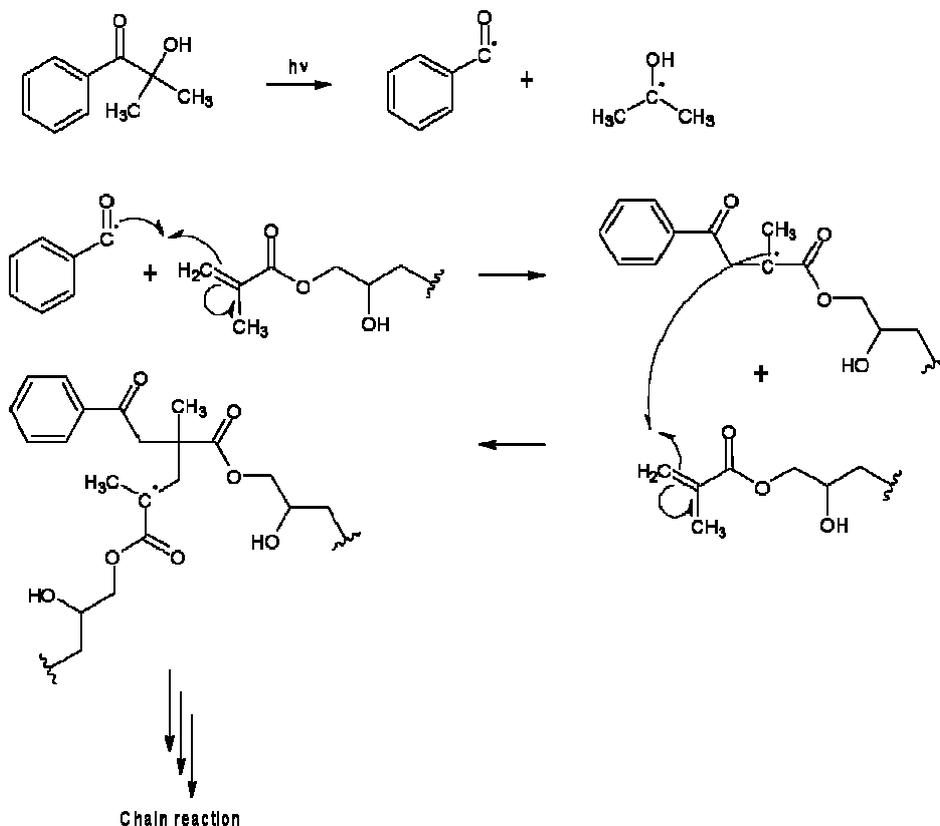


Abbildung 45: Schematische Darstellungen der radikalischen Polymerisation von zwei funktionalisierten Polymeren initiiert durch einen Photoinitiator.

Das quaternäre Chitosan sowie das quaternäre QPVA wurden für eine radikalische Polymerisation mit Methacrylat-Gruppen funktionalisiert. Für die Optimierung der UV-Vernetzung wurde der Einfluss der Konzentration des Photoinitiators und der Bestrahlungszeit auf die Membraneigenschaften untersucht.

Die FTIR Spektren zeigten nach der UV-Vernetzung einen neuen Peak bei 1000 cm^{-1} , der auf die C-C Valenzschwingung der vernetzten Komponenten zurückzuführen war. Mit zunehmender Bestrahlungszeit nahm die Intensität des Peaks zu (siehe **Abbildung 46**).

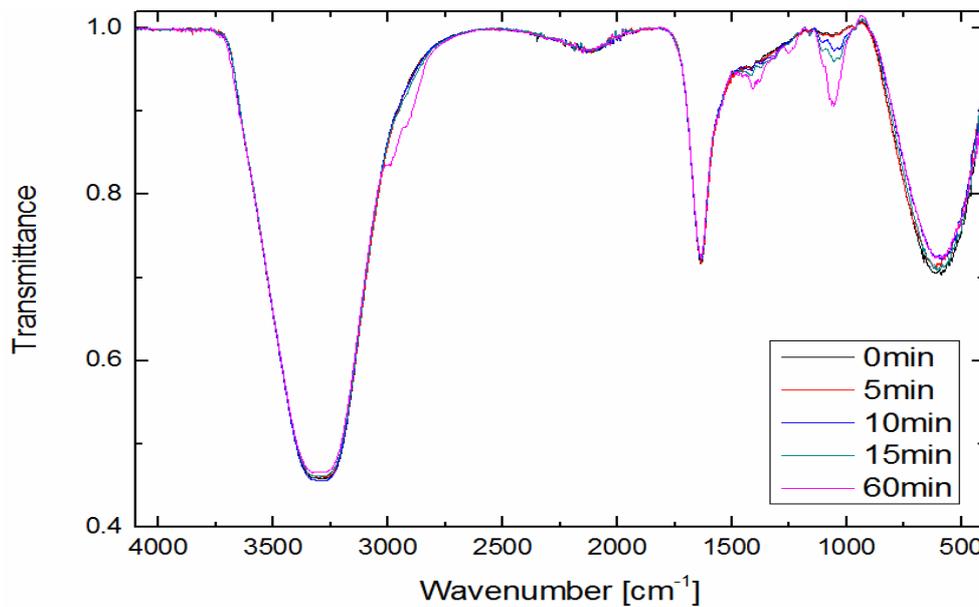


Abbildung 46: FTIR Spektren der UV-vernetzten Membranen in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit 0 min, 5 min, 10 min, 15 min und 60 min.

Bei einer zu geringen Konzentration des Photoinitiators und der Bestrahlungszeit konnte keine ausreichende Polymerisation der Membranmatrix erreicht werden. Die REM Aufnahmen (siehe **Abbildung 47**) zeigten inhomogene Membranoberflächen mit einer Vielzahl an Fehlstellen. Das beste Ergebnis wurde mit einer Photoinitiator-Konzentration von 25 mg und einer Bestrahlungszeit von 60 Minuten erzielt.

Nach der Trocknung der UV-vernetzten Membran konnte eine für 5 Tage stabile Membran erhalten werden (1 M KOH-Lösung bei 60 °C). Die geringe Stabilität war auch auf die hohe alkalische Quellung der Membranen (300% bis 800%) zurückzuführen. Die IEC der Membranen betrug zwischen 1,0 meq/g und 1,3 meq/g. Die thermische Beständigkeit der UV-vernetzten HTCC/QPEI Membranen war geringer als die der physikalisch-chemisch vernetzten Vergleichsmembran. Die TG-Kurven zeigten bereits bei einer Temperatur von 150 °C eine beginnende Zersetzung der vernetzten Polymermatrix (siehe **Abbildung 48**).

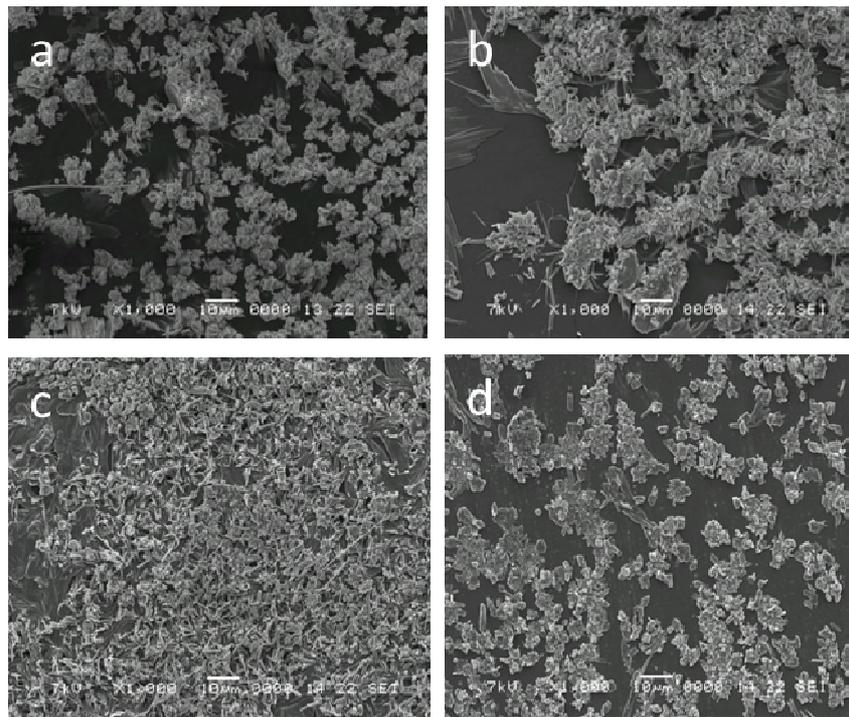


Abbildung 47: REM-Aufnahmen von UV-vernetzten Membranen mit Photoinitiator **a)** 7,5 mg 60 min, **b)** 12,5 mg 60 min, **c)** 25 mg 60 min und **d)** 25 mg 10 min.

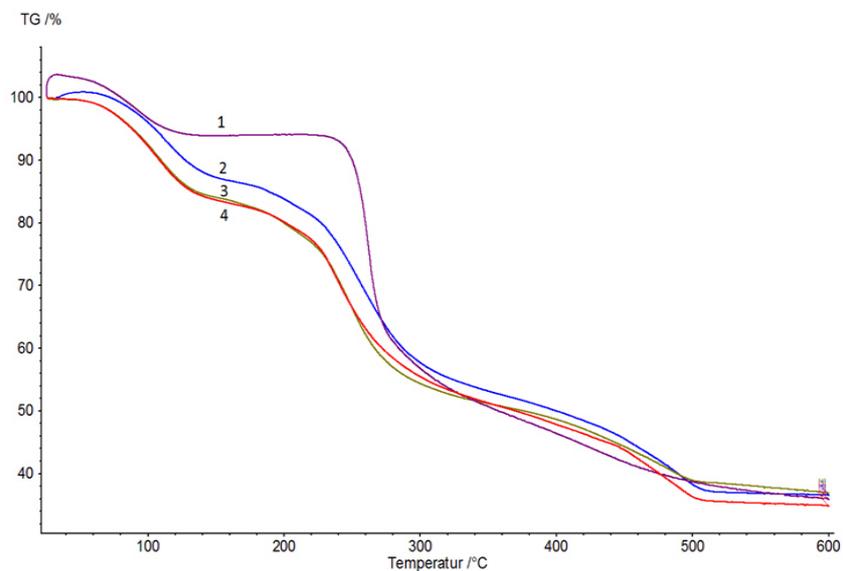


Abbildung 48: TG-Kurven der Membranen **1)** HTCC/QPVA mit GA/EGDGE, **2)** UV-vernetzte Membran mit 25 mg Photoinitiator, **3)** UV-vernetzte Membran mit 12,5 mg Photoinitiator und **4)** UV-vernetzte Membran mit 7,5 mg Photoinitiator.

4.3 Hybridmembranen auf Basis von Polysacchariden

Im vorliegenden Projekt wurde Chitosan (CS), Hydroxyethylcellulose-Ethoxylat (HECE) und Polyvinylalkohol (PVA) silanisiert. Diese Materialien sind wasserlöslich und konnten durch einfache wässrige/ethanolische Sol-Gel Prozesse funktionalisiert werden. Aufwendige Verfahren wie beispielsweise das Aufdampfen der Silanphase unter Vakuum wurden nicht angewandt.

Vor dem Sol-Gel Prozess wurden die Rohmaterialien CS, HECE und PVA mit 2,3 Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTMAC) quaternisiert und die Membranen mit Ethylenglycoldiglycidylether (EGDGE) und Glutaraldehyd (GA) quervernetzt.

Für den Sol-Gel Prozess wurden als Prekursoren das reaktive Methyltriethoxysilan (MTES), das weniger reaktive Tetraethylorthosilikat (TEOS) und das 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTES) herangezogen. Eine Reihe von unterschiedlichen Sol-Gel Prozessstrategien wurde ausgewählt, um die Hydrolyse, Kondensation und die kovalente Anbindung der Silica-Nanopartikel an die Membranmatrix zu untersuchen.

4.3.1 Herstellung von HTCC/ QPVA/ SiO₂-Hybridmembranen mit TEOS/MTES

Die Silane (TEOS und MTES) wurden einer Hydrolyse unterzogen und die reaktiven Zwischenprodukte mit den Membranmaterialien (HTCC und QPVA) und den chemischen Vernetzungsmitteln (GA und EGDGE) vernetzt. Durch Kondensation der Silanole wurde eine Polymermatrix aus Si-O-Si Bindungen erhalten. Das SiO₂-Netzwerk reagierte über Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-Gruppen der Membranmaterialien (siehe **Abbildung 49**). Weitere Kondensationsreaktionen in der Hitze (Thermobehandlungen) führten durch das Abtrennen von Wasser zu kovalenten Bindungen.

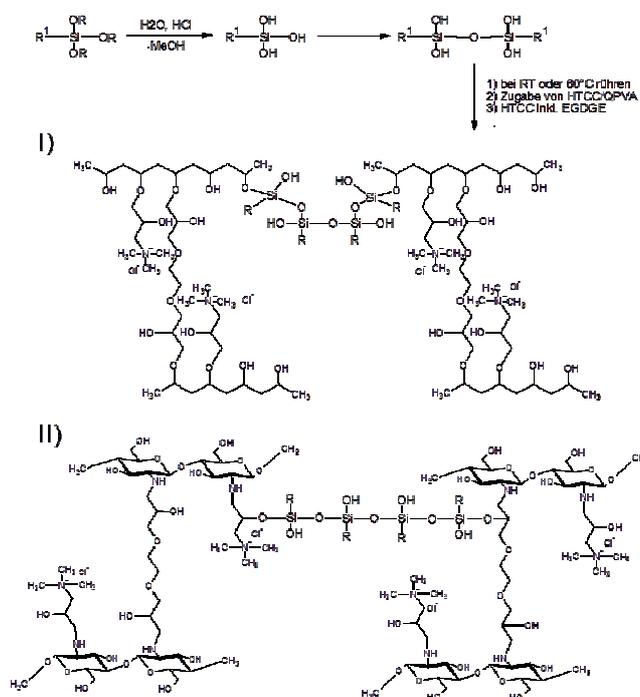


Abbildung 49: Darstellung des Sol-Gel Prozesses (Hydrolyse und Kondensation) und Vernetzung von HTCC/QPVA-Blendmembranen; I) QPVA vernetzt mit EGDGE und TEOS und II) quaternäres Chitosan vernetzt mit EGDGE und TEOS.

In **Abbildung 50** sind die FTIR-Spektren der Blendmembran (HTCC/QPVA) und der SiO₂-Hybridmembranen mit 5%, 10%, 15%, 20% und 25% SiO₂-Anteilen dargestellt. Die Banden bei 1039 cm⁻¹ und die neu aufgetretenen Banden bei 775 cm⁻¹ konnten den Si-O-Si Bindungen zugeordnet werden. Zugleich wurden die Banden bei 1039 cm⁻¹ auch den Si-O-C-, C-O-C und Si-C Bindungen zugeschrieben. Die FTIR-Spektren von den Proben, die mit TEOS und MTES vernetzt wurden, ergaben auch eine neue Absorptionsbande bei 1273 cm⁻¹, die auf die Anwesenheit von Si-O-R (-CH₃ und -C₂H₅) und Si-C Bindungen zurückgeführt werden konnte. Durch die neuen Absorptionsbanden konnten die neuen Si-O-R und Si-C Bindungen nachgewiesen werden. Die Wechselwirkungen zwischen den organischen und anorganischen Komponenten der Nanomembranen stellten starke kovalente Bindungen dar. Fehlen diese Banden liegen vorwiegend Van der Waals-, Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatische Wechselwirkungen vor [36,37].

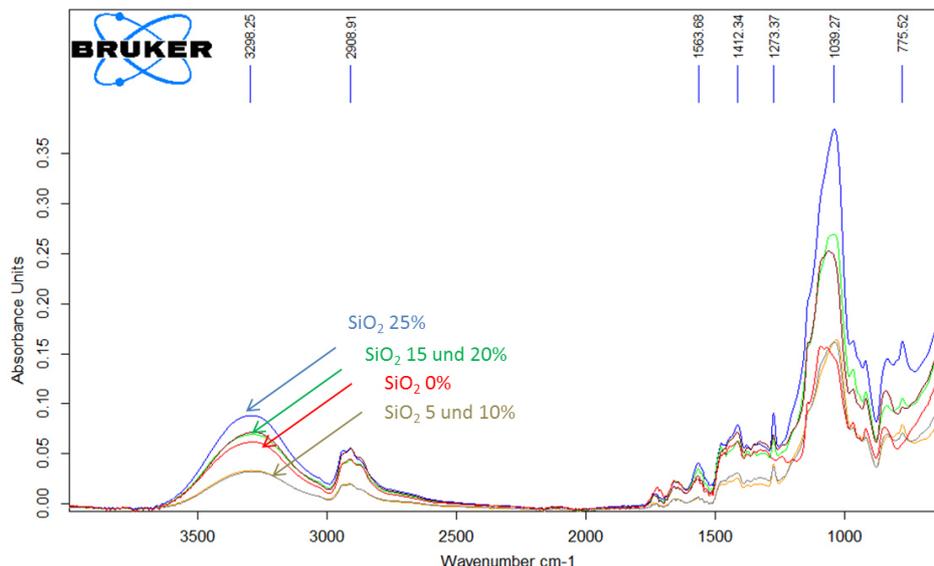


Abbildung 50: FTIR Spektren der Blendmembran (HTCC/QPVA mit 0% SiO₂-Anteil) und der SiO₂-Hybridmembranen mit 5%, 10%, 15%, 20% und 25% SiO₂-Gehalt (Prekursor-Mischung aus TEOS/MTES) [14].

Der Einfluss des SiO₂-Gehaltes auf die HTCC/QPVA-Membraneigenschaften wurde untersucht. Die Konzentrationen der Vernetzungsmittel EGDGE und GA in der Membranmatrix wurden konstant gehalten. Der Vernetzungsgrad für HTCC (vernetzt mit EGDGE) betrug 17% und der für QPVA (vernetzt mit GA) 11,5%. Dadurch konnten die resultierenden Membraneigenschaften auf die Vernetzungseffekte des Sol-Gel Prozesses zurückgeführt werden. Mit zunehmendem SiO₂-Anteil wurde die Quellung der Hybridmembranen von 210% auf 180% reduziert. Die Membrandicke stieg indessen von 0,060 mm kontinuierlich auf 0,085 mm an (siehe **Abbildung 51**). Die Hybridmembranen wiesen eine IEC von im Mittel 1,05 meq/g auf und zeigten ein transparentes Aussehen. Die morphologische Untersuchung der Hybridmembranen (REM-Aufnahmen, siehe **Abbildung 52**) ergab eine einheitliche Membranoberfläche ohne Phasenseparation mit einer homogenen Verteilung der SiO₂-Partikeln (weiße Punkte). Mit dieser Sol-Rezeptur wurden jedoch äußerst spröde und chemisch instabile Membranen erhalten.

Die Herstellung von SiO₂-Hybridmembranen mit elastischen Eigenschaften und die Ermittlung des Einflusses einer Thermobehandlung auf die Membraneigenschaften stellten die nächsten Ziele dar. Zur

Erhöhung der elastischen Eigenschaften der Hybridmembranen wurde eine Prekursor-Mischung aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Triethoxymethylsilan (MTES) im Verhältnis 2:1 verwendet. Die Hybridmembranen wurden mit SiO₂-Konzentrationen im Bereich zwischen 0% und 25% bezogen auf den Membranfeststoffgehalt hergestellt. Für eine Erhöhung der chemischen Beständigkeit wurden die getrockneten Membranen einer zusätzlichen Thermobehandlung unterzogen. Dazu wurde die Temperatur von 45 °C mit einer Rate von 2,5 °C/min auf 130 °C erhöht und diese für 2 Minuten konstant gehalten.

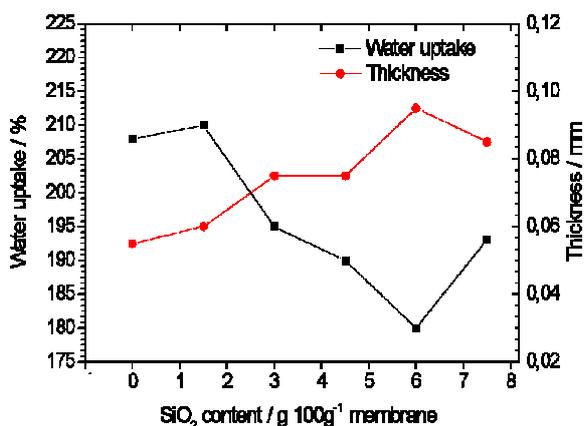


Abbildung 51: Wasseraufnahme und Membrandicke der HTCC/QPVA-SiO₂-Hybridmembranen.

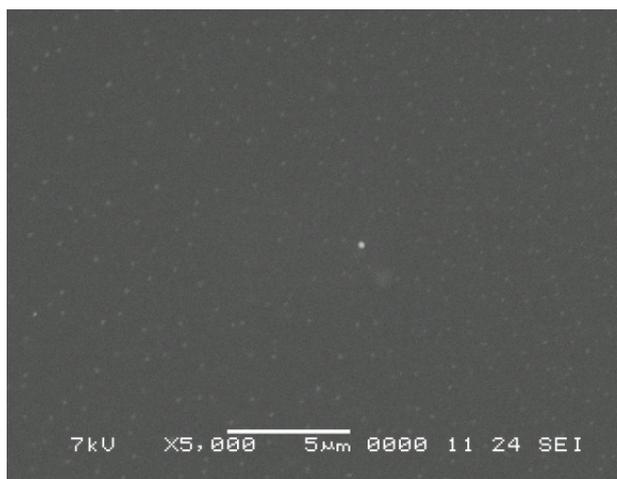


Abbildung 52: REM-Aufnahmen der HTCC /QPVA-SiO₂ Hybridmembran (7,5 g SiO₂ / 100 g FS Membran).

Die Membranen, die mit TEOS/MTES in Kombination von jeweils 0,3 mmol/l EGDGE und 0,3 mmol/l GA vernetzt wurden, wiesen bis zu einem SiO₂-Gehalt von 20% elastische Eigenschaften auf. Die alkalische Quellung der SiO₂-Hybridmembranen, die nicht thermobehandelt wurden, betrug über den gesamten SiO₂-Konzentrationsbereich annähernd 150%. Ohne Thermobehandlung konnte keine Vernetzung stattfinden. Nach der Thermobehandlung nahm das Quellungsverhalten der Hybridmembranen mit zunehmendem SiO₂-Gehalt von 200% auf 50% kontinuierlich ab. Das Netzwerk, das durch den Sol-Gel Prozess bei einer Temperatur von 130 °C gebildet wurde, bewirkte eine kompakte Membranstruktur und reduzierte die alkalische Quellung mit zunehmendem SiO₂-Anteil (siehe **Abbildung 53**).

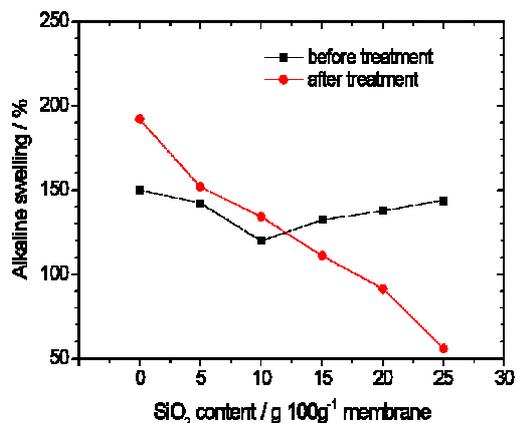


Abbildung 53: Alkalische Quellung der SiO₂-Hybridmembranen vor und nach der Thermobehandlung.

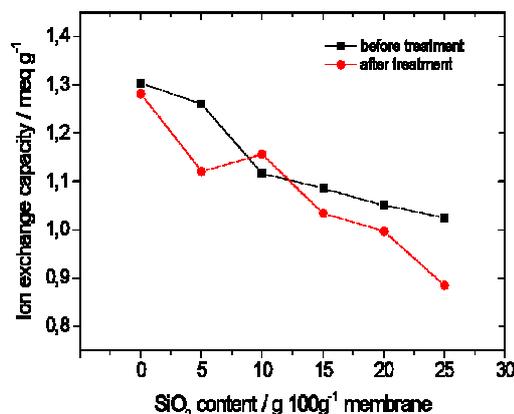


Abbildung 54: IEC der SiO₂-Hybridmembranen vor und nach der Thermobehandlung.

Die IEC der Membranen wurde mit steigendem SiO₂-Anteil von 1,30 meq/g auf im Mittel 0,95 meq/g reduziert (siehe **Abbildung 54**). Das Silicium kann generell nur mit den OH-Gruppen der Membranmaterialien zu Si-O-Si reagieren und beeinflusste während der Vernetzung nicht die austauschbaren Gruppen (NH₄⁺-Gruppen). Die Reduktion der IEC war somit auf die Gewichtszunahme der SiO₂-Masse in der Membranmatrix zurückzuführen. Die anschließende Thermobehandlung nach Bildung des Si-Netzwerkes zeigte eine geringfügige Reduktion der IEC-Werte.

Tabelle 3: Spezifische Anionenleitfähigkeit der SiO₂-Hybridmembranen ohne Thermobehandlung [14].

	SiO ₂ -Gehalt bezogen auf Membran-Feststoffgehalt					
	0%	5%	10%	15%	20%	25%
Spez. Anionenleitfähigkeit [mS/cm]	4,07	4,59	5,07	5,05	5,26	4,45

Für eine Anwendung der Hybridmembranen in der Brennstoffzellentechnologie sollen die Membranen eine hohe ionische Leitfähigkeit, eine geringe Ethanol-Permeabilität und eine höhere Temperaturbeständigkeit besitzen. Die spezifische Leitfähigkeit der SiO₂-Hybridmembranen stieg mit zunehmendem SiO₂-Gehalt von 4,07 auf 5,26 mS/cm bei einem SiO₂-Gehalt von 20% an (siehe **Tabelle 3**). Eine HTCC/QPVA Blendmembran ohne Si-Partikeln wies eine äußerst zufriedenstellende geringe Ethanol-Permeabilität von 1,1 x 10⁻⁸ cm²/s in einer 1 M EtOH-Lösung bei 20 °C auf. Im Vergleich dazu besitzt eine kommerzielle Nafion 117 Membran eine hohe Permeabilität von 2,0 x 10⁻⁶ cm²/s in einer 3 M EtOH-Lösung bei RT [38]. Eine geringe EtOH-Permeabilität gewährleistet eine hohe Aktivität der Ethanoloxidation sowie der Sauerstoffreduktion in DEFCs. Die SiO₂-Hybridmembranen zeigten mit zunehmendem SiO₂-Gehalt eine Zunahme der EtOH-Permeabilität. Es wurde angenommen, dass bei höheren SiO₂-Gehalten eine Selbstpolymerisation der Si-Partikeln stattgefunden hat. Die homogene Membranstruktur und die engen Ionen-Cluster-Kanälen wurden dadurch zerstört und Ethanol konnte die Membran leichter passieren. Zusätzlich nahm die EtOH-Permeabilität sinngemäß auch mit zunehmender Temperatur zu (siehe **Abbildung 55**).

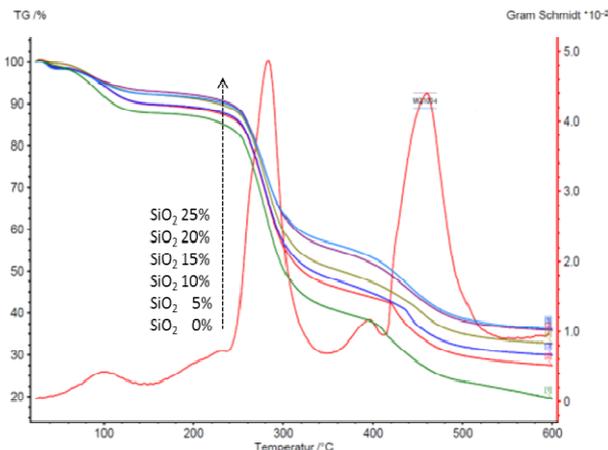
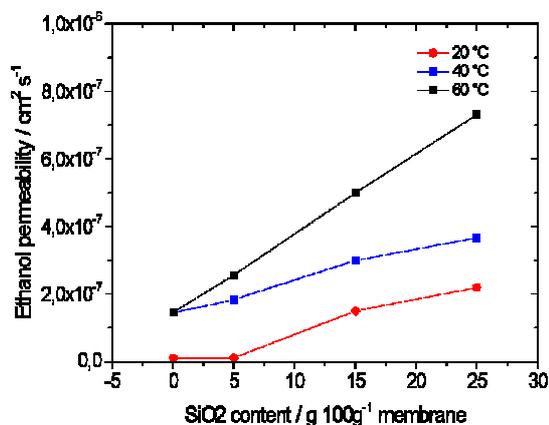


Abbildung 55: EtOH-Permeabilität der Hybridmembranen in Abhängigkeit der Temperatur [14].

Abbildung 56: TG-Kurven der Hybridmembranen in Abhängigkeit der SiO₂-Gehalte.

Das thermogravimetrische Verhalten der Hybridmembranen wurde mittels TGA bei einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ unter Stickstoff ermittelt. Der erste Masseverlust bei 90 °C war auf die Verdunstung von adsorbiertem Wasser zurückzuführen. Die Onset Temperatur der Stufe 2 betrug 125 °C und der Masseverlust zeigte eine beginnende Degradation der quaternären Ammoniumgruppen an [39]. Bei allen untersuchten HTCC/QPVA-SiO₂-Hybridmembranen wurde eine starke Zersetzung bei einer Onset Temperatur von 250 °C festgestellt. Der Masseverlust der Hybridmembranen betrug bei einer Temperatur von 300 °C abhängig vom SiO₂-Gehalt in der Membranmatrix zwischen 30 % und 40%. Ab einer Temperatur von 400 °C wurden die Grundgerüste der Polymere (HTCC und QPVA) thermisch abgebaut (siehe **Abbildung 56**).

4.3.2 Herstellung von QHECE/ QPVA/ SiO₂-Hybridmembranen mit GPTES

Die mit EGDGE vernetzten Blendmembranen (siehe **Kapitel 4.2**) auf Basis von quaternärem Hydroxyethylcellulose-Ethoxylat (QHECE) und quaternärem Polyvinylalkohol (QPVA) wiesen eine geringe mechanische Stabilität auf. Mit Hilfe der Sol-Gel Chemie wurde versucht, die Membraneigenschaften der Cellulose-Blendmembran zu verbessern, um die grundlegenden Anforderungen an eine Anionenaustauschermembran für DEFCs zu erreichen. Als Vernetzungsmittel für den Cellulose-Membrananteil wurde Ethylenglykoldiglycidylether (EGDGE) in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,6 mmol/l und 4,8 mmol/l und als Prekursor für den Sol-Gel Prozess das 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GPTES) zwischen 10wt. % und 50wt. % herangezogen. Eine höhere Polymer-Silicium-Kompatibilität in der Membranmatrix soll durch die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den organischen und anorganischen Grenzflächen erzielt werden. Die Verwendung von GPTES, die gemäßigte Reaktionsgeschwindigkeitsrate (infolge der Triethoxysilan-Gruppe) und die Ringöffnung während der Vernetzung der Membranmaterialien sollen die Entstehung von SiO₂-Hybridmembranen mit einer hohen mechanischen, thermischen und chemischen Beständigkeit ermöglichen [40].

In den **Abbildungen 57 und 58** sind die Membraneigenschaften der Blendmembranen und der SiO₂-Hybridmembranen auf Basis von QHECE/QPVA in Abhängigkeit der EGDGE und GPTES-Gehalte dargestellt. Das alkalische Quellungsverhalten (in 1 M KOH-Lösung für 2 Tage) der Membranen sank signifikant mit zunehmender EGDGE-Vernetzung der Membranmatrix. Die thermobehandelten QHECE/QPVA Blendmembranen mit einem EGDGE-Anteil von 3,6 mmol/l und 4,8 mmol/l wiesen eine alkalische Quellung von 260% und 240% auf und waren mechanisch stabil. Mit zunehmendem GPTES-Gehalt wurde ein hoher anorganischer Anteil in die Membranmatrix eingetragen, der für spröde und brüchige Hybridmembranen verantwortlich war. Durch die geringen Kationisierungsgrade und geringen Ladungsmengen der verwendeten polymeren Rohstoffe (quaternäre Cellulose und QPVA) wurde auch eine äußerst geringe IEC der Blendmembranen und der SiO₂-Hybridmembranen erhalten. Die IEC der Hybridmembranen könnte nur durch eine zusätzliche Quaternisierung und Erhöhung der Ladungsmenge des Rohstoffes (QHECE) verbessert werden.

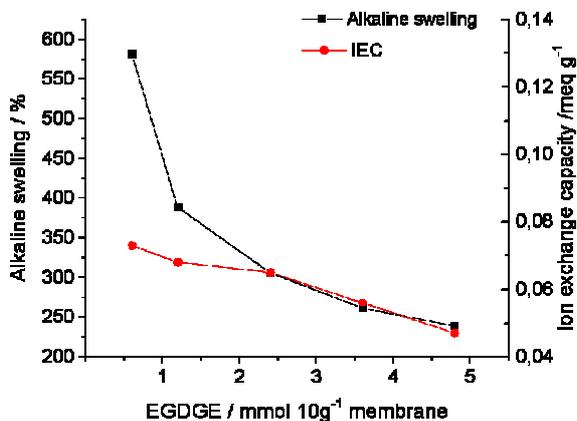


Abbildung 57: Alkalische Quellung und IEC der QHECE/QPVA Blendmembranen vs. EGDGE-Gehalt.

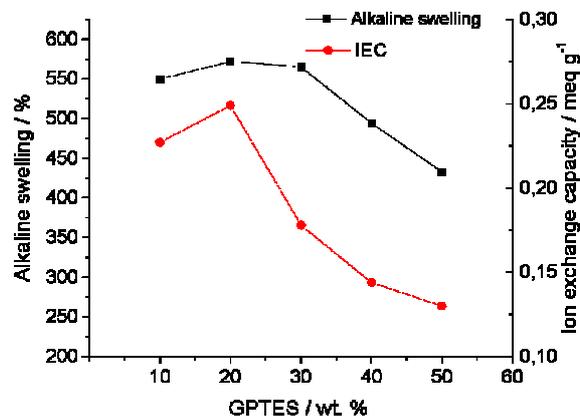


Abbildung 58: Alkalische Quellung und IEC der QHECE/QPVA Hybridmembranen vs. GPTES-Gehalt.

Die REM-Aufnahmen der SiO₂-Hybridmembranen auf Basis von QHECE/QPVA und 30wt. % GPTES zeigten deutlich den Vernetzungszustand der Membranen in Abhängigkeit des EGDGE-Gehaltes (siehe **Abbildung 59**). Eine geringe EGDGE-Konzentration erzielte eine grobe Porenstruktur der Membranmatrix. Mit zunehmendem EGDGE-Gehalt wurden kleinere Poren und kompaktere Membranstrukturen erhalten.

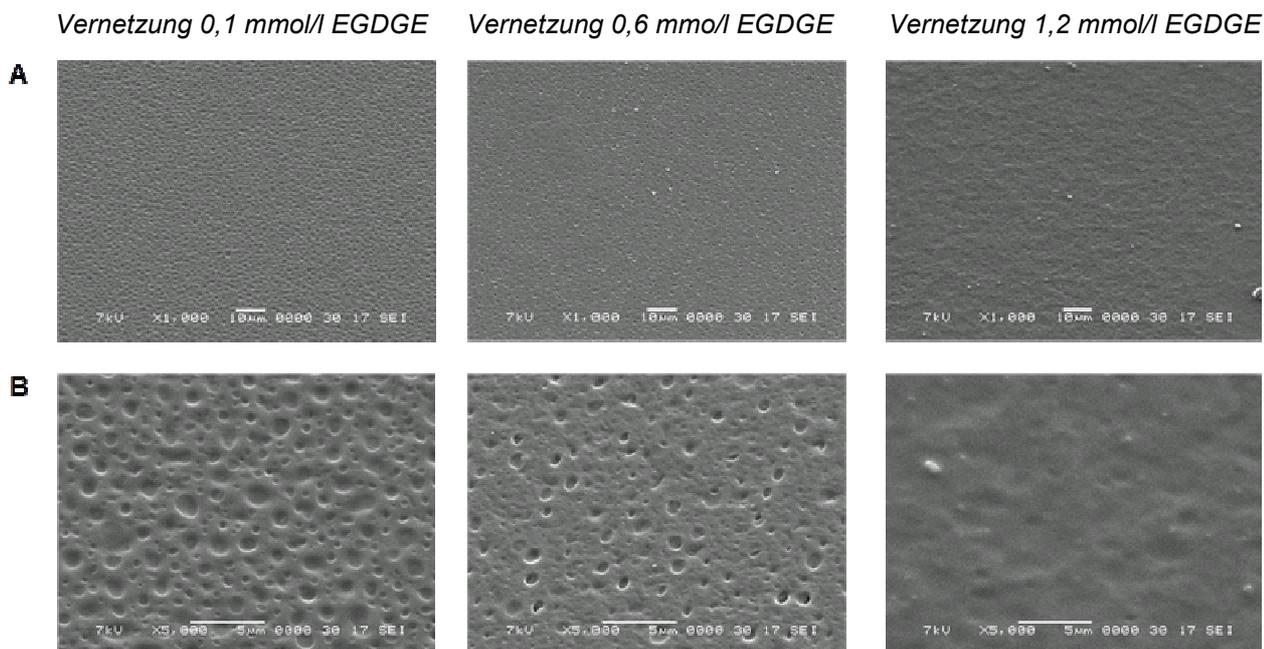


Abbildung 59: REM-Aufnahmen von unterschiedlich vernetzten QHECE/QPVA SiO₂-Hybridmembranen mit 0,1 mmol/l EGDGE, 0,6 mmol/l und 1,2 mmol/l EGDGE (A: Vergrößerung x1000 und B: Vergrößerung x 5000).

4.3.3 Herstellung von HTCC/ QPVA/ SiO₂-Hybridmembranen mit GPTES

Der Precursor GPTES wurde auch für die Chitosan-Matrix zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit von HTCC/QPVA-SiO₂-Hybridmembranen getestet. Es wurde für GPTES eine Konzentration von 30 wt. % gewählt und das herkömmliche Vernetzungsmittel EGDGE in einem Vernetzungsbereich (DC_{HTCC}) zwischen 4,4% und 26,3% eingesetzt.

Die Herstellung der SiO₂-Hybridmembranen auf Basis von Chitosan ist in **Abbildung 60** dargestellt. Über eine Amin-Oxiran-Additionsreaktion bindet GPTES an Chitosan. Gleichzeitig hydrolysierten die Ethoxysilane zu Silanolgruppen und kondensierten zu einem Si-O-Si Netzwerk.

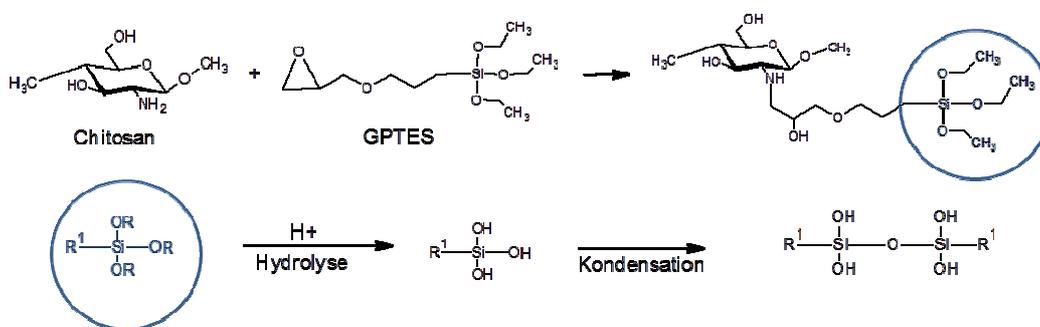


Abbildung 60: Vernetzung von Chitosan und *in situ* Bildung von Chitosan-Si-Hybridmembranen.

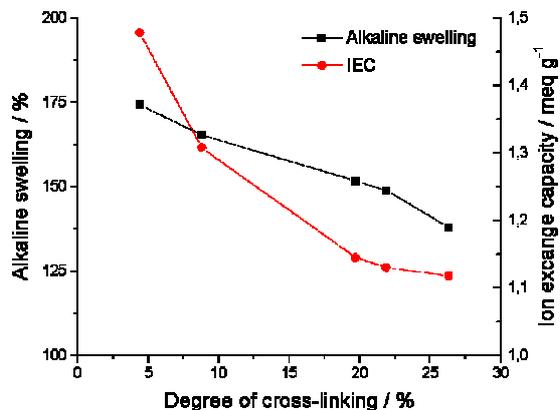


Abbildung 61: Alkalische Quellung und IEC der thermobehandelten HTCC/QPVA-SiO₂-Hybridmembranen vs. Vernetzungsgrad (EGDGE).

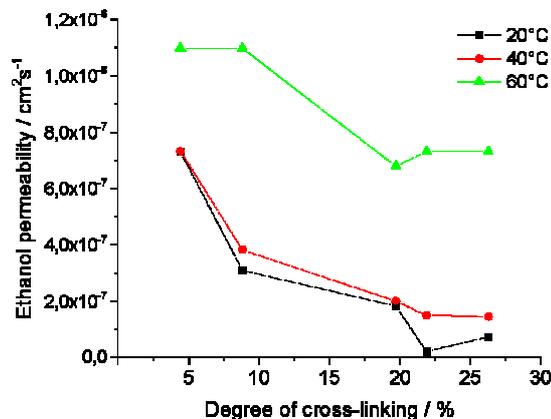


Abbildung 62: EtOH-Permeabilität der thermo-behandelten HTCC/QPVA-SiO₂-Hybrid-membranen vs. Vernetzungsgrad (EGDGE).

Das quaternäre Chitosan (HTCC) wies im Vergleich zu dem Membranmaterial quaternäres Hydroxyethylcellulose-Ethoxylat (QHECE) ein geringeres Quellungsverhalten auf. Dadurch waren für die Herstellung der Hybridmembranen niedrigere Vernetzungsgrade von 4,4% bis 26,3% erforderlich (siehe **Abbildung 61**). Die alkalische Quellung und die IEC nahmen von 175% auf 140% bzw. von 1,5 meq/g auf 1,1 meq/g in Abhängigkeit des EGDGE-Gehaltes kontinuierlich ab. Die Bestimmung der EtOH-Permeabilität ergab mit zunehmender Vernetzung der Membranmatrix eine geringere Durchlässigkeit für Ethanol. Bei niedrigeren Temperaturen von 20 °C und 40 °C wurde keine Änderung der Ethanol-Permeabilität festgestellt. Mit höherer Temperatur (60 °C) nahm die EtOH-Diffusion durch die Membran zu (siehe **Abbildung 62**).

Der Einfluss der EGDGE-Konzentration auf die chemische Beständigkeit der SiO₂-Hybridmembranen mit 30wt. % GPTES wurde untersucht. Dazu wurden die Membranen in 1 M KOH-Lösung bei einer Temperatur 60 °C gelagert und in bestimmten Zeitabständen die beginnende Zersetzung visuell bestimmt. Die SiO₂-Hybridmembranen waren für 340 h über den gesamten untersuchten Vernetzungsbereich (DC_{HTCC} von 4,4 bis 26,3%) chemisch stabil. Versuche, die in Abhängigkeit der Silankonzentration (GPTES) von 10wt. % bis 50wt. % durchgeführt wurden (Daten nicht dargestellt), zeigten mit steigendem GPTES-Anteil eine zunehmende Zersetzung der Membranen. Diese Versuche zeigten deutlich, dass die Si-Netzwerke erneut hydrolysierten und die SiO₂-Hybridmembranen im alkalischen Milieu chemisch instabil sind. Im Vergleich dazu wiesen HTCC/QPVA Blendmembranen mit den optimalen Vernetzungsmittelkonzentrationen von 0,30 mmol/l / mmol/l für GA und 0,43 mmol/l / mmol/l für EGDGE eine hohe chemische Stabilität für 650 h (in 1 M KOH-Lösung bei 60 °C) auf. Diese Blendmembranen auf Basis von Chitosan und Polyvinylalkohol erfüllten somit sämtliche Anforderungen an eine Anionenaustauschermembran (AEM) für die Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle (DEFC).

4.4 Membran-Elektroden-Einheiten

4.4.1 Ergebnisse zu den Herstellungsverfahren für die Elektroden und MEEs

Anodenherstellung:

Für die Herstellung der Anoden gemäß des Auftropfprozesses (Drop-coating process siehe **Abbildung 63A**) [10,18,19,41,42] wurden die optimierten Pt-freien Katalysatoren (40wt.% Metall auf Kohlenstoff) mit einer 5wt.% Ionomerlösung in Abhängigkeit der verwendeten Membran in der MEE (FAA3 (Fumatech) oder AS4 (Tokuyama Corporation) oder Nafion (Quintech) oder Mischung aus HTCC und QPVA; 20wt.% bezogen auf Katalysator) als Bindemittel in 1-Propanol mittels Ultraschallfinger bzw. im Ultraschalbad gut dispergiert. Die Katalysatordispersion wurde auf einem 3x3 cm² großen Kohlenstoffgewebe (engl. carbon cloth) mit einer Mikropipette getropft, um die gewünschte Beladung von mg Metall cm⁻² zu erreichen und anschließend im Ofen bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Kathodenherstellung:

Die Kathoden wurden mittels Walzmethode [10,19,41,42] unter Verwendung von selbsthergestellten [5,6,43,44] sowie kommerziellen Kathodenkatalysatoren hergestellt.

Es wurden zwei verschiedene Methoden zur Kathodenherstellung verwendet:

- Bei der ersten Methode bestanden die Kathoden aus Toray Kohlepapier als Gasdiffusionsschicht (GDL) und der Aktivschicht (AL), welche im Labor folgendermaßen hergestellt wurden: PTFE-Pulver (3M Dyneon, TF 2021Z) und Ionomer-Lösung (abhängig von der verwendeten AEM) als Bindemittel und der auf Kohlenstoff geträgerte Katalysator, dispergiert in 1-Propanol. Nach dem Vermischen der Materialien und Abdampfen des Lösungsmittels, bis eine formbare Masse entstand, wurde die AL auf die GDL gewalzt und bei 120 °C mit einem Druck von 120 kg/cm² heiß gepresst.
- Bei der zweiten Methode wurden GDL und AL hergestellt. Die GDL bestand aus 50% Acetylen Black Kohlenstoff und 50% PTFE-Pulver und wurde analog zur AL mit Lösungsmittel gemischt, bis eine bearbeitbare Masse entstand, die gewalzt wurde. Die AL wurde ähnlich der ersten Methode hergestellt, jedoch ohne Ionomer-Lösung, sondern mit unterschiedlichen PTFE-Gehältern (10, 15, 20 %, siehe **Abbildung 65**) als Binder. Abschließend wurden beide (GDL und AL) auf einem Nickelgitter gewalzt.
- Als Referenzkathode wurde eine kommerzielle 3x3 cm² große Gasdiffusionselektrode (0.5 mg/cm² 60% Platin auf Vulcan-Papier) verwendet, die zusätzlich mit dem jeweiligen Ionomer in 1-Propanol beladen wurde.

Verwendete Anionenaustauschermembranen (AEMs):

Kommerzielle AEMs: fumasep® FAA3-PK-130 verstärkt (Fumatech), Tokuyama A201 (Tokuyama Corporation), Polybenzimidazol (PBI) (Dapazol, Danish Power Systems).

Selbsthergestellte optimierte AEM: Chitosan/QPVA quervernetzt durch EGDGE und GA (MQ195b) [30].

Entwicklung der Membran-Elektroden-Einheit:

Zwischen den hergestellten Elektroden wurde eine 4x4 cm große AEM (siehe **Abbildung 63B**) platziert und in der Heißpresse zur MEE (siehe **Abbildung 63C**) verpresst (Anpassung der Parameter (p, T, t) an die jeweilige Membran und die in der Elektrode verwendeten Materialien) oder die einzelnen Komponenten (Anode, Membran, Kathode) wurden lose in der Einzelzelle assembliert.

Nach Alkalisierung der MEE oder der Membran wurde diese in eine Testzelle verbaut (siehe **Abbildung 63D**) und deren Leistung und dynamisches Verhalten durch die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien und Elektrochemischer Impedanzspektren unter verschiedenen Betriebsbedingungen (Temperatur, Strom, Stöchiometrie etc.) bestimmt.

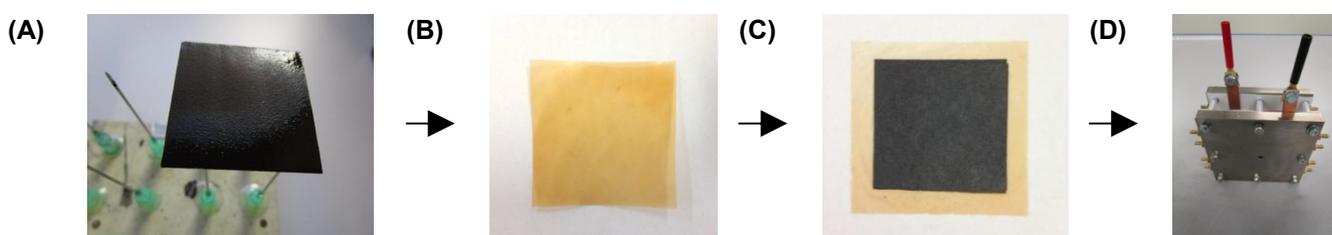


Abbildung 63: (A) Auftropfprozess für die Anodenherstellung; (B) Chitosan basierte AEM (HTCC/QPVA); (C) Membran-Elektroden-Einheit; (D) Selbstangefertigte Direkt-Einzelzelle [47].

4.4.2 Ergebnisse zur Charakterisierung der hergestellten und modifizierten Membranen

Charakterisierung der Rohmaterialien und Membranen

Zur Charakterisierung der Rohmaterialien und mechanischen, chemischen und thermischen Membraneigenschaften wurden die folgenden Untersuchungsmethoden herangezogen (siehe **Kapitel 2.4**). Die Ergebnisse zu den Untersuchungen wurden im **Kapitel 4.2** und **Kapitel 4.3** umfassend beschrieben.

Bestimmung der Anionenleitfähigkeit der Polysaccharid-basierten AEMs mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS):

Die Widerstände (Impedanzen) aller Membranen in Hydroxidform (OH⁻) wurden mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) unter Verwendung einer BT110 Conductivity Clamp (Bekktch BT110 LLC, Scribner Associates, Southern Pines, NC, USA) gemäß [30,45,46] bestimmt, wodurch daraus die in-plane Anionenleitfähigkeit kalkuliert wurde (siehe **Formel 4**).

$$\sigma_{membrane} = \frac{d}{R_{membrane} \cdot T \cdot W} \quad (4)$$

d	Abstand zwischen der Referenz- und Sensingelektrode (0.425 cm)	
T	Dicke der Membran im feuchten Zustand	[cm]
W	Breite der Membran im feuchten Zustand	[cm]
R _{membrane}	Membranwiderstand	[Ω]
σ _{membrane}	Anionenleitfähigkeit	[mS cm ⁻¹]

Ex-situ Charakterisierung der optimierten Chitosan basierten AEM (HTCC/QPVA; MQ195b)

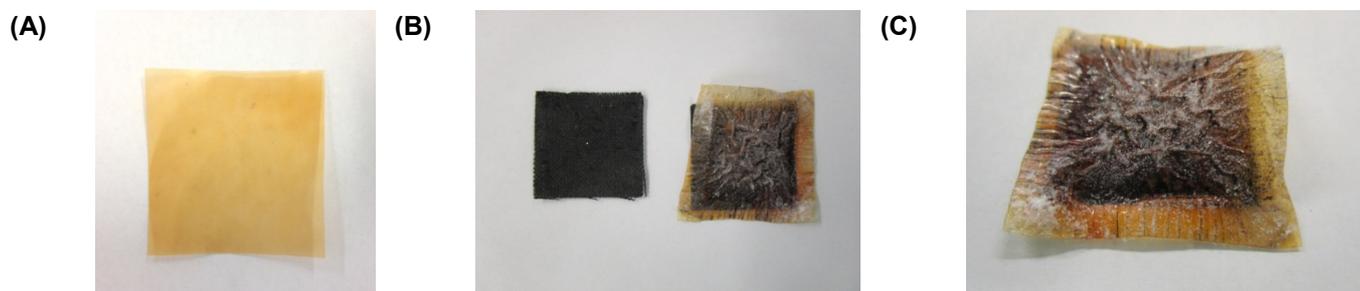


Abbildung 64: AEM MQ195b (A) vor und (B), (C) in Form einer MEE nach der *in-situ* Messung (Direkt-Einzelzelle).

In der Tabelle 4 werden die Ergebnisse der Membraneigenschaften der MQ195b vor sowie nach der Zellmessung dargestellt.

Tabelle 4: Membraneigenschaften vor und nach der *in-situ* Messung der MQ195b AEM.

Membraneigenschaften	Vor der <i>in-situ</i> Messung	Nach der <i>in-situ</i> Messung
Alkalische Quellung (in 1.0 M KOH bei 25 °C)	148%	215%
Ionenaustauschkapazität:	1,367 meq/g	1,758 meq/g
Ethanolpermeabilität	$4,941 \times 10^{-8}$	n.b.*
Spezifische Anionenleitfähigkeit bei RT	$\sim 18 \text{ mS cm}^{-1}$	n.b.*

*n.b.: nicht bestimmbar, da die Membran nicht vollständig von der Kathode abgelöst werden konnte, nur Teile davon, die ausreichend waren für die Bestimmung der anderen Membraneigenschaften.

4.4.3 Ergebnisse zur elektrochemischen *in-situ* Charakterisierung der DEFC-Komponenten

In-situ Charakterisierung der Kathode:

Es wurde eine 3-Elektrodenanordnung verwendet. Als Referenzelektrode diente eine reversible Wasserstoffelektrode, als Gegenelektrode wurde Stahl verwendet. Eine Luggin Kapillare wurde mit einem Abstand von 2 mm zur Elektrode angebracht. Die Messungen wurden mit einem multichannel BaSyTec CTS (Cell Test System) durchgeführt. Das OCP der Elektrode wurde aufgezeichnet und anschließend die Polarisationskurve potentiostatisch von OCP bis 750 mV mit 10 mV Schritten bei Raumtemperatur gemessen. Es wurde 6 M KOH als Elektrolyt verwendet und Ethanolmengen mit unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben, wonach erneut Polarisationskurven aufgenommen wurden, um die Ethanol-Resistenz zu prüfen. Es wurden die Polarisationskurven der verschiedenen Elektrolyte (6 M KOH, 6 M KOH + 0.5 M EtOH, 6 M KOH + 1.5 M EtOH, 6 M KOH + 3 M EtOH) und der verschiedenen PTFE-Gehälter verglichen, um ein Optimum zu erhalten (siehe **Abbildung 65**).

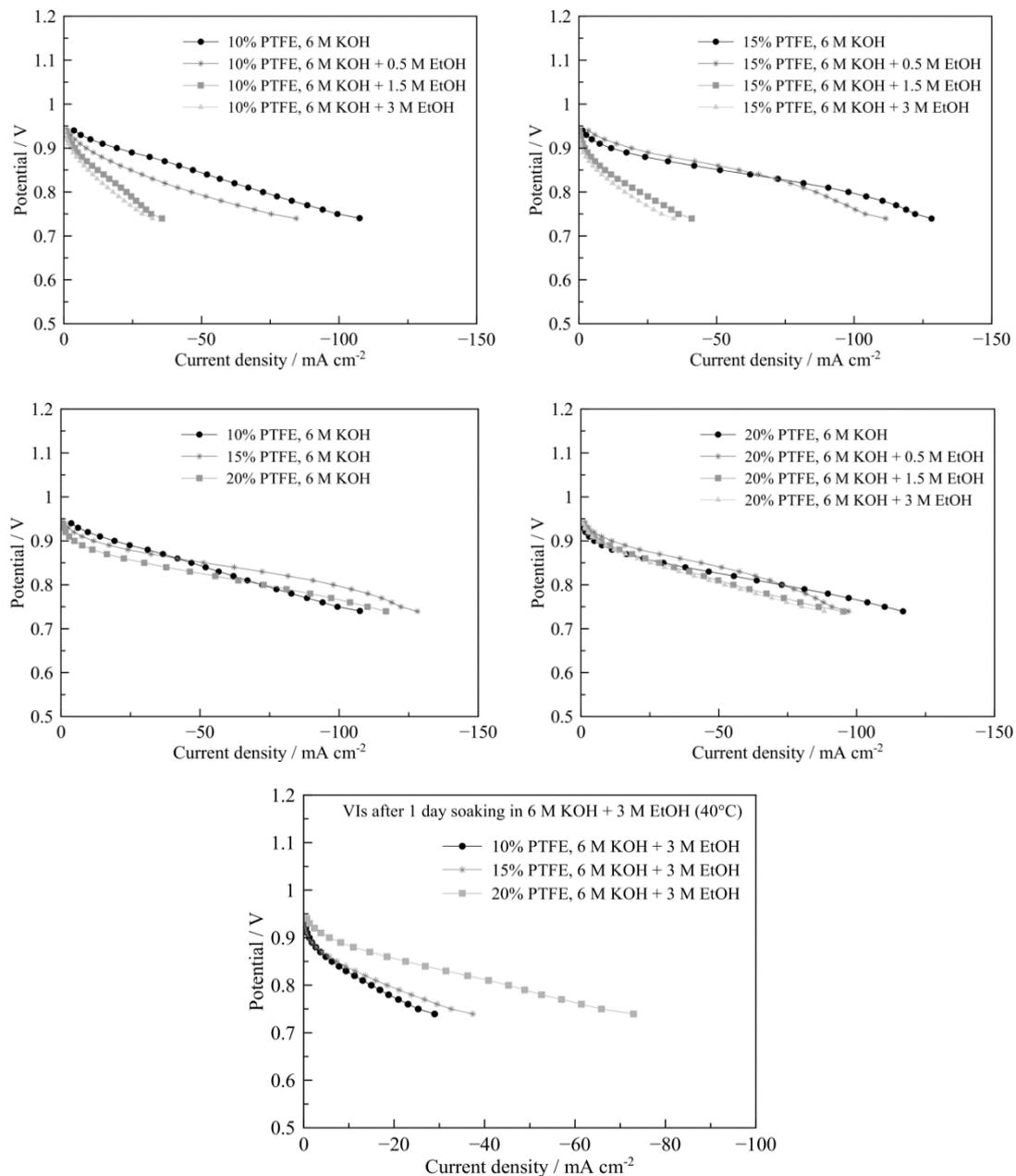


Abbildung 65: *In-situ* Charakterisierung der AgMn_xO_y/C-Kathode mit verschiedenen PTFE-Gehältern hinsichtlich der Ethanol-Toleranz.

Es ist anhand der Polarisationskurven zu erkennen, dass mit einem höheren (20%) PTFE-Anteil eine deutlich erhöhte Ethanol-Resistenz erzielt wurde. Dies wird folgendermaßen begründet: Ethanol ist weniger viskos und polarer als KOH. Bei niedrigeren PTFE-Gehältern wird die Elektrode mit KOH und Ethanol geflutet, wodurch geringere bzw. weniger 3-Phasen-Grenzen (Grenze zwischen Gas-Elektrolyt-Katalysator) entstehen. Bei hydrophoberen Elektroden (höhere PTFE Gehälter) kann dieses „Fluten“ reduziert werden.

Generell verschlechtert sich die Leistung mit steigender Ethanol-Konzentration, vor allem bei den Elektroden mit geringeren PTFE-Anteilen.

In-situ Charakterisierung der Elektroden mit flüssigen Elektrolyten

Nach dem Kathodenhalbzellentest wurde die Zelle zerlegt, um die Anode zu assemblieren (siehe **Abbildung 66**). Die Kathode wurde mit einem Polypropylen-Separator bedeckt, gefolgt von einem Ni-Gitter, um einen guten Kontakt der Anode mit dem Stromkollektor sicherzustellen. Die Anode wurde aufgebracht und mit einer Graphitplatte und einer Kupferplatte als Stromabnehmer bedeckt. Eine Luggin-Kapillare wurde mit der Rückseite des Anodenraums verbunden, um während der Messung das Anodenpotential aufzuzeichnen ([7] und Journal Publikation in Arbeit).

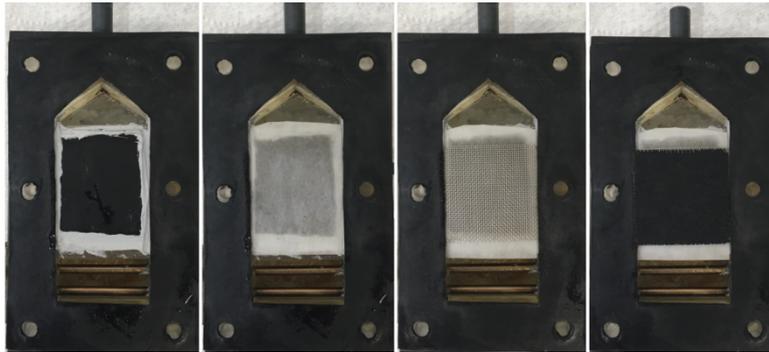


Abbildung 66: Zellausbauprozess von links nach rechts: Einlegen der Kathode, Anbringen des Separators, des Ni-Gitters und der Anode [7].

Für die *in-situ*-Charakterisierung wurde eine Einzelzellenanordnung mit Flüssigelektrolyt und einem Polypropylen (PP)-Separator gewählt. Es wurde eine galvanostatische Messung durchgeführt, bei der jeder Schritt für 120 s durchgeführt wurde. Der letzte aufgezeichnete Wert wurde verwendet, um die Polarisationskurve der Zelle zu erzeugen ([7] und Journal Publikation in Arbeit).

Betriebsbedingungen: Ein Gemisch aus 6.0 M KOH und 1.0 M EtOH als Elektrolyt mit einer Flussrate von 10 ml/min wurde dem Anodenraum, wohingegen Sauerstoff mit einer Flussrate von $\sim 20 \text{ ml min}^{-1}$ der Kathode zugeführt wurde. Alle Zellmessungen mit dem flüssigen Elektrolyten wurden bei 30 °C durchgeführt ([7] und Journal Publikation in Arbeit).

In-situ Charakterisierung der Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs)

Die maximalen Leistungsdichten und das dynamische Verhalten der entwickelten MEEs wurden mit Hilfe von Strom-Spannung-Kennlinien und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt (aktive Fläche: 4 cm^2) [10,19,41,42].

Betriebsbedingungen: Ein Gemisch aus 1 M KOH und 1 M EtOH als Elektrolyt mit einer Flussrate von 10 ml/min wurde dem Anodenraum, wohingegen Sauerstoff mit einer Flussrate von $\sim 10 \text{ ml min}^{-1}$ der Kathode zugeführt wurde. Die Zellmessungen wurden zwischen RT und 60 °C durchgeführt [10].

- Strom-Spannungspolarisationskurven (genannt auch Strom-Spannungskennlinien):

Die Einzelzellmessungen wurden in einem chronopotentiometrischen Modus mittels eines Gamry Reference 600 (Bi-)Potentiostaten durchgeführt [10,19,41,42].

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Ohm'schen Spannungsverluste bzw. die Impedanz (Z) der MEEs wurden in einem galvanostatischen Modus in einem Frequenzbereich zwischen 0,1 - 10 000 Hz bei einer Amplitude AC

current von 0.002 A bestimmt. Nach jeder Polarisationskurve der jeweiligen MEE wurden elektrochemische Impedanzspektren bei konstanten Strömen und bei verschiedenen Temperaturen im ausgewählten Frequenzbereich aufgenommen [10,19,41,42].

Die MEEs mit den optimierten Materialien (Katalysator und Membran) erreichten Leistungsdichten von max. 10 mW cm² bei niedriger Anodenbeladung (1 mg Metall cm⁻²), niedriger Elektrolytkonzentration (1 M KOH + 1 M EtOH) und bei einer Temperatur von 60 °C ([7,10] und Journal Publikation in Arbeit). Die Chitosan-basierende MEE erreichte bei RT eine Leistungsdichte von 1 mW cm² (Journal Publikation in Arbeit).

5 Ausblick und Empfehlungen

Die Direkt-Ethanol Brennstoffzelle (DEFC) besitzt als alternative Energiequelle speziell für portable Anwendungen ein hohes wirtschaftliches Potential. Trotz umfangreichen F&E-Arbeiten auf dem Gebiet der Katalysatoren (insbesondere Pt-freie Anodenkatalysatoren) und Anionenaustauschermembranen auf Basis von Polysacchariden (insbesondere Chitosan) ist die DEFC eine junge Technologie. In den drei Jahren Projekt-Laufzeit wurden zusammenfassend folgende Kenntnisse erzielt:

- (1) Die hergestellten Blendmembranen (**HTCC/QPVA**) zeigen eine hohe mechanische Festigkeit, eine hohe chemische Stabilität und eine hohe Temperaturbeständigkeit. Quaternäre PS-Membranen mit einer spezifischen Leitfähigkeit von bis zu 18 mS cm^{-1} und mit geringem Ethanol-Crossover wurden hergestellt.
- (2) Neuartige hochaktive und stabile Kohlenstoff geträgerte **bi-** und **polymetallische Au** und **Pd basierte EOR-Katalysatoren** mit hoher Zwischenprodukt-Toleranz wurden für die alkalische DEFC hergestellt, *ex-situ* sowie *in-situ* elektrochemisch und physikalisch charakterisiert. Die Optimierung der EOR-Aktivität sowie der EOR-Stabilität der Kohlenstoff geträgerten bi- und polymetallischen Au- und Pd-basierten Elektrokatalysatoren wurden durch **Legierung** oder durch „**Metalladditive**“ (**oberflächenaktive** bzw. **oxophile Elemente**) von **Ni**, **Bi** und **Cu** erhöht.

Highlights der Elektrokatalyse:

- Nach Selektion und Optimierung des Kohlenstoff geträgerten PdNi-Katalysators wurde durch Beimengung von Bi neue Anodenkatalysatoren mit hoher EOR-Aktivität und Stabilität, Zwischenprodukt-Toleranz und mit geringem Onset-Potential für die alkalische DEFC entwickelt.
 - **1. Highlight:** Pd₆₀Ni₂₀Bi₂₀/C: höchste Zwischenprodukt-Toleranz und EOR-Stabilität. (Publikation: Cermenek *et al.* in *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, submitted, under review [10]).
 - **2. Highlight:** Pd₇₀Ni₂₀Bi₁₀/C: höchste EOR-Aktivität mit geringem Onset-Potential, gute EOR-Stabilität und Zwischenprodukt-Toleranz (Publikation: Masterarbeit J. Ranninger 2017 [7], Journal Publikation in Arbeit).
- Aufbauend auf die im Rahmen des Vorgängerprojekts „GreenCell“ erzielten Ergebnisse der Au basierenden EOR Katalysatoren, wurden neben Ni weitere Additive wie Co und Cu an den Kohlenstoff geträgerten Au Katalysatoren in verschiedenen Elementzusammensetzungen für die alkalische EOR getestet.
 - **3. Highlight:** Au_xCu_y/C: höchste Zwischenprodukt-Toleranz und hohe Aktivität gegenüber den anderen hergestellten bi-metallischen Au-basierenden Katalysatoren (Journal Publikation in Arbeit).
- Zu weiterer Verbesserung der derzeit geringen Leistungsdichte der alkalischen DEFC wurden Ethanol-tolerante sowie auch langzeitstabile Kathodenkatalysatoren mit hoher ORR-Aktivität im alkalischen Medium hergestellt.
 - **4. Highlight:** Perowskit basierender Kathodenkatalysator (La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃): Hohe Ethanol-Toleranz mit hoher ORR-Aktivität/Stabilität [6].
 - **5. Highlight:** AgMnO₂/C Katalysator: Ethanol-tolerant mit hoher ORR-Aktivität [5].

Zu den Herausforderungen zählen nach wie vor die Erhöhung der chemischen Beständigkeit und der Ionenleitfähigkeit der Chitosanmembranen und die weitere Verbesserung der Aktivität und Stabilität von Pt-freien Katalysatoren.

Ein hohes Potential besitzen innovative Polyelektrolyte und polymere ionische Flüssigkeiten, die die Chitosanmatrix und die Blendmaterialien mit neuartigen kationischen Gruppen ausrüsten können. Auch die Entwicklung von neuen dendritischen Copolymeren ist vielversprechend, wenn die Morphologie der Membran hinsichtlich laminaren und hexagonalen Strukturen berücksichtigt wird. Ein besseres Verständnis der physikalisch-chemischen Membraneigenschaften ist ebenfalls erforderlich, da für die AEMs keine Standardmembranen vorliegen. Durch das Ausrüsten der Polysaccharide (Chitosan) mit unterschiedlich langen hydrophilen/hydrophoben Blöcken und Blöcken mit einer hohen kationischen Ladungsdichte können neue sog. Multi-Block-Polymere für die DEFC entwickelt werden. Neue Anti-Quellungstechnologien (Vernetzung, neue IPN-Netzwerke, Verstärkung mit porösen Substraten) können die korrespondierenden Parameter Hydroxid-Leitfähigkeit und die mechanisch-chemische Stabilität der Membranen zusätzlich beeinflussen und dadurch verbessern.

Zu weiterer Verbesserung der EOR-Aktivität und EOR-Stabilität der neuartigen bi- und ternären Au und Pd basierenden Katalysatoren ist eine kontrollierte, homogene Abscheidung der Katalysatorpartikeln auf dem Trägermaterial, die Substitution des Trägermaterials und eine optimierte Partikelgrößenverteilung notwendig. Die neuartigen bi- und ternären Pt-freien Anodenkatalysatoren auf Basis von Pd, Ni, Bi, Au und Cu sind aufgrund ihrer guten katalytischen Eigenschaften für die alkalische DEFC prädestiniert. Durch weitere Optimierungsstrategien hinsichtlich der Synthesemethode ist eine zukünftige Verwertung dieser Anodenkatalysatoren mit Sicherheit gewährleistet.

Die im Projekt erarbeiteten Ergebnisse wurden bereits auf mehreren Kongressen und in **Publikationen** veröffentlicht (siehe **Kapitel 6.1 - 6.6**).

6 Literaturverzeichnis

- [1] **Hacker, V & Cermenek, B** 2017, *IEA AFC Annex 35: Brennstoffzellen für portable Anwendungen: Arbeitsperiode 2014-2017*. vol. Berichte aus Energie- und Umweltforschung, 28/2017 edn, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien.
<https://nachhaltigwirtschaften.at/de/iea/technologieprogramme/afc/iea-afc-annex-35-arbeitsperiode-2014-2017.php>
- [2] **Hacker, V, Cermenek, B & Grimmer, C** 2016, 'Direktverstromung von Ethanol' *Biobased future*, vol 5, pp. 19-19.
https://nachhaltigwirtschaften.at/resources/iea_pdf/newsletter/iea_bioenergy_mitteilungsblatt_biobased_future_05_2016.pdf?m=1469661438
- [3] <http://www.roadmap2050.eu/project/roadmap-2050> (accessed Oct 16, 2017)
- [4] Bodner, M, Hofer, A, **Cermenek, B & Hacker, V** 2014, *GreenCell - Neue Materialien für die alkalische Hochleistungs-Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle*.
<https://www.klimafonds.gv.at/assets/Uploads/Blue-Globe-Reports/Energieeffizienz/2012-2014/BGR0022013EEFFneueEnergien2020.pdf>
- [5] Chaiburi, C, **Cermenek, B**, Pichler, BE, Grimmer, C, Schenk, A & **Hacker, V** 2017, 'Ethanol - Tolerant Pt-free Cathode Catalysts for the Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell' *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol 19, no. 4, pp. 199-207.
<http://new-mat.org/ejournal/index.php/jnmes/article/view/282>
- [6] **Grimmer, I**, Zorn, P, Weinberger, S, Grimmer, C, Pichler, B, **Cermenek, B**, Gebetsroither, F, Schenk, A, Mautner, F-A, Bitschnau, B & **Hacker, V** 2017, 'Ethanol tolerant precious metal free cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells' *Electrochimica Acta*, vol 228, pp. 325-331.
DOI: [10.1016/j.electacta.2017.01.087](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.087)
- [7] **Ranninger, J** 2017, 'Development and Characterization of Pd-based Catalysts for the alkaline Direct Ethanol Fuel Cell' *Masterarbeit*, Technische Universität Graz, Graz.
- [8] Su, P-C, Chen, H-S, Chen, T-Y, Liu, C-W, Lee, C-H, Lee, J-F, Chan, T-S, Wang, K-W 2013, 'Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying' *Int. J. Hydrogen Energy*, vol 38, no. 11, pp. 4474-4482.
DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.01.173](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.173)
- [9] Sekol, RC, Carmo, M, Kumar, G, Gittleson, F, Doubek, G, Sun, K, Schroers, J, Taylor, AD 2013, 'Pd-Ni-Cu-P metallic glass nanowires for methanol and ethanol oxidation in alkaline media' *Int. J. Hydrogen Energy*, vol 38, no. 26, pp. 11248–11255.
DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.06.017](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.017)
- [10] **Cermenek, B, Ranninger, J**, Weinberger, S, **Grimmer, I, Palfinger, C, Feketeföldi, B**, Letofsky-Papst, I, Kienzl, N, Bitschnau, B, Grimmer, C & **Hacker, V** 2017, 'Novel carbon supported ternary PdNiBi electrocatalyst for the alkaline ethanol oxidation reaction' *Applied Catalysis B: Environmental*, submitted, under review.
- [11] Chen, D, Giroud, F & Minter, SD 2014, 'Nickel Cysteine Complexes as Anodic Electrocatalysts for Fuel Cells' *J. Electrochem. Soc.*, vol 161, no. 9, pp. F933-F939.
DOI: [10.1149/2.0811409jes](https://doi.org/10.1149/2.0811409jes)

- [12] Cardoso, WS, Dias, LN, Costa WM, Rodrigues, I de A, Marques, EP, Sousa, AG, Boaventura, J, Bezerra, CWB, Song, C, Liu, H, Zhang, J & Marques, ALB 2009, 'Nickel-dimethylglyoxime complex modified graphite and carbon paste electrodes: preparation and catalytic activity towards methanol/ethanol oxidation' *Journal of Applied Electrochemistry*, vol 39, no. 1, pp. 55-64.
DOI: [10.1007/s10800-008-9636-x](https://doi.org/10.1007/s10800-008-9636-x)
- [13] Malati, MA 1999, in: *Experimental Inorganic/Physical Chemistry*, pp. 214.
- [14] **Cermenek, B, Feketeföldi, B, Zacharias, R, Ribitsch, V & Hacker, V** 2015, Characterization of Platinum-free electrocatalysts and anion exchange membranes for direct ethanol fuel cell. in V Cigolotti, C Barchiesi & M Chianella (eds), *Proceedings of 6th European Fuel Cell - Piero Lunghi Conference*. ENEA, Neapel, pp. 167-168, 6th European Fuel Cell - Piero Lunghi Conference, Neapel, 16-18 December. http://www.europeanfuelcell.it/images/proceedings_EFC15_web.pdf
- [15] **Cermenek, B, Grimmer, C & Hacker, V** 2016, 'Highly Efficient Anode Catalysts for Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells' IEA Implementing Agreements Annex 35 Meeting , Messina, Italy, 1/04/16.
- [16] Piasentin, RM, Spinacé, EV, Tusi, MM & Neto, AO 2011, 'Preparation of PdPtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction for ethanol electro-oxidation in alkaline medium' *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol 6, pp. 2255–2263.
- [17] Reetz, MT & Lopez, M 2003, 'Method for in situ immobilization of water-soluble nanodispersed metal oxide colloids', [WO2003078056A1](https://doi.org/10.1002/anie.200300780).
- [18] Grimmer, C, Grandi, M, Zacharias, R, **Cermenek, B**, Weber, H, Morais, C, Napporn, TW, Weinberger, S, Schenk, A & **Hacker, V** 2016, 'The electrooxidation of borohydride: A mechanistic study on palladium (Pd/C) applying RRDE, ¹¹B-NMR and FTIR' *Appl. Catal. B Environ.*, vol 180, pp. 614–621.
DOI: [10.1016/j.apcatb.2015.07.028](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.028)
- [19] Grimmer, C, Zacharias R, Grandi, M, **Cermenek, B**, Schenk, A, Weinberger, S, Mautner, F-A, Bitschnau, B & **Hacker, V** 2015, 'Carbon Supported Ruthenium as Anode Catalyst for Alkaline Direct Borohydride Fuel Cells' *J. Phys. Chem. C.*, vol 119, no. 42, pp. 23839–23844.
DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b06862](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06862)
- [20] Xu, W, Zhang, H, Li, G & Wu, Z 2014, 'Nickel-cobalt bimetallic anode catalysts for direct urea fuel cell' *Scientific Reports*, vol 4, no. 5863, pp. 1-6.
DOI: [10.1038/srep05863](https://doi.org/10.1038/srep05863)
- [21] Hofer, A 2013, 'Development of Pt-free anode catalysts for alkaline direct ethanol fuel cells' *Dissertation*, Technische Universität Graz, Graz.
- [22] Guo, J, Hsu, A, Chu, D & Chen, R 2010, 'Improving Oxygen Reduction Activities on Carbon-Supported Ag Nanoparticles in Alkaline Solutions' *J. Phys. Chem. C*, vol 114, no. 10, pp. 4324–4330.
DOI: [10.1021/jp910790u](https://doi.org/10.1021/jp910790u)
- [23] **Cermenek, B, Zacharias, R, Grandi, M, Grimmer, C, Schenk, A & Hacker, V** 2015, Palladium based electrocatalysts for ethanol oxidation reaction in alkaline medium. in *1st International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells*. Verlag der Technischen Universität Graz, Graz, pp. 28-29, 8th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Yokohama, Japan, 31-5 September.

- [24] Habrioux, A, Diabaté, D, Rousseau, J, Napporn, TW, Servat, K, Guétaz, L, Trokourey, A & Kokoh, KB 2010, 'Electrocatalytic Activity of Supported Au-Pt Nanoparticles for CO Oxidation and O₂ Reduction in Alkaline Medium' *Electrocatalysis*, vol 1, no. 1, pp. 51-59.
DOI: [10.1007/s12678-010-0011-4](https://doi.org/10.1007/s12678-010-0011-4)
- [25] Wang, Y, Shi, F-F, Yang, Y-Y & Cai, W-B 2013, 'Carbon supported Pd-Ni-P nanoalloy as an efficient catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media' *Journal of Power Sources*, vol 243, pp. 369-373.
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2013.06.021](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.021)
- [26] Xiong, Y, Fang, J, Zeng, QH & Liu, QL 2008, 'Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anionic exchange membrane fuel cells' *Journal of Membrane Science*, vol 311, no. 1-2, pp. 319-325.
DOI: [10.1016/j.memsci.2007.12.029](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.029)
- [27] Haldar, J, An, D, Álvarez de Cienfuegos, L, Chen, J & Klibanov, AM 2006, 'Polymeric coatings that inactivate both influenza virus and pathogenic bacteria' *PNAS*, vol 103, no. 47, pp. 17667-17671.
DOI: [10.1073/pnas.0608803103](https://doi.org/10.1073/pnas.0608803103)
- [28] Liu, H, Chen, Y, Zhu, D, Shen, Z & Stiriba, S-E 2007, 'Hyperbranched polyethylenimines as versatile precursors for the preparation of different type of unimolecular micelles' *Reactive & Functional Polymers*, vol 67, pp. 383–395.
DOI: [10.1016/j.reactfunctpolym.2007.01.009](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.01.009)
- [29] Thomas, M & Klibanov, AM 2002, 'Enhancing polyethylenimine's delivery of plasmid DNA into mammalian cells' *PNAS*, vol 99, no. 23, pp. 14640-14645.
DOI: [10.1073/pnas.192581499](https://doi.org/10.1073/pnas.192581499)
- [30] **Feketeföldi, B, Cermenek, B, Spirk, C, Schenk, A, Grimmer, C, Bodner, M, Koller, M, Ribitsch, V & Hacker, V** 2016, 'Chitosan-Based Anion Exchange Membranes for Direct Ethanol Fuel Cells' *Journal of Membrane Science & Technology*, vol 6, no. 1, pp. 145.
DOI: [10.4172/2155-9589.1000145](https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000145)
- [31] Peng, Z-X, Wang, L, Du, L, Guo, S-R, Wang, X-Q & Tang, T-T 2010, 'Adjustment of the antibacterial activity and biocompatibility of hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan by varying the degree of substitution of quaternary ammonium' *Carbohydrate Polymers*, vol 81, no. 2, pp. 275-283.
DOI: [10.1016/j.carbpol.2010.02.008](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.008)
- [32] Wan, Y, Peppley, B, Creber, KAM, Bui, VT & Halliop, E 2008, 'Quaternized-chitosan membranes for possible applications in alkaline fuel cells' *Journal of Power Sources*, vol 185, no. 1, pp. 183-187.
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2008.07.002](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.002)
- [33] Varcoe, JR, Poynton, SD & Slade, RCT 2009 In: Vielstich, W, Gasteiger, HA & Yokokawa, H (eds) *Handbook of Fuel Cells: 'Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability - Fundamentals, Technology and Applications'* vol 5, Wiley, Chichester, pp 322–336.
- [34] Yang, JM & Chiu, HC 2012, 'Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells' *Journal of Membrane Science*, vol 419-420, pp. 65-71. DOI: [10.1016/j.memsci.2012.06.051](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.051)

- [35] Wang, J, He, R & Che, Q 2011, 'Anion exchange membranes based on semi-interpenetrating polymer network of quaternized chitosan and polystyrene' *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 361, no. 1, pp. 219-225.
DOI: [10.1016/j.jcis.2011.05.039](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.039)
- [36] Samuneva, B., Djambaski, P, Kashchieva, E, Chernev, G, Kabaivanova, L, Emanuilova, E, Salvado, IMM, Fernandes & Wu, A 2008, 'Sol–gel synthesis and structure of silica hybrid biomaterials' *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol 354, no. 2-9, pp. 733-740.
DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.094](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.094)
- [37] Liu, Y-L, Su, Y-H & Lai, J-Y 2004, 'In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan–silica hybrid membranes with using γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent' *Polymer*, vol 45, no. 20, pp. 6831-6837.
DOI: [10.1016/j.polymer.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.006)
- [38] Xiong, Y, Liu, QL, Zhu, AM, Huang, SM & Zeng, QH 2009, 'Performance of organic–inorganic hybrid anion-exchange membranes for alkaline direct methanol fuel cells' *Journal of Power Sources*, vol 186, no. 2, pp. 328–333.
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2008.10.070](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.070)
- [39] Wan, Y, Peppley, B, Creber, KAM & Bui, VT 2010, 'Anion-exchange membranes composed of quaternized-chitosan derivatives for alkaline fuel cells' *Journal of Power Sources*, vol 195, no. 12, pp. 3785-3793.
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2009.11.123](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.123)
- [40] Tripathi, BP, Kumar, M & Shahi, VK 2010, 'Organic-inorganic hybrid alkaline membranes by epoxide ring opening for direct methanol fuel cell applications' *Journal of Membrane Science*, vol 360, pp. 90-101.
DOI: [10.1016/j.memsci.2010.05.005](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.005)
- [41] Grimmer, C, Zacharias, R, Grandi, M, Pichler, B, **Kaltenboeck, I**, Gebetsroither, F, Wagner, J, **Cermenek, B**, Weinberger, S, Schenk, A & **Hacker, V** 2016 'A Membrane-Free and Practical Mixed Electrolyte Direct Borohydride Fuel Cell' *J. Electrochem. Soc.*, vol 163, no. 3, pp. F278–F283.
DOI: [10.1149/2.1111603jes](https://doi.org/10.1149/2.1111603jes)
- [42] Grimmer, C, Grandi, M, Zacharias, R, Weinberger, S, Schenk, A, Aksamija, E, Mautner, F-A, Bitschnau, B & **Hacker V** 2016, 'Carbon supported nanocrystalline manganese oxide: Surpassing platinum as oxygen reduction catalyst in direct borohydride fuel cells' *J. Electrochem. Soc.*, vol 163, no. 8, pp. F885-F890.
DOI: [10.1149/2.1091608jes](https://doi.org/10.1149/2.1091608jes)
- [43] Tang, Q, Jiang, L, Qi, J, Jiang, Q, Wang, S, & Sun, G 2011, 'One step synthesis of carbon-supported $\text{Ag}/\text{Mn}_x\text{O}_x$ composites for oxygen reduction reaction in alkaline media' *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 104, no. 3-4, pp. 337-345.
DOI: [10.1016/j.apcatb.2011.03.007](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.007)
- [44] Wu, Q, Jiang, L, Qi, L, Yuan, L, Wang, E & Sun, G 2014, 'Electrocatalytic activity and stability of $\text{Ag}-\text{MnO}_x/\text{C}$ composites toward oxygen reduction reaction in alkaline solution' *Electrochimica Acta*, vol 123, pp. 167-175.
DOI: [10.1016/j.electacta.2013.12.125](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.125)

- [45] Ranacher, C, Resel, R, Moni, P, **Cermenek, B, Hacker, V** & Coclite, AM 2015, 'Layered Nanostructures in Proton Conductive Polymers obtained by initiated Chemical Vapor Deposition' *Macromolecules*, vol 48, no. 17, pp. 6177-6183.
DOI: [10.1021/acs.macromol.5b01145](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01145)
- [46] Bodner, M, **Cermenek, B**, Rami, M & **Hacker, V** 2015, 'The Effect of Platinum Electrocatalyst on Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells' *Membranes*, vol 5, no. 4, pp. 888-902.
DOI: [10.3390/membranes5040888](https://doi.org/10.3390/membranes5040888)
- [47] **Hacker, V, Ranninger, J, Cermenek, B, Feketeföldi, B, Spirk, C**, Hesse, J & **Ribitsch, V** 2018, 'Optimization of the Catalyst and Membrane Performance by addition of various Additives for the alkaline Direct Ethanol Fuel Cell', Proceedings of 7th Transport Research Arena TRA 2018, Vienna, Austria, 16-19 April, in press.

Die im Rahmen des e!Polycat-Projektes entstandenen Forschungsergebnisse wurden in wissenschaftlichen Fachzeitschriften, in Konferenzbeiträgen (Abstracts, Proceedings), in Form von Poster sowie Vorträgen auf internationalen Konferenzen, in einem wissenschaftlichen Projektendbericht und in Abschlussarbeiten veröffentlicht (siehe **Kapitel 6.1 bis 6.6**).

6.1 Peer-reviewed Artikel

- **Feketeföldi, B, Cermenek, B, Spirk, C**, Schenk, A, Grimmer, C, Bodner, M, Koller, M, **Ribitsch, V** & **Hacker, V** 2016, 'Chitosan-Based Anion Exchange Membranes for Direct Ethanol Fuel Cells' *Journal of Membrane Science & Technology*, vol 6, no. 1, pp. 145.
DOI: [10.4172/2155-9589.1000145](https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000145)
- **Hacker, V, Cermenek, B** & Grimmer, C 2016, 'Direktverstromung von Ethanol' *Biobased future*, vol 5, pp. 19-19.
https://nachhaltigwirtschaften.at/resources/iea_pdf/newsletter/iea_bioenergy_mitteilungsblatt_biobased_future_05_2016.pdf?m=1469661438
- Chaiburi, C, **Cermenek, B**, Pichler, BE, Grimmer, C, Schenk, A & **Hacker, V** 2017, 'Ethanol - Tolerant Pt-free Cathode Catalysts for the Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell' *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol 19, no. 4, pp. 199-207.
<http://new-mat.org/ejournal/index.php/jnmes/article/view/282>
- **Grimmer, I**, Zorn, P, Weinberger, S, Grimmer, C, Pichler, B, **Cermenek, B**, Gebetsroither, F, Schenk, A, Mautner, F-A, Bitschnau, B & **Hacker, V** 2017, 'Ethanol tolerant precious metal free cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells' *Electrochimica Acta*, vol 228, pp. 325-331.
DOI: [10.1016/j.electacta.2017.01.087](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.087)
- **Cermenek, B, Ranninger, J**, Weinberger, S, **Grimmer, I, Palfinger, C, Feketeföldi, B**, Letofsky-Papst, I, Kienzl, N, Bitschnau, B, Grimmer, C & **Hacker, V** 2017, 'Novel carbon supported ternary PdNiBi electrocatalyst for the alkaline ethanol oxidation reaction' *Applied Catalysis B: Environmental*, submitted, under review.

6.2 Konferenzbeiträge (Abstracts, Proceedings)

- **Cermenek, B, Feketeföldi, B, Zacharias, R, Ribitsch, V & Hacker, V** 2015, Characterization of Platinum-free electrocatalysts and anion exchange membranes for direct ethanol fuel cell. in V Cigolotti, C Barchiesi & M Chianella (eds), *Proceedings of 6th European Fuel Cell - Piero Lunghi Conference*. ENEA, Neapel, pp. 167-168, 6th European Fuel Cell - Piero Lunghi Conference, Neapel, 16-18 December. http://www.europeanfuelcell.it/images/proceedings_EFC15_web.pdf
- **Cermenek, B, Zacharias, R, Grandi, M, Grimmer, C, Schenk, A & Hacker, V** 2015, Palladium based electrocatalysts for ethanol oxidation reaction in alkaline medium. in *1st International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells*. Verlag der Technischen Universität Graz, Graz, pp. 28-29, 8th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Yokohama, Japan, 31-5 September.
- Chaiburi, C, **Cermenek, B, Pichler, BE, Grimmer, C & Hacker, V** 2016, Study on ethanol-tolerant electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. in *12th Minisymposium Verfahrenstechnik*. pp. 109-112.
- **Kaltenböck, I, Grimmer, C, Pichler, BE, Cermenek, B, Schenk, A & Hacker, V** 2016, Non-precious cathode catalysts for direct liquid fuel cells. in *12th Minisymposium Verfahrenstechnik*. pp. 75-78.
- **Cermenek, B, Schenk, A, Weinberger, S, Grimmer, C & Hacker, V** 2016, Sustainable and Economical Materials for the Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell. in *Workshop on Ion Exchange Membranes for Energy Applications – EMEA2016*; Bad Zwischenahn. Workshop on Ion Exchange Membranes for Energy Applications – EMEA2016, Bad Zwischenahn, Germany, 27-29 June.
- Schenk, A, Hammer, B, Bodner, M, **Cermenek, B & Hacker, V** 2016, 'The Austrian participation in the IEA Technology Collaboration Program on Advanced Fuel Cells' *2nd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells*, Graz, Austria, 31/08/16 - 31/08/16, pp. 102-103.
- Schenk, A, Grimmer, C, Bodner, M, **Cermenek, B & Hacker, V** 2016, 'DAFC, DBFC, HTPEM and AFC', Graz, Austria, 28/08/16 - 3/09/16, pp. 139-149.
- **Cermenek, B, Ranninger, J, Grimmer, I, Feketeföldi, B, Spirk, C & Hacker, V** 2016, Pt-free electrocatalysts and chitosan-based anion exchange membranes for the low temperature ADEFC. in *International Workshop on Ethanol Electro-oxidation (DECORE WORKSHOP)*. Florence, pp. 28-28, International Workshop on Ethanol Electro-oxidation (DECORE WORKSHOP), Florence, Italy, 5-7 December.
- **Cermenek, B, Ranninger, J, Grimmer, I, Feketeföldi, B, Spirk, C & Hacker, V** 2017, 'Pt-free membrane electrode assemblies for the alkaline direct ethanol fuel cell' *26th ATC Industrial Inorganic Chemistry – Materials and Processes*, Frankfurt am Main, Germany, 23/02/17 - 24/02/17, pp. 40-40.
- **Ranninger, J, Cermenek, B & Hacker, V** 2017, 'Anode catalysts for the alkaline DEFC tested in a single cell using polybenzimidazole membrane', Yokohama, Japan, 23/08/17 - 23/08/17, pp. 41-42.
- **Hacker, V, Ranninger, J, Cermenek, B, Feketeföldi, B, Spirk, C, Hesse, J & Ribitsch, V** 2018, 'Optimization of the Catalyst and Membrane Performance by addition of various Additives for the alkaline Direct Ethanol Fuel Cell', *Proceedings of 7th Transport Research Arena TRA 2018*, Vienna, Austria, 16-19 April, in press.

6.3 Poster

- **Cermenek, B**, Zacharias, R, Grandi, M, Grimmer, C, Schenk, A & **Hacker, V** 2015, 'Palladium based electrocatalysts for ethanol oxidation reaction in alkaline medium' 8th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Yokohama, Japan, 31/08/15 - 5/09/15.
- **Cermenek, B**, **Feketeföldi, B**, Zacharias, R, **Ribitsch, V** & **Hacker, V** 2015, 'Characterization of Platinum-free electrocatalysts and anion exchange membranes for direct ethanol fuel cell' 6th European Fuel Cell - Piero Lunghi Conference, Neapel, 16/12/15 - 18/12/15.
- Chaiburi, C, **Cermenek, B**, Pichler, BE, Grimmer, C & **Hacker, V** 2016, 'Study on ethanol-tolerant electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media', Graz, Austria, 30/03/16 - 31/03/16.
- **Kaltenböck, I**, Grimmer, C, **Cermenek, B** & **Hacker, V** 2016, 'Non-precious cathode catalysts for direct liquid fuel cells' Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Austria, 30/03/16 - 31/03/16.
- **Cermenek, B**, Schenk, A, Weinberger, S, Grimmer, C & **Hacker, V** 2016, 'Sustainable and Economical Materials for the Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell' Workshop on Ion Exchange Membranes for Energy Applications – EMEA2016, Bad Zwischenahn, Germany, 27/06/16- 29/06/16.
- **Kaltenböck, I**, Zorn, PJ, **Cermenek, B**, Pichler, BE & **Hacker, V** 2016, 'A passive, membraneless and platinum-free direct ethanol fuel cell', Den Haag, Netherlands, 21/08/16 - 26/08/16.
- Schenk, A, Hammer, B, Bodner, M, **Cermenek, B** & **Hacker, V** 2016, 'The Austrian Participation in the IEA Technology Collaboration Program on Advanced Fuel Cells' 2nd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Graz, Austria, 31/08/16 - 31/08/16.
- **Cermenek, B**, **Ranninger, J**, **Grimmer, I**, **Feketeföldi, B**, **Spirk, C** & **Hacker, V** 2016, 'Pt-free electrocatalysts and chitosan-based anion exchange membranes for the low temperature ADEFC' International Workshop on Ethanol Electro-oxidation (DECORE WORKSHOP), Florence, Italy, 5/12/16 - 7/12/16.
- **Cermenek, B**, **Ranninger, J**, **Grimmer, I**, **Feketeföldi, B**, **Spirk, C** & **Hacker, V** 2017, 'Pt-free membrane electrode assemblies for the alkaline direct ethanol fuel cell' 26th ATC Industrial Inorganic Chemistry – Materials and Processes, Frankfurt am Main, Germany, 23/02/17 - 24/02/17.
- **Cermenek, B**, **Ranninger, J**, **Feketeföldi, B**, **Spirk, C**, **Ribitsch, V** & **Hacker, V** 2017, 'Direct Ethanol Fuel Cell for Clean and Efficient Power', Graz, Austria, 15/05/17 - 19/05/17.
http://www.seswa.at/docs/poster/Poster_Cermenek.pdf
- **Ranninger, J**, **Cermenek, B** & **Hacker, V** 2017, 'Anode catalysts for the alkaline DEFC tested in a single cell using polybenzimidazole membrane', 8th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Yokohama, Japan, 23/08/17 - 23/08/17.

6.4 Vorträge

- **Cermenek, B**, Grimmer, C & **Hacker, V** 2016, 'Highly Efficient Anode Catalysts for Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells' IEA Implementing Agreements Annex 35 Meeting , Messina, Italy, 1/04/16.
- **Cermenek, B**, Grimmer, C & **Hacker, V** 2016, 'Power Generation of Liquid Fuels in Alkaline Direct Fuel Cells' IEA AFC Implementing Agreements Annex 31 Meeting, Messina, Italy, 31/03/16.

- Schenk, A, Grimmer, C, Bodner, M, **Cermenek, B & Hacker, V** 2016, 'DAFC, DBFC, HTPEM and AFC', Graz, Austria, 28/08/16 - 3/09/16, pp. 139-149.

6.5 Wissenschaftliche Berichte (FFG-Endbericht)

- **Hacker, V & Cermenek, B** 2017, *IEA AFC Annex 35: Brennstoffzellen für portable Anwendungen: Arbeitsperiode 2014-2017*. vol. Berichte aus Energie- und Umweltforschung, 28/2017 edn, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien.
<https://nachhaltigwirtschaften.at/de/iea/technologieprogramme/afc/iea-afc-annex-35-arbeitsperiode-2014-2017.php>

6.6 Abgeschlossene Abschlussarbeiten

- **Wolf, S** 2015, 'Herstellung von Hybridmembranen auf Basis von Polysacchariden (PS)' *Bachelorarbeit, Karl-Franzens Universität Graz, Graz*.
- **Spirk, C** 2017, 'Comparative study on the effect of chemical-physical and UV-mediated crosslinking of quaternized chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes' *Masterarbeit, Karl-Franzens Universität Graz, Graz*.
- **Ranninger, J** 2017, 'Development and Characterization of Pd-based Catalysts for the alkaline Direct Ethanol Fuel Cell' *Masterarbeit, Technische Universität Graz, Graz*.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschritte für die Membranherstellung.....	12
Abbildung 2: <i>Ex-situ</i> Messaufbau mit RDE (Dreielektrodenanordnung) zur elektrochemischen Charakterisierung der Pt-freien Katalysatoren [7].	14
Abbildung 3: Synthese bis zur Charakterisierung des Ni(II)(DMG) ₂ Komplexes: (A), (B) Fällung des Komplexes, (C) getrockneter, pulver-förmiger Komplex; (D) Katalysatordispersion zur (E) EOR-Aktivitäts- und Stabilitäts-bestimmung [14,15].	16
Abbildung 4: CVs des Ni(II)(DMG) ₂ Komplexes bei RT in (A) 0.1 M KOH bei einer Scan-Rate von 100 mV s ⁻¹ und (B) in 0.1 M KOH + 0.1 M EtOH bei einer Scan-Rate von 50 mV s ⁻¹ (Stationäre Aufnahme der CVs).	17
Abbildung 5: CVs des Ni(II)(DMG) ₂ Katalysators bei RT in (A) 0.1 M KOH mit einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ und in (B) 0.1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentrationen bei einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ ; (C) EOR-Stabilität-Tests in 0.1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentrationen bei einem konstant angelegten Potential von 1.7 V vs. RHE für 1 h unter Verwendung der CA-Methode und (D) die daraus resultierende Stromdichteabnahme [14,15].	17
Abbildung 6: CVs des Ni(II)(DMG) ₂ /C Katalysators bei RT in (A) 1.0 M KOH mit einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ und in (B) 1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentrationen bei einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹	18
Abbildung 7: ORR-Charakterisierung des Ni(II)(DMG) ₂ Komplexes bei 30 °C – CVs bei verschiedenen Rotations-geschwindigkeiten, mit einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ in (A) 1.0 M KOH, (B) 1 M KOH + 0.1 M EtOH, (C) 1 M KOH + 0.5 M EtOH und (D) 1 M KOH + 1 M EtOH.	18
Abbildung 8: Darstellung der Syntheseschritte am Beispiel des Ni/C Katalysators: (A) Bildung von fein dispergiertem Ni(OH) ₂ – Niederschlag; (B) Nach Zugabe des NaBH ₄ , 6 M KOH (Einstellung des pH-Wertes auf pH 10) sowie des vorbehandelten Kohlenstoffes unter Rühren bei 60 °C; (C) Vollständige Reduktion von Ni wird durch den farblosen Überstand gezeigt; (D) Abgeschiedene Katalysatornanopartikeln auf vorbehandeltem Trägermaterial in wässriger Lösung [20-22].	19
Abbildung 9: Darstellung der Wasser-in-Öl-Mikroemulsionsmethode [21,24].	20
Abbildung 10: CVs des (A) Pd _{x-20} Ni _{y+20} /C und (B) Pd _x Ni _y /C Katalysators in ungetemperter (schwarze Messpunkte) sowie getemperter Form (rote Messpunkte) bei RT in 1.0 M KOH mit einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ (stationär).	21
Abbildung 11: Vergleich der EASA zwischen des ungetemperten und getemperten Pd _{x-20} Ni _{y+20} /C-Katalysators.	21
Abbildung 12: CVs des ungetemperten Pd _x Ni _y /C-Katalysators bei RT in (A) 1 M KOH + 1 M EtOH bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten mit einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ und die daraus (B) erhaltenen Peak-Stromdichten des Vorwärts- und Rückwärtsscans der EOR-Messungen.	22
Abbildung 13: CVs des (A) ungetemperten und des (B) getemperten Pd _x Ni _y /C-Katalysators bei RT in 1 M KOH + 1 M EtOH bei verschiedenen Scan-Raten und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm.	22
Abbildung 14: CVs des (A) ungetemperten und des getemperten (B) Pd _{x-20} Ni _{y+20} /C Katalysators bei RT in 1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentration bei einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm [14,23].	23

Abbildung 15: CVs des (A) ungetemperten und des getemperten (B) Pd _x Ni _y /C Katalysators bei RT in 1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentration bei einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ und bei einer Rotations-geschwindigkeit von 1600 rpm [14,23].	23
Abbildung 16: Vergleich der Resistenz der Kohlenstoff geträgerten PdNi basierten Elektrokatalysatoren gegen Vergiftungen durch Reaktionszwischenprodukte der Ethanoloxidation [14,23].	24
Abbildung 17: (A) EOR-Stabilitätstests in 1 M KOH + 1 M EtOH bei einem konstant angelegten Potential von 0.8 V vs. RHE für 1 h unter Verwendung der CA-Methode und (B) die daraus resultierende Stromdichteabnahme [14,23].	24
Abbildung 18: CVs des Pd _x Ni _y /C Katalysators bei 30 °C in (A) 1 M KOH bei verschiedenen Katalysatorbeladungen mit einer Scan-Rate von 10 mV s ⁻¹ und die daraus (B) ermittelten EASAs.	26
Abbildung 19: Aktivitätsbestimmung des Pd _x Ni _y /C Katalysators gegenüber der EOR in einem Elektrolytgemisch (1 M KOH + 1.5 M EtOH) bei verschiedenen Temperaturen und die daraus ermittelten Arrhenius-Plots (siehe kleine Diagramme) mit verschiedenen Katalysatorbeladungen (A) 28 µg cm ⁻² , (B) 56 µg cm ⁻² und (C) 112 µg cm ⁻² .	26
Abbildung 20: Aktivitätsbestimmung des Pd _x Ni _y /C Katalysators gegenüber der EOR bei 30 °C in 1 M KOH mit EtOH-Mengen unterschiedlicher Konzentration bei verschiedenen Katalysatorbeladungen (A) 28 µg cm ⁻² , (B) 56 µg cm ⁻² und (C) 112 µg cm ⁻² .	27
Abbildung 21: Ermittelte Resistenz des Pd _x Ni _y /C Katalysators aus den EOR-Messungen (siehe Abbildung 20) gegen Vergiftungen durch Reaktionszwischenprodukte der Ethanoloxidation bei verschiedenen Katalysator-beladungen (A) 28 µg cm ⁻² , (B) 56 µg cm ⁻² und (C) 112 µg cm ⁻² .	27
Abbildung 22: Quaternisierung von Chitosan mit EPTMAC; Produkt: N-2-Hydroxylpropyl-3-trimethylammoniumchitosanchlorid (HTCC).	28
Abbildung 23: Methylierung von Polyethylenimin mit Jodethan (C ₂ H ₅ J) [47].	28
Abbildung 24: ¹ H-NMR Spektrum von quaternärem Chitosan (HTCC) zur Bestimmung von DQ ¹ _{H-NMR} .	29
Abbildung 25: XPS-Spektren von C, O, N und Cl von HTCC zur Bestimmung von DQ _{XPS} .	30
Abbildung 26: FTIR Spektrum von (a) Chitosan, (b) 1 mol HTCC / 6 mol EPTMAC, (c) 1 mol HTCC / 4 mol EPTMAC und (d) 1 mol HTCC / 3 mol EPTMAC.	31
Abbildung 27: ¹ H-NMR-Spektrum von quaternärem PVA (QPVA).	32
Abbildung 28: FTIR-Spektrum von a) PEI und b) QPEI [47].	33
Abbildung 29: Zetapotential von QPEI in Abhängigkeit der Dialysezeit.	34
Abbildung 30: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Diafiltrationszyklen des QPEI-Produktes.	34
Abbildung 31: QPEI-Produkt 25 kDa, links: vor Dialyse und rechts nach Dialyse.	34
Abbildung 32: HTCC/QPEI-Membranen, links: vor Dialyse und rechts nach Dialyse.	34
Abbildung 33: Schematische Darstellungen der Vernetzungsreaktionen: Vernetzung von HTCC und QPVA durch I) Ethylenglykoldiglycidylether (EGDGE) und II) Glutaraldehyd (GA) [30].	35
Abbildung 34: FTIR Spektrum von HTCC/QPVA und vernetzt mit Glutaraldehyd (GA), Ethylenglykoldiglycidylether (EGDGE) und einer Mischung aus GA/EGDGE [30].	36
Abbildung 35: Wasseraufnahme der vernetzten HTCC/QPVA Blendmembranen in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades [30].	36
Abbildung 36: Ionenaustauschkapazität (IEC) der vernetzten HTCC/QPVA Membranen vs. DC; Alkalische Behandlung für 24 und 168 Stunden in 1 M KOH-Lösung bei 25 °C [30].	36

Abbildung 37: Alkalische Quellung und IEC der vernetzten HTCC/QPVA Membranen in Abhängigkeit des HTCC-Gehaltes [30].	37
Abbildung 38: Spezifische Anionenleitfähigkeit der HTCC/QPVA Membranen vs. Vernetzungsgrad [30].	38
Abbildung 39: Ethanol-Permeabilität der HTCC/QPVA Membranen vs. Vernetzungsgrad [30].	38
Abbildung 40: REM Aufnahmen von HTCC/QPVA Membranen (a) ohne Vernetzung (b) vernetzt mit GA (c) vernetzt mit EGDGE und (d) vernetzt mit einer Mischung aus GA/EGDGE [30].	39
Abbildung 41: TG-Kurven von (a) Chitosan, (b) QPVA und (c) HTCC/QPVA Blendmembran. [30]	39
Abbildung 42: Ausgangsmaterialien für das interpenetrierende Netzwerk (IPN): (A) vernetzte HTCC und (B) quaternäres Polyethylenimin (QPEI) und (C) schematische Darstellung eines Interpenetrating Networks (IPN) aus beispielsweise HTCC und QPEI.	40
Abbildung 44: TG-Kurven der HTCC/QPVA Membran und der HTCC/QPEI Membran [47].	41
Abbildung 45: Schematische Darstellungen der radikalischen Polymerisation von zwei funktionalisierten Polymeren initiiert durch einen Photoinitiator.	41
Abbildung 43: Alkalische Quellung und IEC der HTCC/QPEI Membranen vs. DC [47].	41
Abbildung 46: FTIR Spektren der UV-vernetzten Membranen in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit 0 min, 5 min, 10 min, 15 min und 60 min.	42
Abbildung 47: REM-Aufnahmen von UV-vernetzten Membranen mit Photoinitiator a) 7,5 mg 60 min, b) 12,5 mg 60 min, c) 25 mg 60 min und d) 25 mg 10 min.	43
Abbildung 48: TG-Kurven der Membranen 1) HTCC/QPVA mit GA/EGDGE, 2) UV-vernetzte Membran mit 25 mg Photoinitiator, 3) UV-vernetzte Membran mit 12,5 mg Photoinitiator und 4) UV-vernetzte Membran mit 7,5 mg Photoinitiator.	43
Abbildung 49: Darstellung des Sol-Gel Prozesses (Hydrolyse und Kondensation) und Vernetzung von HTCC/QPVA-Blendmembranen; I) QPVA vernetzt mit EGDGE und TEOS und II) quaternäres Chitosan vernetzt mit EGDGE und TEOS.	44
Abbildung 50: FTIR Spektren der Blendmembran (HTCC/QPVA mit 0% SiO ₂ -Anteil) und der SiO ₂ -Hybridmembranen mit 5%, 10%, 15%, 20% und 25% SiO ₂ -Gehalt (Prekursor-Mischung aus TEOS/MTES) [14].	45
Abbildung 51: Wasseraufnahme und Membrandicke der HTCC/QPVA-SiO ₂ -Hybridmembranen.	46
Abbildung 52: REM-Aufnahmen der HTCC /QPVA-SiO ₂ Hybridmembran (7,5 g SiO ₂ / 100 g FS Membran).	46
Abbildung 54: IEC der SiO ₂ -Hybridmembranen vor und nach der Thermobehandlung.	47
Abbildung 53: Alkalische Quellung der SiO ₂ -Hybridmembranen vor und nach der Thermo-behandlung.	47
Abbildung 55: EtOH-Permeabilität der Hybrid-membranen in Abhängigkeit der Temperatur [14].	48
Abbildung 56: TG-Kurven der Hybridmembranen in Abhängigkeit der SiO ₂ -Gehalte.	48
Abbildung 58: Alkalische Quellung und IEC der QHECE/QPVA Hybridmembranen vs. GPTES-Gehalt.	49
Abbildung 57: Alkalische Quellung und IEC der QHECE/QPVA Blendmembranen vs. EGDGE-Gehalt.	49
Abbildung 59: REM-Aufnahmen von unterschiedlich vernetzen QHECE/QPVA SiO ₂ -Hybridmembranen mit 0,1 mmol/l EGDGE, 0,6 mmol/l und 1,2 mmol/l EGDGE (A: Vergrößerung x1000 und B: Vergrößerung x 5000).	50
Abbildung 60: Vernetzung von Chitosan und <i>in situ</i> Bildung von Chitosan-Si-Hybridmembranen.	50

Abbildung 62: EtOH-Permeabilität der thermo-behandelten HTCC/QPVA-SiO ₂ -Hybrid-membranen vs. Vernetzungsgrad (EGDGE).....	51
Abbildung 61: Alkalische Quellung und IEC der thermobehandelten HTCC/QPVA-SiO ₂ -Hybrid-membranen vs. Vernetzungsgrad (EGDGE).....	51
Abbildung 63: (A) Auftropfprozess für die Anodenherstellung; (B) Chitosan basierte AEM (HTCC/QPVA); (C) Membran-Elektroden-Einheit; (D) Selbstangefertigte Direkt-Einzelzelle [47].....	53
Abbildung 64: AEM MQ195b (A) vor und (B), (C) in Form einer MEE nach der <i>in-situ</i> Messung (Direkt-Einzelzelle).....	54
Abbildung 65: <i>In-situ</i> Charakterisierung der AgMn _x O _y /C-Kathode mit verschiedenen PTFE-Gehältern hinsichtlich der Ethanol-Toleranz.....	55
Abbildung 66: Zellausbauprozess von links nach rechts: Einkleben der Kathode, Anbringen des Separators, des Ni-Gitters und der Anode [7].....	56

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Herstellung von HTCC-Pulver mit EPTMAC bei einem pH-Wert von 9 (4 h bei 80 °C); molares Verhältnis Chitosan (CS) und EPTMAC (mol), Quaternisierungsgrad der AgNO ₃ -Methodik (DQ _{Cl}), Quaternisierungsgrad der ¹ H-NMR-Methodik (DQ ¹ _{H-NMR}), Elementaranalyse (XPS) und C/N-Verhältnis der XPS-Methodik.	30
Tabelle 2: Quaternisierungsgrade (DQ ¹ _{H-NMR}) in Abhängigkeit der KOH-Konzentration, Charakterisierung der HTCC/QPVA-Membraneigenschaften (OH ⁻ -Quellung, IEC und spez. Anionenleitfähigkeit).....	32
Tabelle 3: Spezifische Anionenleitfähigkeit der SiO ₂ -Hybridmembranen ohne Thermobehandlung [14].	47
Tabelle 4: Membraneigenschaften vor und nach der <i>in-situ</i> Messung der MQ195b AEM.	54

9 Kontaktdaten

ProjektleiterIn:

Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker
Technische Universität Graz
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Inffeldgasse 25/C, 8010 Graz
viktor.hacker@tugraz.at,
<http://www.ceet.tugraz.at/fuelcells>

Projektpartner:

Ing. Birgit Feketeföldi
JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH
MATERIALS - Institut für Oberflächentechnologien und Photonik
Franz-Pichler-Straße 30, 8160 Weiz
birgit.feketefoeldi@joanneum.at
www.joanneum.at

Projektpartner:

Volker Ribitsch
Karl Franzens Universität Graz
Institut für Chemie
Heinrichstraße 28, 8010 Graz
volker.ribitsch@uni-graz.at
<https://chemie.uni-graz.at>