

Institut für anorganische Chemie
der Christian – Albrechts – Universität

**Zirkoniumphosphathaltige Membranen
für die
Methanol - Brennstoffzelle**

Dissertation vorgelegt von
Dipl. Chem. Matthias Dugaro

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Kiel 2004

Institut für anorganische Chemie
der Christian – Albrechts – Universität

**Zirkoniumphosphathaltige Membranen
für die
Methanol - Brennstoffzelle**

Dissertation vorgelegt von
Dipl. Chem. Matthias Dugaro

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Kiel 2004

Die Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemie im GKSS
Forschungszentrum Geesthacht GmbH von August 2000 bis November 2003 durchgeführt.

1. Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly
2. Referent: Prof. Dr. C. Hadenfeld
Tag der mündlichen Prüfung 18.02.2004
Zum Druck genehmigt 31.01.2005

.....
Dekan

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Lagaly für die Betreuung und Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei dem Projektteam unter der Leitung von Frau Dr. S. P. Nunes beim Forschungszentrum Geesthacht, insbesondere bei Herrn Dr. Bastian Ruffmann für seine konstruktiven Hilfestellungen.

Frau Monika Schneeweis danke ich für die Anfertigung der Röntgenpulverdiagramme, Herrn Andreas Gutzmann für die Durchführung der EDX Messungen und meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe für die kontinuierliche Beschaffung neuer Probleme mit der Computer Hard- und Software.

Meiner Familie danke ich für Ihre liebevolle Unterstützung während dieser Zeit.

Inhaltsverzeichnis:

1. <i>Einführung</i>	001	
1.1. <i>Einleitung</i>	001	
1.2. <i>Zielsetzung</i>	002	
2. <i>Brennstoffzellen</i>	003	
2.1. <i>Allgemeines</i>	003	
2.2. <i>„Direkt Methanol Brennstoffzelle“, DMFC</i>	004	
2.3. <i>Membranen</i>	005	
3. <i>Material</i>	006	
4. <i>Herstellung der Membranen</i>	007	
4.1. <i>Dispersionen in polaren Lösungsmitteln</i>	007	
4.2. <i>Dispersionen in wasserhaltigen Lösungsmitteln</i>	008	
4.2.1. <i>Modifizierung durch Titan-, Aluminium-, Ytterium- und Bleiverbindungen</i>	008	
4.2.2. <i>Modifizierung durch Titanverbindungen und Aluminiumchlorid oder Bleichlorid</i>	010	
4.3. <i>Dispersionen bei Zusatz von Aerosil</i>	011	
4.4. <i>Sulfonierung von Polyetheretherketon</i>	012	
4.5. <i>Herstellung der Membranen</i>	013	
4.6. <i>Messung des Sulfonierungsgrades</i>	013	
4.7. <i>Übersicht über die hergestellten Membranen</i>	014	
5. <i>Untersuchungsmethoden</i>	016	
5.1. <i>Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)</i>	016	
5.2. <i>Pulverdiffraktometrie</i>	018	

5.3. Partikelladungsdetektor (PCD)	019
5.4. Teilchengrößenbestimmung	021
5.5. elektrokinetische Mobilität	023
5.6. Pervaporationsmessung	025
5.7. Selektivität	026
5.8. Quellung	026
5.9. Impedanzmessung	027
6. Ergebnisse	028
6.1. Dispersionen in wasserhaltigen Lösungsmitteln	028
6.1.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße	028
6.2. Titandotierte Dispersionen in DMF	041
6.2.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße	041
6.2.2. Quellung	048
6.2.3. Pervaporation	052
6.2.4. Selektivität	052
6.2.5. Leitfähigkeitsmessungen	053
6.3. Al ³⁺ und Y ³⁺ dotierte Dispersionen in DMF	055
6.3.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße	055
6.3.2. Quellung	062
6.3.3. Pervaporation	064
6.3.4. Selektivität	064
6.3.5. Leitfähigkeitsmessungen	065
6.4. Pb ²⁺ dotierte Dispersionen in DMF	067
6.4.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße	067
6.4.2. Quellung	075
6.4.3. Pervaporation	079
6.4.4. Selektivität	081

6.4.5. Leitfähigkeitsmessungen	081
6.5. Modifizierung durch Titan- Aluminiumverbindungen und Titan- Bleiverbindungen	085
6.5.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße	085
6.5.2. Quellung	092
6.5.3. Pervaporationsmessung	093
6.5.4. Selektivität	094
6.5.5. Leitfähigkeitsmessungen	094
6.6. Modifizierung durch Aerosil- Bleiverbindungen	096
6.6.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße	096
6.6.2. Quellung	103
6.6.3. Pervaporation	107
6.6.4. Selektivität	108
6.6.5. Leitfähigkeitsmessungen	109
6.7. Modifizierung durch Aerosil mit Blei- und Titansalzen	111
6.7.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße	111
6.7.2. Pervaporation	113
6.7.3. Selektivität	114
6.7.4. Leitfähigkeitsmessungen	114
7. Zusammenfassung	115
8. Literatur	116
9. Anhang	121

1. Einführung

1.1. Einleitung

Die Entwicklung der Brennstoffzelle geht auf den in Wales geborenen Physiker und Juristen William Robert Grove (1811-1896) zurück [GROVE, 1839]. Dieser erfand 1839 die erste „galvanische Gasbatterie“. Hier wurde die der Brennstoffzelle zugrunde liegende chemische Reaktionsprinzip (Wasserstoff reagiert mit Sauerstoff zu Wasser unter Abgabe von elektrischer Energie) zur „kalten“ elektrochemischen Energieumwandlung beschrieben. Schwierigkeiten mit der technischen Umsetzung und das Fehlen von wissenschaftlichem Wissen ermöglichten erst in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts den Bau einer ersten brauchbaren Brennstoffzelle [TILMETZ ET AL, 1995; KORDESCH ET AL, 1998]. In den amerikanischen Raumfahrzeugen (Gemini, Apollo), die keiner Kostenlimitierung unterlagen wurden Brennstoffzellen zur Stromversorgung verwendet.

Charakteristisch für die Brennstoffzelle ist der hohe Wirkungsgrad bei der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, wobei als Nebenprodukte Wasser und gegebenenfalls CO₂ (beim Einsatz von Methanol als Wasserstoffdonator) entstehen [OSTWALD, 1896; DRENCKHAHN, 1993]. Dies macht die Brennstoffzelle als Ersatz für Verbrennungsmotoren, sowie als Akkumulatoren sehr interessant.

Durch die schnelle Industrialisierung der Welt werden Jahr für Jahr immer mehr Verbrennungsmotoren und Akkumulatoren benötigt, um den Bedarf an Energie zu decken. Hierbei werden nicht nur die endlichen Erdölvorkommen aufgebraucht, sondern es entstehen Emissionsgase wie z. B. CO_x, N_xO_y und SO₂, die unter anderem für den Abbau der Ozonschicht, das Waldsterben und die Erwärmung der Luftschicht über der Erde verantwortlich gemacht werden.

Hier kam es 1994 in den kalifornischen Ausführungsbestimmungen zu einer Forderung nach Fahrzeugen mit geringer bzw. keiner Emission. Diese Bestimmung legte den Anteil der „Zero Emission Vehicle“ bei den Neuzulassungen fest [STORK 1996]. Da die Emissionsgase bei der Stromerzeugung in einer Brennstoffzelle lokal nicht entstehen, wäre die DMFC eine Lösung zur Erfüllung dieser Bestimmung.

Ein weiterer Vorteil von Fahrzeugen mit Brennstoffzellen gegenüber Fahrzeugen mit konventioneller Antriebstechnik ist, dass sich der Wirkungsgrad im häufigen Teillastbereich gegenüber dem Bereich der Volllast verbessert. Des Weiteren erzeugen Elektromotoren im niedrigen Drehzahlbereich das notwendige Drehmoment zum Anfahren und verbrauchen im Stillstand keine Energie [Drescher, 1997; Flotow, 2000].

1.2. Zielsetzung

Um eine Ablösung von Verbrennungsmotoren und Akkumulatoren durch Brennstoffzellen zu erreichen, müssen die Kosten verringert werden. Dies kann durch Ersetzen der zurzeit verwendeten Ionenaustauschmembran Nafion¹ durch sulfoniertes Polyetheretherketon erfolgen [KLOKE, 1999]. Wenn ein Einsatz von Brennstoffzellen in mobilen Bereich erfolgen soll, muss nach preisgünstigeren Alternativen gesucht werden.

Ziel dieser Arbeit ist, durch Kombination von modifizierten Zirkoniumhydrogenphosphaten mit sulfonierten Polyetheretherketonen günstige, stabile Membranen herzustellen, die mit einer geringen Methanol - Permeabilität ausgestattet sind und eine hohe Leitfähigkeit aufweisend.

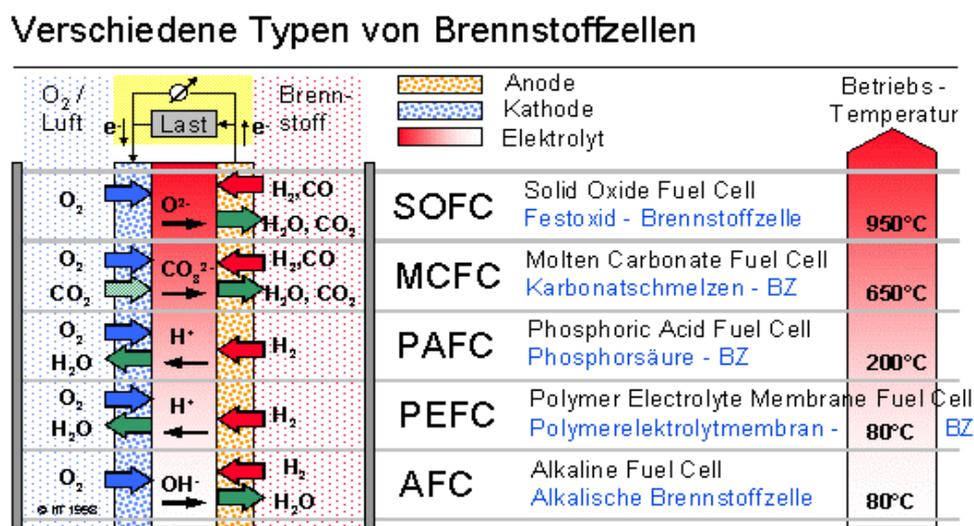
¹ Bei diesem teuren Hochleistungskunststoff handelt es sich um ein sulfoniertes, perfluoriertes Polymer, das bei genügend hohem Wassergehalt eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweist

2. Brennstoffzellen

2.1. Allgemeines

Die Brennstoffzelle stellt eine Sonderform eines galvanischen Elementes dar. Die Brennstoffe gehören nicht direkt zur Zelle und können endlos zugeführt werden. Die elektrische Energie wird durch die chemische Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff gewonnen [BOSSEL, 2000; SCHÖNBEIN 1839]. Die bei der DMFC anfallenden Abfallprodukte sind Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonooxid und Wasser. Hierbei ist zu beachten, dass die Zelle geräuschlos und ohne mechanischen Verschleiß arbeitet [FRIEDRICH 2000].

Die Brennstoffzelle besteht aus der Brennstoffelektrode (Anode), dem Elektrolyten und der Luft - Sauerstoffelektrode (Kathode). Die unterschiedlichen Brennstoffzellen (Abb. 2.1) lassen sich in verschiedene Typen einteilen. Dieses kann über die unterschiedliche Form des Elektrolyten (Schmelze, Polymermembran oder Festoxid) erfolgen, aber auch durch die unterschiedliche Betriebstemperatur (Nieder-, Mittel- oder Hochtemperatur) der Brennstoffzellen [BETTMANN ET AL, 1993; LEDJEFF, 1993].



Universität Hannover
Institut für Thermodynamik



Abb. 2.1. Verschiedene Brennstoffzellentypen

Bei der „Alkaline Fuel Cell“ ist es erforderlich, Luft ohne Kohlendioxid oder reinem Sauerstoff einzusetzen. Des Weiteren muss das entstandene Wasser ständig entfernt werden. Daher ist der Einsatz nur für ausgewählte Bereiche sinnvoll [FACHREPORT BRENNSTOFFZELLE, 2001].

Die „Polymerelektrolytmembran Fuel Cell“ (PMFC), „Direkt Methanol Fuel Cell“ (DMFC) und „Phosphoric Acid Fuel Cell“ (PAFC) basieren auf den Transport von Protonen durch einen sauren Elektrolyten in Form eines Polymeren (bei der PAFC ist es Phosphorsäure). Anwendung könnte die PAFC in Blockheizkraftwerken finden.

Die „Solid Oxid Fuel Cell“ (SOFC) und „Molten Carbonate Fuel Cell“ (MCFC) benötigen hohe Temperaturen, um eine ausreichende Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten zu erreichen [FRIEDRICH, 2000].

2.2. „Direkt Methanol Brennstoffzelle“, (DMFC)

Bei der DMFC (Abb. 2.2) wird als Brennstoff Methanol in gasförmiger oder flüssiger Form eingesetzt. Der Temperaturbereich für den Betrieb einer DMFC liegt zwischen Raumtemperatur und 120°C. Probleme treten bei der Ausschleusung des Kohlenstoffdioxids aus dem Anodenkreislauf, der Permeabilität der Membran für Methanol und der Inhibierung der Kathode durch das permeierte Methanol auf. Der modulare Aufbau der Brennstoffzellen zu Stapeln (Stack) ermöglicht eine optimale Leistungsanpassung. Emissionen entstehen nur bei der Wasserstoff / Methanol Erzeugung und beim Reforming [VESPER, 1998]. Neben Kohlenstoffdioxid entstehen geringe Mengen an Schwefeldioxid, Stickoxide und Kohlenstoffmonoxid. Als weiterer Vorteil kann noch genannt werden, dass im Gegensatz zu Akkumulatoren bei Brennstoffzellen keine Selbstentladung an die Umgebung stattfindet.

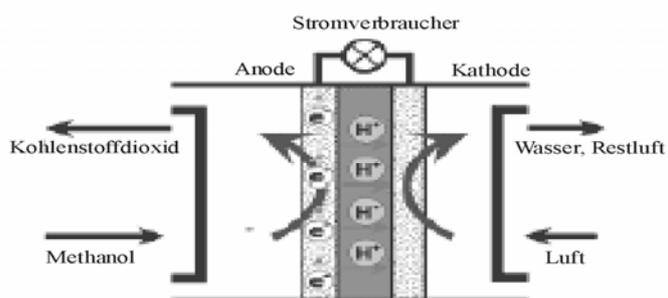
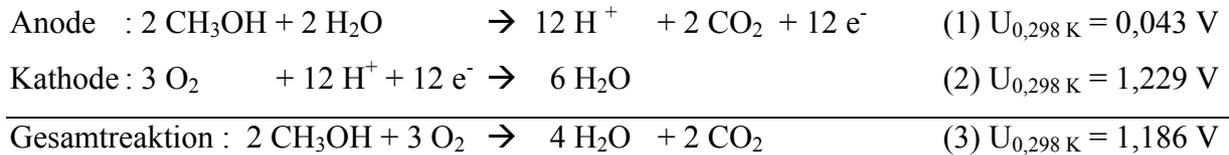


Abb. 2.2. Schaubild einer DMFC Brennstoffzelle

Folgende Gleichungen zeigen die Einzelreaktion und die Gesamtreaktion in einer DMFC [LEDJEFF, 1995].



Am Katalysator der Anodenseite wird Methanol mit Wasser oxidiert (Reaktionsgleichung 1). Das dabei entstandene Kohlenstoffdioxid wird aus der Zelle abgeführt. Die Protonen wandern durch die Polymermembran, während die Elektronen über den äußeren Nutzstromkreis zur Kathode geführt werden. Auf der Kathodenseite wird aus den Protonen und Elektronen mit Sauerstoff aus der Luft Wasser gebildet (Reaktionsgleichung 2), welches an die Umwelt abgegeben werden kann.

Die Zellspannung der Gesamtreaktion von 1,186 V setzt sich aus der Differenz der Anodenspannung von 0,043 V und der Kathodenspannung von 1,229 V zusammen.

2.3. Membranen

Hauptsächlich werden Membranen aus Nafion oder perfluorierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Eine andere Möglichkeit (Abb. 2.3) wäre sulfoniertes Polyetheretherketon (S-PEEK) [SAECHTLING, 1989; MENE ET AL, 2002; ZAIDA ET AL, 2000].

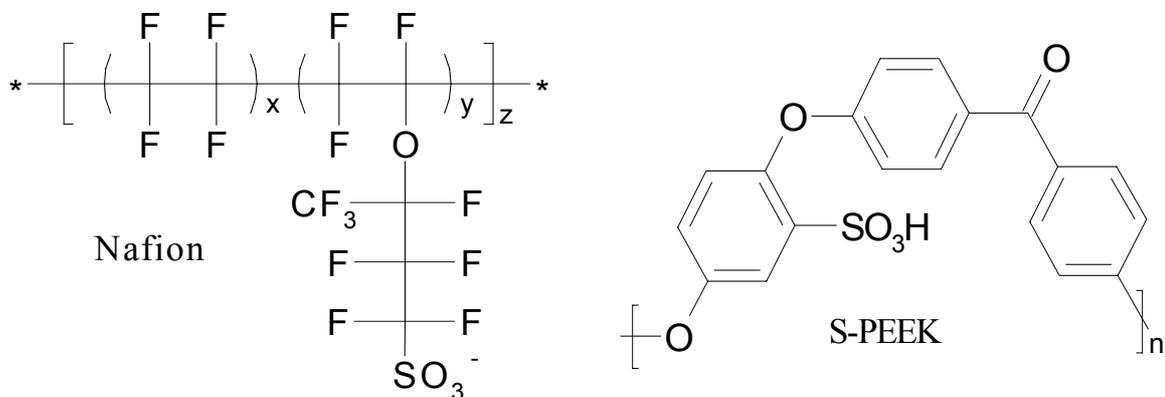


Abb. 2.3. Strukturformel von Nafion und S-PEEK

3. Material

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung anorganischer Dispersionen wurden *Zirkon (IV) oxidchlorid – Octahydrat z. A.*“ ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) der Firma Merck und *Zirkonium (IV) carbonat z. A.*“ (59 % ZrCO_3 / 41 % ZrO_2) der Firma Riedel de Haën verwendet.

Zur Modifizierung wurden eingesetzt:

1. *Tetrapropylorthotitanat z. S.*
2. *15% ige Titan (III) chloridlösung in 10 % iger Salzsäure*
3. *Ytteriumchlorid – Hexahydrat* jeweils der Firma Merck, sowie
4. *Aluminiumchlorid (wasserfrei sublimiert)*
der Firma Riedel de Haën und
5. *Blei (II) chlorid“ z. A.*“

Bei einigen Proben wurde zusätzlich Aerosil zugegeben:

Aerosil 200 (Degussa)

Spezifische Oberfläche (BET)	200 ± 25 m ² /g
Mittlere Primärteilchengröße	12 nm
SiO ₂ -Gehalt bezogen auf die geglühte Substanz	99.8 %

Aerosil R 972 (Degussa)

Spezifische Oberfläche (BET)	110 ± 20 m ² /g
C-Gehalt	0.6 - 1.2 %
Mittlere Größe der Primärteilchen	16 nm
SiO ₂ -Gehalt bezogen auf die geglühte Substanz	> 99.8 %

Zur Herstellung der Phosphate wurde 2N Phosphorsäure eingesetzt. Dazu wurden 166 g *ortho – Phosphorsäure 99 %* zur Analysis der Firma Merck in 1 L wasserfreiem Dimethylformamid gelöst.

Das sulfonierte Polyetheretherketon (S-PEEK) (Polymer P1) wurde von der GKSS zur Verfügung gestellt. Es wies einen Sulfonierungsgrad (SD) von 70.5 % auf [KERRES, 1998].

Des Weiteren wurde ein selbst hergestelltes Polymer P3 verwendet, das einen SD von 59 % hatte [SCHULZE, 1986; JANDER, 1987]. Das Ausgangs PEEK wurde von der Firma Vitorex bezogen.

4. Herstellung der Membranen

Durch gezielt modifizierte Dispersionen [ALBERTI ET AL, 1989; TROBAJO ET AL, 2000] wurde versucht, die Eigenschaften der Membranen zu verbessern. Hierzu wurden Verbindungen Elemente aus der dritten Haupt- bzw. Nebengruppe (Al^{3+} , Y^{3+}) [GLIPA ET AL, 1997] sowie aus der vierten Haupt- und Nebengruppe (Si^{4+} , Pb^{2+} , Ti^{4+}/Ti^{3+}) [BARANOV ET AL, 2001; CLEARFIELD ET AL, 1978; TEGEHALL, 1989; ALBERTI ET AL, 2001; NUNES ET AL, 2002; DIMITROVA ET AL, 2002] eingesetzt. Durch die unterschiedliche Ladung gegenüber Zirkonium und dem Einsatz von Elementen aus der gleichen Hauptgruppe sollte Einfluss auf die Leitfähigkeit und Pervaporation genommen werden.

4.1. Dispersionen im polaren Lösungsmitteln

In einem 250 mL Kolben wurden 50 mL Lösungsmittel (**1**) vorgelegt und mit 2.5 g Zirkon (IV) oxidchlorid – Octahydrat zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Titanlösung mit 20 mL Lösungsmittel (**1**) hinzugegeben, und Lösung weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf 80 °C erhitzt und für vier Stunden gerührt, bevor langsam 50 mL 2N Phosphorsäure hinzugegeben wurde. Diese Lösung wurde innerhalb von zwei Stunden auf 120 °C erhitzt und 24 Stunden gerührt. Die Rohprodukte (Tabelle 4.1) wurden durch fünfmaliges Waschen mit Lösungsmittel (**3**) gereinigt.

Tab. 4.1. Darstellung der Dispersionen aus $ZrOCl_2$ (2,5g) im wässrigen Lösungsmittel

Produktnummer	Lösungsmittel 1	Salz 2	Lösungsmittel 3 zum Waschen
D03	Propanol	5 ml $Ti(C_2H_5O)_4$	Propanol
D04	Propanol	10 ml $Ti(C_2H_5O)_4$	Propanol
D05	Propanol	15 ml $Ti(C_2H_5O)_4$	Propanol
D06	Propanol	20 ml $Ti(C_2H_5O)_4$	Propanol

D07	Ethanol	5 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Ethanol
D17	Ethanol	10 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Ethanol
D18	Ethanol	15 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Ethanol
D19	Ethanol	20 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Ethanol
D08	Wasser	5 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser
D11	Wasser	10 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser
D12	Wasser	15 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser
D13	Wasser	20 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser
D09	DMF	15 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser
D14	DMF	10 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser
D15	DMF	15 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser
D16	DMF	20 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser
D10	Propanol	5 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	Wasser

Die Dispersionen ließen sich ohne Probleme darstellen. Mit Wasser als Lösungsmittel *1* waren die Proben gelblich. Die übrigen Dispersionen waren weiß.

Die Dispersionen wurden mit Polymer P1 umgesetzt. Nach dem Trocknen waren die Membranen spröde und enthielten Löcher. Die Ursache war die Verwendung von Wasser. Versuche, die Membraneigenschaften zu verbessern, indem die Dispersionen getrocknet und in einer Kugelmühle mit DMF als Lösungsmittel redispersiert wurden, zeigte kein Erfolg. Es konnten keine homogenen Dispersionen hergestellt werden. Die dargestellten Membranen waren zudem zu spröde.

4.2. Dispersionen in nichtwässrigen Lösungsmittel

4.2.1. Modifizierung durch Titan-, Aluminium-, Ytterium- und Bleiverbindungen

Die Darstellung mit nichtwässrigen Lösungsmitteln erfolgte analog zur Darstellung im polaren Lösungsmittel. In einem 250 mL Kolben wurden 50 mL DMF vorgelegt und mit 2.5 g Zirkon (IV) oxidchlorid – Octahydrat zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden die jeweiligen Modifikatoren mit 20 mL DMF hinzugegeben und die Lösung für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde unter rühren auf 80 °C erhitzt (vier Stunden) und dann langsam mit 50 mL wasserfreier 2 N Phosphorsäure versetzt. Danach wurde auf 120 °C erhitzt und 24 Stunden gerührt. Die Rohprodukte (Tabelle 4.2) wurden durch fünfmaliges Waschen mit DMF gereinigt.

Tab. 4.2. Dispersionen in Gegenwart von Titan-, Aluminium-, Ytterium- oder Bleiverbindungen. Ausgangsmaterial 2,5g $ZrOCl_2$ bzw. 2,5g Zirkoniumcarbonat bei den Proben C2 – C5.

Produktnummer	Salz 2
D30	30 ml $Ti(C_2H_5O)_4$
D31	40 ml $Ti(C_2H_5O)_4$
D32	50 ml $Ti(C_2H_5O)_4$
D33	20 ml $Ti(C_2H_5O)_4$
D34	10 ml $TiCl_3 \cdot HCl$
D35	5 ml $TiCl_3 \cdot HCl$
D36	20 ml $TiCl_3 \cdot HCl$
D37	40 ml $TiCl_3 \cdot HCl$ ²
D45	0.5 g $AlCl_3$
D46	1 g $AlCl_3$
D47	2 g $AlCl_3$
D48	4 g $AlCl_3$
D49	0.5 g $PbCl_2$
D50	1 g $PbCl_2$
D51	2 g $PbCl_2$
D52	4 g $PbCl_2$ ³
D53	0.1 g YCl_3
D54	0.2 g YCl_3
D55	0.4 g YCl_3
D56	0.8 g YCl_3
K49	0.5 g $PbCl_2$
K50	1 g $PbCl_2$
K51	2 g $PbCl_2$
K52	4 g $PbCl_2$
C2	1 g $PbCl_2$
C3	2 g $PbCl_2$
C4	4 g $PbCl_2$
C5	8 g $PbCl_2$

Die wasserhaltigen Dispersionen konnten ohne Probleme dargestellt werden. Die Proben D33 und D30 wiesen eine leichte gelbliche Färbung auf, alle anderen Proben waren weiß.

² Es fand keine Umsetzung des $TiCl_3$ mit der Phosphorsäure statt.

³ Es entstand ein fester Klumpen.

Die Umsetzung der Dispersionen mit den Polymeren P1 und P3 ergaben Membranen in zufrieden stellender Qualität.

Bei der Probe D37 verhinderte ein zu hoher Anteil von Titan (III) chloridlösung in 10 % iger Salzsäure die Phosphatierung des Zirkonylchlorids, bzw. des $TiCl_3$ durch die wasserfreie Phosphorsäure. Erkennbar durch die blaue Farbe der Lösung. Bei der Probe D52 ist ungeklärt, warum keine Umsetzung erfolgte, da die Proben K52 und C4 bzw. C5 mit einer neuen Charge Zirkonylchlorid ohne Probleme dargestellt werden konnten.

4.2.2. Modifizierung durch Titanverbindungen und Aluminiumchlorid oder Bleichlorid

In einem 250 mL Kolben wurden 50 mL DMF vorgelegt und mit 2.5 g Zirkon (IV) oxidchlorid – Octahydrat zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Salz (2) in 20 ml DMF und die Titanverbindung (3) ebenfalls in 20 ml DMF hinzugegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf 80 °C erhitzt, weitere vier Stunden gerührt und dann langsam mit 50 mL wasserfreier 2 N Phosphorsäure versetzt. Danach wurde auf 120 °C erhitzt und 24 Stunden gerührt. Die Rohprodukte (Tabelle 4.3) wurden durch fünfmaliges Waschen mit DMF gereinigt.

Tab. 4.3. Dispersionen in Gegenwart von Titanverbindungen mit Aluminiumchlorid oder Bleichlorid. Ausgangsmaterial 2.5g $ZrOCl_2$.

Produktnummer	Salz 2	Salz 3
D38	1 g $AlCl_3$	15 ml $Ti(C_2H_5O)_4$ ⁴
D39	1 g $AlCl_3$	5 ml $Ti(C_2H_5O)_4$
D40	1 g $AlCl_3$	30 ml $Ti(C_2H_5O)_4$ ⁵
D41	1 g $AlCl_3$	20 ml $Ti(C_2H_5O)_4$ ⁶
D42	1 g $AlCl_3$	5 ml $TiCl_3$ * HCl
D43	1 g $AlCl_3$	10 ml $TiCl_3$ * HCl
D44	1 g $AlCl_3$	20 ml $TiCl_3$ * HCl ⁷

⁴ Substanz wurde zu einem festen Klumpen

⁵ Substanz wurde zu einem festen Klumpen

⁶ Substanz wurde zu einem gelben Gel

⁷ Es fand keine Umsetzung des $TiCl_3$ mit der Phosphorsäure statt.

R1	0.5 g PbCl ₂	50 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄
R2	1 g PbCl ₂	40 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄
R3	2 g PbCl ₂	30 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄
R4	4 g PbCl ₂	20 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄

Bei den Versuchsreihen D38 bis D44 ließen sich Dispersionen mit nur geringen Zugaben von Tetrapropylorthotitanat und Titan (III) chloridlösung darstellen. Die Kombination aus Aluminiumchlorid und Titanverbindung war nur bei geringer Titan – Konzentration erfolgreich, da bei mehr als 10 ml Titanverbindung ein harter Klumpen entstand. Die erfolgreich dargestellten Dispersionen waren weiß. Bei Probe D41 entstand ein gelbes Gel. Eine Umsetzung von D41 mit Polymer P1 zu einer Membran gelang nicht, da beim Zusammengeben sofort ein klebriger Klumpen entstand. Die Dispersionen R1 bis R4 ließen sich ohne Probleme darstellen. Sie waren von gelblicher Farbe.

4.3. Dispersionen bei Zusatz von Aerosil

Die Darstellung von Dispersionen mit Zusatz von Aerosil und PbCl₂ erfolgte analog zu den bisherigen Darstellungen. In einem 250 mL Kolben wurden 50 mL DMF vorgelegt und mit 2.5 g Zirkon (IV) oxidchlorid – Octahydrat zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Aerosil R 972, sowie PbCl₂ (2) in 20 mL DMF hinzugegeben. Die Lösung wurde weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf 80 °C erhitzt, vier Stunden gerührt und langsam mit 50 mL 2 N Phosphorsäure versetzt. Anschließend wurde auf 120 °C erhitzt und 24 Stunden gerührt. Die Rohprodukte (Tabelle 4.4) wurden durch fünfmaliges Waschen mit DMF gereinigt.

Tab. 4.4. Dispersionen in Gegenwart von Aerosil. Ausgangsmaterial 2.5g ZrOCl₂.

Produktnummer	Aerosil R972	Salz 2
K53	3 g	0.5 g PbCl ₂
K54	3 g	1.0 g PbCl ₂
K55	3 g	2.0 g PbCl ₂
K56	3 g	4.0 g PbCl ₂

K57	6 g	0.5 g PbCl ₂
K58	6 g	1.0 g PbCl ₂
K59	6 g	2.0 g PbCl ₂
K60	6 g	4.0 g PbCl ₂

Die Darstellung verlief problemlos. Die Dispersionen waren weiß.

Weiterhin wurde noch eine Probenreihe mit Aerosil 200 und Ti(C₂H₅O)₄ dargestellt.

In einem 250 mL Kolben wurden 50 mL DMF vorgelegt und mit 2.5 g Zirkon (IV) oxidchlorid – Octahydrat zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Aerosil 200 und Ti(C₂H₅O)₄ (2) in 20 mL DMF und PbCl₂ (3) in 20 mL DMF hinzugegeben. Die Lösung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf 80 °C erhitzt, vier Stunden gerührt und langsam mit 50 mL 2 N Phosphorsäure versetzt. Nun wurde auf 120 °C erhitzt und 24 Stunden gerührt. Die Rohprodukte (Tabelle 4.5) wurden durch fünfmaliges Waschen mit DMF gereinigt.

Tab. 4.5. Dispersionen dargestellt in DMF in Gegenwart von Aerosil, PbCl₂ und Ti(C₂H₅O)₄. Ausgangsmaterial 2.5g ZrOCl₂.

Produktnummer	Ausgangsmaterial	Aerosil 200	Salz 2	Salz 3
R5	ZrOCl ₂	3 g	50 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	0.5 g PbCl ₂
R6	ZrOCl ₂	3 g	40 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	1.0 g PbCl ₂
R7	ZrOCl ₂	3 g	30 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	2.0 g PbCl ₂
R8	ZrOCl ₂	3 g	20 ml Ti(C ₂ H ₅ O) ₄	4.0 g PbCl ₂

Die Dispersionen R5 bis R8 ließen sich ohne Probleme darstellen und waren gelb.

4.4. Sulfonierung von Polyetheretherketon

150 g Polyetheretherketon [PARKER, 1992; FALBE ET AL 1997] wurden 24 Stunden bei 70 °C getrocknet und dann in 7.5 L konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren bei Raumtemperatur aufgelöst. Die Lösung wurde 100 Stunden gerührt. Danach wurde die Polymerlösung unter Rühren portionsweise auf Eis gegeben.

Das so erhaltene sulfonierte Polyetheretherketon wurde mit destilliertem Wasser bis zum einem $\text{pH} = 5.5$ gewaschen und danach 72 Stunden bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet [AUTORENKOLLEKTIV: ORGANIKUM]. Diese Fraktion wurde mit der Kennung P2 versehen. Die daraus hergestellte Polymermembran war bei Pervaporationsversuchen instabil und hatte einen zu hohen Quellungsgrad. Daher wurde P2 mit Leitungswasser bis zur Neutralität gewaschen und 72 Stunden getrocknet. Das Polymer wurde mit P3 gekennzeichnet. Es ergab Membranen, die bei den Pervaporationsversuchen stabiler als die zu P2 Membranen waren.

4.5. Herstellung der Membranen

Zur Herstellung der Membranen wurde 1 g Polymer in DMF gelöst, mit 0.1 g bis 0.4 g Trockengewicht der jeweiligen Dispersion in DMF bis zu einem Volumen von 10 ml aufgefüllt. Das Gemisch wurde 14 Tage gerührt und dann auf eine silanisierte Glasplatte gegossen und bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ das DMF verdampft.

Zur Silanisierung wurde die Glasplatte wurde 2 Stunden in eine wässrige 2 %ige Natronlauge gelegt und anschließend kurz mit destilliertem Wasser abgespült und getrocknet. Auf die trockene Glasplatte wurden dann bis zur vollständigen Benetzung eine Lösung aus 1 L Chloroform, 30 mL Hexadecyltriethoxysilan und 1 mL Triethylamin aufgebracht. Nach 30 Minuten wurde die Platte mit destilliertem Wasser abgespült und bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

4.6. Messung des Sulfonierungsgrades (DS)

Die CHN Elementaranalysen wurden am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung durchgeführt (Eager 200 mit 2 mg bei $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und V_2O_5 Zuschlag).

4.7. Übersicht über die hergestellten Membranen

Tab. 4.6. Übersicht der dargestellten Membranen

Kennzeichnung	Dispersion	Modifizierung mit	Trockenmasse des Feststoffs / Polymer [g/g]	Polymer
M001	D30	Ti ⁴⁺	0.1	P1
M002	D30	Ti ⁴⁺	0.2	P1
M003	D30	Ti ⁴⁺	0.3	P1
M004	D30	Ti ⁴⁺	0.4	P1
M005	D31	Ti ⁴⁺	0.1	P1
M006	D31	Ti ⁴⁺	0.2	P1
M007	D31	Ti ⁴⁺	0.3	P1
M008	D31	Ti ⁴⁺	0.4	P1
M009	D32	Ti ⁴⁺	0.2	P1
M010	D33	Ti ⁴⁺	0.1	P1
M011	D33	Ti ⁴⁺	0.2	P1
M012	D33	Ti ⁴⁺	0.3	P1
M013	D33	Ti ⁴⁺	0.4	P1
M014	D34	Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺	0.2	P1
M015	D35	Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺	0.2	P1
M016	D39	Al ³⁺ /Ti ⁴⁺	0.2	P1
M017	D42	Al ³⁺ /(Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺)	0.2	P1
M018	D43	Al ³⁺ /(Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺)	0.2	P1
M019	D45	Al ³⁺	0.2	P1
M020	D46	Al ³⁺	0.2	P1
M021	D47	Al ³⁺	0.2	P1
M022	D48	Al ³⁺	0.2	P1
M023	D49	Pb ²⁺	0.2	P1
M024	D50	Pb ²⁺	0.2	P1
M025	D51	Pb ²⁺	0.2	P1
M026	D53	Y ³⁺	0.2	P1
M027	D54	Y ³⁺	0.2	P1
M028	D55	Y ³⁺	0.2	P1
M029	K49	Pb ²⁺	0.1	P1
M030	K49	Pb ²⁺	0.3	P1
M031	K49	Pb ²⁺	0.4	P1
M032	K50	Pb ²⁺	0.1	P1
M033	K50	Pb ²⁺	0.3	P1

M034	K50	Pb ²⁺	0.4	P1
M035	K51	Pb ²⁺	0.1	P1
M036	K51	Pb ²⁺	0.3	P1
M037	K51	Pb ²⁺	0.4	P1
M038	K52	Pb ²⁺	0.1	P1
M039	K52	Pb ²⁺	0.3	P1
M040	K53	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.1	P3
M041	K53	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M042	K53	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.3	P3
M043	K54	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.1	P3
M044	K54	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M045	K54	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.3	P3
M046	K55	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.1	P3
M047	K55	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M048	K55	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.3	P3
M049	K56	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.1	P3
M050	K56	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M051	K56	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.3	P3
M052	K57	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.1	P3
M053	K57	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M054	K57	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.3	P3
M055	K58	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.1	P3
M056	K58	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M057	K58	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.3	P3
M058	K59	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.1	P3
M059	K59	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M060	K59	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.3	P3
M061	K60	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.1	P3
M062	K60	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M063	K60	Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.3	P3
M064	C2	Pb ²⁺	0.1	P3
M065	C2	Pb ²⁺	0.2	P3
M066	C2	Pb ²⁺	0.3	P3
M067	C3	Pb ²⁺	0.1	P3
M068	C3	Pb ²⁺	0.2	P3
M069	C3	Pb ²⁺	0.3	P3
M070	C4	Pb ²⁺	0.1	P3
M071	C4	Pb ²⁺	0.2	P3
M072	C4	Pb ²⁺	0.3	P3

M073	C5	Pb ²⁺	0.1	P3
M074	C5	Pb ²⁺	0.2	P3
M075	C5	Pb ²⁺	0.3	P3
M076	R1	Ti ⁴⁺ /Pb ²⁺	0.2	P3
M077	R2	Ti ⁴⁺ /Pb ²⁺	0.2	P3
M078	R3	Ti ⁴⁺ /Pb ²⁺	0.2	P3
M079	R4	Ti ⁴⁺ /Pb ²⁺	0.2	P3
M080	R5	Ti ⁴⁺ /Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M081	R6	Ti ⁴⁺ /Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M082	R7	Ti ⁴⁺ /Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3
M083	R8	Ti ⁴⁺ /Pb ²⁺ /Si ⁴⁺	0.2	P3

5. Untersuchungsmethoden

5.1. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

Die Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) ist eine spezielle Emissionstechnik die die charakteristischen Röntgenemissionsspektren der Elemente nutzt. Diese Emissionen werden durch Beschuss mit Elektronen hoher Energie hervorgerufen. Dadurch kann eine qualitative und semiquantitative Analyse von festen, elektrisch leitenden Stoffen durchgeführt werden. Der Beschuss mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl schlägt Elektronen aus den inneren Schalen der Atome (Abb. 5.1). Die hierbei entstandenen Atome sind in einem ionisierten angeregten Zustand. Die Elektronen der weiter außen liegenden Schalen besetzen nun die entstandenen Lücken der inneren Schalen, wobei die freiwerdende Energie in Form elektromagnetischer Strahlung oder als Auger-Elektron emittiert werden kann.

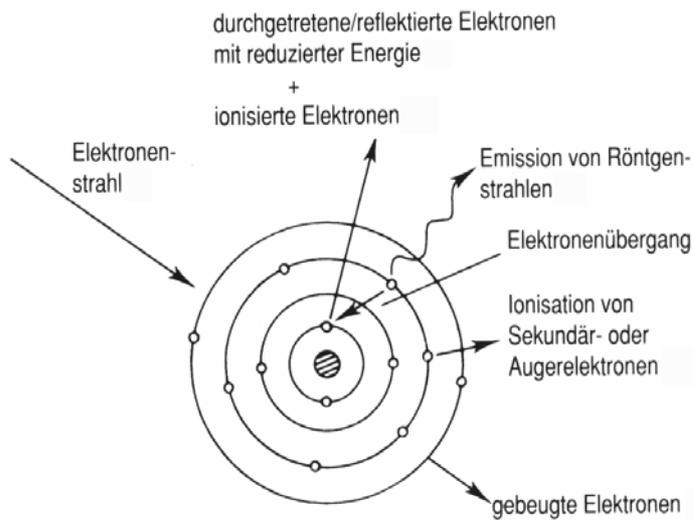


Abb. 5.1. Vorgänge beim Elektronenbeschuss einer Probe

Die spektralen Linienlagen im resultierenden Röntgenemissionsspektrum hängen von der Energiedifferenz zwischen den Elektronenschalen und von der Ordnungszahl ab. So wird für jedes Element ein charakteristisches Emissionsspektrum erzeugt.

Die erzeugten Röntgenstrahlen können entweder in Abhängigkeit von der Wellenlänge (wellenlängendispersiv) oder in Abhängigkeit der Energie (energiedispersiv) registriert werden. Hierbei können Elemente nachgewiesen werden, die eine Ordnungszahl größer als 6 besitzen. Elemente niedrigerer Ordnung geben kein auswertbares Röntgenemissionsspektrum ab, da die emittierte Strahlung vom Fenstermaterial, das sich vor dem Detektor befindet, absorbiert wird. Die Nachweisgrenze dieser Analyse liegt zwischen 10^{-10} und 10^{-14} g. Quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Proben können nach einer Kalibrierung erfolgen. Die Abb. 5.2 zeigt den schematischen Aufbau des Geräts ESEM XL 30 der Firma Phillips, mit dem die qualitativen und semiquantitativen Analysen durchgeführt wurden.

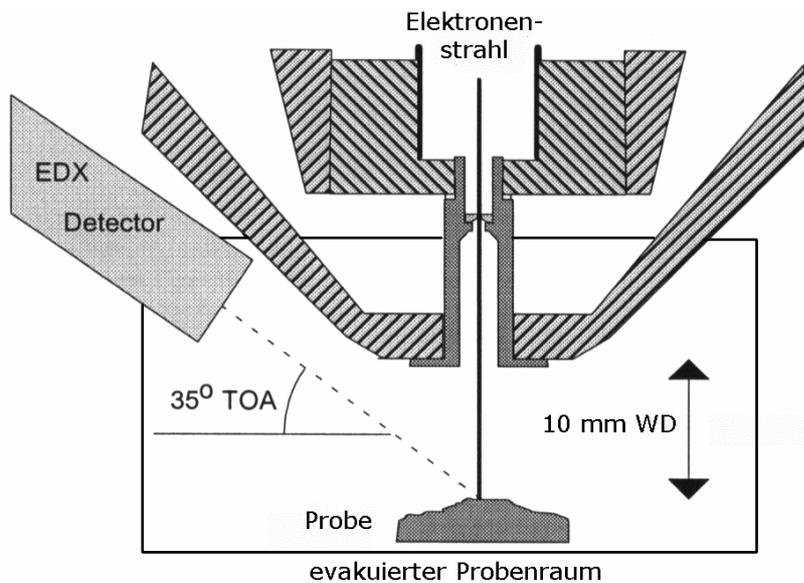


Abb. 5.2. Schematischer Aufbau eines EDX-Gerätes zur Messung im Hochvakuumbereich (WD = working distance, TOA = takeoff angle)

Wenige Milligramm der Dispersionen wurden bei 120 °C getrocknet. Die getrockneten Dispersionen wurden auf EDX Träger aufgebracht und in die Probenkammer eingeschleust.

5.2. Pulverdiffraktometrie

Die eingetrocknete polykristalline Dispersion wird mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt (Abb. 5.3). Hierbei werden die ungeordneten Kristallite der Probe an den Netzebenen gebeugt, die das Braggsche Gesetz erfüllen. Das Pulverdiffraktogramm enthält eine Auftragung der gemessenen Reflexintensitäten gegen den Beugungswinkel 2θ . Jede kristalline Phase besitzt ein charakteristisches Pulverdiffraktogramm und kann zur Identifizierung verwendet werden. Die Identifizierung erfolgt mit Hilfe der Datenbank (JCPDS), in der gespeicherte Pulverdiffraktogramme bereits bekannter Substanzen abgespeichert sind. Des Weiteren können mit Strukturdaten aus der Literatur theoretische Pulverdiffraktogramme berechnet und mit den vorliegenden Diffraktogrammen verglichen werden [ALBRTI ET AL, 1998; BRUQUE ET AL, 1994; CLEARFIELD ET AL, 1995].

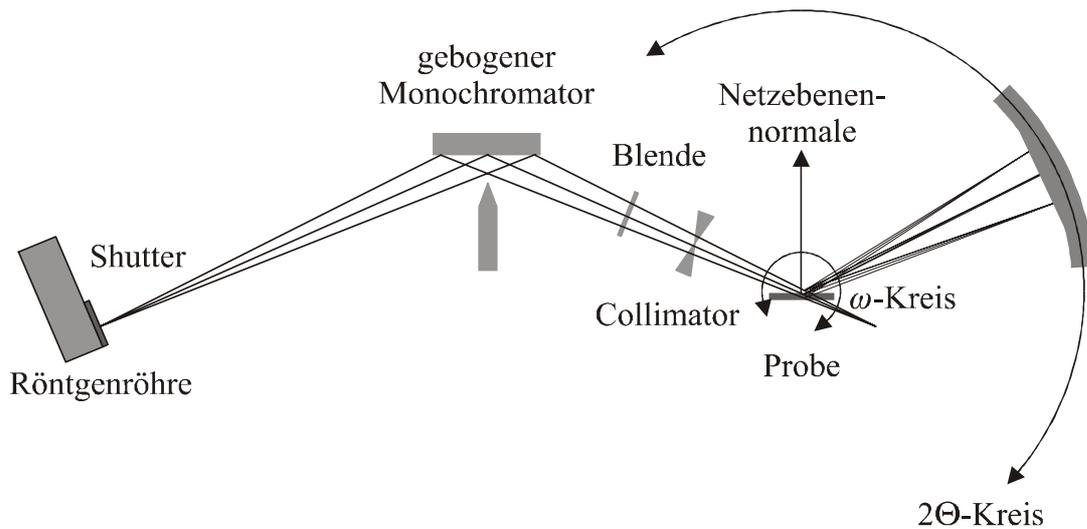


Abb. 5.3. Anordnung für ein Pulverdiffraktometer mit Reflexionsgeometrie

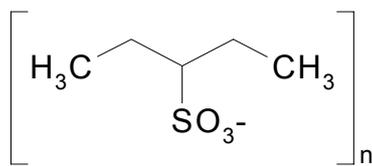
Zur Untersuchung der erhaltenen Dispersionen stand das Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Siemens mit Reflexionsgeometrie zur Verfügung.

Zur Messung eines Pulverdiffraktogramms wurde eine feingemörserte Probe auf einen Glas-, Kunststoff- oder Siliciumprobenträger aufgebracht und mit Toluol verrührt. Hierdurch wird die Trägeroberfläche gleichmäßig bedeckt. Der Probenträger wird auf einen rotierenden Probenträgerhalter aufgesetzt und mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Durch die Rotation des Probenträgers wird eine höhere Anzahl von durchstrahlten Kristalliten erreicht, die das Braggsche Gesetz erfüllen.

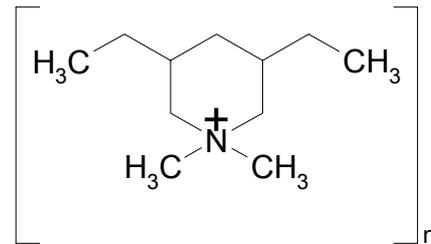
5.3. Partikelladungsdetektor (PCD)

Die Messung der Oberflächenladung erfolgte mit dem Partikelladungsdetektor (Abb. 5.5) [LAGALY ET AL, 1997]. Das Gerät besteht aus einer zylindrischen Messzelle aus Teflon (PTFE), in der sich zwei 5 cm voneinander entfernten, übereinander liegende Elektroden befinden. In dieser Messzelle bewegt sich ein Kolben, ebenfalls aus Teflon, mit einer Frequenz von 5 Hz. Zwischen dem Kolben und der Messzelle bleibt ein Spalt von 0.1 cm.

An den Wänden der Messzelle und des Kolbens haften einige Partikel der Dispersion, deren Ionendoppelschichten durch die Bewegung des Kolbens abgeschert werden. Hierdurch entsteht ein periodisch wechselndes Potential, das gemessen wird. Hierbei ist nur die Richtung des gemessenen Stromflusses von Interesse [KREUER, 1995]. Durch das Vorzeichen ist erkennbar, ob die dispergierten Teilchen negativ oder positiv geladen sind. Zur Bestimmung der Oberflächenladung wird ein entgegengesetzt geladener Polyelektrolyt hinzutitriert, der mit seiner hohen Ladungsdichte die Ladungen der Partikel kompensieren kann. Die Ladungsneutralisation erfolgt nicht punktuell, sondern domänenweise. Für die geladenen Dispersionen wurden die in Abb. 5.4 abgebildeten Polyelektrolyte, Natriumpolyethylensulfonat (Na-PES) für positive und Poly(diallyldimethyl ammonium)chlorid (Poly-DADMAC) für negativ geladene Dispersionen verwendet.



Natriumpolyethylensulfonat



Poly(diallyldimethylammonium)

Abb. 5.4. Struktur von Natriumpolyethylensulfonat (Na-PES) und Poly(diallyldimethyl ammonium)chlorid (Poly-DADMAC)

Die Titration erfolgt bis zum Äquivalenzpunkt. Aus dem Verbrauch der Polyelektrolytlösung lässt sich die Oberflächenladung berechnen:

$$\sigma_0 = \text{Verbrauch} \cdot 0.001 \cdot \text{Faktor} \cdot 10^{-3} \cdot F / \text{Feststoff} \quad [1]$$

σ_0 : Oberflächenladung [C/g]

Verbrauch: Verbrauch der Titerlösung (Poly – DADMAC oder Na – PES) [mL]

Faktor: Faktor der Poly – DADMAC oder Na – PES Lösung [C / mol]

F: Faraday Konstante (96485 C)

Feststoff: Masse des eingesetzten Feststoffes (Trockenmasse) in [g]

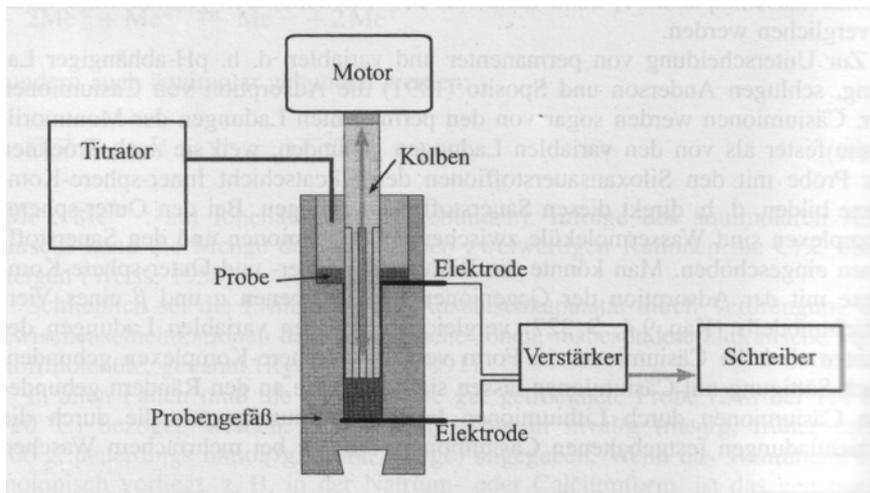


Abb.5.5. Schematischer Aufbau des PCD

Die Dispersionen wurden soweit mit DMF verdünnt, dass Sie pipettierbar wurden. Es wurden gleiche Volumina von 2 – 3 ml der Dispersion in das Probengefäß sowie in ein Tablettenröhrchen gegeben. Die Dispersionen in den Tablettenröhrchen wurden bei 120 °C getrocknet, um den Feststoffgehalt zu berechnen. Die Dispersionen in dem Probengefäß wurden wie oben beschrieben vermessen.

5.4. Teilchengrößenbestimmung

Für die Bestimmung der Teilchengrößen stand ein Horiba LA-920 Laserstreulicht Spektrometer (Abb. 5.6) zur Verfügung. Das Gerät nutzt das Prinzip der Laserbeugung und errechnet die Partikelgrößenverteilung nach der Mie Theorie.

Wenn bei der Laserbeugung monochromatisches Licht auf ein einzelnes, kugelförmiges Teilchen trifft, ist die Intensität des gestreuten Lichtes von der Größe des Teilchen und dessen Brechungsindex abhängig. Die Streuung des Lichts wird in drei Bereiche unterteilt. Streuung in Winkeln $0 \leq \theta < 90^\circ$ wird als Vorwärtsstreuung, $\theta = 90^\circ$ als Seitwärtsstreuung und $90^\circ < \theta < 180^\circ$ als Rückstreuung bezeichnet. Sind die Teilchen größer als die Wellenlänge des eingestrahlten monochromatischen Lichts, wird dieses fast vollständig in Vorwärtsrichtung gestreut. Hierbei variiert die Intensität mit der Größe der Partikel, so dass bei Messung der Intensitätsverteilung die Teilchengröße bestimmt werden kann. Unterschreiten die Partikel mit Ihrer Größe die Wellenlänge, so wird das Licht vermehrt zur

Seite und schließlich in alle Richtungen gestreut. In diesem Fall ist die Intensitätsverteilung nicht mehr von der Partikelgröße abhängig.

Beim Horiba LA – 920 wird die Streulichtintensität des vorwärts, seitwärts und das rückwärts gestreuten Lichts gemessen. Die Vorwärtsstreuung wird mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) erzeugt und mit einem ringförmigen Photozellendetektor gemessen. Die Seit- und Rückstreuung wird von 12 zusätzlichen Detektoren erfasst. Als zusätzliche Lichtquelle wird eine Wolframlampe ($\lambda = 405 \text{ nm}$) eingesetzt. Diese erhöht bei der Messung kleinerer Partikel die Streulichtintensität.

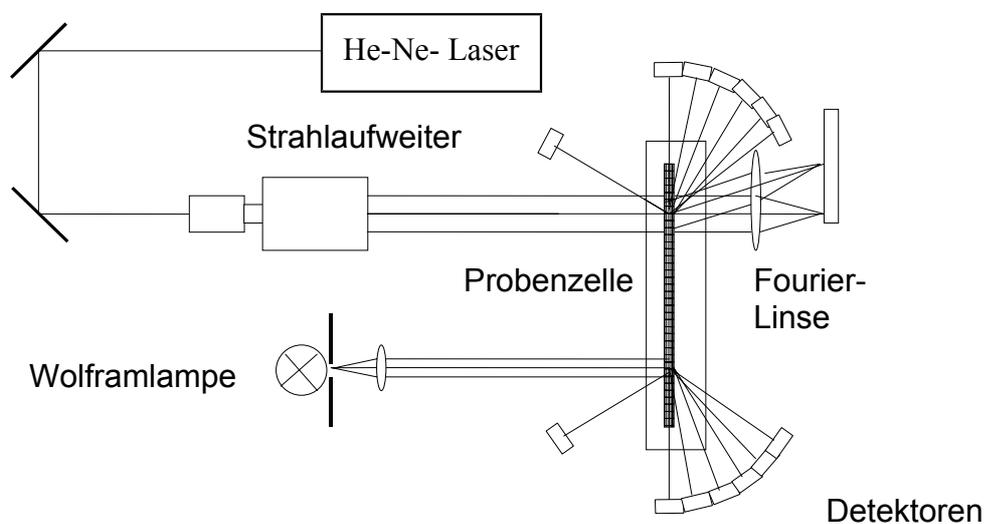


Abb. 5.6. Schematischer Aufbau des Horiba LA 920

Die Teilchengrößenverteilung $f_{(D_i)}$ wird auf Basis des Volumens berechnet. Für jede Teilchengröße wird die Standardabweichung der Werte vom Horiba LA-920 mit angegeben. Sie beschreibt die statistischen Fluktuationen und die Streuung von Messwerten aufgrund von Ungenauigkeiten in der Messmethodik. Bei monodispersen Verteilungen ist der Wert für die Standardabweichung, der auch als Messfehler aufgefasst werden kann, klein. Bei breiten Teilchengrößenverteilungen ist dieser Fehler groß.

Die Partikelgrößenmessungen wurden in wässriger Dispersion durchgeführt. Dazu wurden jeweils 200 ml destilliertes Wasser im Gerät vorgelegt, das durch das geräteinternes Pumpen- und Ultraschallsystem (Abb. 5.7) entgast wurde. Um Verunreinigungen in der Lösung auszuschließen, wurde eine Nullmessung durchgeführt. Erst dann wurden wenige Gramm der

Dispersion zugegeben, bis die Transmission des Lichts in einem für das Gerät optimalen Bereich lag. Die gesamte Dispersion wurde nun in dem geräteinternen System vermischt und 15 Minuten mit einem Ultraschallfinger (30 W, 22.5 kHz) behandelt, um gebildete Agglomerate zu zerstören. Im Anschluss wurden die Partikelgrößen gemessen. Die Angaben sind bezogen auf die Volumenverteilung.

5.5. elektrokinetische Mobilität

Das Zetapotential wurde mit dem Zeta-Plus[®] der Firma Brookhaven bestimmt (Abb. 5.7.) Gemessen wird die elektrophoretische Mobilität der Teilchen über den Dopplereffekt. Die Teilchen werden durch eine gepulste Wechselspannung zwischen zwei Elektroden hin und her bewegt. Das eingestrahelte Laserlicht wird an den Teilchen gestreut, die mit einer engen Geschwindigkeitsverteilung in die gleiche Richtung wandern. Aus der so gewonnenen Dopplerfrequenz werden Informationen über die Geschwindigkeit der Teilchen entnommen. Hierbei werden keine Aussagen über die Wanderungsrichtung gemacht.

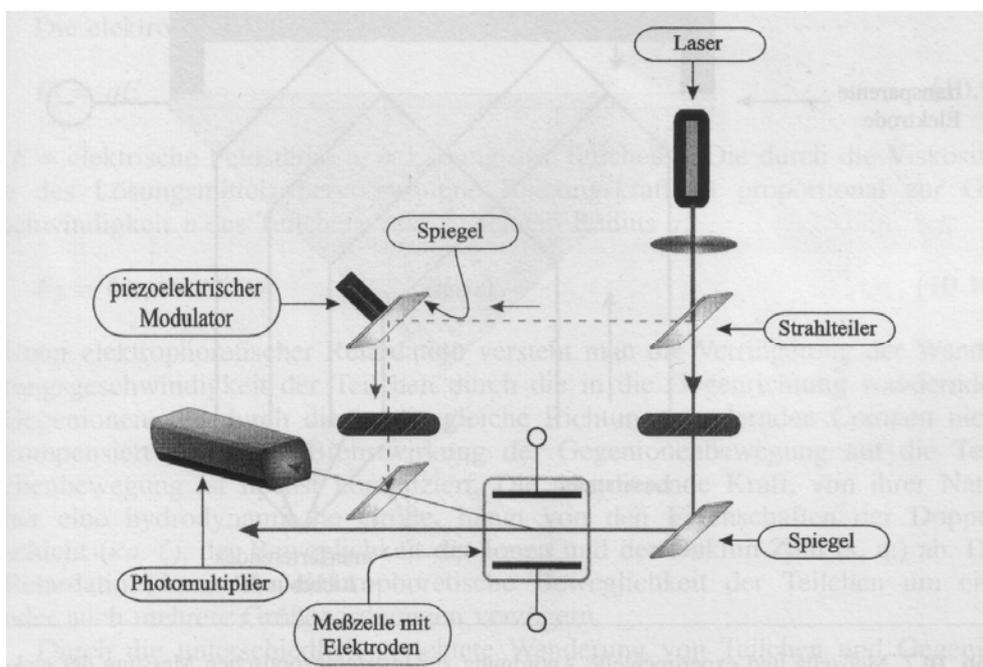


Abb. 5.7: Schematischer Aufbau des Zeta Plus[®]

$$f_d = \frac{2 * \sin(\Theta / 2)}{\lambda} * v \quad [2]$$

f_d : Dopplerfrequenz [1 / s]

$\Theta/2$: Winkel unter dem das Streulicht detektiert wird

λ : Wellenlänge des Laserlichtes [m]

v : Partikelgeschwindigkeit [m / s]

Um die Wanderungsrichtung zu bestimmen, wird der Laserstrahl im Verhältnis 1:9 geteilt. Der intensivere Strahl wird durch die Probe geleitet. Der Anteil des Strahls mit geringerer Intensität wird durch einen piezoelektrisch bewegten Spiegel moduliert. Dieser Strahl wird dann weiter durch ein Prisma dispersiert und mit dem Streulicht der Probe vermischt.

Am Photomultiplier wird die Intensität der vereinigten Laserstrahlen detektiert. Das Intensitätssignal wird in eine Korrelationsfunktion überführt, die die Zeitabhängigkeit wiedergibt. Die zeitliche Änderung wird transformiert, wobei die Anhängigkeit der Intensität von der Frequenz wahlweise die Verteilung der elektrokinetischen Mobilität angibt. Diese wird oft in das Zetapotential nach Helmholtz – Smoluchowski umgerechnet:

$$\mu = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta E}{\eta} \quad [3]$$

ϵ_r : relative Dielektrizitätskonstante

ϵ_0 : elektrische Feldkonstante [A* s / V * m]

E : elektrische Feldstärke [V / m]

η : Viskosität des Dispersionsmittels [Pa * s]

μ : elektrophoretische Mobilität [m / s]

ζ : Zetapotential [V]

Es sei aber deutlich angemerkt, dass die Berechnung des Zetapotentials nach der Helmholtz – Smoluchowski Gleichung häufig nicht korrekt ist [LAGALY ET AL, 1997]

Die Dispersionen wurden fast bis zur völligen Durchsichtigkeit mit DMF verdünnt und in eine Quarz Küvette gegeben.

5.6. Pervaporationsmessung

Die Pervaporation basiert auf dem Phasenübergang von flüssig zu gasförmig [GREELAW ET AL, 1977; BRUN ET AL, 1985; RAUTENBACH ET AL, 1980]. Die beiden Phasen sind durch die Membran voneinander getrennt. Der Transport läuft von der flüssigen Phase (Feedseite) zur Gasphase (Permeatseite). Auf der Permeatseite wird ein Vakuum erzeugt. Die flüssige Phase wird auf 55 °C aufgewärmt (20 % Massenanteil Methanol / 80 % Wasser). Die Trennleistung und die Quellung des Polymers werden durch die unterschiedliche Löslichkeit des Feeds in der Polymermatrix bestimmt. Die Selektivität (Trennfaktor) [DIMITROVA ET AL, 2002] wird aus der zurückbleibenden Methanol / Wasser Mischung auf der Feedseite durch den Brechungsindex ermittelt.

Das Lösungsdiffusionsmodell für den Transport von Flüssigkeiten durch eine gequollene Membran sieht die Pervaporation in drei Schritten ablaufen: 1. Sorption, 2. Diffusion und 3. Desorption. Bei der Sorption tritt die Lösung in Kontakt mit der quellenden Membran. Meist wird ein Lösungsbestandteil in der Membranphase bevorzugt. Der Diffusionsschritt hängt von Größe, Art und der Dicke der Membran ab. Auf der Permeatseite erfolgt die nichtselektive Desorption, die durch Verdampfen ins Vakuum bei niedrigem Partialdruck ausgelöst wird. Bei der Pervaporation wird die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen.

Angegeben wird der Massenfluss J_i in $[\text{kg} / \text{cm}^2 \text{ h}]$. Alternativ kann die Angabe auch in Volumenfluss oder Stoffmengenfluss erfolgen, obwohl die Angabe in Massenfluss von Vorteil ist, da der Phasenwechsel nicht berücksichtigen werden muss.

Das auf 55 °C erwärmte Feed (20 % Massenanteile Methanol / 80 % Massenanteile Wasser) wird an der großen Membran 47 mm im Durchmesser entlang geführt. Auf der Permeatseite wird ein Vakuum angelegt. Das durchtretende Permeat wird in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) aufgefangen.

5.7. Selektivität

Die Selektivität gibt die Fähigkeit einer Membran zur Trennung eines Stoffgemisches an. Der Trennfaktor a für eine binäre Mischung aus i und j wird definiert als [WAIDAS, 1995]:

$$a = \frac{y_i x_j}{y_j x_i} \quad [4]$$

a : Trennfaktor

x : Massenanteile der Komponenten i und j in der Feedlösung [kg / m³]

y : Massenanteile der Komponenten i und j im Permeat [kg / m³]

i : besser permeierende Komponente

Der Massenanteil des permeierten Methanols wurde über eine Eichkurve durch Messung des Brechungsindex (Refraktometer) bestimmt und daraus α nach Gl. [12] berechnet.

5.8. Quellung

Den Grad der Quellung der Membranen wird bestimmt durch Eintauchen in eine Mischung bekannter Zusammensetzung bestimmt. Bezogen auf eine Komponente ergibt sich der Quellungsfaktor [WALKER ET AL, 1999]:

$$a_q = \frac{X_m / (1 - X_m)}{X_i / (1 - X_i)} \quad [5]$$

a_q : Quellungsfaktor

X_m : Volumenanteil der betreffenden Substanz i in der von der Membran aufgenommenen Flüssigkeit

X_i : Volumenanteil der betreffenden Substanz i in der Lösung

Die Quellung S_q wird ermittelt aus:

$$S_q = \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) * 100\% \quad [6]$$

S_q : Quellung [%]

V_1 : Volumen der trockenen Membran [cm^3]

V_2 : Volumen mit der aufgenommenen Lösung [cm^3]

Die Membranen wurden in definierter Größe in eine Methanol / Wasser Mischung (20% Massenanteil Methanol) eingetaucht. Sie wurden in definierten Zeiträumen (1, 4, 8, 29 und 43 Tage) aus dem Probengefäß entnommen und die Massenzunahme und Quellung bestimmt. Die Membranen wurden dann sieben Tage bei 100 °C getrocknet und nochmals gemessen.

5.9. Impedanzmessung

Protonenleitfähigkeit Labio Zelle

Die Protonenleitfähigkeit wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ermittelt [MIJOVIC ET AL, 1996]. Hierzu wurde das HP 4284A Spektrometer in einem Frequenzbereich von 10^1 Hz bis 10^6 Hz verwendet. Die Messungen erfolgten bei 10 kHz. Die Labiomesszelle bestand aus zwei Elektroden in einer 1/3 M Schwefelsäure, die durch die zu messende Membran voneinander getrennt wurden. Die Elektroden wiesen einen Durchmesser von 28 mm auf und waren 2 mm voneinander getrennt. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt zur Ermittlung der Impedanz beim Phasenwinkel Null. Die Membran wurde aus der Pervaporationszelle entnommen und im feuchten Zustand in die Labio Zelle eingespannt [PADBERG, 1998].

Protonenleitfähigkeit Fuma Tec

In der Fuma Tec Zelle werden die trockene Membran zwischen zwei Standard-E-Tech-Elektroden gepresst und im Temperaturbereich von 25 – 150 °C (im Moment noch bei 100 %

relative Luftfeuchtigkeit) mit einer IM6 Workstation der Firma Zahner electric im Frequenzbereich 1 Hz - 1 MHz (theoretisch möglich von 1 Mikro bis 10 MHz) untersucht.

6. Ergebnisse

6.1. Dispersionen wasserhaltigen Lösungsmitteln

6.1.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße

Zur Modifizierung der Polymermembranen wurden Dispersionen in wasserhaltiger Lösung dargestellt.

Zum Vergleichen der Dispersionen wurde der Metallionengehalt mit EDX abgeschätzt. Die Proben D5 und D6 wurden in wasserhaltigen Propanol dargestellt und gereinigt. Trotz unterschiedlicher Menge Titantetraisopropylat (D5: 15 ml und D6: 20 ml) hatten beide Proben annähernd gleichen Verhältnisse Ti/Zr (Tab. 6.1.). Das molare Verhältnis Ti/Zr der Auslösungen stieg von 7.1 auf 9.4.

Tab. 6.1. EDX Werte der wasserhaltigen Dispersionen D5 und D6 mit Titantetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Propanol.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr	molares Verhältnis Ti/Zr der Ausgangslösungen
D5	O	65.52	19.56	
	P	18.74	5.59	
	Zr	3.35	1.00	
	Ti	12.39	3.70	7.1
D6	O	64.32	18.02	
	P	19.41	5.44	
	Zr	3.57	1.00	
	Ti	12.69	3.55	9.4

Bei den Dispersionen die in Ethanol dargestellt wurden (Tab. 6.2.), stieg das Verhältnis Ti/Zr mit Zugabe von Titantetraisopropylat. Das Verhältnis Ti/Zr war bei den Proben D7 und D19 proportional zu der eingesetzten Titanisopropylatlösung, nicht aber bei D17 und D18 (Abb. 6.1.).

Tab. 6.2. EDX Werte der wasserhaltigen Dispersionen D7, D17 bis D19 mit Titantetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Ethanol.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr	molares Verhältnis Ti/Zr der Ausgangslösungen
D7	O	61.53	8.20	
	P	22.98	3.06	
	Zr	7.50	1.00	
	Ti	7.99	1.07	2.4
D17	O	71.77	28.26	
	P	18.80	7.40	
	Zr	2.54	1.00	
	Ti	6.89	2.71	4.7
D18	O	69.41	19.66	
	P	18.42	5.22	
	Zr	3.53	1.00	
	Ti	8.64	2.45	7.1
D19	O	66.12	28.75	
	P	21.30	9.26	
	Zr	2.30	1.00	
	Ti	10.27	4.47	9.4

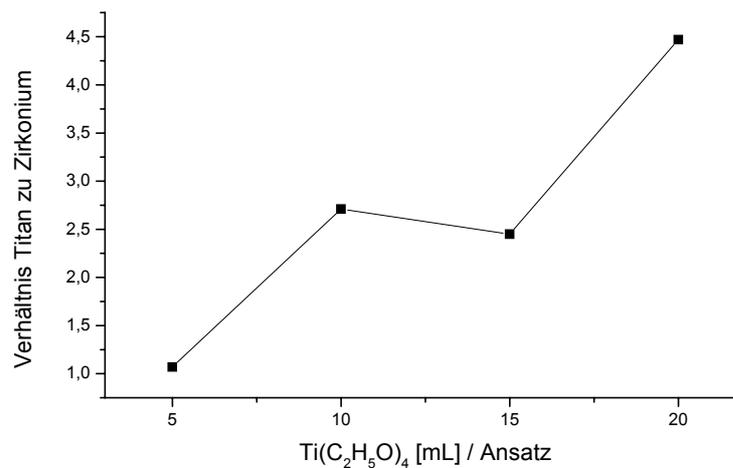


Abb. 6.1. EDX Werte der wasserhaltigen Dispersionen. Proben D7, D17 bis D19 dargestellt und gereinigt in Ethanol.

Bei den Dispersionen D8, D11 bis D13 wurde Wasser als Lösungs- und Reinigungsmittel eingesetzt (Tab. 6.3.). Das Ti/Zr Verhältnis wurde im Vergleich zu den in Ethanol und Propanol dargestellten Dispersionen kleiner. Bei Zugabe von 20 ml Titantetraisopropylat (D13) wurde ein Verhältnis von 2.74 gegenüber 4.47 bei der Probe D19 und 3.55 bei der Probe D6 erreicht (Abb. 6.2.).

Tab. 6.3. EDX Werte der wasserhaltigen Dispersionen D8, D11 bis D13 mit Titantetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Wasser.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr	molares Verhältnis Ti/Zr der Ausgangslösungen
D8	O	62.83	8.57	
	P	21.98	3.00	
	Zr	7.33	1.00	
	Ti	7.86	1.07	2.4
D11	O	60.70	10.76	
	P	22.47	3.98	
	Zr	5.64	1.00	
	Ti	11.19	1.98	4.7
D12	O	62.72	12.62	
	P	21.05	4.24	
	Zr	4.97	1.00	
	Ti	11.27	2.27	7.1
D13	O	73.10	21.19	
	P	14.00	4.06	
	Zr	3.45	1.00	
	Ti	9.44	2.74	9.4

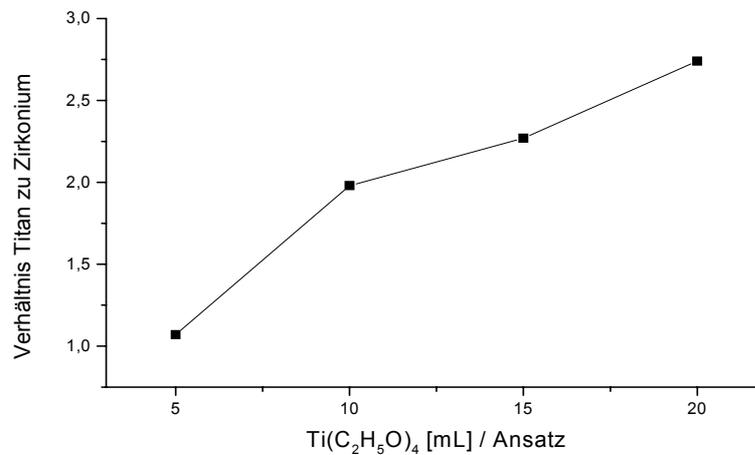


Abb. 6.2. EDX Werte der wasserhaltigen Dispersionen. Proben D8, D11 bis D13 dargestellt und gereinigt in Wasser.

Die Dispersionen, die in wässrigem DMF dargestellt und in Wasser gereinigt wurden (Tab.6.4.), zeigen ein nahezu gleiches Ti/Zr Verhältnis bei den 5 ml (D9) und 10 ml (D14) Titantetraisopropylatlösung. Wurden größere Mengen Titantetraisopropylat eingesetzt, stieg das Verhältnis Ti/Zr in der Dispersion an (Proben D15 und D16) (Abb. 6.3.).

Tab. 6.4. EDX Werte der wasserhaltigen Dispersionen D9, D14 bis D16 mit Titantetraisopropylat. Dargestellt in DMF und gereinigt in Wasser.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr	molares Verhältnis Ti/Zr der Ausgangslösungen
D9	O	49.29	5.73	
	P	28.95	3.37	
	Zr	8.60	1.00	
	Ti	13.16	1.53	2.4
D14	O	70.84	15.74	
	P	18.26	4.06	
	Zr	4.50	1.00	
	Ti	6.39	1.42	4.7
D15	O	64.91	16.31	
	P	20.57	5.17	
	Zr	3.98	1.00	
	Ti	10.55	2.65	7.1
D16	O	66.54	31.39	
	P	20.76	9.79	
	Zr	2.12	1.00	
	Ti	10.58	4.99	9.4

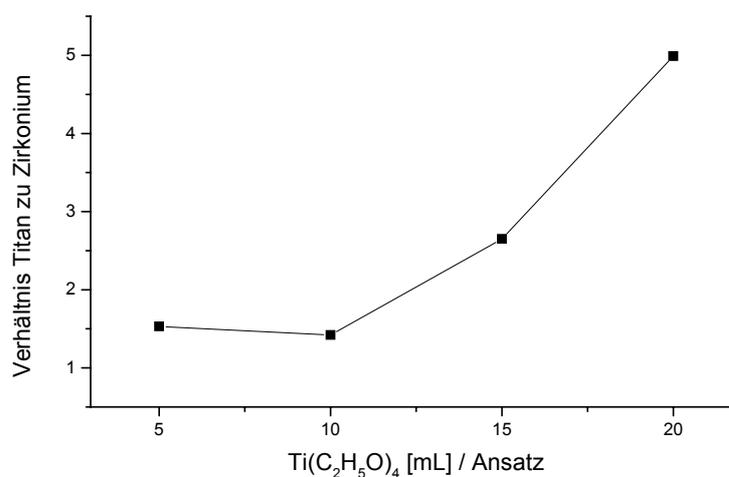


Abb. 6.3. EDX Werte der wasserhaltigen Dispersionen. Proben D9, D14 bis D16 dargestellt in DMF und gereinigt in Wasser.

Die Dispersionen D5 und D6 (Tab. 6.5.) wiesen die gleiche Oberflächenladung auf (-0.8 C/g). Dies ist durch das gleiche Verhältnis von Ti/Zr zu erklären.

Tab. 6.5. Oberflächenladung der wasserhaltigen Dispersionen D5 und D6 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Propanol.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Oberflächenladung [C/g]
D5	15	- 0.8
D6	20	- 0.8

Mit dem Steigen der zugesetzten Menge des Titan-tetraisopropylats fiel die negative Oberflächenladung von D7, D17 bis D19 stetig ab (Tab. 6.6.). Sie erreicht einen minimalen Wert von -9.3 C/g bei der Probe D19 (Abb. 6.4.).

Tab. 6.6. Oberflächenladung der wasserhaltigen Dispersionen D7, D17 bis D19 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Ethanol.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Oberflächenladung [C/g]
D7	5	- 1.8
D17	10	- 5.7
D18	15	- 7.1
D19	20	- 9.3

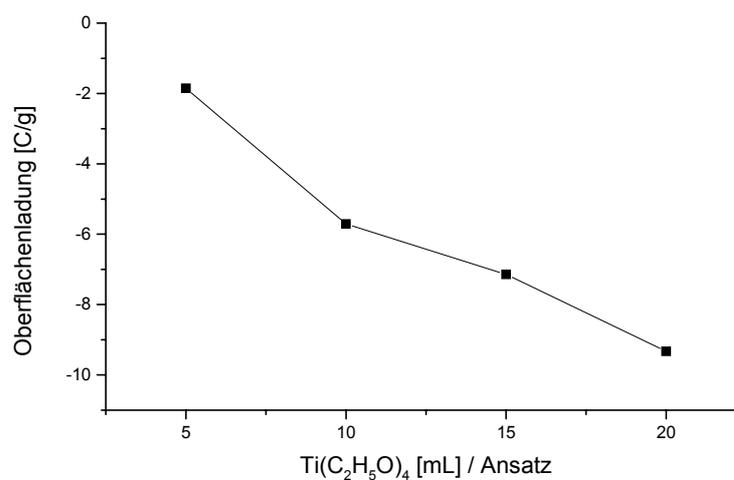


Abb. 6.4. Oberflächenladung im wasserhaltigen Lösungsmittel. Proben D7, D17 bis D19 dargestellt und gereinigt in Ethanol.

Die Dispersionen D8, D11 bis D13 (Tab. 6.7.) zeigten keine Übereinstimmung mit dem Gang des Ti/Zr Verhältnis nach der EDX Messung (Tab. 6.3, Abb. 6.5.).

Tab. 6.7. Oberflächenladung der wasserhaltigen Dispersionen D8, D11 bis D13 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Wasser.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Oberflächenladung [C/g]
D8	5	- 1.8
D11	10	- 0.6
D12	15	- 3.5
D13	20	- 3.1

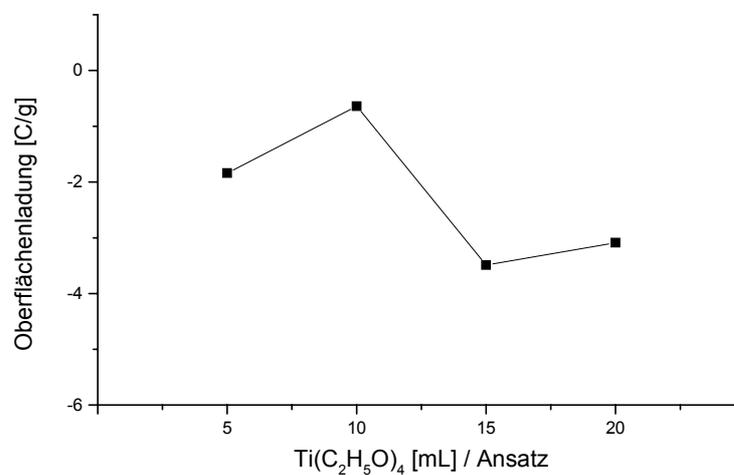


Abb. 6.5. Oberflächenladung in wasserhaltigem Lösungsmittel. Proben D8, D11 bis D13 dargestellt und gereinigt in Wasser.

Die Proben D14 und D16 zeigten den erwarteten Verlauf in Bezug auf die EDX Messungen, wobei bei 20 ml Titan-tetraisopropylat die zweifache Oberflächenladungsdichte (– 12.2 C/g) gegenüber der Dispersion mit 10 ml Titan-tetraisopropylat (– 6.4 C/g) aufwies (Tab.6.8.). Die Dispersion mit 20 ml Titan-tetraisopropylat erreichte den höchsten Wert der Oberflächenladungsdichte der wasserhaltigen Dispersionen.

Tab. 6.8. Oberflächenladung der wasserhaltigen Dispersionen D14 bis D16 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt in DMF und gereinigt in Wasser.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Oberflächenladung [C/g]
D14	10	- 6.4
D15	15	- 7.6
D16	20	- 12.2

Das Zetapotential der Dispersionen D5 und D6 betrug für beide + 7.3 mV (Tab. 6.9.). Das spiegelt sich in den konstanten Oberflächenladungen (– 0.8 C/g) wieder.

Tab. 6.9. Zetapotential der wasserhaltigen Dispersionen D5 und D6 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Propanol.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Zetapotential [mV]
D5	15	+ 7.3
D6	20	+ 7.3

Der Kurvenverlauf des Zetapotentials der Dispersionen D7, D17 bis D19 (Tab. 6.10.) entsprach dem negativen Oberflächenladungsdichten (Abb. 6.6.). Das positive Potential fiel von + 6.8 mV bis auf – 19.7 mV ab. Somit wurden die Oberflächenladungen und die Zetapotentiale bei steigendem Titan-tetraisopropylat Zusatz negativer.

Tab. 6.10. Zetapotential der wasserhaltigen Dispersionen D7, D17 bis D19 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Ethanol.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Zetapotential [mV]
D7	5	+ 6.8
D17	10	- 9.6
D18	15	- 13.7
D19	20	- 19.7

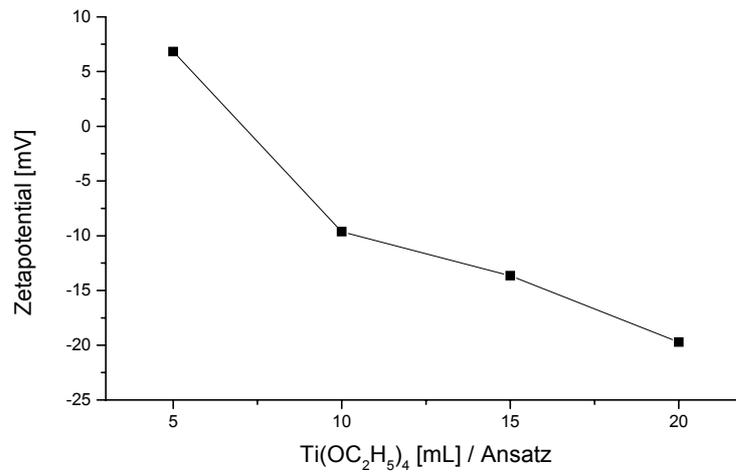


Abb. 6.6. Zetapotential in wasserhaltigem Lösungsmittel. Proben D7, D17 bis D19 dargestellt und gereinigt in Ethanol.

Die Änderung des Zetapotentials der Dispersionsteilchen D8, D11 bis D13 entsprach der Änderung der Teilchenzusammensetzung gemäß Tab. 6.11. Das negative Zetapotential fiel von -16.5 mV auf -18.1 mV (Abb. 6.7.). Die Zetapotentialmessungen spiegeln nicht den Verlauf der Oberflächenladungsdichten wider.

Tab. 6.11. Zetapotential der wasserhaltigen Dispersionen D8, D11 bis D13 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Wasser.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Zetapotential [mV]
D8	5	- 16.5
D11	10	-----
D12	15	- 17.0
D13	20	- 18.1

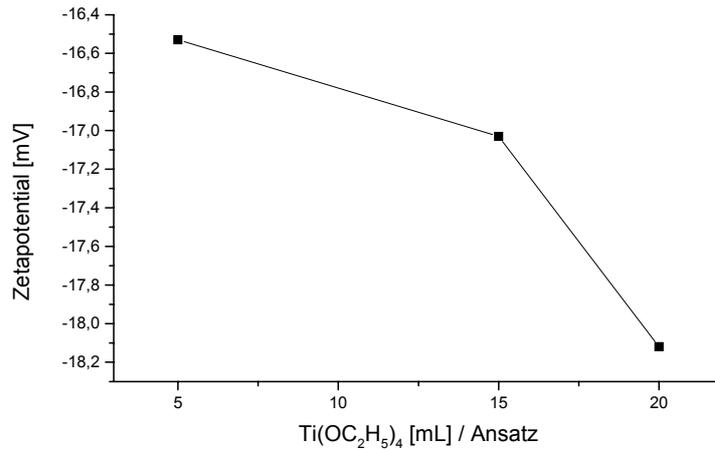


Abb. 6.7. Zetapotential in wasserhaltigem Lösungsmittel. Proben D8, D11 bis D13 dargestellt und gereinigt in Wasser.

Das Zetapotential der Dispersionen D14 bis D16 stieg von – 31.2 mV bis auf – 23.0 mV an (Tab. 6.12.). Damit sind die Dispersionen D9, D14 bis D16 die einzigen in wässrigen Lösungsmitteln dargestellten Proben, bei denen das negative Zetapotential bei zunehmenden Ti/Zr Verhältnis stieg (Abb. 6.8.).

Tab. 6.12. Zetapotential der wasserhaltigen Dispersionen D14 bis D16 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt in DMF und gereinigt in Wasser.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Zetapotential [mV]
D9	5	-----
D14	10	- 31.2
D15	15	- 26.0
D16	20	- 23.0

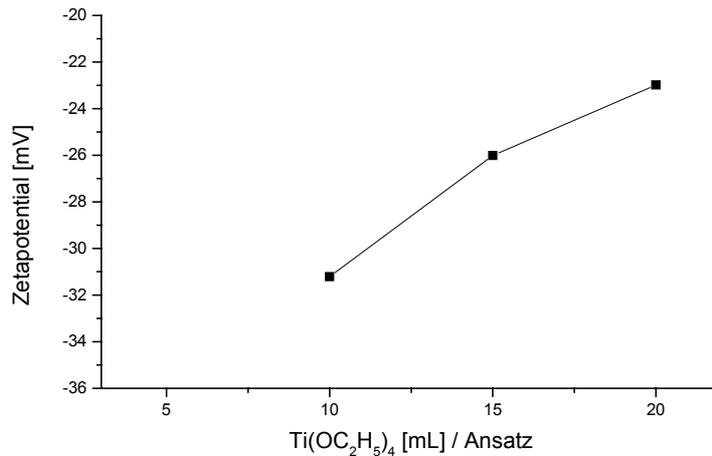


Abb. 6.8. Zetapotential in wasserhaltigen Dispersionen. Proben D14 bis D16 dargestellt in DMF und gereinigt in Wasser.

Bei der Teilchengrößenmessung wurde der Mittelwert über die erste große Volumenverteilung (q [%]) gemessen, während sich der Durchschnitt auf die gesamte Verteilung bezog. Das Maximum gibt den höchsten Peak wieder.

Der Mittelwert der Probe D5 (3.42 μm) ist 13.7 mal größer als der Mittelwert der Probe D6 (0.25 μm) (Tab. 6.13.). Der Durchschnittswert der Probe D5 (3.33 μm) ist dagegen nur den Faktor 4.7 größer als D6 (0.71 μm) (Abb. 6.9.).

Tab. 6.13. Teilchengrößen der wasserhaltigen Dispersionen D05 und D06 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Propanol.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D5	3.42	3.33	3.24
D6	0.25	0.71	0.21

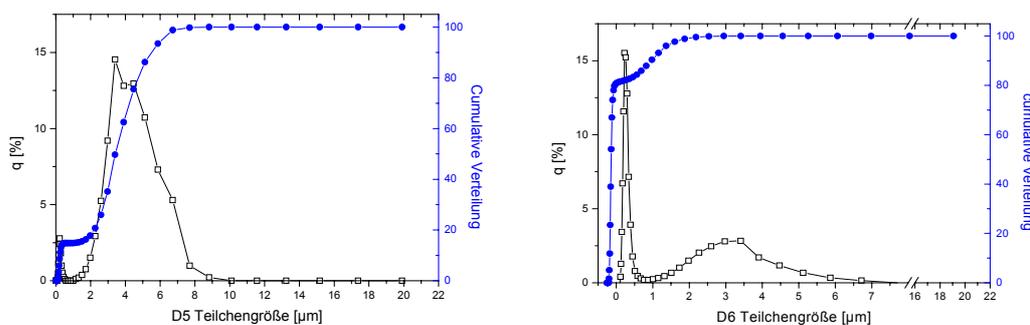


Abb. 6.9. Teilchengrößenverteilung der wasserhaltigen Dispersionen D5 und D6.

Die Teilchengrößen der wässrigen Dispersionen D7, D17 bis D19 variieren sehr stark (Tab. 6.14.). Die Dispersion D7 und D19 besaßen die größten Teilchen der vier Proben und differieren nur wenig beim Durchschnittswert (Abb. 6.10.).

Tab. 6.14. Teilchengrößen der wasserhaltigen Dispersionen D7, D17 bis D18 mit Titanetetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Ethanol.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D7	13.91	16.50	12.40
D17	0.12	0.12	0.13
D18	0.12	2.39	0.09
D19	12.26	13.34	14.15

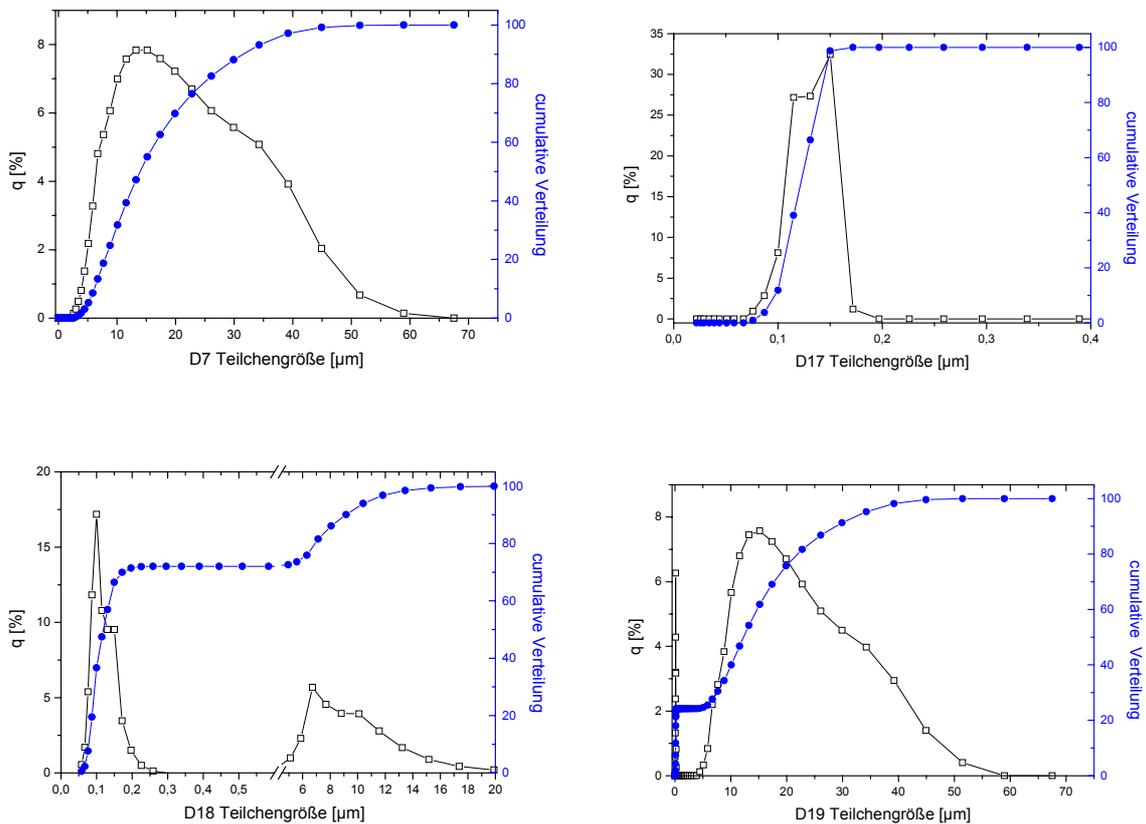


Abb. 6.10. Teilchengrößenverteilung der wasserhaltigen Dispersionen D7, D17 bis D19.

Die Mittelwerte der Teilchengrößen von den Dispersionen D8, D11 bis D13 sanken von 0.39 μm (D8) auf 0.10 μm (D13) ab (Tab. 6.15.). Die Durchschnittswerte der Proben D8 und D13 waren fünf bis sieben Mal größer als die der Proben D11 und D12 (Abb. 6.11).

Tab. 6.15. Teilchengrößen der wässrigen Dispersionen D8, D11 bis D13 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in Wasser.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D8	0.39	1.63	3.15
D11	0.13	0.29	0.14
D12	0.12	0.12	0.13
D13	0.10	1.93	0.09

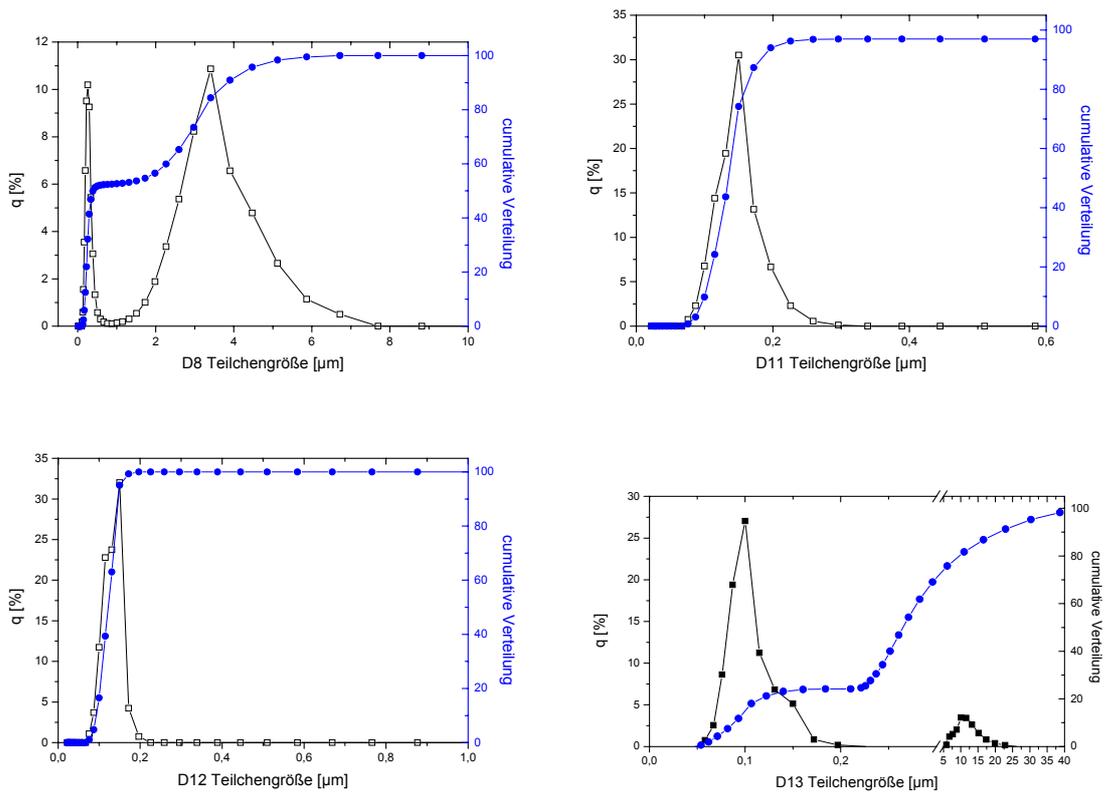


Abb. 6.11. Teilchengrößenverteilung der wasserhaltigen Dispersionen D8, D11 bis D13.

Die Dispersion D15 hatten eine Teilchengröße von 0.26 μm im Mittel und im Durchschnitt. Dies entsprach dem zweifachen der Teilchengröße der Proben D14 (0.12 μm) und D16 (0.13 μm) (Tab. 6.16).

Tab. 6.16. Teilchengrößen der wasserhaltigen Dispersionen D14 bis D16 mit Titantetraisopropylat. Dargestellt in DMF und gereinigt in Wasser.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D14	0.13	0.13	0.14
D15	0.26	0.26	0.26
D16	0.12	0.12	0.11

Alle Dispersionen, die in wässrigem Lösungsmittel dargestellt wurden, enthielten stark fehlgeordnete Teilchen. Als Beispiel ist in Abb. 6.12. das Diffraktogramm der Dispersionen D5 und D6 dargestellt.

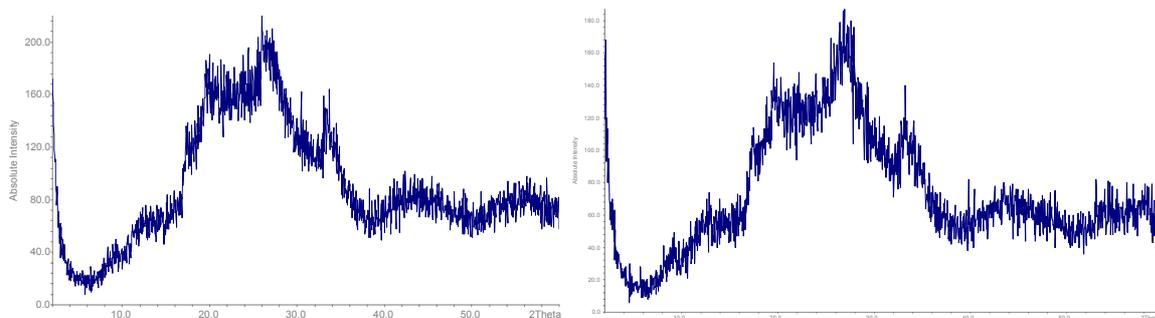


Abb. 6.12. Pulverdiffraktogramm der Dispersionen D 05 / 100 °C und D 06 / 100 °C

Diskussion

Mit Ausnahme der Dispersionen in Propanol steigt das Ti/Zr Verhältnis mit zunehmendem Einsatz von Titantetraisopropylat an. Das höchste Verhältnis wird bei den Teilchen der Dispersionen in DMF/Wasser gefunden, am niedrigsten sind Sie für die Teilchen der Dispersionen in Wasser.

Die Oberflächenladung aller Dispersionen ist negativ. Der numerische Wert steigt, mit Ausnahme der gleich bleibenden Oberflächenladung der in Ethanol dispergierten Teilchen, mit dem Ti/Zr Verhältnis. Die höchste negative Oberflächenladung haben die in DMF/Wasser dispergierten Teilchen, die niedrigste die Dispersionen in Wasser.

Das Zetapotential ist mit wenigen Ausnahmen (D5, D6 und D7) negativ. Das niedrigste Zetapotential haben die Teilchen aus DMF/Wasser. Jedoch steigt das Zetapotential im Gegensatz zu allen anderen Dispersionen mit zunehmendem Titangehalt an. Die Dispersionen aus DMF/Wasser zeigen damit ein Zetapotential, das gegenläufig zur Oberflächenladung ist.

Die Teilchengrößenverteilung ist mit Ausnahme der Dispersionen in DMF/Wasser sehr breit. Eine Tendenz in Abhängigkeit der Titanmodifizierung ist nicht zu erkennen.

Die Umsetzung der Dispersionen mit dem Polymer P1 ergab brüchige Membranen, die nicht zu gebrauchen waren. Es gelang nicht, das Wasser durch Trocknen zu entfernen und die Teilchen in DMF zu rezeptisieren, da eine harte Masse entstand.

6.2. Titandotierte Dispersionen in DMF

6.2.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße

Die Dispersionen D33, D30 bis D32 (Tab. 6.17.) wurden unter Ausschluss von Wasser dargestellt. D33 wurde wie D16 mit 20 ml Titantetraisopropylat modifiziert (Tab. 6.7.). Das Verhältnis Ti/Zr stieg mit zunehmender Menge von Titantetraisopropylat von 4.99 auf 15.79 an (Abb. 6.13.).

Tab. 6.17. EDX Werte der Dispersionen D33 und D30 bis D32 mit Titantetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr	molares Verhältnis Ti/Zr der Ausgangslösungen
D33	O	67.29	24.29	
	P	12.30	4.44	
	Zr	2.77	1.00	
	Ti	13.83	4.99	9.4
D30	O	72.34	25.93	
	P	9.28	3.33	
	Zr	2.79	1.00	
	Ti	15.58	5.58	14.2
D31	O	67.19	49.77	
	P	18.81	13.93	
	Zr	1.35	1.00	
	Ti	12.65	9.37	18.9
D32	O	71.16	69.76	
	P	11.71	11.48	
	Zr	1.02	1.00	
	Ti	16.11	15.79	23.6

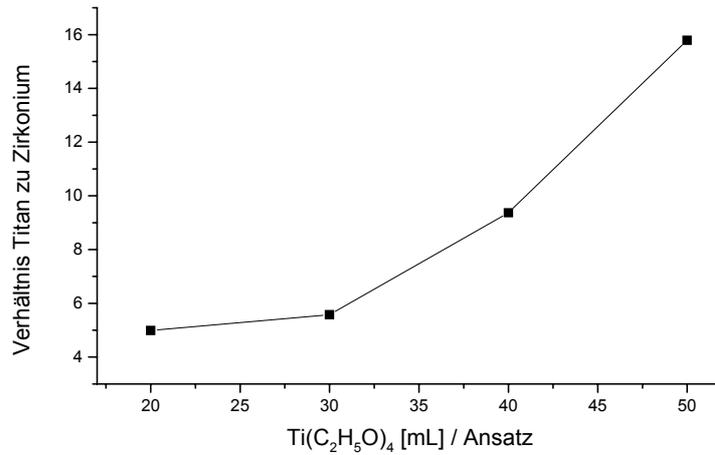


Abb. 6.13. EDX Werte der Dispersionen. Proben D33, D30 bis D32 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Proben D35 und D34 wurden wie in Kap. 4.2.1 beschrieben dargestellt. Bei der Probe D36 dauerte die Phosphatierung über 1 Jahr, welches durch den Umschlag der tiefblauen Farbe des Titanchlorids zur weißen Dispersion zu erkennen war. Daher ist das Verhältnis von Ti/Zr der Probe D36 nicht zwingend mit den Verhältnissen der Proben D34 und D35 zu vergleichen (Tab. 6.18.).

Tab. 6.18. EDX Werte der Dispersionen D34 bis D35 mit Titanchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr
D35	O	64.25	8.16
	P	22.93	2.91
	Zr	7.87	1.00
	Ti	4.95	0.63
D34	O	70.66	20.36
	P	20.74	5.98
	Zr	3.47	1.00
	Ti	5.13	1.48
D36	O	58.59	5.91
	P	24.26	2.45
	Zr	9.92	1.00
	Ti	7.24	0.63

Die negative Oberflächenladung der Dispersionen D33, D30 bis D32 (Tab. 6.19.) durchlief mit steigendem Titan Zusatz ein Maximum (D30) (Abb. 6.14.).

Tab. 6.19. Oberflächenladung der Dispersionen D33, D30 bis D33 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Oberflächenladung [C/g]
D33	20	- 1.0
D30	30	- 0.3
D31	40	- 0.9
D32	50	- 3.7

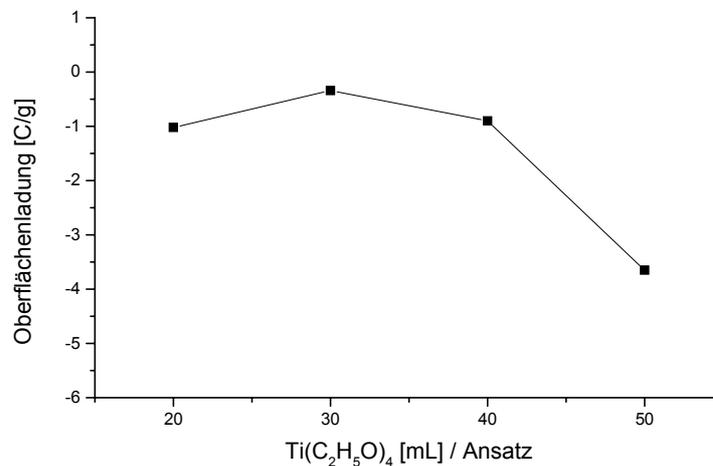


Abb. 6.14. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben D33, D30 bis D32 dargestellt und gereinigt in DMF.

Bei den Dispersionen mit Titanchlorid fiel die negative Oberflächenladung von $- 7.1$ C/g (5 mL) bis $- 11.5$ C/g (20 mL) ab (Tab. 6.20., Abb. 6.15.). Damit sind die Absolutwerte der Oberflächenladung sogar bei niedrigeren Ti/Zr Verhältnis höher als bei den mit Titan-tetraisopropylat modifizierten Teilchen.

Tab. 6.20. Oberflächenladung der Dispersionen D34 bis D36 mit Titanchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	TiCl ₃ * HCl [ml]	Oberflächenladung [C/g]
D35	5	- 7.1
D34	10	- 10.0
D36	20	-11.5

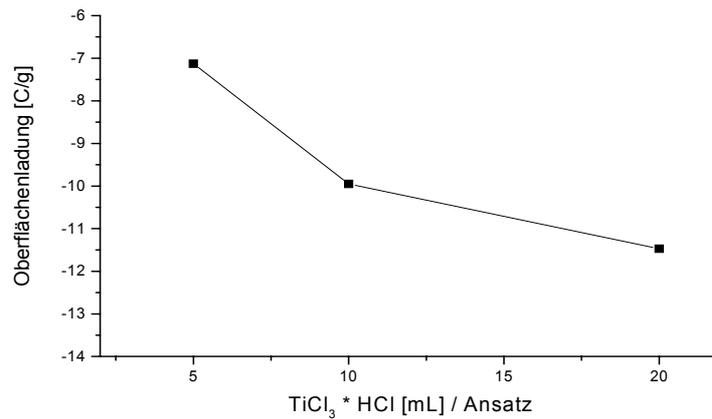


Abb. 6.15. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben D34 bis D36 dargestellt und gereinigt in DMF.

Wie bei den Dispersionen D14 bis D16 (Tab. 6.12.) stieg das Zetapotential der Proben D30 bis D32 von -27.4 mV auf -14.4 mV an (Tab. 6.21., Abb. 6.16.).

Tab. 6.21. Zetapotential der Dispersionen D33, D30 bis D32 mit Titan-tetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Zetapotential [mV]
D33	20	- 4.5
D30	30	- 27.4
D31	40	- 25.0
D32	50	- 14.4

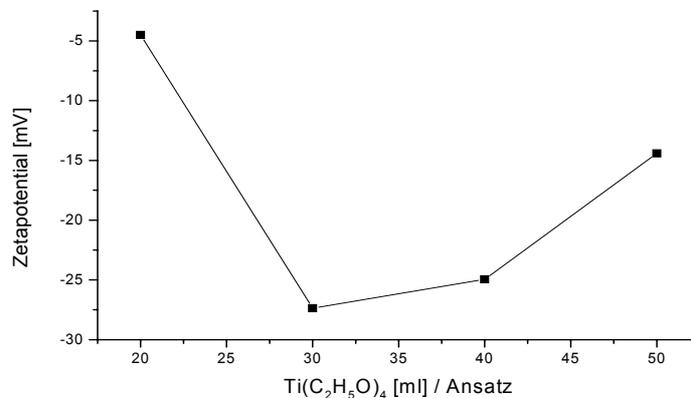


Abb. 6.16. Zetapotential der Dispersionen. Proben D33, D30 bis D32 dargestellt und gereinigt in DMF.

Das Zetapotential der Dispersionen mit Titanchlorid (D34 bis D36) fiel von -22.5 mV auf -33.0 mV ab (Tab. 6.22., Abb. 6.17.).

Tab. 6.22. Zetapotential der Dispersionen D34 bis D36 mit Titanchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	TiCl ₃ * HCl [ml]	Zetapotential [mV]
D35	5	- 22.5
D34	10	- 29.8
D36	20	- 33.0

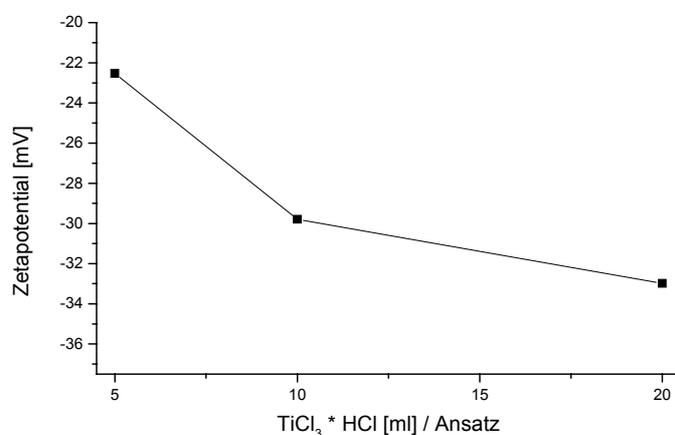


Abb. 6.17. Zetapotential der Dispersionen. Proben D34 bis D36 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Teilchen der Dispersion D33 zeigte den größten Mittelwert mit der vier Proben (Tab. 6.23.). Die Durchschnittswerte liegen $1 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$ über den Mittelwerten, so dass von einer breiten Teilchenverteilung gesprochen werden kann (Abb. 6.18.).

Tab. 6.23. Teilchengröße der Dispersionen D33, D30 bis D32 mit Titanetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in DMF.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D33	3.97	5.59	3.20
D30	2.47	4.66	1.85
D31	2.66	3.42	3.15
D32	3.70	6.78	3.17

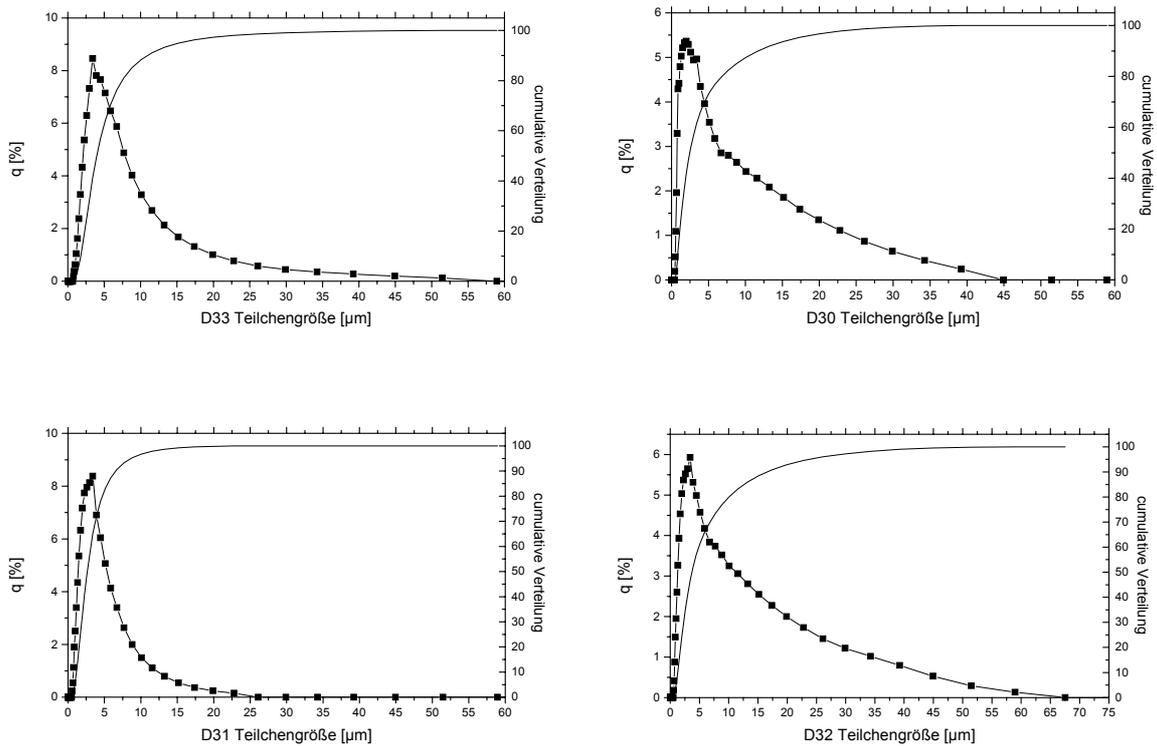


Abb. 6.18. Teilchengröße der Dispersionen. Proben D33, D30 bis D32 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Mittelwerte der Dispersionen D34 bis D36 sinken von 2.81 μm (D35) über 1.22 μm (D34) auf 0.14 μm (D36) (Tab. 6.24.). Die Dispersion D36 ist aufgrund des langen Phosphatierungsprozesses monodispers (Abb. 6.19.).

Tab. 6.24 Teilchengröße der Dispersionen D34 bis D36 mit Titanchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D35	2.81	3.71	3.16
D34	1.22	10.21	0.14
D36	0.14	0.14	0.14

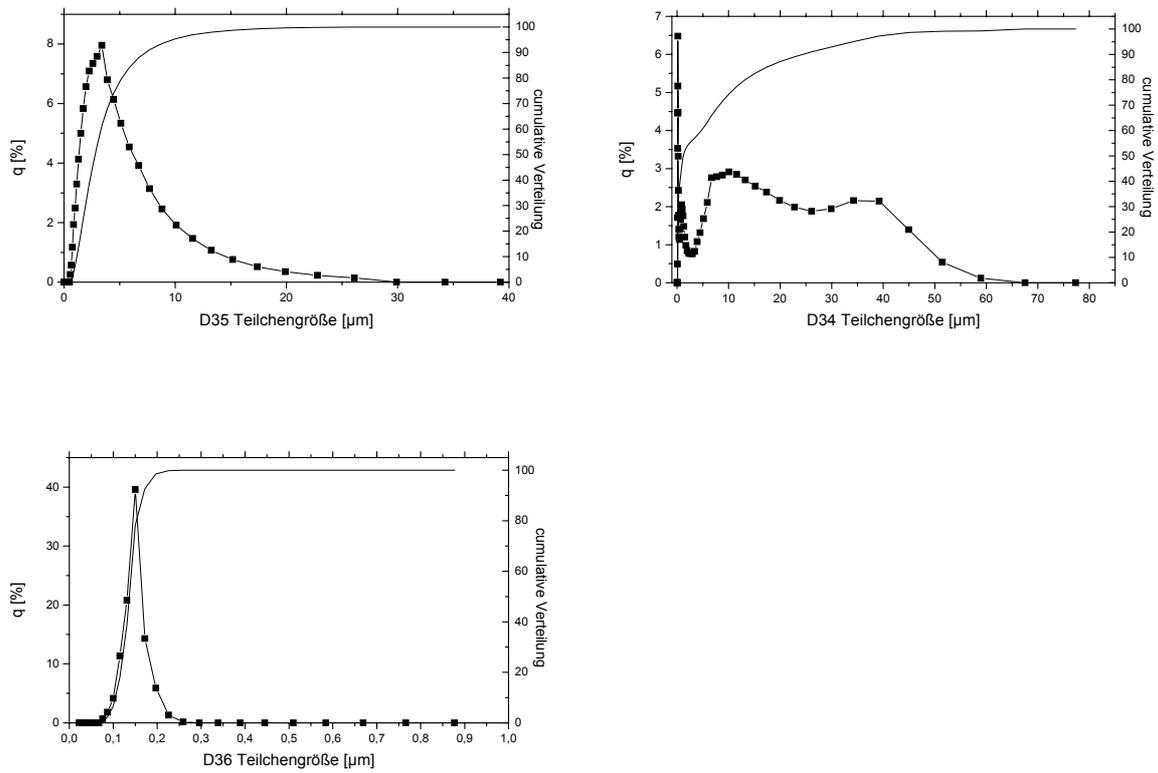


Abb. 6.19. Teilchengröße der Dispersionen. Proben D34 bis D36 dargestellt und gereinigt in DMF.

Wie auch im wässrigen System sind die Titanmodifizierten Dispersionen nahe zu amorph (Abb. 6.20.).

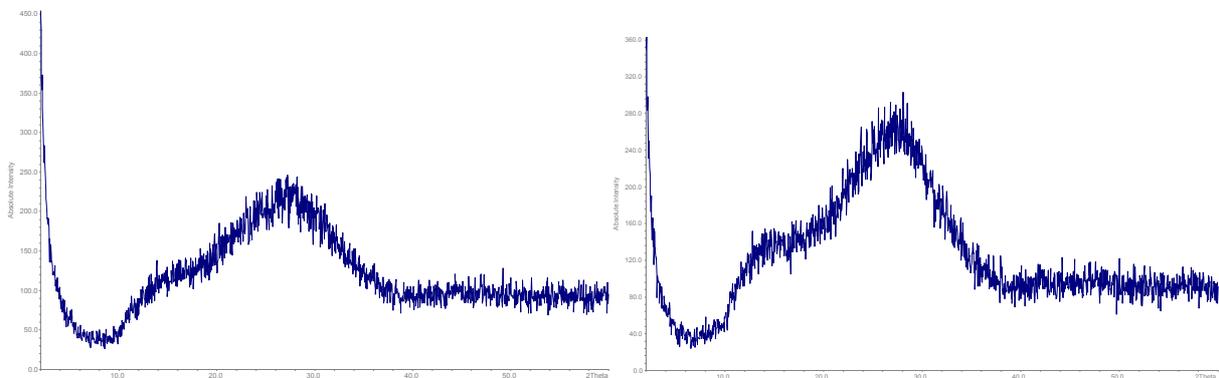


Abb. 6.20. Pulverdiffraktogramm von D30 und D31.

Zusammenfassung

Das Ti/Zr Verhältnis der Teilchen steigt sowohl mit dem Zusatz von Titantetraisopropylat wie Titanchlorid an. Es ist mit dreiwertigen Titanionen niedriger als mit Titantetraisopropylat.

Die Oberflächenladung aller Dispersionen ist negativ. Erwartungsgemäß weisen die Dispersionen mit Zusatz von Ti^{3+} die höchsten Werte der negativen Oberflächenladung auf. Im Vergleich zu den wässrigen Systemen ist die Oberflächenladung der mit Titantetraisopropylat dotierten Teilchen niedriger.

Das negative Zetapotential der Titantetraisopropylat Dispersionen steigt (Ausnahme D33) mit zunehmender Dotierung an. Wie bei den Dispersionen in wasserhaltigen Lösungsmitteln und DMF steigt das negative Zetapotential bei fallender Oberflächenladung. Bei der Dotierung mit Titanchlorid fallen Zetapotential und Oberflächenladung gleichermaßen ab.

Die Teilchengrößenverteilung der Dispersionen ist recht breit. Die Teilchengröße der Dispersionen aus Titanchlorid sinkt mit zunehmender Titan³⁺ Dotierung.

6.2.2. Quellung

Die Dispersion D33 wurde mit 0.1 g und 0.2 g Feststoffgehalt auf 1 g Polymer P1 gegossen. Die untersuchte Fläche betrug 176.625 mm². Ausgangspunkt war die trockene Membran am Tag Null. Nach 43 Tagen wurde die Membran sieben Tage getrocknet, um einen weiteren Bezugspunkt zu haben.

Die Membran D33/0.1 löste sich während der Quellungsversuchen auf (Tab. 6.25.). Die Probe D33/0.2 quoll von 0.300 mm auf 0.370 mm innerhalb von vier Tagen an und schrumpfte bis zum 43 Tag auf 0.328 mm. Die getrocknete Membran D33/0.2 (50. Tag) hatte eine Dicke von 0.227 mm (Verlust 0.073 mm). Die Masse nahm von 42.4 mg auf 90.7 mg am vierten Tag zu und nahm zum 43 Tag bis auf 76.8 mg ab. Der Massenverlust der getrockneten Membran über 50 Tage betrug 3.4 mg. Insgesamt sind vier „S“ Werte berechnet worden. Der linke Wert gibt die Quellung in Bezug auf die Ausgangsdicke und der rechte Wert die Quellung in Bezug auf die Enddicke an

Die Quellung bei der maximalen Membrandicke beträgt 23.3 % und 44.5 % nach 43 Tagen. Das zeigt, dass die Membran an Masse und Dicke verliert, aber die Quellung zunimmt.

Tab. 6.25. Quellung der Membranen mit der Dispersion D33. 0.2 g auf 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.300	0.350	0.370	0.370	0.336	0.328	0.227
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
42.40	80.00	90.70	89.50	76.70	76.80	39.00
S [%]		23.3/63.0			9.3/44.5	

Die Dispersion D30 wurde mit 0.1 g, 0.2 g und 0.3 g Feststoffanteil gegossen. Die Membranen mit 0.1 g und 0.3 g Dispersion lösten sich während der Quellversuche auf. Die Membran mit 0.2 g quoll von 0.253 mm bis auf 0.320 mm innerhalb von vier Tagen an. Sie schrumpfte dann bis zum 43 Tag auf 0.254 mm zusammen (Tab. 6.26.). Die Masse nahm bis zum achten Tag auf insgesamt 95.1 mg zu. Am 43 Tag wog die Membran dann noch 74.3 mg. Nach dem Trocknen ergab sich ein Gesamtverlust der Membran von 0.052 mm und 7.7 mg. Bei der Membran mit D30/0.2 ist die Quellung bei der maximalen Membrandicke 26.5 %. Am 43 Tag beträgt die Quellung 26.4 %. Das bedeutet, dass bei Massenverlust und damit auch beim schrumpfen der Membran die Quellung gleich bleibt.

Tab. 6.26. Quellung der Membranen mit der Dispersion D30. 0.2 g auf 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.253	0.305	0.320	0.315	0.310	0.254	0.201
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
41.30	83.70	98.00	95.10	75.70	74.30	33.70
S [%]		26.5/59.2			0.4/26.4	

Die Probe D31 wurde mit 0.1 g und 0.2 g Feststoffanteil auf 1 g Polymer gegossen. Die D31/0.1 Membran löste sich während des Quellversuches auf (Tab. 6.27.). Die D31/0.2 Membran quoll von 0.188 mm auf 0.280 mm (vierter Tag) an und schrumpfte bis zum 43 Tag auf 0.200 mm. Die Masse stieg von 35.5 mg auf 56.2 mg des vierten Tages an und verlor bis auf 49.6 mg ihrer Masse zum 43 Tag. Nach dem Trocknen hatte die Membran eine Dicke von 0.195 mm und eine Masse von 32.00 mg. Die Membran D31/0.2 hat eine maximale Quellung

von 49.0 %. Die Quellung nach 43 Tagen betrug 2.56 % und zeigt, dass kein Wasser/Methanol mehr in der Membran war.

Tab. 6.27. Quellung der Membranen mit der Dispersion D31. 0.2 g auf 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.188	0.250	0.280	0.230	0.245	0.200	0.195
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
35.50	52.90	56.20	56.10	51.40	49.60	32.00
S [%]		49.0/43.6			6.4/2.6	

Die Membran D32 wurde mit 0.2 g Feststoffanteil auf 1 g Polymer gegossen. Die Membrandicke stieg von 0.140 mm bis auf 0.182 mm am vierten Tag an. Sie schrumpfte bis zum 43 Tag auf 0.157 mm (Tab. 6.28.). Die Masse nahm bis zum vierten Tag auf 42.3 mg zu und verlor bis auf 35.3 mg Ihrer Masse (43 Tag). Im trockenen Zustand schrumpfte die Membran auf 0.135 mm verlor 2.4 mg ihrer Masse. Die Quellung bei maximaler Membrandicke betrug 30.0 % und nach 43 Tagen 16.3 %. Damit verliert die Membran Methanol/Wasser Lösung über die Zeit.

Tab. 6.28. Quellung der Membranen mit der Dispersion D32. 0.2 g auf 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.140	0.178	0.182	0.180	0.145	0.157	0.135
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
24.10	37.60	42.30	40.10	37.70	35.30	21.70
S [%]		30.0/34.8			12.1/16.3	

Insgesamt zeigt sich, dass die Quellung der Membran mit der Dispersion D33 stetig stieg und die Quellung der Membran mit der Dispersion D30 konstant blieb. Die Membran mit der Dispersion D31 hatte nach 43 Tagen keine Wasser/Methanol Lösung mehr in der Membran. Die Membran mit der Dispersion D32 schrumpfte nach der maximalen Quellung und gab wieder Wasser/Methanol Lösung ab.

Die Membran D35 mit 0.2 g Feststoffanteil quoll von 0.220 mm auf 0.333 mm an (vierter Tag) und schrumpfte bis zu einer Dicke von 0.290 mm am 43 Tag (Tab. 6.29.). Die Masse nahm von 34.2 mg auf 68.9 mg (vierter Tag) zu und verlor bis zum 43 Tag bis auf 61.9 mg Ihrer Masse. Im trockenen Zustand schrumpfte die Membran von 0.220 mm auf 0.205 mm und Ihre Masse sank von 34.2 mg auf 31.6 mg. Die Quellung sankt von 51.4 % auf 41.46 % ab.

Tab. 6.29. Quellung der Membranen mit der Dispersion D35. 0.2 g auf 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.220	0.295	0.333	0.325	0.293	0.290	0.205
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
34.20	60.30	68.90	66.10	60.00	61.90	31.60
S [%]		51.4/14.8			31.8/41.5	

Die Membran mit 0.2 g Feststoffanteil der Dispersion D34 auf 1 g Polymer, quoll von 0.230 mm auf 0.380 mm (vierter Tag) und schrumpfte auf 0.285 mm bis zum 43 Tag. Die Masse stieg bis zum von 42.5 mg auf 116.6 mg an. Die Membran verlor bis zu 43 Tag bis auf 90.9 mg ihrer Masse. Nach dem Trocknen hatte die Membran 0.025 mm an Dicke und 15.8 mg ihrer Masse verloren (Tab. 6.30.). Die maximale Quellung betrug 65,2 % und nach 43 Tagen 39,0 %. Die Membran D35 gab Wasser/Methanol Lösung wieder ab.

Tab. 6.30. Quellung der Membranen mit der Dispersion D34. 0.2 g auf 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.230	0.355	0.380	0.360	0.320	0.285	0.205
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
42.50	116.60	114.30	103.40	86.60	90.90	26.70
S [%]		65.2/85.4			23.9/39.0	

6.2.3. Pervaporation

In Tabelle 6.31. sind die Pervaporationsergebnisse der Membranen mit den Dispersionen D33, D30 bis D32 aufgeführt. Es wurde aus der permeierten Masse (Methanol/Wasser Gemisch) der Fluss pro Fläche sowie der Fluss pro Volumen berechnet. Als Höhe wurde die Membrandicke nach der Messung verwendet.

Ein Vergleich der Membranen mit der gleichen Dispersion, aber einem variierenden Dispersionsanteil von (0.1 g; 0.2 g; 0.3 g) zeigt, dass der niedrigste Massenfluss pro Fläche, ebenso der Massenfluss in Bezug auf die Dicke der Membran, bei niedrigem Dispersionsanteil zu finden ist.

Tab. 6.31. Pervaporationsergebnisse der Membranen (P1) mit den Dispersionen D30 bis D35.

Dispersion	Dicke [mm]	Masse [g]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
D33/0.2	0.260	4.660	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$5.49 \cdot 10^{-5}$
D30/0.1	0.150	3.090	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-5}$
D30/0.2	0.400	2.858	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$5.20 \cdot 10^{-5}$
D30/0.3	0.310	8.143	$3.69 \cdot 10^{-4}$	$11.44 \cdot 10^{-5}$
D31/0.1	0.255	8.630	$3.91 \cdot 10^{-4}$	$9.97 \cdot 10^{-5}$
D31/0.2	0.320	1.922	$0.87 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-5}$
D32/0.2	0.220	2.280	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$
D35/0.2	0.290	3.996	$1.81 \cdot 10^{-4}$	$5.25 \cdot 10^{-5}$
D34/0.2	0.230	11.550	$5.75 \cdot 10^{-4}$	$13.22 \cdot 10^{-5}$

6.2.2. Selektivität:

Für die Membranen mit einem Feststoffanteil von 0.2 g auf 1 g Polymer wurde aus dem Permeat der Trennfaktor bestimmt (Tab. 6.32.). Der Trennfaktor stieg von 1.83 bei der Probe D33/0.2 auf 3.60 bei der Probe D32 an. Damit hatte die Probe D32 den niedrigsten Methanolgehalt im Permeat. Der Trennfaktor stieg mit zunehmenden Verhältnis Ti/Zr.

Bei den Membranen mit den Dispersionen D35 und D34 sank der Trennfaktor mit steigendem Ti/Zr Verhältnis.

Tab.6.32. Trennfaktor der Membranen (P1) D30 bis D33.

Dispersion	Brechungsindex	Methanol [%]	Trennfaktor
D33/0.2	1.33555	12	1.83
D30/0.2	1.33450	8.5	2.69
D31/0.2	1.33410	7	3.32
D32/0.2	1.33400	6.5	3.60
D35/0.2	1.3340	6.5	3.60
D34/0.2	1.3365	15.7	1.34

6.2.5. Leitfähigkeitsmessung

Labio – Zelle:

Die Leitfähigkeitsmessung des reinen Polymers P1 ergab eine Leitfähigkeit von 86 mS/cm. Die verdünnte Schwefelsäure hatte eine Leitfähigkeit von 136 mS/cm und markiert damit die maximal erreichbare Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit der Membranen mit 0.2 g Feststoffanteil auf 1 g Polymer stieg mit zunehmenden Ti/Zr Verhältnis. Bei gleichem Dotierungsgrad wurde die höchste Leitfähigkeit 0.1 g Feststoffanteil auf 1 g Polymer erreicht (Tab. 6.33.). Die Membran D35/0.2 hatte die höchste Leitfähigkeit mit 0.2 g Feststoff 1 g Polymer.

Tab. 6.33. Leitfähigkeit der Membranen (P1) D30 bis D33. Gemessen in der Labio Zelle.

Dispersion	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Membrandicke [mm]	Labio – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
D30	0.1	0.150	90.86
D30	0.2	0.360	16.56
D30	0.3	0.190	55.41
D31	0.1	0.161	61.13
D31	0.2	0.320	47.37
D32	0.2	0.220	58.33
D35	0.2	0.300	76.96

Fuma Tec Zelle:

Die Leitfähigkeit des reinen Polymers P1 war 7.5 mS/cm bei 90 °C. Die Leitfähigkeit der Membranen mit den Dispersionen D33, D30 bis D32 (alle 0.2 g auf 1 g Polymer) sinkt mit steigenden Ti/Zr Verhältnis (Tab. 6.34.)

Tab. 6.34. Leitfähigkeit der Membranen D30 bis D33. Gemessen in der Fuma Tec Zelle.

Substanz- nummer	Polymer	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Fuma Tec – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
D33	P1	0.2	26.477 bei 110 °C
D30	P1	0.2	22.571 bei 110 °C
D31	P1	0.2	18.206 bei 110 °C
D32	P1	0.2	17.081 bei 110 °C

Diskussion

Das Ziel war, Membranen darzustellen, die eine hohe Leitfähigkeit, einen niedrigen Membranfluss und einen hohen Trennfaktor aufweisen.

Die Membranen hergestellt mit Polymer P1 und Ti^{4+} dotierten Teilchen wiesen in der Labio Zelle mit einem Durchschnittswert von ca. 55 mS/cm eine mittelmäßige Leitfähigkeit auf (Leitfähigkeit des reinen Polymers 86 mS/cm). Während die Leitfähigkeit mit steigender Ti^{4+} Dotierung stiegen, sank diese in der Fuma Tec Zelle. Somit stellt sich die Frage, welche Werte als maßgebende anzusehen sind. Bei Membranen mit Ti^{3+} Ionen Dispersion wurde eine höhere Leitfähigkeit gemessen. Dies ist durch die Fehlstellen in der Struktur, die einen Überschuss an negativen Ladungen erzeugten, erklärbar.

Der bei der Pervaporation ermittelte Trennfaktor ist bei den Ti^{4+} dotierten Membranen eindeutig besser. Ob dies mit der höheren Oberflächenladungsdichte bzw. mit dem höheren Zetapotential zusammenhängt, muss in weiteren Versuchen geklärt werden. Wenn ein Zusammenhang besteht, so hieße es, dass bei einem hohen negativen Zetapotential / Oberflächenladungsdichte die Leitfähigkeit hoch (d.h. vorteilhaft), aber der Trennfaktor niedrig (d.h. ungünstig) und der Massenfluss hoch (ungünstig) ist.

Der Einfluss auf die Quellung und Stabilität der Membranen wurde durch die Ti^{3+} Modifizierung verschlechtert.

Die Dispersionen zeigten fallende Oberflächenladungsdichten bei zunehmender Titankonzentration. Während bei den Ti^{3+} dotierten Dispersionen das Zetapotential ebenfalls fiel, stieg es bei den Ti^{4+} dotierten Dispersionen. Eine Erklärung wäre, dass Hydrolyseprodukte des Titanetraisisopropylats adsorbiert, aber bei Scheren im PCD desorbiert wurden

6.3. Al^{3+} und Y^{3+} dotierte Dispersionen in DMF

6.3.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße

Die Proben D45 bis D48 wurden mit Aluminiumchlorid dargestellt (Tab. 6.35.). Das Verhältnis Al/Zr stieg mit wachsendem Aluminiumchloridzusatz von 0.21 (D45) über 0.76 (D46), 1.72 (D47) auf 2.73 (D48) an (Abb. 6.21.). Der Dotierungsgrad (molares Verhältnis Al/Zr zum Normierten) ist am höchsten bei D47.

Tab. 6.35. EDX Werte der Dispersionen D45 bis D48 mit Aluminiumchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr	molares Verhältnis Al/Zr der Ausgangslösungen
D45	O	57.13	5.84	
	Al	2.01	0.21	
	P	31.08	3.18	
	Zr	9.78	1.00	0.48
D46	O	57.60	7.76	
	Al	5.63	0.76	
	P	29.35	3.96	
	Zr	7.42	1.00	0.95
D47	O	57.67	10.94	
	Al	9.06	1.72	
	P	28.01	5.31	
	Zr	5.27	1.00	1.91
D48	O	56.68	13.40	
	Al	11.55	2.73	
	P	27.54	6.51	
	Zr	4.23	1.00	3.82

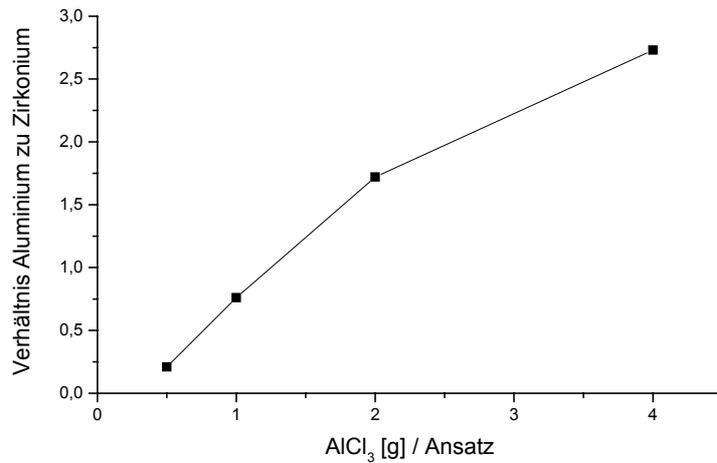


Abb. 6.21. EDX Werte der Dispersionen. Proben D45 bis D48 dargestellt und gereinigt in DMF.

Bei steigendem Zusatz von Y^{3+} stieg das Verhältnis Ti/Zr an (Tab. 6.36., Abb. 6.22.).

Tab. 6.36. EDX Werte der Dispersionen D53 bis D56 mit Yttriumchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr	molares Verhältnis Al/Zr der Ausgangslösungen
D53	O	67.29	6.85	
	P	21.99	2.24	
	Y	0.90	0.09	
	Zr	9.83	1.00	0.42
D54	O	73.02	9.99	
	P	18.01	2.46	
	Y	1.66	0.23	
	Zr	7.31	1.00	0.84
D55	O	71.19	9.86	
	P	18.33	2.54	
	Y	3.26	0.45	
	Zr	7.22	1.00	1.68
D56	O	74.92	10.92	
	P	14.53	2.12	
	Y	3.70	0.54	
	Zr	6.86	1.00	3.36

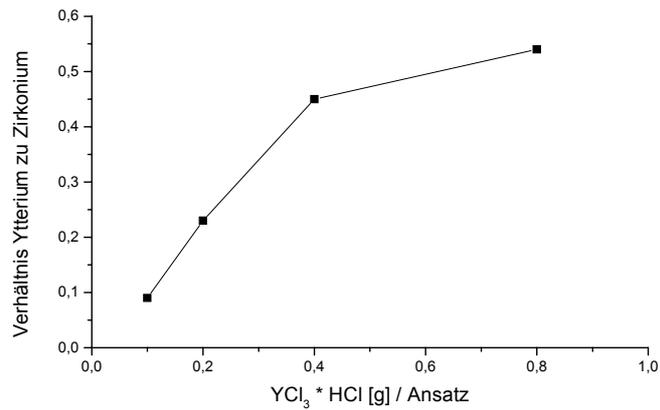


Abb. 6.22. EDX Werte der Dispersionen. Proben D53 bis D56 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Oberflächenladung der Dispersionen stieg mit Aluminiumchlorid an (Tab. 6.37.), wobei die am höchsten dotierten Teilchen eine sehr hohe Oberflächenladung erreichen (Abb. 6.23.).

Tab. 6.37. Oberflächenladung der Dispersionen D45 bis D48 mit Aluminiumchlorid. Dargestellt und gereinigt mit DMF.

Probe	AlCl ₃ [g]	Oberflächenladung [C/g]
D45	0.5	- 9.8
D46	1.0	- 9.6
D47	2.0	- 8.6
D48	4.0	+ 73.4

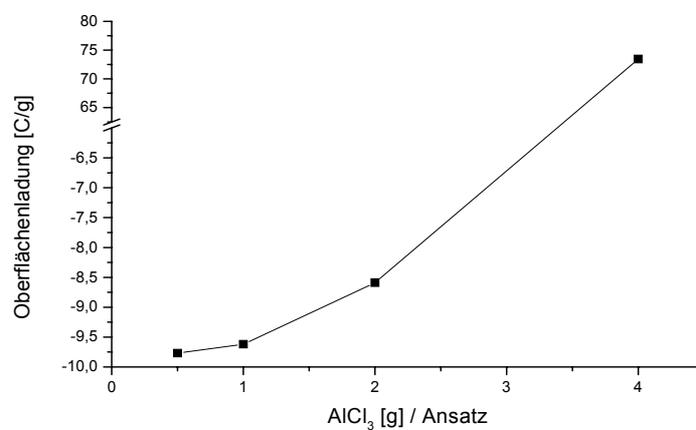


Abb. 6.23. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben D45 bis D48 dargestellt und gereinigt in DMF.

Bei den Y^{3+} dotierten Dispersionen stieg die Oberflächenladung ebenfalls, bleibt aber negativ (Tab. 6.38.). Die Dispersionen D53 und D54 weisen die höchste negative Oberflächenladung der dreiwertigen modifizierten Dispersionen auf (Abb. 6.24.).

Tab. 6.38. Oberflächenladung Dispersionen mit Yttriumchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	$YCl_3 \cdot HCl$ [g]	Oberflächenladung [C/g]
D53	0.1	- 19.9
D54	0.2	- 18.4
D55	0.4	- 11.4
D56	0.8	- 5.8

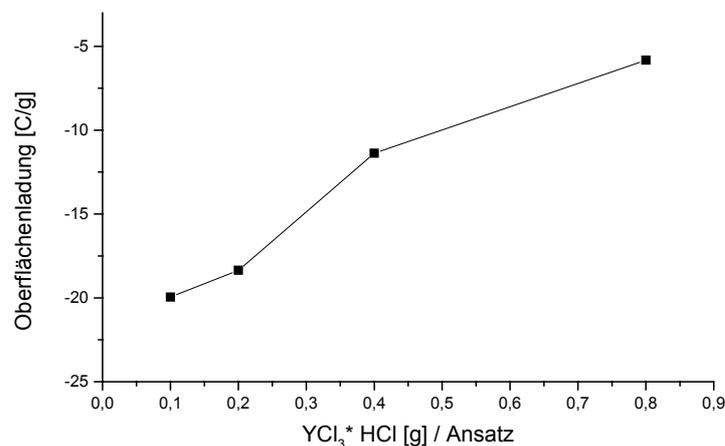


Abb. 6.24. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben D53 bis D56 dargestellt und gereinigt mit DMF.

Das negative Zetapotential der Dispersionen D45 bis D47 stieg an und wurde dann positiv entsprechend dem Verlauf der Oberflächenladung (Tab. 6.39., Abb. 6.25.).

Tab. 6.39. Zetapotential der Dispersionen D45 bis D48 mit Aluminiumchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	$AlCl_3$ [g]	Zetapotential [mV]
D45	0.5	- 42.4
D46	1.0	- 25.5
D47	2.0	- 12.7
D48	4.0	+ 18.5

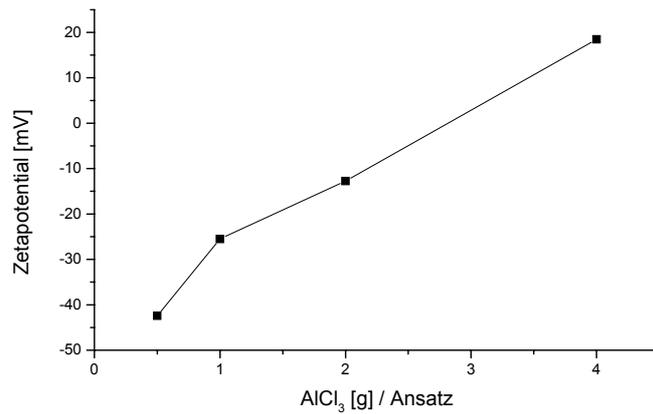


Abb. 6.25. Zetapotential der Dispersionen. Proben D45 bis D48 dargestellt und gereinigt in DMF.

Das Zetapotential der Dispersionen D53 bis D56 stieg stufenförmig mit dem Yttriumchloridzusatz an (Tab. 6.40., Abb. 6.26.).

Tab. 6.40. Zetapotential der Dispersionen D53 bis D56 mit Yttriumchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	YCl ₃ *HCl [g]	Zetapotential [mV]
D53	0.1	- 43.0
D54	0.2	- 45.4
D55	0.4	- 13.9
D56	0.8	- 18.6

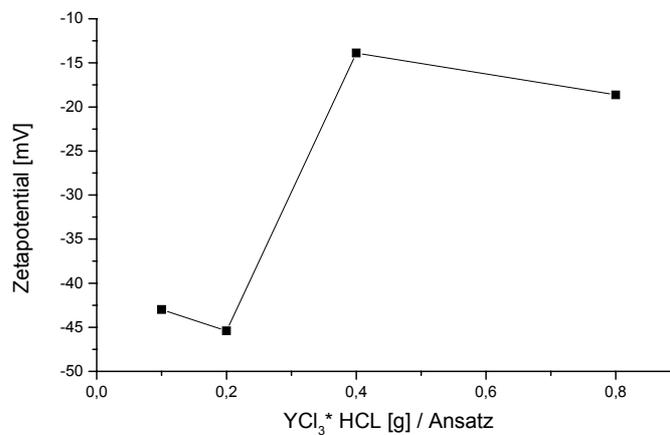


Abb. 6.26. Zetapotential der Dispersionen. Proben D53 bis D56 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Teilchengröße der Al^{3+} dotierten Teilchen stieg deutlich mit dem Aluminiumchloridzusatz an, wobei die Verteilung immer breiter wird (Abb. 6.27., Tab. 6.41.) Die Probe D45 ist nahezu monodispers. Die Y^{3+} dotierten Teilchen D54 bis D56 sind sehr klein und werden zunehmender monodisperser (Tab. 6.42., Abb. 6.28.).

Tab. 6.41. Teilchengröße der Dispersionen D45 bis D48 mit Aluminiumchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D45	0.14	0.14	0.14
D46	1.64	1.87	1.62
D47	1.22	2.35	0.83
D48	2.44	6.51	0.81

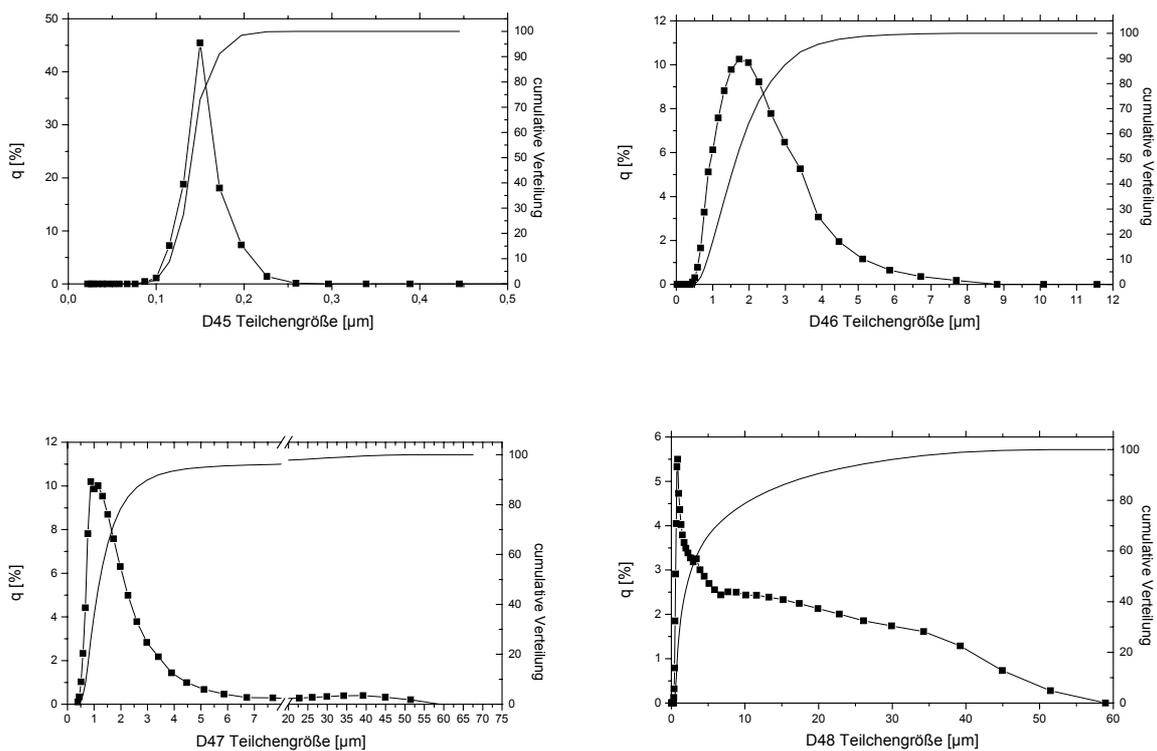


Abb. 6.27. Teilchengröße der Dispersionen. Proben D45 bis D48 dargestellt und gereinigt in DMF.

Tab. 6.42. Teilchengröße der Dispersionen D53 bis D56 mit Yttriumchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D53	10.94	15.60	32.48
D54	0.18	0.19	0.18
D55	0.15	0.16	0.14
D56	0.12	0.12	0.13

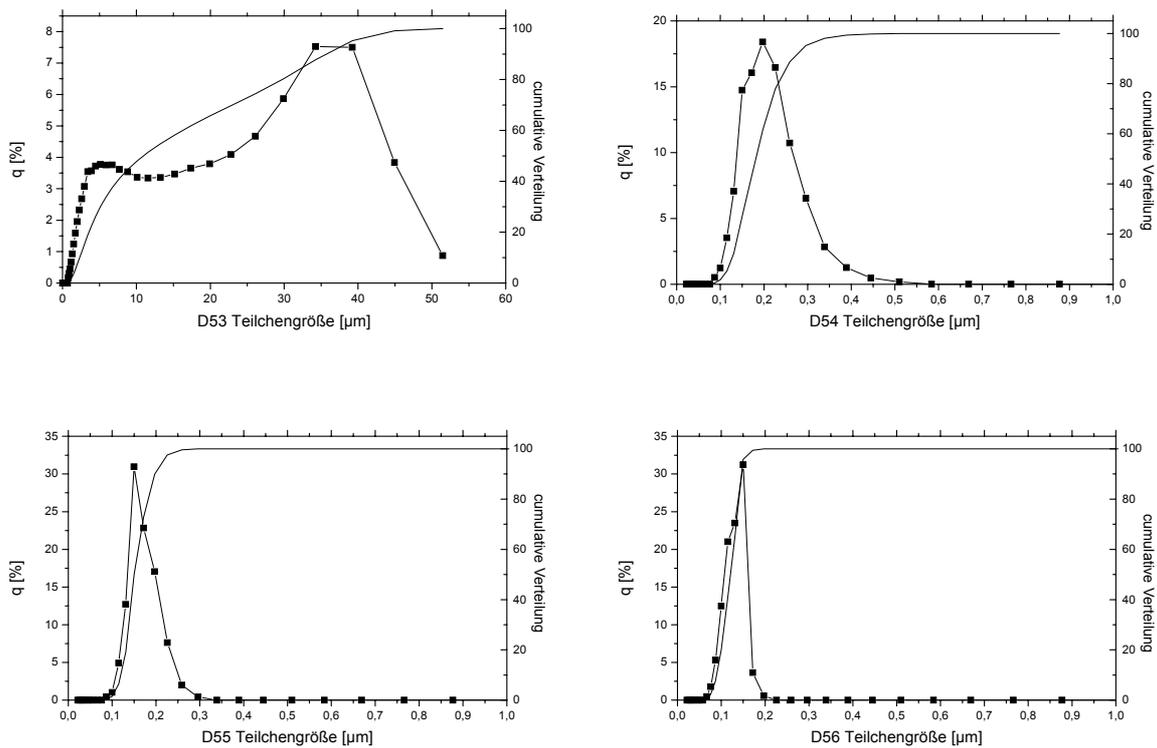


Abb. 6.28. Teilchengröße der Dispersionen. Proben D53 bis D56 dargestellt und gereinigt in DMF.

An den Diffraktogrammen ist zu erkennen, dass die aluminiumdotierten Dispersionen D45 bis D48 stark fehlgeordnet sind. Die yttriumdotierten Dispersionen D53 bis D56 sind kristallin (noch nicht identifiziert) (Abb. 6.29.).

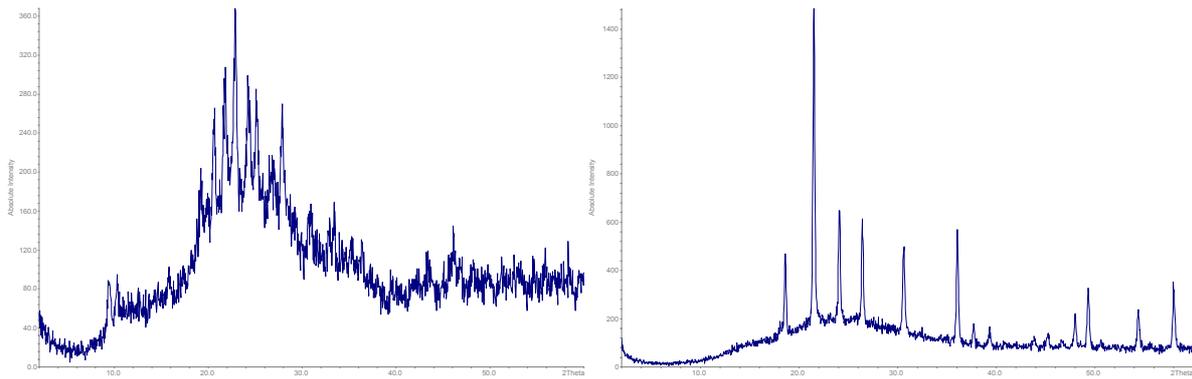


Abb. 6.29. Diffraktogramm der Dispersionen D45 und D53.

Zusammenfassung

Das Verhältnis Al/Zr bzw. Y/Zr stieg mit zunehmendem Aluminium- bzw. Yttriumchlorid Einsatz. Ebenso nimmt die Oberflächenladung zu mit 4 g AlCl₃ Zusatz (D48) einen hohen positiven Wert. Die Zetapotentiale beider Serien steigt ebenfalls an.

Die der aluminiumdotierten Teilchen wurden mit dem Dotierungsgrad Al/Zr größer, die Yttriumdotierten Teilchen kleiner.

6.3.2. Quellung

Die Membran mit 0.2 g Feststoff der Dispersion D45 in 1 g Polymer löste sich während der Quellungsversuche auf. Die Dicke und Masse der Membran D45/0.2 stieg bis zum vierten Tag an und nahm dann ab (Tab. 6.43.). Die Membran quoll bis zum 43 Tag. Die maximale Quellung der Membran betrug 4.1 %, am 43 Tag 7.3 %.

Tab. 6.43. Quellung der Membranen mit der Dispersion D46. 0.2 g mit 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]						
0.221	0.225	0.230	0.220	0.221	0.220	0.205
Masse [mg]						
39.60	52.70	55.00	53.90	53.00	54.70	39.70
S [%]		4.1/12.2			-0.5/7.3	

Von der Dispersion D47 wurde 0.2 g Feststoffanteil mit 1 g Polymer umgesetzt. Die Membran nahm an Masse und Dicke bis zum vierten Tag zu und nahm zum 43 Tag an beiden ab (Tab. 6.44.). Die Membran besitzt annähernd die gleiche Masse und Dicke wie zum Beginn des Quellungsvorganges. Da die Membran nach 50 Tagen keinen Verlust an Masse und Dicke aufwies ist die maximale Quellung 26.2 % und am 43 Tag 16.7 %.

Tab. 6.44. Quellung der Membranen mit der Dispersion D47. 0.2 g mit 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.210	0.265	0.265	0.260	0.242	0.245	0.210
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
44.30	59.60	60.80	60.50	59.60	60.30	44.40
S [%]	26.2				16.7	

Die Membran mit 0.2 g der Dispersion D48 in 1 g Polymer quoll bis zum vierten Tag, die Masse stieg bis zum achten Tag (Tab. 6.45.) Danach nahmen Dicke und Masse bis zum 43 Tag ab. Die maximale Quellung betrug 32.8 %, am 43. Tag 15.4 %. Da die Membrandicke und die Membranmasse nur geringfügig abnahmen, ist der Rückgang der Quellung mit der Abgabe von Methanol/Wasser zu erklären.

Tab.6.45. Quellung der Membranen mit der Dispersion D48. 0.2 g mit 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.192	0.230	0.255	0.227	0.227	0.225	0.195
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
35.90	48.10	50.00	50.60	46.40	49.90	36.80
S [%]		32.8/30.8			17.2/15.4	

Die Membranen, mit den Yttriumdotierten Dispersionen waren bereits nach einem Tag zu weich und nicht mehr messbar.

6.3.3. Pervaporation

Die Membran der Dispersion D45 wurde während der Pervaporationsversuchen weich und löchrig. Bei den anderen Al^{3+} dotierten Membranen fiel der Massenfluss pro Fläche mit zunehmender Dotierung etwas ab (Tab. 6.46.). Der Massenfluss der yttriumdotierten Membranen war deutlich höher als bei den Aluminiumdotierten (Tab. 6.47.).

Tab. 6.46. Pervaporationsergebnisse der Membranen mit den aluminiumdotierten Dispersionen D45 bis D48. 0.2 g mit P1.

Dicke nachher [mm]	Masse [g]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
0.225	0.852	$0.39 \cdot 10^{-4}$	$0.88 \cdot 10^{-5}$
0.202	0.844	$0.38 \cdot 10^{-4}$	$0.77 \cdot 10^{-5}$
0.228	0.691	$0.31 \cdot 10^{-4}$	$0.71 \cdot 10^{-5}$

Tab. 6.47. Pervaporationsergebnisse der Membranen mit den yttriumdotierten Dispersionen D53 bis D55. 0.2 g mit P1.

Dicke nachher [mm]	Masse [g]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
0.180	19.520	$8.84 \cdot 10^{-4}$	$15.91 \cdot 10^{-5}$
0.153	21.510	$9.74 \cdot 10^{-4}$	$14.90 \cdot 10^{-5}$
0.148	21.996	$9.96 \cdot 10^{-4}$	$14.74 \cdot 10^{-5}$

6.3.4. Selektivität

Im Vergleich zu den aluminiumdotierten Membranen ist der Trennfaktor der yttriumdotierten Membranen deutlich niedriger, dagegen der Massenfluss höher (Tab. 6.48.).

Tab. 6.48. Trennfaktor der Al³⁺ dotierten Membranen D45 bis D48 und der Y³⁺ dotierten Membranen D53 bis D55. (mit P1)

Dispersion	Brechungsindex	Methanol [%]	Trennfaktor
D45/0.2	1.3375	19.5	1.03 ⁸
D46/0.2	1.3333	4.8	4.96
D47/0.2	1.3333	4.8	4.96
D48/0.2	1.3333	4.8	4.96
D53/0.2	1.33555	12.0	1.83
D54/0.2	1.33595	13.9	1.55
D55/0.2	1.33625	15.0	1.42

6.3.5. Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeit gemessen in der Labio - Zelle sank mit steigendem Al/Zr Verhältnis (Tab. 6.49.).

Tab. 6.49. Leitfähigkeit der aluminiumdotierten Membranen D46 bis D48 mit 0.2 g Feststoff (Polymer P1 1 g). Gemessen in der Labio Zelle.

Dispersion	Membrandicke [mm]	Leitfähigkeit [mS/cm]
D46	0.224	51.66
D47	0.190	42.38
D48	0.205	32.05

Die Leitfähigkeit der yttriumdotierten Membranen (D53 und D54) lagen mit 120.3 mS/cm und 105.7 mS/cm über den Wert des reinen Polymers und waren doppelt so hoch wie die Leitfähigkeit der Al³⁺ modifizierten Membranen (Tab. 6.50.).

Tab. 6.50. Leitfähigkeit der Membranen D53 und D54 mit 0.2 g Feststoff und 1 g Polymer P1. Gemessen in der Labio Zelle.

Dispersion	Membrandicke [mm]	Leitfähigkeit [mS/cm]
D53	0.163	120.3
D54	0.200	105.7

⁸ Defekte Membran

Diskussion

Da die Dotierung mit dreiwertigen Ionen die Leitfähigkeit erhöhte, wurde mit weiteren dreiwertigen Ionen dotiert. Es ergaben sich hohe Leitfähigkeiten, ohne einen schlechten Trennfaktor und hohen Massenfluss aufzuweisen.

Die Leitfähigkeit in der Labio Zelle der Al^{3+} dotierten Membranen nahm mit steigender Dotierung ab, aber die Stabilität stieg an. Bei den Y^{3+} dotierten Membranen nahm die Leitfähigkeit in der Labio Zelle ebenfalls ab, war aber noch sehr hoch. Die Stabilität war stets schlecht. Der Massenfluss war der Stabilität entsprechend bei den Y^{3+} dotierten Membranen hoch und bei den Al^{3+} dotierten Membranen niedrig.

Oberflächenladung und Zetapotential stiegen mit dem Dotierungsgrad. Leitfähigkeit, Massenfluss, Trennfaktor und Oberflächenladung / Zetapotential änderten sich ähnlich. Wenn das Zetapotential und die Oberflächenladungsdichte niedrig waren (mit Al^{3+}) waren auch Massenfluss und Leitfähigkeit niedrig. Mit der Y^{3+} Dotierung waren die Werte hoch.

6.4. Pb^{2+} dotierte Dispersionen in DMF

6.4.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße

Die Dispersionen D49 bis D51 und K49 bis K51 wurden mit gleichen Mengeneinsatz von Bleichlorid und Zirkonylchlorid dargestellt. Bei der Probe K52 wurden 4 g Bleichlorid eingesetzt.

Das Verhältnis Pb/Zr stieg in beiden Serien mit zunehmendem $PbCl_2$ Zusatz (Tab. 6.51., Abb. 6.30.) an, jedoch war der Substitutionsgrad unterschiedlich.

Tab. 6.51. EDX Werte der Dispersionen D49 bis D51 und K49 bis K52 mit Bleichlorid.

Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr	molares Verhältnis Ti/Zr der Ausgangslösungen
D49	O	69.46	10.51	
	P	23.41	3.54	
	Pb	0.53	0.08	
	Zr	6.61	1.00	0.23
D50	O	66.77	6.83	
	P	21.42	2.19	
	Pb	2.05	0.21	
	Zr	9.77	1.00	0.46
D51	O	75.57	15.30	
	P	17.25	3.49	
	Pb	2.24	0.45	
	Zr	4.94	1.00	0.92
K49	O	61.61	4.44	
	P	23.55	1.70	
	Pb	0.96	0.07	
	Zr	13.88	1.00	0.23
K50	O	65.88	37.43	
	P	30.80	17.50	
	Pb	1.56	0.89	
	Zr	1.76	1.00	0.46
K51	O	68.18	34.96	
	P	26.35	13.51	
	Pb	3.52	1.81	
	Zr	1.95	1.00	0.92
K52	O	67.64	30.85	
	P	25.54	11.22	
	Pb	4.66	2.80	
	Zr	2.16	1.00	1.84

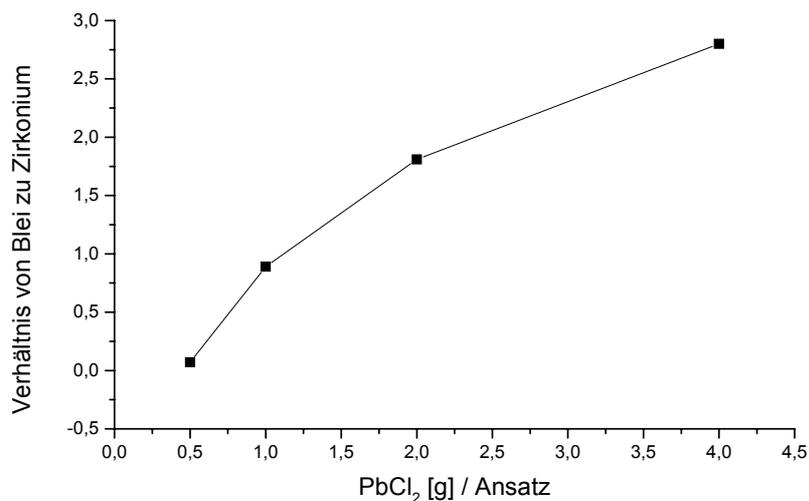


Abb. 6.30. EDX Werte der Dispersionen. Proben K49 bis K52 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Dispersionen C2 bis C5 wurden wie K49 bis K52 dargestellt, jedoch mit Zirkoniumcarbonat/Zirkoniumoxid anstelle von Zirkonylchlorid. Nachdem das Pb/Zr Verhältnis bei C2 bis C4 etwa dem der Proben K49 bis K52 entsprach, wies C5 einen extrem hohen Bleigehalt auf (Tab. 6.52., Abb. 6.31.).

Tab. 6.52. EDX Werte der Dispersionen mit Zirkoniumcarbonat / Zirkoniumoxid.

Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf
C2	O	62.44	10.09
	P	29.77	4.81
	Pb	1.60	0.26
	Zr	6.19	1.00
C3	O	59.89	10.29
	P	29.80	5.12
	Pb	4.49	0.77
	Zr	5.82	1.00
C4	O	63.94	11.97
	P	22.42	4.20
	Pb	8.20	1.54
	Zr	5.34	1.00

C5	O	55.82	3.46
	P	25.90	20.08
	Pb	17.59	13.64
	Zr	1.29	1.00

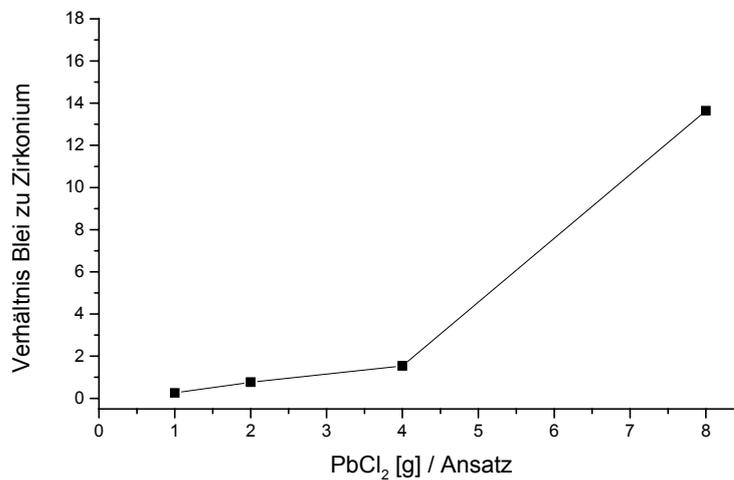


Abb. 6.31. EDX Werte der Dispersionen. Proben C2 bis C5 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Oberflächenladung der beiden Serien (D49 – D51 und K49 – K52) ändert sich mit zunehmender Substitution entgegengesetzt. Bei den Dispersionen D49 bis D51 fiel Sie von – 11.6 C/g auf – 16.19 C/g ab (Tab. 6.53). Dagegen stieg Sie bei K49 bis K52 von – 9.51 C/g bis auf – 5.36 C/g (Abb. 6.32.).

Die Oberflächenladung der Dispersionen C2 bis C5 stieg ebenfalls (Abb. 6.33.).

Tab. 6.53: Oberflächenladung der Dispersionen D49 bis D51, K49 bis K52 und C2 bis C5 mit Bleichlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	PbCl ₂ [g]	Oberflächenladung [C/g]
D49	0.5	- 11.6
D50	1.0	- 12.6
D51	2.0	- 16.2
K49	0.5	- 9.5
K50	1.0	- 7.9
K51	2.0	- 7.5
K52	4.0	- 5.4

C2	1.0	- 15.3
C3	2.0	- 9.5
C4	4.0	- 5.3
C5	8.0	- 3.9

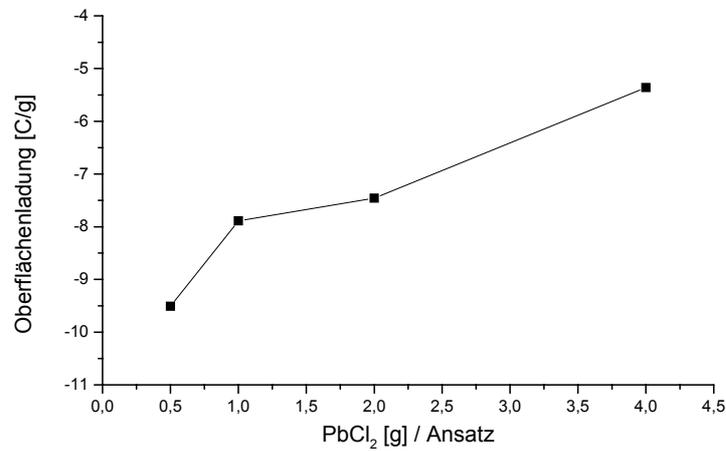


Abb. 6.32. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben K49 bis K52 dargestellt und gereinigt in DMF.

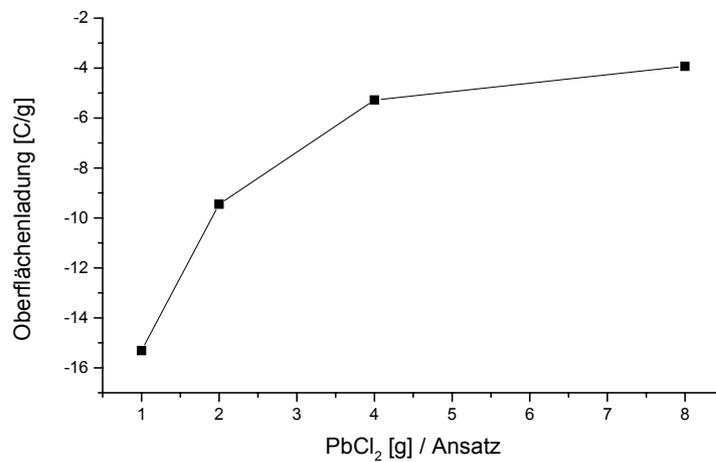


Abb. 6.33. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben C2 bis C5 dargestellt und gereinigt in DMF.

Das Zetapotential der Dispersionen D49 bis D51 fiel mit zunehmenden Pb^{2+} Zusatz von -31.8 mV auf -40.8 mV ab (Tab. 6.54., Abb. 6.34.).

Tab. 6.54. Zetapotential der Dispersionen D49 bis D51 mit Bleichlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	PbCl ₂ [g]	Zetapotential [mV]
D49	0.5	- 31.8
D50	1.0	-34.5
D51	2.0	- 40.8

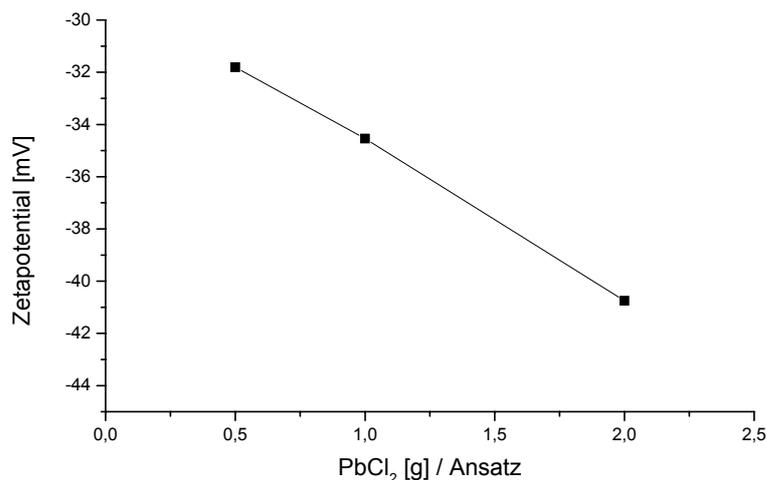


Abb. 6.34. Zetapotential der Dispersionen. Proben D49 bis D51 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Dispersionen K49 bis K51 (Tab. 6.55.) wiesen ein negatives Zetapotential von – 7.1 mV bis – 21.4 mV auf. Die Potentiale lagen damit im Schnitt 20 mV höher als die der Dispersionen D49 bis D51 (Tab. 6.53.). Somit verlief das Zetapotential entgegengesetzt zur steigenden Oberflächenladung (Abb. 6.35.).

Tab. 6.55. Zetapotential der der Dispersionen K49 bis K52 mit Bleichlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	PbCl ₂ [g]	Zetapotential [mV]
K49	0.5	- 7.1
K50	1.0	- 12.3
K51	2.0	- 21.4
K52	4.0	- 45.3

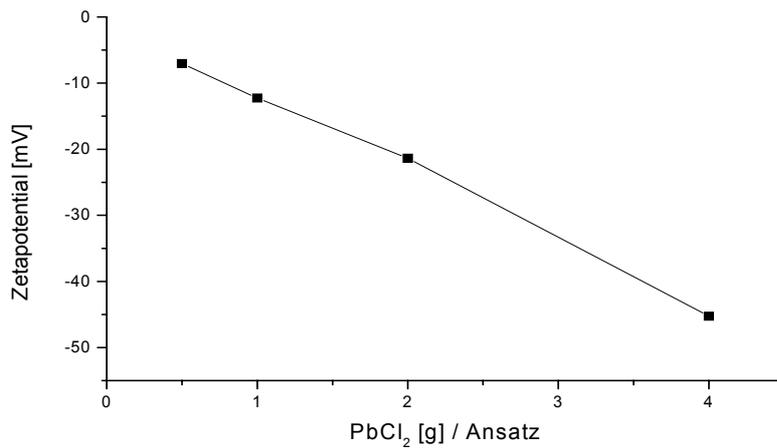


Abb. 6.35. Zetapotentia der Dispersionen. Proben K49 bis K52 dargestellt und gereinigt in DMF.

Das Zetapotentia der Dispersionen C2 bis C3 fiel vorallen bei geringem Pb²⁺ Zusatz ab (Tab. 6.56., Abb. 6.36.). Dagegen stieg die Oberflächenladung stark an.

Tab. 6.56. Zetapotentia der Dispersionen C2 bis C5 mit Zirkoniumcarbonat / Zirkoniumoxid und Blei. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	PbCl ₂ [g]	Zetapotentia [mV]
C2	1.0	- 23.7
C3	2.0	- 29.3
C4	4.0	- 31.5
C5	8.0	- 32.5

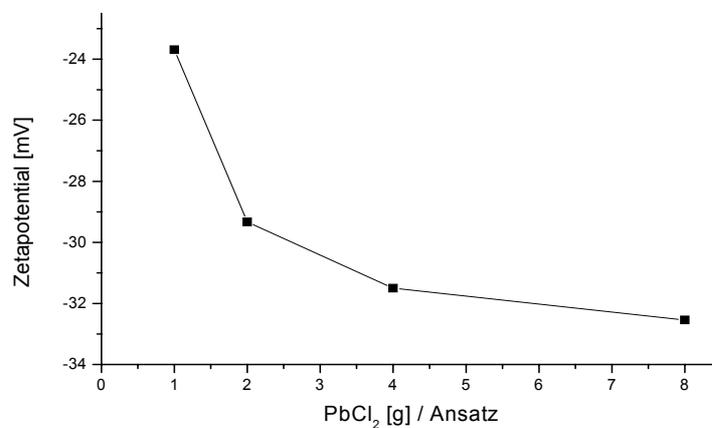


Abb. 6.36. Zetapotentia der Dispersionen. Proben C2 bis C5 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Teilchengröße der Dispersionen D49 bis D51 nahm mit steigendem Pb/Zr Verhältnis ab. (Tab. 6.57., Abb. 6.37.). Neben einer sehr scharfen Verteilung sehr kleiner Teilchen wurden auch größere Teilchen mit breiter Verteilung erkannt.

Tab. 6.57. Teilchengröße der Dispersionen D49 bis D51 mit Bleichlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D49	0.86	5.23	0.72
D50	0.97	2.70	0.81
D51	0.72	1.35	0.81

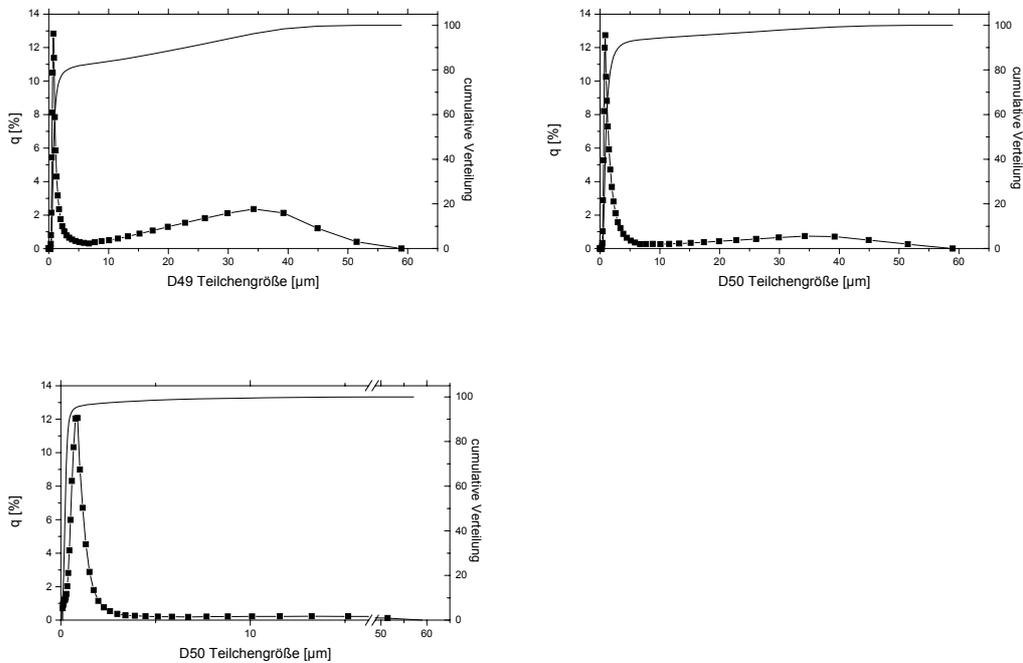


Abb. 6.37. Teilchengröße der Dispersionen. Proben D49 bis D51 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Dispersionen K50 bis K52 waren monodispers (Tab. 6.58.), K51 und K52 mit recht kleinen Teilchen. Bei den Dispersionen C2 bis C5 lag ebenfalls eine monodisperse Teilchengrößenverteilung mit Teilchen um 0.2 μm vor (Tab. 6.59., Abb. 6.38).

Tab. 6.58. Teilchengröße der Dispersionen K49 bis K52 mit Bleichlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
K50	0.65	0.74	0.71
K51	0.09	0.09	0.09
K52	0.11	0.11	0.11

Tab. 6.59. Teilchengröße der Dispersionen C2 bis C5 mit Bleichlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
C2	0.22	0.25	0.21
C3	0.17	0.18	0.14
C4	0.18	0.18	0.18
C5	0.14	0.14	0.14

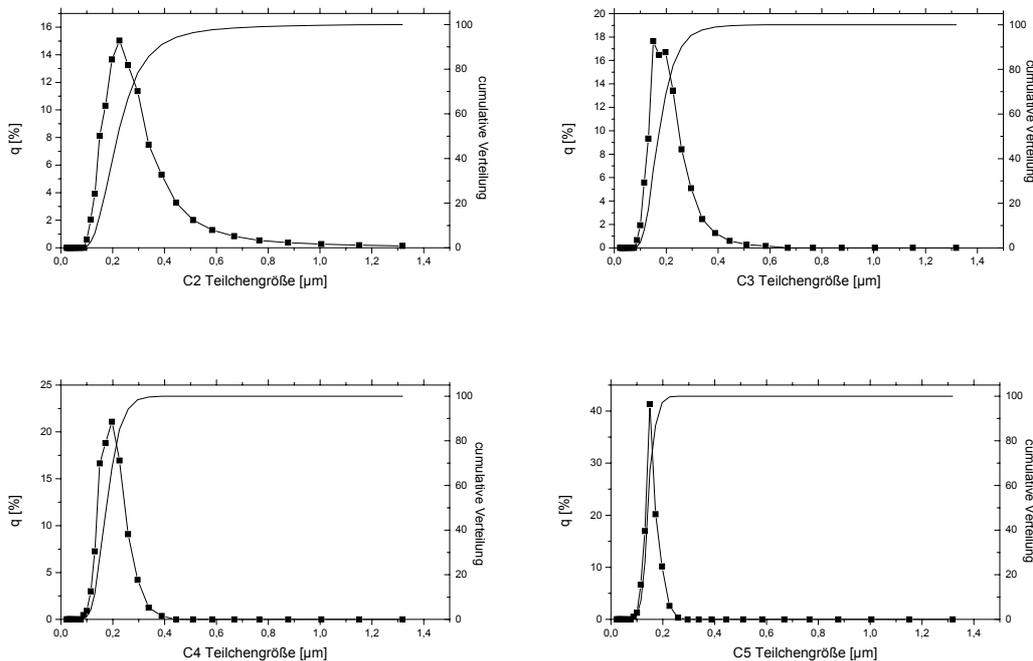


Abb. 6.38. Teilchengröße der Dispersionen. Proben C2 bis C5 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Teilchen der Dispersionen D49 bis D51, K49 bis D52 und C2 bis C5 waren kristallin aber nicht identifiziert (Abb. 6.39.).

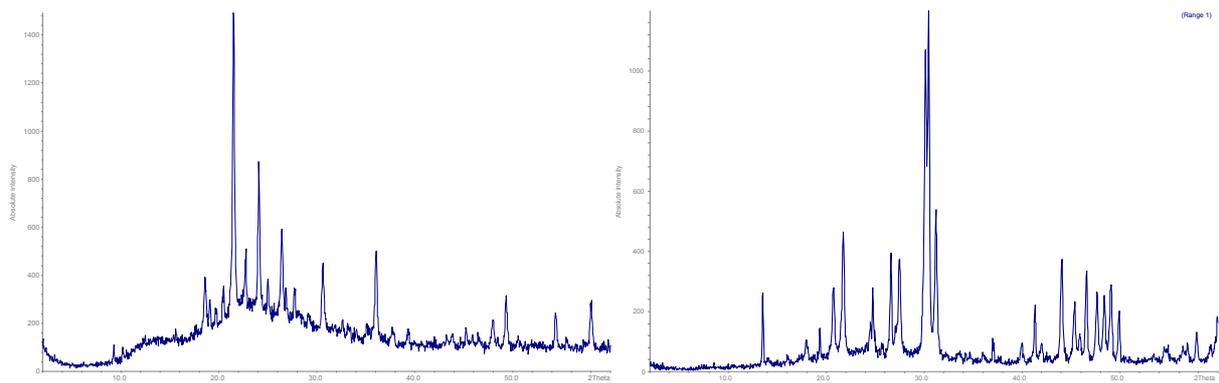


Abb. 6.39. Pulverdiffraktogramme der Dispersionen D49 und C2.

Zusammenfassung

Das Verhältnis Pb/Zr stieg mit zunehmendem Bleizusatz an. Die negative Oberflächenladung der Dispersionen D49 bis D51 nahm mit zunehmenden Pb/Zr Verhältnis zu, während bei K49 bis K52 und C2 bis C5 die Oberflächenladung sank. Die negativen Zetapotentiale aller Dispersionen nahmen mit steigendem Pb/Zr Verhältnis ab. Die Teilchen der Dispersionen D49 bis D51 wurden bei steigendem Pb/Zr Verhältnis kleiner. Fast alle Dispersionen waren monodispers.

6.4.2. Quellung

Die Membran D49/0.2 (Tab. 6.60.) quoll am ersten Tag auf Ihr Maximum und schrumpfte bis zum 43. Tag. Die Masse stieg bis zum vierten Tag und verlor bis zum 43. Tag. Nach dem Trocknen (Tag 50) hatte die Membran einen Massenverlust von 7.2 mg und schrumpfte auf 0.106 mm (Verlust 0.18 mm). Die Membran erreichte eine maximale Quellung von 98.2 %. Nach 43 Tagen betrug die Quellung 58.5 % und zeigt damit, dass Wasser/Methanol aus der Membran abgegeben worden war.

Tab. 6.60. Quellung der Membranen mit der Dispersion D49 (0.2 g auf 1 g P1).

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.124	0.225	0.220	0.222	0.163	0.168	0.106
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
22.50	63.40	63.70	59.80	44.70	45.90	15.30
S [%]	98.2/112.3				35.5/58.5	

Die Membran D50/0.2 (Tab.6.61.) quoll am ersten Tag auf ein Maximum. Die Masse stieg bis zum vierten Tag und nahm dann kontinuierlich ab. Im trockenen Zustand änderte sich die Dicke der Membran unwesentlich, die Masse sank jedoch stark.

Tab. 6.61. Quellung der Membranen mit der Dispersion D50 (0.2 g auf 1 g P1).

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.128	0.235	0.230	0.215	0.159	0.167	0.125
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
26.50	65.40	65.60	59.70	57.60	47.30	16.80
S [%]	83.6/88.0				30.7/33.6	

Die Membran D51 (Tab. 6.62.) quoll innerhalb von vier Tagen und schrumpfte bis zum 43. Tag. Die Masse stieg bis zum vierten Tag. Im trockenen Zustand hatte die Membran einen Verlust von 9.8 mg. Nach 43 Tagen erreichte die Membran eine Quellung von 42.9 %. Die maximale Quellung betrug 47.1 %.

Tab. 6.62. Quellung der Membranen mit der Dispersion D51 (0.2 g auf 1 g P1).

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.255	0.365	0.375	0.369	0.296	0.320	0.224
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
47.90	103.50	107.60	102.10	89.20	90.40	38.10
		47.1/67.4			25.5/42.9	

Die Quellung wird mit steigendem Pb^{2+} Zusatz (D49 bis D51) zwischen der maximalen Quellung und der Quellung nach 43 Tagen konstanter. Der Massenverlust ist jedoch sehr hoch.

Die Membranen, die mit den Dispersionen K49 bis K52 dargestellt wurden, zersetzten sich innerhalb eines Tages zu einer weichen Masse.

Die Membran mit 0.3 g C2 zersetzte sich innerhalb eines Tages. Die Membran mit 0.1 g (Tab. 6.63.) quoll über die 43 Tage. Die Masse stieg ebenfalls über die gesamte Zeit an. Im trockenen Zustand nahm die Membran 0.044 mm an Dicke zu und verlor 1.2 mg an Masse. Das bedeutet, dass diese Membran im Durchmesser schrumpfte. Die Membran mit 0.2 g Feststoffanteil quoll über die gesamte Zeit. Die Masse stieg ebenfalls. Nach dem Trockenen sank die Masse von 20.9 mg auf 16.9 mg. Die Membran mit 0.1 g Feststoffanteil der Dispersion C2 erreichte eine maximale Dicke von 71.4 % und nach 43 Tagen 9.1 % (hoher Verlust von Methanol/Wasser aus der Membran). Bei der Membran mit 0.2 g Feststoffanteil war die maximale Quellung 56.4 % und die Quellung nach 43 Tagen 20.9 %.

Tab. 6.63. Quellung der Membranen mit der Dispersion C2.

C2	Eingesetzte Masse der Dispersion	Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]	Dicke [mm]					
P3	0.1	0.077	0.098	0.126	0.127	0.128	0.132	0.121
P3	0.2	0.133	0.155	0.184	0.190	0.200	0.208	0.172
		Masse [mg]	Masse [mg]					
P3	0.1	14.50	17.30	21.60	23.00	24.00	30.80	12.30
P3	0.2	20.90	24.40	28.60	30.70	32.70	37.50	16.90
S [%]	0.1						71.4/9.1	
S [%]	0.2						56.4/20.9	

Membranen, die mit 0.2 g und 0.3 g Feststoffanteil der Dispersion C3 in 1 g Polymer P3 dargestellt wurden, zersetzten sich beim Quellungsversuch bereits nach dem ersten Tag. Die Membran mit 0.1 g Feststoffanteil quoll innerhalb der 43 Tagen an. Die Masse stieg im gleichen Zeitraum (Tab. 6.64.).

Tab. 6.64. Quellung der Membranen mit der Dispersion C3. 0.1 g auf 1 g P3.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]					
0.091	0.120	0.125	0.127	0.129	0.132	0.120
Masse [mg]	Masse [mg]					
15.40	19.40	20.30	21.00	21.70	24.40	12.40
S [%]					<i>45.1/10.0</i>	

Alle Membranen (Tab. 6.65.) quollen mit C4 innerhalb der ersten acht Tage und hielten eine fast konstante Dicke über die restliche Zeit. Im trockenen Zustand (50 Tag) zeigten die Membranen die gleiche Dicke wie nach 43 Tagen.

Tab. 6.65. Quellung der Membranen mit der Dispersion C4.

C4		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]	Dicke [mm]					
P3	0.1	0.078	0.099	0.102	0.108	0.112	0.110	0.110
P3	0.2	0.078	0.101	0.105	0.100	0.101	0.099	0.097
P3	0.3	0.098	0.134	0.150	0.149	0.149	0.149	0.145
		Masse [mg]	Masse [mg]					
P3	0.1	15.30	18.00	20.20	29.80	19.60	20.80	12.50
P3	0.2	15.40	19.00	19.30	18.80	18.50	18.60	14.10
P3	0.3	20.20	30.30	37.50	35.10	34.10	34.60	16.40
S [%]							<i>43.6/0.0</i>	
S [%]							<i>34.6/2.1</i>	
S [%]							<i>53.1/2.86</i>	

Damit gaben alle Membran über den Zeitraum von 43 Tagen die gesamte Methanol/Wasser Lösung ab.

Die Membran mit C5 (Tab. 6.66.) mit 0.1 g quoll innerhalb der 43 Tage auf 0.149 mm an. Die Masse stieg im gleichen Zeitraum. Die Membran quoll auf maximal 36.4 % und hatte nach 43 Tagen noch eine Quellung von 15.5 %. Bei der Membran mit 0.2 g Feststoffanteil stieg die Dicke und die Masse auf Ihr Maximum am vierten Tag. Während die Dicke konstant blieb, nahm die Masse ab. Im trockenen Zustand (50 Tag) hatte die Membran noch eine Dicke von

0.126 mm und eine Masse von 16.9 mg. Die maximale Quellung betrug 21.0 % und nach 43 Tagen 13.5 %. Die Masse der Membran mit 0.3 g Feststoffanteil stieg innerhalb des ersten Tages auf ein Maximum und nahm dann kontinuierlich ab.

Tab. 6.66. Quellung der Membranen mit der Dispersion C5.

C5		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]						
P3	0.1	0.110	0.130	0.135	0.140	0.150	0.149	0.129
P3	0.2	0.119	0.138	0.144	0.143	0.142	0.143	0.126
P3	0.3	0.142	0.190	0.200	0.191	0.189	0.187	0.181
		Masse [mg]						
P3	0.1	19.40	22.60	23.80	23.50	23.00	23.80	15.90
P3	0.2	19.90	24.10	24.50	24.00	23.50	23.80	16.90
P3	0.3	27.60	42.40	41.80	40.10	39.10	38.80	21.20
S [%]						36.4	15.5	
S [%]				21.0			13.5	
S [%]				40.8			3.3	

6.4.3. Pervaporation

Bei den Membranen mit den Dispersionen D49 bis D51 fiel der Massenfluss pro Fläche bei wachsenden Pb^{2+} Zusatz ab (Tab. 6.67). Der Massenfluss pro Fläche mal Membrandicke sank ebenfalls.

Tab. 6.67. Pervaporationsergebnisse der Membranen mit den Dispersionen D49 bis D51.

0.2 g auf 1 g P1.

Dispersion	Dicke [mm]	Masse [g]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
D49	0.264	12.252	$5.55 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$
D50	0.280	8.748	$3.96 \cdot 10^{-4}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$
D51	0.330	5.856	$2.65 \cdot 10^{-4}$	$0.87 \cdot 10^{-4}$

Bei den Membranen mit den Dispersionen K49 bis K52 ist keine Tendenz zuerkennen (Tab. 6.68.). Der niedrigste Massenfluss pro Fläche hatte die Membran mit 0.1 g Feststoffanteil der Dispersion K52.

Tab. 6.68. Pervaporationsergebnisse der Membranen mit den Dispersionen K49 bis K52.

Polymer	Substanz	Dicke [mm]	Masse [g]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
P1	K49/0.1	0.290	6.850	3.10*10 ⁻⁴	0.90*10 ⁻⁴
P1	K49/0.3	-----	8.538	3.86*10 ⁻⁴	
P1	K50/0.3	0.228	15.494 ⁹	7.01*10 ⁻⁴	1.60*10 ⁻⁴
P1	K51/0.1	0.209	15.832 ¹⁰	7.16*10 ⁻⁴	1.50*10 ⁻⁴
P1	K51/0.3	0.380	7.260	3.29*10 ⁻⁴	1.25*10 ⁻⁴
P1	K51/0.4	0.209	10.960	4.96*10 ⁻⁴	1.04*10 ⁻⁴
P1	K52/0.1	0.254	5.036	2.28*10 ⁻⁴	0.58*10 ⁻⁴
P1	K52/0.3	0.340	10.634	4.81*10 ⁻⁴	1.64*10 ⁻⁴

Der Massenfluss der Membranen mit den Dispersionen C2 bis C5 nahm mit steigender Dotierung ab. Der Massenfluss war bei allen Membranen sehr gering (Tab. 6.39.).

Tab. 6.39. Pervaporationsergebnisse der Membranen mit den Dispersionen C2 bis C5.

Polymer	Substanz	Dicke [mm]	Masse [g]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
P3	C2/0.1	0.092	1.660	0.74*10 ⁻⁴	0.07*10 ⁻⁴
P3	C2/0.2	0.122	1.266	0.57*10 ⁻⁴	0.07*10 ⁻⁴
P3	C2/0.3	0.120	1.706	0.77*10 ⁻⁴	0.09*10 ⁻⁴
P3	C3/0.1	0.080	1.708	0.77*10 ⁻⁴	0.06*10 ⁻⁴
P3	C3/0.2	0.110	1.328	0.60*10 ⁻⁴	0.07*10 ⁻⁴
P3	C3/0.3	0.122	1.502	0.68*10 ⁻⁴	0.08*10 ⁻⁴
P3	C4/0.1	0.070	1.582	0.72*10 ⁻⁴	0.05*10 ⁻⁴
P3	C4/0.2	0.090	1.376	0.62*10 ⁻⁴	0.06*10 ⁻⁴
P3	C4/0.3	0.117	1.244	0.56*10 ⁻⁴	0.07*10 ⁻⁴
P3	C5/0.1	0.145	1.256	0.57*10 ⁻⁴	0.08*10 ⁻⁴
P3	C5/0.2	0.098	1.423	0.64*10 ⁻⁴	0.06*10 ⁻⁴
P3	C5/0.3	0.145	1.044	0.47*10 ⁻⁴	0.07*10 ⁻⁴

⁹ gerissen
¹⁰ gerissen

6.4.4. Selektivität

Die Membranen mit den Dispersionen D49 bis D51 erreichte die höchsten Trennfaktoren. (Tab. 6.70.). Die Trennfaktoren der Dispersionen K49 bis K52 waren die niedrigsten von allen mit Blei modifizierten Membranen. Die Trennfaktoren der Membranen der Dispersionen C2 bis C5 erreichten den zweitbesten Platz.

Tab. 6.70. Trennfaktor der Pb²⁺ dotierten Membranen D49 bis D51, K49 bis K52 und C2 bis C5.

Polymer	Dispersion	Brechungsindex	%	Trennfaktor
P1	D49/0.2	1.3333	4.8	4.96
P1	D50/0.2	1.3333	4.8	4.96
P1	D51/0.2	1.3333	4.6	5.18
P1	K49/0.1	1.33525	11.0	2.02
P1	K49/0.3	1.33555	12.0	1.83
P1	K50/0.3	1.33625	15.0	1.42
P1	K51/0.1	1.33570	13.0	1.67
P1	K51/0.3	1.35000	10.0	2.25
P1	K51/0.4	1.33600	14.0	1.54
P1	K52/0.1	1.33450	8.5	2.69
P1	K52/0.3	1.33525	11.0	2.02
P3	C2/0.1	1.3341	7.0	3.32
P3	C2/0.2	1.3341	7.0	3.32
P3	C2/0.3	1.3340	6.5	3.60
P3	C3/0.1	1.3341	7.0	3.32
P3	C3/0.2	1.3341	7.0	3.32
P3	C3/0.3	1.3340	6.5	3.60
P3	C4/0.1	1.3340	6.5	3.60
P3	C4/0.2	1.3340	6.5	3.60
P3	C4/0.3	1.3337	5.5	4.30
P3	C5/0.1	1.3342	7.4	3.13
P3	C5/0.2	1.3341	7.0	3.32
P3	C5/0.3	1.3337	6.5	3.60

6.4.5. Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit (Labio Zelle) der Membranen mit den Dispersionen D49 und D51 sank bei steigendem Verhältnis Pb/Zr (Tab. 6.71). Die Leitfähigkeit gemessen mit der Fuma Tec Zelle zeigte einen geringen Anstieg der Leitfähigkeit.

Tab. 6.71. Leitfähigkeit der Membranen (P1) D49 bis D51. Gemessen in der Labio Zelle und in der Fuma Tec Zelle.

Dispersion	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Membrandicke [mm]	Labio – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]	Fuma Tec – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
D49	0.2	0.280	98.1	16.08 bei 110°C
D50	0.2	0.315	146.0 ¹¹	17.23 bei 110°C
D51	0.2	0.355	32.0	

Abgesehen von K49/0.1 (100 mS/cm) stieg die Leitfähigkeit in der Labio Zelle von K51 bis K52 (Tab. 6.72.). Die Leitfähigkeit in der Fuma Tec Zelle nahm mit zunehmender Konzentration und Pb²⁺ Zusatz ebenfalls zu. Eine Ausnahme bildete die Membran K52/0.3.

Tab. 6.72. Leitfähigkeit der Membranen (P1) K49 bis K52. Gemessen in der Labio Zelle und in der Fuma Tec Zelle.

Dispersion	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Membrandicke [mm]	Labio – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]	Fuma Tec – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
K49	0.1	0.330	100.7	
K51	0.3	0.340	57.9	1.65 bei 110°C
K51	0.4	0.190	67.9	3.63 bei 110°C
K52	0.1	0.250	72.7	14.42 bei 110°C
K52	0.3	0.325	83.8	6.79 bei 110°C

Bei der Leitfähigkeit (Labio Zelle) der Membranen mit den Dispersionen C2 bis C5 war keine Tendenz zu erkennen (Tab. 6.73.). Die höchste Leitfähigkeit hatte die Membran mit 0.3 g Feststoffanteil der Dispersion C4. Die Leitfähigkeit der Membranen in der Fuma Tec Zelle fiel mit zunehmenden Pb²⁺ Zusatz ab und erreichte bei C4 ein Minimum.

¹¹ Wert zu hoch, unrealistisch

Tab. 6.73. Leitfähigkeit der Membranen (P3) C2 bis C5. Gemessen in der Labio Zelle und in der Fuma Tec Zelle.

Dispersion	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Membrandicke [mm]	Labio – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]	Fuma Tec – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
C2	0.1	0.092	46.0	
C2	0.2	0.126	35.4	12.96 bei 110°C
C2	0.3	0.123	42.0	
C3	0.1	0.083	20.9	
C3	0.2	0.140	41.4	10.20 bei 110°C
C3	0.3	0.125	36.8	
C4	0.1	0.087	25.5	
C4	0.2	0.105	28.7	5.38 bei 90°C
C4	0.3	0.124	48.1	
C5	0.1	0.140	17.6	
C5	0.2	0.095	13.4	9.55 bei 110°C
C5	0.3	0.151	41.3	

Diskussion

Die Leitfähigkeit der Membranen der K Serie nahm mit steigender Dotierung und Konzentration der Feststoffteilchen in der Membran zu (Labio Zelle). Die D Serie wies nur mit der Membran D49 eine sehr gute Leitfähigkeit auf. Die Höhe der Leitfähigkeit entsprach der Leitfähigkeit der Ti^{4+} dotierten Membranen. Die Fuma Tec Zelle ergab höhere Leitfähigkeitswerte bei der D Serie und einen hohen Wert (K52/0.1) bei der K Serie. Die Trennfaktoren der D Serie waren der höchsten bis jetzt gemessenen. Die Trennfaktoren der K Serie entsprachen denen der Y^{3+} dotierten Membranen.

Der Massenfluss beider Serien war um den Faktor 10 schlechter als bei den mit Al^{3+} dotierten Membranen. Beim Quellungsversuch zersetzten sich die Membranen der K Serie. Die D Serie zeigte hohe Quellung bei geringer Dotierung und konstante Quellung bei hoher Dotierung.

Das Zetapotential und die Oberflächenladungsdichte der D Serie veränderte sich gleichartig mit dem Dotierungsgrad. Bei der K Serie stieg die Oberflächenladung an, während das Zetapotential sank. Es trat auch hier das merkwürdige Phänomen auf, das Oberflächenladung und Zetapotential entgegengesetzt ändern. Der Vergleich von K und D Serie macht aber deutlich, dass diese Änderungen trotz gleicher Darstellungsmethode

auftreten können. Wenn es sich dabei um bestimmte schwach adsorbierende Spezies handelt, wäre das verständlich.

Die C Serie hatte eine sinkende Leitfähigkeit bei steigender Pb^{2+} Dotierung, jedoch eine höhere Leitfähigkeit bei höheren Feststoffgehalten. Der Trennfaktor war hoch und stieg mit steigender Dotierung an. Der Massenfluss war um den Faktor 10 besser als der der Serie K und auch besser als der der D Serie. Er stieg mit steigender Dotierung an.

Die Quellung war aufgrund des anderen Polymers nicht mit der Quellung der D und K Serie mit P1 zu vergleichen. Das Polymer P3 quoll generell über den gesamten Zeitraum. Eine höhere Quellung war nur bei geringer Dotierung zuerkennen.

Bei der C Serie tauchte ebenfalls das Phänomen auf, dass die Oberflächenladung stieg und das Zetapotential fiel.

6.5. Modifizierung durch Titan- Aluminiumverbindungen und Titan- Bleiverbindungen

6.5.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße

Die Dispersionen D39 und D41 wurden mit Titantetraisopropylat und Aluminiumchlorid dargestellt. Das Verhältnis Ti/Al/Zr stieg mit zunehmendem Einsatz der jeweiligen Salze (Tab. 6.74., Abb. 6.40.).

Tab. 6.74. EDX Werte der Dispersionen D39 und D41 mit Aluminiumchlorid und Titantetraisopropylat. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	Wt [%]	At [%]	Normiert auf Zr
D39	O	44.09	65.63	19.83
	Al	3.04	2.69	0.81
	P	30.28	23.32	7.05
	Zr	12.65	3.31	1.00
	Ti	9.94	4.95	1.50
D41	O	41.91	65.91	22.04
	Al	2.83	2.64	0.88
	P	17.84	14.49	4.85
	Zr	10.83	2.99	1.00
	Ti	26.59	13.97	4.67

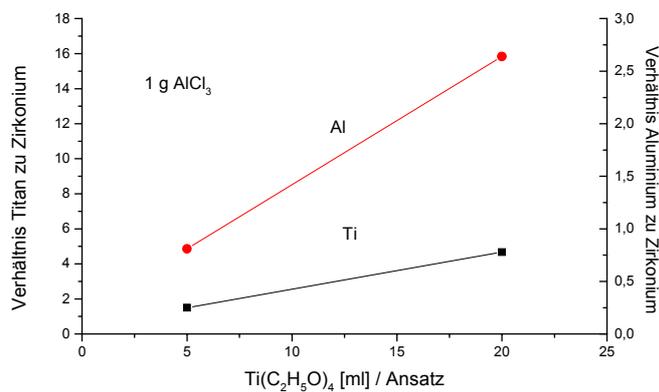


Abb. 6.40. EDX Werte der Dispersionen. Proben D39 und D41 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Proben D42 und D43 wurden mit Titanchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt (Tab. 6.75.). Mit steigendem Einsatz von Titanchlorid und Aluminiumchlorid stieg auch das Verhältnis Ti/Zr auf fast das Doppelte und das Verhältnis von Al/Zr geringfügig (Abb. 6.41.).

Tab. 6.74. EDX Werte der Dispersionen D42 bis D43 mit Aluminiumchlorid und Titanchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF

Probe	Element	Wt [%]	At [%]	Normiert auf Zr
D42	O	39.18	63.05	10.34
	Al	4.11	3.92	0.64
	P	27.46	22.83	3.74
	Zr	21.62	6.10	1.00
	Ti	7.62	4.10	0.67
D43	O	41.78	64.67	14.40
	Al	3.31	3.04	0.68
	P	28.20	22.55	5.02
	Zr	16.56	4.49	1.00
	Ti	10.14	5.24	1.17

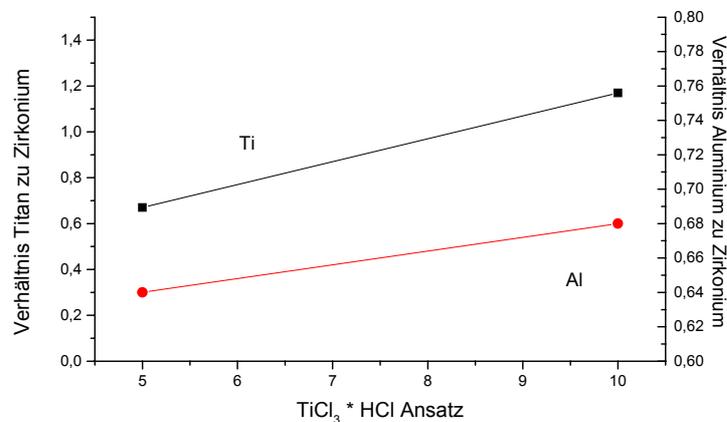


Abb. 6.41. EDX Werte der Dispersionen. Proben D42 und D43 dargestellt und gereinigt in DMF.

Bei den Dispersionen R1 bis R4 wurden bei den EDX Messungen keine Spuren von Zirkonium gefunden. Deswegen wird auf eine weitere Darstellung verzichtet.

Die Dispersion D39 wies eine Oberflächenladung von -5.04 C/g auf. Bei der Probe D41 war die Oberflächenladung null (Tab. 6.76.).

Tab. 6.76. Oberflächenladung der Dispersionen mit Aluminiumchlorid und Titanetraiso-
propylat. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	AlCl ₃ [g]	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Oberflächenladung [C/g]
D39	1 g	5	- 5.0
D41	1 g	20	0

Die Oberflächenladung der Dispersionen D42 und D43 stieg mit steigendem Ti/Zr Verhältnis leicht an (Tab. 6.77.).

Tab. 6.77. Oberflächenladung der Dispersionen mit Aluminiumchlorid und Titanchlorid.
Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	AlCl ₃ [g]	TiCl ₃ * HCl [ml]	Oberflächenladung [C/g]
D42	1	5	- 7.2
D43	1	10	-7.0

Bei den Dispersionen R1 bis R4 stieg die Oberflächenladung an. Sie erreichte bei den Dispersionen R3 und R4 positive Werte. (Tab. 6.78, Abb. 6.42.). Die Oberflächenladung bei Modifizierung mit einem Kation ergaben viel höhere Oberflächenladungen als bei gleichzeitiger Modifizierung mit zwei Kationen. Die niedrige Ladung ist auf das Fehlen von Zirkonium in den Dispersionen zurück zuführen.

Tab. 6.78. Oberflächenladung der Dispersionen mit Bleichlorid und Titanetraiso-
propylat.

Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	PbCl ₂ [g]	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Oberflächenladung [C/g]
R1	0.5	50	- 0.7
R2	1.0	40	- 0.5
R3	2.0	30	2.7
R4	4.0	20	2.8

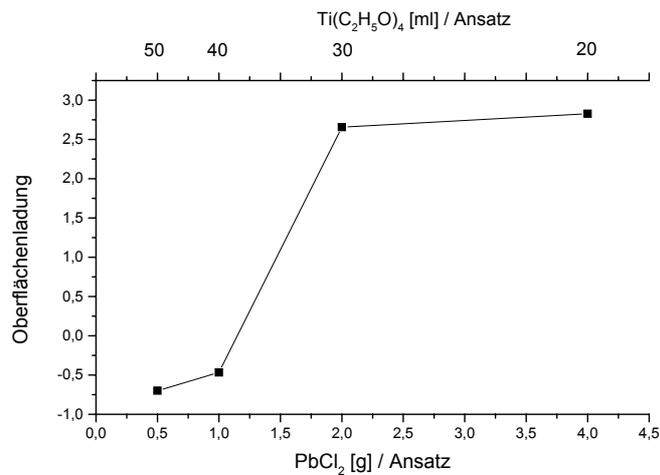


Abb. 6.42. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben R1 bis R4, dargestellt und gereinigt mit DMF.

Bei den Dispersionen D39 und D41 war nur das Zetapotential der Dispersion D39 messbar. Es hatte einen Wert von -29.4 mV (Tab. 6.70.).

Tab. 6.79. Zetapotential der Dispersionen D39 und D41 mit Aluminiumchlorid und Titantrisopropylat. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	AlCl ₃ [g]	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Zetapotential [mV]
D39	1	5	-29.4
D41	1	20	--

Das Zetapotential der Dispersionen D42 und D43 fällt ab (Tab. 6.80.).

Tab. 6.80. Zetapotential der Dispersionen D42 und D43 mit Aluminiumchlorid und Titanchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	AlCl ₃ [g]	TiCl ₃ * HCl [ml]	Zetapotential [mV]
D42	1	5	-20.1
D43	1	10	-30.1

Das Zetapotential der Dispersionen R1 bis R4 stieg wie die Oberflächenladung von negativ zu positiv (Tab. 6.81., Abb. 6.43.).

Tab.6.81. Zetapotential der Dispersionen D42 und D43 mit Aluminiumchlorid und Titanchlorid. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	PbCl ₂ [g]	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	Zetapotential [mV]
R1	0,5	50	- 33,0
R2	1,0	40	- 15,6
R3	2,0	30	+ 7,2
R4	4,0	20	+11,6

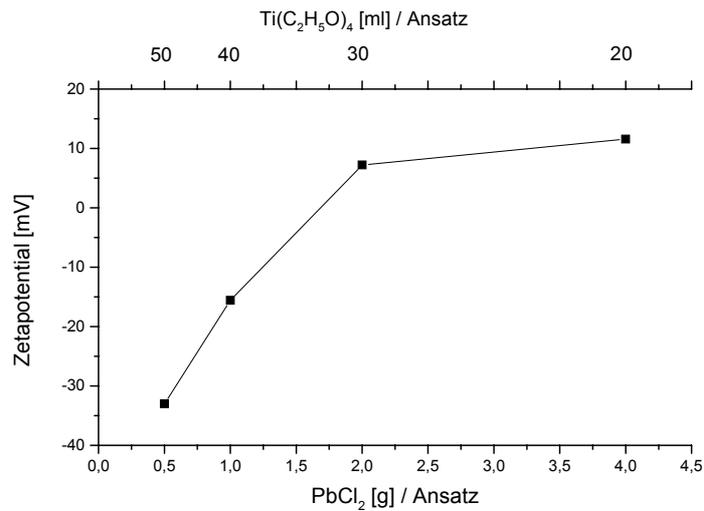


Abb. 6.43. Zetapotential der Dispersionen. Proben R1 bis R4, dargestellt und gereinigt mit DMF.

Die Dispersion D39 hat eine Teilchengröße von 0.8 µm im Mittel und 1.06 µm im Durchschnitt (Tab. 6.82.). Die Probe D41 ist monodispers mit einem Teilchendurchmesser von 0.14 µm (Abb. 6.44.).

Tab. 6.82. Teilchengrößen der Dispersionen D39 und D41 mit Aluminiumchlorid und Titanetraisoisopropylat.

	Mittelwert [µm]	Durchschnitt [µm]	Maximum [µm]
D39	0.80	1.06	0.72
D41	0.14	0.14	0.14

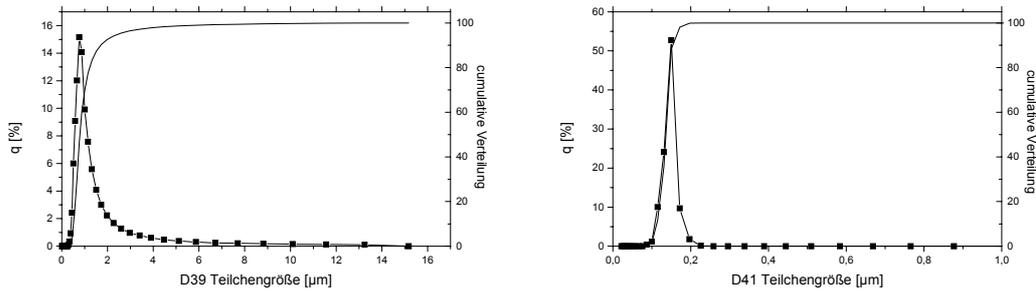


Abb. 6.44. Teilchengrößenverteilung der Dispersionen D39 und D41.

Die Dispersion D42 bestand aus sehr großen Teilchen mit einem Mittelwert von 5.01 μm (Tab. 6.83.). Die Teilchen der Dispersion D43 hatten eine Größe von 0.10 μm im Mittelwert und Durchschnitt (Abb. 6.45.).

Tab. 6.83. Teilchengrößen der Dispersionen D42 und D43 mit Aluminiumchlorid und Titanchlorid.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
D42	5.01	9.45	6.26
D43	0.10	0.11	0.09

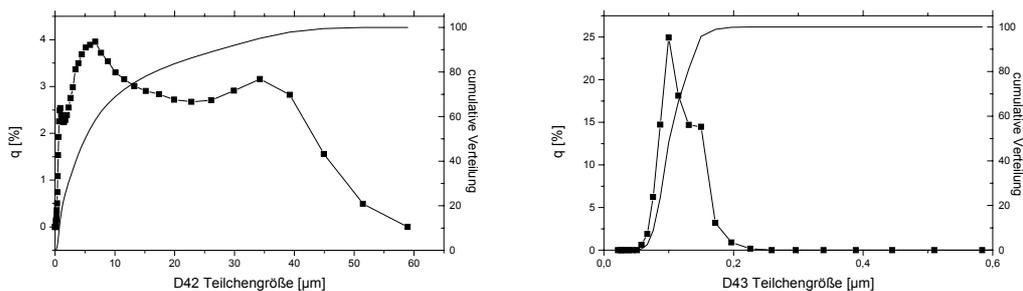


Abb. 6.45. Teilchengrößenverteilung der Dispersionen D42 und D43.

Die Teilchengrößen der Dispersionen R1 bis R4 lagen sehr dicht beieinander und waren nahezu monodispers (Tab. 6.84., Abb. 6.46.).

Tab. 6.84. Teilchengrößen der Dispersionen R1 bis R4 mit Bleichlorid und Titan-tetraisopropylat.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
R1	0.15	0.16	0.15
R2	0.12	0.12	0.13
R3	0.13	0.13	0.13
R4	0.13	0.13	0.13

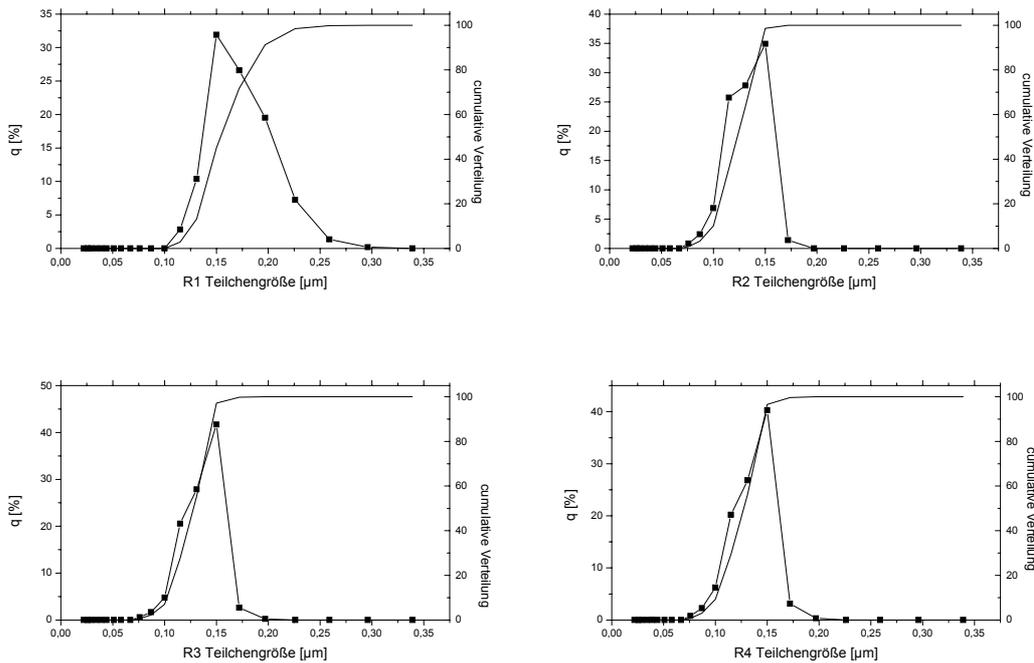


Abb. 6.46. Teilchengrößenverteilung der nicht wässrigen Dispersionen R1 bis R4.

Die Diffraktogramme der Dispersionen D39 und R1 zeigen exemplarisch die Fehlordnung der Dispersionen D39, D41, D42, D43 und R1 bis R4 (Abb. 6.47).

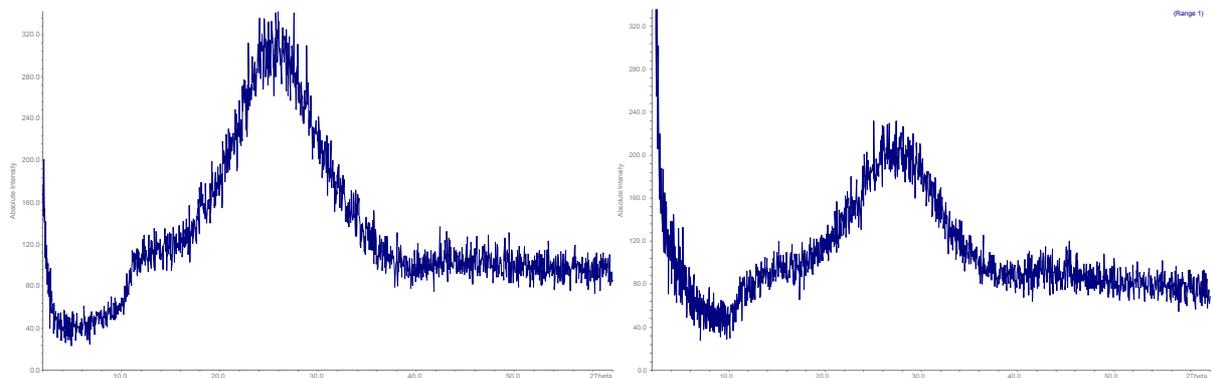


Abb. 6.47. Diffraktogramme der Dispersionen D39 und R1.

6.5.2. Quellung

Die Probe D39/0.2 quoll innerhalb von vier Tagen auf maximale Dicke und Masse. Nach dem Trocknen hatte die Membran einen Masseverlust von 4.9 mg und einen Dickenverlust von 0.011 mm. Die maximale Quellung betrug 33.3 % und 23.0 % nach 43 Tagen (Tab. 6.85.).

Tab. 6.85. Quellung der Membranen mit der Dispersion D39 (0.2 g auf 1 g P1).

Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
0.255	0.300	0.340	0.340	0.328	0.300	0.244
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
46.10	82.80	91.60	89.70	76.80	75.00	41.20
S [%]		33.3			23.0	

Die Membran D42/0.2 erreichte die maximale Quellung und Masse am vierten Tag (Tab. 6.86.). Nach 43 Tagen war die Membran noch 0.153 mm dick und 40.10 mg schwer. Im getrockneten Zustand nach 50 Tagen hatte die Membran einen Dickenverlust von 0.01mm und einen Masseverlust von 6.5 mg. Die maximale Quellung betrug 66.7% und nach 43 Tagen 39.1 %.

Tab. 6.86. Quellung der Membranen mit der Dispersion D42 (0.2 g auf 1 g P1).

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.120	0.200	0.200	0.185	0.152	0.153	0.110
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
25.90	54.6	56.00	49.5	41.5	40.1	19.4
S [%]	66.7				39.1	

Bei der Membran D43/0.2 erreichten Dicke und Masse nach vier Tagen Maximalwerte (Tab. 6.87.). Nach 50 Tagen betrug der Dickenverlust 0.014 mm und der Masseverlust 7.2 mg. Die maximale Quellung der Membran D43/0.2 erreichte 68.2 % und nach 43 Tagen 46.5 %.

Tab. 6.87. Quellung der Membranen mit der Dispersion D43. 0.2 g auf 1 g P1.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
0.214	0.350	0.360	0.340	0.284	0.293	0.200
Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
44.30	90.20	93.80	88.40	76.00	80.00	37.10
S [%]		68.2			46.5	

6.5.3. Pervaporationsmessung

Der niedrigste Fluss pro Fläche und Fluss pro Volumen hatte die Membran D39/0.2 (Tab. 6.88.). Bei den Membran D42 und D43 sank der Massenfluss pro Fläche, aber in Bezug auf die Membrandicke stieg der Fluss mit steigendem Ti^{3+} Zusatz an

Tab. 6.88. Pervaporationsergebnisse der Membranen (P1) mit den Dispersionen D39, D42 und D43. 0.2 g auf 1 g P1.

Dispersion	Dicke [mm] nachher	Masse [mg]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
D39	0.395	4.662	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$0.83 \cdot 10^{-4}$
D42	0.288	10.380	$4.70 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^{-4}$
D43	0.364	8.964	$4.06 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-4}$

Bei den Membranen der Dispersionen R1 bis R4 wurde der niedrigste Massenfluss bei der Membran R2 und R3 gemessen, wobei die Membran R3 dünner war (Tab. 6.89.).

Tab. 6.89. Pervaporationsergebnisse der Membranen (P3) mit den Dispersionen R1 bis R4.

Dispersion	Dicke [mm] nachher	Masse [mg]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
R1	0.125	1.614	$0.73 \cdot 10^{-4}$	$0.09 \cdot 10^{-4}$
R2	0.165	1.266	$0.57 \cdot 10^{-4}$	$0.09 \cdot 10^{-4}$
R3	0.121	1.268	$0.57 \cdot 10^{-4}$	$0.07 \cdot 10^{-4}$
R4	0.200	1.552	$0.70 \cdot 10^{-4}$	$0.14 \cdot 10^{-4}$

6.5.4. Selektivität

Der Trennfaktor war bei den Membranen die mit Titanchlorid dargestellt worden waren am niedrigsten (Tab. 6.90.). Die Membran R3/0.2 wies mit 3.66 den höchsten Trennfaktor der Dispersion R1 bis R4 auf.

Tab. 6.90. Trennfaktor der Membranen D39, D42, D43 und R1 bis R4.

Polymer	Substanz	Brechungsindex	%	Trennfaktor
P1	D39/0.2	1.3340	6.5	3.60
P1	D42/0.2	1.3365	15.7	1.34
P1	D43/0.2	1.33450	8.5	2.69
P3	R1	1.3340	6.5	3.60
P3	R2	1.3340	6.5	3.60
P3	R3	1.3339	6.4	3.66
P3	R4	1.3340	6.5	3.60

6.5.5. Leitfähigkeitsmessung

Labio Zelle:

Die Leitfähigkeit des reinen Polymer P1 war 86 mS/cm. Die Membran D39 erreichte eine Leitfähigkeit von 73.81 mS/cm (Tab. 6.91.). Eine bessere Leitfähigkeit (111.37 mS/cm) erreichte die Membran mit der Dispersion D42. Die schlechteste Leitfähigkeit hatte die mit Titan-tetraisopropylat und Aluminiumchlorid modifizierte Membran D43.

Tab. 6.91. Leitfähigkeit der Membranen (P1) D39, D42 und D43.

Dispersion	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Membrandicke [mm]	Labio – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
D39	0.2	0.135	73.81
D42	0.2	0.270	111.37
D43	0.2	0.300	56.20

Die Leitfähigkeit des reinen Polymers P3 betrug 27.41 mS/cm. Die Leitfähigkeit der Membranen R1 bis R4 erreichte bei der Membran R2 ein Minimum und sein Maximum bei

der Membran R4 (Tab. 6.92.). Insgesamt war ein Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Bleizugabe bzw. abnehmendem Titanetraisisopropylatzusatz zu beobachten.

Tab. 6.92. Leitfähigkeit der Membranen (P3) R1 bis R4.

Dispersion	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Membrandicke [mm]	Labio – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
R1	0.2	0.140	33.70
R2	0.2	0.156	30.20
R3	0.2	0.128	41.50
R4	0.2	0.180	49.20

Diskussion

In diesen Kapitel sollte Versucht werden, ob sich durch Kombination von $Ti^{3+/4+}$ mit Al^{3+} und Ti^{4+} mit Pb^{2+} die positiven Eigenschaften der jeweiligen Einzeldispersionen addieren.

Die mit $Ti^{3+/4+}$ und Al^{3+} dotierten Membranen waren vergleichbar zu den Membranen mit Ti bzw. Al^{3+} Dotierung. Die Leitfähigkeit der Membranen R1 bis R4 war im Vergleich zum reinen Polymer immer höher und stieg mit steigender Pb^{2+} Dotierung an. Auch der Trennfaktor war hoch und der Massenfluss niedrig. Die Quellung stieg leider ebenfalls mit steigender Dotierung. Das Zetapotential und die Oberflächenladung stiegen an und wurden bei höherer Dotierung positiv. Damit war eine sehr gute Basis erreicht. Als nächster Schritt müsste erarbeitet werden, ob diese Dispersion mit anderen Polymeren ebenfalls eine Verbesserung bewirkten.

6.6. Modifizierung durch Aerosil- Bleiverbindungen

6.6.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße

Der Si und Pb – Gehalt dieser Dispersionen verändert sich unregelmäßig mit der Bleizugabe (Tab. 6.93., Abb. 6.48.).

Tab. 6.93. EDX Werte der Dispersionen K53 bis K56. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr
K53	O	63.59	6.57
	Si	6.63	0.68
	P	19.26	1.99
	Zr	9.68	1.00
	Pb	0.85	0.09
K54	O	65.77	8.59
	Si	5.69	0.74
	P	16.77	2.19
	Zr	7.66	1.00
	Pb	4.11	0.54
K55	O	64.01	7.83
	Si	5.18	0.63
	P	16.19	1.98
	Zr	8.17	1.00
	Pb	6.45	0.78
K56	O	63.04	12.46
	Si	5.34	1.06
	P	22.60	4.47
	Zr	5.06	1.00
	Pb	3.96	0.78

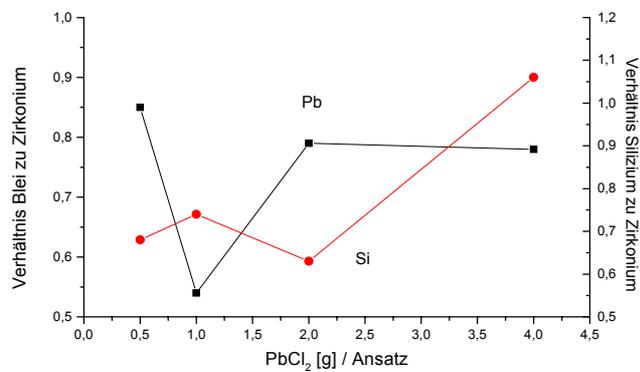


Abb. 6.48. EDX Werte der Dispersionen. Proben K53 bis K56 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Verhältnisse von Pb/Si/Zr der Dispersionen K57 bis K60 stiegen mit zunehmendem Einsatz der Salze an (Tab. 6.94., Abb. 6.49.).

Tab. 6.94. EDX Werte der Dispersionen K57 bis K60. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Probe	Element	At [%]	Normiert auf Zr
K57	O	65.11	3.59
	Si	6.14	0.34
	P	8.24	0.45
	Zr	18.13	1.00
	Pb	2.37	0.13
K58	O	70.33	5.88
	Si	4.63	0.39
	P	11.16	0.93
	Zr	11.96	1.00
	Pb	1.91	0.16
K59	O	62.84	5.72
	Si	3.86	0.35
	P	17.91	1.63
	Zr	10.99	1.00
	Pb	4.41	0.40
K60	O	64.92	9.87
	Si	7.63	1.16
	P	13.99	2.13
	Zr	6.58	1.00
	Pb	6.88	1.05

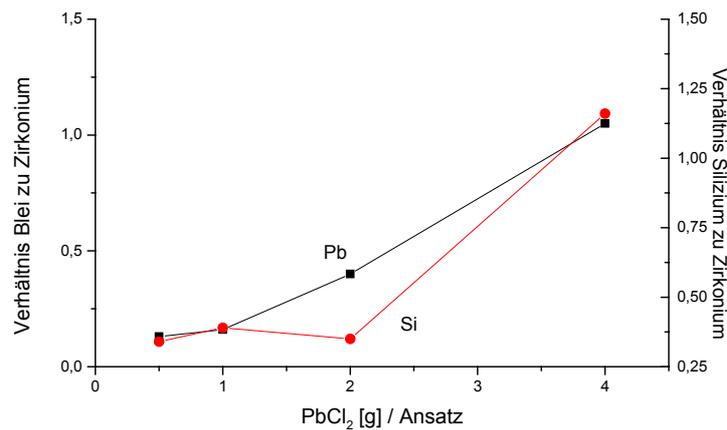


Abb. 6.49. EDX Werte der Dispersionen. Proben K57 bis K60 dargestellt und gereinigt in DMF.

Bei den Dispersionen K53 bis K60 stieg die negative Oberflächenladung bei steigendem Bleizusatz an (Tab. 6.95, Tab. 6.96., Abb. 6.50., Abb. 6.51.).

Tab. 6.95. Oberflächenladung der Dispersionen K53 bis K56 mit Aerosil und Bleichlorid.

Probe	Aerosil [g]	PbCl ₂ [g]	Oberflächenladung [C/g]
K53	3	0.5	-17.6
K54	3	1.0	-15.3
K55	3	2.0	-13.4
K56	3	4.0	-11.0

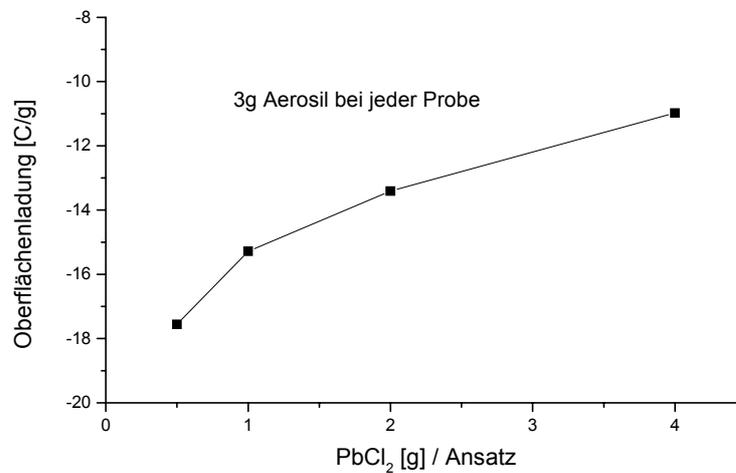


Abb. 6.50. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben K53 bis K56 dargestellt und gereinigt in DMF.

Tab. 6.96. Oberflächenladung der Dispersionen K57 bis K60 mit Aerosil und Bleichlorid.

Probe	Aerosil [g]	PbCl ₂ [g]	Oberflächenladung [C/g]
K57	6	0.5	-19.19
K58	6	1.0	-17.62
K59	6	2.0	-13.01
K60	6	4.0	-9.51

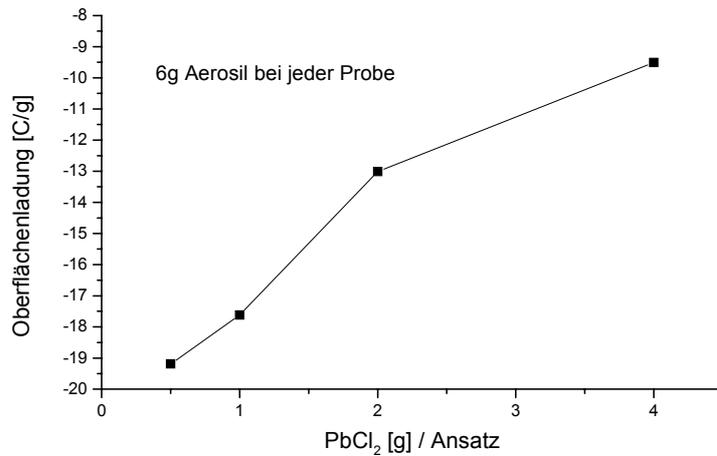


Abb. 6.51. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben K57 bis K60 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Zetapotentiale der Dispersionen K53 bis K56 sowie K57 bis K60 änderte sich nicht gleichmäßig (Tab. 6.97., Tab. 6.98., Abb. 6.52., Abb. 6.53.).

Tab. 6.97. Zetapotential der Dispersionen K53 bis K56 mit Aerosil und Bleichlorid.

Probe	Aerosil [g]	PbCl ₂ [g]	Zetapotential [mV]
K53	3	0.5	- 34.94
K54	3	1.0	-38.78
K55	3	2.0	- 33.11
K56	3	4.0	- 27.97

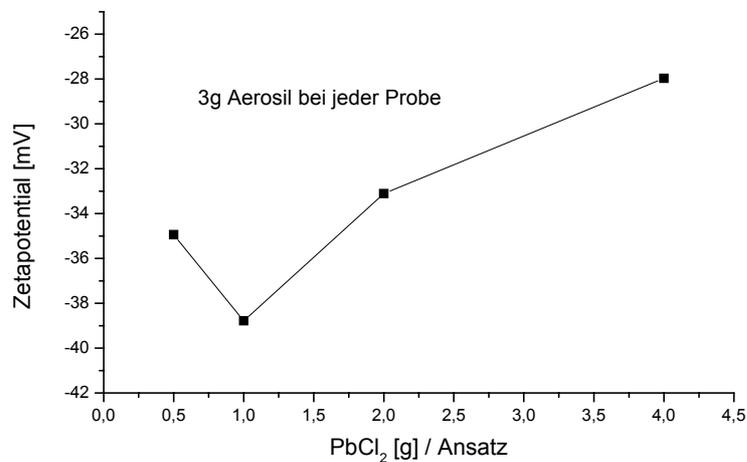


Abb. 6.52. Zetapotential der Dispersionen K53 bis K56. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Tab. 6.98.. Zetapotential der Dispersionen K57 bis K60 mit Aerosil und Bleichlorid.

Probe	Aerosil [g]	P bCl ₂ [g]	Zetapotential [mV]
K57	6	0.5	- 38.67
K58	6	1.0	-28.96
K59	6	2.0	- 15.36
K60	6	4.0	- 24.73

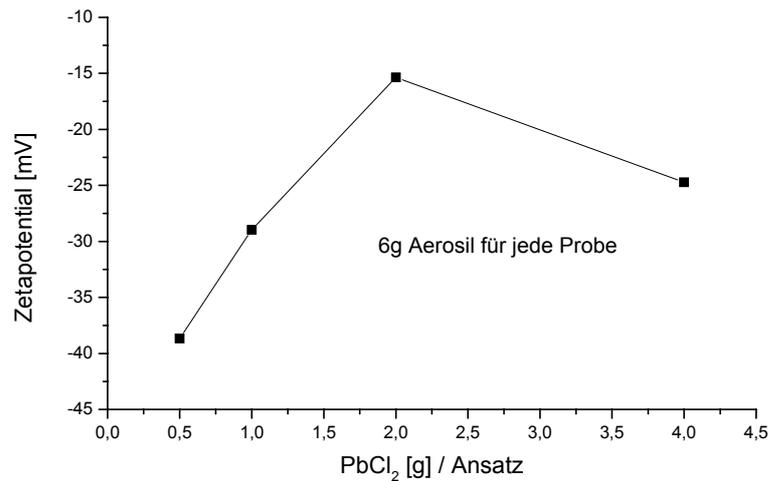


Abb. 6.53. Zetapotential der Dispersionen K57 bis K60. Dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Teilchen der Dispersionen K53 hatten eine breite Größenverteilung, während die restlichen Dispersionen eine monodisperse Verteilung aufwiesen (Tab. 6.99., Abb. 6.54.).

Tab. 6.99. Teilchengröße der Dispersionen K53 bis K56 mit Aerosil und Bleichlorid.

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
K53	1.62	1.73	3.12
K54	0.15	0.15	0.14
K55	0.11	0.11	0.11
K56	0.12	0.12	0.13

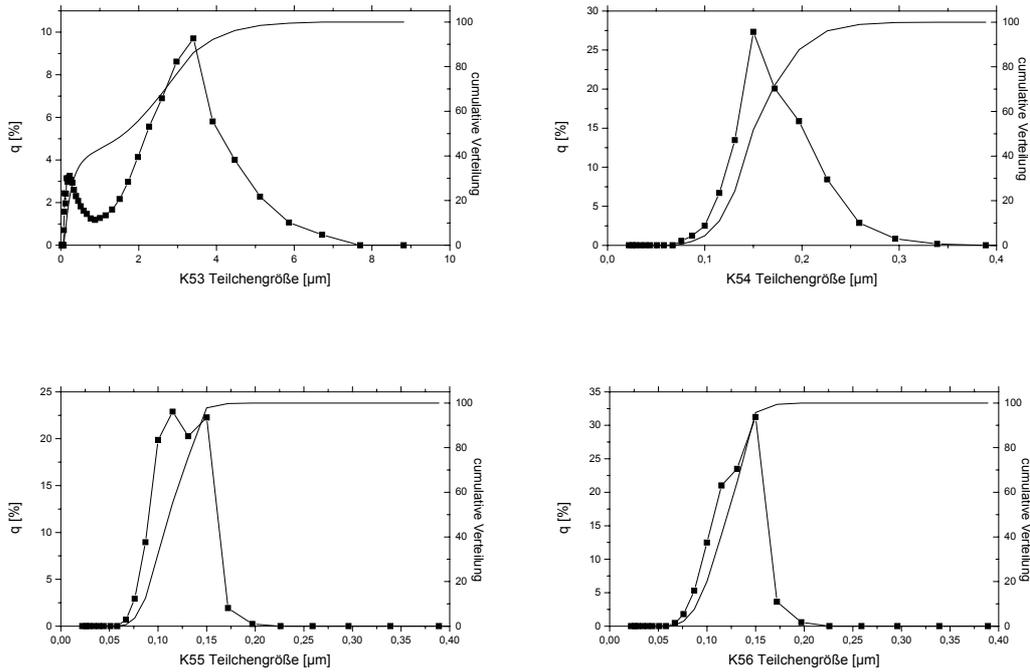
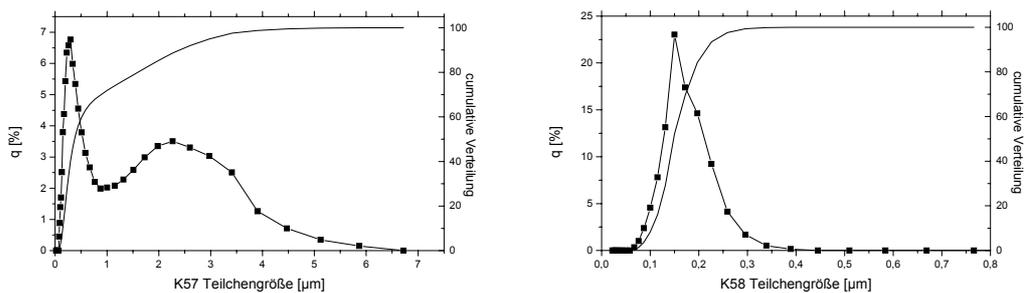


Abb. 6.54. Teilchengröße der Dispersionen. Proben K53 bis K56 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Teilchen der Dispersionen K57 hatten eine breite Verteilung, während die anderen Dispersionen monodispers sind (Tab. 6.100., Abb. 6.55.).

Tab. 6.100. Teilchengröße der Dispersionen K57 bis K60 mit Aerosil und Bleichlorid

	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
K57	0.37	0.85	0.28
K58	0.15	0.15	0.14
K59	0.13	0.13	0.14
K60	0.15	0.15	0.14



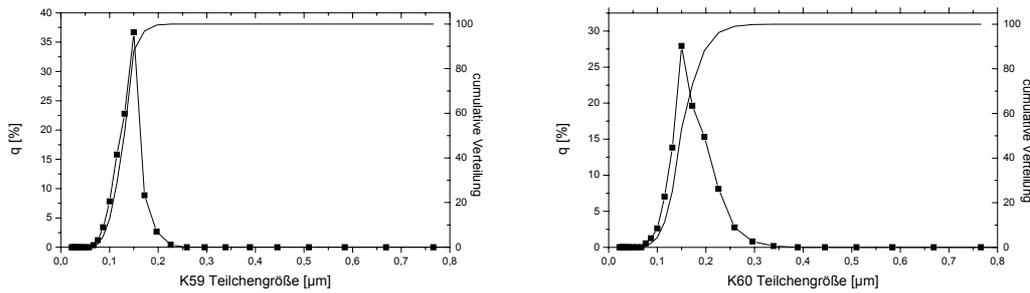


Abb. 6.55. Teilchengröße der Dispersionen. Proben K57 bis K60 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Dispersionen K53 bis K60 zeigen kristalline Strukturen. In Abb. 6.56. sind exemplarisch die Diffraktogramme der Dispersionen K53 und K57 abgebildet.

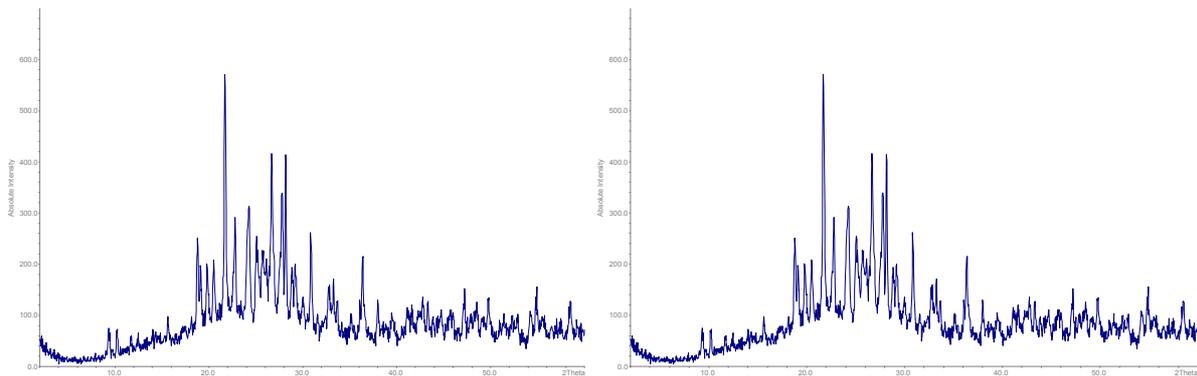


Abb. 6.56.: Pulverdiffraktogramme von K53 und K57.

Zusammenfassung

Das Verhältnis Pb/Si/Zr ändert sich unregelmäßig mit zunehmendem Bleichlorid und Aerosil. Die negative Oberflächenladung der Dispersionen nahm mit zunehmendem Bleizusatz zu. Das negative Zetapotential hatte bei den Dispersionen K53 bis K56 ein Minimum (K54), und bei den Dispersionen K57 bis K60 ein Maximum (K59).

6.6.2. Quellung

Die Membranen (Tab. 6.101.) (außer K53) hatten die maximale Dicke am 43. Tag, das Maximum der Dicke am 29 Tag. Die Membran K53/0.3 schrumpfte vom ersten Tag an, die Masse nahm in dem gleichen Zeitraum zu. Bei den Membranen mit K53 (0.1 g, 0.2 g, 0.3 g) in P3 war die Dicke nach 43 Tagen maximal. Die Quellung der Membranen K53/0.1 war 1.1 % und 11 % bei K53/0.2. Die Membran K53/0.3 schrumpfte beim Trocknen nicht und war somit nicht gequollen.

Tab. 6.101. Quellung der Membranen mit der Dispersion K53.

K53		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]						
P3	0.1	0.088	0.106	0.115	0.114	0.116	0.124	0.117
P3	0.2	0.103	0.127	0.133	0.134	0.136	0.142	0.128
P3	0.3	0.123	0.120	0.120	0.120	0.119	0.118	0.118
		Masse [mg]						
P3	0.1	14.40	18.30	18.10	19.00	19.40	19.10	12.30
P3	0.2	15.60	19.10	19.00	19.00	19.10	18.90	13.00
P3	0.3	20.90	21.10	21.30	21.10	21.20	21.30	13.00
S [%]							40.9/1.1	
S [%]							37.9/11.0	
S [%]							-4.1/0	

Die Membran K54/0.3 (Tab. 6.102.) zersetzte sich während des Quellversuches. Die Membran K54/0.1 und K54/0.2 quollen auf maximale Dicke zum 43. Tag und erreichten die maximale Masse. Die maximale Quellung war somit gleich der Quellung nach 43 Tagen. Bei der Membran K54/0.1 betrug die Quellung 3.73 % (Enddicke) und bei der Membran K54/0.2 0 %. Damit verblieb fast keine Methanol/Wasser Lösung in der Membran.

Tab. 6.102. Quellung der Membranen mit der Dispersion K54.

K54		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]						
P3	0.1	0.120	0.132	0.138	0.136	0.137	0.139	0.134
P3	0.2	0.119	0.142	0.142	0.142	0.141	0.143	0.143

		Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
P3	0.1	20.10	23.60	24.10	23.80	23.30	23.60	16.20
P3	0.2	18.60	22.70	23.30	22.40	22.80	23.40	15.70
S [%]				14.7			3.7	
S [%]							20.2/0.0	

Die Membran K55/0.3 (Tab. 6.103.) zersetzte sich während des Quellversuches. Die Membran K55/0.1 erreichte eine maximale Dicke und Masse am 29. Tag. Am 50 Tag verblieben eine Masse von 9.90 mg und eine Dicke von 0.109 mm. Die Membran K55/0.2 quoll auf maximale Dicke und Masse am 43. Tag. Die maximale Dicke der Membran K55/0.1 wurde am 29 Tag erreicht.

Tab. 6.103. Quellung der Membranen mit der Dispersion K55.

K55		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]				
P3	0.1	0.090	0.110	0.129	0.132	0.136	0.127	0.109
P3	0.2	0.117	0.150	0.136	0.138	0.140	0.166	0.159
		Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]				
P3	0.1	15.50	20.60	28.00	28.50	28.90	25.10	9.90
P3	0.2	17.70	21.30	21.40	21.30	21.30	21.50	15.00
S [%]						24.8	16.5	
S [%]							4.4	

Die Membranen K56/0.1 und K56/0.2 erreichten die maximale Dicke und Masse innerhalb 43 Tagen (Tab. 6.104.).

Tab. 6.104.: Quellung der Membranen mit der Dispersion K56.

K56		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]						
P3	0.1	0.085	0.107	0.103	0.100	0.104	0.108	0.099
P3	0.2	0.082	0.086	0.083	0.085	0.088	0.095	0.093

		Masse [mg]						
P3	0.1	15.10	18.10	17.80	17.60	17.80	18.20	13.10
P3	0.2	12.00	15.20	15.00	15.10	15.30	15.80	10.50
S [%]							9.1	
S [%]							2.2	

Von der Dispersion K57 wurden Membranen mit einem Feststoffgehalt von 0.1 g, 0.2 g und 0.3 g hergestellt (Tab. 6.105). Die Membran K57/0.1 quoll auf maximale Dicke und Masse am achten Tag. Die maximale Dicke und größte Masse erreichte die Membran K57/0.2 am 43. Tag. Die Membran K57/0.3 hatte die maximale Dicke am 43 Tag. Die Masse stieg innerhalb des ersten Tages auf ein Maximum (24.7 mg) und verlor bis zum 43 Tag. Die Quellung der Membran K57/0.1 betrug 42.1 % beim Erreichen der maximalen Dicke und 34.0 % nach 43 Tagen. Die Membran K57/0.2 hatte eine Quellung von 46.8 % (maximale Dicke) und eine Quellung nach 43 Tagen von 6.2 %. Bei der Membran K57/0.3 war bei maximaler Dicke die Quellung 7.0 % und nach 43 Tagen 14.0 %

Tab. 6.105. Quellung der Membranen mit der Dispersion K57.

K57		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]	Dicke [mm]
P3	0.1	0.095	0.133	0.128	0.135	0.132	0.130	0.097
P3	0.2	0.094	0.120	0.124	0.130	0.132	0.138	0.130
P3	0.3	0.114	0.115	0.120	0.117	0.115	0.122	0.107
		Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]	Masse [mg]
P3	0.1	15.50	21.90	28.30	31.00	26.00	20.40	8.40
P3	0.2	15.30	18.70	18.80	18.70	18.60	19.30	13.00
P3	0.3	21.80	24.70	21.50	20.30	20.30	20.30	12.00
S [%]					42.1		34.0	
S [%]							46.8/6.2	
S [%]							7.0/14.0	

Die Membranen (Tab. 6.106.) erreichten die maximale Dicke am 43. Tag. Die größte Masse wurde von der Membran mit 0.1 g Feststoffanteil am 29. Tag, mit 0.2 g Feststoffanteil am 43. Tag und mit einem Feststoffanteil von 0.3 g gleich am ersten Tag erreicht.

Tab. 6.106. Quellung der Membranen mit der Dispersion K58.

K58		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]						
P3	0.1	0.095	0.120	0.120	0.122	0.124	0.127	0.101
P3	0.2	0.121	0.152	0.160	0.161	0.170	0.189	0.180
P3	0.3	0.135	0.138	0.134	0.136	0.138	0.140	0.117
		Masse [mg]						
P3	0.1	17.30	22.40	25.40	26.00	26.70	25.60	12.10
P3	0.2	18.00	21.80	22.30	22.00	21.40	22.50	14.70
P3	0.3	22.40	23.70	22.70	22.60	22.50	22.40	13.60
S [%]							33.7/25.7	
S [%]							56.2/5.0	
S [%]							3.7/0.0	

Mit der Dispersionen K59 wurden Membranen mit einem Feststoffgehalt von 0.1 g, 0.2 g und 0.3 g dargestellt (Tab. 6.107.). Die Membranen K59/0.1 und K59/0.3 zersetzten sich nach dem ersten Tag. Die Membran K59/0.2 quoll auf die maximale Dicke am 43. Tag. Die Masse nahm am gleich am ersten Tag den höchsten Wert mit 19.20 mg ein.

Tab. 6.107. Quellung der Membranen mit der Dispersion K59. 0.2 g auf 1 g P3.

Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
Dicke [mm]						
0.088	0.113	0.123	0.125	0.128	0.130	0.124
Masse [mg]						
14.30	19.20	18.10	18.20	18.30	18.80	12.80
S [%]					4.8	

Die Membran K60/0.3 zersetzte sich. K60/0.1 und K60/0.2 (Tab. 6.108.) erreichten die maximale Dicke und Masse am 43. Tag.

Tab. 6.108. Quellung der Membranen mit der Dispersion K60.

K60		Tag 0	Tag 1	Tag 4	Tag 8	Tag 29	Tag 43	Tag 50
		Dicke [mm]	Dicke [mm]					
P3	0.1	0.100	0.140	0.150	0.160	0.168	0.172	0.148
P3	0.2	0.106	0.120	0.120	0.125	0.128	0.148	0.143
		Masse [mg]	Masse [mg]					
P3	0.1	17.10	25.40	32.90	34.30	35.80	34.20	12.30
P3	0.2	16.90	21.30	21.20	22.00	22.10	22.20	14.40
S [%]							16.2	
S [%]							0.0	

6.6.3. Pervaporation

Die geringen Massenflüsse variierten bei den Membranen aus Aerosil und Bleichlorid zwischen $0.61 \cdot 10^{-4}$ kg/cm²h und $0,96 \cdot 10^{-4}$ kg/cm²h (Tab. 6.109.). Die niedrigsten Massenflüsse wurden bei den Membranen mit den höchsten Feststoffanteilen gefunden.

Tab. 6.109. Pervaporationsergebnisse der Membranen (P3) mit den Dispersionen K53 bis K56.

Dispersion	Dicke [mm] nachher	Masse [mg]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
K53/0.1	0.106	1.644	$0.74 \cdot 10^{-4}$	$0.08 \cdot 10^{-4}$
K53/0.2	0.101	1.674	$0.76 \cdot 10^{-4}$	$0.08 \cdot 10^{-4}$
K53/0.3	0.130	1.514	$0.69 \cdot 10^{-4}$	$0.09 \cdot 10^{-4}$
K54/0.1	0.105	1.528	$0.69 \cdot 10^{-4}$	$0.07 \cdot 10^{-4}$
K54/0.2	0.112	2.080	$0.94 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-4}$
K54/0.3	0.130	1.562	$0.71 \cdot 10^{-4}$	$0.09 \cdot 10^{-4}$
K55/0.1	0.085	1.642	$0.74 \cdot 10^{-4}$	$0.06 \cdot 10^{-4}$
K55/0.2	0.120	1.446	$0.66 \cdot 10^{-4}$	$0.08 \cdot 10^{-4}$
K55/0.3	0.123	1.342	$0.61 \cdot 10^{-4}$	$0.08 \cdot 10^{-4}$
K56/0.1	0.090	1.716	$0.78 \cdot 10^{-4}$	$0.07 \cdot 10^{-4}$
K56/0.2	0.081	2.122	$0.96 \cdot 10^{-4}$	$0.08 \cdot 10^{-4}$
K56/0.3	0.135	1.470	$0.67 \cdot 10^{-4}$	$0.09 \cdot 10^{-4}$

Bei den Membranen K57 bis K60 wurden die Massenflüsse pro Fläche geringer gegenüber den Massenflüssen pro Fläche der Membranen K53 bis K56. Sie variieren von $0.23 \cdot 10^{-4}$ kg/cm²h bis $0.76 \cdot 10^{-4}$ kg/cm²h (Ausnahme K59/0.1) (Tab. 6.110.). Der Massenfluss pro Fläche war dabei tendenziell bei einem hohen Feststoffanteil und geringem Pb/Zr Verhältnis niedriger.

Tab. 6.110. Pervaporationsergebnisse der Membranen mit den Dispersionen K57 bis K60.

Polymer	Substanz	Dicke [mm] nacher	Masse [mg]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
P3	K57/0.1	0.099	0.516	$0.23 \cdot 10^{-4}$	$0.02 \cdot 10^{-4}$
P3	K57/0.2	0.125	0.560	$0.25 \cdot 10^{-4}$	$0.03 \cdot 10^{-4}$
P3	K57/0.3	0.160	1.558	$0.71 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-4}$
P3	K58/0.1	0.112	1.450	$0.66 \cdot 10^{-4}$	$0.07 \cdot 10^{-4}$
P3	K58/0.2	0.129	1.374	$0.62 \cdot 10^{-4}$	$0.09 \cdot 10^{-4}$
P3	K58/0.3	0.145	1.280	$0.58 \cdot 10^{-4}$	$0.08 \cdot 10^{-4}$
P3	K59/0.1	0.095	3.636	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$0.16 \cdot 10^{-4}$
P3	K59/0.2	0.099	1.672	$0.76 \cdot 10^{-4}$	$0.08 \cdot 10^{-4}$
P3	K60/0.1	0.108	1.554	$0.70 \cdot 10^{-4}$	$0.07 \cdot 10^{-4}$
P3	K60/0.2	0.100	1.388	$0.63 \cdot 10^{-4}$	$0.06 \cdot 10^{-4}$

6.6.4. Selektivität

Die Trennfaktoren der Membranen mit den Dispersionen K53 bis K60 erreichten bei Feststoffanteilen von 0.2 g die schlechteren Werte (Tab. 6.111.). Die Membranen K57/0.1 und K57/0.2 hatten neben den höchsten Massenfluss, den schlechtesten Trennfaktor.

Tab. 6.111 Trennfaktor der Membranen K53 bis K60.

Polymer	Dispersion	Brechungsindex	Methanol %	Trennfaktor
P3	K53/0.1	1.3340	6.5	3.60
P3	K53/0.2	1.3342	7.4	3.13
P3	K53/0.3	1.3341	7.0	3.32
P3	K54/0.1	1.3340	6.5	3.60
P3	K54/0.2	1.3348	9.5	2.38
P3	K54/0.3	1.3340	6.5	3.60

P3	K55/0.1	1.3342	7.4	3.13
P3	K55/0.2	1.3342	7.4	3.13
P3	K55/0.3	1.3340	6.5	3.60
P3	K56/0.1	1.3345	8.5	2.69
P3	K56/0.2	1.3350	10.25	2.19
P3	K56/0.3	1.3340	6.5	3.60
P3	K57/0.1	1.3365	15.8	1.33
P3	K57/0.2	1.3375	19.5	1.03
P3	K57/0.3	1.3340	6.5	3.60
P3	K58/0.1	1.3340	6.5	3.60
P3	K58/0.2	1.3342	7.4	3.13
P3	K58/0.3	1.3341	7.0	3.32
P3	K59/0.1	1.3348	9.5	2.38
P3	K59/0.2	1.3344	8.0	2.88
P3	K60/0.1	1.3340	6.5	3.60
P3	K60/0.2	1.3340	6.5	3.60

6.6.5. Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit war in Labio Zelle tendenziell bei den Membranen mit einem Feststoffanteil von 0.2 g am höchsten, wenn das Pb/Zr Verhältnis hoch war (ab Dispersion K56). Bei niedrigen Pb/Zr Verhältnissen war die höhere Leitfähigkeit bei einem Feststoffanteil von 0.1 g am höchsten (Tab. 6.112.). In der Fuma Tec Zelle sank die Leitfähigkeit mit steigendem Pb/Zr Verhältnis.

Tab. 6.112. Massenfluss der Membranen (P3) mit den Dispersionen K53 bis K60.

Dispersion	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Membrandicke [mm]	Labio – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]	Fuma Tec Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
K53	0.1	0.100	54.9	
K53	0.2	0.090	46.5	7.49 bei 110 °C
K53	0.3	0.137	38.0	
K54	0.1	0.099	20.5	
K54	0.2	0.190	17.2	9.56 bei 110 °C

K55	0.1	0.093	46.8	
K55	0.2	0.114	45.6	8.66 bei 110 °C
K55	0.3	0.132	49.0	
K56	0.1	0.096	60.5	
K56	0.2	0.103	66.1	4.5 bei 110 °C
K56	0.3	0.139	46.1	
K57	0.1	0.095	44.9	
K57	0.2	0.145	49.9	7.38 bei 110 °C
K57	0.3	0.140	36.6	
K58	0.1	0.111	61.5	
K58	0.2	0.118	52.5	7.83 bei 110 °C
K58	0.3	0.141	36.3	
K59	0.1	0.097	35.9	
K59	0.2	0.090	35.9	5.9 bei 110 °C
K60	0.1	0.117	57.1	
K60	0.2	0.102	58.1	7.03 bei 110 °C

Diskussion

Die Membranen hergestellt aus Si und Blei dotierten Teilchen mit dem Polymer P3 zeigten mit Ausnahme der Membranen K54/0.1 und K54/0.2 höhere Leitfähigkeiten als das reine Polymer. Auffällig ist hier, dass die Dispersion K54, die das negativste Zetapotential aufwies, die niedrigste Leitfähigkeit hatte. Dies steht im Gegensatz zu den vorangegangenen Erkenntnissen und muss mit der Zugabe von Aerosil im Zusammenhang stehen. Bei den restlichen Membranen stieg die Leitfähigkeit mit steigendem Bleizusatz. Beim Einsatz von geringeren Mengen der gleichen Dispersion wurden höhere Leitfähigkeiten gemessen.

Der ermittelte Trennfaktor erreichte die besten Werte entweder bei niedriger, aber auch höchsten Dispersionszugabe. Eine Abhängigkeit vom Bleizusatz war nicht gegeben.

Der Massenfluss durch die Membranen war bei allen Membranen, insbesondere jedoch mit der Dispersion K57 sehr niedrig. Der Massenfluss stieg mit steigendem Mengeneinsatz der Dispersion.

Bei diesen Membranen wurden hohe Leitfähigkeiten in der Labio Zelle erreicht, ohne dass hiermit ein niedriger Trennfaktor oder hoher Massenfluss einherging. Dies war auf den Einsatz des Aerosil zurückzuführen.

6.7. Modifizierung durch Aerosil mit Blei- und Titansalzen

6.7.1. Ti/Zr Verhältnis, Oberflächenladung, Zetapotential und Teilchengröße

Die EDX Messungen der Dispersionen R5 bis R8 zeigten, dass bei den Dispersionen R5 und R6 Zirkonium nur in extrem geringen Konzentrationen vorhanden war. In den Dispersionen R7 und R8 wurde Zirkonium mit EDX kein Zirkonium gefunden.

Die negative Oberflächenladung der Dispersionen R5 bis R8 stieg mit zunehmendem Mengeneinsatz von Bleichlorid an (Tab. 6.113, Abb. 6.57.).

Tab. 6.113. Oberflächenladung der Dispersionen R5 bis R8 mit Aerosil, Bleichlorid und Titantetraisopropylat.

Probe	Aerosil [g]	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄ [ml]	PbCl ₂ [g]	Oberflächenladung [C/g]
R5	3	50	0.5	- 0.3
R6	3	40	1.0	- 0.3
R7	3	30	2.0	- 1.5
R8	3	20	4.0	- 9.8

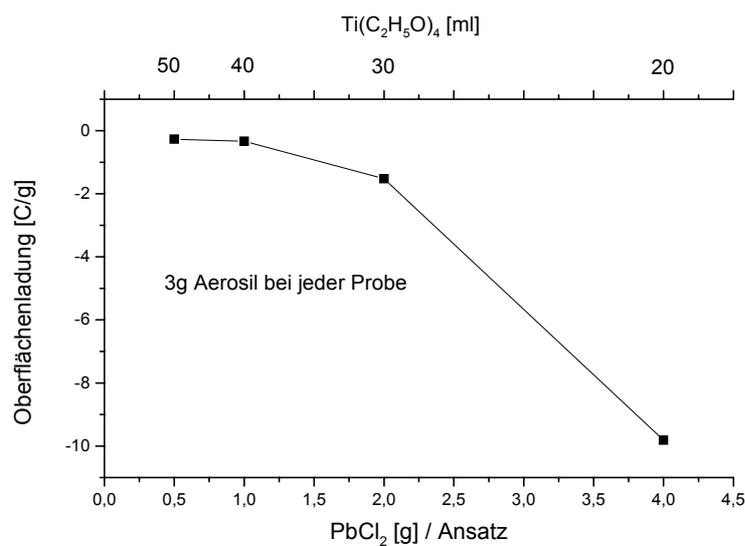


Abb. 6.57. Oberflächenladung der Dispersionen. Proben R5 bis R8 dargestellt und gereinigt in DMF.

Das Zetapotential der Dispersionen R5 bis R8 erreichte ein Maximum bei der Probe R7 mit steigendem Mengeneinsatz von Bleichlorid (Tab. 6.114.).

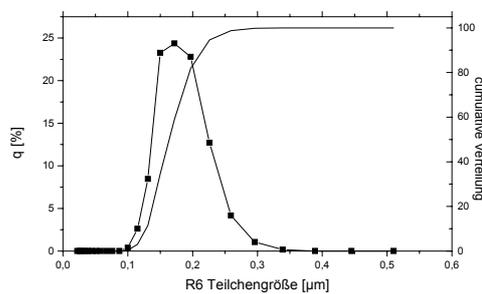
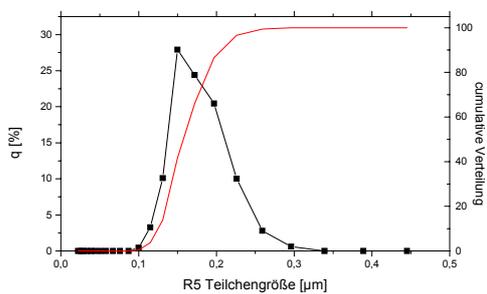
Tab.6.114. Zetapotential der Dispersionen R5 bis R8 mit Aerosil, Bleichlorid und Titantetraisopropylat.

Probe	Aerosil [g]	Ti(OC ₂ H ₅) ₄ [ml]	PbCl ₂ [g]	Zetapotential [mV]
R5	3	50	0,5	-30,44
R6	3	40	1,0	-21,3
R7	3	30	2,0	-8,35
R8	3	20	4,0	-19,54

Die monodisperse Teilchengröße der Dispersionen R5 bis R8 sank mit steigendem Mengeneinsatz von Bleichlorid (Tab. 6.115., Abb. 6.58.).

Tab. 6.115. Teilchengröße der Dispersionen R5 bis R8 mit Aerosil, Bleichlorid und Titantetraisopropylat.

Probe	Mittelwert [μm]	Durchschnitt [μm]	Maximum [μm]
R5	0.16	0.16	0.15
R6	0.16	0.17	0.16
R7	0.10	0.10	0.10
R8	0.12	0.12	0.13



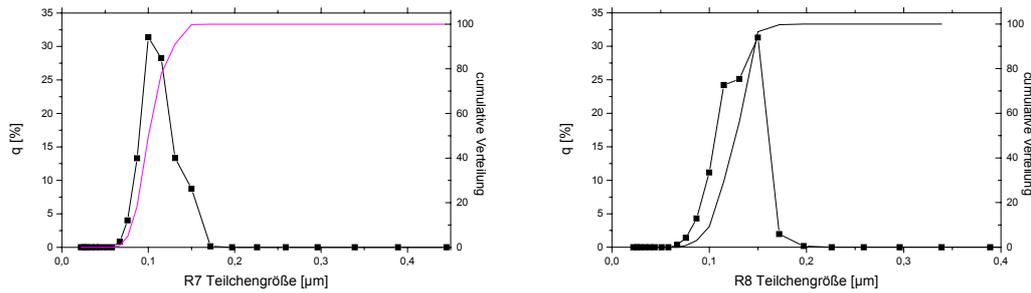


Abb. 6.58. Teilchengröße der Dispersionen. Proben R5 bis R8 dargestellt und gereinigt in DMF.

Die Pulverdiffraktogramme zeigten (hier exemplarisch für R5), dass die Teilchen stark fehlgeordnet waren (Abb. 6.59.).

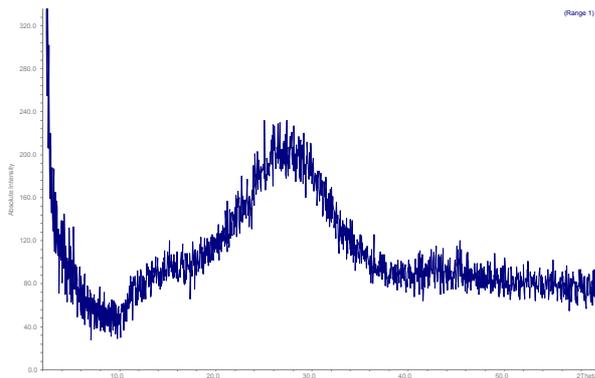


Abb. 6.59.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion R5.

6.7.2. Pervaporation

Der Massenfluss pro Fläche der Membranen mit den Dispersionen R5 bis R8 stieg mit zunehmendem Mengeneinsatz von Bleichlorid an (Tab. 6.116.). Den niedrigsten Massenfluss hatten die Membranen R5 und R6.

Tab. 6.116. Massenfluss der Membranen (P3) mit den Dispersionen R5 bis R8.

Dispersion	Dicke [mm]	Masse [mg]	Fluss pro Fläche [kg/cm ² h]	Fluss pro Fläche mal Membrandicke [kg mm/cm ² h]
R5	0.141	1.358	0.62*10 ⁻⁴	0.09*10 ⁻⁴
R6	0.117	1.697	0.77*10 ⁻⁴	0.09*10 ⁻⁴
R7	0.124	7.380	3.34*10 ⁻⁴ ¹²	0.41*10 ⁻⁴
R8	0.163	1.605	0.73*10 ⁻⁴	0.12*10 ⁻⁴

6.7.3. Selektivität

Der Trennfaktor war bei allen Membranen (Ausnahme R7) hoch (Tab. 6.117.).

Tab. 6.117. Trennfaktor der Membranen (P3) R5 bis R8.

Dispersion	Brechungsindex	Methanol [%]	Trennfaktor
R5	1.3341	6.6	3.53
R6	1.3340	6.5	3.60
R7	1.3361	14.5	1.47
R8	1.3340	6.5	3.60

6.7.4. Leitfähigkeit:

Die Leitfähigkeit der Membranen R5 bis R8 stieg mit der Bleichloridzugabe an (Tab. 6.118.).

Tab. 6.118. Leitfähigkeit der Membranen (P3) R5 bis R8.

Dispersion	x [g] Trockenmasse des Feststoff auf 1 [g] Polymer	Membrandicke [mm]	Labio – Zelle Leitfähigkeit [mS/cm]
R5	0.2	0.138	38.00
R6	0.2	0.110	39.20
R7	0.2	0.120	48.60
R8	0.2	0.160	61.90

¹² defekte Membran

Diskussion

Bei den Membranen mit den Dispersionen R5 bis R8 stieg die Leitfähigkeit mit steigendem Bleizusatz. Sie erreichte jedoch nicht die Werte der Membranen ohne Titanzusatz.

Die Pervaporationswerte und der Trennfaktor erreichten ähnliche Werte wie die Dispersionen K53 bis K60. Die Stabilität war jedoch geringer als mit den Dispersionen K53 bis K60.

7. Zusammenfassung

Ein erfolgreicher Einsatz der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ist an die Entwicklung geeigneter Membranen gebunden, die die Gasräume voneinander trennen. Ohne geeignete Membranen ist ein dauerhafter Einsatz unmöglich. Probleme bereitet einmal die Auswahl geeigneter Polymere als Matrix der Membran. Um das richtige Pervaporationsverhalten und eine ausreichende Leitfähigkeit zu erhalten, muß die Polymermatrix modifiziert werden. Eine der aussichtsreichen Möglichkeiten ist der Einbau kolloidaler Teilchen, die eine Protonenleitfähigkeit aufweisen.

Ausgewählt wurde Zirkoniumphosphat in der protonierten Form, da diese Schichtverbindung eine beachtliche Protonenleitfähigkeit besitzt. Um die Leitfähigkeit zu verändern, wurde das Zirkoniumhydrogenphosphat zusätzlich mit verschiedenen zwei-, drei- und vierwertigen Ionen dotiert.

Zur Charakterisierung wurden die elektrokinetische Mobilität, die Oberflächenladungsdichte, die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung bestimmt. Wichtig war auch die Ermittlung des Quellungsverhaltens.

Dispersionen, die in wasserhaltigen Lösungsmitteln dargestellt worden waren, ergaben keine geeigneten Membranen. Mit wasserfreien Dispersionen in DMF konnten dagegen zum Teil besonders gute Membranen erhalten werden. Die Zirkoniumhydrogenphosphate wurden anfänglich mit Ti^{4+} und Ti^{3+} modifiziert. Die höhere Leitfähigkeit wurde mit dreiwertigem Titan, die bessere Stabilität jedoch durch Dotierung mit Ti^{4+} erreicht. Daher wurden weitere Membranen mit Aluminium- und Yttriumdotierung dargestellt. Die Y^{3+} dotierten Membranen waren nicht ausreichend stabil. Als Folgeschritt wurde Bleichlorid eingesetzt. Dies führte zu ausbaufähigen Ergebnissen, so dass eine Kombination aus Blei- und Titandotierung (Ti^{4+} , Ti^{3+}) durchgeführt wurde. Die Ergebnisse konnten aber nicht verbessert werden. Die besten Ergebnisse wurden schließlich mit Kombinationen aus Blei und Aerosil erhalten.

Die Charakterisierung der Membranen über die Messung der Leitfähigkeit nach eingeführten Methoden war unbefriedigend. Die Bestimmung der Leitfähigkeit in der Fuma Tec Zelle und der Labio Zelle lieferten widersprechende Ergebnisse. Ist einmal dieses Problem gelöst, könnten Dispersionen gezielter dargestellt werden, um vorhandene Polymere zu verbessern.

8. Literatur

Alberti, G., Bernasconi, M. G., Casciola, M. (1989) Preparation of γ – zirconium phosphate microcrystals with high degree of crystallinity and proton conductivity of their hydrogen and ammonium forms. *Reactive Polymers* 11: 245 – 252

Alberti, G. et al. (2001) Preparation, characterisation and proton conductivity of titanium phosphate sulfophenylphosphate. *Solid State Ionics* 145: 249 - 255

Autorenkollektiv(1990) Sulfonierung. *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, 18 Aufl.: 323 - 329

Baranov, A. I., Duda, V .M., Jones, D. J., Roziere, J., Sinitsyn, V. V., Slade, R. C. T. (2001) Hydrogen insertion and protonic conductivity in lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$. *Solid State Ionics* 145: 241 - 247

Bettmann, D., Drenckhahn, W. (1993) Blockheizkraftwerke - vom Gasmotor bis zur Brennstoffzelle. *Power Journal* 2: 47 - 51

Bossel U. (2000) The birth of the fuel cell 1835 - 1845. *Kinzel*, Göttingen: 2 - 4

Bruque, S. et al (1995) Synthesis optimization and crystal structures of layered Metal (IV) Hydrogen Phosphates. *Inorganic Chemistry* 34: 893 - 899

Brun, J. P., Larchet, C., Melet, R., Bulvestre, G. (1985) Modelling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non reacting membranes. *Journal of Membrane Science* 23: 257 - 283

Clearfield, A., Frianza, T. N. (1983) On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates – XXII. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 40:1925 - 1932

Dimitrova, P., Friedrich, K.A., Vogt, B., Stimming, U. (2002) Transport properties of ionomer composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 532: 75 - 83

Dimitrova, P., Friedrich, K. A., Stimming, U., Vogt, B. (2002) Modified Nafion based membranes for use in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics* 150: 115 - 122

Drenckhahn, W., Hassmann, K. (1993) Brennstoffzellen als Energiewandler. *Energiewirtschaftliche Tagesfragen* 43 (6): 382 - 389

Drescher I. (1997) IAA 97, Deutsches Brennstoffzellenforum, [http:// www.kfa-juelich.de](http://www.kfa-juelich.de).

Fachreport Brennstoffzelle. Bewag AG, Stand März 2001

Falbe, J., Regitz, M. (1997) Polyetherketon. *Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.3. Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Flotow P. von, Steger U. (2000) Die Brennstoffzelle - Ende des Verbrennungsmotors? Haupt, Bern, 27 ff

Friedrich, K. (2000) *Nachrichten aus der Chemie Technik und Labor* 48: 1211 - 1217

Glipa, X., Leloup, J-M., Jones, D. J., Roziere, J. (1997) Enhancement of the protonic conductivity of α zirconium phosphate by composite formation with alumina or silica. *Solid State Ionics* 97: 227 – 232

Greenlaw, F. W., Shelden, R. A., Thompson, E. V. (1977) Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. *Journal of Membrane Science* 2: 333 - 348

Grove W. R. (1842) On a Gaseous Voltaic Battery. *Philosophical Magazine* XXI Dec. 1842: 417-420

Jander, G., Blasius, E. (1987) Einführung in das Anorganische - Chemische Praktikum. S. Hirzel Verlag, 12. Aufl.: 292

Kerres, J., Zhang, W., Cui, W. (1998) *Journal of Applied Polymer Science* 36: 227 - 241

Kloke R. (1999) Umweltbundesamt, Berlin. 33: 27 ff

Kordesch, K. V., De Oliveira J. C. T (1998) Fuel Cells. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Sixth Ed. Wiley VCH, Weinheim, on CD

Kreuer, K. (1996) Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chemistry of Materials* 8: 610 – 641

Lagaly G., Schulz O., Zimehl R. (1997) *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Mit einem historischen Beitrag über Kolloidwissenschaftler von Klaus Beneke.* Steinkopff Verlag, Darmstadt, 560 pp

Ledjeff, K. (1995) Brennstoffzellen - Ein Überblick. In: Ledjeff, K. (Hrsg.) *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung.* C. F. Müller Verlag, Heidelberg: 25 - 44

Manea, C., Mulder, M. (2002) Charakterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* 206: 443 - 453

Mijovic, J., Bellucci, F. (1996) *TRIP*; Vol. 4, No. 3 March 1996: 74 - 81

Nunes, S. P., Ruffmann, B., Rikowski, E., Vetter, S., Richau, K. (2002) Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* 203: 215 - 225

Ostwald W. (1896) *Elektrochemie - Ihre Geschichte und Lehre*. Von Veit & Comp., Leipzig, 39: 610 - 612; 685 - 695

Padberg, C. (1998) *Aufbau und Inbetriebnahme eines Impedanzmessplatzes für Protonenleitende Membranen*, Diplomarbeit, FH Rüsselsheim: 12 - 38

Parker, D.(1992) *Polymers, High Temperature, PEK/PEEK*. Ullmann`s Enclopedia of Industrial Chemistry Vol. A 21: 449 - 472

Poojary, D., Shpeizer, B., Clearfield, A. (1995) X ray powder structure and Rietveld refinement of γ zirconium phosphate, $Zr(PO_4)H_2PO_4 \cdot 2 H_2O$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 111 -113

Rautenbach, R., Albrecht, R. (1980) Separation of organic binary mixtures by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 7: 203 - 223

Saechtling, H. (1989) *Kunststoff Taschenbuch* 24: 335 ff

Schönbein C. F. (1839) On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances. *Magazine (III)* 14: 43 ff

Schulze, G., Simon, J.(1986) In: *Jander Jahr Maßanalyse*. Walter de Gruyter, Berlin 4: 278

Stork J. M. (1996) California`s Zero Emissions Vehicle (ZEV) Legislation in Kukuck. In: *Strom DISKUSSION (Hrsg.) Die Zukunft des Elektroautos*, IZE Frankfurt: 7-10

Tegehall, P. (1993) Ion exchange on α Titanium Phosphate and Formation of new crystalline Phases by hydrolysis of the Ion Exchanged Phases. *Acta Chemica Scandinavia* 43: 322 - 330

Tilmetz W., Homburg G., Dietrich G. (1995) Polymermembran, Brennstoffzellen, Systeme-
C. F. Müller Verlag, Heidelberg: 121 - 136

Trobajo, C., Khainakov, S. A., Espina, A., Garcia, J. R. (2000) On the synthesis of α
zirconium phosphate. Chemistry of Materials 12:1787 - 1790

Waidhas, M. (1995) Methanol - Brennstoffzellen. In: Ledjeff, K. (Hrsg.) Brennstoffzellen:
Entwicklung, Technologie, Anwendung. C. F. Müller Verlag, Heidelberg: 137 – 156

Walker, M., et al. (1999) Journal of Applied Polymer Science 74: 67 -73

Zaidi, S. M. J., Mikhailenko, S. D., Robertson, G.P., Guiver, M. D., Kaliguine, S. (2000)
Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for
fuel cell applications. Journal of Membrane Science 173: 17 - 34

9. Anhang

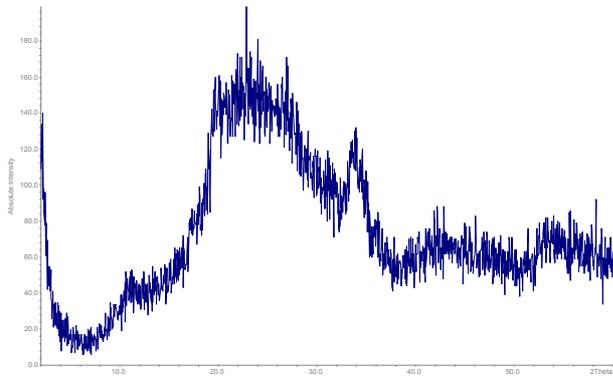


Abb. 8.119.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D 07

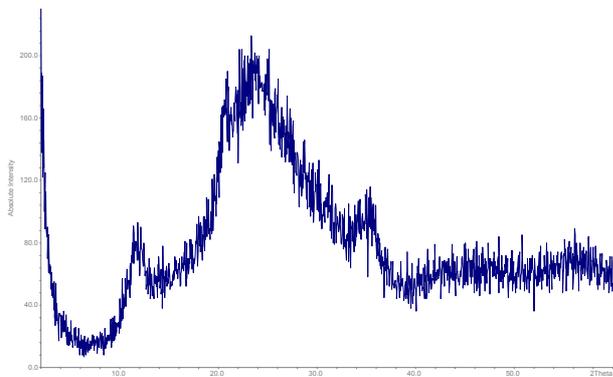


Abb. 8.120.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D 17

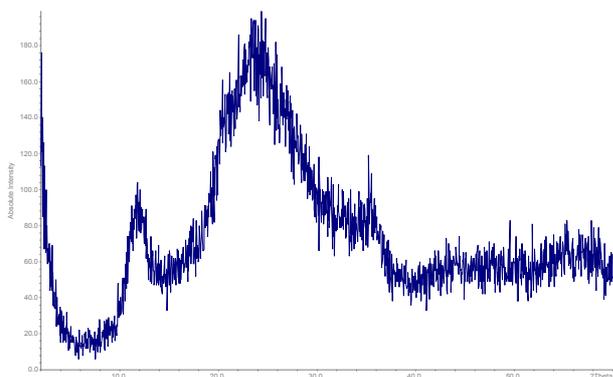


Abb. 8.121.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D 18

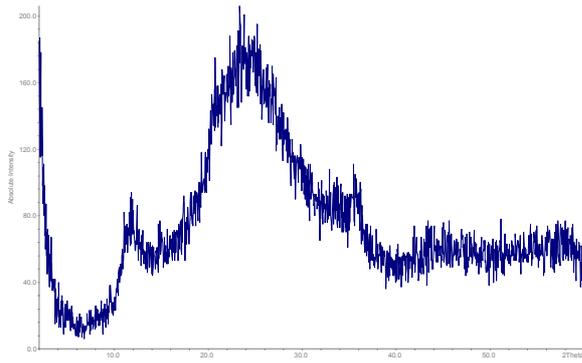


Abb. 8.122.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D19

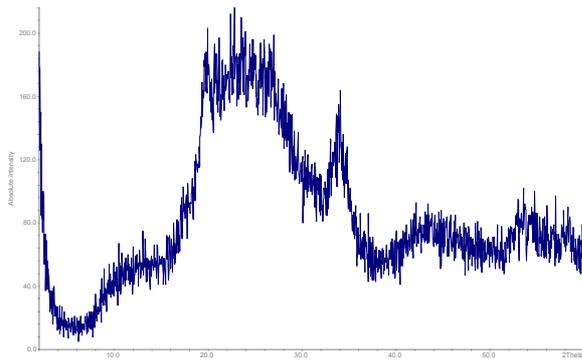


Abb. 8.123.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D08

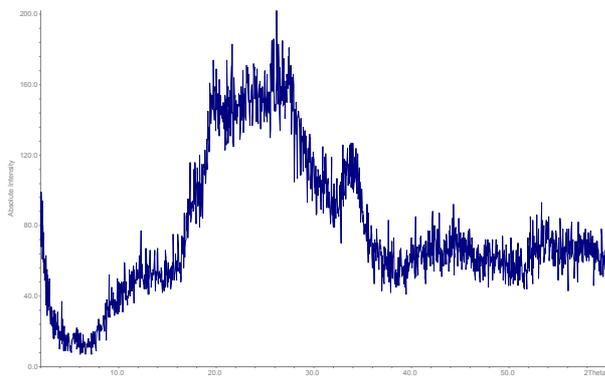


Abb. 8.124.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D11

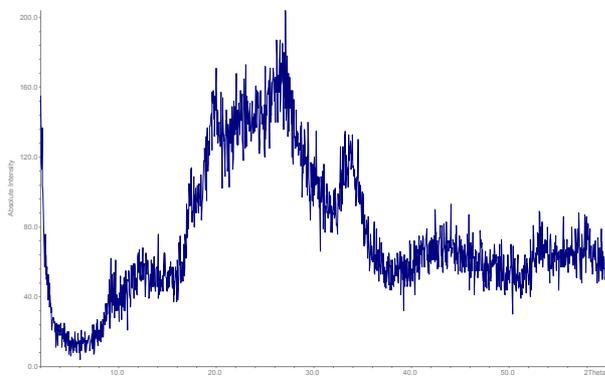


Abb. 8.125.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D12

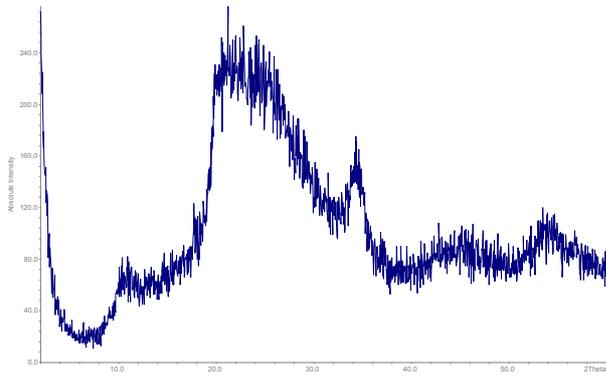


Abb. 8.126.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D 09

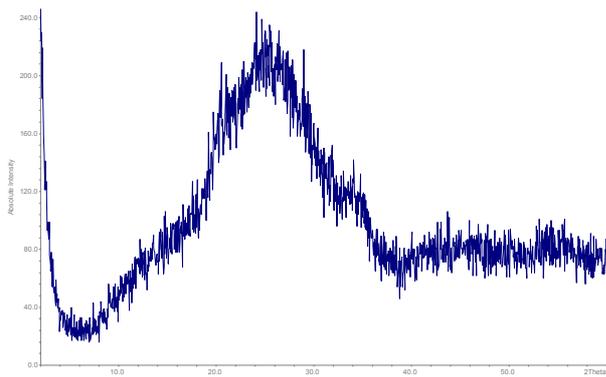


Abb. 8.127.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D 14

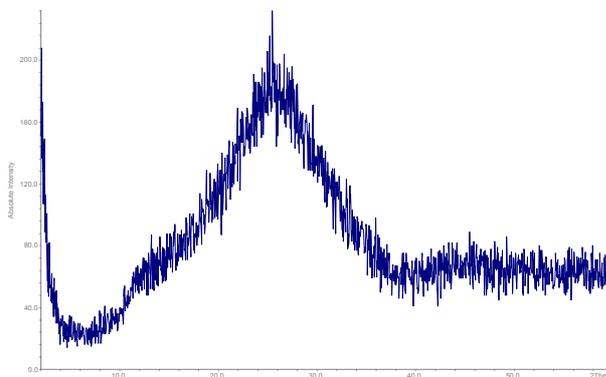


Abb. 8.128.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D 15

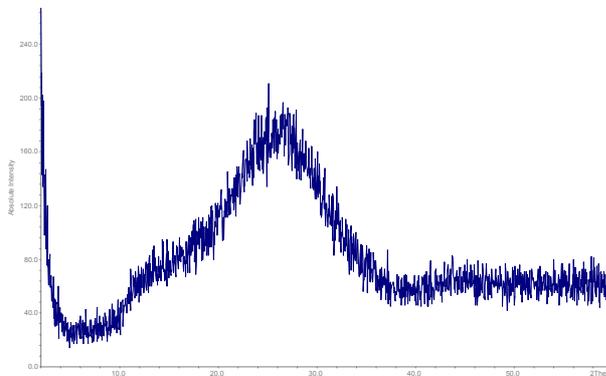


Abb. 8.129.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D 16

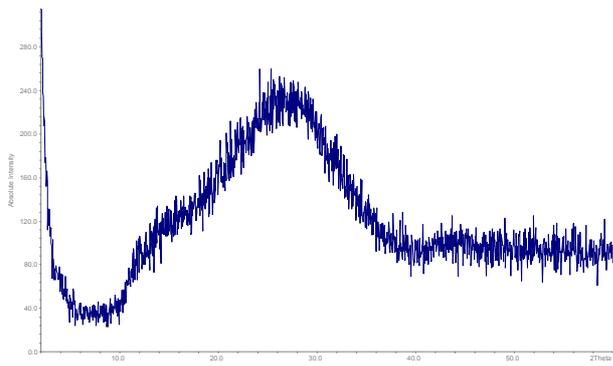


Abb. 8.130.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D32

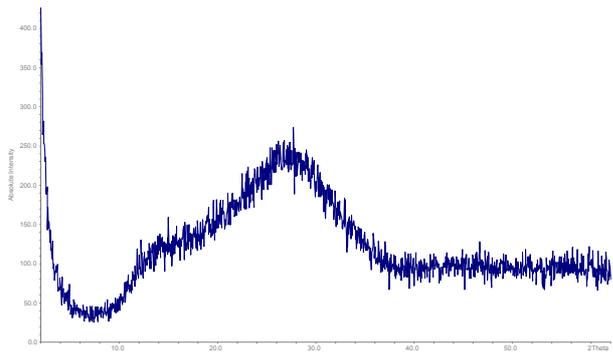


Abb. 8.131.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D33

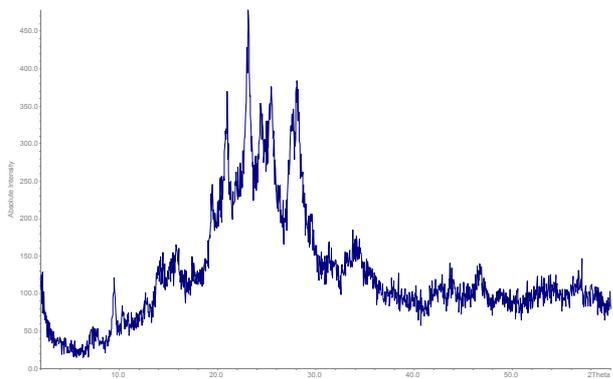


Abb. 8.132.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D35

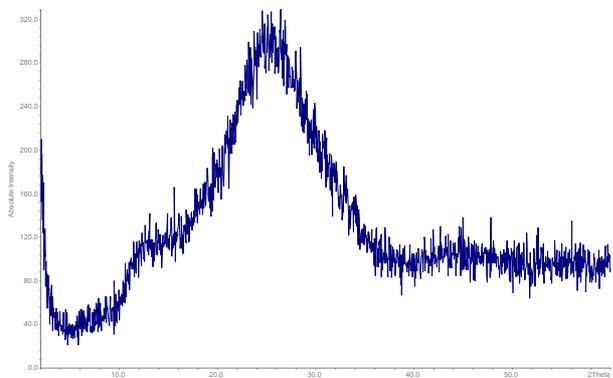


Abb. 8.133.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D34

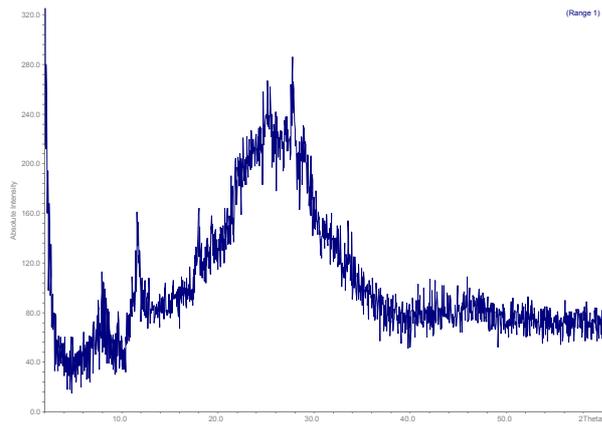


Abb. 8.134.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D36

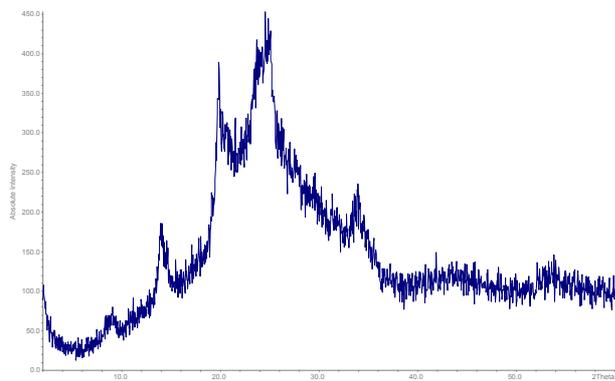


Abb. 8.135.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D46

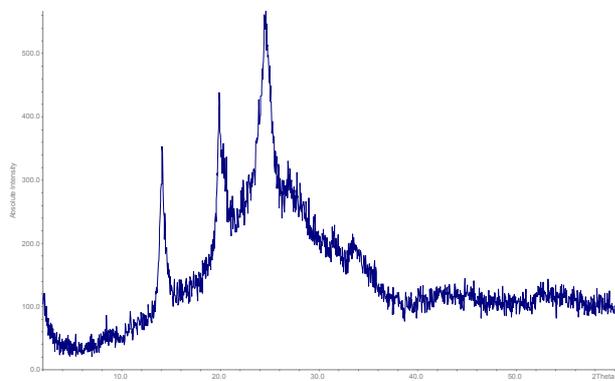


Abb. 8.136.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D47

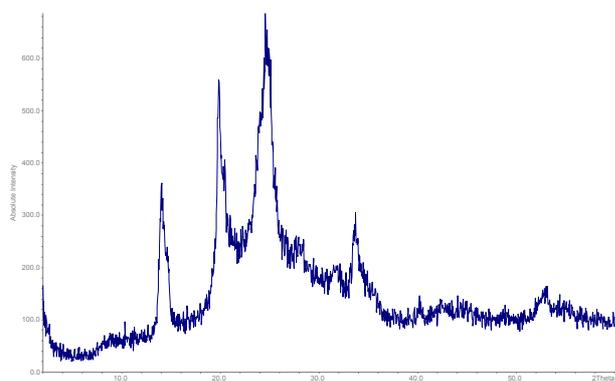


Abb. 8.137.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D48

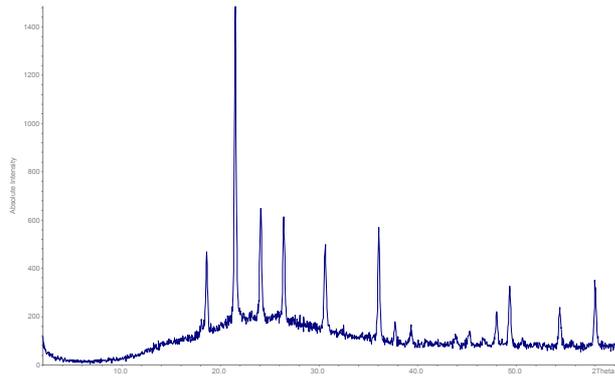


Abb. 8.138.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D53

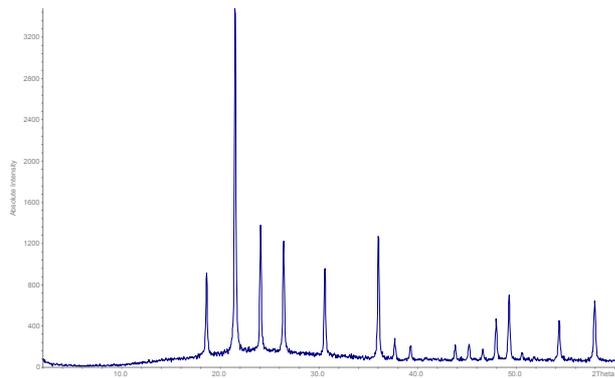


Abb. 8.139.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D54

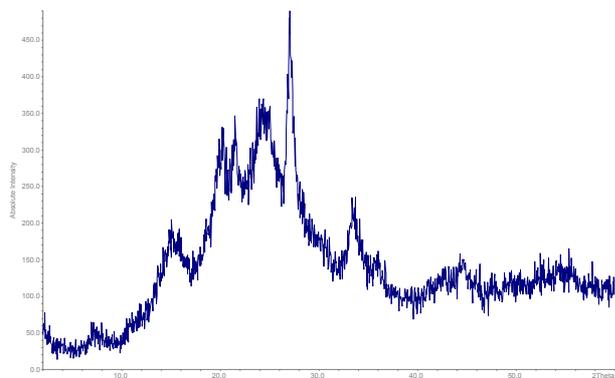


Abb. 8.140.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D55

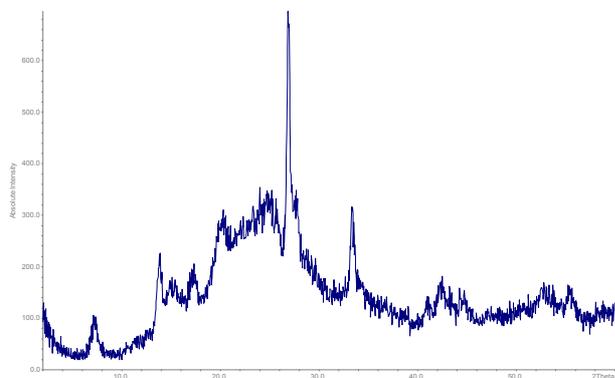


Abb. 8.141.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D56

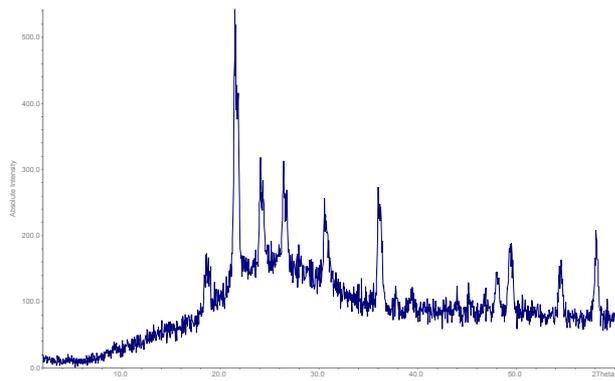


Abb. 8.142.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D50

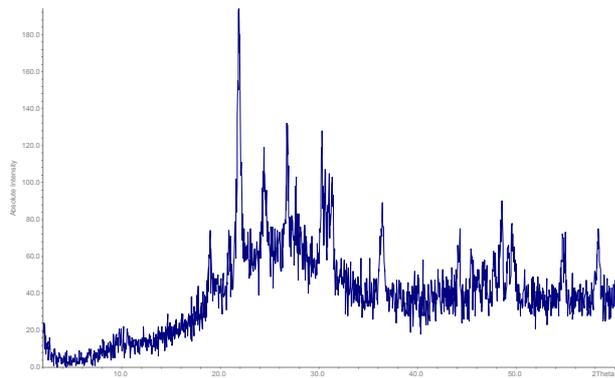


Abb. 8.143.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D51

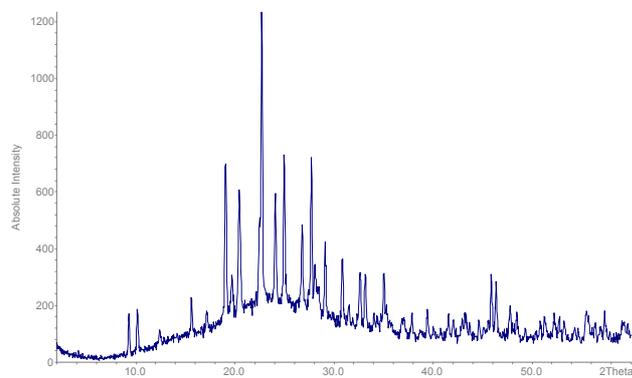


Abb. 8.144.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K49

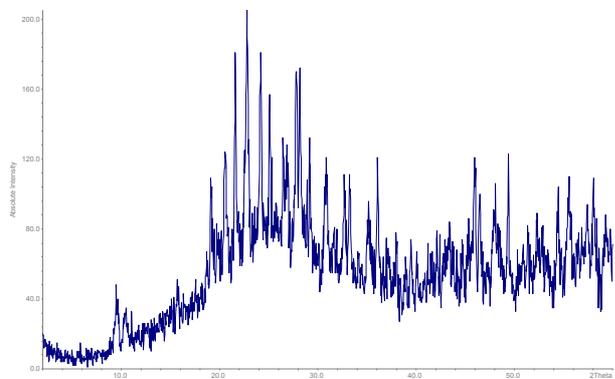


Abb. 8.145.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K50

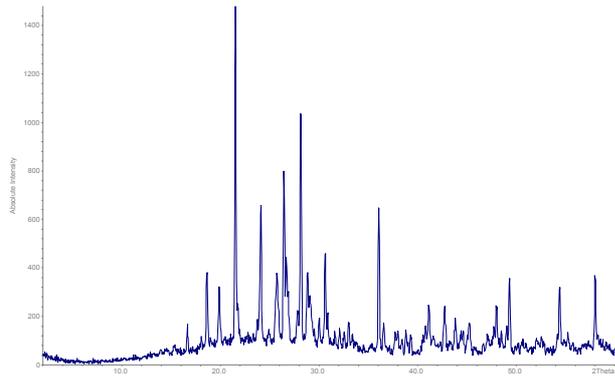


Abb. 8.146.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K51

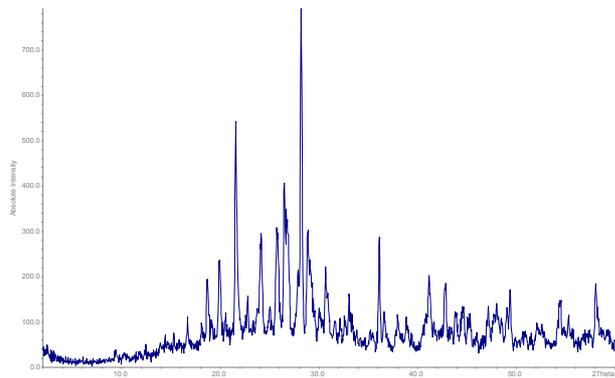


Abb. 8.147.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K52

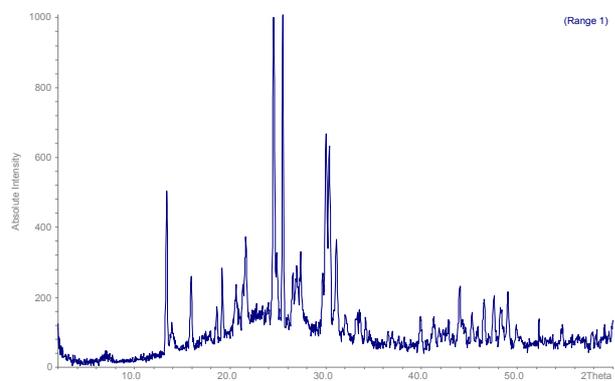


Abb. 8.148.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion C3

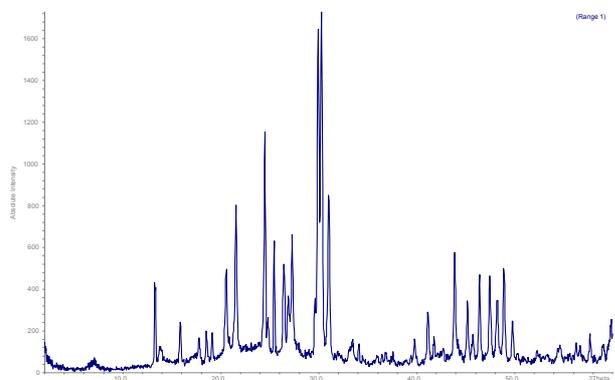


Abb. 8.149.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion C4

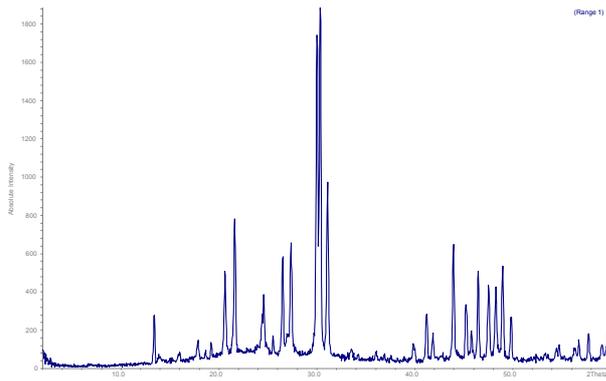


Abb. 8.150.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion C5

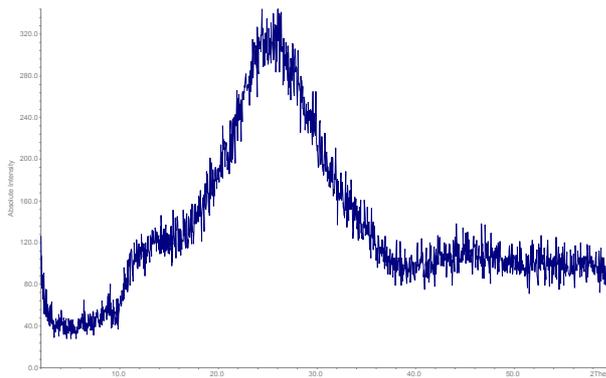


Abb. 8.151.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D42

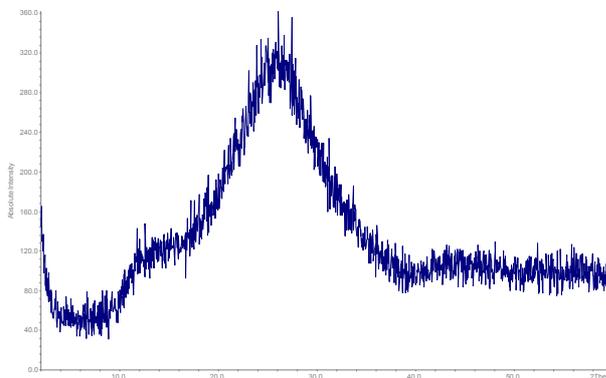


Abb. 8.152.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion D43

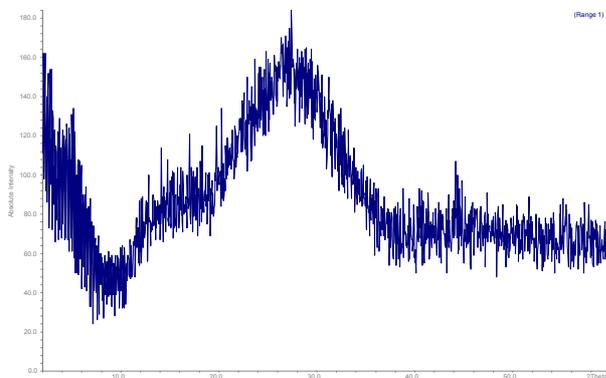


Abb. 8.153.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion R2

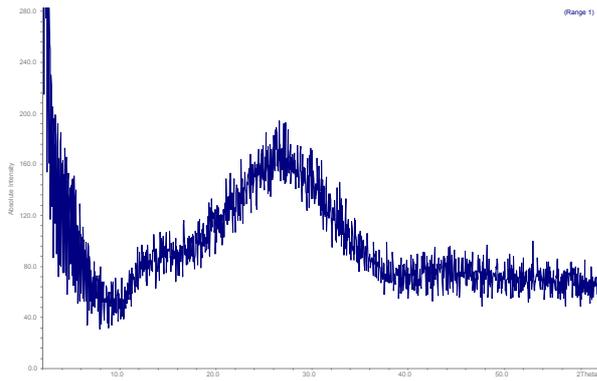


Abb. 8.154.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion R3

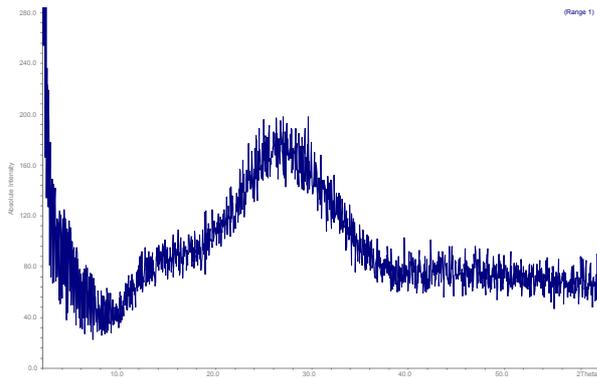


Abb. 8.155.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion R4

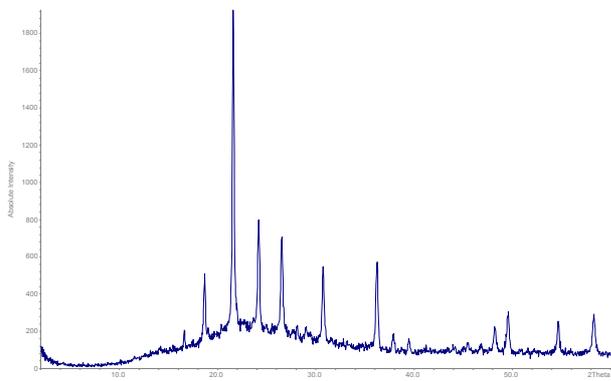


Abb. 8.156.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K54

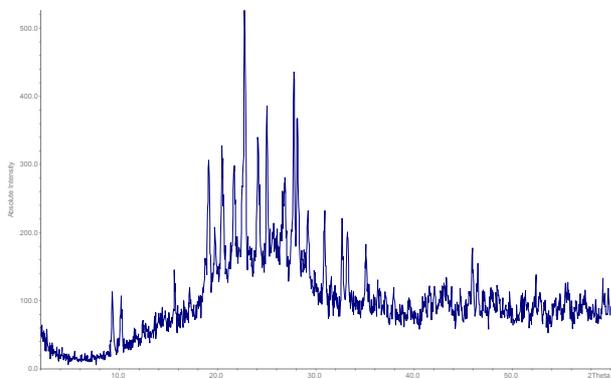


Abb. 8.157.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K55

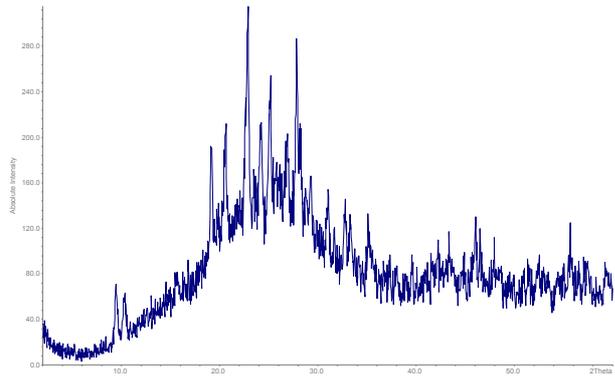


Abb. 8.158.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K56

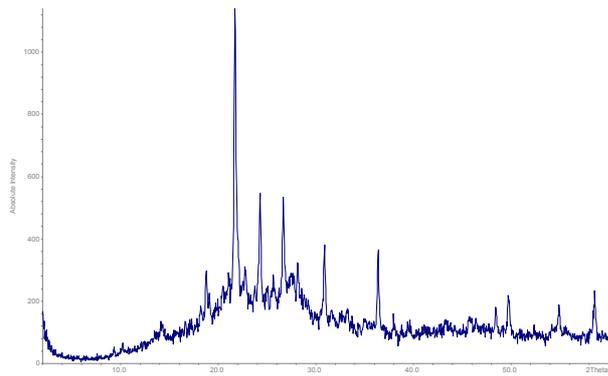


Abb. 8.159.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K58

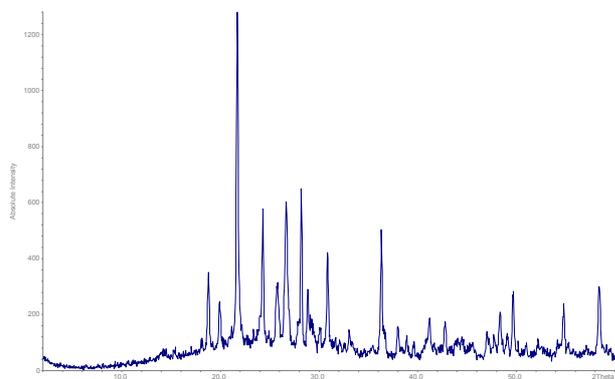


Abb. 8.160.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K59

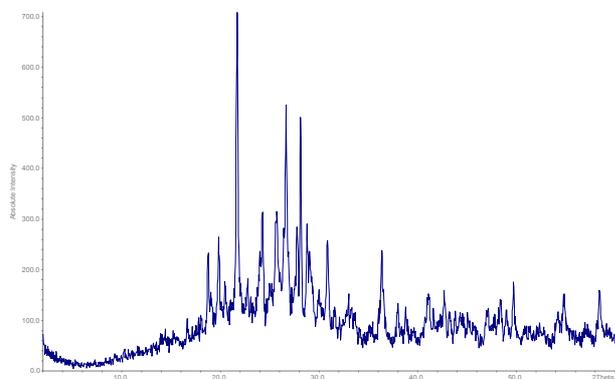


Abb. 8.161.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion K60

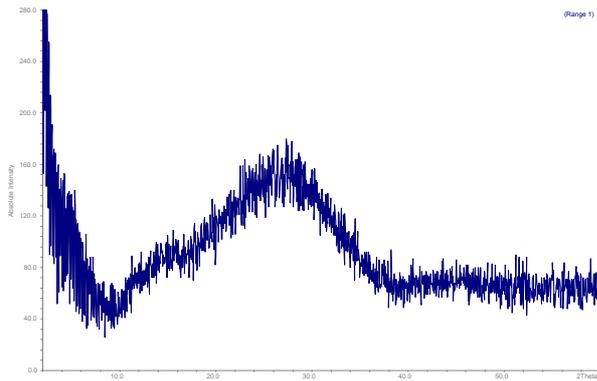


Abb. 8.162.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion R6

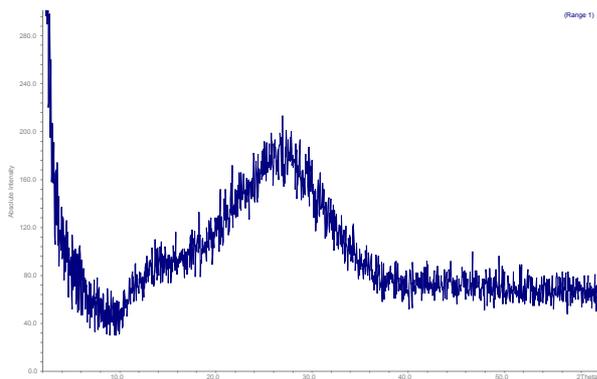


Abb. 8.163.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion R7

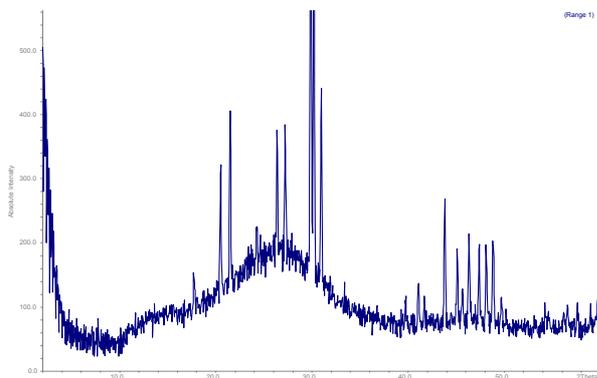


Abb. 8.164.: Pulverdiffraktogramm der Dispersion R8